

Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管的光电催化性能

万斌¹, 陈鸣波², 周细应¹, 王伟¹, 李文戈¹

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海空间电源研究所, 上海 200233)

摘要: 在 0.5wt% NaF + 1mol/L Na₂SO₄ 溶液中, 20V 电压下, 通过阳极氧化的方法, 在纯 Ti 片表面制备出与基底垂直、排列整齐有序的 TiO₂ 纳米管, 将制得的 TiO₂ 纳米管在 500℃、氨气的气氛下退火 2h, 然后, 在 0.5mol/L AgNO₃ 溶液中用 12W 的紫外灯照射 24h, 制备出 Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管, 并用 XRD, SEM 和 XPS 进行表征. 实验结果显示, 在紫外光下, Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管的光电催化降解效率比 TiO₂ 纳米管的光电催化降解效率提高了 39.68%; 在可见光下, Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管的光电催化降解效率比 TiO_{2-x}N_x 纳米管可见光光电催化的降解效率提高了 12%. 可见光光电催化 16h 后, 初始浓度为 10 × 10⁻⁶ mol/L 的亚甲基蓝降解率达到 50.53%.

关键词: 阳极氧化; TiO₂ 纳米管; 掺杂; 光电催化降解

中图分类号: O64

文献标识码: A

Photoelectrocatalytic Performance of Ag/TiO_{2-x}N_x Nanotube

WAN Bin¹, CHEN Ming-Bo², ZHOU Xi-Ying¹, WANG Wei¹, LI Wen-Ge¹

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Institute of Space-Power Source, Shanghai 200233, China)

Abstract: High density, well ordered, vertically aligned and uniform titanium oxide nanotube arrays were fabricated on the surface of pure titanium sheet by direct electrochemical anodic oxidation under 20V in electrolyte of 0.5wt% NaF + 1mol/L Na₂SO₄. Then TiO₂ nano-tube array were annealed in ammonia for 2h, Ag nano-particles were deposited photocatalytically on the N-doped TiO₂ nano-tube surface. XRD, SEM and XPS techniques were used to characterize titanium oxide nanotube arrays. Results show that photoelectron-degradation efficiency of Ag/TiO_{2-x}N_x nano-tubes under UV-light is about 39.68% higher than that of TiO₂ nano-tubes; and photoelectron-degradation efficiency of Ag/TiO_{2-x}N_x nano-tubes under visible light is 12% higher than that of TiO₂ nano-tubes. After photoelectron-degradation under visible light for 16h, the degradation rate of methylene blue with initial concentration of 10 × 10⁻⁶ mol/L is 50.53%.

Key words: anodic oxidation; TiO₂ nano-tubes; doping; photoelectrocatalytic degradation

阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管具有较高的光催化性能, 但作为光催化剂的 TiO₂, 也存在着自身的缺陷: 由于 TiO₂ 的禁带宽度大(锐钛矿相为 3.2eV), 使得 TiO₂ 只能被紫外、近紫外光激发, 换句话说就是只能利用太阳光中大约 4% ~ 5% 的能量; 同时光生电子和光生空穴容易复合, 导致非常低的量子效率^[1-2]. 这就激发科研人员开发能吸收可见光并能降低光生电子-空穴对复合的 TiO₂ 光催化材料.

为解决第一个问题, 研究人员将离子掺杂到 TiO₂ 晶格中^[3], 通过减少 TiO₂ 的禁带宽度, 改变 TiO₂ 的电子结构, 使得 TiO₂ 对可见光有吸收, 通过

染料敏化的方法, 使得 TiO₂ 对可见光敏感^[4], Asahi 等^[5] 最先报导了非金属元素 N 替换了少量的晶格氧实现了可见光活性, 使得 TiO₂ 能被可见光激发^[6]. 从此 N 掺杂成为 TiO₂ 光催化剂可见光吸收的研究热点.

为解决光生电子-空穴对的复合问题, 可以通过在 TiO₂ 催化剂表面沉积贵金属, 如: Pt、Ag 或 Au^[7-10] 等对 TiO₂ 进行表面改性, 目的是使得光生电子能离开催化剂表面, 减少与光生空穴的复合. 这是因为当功函数较高的金属与功函数较低的半导体接触后, 就会形成 Schottky 势垒, 利于电子从半导体向金属迁移^[11].

收稿日期: 2009-05-26, 收到修改稿日期: 2009-07-12

基金项目: 上海市重点学科建设项目(J51402); 上海工程技术大学基金(2008xy39)

作者简介: 万斌(1972-), 男, 博士. E-mail: wwbw_2002@sina.com.cn

本课题组前期采用 TiO_2 纳米管光催化降解有机废水取得一定的效果^[12-13], 本工作进一步研究 Ag 和 N 共掺杂对 TiO_2 纳米管光催化降解效率的影响。

1 实验内容

1.1 试剂及光源

氟化钠、硫酸钠、硫酸、硝酸银和氨水等均为分析纯, 主波长为 386nm 的 12W 紫外灯, 主波长为 365nm 的 125W 的紫外灯, 100W 的白炽灯。

1.2 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的制备

在 0.5wt% NaF + 1mol/L Na_2SO_4 体系中, 阳极电压为 20V, 室温, 反应时间为 6h 的条件下制备 TiO_2 纳米管。

将所得 TiO_2 纳米管在氨的气氛下, 500℃ 退火 2h, 制备 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管。

然后将 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管浸泡在浓度为 0.5mol/L 的 AgNO_3 溶液中, 波长为 386nm 的 12W 紫外灯垂直照射在 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管上, 时间为 24h。随着紫外光照射时间的延长, TiO_2 纳米管薄膜表面的颜色越来越深, 接近褐色, 说明有新的物质出现。照射完成后, 先后用大量的酒精和去离子水冲洗电极表面, 直到吸附在表面的褐色物质不能被冲洗掉为止。然后在 100℃ 的真空炉中 30min 烘干。

1.3 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的表征

用日本电子生产的 JSM-6700F 型场发射电子扫描显微镜 (SEM) 观测试样的微观结构、形貌。用日本 Rigaku 公司生产的 D-MAX-R3 型 X 射线衍射仪 (XRD) 来研究所制备的 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管晶型。用美国 PHI 公司生产的 PHI 5000C ESCA System X 射线光电子能谱 (XPS), 来研究沉积在纳米管上的 Ag、N 的元素含量及价态。

1.4 光电催化实验

光电催化反应是在图 1 所示的自制光催化反应器中进行的, 面积为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的 TiO_2 纳米管、 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管做阳极, 面积为 $2\text{cm} \times 3\text{cm}$ 的铂片做阴极, 饱和甘汞电极为参比电极, 施加 0.45V (vs SCE) 的阳极偏压, 通过测量亚甲基蓝的降解情况来表征光催化活性。用 0.1mol/L 的 Na_2SO_4 作为辅助电解液, 提高溶液的导电性, 并用 1mol/L 的 H_2SO_4 调节溶液的 pH 到 3。亚甲基蓝溶液的原始浓度是 $1 \times 10^{-5}\text{mol/L}$, 原始体积是 150mL。分别把 TiO_2 纳米管电极、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管和 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管电极浸入亚甲基蓝溶液中, 分别用 125W 的高压汞灯和 100W 的白炽灯在离电极 2.0cm 的距离水平照射电极, 然后每隔 30min 通过医用注射器抽取 5mL

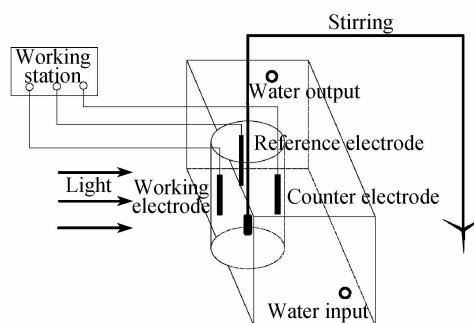


图 1 三电极光电催化体系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photoelectrocatalytic system

溶液, 用分光光度计检测亚甲基蓝颜色的变化, 由实验测得的吸光度来计算出亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的 SEM 观察

为了解 Ag 在 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管表面光催化沉积的情况, 对 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 催化剂进行扫描电镜分析, 见图 2, 插图是 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的断面形貌。

从图中可见, 经过 24h 的光催化还原 Ag, TiO_2 纳米管的表面形貌没有发生变化, Ag 还原沉积在 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管上, 图中银白色和灰白色的是 Ag。所还原沉积的 Ag 形状近似球形, 直径为 10 ~ 100nm。

2.2 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的 XRD 分析

图 3 是 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的 XRD 图谱, 可以看到, 衍射峰在 38.78° 、 40.50° 、 53.7° 和 70.60° 处是 Ti 基底的特征峰; 在 25.47° 、 48.05° 和 76.34° 处是锐钛矿型 TiO_2 的特征峰; 而在 38.78° 和 82.47° 处出现了 Ag 的特征峰; 没看到 N 的特征峰。这一结果说明采用光催化将 AgNO_3 溶液中的 Ag^+ 还原为 Ag 单质。

2.3 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的 XPS

图 4 中 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 分别是

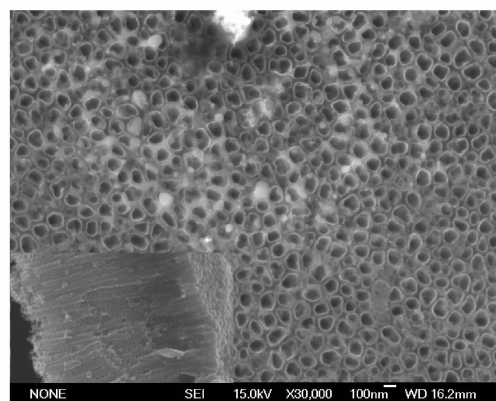
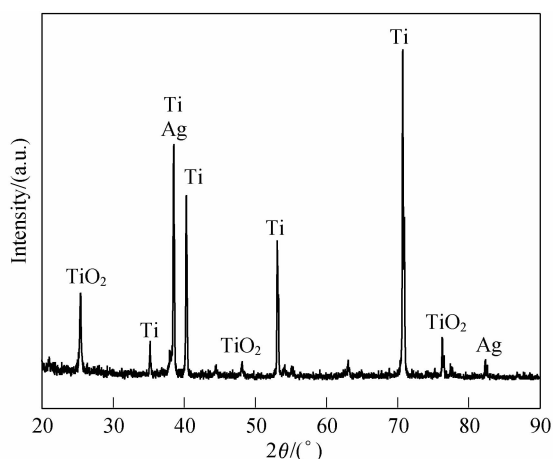


图 2 $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{Ag}/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ nanotubes
(Inset is the cross section image)

图3 Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管的 XRD 图谱Fig.3 XRD pattern of Ag/TiO_{2-x}N_x nanotubes

Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管的 XPS 全谱图、Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管中 Ti2p、O1s、N1s 和 Ag3d 的 XPS 分谱. 图(b)和(c)是 Ti2p、O1s 的 XPS 分谱, 试样中 Ti2p 和 O1s 的结合能分别为 459.8 和 531.1eV (该峰来自 TiO₂ 中的 Ti—O 键), 与纯 TiO₂ 中 Ti2p 和 O1s 的结合能(分别为 458.2 和 529.3eV)相比分别升高了 1.6 和 0.8eV. 可以认为 O1s 结合能的变化与 Ti—O—N 键的形成有关. N 的电负性比 Ti 大, 会使 Ti 及与 Ti 键合的 O 周围电子密度减小, 故 Ti 与 O 的结合能也会升高. 图(d)和(e)分别是 Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管中 N1s 和 Ag3d 的 XPS 分谱, 如前面所述, 分别说明了 N 在 TiO₂ 纳米管中是以 Ti—O—N 和少量 TiN 的掺杂形式存在的; 而 Ag 是以单质的形式沉积在 TiO_{2-x}N_x 纳米管表面

2.4 光电催化降解实验

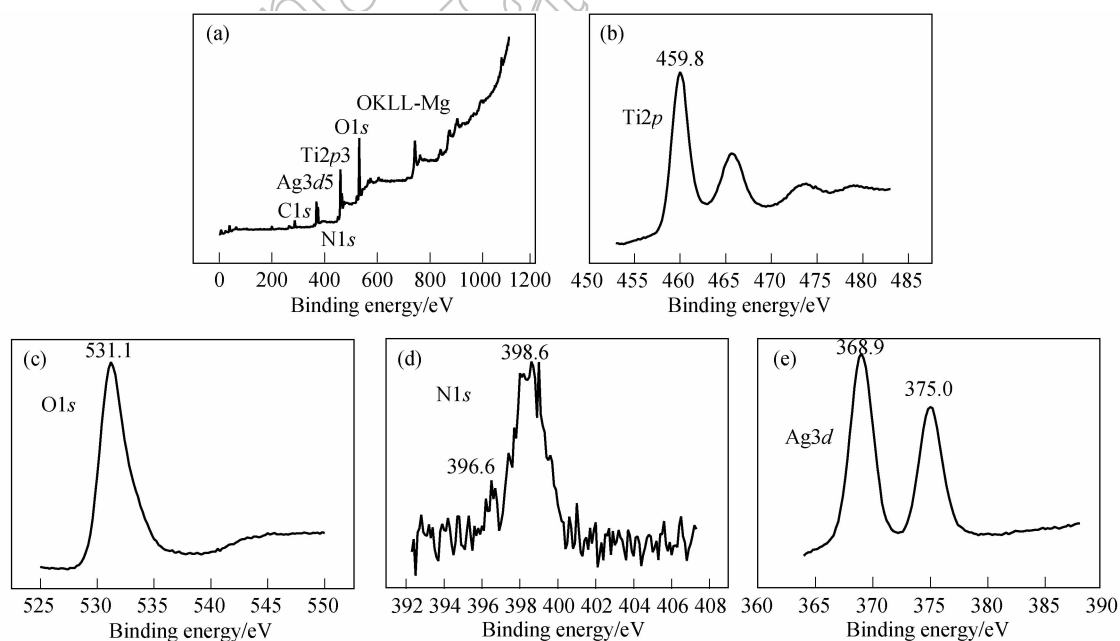
图 5 是 Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管在紫外光下亚甲基蓝光催化降解效率曲线, 可以看到紫外光下光电催化降解亚甲基蓝的曲线效率依次为: Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管 > TiO_{2-x}N_x 纳米管 > TiO₂ 纳米管. Ag/TiO_{2-x}N_x 纳米管紫外光光电催化降解效率比 TiO_{2-x}N_x 纳米管和 TiO₂ 纳米管的降解效率分别提高了 16.7% 和 39.68%.

光电催化降解效率提高的原因是: TiO₂ 中掺杂进 N 后, 降低了 TiO₂ 的半导体带隙, 能够吸收更多近紫外光区的能量, 使得价带的更多电子可以跃迁到导带, 产生更多的光生电子-空穴对.

TiO₂ 中引入贵金属单质 Ag 后, TiO₂ 和 Ag 微粒形成金属-半导体接触, 由于 TiO₂ 的功函数比 Ag 的功函数小, 所以在光照情况下, TiO₂ 内部产生的光生电子比 Ag 内部的电子更易迁移到颗粒的表面. TiO₂ 作为 n 型半导体, 其费米能级比 Ag 的费米能级高, 二者接触时, 电子由 TiO₂ 流向 Ag 颗粒, 使 TiO₂ 的费米能级不断降低, 而 Ag 的费米能级不断上升. 这种电子的转移最终导致二者的费米能级达到水平. 电子在 Ag 粒子上发生富集, 相对减少了 TiO₂ 表面的电子浓度, 从而降低了光生电子-空穴对的复合几率, 从而增加了 TiO₂ 的光催化活性.

可见光光电催化降解实验结果如图 6 所示. 由于 Ag 沉积在 TiO_{2-x}N_x 纳米管表面, 大大提高了 TiO_{2-x}N_x 纳米管在可见光下的光电催化降解亚甲基蓝的效率.

亚甲基蓝作为一种染料可以吸收可见光, 亚甲基蓝本身对 TiO_{2-x}N_x 具有敏化作用, 所以在可见光下

图4 Ag/TiO_{2-x}N_x 的 XPS 光电子图谱Fig.4 XPS spectra of Ag/TiO_{2-x}N_x nanotubes

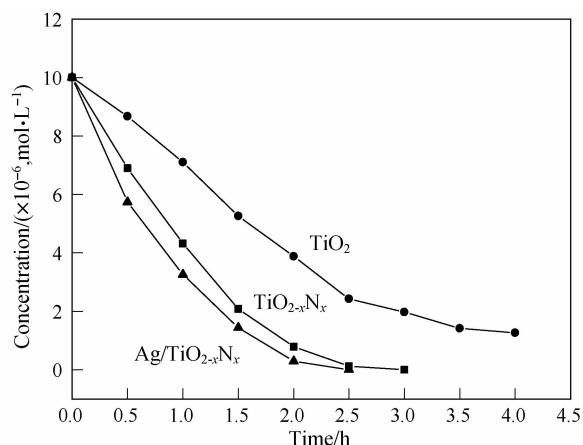


图5 不同TiO₂纳米管在紫外光下亚甲基蓝光电催化降解曲线
Fig.5 Photoelectro-degradation curves of methylene blue by different nanotubes under UV-light

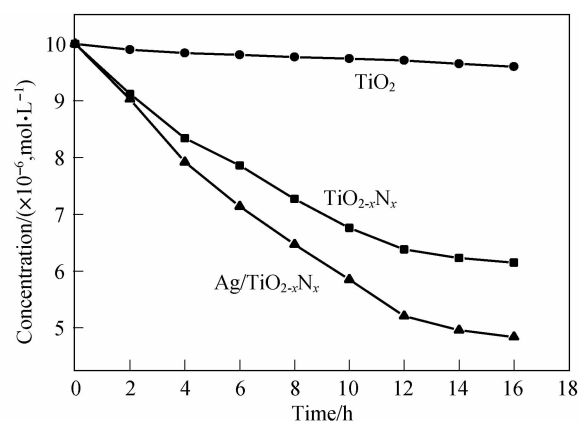


图6 不同TiO₂纳米管可见光下亚甲基蓝光电催化降解曲线
Fig.6 Photoelectro-degradation curves of methylene blue by different TiO₂ nanotubes under visible-light

光电催化降解亚甲基蓝的机理和紫外光下光电催化降解的机理有些不同。在可见光照射下,亚甲基蓝处于激发态,将一个电子注入到TiO_{2-x}N_x半导体的导带中(和/或表面态),染料被转化成阳离子团(Dye^{•+})。然后,注入到TiO₂粒子上的电子和吸附在表面上的O₂发生反应产生活性氧种(如·OH等),随后,Dye^{•+}被这些活性氧种降解或矿化。在可见光下Ag/TiO_{2-x}N_x光催化剂中存在两种激发方式,光生电子即可以由位于价带上方的N掺杂形成的杂质能级跃迁到导带上,也可以由染料本身激发产生,然后转移到半导体导带上。导带上的光生电子可以直接被吸附在光催化剂表面的氧物种捕获,生成强氧化性的羟基自由基。由于半导体的费米能级高于Ag单质的,因此光生电子也可以转移到光催化剂表面的Ag粒子上,再被氧物种捕获。贵金属Ag起到了富集电子、减小光生电子-空穴复合率的作用。

沉积Ag后的Ag/TiO_{2-x}N_x纳米管可见光光电催化的降解效率比TiO_{2-x}N_x纳米管可见光光电催化的

降解效率提高了12%左右,达到50.53%,说明Ag沉积能较好地提高可见光的光电催化降解效率。

3 结论

采用阳极氧化的方法,在纯Ti表面制备出TiO₂纳米管,将TiO₂纳米管在氮气的氛围中,500℃的温度下退火2h,N进入TiO₂纳米管晶格中。TiO_{2-x}N_x纳米管在0.5mol/L的AgNO₃中进行光催化还原沉积Ag,12W紫外灯光照24h后,Ag以单质的形式沉积在纳米管表面。

Ag/TiO_{2-x}N_x纳米管紫外光光电催化降解效率比TiO_{2-x}N_x纳米管和TiO₂纳米管的降解效率分别提高了16.7%和39.68%,Ag/TiO_{2-x}N_x纳米管可见光光电催化降解效率比TiO_{2-x}N_x纳米管可见光光电催化的降解效率提高了12%左右,达到50.53%。

参考文献:

- [1] Kudo A, Sekizawa M. Photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS photocatalyst. *J. Chem. Commun.*, 2000, 1371-1372.
- [2] Sayama K, Arakawa H. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO₂ catalyst. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, **93**(8): 1647-1655.
- [3] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, **148**(1/2/3): 257-261.
- [4] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 49-68.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293** (5528): 269-271.
- [6] Spanhel L, Weller H, Henglein A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109** (22): 6632-6635.
- [7] Yang J C, Kim Y C, Shul Y G, et al. Characterization of photoreduced Pt/TiO₂ and decomposition of dichloroacetic acid over photoreduced Pt/TiO₂ catalysts. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **121/122**: 525-529.
- [8] Vamathevan V, Tse H, Amal R, et al. Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water. *Catal. Today*, 2001, **68**(1/2/3): 201-208.
- [9] Xi C, Chen Z, Li Q, et al. Effects of H⁺, Cl⁻ and CH₃COOH on the photocatalytic conversion of PtCl₆²⁻ in aqueous TiO₂ dispersion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1995, **87** (3): 249-255.
- [10] Li X Z, Li F B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation for water and wastewater treatment. *Environ. Sci. Tech.*, 2001, **35**(11): 2381-2387.
- [11] Dalven R. Introduction to Applied Solid State Physics, 2nd ed. New York: Plenum Press, 1990, Chapter4:111-128.
- [12] 万斌, 沈嘉年, 陈鸣波, 等(WAN Bin, et al). 阳极氧化制备TiO₂纳米管及其光催化性能. 化学学报(Acta Chim. Sinica), 2008, **66**(11): 1301-1306.
- [13] 万斌, 沈嘉年, 陈鸣波, 等. 阳极氧化制备TiO₂纳米管及其光催化性能. 应用化学, 2008, **25**(6): 665-668