

铂颗粒粒径效应：负载铂纳米颗粒的 TiO₂ 薄膜性质研究

华南平¹, 甘玉琴¹, 徐娇珍¹, 邹翠娥¹, 杨平¹, 徐景坤², 杜玉扣^{1*}

1. 苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215006

2. 江西科技师范学院省有机功能分子重点实验室, 江西 南昌 330013

摘要 制备了负载不同大小 Pt 纳米颗粒的 TiO₂ 薄膜。利用 TEM 测定了 Pt 粒子的大小, XRD, UV-Vis 和测量光电流等方法对 TiO₂ 复合膜进行了表征, 以亚甲基蓝降解反应评价了 Pt/TiO₂ 薄膜的光催化活性。结果表明, 在负载相同物质的量的 Pt 情况下, Pt 颗粒的大小直接影响 TiO₂ 薄膜的性能, 显示较强的粒径效应, 当负载平均粒径约 5 nm 的 Pt 粒子后, 薄膜具有最高的光电流和光催化活性。

关键词 Pt 纳米粒子; TiO₂ 薄膜; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)11-1861-04

引言

纳米 TiO₂ 作为一种稳定, 无毒的高效光催化剂而被广泛研究。但其禁带宽度仅为 $E_g = 3.2$ eV, 只有在波长小于 387 nm 的紫外光辐射激发下, 价带电子才能跃迁到导带上, 形成光生电子-空穴对的分离, 因此对太阳能的利用率不高。另外, 光生载流子很容易重新复合, 影响光催化活性。因此, 人们采取了半导体复合^[1,2], 过渡金属离子掺杂^[3-6], 贵金属沉积^[7-13]等手段对 TiO₂ 光催化剂进行表面修饰以提高其光催化活性。在催化剂表面沉积贵金属相当于在 TiO₂ 表面构成一个以 TiO₂ 和金属为电极的短路微电池, 降低电子和空穴的复合率, 提高催化剂的催化活性^[14]。

Kamat^[10,11]等系统研究了 TiO₂/Au 催化剂, 发现 Au 沉积于 TiO₂ 表面后, 提高了光电流和光电压, 加速了电子转移过程; 同时还探讨了 Au 纳米粒子的大小对 TiO₂ 费米能级的影响。Alexander^[12]等研究了 Pt 的价态对 TiO₂ 光催化氧化丙酮和 CO 的影响; Bo^[13]等研究了 Pt 的含量对 TiO₂ 光催化氧化苯酚的影响。但 Pt 颗粒的大小对 TiO₂ 光电性质和光催化性能的影响, 还未见报道。相比 Au 颗粒而言, Pt 纳米粒子大小的控制手段相对缺乏。本工作通过化学还原法得到 Pt 溶胶, 再利用吸氢还原法得到不同大小的 Pt 纳米粒子, 将 Pt 溶胶和 TiO₂ 溶胶进行混合即可得到 Pt/TiO₂ 光催化剂。本文研究了 Pt 纳米颗粒的大小对 TiO₂ 薄膜光电流的影响, 以亚甲基蓝降解反应评价了 Pt/TiO₂ 薄膜的光催化活性, 研究了光催化活性和金属 Pt 颗粒大小之间的关系。

1 实验部分

1.1 Pt 纳米粒子的制备

将一定量的 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)溶于 H₂PtCl₆ 溶液中, 混合均匀。在剧烈搅拌下滴入新鲜配制的 NaBH₄ 溶液 (PVP:H₂PtCl₆:NaBH₄ = 15:1:15), 继续搅拌 3 h, 即可得到黑色透明的 Pt 溶胶。用透析的方法可除去多余的无机离子。

取出一定量的 Pt 溶胶, 充分吸氢之后, 转移至另一容器, 加入适量的 H₂PtCl₆ 溶液共搅拌, 充分反应后即可得到长大的 Pt 纳米颗粒。重复此步骤, 能得到不同生长次数后的 Pt 纳米颗粒。本工作中选用未经生长(平均粒径约 2 nm)、经 8 次生长(平均粒径约 5 nm)、15 次生长(平均粒径约 8 nm)之后的 Pt 纳米颗粒。

用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 纳米薄膜。1 mL 的 Ti(OBu)₄ 溶于 20 mL 异丙醇中, 在剧烈搅拌下逐滴滴入 50 mL PVP 的水溶液(用 1 mol·L⁻¹ HNO₃ 调节至 pH≈1.5)中, 继续搅拌 6 h 得透明无色的 TiO₂ 胶体溶液。

将一定量的 Pt 溶胶与 TiO₂ 溶胶混合($\omega(\text{Pt}) = 0.1\%$), 即可得到负载不同大小 Pt 纳米粒子的二氧化钛溶胶。

采用浸渍-提拉法制备薄膜, 先对普通玻片和石英玻片进行如下处理: 先用铬酸洗液浸泡, 自来水冲洗, 再进行超声清洗, 最后用去离子水冲洗。掺 In 导电玻璃片经超声清洗和去离子水多次冲洗。将洁净的基片浸泡在溶胶中 0.5 h, 然后以一定的速度将基片垂直提起, 接着在 100 °C 的环境中干燥 10 min, 即完成一次镀膜过程。在此膜上再镀一层, 在

收稿日期: 2004-12-26, 修订日期: 2005-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(90207026)和江苏省教委自然科学基金项目(04KJB150120)资助

作者简介: 华南平, 1946 年生, 苏州大学化学化工学院副研究员 * 通讯联系人

不同温度下焙烧 1 h 即得测试所需样品。

1.2 测试与表征

1.2.1 TEM

用 TECNAI-12 (PHILIPS) 型透射电镜观测样品粒子的大小, 工作电压 120 kV。

1.2.2 X 射线衍射分析

用日本理学 DMAX-3C Rigaku X-ray 衍射仪, 分别对 TiO₂ 薄膜和负载 Pt 的 TiO₂ 薄膜样品进行测试。

1.2.3 UV-Vis

用 TU-1800 紫外-可见分析仪对薄膜样品进行测试。

光电流的测量是将 4 cm×2.5 cm 的掺 In 导电玻璃浸入不同组成的 TiO₂ 溶胶中 0.5 h, 取出, 垂直悬挂在室温下干燥, 于 573 K 焙烧 1 h, 即制得 TiO₂ 膜工作电极。电化学测量在三电极体系上进行, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 0.05 mol·L⁻¹ NaOH 溶液为电解质溶液。用 500 W 高压汞灯从电极正面进行照射, 通过电化学工作站

(CHI660B) 记录电流-时间 (*I-t*) 曲线。

1.3 光催化活性测定

将热处理后的薄膜于亚甲基蓝水溶液中浸渍 0.5 h, 取出垂直放入暗处的干燥器内干燥。按一定时间间隔经紫外光照射后, 用紫外-可见分光光度计, 在 $\lambda = 665 \text{ nm}$ 处测量每次光照前后吸光度的变化。每次选取 5 个固定点进行测量, 求其平均值, 根据吸光度的变化, 计算亚甲基蓝的降解率。

2 结果与讨论

2.1 不同大小的 Pt 纳米粒子

利用化学还原法得到了约 2 nm 的 Pt 纳米粒子, 再分别通过 8 次和 15 次吸氢还原得到 5 和 8 nm 左右的 Pt 纳米粒子。图 1 示出了 3 种不同大小 Pt 纳米粒子的 TEM 照片。从照片可以看出, 利用吸氢还原法得到的 Pt 纳米粒子粒径分布较为均匀。

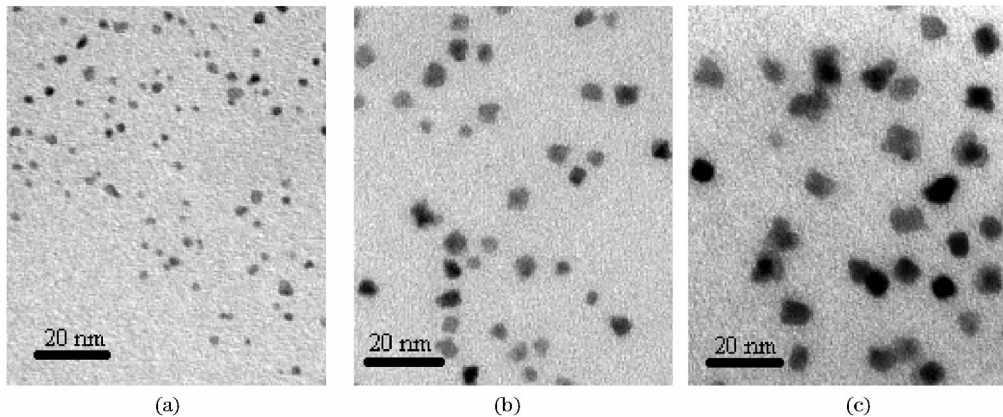


Fig.1 TEM image of Pt nanoparticles of different sizes

a, 2 nm; b, 5 nm; c, 8 nm

2.2 二氧化钛复合膜的 XRD 图谱

图 2 是纯 TiO₂ 和负载 5 nm 大小 Pt 粒子的 Pt/TiO₂ 薄膜 (硅基底) 经 300 °C 热处理后的 XRD 图谱。由图可以看出, 两薄膜样品在 25.3° 处均出现明显的衍射峰, 表明薄膜样品呈现锐钛矿相结构。但由于 Pt 的负载量很少, 故在 XRD 谱上未观察到 Pt 的特征衍射峰。

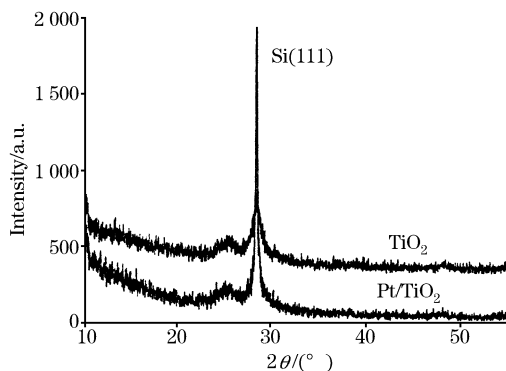


Fig.2 XRD spectra of TiO₂ and Pt/TiO₂ thin films at the same temperature (300 °C)

2.3 二氧化钛复合膜的 UV-Vis 吸收光谱

图 3 是不同大小 Pt 负载的 TiO₂ 复合膜在 300 °C 下处理后的紫外-可见吸收光谱图。从图可以看出, 负载 Pt 后, 薄膜吸收边发生移动。当 Pt 粒子大小为 5 和 8 nm 时, 吸收边略为红移, 但是当 Pt 粒子较小 (如 2 nm) 时, 吸收边发生蓝

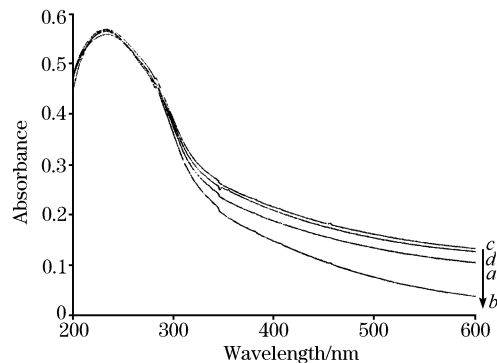


Fig.3 UV-Vis spectra of TiO₂ thin films loaded with Pt of different sizes

a, 0; b, 2 nm; c, 5 nm; d, 8 nm

移。薄膜吸收边的移动可能是由于高分散的 Pt 与 TiO_2 发生金属-载体相互作用, 改变了薄膜催化剂的能带结构所引起的。

2.4 二氧化钛复合膜光电性质

图 4 是在以饱和甘汞电极为参比电极时, 电压为 0.75 V, 不同大小 Pt 颗粒负载 TiO_2 薄膜在 300 °C 下处理后的光电流曲线。由图可见, Pt 颗粒的大小对 TiO_2 电极光电流大小有影响。相对于纯 TiO_2 电极, Pt 的负载提高了光电流。纯 TiO_2 电极光电流约 22 μA , 当负载 5 nm 左右的 Pt 纳米粒子后, 光电流达最大值 69 μA 。若负载的 Pt 粒子太大或太小, 光电流反而有所降低。

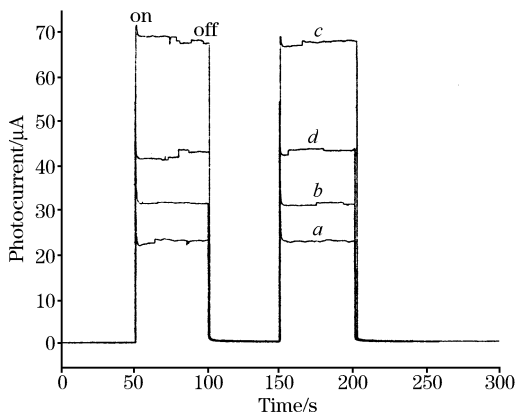


Fig. 4 Photocurrent-time profiles of TiO_2 thin films loaded with Pt of different sizes

a, 0; b, 2 nm; c, 5 nm; d, 8 nm

2.5 二氧化钛复合膜的光催化活性

负载不同大小 Pt 粒子的 TiO_2 薄膜, 经不同时间光照后对亚甲基蓝的降解效率如图 5 所示。从图中可以看出, 负载 Pt 粒子后的 TiO_2 薄膜催化活性较纯 TiO_2 薄膜要高。负载 5 nm 的 Pt 粒子后, 薄膜对亚甲基蓝的光催化降解效率最高。Pt 粒子负载于 TiO_2 表面后, 由于 TiO_2 的 Fermi 能级比 Pt 高, 电子将从 TiO_2 向 Pt 颗粒迁移, 直到两者 Fermi 能级相等为止。由于 Pt 吸收电子后, 光生电子在 Pt 岛上相对富集,

这些电子可以快速地捕获或直接与氧化剂发生还原反应, 很好地抑制了光生电子和光生空穴的表面复合, 提高了光催化活性^[14]。对于相同原子浓度的 Pt, 粒径越小, 粒子数就越多, 和 TiO_2 的接触面积就越大, 这样就有更多的电子从 TiO_2 向 Pt 转移, 促进了电子-空穴对的分离, 提高了催化活性。因此, 5 nm 的 Pt 比 8 nm 的 Pt 更有效。但当粒径较小(如 2 nm)时, 粒子数大大增多, 接触面积也随之增大。从锐钛矿粒子向 Pt 粒子转移较多的电子, 能使锐钛矿粒子的电势场变形并捕获一部分 Pt- TiO_2 接触处的空穴, 这样就增加了电子-空穴的再复合率, 反而降低了光反应活性^[13]。另外, 从光电流图也可以看出, 负载 5 nm 的 Pt 后, 复合膜表现出最高的光电流, 说明此时光生电子-空穴对的分离效率最高, 使其表现出最高的光催化活性。

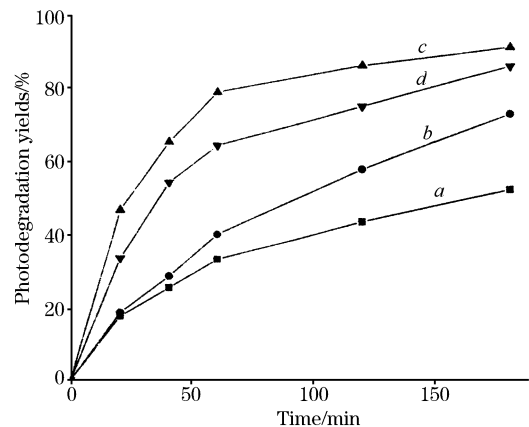


Fig. 5 The photo-degradation yields of methylene blue catalyzed by TiO_2 thin films (heated at 300 °C) loaded with Pt of different sizes

a, 0; b, 2 nm; c, 5 nm; d, 8 nm

3 结 论

通过溶胶混合的方法得到了负载不同大小 Pt 粒子的 TiO_2 复合薄膜。不同大小的 Pt 粒子负载于 TiO_2 后, 均能使复合膜的光电流和光催化活性提高。当 Pt 粒子的大小为 5 nm 时, 薄膜的光电流和光催化活性最高。

参 考 文 献

- [1] Fu X Z, Louis A, Yang Q, et al. Environmental Science and Technology, 1996, 30: 647.
- [2] Liu Z Q, Ma J, Zhang Z L, et al. Catalysis Letters, 2003, 86: 87.
- [3] Yang P, Lu C, Hua N P, et al. Materials Letters, 2002, 41(5): 794.
- [4] LU Cheng, YANG Ping, DU Yu-kou, et al. (陆 诚, 杨 平, 杜玉扣, 等). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2003, 24(4): 248.
- [5] Zheng S K, Wang T M, Hao W C, et al. Vacuum, 2002, 65: 1555.
- [6] ZHENG Huai-li, TANG Ming-fang, GONG Ying-kun, et al(郑怀礼, 唐鸣放, 龚迎昆, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 246.
- [7] ZHANG Jin-long, ZHAO Wen-juan, CHEN Hai-jun, et al(张金龙, 赵文娟, 陈海军, 等). Acta Phys. -Chim. Sin. (物理化学学报), 2004, 20(4): 424.
- [8] Hossam H, Yaron P. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2319.
- [9] Wang C Y, Ronald P, Detlef W B, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 14082.
- [10] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126: 4943.
- [11] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Langmuir, 2003, 19: 469.
- [12] Alexander V V, Evgueni N S, Jin Z S. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 125: 113.
- [13] Bo S, Alexander V V, Panagiotis G S. Langmuir, 2003, 19: 3151.
- [14] GAO Lian, ZHENG Shan, ZHANG Qing-hong(高 濂, 郑 珊, 张青红). Photocatalytic Material and Application of Nano-titania(纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002.

Size Effect of Pt Nanoparticles: a Study of Properties of Pt Loaded TiO₂ Thin Film

HUA Nan-ping¹, GAN Yu-qin¹, XU Jiao-zhen¹, ZOU Cui-e¹, YANG Ping¹, XU Jing-kun², DU Yu-kou^{1*}

1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China

2. Key Lab of Organic Chemistry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China

Abstract TiO₂ thin films loaded with Pt nanoparticles of different sizes were prepared. The sizes of the Pt nanoparticles were measured by TEM. The TiO₂ thin films were characterized using XRD, UV-Vis and photocurrent measurement. The photocatalytic activities of the films were evaluated by the degradation of methylene blue under UV radiation. With the same molar quantity of loaded platinum, the properties of Pt loaded thin films were affected directly by the sizes of platinum nanoparticles, and showed strong size effect. When the particle size was 5 nm, the photocurrent and photocatalytic activity reached the maximum.

Keywords Pt nanoparticles; TiO₂ thin films; Photodegradation; Methylene blue

(Received Dec. 26, 2004; accepted Apr. 20, 2005)

* Corresponding author