

• 研究论文 •

真空离子溅射法制备 TiO₂:Au 复合纳米纤维新型光催化剂及其降解乙醛性能研究

潘超^{*,a} 顾忠泽^b 董丽^c

(^a大连水产学院理学院 大连 116023)

(^b东南大学生物电子学国家重点实验室 南京 210096)

(^c大连民族学院理学院 大连 116023)

摘要 采用静电纺丝技术与真空离子溅射相结合的方法制备了 TiO₂:Au 复合纳米纤维, 并采用 SEM 和 X 射线电子能谱仪对其进行了表征. 结果表明 TiO₂:Au 纳米纤维的表面形态能通过 Au 沉积时间得到很好的控制. 同时在紫外光照射下采用乙醛体系考察了 TiO₂ 纳米纤维和 TiO₂:Au 复合纳米纤维催化剂降解乙醛性能, 结果证明 TiO₂:Au 复合纳米纤维具有更好的催化效率, 紫外光照射 70 min 后乙醛被完全降解.

关键词 静电纺丝; 真空离子溅射; TiO₂:Au 纳米纤维; 光降解

Use of Ion Sputter Coating to Prepare the Gold Deposited TiO₂ Nanofiber Photocatalyst and the Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde

Pan, Chao^{*,a} Gu, Zhongze^b Dong, Li^c

(^a College of Science, Dalian Fisheries University, Dalian 116023)

(^b State Key Laboratory of Bioelectronics, Southeast University, Nanjing 210096)

(^c College of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116023)

Abstract The Au-doped titania (TiO₂:Au) nanofibers were prepared by a combination of an electrospinning method and a sputtering technology, and characterized by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the morphologies of Au deposited TiO₂ nanofibers can be well controlled by the sputtering time. In addition, the photocatalytic properties of TiO₂ nanofibers and TiO₂:Au nanofibers were investigated by degrading acetaldehyde under UV irradiation. The photodegradation of porous TiO₂:Au nanofibers exhibited the best photocatalytic efficiency, where 100% acetaldehyde could be decomposed after UV exposure for 70 min.

Keywords electrospinning; ion sputter coating; TiO₂:Au nanofibers; photodegradation

TiO₂ 作为高性能催化剂的应用已经被广泛的研究. 但由于光催化反应过程中容易失活^[1,2], 限制了其在工业中的实际应用, 因此如何有效地提高 TiO₂ 光催化反应速率是目前重点要解决的问题. 研究结果表明^[3~6]: TiO₂ 的晶粒大小、形状、相组成或表面修饰以及其它成

分的掺杂对其性质、功能有显著的影响. 贵金属(Pt, Ag, La 等)掺杂^[7~12]被认为是提高 TiO₂ 光催化反应性能较为有效的方法之一. 这其中 Au 掺杂 TiO₂ 光催化材料由于在 CO 氧化^[13], 降解苯酚^[14]等光催化反应中具有比其它金属更高的反应活性和稳定性, 而且 Au 掺杂同

* E-mail: pcy2004@yahoo.com.cn

Received December 8, 2008; revised February 15, 2009; accepted April 15, 2009.

国家自然科学基金(Nos. 50773010, 10705007)、大连水产学院人才引进资助项目.

时可以扩展 TiO_2 光谱响应范围从紫外到可见光^[14], 因此, Au 掺杂改性 TiO_2 光催化性能的研究便受到越来越多的关注^[15-17]. 但目前 Au 掺杂的 TiO_2 材料多采用纳米粉末或薄膜, 而纳米粉末在实际应用中难以回收, 同时纳米粉末或薄膜的比表面积相对于一维纳米材料(如纳米线, 纳米纤维, 纳米杆)较小, 同目标降解物难以达到最大程度的接触反应面积, 这样就难以进一步提高 TiO_2 的光催化活性. 而对比常规的 TiO_2 光催化膜或纳米粒子, 纳米纤维具有巨大的比表面积和 3D 开放的孔结构, 使得光催化活性反应位点更多, 因而具有更高的催化活性^[18-21].

静电纺丝是一种能够制备纳米纤维的重要方法^[22,23]. 静电纺丝技术相比于常规的纺丝技术具有明显的优势: 第一, 在于它可以稳定地制备直径在纳米级别的纤维. 电纺纤维的直径比常规的纺丝方法得到的纤维小一个或两个数量级, 这使得它具有更高的比表面积. 第二, 电纺纤维设备成本低廉, 工艺流程简单, 分离时间比常规的纺丝方法短, 可用于制备纤维的聚合物种类多, 目前采用静电纺丝法制备纳米纤维的高聚物已有 600 多种. 因此, 静电纺丝技术的这些特色对于将来的应用是非常有前景的, 如在分离工业中做过滤膜分离微米级别粒子、可控药物释放、生物组织工程支架等^[24,25]. 采用静电纺丝技术制备 TiO_2 纳米纤维已有文献报道^[26-28], 但采用真空溅射沉积法制备 Au 修饰 TiO_2 纳米纤维用于光催化的应用还没有报道.

本文中, 我们以静电纺丝技术制备 TiO_2 纳米纤维, 并采用真空溅射技术在纤维表面沉积 Au, 得到 TiO_2 : Au 复合纳米纤维. 采用气相乙醛体系对 TiO_2 : Au 复合纳米纤维的光催化性能进行了评测.

1 实验部分

1.1 试剂

Poly(styrene-co-methacrylic acid) (PSMAI) 自己合成. 钛酸丁酯 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$, *N,N*-二甲基甲酰胺 (*N,N*-dimethylformamide, DMF), 四氢呋喃(THF), 冰乙酸(HAC), 均为分析纯, 使用前未经纯化, 购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 静电纺丝前驱体溶液的制备

A 溶液: 称取 2.48 g $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于 3 mL HAC 中, 磁力搅拌 30 min, 达到均匀混合.

B 溶液: 称取 1 g PSMAI 颗粒置于 20 mL 锥形瓶中, 加入 9.8 mL 的 THF/DMF=6:4 (物质的量的比)混合溶剂于锥形瓶中, 室温搅拌 2 h.

将 A 溶液边搅拌边缓慢滴加到 B 溶液中, 室温搅拌

1 h, 充分混合, 制得喷丝用溶液.

1.3 PSMAI/ TiO_2 复合纳米纤维的制备

吸入 3 mL 纺丝溶液到带有 5# 平口不锈钢针头的 5 mL 玻璃注射器中, 调整针尖到接收装置的距离为 15 cm, 喷射电压为 15 kV, 推进速度为 1 mL/h, 铜栅栏作为接收装置, 纺丝一定时间得到 PSMAI/ TiO_2 复合纳米纤维. 再将纤维置于真空干燥器中恒温 70 °C 干燥 5 h, 待用.

1.3.1 TiO_2 纳米纤维的制备

将上述 PSMAI/ TiO_2 复合纳米纤维置于马弗炉中焙烧. 先在 130 °C 恒温 2 h, 然后再以 0.5 °C·min⁻¹ 的速度升温到 450 °C, 并在此温度下恒温焙烧 2 h, 得到 TiO_2 纳米纤维.

1.3.2 TiO_2 : Au 纳米纤维的制备

TiO_2 : Au 纳米纤维采用真空溅射镀膜法制备. 首先将 PSMAI/ TiO_2 复合纳米纤维固定于离子溅射装置 (Hitachi E-1010 Ion Sputter) 的样品台上, 调整真空度为 1.33 Pa (10⁻² torr), 溅射电流为 15 mA, 然后开始喷金, 喷金时间调整为 5, 40, 120 和 180 s. 将上述纤维取出放置于马弗炉中, 以 0.5 °C·min⁻¹ 的速度从室温升温到 450 °C, 并在此温度下恒温焙烧 2 h, 得到 TiO_2 : Au 复合纳米纤维.

1.4 表征

纤维样品表面形貌采用 S-3000N (Hitachi, Japan) 型扫描电镜表征. 纤维表面成分采用 Escalab MK-II (VG, England) 型 X 射线电子能谱仪表征.

1.5 光催化性能测试

光催化性能测试在 500 mL 玻璃反应器中进行, 纤维样品的面积为 2.5 cm×2.5 cm, 质量为 (5.3±0.1) mg. 载气为 O₂-N₂ (20%) 的混和气体. 将 8 mL 乙醛气体注射到反应器中, 避光条件下吸附 2 h, 达到平衡. 然后转移反应器到紫外光照系统中, 紫外光辐照光强为 1 mW/cm². CO₂ 和乙醛的浓度采用气相色谱仪跟踪监测.

2 结果与讨论

2.1 喷金对 TiO_2 表面形貌的影响

图 1 为喷金前后 TiO_2 纳米纤维形貌对比图. 从图 1 中我们可以看出, 图 1a TiO_2 纳米纤维表面平滑, 相互连接成网状. 另外由于 TiO_2 纳米纤维导电性能不好, 而使得纤维表面放电, 图像不清晰. 图 1b 为喷金后的 TiO_2 纳米纤维, 纤维表面有大量的 Au 纳米颗粒, 颗粒之间相互连接形成 Au 簇, 使得纤维表面变得凹凸不平. 同时由于纤维表面 Au 簇使 TiO_2 纳米纤维导电性能变

好, 因此没有放电现象, 图片很清晰。

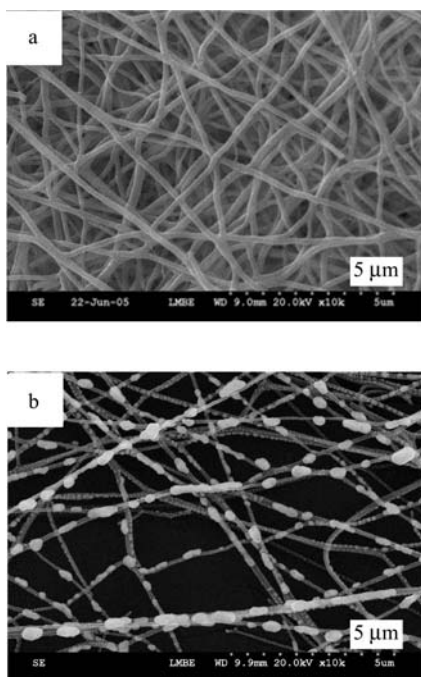


图 1 喷金前后 TiO_2 形貌对比图: (a)未喷金; (b)喷金
Figure 1 SEM images for TiO_2 nanofibers without Au (a) and after (b) coated with Au after heat treatment at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h

2.2 XPS 表征

图 2 为 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 纳米纤维表面 XPS 谱图。图 2a 中, 在 400.0 和 284.8 eV 出现了显著的吸收峰, 分别对应于 N1s 和 C1s 的能谱峰。在 360 和 345 eV 也出现了吸收峰, 分别对应 Au_{4d3} 和 Au_{4d5} 的能谱峰。同时在 84 和 88 eV 也出现了小的吸收峰, 对应于 ($\text{Au}_{4f_{5/2}}$), $\text{Au}_{4f_{7/2}}$ 的能谱峰。图 3b 为 Au_{4f} 能谱峰的放大 XPS 谱图, 从图中可以更清楚地看到 Au_{4f} 的双峰分别在 84 eV ($\text{Au}_{4f_{7/2}}$) 和 88 eV ($\text{Au}_{4f_{5/2}}$)。这充分证明 Au 被成功地沉积在 TiO_2 纳米纤维的表面^[29]。

2.3 喷金时间对 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 复合纳米纤维表面形貌的影响

图 3 是喷金时间对纤维表面形貌影响 SEM 图。喷金 5 s 时的 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 纳米纤维形貌如图 3a 所示, 从图中几乎看不到纤维表面的 Au 颗粒, 表面比较平滑。延长喷金时间到 40 s, 如图 3b, 纤维表面有轻微的 Au 颗粒出现。继续增加喷金时间到 2 min (图 3c), 在纤维表面出现很明显的 Au 颗粒, 并且颗粒之间团聚而呈现“岛屿”形状, 表面变得凹凸不平。当喷金时间增大到 3 min 时 (图 3d), 纤维表面被 Au 颗粒覆盖, 表面更加凹凸不平, 粗糙度进一步增加, 形成一层 Au “串珠层”。这说明随着喷金时间的增加, TiO_2 纳米纤维表面 Au 颗粒附着量

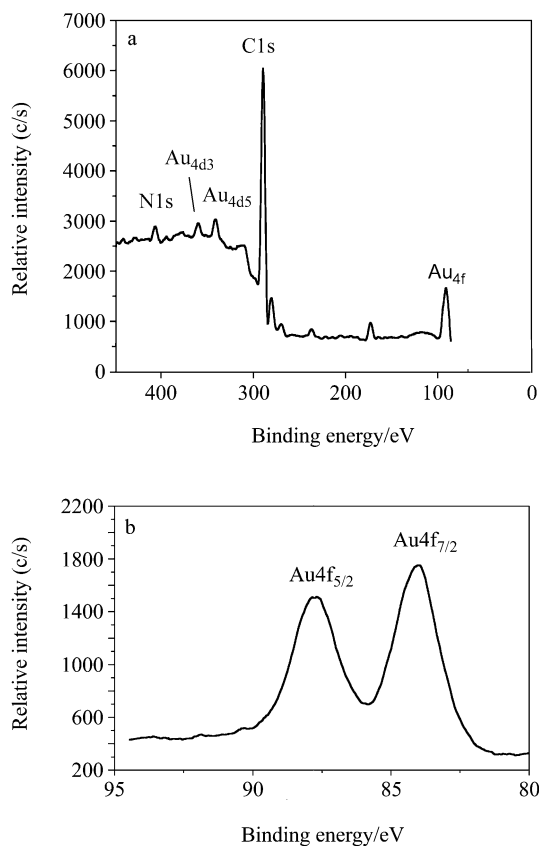


图 2 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 纳米纤维表面 XPS 谱图: (a)宽扫 XPS 谱图; (b) Au_{4f} 高能 XPS 谱图

Figure 2 (a) Wide scanning XPS spectra; (b) high energy resolution XPS of Au_{4f}

增加, 同时 Au 颗粒的形状发生变化, 从“岛屿”状变化到“串珠层”。这可用下面的机理加以解释^[26,27]。如图 4 所示, 当很小的稳定的 Au 纳米颗粒(Au 簇)被沉积在 TiO_2 纤维表面, 并且沿着三维方向生长, 由于沉积的 Au 原子或分子之间的结合力比 Au 与 TiO_2 表面的结合力能更强有力的相互绑定, 而形成“岛屿”(图 4a 过程), 对应于图 3c。当继续增加沉积时间到 3 min 时, Au “岛屿”相互之间结合变得巨大和多样化而形成膜结构(图 4b 过程), 对应于图 3d。

2.4 光催化活性评测

我们采用乙醛作为目标降解物对 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 复合纳米纤维进行光催化性能评测, 结果如图 5 所示。图 5A 为 Au 沉积时间 3 min 的 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 复合纳米纤维催化剂, 从图中我们可以看出, 乙醛浓度在 2 h 时间内轻微的减少, 达到吸附平衡。开启紫外灯后, 乙醛的浓度迅速减少, 符合第一动力学吸附模型, 为扩散控制的光催化过程。70 min 后, 乙醛被完全降解, 同时, CO_2 浓度相应的增加。说明乙醛在紫外光的照射下被 $\text{TiO}_2:\text{Au}$ 复合纳

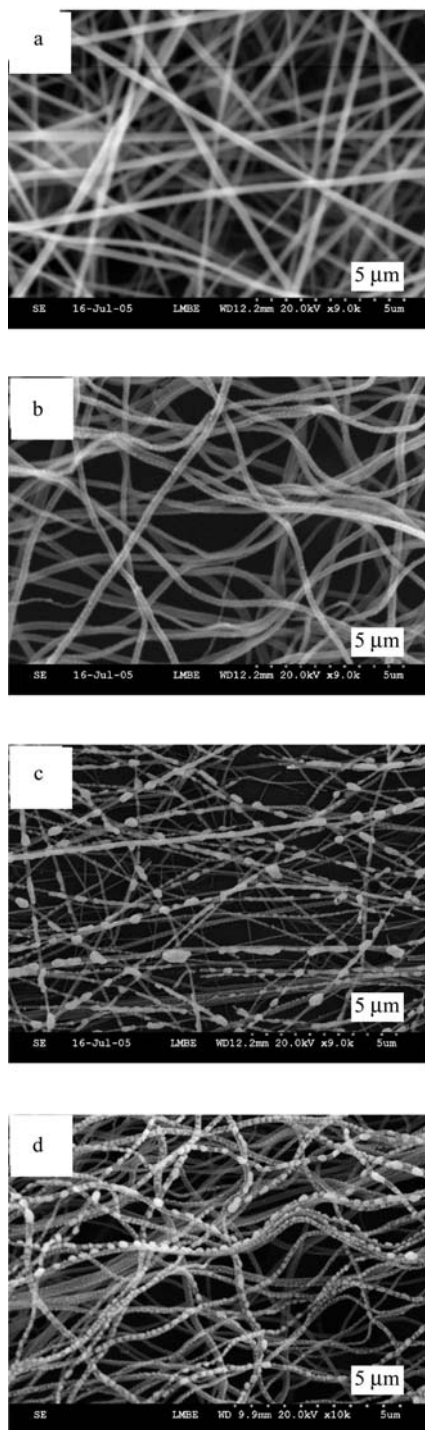


图3 TiO_2 :Au 纳米纤维表面形貌随 Au 沉积时间变化 SEM 图

Figure 3 SEM micrographs for Au sputtered for various lengths of time

米纤维催化剂完全降解. 图 5B 为多种 TiO_2 材料催化剂的催化降解乙醛性能对比实验. 从图中可以看出, 在没有催化剂的条件下(曲线 a), 乙醛的浓度基本没发生变化, 这说明乙醛在紫外灯的照射下不能自行降解. 曲线 b 为纯 TiO_2 纳米纤维催化剂, 光照 70 min 后 54% 的乙醛

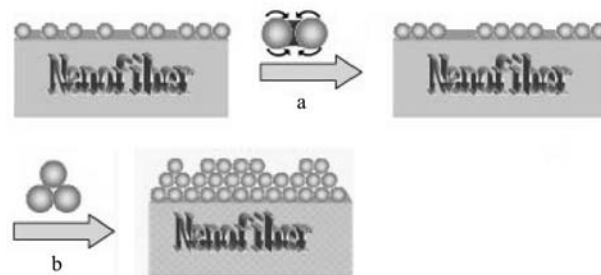


图4 TiO_2 纳米纤维表面 Au 沉积形态形成机理示意图

Figure 4 Basic modes of Au thin-film growth

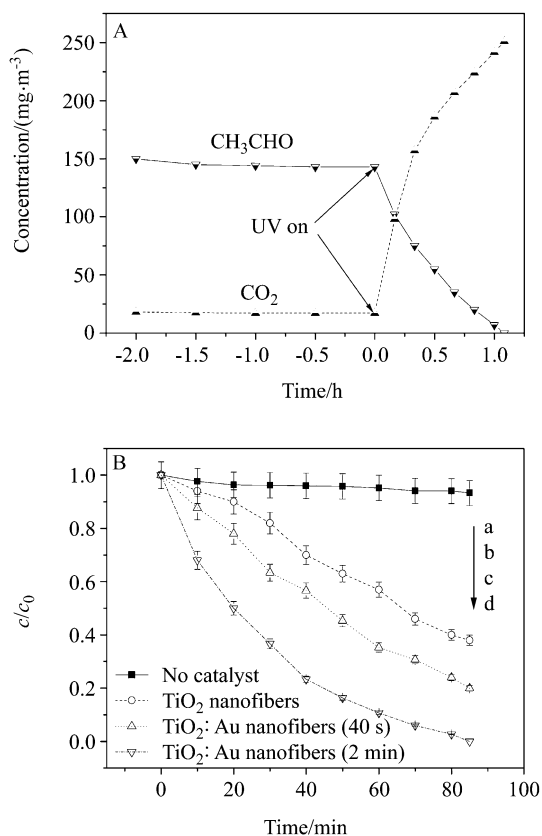


图5 (A) TiO_2 :Au (3 min) 复合纳米纤维催化剂降解乙醛曲线图; (B) 不同光催化剂降解乙醛对比图

a—无催化剂; b—纯 TiO_2 纳米纤维; c— TiO_2 :Au 纳米纤维(40 s); d— TiO_2 :Au 纳米纤维(2 min)

Figure 5 (A) Plot of concentration versus irradiation time for the degradation of acetaldehyde photocatalyzed by a TiO_2 :Au nanofibers (3 min); (B) time courses for UV photodegradation of acetaldehyde

Curve a—Without photocatalyst; b— TiO_2 nanofibers; c— TiO_2 :Au nanofibers (40 s); d— TiO_2 :Au nanofibers (2 min)

被降解. 对于 Au 沉积时间 40 s 的 TiO_2 :Au 复合纳米纤维催化剂(曲线 c), 70 min 后乙醛降解效率提高到 69.4%. Au 沉积时间 2 min 的 TiO_2 :Au 复合纳米纤维催化剂, 在相同的时间内 94% 的乙醛被降解为 CO_2 和 H_2O . 这说明 TiO_2 :Au 复合纳米纤维催化剂催化效果明显好于纯 TiO_2 纳米纤维, 同时随着 Au 沉积时间的增加, 光催化

效果也明显变好. 这可能是由于以下两方面因素: 第一, TiO₂:Au 复合纳米纤维为 3D 开放孔结构, 具有更大的光催化面积和反应位点. 第二, 由于 TiO₂ 的 Fermi 能级比 Au 高, 电子将从 TiO₂ 向 Au 迁移, 这使得光生电子富集在 Au 粒子表面, 直到两者的 Fermi 能级相等为止^[32,33]. 同时, 这些电子又不断地被快速捕获或直接与氧化剂发生还原反应, 平衡被打破, 这种过程周而复始的重复, 很好地抑制光生电子和光生空穴的表面复合, 提高了光催化活性. 机理如图 6 所示.

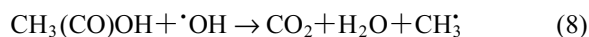
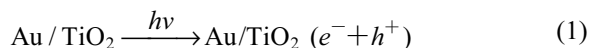
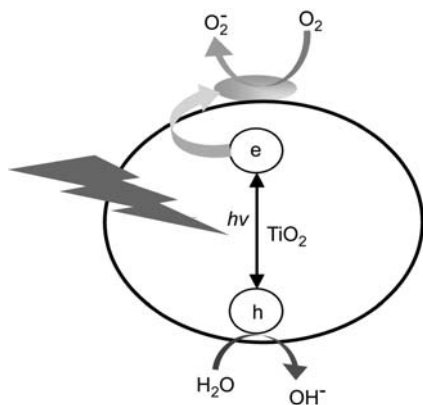


图 6 紫外光诱导下 Au 掺杂 TiO₂ 纳米复合体系电荷转移机理
Figure 6 Interfacial charge transfer process of Au-doped TiO₂ nanocomposites under the irradiation of UV light

3 结论

(1) 采用静电纺丝技术和真空溅射方法相结合制备了 TiO₂:Au 复合纳米纤维新型光催化剂, 并采用 SEM, XPS 对其形貌和表面构成进行了表征. 同时考察了喷金时间对纤维形貌的影响, 并对其机理进行了分析, Au 在

TiO₂ 表面首先形成“岛屿”形状, 随着 Au 沉积时间的增加, 在 TiO₂ 表面逐渐地形成“串珠层”.

(2) 采用气相乙醛作为光催化降解对象, 评测了 TiO₂:Au 复合纳米纤维的光催化性能. 对比 TiO₂ 纳米纤维, TiO₂:Au 复合纳米纤维具有更好的光催化降解性能, 而且光催化性能随着 Au 沉积时间的增加而增强. 这一方法有效提高了 TiO₂ 光解效率, 解决了 TiO₂ 在实际应用中效率低的问题. 目前这种方法还只局限于实验室的研究阶段, 相信随着蒸镀技术的不断进步和新型仪器的开发, 这种 TiO₂:Au 复合纳米纤维新型催化剂将会在污水处理、有害气体的降解等领域得到更广泛的应用.

References

- Kamat, P. V. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267.
- He, C.; Xiong, Y.; Chen, J.; Zha, C.; Zhu, X. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2003**, *157*, 71.
- Ahn, W.-Y.; Sheeley, S. A.; Rajh, T.; Cropek, D.-M. *Appl. Catal., B: Environ.* **2007**, *74*, 103.
- Li, H.; Bian, Z.; Zhu, J.; Huo, Y.; Li, H.; Lu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4538.
- Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M.-R. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13669.
- Abe, T.; Suzuki, E.; Nagoshi, K.; Miyashita, K.; Kaneko, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1119.
- Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3664.
- Kapoor, P.-N.; Uma, S.; Rodriguez, S.; Klabunde, K. J. *J. Mol. Catal. A* **2005**, *29*, 145.
- Teoh, W.-Y.; Mädler, L.; Beydoun, D.; Pratsinis, S.-E.; Amal, R. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 5852.
- Huang, L.-H.; Sun, C.; Liu, Y.-L. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *30*, 7029.
- Dai, S.-J.; Hu, C.-W.; Du, L.; Zhang, X.-S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1620 (in Chinese). (代仕均, 胡常伟, 杜琳, 张新申, 化学学报, **2008**, *66*, 1620.)
- Liu, X.-H.; He, X.-B.; Fu, Y.-B. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1725 (in Chinese). (刘秀华, 何小波, 傅依备, 化学学报, **2008**, *66*, 1725.)
- Isono, R.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *288*, 177.
- Sonawane, R. S.; Dongare, M. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *243*, 68.
- Xu, J.; Sun, Y.; Zhao, Y.-M.; Huang, J.-J.; Chen, C.-M.; Jiang, Z.-Y. *Int. J. Photoenergy* **2007**, *2007*, 1.
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4943.
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2003**, *19*, 469.

- 18 Liu, S.-M.; Gan, L.-M.; Liu, L.-H. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1391.
- 19 Zhang, L.; Yu, J.-C. *Chem. Commun.* **2003**, 2078, 46.
- 20 Zhang, S.-H.; Chen, D.-R.; Jiao, X.-L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11199.
- 21 Li, D.; McCann, J. T.; Gratt, M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 387.
- 22 Huang, J. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 222.
- 23 Li, D.; Wang, Y.-L.; Xia, Y.-N. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1167.
- 24 Abidian, M. R.; Kim, D. H.; Martin, D. C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 405.
- 25 Zhang, Y.-Z.; Wang, X.; Feng, Y. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1049.
- 26 Li, D.; Xia, Y.-N. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 555.
- 27 Caruso, R. A.; Schattka, J. H.; Greiner, A. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577.
- 28 Pan, C.; Ge, L.-Q.; Gu, Z.-Z. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3271.
- 29 NIST Standard Reference Database 20, version 3.2, **2007**, (Web Version) (<http://srdata.nist.gov/xps>).
- 30 Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A. *Langmuir* **1998**, *14*, 49.
- 31 Lahav, M.; Sehayek, T.; Vaskevich, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5576.
- 32 Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Langmuir* **2003**, *19*, 469.
- 33 Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 353.

(A0812083 Qin, X.; Fan, Y.)