

Au/TiO₂ 薄膜的制备及等离子体光催化性能研究

王雷阳 管傲群 桑胜波 段倩倩 冀建龙 张 强*

(太原理工大学信息工程学院, 太原 030000)

摘 要 以 TiO₂ 薄膜为载体, 采用真空镀金和退火法制备了载金(Au)TiO₂(Au/TiO₂)薄膜光催化材料, 并对制得的 Au/TiO₂ 薄膜光催化材料进行了测试。研究结果表明: Au/TiO₂ 薄膜表面形貌呈岛状分布, 薄膜表面 Au 层厚度 20~80nm, 相比 TiO₂ 薄膜, Au/TiO₂ 薄膜在全光谱下具有更高的催化活性, 在 300W 氙灯光源, 亚甲基蓝(MB)水溶液初始浓度为 20mg/L, 降解时间为 4h 条件下, Au/TiO₂ 薄膜对 MB 的降解率最大达到 94%, 具有较好的降解性能。

关键词 二氧化钛, 金纳米颗粒, Au/TiO₂ 复合薄膜, 亚甲基蓝, 局域表面等离子体共振

Preparation and plasmonic photocatalytic property of Au/TiO₂ thin film

Wang Leiyang Jian Aoqun Sang Shengbo Duan Qianqian Ji Jianlong Zhang Qiang

(School of Information engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000)

Abstract Using titanium dioxide thin film as the carrier, Au/TiO₂ thin film was prepared via vacuum plating and annealing process, and the morphology and photocatalytic activity were characterized and studied. The results showed that gold nanoparticles with the height ranging from 20nm to 80nm were deposited on TiO₂ film, and its morphology was island-like distribution. Compared to TiO₂ film, Au/TiO₂ film had higher catalytic activity under full spectrum light. The result of photocatalytic test showed that the degradation rate of Au/TiO₂ film can reach 94% in 4 hour with 20mg/L MB initial concentration and 300W xenon light source, which indicated that Au/TiO₂ film had better degradation performance.

Key words titanium dioxide, gold nanoparticles, Au/TiO₂ composite film, methylene blue, localized surface plasmon resonance(LSPR)

将太阳能有效转化为化学能的光催化技术, 对解决当前严峻的能源短缺和环境污染问题起着越来越重要的作用^[1]。然而其应用却有诸多技术限制, 最重要的两个难点是光催化效率低和光谱响应范围窄。前者主要是因为在一个分布均匀的半导体材料, 光子被半导体催化剂吸收, 激发的电子与空穴在启动氧化还原反应前需要迁移至表面, 电荷迁移是随机扩散过程, 因此会有大量的复合; 后一个难点是因为很多拥有高催化活性的光催化材料, 如 TiO₂ 和 ZnO, 拥有大的禁带宽度而只能吸收波长小于 400nm 的光, 然而大多数窄带隙光催化剂, 如硫化镉(CdS)和氧化铁(Fe₂O₃)不会保持很长时间的高催化活性^[2-5]。因此, 新型 TiO₂ 光催化剂已经受到人们越来越多的关注^[6-8]。

局域表面等离子共振(LSPR)是指金属费米能级附近的自由电子在金属表面受入射光子电磁场的驱动而发生的集体振荡, 电场的能量转变成金属表面的自由电子的集体振动能, 导致金属纳米颗粒表面区域产生更多的电子和空穴^[9-11]。随着 LSPR 理论提出以及近年来的发展, 利用金属表面等离子共振效应, 可以使更多的光生电子空穴转移到半导体表面进行反应, 从而提高半导体光催化的活性。LSPR 对半导体光催化主要的优点可以概括为: 有效的光生电子空穴对的分离、快速的电荷转移和增强紫外-可见光的响应。金(Au)和 TiO₂ 纳米颗粒分别独立吸收可见光和紫外光, 协同促进光催化作用, 对用于污水降解与光电转换领域的高效光催化剂的设计研制具有重大的指导意义^[12]。近年来, 科

基金项目: 国家自然科学基金(61501316, 61471255, 61474079, 51505324, 51505324); 山西省青年科技研究基金(2014021023-3, 2014021023); 中国“863”项目(2015AA042601)

作者简介: 王雷阳(1991-), 男, 硕士, 主要研究方向为先进半导体材料。

联系人: 张强(1988-), 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料合成及应用研究。

研人员从负载的贵金属和载体的角度来提高光催化材料的可见光光催化活性。

Tsukamoto 等^[13]在室温下用可见光照射($\lambda > 450\text{nm}$)的金纳米粒子负载锐钛矿和金红石 TiO₂ 粒子的混合物,发现在金纳米颗粒与金红石和锐钛矿接触界面,金纳米颗粒吸收可见光后形成的等离子共振现象可以有效促进醇类光催化作用。

Malik 等^[14]采用水热法合成不同金负载量的金纳米颗粒负载 TiO₂/SiO₂ 的异构催化剂(Au-TiO₂/SiO₂)并研究其光催化活性。结果表明: Au-TiO₂/SiO₂ 可以显著提高光催化活性,归因于在光源下的表面等离子共振, Au 活跃电子很容易转移到相邻 TiO₂ 的导带,同时 TiO₂ 可以在表面吸收氧气产生超氧阴离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$)。然后 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 H₂O 结合进一步反应生成 $\cdot\text{OH}$, Au⁺(H⁺) 活性自由基直接氧化降解物还原为 Au, 所以反应中 Au-TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料保持稳定。

由于 Au/TiO₂ 复合材料对光催化的促进作用已有大量报道,但是其存在制备工艺复杂,不易于回收,使用后易引入新杂质等问题。本研究以凝胶-溶胶法制备有序介孔 TiO₂ 薄膜,并在多孔结构的 TiO₂ 薄膜基础上经过真空镀金和退火法制备了 Au 负载的 Au/TiO₂ 复合薄膜。并对 Au/TiO₂ 复合薄膜进行表征,以研究基于等离子体共振的 Au/TiO₂ 薄膜的光催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂ (P₂₅), 德国 Degussa 公司; 乙酰丙酮(C₅H₈O₂, 分析纯)、无水乙醇(C₂H₅OH, 分析纯)、聚乙二醇[HO(CH₂CH₂O)_nH, 纯度 $\geq 99.5\%$]、曲拉通(Triton X-100, C₃₄H₆₂O₁₂), 国药集团化学试剂有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型), 江苏澳华有限公司; 超声波清洗机(YFT-1048S 型), 苏州英菲腾超声科技有限公司; 马弗炉(XL-100 型), 上海意丰电炉有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-7100 型), 日本电子株式会社; X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 型), 德国布鲁克公司, 40kV, 60mA, Cu 靶($\lambda = 0.154\text{nm}$), 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5 \sim 90^\circ$; 原子力显微镜(AFM, Nanoscope III 型), 美国 Weeco 公司; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 1240 型), 日本岛津公司; 高真空镀膜仪(LOO31528 型), 上海将来实验仪器设备有限公司; 扫描能谱仪(EDS, JSM-

5600LV 型), 日本 JEOL 公司; 氙灯(Testo 476 型), 德国德图公司。

催化降解装置(自制), 1 个 300W 的氙灯(Testo 476 型, 德国德图公司, 模拟太阳光), 500mL 的石英光反应器, 氙灯与光反应器距离 20cm 垂直放置。

1.2 Au/TiO₂ 薄膜制备

称取 0.4mL 乙酰丙酮溶于 120mL 去离子水中, 加入 12g TiO₂ (P₂₅) 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)搅拌 12h, 在 ITO 导电玻璃上滴 0.2mL 去垢剂(Triton X-100), 加入 2g 聚乙二醇[已采用超声波清洗机(YFT-1048S 型, 苏州英菲腾超声科技有限公司)超声 2h], 搅拌 30min, 在 ITO 导电玻璃两侧贴粘合剂胶带控制膜厚, 取 0.1mL TiO₂ 胶体用玻璃棒涂匀, 在加热板上 80°C 干燥 30min, 采用马弗炉(XL-100 型, 上海意丰电炉有限公司) 400°C 煅烧 2h, 将煅烧后的 TiO₂ 薄膜采用高真空镀膜仪(LOO31528 型, 上海将来实验仪器设备有限公司)进行镀 Au, 电流 10A, 调节时间可得不同膜厚的 Au 层, 将镀有 Au 膜的 TiO₂ 薄膜采用马弗炉(XL-100 型, 上海意丰电炉有限公司) 400°C 煅烧 2h, 即制得 Au/TiO₂ 薄膜。

1.3 样品测试

将 Au/TiO₂ 薄膜加入到 60mL 的亚甲基蓝(MB)水溶液(20mg/L)中, 将光反应器侧壁用锡箔纸包住, 光催化反应使用氙灯作为光源进行光照, 经过一定的时间从光反应器中取样, 采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 1240 型, 日本岛津公司)测试分析 MB 的浓度并计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 薄膜的 SEM 分析

TiO₂ 薄膜的 SEM 图见图 1。从图可以看出, 合成的 TiO₂ 薄膜呈现有序的介孔结构, 介孔垂直于薄膜表面, 有序介孔的 TiO₂ 薄膜为随后的蒸金退火工艺提供了充足空间与较大比表面积。

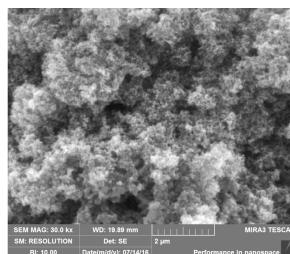


图 1 TiO₂ 薄膜的 SEM 图

2.2 TiO₂ 薄膜的 XRD 分析

TiO₂ 薄膜的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, TiO₂ 薄膜在 20~80°范围内的衍射数据对比 PDF 卡片可以发现 TiO₂ 是混晶型。由晶相结构计算公式计算, 锐钛矿与金红石的比例约为 8:2。

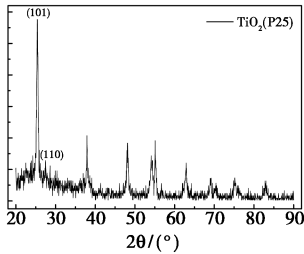


图 2 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱图

2.3 UV-Vis 分析

TiO₂ 薄膜、Au/TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出, 由于 TiO₂ 禁带宽度(也称带隙, E_g)为 3.2eV, 相当于波长为 387.5nm 的光子能量, 所以只有在紫外区间光谱的光子可以被纳米 TiO₂ 颗粒吸收, 价带的电子被激发跃迁转移到导带; TiO₂ 薄膜、Au/TiO₂ 薄膜在 400nm 以下光谱区表现出很强烈的吸收峰, 与 TiO₂ 薄膜相比, Au/TiO₂ 薄膜由于 Au 纳米颗粒与 TiO₂ 接触面的 LSPR 效应, 使 Au/TiO₂ 薄膜的光吸收不再局限于紫外波段, 而延伸至可见光区及红外区间, 并在可见光区域有增强的响应。

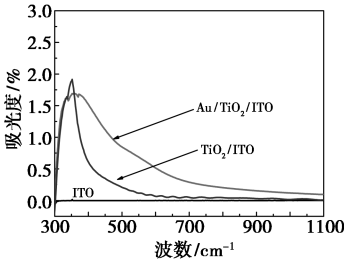


图 3 TiO₂ 薄膜、Au/TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 谱图

2.4 Au/TiO₂ 薄膜的 EDS 分析

Au/TiO₂ 薄膜的 EDS 谱图见图 4。从图可以

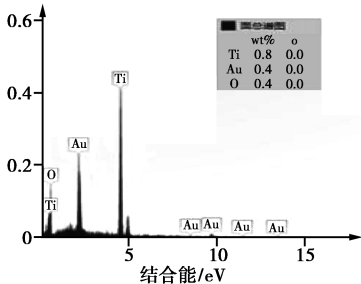


图 4 Au/TiO₂ 薄膜的 EDS 图

看出, Au/TiO₂ 薄膜的主要组成元素为 Ti、O、Au, 说明在 TiO₂ 薄膜载体上已经成功负载了 Au 纳米颗粒。

2.5 Au/TiO₂ 薄膜的 SEM 分析

Au/TiO₂ 薄膜的 SEM 图见图 5。从图可以看出, 蒸金退火法可以在 Au/TiO₂ 薄膜表面形成岛状分布结构, 且比较稀疏, 之间的空隙比较大, 为 TiO₂ 提供了很大的光吸收面积。

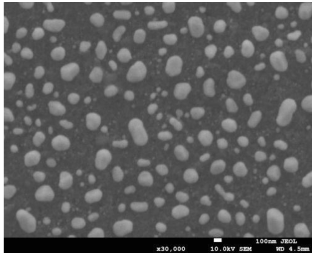


图 5 Au/TiO₂ 薄膜的 SEM 图

2.6 Au/TiO₂ 薄膜的 AFM 分析

Au/TiO₂ 薄膜的 AFM 图见图 6。从图可以看出, Au/TiO₂ 薄膜表面形貌呈岛状分布, 蒸金退火法制得的 Au/TiO₂ 薄膜的金层厚度 20~80nm。

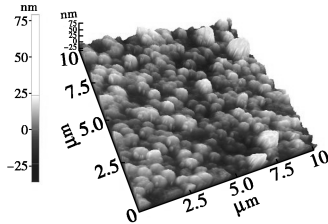


图 6 Au/TiO₂ 薄膜的 AFM 图

2.7 对 MB 的降解率分析

在 300W 氙灯光源, MB 水溶液初始浓度为 20mg/L 条件下, TiO₂ 薄膜、Au/TiO₂ 薄膜在全光谱下对 MB 的降解率曲线见图 7。从图可以看出, 随着降解时间的增加, TiO₂ 薄膜和 Au/TiO₂ 薄膜对 MB 的降解率呈逐渐增大趋势, 在降解时间为 4h 条件下, Au/TiO₂ 薄膜对 MB 的降解率最大达到 94%, 虽然 TiO₂ 薄膜对 MB 也有一定的降解效果, 但降解率明显小于 Au/TiO₂ 薄膜。研究结果表明: 金属与半导体协同作用对电子空穴对的产生有明显的促进作用, 这主要是因为 Au 纳米颗粒局部表面等离子激元共振可以显著增强电子空穴对的产生, 激发的电子空穴对分离扩散至薄膜表面, 当 TiO₂ 薄膜负载 Au 纳米颗粒空穴则将吸附在 TiO₂ 表面的 OH⁻ 和 H₂O 氧化成 ·OH, 生成的 ·OH 具有较强的氧化性, 电子则聚集于 Au 颗粒周围(电子陷阱作用), 裸露在外的 TiO₂ 分子越多, 则产生的 ·OH

越多,从而提高了降解率。

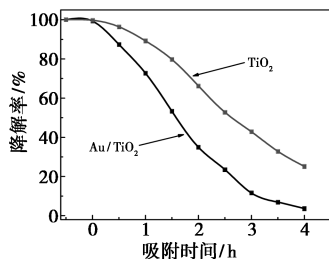


图 7 TiO₂ 薄膜、Au/TiO₂ 薄膜对 MB 的降解率曲线图

3 结论

以 TiO₂ 薄膜为载体,制得具有良好催化活性与稳定性的等离子共振光催化薄膜材料载金纳米介孔 Au/TiO₂ 薄膜。Au/TiO₂ 薄膜在可见光与紫外光下均对 MB 有明显的脱色效果,相比 TiO₂ 薄膜,Au/TiO₂ 薄膜在可见光下具有更高的催化活性,在 MB 溶液初始浓度为 20mg/L,反应 4h 条件下,Au/TiO₂ 薄膜对 MB 的降解率最大达到 94%,且不会对被降解溶液带来新的杂质。研制的等离子共振光催化薄膜材料为有机物降解拓展了一种新的方法。

参考文献

- [1] Qu X, Alvarez P J, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2013, 47 (12): 3931-3946.
- [2] Zhang X, Chen Y L, Liu R S, et al. Plasmonic photocatalysis [J]. Reports on Progress in Physics Physical Society, 2013, 76 (4): 46401-46408.
- [3] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: a historical overview and future prospects[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(12): 8269-8285.
- [4] Andronic L, Isac L, Mirallescuevas S, et al. Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar

treatment of polluted water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 469-478.

- [5] Leong S, Li D, Hapgood K, et al. Ni(OH)₂ decorated rutile TiO₂ for efficient removal of tetracycline from wastewater [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 198: 224-233.
- [6] Yoo S M, Rawal S B. Size-dependence of plasmonic Au nanoparticles in photocatalytic behavior of Au/TiO₂ and Au@SiO₂/TiO₂[J]. Applied Catalysis A General, 2015, 499: 47-54.
- [7] Deng X Q, Zhu B, Li X S, et al. Visible-light photocatalytic oxidation of CO over plasmonic Au/TiO₂: unusual features of oxygen plasma activation [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 188(9): 48-55.
- [8] Chen J J, Wu J C S, Wu P C, et al. Plasmonic photocatalyst for H₂ evolution in photocatalytic water splitting[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(1): 210-216.
- [9] 张骞,周莹.表面等离子体光催化材料[J].化学进展, 2013, 25 (12): 2020-2027.
- [10] Kowalska E, Wei Z, Karabiyik B, et al. Silver-modified titania with enhanced photocatalytic and antimicrobial properties under UV and visible light irradiation [J]. Catalysis Today, 2015, 252(5): 136-142.
- [11] Ayati A, Ahmadvour A, Bamoharram F F, et al. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant[J]. Chemosphere, 2014, 107: 163-174.
- [12] Son J H, Bae B S, Bae D S. Synthesis and characterization Au doped TiO₂ film for photocatalytic function[J]. Journal of the Korean Crystal Growth and Gystal Technology, 2015, 25(6): 280-284.
- [13] Tsukamoto D, Shiraishi Y, Sugano Y, et al. Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(14): 6309-6315.
- [14] Malik R, Chaudhary V, Tomer V K, et al. Visible light-driven mesoporous Au-TiO₂/SiO₂ photocatalysts for advanced oxidation process[J]. Ceramics International, 2016, 42(9): 10892-10901.

收稿日期: 2017-01-10

修稿日期: 2018-01-15

(上接第 89 页)

- [6] Lu C, Qi W, Li L, et al. Electrochemical performance and thermal property of electrospun PPESK/PVDF/PPESK composite separator for lithium-ion battery[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2013, 43(7): 711-720.
- [7] Costa C M, Silva M M, Lancerosméndez S. Battery separators based on vinylidene fluoride (VDF) polymers and copolymers for lithium ion battery applications[J]. Rsc Advances, 2013, 3 (29): 11404-11417.

- [8] 龚勇,陈建,蒋文平,等.静电纺丝法制备 PVDF 锂离子电池隔膜工艺条件的研究[J].化工新型材料, 2016, 44(2): 114-116.
- [9] 李晓云.锂离子电池用 PVDF/PMMA 电纺膜的制备及电化学性能研究[D].湘潭:湘潭大学, 2011.
- [10] Ramaswamy S, Clarke L I, Gorga R E. Morphological, mechanical, and electrical properties as a function of thermal bonding in electrospun nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52 (14): 3183-3189.

收稿日期: 2017-11-23