

一种 Ag 纳米粒子嵌入的复合材料制备与光催化性能研究

占力, 王伟平, 贺加伦, 曹艺严, 孔丽晶, 郑晔丽, 尹君, 吴志明

(厦门大学物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 将 ZnO 纳米线阵列作为模板, 采用射频和直流磁控溅射法, 结合快速退火工艺制备了 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合光催化材料。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、透射电镜、紫外可见吸收光度计、拉曼谱仪等仪器分别考察了复合纳米线的形貌、结构、光学性质和催化性能。研究表明, 在 ZnSe 半导体敏化和 Ag 纳米粒子诱导表面等离子共振的共振作用下, 复合材料在紫外光和可见光方面表现出了良好的光吸收性能和光催化性能。

关键词: 光催化降解; 多层纳米线; 等离子激元; Ag 纳米粒子

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI: 10.15913/j.cnki.kjycx.2016.07.007

随着能源危机的日益严峻和环境保护压力的不断增大, 光催化降解技术受到了人们高度关注。TiO₂ 因为成本低、催化活性高、稳定性好而被广泛应用。然而, TiO₂ 属于宽带隙材料, 在可见光区域的光吸收能力比较弱。为了提高其光吸收效率, 可采用金属 (Cr、V) 或非金属 (NO_x、N) 掺杂、半导体敏化等方法。因为复合半导体材料的光响应强, 所以, 半导体敏化法备受青睐。由于 ZnSe 或 CdSe 等半导体材料的带隙较窄, 常被作为敏化材料使用。另外, 为了提高催化效率, 利用贵金属纳米粒子修饰的改性方法也被频繁使用, 一方面, 金属粒子和半导体接触, 界面处形成的肖特基势垒可以有效抑制电子和空穴的再复合, 从而增强光催化效应; 另一方面, 在可见光辐照下, 贵金属纳米颗粒会出现局域表面等离子共振 (LSPR) 的情况, 进而增强材料的可见光吸收能力。在目前的研究中, Ag 纳米颗粒的成本相对较低, 而且具有高催化活性, 在可见光下能产生较强的 LSPR 效应, 所以被广泛使用。因此, 整合半导体敏化和贵金属纳米颗粒修饰技术而获得的复合纳米材料将会因其具有较强的光吸收能力而有望成为新型、高效的光催化材料。

本文通过 FDTD 模拟探讨了复合纳米材料表面结构对其光吸收的影响, 采用表面增强拉曼散射 (SERS) 技术研究了复合纳米材料光催化降解罗丹明 6G 的催化活性。

1 实验

1.1 试剂

高纯锌粉 (99.999%) 购自上海国药集团; 磁控溅射靶材二氧化钛 (99.99%), 硒化锌 (99.99%), 银 (99.999%) 购自中诺新材 (北京) 科技有限公司, 直径为 8 cm; 罗丹明 6G (99.999%) 购自瑞尔丰化工有限公司, 为分析纯, 未进一步提纯。

1.2 ZnO 纳米线的制备

将高纯锌粉 (99.999%, 0.3 g) 作为原材料置于 CVD 系统的中心加热区, 同时, 将 AZO 衬底放在锌源下游, 系统真空抽到 1.0×10^{-2} Pa 时, 通入流量为 50 sccm 的氮气, 然后以 20 °C/min 的升温速率将真空管加热到 500 °C。当系统温度达到 500 °C 时, 通入流量为 4 sccm 的氧气进行反应, 反应过程持续 30 min。

1.3 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线的制备

TiO₂ 和 ZnSe 壳层采用射频磁控溅射制备, 而 Ag 层则是采用直流磁控溅射的方式进行沉积。TiO₂ (99.99%)、ZnSe (99.99%) 和 Ag (99.999%) 靶材分别被用作溅射源。在溅射前, 真空腔统一抽真空至 4×10^{-4} Pa。在具体操作时, 先沉积 TiO₂ 层, 通入工作气体氩气调整腔体气压至 0.8 Pa, 然后设置射频功率为 300 W, 持续 1 min; 接着将样品置于 450 °C 的空气中退火 5 h, 获得 ZnO/TiO₂ 纳米线; 然后进行 Ag 层的溅射,

保持 0.8 Pa 的工作气压, 将直流溅射功率调整为 60 W。为了获得 Ag 纳米粒子, 采用快速退火炉将 ZnO/TiO₂/Ag 在 400 °C 下退火 2 min。最后, 在溅射功率为 80 W 的状态下沉积 ZnSe 层, 并在氮气保护氛围下, 在温度为 350 °C 的环境中退火 2 h, 从而获得 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线。

1.4 SERS 表征光催化实验

为了表征光催化性能, 将尺寸为 1 cm × 1 cm 的 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线样品完全浸没于 50 mL 的物质浓度为 1×10^{-5} mol/L 的罗丹明 6G 溶液中, 在暗室中利用磁力搅拌让染料分子完全吸附。2 h 后将样品取出, 并置于避光黑箱中自然风干。在光催化降解过程中, 将 18 W 的紫外光灯 (波长范围 340 ~ 410 nm) 作为紫外光源, 将装有 400 nm 紫外滤波片的 500 W 氙灯作为可见光光源。在紫外光和可见光下各取 7 片样品进行辐照实验, 分别对 14 片样品进行 0 ~ 120 min 的辐照, 间隔时长为 20 min。待辐照结束后, 将样品放回暗箱中作拉曼信号检测。至此, 可根据不同光源下辐照样品的 SERS 表现, 即相应的拉曼特征峰强度评估样品的光催化降解性能。

1.5 样品的性能和表征

ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线形貌分析使用的是德国蔡司公司 ZEISS SIGMA 高分辨场发射扫描电镜, 结构和组分分析使用的是日本理学 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪和荷兰 Philips 公司 Tecnai F30 型透射电子显微镜; 样品吸收谱分析使用的是美国 Varian Cary, 500 型紫外-可见光-近红外分光光度计; 样品拉曼测量采用英国雷尼绍拉曼光谱仪系统, 激光波长 532 nm, 激光功率 1 MW, 曝光时间 5 s; 近场分布则采用 FDTD 软件模拟仿真。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

为了研究复合纳米材料的结构, 工作人员采用 SEM 对合成过程中涉及到的 4 种复合纳米线样品分别进行了表征, 如图 1 所示。图 1 (a) 为生长的 ZnO 纳米线 SEM 图, 纳米线排列整齐, 表面光滑。在沉积了其他材料后, 如图 1 (b)(c)(d) 所示, 纳米线形貌发生了一系列的变化。由图 1 (b) 可知, ZnO 纳米线被 TiO₂ 层包裹后, 纳米线直径略有增大, 表面变得粗糙。这说明, TiO₂ 确实生长在纳米线外层。图 1 (c) 为 ZnO/TiO₂/Ag 复合纳米线的 SEM 图, 通过它可以观察到, 纳米线的表面覆盖了一层粒径为 10 ~ 30 nm 的 Ag 纳米颗粒。由于溅射方向是至上而下的, 所以, Ag 纳米颗粒分布由顶部到底部逐渐稀疏, 但是, 从中可以看出, 即使在纳米线的最下端, 仍有 Ag 纳米粒子存在。图 1 (d) 为最终的 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 纳米线。由于

ZnSe 的沉积, 纳米颗粒粒径增大, 表面更为粗糙, 但是, 颗粒状的表面结构依然不变。

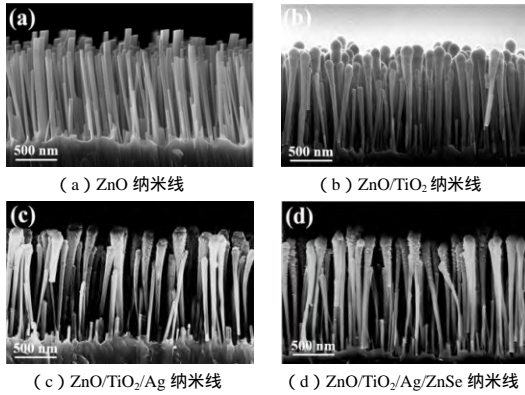


图 1 不同纳米线样品的 SEM 图

图 2 为不同样品的 XRD 图。从图 2 中可以看出, 单纯的 ZnO 纳米线仅出现了来自 AZO 衬底的衍射峰 (31.1°) 和 ZnO (002) 晶面的衍射峰 (34.4°)。这说明, 纳米线具有良好的垂直生长特性。随着 Ag 和 ZnSe 外壳层的沉积, 纳米线 XRD 测量也分别出现了对应的衍射峰。其中, 27.16° 和 38.11° 处的衍射峰分别对应 ZnSe (111) 和 Ag (111) 的晶面结构。值得注意的是, 经过退火处理, 最终的 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 纳米线不仅出现了锐钛矿 TiO₂, 还出现了金红石型的 TiO₂。由相关文献可知, 这 2 种结构的混合更有利于材料的光催化降解。这是因为 2 种晶型 TiO₂ 费米能级不同, 在 2 种晶相界面间能产生 Schottky 势垒, 可以促进电子和空穴的转移、分离并迁移到催化剂的表面, 从而提高材料的光催化活性。显然, 不同特征峰和相应纳米材料层的成分匹配证明, 已经成功合成了复合多层纳米线。

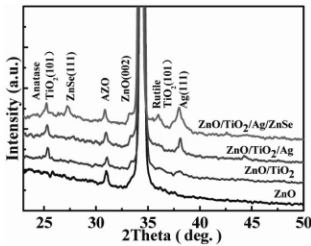


图 2 不同阶段样品的 XRD 图

为了观察更为细致的结构和材料组分, 采用 TEM 和 EDS 能谱分析 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线的表征。图 3 (a) 和 (b) 分别为低倍率下的 TEM 图和 EDS 线扫剖面图, 从图中可以看出 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米线的同轴结构。图 3 (c) 和 (d) 为高倍率下的 TEM 图, 它们展现了复合纳米线不同类型的表面结构。在图 3 (c) 中, Ag 纳米颗粒被 ZnSe 薄层完全覆盖, 使其嵌入在 ZnSe 层和 TiO₂ 层之间。相反, 图 3 (d) 中的表面结构显示, Ag 纳米颗粒部分暴露在空气中, 并且 ZnSe 量子点黏附在 Ag 纳米颗粒上。这些结构方面的不同主要是由 ZnSe 薄层在退火中随机收缩导致的, 也可能是因为自上而下溅射时做不到完全均匀而导致覆盖的 ZnSe 薄层有厚薄之分, 从而出现了结构上的差异。

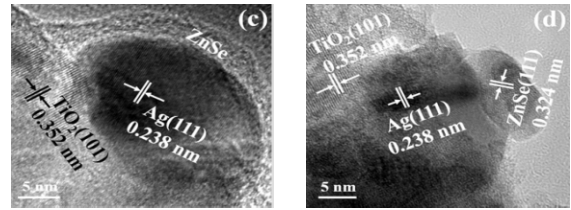
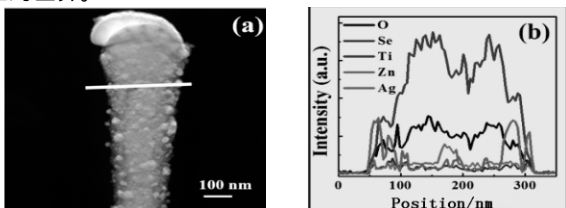


图 3 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 同轴纳米线的相关图示

图 4 为不同样品的紫外-可见光吸收谱图和不同表面结构下的 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 近场分布模拟。由图 4 (a) 可知, ZnO 在 380 nm 附近出现了带边吸收的情况。由于 TiO₂ 与 ZnO 拥有相似的带隙, 所以, 包裹了 TiO₂ 层后吸收边几乎没有移动。但是, 由于缺少相关的光吸收, 导致 ZnO/TiO₂ 可见光部分的吸收增强。同时, 后续的 Ag 和 ZnSe 纳米材料的沉积也进一步增强了光吸收。对于 ZnO/TiO₂/Ag, Ag 纳米颗粒的沉积使得材料在整个可见光区域的吸收能力增强, 并在 550 nm 处出现了吸收峰, 即发生了红移。这是由于 Ag 纳米颗粒引发了 LSPR 效应。值得注意的是, 最终的 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 在整个可见光区域展现出了更强的吸收能力。这是包裹的窄禁带半导体材料 ZnSe 的敏化作用和 Ag 纳米颗粒引起的 LSPR 效应共同作用的结果。为了进一步研究表面结构对光吸收的影响, 采用 FDTD 进行仿真模拟, 如图 4 (b)(c) 所示。从图中可以清晰地看出, 在不同表面结构下, 因为存在 LSPR 效应, 所以, Ag 纳米颗粒附近的局部场增强。在图 4 (b) 中, ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 完全被 ZnSe 层覆盖住, 增强的场也就被限制在 ZnSe 层里面, 有利于光吸收。然而, 对比图 4 (b) 和 (c) 发现, 图 4 (c) 中的 ZnSe 作为量子点单独黏附在 Ag 纳米颗粒的结构上, 展示出了更强的光吸收性能。这表明, 将 Ag 纳米颗粒嵌入复合纳米材料的结构的光吸收能力较强。

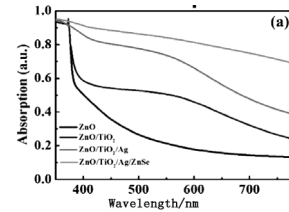


图 4 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 纳米线的相关图示



2.2 光催化性能

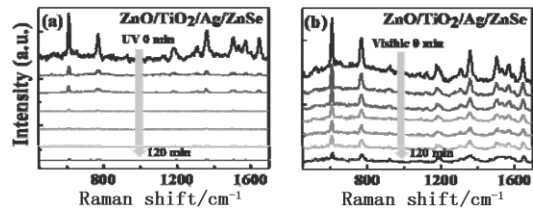


图 5 紫外光和可见光照射后 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 纳米线表面上的罗丹明 6G 拉曼光谱图

图 5 为紫外光和可见光下 0 ~ 120 min 时间范围内不同样品上的罗丹明 6G 表面增强拉曼谱图, 其时间间隔为 20 min。从图 5 中可以看出, 随着辐照时间的增加, 样品拉曼信号逐渐减弱。这意味着复合纳米材料能有效降解罗丹明 6G。为了进一步分析其降解性能, 分别画出了它们的降解率曲线。如图 6 所示,

降解率的计算公式为：

$$=I/I_0 \quad (1)$$

式(1)中： I 为辐照后 611 cm^{-1} 处的拉曼强度； I_0 为没有任何光照条件下在特征峰 611 cm^{-1} 处的拉曼强度。

由此可知，在紫外光的作用下，120 min 内吸附的罗丹明 6G 分子基本被分解完成。这说明，该材料具有良好的紫外光催化降解功能。值得注意的是，该材料在可见光方面表现出了良好的降解效果。

这主要归功于 ZnSe 敏化和 Ag 纳米粒子修饰。ZnSe 的引入可以提高可见光的吸收强度，而引入 Ag 纳米粒子后，会产生 2 种有利的效果，一方面，其产生的表面局域等离子共振效应可以增强可见光的吸收程度；另一方面，Ag 金属粒子与半导体材料接触处形成肖特基势垒，使得半导体中的光生载流子有效地分离，从而提高光催化效率。

3 结论

经过一系列的研究得出了以下结论：成功合成了 Ag 金属纳米粒子嵌入的复合光催化材料 ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe。半导体敏化和贵金属纳米粒子修饰可以在很大程度上提高材料的可见光吸收性能。SERS 实验结果表明，ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米材料具有较高的光催化活性，罗丹明 6G 在复合材料催化下经紫外光照射 2 h 降解率可达 95% 以上，经可见光照射 2 h 降解率可达 73% 左右。ZnO/TiO₂/Ag/ZnSe 复合纳米材料对于拓宽半导体复合材料在可见光催化中的应用有非常重要的意义。

参考文献

- [1] Chen, X. B., Liu, L., Yu, P. Y., et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Science*, 2011 (331): 746-749.
- [2] Fujishima, A., Zhang, X. T., Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena [J]. *Surf. Sci. Rep.*, 2008(63): 515-582.
- [3] Yamashita, H., Ichihashi, Y., Takeuchi, M., et al. Characterization of metal ion-implanted titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Synchrotron Radiat.*, 1999 (6): 451-452.
- [4] Anpo, M., Ichihashi, Y., Takeuchi, M., et al. Design of unique titanium oxide photocatalysts by an advanced metal ion-implantation method and photocatalytic reactions under visible light irradiation [J]. *Res. Chem. Intermed.*, 1998 (24): 143-149.
- [5] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001 (293): 269-271.
- [6] Zhu, J. F., Deng, Z. G., Chen, F., et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺ [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2006 (62): 329-335.
- [7] Xu, Y., Mo, Y. P., Tian, J., et al. The synergistic effect of graphitic N and pyrrolic N for the enhanced photocatalytic performance of nitrogen-doped graphene/TiO₂ nanocomposites [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2016 (181): 810-817.
- [8] Zhou, R., Zhang, Q. F., Uchaker, E., et al. Photoanodes with mesoporous TiO₂ beads and nanoparticles for enhanced performance of CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells [J]. *Electrochim. Acta*, 2014 (135): 284-292.
- [9] Wu, Z. M., Zhang, Y., Zheng, J. J., et al. An all-inorganic type-II

heterojunction array with nearly full solar spectral response based on ZnO/ZnSe core/shell nanowires [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011 (21): 6020-6026.

- [10] Wang, P., Li, D. Z., Chen, J., et al. A novel and green method to synthesize CdSe quantum dots-modified TiO₂ and its enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2014, 160-161, 217-226.
- [11] Chen, Q. H., Xin, Y. J., Zhu, X. W., et al. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution [J]. *Electrochim. Acta*, 2015 (186): 34-42.
- [12] Kumar, S. G., Devi, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible Light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics [J]. *Phys. Chem. A*, 2011 (115): 13211-13241.
- [13] Fang, H., Zhang, C. X., Liu, L., et al. Recyclable three-dimensional Ag nanoparticle-decorated TiO₂ nanorod arrays for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Biosens. Bioelectronics*, 2015(64): 434-441.
- [14] Lu, J., Wang, H. H., Dong, S. J., et al. Effect of Ag shapes and surface compositions on the photocatalytic performance of Ag/ZnO nanorods [J]. *Alloy. Compd.*, 2014(617): 869-876.
- [15] Li, S., Tao, Q., Li, D. W., et al. Photocatalytic growth and plasmonic properties of Ag nanoparticles on TiO₂ films [J]. *Mater. Res.*, 2015 (30): 304-314.
- [16] Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Am. Chem. Soc.*, 2008(130): 1676-1680.
- [17] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray et al. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR [J]. *Phys. Chem. B*, 2003 (107): 4545.
- [18] L. G. Bettini, M. V. Dozzi, F. D., et al. Mixed-phase nanocrystalline TiO₂ photocatalysts produced by flame spray pyrolysis [J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2015 (178): 226.
- [19] J. Dai, J. Yang, X. H. Wang, L. Zhang, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂ (B)/anatase mixed-phase nanowires [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015 (349): 343.
- [20] Martyanov, I. N., Uma, S., Rodrigues, S., et al. Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light [J]. *Chem. Commun.*, 2004 (21): 2476-2477.
- [21] Zhuang, J. D., Dai, W. X., Tian, Q. F., et al. Photocatalytic degradation of RhB over TiO₂ bilayer films: effect of defects and their location [J]. *Langmuir*, 2010 (26): 9686-9694.
- [22] Pan, X. Y., Yang, M. Q., Fu, X. Z., et al. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications [J]. *Nanoscale*, 2013 (5): 3601-3614.
- [23] Nowotny, M. K., Sheppard, L. R., Bak, T., et al. Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts [J]. *Phys. Chem. C*, 2008(112): 5275-5300.
- [24] Zang, Y. S., Yin, J., He, X., et al. Plasmonic-enhanced self-cleaning activity on asymmetric Ag/ZnO surface-enhanced Raman scattering substrates under UV and visible light irradiation [J]. *Mater. Chem. A*, 2014 (2): 7747-7753.

作者简介：占力（1990—），男，江西上饶人，硕士，师承吴志明教授，主要从事纳米材料光催化方面的研究。

（编辑：白洁）