

TiO₂ 纳米管内限域纳米 Ru 及其光催化降解罗丹明 B 的性能研究*

余翔^{1,2}, 钟颖贤¹, 杨旭², 李新军²

(1. 暨南大学生命科学与技术学院化学系, 广东广州 510632;

2. 中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 采用丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 偶联剂对 TiO₂ 纳米管外表面进行疏水改性, 通过浸渍法再经氢气热还原法将 Ru 纳米颗粒原位选择性沉积在 TiO₂ 纳米管内。采用 TEM、HREM、EDS、HAADF-STEM 和紫外可见吸收光谱仪分别对形貌和结构进行表征。结果表明, 内嵌于 TiO₂ 纳米管的 Ru 纳米颗粒粒径约为 2~3 nm, TiO₂ 纳米管内负载 $w=2\%$ Ru 的光催化性能最好, 其光降解罗丹明 B 的效率大约是单一 TiO₂ 纳米管的 1.8 倍。

关键词: 水热法; 限域催化; TiO₂ 纳米管; 贵金属

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2016) 02-0085-04

Nano-Ru confinement inside TiO₂ nanotube with highly efficient visible light photocatalytic performance

YU Xiang^{1,2}, ZHONG Yinxian¹, YANG Xu², LI Xinjun²

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The exterior surfaces of the TiO₂ nanotube (TNT) were modified by a silane coupling agent to make nano-Ru selectively deposit on the inner wall. The as prepared catalysts were characterized by transmission electron microscope (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HREM), energy dispersive spectrometer (EDS), high-angle annular dark field image (HAADF), scanning transmission electron microscopy (STEM) and UV-vis absorption spectra. The results confirm that nano-Ru particles in the range of 2~3 nm in diameter are entrapped in the TNTs. TNTs-confined 2% Ru exhibits the best photocatalytic performance, which photocatalytic efficient is 1.8 times of pure TNTs.

Key words: hydrothermal method; confinement catalysis; TiO₂ nanotube; noble metals

环境污染与能源危机是当今世界面临的重要问题, 如何解决是摆在人类面前的迫切问题。从 1993 年开始, Fujishima 等^[1] 提出将 TiO₂ 光催化剂应用于环境净化的建议, 引起环保技术的全新革命。许多科学家发现 TiO₂ 能将有机污染物降解为无毒、无害的二氧化碳和水以及其他无机离子^[2]。由于 TiO₂ 热力学稳定、无毒、无害、价廉等优点,

它在各个领域已得到广泛使用。目前研究和应用最广泛的光催化剂是 TiO₂, 但其较低的光催化效率问题一直未得到有效解决, 是目前摆在研究者面前急需解决的课题。TiO₂ 纳米管具有更高的比表面积和更强的吸附能力, 可有效提高光催化性能^[3-4], 已引起广大研究者注意。如果对其进行掺杂或对其进行金属沉积组装成复合纳米材料, 将会

* 收稿日期: 2016-01-16

基金项目: 中国科学院可再生能源重点实验室开放基金资助项目 (Y407k81001)

作者简介: 余翔 (1982 年生), 男; 研究方向: 纳米材料结构分析及其光催化性能; 通讯作者: 李新军;

E-mail: lixj@ms.giec.ac.cn

大大改善 TiO₂ 的光电、电磁及催化性能^[5-7]。

基于纳米材料的量子效应和尺寸效应,包信和研究组在贵金属 Pt 表面上创造性构建了具有配位不饱和的亚铁纳米结构,成功地实现了室温条件下分子氧的高效活化,由此发展出“界面限域催化”的概念^[8-9]。限域催化为调变金属催化剂的反应性能提供了一条新途径,而且这种方法可推广并应用于更多的反应体系中。TiO₂ 纳米管具有以下几个特点,使得其也成为理想的限域催化剂载体:①类似碳纳米管的管状空腔,而且表面具有丰富的羟基团,可通过表面改性实现管内外选择性沉积活性组元^[5];②二氧化钛量子点与染料敏化电池的研究表明,二氧化钛也具有电子转移特性^[3]。目前国内外对 TiO₂ 纳米管限域体系的研究较少,本文拟从制备 TiO₂ 纳米管限域 Ru 纳米粒子催化剂,并考察催化剂光催化降解罗丹明 B 性能,结合对材料的微观结构表征,对 TiO₂ 纳米管的界面限域效应的催化机理做初步探索。

1 实验

1.1 实验材料

本实验所有试剂均为分析纯,NaOH(纯度≥96%),HCl(纯度36%~38%),CH₃COOH(纯度≥99.5%),无水乙醇(纯度≥99.7%),罗丹明 B(纯度≥95%),均从广州化学试剂公司购得。三氯化钌(Ru 的质量分数为 45%~55%)购置于阿拉丁上海试剂有限公司。商业锐钛矿二氧化钛粉末购于中镜科仪有限公司。丙基三甲氧基硅烷(KH570,纯度为 99%)购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 TiO₂ 纳米管及其负载 Ru 颗粒的制备

1.2.1 TiO₂ 纳米管制备 水热合成方法参照文献[10]。首先,取 10 mol/L NaOH 溶液 100 mL 和 2 g TiO₂ 粉末加入到特氟龙作衬里的烧瓶中,在常压下加热并保持温度为 110 ℃,不断搅动 24 h。之后,冷却到室温,产物用去离子水清洗过滤,直至滤液 pH 值为中性。接着滤饼用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液水洗 5 h,随后用去离子水洗至中性。最后,在空气气氛中加热 80 ℃保持 24 h,得到 TiO₂ 纳米管粉末。

1.2.2 TiO₂ 纳米管内负载 Ru 颗粒制备 首先,利用丙基三甲氧基硅烷(KH570)修饰 TiO₂ 纳米管使之形成疏水表面,以利于通过后续的浸渍法使 Ru 沉积在管内。具体的步骤是:取 1 g 制备好的

TiO₂ 纳米管粉末到 50 mL 去离子水中超声分散 10 min,接着用 φ=5% 醋酸调节溶液的 pH 到 3~4。然后,将其溶液室温下搅拌 1 h,加入用 50 mL 无水乙醇分散的 0.2 mL KH570,接着在 80 ℃中搅拌溶液 5 h。将沉淀物分别用去离子水和无水乙醇清洗,空气中干燥 24 h。取适量的三氯化钌置于容量瓶中,加入无水乙醇溶解后,加入改性好的 1 g TiO₂ 纳米管超声分散 2 h 后,加热到 300 ℃并保持 15 min,将沉淀物分别用去离子水和乙醇清洗,干燥。为了实验对比,同时还用未改性的 TiO₂ 纳米管粉末制备了管外负载 Ru 的样品。

1.3 光催化实验

在可见光照射条件下,通过降解罗丹明 B 来评价样品的光催化活性。该反应体系利用循环水保持在稳定室温环境下进行。在每个实验中,将 0.1 g 样品加入到 100 mL 质量浓度为 10 mg·L⁻¹ 的罗丹明 B 溶液中,在磁力搅拌下,暗吸附 30 min 使反应体系达到吸附-脱附平衡。然后,将反应体系置于加装了 420 nm 过滤光片的模拟光源氙灯(150~350 W)下开始光催化反应。在 20 min 间隔内,取出 4 mL 的反应溶液,经 5 000 r/min 离心机 5 min 去除固体颗粒。然后利用紫外可见光分光光度计,通过记录最大吸光度变化,进而通过计算染料的降解效率来评价催化剂的光催化性能。

1.4 TiO₂ 纳米管及其负载 Ru 颗粒的性能及表征

TiO₂ 纳米管及其负载的形貌结构分析用日本 JEOL 公司 JEM 2100F 高分辨场发射透射电镜,其能谱分析用牛津公司的 EDS 系统,在乙醇介质中超声分散 20 min,在铜网碳膜上进行测定分析。利用 Lambda750 PerkinElmer 紫外/可见/近红外分光光度计进行样品的紫外-可见光漫反射分析(UV-Vis Diffuse Reflectance Spectra, UV-Vis DRS)。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌表征及其机理分析

如图 1 所示为 TiO₂ 纳米管在不同的负载情况下的 TEM 图像,从中观察可知 TiO₂ 纳米管平均外径约为 φ10 nm 左右(见图 1(b)中),如图 1(a)中 TiO₂ 纳米管长度在 100~500 nm 之间,且具有较好的分散性。对于 TiO₂ 纳米管内负载 Ru 纳米颗粒,Ru 颗粒大小约为 2~3 nm(如图 1(d)所示),但也有少量的 Ru 颗粒沉积在 TiO₂ 纳米管外。TiO₂ 纳米管外负载 Ru 颗粒,Ru 颗粒大小约为 10 nm。TiO₂ 纳米管内负载 Ru 的高分辨图

(HREM) (如图 2 (a) 中的插图) 显示 TiO₂ 纳米管上负载的颗粒的晶格条纹间距为 0.21 nm, 这与 Ru 的 (002) 是相对应的。同时利用扫描透射的高角环形暗场像 (HAADF-STEM, 见图 2 (b));

结合 EDS 能谱分析显示, 材料中除了 C 和 Cu 元素是来至铜网, 在 EDS 谱存在 Ti、O、Ru 的谱峰, 从而证明白色处就是负载的金属 Ru 纳米颗粒, 这与 HREM 的分析是一致的。

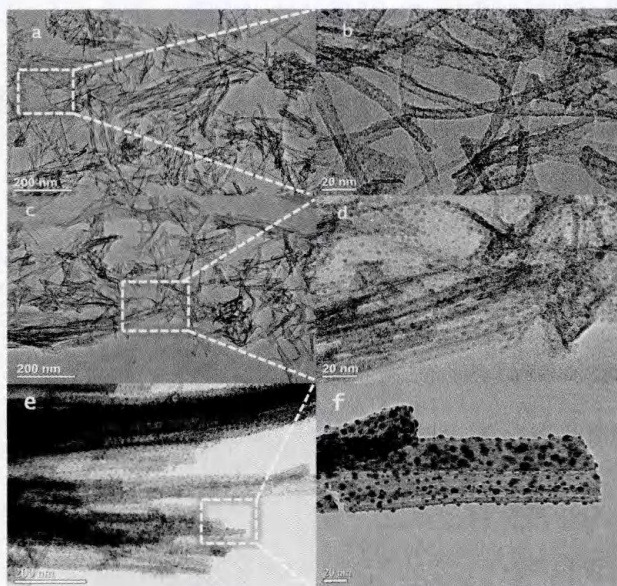


图 1 TiO₂ 纳米管及其负载 Ru 的 TEM 图

(a) TiO₂ 纳米管的 TEM 图; (b) 对应 a 图放大的 TEM 图; (c) TiO₂ 纳米管内负载 Ru 颗粒的 TEM 图; (d) 对应 c 图放大的 TEM 图; (e) TiO₂ 纳米管外负载 Ru 颗粒的 TEM 图; (f) 对应 e 图放大的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of (a) TiO₂ nanotube; (b) high magnification TEM image of TiO₂ nanotube; (c) Ru-in-TiO₂ nanotube; (d) high magnification TEM image of Ru-in-TiO₂ nanotube; (e) Ru-out-TiO₂ nanotube; (f) high magnification TEM image of Ru-out-TiO₂ nanotube

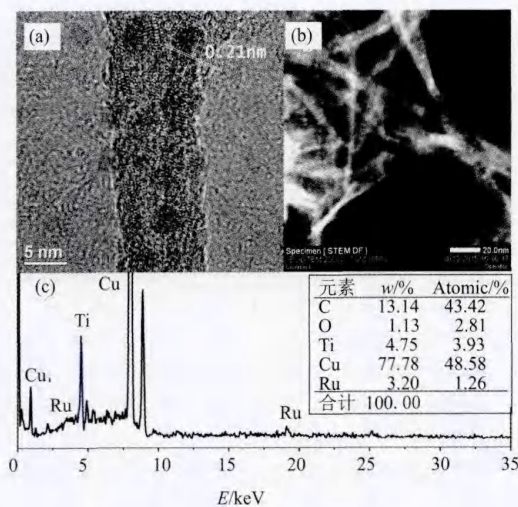


图 2 (a) TiO₂ 纳米管内负载 Ru 的 HREM 图, (b) TiO₂ 纳米管内负载 Ru 的 STEM-HAADF 像图, (c) TiO₂ 纳米管内负载 Ru 的 EDS 能谱

Fig. 2 (a) HREM image of Ru-in-TiO₂ nanotube; (b) STEM-HAADF image of Ru-in-TiO₂ nanotube; (c) EDS spectrum of Ru-in-TiO₂ nanotube

图 3 给出了不同负载情况的 TiO₂ 纳米管的紫外-可见漫反射光谱, 对于单纯 TiO₂ 纳米管可见光区域没有吸收, 而对于 TiO₂ 纳米管内外负载 Ru 样品的吸收带边都拓展到可见光区域。TiO₂ 纳米管负载 Ru 的可见光响应可能与贵金属 Ru 纳米颗粒的表面等离子共振效应有关。

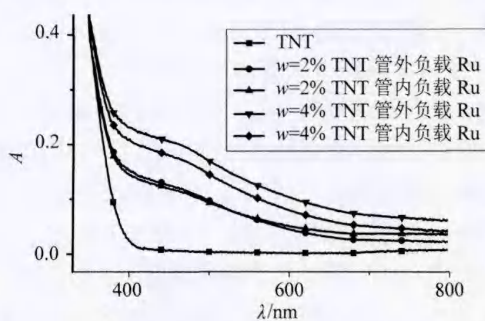


图 3 对比不同负载 TiO₂ 纳米管的 UV-vis 漫反射光谱
Fig. 3 UV-vis diffuse reflectance spectra of the catalysts

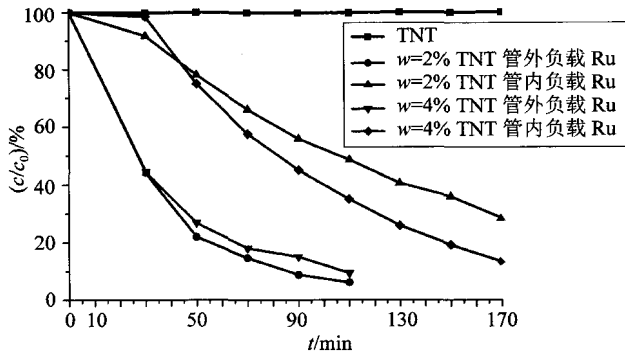


图 4 对比不同负载 TiO_2 纳米管在可见光下降解罗丹明 B 的光催化活性

Fig. 4 RhB photodegradation over the catalysts under visible light irradiation

通过一种典型的污染物降解模型 - 罗丹明 B 的降解来考察 TiO_2 纳米管内负载 Ru 的光催化活性。图 4 显示了在可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 光照射下, 罗丹明 B 溶液浓度随时间的变化曲线。为了进行对比, 在相同环境条件下分析了不添加任何催化剂时罗丹明 B 的自我降解。罗丹明 B 在长时间可见光照射下几乎没有分解, 所以罗丹明 B 的自我降解可以忽略不计。在可见光照射下, TiO_2 纳米管内负载 Ru (改性后) 表现出了比管外负载 Ru 更加优异的光催化活性, 在 110 min 的照射时间内, $w = 2\%$ TiO_2 纳米管内负载 Ru 的降解率达到了 94%, $w = 4\%$ 的 TiO_2 纳米管内负载 Ru 降解率达到了 91%, 而 $w = 4\%$ TiO_2 纳米管外负载 Ru 对罗丹明 B 的降解只有 65%, $w = 2\%$ TiO_2 纳米管外负载 Ru 和 TiO_2 纳米管对罗丹明 B 的降解均为 52%。 TiO_2 纳米管内负载 Ru 的降解率大约是单一 TiO_2 纳米管的 1.8 倍。对比 TiO_2 纳米管内外负载 Ru 的光催化性能, 发现管内负载光催化性能的提高可能和 Ru 纳米颗粒形成有关。对比 TiO_2 纳米管内负载 $w = 2\%$ Ru 和 $w = 4\%$ 管内负载 Ru 的光催化性能, 发现改变 Ru 纳米颗粒的负载量对性能的影响不大。Ru 颗粒进入管内提高催化效果有一个最佳值, 并且管内空间有限, 进入管内的颗粒数量有限。总的来说, 限域的孔径决定了过多的负载量对性能的提高帮助不大。 TiO_2 纳米管的限域效应阻止了管内 Ru 纳米颗粒的进一步长大和团聚, 导致了在管内形成比管外更小的纳米颗粒, 因此, 由于表面等离子共振效应、量子效应、纳米限域引起的电子态调变, 纳米 TiO_2 纳米管限域 Ru 催化剂显示较好的可见光催化活性。

3 结论

采用丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 偶联剂对 TiO_2 纳米管外表面进行疏水改性, 通过浸渍法再经氢气热还原法将 Ru 纳米颗粒原位选择性沉积在 TiO_2 纳米管内。结果表明, 内嵌于 TiO_2 纳米管的 Ru 纳米颗粒粒径约为 2 ~ 3 nm, TiO_2 纳米管内负载 $w = 2\%$ Ru 的光催化性能最好, 其对罗丹明 B 的光催化降解效率大约是单一 TiO_2 纳米管的 1.8 倍。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, CAI R X, OTSUKI J, et al. Biochemical application of photoelectrochemistry: Photokilling of malignant cells with TiO_2 powder[J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38(1): 153 - 157.
- [2] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(1): 341 - 357.
- [3] CHAI Zhisheng, GU Jiuwang, QIANG Pengfei, et al. Facile conversion of rutile titanium dioxide nanowires to nanotubes for enhancing the performance of dye-sensitized solar cells[J]. *Crystengcomm*, 2015, 17(5): 1115 - 1120.
- [4] SREEKANTAN S, ZAKI S M, LAI Chinwei, et al. Post-annealing treatment for cu-tio2 nanotubes and their use in photocatalytic methyl orange degradation and Pb (ii) heavy metal ions removal [J]. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2014, 67(1): 10404.
- [5] YANG Xu, YU Xiang, LONG Lizhen, et al. Pt nanoparticles entrapped in titanate nanotubes (TNT) for phenol hydrogenation: the confinement effect of TNT[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(21): 2794 - 2796.
- [6] LONG Lizhen, YU Xiang, WU Liangpeng et al. Nano-CdS confined within titanate nanotubes for efficient photocatalytic hydrogen production under visible light illumination [J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(3): 035603 - 035603.
- [7] RUI Zebao, HUANG Yifu, ZHENG Yu, et al. Effect of titania polymorph on the properties of CuO/TiO_2 catalysts for trace methane combustion [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2013, 372: 128 - 136.
- [8] SUN Junming, MA Ding, ZHANG He, et al. Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(49): 15756 - 15764.
- [9] PAN Xiulian, BAO Xinhe. The effects of confinement inside carbon nanotubes on catalysis [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2011, 44(8): 553 - 562.
- [10] ZHANG Yuyuan, CHEN Jinzhu, LI Xinjun. Preparation and photocatalytic performance of anatase/rutile mixed-phase TiO_2 nanotubes [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 139(3/4): 129 - 133.