

# 非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶及其制备方法和应用

陈锡华

福州名谷纳米科技有限公司 福建福州 365003

**摘要:**一种非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶的制备及其应用,溶胶以贵金属与纳米TiO<sub>2</sub>,或其它半导体贵金属与纳米TiO<sub>2</sub>之间通过化学连接形成的异质结结构体为纳米微粒组成单元,利用贵金属与纳米TiO<sub>2</sub>或其他半导体贵金属与纳米TiO<sub>2</sub>之间协同产生的肖特基结与局域表面等离子体共振效应获得优异的可见光光催化效果,解决了常规TiO<sub>2</sub>光催化剂可见光利用率低的问题。

**关键词:** 纳米二氧化钛; 非晶态; 异质结; 光催化

## 引言:

随着社会发展和人们生活水平的提高,环境污染日益影响到人们的健康,而利用半导体TiO<sub>2</sub>光催化材料对环境各种污染物的明显去除效果已引起世界的广泛关注。在大于其带隙能光照条件下,TiO<sub>2</sub>光催化剂能完全降解环境中的有害有机物,还可氧化去除大气中的氮氧化物和硫化物等有毒有害气体。另外,TiO<sub>2</sub>光催化材料还具有杀菌、除臭、表面自清洁等功能,可进一步净化、改善我们的生活环境。然而,TiO<sub>2</sub>可见光利用率低的缺点限制了其应用范围,为促进TiO<sub>2</sub>光催化材料的实用化,必须提高其光催化性能,拓宽其光响应范围,已报道的解决方法包括:表面光敏化;离子掺杂;贵金属沉积;复合半导体等,受各种因素限制,以上方法各自有其不足之处,现有市场上还未出现实用性产品。为解决TiO<sub>2</sub>可见光利用率低的缺点,我公司于2014年成立项目组,借鉴国内外最新的科研成果,从TiO<sub>2</sub>本身结构层面考虑,制备出了新型溶胶产品——一种非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶。

## 一、实验原理及过程

### 1. 理论依据

自然界中,物质存在着三种聚集状态,即气态、液态、固态。其中固态物质分为晶态和非晶态固体。晶态材料原子排列具有周期性,而非晶态材料在小范围内由于化学键的作用,具有与晶态材料相类似的短程有序结构,但在较大空间上,原子排列具有长程无序的特性。非晶态材料结构最主要特征即为“短程有序,长程无序”,不同于晶态材料的结构就使非晶态材料具有与晶态材料不同的性能。非晶态氧化物是具有非晶结构的氧化物材料。其在催化、电子器件、太阳能转换、磁记录介质等方面的研究及应用引人关注<sup>[1-3]</sup>。非晶半导体氧化物具有独特的电子传输性能,例如:大的电子迁移率;不

存在霍尔电压信号异常等<sup>[4]</sup>。

等离子体光催化剂是近年来发展迅速的一种在可见光下可以高效响应的光催化剂,其组成单元为贵金属(及其化合物)与半导体材料之间通过化学连接形成的异质结结构,金属(及其化合物)与半导体之间形成的肖特基接触,不但可以促进光生电子-空穴对的有效分离,并且可以提供有益于电子转移的快速电荷转移通道,利用二者之间协同产生的肖特基接触与局域表面等离子体共振(LSPR)效应可以获得优异的可见光光催化效果。

### 2. 实验设计

二氧化钛材料从结构上分为晶态和非晶态两大类。晶态二氧化钛包含锐钛矿(Anatase)、板钛矿(Brookite)、金红石(Rutile)三种晶体结构。非晶态二氧化钛具有非晶态结构的普遍特性,即“短程有序,长程无序”的结构特点。短程有序性使非晶态二氧化钛具有和晶态二氧化钛相类似的基本能带结构;长程无序性,使非晶态二氧化钛的价带和导带均存在定域态带尾;非晶态半导体中存在大量悬挂键,使非晶态半导体在价带和导带之间产生隙态。非晶态二氧化钛和晶态二氧化钛之间的差别为带尾和隙态的存在。带尾和隙态的存在使电子跃迁可以在价带和导带之间的电子态之间发生,从而使非晶态纳米TiO<sub>2</sub>可以吸收利用能量较低、波长较长的可见光,激发电子在价带和导带之间的电子态之间发生跃迁,由此形成的电子-空穴对也会参与到光催化反应过程中。

在典型的等离子体光催化剂中,金属与半导体之间形成的肖特基接触不但可以促进光生电子-空穴对的有效分离,并且可以提供有益于电子转移的快速电荷转移通道。与此同时,由于体系内存在纳米尺度的贵金属,等离子体异质结结构体系还可以获得其他体系所不具备的基于等离子体共振效应(LSPR)的催化增强效果。就

整个光催化体系而言, LSPR效应主要在如下七个方面增强体系的催化效果: 1.良好的可见光响应; 2.有效的增强光吸收; 3.减小光生电子-空穴对的扩散距离; 4.增强局域电场效应; 5.LSPR直接诱导的电子-空穴分离; 6.局域加热效应; 7.分子极化效应。

实验目的拟合成一种非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶, 该溶胶的纳米微粒组成单元是以贵金属-纳米TiO<sub>2</sub>、其它半导体-贵金属-纳米TiO<sub>2</sub>之间通过化学连接形成的异质结结构体, 充分发挥非晶态氧化物及等离子体异质结结构体系的独特性, 解决了常规TiO<sub>2</sub>光催化剂可见光利用率低的问题。

本实验的方案拟利用非晶态氧化物及等离子体异质结结构体系的独特性, 制备出一种高效可见光响应的非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶。溶胶合成过程中, 引入贵金属(及其化合物), 使其与纳米TiO<sub>2</sub>, 或其它半导体(及其化合物)-贵金属与纳米TiO<sub>2</sub>之间通过化学连接形成的异质结结构体为纳米微粒组成单元构成。同时在合成阶段加入晶型转换控制剂, 使合成的纳米TiO<sub>2</sub>晶粒为非晶态。如此, 使纳米TiO<sub>2</sub>溶胶具备非晶态和等离子体异质结结构的双重独特性: “短程有序, 长程无序”及肖特基接触与局域表面等离子体共振(LSPR)效应, 解决了常规TiO<sub>2</sub>光催化剂可见光利用率低的问题。

### 3. 实验过程

#### (1) 原料

工业TiOSO<sub>4</sub>, 工业氨水(有效含量20%), 过氧化氢溶液(有效含量25%), 工业级正硅酸乙酯(质量分数99.0%), 硝酸银等。

#### (2) 实验过程

##### ① 水性过氧化钛溶液的制备

在冰水浴条件下将1mol的TiOSO<sub>4</sub>以1滴/s的速度滴入强烈搅拌的1000mL pH=1~2的硫酸水溶液中, 制得0.1mol/L的TiOSO<sub>4</sub>溶液; 用氨水调节溶液的pH值至7~8, 离心洗涤得到Ti(OH)<sub>4</sub>沉淀后, 加入适量过氧化氢溶液, 制备得到质量浓度为2%的水性过氧化钛溶液。

##### ② 晶型转换控制剂的制备

在1000 mL四口玻璃反应器中加入99%(质量分数)乙醇300 mL、去离子水150 mL、20%(质量分数)氨水1.0 mL、99.0%(质量分数)工业级正硅酸乙酯90 mL, 在室温水解反应12~48 h, 至正硅酸乙酯完全水解。向水解液中加入500 mL去离子水, 转入带锥形分馏柱的玻璃蒸馏塔中, 蒸馏出500 mL乙醇水溶液, 冷却后得到500 mL约5%(质量分数)的二氧化硅水溶胶。

##### ③ 非晶态等离子体异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶的制备

将适量的晶型转换控制剂及硝酸银溶液(银离子浓度为1000ppm)加入上述(1)制备的水性过氧化钛溶液中, 经超声分散后, 在超声条件下, 于常温下经400nm光照波长、10mw/cm<sup>2</sup>光照强度下光化学还原反应1小时。然后将溶液升温至80℃, 保温回流12小时, 制得非晶态等离子体异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶。

### 4. 样品表征及分析

#### (1) 样品颗粒形貌的TEM表征

图1为所得非晶态等离子体异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶的TEM图。由图1可见, 所得溶胶样品的异质结结构体纳米微粒单元是由内部相互连接的更为微小的纳米银(黑体)与纳米TiO<sub>2</sub>(阴影体)组成。其组成单元是以贵金属-纳米TiO<sub>2</sub>之间通过化学连接形成的异质结结构体。



图1

#### (2) 样品颗粒形貌的XRD表征

图2为所得非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶经50℃烘干后的XRD衍射图。由图2可见, 样品衍射谱中没有明显凸出的衍射峰出现, 只在25°(2θ)附近有一不明显的凸出峰和宽化的衍射包, 说明样品中的纳米TiO<sub>2</sub>以非晶态为主。

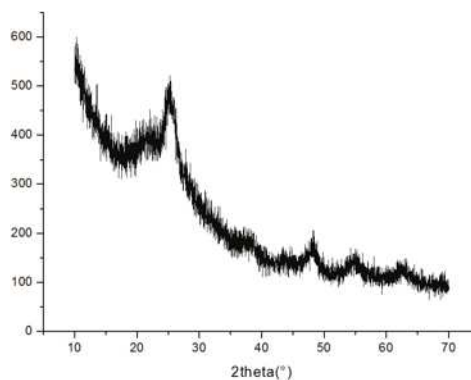


图2

#### (3) 样品的UV-Vis表征

图3为实验所得样品与锐钛矿TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的UV-vis谱对比图。使用UV-vis漫反射测试。图3(b)为通过采用切线的方法计算得到的样品带隙能。由图3(a)可以看出实验所得非晶态TiO<sub>2</sub>较晶态TiO<sub>2</sub>在可见光范围内吸收强度大幅增加。通过切线的方法计算得到的样品

带隙能如图3(b)所示,其中锐钛矿结构TiO<sub>2</sub>带隙能为3.20 eV,实验样品非晶态TiO<sub>2</sub>样品带隙能为2.90 eV。非晶态TiO<sub>2</sub>带隙能较小与其对可见光的吸收率高是一致的。

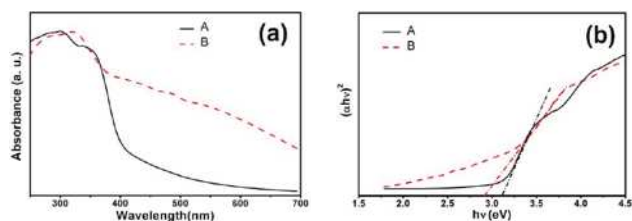


图3

实验结果分析:非晶态材料具有“短程有序,长程无序”的结构特点,所以非晶态材料具有与晶态材料所不同的能带结构。1977年,Philip Warren Anderson、John Hasbrouck Van Vleck和Nevill Francis Mott三人因对磁性和无序系统的电子结构的基础性研究,共同获得了1977年度诺贝尔物理学奖。并根据相关研究建立了非晶能带理论的Mott-CFO模型,其示意图如下图4所示:

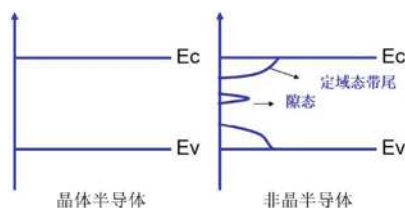


图4

如图所示晶态半导体中价带(valence band)和导带(conduction band)之间不存在电子态。而非晶态半导体中,价带和导带之间有电子态的存在。这是因为晶体中锐利的能带边起源于其结构的长程周期性。非晶态材料由于也具有短程有序结构,因此,其基本能带结构类似于晶态能带。但非晶态材料所具有的长程无序的结构,造成非晶态材料价带和导带上均存在定域态带尾。并且非晶态物质中所存在的大量悬挂键,造成在带隙中间形成隙态。非晶态半导体能带结构的主要特点为存在定域态带尾,存在隙态。由于带尾和隙态的存在,使非晶态材料价带和导带之间有电子态的存在,使电子跃迁能够在价带和导带之间的电子态之间发生。从而使非晶态纳米TiO<sub>2</sub>可以吸收利用能量较低、波长较长的可见光。同时,贵金属纳米颗粒既作为光敏活性物质,获得体系内的电荷分离,亦作为催化过程中的电荷传输介质,极大的提高了半导体材料的光催化活性。金属(及其化合物)与二氧化钛之间存在连接良好的异质结构形成肖特基接触,不但可以促进光生电子-空穴对的有效分离,并且可以提供有益于电子转移的快速电荷转移通道,利用二者之间协同产生的肖特基接触与局域表面等离子体

共振(LSPR)效应可以获得优异的可见光光催化效果<sup>[5]</sup>。

## 5. 样品的应用性能验证

### (1) 可见光响应试验

#### ① 光降解空白

准备250 mL 10 mg/L的罗丹明B溶液,在可见光(反应液面的光强为500 Lux)下进行搅拌反应120 min,每隔20 min进行取样,以水为对照(起始吸光度A<sub>0</sub>),测试溶液在554 nm波长处的吸光度值,得到不同时间光降解空白反应溶液的吸光度A<sub>p</sub>;

#### ② 暗反应

准备250 mL含有10 mg/L的罗丹明B以及0.1 g有效固体成分TiO<sub>2</sub>溶胶的反应液,在暗条件下搅拌反应120 min,每隔20 min取样测试,得到不同时间暗条件下反应溶液的吸光度A<sub>d</sub>;

#### ③ 光降解反应

准备250 mL含有10 mg/L的罗丹明B以及0.1 g有效固体成分TiO<sub>2</sub>溶胶的反应液,在可见光(反应液面的光强为500 Lux)下搅拌120 min进行光解实验,每隔20 min取样测试,得到的不同时间光降解溶液的吸光度A<sub>c</sub>;

#### ④ 数据处理: 降解率 = (A<sub>p</sub> + A<sub>d</sub> - A<sub>c</sub> - A<sub>0</sub>) / A<sub>0</sub>。

按上述方法将实验所得的非晶态等离子异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶与常规市售的不同知名品牌TiO<sub>2</sub>溶胶进行可见光响应试验。

图5为实验所制得的非晶态等离子异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶与市售常规TiO<sub>2</sub>溶胶的可见光响应效果图。由图5可见,实验所得的非晶态等离子异质结构纳米TiO<sub>2</sub>溶胶在20分钟内对罗丹明B的降解率即可达到70%以上,在80分钟内对罗丹明B的降解率可达到97%以上,明显高于常规TiO<sub>2</sub>溶胶。

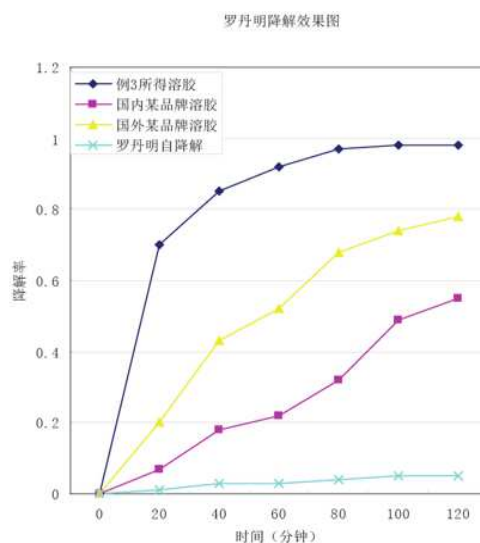


图5



结果分析: 非晶态二氧化钛由于具有类似于晶态二氧化钛的能带结构, 因此, 光照激发后所产生的价带和导带上的光生电子和空穴就会进行光催化反应。在可见光光催化反应过程中, 由于非晶态材料能带结构中带尾和隙态的存在, 使非晶态二氧化钛可以吸收利用能量较低, 波长较长的可见光。同时, 单质银纳米颗粒不单作为光敏活性物质, 并且被用作电子传输介质。激发电子在价带和导带之间的电子态之间发生跃迁, 由此形成的电子空穴对也会参与到光催化反应过程中。利用二者之间协同产生的肖特基接触与局域表面等离子体共振(LSPR)效应可以获得优异的可见光光催化效果, 包括: 1.良好的可见光响应; 2.有效的增强光吸收; 3.减小光生电子-空穴对的扩散距离; 4.增强局域电场效应; 5.LSPR直接诱导的电子-空穴分离; 6.局域加热效应; 7.分子极化效应等<sup>[5]</sup>。

## (2) 抗菌效果试验

将实验所得的非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶及常规TiO<sub>2</sub>溶胶直接涂覆于玻璃片表面, 按GB/T 30706-2014《可见光照射下光催化抗菌材料及制品抗菌性能测试方法及评价》标准试验条件分别进行测试, 结果如表1。

表1 抗菌试验结果

	光照8h结果		光照24h结果	
	实验所得胶	常规TiO <sub>2</sub> 溶胶	实验所得溶胶	常规TiO <sub>2</sub> 溶胶
总抗菌率	>99%	50.6%	>99%	70.8%

注: 光源波长500nm; 色温: 5000K; 光照强度: 300lx; 细菌: 大肠杆菌。

由表1可见, 由于在制备过程中, 通过引入贵金属离子进行改性, 在TiO<sub>2</sub>晶格内引入缺陷位、改变其结晶度或提高其表面羟基位, 从而影响其电子-空穴对的复合和表面氧化还原反应, 提高其光催化性能; 同时贵金属离子(银、铜等)本身具有较好的抗菌性能, 可使所得溶胶具备双重抗菌、防霉性。能在可见光条件下, 实验所得溶胶具有较强的抗菌作用。

## 6. 样品的实际应用

本实验所得的非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶经实验验证, 表明是一种高效可见光响应型的纳米TiO<sub>2</sub>溶胶, 在可见光条件下对罗丹明B的降解效果明显, 且具有较强的抗菌作用。产品已实现商业化应用, 经全国几十家客户实际应用验证, 产品可直接涂覆于室内墙壁、

天花板、家具、家居饰品表面, 在室内可见光下条件下, 能有效去除室内有毒、有害及异味气体, 净化室内空气, 改善生活环境, 并具有抗菌、防霉的作用。

## 二、结束语

采用本文所述的实验方法制得的非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶, 具有非晶态纳米TiO<sub>2</sub>及等离子体异质结结构体系的双重独特性: “短程有序, 长程无序”及肖特基接触与局域表面等离子体共振(LSPR)效应。同时在制备过程中, 通过引入贵金属离子进行改性, 在TiO<sub>2</sub>晶格内引入缺陷位、改变其结晶度或提高其表面羟基位, 从而影响其电子-空穴对的复合和表面氧化还原反应, 提高其光催化性能; 同时, 由于贵金属离子的掺杂, 使纳米TiO<sub>2</sub>的光谱吸收产生一定的红移, 实现了扩宽其光响应范围的目的; 且利用部分贵金属离子(银、铜等)本身具有较好的抗菌性能, 可使所得溶胶具备双重抗菌、防霉性能。所制备的非晶态等离子体异质结纳米TiO<sub>2</sub>溶胶具有以下优点和积极效果:

(1) 所用原料价格便宜、易得;

(2) 制备过程简单、易行, 无需高温、高压;

(3) 制备的纳米溶胶可见光响应明显, 在可见光下光催化效果显著;

(4) 按GB/T 30706-2014《可见光照射下光催化抗菌材料及制品抗菌性能测试方法及评价》标准试验条件进行测试, 制备的纳米溶胶抗菌、防霉性能优异。

## 参考文献:

[1]L. Murawski, C. Chung, J. Mackenzie. Electrical properties of semiconducting oxide glasses[J]. J. Non-Cryst. Solids, 1979, 32(1): 91-104.

[2]H. E. Curry-Hyde, H. Musch, A. Baiker. Selective catalytic reduction of nitric oxide over amorphous and crystalline chromia: I. Comparative study of activities[J]. Applied catalysis, 1990, 65(2): 211-223.

[3]M. Sugimoto. Amorphous characteristics in spinel ferrites containing glassy oxides[J]. J. Magn. Magn. Mater., 1994, 133(1): 460-462.

[4]李昭青, TiO<sub>2</sub>非晶纳米颗粒的制备与表征, [D]兰州大学博士研究生学位论文, 2015.

[5]华浩, 基于二氧化钛团聚球的异质结纳米材料的合成及催化研究, [D]重庆大学博士研究生学位论文, 2015.