

Ag 改性 TiO₂ 纳米管阵列的光电化学性能研究

于濂清^{1,2}, 张志萍^{1,2}, 周小岩^{1,2}, 董开拓^{1,2}, 郝兰众^{1,2}, 张亚萍^{1,2}

(1. 中国石油大学理学院, 山东青岛 266580; 2. 山东省高校新能源物理与材料科学重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:采用阳极氧化法及光沉积法制备 Ag 改性 TiO₂ 纳米管阵列, 采用 XRD、SEM 分析样品的晶型和形貌特征, 并利用电化学工作站三电极体系通过 *I-E*、光生电位、光电流响应及莫特肖特基曲线考察样品的光电化学性能。结果表明: TiO₂ 纳米管阵列的内径约为 60 nm, 管壁厚度约为 30 nm, Ag 颗粒粒径为 15~20 nm; 光沉积时间对 Ag 颗粒尺寸几乎没有影响, 仅增加了 Ag 粒子的沉积量; Ag 的改性能够有效地促进电子和空穴的分离, 提高了对太阳光的利用率, 在氙灯照射下, Ag-TiO₂ 纳米管阵列具有良好的光电化学性能, 光电流达到 0.28 mA/cm², 载流子密度 N_D 为 $2.21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 光转化率可达到 4.10%。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 银改性; 阳极氧化法; 光电化学性能

中图分类号: TB 383.1 **文献标志码:** A

引用格式: 于濂清, 张志萍, 周小岩, 等. Ag 改性 TiO₂ 纳米管阵列的光电化学性能研究[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(3): 183-187.

YU Lianqing, ZHANG Zhiping, ZHOU Xiaoyan, et al. Photoelectrochemical properties of Ag-TiO₂ nanotube arrays[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3): 183-187.

Photoelectrochemical properties of Ag-TiO₂ nanotube arrays

YU Lianqing^{1,2}, ZHANG Zhiping^{1,2}, ZHOU Xiaoyan^{1,2}, DONG Kaituo^{1,2},
HAO Lanzhong^{1,2}, ZHANG Yaping^{1,2}

(1. College of Science in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Shandong Colleges and Universities Key Laboratory of New Energy Physics & Materials Science, Qingdao 266580, China)

Abstract: Ag modified TiO₂ nanotube arrays was prepared by anodic oxidation and photodeposition methods. The crystal type and morphology of the samples were analyzed by X-ray diffraction and SEM techniques. And the photoelectrochemical properties were investigated using *I-E*, photopotential, photocurrent response, and Mott-Schottky through electrochemical workstation with three-electrode system. The results show that the inside diameter of TiO₂ nanotube arrays is approximately 60 nm with wall thickness of 30 nm, and the diameter of Ag nanoparticle is about 15~20 nm. The influence of photodeposition time on the Ag size is little, which only increases the deposition amount of Ag. Ag modification can effectively promote the separation of electrons and holes, through which the efficiency of light utilization is improved. The Ag-TiO₂ nanotube arrays present excellent photoelectrochemical properties under the xenon lamp illumination, in which the photocurrent, carrier density, photoconversion efficiency can reach 0.28 mA/cm², $2.21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, and 4.10%, respectively.

Keywords: TiO₂ nanotube arrays; Ag modification; anodic oxidation method; photoelectrochemical property

纳米二氧化钛具有无毒、化学性能稳定、高氧化性以及良好的光电转化和光催化性能^[1], 广泛应用于涂料、化妆品、催化治理环境问题^[2]、太阳能敏化

电池^[3-4]等方面。未掺杂纳米 TiO₂ 对紫外光吸收效率高, 但对太阳光利用率很低, 且均匀分散于溶液的悬浮 TiO₂ 在液相反应体系中分离困难。为改善

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476262, 51102284); 青岛市科技发展计划项目(14-2-4-108-jch); 中央高校基本业务费专项(14CX05038A); 山东省自然科学基金项目(ZR2011EMQ001)

作者简介: 于濂清(1979-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为纳米材料。E-mail: iyy2000@163.com。

TiO₂ 的光催化性能, Yu 等^[5-6] 通过研究介孔微观结构, 提出了提高表面活性的方法, 但该方法未能有效提高光催化效率。向 TiO₂ 中掺杂贵金属元素, 降低光生电子与空穴的复合^[7-10], 可大大提高催化剂的光催化活性^[7]。在半导体表面沉积贵金属的费米能级相对较低, 促使光生电子从费米能级高的半导体转移到费米能级低的贵金属颗粒, TiO₂ 表面的光生电子向贵金属迁移和富集, 贵金属与 TiO₂ 界面之间便形成了肖特基势垒, 造成了载流子的有效分离^[8]。廖海达等^[10] 采用浸渍还原法对 TiO₂ 纳米管阵列进行 Ag 掺杂改性, 改性后的 TiO₂ 纳米管阵列光催化活性提高了 30%。Paramasivam 等^[11] 采用光沉积法对 TiO₂ 纳米管阵列进行 Ag、Au 的掺杂, 发现 Ag 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列具有更好的光催化活性。利用阳极氧化法在钛基底上制备的 TiO₂ 纳米管阵列能够作为电极^[12], 直接用于传感器^[1]、太阳能光伏电池等, 而且不存在光催化剂和溶液的分层问题。笔者利用 Ag 改性 TiO₂ 纳米管阵列, 考察其光电化学性能。

1 实验方法

1.1 材料制备

将 99.5% 的钛片剪裁成 1.5 cm×1 cm, 将其依次放入丙酮溶液及无水乙醇中分别超声清洗 15 min, 去离子水冲洗、干燥待用。配置浓度为 0.5 mol/L 的 NH₄F 水溶液。室温下, 将之前处理好的钛片(工作面积为 1 cm×1 cm)作为阳极, 石墨(工作面积 2 cm×2 cm)作为阴极, 固定两极距离 2 cm。连接好直流稳压电源, 调节稳压 20 V, 阳极氧化反应 1 h, 制备过程均在磁力搅拌下进行。随后样品于 450 °C 热处理 2 h, 待用。

配置 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液, 将制备好的 TiO₂ 纳米管阵列样品浸入 AgNO₃ 水溶液, 在 125 W 的紫外灯下光照, 光照时间分别为 5、15、30、60 和 120 min, 将样品取出用去离子水冲洗干净并在空气中干燥, 待用。样品记为 Ag-5min、Ag-15min、Ag-30min、Ag-60min 和 Ag-120min。

1.2 材料表征

将制备的样品进行检测表征。样品的 X 射线分析(XRD)采用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2700; 扫描电子显微镜检测(SEM)为美国生产的 Stara BD325 FIB(focus ionic beam)电子显微镜。

1.3 光电化学性能测试

光电化学性能测试采用上海辰华电化学工作站(CHI 660B)的三电极体系, 在含有电解液为 1M 的

KOH 溶液的石英玻璃容器中进行, Pt 作辅助电极, 制备的样品为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 作参比电极。所有测试电位值为相对饱和 Ag/AgCl 参比电极电位, 光电性能测试所用的模拟太阳光光源由 350 W 氙灯提供, 其有效光能量密度为 30 mW/cm²。主要测试内容包括: 光电流-时间曲线(*I-t*), 光电压-时间(*E-t*)曲线, 线性扫描伏安法测量 *I-E* 曲线, 莫特肖特基 Mott-Schottky 曲线等。

2 结果分析

2.1 银掺杂纳米二氧化钛结构与表征

图 1 是 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的 SEM 图像。图 1(a) 中纳米管的内径约为 60 nm, 管壁厚度约为 30 nm, 蓝色圆圈是标记的 Ag 的量子点, 颗粒粒径约为 15 nm。图 1(b) 中纳米管的内径约为 50 nm, 管壁厚度约为 20 nm, 红色圆圈是标记的 Ag 粒子的量子点, 颗粒粒径约为 20 nm。图 2(a) 为光沉积 Ag 尺寸和 TiO₂ 纳米管暴露数目随时间变化, 图 2(b) 为不同光沉积时间的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图谱。从图 1 和图 2 看出, 光沉积 Ag 颗粒尺寸随时间变化不明显, 而暴露的 TiO₂ 纳米管数目随光沉积时间增长而减少, 说明沉积 Ag 的数量在显著增加。图 2 中有明显的 Ti 的特征衍射峰, 无掺杂的纳米管 2θ=25.36° 是锐钛矿(101)的特征衍射峰, 且随着光沉积时间的增加, (101) 面衍射强度先增强后减弱。由于掺杂 Ag 元素是在 TiO₂ 纳米管热处理后进行光沉积的, TiO₂ 已成为稳定的锐钛矿晶型, Ag 元素极不容易进去 TiO₂ 的晶格中, 不会破坏其晶格常数导致晶格膨胀引起衍射峰的移动。图中不同光沉积时间的 Ag-TiO₂ 纳米管都未出现 Ag 的特征峰, 可能是由于光沉积 Ag 颗粒的量太少未形成晶型。

2.2 光电化学性能分析

图 3 是不同光沉积时间的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的光电压及光电流响应曲线。由图 3(a) 看出, 样品 Ag-120min、Ag-60min、Ag-30min、Ag-15min 和 Ag-5min 的光电压分别为 0.13、0.19、0.27、0.28 和 0.18 V, 光沉积 Ag 所有样品的光电压都小于无掺杂 TiO₂ 纳米管的光电压, 说明 Ag 元素的掺入降低了 TiO₂ 表面电子聚集能力。当停止光照后, 样品光电压呈现不同的衰减速率, 速率顺序为 Ag-120min>Ag-60min>Ag-5min≈Ag-30min>Ag-15min, 表明激发电子在 Ag-15min 的 TiO₂ 纳米管阵列中存活更长时间, 有利于与水中的 H⁺ 发生氧化还原反应生成 H₂。

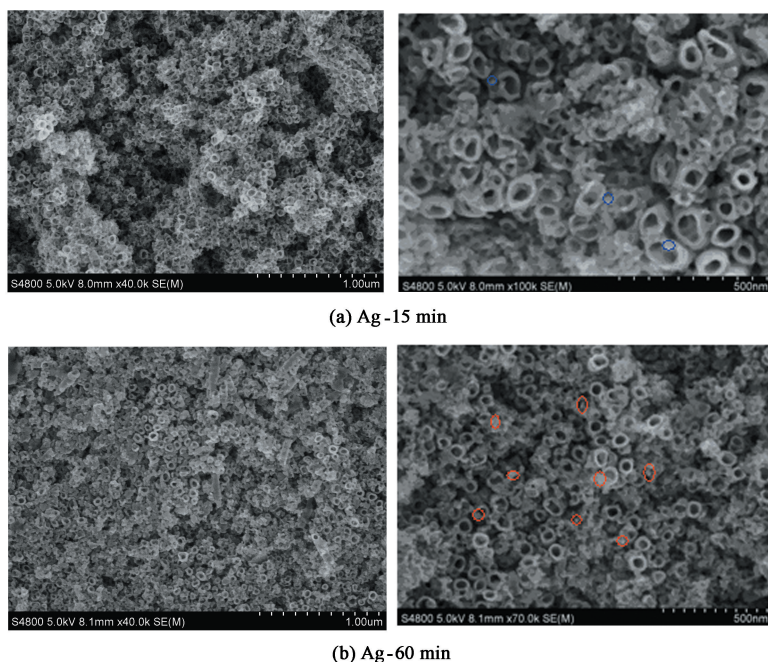


图 1 Ag-TiO₂ 纳米管阵列 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of Ag-TiO₂ nanotube arrays

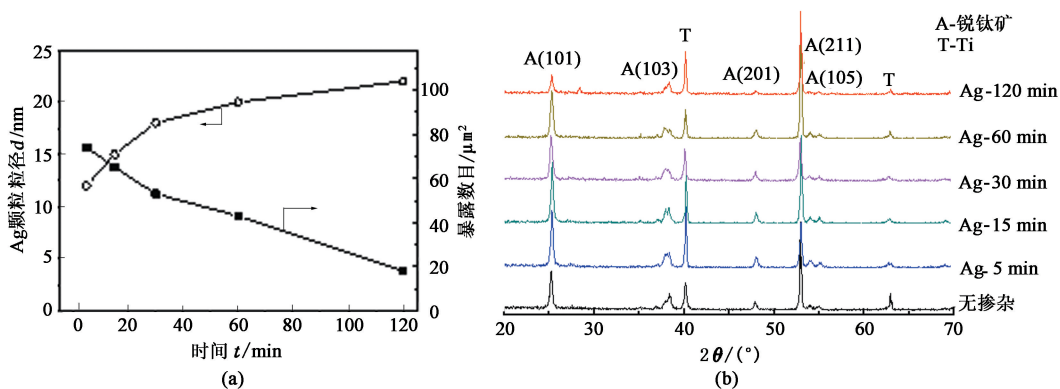


图 2 光沉积 Ag 颗粒和 TiO₂ 纳米管暴露数及其 XRD 图谱

Fig. 2 Photodeposition Ag and exposed nanotube number and its XRD spectrum of TiO₂

由图 3(b)看出,光照激发以及停止光照后,样品表现出灵敏的光电信号响应,光电流可以在几秒内迅速达到稳定值,且暗电流基本为 0;样品 Ag-15min 的 TiO₂ 纳米管阵列光电流最大为 0.28 mA/cm², Ag 纳米颗粒的修饰有效地促进了电子的传输,有利于光生空穴和电子的分离,提高光电流的生成。在氙灯光照激发下,TiO₂ 的电子被激发从价带(VB)跃迁至导带(CB),而此过程所产生的光生电子和空穴可以快速重新复合。当高活性的贵金属 Ag 与 TiO₂ 相结合,在 Ag 和 TiO₂ 界面之间形成一个肖特基势垒区^[10]。由于肖特基势垒的效应,光生电子快速穿越 Ag 和 TiO₂ 界面转移至 Ag,光生电子最后通过外电路或者参与电极反应而消耗,最终以电流信号的形式表现出来,

可见 Ag 的修饰有效地提高了载流子的分离,同时极大地增强了电极的导电性。

图 4 是不同光沉积时间的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的 I-E 及相应的光转化率曲线。在氙灯光照下,光电流随着外加电压的增加而增强,这表明外加电场能有效地促进电子和空穴的分离^[13-15],样品 Ag-15min 光电流增加最为明显,说明此掺杂量下在外加电场的作用下可以有效地促进电子和空穴的分离。由图 4(b)看出,光转化率随着 Ag 光沉积时间的增加先增加后减小,光沉积时间过长时光转化率反而减小。光沉积时间过长会使 Ag 元素在 TiO₂ 纳米管堆积过多量,在纳米管表面堆积团聚,妨碍了其光的吸收,从而导致了光转化率的下降。样品 Ag

-15min 具有优异的光电化学性能,相对其他光沉积 Ag 时间的 TiO₂ 纳米管和无掺杂的 TiO₂ 纳米管具有

更高的光转化率,光转化率在外加电压 0.2 V 时可达 4.10%。

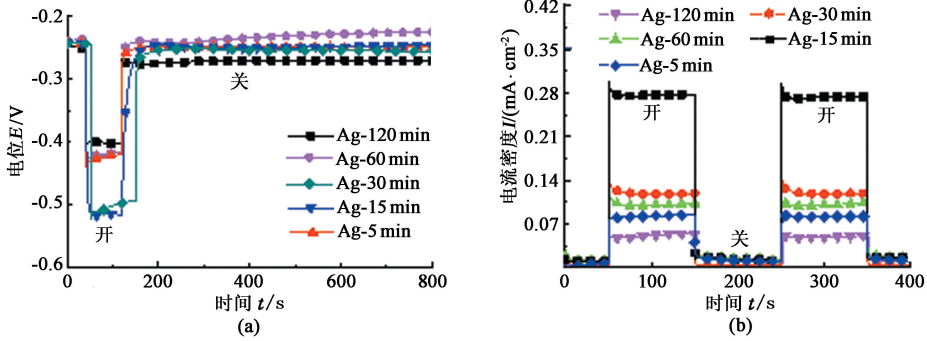


图3 Ag-TiO₂ 纳米管的光电压及光电流响应曲线

Fig. 3 Photovoltage and photocurrent curves of Ag-TiO₂ nanotube arrays

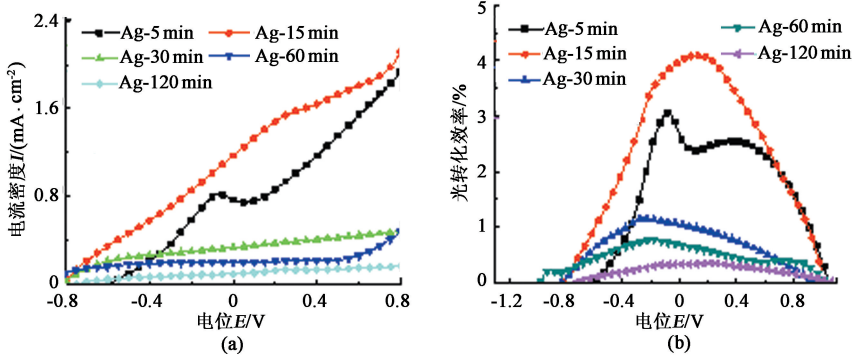


图4 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的 I-E 曲线及光转化率

Fig. 4 I-E and photoconversion efficiency curves of Ag-TiO₂ nanotube arrays

图5 是不同光沉积时间 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的

10²² cm⁻³,与光转化率的变化趋势相同。

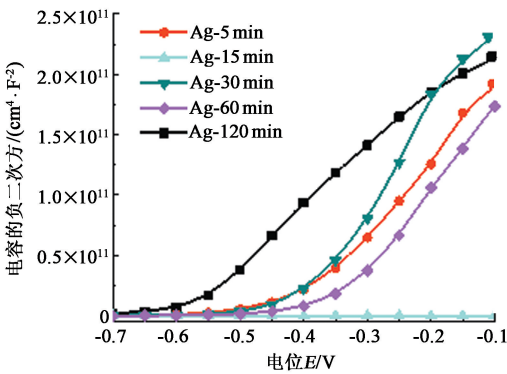


图5 不同光沉积时间的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列的 Mott-schottky 曲线

Fig. 5 Mott-schottky plots of Ag-TiO₂ nanotube arrays

Mott-schottky 曲线。电荷载流子密度与 Mott-schottky 曲线的线性部分斜率成反比,线性部分的切线与 x 轴交点值为平带电位 E_{fb}。通过 Mott-schottky 曲线计算电荷载流子密度 N_D, N_D 随光沉积 Ag 时间的增加呈现增大趋势,光沉积 Ag 时间过长 N_D 反而减小,在光沉积 Ag-15min 时 N_D 达到最大为 2.21 ×

3 结束语

Ag 改性 TiO₂ 纳米管阵列样品管内径约为 60 nm,管壁厚度约为 30 nm,Ag 颗粒粒径约为 15 nm。在氙灯光照下,由于 Ag 的掺入可以有效地促进电子和空穴的分离,当 Ag 光沉积时间为 15 min 时,获得了具有最佳光电化学性能的 Ag-TiO₂ 纳米管阵列,光转化率可达到 4.10%,Ag 改性提高了对太阳光的高效利用。

参考文献:

[1] YU Lianqing, ZHANG Yaping, ZHI Qianqian, et al. Enhanced photoelectrochemical and sensing performance of novel TiO₂ arrays to H₂O₂ [J]. Sensors and Actuator B: Chemical, 2015,211:111-115.

[2] YU Lianqing, LIU Rishan, ZHANG Yaping, et al. Photoelectrochemical property of Fe-N modified titania nanotube array films [J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2014,16(5/6):519-523.

- [3] GRATZEL M. Dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2003,4(2):145-153.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 5358(238): 37-8.
- [5] YU Lianqing, ZHI Qianqian, ZHANG Yaping, et al. Photocatalytic properties of TiO₂ porous network film [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Doi: 10.1166/jnn.2015.10507.
- [6] MURAKAMI A. Synthesis of porous titania thin films using carbonation reaction and its hydrophilic property [J]. *Thin Solid Films*, 2008,516(12):3888-3892.
- [7] KIM S, WANG S J H, CHOI W Y. Visible light active platinum-ion-doped TiO₂ photocatalyst [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005,109(51):24260-24267.
- [8] BAI Fuxin, LI Qiangjing. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005,109(7):2805-2809.
- [9] YU Lianqing, DONG Kaituo, ZHANG Yaping, et al. Tuned n/n or n/p heterojunctions for reduced graphene oxide and titania nanosheets and their electrochemical properties[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148(15):803-80.
- [10] YU Lianqing, DONG Kaituo, YANG Ce, et al. Facile synthesis and dehydrogenation properties of Fe₃B nanoalloys[J]. *Materials Letters*, 2014,132(1):4-7.
- [11] PARAMASIVAM I, MACAK J M, SCHMUKI P. Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008(10):71-75.
- [12] 刘日山,张亚萍,智倩倩,等. 阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管及光催化研究进展[J]. *化学通报*,2012(9):804-807.
- LIU Rishan, ZHANG Yaping, ZHI Qianqian, et al. Progress of TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation method and their photocatalysis [J]. *Chemistry*, 2012(9):804-807.
- [13] DONG Kaituo, YU Lianqing, ZHANG Yaping, et al. Green synthesis of sulfur/graphene nanocomposite and photocatalytic performance [J]. *Science of Advanced Materials*, 2014,6(8):1828-1835
- [14] ALLAM N K, SHANKAR K, GRIMES C A. Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO₂ nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008,18(20):2341-2348.
- [15] OLIVA F Y, AVALLE L B, SANTOS E, et al. Photoelectrochemical characterization of nano crystalline TiO₂ films on titanium substrates [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002,146(3):175-188.

(编辑 刘为清)