

# Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备及其光催化性能

万 斌<sup>1</sup>, 陈鸣波<sup>2</sup>, 周细应<sup>1</sup>, 沈嘉年<sup>3</sup>, 李文戈<sup>1</sup>

(1. 上海工程技术大学, 上海 201620)

(2. 上海空间电源研究所, 上海 200233)

(3. 上海大学, 上海 200072)

**摘 要:** 对纯钛片进行阳极氧化, 得到长度约 2 μm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 在 AgNO<sub>3</sub> 溶液中 TiO<sub>2</sub> 纳米管在紫外光照射下, 成功的将 Ag<sup>+</sup> 离子还原为 Ag 单质, 并沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面; 用 XRD, SEM 和 XPS 对制备的样品进行表征, 结果显示: Ag 微粒(10~120 nm)是以单质的形式, 不均匀的分布在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面, 并具有很好的化学稳定性; Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管光电催化效率随 Ag 量的增加而增加, 但超过最佳值后降解效率就会下降; 实验显示 Ag 含量为 1.15% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管降解效率最高, 紫外光照射 3 h 后, 初始浓度为 10×10<sup>-6</sup> mol/L 的亚甲基蓝溶液降解率达到 100%, 比未掺杂 Ag 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管降解效率提高了 22.98%。

**关键词:** 阳极氧化; TiO<sub>2</sub> 纳米管; Ag 掺杂; 光电催化

**中图分类号:** TG 146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)11-2012-05

由于TiO<sub>2</sub>的光生电子和光生空穴容易复合, 导致非常低的量子效率<sup>[1,2]</sup>, 这就激发科研人员开发能降低光生电子-空穴对复合的TiO<sub>2</sub>光催化材料。为解决这一问题, 可以在TiO<sub>2</sub>催化剂表面沉积贵金属, 如: Pt, Ag 或Au<sup>[3-6]</sup>等, 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<sup>[7]</sup>。

TiO<sub>2</sub>中引入贵金属单质Ag后, TiO<sub>2</sub>微粒和Ag微粒形成金属半导体接触, 由于TiO<sub>2</sub>的功函数( $\phi_s = 3.87$  eV)比Ag的功函数小, 所以在光照情况下, TiO<sub>2</sub>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。TiO<sub>2</sub>作为n型半导体, 其费米能级比Ag的高, 二者接触时, 电子由TiO<sub>2</sub>流向Ag颗粒, 使TiO<sub>2</sub>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, 若此时不发生电子的损耗, 则电子由半导体流向金属的电流密度 $J_{sm}$ , 与电子从金属流向半导体的电流密度 $J_{ms}$ 大小相等, 方向相反。宏观上不表现电流的存在。当富集在Ag粒子上的电子被水中的溶解O<sub>2</sub>等氧化性物质捕获, 发生一系列反应生成·OH, 就会造成电子的消耗。这种电子的消耗使Ag的费米能级下降, 费米能级的下降导致TiO<sub>2</sub>产生的光生电子不断的流向Ag粒子, 使费米能级

再次达到水平。如此循环, 就使电子源源不断地由TiO<sub>2</sub>流向Ag粒子, 使电子在Ag粒子上发生富集。由于Ag粒子起到了富集电子的作用, 相对减少了TiO<sub>2</sub>表面的电子浓度, 从而降低光生电子-空穴对的复合几率, 进而增加TiO<sub>2</sub>的光催化活性。

TiO<sub>2</sub>纳米管与TiO<sub>2</sub>纳米晶薄膜相比, 具有高的比表面积, 也能降低光生载流子的复合率等优点而倍受关注。

本课题组在利用阳极氧化的方法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米晶薄膜和 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列及其在光电作用下降解有机废水方面取得一定的成果<sup>[8-13]</sup>, 本实验利用 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 研究光催化还原方法在阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面沉积 Ag 的影响因素, 并进一步研究所制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管在光电协同作用下降解亚甲基蓝的性能。

## 1 实 验

将工业纯钛箔(100 μm 厚; N 含量≤0.012%, C 含量≤0.02%, Si 含量<0.04%和 Fe 含量≤0.06%) 切成 3 cm×6 cm 长片, 用 350#、800#和 1000#的金相砂纸逐级打磨纯 Ti 表面, 直到表面看不到划痕, 用去离子水冲洗, 然后用丙酮超声清洗除油, 再用去离子水清洗, 电风吹干, 备用。然后在 0.5%(质量分数)NaF+1

收到初稿日期: 2009-03-28; 收到修改稿日期: 2009-07-13

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

作者简介: 万 斌, 男, 1972 年生, 博士, 讲师, 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620, 电话: 021-67791203, E-mail: wwbw\_2002@sina.com.cn.

mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系中,采用两电极体系进行阳极氧化,电压为 20 V,反应时间 6 h,并在空气氛围中 500 °C 退火 1 h 制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管。

光化学沉积 Ag: 将 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列浸泡在浓度分别为 0.1, 0.2, 0.5, 0.8 和 1.0 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,波长为 386 nm 的 12 W 紫外灯垂直照射在 TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜上,时间为 24 h。

随着紫外光照射的时间的延长, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面的颜色越来越深,接近褐色,这说明有新的物质出现。照射完成后,先后用大量的乙醇和去离子水冲洗 Ag/TiO<sub>2</sub> 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 °C 的真空炉中 30 min 烘干。

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 Ag/TiO<sub>2</sub> 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 的含量及价态;纳米管样品的吸收光谱是在 Perkin Elmer 公司生产的带积分球的 Lambda20 分光光度计上进行的。

光催化反应是在自制光催化反应器中进行,面积为 2 cm×3 cm 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列、不同 Ag 含量的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管作为阳极,面积为 2 cm×3 cm 的铂片作为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,施加 0.45 V(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 0.1 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为辅助电解液,提高溶液的导电性,并用 1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液的 pH 到 3。亚甲基蓝溶液的原始浓度是 10×10<sup>-6</sup>mol/L,原始体积是 150 mL。分别把 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极、Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极侵入亚甲基蓝溶液中,然后用 125 W 的高压汞灯在离 Ti 片 2.0 cm 的距离水平照射电极,然后每隔 30 min 通过医用注射器抽取 5 mL 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而算出亚甲基蓝的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AgNO<sub>3</sub> 溶液的浓度对 Ag 含量的影响

XPS 测试结果表明,随着 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度的增加,纳米管中 Ag 的含量增加,但当浓度增大到一定值后,纳米管中 Ag 的含量开始减少。在 0.1、0.2、0.5、0.8 和 1.0 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,光催化还原的 Ag 在纳米管中原子分数分别为: 0.47%、0.73%、1.15%、1.91%和 1.76%。

这是因为 AgNO<sub>3</sub> 浓度越小,在纳米管表面与光生电子反应的 Ag<sup>+</sup> 就越少,因此沉积的 Ag 浓度就小; AgNO<sub>3</sub> 浓度增加,Ag 沉积的速度也增加;还原反应进行一段时间后,Ag 在纳米管表面局部位置的吸附与脱附之间达到平衡,脱附的 Ag 会重新回到 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,悬浮在液面上,这就阻止了部分的紫外光透过溶液到达纳米管表面,因此,通过光催化还原附着在纳米管表面 Ag 颗粒减少。

### 2.2 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管的表征

#### 2.2.1 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 分析

图 1 是在 0.5 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,光催化还原制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱。从图中可以看到,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<sub>2</sub> 的特征峰;在 38.78° 和 82.47° 处出现了 Ag 的特征峰。这说明采用光催化能够将 AgNO<sub>3</sub> 溶液中的 Ag<sup>+</sup> 还原为 Ag。

#### 2.2.2 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 SEM 观察

为了进一步了解 Ag 在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面光催化沉积的情况,对 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管进行扫描电镜分析,结果见图 2。从图中可见,采用本工艺制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管管径在 80~100 nm,管长约 2 μm。经过 24 h 的光催化还原,并没有使 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面形貌发生任何变化,Ag 成功地还原沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米管上,图中白色的就是 Ag。所还原沉积的 Ag 形状近似球形,直径从 10~120 nm 不等。这是因为 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面各处受紫外光照的强度不同,各处产生的光生电子数量不同,因而与 Ag<sup>+</sup> 发生的光催化还原反应数不同,沉积的 Ag 的浓度不同;另一个原因是:纳米管表面各处的缺陷不一样,在各处的活性位子数也不一样,导致沉积的 Ag 会优先在某些地方沉积并长大,而有些地方则不会有 Ag 的沉积。

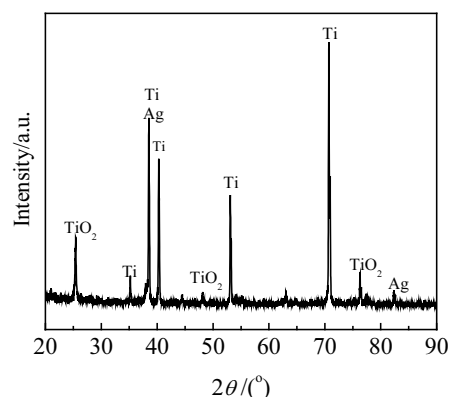


图 1 Ag/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Ag/TiO<sub>2</sub>

实验结果显示，通过简单的光催化还原法能在 TiO<sub>2</sub> 纳米管的表面沉积分布不均匀的 Ag 颗粒，而这一结构在光学、催化以及化学等领域有广泛的应用。

### 2.2.3 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管中 Ag 的化学态

采用 XPS 进一步确定以上方法所制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 的化学价态，结合能以 C 在 289.6 eV 处的 1s 峰为参考值，其结果见图 3。从图中可见，采用本实验方法制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管中 Ag 的 3d 轨道的 XPS 显示，在 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 的光电子峰分别为 368.5 和 375.2 eV，这一结果证实了本实验方法制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 为金属态的单质 Ag，结合 XRD 分析，表明在紫外光照下，Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 并没有被氧化，说明该方法制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ag 具有很高的化学稳定性。

### 2.2.4 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管的紫外-可见光光谱

图 4 所示分别是 TiO<sub>2</sub> 纳米管和沉积 1.15%Ag 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管紫外-可见光光谱。从图中可以看出，沉积 Ag 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管相对于未沉积的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的吸收带产生明显的红移。

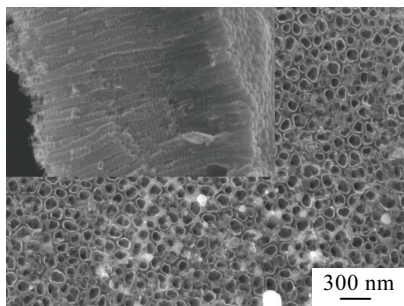


图 2 Ag/TiO<sub>2</sub> 的 SEM 形貌  
Fig.2 SEM image of Ag/TiO<sub>2</sub>

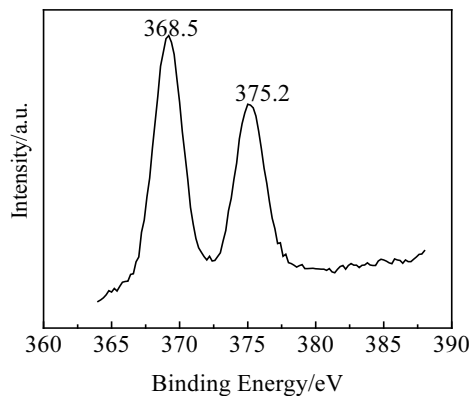


图 3 Ag/TiO<sub>2</sub> 中 Ag 的 XPS 谱  
Fig.3 XPS spectrum of Ag in Ag/TiO<sub>2</sub>

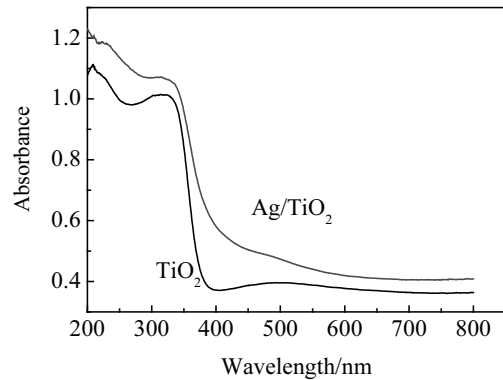


图 4 Ag/TiO<sub>2</sub> 的紫外-可见光光谱  
Fig.4 Uv-vis spectra of Ag/TiO<sub>2</sub>

体相锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的带隙为 3.2 eV，金红石相 TiO<sub>2</sub> 的带隙为 3.0 eV，本实验中采用在 500 °C 下退火 1 h，纳米管中是以锐钛矿为主的锐钛矿相与金红石相的混晶结构，所以金红石相的出现引起了其吸收带边向长波方向移动；另一方面，Ag 沉积到 TiO<sub>2</sub> 表面，改变了 TiO<sub>2</sub> 的能级结构，使得沉积 Ag 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管能被可见光激发，TiO<sub>2</sub> 吸收带边发生红移。这与 S. Rengaraj<sup>[14]</sup> 等研究发现，TiO<sub>2</sub> 吸收带边发生红移的大小随 Ag 沉积的含量增大而增大的结果相一致。

### 2.2.5 Ag/TiO<sub>2</sub> 紫外光催化降解亚甲基蓝溶液

图 5 是阳极对溶液紫外光降解的影响曲线。从图可看出，降解效率最好的电极是 Ag 含量为 1.15% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极，其次是 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极，而效率最差的是 Ag 含量为 1.76% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极。这说明银有一个最佳含量，当含量大于这个值，光催化的效率会降低，这与 T.T.Y.Tan<sup>[15]</sup> 等研究结果相同。

Ag 含量低时，光生电子向金属迁移被 Schottky 势垒所俘获的数量较少，从而使大部分的光生电子还是与光生空穴复合，因此光催化效率变化不大。当 Ag 含量达到最佳值时，大部分的光生电子被 Schottky 势垒所俘获，拟制了光生电子与空穴的复合，使得光催化效率大大提高。但是 Ag 含量过高会使得过多的 Ag 覆盖在二氧化钛表面，限制了催化剂对光线的吸收，减少了光生电子-空穴对的数量；高含量的 Ag 在催化剂表面，会捕获空穴，减少了空穴与所吸附的物质发生反应，从而降低光催化性能。

在这一过程中，沉积金属主要通过以下反应影响光催化的作用<sup>[16-18]</sup>：



金属含量低于最佳值的时候，金属与光生电子复合形成金属负离子，从而减少了光生空穴与光生电子

的复合,提高了光催化效率;当金属的含量超过最佳含量后,过多的金属负离子会发生以下反应:



这时候反应(3)和反应(2)就发生竞争,减少了光生空穴的数量,从而降低了光催化效率。

由 XPS 测试结果可知,在催化剂颗粒表面负载的 Ag 是以单质的形式存在。在 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化体系中,银粒子通过产生局部电场促进电子激发<sup>[19]</sup>,金属 Ag 能起到原电池电极的作用,在 TiO<sub>2</sub> 表面形成活性中心,可以有效地将光生电子和光生空穴分离,减少光生电子和光生空穴复合的几率,提高了光生载流子的寿命,这也是提高催化剂光催化活性的原因之一。

通过计算表明,Ag 含量为 1.15% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的光催化效率比 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的光催化效率提高了约 22.98%。

图 6 是 Ag 含量为 1.15% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极不同反应时间亚甲基蓝溶液的吸收光谱。可见,紫外光催化降解 3 h 后,亚甲基蓝已几乎被降解为无色的液体,说明亚甲基蓝中的偶氮链被彻底打破。

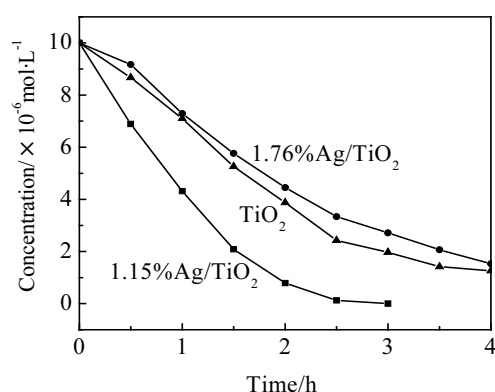


图 5 不同阳极对亚甲基蓝溶液紫外光降解的影响

Fig.5 Influence of anode on methylene blue degradation under UV-light

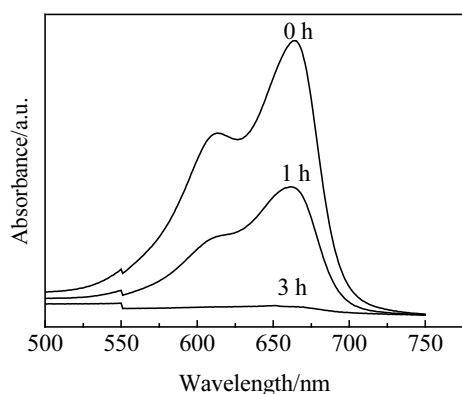


图 6 不同反应时间亚甲基蓝溶液的吸收光谱

Fig.6 Spectra of methylene blue in different reaction times

图 7 是 Ag 含量为 1.15% 的 Ag/TiO<sub>2</sub> 纳米管电极降解亚甲基蓝溶液的 COD(Chemical Oxygen Demand) 情况。降解 3 h 后,亚甲基蓝溶液的 COD 降解率达到 95% 左右,这表明,在降解反应中,亚甲基蓝的偶氮链不但被彻底打破,而且被降解为无机的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。

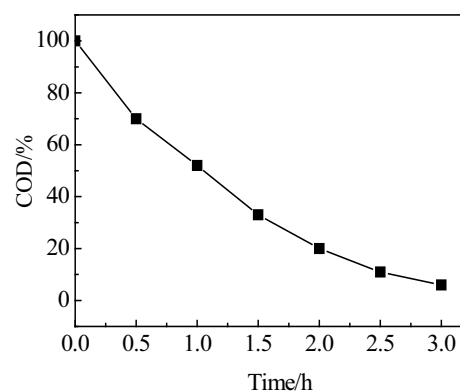


图 7 亚甲基蓝 COD 的降解

Fig.7 Methylene blue COD degradation

### 3 结 论

1) 通过简单的光催化还原法可以将 Ag 沉积在纳米管表面;Ag 是不均匀的分布在纳米管表面,Ag 为近似球形,直径从 10~120 nm 不等;所沉积的 Ag 为单质 Ag,并具有很好的化学稳定性。

2) 随着 AgNO<sub>3</sub> 溶液浓度的增加,纳米管中 Ag 的含量也逐渐增加。

3) Ag 沉积的 TiO<sub>2</sub> 纳米管相对于未掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管的吸收边带产生明显的红移。

4) Ag 含量对 TiO<sub>2</sub> 纳米管紫外光的光催化效果影响很大, TiO<sub>2</sub> 纳米管紫外光的光催化效果随 Ag 含量的增加而增加,但是当 Ag 含量达到某一个最佳值后,光催化效率反而下降,Ag 含量在 1.15% 时光催化效率最高,反应 3 h 后,初始浓度为 10 × 10<sup>-6</sup> mol/L 的亚甲基蓝降解率为 100%。

5) 亚甲基蓝溶液的紫外-可见光吸收光谱及 COD 降解表明,本实验不但将亚甲基蓝中显色的偶氮链彻底打破,而且被降解为无机的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。3 h COD 降解率达到 95% 左右。

#### 参考文献 References

- [1] Kudo A, Sekizawa M. *Chem Commun*[J], 2000, 39: 1371
- [2] Sayamana K, Arakawa H. *Chem Soc Faraday Trans* [J], 1997, 93 (8): 1647
- [3] Yang J C, Kim Y C, Shul Y G *et al. Appl Surf Sci*[J], 1997,

- 121~122: 525
- [4] Vamathevan V, Tse H, Amal R *et al. Catal Today*[J], 2001, 68: 201
- [5] Xi C, Chen Z, Li Q *et al. Photochem Photobiol A*[J], 1995, 87 (3): 249
- [6] Li X Z, Li F B. *Environ Sci Tech*[J], 2001, 35 (11): 2381
- [7] Dalven R. *Physics of Metal-Semiconductor and Metal-Insulator- Semiconductor Junctions, Introduction to Applied Solid State Physics*[M]. New York: Plenum Press, 1990: 111
- [8] Sun Xianrong(孙宪荣), Shen Jianian(沈嘉年), Ekoko(爱可) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(11): 1770
- [9] Zhang Yajuan(张玉娟), Shen Jianian(沈嘉年). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(1): 92
- [10] Sun Juan (孙娟), Shen Jianian(沈嘉年), Yao Shudian(姚书典). *Acta Chim. Sinica*(化学学报)[J], 2007, 64(7): 647
- [11] Yao Shudian(姚书典), Shen Jianian(沈嘉年), Sun Juan (孙娟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10): 1625
- [12] Wan Bin(万斌), Shen Jianian(沈嘉年), Chen Mingbo(陈鸣波) *et al. Acta Chim Sinica*(化学学报)[J], 2008, 66(11): 1301
- [13] Wan Bin(万斌), Shen Jianian(沈嘉年), Chen Mingbo(陈鸣波) *et al. Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2008, 25(6): 665
- [14] Rengaraj S, Li X Z. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*[J], 2006, 243: 60
- [15] Tan T T Y, Yip C K, Beydoun D *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2003, 95: 179
- [16] Gerischer H, Heller A. *J Phys Chem*[J], 1991, 95: 5261
- [17] Linsbigler F A, Rusu C, Yates Y T. *J Am Chem Soc*[J], 1996, 118: 5284
- [18] Kamat P V. *Pure Appl Chem*[J], 2002, 74: 1693
- [19] Arabatzis I M, Stergiopoulos T, Bernard M C. *Appl Catal B: Environmental*[J], 2003, 42: 187

## Preparation of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanotube and Its Photocatalytic Performance

Wan Bin<sup>1</sup>, Chen Mingbo<sup>2</sup>, Zhou Xiyang<sup>1</sup>, Shen Jianian<sup>3</sup>, Li Wenge<sup>1</sup>

(1. Shanghai University of Engineering and Science, Shanghai 201620, China)

(2. Shanghai Institute of Space-Power Source, Shanghai 200233, China)

(3. Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Ag nanoparticles were deposited photocatalytically on the TiO<sub>2</sub> nanotube surface prepared by anodizing in an electrolyte of AgNO<sub>3</sub> and characterized by XRD, SEM and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The results show that the Ag particles (from 10 ~120 nm in size) are deposited on the TiO<sub>2</sub> nanotube surface un-uniformly as Ag<sup>0</sup> and Ag particles, showing a good chemical stability. The photo-degradation rate of methylene blue solution increases as the content of Ag loaded on nanotube surface increase. If the content is greater than the most optimally content, the photo-degradation rate will decrease. It is shown that the photo-degradation rate is the highest when the content of Ag is about 1.15%. The Ag loaded nanotubes have much higher photo-degradation rate of about 22.98% than un-loaded nanotubes. The degradation rate is about 100% after UV irradiation of methylene blue solution of 10×10<sup>-6</sup> mol/L for 3 h.

**Key words:** anodic oxidation; TiO<sub>2</sub> nanotube; Ag doping; photocatalysis

Biography: Wan Bin, Ph. D., Lecturer, School of Material Engineering, Shanghai University of Engineering and Science, Shanghai 201620, P. R. China, Tel: 0086-21-67791203, E-mail: wwbw\_2002@sina.com