Ag 掺杂型空心 TiO₂ 纳米微球的制备与表征及其光催化性能

姬平利 王金刚* 朱晓丽 孔祥正*

(济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 通过甲基丙烯酸与苯乙烯的乳液聚合制备了表面载有阴离子的聚苯乙烯(PSt)纳米乳胶粒. 在乙醇与水的混合溶剂中, 用硅烷偶联剂乙烯基三甲氧基硅烷对其进行表面改性. 以此乳胶粒为模板, 加入钛酸四丁酯和硝酸银制备了 Ag₂O 掺杂型聚苯乙烯/二氧化钛(PSt/TiO₂)复合微球. 对该微球在 180 °C 进行液相预处理、干燥、500 °C 煅烧等步骤制备了 Ag 掺杂型 Ag-TiO₂ 复合粒子. 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)等手段对 PSt/TiO₂ 复合粒子及 Ag-TiO₂ 空心粒子的形貌及晶体结构等进行了表征. 考察了 Ag-TiO₂ 复合粒子在紫外光(365 nm)与紫外-可见光(370–760 nm)下对罗丹明 B (RhB)降解的催化活性. 结果表明, 与不含银的 TiO₂ 空心微球相比, 在紫外光照射下, 银含量(n_{Ag}/n_{Ti})为 0.1% 的 Ag-TiO₂ 复合粒子对 RhB 的降解率提高了 11% 左右; 在紫外-可见光照射下, n_{Ag}/n_{Ti} 为 1.0% 和 2.0% 的 Ag-TiO₂ 复合粒子对 RhB 的降解率提高了 30% 左右.

关键词: 聚苯乙烯乳胶粒模板; 表面改性; Ag-TiO₂ 空心微球; 光催化性能; 罗丹明 B 光降解

中图分类号: O643.3

Preparation of Silver Doped TiO₂ Hollow Nanoparticles and Characterization of Their Structures and Photocatalytic Properties

Ji Ping-Li WANG Jin-Gang* ZHU Xiao-Li KONG Xiang-Zheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, P. R. China)

Abstract: Anionic polystyrene (PSt) latex particles were synthesized by emulsion polymerization of methacrylic acid and styrene (St). The anionic PSt particles were surface treated with vinyl trimethoxysilane in a mixture of ethanol and water. PSt/TiO₂ composite particles doped with Ag₂O were then prepared through hydrolysis of tetrabutyl titanate and AgNO₃ using the surface treated PSt particles as templates. Hollow Ag-TiO₂ particles were successfully prepared by treating the PSt/TiO₂ composite microspheres at 180 °C, after which they were dried and calcined at 500 °C. The morphology of the PSt/TiO₂ particles and crystal structure of the Ag-TiO₂ hollow particles were characterized with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). Photocatalytic activity of the Ag-TiO₂ hollow particles for Rhodamine B (RhB) degradation was tested under ultraviolet (UV, 365 nm) and UV-visible (370–760 nm) light. Under UV light, RhB degradation was increased by about 11% when Ag-TiO₂ particles with molar ratio n_{Ag}/n_{Ti} of 0.1% were used compared with pure TiO₂ hollow particles. Under UV-visible light, RhB degradation was increased by about 30% for Ag-TiO₂ composite particles with n_{Ag}/n_{Ti} of 1.0% and 2.0%.

Key Words: Polystyrene nanoparticle template; Surface modification; Ag-TiO₂ hollow particle; Photocatalytic property; Rhodamine B photodegradation

Received: April 5, 2012; Revised: June 25, 2012; Published on Web: June 26, 2012.

*Corresponding authors. WANG Jin-Gang, Email: chm_wangjg@ujn.edu.cn. KONG Xiang-Zheng, Email: xzkong@ujn.edu.cn;

Tel: +86-531-82767725.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20874040, 20904016) and Technology Project for High Education Institutions in Shandong Province, China (J10LB09).

国家自然科学基金(20874040, 20904016)和山东省高校科技发展计划(J10LB09)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

由于纳米级二氧化钛(TiO_2)具有独特的光学、电学、化学性能以及无毒的优点,被广泛应用于化妆品、染料敏化太阳能电池、¹⁻⁵ 光催化^{6,7}以及空气和水的净化等领域。⁸⁻¹¹ TiO_2 在光激发下能够产生导带电子、价带空穴、超氧自由基、羟基自由基等多种活性物种,进而引发各种有机化合物降解。然而, TiO_2 作为光催化材料最大的缺点是受紫外光激发产生的光生电子和光生空穴极易复合,使光催化活性降低;¹² 并且由于 TiO_2 具有较大的禁带宽度,需要在紫外光下才能激发产生光生电子、光生空穴,^{13,14} 限制了其在可见光下的实际应用。为提高 TiO_2 的光催化活性以及对可见光的响应性,对 TiO_2 进行掺杂修饰是一有效的方法,包括掺杂Pd、¹⁵ Pt、¹⁶ Au、¹⁷ Ag¹⁸等元素。¹⁹ Ag具有无毒、相对价廉、改性效果明显等特点,通过掺杂Ag来提高 TiO_2 催化活性的研究得到了广泛重视。^{18,20-22}

空心 TiO_2 具有质量轻、比表面积大和空心荷载性能,在许多领域都有较好的应用前景。²³⁻²⁵ 采用简便的方式制备掺杂贵金属的空心 TiO_2 ,可以在发挥空心粒子优势的基础上提高其在紫外及可见光下的活性,提高其应用价值。在此前的研究中,我们²⁵使用含氨基硅烷偶联剂对阴离子型聚苯乙烯(PSt)乳胶粒进行表面改性,并以此为模板制备了 TiO_2 空心粒子。本文中我们使用乙烯基三甲氧基硅烷对阴离子型PSt乳胶粒进行改性,并以此为模板,在超声辅助条件下制得Ag- TiO_2 复合微球,并对其对罗丹明B降解的光催化性能进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂

苯乙烯(St),分析纯,天津广成化学试剂公司。甲基丙烯酸(MAA),分析纯,天津红岩试剂厂。二者使用前皆经减压蒸馏以除去其中阻聚剂。过硫酸钾(KPS),分析纯,天津福晨化学试剂厂。乙醇,分析纯,天津登科化学试剂公司。钛酸四丁酯(TBT),分析纯,天津科密欧化学试剂公司。 α -烯烴磺酸钠(AOS),工业品,浙江吉利达公司,直接使用。乙烯基三甲氧基硅烷(KH171),工业品,济南亿佳化工公司。硝酸银、氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)和罗丹明B(RhB),皆为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 PSt/ TiO_2 复合粒子及Ag掺杂 TiO_2 空心粒子的制备

使用聚合单体0.3% (w)的功能单体AOS和3.0% (w)的MAA,以聚合单体0.5% (w)的KPS为引发剂对St进行乳液聚合,制得固含量(指PSt乳液中固体不挥发组分在整个体系中的质量分数w)为10.0%的阴离子型PSt乳液,用扫描电子显微镜测得其胶粒数均直径为140 nm。²⁵

室温下将2.5 mL上述PSt乳液(固含量10.0%)用乙醇稀释至50 mL,加入0.50 g PVP,搅拌均匀后滴加0.20 g KH171,用微量移液管滴加浓度为0.10 mol·L⁻¹的NaOH水溶液0.044 mL并搅拌均匀。取5.0 mL 30.0% (w)的TBT乙醇溶液,用微量移液管缓慢滴加浓度为0.10 mol·L⁻¹的AgNO₃乙醇溶液0.044 mL,而后在超声条件下将其缓慢加入到上述经KH171处理过的PSt乳液中。10 min滴完后继续反应30 min,得到掺杂Ag₂O的PSt/ TiO_2 复合粒子。将得到的复合粒子在高压釜中经180 °C处理4 h,再把固体分离干燥,研细后在500 °C下焙烧4 h,最终得到Ag掺杂量为Ti用量0.1% (即 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=0.1\%$)的Ag掺杂 TiO_2 空心粒子。改变上述过程中NaOH与AgNO₃的相对量,制备了 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}$ 为0%、0.5%、1.0%、2.0%和4.0%的Ag- TiO_2 复合粒子。

2.3 表征

使用美国产热场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta FEG-250)表征模板聚合物PSt及复合粒子PSt/ TiO_2 的粒径及形貌。用日本透射电镜(TEM, JEM-100CX II)观察空心 TiO_2 粒子的粒径和形貌。用德国Brüker X射线衍射仪(XRD, D8 Focus)对焙烧后Ag- TiO_2 复合粒子进行晶体结构表征。用日本岛津UV-3101PC型紫外-可见-近红外扫描分光光度计对焙烧后 TiO_2 及Ag- TiO_2 复合粒子进行UV-Vis光吸收性能分析。用德国傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Brüker Vertex 70)对PSt、PSt/ TiO_2 以及焙烧后Ag- TiO_2 的组成进行测试。用英国能谱仪(EDS, X-MAX50)对Ag- TiO_2 复合粒子进行了元素分析。

2.4 掺杂型空心Ag- TiO_2 的光催化性能

以上述掺杂型Ag- TiO_2 空心微球为光降解催化剂,对溶液中的RhB进行催化降解以评价其光催化活性。将20.0 mg Ag- TiO_2 微球加入到100.0 mL浓度为5.0 mg·L⁻¹的RhB水溶液中,在黑暗中超声、磁力搅拌30 min,然后置于125 W的高压汞灯(Philips, HPL-N, 波长365 nm)下对RhB溶液进行催化降解

反应,每隔一定时间取样,并立刻进行离心分离去除光催化剂.用 722 可见分光光度计(上海精密科学仪器公司)测定上层清液在 554 nm (RhB 的最大吸收波长)处的吸光度,由降解时间 t 时分离清液的吸光度(A_t)与降解初始吸光度(A_0)计算 RhB 的降解率(D),以评估不同 Ag 含量 TiO₂ 空心微球的催化活性:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

保持其它条件不变,改变光源,使用 150 W 的卤素灯(Philips, T3Q, 波长范围 370–760 nm)进行了紫外-可见光下 Ag-TiO₂ 微球的催化性能测试.

3 结果与讨论

3.1 PSt/TiO₂ 复合粒子及 Ag-TiO₂ 空心粒子的表征

首先使用 SEM 对经 KH171 表面处理过的 PSt 模板微球及 TBT 水解后期望形成的 PSt/TiO₂ 复合粒子进行了观察.图 1 给出了对应的 SEM 图片.从图 1(a)中可以看出, PSt 乳胶粒为规则球体,单分散性较好,数均粒径为 140 nm.包覆 TiO₂ 后所得到的 PSt/TiO₂ 复合微球仍为分布较均一的规则球体(图 1(b)),未见有 TiO₂ 颗粒或者晶块出现,但微球表面变得粗糙,粒径尺寸明显变大至 210 nm,表明 TiO₂ 主要沉积在 PSt 模板表面.比较图 1(a)和图 1(b)微球尺寸的变化,可知包覆 TiO₂ 的厚度约为 35 nm.前期研究表明,²⁵ 直接使用阴离子型 PSt 乳胶粒为模板对 TBT 进行水解,产生的 TiO₂ 以条形晶粒形式存在,未与 PSt 乳胶粒形成有序的具核壳结构的复合微球.但使用硅烷偶联剂对 PSt 微球表面进行处理后再进行 TBT 的水解,形成了完美的 PSt/TiO₂ 复合微球.

图 2 是 PSt/TiO₂ 复合微球经 180 °C 预处理、再经 500 °C 煅烧所得产物的 TEM 图片,其中图 2(a)中的试样未掺杂 Ag,图 2(b)是在 Ag 用量为 $n_{Ag}/n_{Ti} = 1.0\%$ 时制备的试样.由图可见,在对 TBT 进行水解时,无论是否掺杂少量 AgNO₃,经煅烧后都得到相

图 1 PSt (a)及 PSt/TiO₂复合粒子(b)的 SEM 图片
Fig.1 SEM images of anionic PSt particles (a) and PSt/TiO₂ composite particles (b)

图 2 Ag-TiO₂空心粒子的 TEM 图片
Fig.2 TEM photographs of Ag-TiO₂ hollow spheres
 n_{Ag}/n_{Ti} : (a) 0%; (b) 1.0%

对完整的空心微球,少量 Ag 的存在对煅烧后微球的形态没有明显的影响.对比实验表明,对 PSt/TiO₂ 复合微球不经 180 °C 预处理而直接在 500 °C 煅烧得不到如图 2 中显示的空心微球.我们认为对试样在 180 °C 进行预处理,可使无定形的 TiO₂(Ti(OH)₄) 开始结晶,虽然此过程中存在 TiO₂ 失水收缩的趋势,但由于内部乳胶粒的支撑,粒子形态没有明显变化.进一步煅烧后,由于核心的聚合物燃烧分解而变成空心 TiO₂.壳层的 TiO₂ 则由于进一步结晶收缩而使壳层变薄,空心粒子粒径也比 PSt/TiO₂ 核壳粒子有所减小.

与前期制备 PSt/TiO₂ 复合微球方法相比,²⁵ 本文使用的偶联剂 KH171 是水解后不显正电性的乙烯基三甲氧基硅烷.一般认为,乳胶粒表面的正电性促使带负电的 TiO₂ 水解产物优先在聚合物表面沉积,^{26,27} 从而形成外壳为 TiO₂,内核为 PSt 的 PSt/TiO₂ 核壳复合微球. KH171 并不能将表面带负电的 PSt 微球变为正电性,但通过 TBT 水解后产物(图 1(b))及其煅烧后空心微球(图 2)的电子显微镜图片可见, TiO₂ 依然在聚合物表面形成了完美包覆, PSt/TiO₂ 核壳微球及 TiO₂ 空心微球周围并无散落的 TiO₂ 存在,这表明硅烷偶联剂的烷氧基水解后可与 TBT 水解产物之间形成 Si—O—Ti 桥键,对 TiO₂ 在 PSt 胶粒表面的锚固及沉积起到了重要的作用.

3.2 X 射线衍射(XRD)分析

为探讨所制备 TiO₂ 空心微球中 Ag 掺杂对其晶体结构的影响,对不同 Ag 掺杂量 TiO₂ 空心微球进行了 XRD 测试.图 3 是对应的 XRD 谱图.由图可见,无论是空心 TiO₂ 还是 Ag-TiO₂ 复合粒子,它们的晶体结构均为锐钛矿型, TiO₂ 及 Ag-TiO₂ 复合材料的特征峰 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 54.7^\circ, 62.7^\circ$, 分别对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(211)、(204) 晶面,即 Ag 的掺杂并未导致锐钛相向金红石相的转变.

图3 空心TiO₂及Ag-TiO₂复合粒子的XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of hollow TiO₂ and Ag-TiO₂ composite particles

$n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}$: 0% in A00, 0.1% in A01, 0.5% in A05, 1.0% in A10, 2.0% in A20, 4.0% in A40

据报道,²⁸ Ag在XRD谱图中的衍射峰位置在 $2\theta = 38.1^\circ$ (111), 44.5° (200), 64.4° (220)处,图3 Ag-TiO₂复合粒子的XRD谱图中没有明显的Ag特征峰.由于Ag粒子是经Ag₂O与TiO₂共沉淀,继而经热分解形成,Ag粒子应均匀分散到TiO₂粒子中,Ag-TiO₂复合粒子表面的Ag含量很低,其衍射峰较弱或部分衍射峰(37.8°)与TiO₂衍射峰(38.1°)重叠而被覆盖,在图3的XRD图谱未有显示.²⁹

根据图3的XRD谱图可由Scherrer公式³⁰计算相应晶体的晶格参数及晶粒尺寸,晶粒大小 $D = K\lambda / B \cos\theta$,其中 $K=0.89$,为Scherrer常数; B 为积分半高宽度(即半峰宽,计算过程中转化为弧度, $\text{Rad} = B/180^\circ$); θ 为衍射角; λ 为X射线波长,为0.154056 nm.计算结果列于表1.由表可见,掺杂Ag的TiO₂的晶粒尺寸一般要比纯TiO₂的晶粒稍大(A05除外).

3.3 红外光谱(FITR)分析

为表征PSt模板微球、PSt/TiO₂复合微球及煅烧后不同Ag含量Ag-TiO₂复合空心粒子的组成,

图4 PSt、PSt/TiO₂复合粒子及样品A00、A05、A20的FTIR光谱图

Fig.4 FTIR spectra of PSt, PSt/TiO₂ composite particles, and samples A00, A05, A20

$n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}$: 0% in A00, 0.5% in A05, 2.0% in A20

分别对其进行了红外光谱分析.图4给出了PSt、PSt/TiO₂复合粒子及试样A00、A05、A20的红外光谱图,从PSt谱图可以看到完整的苯环特征峰(700 、 756 、 1452 – 1603 、 3026 cm^{-1})及–CH₂基团特征峰(2924 cm^{-1}). 3437 cm^{-1} 处的峰是样品中水的一OH伸缩振动.比较PSt、PSt/TiO₂的红外光谱可以看出,在PSt表面包覆TiO₂后,PSt粒子表面官能团被覆盖,其红外吸收峰变弱有些甚至消失(在 1452 – 1603 、 2924 、 3026 cm^{-1} 等处只出现微弱吸收峰),在 450 – 700 cm^{-1} 出现明显的Ti–O伸缩振动峰.这与PSt/TiO₂复合粒子组成吻合. 3437 cm^{-1} 处的峰是TiO₂表面的一OH和吸附水–OH的伸缩振动峰, 1630 cm^{-1} 处是TiO₂表面–OH及吸附水中–OH的弯曲振动特征峰,这说明PSt/TiO₂的表面含有大量的一OH基团.此外,PSt/TiO₂红外谱图上 1050 cm^{-1} 处出现了Si–O不对称弯曲振动,这应是制备过程中加入的硅烷偶联剂所致.PSt/TiO₂经 500°C 煅烧后,所得TiO₂(A00、A05、A20)的红外光谱中PSt官能团的特征吸收峰(2924 、 3026 cm^{-1})完全消失,表明有机物模板已被燃烧.此外, 930 cm^{-1} 左右出现Si–O–Ti伸缩振动,表明体系中Si–O–Ti键的存在.³¹

3.4 试样的能谱(EDS)分析

在煅烧的过程中,当温度达到 200°C 时,Ag₂O开始分解转化为单质Ag,同时有O₂放出,温度高于 250°C 分解加速,至 490°C Ag₂O完全分解.³²鉴于前节XRD及FTIR测试未能够观察到Ag的存在,为此我们对Ag-TiO₂复合粒子进行了EDS分析(图5).由图可见,煅烧后Ag-TiO₂复合粒子中有Ti、O、

表1 催化剂晶体特征参数

Table 1 Characteristic parameters of catalysts

Sample	$n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}/\%$	Lattice parameters/ nm		D/nm
		a ($b=a$)	c	
A00	0	0.37782	0.95830	44.15
A01	0.1	0.37817	0.92636	51.53
A05	0.5	0.37787	0.94080	40.35
A10	1.0	0.37845	0.90248	50.20
A20	2.0	0.37744	0.96456	49.02
A40	4.0	0.37801	0.92346	48.75

*calculated from XRD. D : average crystal size calculated from the (101) diffraction peaks of anatase using Scherrer equation

图5 样品 A40 的能谱图

Fig.5 EDS pattern of sample A40

Ag 等元素, 即掺杂型空心 TiO₂ 中确有 Ag 存在. 由此可计算 A40 煅烧后试样中 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}$ 为 4.1% ($1/24.14=4.1\%$), 与期望值 ($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=4.0\%$) 非常接近. 图中的 C 元素是由样品载体导电胶所致, Si 元素显然是来自制备过程中加入的硅烷偶联剂.

3.5 紫外-可见光(UV-Vis)光谱分析

图 6 给出了 A00 和 A20 的 UV-Vis 光谱. 由图 6 可知, Ag-TiO₂ 复合粒子的吸收边与纯 TiO₂ 相比变化不大; 同时, Ag-TiO₂ 复合粒子在 400–800 nm 范围内的吸光强度明显提高, 说明 Ag 的掺杂只是提高了 TiO₂ 对可见光的吸收效率, 对催化剂的禁带宽度没有明显影响, Ag 粒子分散在 TiO₂ 晶粒之间, 未显著影响 TiO₂ 的晶格结构. 此外, Ag-TiO₂ 复合粒子在几乎整个可见光区均有吸收, 也说明 Ag 粒子在 TiO₂ 晶粒间分布较为均匀.³³

3.6 Ag-TiO₂ 复合空心粒子光催化降解 RhB

使用上述方法制备的掺杂 Ag 的 TiO₂ 空心复合微球为光催化剂, 对溶液中 RhB 在紫外光照射下光

图6 TiO₂ (A00)和 Ag-TiO₂ (A20)的 UV-Vis 光谱Fig.6 UV-Vis spectra of TiO₂ (A00) and Ag-TiO₂ (A20)

催化降解过程中 RhB 溶液吸光度的变化进行了跟踪测试(图 7). 图 7 显示所有样品都表现出很高的催化活性, 40 min 后 RhB 基本达到降解最高值, 明显高于不加催化剂(空白实验)的结果. 未掺杂 Ag 的空心 TiO₂ 的催化活性稍高于商业 TiO₂ P25, 并且 Ag 掺杂量的变化对复合粒子的光催化活性有明显影响. 当 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=0.1\%$ 时, Ag-TiO₂ 复合粒子光催化活性最高, 使用其催化降解 RhB 时, 前 30 min 的降解率比空心 TiO₂ 高 11% 左右. 但银掺杂量继续增大时, 复合粒子光催化活性反而下降, 样品 A20、A40 的催化活性甚至低于商业 TiO₂ P25. 图 7 中 6 个试样的催化活性顺序为: A01>A05>A10>A00>A20>A40. 之所以产生这种结果, 是因为在 TiO₂ 中掺杂少量 Ag 时, 由于 TiO₂ 的费米能级高于 Ag 粒子,³⁴ 在受到紫外光照射时, TiO₂ 导带产生的光生电子就会转移到 Ag 粒子上, 使得光生电子和光生空穴分离, TiO₂ 的催化活性提高; 而当 Ag 含量高于最佳掺杂量时, 由于银粒子上积累的电子增加, 使光生电子与空穴相遇的几率增大, 加上电子积累形成电场吸引空穴, 即 Ag 粒子成为电子与空穴的再结合中心, 使光生电子与空穴复合的几率增加, 复合粒子催化活性反而下降.³⁵⁻³⁷

图 8 为紫外-可见光照射下 Ag-TiO₂ 复合空心粒子对溶液中 RhB 的光催化降解结果. 由图可见, 与空白实验相比, 催化剂能够显著提高 RhB 的降解速率; 在 Ag 含量低于 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=2.0\%$ 时, Ag 的掺杂显著改善了 Ag-TiO₂ 复合空心粒子的催化活性, 而且 Ag 含量的提高对复合粒子催化活性的提高有利. 从图中可以看出, A10、A20 的催化活性明显好于其它样品, 且两者相差不大, 相对于空心 TiO₂, 两种催化剂

图7 紫外光辐照下商品 TiO₂ P25 及不同掺银量 Ag-TiO₂ 复合空心粒子对 RhB 光催化降解曲线Fig.7 Photocatalytic degradation of RhB under UV light using commercial TiO₂ P25 and Ag-doped TiO₂ composite particles as catalysts

图8 紫外-可见光辐照下TiO₂ P25及不同掺银量Ag-TiO₂复合空心粒子对RhB光催化降解曲线

Fig.8 Photocatalytic degradation of RhB under UV-visible light using commercial TiO₂ P25 and Ag-doped TiO₂ composite particles as catalysts

对RhB的降解率均可提高30%左右.当Ag含量进一步提高至 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=4.0\%$ 时,复合粒子催化活性出现明显降低,甚至低于商业P25 TiO₂.

比较RhB在紫外以及紫外-可见光下照射30 min的降解情况,以紫外光为照射光源时,A10催化降解RhB的效率比A00提高9.2%;而以紫外-可见光为照射光源时,A10催化效率比A00提高80%.由于实验所用卤素灯紫外线比例较低,可以认为RhB在紫外-可见光下降解率的大幅提高主要与Ag-TiO₂复合粒子在可见光下的活性增强有关.

Ag-TiO₂复合粒子在可见光下催化活性增强的原因可能有两个原因:(1)首先,RhB本身作为一种光敏染料,在 $\lambda > 470 \text{ nm}$ 时就会受光激发进入激发状态,产生电子及RhB⁺*(相当于空穴),电子转移至TiO₂的导带,与吸附在TiO₂表面的O₂分子反应生成强氧化性自由基(O₂^{•-}, •OOH以及•OH),进而降解RhB分子.掺杂在TiO₂中的Ag可以有效捕获电子,促使电子与空穴的分离,进一步强化了对RhB的降解.^{36,38}(2)Ag纳米粒子在复合粒子表面产生等离子体共振效应,使复合粒子对可见光的响应性增强,提高了复合粒子在可见光下的催化活性.³⁸⁻⁴⁰与在紫外光下的性能类似,采用可见光降解时,Ag的掺杂同样存在一个最佳比例,当Ag含量超过一定范围时(如试样A40),Ag粒子同样会成为电子-空穴复合中心,使光生电子与空穴复合的几率增加,导致复合粒子催化活性下降.

4 结论

使用经硅烷偶联剂KH171表面处理的阴离子

型纳米PSt乳胶粒为模板,通过TBT水解反应制备了PSt/TiO₂复合粒子,经180 °C预处理及500 °C焙烧,制得不同Ag含量的Ag掺杂TiO₂空心粒子.在紫外光照射下,Ag含量为 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=0.1\%$ 的Ag-TiO₂复合空心粒子催化性能最好,比空心TiO₂对RhB的降解率提高11%,说明掺入适当的Ag能够促使TiO₂产生的光生电子和空穴的分离,提高TiO₂的催化活性.Ag的掺杂能够显著改善TiO₂对可见光的吸收,提高Ag-TiO₂复合空心粒子在可见光区的催化活性,其中Ag掺杂量为 $n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}=1.0\%$ 和 2.0% 的Ag-TiO₂复合空心粒子催化活性最高,相对于使用未掺杂Ag的空心TiO₂时RhB降解速率提高约30%.

References

- (1) Mor, G. K.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 215. doi: 10.1021/nl052099j
- (2) Kuang, D.; Brillet, J.; Chen, P.; Takata, M.; Uchida, S.; Miura, H.; Sumioka, K.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1113. doi: 10.1021/nl0800174y
- (3) Chang, M. L.; Li, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 1368. [常萌蕾, 李新军. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1368.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201203161
- (4) Xiao, Y. M.; Wu, J. H.; Yue, G. T.; Lin, J. M.; Huang, M. L.; Fan, L. Q.; Lan, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28*, 578. [肖尧明, 吴季怀, 岳根田, 林建明, 黄妙良, 范乐庆, 兰章. 物理化学学报, **2012**, *28*, 578.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201201032
- (5) Shin, B.; Won, J.; Son, T.; Kang, Y. S.; Kim, C. K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1734. doi: 10.1039/c0cc03851b
- (6) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1. doi: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- (7) Xu, Y.; Lu, K.; Xiong, Z.; Leng, W.; Du, W.; Liu, D.; Xue, X. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 19024. doi: 10.1021/jp076364w
- (8) Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Fiest, J.; Jacoby, W. A. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3412. doi: 10.1021/es011423j
- (9) Han, C.; Pelaez, M.; Likodimos, V.; Kontos, A. G.; Falaras, P.; O'Shea, K.; Dionysiou, D. D. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *107*, 77. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.06.039
- (10) Pelaez, M.; Falaras, P.; Likodimos, V.; Kontos, A. G.; de la Cruz, A. A.; O'Shea, K.; Dionysiou, D. D. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, *99*, 378. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.06.017
- (11) Roy, P.; Berger, S.; Schmuki, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 2904. doi: 10.1002/anie.201001374
- (12) Gerischer, H.; Heller, A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5261. doi: 10.1021/j100166a063
- (13) Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196. doi: 10.1021/j100329a027

- (14) Cao, J.; Xu, B. Y.; Luo, B. D.; Lin, H. L.; Chen, S. F. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 7083. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.046
- (15) Zhong, J. B.; Lu, Y.; Jiang, W. D.; Meng, Q. M.; He, X. Y.; Li, J. Z.; Chen, Y. Q. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 168, 1632. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.158
- (16) Cui, W. Q.; Feng, L. R.; Xu, C. H.; Lu, S. J.; Qiu, F. L. *Acta Chim. Sin.* **2005**, 63, 203. [崔文权, 冯良荣, 徐成华, 吕绍洁, 邱发礼. 化学学报, **2005**, 63, 203.]
- (17) Lu, H. F.; Zhou, Y.; Xu, B. Q.; Chen, Y. F.; Liu, H. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 459. [卢晗锋, 周 璞, 徐柏庆, 陈银飞, 刘化章. 物理化学学报, **2008**, 24, 459.] doi: 10.3866/ PKU.WHXB20080319
- (18) Lin, W. C.; Chen, C. N.; Tseng, T. T.; Wei, M. H.; Hsieh, J. H.; Tseng, W. J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30, 2849. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.12.016
- (19) Li, A. C.; Li, G. H.; Zheng, Y.; Feng, L. L.; Zheng, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 457. [李爱昌, 李桂花, 郑 琰, 冯玲玲, 郑彦俊. 物理化学学报, **2012**, 28, 457.] doi: 10.3866/ PKU.WHXB201112081
- (20) Malagutti, A. R.; Mourao, H. A.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **2009**, 90, 205. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.03.014
- (21) Liu, S. X.; Qu, Z. P.; Han, X. W.; Sun, C. L. *Catal. Today* **2004**, 93–95, 877.
- (22) Anandan, S.; Kumar, P. S.; Pugazhentiran, N.; Madhavan, J.; Maruthamuthu, P. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 929. doi: 10.1016/j.solmat.2008.02.020
- (23) Nakamura, H.; Ishii, M.; Tsukigase, A.; Harada, M.; Nakano, H. *Langmuir* **2005**, 21, 8918. doi: 10.1021/la050805q
- (24) Kondo, K.; Yoshikawa, H.; Awaga, K.; Murayama, M.; Mori, T.; Sunada, K.; Bandow, S.; Iijima, S. *Langmuir* **2008**, 24, 547. doi: 10.1021/la702157r
- (25) Wang, J. G.; Yu, J. M.; Xu, Y. J.; Kong, X. Z. *Acta Polym. Sin.* **2011**, (7), 778. [王金刚, 于洁玫, 徐云剑, 孔祥正. 高分子学报, **2011**, (7), 778.]
- (26) Imhof, A. *Langmuir* **2001**, 17, 3579. doi: 10.1021/la001604j
- (27) Kartsonakis, I. A.; Liatsi, P.; Danilidis, I.; Bouzarelou, D.; Kordas, G. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 69, 214. doi: 10.1016/j.jpcs.2007.08.071
- (28) Amin, S. A.; Pazouki, M.; Hosseinnia, A. *Powder Technol.* **2009**, 196, 241. doi: 10.1016/j.powtec.2009.07.021
- (29) Yang, X.; Xu, L. L.; Yu, X. D.; Guo, Y. H. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1224. doi: 10.1016/j.catcom.2007.11.008
- (30) Luisetto, I.; Pepe, F.; Bemporad, E. *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 59.
- (31) Cheng, Q. L.; Li, C. Z.; Pavlinek, V.; Saha, P.; Wang, H. B. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 4154. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.06.022
- (32) Weaver, J. F.; Hoflund, G. B. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1693. doi: 10.1021/cm00046a022
- (33) Wang, P.; Huang, B. B.; Qin, X. Y.; Zhang, X. Y.; Dai, Y.; Wei, J. Y.; Whangbo, M. H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 7931. doi: 10.1002/anie.200802483
- (34) Lee, M. S.; Hong, S. S.; Mohseni, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 242, 135. doi: 10.1016/j.molcata.2005.07.038
- (35) Sun, L.; Li, J.; Wang, C.; Li, S.; Lai, Y.; Chen, H.; Lin, C. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171, 1045. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.115
- (36) Zhao, W.; Feng, L. L.; Yang, R.; Zheng, J.; Li, X. G. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 103, 181. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.01.025
- (37) Zielinska, A.; Kowalska, E.; Sobczak, J. W.; Lacka, I.; Gazda, M.; Ohtani, B.; Hupka, J.; Zaleska, A. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 72, 309. doi: 10.1016/j.seppur.2010.03.002
- (38) Sung-Suh, H. M.; Choi, J. R.; Hah, H. J.; Koo, S. M.; Bae, Y. C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, 163, 37. doi: 10.1016/S1010-6030(03)00428-3
- (39) Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1676. doi: 10.1021/ja076503n
- (40) Wen, Y. Y.; Ding, H. M. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 36. [温艳媛, 丁昆明. 催化学报, **2011**, 32, 36.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60157-X