

文章编号: 1000-5013(2008)03-0403-04

TiO₂ 纳米丝阵列的电泳沉积及光催化性能

林 煜

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以多孔氧化铝为模板, 采用电泳沉积技术, 利用胶体粒子的带电性, 引入电场驱动力, 组装高度有序、高填充率的 TiO₂ 纳米丝阵列. 分别通过扫描电镜、透射电镜、X 射线衍射分析仪等对其进行表征, 结果表明, 所组装的 TiO₂ 纳米丝为锐钛矿相, 纳米丝是连续、致密、相互平行的. 对甲基橙溶液的光催化降解实验表明, 在相同条件下, 与 TiO₂ 纳米膜相比, TiO₂ 纳米丝阵列具有较好的光催化性能.

关键词: TiO₂ 纳米丝阵列; 氧化铝模板; 电泳沉积; 光催化降解

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

近年来, 由于全球的环境污染与能源危机, 半导体光催化的研究和应用受到人们的广泛关注. 其中, 纳米 TiO₂ 以其价廉、无毒、抗光腐蚀、催化活性高、氧化能力强、稳定性好, 而成为光催化剂研究的热点. 相关研究早在 20 世纪 70 年代就已经开展, 至今方兴未艾^[1-5]. 但是, 在 TiO₂ 的光催化研究中仍存在问题, 如 TiO₂ 光催化太阳能的利用率低, 光生载流子的复合率高, 光催化剂的负载技术落后等. 目前, 对 TiO₂ 纳米粉体和纳米膜的研究较为普遍, 而 TiO₂ 纳米丝、管与纳米膜相比具有更大的比表面积和表面能, 利用模板组装技术组装 TiO₂ 纳米丝阵列可望在光催化活性的提高、光催化剂的负载技术等方面进行一些有益的尝试^[6-8]. 目前, 在模板中合成 TiO₂ 纳米丝、管组装体系主要是采用溶胶-凝胶浸泡法^[6-10]. 但是该方法存在一定缺陷, 如溶胶进入模板纳米通道的唯一驱动力是毛细作用力, 当孔径较小时, 驱动力不够大, 胶体粒子不能完全填充通道, 且通道易堵塞; 溶胶的浓度不能很大, 浓度越大, 粘滞性越强, 会导致溶胶进入模板的纳米通道十分困难. 因此, 即使通道内填满溶胶, 其实际的质量比也是很低的, 在热处理过程中会因收缩导致其尺寸、结构发生变化^[11-13]. 本文采用电泳沉积方法, 制备高填充率的 TiO₂ 纳米丝阵列, 并对其光催化性能进行研究.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

采用日本电子株式会社(JEOL)JSM-6300 型高分辨扫描电镜(SEM)观察 TiO₂ 纳米丝阵列的形貌; 采用日本电子株式会社(JEOL)200CX 型透射电镜(TEM)观察单根 TiO₂ 纳米丝的形貌; 采用 MXP18A HF 型 X 射线衍射分析仪(XRD)表征 TiO₂ 纳米丝阵列的晶相; 采用日本岛津公司 UV-3100 型分光光度计测试光吸收谱. 实验中所用试剂钛酸丁酯、无水乙醇、冰醋酸、甲基橙等均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 氧化铝模板的制备

采用二次阳极氧化的方法制备氧化铝模板. 高纯铝片(纯度为 99.999%, 厚度为 0.2~0.3 mm)先经过去脂、退火、抛光预处理, 选用草酸作为电解液制备氧化铝模板. 其工艺条件: 0.3 mol·L⁻¹ 草酸溶液, 40 V 直流电压, 溶液温度 10℃, 一次阳极氧化的时间一般为 5 h, 二次阳极氧化的时间由所需模板的厚度来确定. 用饱和的 SnCl₄ 溶液除去剩余的铝层, 再用质量分数为 6% 的磷酸溶液在 30℃ 下腐蚀

收稿日期: 2007-09-12

作者简介: 林 煜(1968-), 男, 副研究员, 主要从事纳米材料的研究. E-mail: linyuyrr@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省青年科技人才创新项目(2005J028); 华侨大学高层次人才启动项目(05BS204)

可去除阻拦层, 从而得到完全贯通的双通模板. 在模板的一面镀金作为电泳沉积时的工作电极.

1.3 TiO₂ 纳米丝阵列的电泳沉积

溶胶的制备选用钛酸丁酯作为前驱体, 以无水乙醇做溶剂, 冰醋酸做螯合剂. 为防止钛酸丁酯与水发生强烈水解, 在混合前先用一定量的无水乙醇将钛酸丁酯分散成醇溶液. 具体工艺过程如下: 首先, 将 20 mL 钛酸丁酯缓慢倒入 75 mL 无水乙醇中, 在烧杯中磁力搅拌 10 min, 形成溶液 A; 再将 45 mL 无水乙醇与 12 mL 冰醋酸、5.4 mL 水混合, 均匀搅拌形成溶液 B; 在磁力搅拌的同时, 将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中, 并继续搅拌; 滴加硝酸调节 pH 值至 3 左右, 即可形成在室温下稳定的溶胶.

由于 TiO₂ 胶体粒子表面带正电荷, 在电泳沉积过程中采用石墨电极作为阳极, 双通氧化铝模板的一面镀上一层金导电膜作为阴极. 沉积过程中, 保持电压和温度的恒定, 电压值一般取 3~5 V, 沉积时间一般为 5~6 h. 将电泳沉积过后的模板在 500 °C 下退火 12 h, 以获得晶化的 TiO₂ 纳米丝阵列.

1.4 光催化反应实验

光催化反应在自制的双层石英反应器中进行, 反应温度通过夹套内循环水由恒温水浴控制在室温. 所用光源为 300 W 的 GZZ-300U 型高压汞灯(上海亚明灯泡厂, $\lambda_{max} = 365\text{ nm}$), 选取 40 mL 质量浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液作为目标物质进行光催化降解. 在整个过程中定时取样检测, 利用 UV-3100 型分光光度计, 在甲基橙的最大吸收波长处($\lambda_{max} = 465\text{ nm}$)测定试样的吸光度随时间的变化, 考察所制备的 TiO₂ 纳米丝阵列的光催化活性.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米丝阵列的表征

图 1 为典型的 TiO₂ 纳米丝阵列的场发射扫描电镜照片, 这些沉积的半导体纳米丝是连续的、相互平行的. 从图 1 中可以看到, 有许多纳米孔洞未填充纳米丝, 这可能是由于在沉积过程中孔洞被堵塞所致. 另外, 还可观察到有一些丝折断, 这可能是由于在热处理过程中, 模板和 TiO₂ 纳米丝的热膨胀系数不同, 或样品处理过程中造成的.

TiO₂ 纳米丝的透射电镜照片及选区电子衍射(SAED)照片, 如图 2 所示(插图为其电子衍射照片). 电镜显示 TiO₂ 纳米丝是致密的、连续的, 其直径约为 50 nm. 纳米丝的直径小于孔的直径(60 nm), 是由于在热处理过程中胶体的收缩造成的. 图 2 中还显示 TiO₂ 纳米丝的结晶不是很好, 沿丝的生长方向衬度变化较大, 是典型的多晶形貌. 选区电子衍射也显示 TiO₂ 纳米丝是多晶结构.

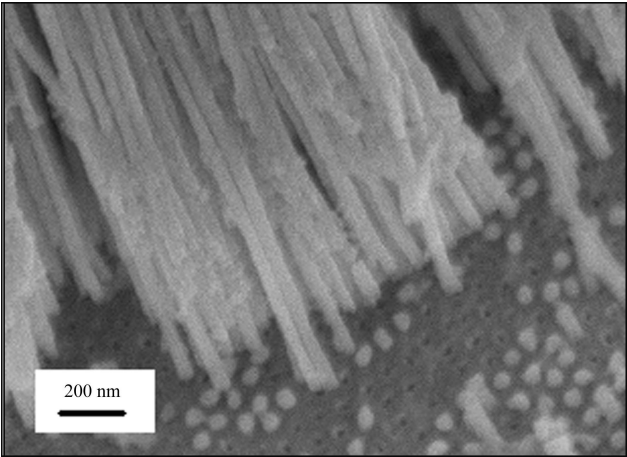


图 1 TiO₂ 纳米丝阵列的 SEM 照片
Fig.1 A typical SEM image of
TiO₂ nanowire arrays

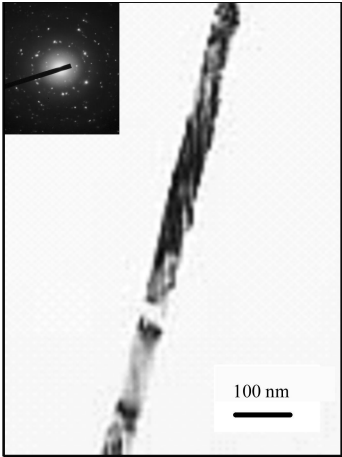


图 2 单根 TiO₂ 纳米丝的 TEM 照片
Fig.2 A typical TEM image of one of
the TiO₂ nanowires

TiO₂ 纳米丝阵列的 XRD 谱, 如图 3 所示. 图 3 中呈现 5 个衍射峰, 分析表明它们分别为锐钛矿结构氧化钛的(101), (004), (200), (105) 和(211) 面的衍射. 这表明在上述制备条件下, 沉积到氧化铝模板中的物质为锐钛矿相的 TiO₂ 纳米丝. 从图 3 中可以看出, 峰上无其他杂质相存在, 峰形有一定程度的

宽化,说明粒径比较细小.

2.2 TiO₂ 纳米丝阵列的光吸收和光催化性能

本实验中的室温光吸收谱是在 UV-3100 型光谱仪上进行的. 图 4 为 TiO₂ 纳米丝阵列组装体系及 TiO₂ 纳米薄膜的光吸收谱, 其中 TiO₂ 纳米薄膜是通过将玻璃载体在溶胶中浸渍处理后形成的. 从图 4 中可以看出, 相对于 TiO₂ 纳米膜, TiO₂ 纳米丝阵列的光吸收边有 1 个蓝移, 这说明与 TiO₂ 纳米膜相比, TiO₂ 纳米丝阵列的能隙更宽. 这与文[9]的报导是一致的.

为了进行比较, 在紫外光照射下, 分别测试含 TiO₂ 纳米薄膜、TiO₂ 纳米丝阵列的甲基橙溶液不同时间的光催化降解情况. TiO₂ 纳米薄膜和 TiO₂ 纳米丝阵列都对甲基橙溶液有一定的吸附作用, 且 TiO₂ 纳米丝阵列的吸附作用更强, 这与其比表面积较大有关. 但吸附达到平衡后, 在无光照条件下, 甲基橙溶液的浓度不再发生变化, 说明紫外光照射是甲基橙发生光催化反应的必要条件. 紫外光照射下甲基橙光催化降解的实验结果, 如图 5 所示. 图 5 中, t 为光催化降解的时间, A_0 为光照前试样的吸光度值, A_t 为光照时间 t 试样的吸光度值.

从图 5 中可观察到, TiO₂ 纳米丝阵列的光催化降解效果要好于 TiO₂ 纳米膜的. 造成这种现象的原因可能有以下 2 个方面. (1) 与纳米膜相比, TiO₂ 纳米丝具有更大的比表面积和表面能. (2) 在 TiO₂ 纳米丝阵列中, 其带隙宽度增加, 大于纳米薄膜的带隙宽度. 带宽的增加, 使得价带电子电位变得更正, 导带电位变得更负. 这实际上增加了光生电子和空穴的氧化还原能力, 提高了半导体光催化氧化有机物的活性.

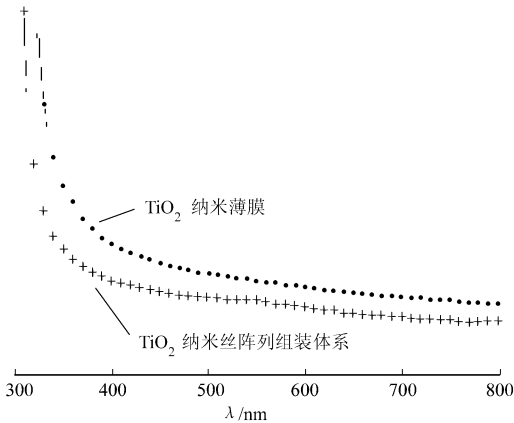


图 4 TiO₂ 纳米丝阵列组装体系与 TiO₂ 纳米薄膜的光吸收谱

Fig. 4 Optical absorption spectra of the TiO₂ nanowire arrays and TiO₂ thin film

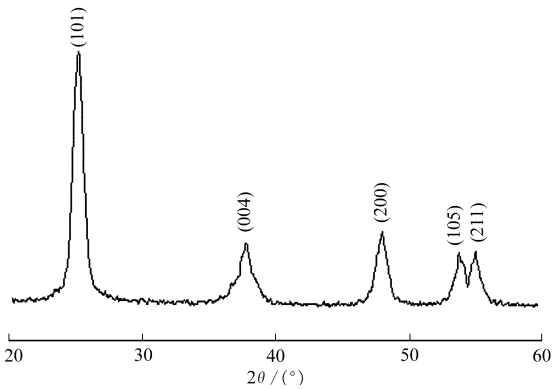


图 3 TiO₂ 纳米丝阵列的 XRD 谱

Fig. 3 XRD spectrum of TiO₂ nanowire arrays

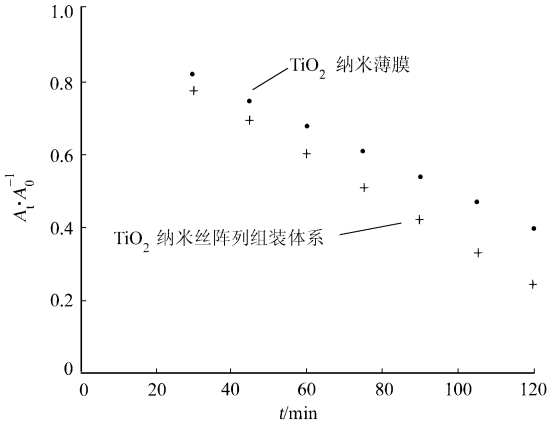


图 5 TiO₂ 光催化剂的光催化降解

Fig. 5 The photocatalytic degradation of TiO₂ nanowire arrays and TiO₂ thin film

对 TiO₂ 纳米丝阵列与纳米膜连续重复进行 5 次光催化降解实验, 发现经过多次使用之后, 其光催化降解的效率都有所下降, 大约为初次使用的 85% 左右. 这可能是由于甲基橙污染物粘覆在催化剂表面, 造成活性部位逐步减少.

3 结束语

采用电泳沉积方法, 在氧化铝模板的纳米通道中制备了有序的 TiO₂ 纳米丝阵列. 表征结果显示, 所得 TiO₂ 纳米丝为锐钛矿相, 并且纳米丝是连续、致密、相互平行的. 光催化性能的测试表明, 与 TiO₂ 纳米膜相比, TiO₂ 纳米丝阵列具有较好的光催化降解性能.

参考文献:

- [1] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 37: 238-245.
- [3] ASAHIR, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [4] 高 濂, 郑 珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望[J]. 化学物理学报, 2003, 16(5): 339-349.
- [6] LAKSHMI B B, DORHOUT P K, MARTIN C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor nanostructures [J]. Chem Mater, 1997, 9: 857-862.
- [7] 邵 颖, 薛宽宏, 何春建, 等. TiO_2 纳米管的光催化降解 SDBS 实验[J]. 南京师范大学学报: 自然科学版, 2002, 25(1): 116-118.
- [8] 高 原, 马永祥, 力虎林, 等. 用模板法制备 TiO_2 纳米线阵列膜及光催化性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1089-1092.
- [9] 邵 颖, 薛宽宏, 陈巧玲, 等. 氧化钛纳米管的光催化作用[J]. 应用化学, 2003, 20(5): 433-436.
- [10] LEI Y, ZHANG L D, MENG G W, et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays [J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 1125-1127.
- [11] LIMMER S J, SERAJI S, WU Y, et al. Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoretic [J]. Adv Funct Mater, 2002, 12: 59-64.
- [12] LIMMER S J, CAO G Z. Sol-gel electrophoretic deposition for the growth of oxide nanorods [J]. Adv Mater, 2003, 15: 427-431.
- [13] 李建军, 张兴堂, 陈艳辉, 等. 电泳沉积法制备高度有序的 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合纳米线阵列[J]. 科学通报, 2005, 50(5): 865-868.

Electrophoretic Deposition and Photocatalytic Activity of TiO_2 Nanowire Arrays

LIN Yu

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Ordered TiO_2 nanowire arrays with a high filling ratio have been successfully fabricated inside the nanochannels of a porous anodic alumina membrane by electrophoretic deposition, in which an applied electric driving force induces electrophoretic motion of nanoclusters in the sol. The TiO_2 nanowire arrays were characterized using scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that the continuous and dense TiO_2 nanowires were of anatase polycrystalline structure. The photocatalytic activity of TiO_2 nanowire arrays measured by degradation of methyl orange in water is higher, compared with that of TiO_2 film.

Keywords: TiO_2 nanowire arrays; anodic alumina membrane; electrophoretic deposition; photocatalytic degradation

(责任编辑: 钱 筠 英文审校: 陈国华)