

Au/TiO₂ 阵列材料的制备及其光催化性能研究

祁洪飞, 刘大博, 戴松岳, 罗 飞, 田 野, 陈冬生
(北京航空材料研究院 钢与稀贵金属研究所, 北京 100095)

摘 要: 利用纳米自组装技术, 结合溶胶凝胶工艺, 制备了反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和紫外-可见分光光度计(UV-Vis)等手段对考察了复合薄膜的结构和光催化性能。结果表明, Au/TiO₂ 阵列材料具有大比表面积特性和相互贯通的孔道结构, 更有利于金纳米粒子的均匀分布和反应物质的传输, 因此取得了优异的光催化性能。

关键词: Au/TiO₂; 有序阵列; 比表面积; 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(2017)S1-0116-04

Preparation and Photocatalysis Performance of Au/TiO₂ Array Films

QI Hongfei, LIU Dabo, DAI Songyan, LUO Fei, TIAN Ye, CHEN Dongsheng

(Department of Steel and Rare-Noble Metals, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Highly ordered Au/TiO₂ array materials in large scale are prepared by self-assembly technology and Sol-Gel. The microstructure and the photocatalysis performance of composite film are characterized by using SEM, XRD and UV-Vis. The results show that, Au/TiO₂ array materials possess much more effective activity areas and active sites than those of TiO₂ films, which makes transportation of reactive substance easier. Thus, the more effective activity areas and the higher channel transportation rate lead to excellent photocatalysis performance of Au/TiO₂ array materials.

Key words: Au/TiO₂; ordered arrays; specific surface area; photocatalysis performance

以 TiO₂ 为代表的光催化材料在空气净化、水净化、自清洁以及太阳能光电转换等领域有广阔的应用前景^[1-3]。TiO₂ 等催化剂在受到大于或等于 E_g (禁带宽度) 的外加能量(例如光子辐射)作用于时, 价带上的电子(e^-)吸收光子后被激发, 进而发生从价带到导带的跃迁, 进入较高能量的导带, 并在价带上留下空穴(h^+)。光生 e^- 和 h^+ 可迁移到催化剂表面并与吸附其上的分子(OH⁻、O₂、有机物等)发生能量和电荷交换, 产生具有强氧化能力的·OH、H₂O₂、O₂⁻ 等物种。这些基团是直接参与化学反应的主要活性物质。但是在应用中, e^-h^+ 对并不能完全用于氧化-还原反应, 而是存在很大的复合几率, 将吸收的光能以释热或发射荧光的方式损耗, 在很大程度上降

低了光催化材料的量子产率^[4]。

采用贵金属修饰的方法可提高光催化效率^[5-7]。贵金属的功函数较高, 与半导体接触时, 电子从半导体向贵金属流动直至二者的 Fermi 能级持平, 形成的电位差填补两者的功函数之差, 使载流子重新分布, 在半导体表面形成肖特基势垒(Schottky barrier), 可阻止 e^-h^+ 复合^[8]。但是, 贵金属纳米颗粒具有较高的表面能, 存在显著的“自发团聚”现象, 致使光催化活性降低^[9-10]。因此, 通过微结构设计和可控制备, 实现贵金属纳米粒子的均匀分布, 便成为提高光催化活性有效手段。

本文利用介观尺度材料的设计、制备及组装技术, 制备了反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料, 并评

价了其光催化效果,探索微结构与光催化性能的内
在联系。

1 实验

1.1 蛋白石结构的自组装

聚苯乙烯微球,粒径为 1.5 μm , 制备工艺参见
文献[11]。蛋白石结构的自组装方法参见文献[12]。

1.2 反蛋白石结构 TiO₂ 的制备

以钛酸丁酯作为钛源,按以下比例(摩尔
比)Ti(OBu)₄: EtOH: HAc: HCl: H₂O =2: 24:1:17:5 制
成透明 TiO₂ 溶胶。将 TiO₂ 溶胶滴加到已制成的蛋
白石结构中,在 60~70℃干燥 60 min,重复多次。
采用程序升温控制,在通空气的条件下,缓慢升温
至 300℃,恒定 5 h,再升温至 450℃,恒定 5 h,即
制得反蛋白石结构 TiO₂ 阵列材料。

1.3 Au/TiO₂ 阵列材料的制备

将一定量的氯金酸(HAuCl₄·4H₂O)加入到溶有
柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇·2H₂O)的乙醇溶液中,在聚乙
烯醇(PVA)保护下,超声分散 5 min。在 110℃温度
下冷凝回流 3 h,得到胶体金溶液。将 TiO₂ 材料浸

入胶体金溶液,5 min 后取出,随后分别采用无水
乙醇和去离子水进行洗涤,在 60℃条件下干燥处理
12 h,得到 Au/TiO₂ 阵列材料。

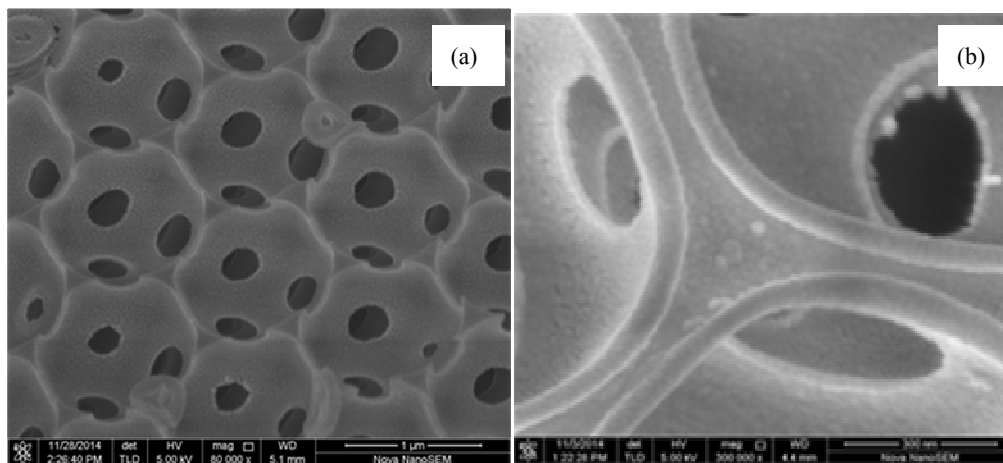
1.4 测试与表征

采用 FEI-NANO 型场发射电子扫描电镜(SEM)
考察样品的微观形貌。结合 D8 DISCOVER 型 X 射
线衍射仪(XRD)分析反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材
料的组分和相结构,XRD 辐射光源为 Cu 靶的 K _{α}
射线,扫描步长为 0.02°/s。样品的光催化性能通过
U-3010 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)评价:将样
品放入 3 mL、浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝(MB)溶液
中,以 20 W 的 UV-254 紫外灯为光源,紫外灯距
MB 溶液液面的距离为 30 cm,样品距液面距离为
0.5 cm,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 表面形貌

图 1 给出了反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料的
SEM 结果。



(a). 1.3 μm 空腔(Hole size in 1.3 μm); (b). 金颗粒阵列(Array of Au particles)

图 1 Au/TiO₂ 阵列材料的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of Au/TiO₂ array films

由图 1(a)可见,所制备的阵列材料为有序蜂
窝状结构,由规则分布的“碗状”空腔(直径约为 1.3 μm)
排列而成。每个空腔底部均匀分布着 3 个小孔,小
孔是上层空腔与下层空腔的连接通道。通过 SEM 测
量,“碗状”空腔的壁厚约 60 nm。经能谱分析确定

骨架上的颗粒为金,如图 1(b)所示。空腔结构表面
均匀分布着金纳米粒子,无明显的聚现象出现。这
一结果表明,所制备的贵金属有序阵列结构有效的
抑制了 Au 纳米粒子的自发团聚。

图 2 给出了反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料的 XRD 图谱。图中出现了金的典型特征峰, 表明 Au 粒子成功负载到了骨架结构之上。

2.2 光催化性能

MB 溶液在可见光波段 664 nm 处存在明显的吸收峰, 光催化反应使该处峰值降低。因此, 可通过降解前后 MB 溶液在可见光区的吸光度来评价样品的光催化性能, 如图 3 所示。

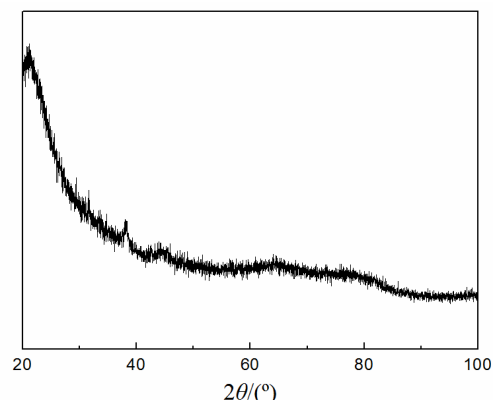


图 2 Au/TiO₂ 阵列材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Au/TiO₂ array films

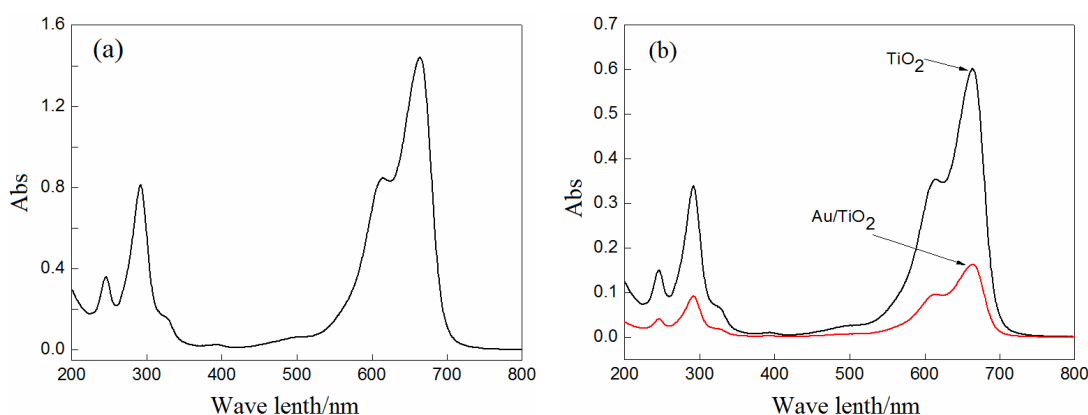


图 3 亚甲基蓝溶液初始(a)和光催化降解 1 h 后(b)的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.3 UV-Vis spectra of initial MB solution (a) and MB solution degraded by photocatalysts for 1 h (b)

图 3(a)为 MB 原始溶液的吸光度谱线, 光催化反应开始前, 其在波长 664 nm 处的吸光度为 1.44。对比发现, 经复合光催化剂降解 1 h 后, MB 溶液在 664 nm 处的吸光度均在 0.3 以下, 远低于经 TiO₂ 薄膜降解后溶液的吸光度, 如图 3(b)所示。这一结果表明, 反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料可显著提 TiO₂ 薄膜的光催化性能。

在低浓度范围内, MB 溶液的吸光度与其质量浓度成正比, 满足 Lambert-Beer 定律^[13]:

$$A = Kcd \quad (1)$$

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。光催化降解率可由下式计算:

$$\eta = (c_0 - c) / c_0 = (A_0 - A) / A_0 \quad (2)$$

式中, η 为降解率, c_0 和 c 分别为 MB 溶液在反应初始和末态的质量浓度, A_0 和 A 为反应初始和末态的吸光度。

由式 2 可知, 反蛋白石结构 Au/TiO₂ 阵列材料对 MB 溶液的 1h 降解率达到 88.7%, 远高于 TiO₂

薄膜的 48.1%。表明 Au/TiO₂ 阵列材料光催化效果显著提升。

2.3 微结构对光催化性能的影响

Au/TiO₂ 阵列材料微结构示意图如图 4 所示。其高度有序的微结构可有效抑制 Au 纳米粒子的团聚, 促使 Au 颗粒的均匀分布, 使 Au/TiO₂ 阵列材料具有远高于普通结构的比表面积。

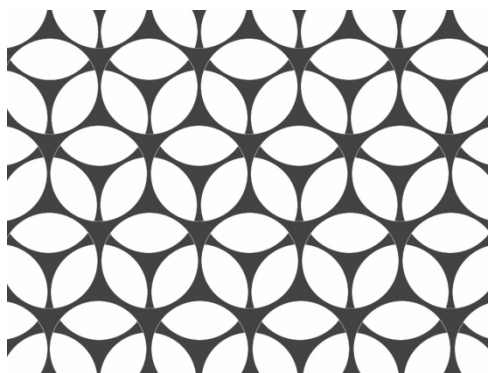


图 4 Au/TiO₂ 阵列材料的微结构模型

Fig. 4 The microstructure models of Au/TiO₂

此外, Au/TiO₂ 阵列材料具有相互贯通的孔道结构, 更有利于气体的扩散与液体的传输。这一结构使 Au/TiO₂ 材料具有优异的光催化效果。

3 结论

1) 利用纳米自组装技术, 结合溶胶凝胶工艺, 通过对蛋白石结构的反向复制, 可制备出高度有序的 Au/TiO₂ 阵列材料。

2) Au/TiO₂ 阵列材料对亚甲基蓝溶液的 1 h 降解率可达 88.4%, 远高于 TiO₂ 薄膜的 44.5%, 具有优异的光催化效果。

3) Au/TiO₂ 阵列材料可有效抑制金纳米颗粒的团聚, 增加了表面的光催化活性位。其相互贯通的孔道结构, 提高了反应体系的输运效率。因此取得了优异的光催化性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] ZHANG Y G, WANG Y X. Calculations show improved photoelectrochemical performance for N, Ce, and Ce+N doped anatase TiO₂[J]. *Journal of applied physics*, 2011, 110(3): 33519.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [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] 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.
- [9] GAO Y, CHEN C A, GAU H M, et al. Facile synthesis of polyaniline-supported Pd nanoparticles and their catalytic properties towards elective hydrogenation of alkynes and cinnamaldehyde[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(8): 2839-2844.
- [10] STEPANOV A L. Applications of ion implantation for modification of TiO₂: A review[J]. *Rev adv mater sci*, 2012, 30(2): 150-165.
- [11] 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.
- [12] 周学礼, 祁洪飞, 钱栋祥, 等. Au@Al₂O₃ 3DOM 复合材料的可控制备及催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017(6): 1709-1713.
- [13] 祁洪飞, 刘大博, 滕乐金, 等. Au 反点阵列孔径对 Au/TiO₂ 复合薄膜光催化性能的影响[J]. *金属学报*, 2014(10): 1163-1169.