

Ag 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的制备及光电催化降解氨氮废水

李丹丹 刘中清* 刘 旭 吴雪莲 纪刚强

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 采用光化学沉积法、光还原法以及光电沉积法 3 种不同的掺杂方法, 通过控制掺杂时间来控制 Ag 的担载量制备出 Ag-TiO₂ 纳米管阵列。采用场发射扫描电镜(FE-SEM)、X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)、X-射线荧光光谱(PL)对样品进行表征。用氨氮废水的光电催化降解反应评价其催化活性, 研究不同的掺杂方法以及不同的 Ag 担载量对 TiO₂ 纳米管阵列光催化性能的影响。结果表明: 适量的 Ag 的引入有利于光催化效率的提高, 即 Ag 的掺杂量存在一个最佳值, 光电沉积 60 s 制备的样品具有最佳的光电催化效率。

关键词: Ag-TiO₂ 纳米管阵列; Ag 担载量; 光电沉积; 光电催化

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1343-05

Silver Doped TiO₂ Nanotube Arrays: Preparation and Photoelectric Catalysis Degradation of Ammonia Nitrogen Wastewater

LI Dan-Dan LIU Zhong-Qing* LIU Xu WU Xue-Lian JI Gang-Qiang

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ag-TiO₂ nanotube arrays were prepared by photochemical deposition, photoreduction deposition and photoelectric deposition method, respectively. The amount of Ag loading was controlled by varying deposition time. The samples were characterized by FE-SEM, XRD, XPS and PL. The catalytic activity of Ag-TiO₂ nanotube arrays was evaluated by photo-electro-catalytic degradation of ammonia nitrogen wastewater. The results show that the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays could be greatly enhanced at an optimized loading of Ag. The sample prepared by photoelectric deposition for 60 s exhibits the best photocatalytic activity.

Key words: Ag-TiO₂ nanotube arrays; Ag loadings; photoelectric deposition; photoelectric catalysis

TiO₂ 作为一种价格低廉、安全无毒、性质稳定的光催化剂, 被广泛应用于能源、环境、光化学反应研究、光疗、抑菌与病毒的破坏等领域。然而, TiO₂ 是一种 n 型宽禁带半导体材料(锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV), 这就意味着只有吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光才能激发价带上的电子^[1]。同时, 在 TiO₂ 表面缺乏适宜的电子捕获剂, 光生电子和空穴寿命较短, 很容易发生复合, 这都大大限制了 TiO₂ 半导体材料的应用。为提高 TiO₂ 的光能利用率、反应活性和光稳定性还应对半导体的表面进行修饰改性。

目前, 主要通过拓展光响应和提供电荷(电子或空穴)陷阱的手段来对 TiO₂ 光催化剂进行修饰。通过贵金属沉积^[2-4]、离子掺杂^[5]、光敏化^[6]、半导体复合^[7]、光电催化^[8]等方法可以降低光生电子和空穴的复合率, 提高光生载流子的有效寿命, 进而提高光催化剂的活性。

引入金属离子, 如将 Ag⁺, 沉积于 TiO₂ 表面上。当金属离子的功函数高于 TiO₂ 的功函数时, 电子就会由 TiO₂ 转移到附近的金属颗粒上, 从而形成 Schottky 势垒, 直到二者的功函数相等时为止^[9]。这

收稿日期: 2011-12-09。收修改稿日期: 2011-02-22。

国家自然科学基金(No.50774053), 四川省科技厅科技支撑计划(2009GZ0224)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lzq_301@126.com

种浅电子陷阱的形成,能有效的捕获光生电子,实现光生载流子的有效分离。目前研究最多的有过渡金属(如 Cr、V、Fe、Cu、Ni、Ru 等)掺杂,贵金属(如 Ag、Au、Pt)掺杂,稀土金属(如 Ce、La)掺杂等。Ag 作为一种导电性好,价格低廉的贵金属在半导体材料的改性方面得到了很好的应用。本课题组采用光化学沉积法、光还原法以及光电沉积法 3 种不同的掺杂方法并通过控制掺杂时间来控制 Ag 的担载量制备出 Ag 掺杂的 TiO_2 纳米管阵列,用氨氮废水的光电催化降解反应评价其催化活性,研究了 3 种不同的掺杂方法以及 Ag 担载量对 TiO_2 纳米管阵列光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 Ag- TiO_2 纳米管阵列的制备

TiO_2 纳米管阵列的制备参照前期工作^[8,10-12],光化学沉积法制备 Ag- TiO_2 纳米管阵列是将 TiO_2 纳米管阵列浸渍在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中,同时用 400 W 高压汞灯(主波长为 365 nm)照射,并通过控制光化学沉积时间来控制 Ag 的担载量。光还原法制备 Ag- TiO_2 纳米管阵列是将 TiO_2 纳米管阵列浸渍在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中 12 h 后取出置于甲醇溶液中,在 400 W 高压汞灯下进行光还原反应,通过控制光还原时间来控制 Ag 的担载量。光电沉积法掺杂是将 TiO_2 纳米管阵列作为阴极,Pt 作为阳极,在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液、0.5 V 的外加电压以及 400 W 高压汞灯下进行的,同样通过控制光电沉积时间来控制 Ag 的担载量。所制备的 Ag- TiO_2 纳米管阵列用蒸馏水洗涤以除去表面未反应的 Ag^+ ,然后将所得样品在 80 $^\circ\text{C}$ 下恒温干燥 12 h。

1.2 Ag- TiO_2 纳米管阵列的表征

Ag- TiO_2 纳米管阵列的形貌用 FEI 公司的 Inspect F 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 表征。用

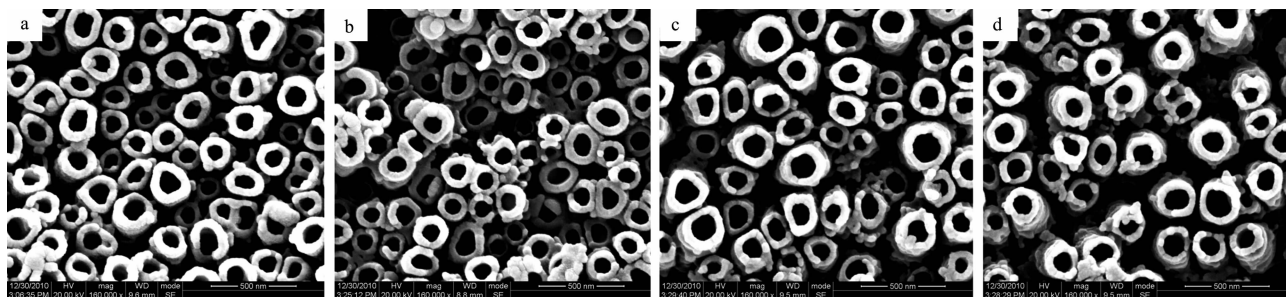
Philips XPert pro MPD 型 X 衍射仪(XRD)(激发光源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$) 靶电压 40 kV, 电流 40 mA,连续扫描方式,扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 85^\circ$,入射光发散狭缝为 0.5° ,未使用平行光单色器,无衍射光路防反射狭缝,接收狭缝为 0.3 mm,用 Xe proportional counter and solid state X'cellerator 表征 TiO_2 纳米管阵列的物相组成;Ag 的担载量采用 Kratos 公司的 XSAM 800 型多功能表面 X 射线能谱仪测量;荧光光谱分析是在室温下采用 F 7000 FL 光谱仪进行表征。

1.3 Ag- TiO_2 纳米管阵列光电催化降解氨氮废水

以氨氮废水的光电催化降解实验检验 Ag- TiO_2 纳米管阵列的光电催化性能,光电催化降解反应参照前期的工作以所制备的 Ag- TiO_2 纳米管阵列为工作电极,石墨为对电极在装有 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl (以 N 计)的长方形(75 mm $\times$ 35 mm $\times$ 120 mm)石英玻璃槽中进行,用 NaOH 调节溶液的 pH=11,外加偏压设定为 1.0 V,以主波长为 365 nm 的高压汞灯为光源^[8]。采用纳氏试剂分光光度法测定溶液中氨氮的浓度。探讨 3 种不同的掺杂方法以及 Ag 担载量对 TiO_2 纳米管阵列光催化性能的影响。

2 结果与讨论

图 1 为未掺杂的 TiO_2 纳米管阵列以及 3 种不同的掺杂方法制备出的 Ag- TiO_2 纳米管阵列在空气中经 500 $^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后的正面 FE-SEM 照片,从图中可以看出 Ag- TiO_2 纳米管阵列样品相对于未掺杂的 TiO_2 纳米管阵列在形貌上并无明显的变化,尽管样品表面整体高低起伏不平且有较大裂缝,但管状结构清晰可辨,几乎每根管都拥有自己独立的管壁且管口干净并无堵塞和塌陷现象。沿着 Ag- TiO_2 纳米管阵列的外侧管壁方向生长着一些排列不均匀大小不等的微小颗粒。

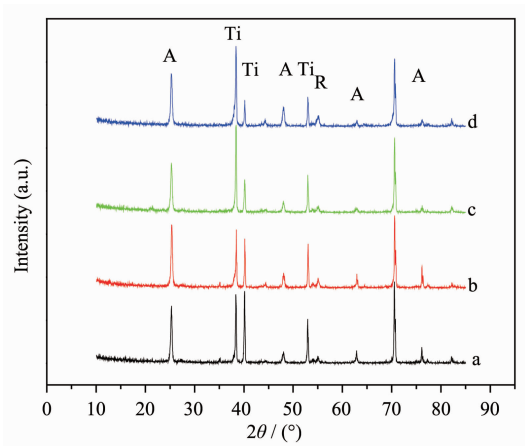


a: Undoped; b: Photochemical deposition for 30 s; c: Photochemical reduction for 30 min; d: Photoelectric deposition for 60 s

图 1 样品在空气中经 500 $^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后的 FE-SEM 照片

Fig.1 FE-SEM images of the samples at 500 $^\circ\text{C}$ for 2 h in air

图 2 给出了未掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列以及 3 种不同的掺杂方法制备出的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列在空气中经 500 °C 热处理 2 h 后的 XRD 图。由图 2 可见, 所有样品衍射峰的位置及强度基本相同, Ag-TiO₂ 纳米管阵列中未发现 Ag、Ag₂O 的衍射峰。这可能是因为用这几种方法掺杂的 Ag 以 Ag⁺ 的方式置换 TiO₂ 晶格中的 Ti⁴⁺ 而存在于 TiO₂ 的晶格上, 或以填隙的方式存在于 TiO₂ 的晶格间隙中^[11]。结合 XRD 与 SEM 结果可见掺杂的 Ag 极有可能呈现高度均匀的分散状态, 也就预示着 Ag-TiO₂ 纳米管能有效的捕获光生电子, 延长光生载流子的寿命, 从而提高半导体的光催化效率。



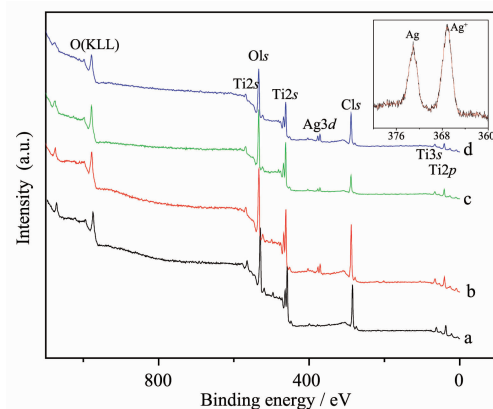
a: Undoped; b: Photochemical deposition for 30 s; c: Photoreduction for 30 min; d: Photoelectric deposition for 60 s

图 2 样品在空气中 500 °C 热处理 2 h 的 XRD 图

Fig.2 XRD Patterns of the samples at 500 °C for 2 h in air

为了进一步确定 Ag-TiO₂ 纳米管阵列中 Ag 的担载量及其化学价态, 对样品进行了 XPS 表征。图 3 给出了样品的 XPS 全谱图, 从图 3 中可以看到未掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列中只含有 Ti 和 O, 而 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的样品中还发现了 Ag (XPS 谱中 C1s 峰的出现是由于在样品制备过程中和 XPS 仪器本身的污染碳而引入的^[13])。表 1 给出了未掺杂以及 Ag

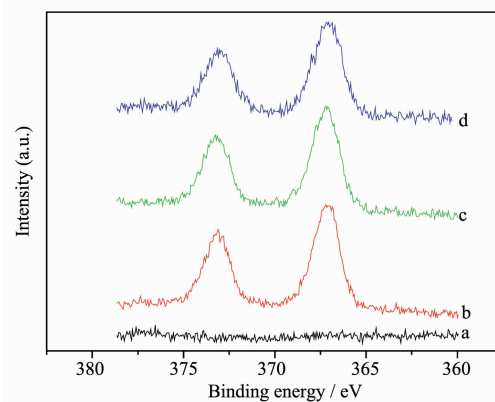
掺杂的样品的 Ti2p 和 Ag3d 的结合能。从表中可以看到适量的 Ag 的引入使得 Ti2p 峰向高结合能方向移动, 并且随着 Ag 颗粒沉积量的增加, Ti2p 结合能的峰移动的更明显。结合图 4 和表 1 可以看到 Ag3d_{5/2} 结合能为 367.9~368.1 eV, Ag3d_{3/2} 结合能为 373.6~373.8 eV, 相对于块体 Ag3d_{5/2} 和 Ag3d_{3/2} 的结



a: Undoped; b: Photochemical deposition for 30 s; c: Photoelectric deposition for 60 s; d: Photo-reduction for 30 min. The inset shows high resolution XPS spectrum of Ag3d of sample c

图 3 样品的 XPS 全谱图

Fig.3 XPS survey spectra of the samples



a: Undoped; b: Photochemical deposition for 30 s; c: Photoelectric deposition for 60 s; d: Photoreduction for 30 min

图 4 样品的 Ag3d 的 XPS 图

Fig.4 XPS spectra of Ag3d of samples

表 1 根据 XPS 分析得到的样品的 Ti2p 和 Ag3d 的结合能

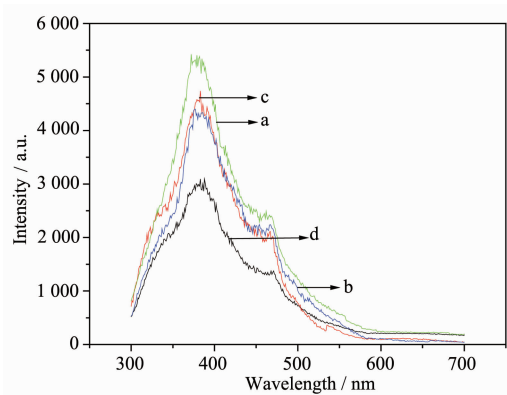
Tab 1 Ti2p and Ag3d binding energy of the samples from XPS analysis

Sample	Composition (at.%) of Ag	Binding energy of Ti2p _{3/2} / eV	Binding energy of Ag3d _{5/2} / eV	Binding energy of Ag3d _{3/2} / eV
Undoped	0	458.2	—	—
Photoelectric deposition for 60 s	1.14	458.4	367.9	373.6
Photoreduction for 30 min	1.22	458.9	368.1	373.7
Photochemical deposition for 30 s	1.28	459.0	368.1	373.8

合能分别为 368.3 和 374.3 eV^[14], Ag-TiO₂ 纳米管阵列样品中的 Ag3d 峰向低结合能方向移动。这是由电子在 Ag 颗粒与 TiO₂ 的金属-半导体界面间的传输引起的, 因为电子由功函数较低的 TiO₂ 表面向功函数较高的 Ag 颗粒表面转移, 从而使 Ti 离子外层电子云密度降低。这种相互作用有利于光生电子和光生空穴的有效分离^[15]。

当用能量大于或等于禁带宽度的光照射半导体时, 价带(VB)上的电子吸收能量后从基态跃迁到导带(CB)上, 从而在价带上产生空穴, 这样就形成了光生电子-空穴对, 但是激发态的电子很不稳定的, 会恢复到基态, 当电子由激发态恢复到基态时, 能量会以光的形式释放, 所以产生荧光。因此荧光光谱可广泛用于研究光催化剂表面光生电子-空穴对的捕获、迁移和复合等^[16]。荧光强度越低, 电子-空穴对的复合率越低, 光生载流子的分离效率越高。

图 5 为未掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列以及 3 种不同掺杂方法制备出的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的荧光光谱(PL)图, 样品的激发峰的位置基本相同, 在波长为 350~500 nm 范围内样品表现为强而宽的发光信号, 在 380 和 470 nm 处出现明显的 PL 峰, 前者可能归属于带边自由激子发光, 而后者可能为束缚激子发光^[17]。其中, 掺杂的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列较之未掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列的激发峰的强度有所降低, 尤以光电沉积 60 s 制备的样品的强度最低, 而光化学沉积 30 s 以及光还原 30 min 制备的样品的激发峰强度基本相同, 这就意味着光电沉积 60 s 制备的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列具有最好的光催化效率, 这可以从光电催化降解氨氮废水的实验中得到证实。



a: Undoped; b: Photochemical deposition for 30 s; c: Photoreduction for 30 min; d: Photoelectric deposition for 60 s

图 5 样品的荧光光谱(PL)图

Fig.5 PL spectra of samples

图 6、图 7、图 8 给出了 3 种不同的掺杂方法制备出的具有不同 Ag 担载量的样品的光催化性能, 从图中可以清楚的看到适量的 Ag 的引入有利用光催化效率的提高, 但同时 Ag 的掺杂量存在一个最佳值, 引入过多的 Ag⁺反而会降低对氨氮废水的降解效果, 这是因为金属沉积存在一个最佳量, 当沉积量过高时, 金属对电子的吸附作用使得电子密度减小, 从而产生复杂的场结构, 这种场结构的形成阻碍了电子-空穴对的分离, 沉积的金属离子反而成为了光生载流子的再结合的中心, 于是降低了催化剂的光催化活性。结合 X-射线光电子能谱的结果可以看到当 Ag 的担载量为 1.14% 时能实现光生电子和光生空穴的有效分离。将每一种方法中制备的具有最佳的光电催化效率的样品进行比较(图 9), 从其光

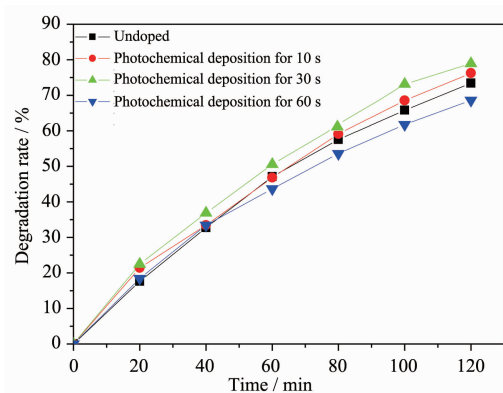


图 6 不同光化学沉积时间制备样品对氨氮废水降解的影响

Fig.6 Effect of different doping time of photo-chemical deposition on degradation of ammonia nitrogen wastewater

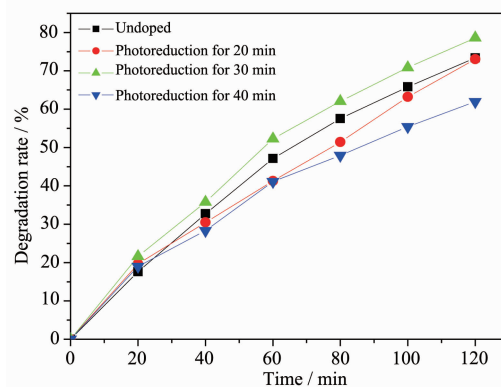


图 7 不同光还原时间制备的样品对氨氮废水降解的影响

Fig.7 Effect of different doping time of photo-reduction deposition on degradation of ammonia nitrogen wastewater

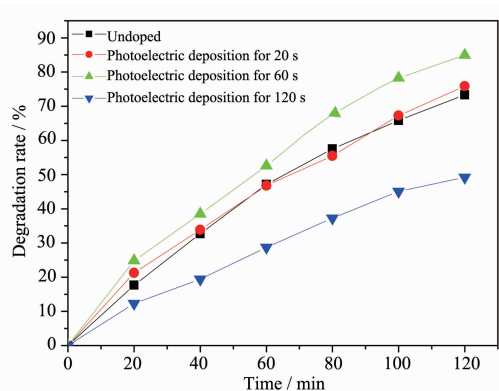


图 8 不同光电沉积时间制备的样品对氨氮废水降解的影响

Fig.8 Effect of different doping time of photoelectric deposition on degradation of ammonia nitrogen wastewater

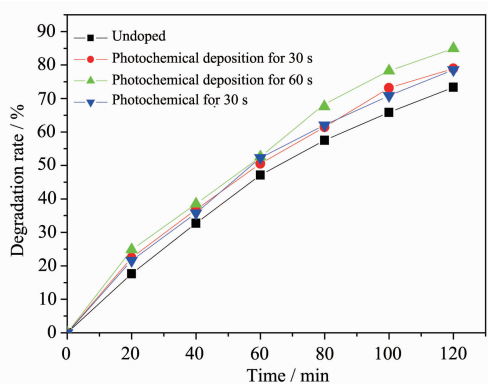


图 9 不同掺杂方法制备的样品对氨氮废水降解的影响

Fig.9 Effect of different doping methods on degradation of ammonia nitrogen wastewater

电催化降解氨氮废水的实验数据可见,光电掺杂 60 s 得到的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列样品具有最好的光电催化效率,可将氨氮废水的降解率由 73.37%(未掺杂样品)提高到 84.9%。光化学沉积 30 s 与光还原 30 min 制备出的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的光电催化性能基本相同。这可能是因为光化学沉积以及光还原的方法使 Ag 微粒主要沉积在 TiO₂ 纳米管阵列的管口处,而对于光电沉积而言,由于在紫外光和电场的共同作用下,TiO₂ 纳米管阵列导电性增强,从而使 Ag 微粒容易沉积在整个纳米管上,包括其深度剖面的内外表面,进而能更有效地分离光生载流子。

3 结 论

通过光化学沉积,光还原以及光电沉积的方法都可以在 TiO₂ 纳米管阵列的前驱体上制备出 Ag-

TiO₂ 纳米管阵列,不同 Ag 掺杂量的样品可以通过控制不同的沉积时间来实现。掺杂的 Ag 呈现高度均匀的分散状态。Ag 颗粒与 TiO₂ 的金属-半导体界面间的传输使得 Ti2p 峰向高结合能方向移动,并且随着 Ag 颗粒沉积量的增加,Ti2p 结合能的峰移动的更明显,同时 Ag3d 峰向低结合能方向移动。适量的 Ag 的引入有利于光催化效率的提高,即 Ag 的掺杂量存在一个最佳值,光电沉积 60 s 制备的样品具有最佳的光电催化效率,可将氨氮废水的降解率由 73.37%(未掺杂样品)提高到 84.9%。

参考文献:

- [1] Kudo A, Setizawa M. *J. Chem. Commun.*, **2000**:1371-1372
- [2] Vamathevan V, Tse H, Amal R, et al. *Catal. Today*, **2001**, **68**(1/2/3):201-208
- [3] Li X Z, Li F B. *Environ. Sci. Tech.*, **2001**,**35**(11):2381-2387
- [4] LIU Li-Fen(柳丽芬), DONG Xiao-Yan(董晓艳), YANG Feng-Lin(杨凤林). *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**2**(24):211-217
- [5] Chio W, Termin A, Hoffinan M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98** (51):13669-13679
- [6] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E, et al. *Nat. Mater.*, **2003**,**2**(6):402-407
- [7] Chen S, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**,**177**(2/3):177-184
- [8] LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), YAN Xin(颜欣), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1358-1362
- [9] WAN Bin(万斌), CHENG Ming-Bo(陈鸣波), ZHOU Xin-Ying(周细应), et al. *J. Inorg. Mater.*, **2010**,**3**,25(3):285-288
- [10] LI Gang(李刚), LIU Zhong-Qing(刘中清), WANG Lei(王磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(6):1031-1037
- [11] YAN Xin(颜欣), LIU Zhong-Qing(刘中清), LI Dan-Dan(李丹丹), et al. *Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2010**,**7**(4): 1278-1280
- [12] Liu Z Q, Yan X, Li D D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**257**: 1295-1299
- [13] Liu G M, Jaegermann W, He J J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(23):5814-5819
- [14] Moudler J F, Stickle W F, Sobol P E. et al. *Eden Prairie. USA:Perkin-Elmer*,**1992**.
- [15] Yang I B, Jiang X, Ruan W D, et al. *J. Phys.Chem. C*, **2009**, **113**(36):16226-16231
- [16] Wang X C, Maeda K, Chen X F. *M. J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**:1680-1681
- [17] DONG Gang(董刚), ZHU Zhong-Qi(朱忠其), LIU Qing-Ju(柳清菊). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**11**(42):1989-1992