

文章编号: 0254-0096(2020)06-0204-06

Ag/Al₂O₃-TiO₂复合膜中 Ag 纳米颗粒对 TiO₂层辐射吸收特性影响

郭洁文, 李佳玉

(电子设备热控制工业和信息化部重点实验室, 南京理工大学能源与动力工程学院, 南京 210094)

摘 要: 以研究 Ag 纳米颗粒的等离子效应对 TiO₂ 的辐射吸收的影响为目的, 建立 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合结构膜的辐射吸收模型, 基于时域有限差分法进行模拟计算, 分析 Ag-TiO₂ 间距以及 Ag 纳米颗粒粒径这 2 个因素对 TiO₂ 层辐射吸收特性的影响。研究表明: 在 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜体系中 Ag 纳米颗粒周围的局域电场强度显著增强, 复合膜中 TiO₂ 层的辐射吸收特性也得到增强, 在不同波段内 Ag-TiO₂ 间距以及 Ag 纳米颗粒粒径这 2 个因素对 TiO₂ 吸收特性的影响有不同规律。

关键词: 时域有限差分法; 纳米颗粒; 表面等离子共振; 吸收光谱

中图分类号: O643/TB333 **文献标志码:** A

0 引 言

随着环境污染问题的日益严峻, 污染物降解研究备受重视, 其中 TiO₂ 材料因其能有效降解污染物、无二次污染、可重复利用等优点而引起广泛关注。对于光触媒 TiO₂ 的开创性研究始于 Fujishima Akira 和 Honda Kenichi 两位学者^[1], 他们发现并报道了 TiO₂ 可持续发生水的氧化还原反应产生 H₂。随后 Frank 等^[2]将半导体应用于催化光解污染物并取得突破性的进展。但锐钛矿型 TiO₂ 仅能被波长小于 387.5 nm 的紫外光所激发, 为解决太阳光利用比例低的缺点, 国内外学者进行了多方面研究并取得成果。Gole 等^[3]报道了一种掺 N 的 TiO₂ 能被波长为 550 nm 的光所激发; Koichi Awazu 等^[4]开发出高催化效率的 Ag/TiO₂ 光催化材料, 并发现 Au、Ag 等贵金属纳米颗粒的表面等离子共振(surface plasmon resonance, SPR)效应对半导体的光催化活性有明显提高作用, 提出表面等离子体光催化剂的概念。近年来, 贵金属的表面等离子共振对半导体在可见光区域的光催化活性的增强效应引起了国内外的广泛研究^[5-7], 并提出 Ag 纳米颗粒 SPR 增强光催化活性的作用机理: 等离子体共振效应可使 Ag 粒子附近的光电

场显著增强, 在可见光区表现出共振吸收峰, 强烈的光吸收增加了贵金属中电子的能量强度; 此外, Ag 良好的导电性可提高电子传输, 使产生的载流子快速转移到金属表面, 从而抑制电子-空穴对的复合^[8]。由于 Ag 较易被氧化, 在不影响 Ag 纳米颗粒等离子效应增强其附近催化剂辐射吸收特性的情况下, 使用性质稳定的氧化物包裹 Ag 纳米颗粒可防止其被氧化。Al₂O₃ 材料作为催化剂载体, 有较高的比表面积, 与 TiO₂ 复合可以形成相互促进的作用, 显著改进催化剂的活性和选择性^[9]。而在金属陶瓷复合体系中的金属弥散分布于陶瓷介质中, 会使复合材料具有独特的力学、光学等性质。王泉河等^[10-11]研究掺银 Al₂O₃ 陶瓷材料的光学性质并制备了选择吸收性能优异的太阳能选择性吸收涂层。

本文在上述研究基础上基于电磁理论建立 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜状结构辐射吸收模型, 分别考虑 Ag-TiO₂ 间距及 Ag 纳米颗粒尺寸这 2 个影响因素, 使用时域有限差分方法(finite difference time domain, FDTD)^[12]模拟分析球形 Ag 纳米颗粒的表面等离子共振对 TiO₂ 层在近紫外-可见光区域的辐射吸收影响。

1 计算模型及模拟方法

外部辐照条件下 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜的电磁场分

收稿日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(51476078)

通信作者: 李佳玉(1981—), 女, 博士、副教授、硕士生导师, 主要从事粒子辐射、换热器开发方面的研究。lijiaYu@njjust.edu.cn

布可用麦克斯韦方程组表述,时域有限差分法是求解麦克斯韦方程组的数值方法,它将方程式在时间和空间领域上进行差分,用立方体网格剖分,利用蛙跳式空间领域内的电场和磁场进行交替计算,通过时间领域上的迭代更新模拟电磁场的变化,其优点是能够直接模拟电磁场的分布且精度较高,是使用较广泛的数值模拟方法之一。获得辐照条件下 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜的电磁场数值后,即可计算得到复合膜的辐射吸收特性。用 FDTD 模拟分析球状纳米颗粒的辐射特性的准确性已经在很多研究中得到证明,如文献[13]运用 Mie 理论计算单个粒子在吸收性介质中的吸收和散射等特性,随后文献[14]又使用 FDTD 计算单个粒子在吸收性介质中的辐射和散射,并验证此方法误差较小。王维娟^[15]采用 FDTD 方法分析银质纳米小球消光特性,其计算结果与 Mie 理论解析解一致。

由于表面等离子共振光吸收增强效应只局限在 Ag 纳米颗粒表面,本文的主要目的是分析 Ag 纳米颗粒局域表面等离子共振效应对 TiO₂ 层辐射吸收特性的影响,所以设置单层 Ag 颗粒系,将含纳米 Ag 颗粒的组元在 X、Y 方向上设置为周期边界条件,在 Z 方向上采用完美匹配层(PLM)吸收边界,从而模拟了具有一定厚度的 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜的辐射吸收特性。本文建模示意图如图 1 所示,模拟所使用的光源为平面波,波长范围为 280~800 nm,沿 Z 轴负方向传播,用粉色的单箭头表示);电场的偏振方向为 X 轴方向,用蓝色的双箭头表示,R、T₁、T₂代表与入射光方向垂直的平面。

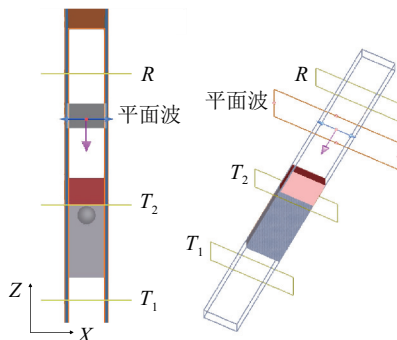


图1 仿真模型
Fig. 1 Simulation model

由式(1)可得到整个膜层的吸收特性曲线:

$$A(n)=1-r(n)-t_1(n) \tag{1}$$

由式(2)可得到 TiO₂ 层的吸收特性曲线:

$$a(n)=1-r(n)-t_2(n) \tag{2}$$

式中, $A(n)$ ——复合膜层对波长为 n 的光的吸收率; $r(n)$ ——在平面 R 上波长为 n 的光的反射率; $t_1(n)$ ——

在平面 T_1 上波长为 n 的光的透射率; $a(n)$ ——TiO₂ 层对波长为 n 的光吸收率; $t_2(n)$ ——在平面 T_2 上波长为 n 的光的透射率。

图 2 为仿真模型截面图, H_1 表示 TiO₂ 层厚度(nm), H_2 表示 Ag 纳米颗粒和 TiO₂ 层之间的间距(nm), D 表示 Ag 纳米颗粒的直径(nm), L 表示 Ag 纳米颗粒之间的球心距(nm)。

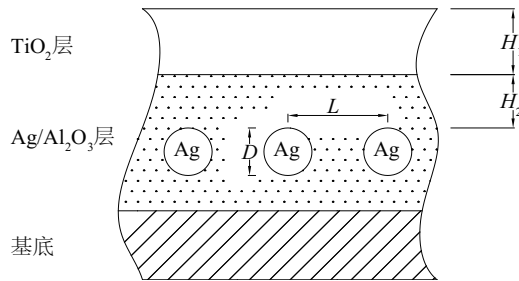


图2 仿真模型截面图
Fig. 2 Section map of simulation model

表 1 给出了本文计算模型的参数设置,TiO₂ 层厚度为 60 nm 不变,Ag 纳米颗粒之间的球心距 L 为 Ag 纳米颗粒直径(D)的 1.5 倍,变量分别为 Ag-TiO₂ 间距(编号 1~6,范围 0~20 nm)和 Ag 纳米颗粒直径(编号 7~13,范围 12~60 nm),编号 N、T 分别对应仅有 TiO₂ 层的模型和无 TiO₂ 层时 Ag/Al₂O₃ 复合膜模型。

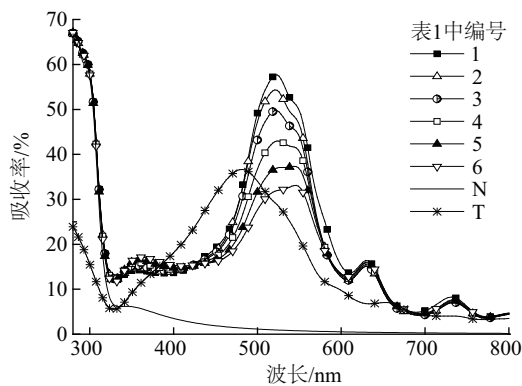
表1 模型参数设置

Table 1 Parameters setting of model					
指标	编号	D/nm	L/nm	H_1/nm	H_2/nm
Ag-TiO ₂ 间距	1	20	30	60	0
	2	20	30	60	2
	3	20	30	60	5
	4	20	30	60	10
	5	20	30	60	15
	6	20	30	60	20
Ag 纳米颗粒直径	7	12	18	60	2
	8	20	30	60	2
	9	28	42	60	2
	10	36	54	60	2
	11	44	66	60	2
	12	52	78	60	2
	13	60	90	60	2
TiO ₂ 层模型	N	—	—	60	—
Ag/Al ₂ O ₃ 复合模型	T	20	30	0	2

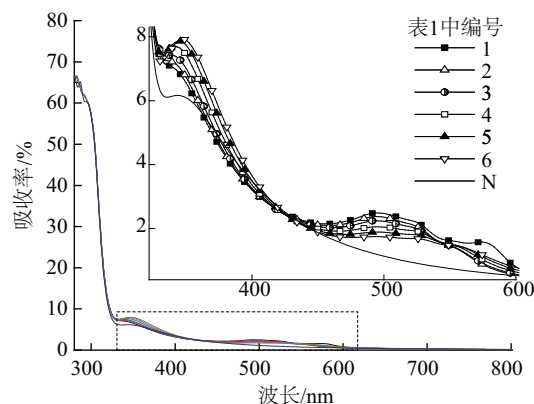
2 结果及讨论

仿真计算主要探讨 Ag 纳米颗粒与 TiO_2 层之间的距离以及 Ag 纳米颗粒的粒径对复合膜以及 TiO_2 层在所设置波段内入射光的吸收率的影响。通过设置不同参数条件得到不同条件影响下的吸收特性曲线图,分析不同条件对 TiO_2 光催化吸收特性的影响。

图 3 为不同的 Ag 和 TiO_2 层间距下吸收率的模拟计算结果,图例中的数字 1~6 及 N、T 与表 1 中的编号相对应。在 280~800 nm 区间内, Al_2O_3 材料的复折射率虚部为零,对光无吸收作用,所以吸收特性主要由 Ag 和 TiO_2 决定。从图 3a、图 3b 中可看到在无 Ag 纳米颗粒时, TiO_2 层对入射光的吸收在 280~800 nm 内随波长增加呈下降趋势,且在 280~330 nm 波段内下降最快,且 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜在 280~330 nm 波段对光的吸收均随波长增加呈下降趋势;330~400 nm 波段内,在约 350 nm $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜中 TiO_2 层的吸收存在一个吸收峰,在此波段内, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层与 TiO_2 层对于入射光的辐射吸收特性表现为随着 Ag- TiO_2 间距的增加,吸收增强且波峰红移;Ag 的等离子效应在可见光部分最强,在 400~800 nm 波段内,Ag 对 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层的吸收特性起主导作用,复合膜的主吸收峰在 520~550 nm 之间,而 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的主吸收峰在约 480 nm,所以 TiO_2 层使 Ag 的吸收特性产生了红移;在约 490 nm $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜中 TiO_2 层的吸收存在一个吸收峰,复合膜层与 TiO_2 层对于入射光的辐射吸收特性都表现为随着 Ag- TiO_2 间距的增加,吸收降低。综上, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层吸收峰与 TiO_2 层吸收峰基本逐一对应,只是 TiO_2 层吸收峰所在波段比对应的复合膜层吸收峰所在波段略小。



a. 复合膜层吸收光谱

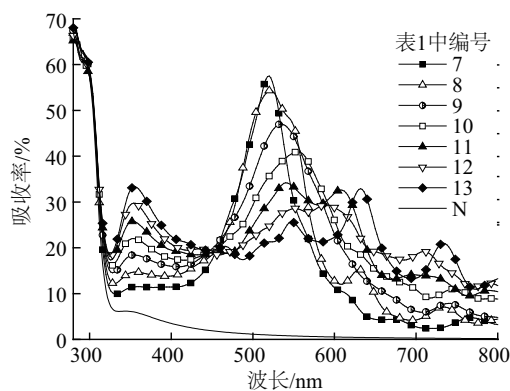


b. TiO_2 层模型吸收光谱

图 3 不同 Ag- TiO_2 间距下的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectra of different Ag- TiO_2 interval's model

图 4 为不同的 Ag 纳米颗粒粒径(直径 12~60 nm)条件下吸收率的模拟计算结果,图例中的数字 7~13 及 N 与表 1 中的编号相对应。从图 4 中可看到在入射光为 320~430 nm 范围内,随着 Ag 纳米颗粒粒径的增大, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层和 TiO_2 层的辐射吸收升高,且 TiO_2 层的吸收峰红移;在入射光为 430~550 nm 范围内,随着 Ag 纳米颗粒粒径从 20 nm 增大到 60 nm, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层和 TiO_2 层的辐射吸收下降,吸收峰红移,但直径为 12 nm 的 Ag 纳米颗粒在该波段内对 TiO_2 吸收特性的增强效果反而最低,原因可能是小粒径 Ag 纳米颗粒的表面等离子效应范围较小而 Ag- TiO_2 间距并无随之减小所产生的影响,所以在 Ag 纳米颗粒粒径 12~60 nm 的 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜的体系下,小粒径的 Ag 纳米颗粒在部分可见光范围内(430~550 nm)对 TiO_2 光催化的光吸收增强效应更明显,而较大粒径的 Ag 纳米颗粒在近紫外-部分可见光波段内(320~430 nm)对 TiO_2 层的吸收增强效应更明显。



a. 复合膜层吸收光谱

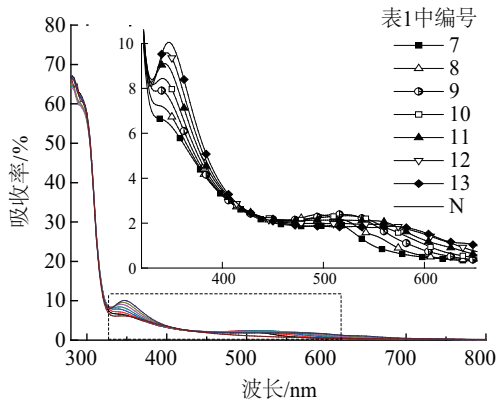
b. TiO₂层模型吸收光谱

图4 不同Ag纳米颗粒粒径下吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of different Ag diameter's model

当入射光为 500 nm, Ag-TiO₂ 间距为 2 nm 时, 直径 20 nm 的 Ag 纳米颗粒周围 XZ 平面上电场强度分布图如图 5 所示, 与 Ag 纳米颗粒最近的 TiO₂ 层表面上 (也就是 T₂ 面) 电场强度分布图如图 6 所示。图 5 和图 6 中图例的数值为相对电场强度 (E/E_0 分别代表电场强度、入射场强度), 表示平面上各处电场强度与入射光电场强度的倍数。从图 5 中可看到 Ag 纳米颗粒周围的电场强度得到了极大增强, 达到 8 倍以上, 且在与光源入射成 45° 角方向及光源偏振方向 (X 方向) 上增强效果最明显。在无 Ag 纳米颗粒时, 与 Ag 纳米颗粒最近的 TiO₂ 层表面的电场强度在 500 nm 下的模拟计算结果为整个 T₂ 面均为入射场强 0.616 倍, 而从图 6 中可看到与 Ag 纳米颗粒最近的 TiO₂ 层表面的电场强度达到入射强度的 1.6 倍以上, 得到显著提高。

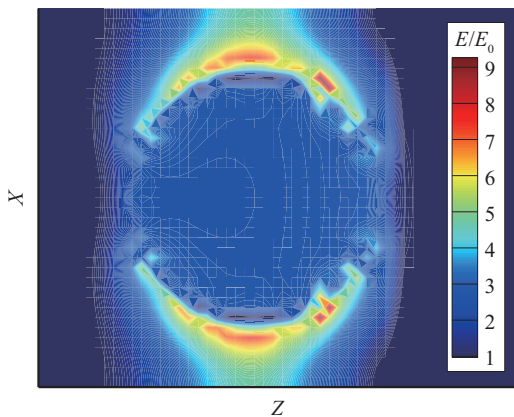
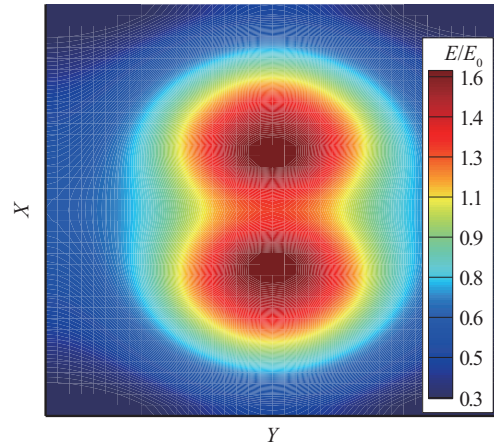


图5 Ag纳米颗粒周围相对电场强度分布图

Fig. 5 Distribution of relative electric field intensity around Ag nanoparticle

图6 T₂面相对电场强度分布图Fig. 6 Distribution of relative electric field intensity on T₂ surface

由图 5 和图 6 所示的模拟计算结果可知: 1) 在 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜中 Ag 纳米颗粒周围产生了表面强局域电场, 从而提高了临近 TiO₂ 的光吸收; 2) Ag 纳米颗粒不同特性参数对 TiO₂ 薄膜层吸收特性会产生不同影响, 如 Ag-TiO₂ 间距主要影响 TiO₂ 层对入射光的吸收强度, 而 Ag 纳米颗粒的粒径对 TiO₂ 膜层辐射吸收峰位和吸收效应影响巨大。除上述本文所提到的这 2 个条件外, Ag 纳米颗粒的形状、分散密度及 TiO₂ 层厚度等因素均会对计算结果产生影响, 且复合膜系结构、材料的不同也会造成吸收峰和吸收特性的差异。本文计算得到的增强效应不够明显, 一方面是计算误差所导致, 另一方面 FDTD 方法有一定局限性, 不能完整的模拟实验中的条件设置。

3 结 论

Ag 纳米颗粒的特征参数对其表面等离子效应的作用效果影响巨大, 本文基于 FDTD 方法, 建立 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 仿真模型, 模拟 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 复合膜状结构的吸收特性, 讨论 Ag 纳米颗粒和 TiO₂ 层之间的间距以及 Ag 纳米颗粒的粒径对 TiO₂ 薄膜层光吸收的影响, 为今后的进一步模拟计算和实验提供了一定的理论依据和参数设置的参考。

通过本文的模拟计算结果, 主要得出以下结论:

1) 在近紫外-可见光的复合膜吸收波峰处, Ag 纳米颗粒的局域表面等离子作用使其周围电场强度得到极大增强, 并使附近 TiO₂ 层的电场强度也得到增强, 从而临近 TiO₂ 在此波段内的辐射吸收特性得到提高。

2) 在 330~430 nm 波段内, Ag-TiO₂ 间距越大、Ag 纳

米颗粒粒径越大,越有利于 TiO_2 对该波段内入射辐射的吸收;在 450~600 nm 波段内,Ag- TiO_2 间距越小、Ag 纳米颗粒粒径越小,越有利于 TiO_2 对该波段内入射辐射的吸收。

[参考文献]

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] FRANK S N, BARD A J. Semiconductor electrodes. 12. photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO_2 electrodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99 (14) : 4667-4675.
- [3] GOLE J L, STOUT J D, BURDA C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ photocatalysts and their transformation at the nanoscale [J]. *The journal of physical B*, 2004, 108 (4) : 1230-1240.
- [4] KOICHI A, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Journal of the American chemical society*, 2008, 130(5): 1676-1680.
- [5] 李晶晶, 栗源, 王爱玲, 等. 纳米 Ag@ SiO_2 核壳结构的表面等离子体共振效应对钼配合物的荧光增强作用 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30(12): 2328-2334.
LI J J, LI Y, WANG A L, et al. Surface plasmon resonance enhanced luminescence of europium complexes with Ag@ SiO_2 core-shell structure [J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2014, 30(12): 2328-2334.
- [6] KODOM T, RUSEN E, CĂLINESCU I, et al. Silver nanoparticles influence on photocatalytic activity of hybrid materials based on TiO_2 P25 [J]. *Journal of nanomaterials*, 2015, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/210734>.
- [7] MENG F M, LU F, SUN Z Q, et al. A mechanism for enhanced photocatalytic activity of nano-size silver particle modified titanium dioxide thin films [J]. *Science China technological sciences*, 2010, 53 (11) : 3027-3032.
- [8] 邢阳阳, 李秋叶, 杨建军. Ag-基等离子体共振光催化剂的研究进展 [J]. *功能材料*, 2012, 43(16): 2126-2130.
XING Y Y, LI Q Y, YANG J J. Research progress of the Ag-based plasmon resonance photocatalysts [J]. *Journal of functional materials*, 2012, 43 (16) : 2126-2130.
- [9] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2002, 624.
ZHU H F. Preparation and application technology of catalyst carrier [M]. Beijing: Publishing House of Oil Industry, 2002, 624.
- [10] 王泉河, 徐刚, 梁庆, 等. Ag- Al_2O_3 金属陶瓷复合薄膜的光学特性 [J]. *材料研究学报*, 2010, 24(1): 51-54.
WANG Q H, XU G, LIANG Q, et al. Optical properties of Ag- Al_2O_3 cermet composite films [J]. *Chinese journal of materials research*, 2010, 24(1): 51-54.
- [11] 王泉河, 徐刚, 徐雪青, 等. Ag- Al_2O_3 太阳能选择性吸收涂层的研制 [J]. *太阳能学报*, 2011, 32(12): 1748-1752.
WANG Q H, XU G, XU X Q, et al. Preparation of Ag- Al_2O_3 solar selective absorbing coating [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2011, 32(12): 1748—1752.
- [12] YEE K S . The finite-difference time-domain (FDTD) and the finite-volume time-domain (FVTD) methods in solving Maxwell's equations [J]. *IEEE transactions on antennas and propagation*, 1997, 45(3): 354-363.
- [13] FU Q, SUN W B. Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium [J]. *Applied optics*, 2001, 40(9): 1354-1361
- [14] SUN W B, LOEB N, FU Q. Finite-difference time-domain solution of light scattering and absorption by particles in an absorbing medium [J]. *Applied optics*, 2002, 41(27): 5728-5743.
- [15] 王维娟. 复杂形状纳米粒子消光特性的 FDTD 分析 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014: 37-38.
WANG W J. Analysis of complex shape of nanoparticles extinction properties using FDTD method [D]. Xi'an: Xidian University, 2014: 37-38.

EFFECT OF Ag NANOPARTICLES ON TiO₂ ABSORPTION PROPERTIES IN Ag/Al₂O₃-TiO₂ COMPOSITE FILM

Guo Jiewen, Li Jiayu

(*MIIT Key Laboratory of Thermal Control of Electronic Equipment, School of Energy and Power Engineering,
Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China*)

Abstract: To study the effect of Ag nanoparticle's plasma resonance on TiO₂ absorption properties, the model of Ag/Al₂O₃-TiO₂ composite film was built, the Finite Difference Time Domain (FDTD) method was used, and the influence of Ag-TiO₂ interval and Ag diameter on TiO₂ absorption properties was analyzed. The results showed that in Ag/Al₂O₃-TiO₂ composite film, electric field intensity around Ag nanoparticles is significantly enhanced, and absorption rate of nearby TiO₂ film is also increased. In different range of wavelength, influence rules of the two factors (Ag-TiO₂ interval and Ag diameter) on TiO₂ absorption characteristics are different.

Keywords: FDTD methods; nanoparticles; surface plasmon resonance; absorption spectra