

载 Ag 二氧化钛纳米管的制备及其光催化性能

李海龙¹ 罗武林¹ 陈涛¹ 田文宇¹ 孙茂¹
黎春¹ 朱地¹ 刘冉冉¹ 赵宇亮² 刘春立^{1,*}

(¹北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871; ²中国科学院高能物理研究所, 核分析技术开放重点实验室及国家纳米中心-高能物理所纳米生物效应联合实验室, 北京 100049)

摘要: 以金红石相二氧化钛(TiO₂)粉体为原料, 采用水热法合成了二氧化钛纳米管(TNTs), 在碱性条件下与 AgNO₃ 的乙二醇溶液反应, 得到表面载 Ag 的二氧化钛纳米管(Ag/TNTs). 利用透射电镜(TEM)、电子衍射能谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见光谱(UV-Vis)对产物进行了表征, 重点研究了 Ag/TNTs 对甲基橙(MO)紫外光催化降解性能. 结果表明, 经 Ag 表面修饰后, 纳米管的晶型结构没有发生明显变化, 并且 Ag 粒子能很好地分散在纳米管的外表面. Ag 粒子的直径约为 4 nm, 以单质 Ag 的形态存在. Ag/TNTs 在可见光区域表现出较强的吸收, 光催化降解甲基橙实验结果表明, Ag/TNTs 的光催化活性较金红石相二氧化钛粉体和纯 TNTs 有着显著的提高.

关键词: 纳米管; 二氧化钛; Ag; 水热法; 光催化

中图分类号: O644

Preparation and Photocatalytic Performance of Titania Nanotubes Loaded with Ag Nanoparticles

LI Hai-Long¹ LUO Wu-Lin¹ CHEN Tao¹ TIAN Wen-Yu¹ SUN Mao¹
LI Chun¹ ZHU Di¹ LIU Ran-Ran¹ ZHAO Yu-Liang² LIU Chun-Li^{1,*}

(¹Beijing National Laboratory for Molecular Science, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; ²Laboratory for Bio-Environmental Health Sciences of Nanoscale Materials and Nanosafety and Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract: Titania nanotubes (TNTs) were synthesized by hydrothermal treatment of rutile-phase TiO₂ nanoparticles in 10 mol·L⁻¹ NaOH solution at 110 °C for 24 h. The Ag loaded titania nanotubes (Ag/TNTs) were obtained by chemical deposition method with the TNTs suspending in the AgNO₃ solution (pH=8) at 50 °C. The characterizations of the as-synthesized samples were performed by TEM, EDS, XRD, XPS, and UV-Vis spectra. The photocatalytic performance of the Ag/TNTs was investigated by UV-light induced photocatalytic decomposition of methyl orange(MO). The results showed that the inner/outer diameters of TNTs were about 6/10 nm and the length was several hundred nanometers. Both the shape and the crystalline of the nanotubes were not changed after the modification. The zero oxidation state Ag quantum dots, about 4 nm in diameter, were well dispersed on the external surface of the nanotubes. Ag/TNTs exhibited enhanced absorption at the visible range in the UV-Vis spectra. The Ag nanoparticles were found to significantly enhance the photocatalytic activity of TiO₂ nanotubes, and the catalyst system was demonstrated to be highly efficient for the UV-light induced photocatalytic decomposition of MO compared to both rutile-phase TiO₂ nanoparticles and pure TNTs. After irradiation for 60 min, the decomposition rates of MO solution in rutile-phase TiO₂ nanoparticles, TNTs, and Ag/TNTs system were 46.8%, 57.2%, and 92.2%, respectively.

Received: March 14, 2008; Revised: April 9, 2008; Published on Web: June 17, 2008.

*Corresponding author. Email: liucl@pku.edu.cn; Tel: +8610-62765905.

国家自然科学基金“十五”重大项目(10490180)、国家自然科学基金(20471005、10775008)、国防科工委军工遗留专项基金(科工计[2007]840)、教育部博士点基金(20060001032)及国家大学生创新训练计划资助

Key Words: Nanotubes; Titania; Ag; Hydrothermal method; Photocatalysis

TiO₂作为一种重要的无机材料,在工业领域有着广泛的应用.自1972年Fujishima报道了在光电池中受到辐照的TiO₂半导体电极上可以发生持续的水氧化还原反应后^[1],TiO₂半导体材料光催化氧化技术得到迅速发展,特别是在光催化降解环境有机污染物领域引起了研究者极大的关注^[2-4].相对于TiO₂纳米粉体,二氧化钛纳米管(TNTs)具有更大的比表面积、特殊的表面区域和孔体积,而表现出独特的物理化学性质^[5],因而在光电转换和光催化领域具有诱人的应用前景.

常用的制备 TNTs 的方法有模板法^[6,7]、电化学生阳极氧化法^[8,9]和水热法^[10-13].其中水热法具有操作简单、设备简单、过程易控制,制得的纳米管形貌均一、孔径小等优点,被广泛用于 TNTs 的制备.但是 TNTs 具有较大的禁带宽度,光吸收只是限于紫外范围,而且光生电子-空穴易重新复合,这些都影响其对太阳能的利用率,从而使得 TNTs 不能满足实际需要.有研究表明,用贵金属在 TiO₂ 纳米粒子表面沉积,能促进电子-空穴的有效分离,显著提高 TiO₂ 的光催化活性^[14-17].因此,若在 TNTs 表面沉积粒子尺寸适宜的贵金属,结合光生电荷载流子在一维纳米结构材料中的特殊运输机制,有望研制出高性能的光催化剂.而国内外此类研究刚刚开始.本文以金红石相 TiO₂ 粉体为原料,采用水热法合成二氧化钛纳米管(TNTs),利用低温振荡多元醇法制得表面负载 Ag 纳米粒子的二氧化钛纳米管(Ag/TNTs),重点研究了 Ag 纳米粒子沉积对 TNTs 光催化性能等的影响.本研究为贵金属量子点沉积 TNTs 的大规模应用做出了有益的探索.

1 实验部分

1.1 试剂

金红石相二氧化钛(TiO₂)粉体,粒径约为100-300 nm;氢氧化钠、盐酸、硝酸银、乙二醇、乙醇、甲基橙等试剂均为分析纯.实验用水为二次去离子水.

1.2 载 Ag 的二氧化钛纳米管(Ag/TNTs)的制备

TNTs 的水热合成参考文献[10]所述方法进行:将 2 g 金红石相纳米 TiO₂ 原料和 80 mL NaOH 溶液(10 mol·L⁻¹)混和均匀后,移入带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 的高压釜中.密封后置于烘箱内,在 110 °C 下加热 24 h.然后在室温下自然冷却,用去离子水

将产物洗至中性,然后加入 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液,超声分散 3 min,用蒸馏水洗至中性,过滤后在烘箱中 60 °C 干燥,产物置于干燥器中密封保存.

结合文献[18,19],制备了负载 Ag 纳米粒子的 TNTs,主要步骤如下:将 0.2 g 制得的 TNTs 置于 100 mL 平底烧瓶中,加入 20 mL 乙二醇,加入少量 NaOH 溶液,调节 pH 值等于 8,超声分散 30 min,然后加入 5 mL 饱和 AgNO₃ 无水乙醇溶液,置于 50 °C 下恒温水浴震荡 8 h,室温冷却,用无水乙醇洗涤后,在烘箱中 50 °C 下干燥后,得到黑褐色样品置于干燥器中密封保存.

1.3 样品的表征方法

使用 Philips 公司 TECNAI F30 场发射透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌特征,同时用 TECNAI F30 进行电子衍射能谱(EDS)分析;用 MSAL XD2 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶型结构;用英国 Kratos 公司 AXIS Ultra X 射线光电子能谱(XPS)进行样品成分分析.样品的光学吸收性能在 SHIMADZU UV-3100 紫外-可见分光光度计上测得.

1.4 样品的光催化性能评价

在 250 mL 的石英反应器中加入 0.1 g Ag/TNTs 样品和 200 mL 甲基橙溶液(20 mg·L⁻¹),在黑暗条件下充分搅拌 15 min,使甲基橙达到吸附饱和(标记为 C₀),然后置于 250 W 高压汞灯下持续光照(主发射波长为 365 nm)进行反应,每隔一段时间取出样品,用日立(Hitachi)公司 U3010 紫外-可见分光光度计测定甲基橙浓度(标记为 C_t),其最大吸收波长为 464 nm.

2 结果与讨论

图1(a)是TNTs的TEM照片.可以观察到金红石相TiO₂原料在强碱条件下经水热处理后,得到的产物为内径6 nm、外径10 nm、末端开口的中空纳米管,长度为几百纳米.其纳米管的形成机理可能是在水热条件下,TiO₂粉体在高温、高压和强碱作用下,被剥离成片层,由于其片状结构不稳定,在酸处理过程中逐渐卷曲为稳定的管状结构^[20].图1(b)为Ag/TNTs的TEM照片.与纯TNTs相比,管的形状没有发生明显改变,但可以清楚地观察到椭圆型或圆形的Ag纳米粒子均匀地负载在纳米管表面,Ag纳米粒子直径约为4 nm,除在纳米管表面发现Ag纳米粒子,并没有发现在管内单独存在的Ag纳米粒子.通过控制pH

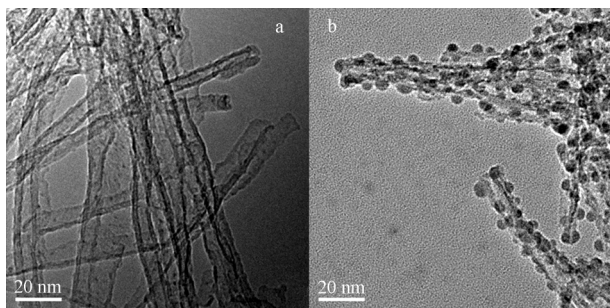


图1 样品透射电镜照片

Fig.1 TEM images of as-prepared samples

(a) TNTs, (b) Ag/TNTs

值, 可以使得Ag的修饰过程缓慢进行. 另外在恒温水浴下振荡, 可以保持加热的均匀性, 避免液相中的温度和浓度的不均, 使Ag纳米粒子的成核和生长有一个相同的环境, 从而得到颗粒细小和分布均匀的Ag纳米粒子.

图2(b)为TNTs的XRD图谱, 其特征衍射峰与金红石相原料(图2(a))相比, 发生了明显变化, 经物相检索, 特征衍射峰应归属于 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No.47-0124). 图2(c)为Ag/TNTs的XRD图谱, 经Ag表面修饰后, 纳米管的晶型结构没有发生明显变化, 只是相对TNTs的衍射峰, Ag/TNTs在 $2\theta=38^\circ$ 处的峰得到了明显增强. 表面负载Ag后, 增强的峰($2\theta=38^\circ$)应归属于单质Ag的(111)晶面的特征衍射峰(JCPDS No.04-0783).

图3(a)是TNTs的EDS谱图, 结果表明, TNTs样品中含有Ti、O及少量Na元素(图谱中Cu为电镜观察所用微栅中的Cu元素). 图3(b)为Ag/TNTs的EDS结果, 与纯TNTs相比, 除了有Ti、O、Na元素外, 还出现了Ag的特征峰, 这也进一步证明了Ag纳米粒子负载在纳米管上. Ag/TNTs的XPS谱图如图4所示. Ag在3d区域的结合能为368.25 eV(Ag 3d_{5/2})和374.34 eV(Ag 3d_{3/2}), 与Ag的单质状态(Ag⁰)的标准结合能(368.25

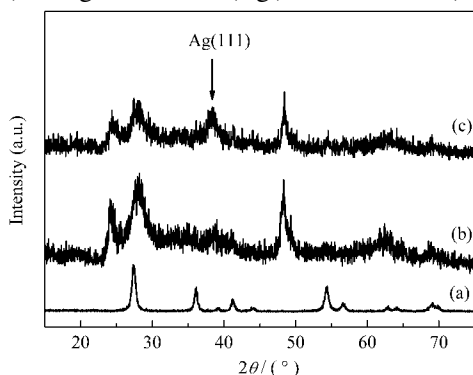


图2 样品的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of samples

(a) rutile raw material, (b) TNTs, (c) Ag/TNTs

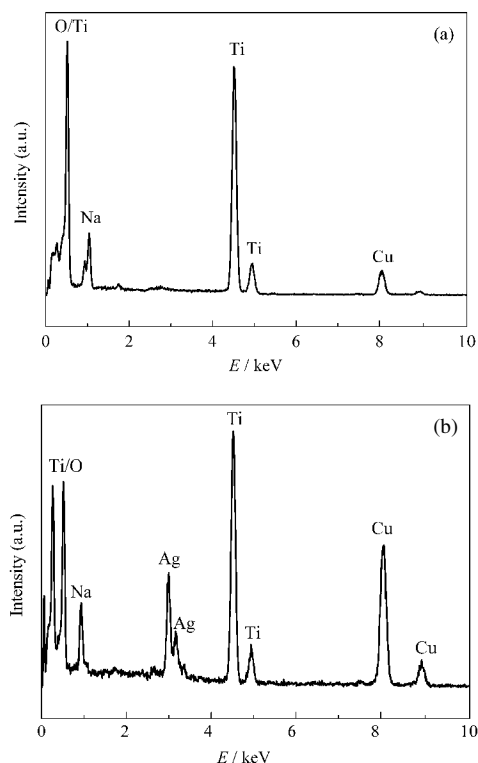


图3 样品的EDS图谱

Fig.3 EDS spectra of samples

(a) TNTs, (b) Ag/TNTs

eV) 相一致, 表明负载在纳米管上的Ag粒子以零价态的单质银的形式存在, 这也与XRD的分析结果相一致. XPS的定量分析结果表明, 样品表面Ag的相对原子浓度约为6%.

图5为金红石相 TiO_2 (a), TNTs(b)和 Ag/TNTs(c)在250–800 nm的紫外-可见吸收光谱. 通过对比三种样品的光学吸收曲线可以看出, Ag/TNTs的光学吸收阈值与TNTs和金红石相 TiO_2 的相近, 这表明负载Ag纳米粒子对TNTs的光学禁带宽度影响不大. 值得注意的是, Ag/TNTs样品在可见光区域出现了较强的吸收, 这主要是由于纳米管表面负载

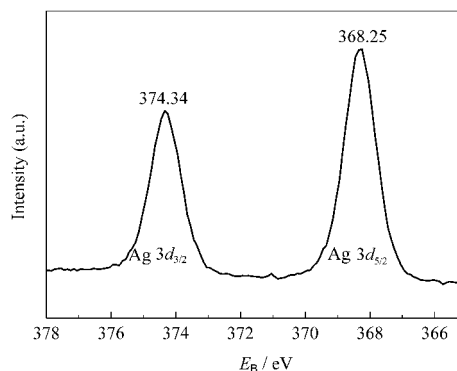


图4 Ag/TNTs样品的XPS图谱

Fig.4 XPS spectrum of Ag/TNTs

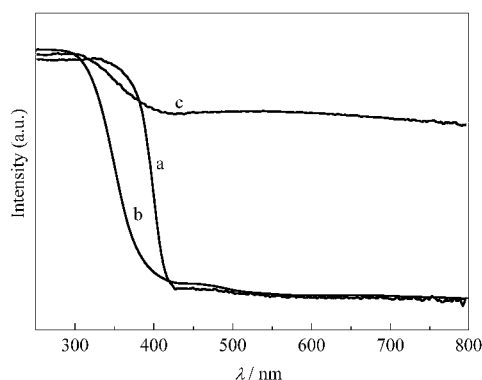


图5 样品的 UV-Vis 光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of samples

(a) rutile raw material, (b) TNTs, (c) Ag/TNTs

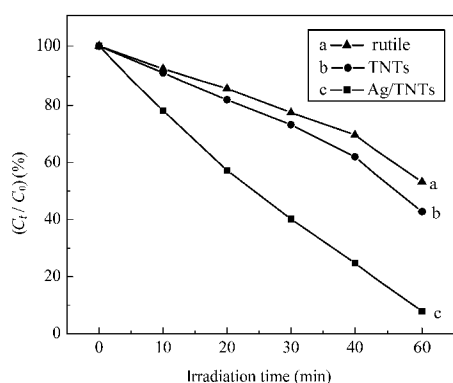


图6 样品在不同时间对甲基橙的光催化效果

Fig.6 Photocatalytic activities vs time of samples to methyl orange

的Ag 纳米粒子的吸收所致。

图6给出了金红石相 TiO_2 、TNTs 和 Ag/TNTs 紫外光催化降解甲基橙的曲线。为了进行对比,在相同实验条件下同时进行了金红石相 TiO_2 和 TNTs 的光催化降解实验。光催化降解 60 min 后,金红石相 TiO_2 、TNTs 和 Ag/TNTs 对甲基橙溶液的降解率分别达到 46.8%、57.2% 和 92.2%。TNTs 的光催化性能要稍优于金红石相 TiO_2 , 而经过载 Ag 后, Ag/TNTs 的光催化活性较纯 TNTs 的光催化性能有更显著的提高。这可能主要是由以下两方面因素造成的: (i) 由前面的表征可知, Ag 纳米粒子在 TNTs 表面的沉积能够有效地促进光催化剂对光子的利用率, 提高样品的光学响应范围, 进而提高其光催化活性; (ii) 由于 Ag 纳米粒子负载在 TNTs 表面, 能够有效地捕获光电子, 促进光生电子与空穴分离, 进而提高 TNTs 的光催化性能。

3 结论

以金红石相 TiO_2 粉体为原料, 采用水热法合成了二氧化钛纳米管 (TNTs), 其管长大于 100 nm, 内径和外径分别为 6 和 10 nm。然后在碱性条件下, 利用低温振荡多元醇法, 得到了表面负载单质 Ag 的二氧化钛纳米管 (Ag/TNTs)。经 Ag 表面修饰后, 纳米管的晶型结构没有发生明显变化, Ag 粒子粒径约为 4 nm, 且在纳米管表面分布均匀。与 TNTs 相比, Ag/TNTs 样品在可见光区域出现了较强的吸收。光催化降解甲基橙溶液结果表明, Ag/TNTs 催化剂的催化性能明显大于金红石相 TiO_2 和 TNTs。

References

- Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, **1972**, *238*: 37
- Linseigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 735
- Zhang, Q. H.; Gao, L.; Guo, J. K. *J. Inorg. Mater.*, **2000**, *15*: 556
- Ding, Y. W.; Wu, Y.; Fan, C. Z. *Chin. J. Chem. Phys.*, **2002**, *15*: 465
- Yu, J. G.; Yu, H. G.; Cheng, B.; Trapalis, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *249*: 135
- Hoyer, P. *Langmuir*, **1996**, *12*: 1411
- Jung, J. H.; Kobayashi, H.; van Bommel, K. J. C.; Shinkai, S.; Shimizu, T. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 1445
- Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Hu, W. C.; Singh, R. S.; Chen, Z.; Dickey, E. C. *J. Mater. Res.*, **2001**, *16*: 3331
- Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **2006**, *90*: 2011
- Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir*, **1998**, *14*: 3160
- Yao, B. D.; Chan, Y. F.; Zhang, X. Y.; Zhang, W. F.; Yang, Z. Y.; Wang, N. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*: 281
- Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*: 982
- Hao, Y. Z.; Han, W. T. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, *22*(2): 221 [郝彦忠, 韩文涛. 物理化学学报, **2006**, *22*(2): 221]
- Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*: 170
- Iliev, V.; Tomova, D.; Bilyarska, L.; Petrov, L. *Catal. Commun.*, **2004**, *5*: 759
- Seery, M. K.; George, R.; Floris, P.; Pillai, S. C. *J. Photoch. Photobio. A: Chem.*, **2007**, *189*: 258
- Zhang, C.; He, H. *Catal. Today*, **2007**, *126*: 345
- Bao, H. H.; Xu, Z. D.; Yin, H. Y.; Zheng, Y. F.; Chen, W. X. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2005**, *21*: 374 [包华辉, 徐铸德, 殷好勇, 郑遗凡, 陈卫祥. 无机化学学报, **2005**, *21*: 374]
- Li, H. B.; Duan, X. C.; Liu, G. C.; Liu, X. Q. *J. Mater. Sci.*, **2008**, *43*: 1669
- Kukovecz, A.; Hodos, N.; Horvath, E.; Radnoczi, G.; Konya, Z.; Kiricsi, I. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 17781