

Ag/TiO₂ 纳米管阵列等离子体光催化剂的制备及性能研究

朱 将¹ 杜晶晶^{1*} 赵军伟² 王可胜¹ 程晓民¹

(1. 宁波工程学院机械工程学院, 宁波 315016; 2. 宁波工程学院材料学院, 宁波 315016)

摘 要 以阳极氧化法制备的二氧化钛(TiO₂)纳米管阵列为基底,利用化学还原法制备了不同银(Ag)含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜,并对其表征。结果表明,化学还原法有利于 Ag 纳米颗粒在 TiO₂ 纳米管上的均匀分布,Ag 能产生表面等离子体共振吸收,有效增强 TiO₂ 纳米管阵列对可见光的吸收能力,Ag 的修饰大幅度提高了 TiO₂ 纳米管阵列对气相苯的光催化降解活性,在光催化反应 80min 条件下,Ag 含量为 2%(wt,质量分数)制得的 Ag/TiO₂ 复合薄膜光催化活性最佳,对气相苯的降解率达到 97%。

关键词 Ag/TiO₂ 纳米管阵列,化学沉积,表面等离子体共振,光催化

Study on preparation and property of Ag/TiO₂ nanotube arrays as plasmonic photocatalyst

Zhu Jiang¹ Du Jingjing¹ Zhao Junwei² Wang Kesheng¹ Cheng Xiaomin¹

(1. School of Mechanical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016;
2. School of Materials, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016)

Abstract The titanium (TiO₂) nanotube arrays (TNTs) prepared by electrochemical anodic oxidation as substrates, a series of novel Ag/TiO₂ composite films were prepared by chemical reduction, then the samples were characterized. The results showed that Ag nanoparticles were uniformly distributed upon the surface of TNTs by chemical reduction, the presence of Ag could result in surface plasmon absorption, effectively increasing the visible light absorption ability of TNTs. The photocatalysis results confirmed the benzene-degrading effectiveness of TNTs modified with Ag nanoparticles, especially, TNTs loaded 2wt% Ag showed the best activity with high benzene degradation rate (97%) in 80min photocatalytic reaction.

Key words Ag/TiO₂ nanotube array, chemical reduction, surface plasmon resonance, photocatalysis

挥发性有机化合物(VOCs)在大气中可形成光化学烟雾,是 PM2.5 和雾霾的重要来源物,严重威胁人类健康和生态环境^[1]。世界各国都制订了严格的法规限制此类污染物的排放,因此如何去除 VOCs 气体成为当前环境治理研究的焦点。在诸多治理技术中,反应温和且降解彻底的光催化技术成为首选^[2],其中尤以高活性、高稳定性且无毒无污染的纳米二氧化钛(TiO₂) 在光催化领域得到长足的发展^[3-4]。但粉末型 TiO₂ 固有的高禁带宽度及难以分离回收等缺点制约了其应用^[5]。因此,研究同时具有可见光响应及易回收的 TiO₂ 纳米光催化

材料有重要的意义。

采用贵金属纳米颗粒表面等离基元共振效应,发展了新型等离子体光催化材料,实现了半导体材料在可见或近红外光区吸收峰的可调^[6]。科研人员采用不同的半导体载体和贵金属纳米颗粒构建出不同的表面等离子体光催化材料体系^[7-8]。对纳米 TiO₂ 的改性研究主要集中在银(Ag)^[9]、金(Au)^[10]和铂(Pt)^[11]等贵金属粒子,其中 Ag 纳米颗粒因其低毒、低成本及制备工艺简单等优点而被广泛研究^[12],但其对基底氧化物存在一定影响,使得沉积条件变得较为复杂^[13]。

基金项目:国家自然科学基金(51275251);宁波市自然科学基金(2015A610103);“王伟明助创基金”资助(2017019)

作者简介:朱将(1996-),男,硕士,主要从事纳米光催化材料研究。

联系人:杜晶晶(1983-),女,博士,副教授,主要从事光电功能材料研究。

本研究以排列规整、具有大比表面积且易回收利用的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜为基底,采用温和的化学还原法将 Ag 纳米颗粒均匀修饰到 TiO₂ 纳米管阵列的内外壁上,制得 Ag/TiO₂ 复合薄膜,采用多种表征方法对不同含量 Ag 修饰的 Ag/TiO₂ 复合薄膜进行表征,并以 VOCs 气体中具有代表性的气相苯作为目标降解物,考察其光催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛片(纯度 99.5%),金盛伟业稀有金属有限公司;硫酸钠、氟化钠、丙三醇、硝酸银、氨水、葡萄糖(分析纯)、去离子水,国药集团化学试剂有限公司。

直流稳压电源(PINGGUOWYJ 型),昆山市实验仪器有限公司;节能箱式炉(CXL-05-15-20 型),合肥爱创机电科技有限公司;数显恒温磁力搅拌器(85-2 型),金坛市大地自动化仪器厂;X 射线衍射仪(XRD,X-Pert Pro 型),美国 Panalytical 公司;场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-6700F 型),日本理学公司;紫外-可见光谱仪(UV-Vis,U-3010 型),成都贝斯达仪器有限公司;气相色谱仪(GC-9560 型),华爱色谱分析技术有限公司。

1.2 样品的制备

采用阳极氧化法,称取 0.2mol/L 硫酸钠和 0.5%(wt,质量分数,下同)氟化钠的丙三醇溶液中,20V 电压反应 6h,制得 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,并采用节能箱式炉(CXL-05-15-20 型,合肥爱创机电科技有限公司)450℃,2h 热处理后,即制得基底 TiO₂ 纳米管阵列薄膜(6cm×10cm×0.10mm)备用。将基底 TiO₂ 纳米管阵列薄膜放置于已配置好的银氨溶液中,逐滴加入葡萄糖溶液并采用数显恒温磁力搅拌器(85-2 型,金坛市大地自动化仪器厂)搅拌均匀,还原出的 Ag 纳米颗粒均匀沉积在 TiO₂ 纳米管阵列的内外壁上,通过调节前驱体银氨溶液中 Ag 的含量(分别为 1%、2%、3%,wt,质量分数,下同)对其沉积量进行控制,即制得 Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜。

1.3 样品的测试

采用 X-射线衍射仪(XRD,X-Pert Pro 型,美国 Panalytical 公司)对样品进行物相分析。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM JSM-6700F 型,日本理学公司)观察样品的形貌。采用紫外-可见光谱仪(UV-Vis,U-3010 型,成都贝斯达仪器有限公司)对样品的光吸收性能进行测试。

光催化降解气相苯的性能测试。在自制的密闭容器中进行,采用气相色谱仪(GC-9560 型,华爱色谱分析技术有限公司)检测苯和 CO₂ 的浓度,密闭容器为 5L 不锈钢腔体,安装 125W 的高压汞灯于内壁上作为光源,并通过其上附着的热电偶对容器内温度进行控制(120℃),腔体内铺放 180cm² 的薄膜样品,先进行一定时间的光照,待容器中 CO₂ 的浓度稳定后,将一定量的苯注入容器并气化,所有测试固定苯蒸汽的初始浓度为 480mg/m³,每间隔 5min 取 1 次样,测定苯和生成 CO₂ 的浓度随时间的变化,以此考察样品的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,除了基底 Ti 和锐钛矿相的 TiO₂ 衍射峰外,2θ 在 38.2°、44.4°、64.4°处的衍射峰对应的是立方晶系 Ag 的(111)、(200)、(220)晶面,说明采用化学还原法沉积出的纳米颗粒为面心立方晶系的单质 Ag,且衍射峰强度随薄膜中 Ag 沉积量的增加而有所增强,但均存在一定的宽化现象,说明沉积的 Ag 颗粒比较细小。

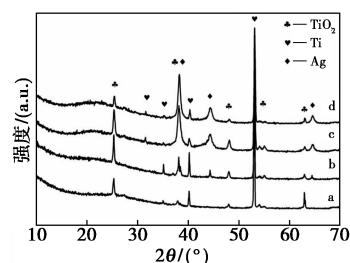


图1 Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 XRD 谱图

[(a) 纯 TiO₂; (b) 1% Ag; (c) 2% Ag; (d) 3% Ag]

2.2 FESEM 分析

Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 FESEM 图见图 2。从图可以看出,沉积的 Ag 纳米颗粒均匀填充在基底 TiO₂ 纳米管阵列的内外壁上,并未破坏基底的规整结构,且随着沉积量的增加,Ag 纳米颗粒的直径有所增大,在 Ag 含量为 1% [见图 2 (b)] 条件下,Ag 纳米颗粒直径为 8~10nm;在 Ag 含量为 2% [见图 2 (c)] 条件下,Ag 颗粒直径增大为 >10~15nm;在 Ag 含量为 3% [见图 2 (d)] 条件下,Ag 颗粒直径增至 >15~20nm,并且在纳米管管口出现明显的堵塞现象,使得纳米管管径变小,这将直接影响纳米管阵列薄膜对光的散射吸收及光催化性能。

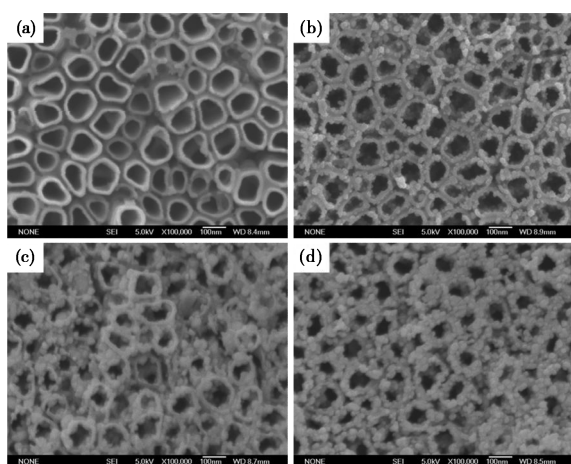


图 2 Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 FESEM 图
[(a) 纯 TiO₂; (b) 1% Ag; (c) 2% Ag; (d) 3% Ag]

2.3 UV-Vis 分析

Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 UV-Vis 谱图见图 3。从图可以看出,经 Ag 纳米颗粒修饰后的 Ag/TiO₂ 复合薄膜将吸收光谱明显拓展至可见光区,这说明 Ag 纳米颗粒的修饰使得 TiO₂ 纳米管表面产生等离子体共振效应,因此拓展了基底 TiO₂ 的可见光响应,但吸收光谱都存在一定的波动现象,这是由于基底纳米管阵列的特殊结构所引起的,其中尤以 Ag 含量为 2% 的 Ag/TiO₂ 复合薄膜在可见光区的光吸收性能最佳,说明金属 Ag 表面等离子体共振效应的产生及强度主要取决于 Ag 纳米颗粒的尺寸^[14],因此控制 Ag 纳米颗粒的修饰量及尺寸对 Ag/TiO₂ 复合薄膜可见光响应的提高显得十分重要。

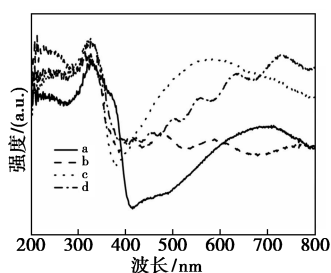


图 3 Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的 UV-Vis 谱图
[(a) 纯 TiO₂; (b) 1% Ag; (c) 2% Ag; (d) 3% Ag]

2.4 对气相苯光催化降解分析

Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜对气相苯的降解曲线见图 4。从图可以看出,经光催化反应 80min 后,Ag 含量分别为 1%、2% 和 3% 的 Ag/TiO₂ 复合薄膜光催化降解气相苯的去除率分别为 85%、97% 和 90%,较纯 TiO₂ 的去除率(48.5%)有明显的提高。说明通过 2% Ag 修饰的 Ag/TiO₂

复合薄膜光催化降解气相苯的活性最佳,降解性能最好。Ag/TiO₂ 复合薄膜对气相苯的降解过程首先是薄膜对苯分子的快速吸附,然后通过光激发产生电子-空穴对,形成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等超强自由基将苯环打开,进而生成一系列的中间产物并最终释放出 CO₂。通过最小二乘法进行线性拟合,可求出反应速率常数,纯 TiO₂、Ag 含量为 1%、2%、3% 制得的 Ag/TiO₂ 复合薄膜的反应速率常数分别为 0.0089min^{-1} 、 0.0256min^{-1} 、 0.0419min^{-1} 、 0.0341min^{-1} ,这是因 Ag 纳米颗粒在 TiO₂ 纳米管阵列薄膜上的修饰,产生表面等离子体共振效应,实现了 Ag/TiO₂ 复合薄膜在可见光区的有效吸收^[15]。金属 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振伴随着高效谐振光子散射,从而增强了基底 TiO₂ 产生电子-空穴的能力^[16],同时出现显著的消光带和局域场增强效应,将能量转移至基底 TiO₂,增加了 TiO₂ 表面高能量电荷载体的稳态浓度,从而抑制光生电子-空穴的复合^[17],这都有利于光催化效率的高效化。但过量 Ag 的修饰(Ag 为 3%)将造成基底 TiO₂ 纳米管的堵塞,降低了光在纳米管中的入射深度和散射次数^[18],因此影响 Ag/TiO₂ 复合薄膜的光吸收性能,且过量 Ag 沉积在 TiO₂ 纳米管表面,增加了光生电子和空穴由内部扩散到表面的距离,从而导致其复合几率的增大^[19],使得 Ag/TiO₂ 复合薄膜光催化活性反而降低。

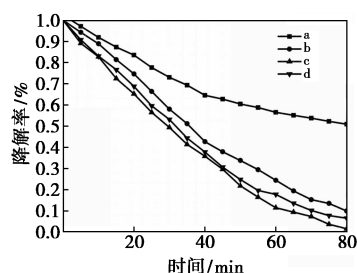


图 4 Ag 不同含量的 Ag/TiO₂ 复合薄膜对气相苯的降解曲线图

3 结论

以 TiO₂ 纳米管阵列为基底,采用化学还原法成功制得 Ag/TiO₂ 纳米管阵列复合薄膜,Ag 纳米颗粒均匀附着在纳米管的内外壁上,且颗粒尺寸随沉积量的增加而增大,光吸收拓展至可见光区,说明 Ag 纳米颗粒产生了表面等离子体共振效应,其强度与 Ag 颗粒的尺寸及沉积量有关。在光催化反应 80min 条件下,Ag 含量为 2% 制得的 Ag/TiO₂ 复

合薄膜光催化降解气相苯的降解率达到 97%, 具有较好的光催化降解性能。

参考文献

- [1] Zou L, Luo Y, Hooper M, et al. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst [J]. Chem Eng Process, 2006, 45: 959-964.
- [2] Zhang Y H, Xiong G X, Yao N. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl₄ by the sol-gel method [J]. Catalysis Today, 2001, 68(1): 89-95.
- [3] Alberici R M, Canela M C, Eberlin M N, et al. Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV-Vis [J]. Appl Catal B Environ, 2001, 30: 389-397.
- [4] Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [5] Sun B, Reddy E P, Smiotis P G, et al. Visible light Cr reduction and organic chemical oxidation by TiO₂ photocatalysis [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 6251-6259.
- [6] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130: 1676-1680.
- [7] Wang P, Huang B B, Zhang X Y, et al. Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr [J]. Chem Eur J, 2009, 15(8): 1821-1824.
- [8] Yu J G, Dai G P, Huang B B. Fabrication and characterization of visible-light-driven plasmonic photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ nanotube arrays [J]. J Phys Chem C, 2009, 113: 16394-16401.
- [9] Logar M, Jancar B, Sturm S, et al. Weak polyelectrolyte-assisted in situ synthesis as a route toward a plasmonic Ag/TiO₂ photocatalyst [J]. Langmuir, 2010, 26(14): 12215-12224.
- [10] Tanaka A, Sakaguchi S, Hashimoto K, et al. Preparation of Au/TiO₂ with metal cocatalysts exhibiting strong surface plasmon resonance effective for photoinduced hydrogen formation under irradiation of visible light [J]. ACS Catal, 2013, 3: 79-85.
- [11] Shiraishi Y, Tsukamoto D, Sugano Y, et al. Platinum nanoparticles supported on anatase titanium dioxide as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible light irradiation [J]. ACS Catal, 2012, 2: 1984-1992.
- [12] Zhu M S, Chen P L, Liu M H. High-performance visible-light-driven plasmonic photocatalysts Ag/AgCl with controlled size and shape using graphene oxide as capping agent and catalyst promoter [J]. Langmuir, 2013, 29(29): 9259-9268.
- [13] Xin B F, Jin L Q, Ren Z Y, et al. Preparation and activity of Ag-TiO₂ photocatalyst with multi-valency state [J]. ACTA Chimica Sinica, 2004, 62: 1110-1114.
- [14] Shi H X, Chen J Y, Li G Y, et al. Synthesis and characterization of novel plasmonic Ag/AgX-CNTs (X = Cl, Br, I) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(15): 6959-6967.
- [15] Bai T T, Sun J F, Che R C, et al. Controllable preparation of core-shell Au-Ag nanoshuttles with improved refractive index sensitivity and SERS activity [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 3331-3340.
- [16] Watanabe A, Kotake Y, Kamata Y, et al. Photoelectrochemical behavior of self-assembled Ag/Co plasmonic nanostructures capped with TiO₂ [J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5(1): 25-29.
- [17] Christopher P, Ingram D B, Linic S. Enhancing photochemical activity of semiconductor nanoparticles with optically active Ag nanostructures: photochemistry mediated by Ag surface plasmons [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(19): 9173-9177.
- [18] Liu B S, Nakata K, Liu S H, et al. Theoretical kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis by TiO₂ nanotube arrays: the effects of nanotube geometry on photocatalytic activity [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(13): 7471-7479.
- [19] Valentine R A, Manikandan D, Divakar D, et al. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of reactive yellow-17 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 906-913.

收稿日期: 2017-09-22

修稿日期: 2018-11-06

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2019 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年