

Pd 纳米晶修饰 TiO₂ 纳米管阵列光电极的制备及性能

程修文¹, 刘惠玲¹, 李君敬², 陈清华¹, 于秀娟³, 潘国平³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 天津工业大学 环境与化学工程学院, 300387 天津; 3. 黑龙江大学 环境科学与工程系, 150080 哈尔滨)

摘要: 为提高 TiO₂ 的可见光催化性能, 采用阳极氧化法在 Ti 箔上原位生成 TiO₂ 纳米管阵列, 再利用阴极电沉积法制备了贵金属 Pd 纳米晶修饰的 TiO₂ 纳米管阵列光电极, 并利用扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线光电子能谱 (XPS) 及紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 对其表面形貌、表面形态及光吸收性能进行表征. 结果表明: Pd 纳米晶有效地修饰在 TiO₂ 纳米管阵列的表面, 且以 Pd⁰ 形式存在. 此外, Pd 纳米晶修饰明显拓展了 TiO₂ 纳米管阵列的可见光响应范围. 以甲基蓝为模型污染物, 重点考察阴极沉积电压及沉积时间对其光催化性能的影响. 结果表明: 阴极沉积电压为 -0.8 V、沉积时间为 10 min 对甲基蓝的光催化降解效果最佳, 且符合拟一级反应动力学模型. 模拟太阳光下光照 120 min 对甲基蓝的降解率可达 71.4%, 是纯 TiO₂ 纳米管阵列光电极的 1.5 倍.

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 光电极; Pd 纳米晶; 光催化; 甲基蓝

中图分类号: O643; O644; O649

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)10-0036-05

Preparation and performance of Pd nano-crystallite decorated TiO₂ nano-tubes arrays photoelectrode

CHENG Xiuwen¹, LIU Huiling¹, LI Junjing², CHEN Qinghua¹, YU Xiujuan³, PAN Guoping³

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, 300387 Tianjin, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Heilongjiang University, 150080 Harbin, China)

Abstract: To improve the visible light photocatalytic activity of TiO₂, in this study, TiO₂ nano-tubes arrays (TNTAs) were in-situ grown by anodization of Ti foils, and noble Pd nano-crystallites were electrochemical deposited onto the as-prepared TNTAs photoelectrode. The morphology, surface state and light absorption ability of the resulting electrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-visible light diffuse reflection spectroscopy (UV-vis DRS), respectively. It was found that Pd nano-crystallites were successfully decorated onto the surface of TNTAs electrode, and existed as the form of Pd⁰. In addition, the light absorption of Pd/TNTAs photoelectrode was greatly red-shifted to visible region. Furthermore, methyl blue (MB) was served as the probe molecules, and the effects of deposition voltage and time on the photocatalytic (PC) performance were mainly investigated. It was found that when the deposition voltage and time were -0.8 V and 10 min, respectively, the optimal photodegradation of MB could be obtained, which fitted well with the pseudo-first-order kinetics formula. Under the simulated sunlight irradiation within 120 min, the 71.4% degradation rate of MB could be achieved, which was 1.5 times larger than that of bare TNTAs photoelectrode.

Key words: TiO₂ nano-tubes arrays; photoelectrode; Pd nano-crystallite; photocatalysis; methyl blue

收稿日期: 2012-10-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178138); 国家创新团队资助项目(51121062); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)面上项目(2010DX03).

作者简介: 程修文(1984—), 男, 博士研究生;
刘惠玲(1964—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 刘惠玲, hliu2002@163.com.

自 1972 年 Fujishima 等^[1]报道了 TiO₂ 单晶电极上光分解水的研究以来, 半导体纳米光催化技术就受到了极大的关注. 在众多的半导体中, TiO₂ 以其价格低廉、性质稳定、抗光和化学腐蚀、

催化活性高等众多优点而备受青睐. 然而存在以下缺陷: TiO₂ 属宽带隙半导体, 带隙能为 3.2 eV (锐钛矿), 只能响应波长小于 387 nm 的紫外光, 而紫外光仅占太阳光谱中的 4% ~ 6%^[2]. 其次, TiO₂ 体系内高的光生电子 - 空穴对复合机率降低了其光催化活性, 进而限制了其实际应用. 此外, 粉体 TiO₂ 虽然具有较高的光催化活性, 但是存在着分离回收困难、难重复使用等问题. 因此, 如何解决上述瓶颈问题成为当前研究的重点.

近期的研究表明, 新型的一维纳米结构如纳米线、纳米带、纳米片、纳米棒及纳米管等由于具有较高的表面与体积比及独特的尺寸效应和良好的光吸收特性而解决了上述难题^[3-5]. 为了进一步提高催化剂对绿色能源“太阳光”的利用率, 研究者对催化剂进行了大量的改性工作. 主要表现在半导体复合、元素掺杂、染料光敏化以及贵金属沉积^[6-9]. 在众多的改性研究中, 贵金属沉积被认为是一种最简单有效的方法. 本研究采用阳极氧化法在钛箔上原位生成 TiO₂ 纳米管阵列, 再利用阴极电沉积法制备了贵金属 Pd 纳米粒子修饰的 TiO₂ 纳米管阵列, 重点考察了沉积电压及沉积时间对纳米管光催化性能的影响. 模拟太阳光下降解甲基蓝的结果表明, 该光电极具有良好的光催化活性, 并结合 SEM、XPS 及 DRS 对其结构及形态进行了分析, 初步探讨了 Pd 纳米晶修饰 TiO₂ 纳米管阵列光催化活性提高的机理.

1 实验

1.1 材料与试剂

钛箔 (纯度 > 95%) 购自长沙力元新材料公司和上海利九精密合金有限公司. 氢氟酸、无水乙醇、氟化铵、甘油、氯化钡及甲基蓝等均为国药集团分析纯化学试剂, 实验用水为去离子水.

1.2 Pd/TiO₂ 纳米管阵列光电极的制备

采用阳极氧化法在 Ti 箔 (40 mm × 10 mm × 0.5 mm) 上原位生成 TiO₂ 纳米管阵列光电极. 反应前, 钛箔依次经过丙酮、无水乙醇及去离子水超声清洗除油 10 min, 然后在混酸 ($\varphi(\text{HF}) : \varphi(\text{HNO}_3) : \varphi(\text{H}_2\text{O}) = 1:4:5$) 中化学抛光 30 s, 最后再用去离子水将其冲洗干净, 待用. 于 40 °C 水浴中, 钛箔为阳极, Pt 片为阴极, 在 0.5% (质量分数) 氟化铵和 60% (体积分数) 甘油的水溶液体系中进行阳极氧化. 直流电压为 20 V, 反应时间为 2 h. 待反应完成后, 将样品用去离子水反复冲洗后置于 105 °C 烘箱中干燥 4 h, 最后于马弗炉中 500 °C 退火处理 2 h 制得 TiO₂ 纳米管阵列光电极

(记为 TNTAs).

Pd 纳米晶修饰的 TiO₂ 纳米管阵列光电极 (记为 Pd/TNTAs) 采用阴极电沉积的方法制备. 电沉积过程中以 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钡与 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠的混合液为沉积液, 以上述制得的纯 TNTAs 电极为阴极, Pt 片为阳极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 在一定电压下电沉积一定时间后取出, 用去离子水反复冲洗干净, 最后于 70 °C 下真空干燥 4 h 即可制得 Pd 纳米晶修饰的 TNTAs 光电极.

1.3 表征

采用 Quanta 200F 扫描电子显微镜 (SEM) 对光电极进行表观形貌观察. X - 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 PHI - 5700 上进行, X 射线源采用 Al K α ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 射线, 以仪器污染碳 C1s (结合能 = 284.6 eV) 作能量校正. 紫外 - 可见漫反射 (UV - vis DRS) 测试在 UV - 2550 上进行, 以 BaSO₄ 作参比校正.

1.4 光催化活性测试

以甲基蓝 (MB) 的液相光催化降解来评估光电极的光催化活性, 降解中间产物没有检测. 光催化反应在自制的光反应装置中进行, 且整个过程均采用自制的空气曝气器向溶液中充加空气, 流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应装置如图 1 所示. 将 TiO₂ 纳米管阵列垂直置于 $80 \text{ mL } 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中避光搅拌 30 min, 待吸附 - 脱附平衡后, 开启氙灯光源 (35 W) 开始计时, 每隔 20 min 取样一次, 利用紫外 - 可见分光光度计通过在 600 nm 处的特征吸收峰值检测 MB 的质量浓度. 降解率通过 $(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0$ 计算, 其中 ρ_0 和 ρ_t 分别为原始和 t 时间 MB 的质量浓度.

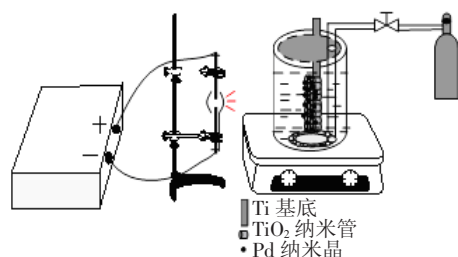


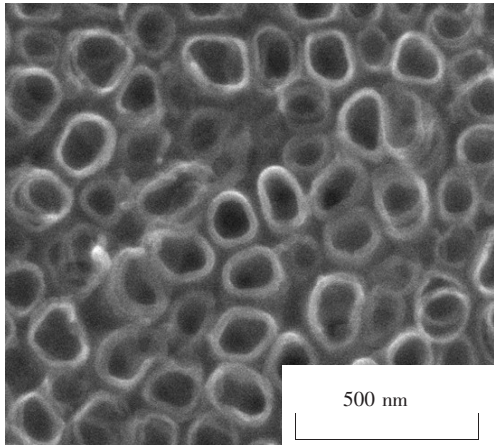
图 1 光催化反应装置

2 结果与讨论

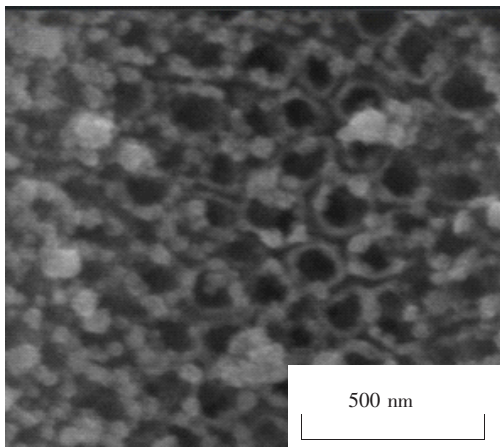
2.1 SEM 分析

图 2 为 TNTAs 和 Pd/TNTAs 光电极的 SEM 图. 由图 2 (a) 可以看出, 纯 TNTAs 管径为 120 nm, 管壁为 20 nm. 由图 2 (b) 可以看出, 阴极电沉积并没有使 TNTAs 的表面形貌发生明显变

化.但是,Pd/TNTAs 管口出现了大量球形纳米粒子,分布不均匀,且直径从 30 ~ 50 nm 不等.这种不均匀性主要是由于 TNTAs 表面各处的缺陷不一样,导致纳米管管口沉积的 Pd 纳米粒子数量不一致引起的^[10].



(a) TNTAs



(b) Pd/TNTAs

图 2 TNTAs 和 Pd/TNTAs 光电极的 SEM 图

2.2 XPS 分析

采用 XPS 进一步确定阴极电沉积法制备的 Pd/TNTAs 光电极中 Pd 的化学价态,结果如图 3 所示.从 Pd3d 精细 XPS 图可以看出,其 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能分别位于 335.3 和 340.7 eV,这表明本研究中采用阴极电沉积法制备的 Pd/TNTAs 光电极中 Pd 为金属态的 Pd^0 ^[11-12].而 Pd^0 的修饰可以在 TNTAs 表面上形成活性中心,促进光生电子由导带流向贵金属而使光生电子-空穴对在体相内发生复合的机率减少,提高光生载流子的寿命,从而显著提高 TNTAs 的光催化活性.

2.3 UV-vis DRS 分析

为了考察贵金属沉积前后 TNTAs 对光吸收性能的变化,对其进行了紫外-可见漫反射光谱测试,结果如图 4 所示.可以看出,纯 TNTAs 在紫外光区有明显的吸收,这主要是由于其自身能带

结构特性引起的^[13].当电沉积 Pd 之后,TNTAs 不仅在紫外光区有增强的光吸收性质,在 550 ~ 700 nm 可见光区也有明显的光吸收,峰值位于 620 nm,这主要是由于贵金属 Pd 纳米粒子的 d-d 跃迁引起的.因此,对 TNTAs 进行表面修饰的 Pd 纳米粒子不仅增强了紫外光的吸收,还增强了其对可见光的吸收.良好的光吸收性能预示着 Pd/TNTAs 将具有良好的太阳光催化活性.

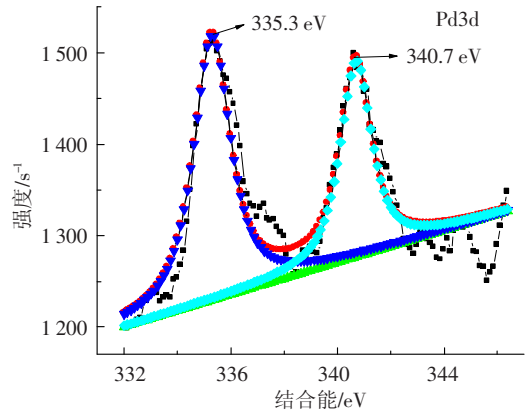


图 3 Pd/TNTAs 光电极中 Pd3d 的 XPS 图

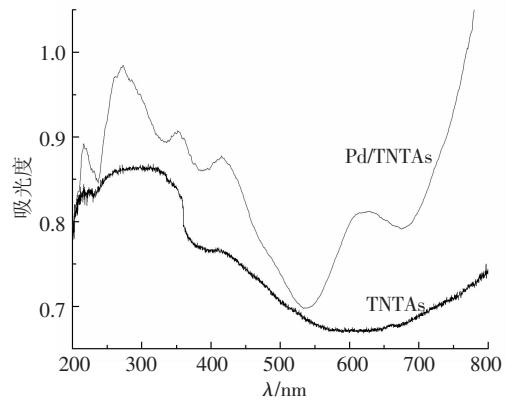
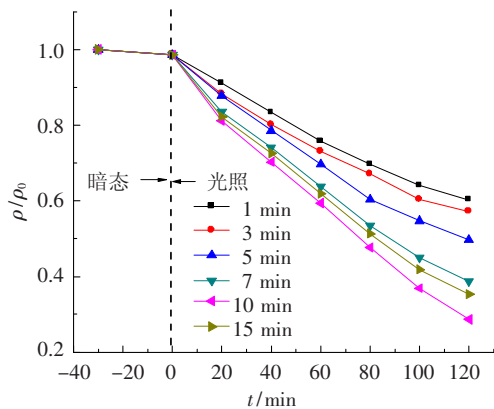


图 4 TNTAs 和 Pd/TNTAs 光电极的 UV-vis DRS 图

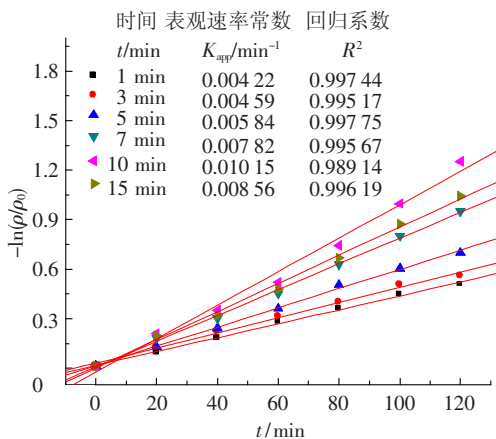
2.4 沉积时间的影响

图 5(a) 为 -0.8 V 电压时不同沉积时间对 MB 降解率的影响.可以看出,暗吸附 30 min 对 MB 的去除率仅为 1.3% 左右.此外,随着阴极电沉积时间的延长,MB 降解率逐渐升高.当沉积时间为 10 min 时,Pd/TNTAs 光电极对 MB 的降解率最佳,模拟太阳光下光照 120 min 对 MB 的降解率达 71.4%.进一步延长电沉积时间,MB 的降解率反而降低.这主要是因为电沉积时间过短,在 TNTAs 上修饰的 Pd 纳米粒子过少,光生电子向金属迁移被 Schottky 势垒所俘获的数量较少,使大部分光生电子与空穴发生复合,从而光催化效率较低.而当沉积的时间过长时,在 TNTAs 表面上沉积的 Pd 纳米粒子过多,从而严重影响了 TNTAs 对光的吸收,减少了光生电子-空穴对的产生量.此外,高含量的 Pd 不但可以成为光生载

流子的负荷中心,还可以在 TNTAs 表面捕获空穴,减少空穴与吸附的有机物发生氧化反应,从而降低其光催化性能. 对不同电沉积时间下 Pd/TNTAs 降解 MB 的效果进行拟合(图 5(b))可以看出, Pd/TNTAs 降解 MB 符合 L-H(Langmuir-Hinshelwoo)拟一级反应动力学模型^[14]. 电沉积 10 min 时的 Pd/TNTAs 降解 MB 的速率常数最大,为 0.010 15 min⁻¹.



(a) 不同沉积时间对降解率的影响



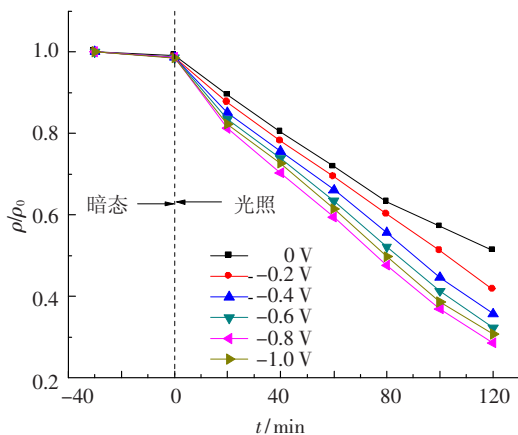
(b) 动力学曲线

图 5 -0.8 V 时不同沉积时间对甲基蓝降解率的影响及动力学曲线

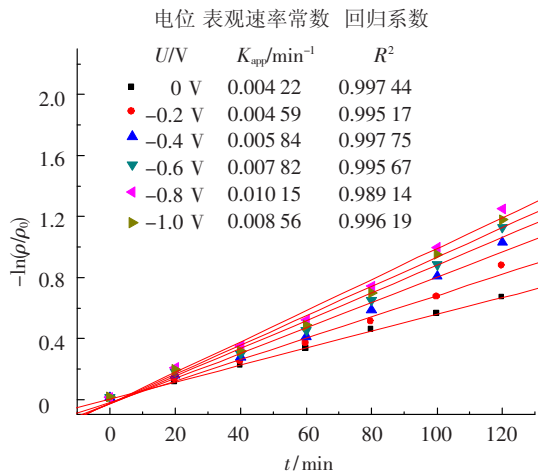
2.5 沉积电压的影响

图 6 为 10 min 时不同阴极沉积电压对 MB 降解率的影响. 可以看出,光照 120 min, 纯 TNTAs 对 MB 的降解率仅为 48.7%. 然而,在 TNTAs 表面上沉积了贵金属 Pd 纳米粒子后,光催化活性显著增强. 随着沉积电压的升高, Pd/TNTAs 光电极的光催化活性逐渐升高. 当沉积电压为 -0.8 V 时, Pd/TNTAs 光电极对 MB 的降解率最佳. 模拟太阳光下光照 120 min 对 MB 的降解率达 71.4%. 此外,进一步提高阴极沉积电压, MB 的降解率反而降低. 这可能是由于沉积电压过大而导致过多的贵金属 Pd 纳米晶生成. 过多的 Pd 覆盖在 TNTAs 表面严重影响了其对光的吸收,产生

的光生电子-空穴对减少,最终导致光催化活性下降. 由图 6(b)可以看出,不同沉积电压下 Pd/TNTAs 对甲基蓝的降解率也符合拟一级反应动力学模型,且沉积电压为 -0.8 V 时表观速率常数最大.



(a) 不同沉积电压对降解率的影响



(b) 动力学曲线

图 6 10 min 时不同沉积电压对甲基蓝降解率的影响及动力学曲线

3 结论

1) 采用阳极氧化法在 Ti 箔上原位生成 TiO₂ 纳米管阵列,再利用阴极电沉积法成功制备了贵金属 Pd 修饰的 TiO₂ 纳米管阵列光电极.

2) SEM 和 XPS 结果表明, Pd 纳米粒子有效地修饰在 TiO₂ 纳米管阵列的表面,且以 Pd⁰ 形式存在. DRS 分析结果表明, Pd 纳米粒子修饰显著提高了 TiO₂ 纳米管阵列光电极的可见光吸收性能.

3) 当阴极沉积电压为 -0.8 V, 沉积时间为 10 min 时对甲基蓝的光催化降解效果最佳,且符合 L-H(Langmuir-Hinshelwoo)拟一级反应动力学模型. 模拟太阳光下光照 120 min 对甲基蓝的降解率可达 71.4%, 是纯 TiO₂ 纳米管阵列光电极的 1.5 倍.

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of wastewater at a semiconducting electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37–38.
- [2] JOUNG S K, AMEMIYA T, MURABAYASHI M, *et al.* Relation between photocatalytic activity and preparation conditions for nitrogen-doped visible light driven TiO₂ photocatalysts [J]. *Chem Eur J*, 2006, 12: 5526–5534.
- [3] SHIN K, SEOK S, IM S H, *et al.* CdS or CdSe decorated TiO₂ nanotube arrays from spray pyrolysis deposition; use in photoelectrochemical cells [J]. *Chem Commun*, 2010, 46: 2385–2387.
- [4] WANG J, ZHANG W D. Modification of TiO₂ nanorod arrays by graphite-like C₃N₄ with high visible light photoelectron-chemical activity [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 71: 10–16.
- [5] HENSEL J, WANG G M, LI Y, *et al.* Synergistic effect of CdSe quantum dot sensitization and nitrogen doping of TiO₂ nanostructures for photoelectrochemical solar hydrogen generation [J]. *Nano Lett*, 2010, 10: 478–483.
- [6] 姚巧红, 单璐, 李富友, 等. 纳米晶 TiO₂ 电极上半萘衍生物光敏染料 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(7): 635–640.
- [7] KOHTANI S, KUDO A, SAKATA T. Spectral sensitization of a TiO₂ semiconductor electrode by CdS microcrystals and its photoelectrochemical properties [J]. *Chem Phys Lett*, 1993, 206(1/2/3/4): 166–170.
- [8] BAMWENDA G R, TSUBOTA S, NAKAMURA T, *et al.* Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution; a comparison of activities of Au–TiO₂ and Pt–TiO₂ [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 89(2): 177–189.
- [9] CHENG X W, YU X J, XING Z P. Characterization and mechanism analysis of Mo–N-co-doped TiO₂ nanophotocatalyst and its enhanced visible activity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 372: 1–5.
- [10] 万斌, 陈鸣波, 周细应, 等. Ag/TiO₂ 纳米管的制备及其光催化性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 11(38): 2012–2016.
- [11] SRIVIDHYA K, BRUENING M L. Multilayered polyelectrolyte films containing palladium nanoparticles; synthesis, characterization, and application in selective hydrogenation [J]. *Chemistry of Material*, 2005, 17(2): 301–307.
- [12] MOULDER J F, STICKLE W F, SOBOL P E, *et al.* Perkin-Elmer corporation physical electronics division [M]. 2nd ed. Minnesota: Eden Prairie, 1992.
- [13] CHENG X W, YU X J, XING Z P. One-step synthesis of visible active C–N–S–tridoped TiO₂ photocatalyst from biomolecule cystine [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 7644–7650.
- [14] HOFFMAN M R, MARTIN S T, CHIO W Y, *et al.* Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 69–96.

(编辑 刘彤)