

Flagella-Templated Process to Noble Metal Nanoparticles/TiO₂ Composite Films and Their Photocatalytic Activity*

Lixia Wang, Yonggen Weng, Tao He[#], Jinguang Xu

Chemistry and Chemical Engineering College, Yantai University, Yantai
Email: [#]htzy79@yahoo.com.cn

Received: Apr. 15th, 2013; revised: Apr. 16th, 2013; accepted: May 5th, 2013

Copyright © 2013 Lixia Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this work, flagella are used to control over the growth and assembly of Au and Ag nanoparticles, and a stable dispersion of flagella/metal nanoparticle is successfully obtained. A composite film with a TiO₂/Au(Ag)/TiO₂ sandwich structure is prepared by means of a dip-coating method where a dialyzed TiO₂ solution and flagella stabilized Au and Ag nanoparticles are used as raw materials. TEM and UV-visible spectroscopy characterizations reveal that the sandwich structures play a role in stabilizing metal nanoparticles in the composite films and visible light photocatalytic activity is attributed to the existence of Au and Ag nanoparticles.

Keywords: Microbial Template Method; TiO₂ Film; Ag/TiO₂; Au/TiO₂; Photocatalysis

鞭毛模板制备贵金属纳米颗粒/TiO₂ 复合薄膜及光催化活性研究*

王莉霞, 翁永根, 何涛[#], 徐金光

烟台大学化学化工学院, 烟台
Email: [#]htzy79@yahoo.com.cn

收稿日期: 2013年4月15日; 修回日期: 2013年4月16日; 录用日期: 2013年5月5日

摘要: 通过大肠杆菌鞭毛控制 Au 和 Ag 的纳米颗粒的生长及组装, 获得稳定的鞭毛/金属纳米颗粒分散液。以此分散液以及透析钛溶胶为原料, 通过浸渍提拉法制备 TiO₂/Au(Ag)/TiO₂ 夹心结构的复合薄膜。通过透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见分光光度计(UV-visible spectroscopy)对鞭毛、鞭毛/贵金属纳米颗粒进行表征。研究发现, 该复合膜的夹心结构起到了稳定金属纳米颗粒的作用, 而金属纳米颗粒的引入赋予了该复合膜可见光催化活性。

关键词: 微生物模板法; TiO₂ 薄膜; Ag/TiO₂; Au/TiO₂; 光催化

1. 引言

当前, TiO₂ 薄膜被广泛用于光催化、太阳能电池等研究领域^[1,2]。然而, TiO₂ 本身带隙较宽不吸收可见

光, 因此无法单独实现可见光下的光催化以及光电转化。因此, 如何通过对 TiO₂ 薄膜进行修饰改性, 使其获得可见光响应特性是当前光催化以及染料太阳能电池研究领域的重要内容^[3]。

最近研究发现金、银等贵金属纳米颗粒可以吸收可见光, 从而发生表面等离子体共振现象。通过表面

*基金项目: 烟台大学青年基金项目(HY 10Z12), 国家自然科学基金项目(21171144/B010101)。

[#]通讯作者。

等离子共振,上述纳米颗粒可以通过能量或电子传递等方式参与 TiO₂ 等光活性半导体的光催化过程,从而赋予 TiO₂ 可见光催化活性^[4]。然而,贵金属纳米颗粒通常具有稳定性差,容易聚集长大是制约其应用的重要问题之一^[5]。

鞭毛表面含有丰富的官能团,具有纳米管状形态。在贵金属纳米颗粒的控制合成研究中,鞭毛是贵金属纳米颗粒理想的成核、生长位点,同时可以诱导贵金属纳米颗粒在其表面自组装^[6]。本文试图以大肠杆菌鞭毛为模板,制备尺寸可控、具有良好分散性的金和银的纳米颗粒分散液。然后以此为原料,通过构筑 TiO₂/Au(Ag)/TiO₂ 夹心结构的薄膜,提高贵金属纳米颗粒的稳定性,同时赋予薄膜可见光催化活性。此研究为解决贵金属纳米颗粒稳定性问题、为提高二氧化钛薄膜的可见光催化活性的研究都具有一定的借鉴作用。

2. 实验部分

2.1. 以鞭毛为模板制备载银、载金 TiO₂ 光催化剂

将培养 24 h 的大肠杆菌^[7]菌液以 3500 rcf 离心弃上清液,同样再用 PBS 缓冲液清洗弃上清液,加水 10 mL,涡旋 2 min。再以 9000 rpm 离心 13 min,取上清液,即得鞭毛溶液。

取 20 ml 1M 盐酸于烧杯中,磁力搅拌下逐滴加入 4.0 g 钛酸丁酯,1 h 后停止搅拌,静置 10 min,将上层油状(丁醇)弃去。磁力搅拌下逐渐加水至 50 mL。将溶液转入透析袋(截留分子量 1000)于去离子水中透析,至钛溶胶 pH 约为 3.0,得钛溶胶备用。

将鞭毛溶液与硝酸银或者氯金酸的溶液按一定比例混合,然后在 150 W 氙灯下光照 10 分钟后获得鞭毛和贵金属纳米颗粒的混合溶液。将载玻片先在钛溶胶中浸渍提拉,自然晾干后,再将载玻片用同样的方式在鞭毛和贵金属纳米颗粒的混合溶液中浸渍提拉,晾干后再用同样的方式在钛溶胶中浸渍提拉,晾干后于马弗炉 500℃ 焙烧 2 h,得到负载有贵金属纳米颗粒的 TiO₂ 薄膜样品,纯二氧化钛薄膜样品制备过程中省略负载贵金属纳米颗粒的步骤。

2.2. 光催化活性表征

取甲基橙(MO)溶液(5 ml, 1 mg/L)于自制玻璃槽

(7.5 × 2.5 × 1.5 cm³)中,以 Xe 灯光源(150 W)和 8 W 直型低压汞灯为光源分别评价可见及紫外光下的催化活性。每隔 10 min 取少量反应液,用 UV-9000 分光光度计(上海元析仪器有限公司)测 MO 浓度变化。

3. 结果与讨论

3.1. 鞭毛 TEM 照片

将纯化的鞭毛经过醋酸铀酰负染色后,利用 TEM 对其进行表征(图 1)。由 TEM 图片可知,我们成功获得了高纯度的鞭毛产品。鞭毛长度超过 2 微米,而直径大约为 20 nm。鞭毛在灭菌去离子水中具有极好地分散性,外观呈真溶液状。有趣的是,鞭毛灭菌在去离子水中具有良好地稳定性。4℃ 静置 1 周后的样品用 TEM 观察,其形态并没有破坏。

3.2. 鞭毛存在下贵金属纳米颗粒的制备及组装

图 2(a)是在鞭毛存在下制备的金纳米颗粒的 TEM 照片。许多颗粒呈线状排列。鞭毛表面富含含有硫

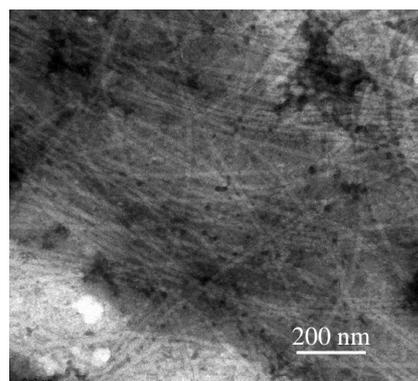


Figure 1. TEM image of flagella
图 1. 鞭毛 TEM 照片

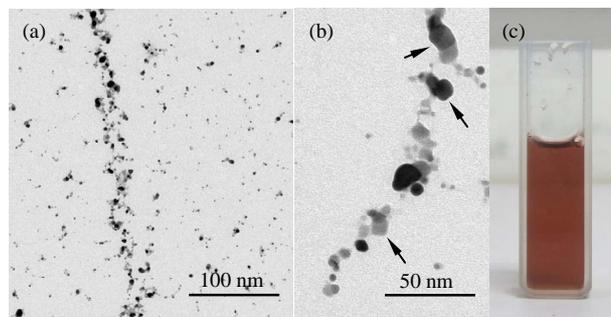


Figure 2. (a) and (b) TEM images of Au nanoparticles prepared with flagella; (c) Dispersion of Au nanoparticles
图 2. (a), (b) 鞭毛存在下制备的金纳米颗粒的 TEM 照片; (c) 纳米金颗粒的水分散液

基、羧基、氨基等官液相混合时，贵金属能团，它们对金、银等贵金属具有强配位键合能力。将含有贵金属盐前驱物的溶液与鞭毛溶质离子将优先吸附在鞭毛表面。在可见光照射下，金、银的阳离子在鞭毛表面发生光化学还原，生成金属单质。同时，在此过程中，鞭毛表面官能团起到金属纳米颗粒成核位点的作用，诱导金属纳米晶在鞭毛表面发生异相成核生长，并最终沿鞭毛形成纳米颗粒的一维组装体。从高放大倍数的 TEM 照片中(图 2(b))可以观察鞭毛诱导生长的金纳米颗粒的形态和结构。由此图可以看出金纳米颗粒的尺寸主要分布在 5~20 纳米之间，尺寸较小的颗粒近似球形，而一些尺寸较大的颗粒近似立方体形状(如图中箭头所指的颗粒)，这种立方体结构与金面心立方晶体结构相对应。图 2(c)是鞭毛存在下制备的纳米金的水分散体系，该分散液澄清透明，外观似真溶液，说明鞭毛不但可以控制金纳米颗粒的尺寸、组装，而且可以赋予金纳米颗粒良好的分散性。

3.3. 负载贵金属纳米颗粒的薄膜

图 3(a)给出的是不同浓度氯金酸为原料制备的鞭毛/纳米金混合溶液的数码照片。图 3(a)显示随着原料浓度增大，纳米金分散液颜色加深，说明纳米金颗粒密度增大。图 3(b)是用上述鞭毛/纳米金为原料制备的 TiO₂ 薄膜的数码照片，其中最左侧的为纯 TiO₂ 薄膜。照片显示薄膜的表面平整，表面浮现的彩色花纹是由于薄膜对光的干涉所致。尽管金的负载量不同，但是所有薄膜颜色相差不大。参见本实验中薄膜的制备方法可知，金纳米颗粒分布在两层钛溶胶的中间，因此，

看不到金纳米颗粒的红色。图 3(c)给出的是 TiO₂/Au/TiO₂ 薄膜的 SEM 照片。从照片可以看出，薄膜的厚度大约在 1 微米左右，薄膜表面平整。尽管在薄膜的制备过程中，负载有金纳米颗粒的鞭毛被夹在两层二氧化钛溶胶之间，但从薄膜的断裂面难以看出鞭毛导致的孔道结构，说明薄膜是一个致密的整体，而金纳米颗粒被镶嵌在薄膜中间。

单独的鞭毛溶液以及纯 TiO₂ 薄膜在可见光区都没有吸收。鞭毛/金/钛溶胶薄膜在可见光区 400~650 nm 之间有一个明显的吸收峰，如图 3(d)所示。该吸收峰来源于纳米金的表面等离子体共振吸收。值得注意的是在载金二氧化钛薄膜的可见区的吸收谱中该峰演化为一个较宽的吸收带。这一现象可能和烧结过程中金颗粒和二氧化钛之间发生了强相互作用有关。另外，如果直接把鞭毛/纳米金负载在钛溶胶表面，经过 550℃ 焙烧 2 小时后，将不再出现此吸收峰。该实验证明了在样品制备的后期烧结过程中，这种 TiO₂/Au/TiO₂ 的夹层结构对于稳定纳米金颗粒具有重要作用。这种作用也同样适用于稳定纳米银颗粒。

3.4. Ag/TiO₂、Au/TiO₂ 的光催化活性

图 4 中(a)和(c)分别为可见光下 TiO₂ 及 Ag/TiO₂、Au/TiO₂ 降解 MO 的催化活性。在没有光催化剂薄膜存在的情况下，MO 的浓度不随光照时间而变化，说明可见光不能直接降解 MO，Ag/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 体系降解 MO 的光催化活性分别随着载银量和载金量的增加而增强，活性最好的在 60 min 内对 MO 的降解率均达 65% 以上。而有趣的是，图 4 中(b)和(d)显示，紫外

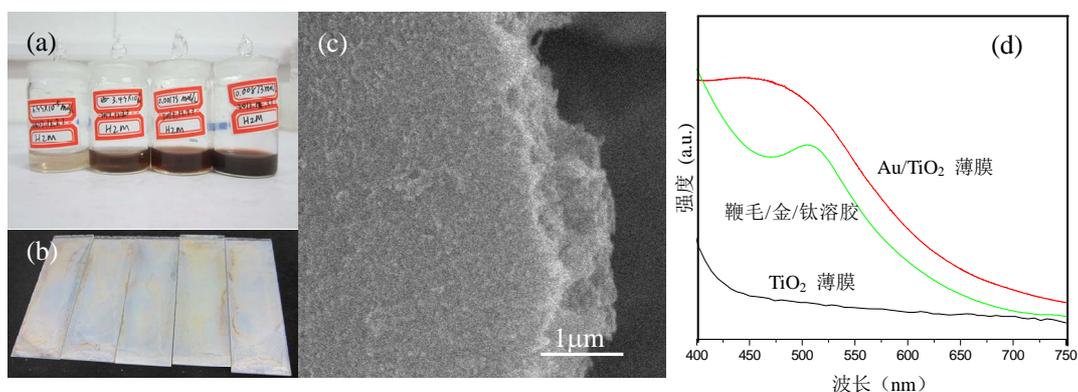


Figure 3. Pictures of (a) Au nanoparticle/flagella solutions obtained by varying the dosage of chloroauric acid and (b) Au nanoparticle/TiO₂ films; (c) SEM image of Au nanoparticle/TiO₂ films; (d) Adsorption spectra of pure TiO₂, flagella/Au/TiO₂ and Au/TiO₂ films
图 3. (a) 不同浓度氯金酸制备的鞭毛/纳米金混合溶液的数码照片；(b) 用上述鞭毛/纳米金为原料制备的 TiO₂ 薄膜的数码照片，其中最左侧的为纯 TiO₂ 薄膜；(c) Au/TiO₂ 薄膜的 SEM 照片；(d) 纯 TiO₂ 薄膜、鞭毛/金/钛溶胶薄膜以及 Au/TiO₂ 薄膜在可见光区的吸收谱

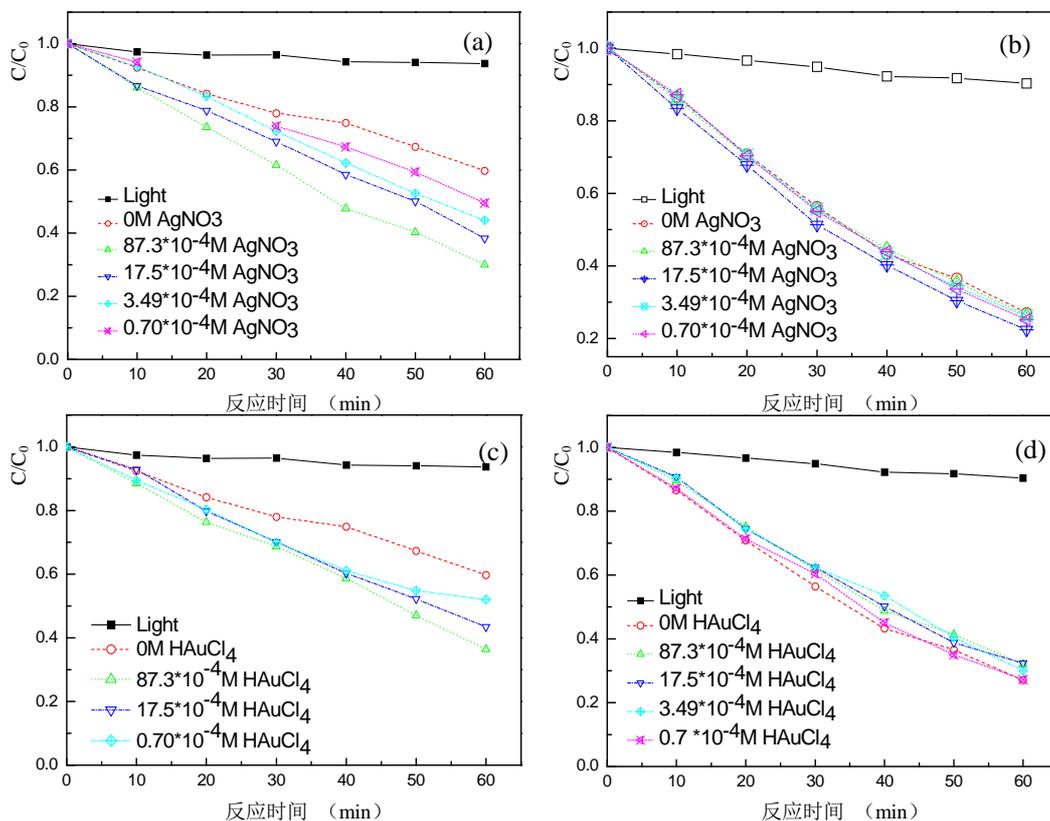


Figure 4. Plots of C/C_0 along with reaction time for Ag/TiO₂ films (a) and (b) and Au/TiO₂ films (c) and (d)
 图 4. Ag/TiO₂ (a)和(b), Au/TiO₂(c)和(d)薄膜光降解甲基橙溶液的活性比较

光照下降解MO的活性并没有因掺杂了贵金属而表现出明显的活性提高。上述活性对比揭示了负载贵金属纳米颗粒的TiO₂薄膜的光催化反应机理在紫外光和可见光催化下是不同的。对于金、银纳米颗粒，它们的表面等离子共振吸收都位于可见区(如图3(d))。最近研究发现，负载在二氧化钛表面的金、银的纳米颗粒可以将可见光的能量直接传递给二氧化钛，或者是将可见光激发的电子传递给二氧化钛。通过上述作用机制而实现可见光下的催化氧化反应。而在紫外光照下，MO则是在二氧化钛本身的光催化作用机制下发生降解，因此贵金属纳米颗粒的引入对其紫外光催化活性影响甚微。

4. 结论

以大肠杆菌鞭毛为模板制备了负载金、银纳米颗粒的TiO₂薄膜。鞭毛有效地控制了贵金属纳米颗粒的生长以及组装，并赋予金属纳米颗粒良好地分散性。薄膜的TiO₂/贵金属/TiO₂的夹心结构提高了贵金属纳

米颗粒的稳定性。贵金属纳米颗粒的存在赋予了TiO₂薄膜显著的可见光催化活性，而对其紫外光催化活性影响不明显。

参考文献 (References)

- [1] D. Zhang, T. Yoshida, T. Oekermann, et al. Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO₂ films for flexible dye-sensitized solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 1228-1234.
- [2] P. Innocenzi, L. Malfatti and G. J. A. A. Soler-Illia. Hierarchical mesoporous films: From self-assembly to porosity with different length scales. *Chemistry of Materials*, 2011, 23: 2501-2509.
- [3] S. S. Soni, M. J. Henderson, J.-F. Bardeau, et al. Visible-light photocatalysis in titania-based mesoporous thin films. *Advanced Materials*, 2008, 20: 1493-1498.
- [4] W. Hou, S. B. Cronin. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 2012, 23(13): 1612-1619.
- [5] L. D. Rogatis, M. Cargnello, V. Gombac, et al. Embedded phases: A way to active and stable catalysts. *Chem SusChem*, 2010, 3(1): 24-42.
- [6] M. T. Kumara, B. C. Tripp and S. Muralidharan. Self-assembly of metal nanoparticles and nanotubes on bioengineered flagella scaffolds. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(8): 2056-2064.
- [7] 沈萍. 微生物学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 59-60.