

一步法制备银-硫化银负载多孔 TiO_2 及其光催化和抗菌性能

朱力校, 赵志换*, 岳学勇, 范济民

(太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以钛酸丁酯为前驱体, 溴化十六烷基三甲胺为制孔剂, 采用一步水热法并结合光还原处理制备出银等离子基元负载多孔 TiO_2 光催化剂. 结果表明, 所制得的 $\text{Ag@Ag}_2\text{S}/\text{porous TiO}_2$ 催化剂为锐钛矿相, 并有部分板钛矿相, 其 BET 比表面积达 $243.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 2.98 nm . 由于银基表面等离子效应, 催化剂光吸收边际红移到 475 nm 处, 其在可见光范围的响应明显增强, 光生电子-空穴对更容易分离, 因而催化剂活性明显增强. 在氙灯 (加滤光片使波长大于 400 nm) 照射下 90 min $\text{Ag@Ag}_2\text{S}/\text{porous TiO}_2$ 可以使甲基橙脱色降解率达到 98% . 并且此催化剂在重复利用 5 次后, 对甲基橙溶液的脱色降解率仍能保持在 90% 以上, 具有稳定的光催化活性. 采用抑菌环法, 以大肠杆菌为实验菌种, 对催化材料的抗菌性能进行了测试, 结果表明, 所制得的催化剂 $\text{Ag@Ag}_2\text{S}/\text{porous TiO}_2$ 具有较好的抑菌效果, 抑菌圈直径达到 11 mm .

关键词: 一步法; 银-硫化银; 等离子共振效应; 多孔 TiO_2 ; 抑菌

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, TiO_2 因其催化活性高、光化学稳定性好、安全无毒、廉价易得, 被广泛应用于光催化领域. 但是作为一种 n 型宽禁带半导体材料, 只能被仅占太阳光 $3\% \sim 5\%$ 的紫外光所激发, 而占太阳光 45% 左右的可见光没有吸收, 限制了其利用太阳能向化学能的转化. 为了拓宽 TiO_2 的可见光响应范围, 提高 TiO_2 的光催化活性, 人们对其进行了各种修饰和改性, 如金属、非金属掺杂、半导体复合、离子掺杂, 光敏化、表面还原、制成不同形貌不同空间维度的材料 (如纳米管、纳米线, 纳米膜) 等.

由于金属表面等离子共振效应 (surface plasmon resonance; SPR) 可以增强催化剂对紫外可见光的吸收, 从而可以有效地提高光催化活性, 近年来成为 TiO_2 改性研究的热点^[1-11]. Awazu K 等^[2] 制备了具有表面等离子体效应的 $\text{Ag@SiO}_2@\text{TiO}_2$ 薄膜, 研究表明 Ag 与 TiO_2 结合后光吸收显著增强, 从而使催化剂光催化活性大大提高. Wang 等^[3] 采用离子交换和光还原的方法合成了不同形貌 Ag@AgCl 等离子共振效应光催化剂, 作者认为 Ag@AgCl 中的 Ag 粒子可以强烈的吸收可见光, 阻止了光生电子和 Ag^+ 的结合, 同时 Cl^- 与光生空穴结合生成 Cl^0 自由基, 具有强氧化性. 温艳媛等^[4] 采用水热合成

法和双氧水处理制成锐钛矿相纳米管, 并采用沉积和光化学反应制备出 Ag@AgCl 修饰的锐钛矿相纳米管, 该催化剂可见光催化活性提高, 并具有稳定的光催化活性. 王韵芳等^[5] 采用沉淀转换法制备出 $\text{Ag@AgCl}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 可见光光催化材料, 由于 SPR 作用, 催化剂的带隙变窄对可见光吸收增强.

TiO_2 多孔结构的光催化剂主要有以下优点^[12]: 高密度的活性中心利于光催化反应; 入射光在孔内的反射和散射提高了光的吸收率; 高的比表面积有利于提高催化剂对污染物的吸附和浓缩能力; 使用后便于回收和再利用. 目前 TiO_2 多孔材料的制备方法主要采用模板法, 包括硬模板法和软模板法^[13-15]. 我们即采用软模板法, 以溴化十六烷基三甲胺 (CTAB) 为结构导向剂, 制备出多孔结构光催化材料.

Ag_2S 作为一种 n 型直接禁带半导体材料, 具有禁带宽度较小 (0.92 eV) 和高度的化学稳定性等特点, 它的导带底能级高于 TiO_2 的导带底能级, 它和 TiO_2 形成异质结构, 从而可以实现可见光波长范围内吸收激发^[16-19].

我们正是基于金属表面等离子效应和多孔材料大的比表面积两方面增强光催化活性的特点展开研

收稿日期: 2013-09-28; 修回日期: 2013-10-18.

基金项目: 山西省自然科学基金青年基金 (批准号 2008021015).

作者简介: 朱力校 (1984-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: (0351) 6018534; Fax: (0351) 6111165; E-mail: zzh1972129@163.com.

究,以目前等离子体改性方面研究比较少的银-硫化银作为等离子体基元,采用短合成路径的一步水热合成法结合光还原法制备出一种新型催化剂,探讨其光催化和抑菌性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 4 g 溴化十六烷基三甲胺(CTAB)超声分散到 20 mL 去离子水中,在强烈搅拌条件下,依次逐滴滴入 20 mL 钛酸丁酯,20 mL 0.1 mol/L AgNO_3 溶液,10 mL 0.1 mol/L Na_2S 溶液,银钛摩尔比约为 1 : 30. 将上述混合液放置于恒温水浴搅拌器中,在 40 °C 恒温下搅拌 4 h,室温下陈化 24 h,移入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,100 °C 加热 12 h,获得的沉淀离心分离,再用无水乙醇和去离子水反复洗涤 3 次,过滤,在 80 °C 干燥 8 h,将得到的粉末,在 450 °C 下焙烧 4 h,除去制孔剂,研磨,所得粉末在氙灯下照射 15 min,使复合材料中的部分 Ag^+ 还原为 Ag^0 即得到银-硫化银等离子体负载型多孔二氧化钛复合光催化材料,标记为 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$. 同样方法合成未添加 AgNO_3 溶液和 Na_2S 溶液样品,标记为 Porous TiO_2 ,上述方法合成过程中未添加 CTAB、 AgNO_3 溶液和 Na_2S 溶液的样品,标记为 TiO_2 .

1.2 催化剂的表征与测试

用 Hitachi S-4100 型扫描电镜(SEM),日本电子株式会社生产的 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)分析样品的形貌;用日本理学公司生产的 D/MAX-2500 型 X 射线衍射(XRD)仪分析催化剂的物相组成和晶型,Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描步长为 0.01°,扫描范围 20°~80°;用美国 Micrometric 公司生产的 ASAP2020 自动气体吸附(BET)仪分析催化剂的比表面积及孔径分布;用美国 PE 公司生产的 LambdaBio40 型紫外漫反射光谱仪(DRS)测催化剂的光响应范围;用北京北分瑞利分析仪器厂生产的 TU-1901 型双光束紫外分光光度计(UV-Vis)测试甲基橙的吸光度值。

1.3 催化剂的评价

光催化性能测试:称取 0.2 g 催化剂,超声分散到 50 mL 20 mg/L 甲基橙(MO)溶液中,暗反应 30 min,达到吸附平衡,将上述溶液放置在氙灯(加滤光片使波长大于 400 nm)下,灯距 25 cm,在一边搅拌一边鼓入空气条件下进行光催化降解甲基橙,

每过 15 min 取混合液离心分离,测定上清液的吸光度以确定 MO 的脱色率。

抑菌性能测试:以大肠杆菌为实验菌种,采用抑菌圈法评价材料的抑菌性能^[20-22]。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射晶相分析

图 1 为样品 TiO_2 (a)、 Porous TiO_2 (b)和 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$ (c)的 X 射线衍射图谱. 查询 PDF 卡片(JCPDS 21-1272)样品有 TiO_2 完整晶相衍射峰,在 $2\theta=25.28^\circ$ 处衍射峰最强,归属于锐钛矿相(101)晶面,峰型尖锐,说明结晶度很好,另外在 2θ 角为 37.80° 、 48.05° 、 55.06° 、 62.69° 、 75.03° 处的衍射峰分别对应于锐钛矿相(004)、(200)、(211)、(204)、(215)晶面,样品(b)和样品(c)在 $2\theta=30.80^\circ$ 处出现较强的板钛矿衍射峰,归属于板钛矿(PDF-#29-1360)(121)晶面,这是样品(a)所没有出现的,这是由于模板剂 CTAB 的影响在焙烧过程中所形成的特有晶相;从样品(b)和样品(c)的 XRD 图谱的对比中我们可以看到, Ag_2S 的掺入并没有改变 TiO_2 晶相结构,样品(c)在 $2\theta=25.73^\circ$ 处出现 Ag_2S 衍射峰,对应 Ag_2S 辉银矿相(PDF-#04-0774)(110)晶面,并且在 2θ 为 38.12° 和 44.30° 出现银的比较微弱的衍射峰,对应于(PDF-#65-2871)银的(111)和(200)晶面,说明样品在光还原处理后有部分 Ag^+ 还原为 Ag^0 . 通过计算样品(c)中,锐钛矿相含量为 85.3%,板钛矿相为 14.7%,由谢乐(Scherrer)方程估算,样品(c)的平均粒径为 16.13 nm.

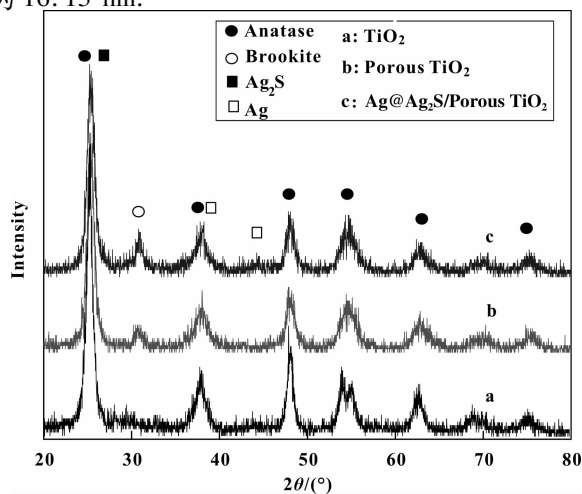


图 1 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ 形貌分析

图 2 为样品 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ 的电镜图，图中 a 和 b 为扫描电镜 SEM 图，c,d,e 为透射电镜 TEM 图。从 a,b 可以看出，样品具有比较均匀疏松的孔状结构，这是由于样品在焙烧过程中，致孔剂溴化十六烷基三甲胺 (CTAB) 被除去而产生的孔结构。从 TEM 图 c 和 d 可以看出所制得的材料颗粒

比较均匀，大小在 10 ~ 20 nm 分布，这与 XRD 计算结果吻合。c 中颜色较深的部分为 Ag₂S 掺入的位置，可以看出 Ag₂S 在多孔二氧化钛表面的分布比较均匀，其中较小的点状黑点为 Ag 纳米颗粒，如图 2e 所示的晶格归属于 Ag 的 (111) 晶面与 XRD 中 2θ 角 38.12° 出现的峰对应的晶面吻合。

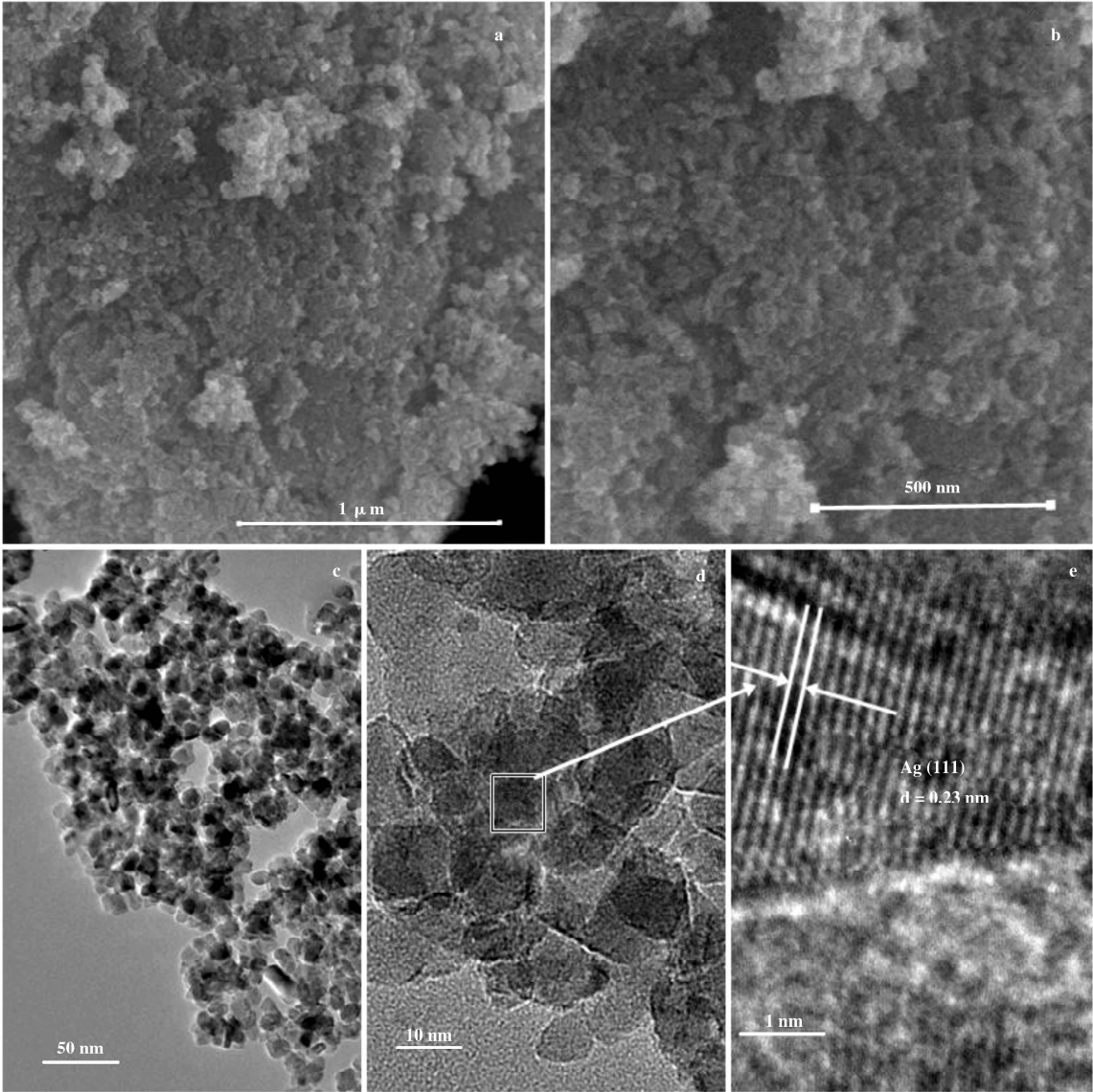


图 2 样品 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ 的 SEM 和 TEM 图
Fig.2 SEM and TEM images of Ag@Ag₂S/Porous TiO₂

2.3 BET 表面分析

图 3 为样品 Porous TiO₂ (A) 和 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ (B) 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线，内插图为样品的孔径分布图。

可以看出样品 Porous TiO₂ (A) 和 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ (B) 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线均为 IU-PAC-V 型曲线，其中 A 在 P/P₀ = 0.35 和 P/P₀ = 0.75，B 在 P/P₀ = 0.4 和 P/P₀ = 0.7 之间出现滞回

环,所制得的催化剂具有介孔结构,说明 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}$ 负载之后空结构变化不大. 由计算得 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$ 平均孔径为 2.98 nm, BJH 平均吸附孔径为 3.30 nm, BJH 平均脱附孔径为 3.22 nm 而样品 $\text{Porous TiO}_2(\text{A})$ 平均孔径为 3.15 nm, BJH 平均吸附孔径为 3.57 nm, BJH 平均脱附孔径为 3.55 nm, 孔径有一些变小,这是因为在多孔二氧化钛表面沉积了硫化银所致. 由图中附图孔径分布图中可以看到样品的孔径主要分布在小于 10 nm 的范围内. 样品 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2(\text{B})$ 的 BET 比表面积为 $243.91 \text{ m}^2/\text{g}$, 远高于 Zhu^[18] 等制备的多孔 Ag_2S 改性的 TiO_2 材料的比表面积 $112.74 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明用我们的合成方法可以得到比表面积更高的催化剂,有利于光催化性能的提高. 另外,结合 SEM 和 TEM 图也可以看出所制备的多孔材料孔洞分布均匀、结构稳定,硫化银分散性更好,表面积较大.

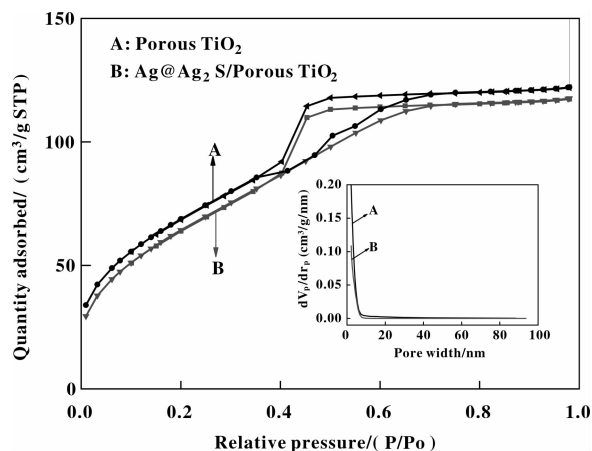


图 3 样品 Porous TiO_2 和 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图

Fig. 3 N_2 low temperature adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of Porous TiO_2 and $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$

2.4 UV-Vis 漫反射 DRS 光谱分析

图 4 为样品 UV-Vis 漫反射 DRS 图谱. 从图 4 中可以看出,和样品 $\text{TiO}_2(\text{a})$ 相比, $\text{Porous TiO}_2(\text{b})$ 和样品 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2(\text{c})$ 的光吸收边际都向可见光区域有红移,禁带宽度降低,其中样品 b 光吸收边际红移到 400 nm 处,禁带宽度为 3.1 eV; 样品 c 光吸收边际红移到 475 nm 处,禁带宽度为降低至 2.61 eV. 可以看出,样品 c 对紫外光和可见光的吸收性能明显增强,在 450 ~ 600 nm 处的吸收增强幅度较大,这是由于 Ag 表面等离子体共振效应而产生的共振吸收带^[4]. Ag_2S 的禁带宽度很小为 0.92

eV, 并且 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}$ 具有等离子体共振效应, Ag_2S 的掺入,形成杂质能级,使得样品 c 的禁带宽度变窄,光响应拓宽到可见光区域,增强了催化剂对可见光的利用效率,提高了可见光光催化活性.

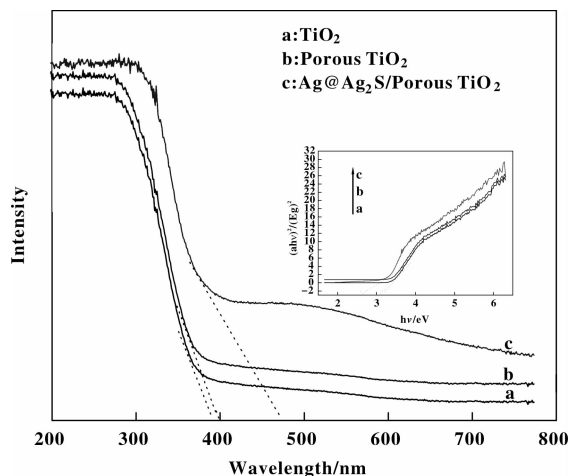


图 4 样品的 UV-Vis 漫反射 DRS 图谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of samples

2.5 光催化性能测试

图 5 为样品 TiO_2 、 Porous TiO_2 和 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$ 光催化降解 20 mg/L MO 溶液的脱色降解曲线. 从图 5 中可以看出,暗反应过程中,合成的样品 b 和 c 对 MO 的吸附比样品 a 的吸附量要大,说明孔状结构具有更大的比表面积和更强的吸附能力. 在光反应阶段,90 min 样品 a 降解 MO 的活性最低,仅有 22%,其次为样品 b 和 c 脱色降解率分别达到 50% 和 98%,其中 $\text{Ag}@\text{Ag}_2\text{S}/\text{Porous TiO}_2$ 的催化活性最高,在反应的 90 min 内基本可以将甲基橙完全分解. 图中 $a_1b_1c_1$ 为样品 TiO_2 、

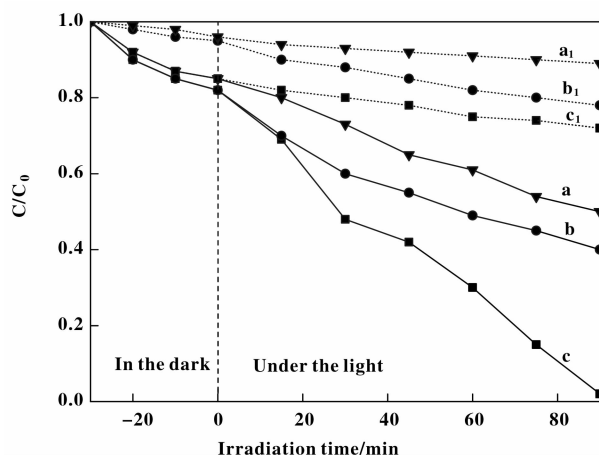
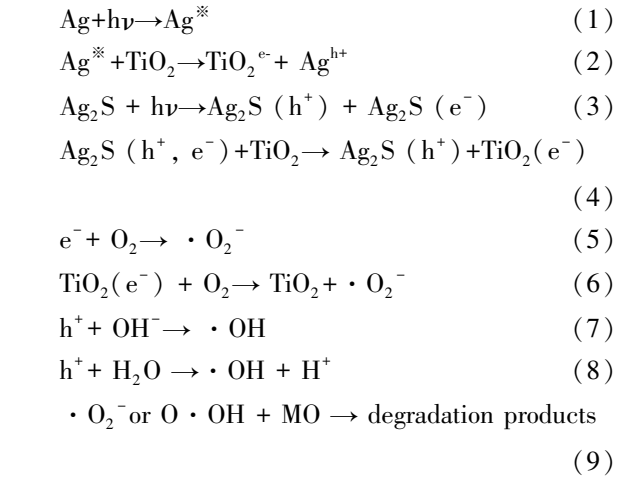


图 5 样品对甲基橙的光催化降解曲线

Fig. 5 Photocatalytic decolorization of MO over different samples

Porous TiO₂ 和 Ag@ Ag₂S/Porous TiO₂ 在 500 nm 滤光片下的测试结果, 同样可以看出样品 c 表现出最好的光催化效果.

我们合成的材料为多孔结构, 具有更大的比表面积, 对污染物的吸附能力增强, 为光催化反应提供了高密度的活性中心, 此外入射光在孔内的反射和散射提高了光的吸收率, 从而增强了催化剂的光催化活性. 催化剂合成过程中负载 Ag@ Ag₂S 后, 一方面, 由于 Ag 表面等离子共振效应, 使得 Ag@ Ag₂S/Porous TiO₂ 光响应范围拓宽到可见光区域, 另一方面, Ag₂S 作为一种 n 型直接禁带半导体, 具有较小的禁带宽度(0.92 eV), 两种半导体复合形成 n-n 异质结构, 对催化剂活性具有协同效应. 在大于 400 nm 光照激发下, 样品中的 Ag 粒子在表面等离子体共振效应下产生光生电子-空穴对, 由于在 Ag 与 TiO₂ 间存在的 Schottky 势垒, 易使光生电子自 Ag 颗粒转移至 TiO₂ 导带, 促使 TiO₂ 光生电子-空穴对有效地分离. 捕获电子后的 TiO₂ 进一步与吸附在催化剂周围的分子 O₂ 反应生成 O₂⁻ 经过一系列反应生成具有强氧化能力的 ·OH 最终降解有机污染物. 催化反应主要过程如下^[6,18]:



为了说明所制备的催化剂具有稳定的光催化活性, 进行了光催化循环利用降解 MO 的实验, 如图 6 所示, 可以看出, 催化剂 Ag@ Ag₂S/Porous TiO₂ 在循环使用 5 次后, 对 MO 脱色降解率仍能保持在 90% 以上, 说明, 样品的光催化活性具有良好的稳定性.

2.6 催化剂的抑菌性能

以大肠杆菌为试验菌种, 采用抑菌圈法对催化剂的抑菌性能进行测试, 把圆纸片(直径 5 mm)用镊子放在培养基上, 将一定量的样品粉末分散到纸

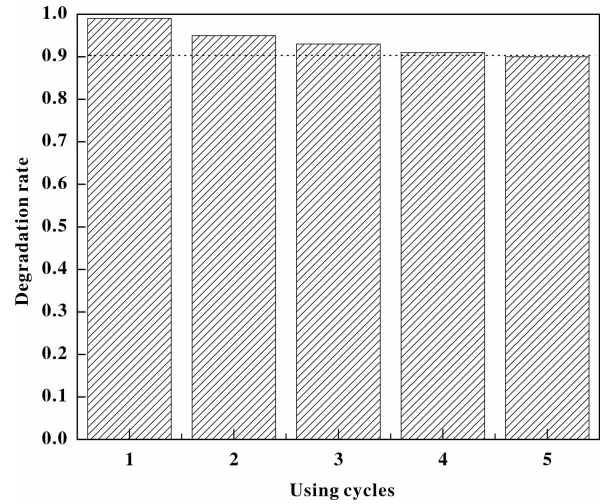


图 6 Ag@ Ag₂S/Porous TiO₂ 循环利用对甲基橙的降解率
Fig. 6 Photocatalytic decolorization rate of MO recycled for five times

片上. 把培养皿放入 37 ℃ 恒温培养箱中光照下培养 16 ~ 18 h 左右, 观察抑菌效果.

从图 7 中可以看出样品 a 和样品 b 没有表现出抑菌效果, 样品 c 有比较明显的抑菌圈出现, 经测量抑菌圈直径扩大到 11 mm, 表明样品 c 具有较强的抑菌性能. 对比样品 a 和 b, 材料形貌的改变, 没有改变抑菌性能; 对比样品 b 和 c, 说明材料的抑菌性能来源于银-硫化银的掺入. Ag@ Ag₂S 的存在, 增强了材料对光的吸收, 产生大量的电子和空穴, 并促进了电子和空穴的分离与转移, 激发催化剂表面产生活性基团 ·OH 和 ·O₂⁻ 等, 使菌体的有机物分解而产生非常明显的抑菌效果^[20-22]. 材料的多孔结构较强的吸附能力, 增加了活性组分与细菌的接触面积, 从而可以促进材料的抗菌性能.

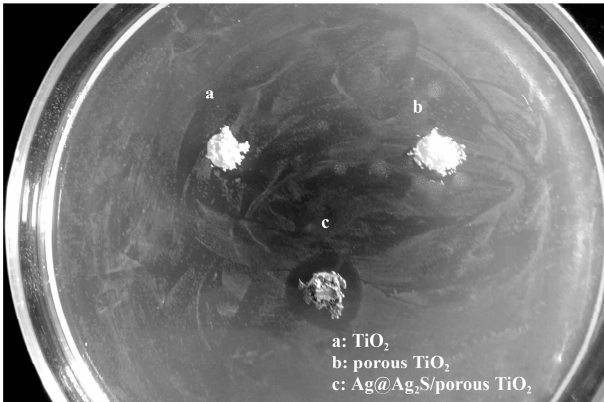


图 7 样品的抑菌性能测试结果
Fig. 7 Theantibacterial performance test result of samples

3 结 论

我们采用合成路线比较短的一步水热法合成法,结合光还原制备出具有银表面等离子共振效应的新型多孔结构光催化剂 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂. 实验结果表明,该催化剂具有较大的比表面积,对有机污染物具有强吸附能力,在大于 400 nm 光照下,90 min 使得 50 mL 20 mg/L MO 脱色降解率达到 98%,并且催化剂在重复利用 5 次,仍能保持较高的光催化活性,说明光催化稳定性好. 催化剂 Ag@Ag₂S/Porous TiO₂ 利用多孔结构的强吸附性和 Ag 表面等离子效应以及两者的协同效应,增强了其光催化活性. 通过抑菌性能测试,表明所制备的材料还具有良好的抗菌性能. 我们提出了一种新型光催化材料的合成途径,并对其光催化和抑菌性能进行了测试. 为新型功能材料的开发提供了一种思路,相信随着相关研究的不断深入,在环境光催化净化、抑菌材料开发和太阳能转化的实际应用领域会有进一步发展.

参考文献:

- [1] Suljo Linic, Phillip Christopher, David B. Ingram plasmonic-metal nanostructure for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. *Nature Material*, 2011, **1038** (10): 911-921.
- [2] Awazu K, Fujimaki M, Rockstuhl C, et al. A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide [J]. *Am Chem Soc*, 2008, **130**(5): 1676-1680.
- [3] Wang P, Huang B B, Qin X Y, et al. Ag@AgCl: A highly efficient and stable photocatalyst active under visible light [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(41): 7931-7933.
- [4] Wen Yan-yuan(温艳媛), Ding Chan-ming(丁昆明). Ag@AgCl 修饰的锐钛矿相纳米管的制备及其光催化性能[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32**(1): 36-45.
- [5] Wang Yun-fang(王韵芳), Wang Ya-wen(王雅文), Ding Guang-yue(丁光月), et al. Ag@AgCl/Ag₃PO₄ 的可见光光催化性能及机理研究[J]. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报), 2012, **41**(5): 1286-1297.
- [6] Wang En-hua(王恩华), Liu Su-wen(刘素文), Li Tang-gang(李堂刚), et al. Ag@AgI 等离子体负载 TiO₂ 酸蚀纳米带的制备及可见光光催化性能的研究[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报), 2011, **27**(3): 537-541.
- [7] Krishnakumar B, Swaminathan M. Photodegradation of acid violet 7 with AgBr-ZnO under highly alkaline conditions [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, **99**: 160-165.
- [8] Han Yan-yan(韩燕燕), Wang Wei(王威), Song Ming-xin(宋明昕), et al. Ag/AgCl 复合纳米粒子/聚丙烯腈纳米纤维膜的制备及可见光催化降解甲基橙 [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2012, **33**(3): 604-607.
- [9] Yang Yan-qing, Zhang Gao-ke, Xu Wei. Facile synthesis and photocatalytic properties of Ag-AgCl-TiO₂/rectorite composite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **376**: 217-223.
- [10] Guo Jian-feng, Ma Bo-wen, Yin An-yuan, et al. Highly stable and efficient Ag/AgCl@TiO₂ photocatalyst: Preparation, characterization and application in the treatment of aqueous hazardous pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211**: 77-82.
- [11] Hem Raj Pant, Bishweshwar Pant, Ram Kumar Sharma, et al. Antibacterial and photocatalytic properties of Ag/TiO₂/ZnO nano-flowers prepared by facile one-pot hydrothermal process [J]. *Ceramics International*, 2013, **39**: 1503-1510.
- [12] Chen Xiao-fen(陈晓芳), Liu Jing-bing(刘晶冰), Wang Hao(汪浩). 多孔光催化剂的研究进展 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展), 2012, **31**(2): 331-338.
- [13] Yogendra Lal Verma, Manish Pratap Singh, Rajendra Kumar Singh. Ionic liquid assisted synthesis of nano-porous TiO₂ and studies on confined ionic liquid [J]. *Materials Letters*, 2012, **86**: 73-76.
- [14] Wenjie Zhang, Jiawei Bai. Synthesis and photocatalytic properties of porous TiO₂ films prepared by ODA/sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **25**(8): 2607-2611.
- [15] Yoshitake H, Sugihara T, Tatusmi T. Preparation of wormhole-like meso-porous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition [J]. *Chem Mater*, 2002, **14**: 1023-1029.
- [16] Zhou Xiao-guang(周晓光), Zhai Hong-ju(翟宏菊). Ag₂S 纳米-微米材料的可控合成及其表征 [J]. *Journal of Northeast Normal University*(东北师范大学(自然科学版)), 2007, **39**(4): 97-101.
- [17] Hanna Tiainen, David Wiedmer, Haugen H J. Process-

- ing of highly porous TiO₂ bone scaffolds with improved compressive strength [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**: 15–24.
- [18] Zhu Lei, Meng Zeda, Trisha Ghosh, *et al.* Hydrothermal synthesis of porous Ag₂S sensitized TiO₂ catalysts and their photocatalytic activities in the visible light range [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, **33**(2): 254–260.
- [19] Jin Li-guo(金立国), Wu Ze(吴泽), Wei Tian-xin(韦天新), *et al.* 纳米 Ag₂S/TiO₂ 异质复合薄膜的制备和光电性能 [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报), 2011, **17**(2): 136–141.
- [20] Chen Tian-hu(陈天虎), Li Hong-wei(李宏伟), Wang Jia-quan(汪家权), *et al.* 凹凸棒石-银纳米复合抗菌材料制备方法与其表征 [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2005, **24**(2): 123–126.
- [21] Hebeish A A, Abdelhady M M, Youssef A M. TiO₂ nanowire and TiO₂ nanowire doped Ag-PVP nanocomposite for antimicrobial and self-cleaning cotton textile [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, **91**: 549–559.
- [22] Pourahmad A. Ag₂S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2012, **52**: 276–287.

One-pot Hydrothermal Synthesis of Ag@Ag₂S modified porous TiO₂ and Its Photocatalytic and Antimicrobial Properties

ZHU Li-xiao, ZHAO Zhi-huan^{*}, YUE Xue-yong, FAN Ji-min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The photocatalyst of Ag@Ag₂S/porous TiO₂ was synthesized by one-pot hydrothermal synthesis method with Ti(OBu)₄ as forerunner and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as a template. The results showed that the synthesized photocatalyst of Ag@Ag₂S/porous TiO₂ was mainly anatase with a small part of brookite phase. Its BET specific surface area was 243.9 m²/g and the average pore diameter was 2.98 nm. With surface plasmon resonance, the photo-absorption band had a red-shift about to 475 nm, which significantly enhanced the response of the visible range and the photoinduced electron-hole pairs separated easily. The photocatalysis-reaction of methyl orange was used to verify the reaction activity of as synthesized photocatalysts, with the xenon lamp (the wavelength beyond 400 nm) continuous irradiating for 90 min, the degradation rate of the methyl orange solution reached 98%. Moreover, after five times reusing, the degradation rate of methyl orange remained over 90%, which can be explained the as synthesized photocatalysts had stable photocatalytic activity. The antibacterial performance test suggested that the photocatalyst also showed good antibacterial function.

Key words: one-pot hydrothermal synthesis; Ag@Ag₂S; surface plasmon resonance; porous TiO₂; antibacterial performance