

Ag/TiO₂ 有序多孔复合薄膜的合成 及其可见光光催化活性

赵永勋, 杨碚芳, 傅正平

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 中科院能量转换材料重点实验室, 安徽合肥 230026)

摘要:以自组装 SiO₂ 胶体晶体为模板, 采用 TiCl₄ 溶胶凝胶浸渍提拉法制备了 TiO₂ 有序多孔薄膜 (TIO), 然后利用 AgNO₃ 液相渗透法将 Ag 纳米颗粒沉积在 TIO 上, 成功制备了 Ag/TiO₂ 有序多孔复合薄膜 (ATIO). 通过 Raman, FESEM, TEM, XPS 和 UV-vis 等分析手段对复合薄膜进行了表征, 结果表明: Ag 纳米颗粒的平均尺寸约为 10 nm, 而且与 TiO₂ 晶粒之间有强的相互作用. 以亚甲基蓝 (MB) 水溶液为目标降解物, 针对不同 Ag/Ti 相对原子浓度比的样品, 考察了其低功率可见光光催化活性及循环使用性, 并与 Ag/TiO₂ 无序复合薄膜 (ATF) 作了对比. 研究发现, AgNO₃ 前驱体溶液浓度为 10 mmol/L 的 ATIO 样品具有最高的可见光光催化活性, 其光降解率是具有相同 AgNO₃ 前驱体溶液浓度 ATF 的 3.19 倍, 显著增强的光催化活性来源于 Ag 纳米颗粒和 TIO 有序多孔结构的协同效应. 循环降解实验证明样品具有稳定的光催化活性.

关键词: TiO₂ 有序多孔薄膜; Ag 纳米颗粒; 协同效应; 光催化活性

中图分类号: O472 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2011.05.006

Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Ag/TiO₂ ordered porous composite films

ZHAO Yongxun, YANG Beifang, FU Zhengping

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: TiO₂ ordered porous films (TIO) were fabricated via TiCl₄ sol-gel dip-coating process using self-assembly SiO₂ colloidal crystal as templates and Ag nanoparticles were achieved on the TIO by a liquid infiltration route, and Ag/TiO₂ ordered porous composite films (ATIO) were obtained. The characteristics of the composite films were measured by Raman, FESEM, TEM, XPS and UV-vis. The results reveal that the average size of Ag nanoparticles is about 10 nm, and strong interaction exists between Ag nanoparticles and TiO₂ nanocrystals. Visible light photocatalytic activities of samples with different Ag/Ti relative atomic concentration ratios and cycling tests were evaluated by analyzing the degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution, and were compared with Ag/TiO₂ disordered composite films (ATF). It is found that the TIO with AgNO₃ concentration value 10 mmol/L in the precursor solution exhibits 3.19 times visible light degradation rate compared with conventional Ag

收稿日期: 2011-03-30; 修回日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金 (50772108) 资助.

作者简介: 赵永勋, 男, 1982 年生, 硕士生. 研究方向: TiO₂ 光催化. E-mail: zhaoyx00@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 杨碚芳, 教授. E-mail: bfyang@ustc.edu.cn

deposited TiO₂ disordered film without the ordered porous structure. This obvious enhanced visible-light photocatalytic activity for the Ag deposited TIO sample can be attributed to the synergetic effect of Ag nanoparticles and TIO ordered porous structures. The repeated cycling tests suggest that samples show stable photocatalytic activity.

Key words: TiO₂ ordered porous film; Ag nanoparticle; synergetic effect; photocatalytic activity

0 引言

由于 TiO₂ 具有高催化活性、廉价、化学稳定和无毒等优点,因而广泛应用于污水处理和空气净化等领域^[1]. 但是,纯的 TiO₂ 带隙较宽(3.2 eV, 锐钛矿),仅仅能被占太阳光 5% 的紫外光激发,并且光生电子空穴复合率高导致其量子产率低,严重限制了它的实际应用. 为此,近年来人们对于如何改进 TiO₂ 光催化活性进行了大量的尝试. 通过化学改性,比如阴阳离子掺杂或者与其他半导体金属氧化物耦合等,就可将 TiO₂ 的光吸收拓展到可见光区^[2]. 另外,在 TiO₂ 表面沉积贵金属(Au, Ag, Pt, Rh 和 Pd 等)是提高催化剂活性的有效方法,因为贵金属可以俘获电子从而增强光生电子和空穴的分离效率^[3-4]. 而且负载贵金属纳米颗粒的 TiO₂ 也表现出对可见光的响应,这来源于贵金属的表面等离子体吸收(SPA)^[4-7]. 然而,这些研究主要关注于贵金属沉积在 TiO₂ 或者 P25 粉末上的光催化应用,对于贵金属在有序多孔结构 TiO₂ 薄膜表面的修饰研究较少^[8]. 有序多孔结构也称为反蛋白石结构^[9],这种对材料的物理改性使得材料具有大的比表面积和高的光吸收率^[10-11],已经引起国内外学者的日益关注. Ozin 课题组^[12]利用慢光子效应使 TiO₂ 反蛋白石的光催化活性得到了提高. 杨磊芳课题组^[11]通过液相沉积法制备的 N-F 共掺杂 TiO₂ 反蛋白石薄膜,相对于 N-F 共掺杂 TiO₂ 无序薄膜,对 MB 的可见光降解率提高了 6 倍左右,这主要归因于 N-F 共掺杂和有序多孔结构的多重散射效应.

本文对 TiO₂ 进行了物理和化学的双重改性,用溶胶凝胶方法和液相渗透法,以 SiO₂ 胶体晶体为模板,在玻璃衬底上制备出 Ag 纳米颗粒沉积的 TiO₂ 有序多孔复合薄膜. 通过对催化剂的一系列测试表征,研究了催化剂的晶体结构、形貌、元素组成和光学吸收与光催化活性的关系. 并以亚甲基蓝(MB)为目标降解物考察了负载 Ag 纳米颗粒的 TiO₂ 有序多孔复合薄膜的可见光光催化活性.

1 实验

1.1 催化剂制备

载玻片(2 cm×1.5 cm)依次在丙酮(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)、无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和蒸馏水中超声清洗 15 min. 将自制的 SiO₂ 胶体微球(球径 315 nm)乙醇溶液,稀释到一定浓度并超声分散均匀,加入容积为 10 mL 称量瓶中^[13]. 清洗干净的载玻片竖直插入 SiO₂ 胶体球液,于 55 °C 进行垂直沉降. 随着乙醇的蒸发直至完全干燥,在载玻片上得到自组装的 SiO₂ 胶体晶体模板. 将所得胶体模板在 550 °C 烧结 1 h,以增强模板的机械强度和胶体球的连接度.

用溶胶凝胶浸渍法制备 TiO₂ 有序多孔薄膜(TIO). 首先,在剧烈搅拌下将四氯化钛(国药集团化学试剂有限公司,化学纯)缓慢滴入 25 mL 无水乙醇的冰水浴中,继续搅拌 30 min 得到淡黄色透明溶胶. 其次,沉降所得的胶体晶体模板浸入溶胶 3 min,以一定的速度进行提拉,然后在烘箱中干燥 20 min 使溶胶转变为凝胶. 浸渍提拉和干燥实验过程重复若干次,以保证模板微球空隙被较好地填充. 氧化硅-凝胶复合物在 450 °C 退火 1 h 使氧化钛结晶. 最后,退火完毕的氧化钛-蛋白石放入 5 mol/L 的 NaOH(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)水溶液,腐蚀 4 h 以去除 SiO₂ 模板,形成多孔结构的氧化钛(TIO).

Ag 纳米颗粒通过液相渗透法制备^[14]. 将 TIO 浸入 10 mL 水和乙醇混合溶剂的不同浓度 AgNO₃ (中国上海试剂一厂,分析纯)溶液中(AgNO₃ 浓度分别为 2, 5, 10 和 20 mmol/L),在烘箱 50 °C 反应 5 h. 最后将产物取出,用蒸馏水充分清洗并在室温下干燥. 制备的复合样品分别标记为 ATIO-2, ATIO-5, ATIO-10 和 ATIO-20. 为了对比,除了没有利用 SiO₂ 胶体晶体模板之外,在其他实验条件相同的情况下,合成了具有相同厚度和几何面积的 Ag 纳米颗粒沉积 TiO₂ 无序薄膜(AgNO₃ 溶液浓度为 10 mmol/L)和纯 TiO₂ 无序薄膜,分别标记为 ATF-10

和 TF.

1.2 催化剂表征

采用激光共焦显微拉曼光谱仪 (LABRAM-HR) 分析催化剂的晶相, 激发光源为波长 514.5 nm 的氩镉激光器; 采用场发射扫描电镜 (JSM-6700F) 和透射电子显微镜 (JEOL-2010) 观察样品的表面形貌和微结构; 采用光电子能谱仪 (ESCALAB-250) 测试样品元素组成和元素的化学价态 (以 C 1s 结合能 284.8 eV 进行校准); 采用紫外可见分光光度计 (Unico UV-2800AH) 测试样品的光学吸收性质.

1.3 光催化活性的评价

配制初始浓度为 2 mg/L、体积为 40 mL 的 MB 溶液作为评价样品可见光光催化性能的目标降解物, 因为 MB 是工业污水中较常见的一种有机废液. 辐照光源是功率为 20 W、波长范围为 400~760 nm 的荧光灯 (型号: K4L22, 南京华强电子有限公司). 光照前, 将催化剂放入置于暗处的初始溶液中吸附 30 min 以达到吸附/解吸平衡. 进行光催化反应时, 光源距液面大约 10 cm, 整个反应的时间为 150 min, 每隔 30 min 采样一次. 在反应过程中, 始终用磁力搅拌器搅拌以保证传质均匀. 所有采集的样品均采用紫外可见分光光度计测定其在 662 nm 处的吸光度, 吸附平衡后初始样的吸光度值为 C_0 , 一定时间降解后的吸光度值为 C , 则降解率 R 为 $(C_0 - C)/C_0 \times 100\%$. 整个光催化实验在恒温条件下进行.

2 结果和讨论

2.1 Raman 光谱分析

图 1 所示样品在 100~800 cm^{-1} 范围内有 5 个 Raman 振动峰, 位于 144, 197, 395, 516 和 638 cm^{-1} , 分别归于 TiO_2 锐钛矿相的 E_g , E_g , B_{1g} , (B_{1g}/A_{1g}) 和 E_g 振动模式^[15], 没有观察到其他杂质相的 Raman 峰. Raman 结果表明, 所有样品都具有 TiO_2 锐钛矿相结构.

2.2 FESEM 分析

图 2(a) 和 2(b) 是 SiO_2 胶体晶体模板的表面、断面的 FESEM 照片. SiO_2 微球呈现三维有序密堆积排列, 球径约为 315 nm. 图 2(c) 和 2(d) 是 TIO 样品的表面和断面 FESEM 照片, 可以看出三维有序大孔结构的孔径约为 290 nm, 膜厚约 4.7 μm , 与图 2(b) 中 SiO_2 模板的厚度基本一致. 相对于原来

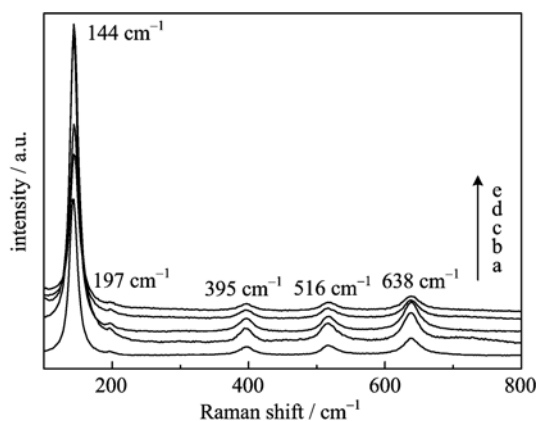


图 1 样品 (a) TIO, (b) ATIO-2, (c) ATIO-5, (d) ATIO-10 和 (e) ATIO-20 的 Raman 光谱

Fig. 1 Raman spectra of (a) TIO, (b) ATIO-2, (c) ATIO-5, (d) ATIO-10 and (e) ATIO-20

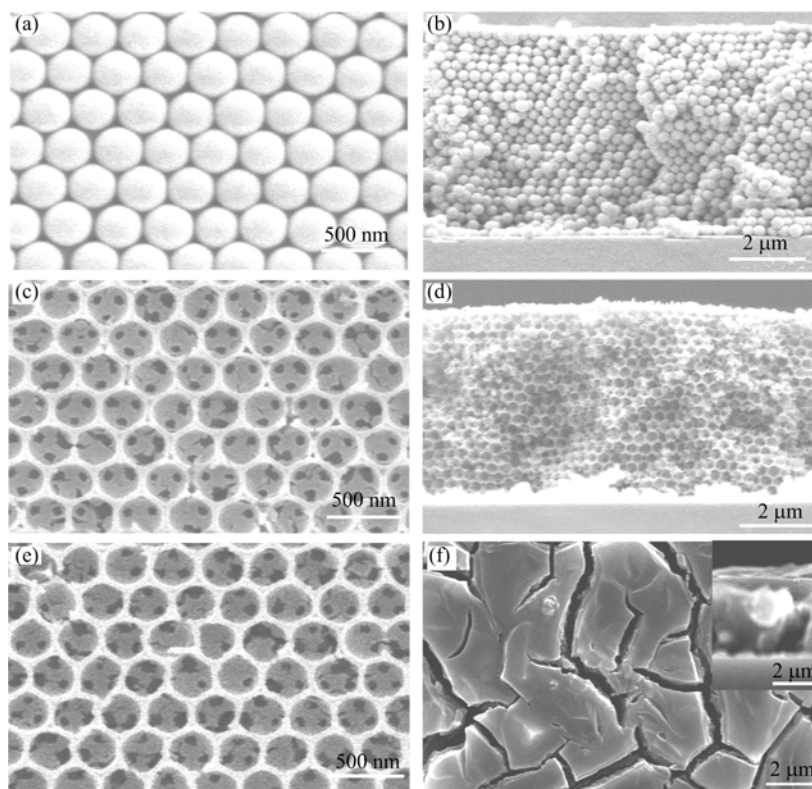
SiO_2 微球的大小, TIO 的孔径有一定的减小, 这是因为在浸渍提拉时不能保证 SiO_2 球的空隙被完全填充, 而且更主要的原因在于退火过程中, 填充的前体盐, 经过热分解反应必然产生一定的收缩, 从而导致孔的尺寸变小^[16-17]. 通过模板中 SiO_2 微球的接触点, 空气球形成了内部联通和一定取向的大孔网状结构. TIO 中 TiO_2 多孔结构的孔壁厚度约为 44 nm. 图 2(e) 所示的 ATIO-10 的表面形貌和 TIO 没有明显的不同, 说明 Ag 纳米颗粒的沉积对 TIO 的形貌基本没有影响. 与有序多孔结构相比较, TiO_2 无序薄膜 (TF) 的典型形貌如图 2(f) 所示, 是致密的薄膜结构. TF 膜的厚度同样控制在 4.7 μm , 如图 2 (f) 插图所示.

2.3 TEM 分析

图 3(a) 是具有球形多孔结构催化剂 ATIO 的低分辨 TEM 照片, 孔径大约是 310 nm. 孔径大于图 2(c) 所示的有序大孔尺寸, 是由于样品在进行 TEM 测试前的超声分散导致样品破碎所致. 在图 3 (b) 中, 样品 ATIO-10 的 HRTEM 显示 Ag 纳米颗粒的尺寸约为 10 nm, 并高度分散在 TIO 上. 在 HRTEM 照片中同时观察到清晰的晶格条纹像, 条纹间距 0.236 nm 对应于立方相 Ag (JCPDS 04-0783) 的 (111) 晶面, 而 0.354 nm 则对应于锐钛矿相 TiO_2 (JCPDS 84-1285) 的 (101) 晶面. 以上结果表明我们成功地制得了 Ag 纳米颗粒负载的 TiO_2 有序多孔复合薄膜.

2.4 XPS 分析

为了进一步确定 TIO 和 ATIO 的元素组成和



The inset image in (f) shows normal cross section of TF

图 2 SiO₂ 胶体晶体模板的表面(a)和断面(b), TiO₂ 有序多孔薄膜的表面(c)和断面(d)场发射扫描电镜照片;以及 Ag 负载的 TiO₂ 有序多孔复合薄膜(ATIO-10) (e)和 TiO₂ 无序薄膜(TF)表面(f)场发射扫描电镜照片

Fig. 2 FESEM images for top view of as-prepared SiO₂ colloidal crystal template (a) and its cross section (b), top view of TiO₂ ordered porous film (c) and its cross section (d), top view of Ag loaded TiO₂ ordered porous composite film (ATIO-10) (e) and TiO₂ disordered film (TF) (f)

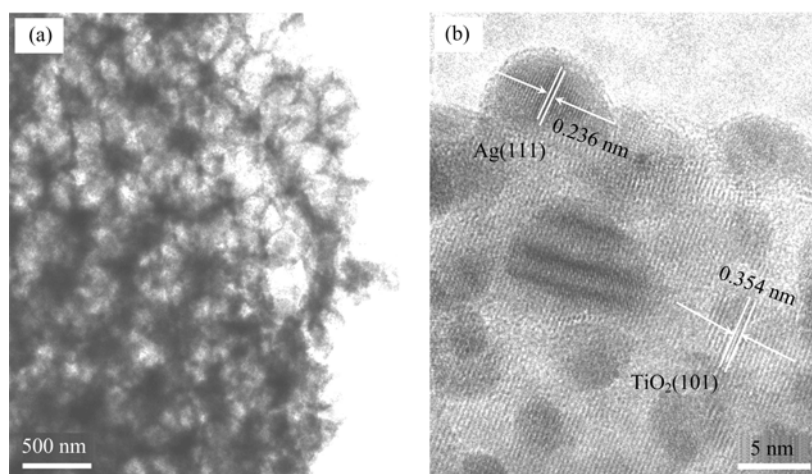


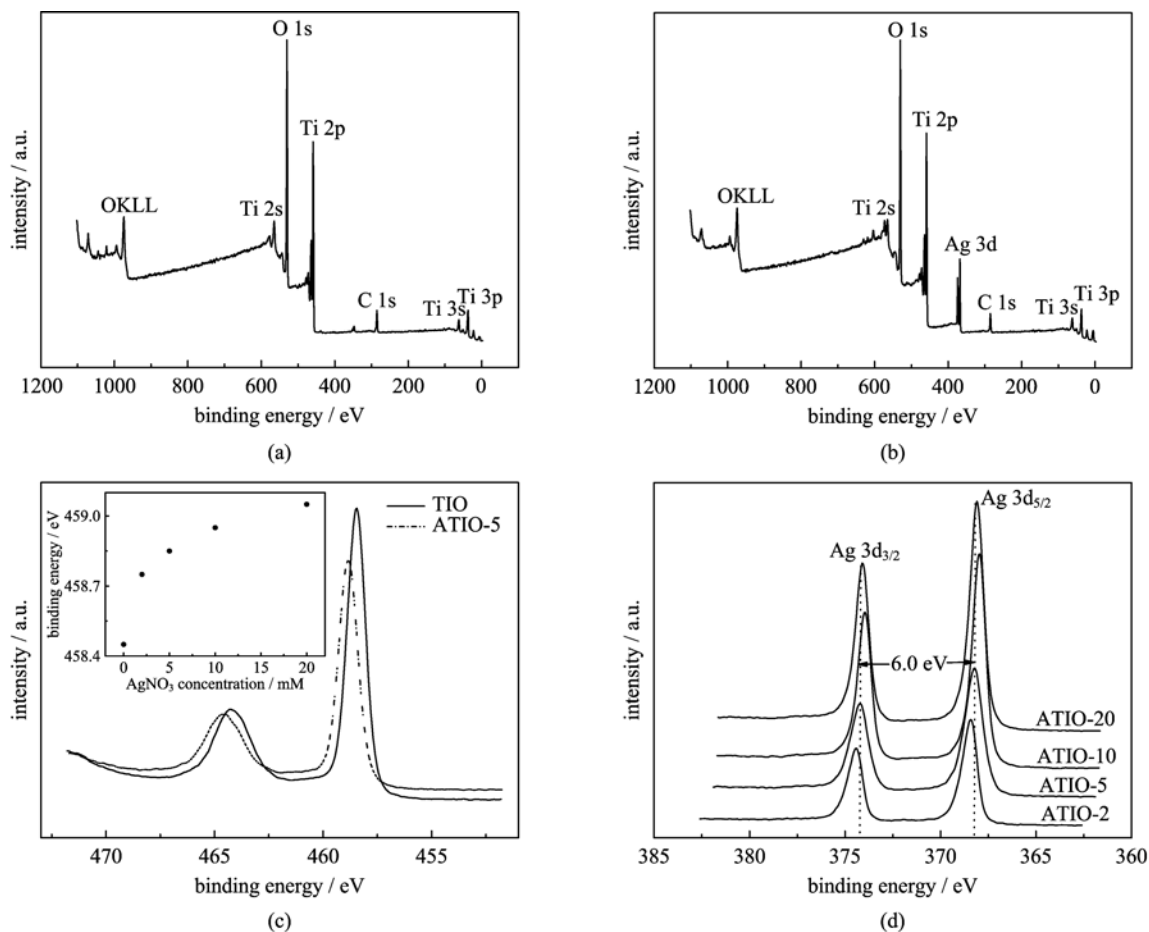
图 3 Ag 沉积 TiO₂ 有序多孔复合薄膜(ATIO-10)的透射电镜照片(a)和高分辨透射电镜照片(b)

Fig. 3 Representative TEM micrographs of as-prepared Ag depositing TiO₂ ordered porous composite film (ATIO-10) (a), and its HRTEM image (b)

化学价态,进行了 XPS 表征. 样品的 XPS 全谱(图 4(a)和 4(b))说明, TIO 仅包含 Ti, O, 而 ATIO 主要由 Ti, O 和 Ag 元素组成. XPS 谱中 C 峰的出现是由于在样品制备过程中和 XPS 仪器本身的污染碳而引入的^[18]. 样品中元素的相对原子浓度比如表 1 所示, ATIO 中 Ag 的含量随着 AgNO₃ 前驱体溶液浓度的增加而增加. 从表 1 可以发现, Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 结合能分别为 458.45~459.00 eV 和 464.30~464.85 eV, 两个峰的结合能之差为 5.70~5.85 eV, 说明在催化剂的外表面中 Ti 原子主要以 Ti⁴⁺ 存在^[19], 未出现 Ti³⁺. 不仅如此, 图 4(c)说明负载 Ag 纳米颗粒后, Ti 2p 峰向高结合能方向移动. 这个现象归因于电子在 Ag 和 TiO₂ 的金属-半导体界

面间的传输^[20]. 由于 Ag 的费米能级低于 TiO₂, TiO₂ 导带电子就可以传输到表面沉积的 Ag 纳米颗粒上, 结果使 Ti 离子外层电子云密度降低^[21-22]. 另外, 图 4(c)插图说明随着 Ag 纳米颗粒沉积量的增加, Ti 2p_{3/2} 峰向更高的结合能移动.

为了进一步证实 Ag 纳米颗粒和 TiO₂ 晶粒间的相互作用, Ag 的化学价态也用 XPS 作了表征. 图 4(d)是 ATIO 样品的 Ag 3d 高分辨 XPS 谱, 两个峰的间距是 6 eV. Ag 3d 结合能如表 1 所示, 大约位于 367.8~368.2 eV 和 373.8~374.2 eV, 分别对应于 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2}. 这些数据显示相对于块体 Ag (3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 的结合能分别为 368.3 eV 和 374.3 eV)^[23], 样品中的 Ag 3d 峰有负移动, 相似的现象



The insert image in (c) demonstrates the Ti 2p_{3/2} peak varies with the AgNO₃ concentration in precursor solution for the samples of ATIOs

图 4 TiO₂ 有序多孔薄膜(a)和 Ag 负载 TiO₂ 有序多孔复合薄膜(ATIO-2) (b)的 XPS 全谱, TIO 和 ATIO-5 的 Ti 2p (c)和 Ag 沉积 TiO₂ 有序多孔复合薄膜 Ag 3d (d)的高分辨 XPS 谱

Fig. 4 XPS survey spectra of TiO₂ ordered porous film (a) and Ag loaded TiO₂ ordered porous composite film (ATIO-2) (b); high-resolution XPS spectra of Ti 2p of TIO and ATIO-5 (c) and Ag 3d of all Ag deposited TiO₂ ordered porous composite films (d)

表 1 根据 XPS 分析得到的 TIO, ATIO 样品
相对原子浓度比和样品中 Ti 2p, Ag 3d 结合能

Tab. 1 The relative atomic concentration ratio and
Ti 2p, Ag 3d binding energy of the TIO and
ATIO samples according to XPS analysis

samples	C _{Ag} /C _{Ti}	binding energy/eV			
		Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	Ag 3d _{5/2}	Ag 3d _{3/2}
TIO	—	458.45	464.30	—	—
ATIO-2	0.14	458.75	464.45	367.8	373.8
ATIO-5	0.31	458.85	464.60	368.2	374.2
ATIO-10	0.34	458.95	464.80	368.0	374.0
ATIO-20	0.38	459.00	464.85	368.1	374.1

也被 Li 等^[22]观察到. Ag 3d 峰和 Ti 2p 峰相反方向的移动表明, Ag 纳米颗粒和 TiO₂ 晶粒之间存在着某种强相互作用. 有文献报道^[5,21], 这种相互作用有利于光生电荷的分离, 从而提高光催化效率.

2.5 UV-vis 吸收谱分析

为了研究制备样品的光学性质, 测试了它们的 UV-vis 吸收谱. TIO 和 Ag 负载的 TIO 在中心位于 605 nm 处有一个反蛋白石结构的光子禁带吸收峰, 如图 5 所示. 从图 5(b) 可以发现在沉积 Ag 后, ATIO 的光子禁带峰高度变浅但峰位几乎没有移动, 说明 Ag 的沉积对 TIO 的有序多孔结构没有明显影响, 这与图 2(e) 的结论一致. 值得指出的是, 催化剂 TIO 和 ATIO 相对于 TF 和 ATF-5, 在 400~800 nm 显示了增强的可见光吸收, 归因于有序多孔结构的多重散射效应. 多重散射效应使有序多孔结构的 TIO 相对于 TiO₂ 无序薄膜增加了入射光的光

程, 从而使光的吸收增强^[10-11]. 对比图 5(a) 中的 TF 和 ATF-5 吸收曲线, ATF-5 在 435 nm 处有一个明显的吸收带, 这就是 Ag 纳米颗粒的表面等离子体吸收(SPA)带^[6]. 因此, ATIO 系列样品的可见光吸收增强, 应该是 TIO 有序多孔结构的多重散射效应和 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应协同作用的结果.

2.6 可见光光催化结果

图 6(a) 是 MB 相对浓度 C/C_0 随着可见光照射时间的变化曲线, C_0 是暗处吸附平衡后 MB 的吸光度值, C 代表降解一定时间后 MB 的吸光度值. 作为对比, TF 和 ATF-10 样品对 MB 染料的降解光催化活性, 在相同条件下也做了测试. 图 6(b) 是可见光照射下 MB 降解率 R 的柱状图.

在可见光照射下, 没有催化剂的空白样在光照 150 min 后, MB 基本没有自降解. TF 和 TIO 样品对 MB 也没有明显的降解, 如图 6(a) 所示. 在所有的催化剂中, 可见光辐照下最大的光催化活性出现在样品 ATIO-10 上, 150 min 后大约有 34.1% 的 MB 被降解. 同时, 样品 ATF-10 对 MB 的降解是 10.7%. 从图 6(b) 的柱状图可以明显看出, ATIO 样品的可见光降解率, 随着 Ag 负载量的增加而增大, 到 10 mmol/L 达到最大值然后减小. 因此, 可见光照射下 MB 的 R 值有一个 Ag 负载的最优浓度值, 本实验中是 10 mmol/L. 当 Ag 负载量超过最优值时, 将覆盖更多的 TiO₂ 表面, 因此抑制了入射光在 Ag/TiO₂ 界面的辐照; 此外, 高的负载量还可以使 Ag 粒子变成光生电荷的复合中心. 这两个因素

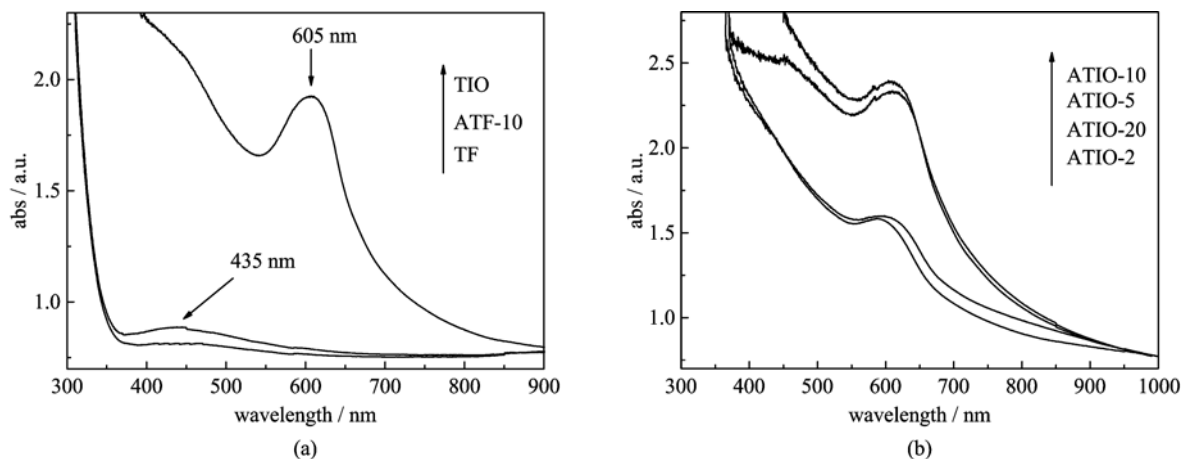
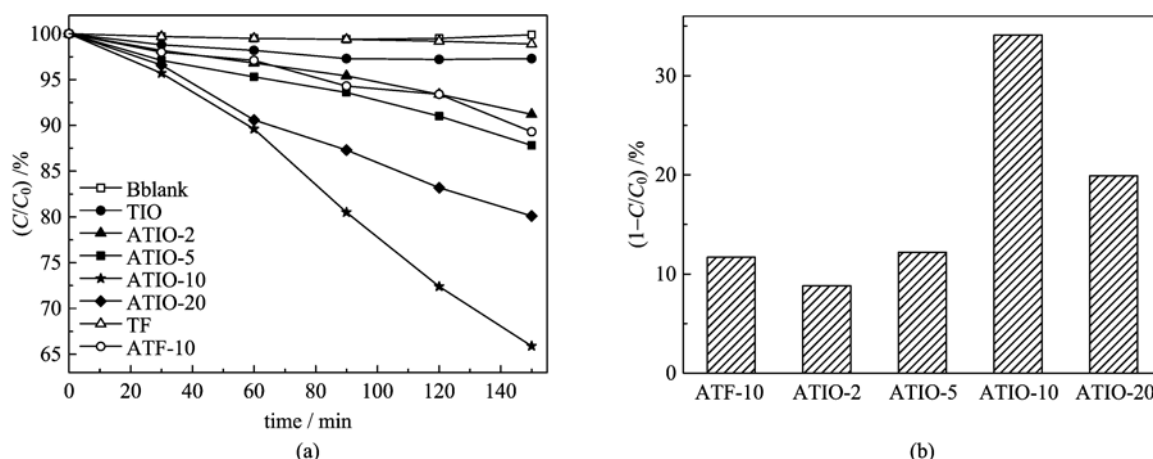


图 5 TIO, TF 和 ATF-10 的 UV-vis 吸收谱(a), 和 AgNO₃ 前驱体溶液浓度分别为
2.5, 10, 20 mmol/L 的 Ag 纳米颗粒沉积 TIO UV-vis 吸收谱(b)

Fig. 5 UV-vis absorption spectra of TIO, TF, ATF-10 (a), and Ag nanoparticles deposited TIO
with 2, 5, 10 and 20 mmol/L of AgNO₃ precursor solution concentration, respectively (b)



Blank stands for no catalysts employed during the photocatalytic process

图 6 不同 Ag 沉积量的 TIO 和 TF 可见光光催化结果 (a) 和光催化 150 min 后的降解率柱状图 (b)

Fig. 6 Photocatalytic degradation of MB on various TIO and TF samples with different amount of Ag concentration under visible light irradiation (a), and the photodegradation rate histogram of various samples for visible light photocatalysis after 150 min (b)

导致 TiO_2 光催化活性降低^[21-22].

另外也可以观察到,所有的 Ag 负载 TIO 都比 TIO 对 MB 的 R 值要大,同样 ATF-10 相对于 TF 对 MB 的 R 值也大,表明 Ag 纳米颗粒对 TiO_2 的化学改性对 MB 降解起了很重要的作用.由于 SPA 效应,在可见光照射下,Ag 纳米颗粒表面激发的电子迁移到 TiO_2 的导带,最终扩散到周围介质中进行光催化反应^[22,24].除了 Ag 纳米颗粒的作用外,计算发现 ATIO-10 对 MB 的可见光降解率是 ATF-10 的 3.19 倍.因此,有序多孔结构对 TiO_2 的物理改性在光催化中也起了比较大的作用^[8,11].根据图 5, Ag/ TiO_2 有序多孔复合薄膜对可见光的吸收,相对于 Ag/ TiO_2 无序复合薄膜明显增强,这是有序多孔结构的多重散射效应使然;而且,有序多孔薄膜比无序薄膜的比表面积要大,更有利于目标降解物与催化剂的充分接触.所以,ATIO-10 对 MB 可见光下最大的 R 值来源于 Ag 纳米颗粒负载和有序多孔结构的协同效应.

为了评价催化剂的稳定性,测试了样品 ATIO-5 在 6 次可见光照射下重复降解 MB 的循环实验.可见光照射时间是 120 min,MB 溶液的体积是 20 mL,实验结果如图 7 所示.图 7 说明在 6 次重复实验后,催化剂的光催化活性没有出现明显的失活现象,证明催化剂具有较好的光催化稳定性.

3 结论

在玻璃衬底上制备了 Ag 纳米颗粒负载的 TiO_2

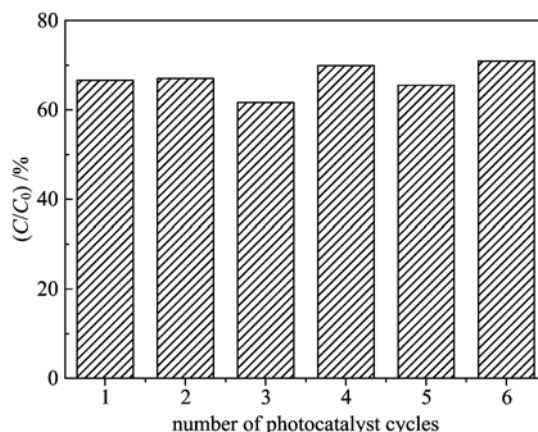


图 7 AgNO_3 前驱体浓度为 5 mmol/L 的 ATIO 可见光降解 MB 光催化稳定性测试

Fig. 7 The test of cycle degradation MB under visible light irradiation on Ag loaded TIO with 5 mmol/L AgNO_3 precursor solution

有序多孔复合薄膜,表征结果证实 Ag 纳米颗粒和 TiO_2 之间存在较强的相互作用. Ag 纳米颗粒不仅使光生电荷有效分离提高了光催化量子产率,而且它的表面等离子体吸收效应使 TiO_2 的光吸收波长扩展到了可见光区.而反蛋白石有序多孔结构的多重散射效应则使 TiO_2 对入射光的吸收明显增强.以 MB 为目标降解物证实,Ag/ TiO_2 有序多孔复合薄膜可见光光催化活性高于 Ag/ TiO_2 无序复合薄膜.研究结果揭示,对 TiO_2 进行物理和化学的双重改性,有效地增强了催化剂的可见光光催化活性.

参考文献(References)

- [1] Nowotny J. Titanium dioxide-based semiconductors for solar-driven environmentally friendly applications: impact of point defects on performance [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(5): 565-572.
- [2] Zhang H J, Chen G H, Bahnemann D W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(29): 5 089-5 121.
- [3] Han F, Kambala V S, Srinivasan M, et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 359: 25-40.
- [4] Tanahashi I, Yamazaki F, Hamada K. Localized surface plasmon resonance sensing properties of Ag/TiO₂ films [J]. *Chemistry Letters*, 2006, 35(4): 454-455.
- [5] Yang L B, Jiang X, Ruan W D, et al. Charge-transfer-induced surface-enhanced Raman scattering on Ag-TiO₂ nanocomposites [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(36): 16 226-16 231.
- [6] Zou S L, Schatz G C. Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 121(24): 12 606-12 612.
- [7] Wu M, Yang B F, Lv Y, et al. Efficient one-pot synthesis of Ag nanoparticles loaded on N-doped multiphase TiO₂ hollow nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(23): 7 125-7 130.
- [8] Chen J I, Loso E, Ebrahim N, et al. Synergy of slow photon and chemically amplified photochemistry in platinum nanocluster-loaded inverse titania opals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(16): 5 420-5 421.
- [9] Yan H W, Yang Y L, Fu Z P, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(11): 1 117-1 121.
- [10] Chen J I, Ozin G A. Heterogeneous photocatalysis with inverse titania opals: probing structural and photonic effects [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(18): 2 675-2 678.
- [11] Xu J A, Yang B F, Wu M, et al. Novel N-F-codoped TiO₂ inverse opal with a hierarchical meso-/macroporous structure: Synthesis, characterization, and photocatalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(36): 15 251-15 259.
- [12] Chen J I L, von Freymann G, Choi S Y, et al. Amplified photochemistry with slow photons [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(14): 1 915-1 919.
- [13] Yang Y L, Yan H W, Fu Z P, et al. Photoluminescence from ZnO-SiO₂ opals with different sphere diameters and thicknesses [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 124(2): 228-234.
- [14] Wang D A, Zhou F, Wang C W, et al. Synthesis and characterization of silver nanoparticle loaded mesoporous TiO₂ nanobelts [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1-3): 658-664.
- [15] Shi J Y, Chen J, Feng Z C, et al. Photoluminescence characteristics of TiO₂ and their relationship to the photoassisted reaction of water/methanol mixture [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(2): 693-699.
- [16] Kuai S L, Truong V V, Hache A, et al. A comparative study of inverted-opal titania photonic crystals made from polymer and silica colloidal crystal templates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11): 5 982-5 986.
- [17] Schroden R C, Al-Daous M, Blanford C F, et al. Optical properties of inverse opal photonic crystals [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(8): 3 305-3 315.
- [18] Liu G M, Jaegermann W, He J J, et al. XPS and UPS characterization of the TiO₂/ZnPcGly heterointerface: Alignment of energy levels [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(23): 5 814-5 819.
- [19] Erdem B, Hunsicker R A, Simmons G W, et al. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation [J]. *Langmuir*, 2001, 17(9): 2 664-2 669.
- [20] Mai L X, Wang D W, Zhang S, et al. Synthesis and bactericidal ability of Ag/TiO₂ composite films deposited on titanium plate [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(3): 974-978.
- [21] Xin B F, Jing L Q, Ren Z Y, et al. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂ [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2 805-2 809.
- [22] Li J X, Xu J H, Dai W L, et al. Dependence of Ag deposition methods on the photocatalytic activity and surface state of TiO₂ with twistlike helix structure [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (19): 8 343-8 349.
- [23] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* [M]. Eden Prairie, USA: Perkin-Elmer, 1992.
- [24] Chuang H Y, Chen D H. Fabrication and photocatalytic activities in visible and UV light regions of Ag@TiO₂ and NiAg@TiO₂ nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(10): 1-10.