

Synthesis of Ag/AgCl/TiO₂ Composite Plasmonic Photocatalyst

Chen Zou¹, Jin-shu Wang^{1*}, Hong-yi Li¹, Ke-lin Huang², Guo-song Sun²

¹School of Material Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing, China

²Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning, China

Email: zouchen2004@emails.bjut.edu.cn

Abstract: Mesoporous TiO₂ frameworks were synthesized by the sol-gel combined with evaporation-induced self-assembly (EISA) methods using F127 as the templating agent. Based on the obtained mesoporous TiO₂, Ag/AgCl/mesoporous TiO₂ composites were synthesized by the method of depositing AgCl and then reducing partial Ag⁺ ions to Ag⁰ under mercury lamp irradiation. SEM, XRD were used to characterize the composites, and the efficiency of photodegrading methyl orange (MO) is also investigated. The results reveal the prepared TiO₂ frameworks are composed of well crystallized anatase, and AgCl can be identified as chlorargyrite. The incorporation of Ag and AgCl has not destroyed the mesoporous TiO₂ frameworks. Compared with pure mesoporous TiO₂, the photodegradation efficiency of the composites is almost doubled. The increase of photodegradation efficiency is attributed to surface plasmon resonance absorption of Ag.

Keywords: mesoporous TiO₂; Ag/AgCl; composites; photocatalyst

Ag/AgCl/介孔 TiO₂ 复合等离子光催化剂的制备

邹晨¹, 王金淑^{1*}, 李洪义¹, 黄科林², 孙果宋²

¹北京工业大学, 北京, 中国, 100124

²广西化工研究院, 南宁, 中国, 530001

Email: zouchen2004@emails.bjut.edu.cn

摘要: 本文采用溶胶-凝胶联合蒸发致自组合法, 以 F127 为模板剂制备了介孔 TiO₂ 骨架。然后以介孔 TiO₂ 为基体, 采用先沉积 AgCl, 再在汞灯照射下将部分 Ag⁺ 降解为 Ag⁰ 的办法制备了 Ag/AgCl/介孔 TiO₂ 复合体。用 SEM、XRD 对复合体进行了表征, 并研究了复合体光降解甲基橙 (MO) 的性能。结果显示获得的 TiO₂ 骨架是结晶良好的锐钛矿型 TiO₂, AgCl 为氯银矿晶体, Ag 与 AgCl 的复合并未破坏介孔骨架本身, 与纯介孔 TiO₂ 相比, 复合体的光降解效率几乎是其二倍。其催化性能的提高与 Ag 表面等离子共振吸收有关。

关键词: 介孔 TiO₂; Ag/AgCl; 复合; 光催化剂

1 引言

自 1972 年 Fujishima^[1] 等发现 TiO₂ 光催化性能以来, TiO₂ 作为一种化学稳定、自身制备简单、无毒无害、环境友好的光功能材料受到研究者的广泛关注。由于近年纳米技术的发展, TiO₂ 尺度降低到纳米级, 更体现出了优异的性能。在众多纳米 TiO₂ 材料中, 介孔 TiO₂ 由于其高比表面积, 使其在光伏电池^[2-3]、光催化^[4-5] 及亲水材料^[6] 等领域的应用备受关注。然而, 单纯介孔化 TiO₂

对提升 TiO₂ 性能有限。这是由于, 受限于 TiO₂ 禁带宽度, 能被利用的紫外光只占到达地面太阳光的很小一部分, 因此开发可见光响应型 TiO₂ 基光催化剂成为研究的重点。

降低禁带宽度, 提高可见光响应的手段通常有: 染料敏化^[7,8]、元素掺杂^[9-11]、窄禁带半导体复合^[12,13] 等。贵金属纳米粒子 (NPs) 由于等离子共振吸收效应, 在可见光区有强吸收^[14]。这意味着在可见光照射下纳米贵金属粒子表面可被激发生成光生电子-空穴对, 在适当的电子捕获剂 (例如 TiO₂) 存在的情况下, 诱使电子、空穴分离, 与有机物发生反应, 使之矿化分解。Yang Tian 和 Tetsu Tatsuma^[15] 研究了 Au(NPs)-TiO₂ 的电荷分离,

基金项目: 北京市百千万人才计划 ((Q1009001200802)

北京市教委重点项目 (2010-2)

拔尖人才计划 (PHR201006101)

广西自然科学基金 (2010GXNSFB013009)

提出了基于纳米贵金属等离子共振吸收的可见光效应型催化剂的可能。Koichi Awazu^[16]等通过对 Ag (NPs) - TiO₂ 的研究提出了等离子光催化剂的概念。目前, 研究多集中在贵金属纳米粒子- TiO₂ 二元体系的研究^[17], 由于纳米贵金属单质的光溶解效应的存在^[18], 二元复合物的稳定性受到质疑。故而, 稳定性优良的 Ag/AgCl/TiO₂ 更有发展前景^[19]。因此本文对 Ag/AgCl/TiO₂ 光催化剂进行了研究。

2 试验部分

2.1 试剂

钛酸四丁酯, 购于北京益利精细化学品有限公司; F127, 购于 Basf 公司; 乙酰丙酮、甲基蓝购于天津市福晨精细化学品有限公司; 浓盐酸、无水乙醇、硝酸银均购于北京化学试剂厂。以上试剂纯度均为分析纯。实验用蒸馏水为自制。ITO(indium-doped tin oxide)导电玻璃为石家庄豪威光电薄膜技术有限公司生产。

2.2 Ag/AgCl/TiO₂ 复合介孔光催化剂的制备

采用两步法制备 Ag/AgCl/TiO₂ 光催化剂。首先采用溶胶-凝胶联合蒸发致自组装法制备介孔 TiO₂ 骨架。以钛酸四丁酯为前驱体, 以乙酰丙酮为前驱体的络合剂, 以三嵌段共聚物 F127 为模板剂, 制备了结构稳定的介孔 TiO₂ 薄膜材料。其具体方法为: 首先, 将 2.5g 乙酰丙酮与 5g 钛酸四丁酯溶解于 50ml 无水乙醇中, 然后将 2g 模板剂 F127 与 8ml 浓度为 1M 的浓盐酸溶解于 50ml 无水乙醇中, 搅拌形成稳定胶体。先后用蒸馏水、丙酮、无水乙醇超声清洗 ITO 玻璃, 并烘干备用。采用高速旋转涂膜法使用万能涂膜机在清洗好的 ITO 玻璃上涂膜。将所得到的湿膜立即放入恒温恒湿干燥箱内进行陈化处理。恒温恒湿箱的温度控制在 28℃, 在相对湿度为 45%条件下陈化 24h, 将陈化后的薄膜在氧气气氛中 450℃烧结 2h, 控制升温速度为 1℃/min, 得到 TiO₂ 介孔薄膜。

其次, 在烧好的 TiO₂ 介孔薄膜上沉积 AgCl。将负载有 TiO₂ 介孔薄膜的 ITO 玻璃浸渍到 0.1M 的硝酸银溶液中。在黑暗中浸渍约 24h, 取出玻璃片用蒸馏水冲洗, 在汞灯下照射 30min, 可以见到薄膜表面逐渐变灰, 并随着光照时间的延长而变黑。将光照后的玻璃片在黑暗环境中烘干, 烘干温度为 40℃。将薄膜从基体上刮下得到相应的粉末。

2.3 仪器与分析表征

本文采用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜观察复合薄膜的表面形貌。利用广角 XRD 分析复合物相结构, 本文采用日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪。测试条件: Cu Kα λ=1.5418 Å, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 2° /min。

2.4 光催化试验

采用北京电光源研究所提供的 500W 高压汞灯为光源。称取 0.1g 催化剂粉体, 磁力搅拌分散于 100 mL 浓度为 5 mg/L 的甲基橙 (MO) 水溶液, 于暗处搅拌吸附平衡后, 高压汞灯照射, 每隔 5min 取样, 离心分离, 上层清液用分光光度计测定溶液 465nm 处吸光值 A, 用 A 与初始溶液吸光度 A₀ 的比值表征降解率。

3 结果与讨论

3.1 表征

3.1.1 扫描电镜 (SEM) 分析

图 1(a)为溶胶-凝胶联合蒸发致自组装法制备的 TiO₂ 介孔骨架 SEM 图像。

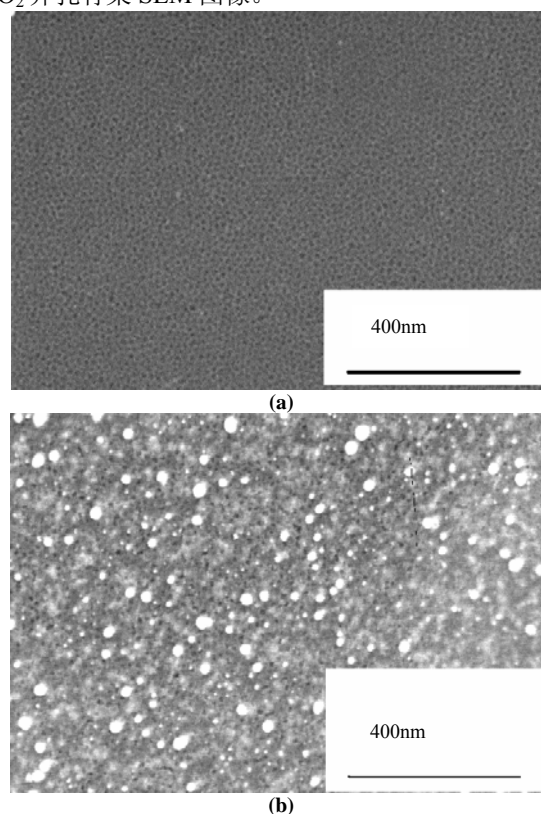


Figure 1 SEM images of mesoporous TiO₂ framework (a) and composites (b)

图 1 介孔 TiO₂ 骨架 (a) 与复合体 (b) SEM 图像

从图中可以看出，薄膜表面平整无龟裂，孔径相对均一，孔道缺乏长程有序的排列。孔壁相对较厚，意味着介孔骨架相对稳定。图 1(b)为复合薄膜 SEM 图像。从图中可以看出在 TiO₂ 表面相对均匀地沉积了 Ag/AgCl 复合粒子，粒子半径均小于 50nm。部分孔被堵塞，但依然可以看到部分孔。从图 1(b)显露出的孔与图 1(a)对比可以看出介孔骨架依然保持完整，复合对 TiO₂ 介孔骨架本身基本不造成影响。

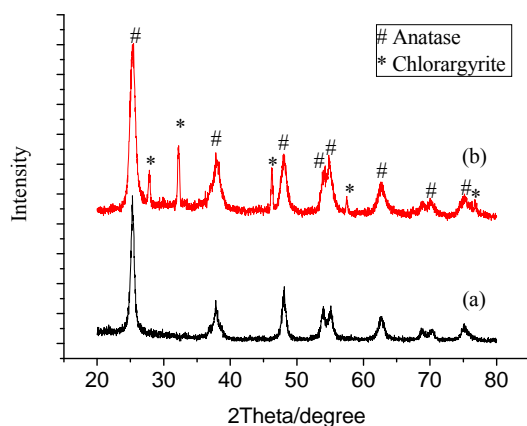


Figure 2 XRD patterns of pure mesoporous TiO₂ (a) and composites (b)

图 2 纯介孔 TiO₂ (a) 与复合体 (b) 的 XRD 图谱

3.2 光催化性能

图 3 是纯 TiO₂ 与复合粉末的甲基橙降解率随时间变化的曲线，可以看出在紫外-可见光的照射下，复合体的光降解效率要远远高于纯 TiO₂ 介孔粉末。30 分钟内复合粉末的光降解率接近 100%，几乎是纯 TiO₂ 介孔粉末的二倍。

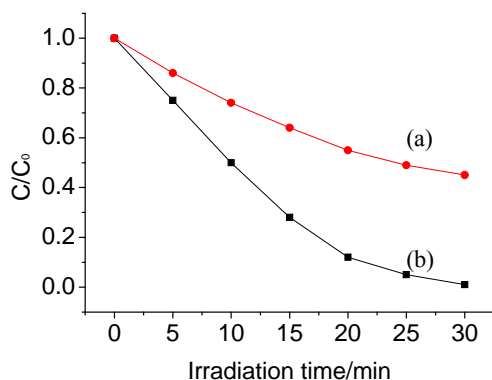


Figure 3 Photocatalytic activity of the mesoporous TiO₂ (a) and composites (b)

图 3 纯介孔 TiO₂ (a) 与复合体 (b) 光催化活性

复合物光催化性能的提高与 Ag 纳米粒子在可见光区有很强的表面等离子共振吸收有关。根据等离子体光催化理论^[19]，在光照下，Ag 纳米粒子生成光生电子空穴对，被激发的电子跃迁进入 TiO₂ 的导带，在水与氧气存在的情况下，生成 O^{2·-}、H₂O₂、·OH，它们都具有很强的氧化性，能将有机物彻底分解成水与二氧化碳。而 h⁺则可与 Cl⁻离子反应生成 Cl⁰，同样具有很强的氧化性，能矿化有机物。

4 结论

利用溶胶凝胶联合蒸发致自组装法制备了 TiO₂ 介孔骨架，在此基础上利用浸渍沉积联合光降解的方法制备了 Ag/AgCl/介孔 TiO₂ 光催化剂。SEM 图像显示复合没有破坏介孔框架结构，XRD 显示 TiO₂ 为结晶良好的锐钛矿，同时存在氯银矿。在降解 MO 的试验中，复合体显示出了很高的活性，其高催化活性与纳米 Ag 粒子的表面等离子共振吸收有关。

References (参考文献)

- [1] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J] *Nature*. 1972, 238(5358): 37~38.
 - [2] Wei Zhou, Honggang Fu, Kai Pan, et al. Preparation of Mesoporous TiO₂/Single Wall Carbon Nanotubes Thin Film Through Electrophoretic Deposition[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 10(30): 2036-2039(Ch).
 - [3] Dehong Chen, Fuzhi Huang, Yi-Bing Cheng, et al. Mesoporous Anatase TiO₂ Beads with High Surface Areas and Controllable Pore Sizes: A Superior Candidate for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2206 - 2210.
 - [4] Jikai Liua, Taicheng Ana, Guiying Li, et al. Preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ photocatalysts by hydrothermal synthesis under weak acid conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 124: 197-203.
 - [5] Changsheng Guo, Ming Ge, Lu Liu, et al. Directed Synthesis of Mesoporous TiO₂ Microspheres: Catalysts and Their Photocatalysis for Bisphenol A Degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44, 419-425.
 - [6] DerejeHailu Taffa, Murugavel Kathiresan, Lorenz Walder. Tuning the Hydrophilic, Hydrophobic, and Ion Exchange Properties of Mesoporous TiO₂[J]. *Langmuir*, 2009, 25: 5371-5379.
 - [7] Jinhua Cai, Jinwang Huang, Yuanjian Ye, et al. Preparation and Photocatalytic Activity of Porphyrin-Sensitized TiO₂ Microspheres[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 5(30): 440-446(Ch).
- 蔡金华, 黄锦汪, 叶元坚, 等. 卟啉敏化二氧化钛复合微球的制备及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2009,5(30):440-446.
- [8] Erwin Reisner, Daniel J. Powell, Christine Cavazza, et al. Visible Light-Driven H₂ Production by Hydrogenases Attached to Dye-Sensitized TiO₂ Nanoparticles[J]. *Journal of American Chemical Society*. 131:18457-18466.

- [9] Donggen Huang, Shijun Liao, Wenbin Zhou, et al. Preparation of anatase F-TiO₂ and its performance for the photodegradation of 4-chlorophenol[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, 7(39):1166-1169(Ch).
黄冬根, 廖世军, 周文斌, 等. 锐钛矿型F-TiO₂溶胶制备及光催化降解4-氯苯酚的性能[J]. *功能材料*, 2008, 7(39):1166-1169.
- [10] Yuting Zhang, Jun Shen, Zhao Zhang. Study of heat-treatment atmosphere on constitute and photocatalytic property of V₂O₅/TiO₂ catalyst[J]. *Journal of Functional Materials*. 2008, 7(39):1170-1173(Ch).
张钰婷, 沈俊, 张昭. 热处理过程对V₂O₅/TiO₂催化剂结构和光催化性能的影响[J]. *功能材料*, 2008, 7(39):1170-1173.
- [11] G Wu, J Wen, S Nigro, et al. One-step synthesis of N- and F-codoped mesoporous TiO₂ photocatalysts with high visible light activity [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21:1-6.
- [12] Maolin Zhang, Taicheng An, Xiaolu Liua, et al. Preparation of a high-activity ZnO/TiO₂ photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization[J]. *Materials Letters*., 2010, 64: 1883-1886.
- [13] Jintao Tian, Lijuan Chena, Yansheng Yin, et al. Photocatalyst of TiO₂/ZnO nano composite film: Preparation, characterization, and photodegradation activity of methyl orange[J]. *Surface and Coatings Technology*., 2009, 204: 205-214.
- [14] Qian Huang, Xiaodan Zhang, Shuo Wang, et al. Fabrication and optical properties of functional optical silver nano-films[J]. *ACTA PHYSICA SINICA*, 2009, 4(58):2731-2736(Ch).
黄茜, 张晓丹, 王烁, 等. 功能光学纳米Ag薄膜的制备及其光学特性研究[J]. *物理学报*, 2009, 4(58):2731-2736.
- [15] Yang Tian, Tetsu Tatsuma. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127: 7632-7637.
- [16] Koichi Awazu, Makoto Fujimaki, Carsten Rockstuhl, et al. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130:1676-1680.
- [17] Luchao Du, Akihiro Furube, Kazuhiro Yamamoto, et al. Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold-TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 6454-6462.
- [18] Qian Qiao, The Research on Optical Storage Characteristics of Ag/TiO₂ Nanocomposite films based on surface plasmon resonans absorption of Ag Nanoparticles[D]. Northeast Normal University, 2009(Ch).
乔倩. 基于Ag/TiO₂纳米复合薄膜中Ag纳米粒子表面等离子体共振吸收的光存储性质研究[D]. 东北师范大学, 2009.
- [19] Jiaguo Yu, Gaopeng Dai, Baibiao Huang. Fabrication and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 16394-16401