压电增强的等离激元光催化材料 Ag/BaTiO₃ 的制备及性能研究

徐姝雅^{*a} 刘治宏^a 张淮^b 于金冉^b

(^a 西安电子科技大学 先进材料与纳米科技学院 西安 710126)

(^b 中国科学院北京纳米能源与系统研究所 北京 100083)

摘要 针对光催化过程中的低光利用率和低催化效率,采用光化学还原法将 Ag 纳米颗粒均匀修饰在 BaTiO₃ 纳米压电材料表面,制备了 x mol/L-Ag/BaTiO₃ ($x=0.01$ 、 0.02 、 0.04 , x 为 Ag 的浓度)等离激元压电光催化剂。研究了压电光催化过程中的反应机理及等离激元颗粒负载的浓度对光催化性能的影响。研究结果显示, 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 在全光谱光辐照和超声激发的压电场的辅助下,在 75 min 内可降解 91% 的罗丹明 B,将降解效率提升了 21% ,证实了纳米复合结构中压电势对表面等离激元光催化活性的重要影响。催化性能的提升源于压电效应和表面等离共振效应的协同作用。Ag 纳米颗粒的等离共振效应(LSPR),使光吸收范围从紫外光区扩大至可见光波段。超声驱动可使 BaTiO₃ 纳米压电体发生形变而在表面产生压电电荷,压电势的存在进一步增强了 LSPR 诱导的光生载流子分离,促进羟基自由基的生成,加速有机染料的降解。本工作将 BaTiO₃ 的压电效应引入等离共振光催化中,可推广到其他材料和催化系统中,为环境净化提供一种有效的技术。

关键词 压电电子学;等离激元光催化;纳米压电材料;局域表面等离共振

Preparation and Properties of Piezotronics Enhanced Plasmonic Photocatalytic Material by Ag/BaTiO₃

Xu, Shuya^{*a} Liu, Zhihong^a Zhang, Huai^b Yu, Jinran^b

(^a School of Advanced Materials and Nanotechnology, Xidian University, Xi'an 710126, China)

(^b Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract x mol/L-Ag/BaTiO₃ ($x=0.01$, 0.02 , 0.04 , where x is concentration of Ag) plasmonic photocatalysts were fabricated by precipitating Au nanoparticles on BaTiO₃ nano-piezoelectric through a photochemical reducing approach. The plasmonic piezo-photocatalytic composite material can simultaneously solve the problems of low photocatalytic efficiency and narrow light absorption range in the photocatalysis process. BaTiO₃ nano-piezoelectric were synthesized by a hydrothermal synthesis, Ag nanoparticles were deposited on the surface of BaTiO₃ powder using a photoreduction reaction. Subsequently, the effects of microtopography, optical properties and degradation of dye were discussed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-visible absorption spectra, photocurrent, photoelectrocatalytic, etc. The mechanism of piezoelectric photocatalysis and the effect of the concentration of ionic particles on the properties of the composite photocatalyst were investigated. The intensity and excitation mode of localized surface plasmon resonance (LSPR) vary on account of the different densities of nanoparticles, the 0.02 mol/L Ag-BaTiO₃ showed an excellent photocatalytic performance for degrading 91% RhB in 75 min under full-spectrum light irradiation with ultrasonic excitation which can produce piezoelectric charges on the surfaces of the BaTiO₃ nanocubes, and the degradation efficiency is increased by 21% . The effects of hybrid structure piezoelectric potential in nano-piezoelectric has been confirmed to express a great influence on surface plasmon resonance photocatalytic activity. The improvement of catalytic performance is due to the synergistic effect of piezoelectric effect and surface plasmon resonance effect. The LSPR of Ag nanoparticles that uniformly decorated on the surface of BaTiO₃ nano-piezoelectric, widen the range of light absorption from ultraviolet to visible light. With introducing ultrasonic excitation to renew the piezoelectric charges on the surfaces of the BaTiO₃ nanocubes, the piezoelectric field originated from the deformation of BaTiO₃ nanotubes can further enhance the separation of photo-carriers induced by the localized surface plasmon resonance (LSPR), and promote the generation of hydroxyl radicals with strong oxidizing ability and accelerate the degradation of organic dyes. This work based on the piezotronic effect of the BaTiO₃ nanocubes, assisting the surface plasmon resonance in photocatalysis improved the degradation efficiency of Rh B significantly. In addition, this discovery could be extended to other material systems to provide an effective technology for environment purification.

Keywords piezotronics; plasmonic photocatalysis; nano-piezoelectric; localized surface plasmon resonance

* E-mail: xushuya@binn.cas.cn

Received January 1, 2019; published March 28, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51605034).

项目受国家自然科学基金(No. 51605034)资助。

1 引言

纳米压电材料的形变可以在微观尺度引发压电效应^[1,2], 这一发现引起了人们对利用纳米压电材料获取周围微小低频振动能量并将其转化为电能的研究兴趣, 使压电材料在纳米尺度涌现出了新的应用, 压电势的引入为微观器件调控载流子的传输、复合、分离提供新的手段^[3]. 从功能纳米材料中的压电和半导体特性的基础研究到压电电子和压电光电电子的发展, 纳米压电材料的相关研究已广泛分布于压电纳米发电机、自驱动纳米系统、新型晶体管^[4~6]和介电储能材料^[7,8]的设计和应用, 这些新兴领域的发展与传统纳米材料制备方法的结合为广大研究者们提供了新的研究机会. 近年来, 纳米压电材料与电化学耦合的作用在环境净化和污水处理中的应用引起了人们的关注^[9~16], Hong 等^[17,18]首次提出利用 ZnO 微纤维和 BaTiO₃ 微枝晶的压电电化学效应, 实现超声振动下的水裂解和染料降解, 这种耦合效应将机械信号转换为电信号, 促进由机械能产生形变引发的电荷的分离, 从而降解有机污染物; 而光催化降解有机染料是一种很有前途的技术, 在环境危机和全球能源解决方案方面有潜在的应用前景^[19,20]. 因此, 借助压电效应来增强这个有价值的过程, 即利用太阳能和环境振动诱导的机械能同时进行高效的压电光催化研究具有十分重要的意义. 然而, 将压电材料与光催化剂(简称压电光催化)相结合的研究还远远不够. 为进一步提高光催化效率, 还有很大的发展空间来开发更高效的压电光催化剂.

近年来, 具有独特的局域表面等离子体共振(LSPR)效应的贵金属纳米晶体成为光催化领域的新研究热点^[21~23], LSPR 催化具有扩大光谱响应范围, 提高太阳光利用率、增加反应位点等优点^[24~30]. LSPR 效应为设计新型压电光催化剂以提高光催化性能提供了新的方向. 四方相 BaTiO₃ 是一种具有良好化学稳定性和结构稳定性的典型压电材料, 被广泛应用于多层陶瓷电容器压电谐振器中^[31,32]; Ag 纳米粒子作为一种典型的贵金属, 由于其低成本和对可见光的可调谐吸收性而成为等离子体催化的普遍材料^[33]. Ag/BaTiO₃ 复合材料由于其优异的介电储能特性而被研究, 但极少被应用于光催化领域. 因此, 我们在 BaTiO₃ 纳米压电体上修饰 Ag 纳米颗粒, 希望通过耦合压电光电效应和表面等离子体共振来实现高性能、高效率的压电光催化.

本文采用光化学还原法制备了 Ag/BaTiO₃ 等离激元压电光催化剂, 利用压电驱动光生载流子分离, 实现了有机染料罗丹明 B(Rh B)光催化降解性能的增强. 并且, 研究了 Ag 负载量、微观形貌和光学性质对染料降解的影响. 其中超声波作为改变 BaTiO₃ 纳米立方体压电场的驱动力, Ag 纳米粒子既可通过表面等离子体效应增强光吸收, 也可作为光生电子-空穴对转移的“快速通道”. 实验结果表明, Ag/BaTiO₃ 纳米光催化剂在压应力

的协助下可以更有效地降解有机污染物. 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 在压电激发协同全光谱光照下, 75 min 内 Rh B 的降解率高达 91%, 具有最优异的催化降解性能. 压电效应和表面等离子体共振在光催化过程中耦合的研究方法, 可以为环保技术中的有机污染物降解提供一些潜在的应用.

2 结果与讨论

2.1 结构、形貌表征与元素分析

2.1.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 表示四种样品的 XRD 图谱, 所有样品的全部衍射峰都可归属于四方相 BaTiO₃(JCPDS 05-0626), 衍射角度 2θ 在 22.3°、31.6°、38.9°、44.9°、45.4°、51.1°、56.2°、66.1°、70.4°、75.1°、79.5°和 83.5°处的衍射峰分别归属于晶体的(100)、(110)、(111)、(002)、(200)、(210)、(211)、(220)、(212)、(310)、(311)和(222)晶面. 可以看出, Ag/BaTiO₃ 样品与 BaTiO₃ 样品的 XRD 图谱相比较, 衍射峰出现的位置无明显差异, 并且在所有的 XRD 图谱中均未检测到 Ag 的峰, 这是由于 BaTiO₃ 表面负载 Ag 的量较低导致的. 在 $2\theta=44.9^\circ$ 和 $2\theta=45.5^\circ$ 出现了两个衍射峰, 分别对应四方相 BaTiO₃ 的(002)以及(200)晶面, 可进一步确定样品为具有优良压电性的四方相 BaTiO₃ 纳米晶体^[34].

图 1 (a) BaTiO₃, (b) 0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃, (c) 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 和(d) 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃ 的 XRD 图谱

Figure 1 XRD patterns of the (a) BaTiO₃, (b) 0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃, (c) 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ and (d) 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃

2.1.2 扫描电镜(SEM)与透射电镜(TEM)分析

Ag/BaTiO₃ 等离激元压电光催化剂的微观形貌如图 2 所示. BaTiO₃ 纳米压电体呈 100~200 nm 的长方体状, Ag 纳米颗粒均匀负载在 BaTiO₃ 纳米立方体表面, 颗粒间的紧密接触为 Ag 纳米颗粒上的受激发的热电子转移到 BaTiO₃ 纳米压电体提供了快速通道. 为了研究 Ag 纳米颗粒尺寸分布对光催化性能的影响, 通过在制备时控制硝酸银(AgNO₃)的浓度得到了三组 Ag/BaTiO₃ 复合材料, 命名为 x mol/L-Ag/BaTiO₃ ($x=0.01, 0.02, 0.04$). 对

Ag/BaTiO₃复合材料的SEM分析表明,反应物中AgNO₃的浓度为0.01 mol/L时,BaTiO₃上负载的Ag纳米颗粒约为4 nm(图2a).随着反应物中Ag⁺浓度的增加,Ag纳米颗粒逐渐长大至6 nm(图2b)和8 nm(图2c).TEM图像(图2d)更清晰地显示了0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃材料中Ag纳米颗粒在压电基底上均匀分布的异质结构.高分辨率透射电镜(HRTEM)图像显示了0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃复合材料的详细微观结构(图2e),可以看出BaTiO₃和Ag皆有良好的结晶性,图2f中的晶格条纹为0.239 nm和0.405 nm,分别对应于Ag的(111)晶面和四方相BaTiO₃的(100)晶面.

图2 (a) 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃的SEM图, (b) 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃的SEM图, (c) 0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃的SEM图, (d) 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃的TEM图, (e)和(f) 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃的HRTEM图
Figure 2 (a) SEM image of 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃, (b) SEM image of 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃, (c) SEM image of 0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃, (d) TEM image of 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃, (e) and (f) HRTEM image of 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃

2.1.3 X射线光电子能谱(XPS)分析

通过高分辨率XPS研究了样品的表面组成及氧化态,用于确认BaTiO₃基底表面上沉积的Ag的存在和其化学状态.从图中可以看出,Ag/BaTiO₃由元素Ag、Ba、Ti、O和C组成,其中C元素缘于仪器本身系统中的少量含碳化合物.在0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃样品中,Ag的高分辨率XPS数据(图3a)显示,Ag 3d_{3/2}峰的重心分别位于374.2 eV和367.9 eV,与金属Ag的XPS光谱完全一致.这一结果证实了HRTEM分析中表面上存在的Ag在复合材料中呈金属态存在.金属态的银由光激发诱导表面导电电子的集体振荡,并入射电磁场发生共振产生SPR效应,能够显著吸收可见光^[35,36].

2.2 光催化性能的研究

为了证明复合材料中Ag颗粒的等离子体催化作用和异质结构的压电效应对光催化活性的辅助作用,我们研究了在全光谱光照射下,压电激发以及压电与全光谱光照射协同作用下Rh B的催化降解,实验中利用超声波作为激发源来诱导压电场.在黑暗条件下单独施加超声刺激来驱动压电场时(图4a),所有样品的降解效率均较为缓慢,说明BaTiO₃晶体中内建电场产生的极化电荷少,在催化反应中仅起到微小的效果.

图3 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃的XPS图: (a)全谱图, (b) Ag 3d_{3/2}范围
Figure 3 (a) XPS survey for 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ and (b) Ag 3d_{3/2} spectra

在全光谱光照射下样品的光降解情况如图4b所示,BaTiO₃在所有样品中仍显示出最慢的催化活性,这意味着由于BaTiO₃的带隙限制,可发挥出的光催化作用有限.在表面修饰Ag纳米颗粒后,Ag/BaTiO₃的光催化能力由于SPR效应有了显著提升.0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃表现出最佳的光催化活性,75 min内降解率约为76%.据此可得,SPR效应产生的载流子是形成OH•和Rh B氧化的关键因素.从图4a中可以看出,复合材料0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃和0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃的降解率相比于0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃有少许下降,结合吸收光谱和SEM表征得出,颗粒尺寸适中的等离子体激发能够获得最优的光催化作用;0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃由于附着的Ag纳米颗粒较小,一方面对LSPR效应的发挥有不利影响,另一方面用于催化反应的活性点较少;而0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃中较密集的Ag沉积使BaTiO₃紫外光的吸收被部分屏蔽,因此催化活性略有下降.

与单纯光激发相比,引入压电辅助催化过程中的光降解活性进一步增强.如图4c所示,0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃复合材料在全光谱光照和超声辅助下75 min后也显示出最好降解效果,降解率达到了91%,并且比单独光刺激下的降解性能提高了19%.

对上述所有催化条件下样品降解率进行总结(图4d),光激发和光生载流子对于Rh B氧化是必不可少的

图4 (a)压电激发, (b)全光谱光照下, (c)压电与全光谱光照协同作用下罗丹明 B 染料的催化降解, (d) 75 min 内 x mol/L-Ag/BaTiO₃ 和 BaTiO₃ 对罗丹明 B 的压电催化、光催化和压电光催化降解率

Figure 4 Degradation of Rh B under (a) piezoelectric excitation, (b) full-spectrum light irradiation, (c) both piezoelectric and full-spectrum light irradiation, (d) piezo-catalytic, piezo-photocatalytic, and photocatalytic degradation of RhB in the presence of x mol/L-Ag/BaTiO₃ and BaTiO₃ for 75 min

条件。在光催化过程中的表面空穴可以形成羟基自由基, 羟基自由基能够氧化有机化合物, 进而产生光催化反应。同时, 通过超声引入的压电场, 使每个样品的降解率进一步升高, 这意味着激发的压电场在催化过程中起到了辅助作用, 极大地改善了电子空穴对的分离并促进了自由基生成, 证实了 BaTiO₃ 纳米立方体中压电场和 Ag 的表面等离子体共振的协同效应有利于 Ag/BaTiO₃ 光催化性能的提升。

催化剂的寿命是影响光催化剂稳定性的重要因素, 也是影响催化性能的关键因素。为了验证制备的样品的稳定的光催化活性, 进行了循环压电光催化降解实验, 通过 Rh B 的循环降解率考察了样品 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 的光催化稳定性。从图 5 可以看出, 在循环催化 5 次后, 对染料的降解率仍能保持在 85% 以上, 实验结果验证了 Ag/BaTiO₃ 样品具有稳定的光催化活性。此外, Ag 纳米粒子在超声振动和光催化作用后仍均匀附着在 BaTiO₃ 上, 也证明了 Ag/BaTiO₃ 异质结构的稳定性。

为了考察 Ag/BaTiO₃ 光催化材料在反应过程中的主要活性物质, 对 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 进行了自由基猝灭实验。一般来说, 羟基自由基($\bullet$ OH), 超氧自由基($O_2^{\bullet-}$)和空穴(h^+)是光催化降解有机污染物的主要的自

由基。实验选用异丙醇(IPA)捕获羟基自由基, 苯醌(BQ)捕获超氧自由基, 三乙醇胺(TEOA)捕获空穴。图 6 显示了添加猝灭剂对 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 光催化降解的影响, 未添加猝灭剂时, 压电光催化 75 min 后罗丹明 B 几乎完全降解; 而加入异丙醇、苯醌和三乙醇胺后, 罗丹明 B 的降解率分别有不同程度的减少, 表明 3 种猝灭剂对光催化反应中的活性物质均有一定程度的捕获, 并且可以观察到 Ag/BaTiO₃ 材料在光催化反应中主要的活性物质为空穴。

2.3 光学性能的研究

我们对不同 Ag 浓度的 Ag/BaTiO₃ 样品的光学性能进行了详细的研究。样品的 UV-vis 吸收光谱如图 7a 所示。BaTiO₃ 纳米颗粒在可见光区几乎无光吸收, 而在 355 nm 左右有很强的吸收峰, 与 3.31 eV 左右的带隙相对应。相比于纯 BaTiO₃, 异质结构体系的光吸收强度在可见光范围内明显增强, 这个现象是由于贵金属纳米颗粒通过表面等离子体共振(SPR)能在更宽波长范围里增强可见光的吸收, 提高 Ag/BaTiO₃ 对等离激元压电光催化材料对可见光的利用。并且弥散分布的纳米金属颗粒可以作为电子陷阱, 改善电子和空穴的分离, 从而增强光催化活性。0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃ 的吸收峰明显低于 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃, 且 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃ 显示出

图5 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 对罗丹明 B 的循环压电光催化降解
Figure 5 Piezo-photocatalytic decolorization rate of Rh B recycled for five times

图6 自由基捕获实验
Figure 6 Free radical trapping experiment

了最低的光吸收强度, 是 BaTiO₃ 纳米压电体表面的 Ag 颗粒粒径与分布, 不利于 LSPR 效应的发挥. 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 表面颗粒大小合适, 分布均匀, 更有利于 LSPR 效应的提升. 这一结果与光催化性能测试相互印证.

为了阐明 Ag 纳米颗粒对 Ag-BaTiO₃ 异质结构的光催化活性和电荷分离的影响, x mol/L-Ag/BaTiO₃ 复合材料在 325 nm 激发波长下的光致发光(PL)光谱如图 7b 所示. 较强的 PL 峰通常代表着电子和空穴之间重组的可能性更高. 与 0.01 mol/L-Ag/BaTiO₃ 和 0.04 mol/L-Ag/BaTiO₃ 相比, 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 复合材料的峰强度要低得多, 这说明 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 复合材料的光

图7 (a) x mol/L-Ag/BaTiO₃ 和 BaTiO₃ 的紫外可见吸收光谱, (b) x mol/L-Ag/BaTiO₃ 的光致发光图谱

Figure 7 (a) UV-vis of x mol/L-Ag/BaTiO₃ and BaTiO₃, (b) the PL spectra of x mol/L-Ag/BaTiO₃

生电子-空穴对的复合速率更小. 由于光生载流子的寿命较长, 更多的光生载流子将被捕获并转移至活性自由基(OH•), 将提升降解 MO 的能力, 从而显著提高了光催化效率. 此外, BaTiO₃ 的导带可以充当电子陷阱, 从而改善光子产生的载流子分离, 因此增强光催化活性.

在光催化反应中, 光电子的产生、分离和传输是影响性能发挥的关键因素. 在可见光照射条件下测量了 BaTiO₃ 与 Ag-BaTiO₃ 复合材料的光电流响应. 如图 8 所示, 当光源打开和关闭时, Ag-BaTiO₃ 在照射下显示出明显高于纯 BaTiO₃ 的光电流密度. 较高的光电流表明较高的光生载流子密度和 Ag-BaTiO₃ 中有效的电荷分离, 因而 Ag-BaTiO₃ 异质结构具有优异的电子分离和转移性能.

利用表面增强拉曼散射(SERS)确定 Ag 纳米颗粒附近的增强电磁场^[37]. 以巯基苯甲酸(4-MBA)为探针分子, 在 785 nm 激光的激发下测量拉曼光谱. 在 1074 和 1584 cm⁻¹ 的特征峰分别代表了 ν_{8a} 芳环的振动模式和 ν_{12a} 芳环的呼吸模式, 1170 cm⁻¹ 处较弱的峰对应于 C-H 的变形模式(图 9). 纯 BaTiO₃ 并没有检测到属于 4-MBA 的特征峰, 进一步验证了异质结构表面上附加 Ag 纳米颗粒引起的 SPR 效应和电磁场.

2.4 压电性能的研究

为了验证 BaTiO₃ 基底在纳米尺度上的压电性能,

图8 BaTiO₃ 和 Ag-BaTiO₃ 在可见光照射下的光电流响应
Figure 8 Photocurrent response of BaTiO₃ and Ag-BaTiO₃ nanocubes under visible light irradiation respectively

图9 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 对 4-MBA 的表面增强拉曼光谱图
Figure 9 SERS intensity profile of 4-MBA on the 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ nanocubes

我们尝试用压电力显微镜(PFM)测量 Ag-BaTiO₃ 异质结构的压电响应. PFM 是一种普遍应用于纳米级压电材料研究的扫描探针技术, 可以提供有效的局部极化切换. 将单分散的 Ag-BaTiO₃ 纳米颗粒沉积在光滑的基底上, 通过 PFM 的探针进行探测. 单个 Ag-BaTiO₃ 纳米颗粒的振幅和相位图像如图 10 所示. 理想的压电系统在等幅周期外电场作用下, 会呈现对称规则的蝴蝶曲线. 从形状良好的压电-应变蝶形曲线可以看出, 微小尺寸的单个纳米颗粒仍然表现出压电特性, 在 -8.7 V 下, 其最大位移为 0.5 nm, 说明 Ag-BaTiO₃ 复合材料在微纳尺度上具有良好的压电性能.

2.5 催化机理的研究

催化机理如图 11 所示, 当 Ag 与 BaTiO₃ 接触时, 由于 Ag 和 BaTiO₃ 的费米能量不同, 电荷载体在它们接触的界面中重新分布, 这导致在 Ag 和 BaTiO₃ 之间的电荷向不同方向转移. 因此, 在 Ag/BaTiO₃ 界面处存在肖特基势垒, 它构建了一个从 BaTiO₃ 指向 Ag 的内部场 E . 当 Ag/BaTiO₃ 被 UV 照射时, BaTiO₃ 吸收 UV 并产生载流子. 当电子-空穴对被入射的 UV 光子激发时, 内部电场迫使电子移动到靠近的 Ag 一侧并且使空穴移动到另一

图10 Ag-BaTiO₃ 纳米材料的振幅和相位图像
Figure 10 Piezoresponse phase and amplitude-voltage curves of Ag-BaTiO₃

侧, 从而阻止它们的复合. 然后电子和空穴分别被溶液中的受体和供体捕获, 并引发进一步的氧化还原反应. 另一方面, Ag 纳米颗粒由于 LSPR 效应响应于入射光, 并产生电磁场驱动电子的集体振荡, 通过能量转移和电荷载体转移激发更多的电子和空穴. Ag 中的 LSPR 激发电子具有足够的能量穿过空间电荷区, 并被传递到 BaTiO₃ 的导带. 此外, Ag 可以作为光生载流子的电荷陷阱中心, 为电荷转移提供快速通道.

图11 Ag/BaTiO₃ 复合材料光催化过程中电荷转移机理的示意图
Figure 11 Schematic illustration of charge transfer mechanism in photocatalytic process of Ag/BaTiO₃

当 BaTiO₃ 处于来自超声刺激的压力下时, 压电极化(P⁺)在纳米立方体内部形成内置压电场. 内置压电场有助于 BaTiO₃ 内部光激发电荷的分离, 也有助于进一步抑制由 LSPR 引起的热电子-空穴对的复合, 迫使更多的激发空穴迁移到 Au/溶液界面(橘色箭头), 并导致更多自由基氧化 Rh B, 即压电效应增强了等离子体光催化作用. 此外, 当 BaTiO₃ 纳米晶体施加由超声波诱导的压缩应力时, 极化电位减小, 这意味着内置电场的减小, 会突然释放 BaTiO₃ 表面上的大部分光诱导电子和空穴, 这是 BaTiO₃ 纳米立方体的快速放电过程. 相反, 当 BaTiO₃ 纳米立方体没有应变时, 更多的光诱导电荷载体将移向 BaTiO₃ 纳米立方体的表面, 这是 BaTiO₃ 纳米立方体的再充电过程. 因此, 通过超声诱导 BaTiO₃ 纳米晶体中的内置压电极化场是促进电荷载体迁移和抑制光生载流子复合的关键, 有助于光催化过程.

3 结论

本文成功制备了 x mol/L-Ag/BaTiO₃ 新型压电等离子体光催化剂, Ag 纳米颗粒在 BaTiO₃ 纳米压电立方体上分散均匀, 对其光催化活性进行了研究. 利用压电效应与等离子体光催化过程的耦合, 一方面拓宽了催化剂的光吸收范围, 另一方面增强了光生载流子分离效率, 从而实现高效的压电等离子体光催化活性. 其中, 0.02 mol/L-Ag/BaTiO₃ 纳米颗粒在压电辅助下对有机染料的降解速率有最优的增强效果, 75 min 内降解 91% 的罗丹明 B, 将降解效率提升了 21%. 结果表明, 压电等离子体光催化是一种新兴的、有效的环境净化技术.

4 实验部分

4.1 BaTiO₃ 和 x mol/L-Ag/BaTiO₃ 纳米立方体的制备

采用水热法合成 BaTiO₃ 纳米立方体, 将氢氧化钡和钛酸四丁酯(0.05 mol/L, Ba:Ti=1:1)溶解于少量的蒸馏水, 加入 2 mL 的 1 mol/L NaOH 将溶液的 pH 值调节为 13, 剧烈搅拌 30 min, 然后将混合物转移至 30 mL 的反应釜中并密封, 于 200 °C 下反应 24 h. 反应完成后, 用去离子水和乙醇对样品洗涤三次, 干燥后即得 BaTiO₃ 粉体. 然后采用光化学还原法, 在 BaTiO₃ 纳米立方体上负载 Ag 纳米颗粒, 取 0.5 g BaTiO₃ 分散于 50 mL 去离子水. 然后在悬浮液中加入一定量的 0.1 mol/L AgNO₃, 分别使得悬浮液中 Ag 的浓度为 x mol/L ($x=0.01$ 、0.02、0.04)置于超声清洗器中充分分散后转移至光反应器中, 在搅拌下使用 300 W 氙灯光源紫外光照射一定时间进行光化学还原反应, 反应完成后将悬液洗涤过滤干燥, 即得到 x mol/L-Ag/BaTiO₃ 复合光催化剂.

4.2 材料表征

样品的晶相结构通过 Bruker D8 Advance X 射线粉末衍射仪进行表征, Cu 靶 K α 射线($\lambda=0.15406$ nm), 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$, 加速电压和工作电流分别为 40 kV 和 40 mA. 使用 Nova Nano SEM 450 获得扫描电镜图像, 扫描电压为 10 kV. 使用 FEI TECNAI F20 进行透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜(HRTEM)进一步研究样品形貌; X 射线光电子能谱(XPS)测量由 PHI-5400 光谱仪进行, 以 284.6 eV 的 C1s 能级作为内部标准校正相对表面电荷引起的结合能的位移. 拉曼光谱(Renishaw)在显微镜下用 785 nm 激发激光进行测量. 光电流采用电化学系统(Zennium, Zahner, Germany), 使用传统的三电极电池测量. 紫外线-可见吸收光谱测量使用 UV-3600(Shimadzu, Japan)紫外分光光度计.

4.3 光催化实验

采用 300 W 氙灯作为光源, 使用全波长光照射罗丹明 B 的降解对制备的样品进行光催化活性测试. 光源与反应器的距离约为 15 cm, 催化反应在室温下进行. 将 50 mg 制备的光催化剂与 50 mL 目标有机溶液(10 mg/L)

混合. 辐照前, 悬浮液在黑暗中磁搅拌 30 min, 使得室温下染料在催化剂表面达到吸附/脱附平衡. 在一定的时间间隔内, 取约 4 mL 悬液, 离心过滤, 取上层清液, 通过 UV-vis 分光光度计测定了脱色反应的浓度特征波长, 分析计算染料的脱色率.

References

- [1] Wang, Z.; Song, J. *Science* **2016**, *312*, 5771.
- [2] Wang, Z. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4632.
- [3] Wu, W.; Wang, Z. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16031.
- [4] Park, K.; Xu, S.; Liu, Y.; Hwang, G.; Kang, S. J.; Wang, Z.; Lee, K. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4939.
- [5] Wang, X.; Song, J.; Liu, J.; Wang, Z. *Science* **2007**, *316*, 102.
- [6] Wang, X.; Zhou, J.; Song, J.; Liu, J.; Xu, N.; Wang, Z. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2768.
- [7] Xie, L.; Huang, X.; Li, B.; Zhi, C.; Tanaka, T.; Jiang, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 17560.
- [8] Yang, K.; Huang, X.; He, J.; Jiang, P. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1500361.
- [9] Feng, Y.; Ling, L.; Wang, Y.; Xu, Z.; Cao, F.; Li, H.; Bian, Z. *Nano Energy* **2017**, *40*, 481.
- [10] Xu, X.; Jia, Y.; Xiao, L.; Wu, Z. *Chemosphere* **2018**, *193*, 1143.
- [11] Wu, M.; Lee, J.; Chung, Y.; Srinivas, M.; Wu, J. *Nano Energy* **2017**, *40*, 369.
- [12] Lin, J.; Tao, Y.; Wu, M.; Chou, T.; Lin, Z.; Wu, J. *Nano Energy* **2017**, *31*, 575.
- [13] Wu, J.; Chang, W.; Chang, Y.; Chang, C. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3718.
- [14] Lan, S.; Feng, J.; Xiong, Y.; Tian, S.; Liu, S.; Kong, L. *Environ. Sci. Tech.* **2017**, *51*, 6560.
- [15] Li, J.; Cai, L.; Shang, J.; Yu, Y.; Zhang, L. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4059.
- [16] Li, H.; Sang, Y.; Chang, S.; Huang, X.; Zhang, Y.; Yang, R.; Wang, Z. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2372.
- [17] Hong, K.; Xu, H.; Konishi, H.; Li, X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 997.
- [18] Hong, K.; Xu, H.; Konishi, H.; Li, X. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *116*, 13045.
- [19] Li, X.; Yu, J.; Low, J.; Fang, Y.; Xiao, J.; Chen, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2485.
- [20] Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Wang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234.
- [21] Wang, T.; Song, Y.; Jin, L. *Chinese J. Chem.* **2017**, *35*, 1755.
- [22] Su, Y.; Peng, T.; Xing, F.; Li, D.; Fan, C. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 1036 (in Chinese). (苏莹莹, 彭天欢, 邢菲菲, 李迪, 樊春海, 化学学报, **2017**, *75*, 1036.)
- [23] Zhang, C.; Zhang, J.; Lin, J.; Jin, Q.; Xu, M.; Yao, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 860 (in Chinese). (张晨杰, 张婧, 林洁茹, 金琦, 徐敏敏, 姚建林, 化学学报, **2017**, *75*, 860.)
- [24] Wang, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Wang, B. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813.
- [25] Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1676.
- [26] Jiang, J.; Li, H.; Zhang, L. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 6360.
- [27] Zhang, N.; Liu, S.; Xu, Y. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2227.
- [28] Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911.
- [29] Chen, J.; Wu, J.; Wu, P.; Tsai, D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *115*, 210.
- [30] Yoo, J.; Altomare, M.; Mokhtar, M.; Alshehri, A.; Al-Thabaiti, S. A.; Mazare, A.; Schmuki, P. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15884.
- [31] Zhao, L.; Zhang, Y.; Wang, F.; Hu, S.; Wang, X.; Ma, B.; Sang, Y. *Nano Energy* **2017**, *39*, 461.
- [32] Mimura, K. I.; Kato, K. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7*, 061501.
- [33] Brongersma, M.; Halas, N. J.; Nordlander, P. *Nanotechnol.* **2015**, *10*, 25.
- [34] Dutta, P.; Gregg, J. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 843.
- [35] Pecharroman, C.; Esteban, F.; Bartolome, J.; Lopez-Esteban, S.; Moya, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1541.
- [36] Yang, G.; Wang, W.; Zhou, Y.; Lu, H.; Yang, G.; Chen, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3969.
- [37] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667.

(Cheng, B.)