

盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的可控制备及 LSPR 增强光催化应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.04.004

刘 军 马楠柯

李广利 贺全国

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

摘 要: 采用多步合成方法制备了一种盘状三元 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒。首先, 通过 Al^{3+} 辅助的水热合成方法得到盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒; 然后, 采用经典的银镜反应, 将 Ag 纳米颗粒负载于盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面; 最后, 原位氧化 Ag 纳米颗粒即得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒。采用 XRD、SEM、TEM 和紫外-可见吸收光谱等对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的形貌、结构和光催化性能进行表征, 并将该光催化剂在模拟太阳光照射下对罗丹明 B、酸橙 7 和孔雀绿等有机染料进行降解。试验结果表明, 相比于商业化的 TiO_2 (P25), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 表现出更好的光催化活性。光催化性能的提高, 主要是由于窄/宽禁带半导体与贵金属 Ag 复合, 使电荷能够在贵金属 Ag、半导体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、AgCl 之间进行有效转移。这种复合纳米颗粒为合成性能优异的等离子体光催化剂提供了良好的借鉴, 并为其在环境治理的实际应用中提供了良好的范例。

关键词: 氧化铁; 复合纳米颗粒; 贵金属; 等离子体光催化剂

中图分类号: O644.14

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)04-0024-08

引文格式: 刘 军, 马楠柯, 李广利, 等. 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的可控制备及 LSPR 增强光催化应用 [J]. 包装学报, 2019, 11(4): 24-31.

0 引言

近年来, 半导体纳米材料以其优异的光催化性能, 被广泛应用于环境光催化领域中。光照条件下, 半导体纳米光催化剂能够迅速将水、空气中的有机污染物降解为对环境无害的 CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}^{[1-3]}$ 。常见的高性能半导体纳米光催化剂主要有 TiO_2 、 SnO_2 和 ZnO

等宽禁带半导体^[4-6], 但是这些宽禁带半导体存在可见光利用率低的缺点。此外, 单一组分的半导体纳米材料还存在电子空穴对复合率高等缺点^[7-9]。为了提高半导体纳米光催化剂的光吸收范围, 学者们提出将多种窄禁带半导体(如 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 BiVO_4 和 CdS 等)进行复合的方法。多组分复合半导体光催化剂不仅能提高光的利用率, 还能促进光生载流子的快速分离。

收稿日期: 2019-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61703152), 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50127, 2018JJ3134), 湖南省教育厅科技基金资助项目(18A273, 18C0522)

作者简介: 刘 军(1988-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为光催化纳米材料, E-mail: junliu@hut.edu.cn

通信作者: 贺全国(1973-), 男, 湖南常德人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事纳米材料, 生物功能材料, 生物医学传感器方面的教学与研究, E-mail: hequanguo@126.com

此复合结构可以利用不同的机理以提高光催化性能, 例如窄宽禁带半导体复合、半导体与贵金属复合、 $p\text{-}n$ 异质结构^[10-12]。其中, 半导体与贵金属复合结构能够有效地促进光生电子空穴分离, 加快光催化降解速率, 提高催化剂的稳定性。

通过复合其他半导体, 能够进一步提高 Ag/AgX ($X=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 复合纳米材料的等离子光催化性能。其原因是半导体和贵金属 Ag/AgX 之间的接触电势差 (contact potential difference, CPD) 能够促进载流子的转移, 从而提高复合纳米材料的光催化性能^[13]。铁氧化物纳米材料作为重要纳米材料之一, 提高其光催化性能也是近年来的研究热点。尤其是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒, 它是一种窄禁带的 n 型半导体, 禁带宽度约为 2.2 eV, 可以吸收可见光并进行光催化反应^[14]。因此, 将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 Ag/AgX 结合形成三元复合光催化剂, 复合材料的光催化性能既能得到提高, 铁氧化物又能形成磁性可回收的复合光催化剂。

An C. H. 等^[15] 合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{AgCl}:\text{Ag}$ 多层复合结构, 该复合结构能提高光催化性能, Fe_3O_4 可以作为可回收催化剂载体, $\text{AgCl}:\text{Ag}$ 参与光催化反应。然而, 鲜有文献报道将 Ag/AgX 包覆在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 形成形貌均一的复合光催化剂。基于此, 本课题组制备了紫外-可见混合光驱动的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合光催化剂, 并将其与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 、商业化的 TiO_2 (P25) 的光催化性能进行比较, 最后详细阐述了局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 辅助的光催化机制, 以期复合半导体光催化剂的研究提供理论参考。

1 试验部分

1.1 试剂及设备

1) 试剂

九水合硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、碱式乙酸铝 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{Al}$)、戊二醛水溶液 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 25%)、硝酸银 (AgNO_3)、氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%) 和无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 均购于国药化学试剂公司; 氨基硅烷偶联剂 (aminopropyl triethoxy silane, APTES)、罗丹明 B (rhodamine B, RhB)、酸橙 7 (acid orange 7, AO7) 和孔雀石绿 (malachite green, MG) 均购于上海阿拉丁试剂有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP) 购于 Sigma-Aldrich 公司, 摩尔质量为 10 000

g/mol; 所有化学试剂均未经过进一步纯化; 试验用水均为超纯水 (电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2) 仪器

冷场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Hitachi S-4800 型, 日本日立公司; 高分辨透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM), JEOL JEM-2100F 型, 日本电子株式会社; X 射线粉末衍射仪 (X-ray powder diffractometer, XRD), 荷兰帕纳科公司; 紫外-可见吸收光谱仪 (UV-vis absorption spectrometer, UV-Vis), Shimadzu UV-2550 型, 日本岛津公司; 光催化反应仪, AI-GHY-DGNKW 型, 上海那艾精密仪器有限公司。

1.2 样品制备

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合光催化剂采用三步法合成, 如图 1 所示。第一步, 采用阳离子 (Al^{3+}) 辅助的水热法合成盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒; 第二步, 采用一步装配法合成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合结构, 即逐步采用氨基硅烷和戊二醛在盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面修饰氨基和醛基, 再通过经典的银镜反应将 Ag 纳米颗粒包覆在盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面^[16]; 第三步, 通过 Fe^{3+} 原位氧化法将部分 Ag 纳米颗粒转化为 AgCl , 即得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合光催化剂。

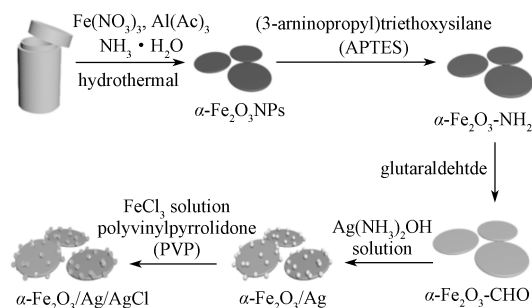


图 1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合光催化剂的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the formation process of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ plasmonic heterostructure

1.2.1 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的制备

盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒采用 Al^{3+} 调控的水热法制备。具体步骤如下: 称取 0.808 g 的九水合硝酸铁, 溶解于 10 mL 的去离子水中, 并添加 0.048 g 的碱式乙酸铝, 搅拌均匀; 然后将 10 mL 的浓氨水加入到上述混合溶液中, 并持续搅拌一段时间, 直至溶液混合均匀; 将混合溶液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 并置于电热恒温干燥箱中,

160 °C下反应 12 h 后, 自然冷却至室温; 最后将反应后的混合溶液移入高速离心机中收集产物, 并用去离子水和乙醇分别交替清洗 3 次, 将产物转入 80 °C 干燥箱中干燥, 得到 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒。

1.2.2 盘状 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒的制备

制备盘状 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒采用逐步装配法。先将 40 mg 盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒分散于 100 mL 无水乙醇中, 并以 500 r/min 的速度搅拌, 逐滴加入 0.5 mL 体积分数为 2% 的 APTES 乙醇溶液; 10 min 后, 逐滴加入 1 mL 超纯水, 在 30 °C 下搅拌 3 h; 离心分离, 取 20 mg 氨基修饰的盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒分散于 19 mL 超纯水中, 加入 1 mL 磷酸缓冲溶液和 5 mL 戊二醛水溶液, 在 30 °C 下搅拌 2 h; 将 17 mg AgNO₃ 加入到 2 mL 水中, 并加入质量分数为 4% 的稀氨水, 直到产生的沉淀刚好消失, 形成银氨溶液; 取 5 mg 醛基修饰的盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒分散于 1 mL 无水乙醇中, 加入上述银氨溶液中, 在 85 °C 下反应 30~40 min, 得到的产物离心分离, 分别用乙醇和水洗涤 3 次, 然后干燥真空保存。

1.2.3 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的制备

取 5 mg 盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒分散于 27 mL 的超纯水中, 加入 3 mL 浓度为 50 mmol/L 的 PVP 溶液后, 搅拌, 再逐滴加入 3 mL 浓度为 0.37 mol/L 的 FeCl₃ 溶液, 并在 30 °C 下搅拌 30 min, 所得产物分别用乙醇和超纯水洗涤 3 次, 干燥真空保存。

1.3 光催化测试

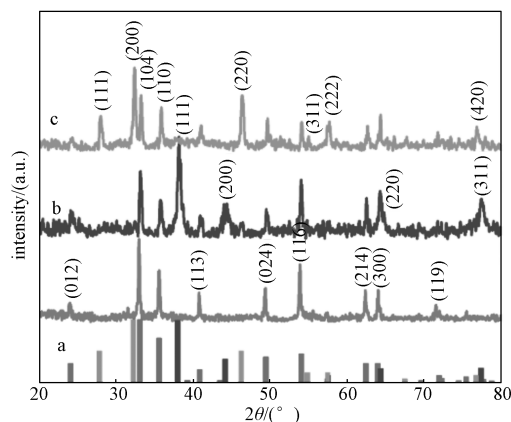
采用紫外-可见混合光 (300 W 汞灯源) 测试所制备样品的光催化性能, 并与实验组 (10 mL 的 RhB/AO7/MG 溶液 (RhB、AO7、MG 溶液的质量浓度分别为 10, 15, 10 mg/L), 加入 3 mg 催化剂) 和空白组 (10 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液, 不加催化剂) 进行对比。首先, 将样品超声分散于 10 mL RhB 溶液中, 在黑暗环境中搅拌 30 min 达到吸附平衡; 然后, 对实验组和空白组进行光源辐照, 每 2 min 取样; 最后用紫外-可见吸收光谱仪测试样品的吸光度, 范围为 450~650 nm 或者 200~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 纳米颗粒的结构表征

所有样品的结构主要采用 X 射线粉末衍射仪进行表征, 如图 2 所示。盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒 (曲线 a)、 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒 (曲线 b) 和 α -Fe₂O₃/

Ag/AgCl 复合纳米颗粒 (曲线 c) 的结构与纯 α -Fe₂O₃ (No. 33-0664, 红色柱状图)、Ag (No. 04-0783, 紫色柱状图) 和 AgCl (31-1238, 蓝色柱状图) 的标准 JCPDS (joint committee on powder diffraction standards) 卡片进行对比。由图可以看出: 在盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒的 XRD 图谱中, 衍射峰的位置和强度都能够较好地与标准 JCPDS 卡片的 No. 33-0664 对应, 这表明合成的盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒是纯斜方六面体赤铁矿, 并具有较好的结晶性; 在 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒的 XRD 图谱中, 金属 Ag 的衍射峰能够较好地对应于标准 JCPDS 卡片金属 Ag 的 (111) (200) (220) 和 (311) 晶面; 在 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的 XRD 图谱中, AgCl 的衍射峰与标准 JCPDS 卡片的 No. 31-1238 能够较好对应, 峰位对应于角银矿的 (111) (200) (220) (311) (222) 和 (420) 晶面, 值得注意的是, 金属 Ag (111) 晶面的衍射峰变得微弱, 这主要是由于 Ag 的晶粒变小并且部分被 AgCl 包覆^[17]。



注: 曲线 a 为盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒, 曲线 b 为 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒, 曲线 c 为 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒。

图 2 盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒、 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒、 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of disc-like α -Fe₂O₃ NPs, α -Fe₂O₃/Ag NPs and α -Fe₂O₃/Ag/AgCl NPs

2.2 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的形貌表征

图 3 为盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒、 α -Fe₂O₃/Ag 复合纳米颗粒、 α -Fe₂O₃/Ag/AgCl 复合纳米颗粒的 SEM、TEM 和 HRTEM 的表征结果。由图 3a~3c 可以看出, 盘状 α -Fe₂O₃ 纳米颗粒粒径约为 600 nm, 整体形貌均一, 边缘粗糙; 两组晶格条纹均可以被清晰分辨, 一组晶格条纹的间距为 0.251 9 nm, 对应 α -Fe₂O₃ 的 (110) 晶面, 另一组晶格条纹的间距也为 0.251 9 nm, 对应 α -Fe₂O₃ 的 (210) 晶面。综合 HRTEM 的

分析结果, 可以得知所制备的盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒为单晶结构。由图 3d~3f 可以看出, 在平滑的盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面包覆上了许多均匀的 Ag 纳米颗粒; 晶格间距为 0.236 0 nm 的晶格对应于 Ag (标准 JCPDS 的 No. 04-0783) 的 (111) 晶面, 晶格间距为 0.251 9 nm 的晶格对应于盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 (110) 晶面。这说明 Ag 纳米颗粒成功地包覆在盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面。由图 3g~3i 可以看出, 相比于 Ag 纳米颗粒, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面的 Ag/AgCl 复合纳米颗粒的尺寸变大, 其原因是 Ag 纳米颗粒可以被

部分氧化成 Ag^+ , 并与 Cl^- 形成 AgCl 沉淀, 表面能的降低使 AgCl 沉淀与 Ag 纳米颗粒聚集形成更大的 Ag/AgCl 复合纳米颗粒; 晶格间距为 0.251 9 nm 的条纹可以归类于盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的 (110) 晶面, 晶格间距为 0.236 0 nm 的条纹可认为是金属 Ag 的 (111) 晶面, 此外, 在 Ag/AgCl 复合纳米颗粒中, 发现晶格间距为 0.203 0 nm 的条纹, 其可以对应于 AgCl (标准 JCPDS 的 No. 22-1326) 的 (110) 晶面。以上结果表明本课题组采用原位氧化法成功制备了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒。

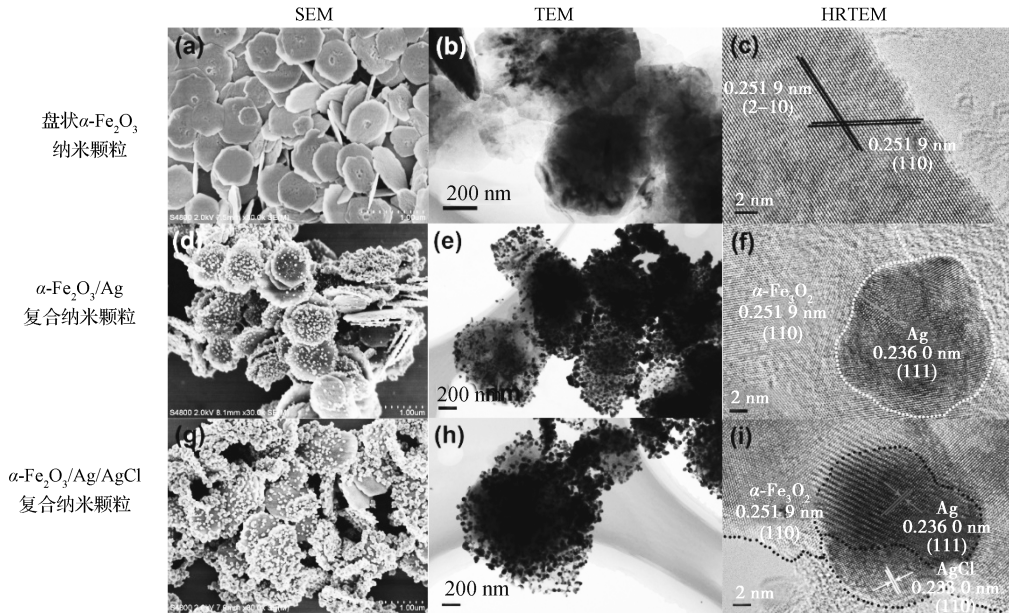


图 3 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的 SEM、TEM、HRTEM 图

Fig. 3 SEM, TEM and HRTEM images of disc-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ NPs, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ NPs

2.3 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光吸收性能

图 4 为盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒和商业 TiO_2 (P25) 的紫外-可见吸收光谱图。

由图 4 可知: 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在可见光区域 380~600 nm 有较宽的吸收峰, 这主要是由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是窄禁带半导体 (禁带宽度约为 2.2 eV)^[18]; 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒表面包覆 Ag 纳米粒子之后, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒显示了更强、更宽的可见光吸收, 这主要是由于金属 Ag 的局域等离子共振吸收, 而峰位的红移主要是由于 Ag 纳米粒子的引入; 由于 AgCl 的出现, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光吸收有较大的变化, 相对于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒, 其可见光部分有一定减弱, 这说明部分 Ag 转变为 AgCl; P25 在紫外光区域有较强的吸收, 说明它是一

种宽禁带半导体。

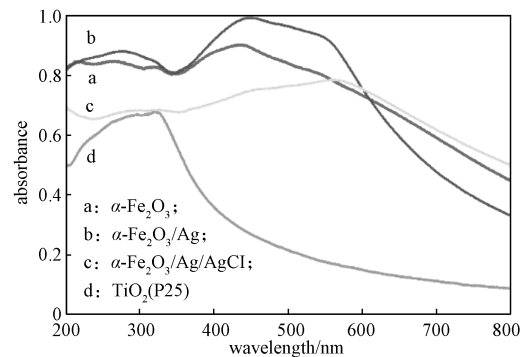


图 4 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒和 P25 的紫外-可见吸收光谱图

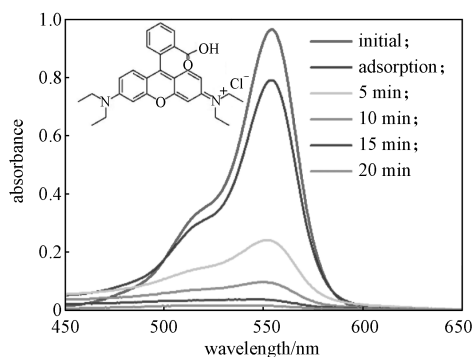
Fig. 4 UV-visible absorption spectra of disc-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ NPs, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ NPs

2.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光催化性能

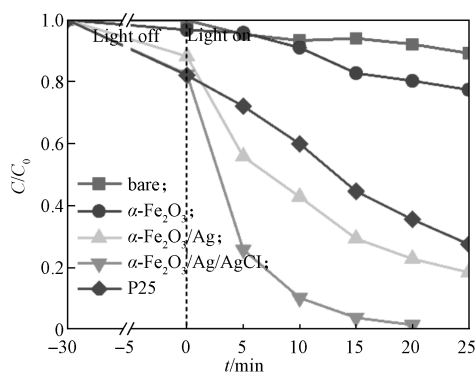
在紫外-可见混合光下, 本课题组分别用盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒等样品降解 RhB 溶液并测试其光催化性能。光照之前, 所有的催化样品都均匀分散于 RhB 溶液中, 并在黑暗环境中搅拌 30 min, 以达到吸附平衡。

图 5a 为混合光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 样品降解 RhB 不同时间后, RhB 的实时光吸收图谱。试验中光照取样间隔为 5 min。由图 5a 可以看出, 随着光照时间的加长, RhB 吸收峰的强度逐渐降低, 这说明 RhB 被 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 逐渐催化降解; 光照 20 min 后, 超过 98% 的 RhB 被降解完全。

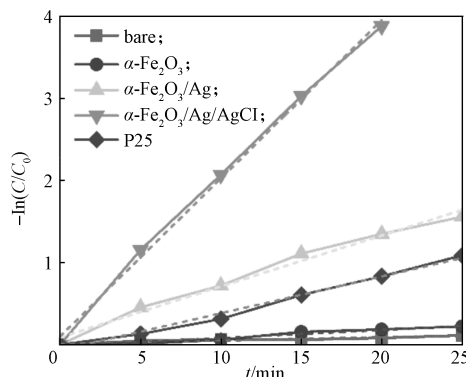
图 5b 为空白组、盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒和 P25 的相对光催化活性图。降解过程中, 降解反应遵循 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 方程。在环境污染物净化方面, 由于污染物的浓度较低, L-H 方程可以简化为伪一级动力学方程: $-\ln(C/C_0)=kt$, 其中 C_0 和 C 分别为染料的初始浓度和试验测试的实时浓度, t 为时间, k 为第一反应速率常数, 同时也是图 5c 中拟合直线的斜率, 斜率越大, 说明催化剂对染料的降解率越大^[19]。盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒和 P25 的 k 值分别为 0.991×10^{-2} , 6.21×10^{-2} , 19.3×10^{-2} 和 $4.48 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。可见, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 复合纳米颗粒的光催化活性比盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒高, 主要是由于 Ag 纳米颗粒的引入, LSPR 效应提高了光催化活性; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的 k 值最大, 说明该复合结构的光催化剂的光催化性能优于其它铁氧化物-贵金属光催化体系。



a) RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱图



b) 降解率

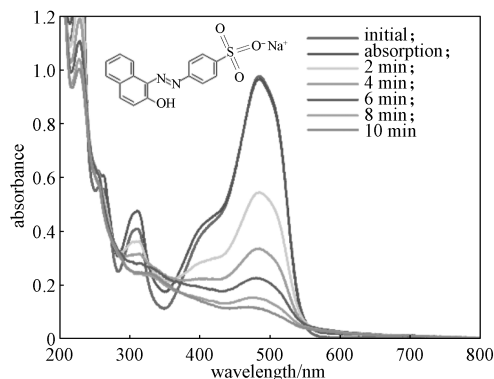


c) L-H 方程

图 5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光催化性能图
Fig. 5 Photocatalytic performance of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ composite nanoparticles

此外, 本课题组采用 3 mg 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒对另外两种染料 (AO7 和 MG) 进行光催化试验。混合光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒分别降解 10 mL 质量浓度为 15 mg/L 的 AO7、质量浓度为 10 mg/L 的 MG, 其光吸收图谱如图 6 所示。由图可以看出, 光照 10 min 后, 约 90% 的 AO7 被有效降解; 光照 30 min 后, 约 98% 的 MG 被有效降解。

综合分析上述实验结果可知, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒能够降解多种有机污染物。



a) AO7

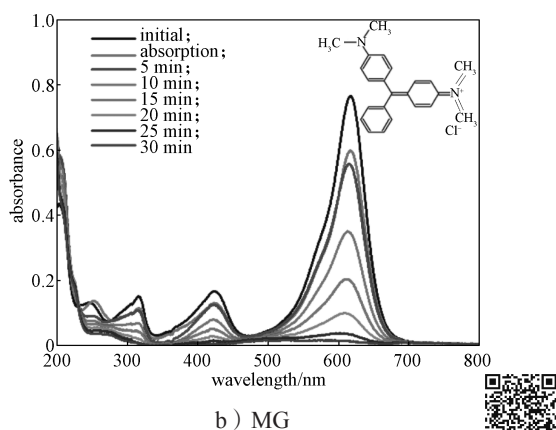


图 6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 催化作用下 AO7 和 MG 的紫外 - 可见吸收光谱图

Fig. 6 The degradation curve of AO7 and MG in the presence of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ NPs

2.5 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光催化增强机制

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒的光催化性能增强的主要原因是 LSPR 效应辅助的光催化机制。图 7 展示了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒可能的光催化机制。相对于标准氢电势, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 AgCl 的禁带宽度分别为 2.20 和 3.26 eV^[20, 21]。Ag 的功函数为 4.80 eV^[22], 相对于标准氢电势, 通过计算得其位置为 0.30 eV。

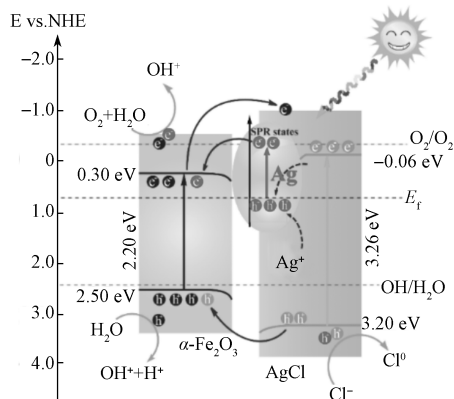
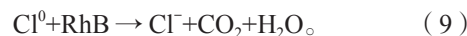
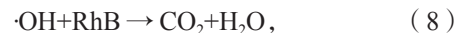
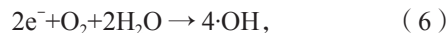
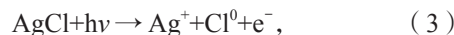
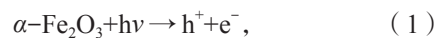


图 7 紫外 - 可见混合光下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒可能的光催化机制图

Fig. 7 Proposed photocatalytic mechanism and electron-hole separation in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ hybrid NPs under simulated sunlight

由图 7 可以看出, 在紫外 - 可见混合光辐照下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、AgCl 和金属 Ag 都可以吸收光, 产生光生电子空穴对。其中, 金属 Ag 可以吸收可见光, 从而产生较强的 LSPR 效应^[23-24]。同时, 贵金属纳米

粒子能够产生较强的原位表面电场, 激发 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 AgCl 产生更多的电子空穴对^[25]。因此, 金属 Ag 产生光生电子流向 AgCl 的导带 (conduction band, CB)。AgCl 表面高浓度的电子被溶液中的 O_2 和 H_2O 捕获, 并生成高活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[26]。而 AgCl 价带 (valence band, VB) 上的空穴能够将 Cl^- 氧化为 Cl^0 自由基^[27]。此外, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 导带上的电子转移到金属 Ag 上, 与金属 Ag 留下的空穴复合。而留在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 禁带上的空穴能够被环境中的水捕获, 形成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。这些自由基 ($\cdot\text{OH}$ 和 Cl^0) 有非常高的光催化活性, 能够降解各种有机污染物。上述光化学过程如式 (1) ~ (9) 所示^[24]。



总的来说, 在紫外 - 可见混合光的辐照下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 的光催化性能可以归因于 LSPR 效应增强的光催化机制, 以及光生载流子的有效分离。

3 结语

本课题组采用三步可控合成了一种盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒, 将 Ag/AgCl 复合纳米颗粒固定在盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 形成三组分复合纳米颗粒。这种三组分复合纳米颗粒显示出高效光催化活性, 能够在紫外 - 可见混合光辐照下降解 RhB、AO7 和 MB 等有机污染物。与单纯 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 和商业化的 P25 相比, 盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒具有更好的光催化活性。这种结合贵金属与半导体的设计方案, 形成了基于贵金属 LSPR 的电荷快速转移体系。最后, 这些盘状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ 复合纳米颗粒为制备其他高效的基于贵金属 Ag 的光催化剂提供了良好的借鉴。

参考文献:

[1] WU W, JIANG C Z, ROY V A L. Recent Progress

- in Magnetic Iron Oxide-Semiconductor Composite Nanomaterials as Promising Photocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 38–58.
- [2] 葛明, 李振路. 基于银系半导体材料的全固态 Z 型光催化体系[J]. *化学进展*, 2017, 29(8): 846–858.
GE Ming, LI Zhenlu. All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems Based on Silver-Containing Semiconductor Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(8): 846–858.
- [3] 郭庆, 周传耀, 马志博, 等. 表面光催化基元反应研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(2): 114–126.
GUO Qing, ZHOU Chuanyao, MA Zhibo, et al. Elementary Reactions in Surface Photocatalysis[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2018, 48(2): 114–126.
- [4] LIU J, YANG S L, WU W, et al. 3D Flowerlike α -Fe₂O₃@TiO₂ Core-Shell Nanostructures General Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11): 2975–2984.
- [5] TIAN Q Y, WU W, SUN L L, et al. Tube-Like Ternary α -Fe₂O₃@SnO₂@Cu₂O Sandwich Heterostructures: Synthesis and Enhanced Photocatalytic Properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 13088–13097.
- [6] LI P, WEI Z, WU T, et al. Au-ZnO Hybrid Nanopyramids and Their Photocatalytic Properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 5660–5663.
- [7] LIU J, WU Z H, TIAN Q Y, et al. Shape-Controlled Iron Oxide Nanocrystals: Synthesis, Magnetic Properties and Energy Conversion Applications[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(34): 6303–6326.
- [8] SU J Z, GUO L J, BAO N Z, et al. Nanostructured WO₃/BiVO₄ Heterojunction Films for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(5): 1928–1933.
- [9] TIAN Q Y, WU W, LIU J, et al. Dimensional Heterostructures of 1D CdS/2D ZnIn₂S₄ Compositing with 2D Graphene: Designed Synthesis and Superior Photocatalytic Performance[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(9): 2770–2777.
- [10] CHEN J S, CHEN C P, LIU J, et al. Ellipsoidal Hollow Nanostructures Assembled from Anatase TiO₂ Nanosheets as a Magnetically Separable Photocatalyst[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2631.
- [11] LIU J, WU W, TIAN Q Y, et al. Anchoring of Ag₆Si₂O₇ Nanoparticles on α -Fe₂O₃ Short Nanotubes as a Z-Scheme Photocatalyst for Improving Their Photocatalytic Performances[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(32): 12745–12755.
- [12] SUN L L, WU W, TIAN Q Y, et al. In Situ Oxidation and Self-Assembly Synthesis of Dumbbell-Like α -Fe₂O₃/Ag/AgX (X=Cl, Br, I) Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1521–1530.
- [13] YOU H J, LIU R, LIANG C C, et al. Gold Nanoparticle Doped Hollow SnO₂ Supersymmetric Nanostructures for Improved Photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(12): 4097.
- [14] ZHU J X, YIN Z Y, YANG D, et al. Hierarchical Hollow Spheres Composed of Ultrathin Fe₂O₃ Nanosheets for Lithium Storage and Photocatalytic Water Oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(3): 987.
- [15] AN C H, MING X J, WANG J Z, et al. Construction of Magnetic Visible-Light-Driven Plasmonic Fe₃O₄@SiO₂@AgCl: Ag Nanophotocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 5171.
- [16] LIU J, WU W, TIAN Q Y, et al. Tube-Like α -Fe₂O₃@Ag/AgCl Heterostructure: Controllable Synthesis and Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(75): 61239–61248.
- [17] REMITA H, ETCHEBERRY A, BELLONI J. Dose Rate Effect on Bimetallic Gold-Palladium Cluster Structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(1): 31–36.
- [18] WU W, WU Z H, YU T, et al. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(2): 023501.
- [19] ZHANG J M, CHEN G Z, GUAY D, et al. Highly Active PtAu Alloy Nanoparticle Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(4): 2125–2130.
- [20] LINIC S, CHRISTOPHER P, INGRAM D B. Plasmonic-Metal Nanostructures for Efficient Conversion of Solar to Chemical Energy[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 911–921.
- [21] LIU J, WU Z H, HE Q G, et al. Catalytic Application and Mechanism Studies of Argentite Chloride Coupled Ag/Au Hollow Heterostructures: Considering the Interface Between Ag/Au Bimetals[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14: 35.
- [22] ZHOU J, REN F, ZHANG S F, et al. SiO₂-Ag-

- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Multi-Shell Structures: Plasmon Enhanced Photocatalysts with Wide-Spectral-Response[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(42): 13128.
- [23] MIN Y L, HE G Q, XU Q J, et al. Self-Assembled Encapsulation of Graphene Oxide/Ag@AgCl as a Z-Scheme Photocatalytic System for Pollutant Removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(5): 1294–1301.
- [24] WANG P, HUANG B B, QIN X Y, et al. Ag@AgCl: A Highly Efficient and Stable Photocatalyst Active Under Visible Light[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(41): 7931–7933.
- [25] LONG J L, CHANG H J, GU Q, et al. Gold-Plasmon Enhanced Solar-to-Hydrogen Conversion on the {001} Facets of Anatase TiO_2 Nanosheets[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3): 973.
- [26] SONI S S, HENDERSON M J, BARDEAU J, et al. Visible-Light Photocatalysis in Titania-Based Mesoporous Thin Films[J]. Advanced Materials, 2008, 20(8): 1493–1498.
- [27] ZHOU J B, CHENG Y, YU J G. Preparation and Characterization of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl/ TiO_2 Nanocomposite Thin Films[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 223(2/3): 82–87.

(责任编辑: 邓 彬)

Controllable Synthesis and Enhanced LSPR Photocatalytic Activity of Disc-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ Composite Nanoparticles

LIU Jun, MA Nanke, LI Guagli, HE Quanguo

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The disc-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ composite nanoparticles were synthesized via the multi-step method. Firstly, disc-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs were prepared by the Al^{3+} assisted hydrothermal method. Then, Ag NPs were anchored on the surface of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs by the classical “silver mirror” reaction. Finally, the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ composite nanoparticles were obtained by the in-situ oxidation. The structure, morphology and photocatalytic performance of as-prepared heterostructure were characterized by XRD、SEM、TEM and UV-vis absorption spectrum. The photocatalyst was used in the degradation of RhB, AO7 and MG under UV-visible light illumination. The better photocatalytic property of the photocatalyst was presented compared with the commercial TiO_2 (P25). The enhanced photocatalytic performance could be ascribed to the broad spectral response of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ and efficient charge transfer between plasmon-excited Ag nanoparticles and semiconductors. Significantly, this $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ composite nanoparticles could provide a viewpoint on preparing other plasmonic-based photocatalysts for the practical application in environmental issues.

Keywords: iron oxide; composite nanoparticle; noble metal; plasmonic-based photocatalyst