Ag负载TiO₂多层结构的激光-水热复合加工

尹元朝^{1†}, 周锐^{1†*}, 颜黄苹¹, 陈志斌¹, 李龙凡¹, 崔景芹²

1. 厦门大学航空航天学院, 厦门 361102;

2. 厦门大学萨本栋微米纳米研究院, 厦门 361005

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: rzhou2@xmu.edu.cn

2020-03-20 收稿, 2020-04-21 修回, 2020-04-26 接受, 2020-04-27 网络版发表

国家自然科学基金(61605162)和广东省自然科学基金(2020A1515010519)资助

摘要 采用一种简单直接、操作灵活的脉冲激光-水热复合加工方式获得多层结构的Ag/TiO₂纳米复合材料. 激光液相烧蚀金属靶材具有瞬间高温高压的特点, 所产生的等离子体在液体环境的受限效应下快速淬灭并形成丰富的纳米结构. 通过优化复合加工顺序和水热时间, 成功制备出TiO₂类海胆结构和枝晶状的多层结构, 以增强对紫外光的吸收. 并且, 进一步在TiO₂类海胆结构表面毛刺以及宽度为20~60 nm的枝晶状TiO₂结构表面沉积或镶嵌5~25 nm范围大小的球形Ag纳米颗粒, 以扩宽吸收的光谱波段, 获得具有优异光学性能的Ag/TiO₂复合材料, 在能量转化和光催化中有广泛的应用前景.

关键词 激光烧蚀, 水热法, 类海胆结构, 枝晶结构, Ag, TiO₂

TiO₂纳米材料因化学稳定、耐酸碱、无毒、来源丰富、成本低以及催化效率高而被广泛用于光催化降解^[1-3]. 但由于TiO₂导带和价带间的能带间隙宽和光谱响应范围窄, 光吸收只限于波长较短的紫外区, 对可见光的利用率较低. 另一方面, TiO₂表面光生载流子复合速率小于10⁻⁹ s^[4], 受光激发形成的空穴和电子易于复合, 降低了光电转化效率, 导致光催化效率较低. 研究发现, 金属纳米颗粒(如Au、Ag、Cu、Fe)掺杂的TiO₂能带结构可以被调节, 对比纯TiO₂纳米颗粒光催化降解亚甲基蓝(MB), Au/TiO₂、Ag/TiO₂、Cu/TiO₂复合材料降解效率分别提升了1.3倍^[5]、3.1倍^[6]、3.75倍^[7], Fe/TiO₂复合材料降解效率提升了3%^[8]. 在金属材料的选择中, Ag成本远低于Au, 且Ag本身具有一定的光催化能力^[9]. 此外, Ag的氧化稳定性高于Cu和Fe, 可以通过不同方式被掺杂到TiO₂半导体材料, 改变电子-空穴

复合率, 增强光催化过程中光生载流子的分离, 更利于吸收低能量光子, 增加对可见光的吸收. Demirci等人^[10]用溶胶-凝胶法制备了纳米Ag掺杂的TiO₂薄膜, 在紫外光照射下增强了对MB降解的光催化活性. Agostiano等人^[11]提出了一种针对半导体/金属纳米复合材料的胶体方法, 在一维结构上用TiO₂纳米棒包围Ag纳米颗粒. He等人^[12]通过湿热分解法有效地将均匀尺寸的Ag纳米颗粒涂覆在TiO₂纳米管阵列的内外壁上, 丰富了复合材料二次结构特性.

这些方法在制备不同结构TiO₂纳米颗粒并掺杂Ag时能够提高复合材料的光催化特性, 但是也存在一些不足. 如溶胶-凝胶法需要昂贵的原料, 有些原料为有机物, 对健康有害, 而且干燥过程中由于溶剂、小分子的挥发, 材料内部产生收缩应力, 致使材料脆裂, 很难获得大面积或较厚的纳米复合材料; TiO₂纳米棒包围

引用格式: 尹元朝, 周锐, 颜黄苹, 等. Ag负载TiO₂多层结构的激光-水热复合加工. 科学通报, 2020, 65: 3944-3953

Yin Y C, Zhou R, Yan H P, et al. Synthesis of Ag-loaded TiO₂ multiscale structure by coupling underwater laser ablation with hydrothermal treatment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3944-3953, doi: 10.1360/TB-2020-0301

的Ag纳米颗粒分布不均匀; 湿热分解法旋涂方式将Ag涂覆在TiO₂纳米管且需要在350°C氮气环境中干燥, 黏结度较低, 实验过程较为复杂. 本课题组^[13]之前采用脉冲激光液相烧蚀加工的方式快速有效地合成了Ag/TiO₂纳米复合颗粒, 提升了MB光催化活性. Talukder等人^[14]也证实了激光烧蚀加工产生纳米粒子的平均尺寸简单可控, 随着激光功率增大而减小. 但是, 单独的激光烧蚀手段对产生的纳米颗粒的形貌可控性不足, 其微纳结构不能得到进一步的有效调制. 研究发现, 水热法可以有效地调节纳米颗粒的形貌结构, 并且晶体热应力小、宏观缺陷少、均匀性高. 周利民等人^[15]通过水热法制备了TiO₂纳米管, 提高了甲基橙光催化降解活性. 高岩等人^[16]在100°C下利用水热法制备了具有良好结晶度及吸光度的TiO₂多孔薄膜. 然而, 单独水热法直接合成TiO₂纳米颗粒通常需要以无水TiCl₄或钛酸四正丁酯为原料^[17,18], TiCl₄遇水或潮气发生剧烈反应, 冒出腐蚀性及毒性的氯化氢, 钛酸四丁酯易燃, 遇水易分解, 使得反应操控性难度增加. 除此之外, 单独使用水热法合成并调控TiO₂纳米颗粒形貌时, 随着水热时间持续增加, 颗粒形貌会产生从纳米薄片到纳米管到纳米线或类海胆结构等变化, 继续反应的情况下, 纳米线或类海胆结构形貌不能进一步转变. 实验研究认为, 高温下的反应体系能量高, 可以为形貌的进一步转变提供足够的活化能^[19], 因此对高能量脉冲激光烧蚀制备的纳米颗粒水热处理后再复合激光二次加工, 能够提供进一步转变形貌所必需的活化能. 并且, 脉冲激光烧蚀金属表面产生纳米颗粒是一种快速有效且绿色环保的加工方式, 不会出现副产物^[20,21], 为水热反应调控形貌提供了高纯度TiO₂纳米颗粒.

本文聚焦于激光结合水热的复合加工方式, 制备了具有高结晶度的Ag/TiO₂复合材料多层结构, 复合材料中TiO₂呈现出类海胆状和枝晶状结构. 通过一步溶剂热方法成功合成的类海胆结构TiO₂, 因具有较大的表面积和特殊的组成单元而具有较高的光催化性能^[22], 而枝晶状结构TiO₂能降低相互之间的团聚效应, 与低维纳米材料相比, 表现出更优越的光学性能^[23]. 在激光复合水热反应的加工过程中, 将5~25 nm范围的Ag颗粒分散沉积在类海胆结构的毛刺以及枝晶结构上, 提高了Ag纳米颗粒在TiO₂多层结构上的负载结合力和分散性, 可以拓宽其在可见光区域的光吸收波段范围, 为进一步提升其光利用效率提供了基础, 使得复合材料能够更好地应用于光催化降解如萘、苯酚以及磺基

水杨酸等难处理的有机污染物.

1 材料和方法

1.1 材料来源

厚度为0.6 mm的高纯度(99.99%)Ti片(盛大金属, 型号TA1)和Ag片(国宇电子材料厂, 型号GY056)作为激光烧蚀靶材置于装有去离子水的烧杯中(厦门市绿茵试剂玻仪有限公司). NaOH(10 mol/L, 片状, 分子量40, 纯度≥96.0%)和盐酸溶液(0.8 mol/L, 分子量36.46, 纯度36%~38%)(国药集团化学试剂有限公司)分别用来提供水热反应的碱性环境以及洗涤除去钠离子.

1.2 样品制备

采用波长为1064 nm、脉冲宽度为~100 ns的脉冲激光加工, 激光重复频率保持在20 kHz, 扫描区域为5 mm×5 mm, 每个样品激光烧蚀时间均为30 min.

第一组为单独激光加工方式. 激光烧蚀Ti片获得的纯TiO₂纳米颗粒被命名为TiO₂(0 h), 激光烧蚀Ti片结束后再加工Ag片获得的复合材料被命名为Ag/TiO₂-1. 将单独激光烧蚀的纳米材料作为对照组.

第二组为激光-水热复合加工方式. 先通过激光烧蚀Ti片制备TiO₂纳米颗粒溶液, 再进行水热反应, 根据不同水热时间8、16、20、24、30 h将样品分别命名为TiO₂(8 h)、TiO₂(16 h)、TiO₂(20 h)、TiO₂(24 h)、TiO₂(30 h). 第一组中Ag/TiO₂-1水热24 h获得的复合材料被命名为Ag/TiO₂-2.

第三组为激光-水热-激光复合加工方式. 将激光照射Ti片获得的TiO₂纳米颗粒溶液水热24 h, 再将水热后的颗粒分散在浸没Ag片基底的水溶液中, 激光烧蚀Ag片, 同时对水热24 h的TiO₂颗粒二次加工, 获得的复合材料被命名为Ag/TiO₂-3.

三组加工方式中, 激光加工参数保持不变, 其中激光烧蚀Ti片功率为18 W, 激光烧蚀Ag片功率为24 W. 水热反应降温后, 将反应物进行离心操作(离心速率为15000转/min), 再将离心产物用盐酸和去离子水洗涤并再次离心. 每次离心后的溶液超声分散, 多次重复, 以完全除去NaOH溶液. 所有水热处理过的材料退火3 h.

1.3 实验表征

将制备的纳米颗粒溶液分散在Si片上并在室温下干燥, 采用扫描电子显微镜(scanning electron micro-

scope, SEM; ZEISS, SUPRA-55)分析样品的大小和形态. 采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD; Shimadzu-GL-700, 40 kV, 80 mA, Cu Ka)表征所制备样品的晶型, 其中扫描角度 2θ 范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$, 角度间隔为 0.02° . 采用紫外-可见分光光度计(UV-visible spectrophotometer, UV-vis; UVShimadzu-Suzhou-2600, 220V, CH)分析所制备样品对紫外光和可见光的吸收, 其中扫描波长范围为 $200\sim 700$ nm, 波长间隔为 0.5 nm.

2 结果与讨论

2.1 激光烧蚀复合水热加工制备样品的形貌演化

图1(b)~(e)为激光-水热复合加工方式制备的 TiO_2 颗粒的形貌随水热时间的演化过程. 激光烧蚀制备的 TiO_2 胶体溶液作为原料不会出现副产物, 与 NaOH 溶液反应将不会受到溶液中其他杂质的干扰, TiO_2 晶格的溶解和重组是形成独特的钛酸盐结构的关键阶段. 当激光照射强度超过材料蚀除的能量阈值时, 材料显著气化, 气化产生的蒸汽继续吸收激光能量, 使其温度进一步升高, 形成等离子体羽流. 在液体环境的束缚下, 这些等离子体在液体中迅速膨胀、喷溅, 随后与液体继续相互作用, 被液体冷却相变形成固态纳米颗粒^[13]. 形成的纳米颗粒随后进行水热反应, 图1(b)展示了水热时间为8 h时, TiO_2 纳米颗粒的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键断裂并形成六配位单体 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$. 在水热过程中, $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 不稳定, 倾向于通过羧基化或羟化反应结合形成原始核. 随着这些核逐渐增长并超过临界核的大小, 溶液中的六

配位单体变得稳定; 继续增长时会形成小而薄的纳米片, 纳米片由分层的晶胞组成. 纳米片的生长速率在不同的晶型取向上是各向异性的, 最终形成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 管状纳米带^[24]. 反应方程式如式(R1)所示:

水热时间进行到16 h时(图1(c)), 出现大量束状纳米结构. 这是由于粒径较大的纳米带更容易形成分子层, 第一层粒子可通过类似静电相互作用进行第二层粒子的组装, 使得粒子很容易在先形成的多分子层表面继续吸附^[25]. 另外, 在液体的表面或体相中, 在表面张力或毛细管效应的作用下, 较小的纳米带会发生集束现象, 形成束状纳米结构. 已经形成的束状纳米结构不会因为表面粒子吸附而改变其组装结构, 溶液中大量束状结构颗粒与多分子层粒径较大的纳米带相互交织或平行^[26], 逐渐聚集为珊瑚状结构. 继续反应到20 h时(图1(d)), 随着溶液中珊瑚状结构增多并聚合在一起, 成核生长的模式发生变化, 这些珊瑚状聚合物与 Na^+ 和 OH^- 在链间静电结合形成 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶核, 并且在表面生成纳米薄片^[27]. 反应时间进一步增加到24 h时(图1(e)), 为了降低表面能, 在纳米薄片形成过程中, 宽度的变化使其在多层薄片移动而产生了机械能, 形成机械张力, 促使多层纳米薄片卷曲成管^[28], 最终生长成表面呈现毛刺状的类海胆结构. 纳米粒子的整体尺寸逐渐增大到接近微米级, 表面长出整齐有序的毛刺, 毛刺的宽度在 $10\sim 15$ nm范围, 长度在 100 nm以内, 这些结果表明, 类海胆结构的形成遵循组装-成核-生长的过

图1 激光烧蚀和激光-水热复合加工的 TiO_2 纳米颗粒SEM图. (a) 单独激光烧蚀的 TiO_2 纳米颗粒; 激光烧蚀后再经过8 h(b)、16 h(c)、20 h(d)、24 h(e)、30 h(f)水热加工的纳米颗粒

Figure 1 SEM images of TiO_2 nanoparticles fabricated by laser ablation and laser-hydrothermal hybrid treatment. (a) Laser ablated TiO_2 nanoparticles; nanoparticles subjected to further hydrothermal treatment at 8 h (b), 16 h (c), 20 h (d), 24 h (e), 30 h (f) after laser ablation

程^[22]。相比图1(a)未水热样品,类海胆结构的形成丰富了TiO₂球形颗粒的表面结构特性。随着水热反应继续进行,当反应时间超过30 h后,该类海胆结构的晶核会由于持续受热而塌陷,并形成表面光滑的长纳米带和没有晶核的分层球体^[20],如图1(f)所示。

如图2(a)所示,第一组为仅采用激光加工负载Ag纳米颗粒的TiO₂纳米复合材料。与第一组中激光烧蚀Ti片相同,生成的TiO₂纳米颗粒溶液作为基底溶液激光烧蚀Ag片。Ag片表面由于激光强烈的热反应立即熔化或气化,同时,Ag原子或团簇克服Ag表面结合能并脱离Ag表面,在短时间内形成等离子体并膨胀溅喷产生Ag纳米颗粒。由于Ag-O键能比Ti-O键和Ag-Ag键弱得多,并且Ag原子具有比TiO₂更高的表面自由能,因此溶液中的Ag原子将倾向于聚集到Ag纳米颗粒中而不会与溶液中的TiO₂发生反应^[29]。此时,Ag纳米颗粒在液下的运动由于受限效应的影响,自由扩散距离大大减小,同时与溶液中已经存在的TiO₂纳米颗粒相互吸附,随后生成Ag/TiO₂纳米复合材料。Ag纳米颗粒随机散布在TiO₂纳米颗粒中,复合材料呈聚集状,分散性不足。对以上样品进行水热24 h加工处理,结果如图2(b)所示,激光-水热加工方式获得的复合材料Ag/TiO₂-2中TiO₂颗粒同样具有独特的毛刺结构。与TiO₂(24 h)中的TiO₂纳米颗粒在水热反应中的形貌演化过程类似,TiO₂在NaOH溶液中形成晶核并在表面生成纳米薄片,纳米薄片进一步卷曲成管,最终生长成毛刺状结构。这些毛刺结构在拉伸生长的过程中穿过Ag纳米颗粒,并作为载体防止Ag纳米颗粒大量聚集,使得Ag纳米颗粒散落或穿插在毛刺结构上,增强了Ag纳米颗粒与TiO₂的结合,丰富了该复合材料的表面结构特性,提高了表面电荷传输率,增加了高浓度的表面活性位^[30],因此大大地提升了光催化效率。如图2(c)所示,第三组样品展示了激光-水热反应后生成的TiO₂类海胆结构,在激光加工Ag

片制造Ag颗粒的过程中,伴随着溶液中的类海胆结构TiO₂与激光的相互作用,导致其TiO₂结构也发生改变。这是因为TiO₂类海胆结构吸收了部分入射激光能量,导致类海胆结构中心核在激光加热瞬间产生的高温下受热分解,由于脉冲激光能量的热影响区受到水层的限域约束作用^[31],在受限区域内该结构横向生长受阻^[24],但是纵向仍然可以自由生长。因此,毛刺结构横向在生长到一定宽度时不会继续拓宽,而纵向持续被拉扯,最终呈现出枝晶状结构。在此过程中,TiO₂枝晶状结构的形成为激光烧蚀Ag片所产生高能等离子体溅射沉积Ag纳米颗粒提供了丰富的空间,这也进一步提升了Ag纳米颗粒在枝晶状TiO₂载体上的分散性。

2.2 XRD

TiO₂纳米颗粒、TiO₂和Ag纳米复合材料及其相应的由激光烧蚀产生结合不同水热时间的纳米颗粒的XRD图谱如图3所示。曲线a中未水热的TiO₂球形纳米颗粒对应于锐钛矿相(112)晶面和金红石相(210)晶面;曲线b~d表示不同水热时间TiO₂纳米颗粒晶体结构变化。随着水热时间增加,水热16 h时束状结构出现锐钛矿相(200)晶面,20 h时出现的晶核增加了金红石相(110)晶面,而水热24 h时3D类海胆结构主要以金红石相(110)晶面和(210)晶面为主,表明颗粒形貌变化过程中晶体结构已从锐钛矿相转变为金红石相^[32]。研究表明,金红石相在热力学反应中更稳定^[33],温度的升高以及水热时间的增加都使金红石含量增加,有利于锐钛矿向金红石的转变^[34]。TiO₂晶体结构由锐钛矿相转变为金红石相能够在许多有机污染物降解中显示出比较优异的光催化能力。Ohno等人^[35]研究证实,萘的光催化氧化中,通过热处理将锐钛矿相转化成金红石相时,催化活性大大提高。宋绵新等人^[36]研究发现,在相近粒度和结晶度条件下,金红石相的能隙较小,易于被低能光源激

图2 (网络版彩色)激光、激光-水热、激光-水热-激光加工的Ag/TiO₂复合材料SEM图。(a)第一组复合材料Ag/TiO₂-1;(b)第二组复合材料Ag/TiO₂-2;(c)第三组复合材料Ag/TiO₂-3

Figure 2 (Color online) SEM images of Ag/TiO₂ composite materials fabricated by laser, laser-hydrothermal and laser-hydrothermal-laser. (a) The first group of composite materials, Ag/TiO₂-1; (b) the second group of composite materials, Ag/TiO₂-2; (c) the third group of composite materials, Ag/TiO₂-3

图3 (网络版彩色)样品XRD表征图。曲线a: 单独激光烧蚀的TiO₂纳米颗粒; 第二组中激光烧蚀后再经过16 h(曲线b)、20 h(曲线c)、24 h(曲线d)水热加工的TiO₂纳米颗粒; 曲线e: Ag/TiO₂-1; 曲线f: Ag/TiO₂-2; 曲线g: Ag/TiO₂-3

Figure 3 (Color online) XRD characterization of as-prepared samples. Curve a: TiO₂ nanoparticles fabricated by laser ablation; laser ablated TiO₂ nanoparticles fabricated by further hydrothermal treatment in the second group for 16 h (curve b), 20 h (curve c), 24 h (curve d); curve e: Ag/TiO₂-1; curve f: Ag/TiO₂-2; curve g: Ag/TiO₂-3

发, 金红石相TiO₂的 ζ 电位有利于促进光催化反应速率。在可见光条件下, 金红石相TiO₂被激发的电子-空穴对较多, 因此金红石相TiO₂光催化反应速率和光催化活性均优于锐钛矿相TiO₂, 其在处理不同有机物方面具有更大的应用价值。曲线e~g为Ag/TiO₂纳米复合材料的XRD图谱, 对比曲线b~d可以发现, TiO₂晶体结构峰位均未出现明显偏移, 表明Ag离子不会破坏TiO₂晶格, 而是以物理吸附方式沉积在TiO₂表面^[37]。曲线e中出现(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, 属于Ag纳米颗粒典型的面心立方(fcc)结构(JCPDS索引号41-1402)。可以看出, 曲线e(Ag/TiO₂-1)中, TiO₂的晶体结构仍然是锐钛矿相和金红石相的结合, 但新增金红石相(211)晶面, 此时TiO₂金红石相(110)晶面衍射峰变弱, 表明仅在激光加工条件下, 负载Ag纳米颗粒可能会对TiO₂结晶有一定抑制作用^[38]。曲线f(Ag/TiO₂-2)中TiO₂与曲线d中TiO₂相比, 晶面位置未出现明显变化, 表明TiO₂掺杂Ag共同水热基本不会影响TiO₂的形态演变, 这与SEM形貌观察一致。对比于曲线e, 曲线f展示了激光烧蚀制造的复合材料再经过24 h水热处理, 类海胆结构TiO₂锐

钛矿相(200)晶面消失, 以金红石相为主, 金红石相(110)晶面衍射峰增强, 这之前报道^[39]一致。延长水热时间, Ti(OH)₆²⁻脱H⁺趋势较强且彻底, TiO₆八面体基可能残留的O-H基团少, 有利于四方金红石相形成并沿z轴方向生长, 导致按(110)晶面优势取向的生长习性。在曲线g(Ag/TiO₂-3)中, TiO₂金红石相中更多的晶面被检测, 如新添加的(101)、(200)、(211)、(310)晶面, 这是因为Ag掺杂后TiO₂表面氧空位浓度增加, 有利于TiO₂锐钛矿相向金红石相的转变。而且, 曲线g中TiO₂晶面峰值明显升高, 说明在激光二次加工激发出较高的反应温度下, 水热24 h生成的TiO₂纳米颗粒充分受热分解, 离子聚集体达到过饱和, 克服物质转化的能垒, 促进水热产物进一步结晶生长^[40], 使得TiO₂枝晶结构结晶度增强, 将更有利于复合材料的光催化性能提升。

2.3 UV-Vis光吸收测试

为了探究不同结构形貌的Ag/TiO₂材料对紫外和可见光的吸收, 由UV-vis表征分析。由于TiO₂的带隙激发, 其光谱在紫外区域具有强烈的吸收特征, 激光加工

未复合水热处理的TiO₂纳米颗粒吸收峰在260 nm附近, 如图4曲线a所示. 曲线b所示为第一组复合材料Ag/TiO₂-1吸收曲线, Ag纳米颗粒尺寸范围为20~40 nm, 并在波长430 nm处出现了吸收峰, 这归因于Ag纳米颗粒的表面等离子共振效应(surface plasmon resonance, SPR). 第二组复合材料Ag/TiO₂-2光吸收如曲线c所示, Ag纳米颗粒尺寸范围为10~25 nm, 吸收峰蓝移至423 nm, TiO₂的吸收峰明显红移, 出现在309 nm附近, 表明TiO₂对紫外光的吸收范围增加. 曲线d所示复合材料Ag/TiO₂-3中Ag纳米颗粒尺寸范围为5~25 nm, 吸收峰蓝移至400 nm, TiO₂吸收峰进一步红移至320 nm附近. 结合XRD晶体结构分析, 曲线c和曲线d中TiO₂晶型主要为金红石相, 禁带宽度(~3.0 eV)小于锐钛矿相禁带宽度(~3.2 eV)^[41], 能够被波长较长、能量较高的紫外光激发. 除此之外, 由于紫外和可见光吸收在很大程度上取决于3D分层TiO₂的形态变化, 类海胆和枝晶状的特殊多层结构允许紫外光的多次反射, 提高光的散射机会^[22], 有助于对紫外光的充分吸收, 提高光催化性能. 曲线d所示第三组复合材料Ag/TiO₂-3中, 枝晶状的TiO₂结构具有更平滑且更好的承载Ag纳米附着的表面, 使得Ag纳米颗粒分布更加均匀、分散性更好. 相比于曲线b(复合材料Ag/TiO₂-1), 曲线c(复合材料Ag/TiO₂-2)和曲线d(复合材料Ag/TiO₂-3)中的Ag纳米颗粒吸收峰蓝移. 根据量子尺寸效应, 蓝移是由于颗粒尺寸减小, 能隙变宽, 已被电子占据的分子轨道能级与未被占据的分子轨道能级之间的宽度随颗粒直径减小而增大. 根据纳米粒子表面效应, 纳米颗粒粒径越小, 表面张力越大, 更容易使晶格发生畸变, 晶格常数变小. 除此之外, 键长缩短导致纳米颗粒的化学键本征振动频率增大, 进而导致光吸收带移向短波方向^[42], 并且波峰变窄, 表明纳米颗粒聚集程度低, 分布均匀^[43]. Ag纳米颗粒粒径减小的同时, 表面效应引起的能量变化大于空间效应引起的变化, 使得TiO₂半导体粒子光学带隙减小, 在吸收光谱上出现红移现象^[44], 拓宽了TiO₂在紫外区域光吸收范围, 有助于进一步提升材料的光催化性能. 除此之外, 掺杂Ag会形成掺杂能级, 使能量较小的光子激发掺杂能级上捕获的电子或空穴, 即能吸收波长较长的波, 提高光量子的利用率, 扩宽光响应范围^[45].

2.4 激光结合水热法制备纳米颗粒的成形机制

激光复合不同时间水热处理的加工过程及成形机

图4 (网络版彩色)激光烧蚀TiO₂纳米颗粒及三种加工条件下的复合材料紫外-可见吸收光谱图

Figure 4 (Color online) UV-vis absorption spectra of laser ablated TiO₂ nanoparticles and composites under three different processing conditions

制如图5所示, 当脉冲激光烧蚀金属表面时, 会产生由Ti原子、离子和电子组成的等离子体. 高温高压的等离子体与周围的水分子绝热膨胀并剧烈反应, 在水中迅速淬灭, 形成无定型的TiO₂, 与NaOH溶液反应生成大量的超细钛酸盐纳米颗粒, 同时在表面重新结晶并形成纳米带. 随着反应时间增加, 钛酸盐晶体一直处于再溶解和二次结晶过程, 使生成的纳米带相互交织. 这些纳米带以锐钛矿相晶面优先生长, 相互交织或平行自发形成束状纳米结构, 并进一步组装成珊瑚状结构. 随着反应时间持续延长, 这些珊瑚状结构逐渐形成钛酸盐晶核, 并且沿中心核呈放射性增长. 水热反应后, 通过盐酸溶液中离子交换可将Na₂Ti₂O₅中Na⁺脱离出并得到H₂Ti₂O₅, 最后H₂Ti₂O₅退火受热分解并结晶生成类海胆状金红石型TiO₂. 将TiO₂类海胆结构作为基底溶液激光烧蚀Ag片时, TiO₂类海胆结构吸收部分入射纳秒脉宽的激光能量, 发生光热反应, 物质中的电子吸收光子能量发生碰撞, 并将能量转移到晶格, 晶格吸收的能量可以瞬间转化为热能. 如果能量较高, 可使物质升温熔化甚至气化, 该过程只需在大约皮秒的数量级完成^[46]. 因此, 在纳秒级的脉冲激光烧蚀下产生了较为显著的热效应, 导致TiO₂类海胆结构受热分解, 溶液中的一些水与TiO₂发生反应, 如式(R2)所示^[47]:

此时, 溶液中存在大量可溶的Ti⁴⁺, 高温导致离子加速了布朗运动, 在局部区域内扩散, 使得类海胆结构

图5 (网络版彩色)激光复合不同时间水热加工制备Ag负载TiO₂多层结构的成形机制

Figure 5 (Color online) Forming mechanisms of Ag-loaded TiO₂ multiscale structure by coupling underwater laser ablation with hydrothermal treatment for different durations

横向生长受限, 纵向区域继续拉伸生长, 最终形成枝晶状结构, 并新增(101)、(200)、(211)、(310)晶面, 使TiO₂颗粒结晶度更好. 在此过程中, TiO₂生长成枝晶结构的过程为Ag等离子体提供了形成纳米粒子的区域, 使Ag纳米颗粒最终落在枝晶结构表面, 或镶嵌于内部, 避免了Ag纳米颗粒的大量聚集.

3 结论

本文通过激光加工的方式提供高纯度的纳米颗粒, 并结合24 h水热处理制造出了TiO₂类海胆结构. 该类海胆结构表面生长出丰富的毛刺, 毛刺的宽度为10~15 nm范围, 长度为100 nm左右, 有利于尺寸小于25 nm的Ag颗粒分散沉积. 独特的毛刺状类海胆结构TiO₂能

够增加光的散射机会. 除此之外, 水热24 h形成的类海胆结构TiO₂颗粒作为基底溶液激光烧蚀Ag时, 该结构受到高能量纳秒脉冲激光烧蚀而受热分解, 在受限区域内类海胆结构横向生长受阻, 纵向继续生长, 使得表面毛刺被持续拉扯, 最终形成宽度范围为20~60 nm的TiO₂枝晶结构, 演化过程中为负载Ag纳米颗粒提供更多的空间. 并且, 该形状结构的TiO₂具有平滑且宽松的表面, 能够更好地负载Ag纳米颗粒, 避免Ag纳米颗粒的大量聚集. 负载Ag纳米颗粒的TiO₂类海胆结构以及枝晶结构不仅在紫外光波段出现红移, 增加了紫外光的吸收范围, 掺杂Ag纳米颗粒还拓宽了对可见光的吸收波段, 进一步提升了材料的能量转化效率和光催化性能.

参考文献

- 1 Budarz J F, Turolla A, Piasecki A F F, et al. Influence of aqueous inorganic anions on the reactivity of nanoparticles in TiO₂ photocatalysis.

- Langmuir, 2017, 33: 2770–2779
- 2 Long M, Brame J, Qin F, et al. Phosphate changes effect of humic acids on TiO₂ photocatalysis: From inhibition to mitigation of electron-hole recombination. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 514–521
- 3 Vequizo J J M, Matsunaga H, Ishiku T, et al. Trapping-induced enhancement of photocatalytic activity on brookite TiO₂ powders: Comparison with anatase and rutile TiO₂ powders. *ACS Catal*, 2017, 7: 2644–2651
- 4 Jiang L, Xu S B, Zhu Y F, et al. Preparation and photocatalytic performance of polypyrrole/TiO₂ composite particles (in Chinese). In: National Conference on Environmental Catalysis and Environmental Materials, 2009. 111–112 [江龙, 徐守斌, 朱云峰, 等. 聚吡咯/TiO₂复合粒子的制备及光催化性能. 见: 全国环境催化与环境材料学术会议, 2009. 111–112]
- 5 Ni B N, Lu T, Liu X J, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by nano-Au/TiO₂ composite (in Chinese). *Chin J Environ Eng*, 2014, 12: 5372–5376 [倪冰楠, 陆婷, 刘心娟, 等. 纳米Au/TiO₂复合物光催化降解亚甲基蓝. 环境工程学报, 2014, 12: 5372–5376]
- 6 Wang D. Preparation and characterization of Ag/TiO₂, W/TiO₂ and (Ag, W)/TiO₂ by one-step hydrothermal method (in Chinese). Doctor Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2012 [王笛. 低温水热一步法制备Ag/TiO₂、W/TiO₂和(Ag, W)/TiO₂及其表征. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2012]
- 7 Ge J L, Gao H C, Cui S L, et al. Synthesis and photocatalytic activity of Cu-doped TiO₂ powder (in Chinese). *New Chem Mat*, 2012, 40: 219–221 [葛金龙, 高洪成, 崔世亮, 等. 铜掺杂TiO₂光催化剂的制备及光催化亚甲基蓝研究. 化工新型材料, 2012, 40: 219–221]
- 8 Lin H Y. Preparation of Fe³⁺ modified titanium dioxide/graphene oxide hybrid materials and study on their photocatalytic activity (in Chinese). Doctor Dissertation. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014 [林红英. Fe³⁺改性二氧化钛/氧化石墨烯杂化材料的制备及其光催化活性的研究. 博士学位论文. 郑州: 郑州大学, 2014]
- 9 Yang X Y, Liang X J, Xiang W D. XRD characterizes the effect of Ag doping on the crystal structure of TiO₂ (in Chinese). *Rare Metal Mat Eng*, 2008, 37: 450–452 [杨昕宇, 梁晓娟, 向卫东. XRD表征Ag掺杂对TiO₂晶型结构的影响. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 450–452]
- 10 Demirci S, Dikici T, Yurddaskal M, et al. Synthesis and characterization of Ag doped TiO₂ heterojunction films and their photocatalytic performances. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 591–601
- 11 Cozzoli P D, Comparelli R, Fanizza E, et al. Photocatalytic synthesis of silver nanoparticles stabilized by TiO₂ nanorods: A semiconductor/metal nanocomposite in homogeneous nonpolar solution. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3868–3879
- 12 He X L, Cai Y Y, Zhang H M, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants with Ag decorated free-standing TiO₂ nanotube arrays and interface electrochemical response. *J Mater Chem*, 2010, 21: 475–480
- 13 Zhou R, Lin S D, Zong H X, et al. Continuous synthesis of Ag/TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity by pulsed laser ablation. *J Nanomater*, 2017, 4604159: 1–9, doi: 10.1155/2017/4604159
- 14 Talukder A I, Sultana P, Haider A F M Y, et al. Power dependence of size of laser ablated colloidal silver nanoparticles. *Eur Phys J D*, 2010, 60: 295–300
- 15 Zhou L M, Zhu X P, Huang Q W. Effects of hydrochloric acid concentration and calcination temperature on properties of TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method (in Chinese). *Chin J Process Eng*, 2008, 8: 978–982 [周利民, 朱霞萍, 黄群武. 盐酸浓度及煅烧温度对水热法制TiO₂纳米管性能的影响. 过程工程学报, 2008, 8: 978–982]
- 16 Gao Y, Hu Z Q, Zhang C N, et al. Preparation of TiO₂ thin film by hydrothermal annealing and its performance inspection (in Chinese). *J Dalian Inst Light Ind*, 2005, 24: 235–238 [高岩, 胡志强, 张晨宁, 等. 水热制备TiO₂薄膜及其性能检测. 大连工业大学学报, 2005, 24: 235–238]
- 17 Wang M, Zhang J L, Zhang J F, et al. TiO₂ coated Ag nanowire array fabricated by hydrolysis of TiCl₄ aqueous solution (in Chinese). *Met Funct Mater*, 2014, 21: 24–28 [王鸣, 张敬霖, 张建福, 等. TiCl₄水解法制备TiO₂纳米颗粒包覆Ag纳米线阵列结构. 金属功能材料, 2014, 21: 24–28]
- 18 Lian Y K, Liu P H. Preparation of TiO₂ by hydrothermal method and its photocatalytic activity (in Chinese). *Guangdong Chem Ind*, 2013, 40: 51–53 [连颖开, 刘佩红. 水热法制备TiO₂及其光催化活性研究. 广东化工, 2013, 40: 51–53]
- 19 Horváth E, Kukovecz A, Kónya Z, et al. Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave. *Chem Mat*, 2007, 19: 927–931
- 20 Zhang H, Liang C, Tian Z, et al. Hydrothermal treatment of colloids induced via liquid-phase laser ablation: A new approach for hierarchical titanate nanostructures with enhanced photodegradation performance. *CrystEngComm*, 2011, 13: 4676–4682
- 21 Barcikowski S, Devesa F, Moldenhauer K. Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids. *J Nanopart Res*, 2009, 11: 1883–1893
- 22 Zhou Y, Wu H, Zhong X, et al. Effects of non-polar solvent on the morphology and property of three-dimensional hierarchical TiO₂ nanostructures by one-step solvothermal route. *J Nanopart Res*, 2014, 16: 2466
- 23 Liang C L, Zhao W X, Yang X F, et al. Orientation characteristics of secondary branches in three-dimensional TiO₂ dendrites (in Chinese). *J Chin Electron Microsc Soc*, 2011, 30: 108–113 [梁超伦, 赵文霞, 杨贤锋, 等. 三维TiO₂枝晶中二级分枝的取向特征. 电子显微学报, 2011, 30: 108–113]
- 24 Wang Y, Du G, Liu H, et al. Nanostructured sheets of Ti–O nanobelts for gas sensing and antibacterial applications. *Adv Funct Mater*, 2008, 18:

1131–1137

- 25 Yu H W, Wang H, Mo Z H. Kinetic study of the self-assembled process of Au nanoparticles (in Chinese). *J Transd Technol*, 2005, 18: 32–35 [余红伟, 王红, 莫志宏. 金纳米粒子自组装过程的动力学研究. *传感技术学报*, 2005, 18: 32–35]
- 26 Liu H, Zhai J, Jiang L. The research progress in self-assembly of nano-materials (in Chinese). *J Inorg Chem*, 2006, 22: 585–597 [刘欢, 翟锦, 江雷. 纳米材料的自组装研究进展. *无机化学学报*, 2006, 22: 585–597]
- 27 Liu W, Lu H, Zhang M, et al. Controllable preparation of TiO₂ nanowire arrays on titanium mesh for flexible dye-sensitized solar cells. *Appl Surf Sci*, 2015, 347: 214–223
- 28 Li X F, Jiao Q Z, Zhao Y, et al. Hydrothermal synthesis of one-dimensional TiO₂ nanomaterials (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2011, 30: 332–338 [李雪飞, 矫庆泽, 赵芸, 等. 水热法制备TiO₂—维纳米材料研究进展. *化工进展*, 2011, 30: 332–338]
- 29 Lai Y, Chen Y, Zhuang H, et al. A facile method for synthesis of Ag/TiO₂ nanostructures. *Mater Lett*, 2008, 62: 3688–3690
- 30 Zhang Z, Wang C C, Zakaria R, et al. Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 10871–10878
- 31 Zhang C Y, Chen F, Wang Y M. Surface micro-machining by nanosecond pulse laser underwater (in Chinese). In: *The 8th National Surface Engineering Conference & the 3rd Youth Surface Engineering Academic Forum*, 2010 [张朝阳, 陈飞, 王耀民. 纳秒脉冲激光对水下靶材的表面微加工技术. 见: 第八届全国表面工程学术会议暨第三届青年表面工程学术论坛, 2010]
- 32 Zhou J, Tian G, Chen Y, et al. Synthesis of hierarchical TiO₂ nanoflower with anatase–rutile heterojunction as Ag support for efficient visible-light photocatalytic activity. *Dalton Trans*, 2013, 42: 11242
- 33 Gopal M, Chan W J M, Jonghe L C D. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. *J Mater Sci*, 1997, 32: 6001–6008
- 34 Feng W, Li W, Tu P P, et al. Effect of heat treatment on anatase/rutile weight ratio and photocatalytic activity of mixed-phase TiO₂ (in Chinese). *J Xihua Univ (Nat Sci)*, 2018, 37: 109–113 [冯威, 李问, 涂佩佩, 等. 热处理对锐钛矿/金红石混晶TiO₂质量分数及光催化性能的影响. *西华大学学报(自然科学版)*, 2018, 37: 109–113]
- 35 Ohno T, Tokieda K, Higashida S, et al. Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Appl Catal A-General*, 2003, 244: 383–391
- 36 Song M X, Bian L, Zhao X Y, et al. Study on the photocatalytic activity of anatase and rutile TiO₂ by one-step method (in Chinese). *J Sichuan Univ (Nat Sci)*, 2009, 5: 219–224 [宋绵新, 边亮, 赵效勇, 等. 一步法合成锐钛矿相和金红石相TiO₂的光催化活性的研究. *四川大学学报(自然科学版)*, 2009, 5: 219–224]
- 37 Xiang Q, Yu J, Cheng B, et al. Microwave-hydrothermal preparation and visible-light photoactivity of plasmonic photocatalyst Ag-TiO₂ nanocomposite hollow spheres. *Chem-Asian J*, 2010, 5: 1466–1474
- 38 Anna Z J, Wei Z S, Izabel, at al. The effect of nanoparticles size on photocatalytic and antimicrobial properties of Ag-Pt/TiO₂ photocatalysts. *Appl Surf Sci*, 2010, 353: 317–325
- 39 Wu M Q, Chen A, Zhou W, et al. Synthesis of titania whiskers by hydrothermal crystallizing (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 2001, 29: 58–590 [吴孟强, 陈艾, 周旺, 等. 水热晶化法合成TiO₂晶须. *硅酸盐学报*, 2001, 29: 587–590]
- 40 Wei Q F, Chen Y J. One-step hydrothermal synthesis of TiO₂ nanowires and its photocatalytic performance (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 2011, 32: 2483–2489 [韦秋芳, 陈拥军. 一步法水热合成 TiO₂纳米线及其光催化性能. *高等学校化学学报*, 2011, 32: 2483–2489]
- 41 Niishiro R, Kato H, Kudo A. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 2241–2246
- 42 Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys*, 1984, 80: 4403–4409
- 43 Siekkinen A R, McLellan J M, Chen J, et al. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide. *Chem Phys Lett*, 2006, 432: 491–496
- 44 Yang M Z, Zhang W. Spectral and photoelectrochemical study of α -Fe₂O₃ ultrafine particles coated with stearic acid film (in Chinese). *Chem J Chin Univ*, 1996, 17: 274–277 [杨迈之, 张雯. 包覆硬脂酸膜 α -Fe₂O₃超微粒子的光谱及光电化学研究. *高等学校化学学报*, 1996, 17: 274–277]
- 45 Wang W W, Zhang Z K. Doping mechanism of TiO₂ with transitional metal ions and their effects on light absorption characteristics (in Chinese). *J Qingdao Univ Sci Technol: Nat Sci*, 2003, 24: 102–104 [王卫伟, 张志焜. 过渡金属离子掺杂纳米TiO₂的机理和光吸收特性. *青岛科技大学学报: 自然科学版*, 2003, 24: 102–104]
- 46 Zhou R, Li F P. Synthesis of nanoparticles by short pulsed laser ablation and its applications in nonlinear optics (in Chinese). *Opto-Electro Eng*, 2017, 44: 172–184 [周锐, 李峰平. 纳米颗粒的短脉冲激光烧蚀制备及其非线性光学应用. *光电工程*, 2017, 44: 172–184]
- 47 Liu P, Cai W, Fang M, et al. Room temperature synthesized rutile TiO₂ nanoparticles induced by laser ablation in liquid and their photocatalytic activity. *Nanotechnology*, 2019, 20: 285707

Summary for “Ag负载TiO₂多层结构的激光-水热复合加工”

Synthesis of Ag-loaded TiO₂ multiscale structure by coupling underwater laser ablation with hydrothermal treatment

Yuanchao Yin^{1†}, Rui Zhou^{1†*}, Huangping Yan¹, Zhibin Chen¹, Longfan Li¹ & Jingqin Cui²

¹ School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China;

² Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding author, E-mail: rzhou2@xmu.edu.cn

Due to highly rigid demanding for various functional photocatalysts in energy conversion and environmental applications, TiO₂ stands as one of the most widely studied semiconductors and highlighted for heterogeneous photocatalysts. By splitting water in solar energy conversion cells, it also serves as the promising candidate for photoanode material. The distinguished popularity of TiO₂ is attributed to many advantages, such as relatively high quantum efficiency, low cost, biocompatibility, and high optical and chemical stability. In recent years, controlling the structural parameters of TiO₂ is of particular importance which determines the efficiency and physicochemical properties of the resultant photocatalysts. However, two obvious shortcomings restrict the wide applications of TiO₂. On the one hand, the rapid electron-hole recombination results in low quantum yield, which makes it more difficult to efficiently purify sewage in large scale and concentrated pollutants. On the other hand, due to its wide band gap (~3.2 eV), TiO₂ can only take effect in the UV region of the solar spectrum (~5% of the solar energy), while the energy absorption in the range of visible light containing about 45% of the solar energy cannot be captured. In order to extend the spectral range of the TiO₂ response, deposition of noble metals, such as Ag, on TiO₂ serves as one of the effective methods to reduce the chance of electron-hole recombination in photocatalytic process by coupling with the versatile properties of photocatalytic and antibactericidal activities. Ag could contribute to the formation of Schottky barriers at Ag/TiO₂ interfacial contact area, resulting in the reduction of electron-hole recombination in the photocatalytic process. Meanwhile, Ag brings in extra absorption bands at visible light spectra due to surface plasmon resonance (SPR) effect. The spectral range of the response of TiO₂ could be further extended to a much longer wavelength. However, it is found that the controllability of deposition of Ag on TiO₂ surface is weak in the process in regular methods, such as photodeposition, chemical reduction, and thermal impregnation, which usually require complicated equipment or toxic nitrogen for modification of TiO₂ with Ag. Hence, it is desired to explore a simple and nontoxic method to fabricate Ag/TiO₂ composite nanoparticles. Laser ablation is considered as a flexible method to synthesize nanoparticles, offering an alternative green route to well-separated nanoparticles.

In this study, a simple, direct and flexible method by coupling pulsed laser ablation with hydrothermal treatment was used to obtain multiscale structured Ag/TiO₂ nanocomposites. Underwater laser ablation of metal targets has the characteristics of instantaneous high temperature and high pressure in heat affected zone due to confinement effect in aqueous condition, while the generated plasma quenched rapidly and formed rich nanostructures. Meanwhile, hydrothermal method shows great convenience for regulating the morphology of nanoparticles, smaller crystal thermal stress, smaller macro defects as well as higher uniformity. By optimizing the sequence of hybrid processing and hydrothermal reaction time, sea urchin structures and dendritic structures of TiO₂ were successfully prepared, enhancing the ultraviolet light absorption by scattering effect in the multiscale structures. Ag nanoparticles were further loaded on TiO₂, avoiding the aggregation and obtaining Ag/TiO₂ composite materials with excellent optical properties. Spherical Ag particles around 20 nm were dispersedly deposited on the burrs of sea urchin structured TiO₂. Meanwhile, the secondary laser processing provides extra activation energy to further regulate TiO₂ morphology, leading to the formation of dendritic structures. Similar Ag nanoparticles were also successfully deposited or embedded on the surface of TiO₂ dendritic structures in the range of 20–60 nm width. The crystallinity of as-prepared Ag-loaded TiO₂ is significantly improved by combing the rutile phase of TiO₂ with face-centered cubic structured Ag nanoparticles. The peak of TiO₂ light absorption will be red-shifted in the ultraviolet region and loaded Ag nanoparticles broadens the absorption band in the visible region. Wider absorption spectral band was achieved by Ag/TiO₂ composite with excellent optical properties, which can perform more application prospects in photocatalytic degradation of organic pollutants.

laser ablation, hydrothermal, sea urchin-like structure, dendrite structure, Ag, TiO₂

doi: [10.1360/TB-2020-0301](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0301)