银反点阵列/TiO2材料的制备及光催化性能研究

戴松嵒, 祁洪飞*, 刘大博, 罗 飞, 田 野, 陈冬生 (北京航空材料研究院 结构钢、功能材料与热处理工艺研究室, 北京 100095)

摘 要:采用胶体晶体模板技术和磁控溅射工艺,制备了银反点阵列修饰 TiO₂薄膜。用扫描电子显 微镜、X 射线衍射、紫外-可见分光光度计和四探针测试仪等手段对复合薄膜的结构和光催化性能进 行了表征。结果表明,银反点阵列具有优良的导电性能,可有效抑制光生载流子的复合,增强载流 子输运的效率,使 TiO₂的光催化性大幅提升。

关键词: Ag 反点阵列; TiO₂; 载流子; 光催化性能 中图分类号: TG146.3, TQ034 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0115-04

Preparation and Photocatalysis Performance of Ag antidot Array/TiO₂ Films

DAI Songyan, QI Hongfei^{*}, LIU Dabo, LUO Fei, TIAN Ye, CHEN Dongsheng

(Laboratory of Structural Steel, Functional Materials and Heat Treatment Processing Technology, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Ag antidot arrays modified TiO_2 films are obtained by PS colloidal crystal templates technique and magnetron sputtering method. And then, the microstructure and the photocatalysis performance of the samples are characterized by using scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectrophotometer, and four-point probe. The experimental results showed that Ag antidot arrays possess excellent electrical conductivity and could effectively promote the separation of surface photoinduced charge carrier of TiO_2 nanoparticles, which is responsible for the remarkable increase in photocatalytic activity. **Key words:** Ag antidot arrays, TiO_2 , charge carriers, photocatalysis performance

随着发展"低碳经济"及"循环经济"的呼声 日益高涨,利用 TiO₂开展环境净化及新能源开发已 成为各国高科技竞争中的一大热点。TiO₂可直接利 用太阳能降解污染物,也可将利用太阳能制氢^[1], 其在空气净化、水处理、防雾、太阳能转换等领域 具有广阔的应用前景^[2-3]。但由于 TiO₂ 光生载流子 的复合几率较高,导致总体反应速率较慢,在很大 程度上限制了其实际应用^[4]。

贵金属表面修饰是提高 TiO₂ 光催化效率的有效途径^[5-7]。贵金属具有远大于 TiO₂ 的功函数,二 者接触时,促使电子从 TiO₂向贵金属迁移,从而实 现光生载流子分离。主要的贵金属修饰方法包括: 溶胶掺杂^[8]、离子注入^[9]、溅射沉积^[10]等。但是, 修饰于 TiO₂ 表面的贵金属通常处于随机分布的互 不连通状态,使 TiO₂ 产生严重的氧化-还原反应不 平衡。即空穴在 TiO₂ 表面被大量消耗,电子在贵金 属表面大量堆积从而形成空穴的复合中心,无法显 著提高量子效率^[11]。因此,对 TiO₂ 表面贵金属的微 结构进行设计和可控制备,以有效抑制 TiO₂ 表面的 电子堆积,便成为光催化领域一个亟待解决的关键 问题。

本文利用自组装技术,在 TiO₂表面制备了微结 构高度可控的银反点阵列。结合表面形貌分析及光 催化性能测试,讨论了银反点阵列对 TiO₂光催化性

收稿日期: 2016-09-13

基金项目:中国航空工业集团公司创新基金(No. JK65150307)。

第一作者:戴松喦,男,硕士研究生,研究方向:功能材料、纳米材料。E-mail: dwyaneday@outlook.com

^{*}通讯作者:祁洪飞,男,博士,高级工程师,研究方向:稀贵金属材料。E-mail: qhfei@sina.com

能提升的作用机制。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

直径为1.2 μm 的单分散聚苯乙烯(PS)微球,按 照文献[12-14]的方法制备;银靶,纯度为99.99%, 尺寸为Φ60×3 mm;所用试剂钛酸四丁酯、乙酰丙 酮、浓盐酸、丙酮、无水乙醇均为分析纯级试剂; 实验用水均为二次蒸馏水;石英衬底,尺寸为 8 mm×8 mm×1 mm,依次经丙酮、蒸馏水、丙酮超声 清洗 10 min,经红外灯烘干后备用。

1.2 材料制备

TiO₂薄膜采用溶胶-凝胶法制备,在 60 mL 无 水乙醇中加入 10 mL 钛酸四丁酯,分散均匀后,依 次加入一定量的浓盐酸、乙酰丙酮和蒸馏水,得到 具有一定粘度的 TiO₂ 溶胶。采用浸渍提-拉法在石 英衬底上镀膜,提拉速率为 0.5 mm/s。随后对 TiO₂ 薄膜进行 450℃退火 2h 处理。

采用课题组建立的液面漩涡法在 TiO₂ 薄膜表 面进行 PS 胶体晶体自组装,具体过程如下参见文 献[15]。当 PS 微球组装为致密的单层颗粒膜后,将 TiO₂薄膜垂直浸入液面下,浸渍 1 min 后匀速提出 水面,随后在 80℃干燥 10 min。得到在 TiO₂表面 有序排列的胶体晶体。采用 FJL560 型超高真空溅 射仪在氩气气氛中薄膜表面溅射银,本底真空度 1 ×10⁻⁴ Pa,氩气流量 20 sccm,溅射时间 5 min。随 后将样品放入四氢呋喃溶液中超声 10 min 去除模板,并依次经过丙酮、去离子水超声漂洗。得到银 反点阵列/TiO₂光催化材料。

此外,为了便于比较,采用磁控溅射工艺,在 相同工艺条件下在 TiO₂ 随机溅射银,得到 Ag/TiO₂ 光催化材料。

1.3 测试与表征

样品的微观形貌由 FEI-SIRION 型扫描电子显 微镜(SEM)观测;晶体结构采用 X'Pert Pro 型自动 X 射线衍射仪(XRD)测试,辐射光源为铜靶的 K 射线, 扫描步长为 0.02°/s; 方阻用 D41-3 型四探针测试仪 进行测试;使用 U-3010 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis)测定吸光度谱线,以评价样品的光催化性 能:将样品放入 3mL、浓度为 5 mg/L 的亚甲基兰 (MB)溶液中,以 20 W 的 UV-254 紫外灯为光源, 照射时间为 1 h,通过测量剩余溶液的吸光度计算样 品的光催化降解率。

2 结果与讨论

2.1 结构和微观形貌

图1为薄膜形貌的扫描电镜图像。



(a). TiO₂ 薄膜(TiO₂ film); (b). PS 胶体晶体(monolayer colloid crystal); (c). 银反点阵列(Ag antidot array)
图 1 样品的 SEM 图像 Fig.1 SEM images of samples

TiO₂薄膜的表面形貌如图 1(a)所示,TiO₂颗粒 呈现出米饭式的致密堆积,晶粒较为均匀,约为 20~30 nm。由粒径 1.2 μm 的 PS 微球组装的二维胶 体晶体如图 1(b)所示,可见结构中未出现空穴、位 错及颗粒堆垛等缺陷,样品在较大范围内呈现高度 有序的六方紧密排列。图 1(c)给出了 TiO₂ 薄膜表面 银反点阵列的 SEM 照片,其微结构在较大范围内 具有高度有序性,每个孔周围有序密排着 6 个孔。 孔呈规则的圆形,孔间由相互连通的骨架组成。经 能谱分析,确定孔间骨架为贵金属银。

(101)

(004)

(200)

TiO2薄膜的 XRD 结果如 2 所示。图 2 中的主 要衍射峰 25.35°、37.78°、48.07°、53.92°、55.11° 分别对应锐钛矿(101)、(004)、(200)、(105)和(211) 特征峰,其中以(101)晶面的衍射峰最强。表明本文 制备的 TiO,薄膜为锐钛矿相。晶粒尺寸可用 Scherre 公式[16]计算:

$$d = K\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{1}$$

其中, d 是平均晶粒尺寸, nm; λ 是入射 X 射线波 长; β 是衍射峰半高宽; θ 是衍射峰的 Bragg 角; K 为 Scherre 常数。经计算, TiO₂ 薄膜的晶粒大小约 为 25 nm, 与 SEM 结果吻合。

2.2 光催化性能

1.6

1.4

1.2

1.0

0.6

0.4

0 2

0.0

200

80 S

通过光催化降解亚甲基蓝溶液评价样品的光催 化活性,结果如图3所示。





(2)

图 3(a)给出了亚甲基蓝原始溶液的吸光度曲 线。反应初始,亚甲基蓝在波长 664 nm 处的吸光 度为1.25。光催化反应使 664 nm 处的吸光度降低, 为了便于比较,分别测试了经 TiO₂、Ag/TiO₂、Ag 反点阵列/TiO2降解1h后的吸光度,如图3(b)所示。 可见, Ag 反点阵列/TiO2 表面修饰贵金属的微结构 对吸光度有显著影响,经 Ag 反点阵列/TiO,薄膜降 解后的吸光度最小。

在低浓度范围内,亚甲基蓝溶液的吸光度与其 质量浓度成正比,满足 Lambert-Beer 定律:

$$A = K \cdot c \cdot d$$

式中, A 为吸光度, K 为浓度比例系数, c 为溶液中 吸收物质的浓度, d 为溶液厚度。

光催化剂的降解率可由下式计算:

$$\eta = \left(\frac{c_0 - c}{c_0}\right) \% = \left(\frac{A_0 - A}{A_0}\right) \%$$
(3)

式中, η 为降解率, c_0 和 c 分别为亚甲基蓝溶液在 反应初始和末态的浓度, A0和 A 为反应初始和末态 的吸光度。

根据图 3 结果计算, Ag 反点阵列/TiO,的降解 率最高,可达 87.2%。远大于 Ag/TiO2 的 66.5%和 TiO?薄膜的 57.8%。结果表明,具有相互连通结构 的银反点阵列可显著提升 TiO2 的光催化效率。

测试了上述样品的方块电阻, TiO₂和 Ag/TiO₂ 均不导电。而 Ag 反点阵列/TiO2 的方块电阻达到了 25.7Ω/□,具有优良的导电性能。一般来讲,贵金 属与半导体接触时,贵金属与半导体 Fermi 能级持

平使得电子从半导体向金属流动,贵金属电位降低, 半导体电位升高,两者形成的电位差填补两者的功 函数之差,达到载流子能重新分布,因此可在一定 程度上提高 TiO,的光催化性能。但是,贵金属通常 的修饰方法, 使银在 TiO2 表面处于随机分布的互不 连通状态,在光催化反应中存在严重的氧化-还原反 应不平衡, 空穴在 TiO2 表面被大量消耗, 电子在贵 金属表面大量堆积而成为空穴的复合中心,无法显 著提高量子效率。本文通过对银微结构的设计和可 控制备,使Ag反点阵列/TiO2具有优良的导电性能。 实际上,银反点阵列与TiO,薄膜复合后,相当于在 薄膜表面形成一张致密有序的导电网络。TiO2颗粒 表面的光生载流子可被迅速分离并输运,避免了电 子在半导体表面的大量囤积。载流子的流动互用性 和光子的利用效率得到增强,因此银反点阵列可显 著提高 TiO₂ 的光催化性能。

3 结论

通过对银反点阵列微结构的设计和可控制
6. 可显著提升 TiO₂ 的光催化效率。

2) 银反点阵列具有优良的导电性能,可快速分离 TiO₂颗粒表面的光生载流子,有效抑制了载流子 复合。使 Ag 反点阵列/TiO₂材料的光催化性能得到显著提升。

参考文献:

- CHEN X, LIU L, YU P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331, 746-750.
- [2] NIIBE M, SANO K, KOTAKA T, et al. Etching damage and its recovery by soft X-ray irradiation observed in soft X-ray absorption spectra of TiO₂ thin film[J]. Journal of applied physics, 2013, 113: 126101.
- [3] 李铸国, 三宅正司. 反应磁控溅射法高速低温沉积锐 钛矿相 TiO₂ 薄膜的结构与光学性能[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 13-18.
- [4] ZHANG Y G, WANG Y X. Calculations show improved photoelectrochemical performance for N, Ce, and Ce+N doped anatase TiO₂[J]. J appl phys, 2011, 110: 33519.
- [5] WANG Y, ZHAO D, JI H, et al. Sonochemical hydrogen production efficiently catalyzed by Au/TiO₂[J]. J phys

chem C, 2010, 114(41): 17728-17733.

- [6] PANDIKUMAR A, MURUGESAN S, RAMARAJ R. Functionalized silicate sol-gel-supported TiO₂-Au core-shell nanomaterials and their photoelectrocatalytic activity[J]. Appl mater interfaces, 2010, 2(7): 1912-1917.
- [7] ZHANG Y, WANG Q, XU J, MA S, et al. Synthesis of Pd/ZnO nanocomposites with high photocatalytic performance by a solvothermal method[J]. Appl surf sci, 2012, 258(24): 10104-10109.
- [8] LUCJAN C, MAUDALENA J, ADAM S, et al. Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Mg-Al, Cu-Mg-Al and Fe-Mg-Al mixed metal oxides doped with noble metals[J]. Appl catal B, 2013, 130(2): 152-162.
- [9] STEPANOV A L. Applications of ion implantation for modification of TiO₂: a review[J]. Rev adv mater sci, 2012, 30(2): 150-165.
- [10] ADOCHITE R C, MUNTEANU D, TORRELL M, et al. The influence of annealing treatments on the properties of Ag: TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering[J]. Appl surf sci, 2012, 258(8): 4028-4034.
- [11] WANG C, YIN L, ZHANG L, LIU N, et al. Platinum-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires with enhanced photocatalytic property[J]. Appl mater interfaces, 2010, 2(11): 3373-3377.
- [12] QI H F, HAO W C, XU H Z, et al. Synthesis of large-sized monodisperse polystyrene microspheres by dispersion polymerization with dropwise monomer feeding procedure[J]. Colloid polym sci, 2009, 287(2): 243-248.
- [13] 祁洪飞,刘大博,成波,等. Ag反点阵列修饰 TiO₂薄膜的制备及光催化性能研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 492-497.
- [14] 祁洪飞,刘大博,滕乐金,等. Au 反点阵列孔径对 Au/TiO 复合薄膜光催化性能的影响[J]. 金属学报, 2014(10):1163-1169.
- [15] QI H, LIU D, DAI S, et al. Magnetic properties of Co 2D antidot arrays with hexagonal holes using colloidal crystal template method[J]. Acta metall sin (English letters), 2016, 29(5): 409-413.
- [16] LI Y L, FENG T F, CHEN Z Y, et al. Dependence of microstructure and magnetic properties of FePt/B nanocomposite films on boron content[J]. Appl surf sci, 2011, 257(1): 3666-3669.