

木材基银钛复合薄膜的制备及其可见光降解甲醛

高丽坤^{1,2}, 李坚^{1,2}

1. 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040
2. 东北林业大学木材仿生智能科学研究中心, 哈尔滨 150040

摘要 以水热合成法和银镜反应, 以木材为基质, 制备了微纳米结构的二氧化钛和纳米银复合薄膜。采用场发射电子扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、光电子能谱仪(XPS)和紫外光分光光度计(UV-vis), 对制备的银钛复合薄膜负载的木材基材料微观形貌、晶型结构、化学状态及光学性能进行表征, 通过实验证明该银钛复合薄膜负载的木材在可见光照射下具有降解甲醛的作用。结果表明, 在可见光照射下, 相比单纯的二氧化钛薄膜负载的木材, 银钛复合薄膜负载的木材降解甲醛性能显著提升。在此异质结构的体系中, 由于银的费米能级低于二氧化钛的导带能级, 因此银纳米粒子可作为电子捕获中心以控制电子和空穴的分离, 从而提高材料的光催化性能。

关键词 木材基材料; 银钛复合薄膜; 光催化; 气体甲醛; 可见光降解

作为挥发性有机污染物(VOCs), 甲醛(HCHO)被认为是最重要的室内环境污染物之一, 严重威胁着人类的健康^[1,2]。木制品, 如人造板制品, 由于其在健康、外观和环境方面的友好特性, 被归类于天然材料而广泛应用于建筑、家居产品和工艺品等。然而, 在一些人造板制品(刨花板、中密度纤维板、胶合板等)的生产及使用中, 由于产品中脲醛树脂与木材组分发生反应释放HCHO气体^[3], 长期使用将对人体造成严重的疾病。因此, 采用有效途径和方法对HCHO进行消除已成为目前的研究热点。近来, 很多报道了HCHO可以通过吸附剂或催化剂除去^[4-6]。然而, 回收粉末状或颗粒状的催化剂在实际应用中具有关键性意义, 将影响除污、净化和除臭等环境技术的发展。基于以上考虑, 采用木材与催化剂薄膜进行复合。此方法不仅提供了一种新型的降解有毒有机污染物的催化剂, 还可以从根本上对木材进行改性, 减少室内HCHO气体释放的污染源。

自1972年Fujishima报道了紫外光引发TiO₂表面发生氧化还原反应后, 光催化剂作为一种解决环境问题的绿色且可持续方案引起研究者的广泛关注^[7,8]。TiO₂是一种n型半导体氧化物, 因其价格低廉、无毒, 并且在不添加其他试剂的情况下可降解有毒污染物, 现已作为光催化剂广泛应用于自清洁、自降解等领域^[9,10]。同时, 越来越多的研究关注于提升

TiO₂的物理化学性能, 这也将进一步促进深刻的理解材料特性间的作用。在这个需求的推动下, 研究者们进行了大量的新技术探索, 以期在不同领域开发出具有特定性能和功能的新材料。可选用的方法有: 金属元素掺杂、非金属元素掺杂等。其中, 由于银纳米粒子具有无毒、来源广泛等特点, 银掺杂的二氧化钛光催化剂特别适合工业应用^[11], 此外, 银纳米粒子良好的吸光能力可以扩展TiO₂对可见光的响应性^[12]。

本研究以气体甲醛为目标降解污染物, 以木材为基材料, 通过水热合成法和银镜反应负载TiO₂微球和Ag纳米粒子, 并探索其降解甲醛的机理。

1 材料与方法

1.1 原料

木材选自东北地区常见树种大青杨的边材部分, 锯切成20 mm(长)×20 mm(宽)×30 mm(厚)的锯材试样。实验前, 用酒精和蒸馏水依次清洗木材后烘干备用; 试验中所用氟钛酸铵、硼酸、硝酸银、氨水、葡萄糖、氟硅烷、甲醇和蒸馏水均为分析纯, 购自天津科密欧化学试剂开发中心。

1.2 以木材为基质制备TiO₂微球

取适量的氟钛酸铵和硼酸溶于蒸馏水中, 室温下磁力搅

收稿日期: 2015-12-15; 修回日期: 2016-01-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31470584)

作者简介: 高丽坤, 硕士研究生, 研究方向为木材仿生智能科学, 电子信箱: gaolknfu@163.com; 李坚(通信作者), 中国工程院院士, 研究方向为木材功能性改良及生物质基复合材料, 电子信箱: nefulijian@163.com

引用格式: 高丽坤, 李坚. 木材基银钛复合薄膜的制备及其可见光降解甲醛[J]. 科技导报, 2016, 34(19): 127-131; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.19.022

拌 30 min, 然后将木材和混合溶液置于聚四氟乙烯反应釜中, 在 90℃ 的烘箱内进行水热合成过程, 反应 5 h 后取出, 自然冷却至室温, 用蒸馏水冲洗木材表面, 放置烘箱内烘干, 即在木材基质上得到 TiO₂ 微球。

1.3 以 TiO₂ 负载的木材为基质制备 Ag 纳米粒子

Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材的制备过程如图 1^[13] 所示。取一定浓度的硝酸银水溶液, 用氨水逐滴加入溶液中直至溶液变透明, 即为银氨溶液。TiO₂ 负载的木材表面上连接着丰富的羟基(-OH), 将 TiO₂ 负载的木材置于银氨溶液中浸泡并持续搅拌 1 h, 此时, 大量的 [Ag(NH₃)₂]⁺ 很容易负载在基质材料的表面上。然后将处理的木材转移到一定浓度的葡萄糖溶液中处理 5 min 后, 将剩余的银氨溶液倒入葡萄糖溶液中, 继续反应 15 min, 此时基质材料表面上的 [Ag(NH₃)₂]⁺ 被原位还原成 Ag 粒子, 并与 TiO₂ 粒子连接负载在木材基质表面上。反应结束后, 将木材取出, 用蒸馏水冲洗后烘干, 即得到 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材。

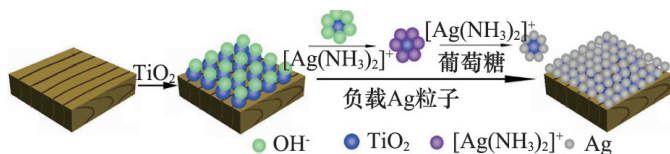


图 1 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材制备过程示意
Fig. 1 Schematic diagram of the formation of the Ag/TiO₂-coated wood

1.4 表征

利用 Quanta 200 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 荷兰 FEI 公司) 和 Tecnai G20 型透射电子显微镜 (TEM, 美国 FEI 公司) 对样品的表面形貌进行表征; 采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司) 进行物相分析, X 射线源为 Cu 射线, 扫描范围 5°~80°, 步宽 0.02°, 扫描速度 4°/min; 选用 Thermo ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国赛默飞世尔科技公司) 对样品的化学组成和化学状态进行分析; 将固体样品打磨成粉末, 取约 0.1 mg 的样品粉末, 采用硫酸钾粉末作对照, 随后置于 TU-190 型紫外分光光度计 (UV-vis, 中国 Purkinje 公司) 中, 对样品的光学性能进行表征分析。

1.5 可见光降解甲醛试验

可见光降解甲醛试验装置如图 2 所示。试验在尺寸为 500 mm (长) × 300 mm (宽) × 300 mm (高) 的密闭装置内进行, 一个平面型 LED 灯 (波长在 400~760 nm 范围内, 光强度大约为 3.6 mW · cm⁻²) 安置在装置顶部以模拟可见光。开始时, 用甲醛检测仪检测密闭装置内无甲醛; 随后将一定量的气体甲醛注入装置内, 待 30 min 后装置内的气体甲醛达到吸附平衡, 甲醛检测仪测定甲醛的质量浓度为 1.5~2.5 mg · m⁻³; 然后, 用 LED 灯照射样品。可见光降解甲醛的试验持续 10 h, 每隔 2 h 纪录一次装置内甲醛检测仪的数值。

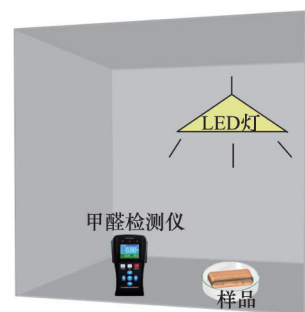


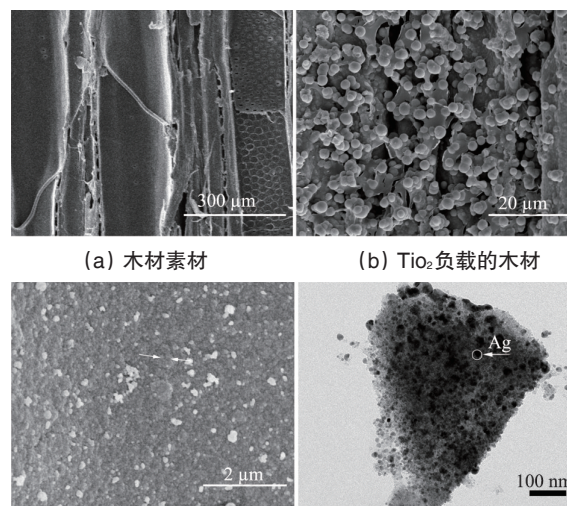
图 2 试验装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up

2 结果与分析

2.1 样品的微观形貌结构

图 3(a) 为木材素材的表面形貌, 由图可知, 木材的表面多孔且粗糙不平。图 3(b) 是 TiO₂ 负载的木材, 木材表面负载着 TiO₂ 微球, TiO₂ 微球分布均匀且平均直径约为 1.5 μm。图 3(c) 与图 3(b) 相比, 增加了 Ag 纳米粒子的膜层相对致密, 膜层表面的 Ag 纳米粒子的平均直径约为 130 nm, 分布均匀。对比图 3(c) 与图 3(b) 可知, 经过银镜反应后, 样品表面较为平整, 将木材基质表面完全覆盖。如图 3(d) 所示, Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材的 TEM 图片中黑色粒子为 Ag 纳米粒子, 可以更加清楚地观察到大量 Ag 纳米粒子铺覆在 TiO₂ 负载的木材基质表面。



(a) 木材素材 (b) TiO₂ 负载的木材
(c) Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材 (d) Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材

图 3 木材表面的 FESEM 和 TEM 图片

Fig. 3 FESEM and TEM images of the wood samples

2.2 样品的晶型与化学组成

图 4 显示了 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材的 XRD 图谱。其中, 14.8° 和 22.5° 处的峰对应木材纤维素结构的典型晶面 (101) 和 (002)^[14]。25.2°、47.8° 和 54.2° 处的衍射峰对应锐钛矿型 TiO₂ 的典型晶面 (101)、(200) 和 (211), 并且与锐钛矿型 TiO₂ 的标准衍射图谱 (JCPDS file No. 21-1272) 相吻合^[11]; 此

外,除锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰可见, Ag (JCPDS file No. 04-0783) 晶体 (111)、(200)、(220) 和 (311) 面的衍射峰分别位于 38.1° 、 44.2° 、 64.4° 和 77.4° ^[5], 且 Ag 的结晶度很高。除此之外无其他杂质的衍射峰可见, 结果表明, 通过水热合成法和银镜反应, 以木材为基质, 可成功制备出 Ag/TiO_2 微纳米复合薄膜。

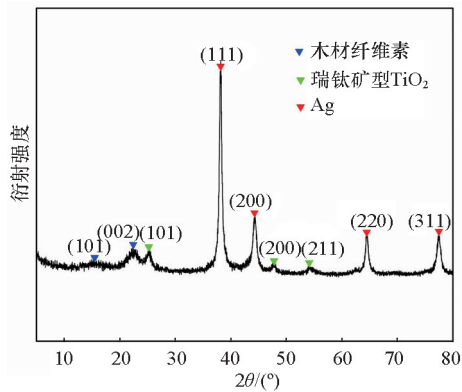


图4 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of the Ag/TiO_2 -coated wood

2.3 样品的化学组成与化学状态

图5进一步确定了样品的化学组成, 并解释了样品在每一阶段中元素的化学状态。如图5(a)所示, 蓝色谱线为 TiO_2 负载的木材全波长扫描的 XPS 图谱, 红色谱线为 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材全波长扫描的 XPS 图谱。由图5可知, Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材中含有 Ag 、 Ti 、 O 和 C 元素, 其中, C 元素可能来自木材基质中的成分或样品表面沾染上的污染

物的成分。

图5(b)为 TiO_2 负载的木材和 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材中 Ti 2p 的 XPS 图谱, TiO_2 负载的木材中 459.0 eV 和 464.8 eV 处的峰分别归属于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的结合能。两峰间距为 5.8 eV, 证明了 Ti^{4+} 氧化态的存在^[15]。 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材中两峰平移至较高的结合能, 这是因为负载了 Ag 纳米粒子后, Ti 元素的电子密度较低, 同时说明样品中金属 Ag 和 TiO_2 间的强相互作用。 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材中 Ti 2p_{3/2} 的峰可拟合成两部分, 一个为 459.3 eV 处 Ti^{4+} 物种, 另一个为 458.9 eV 处 Ti^{3+} 物种, 进一步说明 Ag 纳米粒子与 TiO_2 微球间具有强相互作用。而 Ti^{3+} 物种的能级位于 TiO_2 微球的导带和价带之间, 有利于提高 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材在可见光照射下的光催化活性。

如图5(c)所示, Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材中 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 的结合能位于 367.6 eV 和 373.6 eV, 两峰间距为 6.0 eV 是典型的金属 Ag 的特征, 证明此样品中无 Ag 离子, 复合样品中的 Ag 离子被全部还原成金属 Ag 。此外, 与 Ag 的特征峰 (Ag 3d_{5/2} 位于 368.3 eV, Ag 3d_{3/2} 位于 374.3 eV) 相比, 样品中 Ag 3d 的结合能蓝移, 表明电子可能从 TiO_2 微球迁移至金属 Ag ^[16], 进一步证明在该异质结构的界面 Ag 纳米粒子与 TiO_2 微球的强相互作用。

简而言之, Ag 纳米粒子成功生长在 TiO_2 负载的木材上, 而且 Ag 纳米粒子与 TiO_2 微球间具有强相互作用。此外, Ag 纳米粒子可作为电子接收器用于光生电子空穴对的分离, 而该异质结构可以阻止电子空穴对的复合, 提高产品的光催化活性。

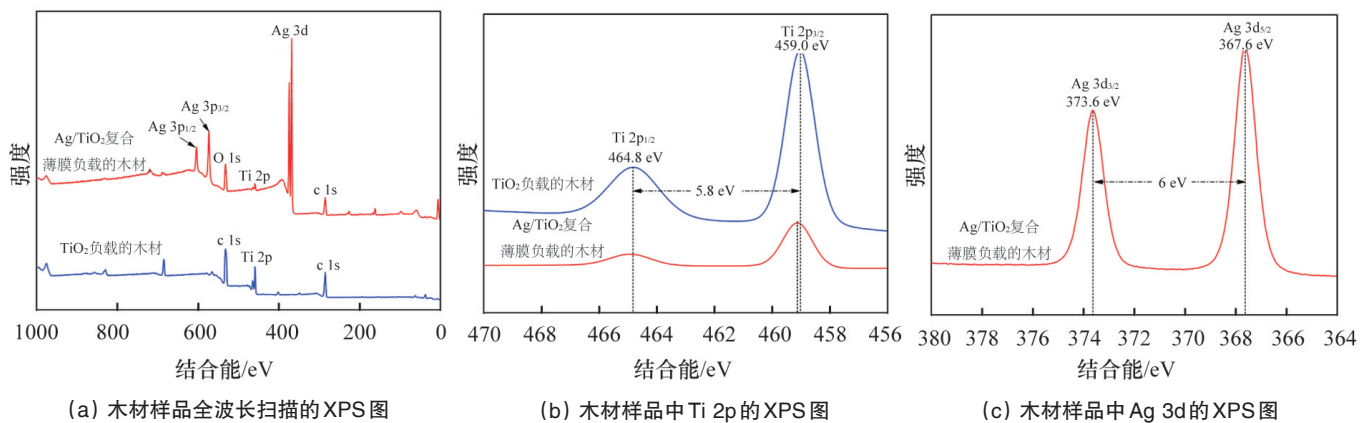


图5 木材样品的 XPS 图
Fig. 5 XPS spectra of the wood samples

2.4 样品的光学性能与可见光降解甲醛试验

为研究样品的吸光性能, 图6(a)描述了 TiO_2 负载的木材和 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材的 UV-vis 图谱。从图6中可见, TiO_2 负载的木材的主要吸收波段在 350 nm 以下, 而 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材在 380~800 nm 范围内的光吸收

性能较强。这表明负载 Ag 纳米粒子后样品的吸收波段红移至可见光范围内。此外, 值得注意的是 Ag/TiO_2 复合薄膜负载的木材的异质结构在可见光区域内的吸收意味着其在光催化中具有较高的活性。

图6(b)为可见光照射下密闭装置内每 2 h 记录的甲醛质

量浓度,反应持续 10 h。反应初始,对于TiO₂负载的木材和Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材,甲醛的初始质量浓度分别为1.83 mg/m³和2.14 mg/m³。由图6(b)可知,对于Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材,甲醛降解的速率显著增加,反应6 h后,降解速率略微下降,但始终高于TiO₂负载的木材的甲醛降解速率,最后剩余的甲醛质量浓度为0.11 mg/m³。对于TiO₂负载

的木材,反应6 h后,TiO₂负载的木材的甲醛降解速率趋近于0,剩余的甲醛质量浓度为0.48 mg/m³。国家标准规定公共场所的室内甲醛质量浓度应在0.12 mg/m³以下,居民处的室内甲醛质量浓度应在0.08 mg/m³以下。显而易见,结果证明Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材降解甲醛的效率可以达到国家的标准。

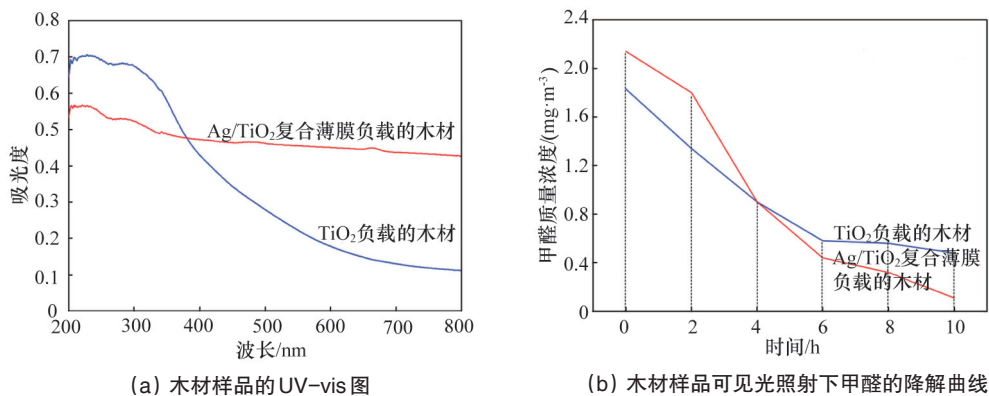


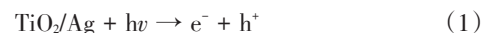
图6 木材样品光催化降解甲醛的性能

Fig. 6 Photo-catalytic decomposition properties of HCHO on the wood samples

2.5 可见光降解甲醛的机理研究

图7(a)所示为Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材在可见光照射下光致电荷分离和迁移过程的模拟图。由图7可见,在可见光照射下,光生电子由Ag纳米粒子的表面迁移至TiO₂微球的导带(CB),此外,由于Ag纳米粒子的高结晶度,电子迁移的阻力下降从而减少电子和空穴的复合。TiO₂微球导带上的电子和空穴分别吸附空气中的氧气分子(O₂)和水分子(H₂O)或氢氧根离子(OH⁻),在其表面产生丰富的高度氧化物种,即超氧化物自由基(·O₂⁻)和氢氧根自由基(·OH)。可将其表面吸附的有毒有机污染物(HCHO)在光催化和氧化还原的作用下转换成二氧化碳和水。而且,根据XPS的结果可知,Ti³⁺的产生是由于TiO₂微球和Ag纳米粒子间的强相互作用。Ti³⁺物种的能级位于TiO₂微球的导带和价带之间,促进新价带(VB')中的电子被激发至TiO₂微球的导带(CB),有利于提高Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材在可见光照射下的光催化活性。因此,Ag纳米粒子可作为TiO₂微球导带的电子捕获中

心,减少光生电荷载体并提高样品的光催化活性。基本反应为



此外,根据文献[17]、[18]报道的TiO₂薄膜降解甲醛的机理,结合以上分析,Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材在可见光照射下降解甲醛的反应机理如图7(b)所示。在光催化过程中甲醛降解时产生的甲酸(HCOOH)为中间产物。甲醛降解的相关反应为:

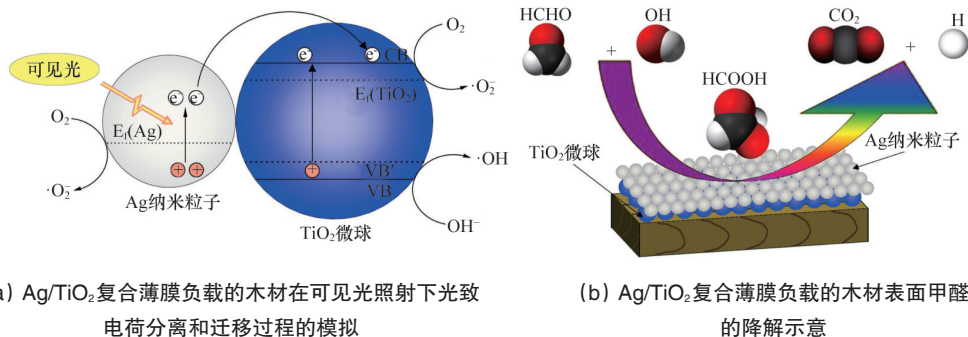
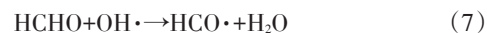


图7 Ag/TiO₂复合薄膜负载的木材可见光降解甲醛的机理示意

Fig. 7 Mechanism of HCHO decomposition on the surface of the Ag/TiO₂-coated wood under visible-light irradiation

3 结论

通过水热合成和银镜反应,以木材为基质,构建出微米 Ag/TiO₂ 复合的异质结构。制备的 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材置于密闭装置内,在可见光的照射下可降解一定质量浓度的甲醛。结果表明,在可见光的照射下 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材光催化活性提高,而这主要是因为 Ag 纳米粒子与 TiO₂ 微球间的强相互作用,同时,在 Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材中 Ti³⁺ 物种的存在拓展了产品对可见光的响应性。Ag/TiO₂ 复合薄膜负载的木材较高的光催化降解甲醛的性能,极大地促进了改性的木材在甲醛降解方面的应用。在未来的研究中,基于木材基质的光催化剂的稳定性仍需要更多探索。

参考文献(References)

- [1] Liang W, Li J, Jin Y. Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV[J]. Building and Environment, 2012, 51: 345-350.
- [2] Prado Ó J, Veiga M C, Kennes C. Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde and methanol[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2004, 65(2): 235-242.
- [3] Bulian F, Battaglia R, Ciroi S. Formaldehyde emission from wood based panels[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2003, 61(3): 213-215.
- [4] Yuan Q, Wu Z, Jin Y, et al. Photocatalytic cross-coupling of methanol and formaldehyde on a rutile TiO₂ (110) surface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(13): 5212-5219.
- [5] Wang S, Qian H, Hu Y, et al. Facile one-pot synthesis of uniform TiO₂-Ag hybrid hollow spheres with enhanced photocatalytic activity [J]. Dalton Transactions, 2013, 42(4): 1122-1128.
- [6] Shan Z, Wu J, Xu F, et al. Highly effective silver/semiconductor photocatalytic composites prepared by a silver mirror reaction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(39): 15423-15428.
- [7] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.
- [8] Niu F, Zhang L S, Chen C Q, et al. Hydrophilic TiO₂ porous spheres anchored on hydrophobic polypropylene membrane for wettability induced high photodegrading activities[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1480-1484.
- [9] Gao L, Zhan X, Lu Y, et al. pH-dependent structure and wettability of TiO₂-based wood surface [J]. Materials Letters, 2015, 142: 217-220.
- [10] Gao L, Lu Y, Zhan X, et al. A robust, anti-acid, and high-temperature-humidity-resistant superhydrophobic surface of wood based on a modified TiO₂ film by fluoroalkyl silane[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 262: 33-39.
- [11] Su C, Liu L, Zhang M, et al. Fabrication of Ag/TiO₂ nanoheterostructures with visible light photocatalytic function via a solvothermal approach [J]. CrystEngComm, 2012, 14(11): 3989-3999.
- [12] Cozzoli P D, Fanizza E, Comparelli R, et al. Role of metal nanoparticles in TiO₂/Ag nanocomposite-based microheterogeneous photocatalysis [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(28): 9623-9630.
- [13] Gao L, Gan W, Xiao S, et al. Enhancement of photo-catalytic degradation of formaldehyde through loading anatase TiO₂ and silver nanoparticle films on wood substrates[J]. RSC Advances, 2015, 5(65): 52985-52992.
- [14] Andersson S, Serimaa R, Paakkari T, et al. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*)[J]. Journal of Wood Science, 2003, 49(6): 531-537.
- [15] Sarma B K, Pal A R, Bailung H, et al. A hybrid heterojunction with reverse rectifying characteristics fabricated by magnetron sputtered TiO_x and plasma polymerized aniline structure[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45(27): 275401.
- [16] Wang C, Yifeng E, Fan L, et al. CdS-Ag nanocomposite arrays: enhanced electro-chemiluminescence but quenched photoluminescence [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(23): 3841-3846.
- [17] Sekine Y. Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(35): 5543-5547.
- [18] Mao C F, Vannice M A. Formaldehyde oxidation over Ag catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1995, 154(2): 230-244.

Preparation of Ag/Ti composite film based on wood substrate and the formaldehyde degradation under visible light irradiation

GAO Likun^{1,2}, LI Jian^{1,2}

1. College of Materials Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
2. Wood Bionic and Intelligent Science Research Center, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract The micro-nano Ag-TiO₂ composite film on the surface of wood substrate is fabricated using the hydrothermal synthesis and silver mirror method. The morphological feature, the crystal form, the chemical state and the optical properties of the as-prepared TiO₂/Ag-coated wood are analyzed using the field emission scanning electron microscopy (FESEM), the X-ray diffraction (XRD), the transmission electron microscopy (TEM), the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the UV-vis diffusion reflectance spectroscopy (UV-vis). Meanwhile, it is shown that the TiO₂/Ag-coated wood has the property of formaldehyde degradation under the visible light irradiation. In this heterostructured system, due to the fact that the Fermi level of Ag is lower than the conduction band of TiO₂, the Ag nanoparticles can act as the electron scavenging centers to cause the electron and hole separation, leading to the enhanced photo-catalytic activity of TiO₂. In this paper, a new material for formaldehyde degradation is prepared, and the functional wood-based materials have great potential applications in new-style functional materials.

Keywords wood-based materials; Ag-TiO₂ composite film; photo-catalytic; gas formaldehyde; degradation under visible light irradiation

(编辑 田恬)