

AgX(Cl, Br)-TiO₂ 复合材料光电化学研究

张亚萍¹, 张安玉¹, 于濂清¹, 董开拓¹, 李焰², 郝兰众¹

(中国石油大学(华东) 1. 理学院, 新能源物理与材料科学重点实验室; 2. 机电学院, 青岛 266580)

摘要: 以阳极氧化法制备的高度有序 TiO₂ 纳米管阵列作为基底, 用沉积法在 TiO₂ 纳米管上复合 AgCl 和 AgBr 纳米颗粒形成 AgX-TiO₂ 异质结。采用 XRD、FESEM 等分析结果表征, 结果表明: AgCl 以厚度为 50 nm、长度为 1 μm 的片状结构堆叠分布, AgBr 的沉积过程较温和, 沉积速度相对更慢, 均匀分散在 TiO₂ 纳米管表面; 随着沉积次数增加, 纳米管阵列表面形貌发生改变。光电化学研究表明: 样品经过复合 AgBr 后, 可以有效提高 TiO₂ 纳米管阵列的光电转化效率, 当 AgBr 沉积 1 次时, 其光电转化效率达到 2.67%, 而复合的 AgCl 对于 TiO₂ 纳米管阵列的光电效率改善效果欠佳。

关键词: 阳极氧化法; 二氧化钛纳米管; 卤化银; 光电化学

中图分类号: TG146 文献标识码: A

Photoelectrochemical Properties of AgX(Cl, Br)-TiO₂ Heterojunction Nanocomposites

ZHANG Ya-Ping¹, ZHANG An-Yu¹, YU Lian-Qing¹, DONG Kai-Tuo¹, LI Yan², HAO Lan-Zhong¹

(1. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. College of Mechanics, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Sunlight-driven photoelectrochemical water splitting into hydrogen and oxygen presents a great way to develop green solar energy. Titanium dioxide is believed to be one of the most stable photoanode materials. Here, ordered TiO₂ nanotube arrays were prepared by anodic oxidation method. Then AgCl or AgBr were successfully deposited on TiO₂ nanotube arrays by dipping method. The morphology and crystal structures of AgX-TiO₂ heterojunctions were tested by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results showed that AgCl was deposited with 50 nm thickness and 1 μm length structure, while AgBr can be evenly dispersed on surface of TiO₂ nanotube arrays. AgX amount increased with extending impregnation recycling time, and formed different surface morphology of nanotube arrays. Electrochemical test indicated that suitable amount of AgBr in the TiO₂ nanotube arrays improved the photoelectrochemical properties, an optimum photoconversion efficiency obtained at 2.67%. Excess deposited AgX will lead to incompletely utilizing sunlight due to blocked nanotube arrays, and result in lower photoconversion efficiency.

Key words: anodic oxidation method; nanotube; TiO₂; photoelectrochemical properties

随着化石燃料的开发和利用, 人们生活水平得到了极大提高的同时, 也产生了一系列环境问题,

因此清洁能源的开发和利用已经成为研究热点。相关研究涉及到 TiO₂、CdS、Fe₂O₃、WO₃、ZnO 和

收稿日期: 2015-09-28; 收到修改稿日期: 2015-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(21476262); 青岛市科技发展规划(14-2-4-108-jch); 中央高校基本科研业务经费(R1510059A, 14CX05038A)

National Natural Science Foundation of China (21476262); Technology Project of Qingdao (14-2-4-108-jch); Fundamental Research Funds for the Central Universities (R1510059A, 14CX05038A)

作者简介: 于濂清(1979-), 男, 博士, 副教授. E-mail: iyy2000@163.com

SnO₂ 等诸多光敏性材料^[1]。其中, TiO₂ 是一种稳定的光敏性半导体材料, 自 1972 年首次被 Fujishima 等^[2]用来催化光解水制氢气以来, TiO₂ 以其无毒害、无污染和成本低廉等特点受到广泛关注^[3-4], 尤其在光催化有机物降解、光解水制氢气、太阳能电池等领域得到了广泛研究^[5-11]。

TiO₂ 是一种宽禁带型($E_g=3.2$ eV)半导体, 只有吸收紫外光($\lambda < 387$ nm)才能激发, 并且光生电子空穴对极易复合, 使得 TiO₂ 对光的利用率较低^[12-16]。纳米管状 TiO₂ 具有更大的比表面积, 与其它形貌的 TiO₂ 相比具有更好的光转化性能。有关研究表明, 在 TiO₂ 中复合的 Ag 离子能够将光吸收范围扩展到可见光区^[17-18], 如: AgCl ($E_g=2.98$ eV)^[19]、AgBr($E_g=2.6$ eV^[20-24])都是较好的光敏材料。当它们复合 TiO₂ 纳米颗粒后光生电子向 TiO₂ 转移, 可提高 TiO₂ 的可见光敏感性, 也可防止 AgCl、AgBr 的光分解^[19-24], 实现对可见光的吸收。本工作重点将复合卤化银与 TiO₂ 纳米管阵列块体材料, 研究组成异质结纳米材料的光电化学性能。

1 实验方法

1.1 TiO₂ 纳米管阵列制备

首先用 240#、360#、600#砂纸对钛片进行打磨, 去除氧化层及表面杂质, 然后将打磨好的钛片裁剪成 1 cm×2 cm 大小, 放在盛有丙酮、无水乙醇容器中各超声清洗 15 min。以浓度为 0.5wt% 的氟化铵(NH₄F)溶液作为电解液, 预处理好的 Ti 片做阳极, 连接稳压电源正极, 以石墨做阴极。Ti 片浸入电解液的有效面积为 1 cm×1 cm, 直流稳压电源调至电压值为 20 V, 反应时间 1 h, 取出样品, 用去离子水冲洗干净。将晾干后的样品放在管式炉中煅烧, 管式炉升温速度为 5℃/min, 在 450℃下保温 2 h, 得到 TiO₂ 纳米管样品。

1.2 AgX-TiO₂ 异质结制备

将热处理后的 TiO₂ 纳米管浸入 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液中 3 min, 使 Ag⁺扩散到 TiO₂ 纳米管阵列内部; 用去离子水将样品表面 AgNO₃ 冲洗干净后, 浸入 0.5 mol/L NaCl 溶液中 3 min, 使 Cl⁻扩散到 TiO₂ 纳米管阵列内部; 取出样品, 并用去离子水冲洗干净, 上述操作过程为一次沉积。如此循环, 沉积次数分别控制为 1、3、5、7、9 次。AgBr-TiO₂ 复合纳米材料的制备操作流程同上。

1.3 AgX-TiO₂ 异质结复合纳米材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析晶体结构, 型号为 DX-

2700, 辽宁丹东; 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)及能谱分析样品的形貌及成分, 型号为 S4800。采用电化学工作站(上海华辰 760E)的三电极系统测量样品的光电化学性能, 工作电极、辅助电极、参比电极分别由待测样品(样品的有效面积为 1 cm×1 cm)、Pt 网和饱和 Ag/AgCl 溶液参比电极组成。所用电解液为 1 mol/L 的 NaOH 溶液; 光源为 350 W 的氙灯, 样品处有效光密度为 30 mW/cm²。测试内容主要包括: 光电流-时间曲线($I-t$)曲线, 线性扫描伏安法测 $I-V$ 曲线, 光电压-时间($U-t$)曲线以及 Mott-Schottky 曲线。

光转化率 η 可通过以下公式来计算^[25-26]:

$$\eta(\%) = (\text{总输出能量} - \text{电能输入}) / \text{输入光能量} \times 100\% \\ = j_p (E_{0\text{rev}} - |E_{\text{app}}|) / I_0 \times 100\%$$

式中: j_p 为光电流密度(mA/cm²); $j_p E_{0\text{rev}}$ 为总输出能量; $j_p |E_{\text{app}}|$ 为输入电能; I_0 为入射光能量密度(mW/cm²); $E_{0\text{rev}}$ 为标准可逆电势, 为 1.23 V/NHE。其中实际电位 $E_{\text{app}} = E_{\text{meas}} - E_{\text{aoc}}$, E_{meas} 为工作电极在辐照下测得光电流时的电极电位(vs Ag/AgCl), E_{aoc} 为同样的工作电极在同样辐照并在开路条件下的电极电位(vs Ag/AgCl)。

电荷载流子密度 N_D 的计算公式^[27]:

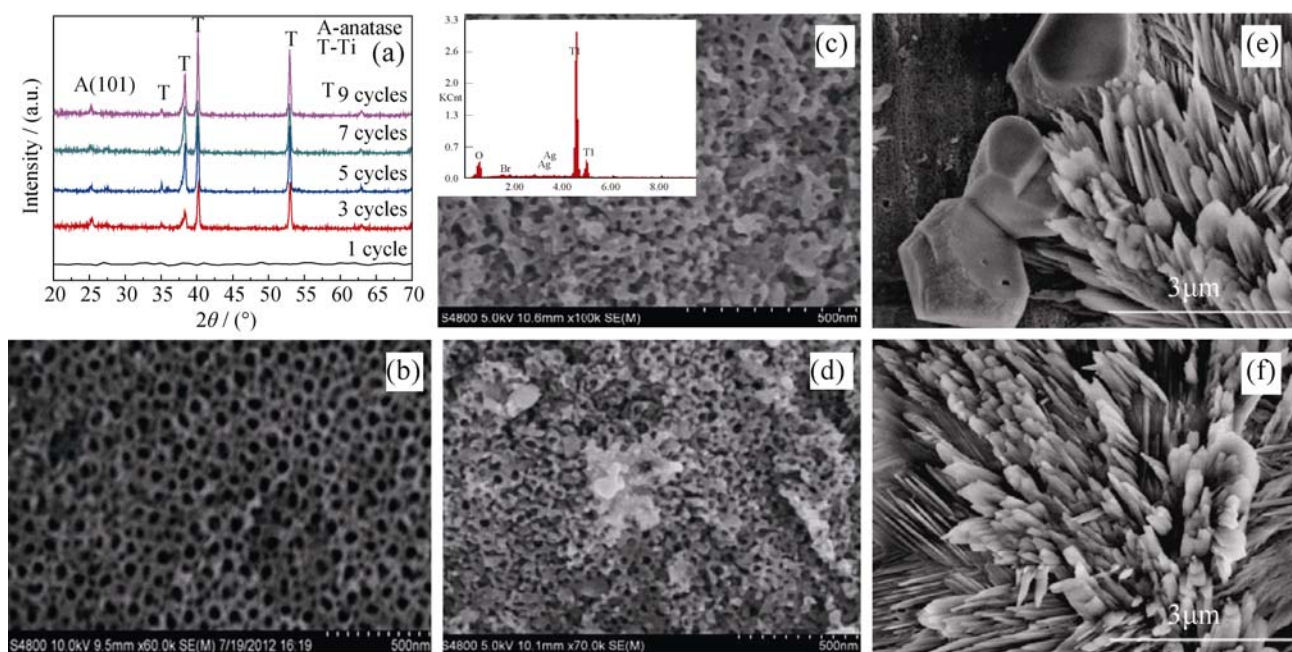
$$N_D = 2 / e \varepsilon \varepsilon_0 m$$

式中 e 为单位电荷, 其值为 1.602×10^{-19} C, ε_0 为真空中的介电常数, 其值为 8.854×10^{-14} F/cm, m 为 Mott-Schottky 曲线线性部分的斜率, ε 为样品的介电常数, 其值为 80。

2 结果与讨论

2.1 AgCl-TiO₂ 异质结光电化学性能分析

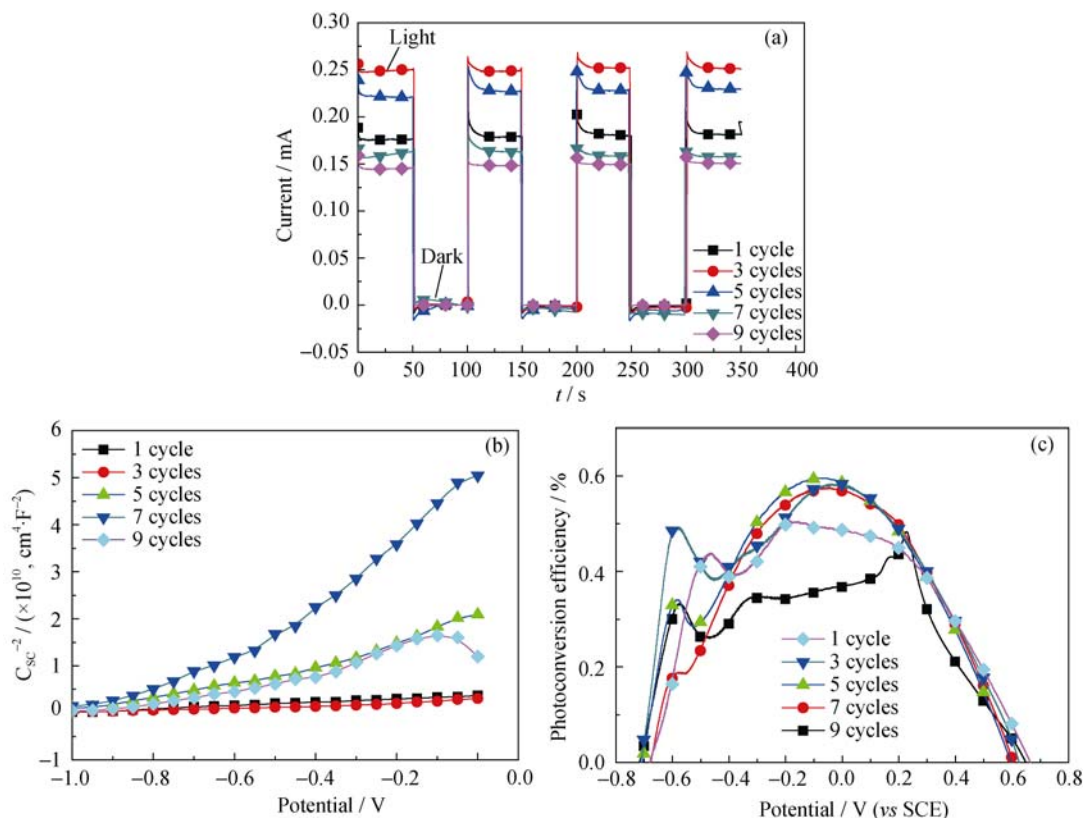
图 1(a) 是 AgCl-TiO₂ 异质结复合纳米材料的 XRD 图谱, 图中出现了锐钛矿型 TiO₂ 晶体(101)晶面特征峰。随着循环沉积次数的增加, 样品的 XRD 图谱无明显变化, 均没有出现 AgCl 或 Ag 晶体颗粒的特征衍射峰, 这可能是由于添加量较少或结晶不完善所致。图 1(b) 是纯 TiO₂ 纳米管的 SEM 形貌, 复合 AgBr 沉积 1 次后通过 EDS 检测到 AgBr 的存在, 继续沉积经过 3 次时, 样品表面形貌变化不大, 仅出现部分团聚物, 尺寸在 100 nm 左右, 如图 1(c, d)。当复合 AgCl 沉积 1 次时, 样品表面形貌发生明显改变, 可以看到一些 2 μm 左右大晶粒和长度在 1 μm、厚度 50 nm 的片状结构堆叠分布; 沉积 5 次时, 样品表面生成面积更大的纳米片状结构, TiO₂ 纳米管的表面几乎被 AgCl 覆盖, 如图 1(e, f)。因此, AgCl-TiO₂ 的复合结构, 不利于对光的吸收利用。

图1 沉积 AgX 对 TiO₂ 复合材料的影响Fig. 1 AgX deposited on TiO₂ nanotubes

(a) XRD patterns (a) and SEM images of (b) pure TiO₂, (c) AgBr after 1 cycle (d) AgBr after 3 cycles, (e) AgCl after 1 cycle and (f) AgCl after 5 cycles

图 2(a)为 AgCl-TiO₂ 复合纳米材料的 $I-t$ 曲线。光照条件在光照和黑暗之间转变时, 较快地达到稳定状态。从图中不同样品光电流大小的变化可以确

定复合 AgCl 对 TiO₂ 的光电性能起到了促进作用。沉积 3 次的样品光电流最大, 表明此条件下样品的光生电子-空穴对产生或转移速率最快。随着 AgCl

图2 AgCl-TiO₂ 异质结复合纳米材料的 $I-t$ 曲线(a), Mott-schottky 曲线(b)和光转化率曲线(c)Fig. 2 $I-t$ (a), Mott-schottky (b) and photoconversion rate (c) curves of AgCl-TiO₂ composites

沉积循环次数增加,光电流呈现先增加后减小的趋势。当沉积量较大时,AgCl 颗粒会将 TiO₂ 纳米管阵列堵塞,使得光线无法照射到 TiO₂ 纳米管内,从而降低样品对光的利用率,降低光电化学性能,见表 1。图 2(b)为 AgCl-TiO₂ 复合纳米材料的 Mott-schottky 曲线,其中沉积 3 次的样品的斜率最小,说明光照稳定状态时样品的载流子浓度更大。载流子浓度直接反映出对可见光的吸收效率,说明该样品对可见光的吸收效率更大。AgCl-TiO₂ 复合纳米材料的光转化率曲线如图 2(c)所示,其中沉积 3、5、7 次的样品,AgCl-TiO₂ 异质结复合纳米材料的光电化学转化效率差距不大,但最大光转化率仍然偏小,只有 0.60%,这可能与 AgCl 复合物的生长方式以及异质结的界面结构有关。

2.2 AgBr-TiO₂ 异质结光电化学性能分析

AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料的 XRD 图谱与图 1(a)相似,只在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现锐钛矿型 TiO₂ 晶体(101)晶面特征峰。图 1(c, d)是制备 AgBr-TiO₂ 异质结复合形貌,图中的 TiO₂ 纳米管表面没有明显改变,看不到明显的 AgBr 大晶粒,说明 AgBr 沉积过程更加温和,沉积速度相对更慢,与 AgCl 沉积完全不同。

表 1 AgX-TiO₂ 复合纳米材料的的光电性质

Table1 Photoelectric properties of AgX-TiO₂ composite

AgX	Cycles	Photo-voltage /V	Photocurrent /(mA·cm ⁻²)	Photoconversion rate/%
Blank	0	-0.440	0.260	0.95
AgCl	1	-0.215	0.180	0.51
	3	-0.296	0.251	0.58
	5	-0.287	0.231	0.60
	7	-0.302	0.169	0.58
	9	-0.274	0.148	0.48
AgBr	1	-0.186	0.258	2.67
	3	-0.586	0.238	0.46
	5	-0.280	0.215	0.58
	7	-0.222	0.268	0.62
	9	-0.400	0.151	0.29

图 3(a)为 AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料的 I-t 曲线,其中沉积 1 次的样品光电流较大,并且其 Mott-Schottky 曲线(如图 3(b))也表明沉积 1 次的样品线性部分的斜率最小,说明其载流子密度最大。图 3(c)为 AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料的光转化率曲线,其中沉积 1 次的样品光转化率明显高于其他循环次数样品,达到 2.67%。随着 AgBr 沉积循环次数的增加,AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料的光转化率下降,详见表 1。

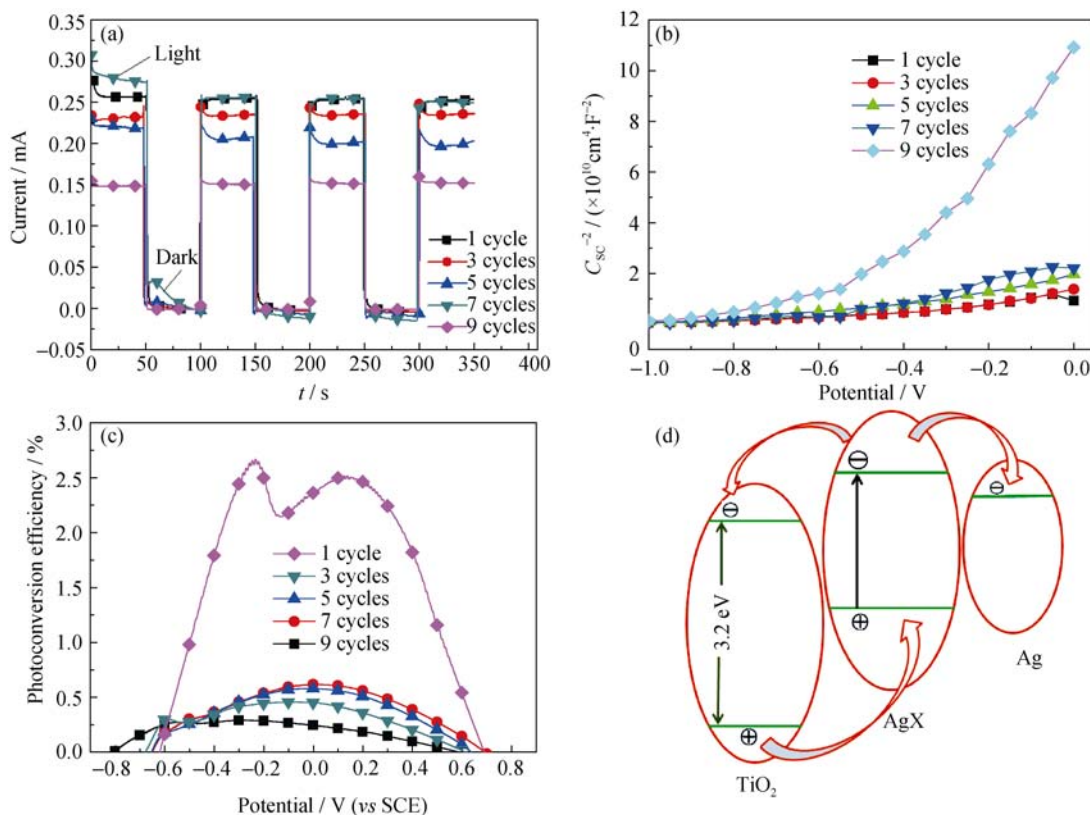


图 3 AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料 I-t 曲线(a), Mott-schottky 曲线(b), 光转化率曲线(c)和能级结构示意图(d)

Fig. 3 I-t (a), Mott-schottky (b), photoconversion rate (c) and energy level structure (d) curves of AgBr-TiO₂ heterojunction composites

2.3 异质结作用机理

图 3(d)为 AgX-TiO₂ 复合材料的异质结能级结构示意图。AgX-TiO₂ 复合材料在可见光照射下由于紫外线还原作用^[19-21], 使得部分 AgX 还原为 Ag 单质沉积于 AgX 表面, 从而形成 Ag/AgX-TiO₂ 结构的异质结^[21-27]。AgCl 的导带位置较高, AgCl 光照产生的光生电子可以转移到 TiO₂ 的导带或者 Ag 的费米能级上, 光生空穴则转移到 TiO₂ 的价带, 从而实现光生电子和空穴之间的有效分离。AgCl 的禁带宽度为 2.98 eV^[19], 比 TiO₂ 的 3.2 eV 窄, 对可见光的吸收能力强。AgBr-TiO₂ 复合材料的光电转化效率相比未复合的 TiO₂ 阵列膜的大幅度提升, 这是因为在 AgBr-TiO₂ 异质结中, AgBr 的禁带宽度为 2.6 eV^[20-27], 比 TiO₂ 更窄, 而 AgBr 的导带位置更高, 因而从价带跃迁到导带的电子从 AgBr 的导带转移至 TiO₂ 的导带, 实现光生电子-空穴对的有效分离, 降低了载流子复合的几率。但是当 AgBr 的沉积量较大, 沉积超过 1 次时, AgBr 颗粒会将 TiO₂ 纳米管阵列堵塞, 使得光线无法照射到 TiO₂ 纳米管内, 从而降低样品对光的利用率。

3 结论

1) 采用沉积法在 TiO₂ 纳米阵列上复合 AgCl、AgBr 得到 AgX-TiO₂ 异质结复合纳米材料, 其中 AgBr-TiO₂ 异质结复合纳米材料的光电化学性能较好, 光转化率达到 2.67%; 而 AgCl-TiO₂ 异质结复合纳米材料的光转化率仅为 0.60%。

2) 沉积的 AgCl 以纳米片状结构堆叠分布, 生长很快, 而 AgBr 沉积过程温和, 沉积速度较慢, 这对 AgX-TiO₂ 异质结复合纳米材料光电化学性能有较大影响。

参考文献:

- [1] LIU Z X, YU Y C, LIU J J, *et al.* AgBr/TiO₂ heterojunction type composite catalyst preparation and photocatalytic activity of visible light. *Chemical Research*, 2010, **21**(3): 1008–1011.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**(7): 37–38.
- [3] BOER K W. Survey of Semiconductor Physics. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990: 249–253.
- [4] KIMMEL G A, BAER M, PETRIK N G, *et al.* Polarization and azimuth-resolved infrared spectroscopy of water on TiO₂ (110): anisotropy and the hydrogen-bonding network. *Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**(6): 778–784.
- [5] ZHANG J, ZHANG Y P, YU L Q, *et al.* Preparation of Ag-modified nano-titanium and their photocatalytic activity. *Rare Metals*, 2011, **30**(1): 267–270.
- [6] YU L Q, WANG Q Q, LIU C G, *et al.* Magnetically stabilized bed for benzene selective hydrogenation. *Chemical Engineering &*

Technology, 2014, **37**(3): 1–7.

- [7] DONG K T, YU L Q, ZHANG Y P, *et al.* Green synthesis of sulfur/graphene nanocomposite and photocatalytic performance. *Science of Advanced Materials*, 2014, **6**(8): 1828–1835.
- [8] HU C, HU X X, WANG L S, *et al.* Visible-light-induced photocatalytic degradation of azodyes in aqueous AgI/TiO₂ dispersion. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(24): 7903–7907.
- [9] LAN Y Q, HU C, HU X X, *et al.* Efficient destruction of pathogenic bacteria with AgBr/TiO₂ under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **73**(3/4): 354–360.
- [10] MOHAMMAD R E, SARA R, SAEED H, MOHAMMAD R G. Apatite-coated Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(31): 9552–9553.
- [11] ZANG Y J, FARNOOD R. Photocatalytic activity of AgBr/TiO₂ in water under simulated sunlight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **79**(4): 334–340.
- [12] WANG F, LIU Y, DONG W, *et al.* Tuning TiO₂ photoelectrochemical properties by nanoring/nanotube combined structure. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(30): 14635–14640.
- [13] TANG J W, DURRANT J R, KLUG D R. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂ reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(42): 13885–13891.
- [14] YU L Q, ZHANG Y P, ZHI Q Q, *et al.* Enhanced photoelectrochemical and sensing performance of novel TiO₂ arrays to H₂O₂. *Sensors and Actuator B: Chemical*, 2015, **211**: 111–115.
- [15] YU L Q, ZHI Q Q, ZHANG Y P, *et al.* Photocatalytic properties of TiO₂ porous network film. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, **15**: 6576–6581.
- [16] YU L Q, DONG K T, ZHANG Y P, *et al.* Tuned n/n or n/p heterojunctions for reduced graphene oxide and titania nanosheets and their electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **48**(15): 803–809.
- [17] ZHANG Q Q, TANG B. Colloidal silver chloride preparation and photocatalytic antibacterial properties of antibacterial film. *Journal of Nanjing university of Technology*, 2004, **28**(5): 547–551.
- [18] LI G P, LI J, LUO Y J, *et al.* AgBr nanoclusters: PAMAM dendrimer template was prepared and its photocatalytic performance. *Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, **23**(2): 253–257.
- [19] NIU J F, YAO B H, WEI J, *et al.* Preparation of Ag/AgCl supported TiO₂ plasma photocatalysts and photocatalytic degradation of chloramphenicol Ag/AgCl. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2011, **27**(4): 77–81.
- [20] ZANG Y J, RAMIN F. Photocatalytic activity of AgBr/TiO₂ in water under simulated sunlight irradiation. *Appl. Catal. B.*, 2008, **79**(4): 334–340.
- [21] GAO L, ZHNG S, ZHANG Q H. Nano Titanium Oxide Photocatalytic Materials and Applications. Chemical Industry Press, 2003: 31–35.
- [22] ZHANG F, LI Q L, YANG J J. Study of TiO₂ photocatalyst in the visible light. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, **20**(3): 329–332.
- [23] WANG W J, HUANG B B, ZHANG X Y, *et al.* Highly efficient visible-light plasmonic photo catalys Ag&AgBr. *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**(8): 1821–1824.
- [24] YU L Q, ZHANG Z P, ZHOU X Y, *et al.* Photoelectrochemical properties of Ag-TiO₂ nanotube arrays. *Journal of China University of Petroleum*, 2015, **39**(3): 183–187.
- [25] KHAN S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*, 2002, **297**(5590): 2243–2245.
- [26] YU L Q, LIU R S, ZHANG Y P, *et al.* Photoelectrochemical property of Fe-N modified titania nanotube array films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2014, **16**(5/6): 519–523.
- [27] JOHN S E, MOHAPATRA S K, MISRA M. Double-wall anodic titania nanotube arrays for water photooxidation. *Langmuir*, 2009, **14**(25): 8240–8247.