

• 研究简报 •

银修饰的二氧化钛多孔微管的制备、表征及光催化活性

徐建华 戴维林* 李静霞 李 闻 曹 勇 范康年

(复旦大学化学系 上海市分子催化与创新材料重点实验室 上海 200433)

摘要 在冰乙酸存在条件下,以四氯化钛水解法制备了具有锐钛矿晶型结构的二氧化钛多孔微管,并用化学沉积法对其进行修饰,得到银修饰的二氧化钛多孔微管.采用XRD, TG-DTA, SEM, TEM, XPS及氮吸附等手段对其进行了表征.氮吸附的结果显示该样品具有很高的比表面积,银的修饰没有显著影响二氧化钛微管的孔结构;XRD的表征结果显示,银修饰的二氧化钛多孔微管具有良好的锐钛矿晶型;XPS的分析结果表明银以游离的金属态存在;TEM的观测结果显示,银团簇沉积于二氧化钛纳米晶粒的表面.降解苯酚的光催化活性测试显示出银的修饰对二氧化钛的光催化活性有显著的提高作用,其中含银2.0%的样品活性最高.

关键词 银;修饰;二氧化钛;光催化;苯酚

Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Silver Modified Apertured TiO₂ Microtubes

XU, Jian-Hua DAI, Wei-Lin* LI, Jing-Xia LI, Wen CAO, Yong FAN, Kang-Nian

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Apertured TiO₂ microtubes have been fabricated by simple hydrolysis of titanium tetrachloride using ammonia in the presence of glacial acetic acid. The microtubes were doped by silver using the chemical deposition method. The morphology and microstructure characteristics of the apertured silver doped TiO₂ microtubes were characterized by means of the X-ray powder diffraction (XRD), thermal analysis (TG-DTA), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N₂ absorption. The silver doped catalysts exhibit higher photocatalytic activity than the non-doped TiO₂ samples toward phenol degradation, the 2.0% Ag/TiO₂ sample gives the best result.

Keywords silver; doped; titanium dioxide; photocatalysis; phenol

半导体光催化是一种有效的利用光能降解有机污染物的手段.在多种光催化剂中,二氧化钛因其廉价、无毒、高稳定性和高活性而受到广泛关注^[1~5].随着二氧化钛制备研究的深入进行,越来越多的具有各种性质、形貌特征的TiO₂材料被报道.一维二氧化钛材料,如纳米管^[6],纳米棒^[7],以及微米级的晶须和微管^[8,9]由于其具有高熔点、低密度、高模量等优点,有望改善其在不同应用领域材料的相关性质,引起了人们的兴趣,

然而结构更为独特的多孔微管结构的TiO₂材料尚未见报道.

与此同时,二氧化钛本身并不能满足各种类型反应的要求,尤其是其活性偏低的缺点在部分场合显得尤为突出.因此,对二氧化钛进行修饰改性,进一步提高其光催化活性成为目前研究领域的热点.已有的研究结果表明,当激发光照射二氧化钛光催化剂时,贵金属修饰能有效地抑制其产生的光生电子和空穴的复合,提高光

* E-mail: wldai@fudan.edu.cn

Received December 31, 2006; revised January 30, 2007; accepted March 7, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20407006, 20573024)和上海市科委基础研究重点项目(No. 06JC14004)资助项目.

催化剂的活性, 延长催化剂使用的时间, 并对有机物的深度矿化有着更高的选择性^[10-14].

目前常用的修饰 TiO₂ 的方法有紫外光还原沉积法^[15,16]、化学沉积法^[17,18]和传统的浸渍法. 化学沉积法具有方法简单、制备时间短等特点, 并可以避免在修饰过程中 TiO₂ 被有机物污染, 是一种高效的制备贵金属修饰 TiO₂ 光催化剂的手段.

本工作首次报道了在冰乙酸存在的条件下, 以四氯化钛水解法制备了具有锐钛矿晶型结构的二氧化钛多孔微管, 并用化学沉积法对其进行银元素修饰, 得到银修饰的二氧化钛多孔微管. 该微管结构光催化剂具有极大的比表面积、良好的光催化性能及特殊的规则多孔的微观结构.

1 实验部分

1.1 银修饰的二氧化钛多孔微管的制备

二氧化钛多孔微管采用一种简单无需模板剂的四氯化钛水解法来合成. 在冰水浴中, 将 25 mL 3.0 mol·L⁻¹ 的 TiCl₄ 溶液逐滴加入 150 mL 蒸馏水中, 搅拌下将该溶液升温至 323 K, 滴加 4.5 mL 冰乙酸, 以浓氨水调节溶液的 pH 值至 8, 将容器密封, 298 K 下陈化 72 h, 将沉淀抽滤, 并用去离子水和无水乙醇各洗涤三次, 在 353 K 下烘干.

以质量分数 2% 的氨水和 2% 的 AgNO₃ 溶液配制银氨溶液, 取 1.1 mL 银氨溶液并加少量水稀释, 加入 1 g 二氧化钛多孔微管, 搅拌下逐滴加入稍过量的 2% H₂O₂ 溶液, 滴加完毕后继续搅拌 1 h. 将沉淀抽滤, 并用水和乙醇各洗涤三次, 353 K 下烘干, 743 K 下焙烧 3 h, 得到理论含银量质量分数为 1% 的修饰二氧化钛多孔微管. 经 X 射线荧光分析测定, 实际含量和理论含量相差不超过 5%, 样品记为 1% Ag/TiO₂. 其他不同银含量的催化剂制备方法和记法以此类推.

1.2 试剂及仪器

采用美国 Micromeritics Tristar ASAP2000 型自动吸附仪测定催化剂的比表面, 523 K 预处理, 77 K 下进行 N₂ 吸附; 用荷兰 Philips XL30 SEM 和日本 Jeol JEM2010 TEM 电子显微镜观测样品微观结构; 用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(Cu K α 线, 40 kV, 40 mA)检测样品晶相结构. XPS 测定在 PHI 5000C ESCA 型 X 射线能谱仪上进行, 采用 Mg 靶, 管电压和电流分别为 14.0 kV 和 25 mA, 以 C1s 峰(284.6 eV)为基准校正.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在自制的光催化反应器上进行.

以 4 组 8 W 紫外灯为光源, 主波长为 243 nm. 以苯酚为被降解物, 298 K 下, 50 mL 0.060 g·L⁻¹ 的苯酚溶液中加入 50 mg 的光催化剂, 以 100 mL·min⁻¹ 的速率向反应管中鼓入空气, 待其在暗处达到吸附平衡后打开光源, 按一定时间间隔抽取反应液滤除催化剂粉末后, 在 Shimadzu UV-2450 型紫外分光光度计上测量其在 270 nm 处的吸收值计算苯酚的降解率. 分析结果重复 3 次, 相对平均偏差在 3% 以内的结果, 取平均值作为最后的活性数据. 以商业催化剂 Degussa 的 P25 二氧化钛为参照.

2 结果与讨论

2.1 样品的 XPS 表征

银修饰的二氧化钛多孔微管(以 1% Ag/TiO₂ 为例)的 XPS 谱如图 1 所示. XPS 分析表明, 该样品表面银的质量分数为 2.86%, 和经由 X 射线荧光分析测得的整体平均含银量 1% 相比, 呈现出富集于表面的分布形态. 该现象和 Tada 等^[19]在研究贵金属团簇负载在二氧化钛晶粒上的研究结果相类似, 贵金属在复合催化剂中有利于电子的富集, 因而能有效地提高其光催化活性. 图 1(b)中的 O 1s 峰, 结合能较低的为二氧化钛的晶格氧, 结合能较高的归属为表面羟基氧^[20]. 图 1(d)中的 Ag 3d_{5/2} 峰结合能为 368.2 eV, 对应于金属状态的 Ag^[21], 没有检测到其他价态的银物种, 表明化学沉积法将银离子完全还原为零价态.

2.2 样品的 XRD 表征

图 2 是不同银含量的银修饰二氧化钛微管的 XRD 谱图. 图中 A 代表锐钛矿的衍射峰, Ag 代表单质银的衍射峰. 从图中可以看出随着银修饰后的样品表现出良好的锐钛矿晶型, 与纯的 TiO₂ 一致. 同时在银含量较低的样品上没有观察到银物种的衍射峰, 表明银颗粒高度分散在二氧化钛的表面, 而当银含量增大至 6% 时, 在 $2\theta = 44.3^\circ(200)$ 和 $64.4^\circ(220)$ 处可以观察到有 Ag⁰ 的特征衍射峰, 主要是由于银含量的提高使得其发生团聚. 同时在图中并没有观察到 AgO 和 Ag₂O 的衍射峰, 表明银离子被完全还原.

2.3 样品的 SEM/TEM 结果

图 3(a)是所制样品的 SEM 照片, 从图中可以看出通过简单的方法, 即可制备出具有规整结构的 TiO₂ 微管, 微管的直径大约在 10 μm , 管壁厚 1 μm . 从图 3(a)的插图中可以更清楚地看到整齐排列在管壁上的特殊孔结构, 其孔径约为 1 μm , 孔间距约为 4 μm . 763 K 焙烧后修饰银二氧化钛微管显示出独特的多孔微管形貌, 并且

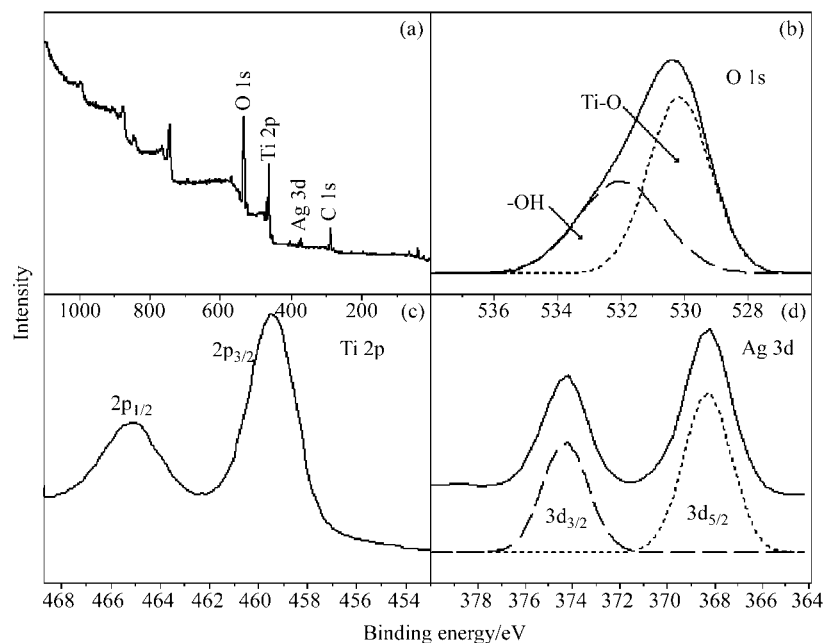


图 1 1% Ag/TiO₂ 样品的 XPS 谱图

Figure 1 XPS spectra of 1% Ag/TiO₂

(a) survey XPS spectrum of 1% Ag/TiO₂; high-resolution XPS spectra of the (b) O 1s, (c) Ti 2p and (d) Ag 3d regions for the 1% Ag/TiO₂

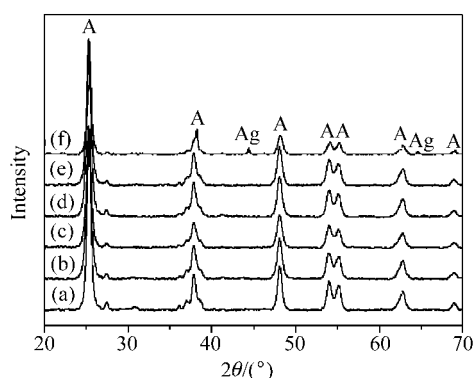


图 2 不同银含量的二氧化钛微管的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of TiO₂ series with various Ag contents

(a) TiO₂, (b) 1% Ag/TiO₂, (c) 2% Ag/TiO₂, (d) 3% Ag/TiO₂, (e) 4% Ag/TiO₂, (f) 6% Ag/TiO₂

该结构有良好的热稳定性, 不会随焙烧而坍塌. 图 3(b) 是 763 K 焙烧后的修饰银二氧化钛微管的 TEM 照片, 从中可以看出组成微管的晶粒结构为纳米级的二氧化钛颗粒, 晶粒大小约为 10 nm, 电子衍射图显示样品具有特征的锐钛矿结构, 该结果与 XRD 完全一致. 这些结果均表明特殊形貌的修饰银二氧化钛微管具有良好的热稳定性, 经 763 K 焙烧后仍能保持其独特的形貌, 与传统方法制备的纳米微管在高温焙烧去除表面活性剂的过程中导致其结构的坍塌有很大不同. 本工作采用无模板剂的简易方法制备出具有高比表面积、良好的锐钛矿结晶度的纳米微管光催化剂, 在光催化过程中更有

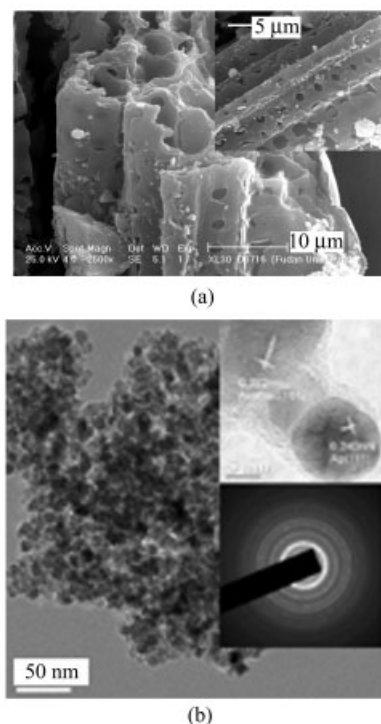


图 3 银修饰的二氧化钛微管 2% Ag/TiO₂ 的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片

Figure 3 SEM (a) and TEM (b) micrographs of 2% Ag/TiO₂ microtubes

效地接受光辐照, 更充分地利用其高比表面积和内壁, 进而提高其光催化性能. 同时从插图中显示的高分辨透射电镜照片可以更清晰地看到, 图中左上角为锐钛矿型

二氧化钛的晶粒, 显示锐钛矿(101)面的特征晶格指纹间距 $d(101)=0.352$ nm, 中间颜色较深的是吸附在二氧化钛晶粒表面的银颗粒, 特征晶格指纹间距 $d(111)=0.240$ nm, 显示单质银的存在, 该结果与 XPS 分析一致^[22]. 在形成二氧化钛纳米微管的过程中, 我们发现分散剂冰乙酸的存在不可或缺. 在促成二氧化钛微晶形成微管的过程中, 冰乙酸改变了溶液的 zeta 电势, 并可能在分子水平上导向二氧化钛微晶的聚集形态, 从而使二氧化钛微晶朝着形成微管的方式组装起来, 关于该过程的更进一步的机理研究仍在进行之中.

2.4 样品的热分析

样品 2% Ag/TiO₂ 的热分析如图 4 所示. 在差热分析曲线上, 350 K 左右有一个很小的吸热峰, 对应着可挥发性的物质如表面吸附水的去除. 450 K 左右一个宽的放热峰归属于无定型二氧化钛向锐钛矿晶型转晶的放热, 1000 K 以上的一个较宽的放热峰对应于锐钛矿型的二氧化钛转晶为更稳定的金红石晶型^[23]. 由于修饰银二氧化钛纳米微管的制备过程无需任何有机模板剂, 故没有有机物脱除的放热峰存在. 与此相对应, 热重曲线的 400 K 以下部分是一段陡直的下降, 而后逐渐趋缓直至不再减少. 说明随着温度的上升, 首先经历了挥发性物质的脱除, 随后进行的是无质量变化仅有热量放出的转晶过程. 该结果同时也说明本文报道的微管结构修饰银二氧化钛材料具有较好的热稳定性.

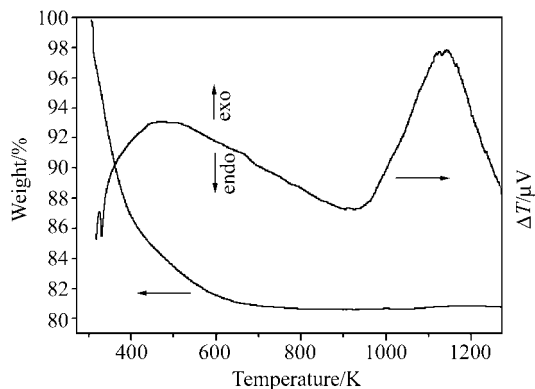


图 4 银修饰的二氧化钛微管 2% Ag/TiO₂ 的热重和差热分析图

Figure 4 TG and DTA of 2% Ag/TiO₂ microtubes

2.5 氮吸附

低温氮吸附表征结果表明, 纯二氧化钛微管的 BET 比表面积为 $381 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于文献报道的采用有机模板剂法制备的介孔二氧化钛材料^[24,25]. 经银修饰, 2% Ag/TiO₂ 样品的比表面积仍能保持在 $351 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 可见银修饰只是略微减少了其比表面积, 并没有显著影响二氧化钛的微结构. 如图 5 所示, 2% Ag/TiO₂ 样品经 723 K

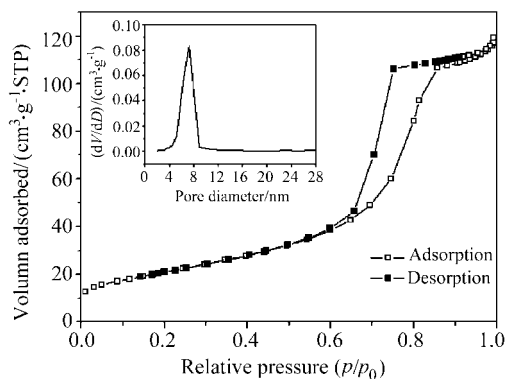


图 5 银修饰的二氧化钛微管 2% Ag/TiO₂ 的吸附等温线和孔分布

Figure 5 Isotherm and pore size distribution of calcined 2% Ag/TiO₂ microtubes

焙烧后仍然保持了完好的介孔二氧化钛结构, 呈典型的 IV 型吸附等温线和 H2 型滞后环. 插图中的孔分布曲线窄而尖, 表明二氧化钛晶粒间的堆积孔集中分布于 6~9 nm 间.

2.6 催化性能测试

图 6 比较了不同含量的银修饰二氧化钛纳米微管反应 90 min 后的光催化活性, 从图中可以看出: 首先, 与商业催化剂 P25 只能降解 61% 的苯酚作比较, 空白二氧化钛微管催化剂的活性有明显优势, 达到 74%. 低温氮吸附的表征结果显示, 二氧化钛微管具有更高的比表面积及孔容, 将更有利于苯酚分子吸附于催化剂的表面, 加快苯酚的降解速率^[26]. 二氧化钛微管具有的较高锐钛矿结晶度也部分减少了光生电子和空穴的复合中心, 有利于光催化活性的提高^[27]. 组成二氧化钛微管的纳米晶粒的尺寸也小于 P25, 显示出更强的纳米尺寸效应, 其带宽更大, 相应的光生空穴的氧化能力也更强^[28].

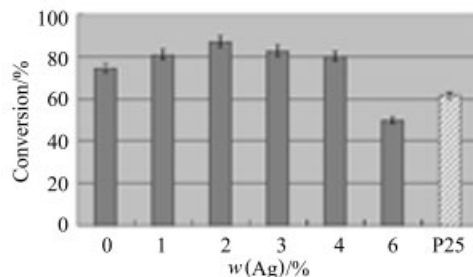


图 6 银修饰的二氧化钛微管系列及 P25 光催化降解苯酚的比较

Figure 6 Comparison of the phenol photodegradation of Ag/TiO₂ series and P25

其次, 修饰一定量的 Ag 有利于提高光催化活性,

随着银含量的增加, 活性先增大后减小, 2% Ag/TiO₂ 的活性最高为 86%. 一方面, 随着银的修饰, 银颗粒附在二氧化钛表面(见 XPS 图谱), 在一个典型的光催化反应中, 二氧化钛价带的电子被紫外光激发到导带上, 部分光生电子被二氧化钛表面吸附的分子氧所捕获, 形成活性氧物种, 光生空穴则被二氧化钛表面羟基捕获, 因此抑制二氧化钛表面载流子的复合是影响光催化效率至关重要的因素^[29]. 当二氧化钛晶粒尺寸足够小时, 光生电子迅速迁移到晶粒表面, 银颗粒则成为捕获光生电子的富集中心, 提高了光生电子的量子产率. 这种复合催化剂既有利于抑制表面电子空穴复合过程, 在空间上还有利于实现氧化过程和还原过程的分离. 另一方面, XRD 谱和电镜结果显示, 修饰的 Ag 能均匀分散在催化剂中, 从而更有效地起到活性中心的作用. 然而, 当银含量进一步增高时, 银颗粒开始长大并且团聚, 从而使捕获光生电子的能力减弱, 且阻挡了二氧化钛对光的有效吸收, 导致光催化活性的降低.

3 结论

本文首次报道采用一种简单易操作的方法制备了表面具有整齐排列多孔结构的银修饰二氧化钛微管. 该方法以冰乙酸为分散剂, 氨水为沉淀剂, 无需使用任何有机模板剂直接在 323 K 下水解四氯化钛即可得到新型二氧化钛微管材料, 然后采用化学沉积法对该二氧化钛微管进行银元素修饰, 可得到具有很高的热稳定性的含银二氧化钛微管. 银含量较低时, 没有显著影响材料的微观结构和形貌. 在光催化降解苯酚的实验中, 2% 银修饰的二氧化钛样品的活性最高, 苯酚降解率为 86%, 高于未经修饰的样品和商业光催化剂 P25.

References

- 1 Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- 2 Yu, J. C.; Yu, J. G.; Ho, W. K.; Jiang, Z. T.; Zhang, L. Z. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3808.
- 3 Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196.
- 4 Klosek, S.; Raftery, D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2815.
- 5 Qaradawi, S.; Salman, S. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 161.
- 6 Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307.
- 7 Stengl, V.; Bakardjieva, S.; Subrt, J.; Vecemikova, E.; Szatmary, L.; Klementova, M.; Balek, V. *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 20.
- 8 Yin, S.; Sato, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4526.
- 9 Kobayashi, S.; Hanabusa, K.; Hamasaki, N.; Kimura, M.; Shirai, H. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1523.
- 10 Zhang, Q.-H.; Gao, L.; Guo, J.-K. *Appl. Catal. B* **2000**, *26*, 207.
- 11 Zhang, Q.-H.; Gao, L. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 65 (in Chinese). (张青红, 高濂, 化学学报, **2005**, *63*, 65.)
- 12 Hiroaki, T.; Tetsuji, I.; Ayako, T.; Seishiro, I. *Langmuir* **2004**, *20*, 7898.
- 13 Zhang, F.-X.; Zhang, X.; Chen, J.-X.; Liu, Z.-G.; Gao, W.-L.; Jin, R.-C.; Guan, N.-J. *Chin. J. Catal.* **2003**, *24*, 877 (in Chinese). (章福祥, 张秀, 陈继新, 刘智广, 高文亮, 金瑞彩, 关乃佳, 催化学报, **2003**, *24*, 877.)
- 14 Jiang, H.-Q.; Wang, P.; Xian, H.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 145 (in Chinese). (姜洪泉, 王鹏, 线恒泽, 化学学报, **2006**, *64*, 145.)
- 15 Cho, K.-C.; Hwang, K.-C.; Sano, T.; Takeuchi, K.; Matsuzawa, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *161*, 155.
- 16 Vamathevan, V.; Amal, R.; Beydoun, D.; Low, G.; McEvoy, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 233.
- 17 Orlov, A.; Jefferson, D. V.; Macleod, N.; Lambert, R. M. *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 41.
- 18 You, X.-F.; Chen, F.; Zhang, J.-L.; Anpo, M. *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 247.
- 19 Tada, H.; Suzuki, F.; Ito, S.; Akita, T.; Tanaka, K.; Kawahara, T.; Kobayashi, H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8714.
- 20 Ho, W.; Yu, J.; Lee, S. *Chem. Commun.* **2006**, *10*, 1115.
- 21 Sano, T.; Negishi, N.; Uchino, K.; Tanaka, J.; Matsuzawa, S.; Takeuchi, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *160*, 93.
- 22 Du, J.-M.; Zhang, J.-L.; Liu, Z.-M.; Han, B.-X.; Jiang, T.; Huang, Y. *Langmuir* **2006**, *22*, 1307.
- 23 Yu, J.-G.; Zhou, M.-H.; Cheng, B.; Zhao, X.-J. *J. Mol. Catal. A* **2006**, *246*, 176.
- 24 Tian, B.; Yang, H.; Liu, X.; Xie, S.; Yu, C.; Fan, J.; To, B.; Zhao, D. *Chem. Commun.* **2002**, 1824.
- 25 Liu, M.-Y.; Wu, H.-H.; Wu, P.; Zhao, D.-Y.; He, M.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 2241 (in Chinese). (刘月明, 吴海虹, 吴鹏, 赵东元, 何鸣元, 化学学报, **2005**, *63*, 2241.)
- 26 Wang, H.; Wu, Y.; Xu, B.-Q. *Appl. Catal. B* **2005**, *59*, 139.
- 27 Li, H.-X.; Li, J.-X.; Huo, Y.-N. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1559.
- 28 Gao, L.; Zhang, Q.-H. *Mater. Trans. JIM* **2001**, *42*, 1676.
- 29 Hyung, M.-S.; Jea, R.-C.; Hoe, J.-H.; Sang, M.-K.; Young, C.-B. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *163*, 37.