

Ag@AgI 等离子体负载 TiO₂ 酸蚀纳米带的制备及 可见光光催化性能的研究

王恩华^{1,2} 刘素文^{*,1,2} 李堂刚¹ 宋灵君¹

(¹ 山东轻工业学院, 山东省玻璃与功能陶瓷加工与测试技术重点实验室, 济南 250353)

(² 山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 采用沉积-沉淀法将 AgI 分散到 TiO₂ 酸蚀纳米带上, 然后通过光照进而分解出 Ag 颗粒, 最终获得了 Ag@AgI 等离子体负载的 TiO₂ 酸蚀纳米带(AIST)。利用 UV-Vis 吸收光谱、XRD、SEM 对产物进行表征, 并研究了可见光下对甲基橙(MO)的光催化降解性能。结果表明, 纳米带酸蚀后利于 AgI 的沉积, Ag 的表面等离子体共振效应可以增强催化剂对于可见光的吸收, 使可见光下 AIST 的光催化降解性能显著提高。

关键词: TiO₂; 酸蚀纳米带; Ag; 等离子体共振; 可见光响应

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0537-05

Ag@AgI Supported TiO₂ Acid Corrosion Nanobelts Plasma Photocatalyst: Synthesis and Visible Light Photocatalytic Performance

WANG En-Hua^{1,2} LIU Su-Wen^{*,1,2} LI Tang-Gang¹ SONG Ling-Jun¹

(¹Key Laboratory of Processing and Testing Technology of Glass & Functional Ceramics of Shandong Province, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

(²State Key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: A Ag@AgI supported TiO₂ acid corrosion nanobelts plasma photocatalyst was prepared by deposition-precipitation method and photo reduction method. The products were characterized by XRD, SEM and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic activity was evaluated using methyl orange (MO) degradation under visible light irradiation as a probe reaction. The results indicate that the corrosion nanobelts are beneficial for AgI deposition. The surface plasmon resonance of Ag can enhance the visible light absorption of photocatalyst. The TiO₂ acid corrosion nanobelts supported with Ag@AgI photocatalyst show the highest photodegradation of MO under visible light.

Key words: TiO₂; acid corrosion nanobelts; Ag; surface plasmon resonance; visible light response

TiO₂ 作为一种宽禁带半导体材料, 由于其高的光催化活性、良好的化学稳定性、耐腐蚀、无毒等优点已被广泛研究^[1-3], 在诸多领域有着广泛的应用前景^[4-5]。随着研究的日益深入, TiO₂ 的缺点也逐渐显现, 例如可见光利用率低, 分离回收难, 从而限制了 TiO₂ 的实际应用^[6-8], 所以, 制备可见光响应型的光催化剂已成为该领域重要的研究方向。目前, 已经研究

了很多方法来提高 TiO₂ 的可见光利用率, 例如掺杂^[9]以及复合窄禁带半导体等^[10]。但是, 这些改性存在活性不高等缺点, 所以, 研究一种新型的高活性的光催化材料以应用于实际十分重要。

近几年, 人们提出了新型等离子光催化材料的概念, 开辟了一条通过金属表面等离子体效应对半导体光催化材料进行表面修饰, 进而提高光催化材

收稿日期: 2010-09-25。收修改稿日期: 2010-12-01。

国家自然科学基金(No.50872076)及山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题(KF0905)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liusw@sdili.edu.cn

料性能的新途径^[11]。贵金属表面等离子体共振即纳米金属粒子受到一定频率光照射后,金属表面的电子被激发到高的能级,与光波的电场耦合并产生共振,从而使金属表面的电场磁增强($10^6 \sim 10^{10}$ 倍),是金属纳米结构非常独特的光学特性,可以应用于表面光电场增强、表面增强光谱、表面等离子体光催化等等^[12-14]。等离子体共振效应可以使金属粒子附近的光电场显著增强,例如,贵金属银在紫外-可见区域有共振吸收峰,尤其是在可见光有强烈吸收,与 TiO_2 结合后可以拓展催化剂的可见光吸收。2008 年, Awazu 等^[15]制备了具有表面等离子体效应的 $\text{Ag@SiO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜,研究表明 Ag 与 TiO_2 结合后光吸收显著增强,从而使催化剂光催化活性大大提高。Wang 等^[16]通过将 AgCl 粉末中的 Ag^+ 还原为活性 Ag^0 ,制备出具有可见光活性且稳定的 Ag/AgCl 等离子体光催化剂。到目前为止,对于 TiO_2 纳米带及可见光催化活性的 Ag@AgI 负载 TiO_2 纳米带的研究还很少。

本工作制备了等离子体型 Ag@AgI 负载 TiO_2 酸蚀纳米带并研究了可见光下的光催化降解性能。通过光照将部分 Ag^+ 还原成 Ag,利用贵金属 Ag 等离子体共振效应产生的共振峰增强对可见光的吸收,同时通过对纳米带的腐蚀增大光催化剂的比表面,从而得到了分散良好且稳定的 Ag@AgI 负载的 TiO_2 酸蚀纳米带光催化剂。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 酸蚀 TiO_2 纳米带的制备:

称取 1.5 g TiO_2 粉末置于 80 mL $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中磁力搅拌 30 min,将其放入内衬聚四氟乙稀的不锈钢反应釜中, 180°C 下反应 72 h 自然冷却至室温。所得样品先用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液清洗至酸性,以置换出样品中所含的 Na^+ ,再用去离子水洗涤,得到钛酸纳米带(简称为 T)。然后,将一定量的钛酸纳米带超声分散于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液中,转移到聚四氟乙稀的反应釜中 100°C 下恒温反应 12 h,经洗涤、抽滤、干燥后,于 550°C 下煅烧,即可得到酸蚀的 TiO_2 纳米带(ST)。

1.1.2 Ag@AgI 负载酸蚀 TiO_2 纳米带的制备

将一定量的酸蚀纳米带超声分散到去离子水中,加入 0.205 g KI 室温下磁力搅拌 30 min,然后迅速加入 2.3 mL AgNO_3 的氨水溶液。上述溶液磁力搅

拌 12 h,经洗涤、抽滤、 70°C 干燥后即可得到 AgI@酸蚀 TiO_2 纳米带 (IST)。将 IST 样品置于 500 W Xe 灯下照射 10 min,部分 AgI 中的 Ag^+ 在光照下还原为 Ag,从而得到最终的 Ag@AgI 负载的酸蚀 TiO_2 纳米带(AIST)。

为了与制备的 Ag@AgI 负载酸蚀 TiO_2 纳米带作对比,同时还制备了相同 Ag 负载量的 Ag@酸蚀 TiO_2 纳米带(AST)。

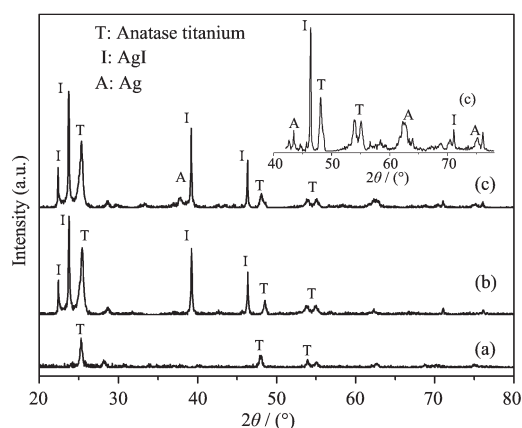
1.2 样品表征及光催化性能测试

样品的 XRD 图用德国 Bruker D8.ADVANCE 型 X 射线衍射仪测得($\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$),连续扫描,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$,步进速度为 $0.03^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,X-射线计数的类型为 $\text{counts} \cdot \text{s}^{-1}$,探测器型号为 LynxEye)。样品形貌用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜测得(工作电压为 10 kV,工作距离为 7.7 mm,放大倍数为 7.00×10^4 。吸收光谱及被降解溶液的吸光度用 UV757CRT 型紫外-可见分光光度计测定。

光催化剂在可见光照射下对甲基橙的降解实验在 OCRV-SIV 光催化反应仪中进行。将 0.12 g 样品加入到 30 mL 甲基橙溶液,置于光催化反应仪暗箱中,在带有紫外滤波片($\lambda \leq 400 \text{ nm}$)的 500 W Xe 灯下照射,光照强度 $80 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,有效弧长 220 mm,搅拌速度 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,每隔 10 min 取样一次,沉降分离后取上层清液用紫外分光光度计测定甲基橙溶液的吸光度,以评价样品对甲基橙溶液的光催化降解效果。

2 结果与讨论

图 1 为不同 TiO_2 纳米带的 XRD 图。图 a 中可以看出,ST 样品的特征峰为锐钛矿相的 TiO_2 , 2θ 角为 $25.4^\circ, 48.1^\circ, 53.9^\circ$ 及 55° 时出现强的衍射峰,其峰位与标准 PDF 卡(21-1272)一致。图 1b AgI@酸蚀 TiO_2 纳米带的 XRD 图表明,AgI 由相及相组成,没有观察到 Ag 的特征峰。而通过 500 W Xe 灯照射 10 min 后的样品可以观察到微弱 Ag 的峰出现(如图 c),其在 $37.7^\circ, 43.8^\circ, 63.7^\circ$ 及 76.5° 处有衍射峰,对比 Ag 的标准 PDF 卡(65-8428),发现分别对应于立方相 Ag 的(111)(200)(220)及(311)4 个晶面。相较于其它相的衍射峰,Ag 的峰强较弱,说明 AgI 只有一部分 Ag^+ 被还原为 Ag,这也证明了 Ag@AgI 共同存在的结构。通过 Scherrer 公式计算出 Ag 的晶粒尺寸约为 23.73 nm,由前期研究^[17]可知,Ag 的尺寸对表面等离



(a) ST; (b) IST; (c) AIST

图1 不同样品的XRD图

Fig.1 XRD patterns of different samples

子体共振效应有影响,本文中光照后生成的Ag颗粒尺寸,在紫外-可见光区有较强的吸收,从而与TiO₂结合后对可见光响应。

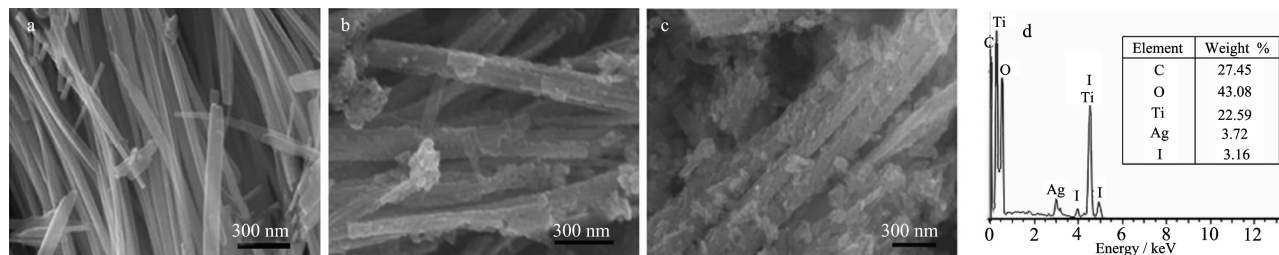
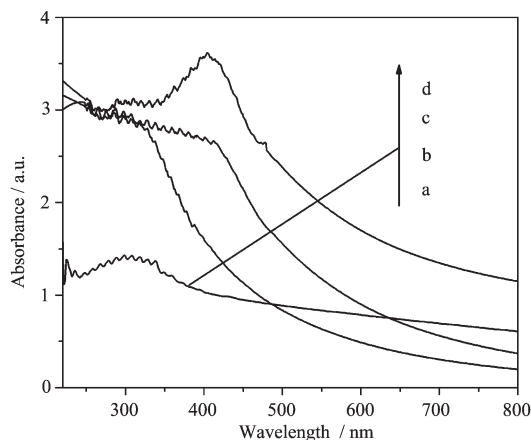


图2 样品(a)T(b)IST(c)AIST的SEM图及(d)样品AIST的EDS图谱

Fig.2 SEM images of samples (a) T (b) IST (c) AIST and (d) EDS of sample AIST

酸蚀TiO₂、AgI@酸蚀TiO₂、Ag@酸蚀TiO₂及Ag@AgI负载酸蚀TiO₂纳米带的UV-Vis吸收光谱如图3。可以看出,ST的吸收范围在200~400 nm的紫外区。IST的吸收边为430 nm,较酸蚀TiO₂有所红移(图b),这主要是因为AgI在400~440 nm的吸收峰引起的,但其吸收微弱主要是由AgI的不稳定所造成^[19]。而Ag@酸蚀TiO₂纳米带的吸收图谱(图3c)在350~430 nm处都有吸收,在可见光的吸收较明显,这主要是Ag颗粒的表面等离子体共振吸收峰(350~460 nm)引起的对光吸收的增强。图d显示,AIST在380~450 nm有很强的吸收峰(最强峰在420 nm),这是因为样品制备时形成了Ag(Ag⁺+e⁻→Ag⁰),即形成了Ag表面等离激元,这种等离激元产生的表面等离子体共振效应可以增强可见光区附近的电场^[12],加之AgI对可见光的吸收,二者共同作用增强了AIST对可见光的吸收,这就是图3d中吸收峰峰明显比其它样品红移和宽化的原因。

图2为样品的SEM图,其中a为纯TiO₂的纳米带,由图可以看出,纳米带有一定的方向性,但有少量交叉、重叠,宽度在20~50 nm,带较扁,长度在数微米甚至几十微米,且样品表面洁净。经过酸蚀后的纳米带(如图b),表面略显粗糙,形成了10 nm左右的颗粒,但是纳米带的结构基本完整。图2b中形成的TiO₂颗粒与TiO₂纳米带的异质结构,不仅可以增大样品的比表面积,而且可以暴露更多的活性晶面,增加了缺陷率,使催化剂的降解能力增加^[18]。沉积AgI及光还原后制备的AIST的SEM图如图2c,可以看出,纳米带上的颗粒较图b增多,部分颗粒尺寸能达到20 nm左右。样品AIST的EDS谱图如图2d,从中可以看出有Ag、I、Ti及O,说明有TiO₂及AgI的存在,而由半定量分析可知还有Ag的存在,结合图2b、c判断纳米带上的颗粒应为TiO₂、Ag及AgI颗粒。



(a) ST; (b) IST; (c) AST; (d) AIST

图3 不同样品的紫外-可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of different samples

样品的光催化降解率通过公式 $\eta = (A_0 - A) / A_0$ 计算(A_0 和 A 分别为样品的初始吸光度值和降解后吸光度值)。图4为不同样品在可见光下对甲基橙溶液

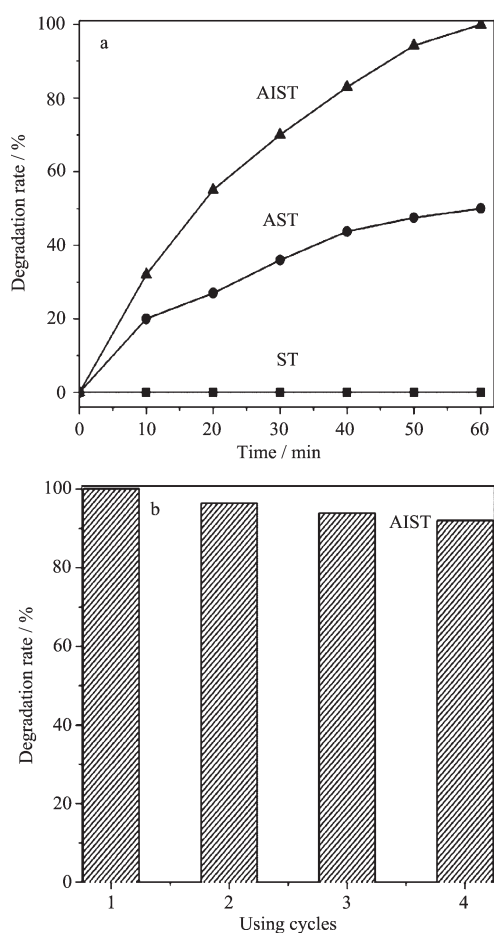


图 4 (a)可见光照射($\lambda \geq 400$ nm)不同样品的催化降解率曲线(b)AIST 样品循环使用的降解率图

Fig.4 (a) Photocatalytic activity of different samples under visible light ($\lambda \geq 400$ nm) (b) Cycling degradation graph for sample AIST

(MO)的降解情况。可以看出,酸蚀 TiO_2 纳米带在可见光下基本没有降解能力,这是因为其禁带宽度为 3.2 eV,只能吸收近紫外波段的光,所以在可见光下没有活性。而 AST 样品可见光照射 60 min 后其降

解率可达 46%,这种催化降解能力的提高是 Ag 的表面等离子体共振引起的,使催化剂在可见光有吸收,从而利用 TiO_2 的光催化降解性能对甲基橙溶液进行降解。AIST 样品在可见光照射下,随着时间的增加对甲基橙的降解率逐渐增大,在 60 min 内可以达到完全降解,较 AST 降解率提高了近 2 倍,这说明 AgI 的存在可以提高光催化降解性能,其具体的作用将在后面讨论。对 Ag@AgI 负载的酸蚀 TiO_2 纳米带样品的重复使用率即稳定性进行测试的结果如图 b,发现在循环使用 4 次后,样品的降解能力没有明显减弱,说明样品的稳定性较好。

由以上分析结果,结合 Tatsuma 等^[20-21]提出的等离子体激发产生电子-空穴分离的机理以及 Chun H 等^[19]关于 AgI/TiO_2 光催化降解的机理解释,可以推测出制备的 Ag@AgI 负载酸蚀 TiO_2 纳米带的降解原理,如图 5 所示。在可见光照射下,样品中的 Ag 在表面等离子体共振效应下产生光生电子-空穴,由于在 Ag 与 TiO_2 纳米带间存在的 Schottky 势垒,易使光生电子自 Ag 颗粒转移至 TiO_2 导带^[21]。捕获电子后的 TiO_2 进一步与吸附在催化剂周围的分子 O_2 反应,生成 O_2^- , O_2^- 经过一系列反应生成具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$,最终降解 MO ^[19]。与此同时,Ag 的光生空穴转移至 AgI 表面,得到空穴的 I⁻氧化成 I^0 , I^0 为活性物,可以在一定程度上氧化甲基橙溶液,其自身同时被还原为 I^- , Ag 在得到电子后也会很快再生^[22],这也就是 AIST 可以循环使用,性质稳定的原因。其反应主要有:

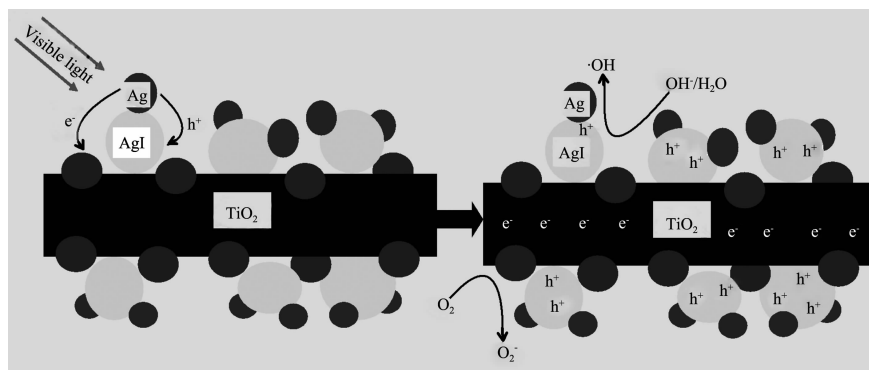
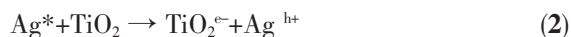
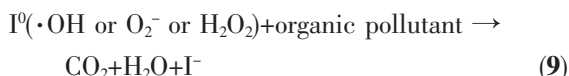


图 5 AIST 样品的降解原理示意图

Fig.5 Reaction mechanism of sample AIST under visible light irradiation



3 结 论

采用沉积-沉淀法及光还原法制备了具有可见光响应的新型等离子体 Ag@AgI 负载的酸蚀 TiO₂ 纳米带。结果表明,Ag 及 AgI 对可见光都有响应,其中 Ag 等离子体共振效应产生电子-空穴,电子转移到 TiO₂ 导带从而进一步反应生成 $\cdot\text{OH}$,而空穴与 AgI 反应中的 I⁻ 反应生成活性 I⁰,对有机物进行降解。而且,酸蚀后的 TiO₂ 纳米带,不仅增大了比表面积以沉积更多的 AgI,而且一维结构易于回收利用。综合以上三方面对 TiO₂ 的改性,最终使制备的样品在可见光照射 60 min 后对 MO 的降解率高达 100%。

参考文献:

- [1] PU Yu-Ying(蒲玉英), FANG Jian-Zhang(方建章), PENG Feng(彭峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(6):1045-1050
- [2] Carp O, Huisman C L, Reller A. *Prog. Solid State Chem.*, **2004**,**32**(1/2):33-177
- [3] HUANG Ya-Li(黄雅丽), LI Dan-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(7):1275-1281
- [4] Alberici R M, Canela M C, Eberlin M N. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**30**(3):389-397
- [5] YUAN Song-Dong(袁颂东), CAO Xiao-Yan(曹小艳), WANF Xiao-Bo(王小波), et al. *J. Mater. Eng. (Cailiao Gongcheng)*, **2009**,**10**:11-15
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269-271
- [7] SHENG Yong-Gang(盛永刚), LIANG Li-Ping(梁丽萍), XU Yao(徐耀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(1):78-82
- [8] Fessenden R W, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**: 12902-12906
- [9] Yamashita H, Harada H, Misaka J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2002**,**148**:257-261
- [10] Plass R, Pelet S, Krueger J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**:7578-7580
- [11] HUANG Bo-Biao(黄柏标), WANG Ze-Yan(王泽岩), WANG Peng(王朋), et al. *Materials China (Zhongguo Cailiao Jinzhan)*, **2010**,**29**(1):26-36
- [12] Moskovits M. *Rev. Mod. Phys.*, **1985**,**57**:783-826
- [13] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **78**:1667-1670
- [14] Taton T A, Mirkin C A, Letsinger R L. *Science*, **2000**,**289**: 1757-1760
- [15] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(5):1676-1680
- [16] Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. *Angew. Chem.: Eng. Ed.*, **2008**,**47**:793-796
- [17] WANG Yue-Hui(王悦辉), ZHOU Ji(周济), WANG Ting(王婷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):409-414
- [18] Lai L, Du G, Zuo Z, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:7610-7615
- [19] Chun H, Xue X H, Liu S W, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**,**40**:7903-7907
- [20] Tian Y, Tatsuma T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**:7632-7637
- [21] Kawahara K, Suzuki K, Tatsuma T, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**,**7**:3851-3855
- [22] Mills A, Hunte S L. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**,**108**: 1-35