

不同形貌 Ag 修饰 TiO₂ 的制备 及其光催化性能研究进展

焦 钰¹ 朱晓东^{2*} 文桂岚² 易 倩²

(1.西昌学院理学院,西昌 615013;2.成都大学机械工程学院,成都 610106)

摘 要 TiO₂ 凭借其优越的光催化性能,在环境治理方面得到了广泛应用。为了增加纯 TiO₂ 的可见光利用率以及提高其量子效率,Ag 修饰 TiO₂ 得到了广泛的研究。根据光催化剂形貌分类,综述了近年来 Ag 修饰 TiO₂ 微粒、薄膜、纳米管、纳米线的制备工艺以及光催化性能研究,并展望了 Ag 改性后的 TiO₂ 应用前景。

关键词 TiO₂, Ag 修饰,光催化性能,形貌

Research progress on preparation and photocatalysis of Ag modified TiO₂ with different morphology

Jiao Yu¹ Zhu Xiaodong² Wen Guilan² Yi Qian²

(1.College of Science,Xichang University,Xichang 615013;
2.College of Mechanical Engineering,Chengdu University,Chengdu 610106)

Abstract TiO₂ is widely used in the field of pollutant treatment because of its high photocatalytic efficiency. In order to increase the visible light utilization rate and quantum efficiency, Ag modified TiO₂ has been widely used. According to the morphology, the preparation and application in photo catalytic oxidation of Ag modified TiO₂ powders, thin films, nanotubes and nanowires were reviewed. Ag modified TiO₂ research trends in the future were prospected.

Key words TiO₂, Ag modification, photocatalytic activity, morphology

近年来,为解决环境污染以及能源问题,半导体光催化材料受到广泛的关注^[1-2]。在众多的光催化材料中,TiO₂ 由于其良好的光催化活性、化学性质稳定、价廉易得、无毒无害等优点被广泛应用于污染物的治理^[3-4]。TiO₂ 是宽禁带的半导体,只能吸收波长较短的紫外光,对太阳光的利用率只有 5% 左右,并且被光激发后产生的电子空穴容易复合,量子利用率低^[5],这些缺陷都极大限制了 TiO₂ 的实际应用。因此对 TiO₂ 进行的改性主要针对拓宽光谱响应范围、提高量子利用率进行^[6]。常见的改性方法主要包括离子掺杂^[7-8]、与其他半导体形成异质结构^[9]以及利用贵金属沉积^[10-12]等。

其中贵金属沉积修饰 TiO₂ 是提高其光催化性能的有效方法。在贵金属中,Ag 是一种较为理想的掺杂金属。当 TiO₂ 的表面和 Ag 接触时,载流子会重新分布,形成肖特基势垒,即形成电子俘获陷

阱,有效地抑制电子和空穴再次复合,提高了量子效率。Ag 加入后使得 TiO₂ 禁带带隙变窄,使吸收光谱红移,增加可见光的利用率^[13],因此能有效地提高光催化效率。同时,TiO₂ 的形貌对光催化效率也有着至关重要的影响,因为不同形貌的 TiO₂ 比表面积及吸附性能有差别,会影响其电子转移和光催化过程,使得 TiO₂ 光催化性能出现差异^[14-15]。笔者根据形貌的区别,对近年来 Ag 修饰 TiO₂ 微粒、薄膜、纳米管以及纳米线等的制备工艺以及光催化性能进行了综述。

1 Ag 修饰 TiO₂ 微粒制备与光催化性能研究

对 TiO₂ 颗粒进行纳米化并有目的地定向掺杂,能够较好地提高 TiO₂ 的光能利用率^[13]。但 TiO₂ 纳米颗粒易发生团聚现象,导致反应的接触面

基金项目:四川省教育厅科研项目(16ZB0436);成都大学大学生创新训练计划孵化培育项目(CDU-CX-2016089)

作者简介:焦钰(1986-),女,硕士,讲师,主要研究方向为化学与环境保护。

联系人:朱晓东,博士,副教授。

积减小,不利于光催化反应的进行。通过制备介孔 TiO_2 纳米颗粒及 TiO_2 空心微球,可以增大其比表面积并能在一定程度上缓解粉体团聚问题,从而提高 TiO_2 的光催化效率。王慧蕾等^[16]利用光还原的方法制备一系列不同 Ag 含量的改性介孔 TiO_2 颗粒,表征结构显示,Ag 纳米粒子被牢牢固定在 TiO_2 表面,并在 Ag 和 TiO_2 界面形成肖特基势垒用以提高电子-空穴的分离,从紫外-可见漫反射光谱中看出,Ag/ TiO_2 样品与未改性的 TiO_2 样品相比发生了明显的红移,可见光利用率提高,以亚甲基蓝为光降解模型,Ag 改性 TiO_2 表现出较高的活性。姬平利等^[17]使用经硅烷偶联剂 KH171 表面处理的阴离子型纳米 PSt 乳胶粒为模板,通过 TBT 水解反应制备了 PSt/ TiO_2 复合粒子,并经过一系列热处理制得不同含量的 Ag 修饰 TiO_2 空心粒子,光催化实验结果显示,在紫外光照射下,Ag 含量为 0.1% (原子百分比,下同) 的 Ag- TiO_2 复合空心粒子催化性能最好,比纯 TiO_2 对罗丹明 B 的降解率提高 11%,说明适当的 Ag 修饰能够促进 TiO_2 产生的光生电子和空穴分离,提高 TiO_2 的光催化活性,光学吸收分析表明,Ag 修饰能够显著改善 TiO_2 对可见光的吸收,提高 Ag- TiO_2 复合空心粒子在可见光区的催化活性。除了对表面形貌进行研究以外,暴露高活性特殊晶面 TiO_2 粉体的研究也快速发展,通过暴露高活性晶面,提高光催化剂性能。Zhang 等^[18]通过水热处理制备了不同含量的 Ag 纳米粒子修饰暴露 {001}、{101} 晶体的 TiO_2 纳米粒子复合材料,以了解不同含量的 Ag 对 TiO_2 纳米颗粒光催化活性的影响。结果表明,加入量为 2% 的 Ag- TiO_2 复合材料对于罗丹明 B 的降解具有最佳的光催化活性,是纯 TiO_2 的 5 倍。

2 Ag 修饰 TiO_2 薄膜制备与光催化性能研究

将 TiO_2 制成薄膜,具有无污染、厚度易于控制且亲水性强等优点,其较大的比表面积能够极大地改善它的光催化性能。并且 TiO_2 薄膜的用途十分广泛,能够克服纳米粉体易团聚、难回收、易造成二次污染等缺陷。在众多的制备方法中,溶胶-凝胶法是最常用的手段,具有纯度高、均匀性好、制备工艺相对简单、反应条件易控制等优点。Bensouici 等^[19]通过溶胶-凝胶法制备了纯 TiO_2 以及 Ag 修饰 TiO_2 纳米结构薄膜,热分析表明 Ag 修饰降低了锐钛矿到金红石相变的温度;XRD 分析证实加入的 Ag 离子并没有完全纳入到 TiO_2 主体晶格内,同时折射率和光学带隙均受 Ag 浓度的影响;对催化剂

在紫外光照射下进行罗丹明 B 的光催化实验,结果显示 Ag 的加入对光降解效率的改善具有重要作用。同时,当 TiO_2 负载于不同的基体上,对其光催化性能也有一定的影响。研究人员集中探究了在不同基体上 TiO_2 薄膜的生长,常用负载基体有 ITO 玻璃、铜合金、陶瓷等。Demirci 等^[20]通过溶胶-凝胶与旋涂技术在 Si 晶片上成功地合成了纯 TiO_2 和 Ag 修饰的 TiO_2 薄膜,并通过在紫外光照射下亚甲基蓝(MB)的降解速率探究了不同浓度 Ag 修饰 TiO_2 薄膜的光催化活性,研究结果表明,在 500℃ 下煅烧的 Ag 修饰的 TiO_2 薄膜具有锐钛矿相并且表面有一些裂纹,与纯 TiO_2 薄膜相比,Ag 修饰 TiO_2 薄膜在 UV 光照射下的光催化活性明显增强;Ag 加入的浓度对光催化也有显著影响,结果显示 0.7% Ag 修饰 TiO_2 薄膜表现出比未掺杂和其他浓度 Ag 修饰的 TiO_2 薄膜更好的光催化活性。在 TiO_2 薄膜制备中,薄膜与基体之间结合力是否牢固很大程度上会影响复合材料的性能,通过离子注入制备 TiO_2 薄膜可以解决 TiO_2 薄膜-负载基体复合材料结合力不高的问题,使复合材料的性能得到充分发挥。Hou 等^[21]通过旋涂法沉积 TiO_2 薄膜,并使用金属蒸汽真空电弧注入机将 Ag 离子注入到 TiO_2 薄膜中,通过在荧光照下甲基橙的降解来研究植入薄膜的光催化效率,XPS 测试结果表明,一部分 Ag 掺杂到了 TiO_2 的晶格中。并用泛函理论计算来验证,Ag 掺杂后的杂质能级的引入是增强可见光吸收的原因,即光催化活性提高的原因。

3 Ag 掺杂 TiO_2 纳米管制备与光催化性能研究

TiO_2 纳米管具有非常大的比表面积并且有较强的吸附能力,能够抑制光生电子-空穴对的复合,有助于提高其光催化性能。在众多的制备方法中,静电纺丝法制备连续 TiO_2 纳米纤维的效率,同时具有成本低、产率高、适用性广泛等特点,在近年来受到了特别的关注。Wang 等^[22]通过基于水/油相分离的静电纺丝方法成功地制备了 Ag/ TiO_2 复合纳米管,测试了它的光催化能力,结果表明,与纯 TiO_2 纳米纤维相比,Ag/ TiO_2 纳米管在罗丹明 B 溶液的降解中显示出较高的光催化活性,他们认为 Ag/ TiO_2 纳米管光催化活性的增强源于 Ag 诱导的光生电子-空穴对分离能力的提高并且具有较高的染料吸收能力,加上 Ag/ TiO_2 纳米管的高比表面积,使其具有大量的活性位点,导致光催化活性增强。目前制备 TiO_2 纳米管使用最为广泛的方法仍然是阳极氧化法,即将纯钛片在含有氟离子的水溶

液中经阳极腐蚀而获得 TiO₂ 纳米管,具有操作简单、成本低廉、可控性好等优点。Jia 等^[23]通过阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管阵列,并通过光沉积将 Ag 纳米颗粒负载在上面,研究了在 UV 光照射下并且具有空穴清除剂(柠檬酸)的情况下,使用 Ag 纳米颗粒负载的 TiO₂ 纳米管阵列对高氯酸盐进行光电催化还原,并通过 XRD、SEM 和 XPS 对其进行了表征,考察了 Ag 加入量、初始 pH、施加电压等因素对光电催化高氯酸盐还原的影响。结果表明,当 Ag 与 TiO₂ 的质量比为 0.84% 时,Ag-TiO₂ 纳米管阵列具有最佳的光电催化活性。Li 等^[24]利用钛箔在含氯电解质溶液中,通过阳极氧化制备了 TiO₂ 纳米管粉末,然后通过初始润湿浸渍法将 Ag 掺入,将制备的 Ag 修饰 TiO₂ 纳米管用作降解甲苯的光催化剂,表征结果显示,在紫外光照射下反应 4h 后甲苯的降解效率可以达到 98%,光催化效率远高于纯 TiO₂ 纳米管。在 TiO₂ 纳米管领域,Ag 修饰已经掺杂的 TiO₂ 纳米管是最新的研究热点。Fan 等^[25]将纯钛在含有铈离子的 NH₄F 电解质溶液中进行电化学阳极氧化,制备了 Ce 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列,然后通过微波辅助化学还原法将 Ag 纳米颗粒组装在 Ce 掺杂 TiO₂ 纳米管中,制备了可见光驱动的锐钛矿 Ag-Ce-TiO₂ 纳米管。紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱表明,Ag 沉积和 Ce 掺杂的 TiO₂ 显示出较高的可见光吸收活性和较低电子-空穴对复合率,他们认为,Ag 纳米粒子的表面等离子体共振(SPR)效应可通过将光吸收扩大到更长的波长来提高太阳能转换效率。光催化测试表明,Ag-Ce-TiO₂ 纳米管的光催化活性相对纯 TiO₂ 纳米管与 Ce-TiO₂ 纳米管都有不同程度的提高。

4 Ag 修饰 TiO₂ 纳米线制备与光催化性能研究

TiO₂ 纳米线相较于其他多维纳米结构具有更大的比表面积,即具有更大的反应接触面积,并且 TiO₂ 纳米线阵列具有线径均一、排列有序等特点,在 UV 照射下有更高的光催化活性。因此,TiO₂ 纳米线在光催化、光伏电池、传感器等方面也有着广泛的应用前景。TiO₂ 纳米线常用的制备方法有溶胶-凝胶法、模板法、静电纺丝法等。

Yao 等^[26]通过简单和低成本的阳光诱导还原法成功合成了 Ag 修饰多孔 TiO₂ 纳米线,SEM、TEM 测试表明,Ag 纳米颗粒良好地分散在多孔 TiO₂ 纳米线内。由于加入的 Ag 纳米颗粒可以充当电子层,能够激发电子与空穴的分离,提高量子效率,因此制备的样品表现出良好的光催化性能,其光

降解效率远高于 P25 和纯 TiO₂ 纳米线。Xia 等^[27]通过在不同光功率下简单的光还原方法制备了 Ag 纳米粒子修饰 TiO₂ 纳米线,SEM 分析表明,Ag 纳米粒子成功地沉积到 TiO₂ 纳米线上;SPV 测试表明,Ag 修饰的 TiO₂ 纳米线在 500W 汞灯的照射下表现出更好的光伏活性,在 500W 汞灯下照射 2min 能够出现最高的 SPV 响应。研究者将 Ag/TiO₂ 纳米线 SPV 响应的增强归因于 Ag 纳米粒子衍生的表面等离子体共振吸收和电荷分离的改进。Hebeish 等^[28]通过光还原法分别制备了 Ag 修饰的 TiO₂ 纳米颗粒和 TiO₂ 纳米线。结果表明,与纯 TiO₂ 纳米线相比,Ag-TiO₂ 纳米线显示出了更高的光催化活性,他们认为 Ag 纳米颗粒可以通过增强 TiO₂ 表面的电荷分离来增强其光催化作用。Ag-TiO₂ 纳米线在光降解中比 Ag-TiO₂ 纳米颗粒显示出了更高的活性,归因于 TiO₂ 纳米线具有相对大的比表面积。

5 结语

随着对环保领域的关注越来越多,TiO₂ 的应用范围越来越广泛,它在光催化方面的实际应用价值也更加重要。通过综述近年来 Ag 修饰 TiO₂ 的研究进展,相对纯 TiO₂,Ag 的加入使 TiO₂ 光催化效率得到极大提高。同时应关注,不同制备方法及制备工艺得到的 Ag 修饰 TiO₂ 的光催化性能有明显的差异。Ag 的添加量对 TiO₂ 的光催化性能也有较大影响,当 Ag 浓度增加时,TiO₂ 光催化性能的增强可以归因于其带隙变窄,增加了可见光的吸收率;但当 Ag 浓度过大时,TiO₂ 的光催化活性反而会下降,这是由于过多的 Ag 覆盖在了 TiO₂ 的表面,限制了对光的吸收。因此适量的 Ag 加入更有利于 TiO₂ 光催化活性的提高。除此之外,不同形貌的经 Ag 修饰的 TiO₂,如微粒、薄膜、纳米管及纳米线,光催化效率也有着明显差异^[29-30]。在 Ag 修饰 TiO₂ 的研究中,具有特殊形貌的 Ag 修饰 TiO₂^[31]、Ag 修饰已经掺杂的光催化剂^[25,32]等方法都快速发展,为进一步提高 TiO₂ 光催化性能开拓了新的思路。

参考文献

- [1] Sanchez D M, Morales M G, Rodriguez V M J, et al. Synthesis of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by the novel oil-in-water (O/W) microemulsion method and their use for the photocatalytic degradation of phenol[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 3037-3047.
- [2] Yuan B, Wang Y, Bian H D, et al. Nitrogen doped TiO₂ nano-

- tube arrays with high photoelectrochemical activity for photocatalytic applications[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 523-529.
- [3] Lin H J, Yang T S, Hsi C S, et al. Optical and photocatalytic properties of Fe^{3+} -doped TiO_2 thin films prepared by a sol-gel spin coating [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (7): 10633-10640.
- [4] 张鹏会, 李艳春, 胡浩斌, 等. B、N 和 Ce 共掺杂 TiO_2 光催化降解染料废水研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(3): 229-231.
- [5] Li H, Hao Y B, Lu H Q, et al. A Systematic study on visible-light N-doped TiO_2 photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 112-118.
- [6] Maria C, Nicolae D, Dorel C, et al. The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO_2 structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 3088-3039.
- [7] Grilli R, Camillo D D, Lozzi L, et al. Surface characterization and photocatalytic performance of N-doped TiO_2 thin films deposited onto 200nm pore size alumina membranes by sol-gel methods [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 159: 25-37.
- [8] 黄凤萍, 樊英鸽, 王帅, 等. 煅烧温度对溶胶-微波法制备 Pr 掺杂纳米 TiO_2 及其光学性能的影响 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(9): 145-147.
- [9] Momeni M, Saghaian H, Golestani-Fard F, et al. Effect of SiO_2 addition on photocatalytic activity, water contact angle and mechanical stability of visible light activated TiO_2 thin films applied on stainless steel by a sol gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 80-87.
- [10] Hou X G, Ma H, Liu F, et al. Synthesis of Ag ion-implanted TiO_2 thin films for antibacterial application and photocatalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 59-66.
- [11] Deng X Q, Liu J L, Li X S, et al. Kinetic study on visible-light photocatalytic removal of formaldehyde from air over plasmonic Au/ TiO_2 [J]. *Catalysis Today*, 2017, 281: 630-635.
- [12] Yang Z L, Lu J, Ye W C, et al. Preparation of Pt/ TiO_2 hollow nanofibers with highly visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 472-480.
- [13] Pazoki M, Parsa M, Farhadpour R, et al. Removal of the hormones dexamethasone (DXM) by Ag doped on TiO_2 photocatalysis [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 4426-4434.
- [14] Marien C B D, Cottineau T, Robert D, et al. TiO_2 Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 1-6.
- [15] Fan Z H, Meng F M, Zhang M, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical TiO_2 nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 298-305.
- [16] 王慧蕾, 刘孝恒. 银粒子修饰下的介孔二氧化钛的制备及其光催化性能的研究 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(5): 555-560.
- [17] 姬平利, 王金刚, 朱晓丽, 等. Ag 掺杂型空心 TiO_2 纳米微球的制备与表征及其光催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(9): 2155-2161.
- [18] Zhang Y, Wang T, Zhou M, et al. Hydrothermal preparation of Ag- TiO_2 nanostructures with exposed {001}/{101} facets for enhancing visible light photocatalytic activity [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 3118-3126.
- [19] Bensouici F, Souier T, Dakhel A A, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO_2 thin film [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2015, 85(9): 255-265.
- [20] Demirci S, Dikici T, Yurddaskal M, et al. Synthesis and characterization of Ag doped TiO_2 heterojunction films and their photocatalytic performances [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 591-601.
- [21] Hou X G, Ma H Y, Liu F, et al. Synthesis of Ag ion-implanted TiO_2 thin films for antibacterial application and photocatalytic performance [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 59-66.
- [22] Wang T, Wei J X, Shi H M, et al. Preparation of electrospun Ag/ TiO_2 nanotubes with enhanced photocatalytic activity based on water/oil phase separation [J]. *Physica E*, 2017, 86: 103-110.
- [23] Jia Y H, Ye L, Kang X, et al. Photoelectrocatalytic reduction of perchlorate in aqueous solutions over Ag doped TiO_2 nanotube arrays [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 328: 225-232.
- [24] Li X Y, Zou X J, Qu Z P, et al. Photocatalytic degradation of gaseous toluene over Ag-doping TiO_2 nanotube powder prepared by anodization coupled with impregnation method [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(5): 674-679.
- [25] Fan X, Wan J, Liu E Z, et al. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO_2 nanotube arrays [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 5107-5116.
- [26] Yao Y C, Dai X R, Hu X Y, et al. Synthesis of Ag-decorated porous TiO_2 nanowires through a sunlight induced reduction method and its enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 469-476.
- [27] Xia M X, Zhang Q L, Pan P, et al. Enhanced surface photovoltaic properties of TiO_2 nanowires doped by Ag nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 544-546.
- [28] Hebeish A A, Abdelhady M M, Youssef A M. TiO_2 nanowire and TiO_2 nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91(2): 549-559.
- [29] He H Y, Miao Y P, Du Y Y, et al. Ag_2O nanoparticle-decorated TiO_2 nanobelts for improved photocatalytic performance [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1): 97-102.
- [30] Sajid A A, Mohammad M K, Mohd O A, et al. Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m- TiO_2 nanocomposite [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 141: 162-170.
- [31] Wang X F, Yu R, Wang K, et al. Facile template-induced synthesis of Ag-modified TiO_2 hollow octahedra with high photocatalytic activity [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2211-2218.
- [32] 达胡白乙拉, 王晓辉, 李晓天. Ag 修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 复合磁性纳米纤维的制备及光催化性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(2): 357-361.