

SYNTHESE, KARAKTERISERING EN EFFICIËNTIE VAN PLASMON GEACTIVEERDE FOTOKATALYSATOREN ONDER UV EN ZICHTBAAR LICHT

Synthesis, characterization and efficiency of plasmon activated photocatalysts under UV and visible light irradiation

Promotoren:

Prof. Johan Martens

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Prof. dr. Silvia Lenaerts

Departement Bio-ingenieurswetenschappen (UA)

Duurzame energie en luchtzuivering

Masterproef voorgedragen

tot het behalen van het diploma van

Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:

katalytische technologie

Maarten Keulemans

juni 2013

"Dit proefschrift is een examendocument dat na de verdediging niet meer werd gecorrigeerd voor eventueel vastgestelde fouten. In publicaties mag naar dit proefwerk verwezen worden mits schriftelijke toelating van de promotor, vermeld op de titelpagina."

SYNTHESE, KARAKTERISERING EN EFFICIËNTIE VAN PLASMON GEACTIVEERDE FOTOKATALYSATOREN ONDER UV EN ZICHTBAAR LICHT

Synthesis, characterization and efficiency of plasmon activated photocatalysts under UV and visible light irradiation

Promotoren:

Prof. Johan Martens

Departement Microbiële en Moleculaire Systemen

Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse

Prof. dr. Silvia Lenaerts

Departement Bio-ingenieurswetenschappen (UA)

Duurzame energie en luchtzuivering

Masterproef voorgedragen

tot het behalen van het diploma van

Master of science in de bio-ingenieurswetenschappen:

katalytische technologie

Maarten Keulemans

juni 2013

Dankwoord

Eerst en vooral zou ik graag mijn promotor prof. dr. ir. Johan Martens en copromotor prof. dr. Silvia Lenaerts van harte willen bedanken om mij deze kans te geven. De ervaring die ik heb kunnen opdoen in twee onderzoeksgroepen aan twee verschillende universiteiten is van onschatbare waarde. Dankjewel om deze samenwerking tussen de universiteiten opnieuw mogelijk te maken.

Sammy, woorden schieten me tekort. Altijd was je beschikbaar, altijd was je bereid om te helpen, altijd stelde je de juiste vragen die me een andere kijk op de materie gaven. En dit gebeurde telkens weer met evenveel enthousiasme en *ne* lach en *ne* zwans. *Quand quelque chose s'assoit moustache*, dan zit dat snor. Uit de grond van mijn hart, merci!

Ook bedankt aan Sylvie Lacombe voor de kans om buitenlandse ervaring op te doen aan de universiteit van Pau. Delphine Flahaut zou ik willen bedanken voor de karakterisering van de poederstalen met XPS. Mickael Le Behec mag hier zeker ook niet vergeten worden. Dankjewel voor je hulp bij de gasfase activiteitsmetingen, de gezellige babbel tijdens de koffiepauze en de *wine o'clock*. Daarnaast wil ik ook nog Stef Kerkhofs en Maria Filippousi bedanken voor hun hulp bij de karakterisering van de stalen.

Ook veel dank aan de leden van het departement Bio-ingenieurswetenschappen van de UA. De opgewekte "Goedemorgen!" 's morgens, de fijne en interessante gesprekken over de meest uiteenlopende onderwerpen, de lekkere koffiekoeken op vrijdag of taart wanneer iemand jarig was, ... Er hing elke dag een fantastische sfeer. Daarbovenop stonden jullie steeds klaar met raad en daad wanneer nodig was. Dankjewel allemaal voor het afgelopen jaar, ik heb ervan genoten!

Tot slot zou ik mijn ouders willen bedanken. Jullie waren het klankbord waartegen ik steeds weer kon zagen als het nodig was, of begrepen dat ik even met rust gelaten moest worden wanneer mijn gezicht op onweer stond. Dankjewel voor de onvoorwaardelijke steun en liefde die ik altijd al van jullie heb gekregen. Een blik van begrip, een stomme mop of een simpel telefoongesprek waren genoeg om me er terug bovenop te helpen. Ook nog bedankt aan mijn vrienden en mijn liefje, jullie vriendschap, steun en liefde betekent ongelooflijk veel voor me.

Oma, ook jou wil ik bedanken. Je leert me iedere dag weer wat doorzetten is. Een beter voorbeeld kan ik me niet wensen!

Maarten Keulemans, mei 2013

Samenvatting

Omwille van zijn grote *bandgap* (3,2 eV) wordt de fotoabsorptie van een TiO₂ gebaseerde fotokatalysator beperkt tot hoogenergetische fotonen uit het UV gebied. Aangezien UV straling slechts 5% van het zonnenspectrum vertegenwoordigt, is TiO₂ fotokatalyse onder zonlicht zeer inefficiënt. Deze beperking werd overkomen door TiO₂ te modificeren met edelmetaallegering nanopartikels van goud en zilver. Onder de juiste condities werden plasmon resonantie-effecten op het oppervlak van de nanopartikels opgewekt, welke leidden tot een betere lichtcaptatie om zo de fotokatalytische efficiëntie van TiO₂ te verhogen onder zichtbaar licht.

In een eerste fase werden colloïdale suspensies van legering nanopartikels gesynthetiseerd die een sterke fotoabsorptie vertoonden onder zichtbaar licht ten gevolge van *surface* plasmon resonantie. Goud-zilver legering nanopartikels met variërende samenstellingen werden gesynthetiseerd volgens de citraatreductie methode beschreven door Turkevich. De resulterende optische eigenschappen van de nanopartikels waren het gevolg van een gecombineerde bijdrage van beide edelmetalen. Er werd een lineaire blauwverschuiving van de *surface* plasmon absorptieband geobserveerd naarmate het zilveragehalte in het nanopartikel toenam, wat in overeenstemming is met de literatuur.

In een tweede fase werden de colloïdale legering nanopartikels succesvol afgezet op een commerciële TiO₂ bron (AEROXIDE® P90) via de colloïde foto-impregnatie methode. Hierbij bleef de originele partikelgrootte ongewijzigd. De gesynthetiseerde legering nanopartikels, afgezet op TiO₂, hadden een sterke absorptieband tussen 473 ± 15 nm en 542 ± 2 nm (afhankelijk van de legeringsamenstelling) ten gevolge van *surface* plasmon excitatie.

Tot slot werd de fotokatalytische efficiëntie (*i.e.* de formele kwantumefficiëntie) van de composiet nanopartikel/TiO₂ poeders onder UV (385 nm) en zichtbaar licht (490 en 515 nm) getest. Afhankelijk van de golflengte van het ingestuurde licht (UV of zichtbaar), konden twee verschillende werkingsmechanismen worden onderscheiden. De hoogste fotokatalytische efficiënties werden bekomen wanneer de golflengte van het ingestraalde licht overeenkwam met de plasmon absorptieband van de metallische nanopartikels. Dé belangrijkste factor die de fotokatalytische activiteit van de composiet systemen beïnvloedde, was dus de resonantiegolflengte van de nanopartikels. Deze kon worden gestuurd door de samenstelling van de legering nanopartikels te variëren. Daarnaast hadden de partikelgrootte en de belading van het katalysatoroppervlak ook een belangrijke invloed op de activiteit.

Abstract

A drawback of TiO_2 is its large bandgap energy of 3,2 eV, which limits photo absorption to the UV range of the spectrum. As the UV region represents at most 5% of the solar spectrum, TiO_2 is not efficient when sunlight is used to drive photocatalytic reactions. This limitation has been overcome by modifying the TiO_2 photocatalyst with noble metal alloy nanoparticles of gold and silver. Under the right conditions, excited surface plasmon resonance effects on the surface of the nanoparticles led to an improved light absorption which resulted in higher photocatalytic efficiencies under visible light illumination.

In a first stage of the research, colloidal suspensions of alloy nanoparticles were synthesized displaying strong photo-absorption under visible light because of surface plasmon resonance. Gold-silver alloy nanoparticles with varying mole fractions were prepared by the citrate reduction method according to Turkevich. The resulting optical properties of the nanoparticles showed a combined contribution of both noble metals. The maximum of the plasmonband blue shifts linearly with increasing silver content.

In a second phase the colloidal alloy nanoparticles were successfully loaded onto a commercially available TiO_2 source (AEROXIDE® P90) without change in the original particle size using a colloidal photo impregnation method. The prepared alloy nanoparticles supported on TiO_2 showed strong photo absorption of visible light from 473 ± 15 nm to 542 ± 2 nm (depending on the alloy composition) due to surface plasmon resonance.

The photocatalytic efficiency (i.e. formal quantum efficiency) of noble metal modified TiO_2 powders under UV (385 nm) and visible light (490 and 515 nm) irradiation was determined. Depending on the wavelength of the incident light (UV or visible), two different mechanisms could be distinguished. The highest photocatalytic efficiencies were observed at wavelengths corresponding to the metal surface plasmon resonance. This resulted in an increase of the photocatalytic efficiency under visible light illumination. The most important factor influencing the activity of the composite photocatalysts, was the resonance wavelength of the nanoparticles, which could be controlled by varying the composition of the alloy nanoparticles. The particle size and loading of the catalyst surface also had an important impact on the activity.

Lijst met gebruikte afkortingen en symbolen

D_{abs}	absorptiedoorsnede
a.u.	<i>arbitrary units</i>
E_g	<i>bandgap</i>
n	brekingsindex
CFI	colloïde foto-impregnatie
CI	colloïde impregnatie
CB	conductieband
e^-	electron
$e^- - h^+$ paar	elektron-gatpaar
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray spectroscopy</i>
D_{ex}	extinctiedoorsnede
FKE	formele kwantumefficiëntie
FTIR	Fourier Transform Infrarood
ν	frequentie
h^+	gat
$I_{\text{photon count}}$	gemiddeld aantal mol fotonen. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
λ	golflengte
x_{au}	goud molfractie
HG	halfgeleider
HAADF-STEM	<i>High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope</i>
$\cdot\text{OOH}$	hydroperoxyradicaal
$\cdot\text{OH}$	hydroxyradicaal
M	metaal
MB	methyleenblauw
NP(s)	nanopartikel(s)
ω_R	resonantiefrequentie
λ_{res}	resonantiegolflengte
SZ	stearinezuur
N-TiO ₂	stikstof gedopeerd TiO ₂
$\text{O}_2^{\cdot-}$	superoxide anion
SP(s)	<i>surface plasmon(s)</i>
SPR	<i>surface plasmon resonantie</i>
UV	ultraviolet
VB	valentieband
D_{ver}	verstrooiingsdoorsnede
ϕ	werkfunctie
XPS	X-stralen foto-elektron spectroscopie
VIS	zichtbaar
ZLA	zichtbaar licht actieve

Lijst met tabellen

Tabel 1-1: Kristalparameters en eigenschappen rutiel, anataas en brookiet (Mo <i>et al.</i> , 1995).	9
Tabel 2-1: Specificaties van de gebruikte producten.	25
Tabel 2-2: Overzicht specificaties van gebruikte LED <i>arrays</i>	28
Tabel 3-1: Gemiddelde resonantiegolfenlengte met middelbare fout voor de verschillende goud molfracties. De kleine fout op de gemiddelde waarde geeft aan dat de synthesemethode volgens Turkevich zeer reproduceerbaar is.	35
Tabel 3-2: Effectieve samenstelling NPs bepaald via EDX.	37
Tabel 3-3: Hydrodynamische diameter bepaald via <i>Dynamic Light Scattering</i> voor de verschillende metaal molfracties.	38
Tabel 3-4: Gemiddelde resonantiegolfenlengte van de colloïdale suspensie NPs, geïmpregneerde poeders en daaruit volgende roodverschuiving voor de verschillende molfracties.	40
Tabel 3-5: Overzicht van de colloïdale en geïmpregneerde resonantiegolfenlengte van de verschillende gesynthetiseerde stalen.	42
Tabel 3-6: BET specifiek oppervlak voor de gemeten poederstalen.	43
Tabel 3-7: Bindingsenergieën voor de verschillende metaal molfracties (belading = 0,3 at%) bepaald door XPS.	44
Tabel 3-8: Effect van partikelgrootte op de totale lichtextinctie voor sferische NPs met $r = 10$ nm of 25 nm. V_{tot} is het totale volume NPs dat aanwezig is (verondersteld $1.000.000 \text{ nm}^3$). Aangezien de totale belading gelijk is, is V_{tot} dezelfde voor NP 1 en NP 2. Voor de berekening van de extinctiedoorsnede wordt verondersteld dat de NPs perfecte absorbers en verstrooiers zijn zodat de extinctiedoorsnede gelijk is aan de geometrische doorsnede van het NP.	50
Tabel 3-9: Gasfase activiteit van TiO_2 P90 + 100, 60 en 20% Au (3 wt%) onder UV, ongefilterd zichtbaar licht en gefilterd zichtbaar licht.	52
Tabel 3-10: Overzicht van welke stalen werden getest per lichtbron.	56

Lijst met figuren

Figuur 1-1: Aantal publicaties over (TiO ₂ gebaseerde) fotokatalyse per jaar: zoekresultaten over de periode van 1995 tot 2012 gebruik makende van “Web of Science” databank. Zoektermen “ <i>photocataly*</i> ” (zwart) en “ <i>photocataly* AND TiO₂</i> ” (grijs).	6
Figuur 1-2: Basisschema fotokatalyse.	8
Figuur 1-3: Kristalstructuur van (a) rutiel, (b) anataas en (c) brookie (figuren gemaakt met VESTA). .	10
Figuur 1-4: Basismechanisme SPR (gebaseerd op (Garcia, 2011)).	15
Figuur 1-5: (a) Oscillatieamplitude in functie van frequentie van externe kracht met $\omega_R =$ resonantiefrequentie. Een maximale amplitude wordt bereikt wanneer $\omega = \omega_R$. (b) Absorbantiepectrum van sferisch zilver NP met straal van 10 nm in water (21°C) berekend volgens Mie-theorie.	16
Figuur 1-6: Elektrische velden van het invallende licht en de velden gecreëerd door het NP (gebaseerd op (Garcia, 2011)).	18
Figuur 1-7: Schematische voorstelling van lichtextinctie in de aan- en afwezigheid van SPs. Door toedoen van SPs zal het NP meer licht capteren dan zijn fysieke afmetingen toelaten. Dit geeft aanleiding tot een grotere extinctie van het licht ('schaduw' achter NP).	18
Figuur 1-8: (a) Absorbantiespectra voor Ag NPs met verschillende groottes berekend volgens Mie-theorie. (b) Absorbantiespectra voor Ag NPs met verschillende vormen (Linic <i>et al.</i> , 2011).	19
Figuur 1-9: Absorbantiepectra voor 20 nm Ag NPs in omgevingen met verschillende brekingsindex ($n_{\text{vacuum}} = 1$, $n_{\text{water}} = 1,3333$), berekend volgens Mie-theorie.....	20
Figuur 1-10: Absorbantiespectra van Au-Ag legering NPs met variërende samenstelling. De inzet toont de lineaire relatie tussen het goudgehalte en resonantiegolflengte waarbij de cirkels experimentele data zijn van (Rodriguez-Gonzalez <i>et al.</i> , 2004) en de vierkanten van (Link <i>et al.</i> , 1999) (Figuur gebaseerd op (Rodriguez-Gonzalez <i>et al.</i> , 2004))......	21
Figuur 1-11: Ladingsinjectie van metaal (M) (in dit geval Au) naar halfgeleider als het gevolg van de collectieve oscillatie van de conductie-elektronen (gebaseerd op (Tsukamoto <i>et al.</i> , 2012)).	23
Figuur 1-12: (a) Elektrische veld gecreëerd door een 100 nm Ag sfeer, belicht met een golflengte van 514 nm (Lu <i>et al.</i> , 2009). (b) Schematische voorstelling van SP geïnduceerde fotonverstrooiing. Door de aanwezigheid van geëxciteerde NPs zal de gemiddelde weglengte van de fotonen toenemen (gebaseerd op (Linic <i>et al.</i> , 2011))......	24
Figuur 2-1: Vereenvoudigde voorstelling van <i>silicon wafer</i> , gecoat met gemodificeerd P90 en stearinezuur (zijaanzicht).	27
Figuur 2-2: Intensiteitsprofielen van de gebruikte lichtbronnen.....	28

Figuur 2-3: FTIR spectra van de fotodecompositie van stearinezuur tussen 3000 cm^{-1} en 2800 cm^{-1} . Naarmate meer stearinezuur wordt afgebroken, neemt de absorptie af (gebaseerd op (Sawunyama <i>et al.</i> , 1997)).....	29
Figuur 2-4: Schematische voorstelling van de proefopstelling met in detail de <i>flow through</i> reactor waar de eigenlijke fotokatalytische afbraak van aceton plaatsvindt (gemaakt door Mickael Le Behec).	32
Figuur 3-1: UV-VIS absorptiespectra (genormaliseerd t.o.v. absorptie bij λ_{res}) en foto's van de gesynthetiseerde Au-Ag legering colloïdale suspensies met variërende partikelsamenstelling. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en resonantiegolflengte weer ($R^2 = 0,98$).	35
Figuur 3-2: Vereenvoudigde voorstelling van de colloïde foto-impregnatie.	39
Figuur 3-3: UV-VIS absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders (genormaliseerd t.o.v. absorptiemaximum bij resonantiegolflengte tussen 420 - 750 nm) en foto's van de geïmpregneerde TiO_2 poeders. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en de resonantiegolflengte weer.	40
Figuur 3-4: XRD absorptiespectra voor X% Au (0,3 at%) (met X = 100, 80, 60, 40, 20) en P90.....	43
Figuur 3-5: XPS spectra van Ag 3d en Au 4f pieken voor 60% Au (0,3 wt%) P90.	44
Figuur 3-6: (a) HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (0,5 wt%). (b) HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (3 wt%). De Au NPs (lichtere kleur) zijn goed gedispergeerd over het oppervlak.	46
Figuur 3-7: Partikelgrootteverdeling voor (a) 100% Au (0,5 wt%) en (b) 100% Au (3 wt%).	46
Figuur 3-8: HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (3 wt%) en de EDX kaart van de geselecteerde regio (Au = rood, O = blauw, Ti = groen).	47
Figuur 3-9: HAADF-STEM afbeelding van 55% Au (3 wt%) en de EDX kaart van de geselecteerde regio (Au = rood, Ag = blauw, Au-Ag = violet, Ti = groen).	47
Figuur 3-10: Werkingsmechanisme onder (a) zichtbaar licht en (b) UV licht met O of R = adsorbaten in respectievelijk geoxideerde of gereduceerde vorm.	48
Figuur 3-11: Afname van karakteristieke MB absorptiebanden ten gevolge van de fotokatalytische ontkleuring door TiO_2 P90 onder UV belichting.....	53
Figuur 3-12: MB concentratie (C/C_0) in functie van de belichtingstijd. De inzet geeft het lineaire verband ($R^2 = 0,99$) tussen $\ln(C_0/C)$ vs. tijd weer waaruit k kan worden bepaald (helling rechte).	54
Figuur 3-13: Reactieconstanten voor MB ontkleuring onder UV belichting van de verschillende legeringsamenstellingen en TiO_2 P90.....	55
Figuur 3-14: Geïntegreerde oppervlakte van het FTIR absorptiespectrum tussen 3000 en 2800 cm^{-1} (a.u. cm^{-1}) in functie van de tijd (s) voor 100% Au (1 wt%) onder UV belichting. Uit de grafiek kan afgeleid worden dat de fotokatalytische afbraak van stearinezuur verloopt volgens een nulde orde proces.	57

Figuur 3-15: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder UV licht (385 nm) voor 30, 55, 93 en 100% Au (0 - 5 wt%).	58
Figuur 3-16: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (490 nm) voor een belading van 3 wt% (alle NP samenstellingen) en TiO ₂ P90 referentie.....	59
Figuur 3-17: Overlap tussen het intensiteitsprofiel van de 490 nm LED <i>array</i> (linker as) en UV-VIS absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders (rechter as).	60
Figuur 3-18: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (490 nm) voor 30% Au (0 - 5 wt%). Naarmate de belading toeneemt, treedt verzadiging van de activiteit op (afwijking van rechte).....	61
Figuur 3-19: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (515 nm) voor 55% Au (0 - 5 wt%). Wegens een fout tijdens het experiment mogen geen sluitende conclusies uit deze data worden getrokken.	62
Figuur 3-20: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (515 nm) voor 93% Au (0 - 5 wt%).	63

Inhoudstafel

Dankwoord	I
Samenvatting.....	II
Abstract	III
Lijst met gebruikte afkortingen en symbolen	IV
Lijst met tabellen.....	V
Lijst met figuren.....	VI
Inhoudstafel	1
Context en doelstellingen.....	3
1. Literatuuroverzicht.....	5
1.1 Katalyse	5
1.2 Fotokatalyse	5
1.2.1 Basisprincipes fotokatalyse	6
1.2.2 Recombinatie.....	8
1.3 Titaandioxide	9
1.3.1 Structuur en eigenschappen	9
1.3.2 Elektronische processen in TiO ₂ fotokatalyse	10
1.3.3 Zichtbaar licht actieve (ZLA) TiO ₂	11
1.4 <i>Surface</i> plasmon resonantie	13
1.4.1 Inleiding.....	13
1.4.2 Historische achtergrond	13
1.4.3 <i>Surface</i> plasmons in metallische nanopartikels	14
1.5 SPR ter verbetering van fotokatalytische activiteit	21
1.5.1 Energietransfer mechanismen	22
2. Materiaal en methoden	25
2.1 Syntheses.....	25
2.1.1 Au-Ag legering nanopartikels	25
2.1.2 Poeder TiO ₂ (P90) beladen met edelmetaal NPs.....	26
2.2 Katalytische tests.....	27
2.2.1 Fotodecompositie stearinezuur (SZ)	27
2.2.2 Methyleenblauw (MB) ontkleuring	30
2.2.3 Gasfase batchreactor (Pau)	31
2.3 Karakterisering	32

3. Resultaten en discussie	34
3.1 Synthese van colloïdale NP suspensie	34
3.1.1 Citraatreductie volgens Turkevich	34
3.1.2 Creighton procedure (NaBH ₄)	38
3.2 Foto-impregnatie TiO ₂ met colloïdale NPs	39
3.3 Katalytische tests	47
3.3.1 Werkingsmechanisme en beïnvloedende factoren	47
3.3.2 Gasfase batchreactor (Pau)	52
3.3.3 Methyleenblauw ontkleuring	53
3.3.4 Fotodecompositie van stearinezuur	55
Conclusies	64
Verder onderzoek	66
Literatuurlijst	67
Addendum 1: Veiligheidsmaatregelen	I
Vulgariserende samenvatting	IV

Context en doelstellingen

Fotokatalyse is een aantrekkelijke en veelbelovende technologie waarbij een halfgeleider in staat is om bijvoorbeeld milieuverontreinigende stoffen af te breken na absorptie van voldoende energetisch licht. Titaandioxide is vandaag de dag de meest onderzochte halfgeleider voor fotokatalytische toepassingen. De grote doorbraak van dit type halfgeleider kwam er in 1972, toen Fujishima en Honda aantoonde dat een TiO_2 halfgeleider in een foto-elektrochemische cel in staat is om water te splitsen in waterstof en zuurstof. Hun bevindingen omtrent UV geïnduceerde redoxchemie leidden tot een enorme boost in de ontwikkeling van TiO_2 fotokatalyse.

Een belangrijke beperking van TiO_2 is echter zijn grote *bandgap* energie (3,2 eV), waardoor enkel hoogenergetische fotonen uit het UV gebied van het zonnenspectrum kunnen worden aangewend om de katalysator te activeren. Aangezien slechts vijf procent van het zonlicht bestaat uit UV straling, limiteert dit sterk de praktische bruikbaarheid van TiO_2 voor toepassingen onder zonlicht. Recent onderzoek heeft echter aangetoond dat deze beperking overkomen kan worden door gebruik te maken van nanopartikels welke *surface* plasmon resonantie vertonen. Dit fenomeen kan beschreven worden als een resonante, fotogeïnduceerde collectieve oscillatie van de conductie-elektronen. De resonantie-effecten treden op wanneer de frequentie van het invallende licht gelijk is aan de natuurlijke frequentie van de elektronen en geven aanleiding tot een aantal unieke eigenschappen. Zo maakt *surface* plasmon resonantie het mogelijk om licht op nanometerschaal te concentreren en manipuleren. Deze bevindingen geven aanleiding tot de volgende hypothese:

Plasmon nanopartikels zijn in staat om de snelheid van de fotokatalytische reacties op halfgeleiders te verhogen door de energie van het gecapteerde licht door te geven aan de halfgeleider, waardoor de concentratie aan energetische ladingsdragers in de halfgeleider aanzienlijk verhoogt.

Door de samenstelling, vorm en grootte van de plasmon nanopartikels te manipuleren, is het mogelijk om licht uit het volledige zonlichtspectrum te absorberen en converteren naar chemische energie. De focus van deze masterproef ligt dan ook op de synthese van zichtbaar licht actieve TiO_2 door deze te modificeren met edelmetaallegering nanopartikels van goud en zilver, welke *surface* plasmon excitaties vertonen onder zichtbaar licht.

Zoals gebruikelijk zal eerst een hoofdstuk worden gewijd aan een literatuuroverzicht. Hierin worden de verschillende eigenschappen van TiO_2 alsook het werkingsmechanisme van fotokatalyse en *surface* plasmon resonantie nader toegelicht. In hoofdstuk 2 wordt beschreven hoe de gebruikte materialen gesynthetiseerd, gekarakteriseerd en getest werden. Vervolgens worden de bekomen

resultaten uitvoerig besproken in hoofdstuk 3, waarbij meer specifiek zal worden stilgestaan bij (1) de synthese van de plasmon legering nanopartikels, (2) de daaropvolgende foto-impregnatie van de nanopartikels op een commerciële TiO₂ bron en (3) de fotokatalytische efficiëntie van de uiteindelijk gesynthetiseerde composiet nanopartikel/TiO₂ fotokatalysator onder UV en zichtbaar licht.

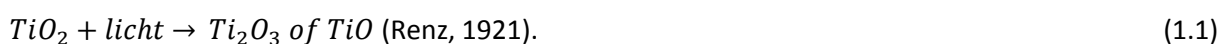
1. Literatuuroverzicht

1.1 Katalyse

Het concept katalyse werd voor het eerst geïntroduceerd door Jöns Jakob Berzelius in 1836. Hij sprak van een “*katalytische kracht*” die hij definieerde als de mogelijkheid van bepaalde stoffen om “*een affiniteit te creëren, die dormant is bij een bepaalde temperatuur, enkel door zijn aanwezigheid en niet door zijn eigen affiniteit*”. De definitie die vandaag de dag nog wordt gebruikt, dateert van een paar jaar later. In 1895 definieerde Wilhelm Ostwald katalyse als volgt: “*Katalysatoren zijn substanties die de snelheid van een reactie veranderen zonder de energiefactoren van de reactie te modificeren.*” Voor zijn werk kreeg Ostwald in 1909 de Nobelprijs voor Chemie (Roberts, 2000). Een katalysator kan dus bekeken worden als een actieve chemische toeschouwer die deelneemt aan de reactie maar zelf niet wordt verbruikt. Hij verandert de kinetiek zonder de thermodynamica van de reactie te wijzigen (Kolasinski, 2008). Wanneer een fotochemische reactie met behulp van een vaste stof, meestal een halfgeleider (HG), wordt gekatalyseerd, spreekt men van fotokatalyse.

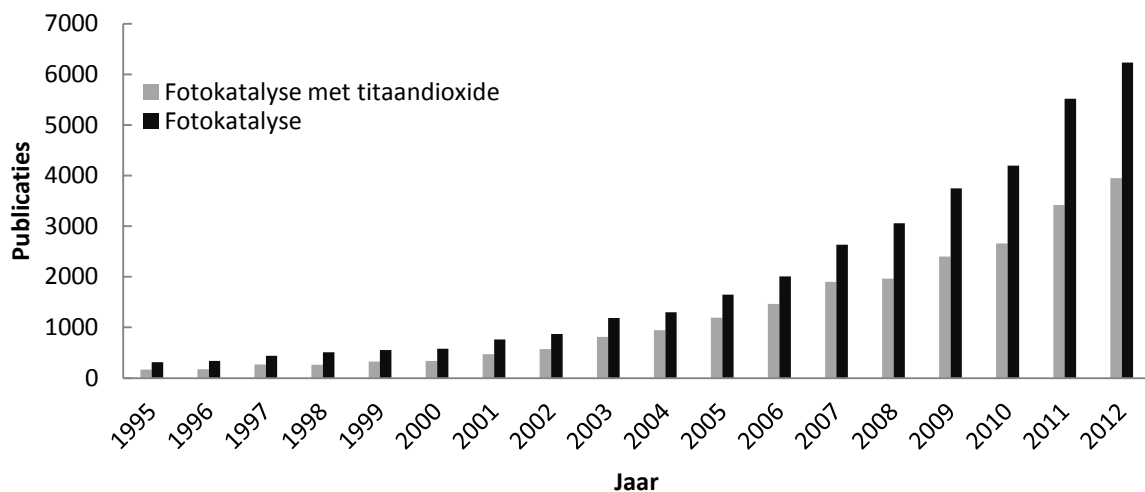
1.2 Fotokatalyse

In 1921 onderzocht Carl Renz de reductie van titaandioxide (TiO_2), niobiumpentoxide (Nb_2O_5) en ceriumdioxide (CeO_2) onder invloed van licht in de aanwezigheid van bepaalde organische vloeistoffen. De reactie werd als volgt voorgesteld:



Zijn artikel: “*Light reactions of the oxides of titanium, cerium and earth acids.*”, was één van de vroegste publicaties die handelde over fotokatalyse (Fujishima *et al.*, 2008). Vele publicaties over het onderwerp volgden. Zo verklaarden Goodeve en Kitchener bijvoorbeeld in 1938 het ‘verkrijten’ van op TiO_2 gebaseerde verven met behulp van fotokatalyse. Wanneer dergelijke verven lang werden blootgesteld aan fel zonlicht ontstond er een witte, poederachtige substantie op het oppervlak, vergelijkbaar met krijt op een bord. Dit werd veroorzaakt door de afbraak van een deel van de organische fractie in de verf. Goodeve en Kitchener stelden vast dat TiO_2 de fotochemische oxidatie van de organische componenten katalyseerde (Goodeve *et al.*, 1938). Dit werd later bevestigd door Jacobsen. Hij vond een correlatie tussen de neiging tot verkrijten en de fotochemische reactiviteit van verschillende titanium poeders in aanwezigheid van organische componenten (Jacobsen, 1949). In de jaren '50 lag de focus voornamelijk op onderzoek naar fotokatalyse met zinkoxide (ZnO) als halfgeleider (Markham *et al.*, 1953; Rubin *et al.*, 1953; Markham *et al.*, 1958), tot Fujishima en Honda

in 1972 demonstreerden dat een titaandioxide halfgeleider in een foto-elektrochemische cel in staat was om water te splitsen in waterstof en zuurstof (Fujishima *et al.*, 1972). Hun bevindingen betreffende ultraviolet (Malinsky *et al.*) geïnduceerde redoxchemie leidden tot een boost in de ontwikkeling van op titaandioxide gebaseerde fotokatalyse (Henderson, 2011). In 1977 ontdekten Frank en Bard aan de universiteit van Texas als eersten dat fotogeactiveerd TiO₂ kon gebruikt worden voor de sanering van het milieu via de fotokatalytische decompositie van pollutanten. Zij ontdekten dat TiO₂ in staat was om cyanide en sulfiet te oxideren naar respectievelijk cyanaat en sulfaat (Frank *et al.*, 1977). De wetenschap dat ‘gratis’ zonlicht kon worden aangewend voor lucht- en waterzuivering leidde tot een nog grotere groei in de interesse naar TiO₂ fotokatalysatoren. Dit kan bijvoorbeeld worden afgeleid uit de stijgende trend in het aantal publicaties over (TiO₂ gebaseerde) fotokatalyse (Figuur 1-1). Van de bijna 36.000 gepubliceerde papers over heterogene fotochemie (1995 tot 2012), werd er in 64% van de gevallen gebruik gemaakt van TiO₂. Vooraleer er dieper wordt ingegaan op TiO₂ fotokatalyse, worden eerst een aantal algemene basisconcepten omtrent fotokatalyse gedefinieerd.



Figuur 1-1: Aantal publicaties over (TiO₂ gebaseerde) fotokatalyse per jaar: zoekresultaten over de periode van 1995 tot 2012 gebruik makende van “Web of Science” databank. Zoektermen “*photocataly**” (zwart) en “*photocataly* AND TiO₂*” (grijs).

1.2.1 Basisprincipes fotokatalyse

Fotokatalyse is het proces waarbij een halfgeleider (bijvoorbeeld TiO₂) wordt geactiveerd door belichting. In tegenstelling tot een geleider, die gekarakteriseerd wordt door een overlap van de valentie- en conductieband (VB en CB respectievelijk), worden beide banden in het geval van een halfgeleider energetisch gescheiden door een *bandgap* (E_g) (Rivera *et al.*, 2012). Deze is niet erg groot waardoor elektronen (e^-) van de valentieband naar de conductieband kunnen worden geëxciteerd. Dit gebeurt wanneer voldoende energie wordt toegevoegd om de *bandgap* te overbruggen

(Linsebigler *et al.*, 1995). De energie-inhoud van het ingestraalde licht is omgekeerd evenredig met de golflengte via de formule:

$$E_{\text{licht}} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

met: h = constante van Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J.s]

c = lichtsnelheid in vacuüm = $2,99 \cdot 10^8$ [m.s⁻¹]

λ = golflengte van het ingestraalde licht [m]

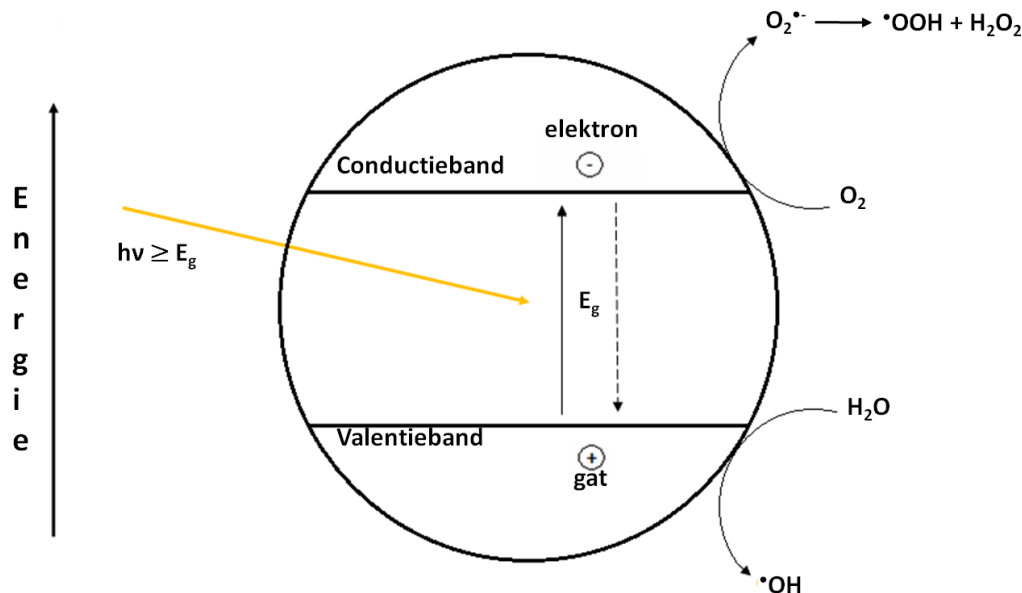
ν = frequentie lichtgolf [s⁻¹]

Als voldoende energetische fotonen, *i.e.* met een energie groter dan of gelijk aan de *bandgap* ($E_{\text{licht}} \geq E_g$) invallen op de halfgeleider, zal een elektron uit de VB naar de CB worden geëxciteerd. Ter hoogte van de valentieband blijft een positief geladen gat (h^+) achter (Van Gerven *et al.*, 2007; Kolasinski, 2008). Deze ladingscheiding en het daaruit ontstane elektron-gatpaar ($e^- - h^+$ paar) liggen aan de basis van de katalytische werking van de halfgeleider (Vgl. (1.1)) (Figuur 1-2).



De gevormde ladingsdragers kunnen worden gevangen als defecten in het kristalrooster of recombineren waarbij ze elkaar terugvinden en energie terug wordt vrijgesteld (Vgl. (1.2)). Een derde mogelijkheid is dat de elektronen en gaten migreren van de bulk naar het oppervlak waar ze redoxreacties met de adsorbaten initiëren. Het elektron uit de conductieband reduceert een elektronacceptor molecule terwijl het gat uit de valentieband een elektrondonor molecule oxideert. De positieve gaten kunnen OH^- of water oxideren om hydroxylradicalen ($\cdot OH$) te vormen, welke zeer sterke oxidantia zijn (Vgl. (1.3)). Dit hydroxylradicaal kan vervolgens organische stoffen afbreken (Vgl. (1.5)). Elektronen uit de conductieband reduceren moleculair zuurstof (O_2) tot het superoxide anion ($O_2^{\cdot-}$) (Vgl. (1.4)) (Carp *et al.*, 2004). Deze kunnen dan verder reageren met H^+ om het

hydroperoxyradicaal ($\cdot\text{OOH}$) en uiteindelijk waterstofperoxide (H_2O_2) te vormen (Vgl. (1.6) en (1.7)). De gevormde reactieve zuurstofspecies zijn eveneens in staat om pollutanten verder af te breken (Vgl. (1.8) en (1.9)) (Pelaez *et al.*, 2012).



Figuur 1-2: Basisschema fotokatalyse.

De VB gaten kunnen ook rechtstreeks reageren met geadsorbeerde organische componenten. In dit proces geeft het substraat elektronen af aan de fotogegenereerde gaten, wat leidt tot de vorming van radicalair koolstof. Dit gebeurt in de afwezigheid van water of als er competitieve adsorptie optreedt tussen de organische moleculen en water. Het koolwaterstofradicaal reageert nadien verder met water of zuurstof om geoxygeneerde verbindingen te vormen die de pollutanten verder kunnen afbreken (Fox *et al.*, 1987; Carp *et al.*, 2004).

1.2.2 Recombinatie

Recombinatie van de fotogegenereerde ladingsdragers ($e^- - h^+$ paren) verlaagt de kwantumopbrengst (*quantum yield i.e.* aantal succesvolle fotochemische gebeurtenissen per geabsorbeerd foton) en wordt beschouwd als een van de grootste beperkingen voor HG fotokatalyse. Het is het proces waarbij een elektron terugvalt naar de valentieband waar het een gat vindt. Dit elektron en het gat neutraliseren elkaar en de geabsorbeerde excitatie-energie wordt terug vrijgesteld onder de vorm van licht of warmte (Vgl. (1.2)). De recombinatie kan plaatsvinden in de bulk van het materiaal of aan het oppervlak en wordt bevorderd door onzuiverheden en defecten in het kristalrooster. Daarnaast wordt recombinatie ook veroorzaakt door het grote verschil tussen de penetratiediepte van de

fotonen (aantal nm tot μm) en de gemiddelde diffusieafstand van de gegenereerde ladingsdragers (aantal nm). De ladingsdragers worden met ander woorden te ver van het reactieve oppervlak gevormd en recombineren vooraleer ze kunnen deelnemen aan de fotokatalytische reacties (Linic *et al.*, 2011). Doperen met ionen (Choi *et al.*, 1994; Linsebigler *et al.*, 1995), werken met nanokristallen (Xu *et al.*, 1999) of het modificeren van de katalysator met edelmetalen (Wang *et al.*, 2012) zijn een aantal mogelijkheden om de scheiding van $e^- - h^+$ paren te verbeteren. Hierdoor zal er minder recombinatie optreden, wat leidt tot een hogere fotokatalytische activiteit (Pelaez *et al.*, 2012).

1.3 Titaandioxide

1.3.1 Structuur en eigenschappen

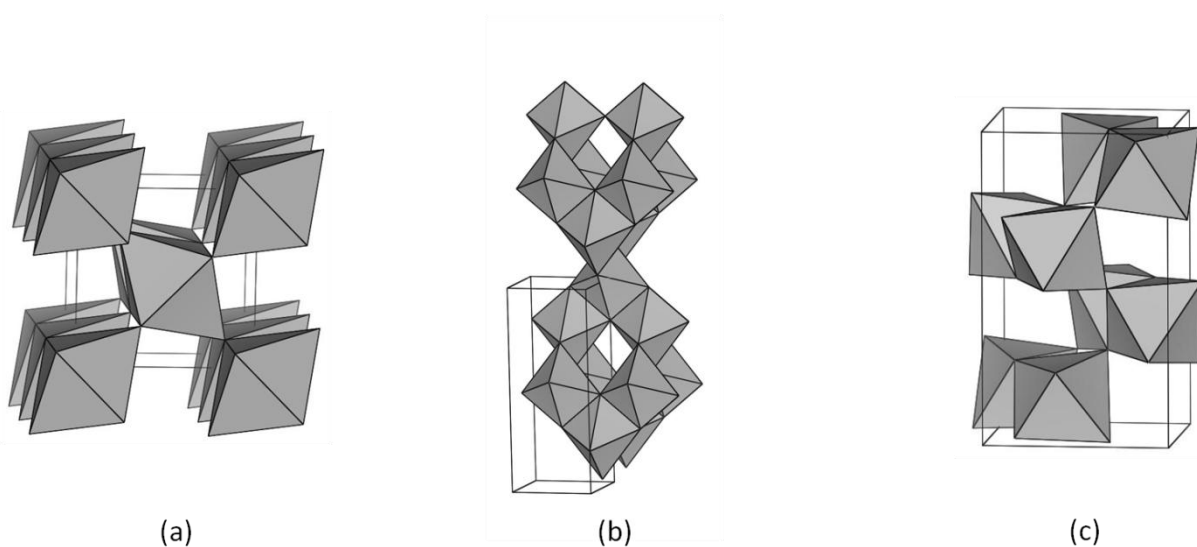
Titaandioxide is wereldwijd een van de meest onderzochte fotokatalysatoren dankzij zijn hoge fotoactiviteit, lage kostprijs, lage toxiciteit en goede chemische en thermische stabiliteit. De stof komt voor als vier verschillende polymorfen: anataas (tetragonaal), rutiel (tetragonaal), brookiet (orthorhombisch) en TiO_2 (B) (monoklien). Informatie over de kristalstructuur en eigenschappen van de eerste drie kristalvormen wordt weergegeven in Tabel 1-1.

Tabel 1-1: Kristalparameters en eigenschappen rutiel, anataas en brookiet (Mo *et al.*, 1995).

	Rutiel	Anataas	Brookiet
Kristalstructuur	tetragonaal	tetragonaal	orthorhombisch
Roosterdimensies [\AA]	a = 4,594 c = 2,959	a = 3,784 c = 9,515	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Ruimtegroep	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Molecule/cel	2	4	8
Ti - O bindingslengte [\AA]	1,949 (4) 1,980 (2)	1,937 (4) 1,965 (2)	1,87 - 2,04
O - Ti - O bindingshoek	81,2° 90,0°	77,7° 92,6°	77,0° - 105°
Dichtheid [g.cm^{-3}]	4,13	3,79	3,99
Bandgap [eV]	3,0	3,2	~ 3,2
Excitatiegolflengte [nm]	≤ 413	≤ 388	≤ 388

Rutiel is de meest stabiele vorm van TiO_2 . Het metastabiele anataas en brookiet transformeren naar het thermodynamisch stabiele rutiel wanneer de calcinatietemperatuur 873 K overschrijdt (Hu *et al.*, 2003). In alle drie polymorfen is een titaniumatoom (Ti^{4+}) gecoördineerd met zes zuurstofatomen wat aanleiding geeft tot TiO_6 octaëders (Lazzeri *et al.*, 2001). Deze TiO_6 bouwsteen is echter licht vervormd aangezien de twee apicale Ti - O bindingen langer zijn dan de andere vier equatoriale

bindingen. Daarnaast wijken sommige O - Ti - O bindingshoeken af van de verwachte 90°. Deze geven aanleiding tot tetragonale bipyramides met scherpe, langwerpige punten. Omdat de afwijking groter is in anataas dan in rutiel, is de vervorming meer uitgesproken bij deze polymorf. De uiteindelijke structuur van rutiel en anataas bestaat uit ketens van de TiO₆ octaëders. De octaëders hebben hier respectievelijk twee en vier randen gemeenschappelijk (Figuur 1-3 (a) en (b)). De structuur van brookiet is complexer dan de andere twee kristalroosters. De inter-atomische afstanden en O - Ti - O bindingshoeken zijn echter wel gelijkaardig aan die van rutiel en anataas. Het grote verschil zit hem in het feit dat brookiet zes verschillende Ti - O bindingslengtes en 12 verschillende O - Ti - O bindingshoeken heeft (vergelijk met twee verschillende Ti - O bindingen en twee O - Ti - O bindingshoeken bij rutiel en anataas). De structuur van brookiet bestaat uit de vervormde TiO₆ octaëders die drie randen gemeenschappelijk hebben (Figuur 1-3 (c)) (Mo *et al.*, 1995).



Figuur 1-3: Kristalstructuur van (a) rutiel, (b) anataas en (c) brookiet (figuren gemaakt met VESTA).

1.3.2 Elektronische processen in TiO₂ fotokatalyse

Vanwege een zuurstofdeficiëntie is titaandioxide typisch een n-type halfgeleider. Zoals hierboven beschreven, kan een halfgeleider worden geactiveerd door belichting met voldoende energetisch licht. De gevormde e⁻ - h⁺ paren kunnen dan secundaire reacties initiëren die organische componenten afbreken via een radicalair mechanisme. Aangezien de kristalroosters van de polymorfen verschillen, is er ook een onderscheid in de elektronische bandenstructuur. Dit geeft aanleiding tot een verschil in *bandgap* energieën (Tabel 1-1).

Zowel anataas als rutiel worden gebruikt als fotokatalysatoren waarbij anataas de meest actieve kristalvorm is (Linsebigler *et al.*, 1995; Sclafani *et al.*, 1996). Er zijn echter ook studies die aantonen dat een mengsel van anataas en rutiel een hogere activiteit heeft dan zuiver anataas. Zo ligt de

activiteit van de commerciële TiO₂ fotokatalysator Degussa P25 (80% anataas, 20% rutiel) voor verschillende reacties hoger dan dezelfde reacties uitgevoerd met de zuivere kristallijne fases (Muggli *et al.*, 2001). De hogere activiteit wordt toegeschreven aan een efficiëntere ladingsscheiding waardoor er minder recombinatie optreedt. Het rutiel fungeert als een elektronenvat voor de fotogegenererde elektronen uit de conductieband van anataas (Yu *et al.*, 2006). Er moet steeds wel met de nodige voorzichtigheid worden omgegaan met het vergelijken van activiteiten aangezien verschillende factoren zoals o.a. het specifiek oppervlak, poriegrootteverdeling, kristalgrootte en synthesemethode ook een belangrijke invloed kunnen hebben op de fotokatalytische activiteit.

1.3.3 Zichtbaar licht actieve (ZLA) TiO₂

De *bandgap* energie van anataas is 3,2 eV, wat betekent dat licht met een golflengte kleiner dan 388 nm nodig is om de katalysator te activeren. Dit legt meteen een groot nadeel van TiO₂ gebaseerde fotokatalyse bloot aangezien slechts ca. vijf procent van het zonnenspectrum bestaat uit dit UV licht. Door de grote *bandgap* kan enkel UV licht worden aangewend om TiO₂ (anataas) te activeren. Dit limiteert sterk de praktische bruikbaarheid van deze halgeleider voor toepassingen onder zonlicht (Kisch, 2013). Een ideale fotokatalysator is chemisch en biologisch inert, fotokatalytisch stabiel, eenvoudig te produceren en te gebruiken, efficiënt in het katalyseren van reacties, goedkoop, niet toxisch voor mens en milieu en efficiënt te activeren met zonlicht (Carp *et al.*, 2004). TiO₂ voldoet aan bijna al deze vereisten en mag dus als een nagenoeg ideale fotokatalysator worden beschouwd. De grootste beperking is dat de halgeleider geen zichtbaar (VIS) licht absorbeert. Er zijn echter al verschillende strategieën ontwikkeld om de fotoactiviteit in het zichtbare deel van het spectrum te verhogen. De ontwikkeling van ZLA TiO₂ kan bewerkstelligd worden door:

- verkleinen van de *bandgap* energie van de fotokatalysator of het introduceren van nieuwe toestanden in de *bandgap* (*bandgap engineering*)
- sensibiliseren van de katalysator

Het verkleinen van de *bandgap* met als doel lager energetisch (zichtbaar) licht te kunnen absorberen, kan bekomen worden door kation- of aniondopering. Dopering is een veelbesproken techniek om de fotokatalytische activiteit van TiO₂ te verhogen in het zichtbare deel van het elektromagnetische spectrum. De daling in *bandgap* energie wordt bekomen door elektrisch actieve onzuiverheden te introduceren in het metaalrooster, wat aanleiding geeft tot *intra-bandgap states* (Kolasinski, 2008). Er wordt een onderscheid gemaakt tussen kation- en aniondopering. In het geval van kationdopering worden metaalionen (Cr, Co, V, Fe) in het kristalrooster van TiO₂ gebracht. Een nadeel van dit type doperingen is dat de dopanten ook fungeren als recombinatiesites voor de fotogegenererde

elektronen en gaten. Daarnaast zijn de geïntroduceerde onzuiverheden in de fotokatalysator ongunstig voor het transport van de gaten. Het is daarom belangrijk om de doperingsconcentratie goed te controleren zodat het effect van de verbeterde lichtabsorptie niet wordt teniet gedaan. Wanneer zuurstof wordt vervangen door niet-metalen (F, C, S, N) spreekt men van aniondopering. Anionen vormen minder recombinatiecentra in vergelijking met kationen waardoor ze zorgen voor een efficiëntere verbetering van de fotokatalytische activiteit. Toch is het belangrijk om het aantal zuurstofdefecten te controleren aangezien hier eveneens, zij het in mindere mate, recombinatie kan optreden (Navarro Yerga *et al.*, 2009; Pelaez *et al.*, 2012).

De fotokatalytische activiteit kan ook verbeterd worden door de katalysator te sensibiliseren met organische kleurstoffen of door middel van samengestelde halfgeleiders (Navarro Yerga *et al.*, 2009). De sensibiliserende kleurstoffen absorberen zichtbaar licht waardoor een elektron wordt geëxciteerd vanuit het *highest occupied molecular orbital* (HOMO) naar het *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) van de kleurstof. De geëxciteerde kleurmolecule draagt vervolgens het energetische elektron over naar de conductieband van TiO_2 , waar het kan migreren naar het oppervlak (Gratzel, 2001; Pelaez *et al.*, 2012). Een nadeel van deze sensibiliserende kleurstoffen is echter hun matige lichtabsorptie-efficiëntie. Naast kleurstoffen kan ook gebruik worden gemaakt van samengestelde halfgeleiders om ZLA TiO_2 te maken. Hierbij wordt een halfgeleider met een grote *bandgap* gekoppeld aan een nauwe *bandgap* halfgeleider met een meer negatieve conductiebandpotentialiaal. Zichtbaar licht is energetisch genoeg om de nauwe *bandgap* te overbruggen waardoor elektronen van de VB naar de CB worden geëxciteerd. Omwille van de lagere conductiebandpotentialiaal worden deze geëxciteerde elektronen eenvoudig geïnjecteerd in de CB van de grote *bandgap* halfgeleider. De absorptiecapaciteit van de samengestelde fotokatalysator wordt dus verhoogd, wat leidt tot een verhoging van de fotokatalytische activiteit onder zichtbaar licht. Enkele voorbeelden van dergelijke samengestelde halfgeleiders zijn: ZnO/TiO_2 (Marcì *et al.*, 2001), CdS/TiO_2 (Ghows *et al.*, 2011), en $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ (Brahimi *et al.*, 2007).

Recent krijgt de synthese van ZLA TiO_2 via de incorporatie van edelmetalaanopartikels veel meer belangstelling. Onder de juiste condities worden resonantie-effecten op het oppervlak van de nanopartikels (NPs) opgewekt. Dit fenomeen wordt *surface plasmon resonantie* (SPR) genoemd en geeft aanleiding tot een uitermate efficiënte lichtcaptatie. In het volgende deel wordt dieper ingegaan op deze SPR en zijn potentieel om de fotokatalytische activiteit van een TiO_2 gebaseerde fotokatalysator onder zichtbaar licht te verhogen.

1.4 Surface plasmon resonantie

1.4.1 Inleiding

Het verkleinen van afmetingen doet meer dan enkel voorwerpen kleiner maken. Wanneer er wordt gewerkt op nanometerschaal, zijn de traditionele wetten van de fysica niet meer van toepassing. Eigenschappen van materialen ondergaan kwalitatieve, vaak abrupte, veranderingen wanneer in het nanometerregime wordt gewerkt. Zo zijn er verschillen in optische (kleur), mechanische (flexibiliteit en stevigheid) en elektrische (geleidbaarheid) eigenschappen (Hodes, 2007). *Surface plasmons* (SPs) zijn een mooi voorbeeld van dingen die anders zijn op nanometerschaal. Wat we hier beogen is door de reductie van een partikel tot een aantal nanometer in diameter, de optische eigenschappen ervan drastisch te beïnvloeden omwille van SPs.

Surface plasmon resonantie is een optische eigenschap van metallische nanopartikels. Het fenomeen kan beschreven worden als een resonante, fotogeïnduceerde collectieve oscillatie van de conductie-elektronen. De resonante interactie tussen de oscillerende elektronen en het elektromagnetische veld van het licht vormen de *surface plasmon* en geven aanleiding tot zijn unieke eigenschappen (Barnes *et al.*, 2003). Zo maken SPs het mogelijk om op nanometerschaal licht te concentreren en te manipuleren. Bijgevolg kennen SPs talrijke toepassingen in o.a. sensoren (Homola, 2006), energieproductie (Atwater *et al.*, 2010), sanering en bescherming van het milieu (Larsson *et al.*, 2009) en in de biomedische industrie (El-Sayed *et al.*, 2005; Jain *et al.*, 2007). Wanneer gebruik wordt gemaakt van NPs, spreekt men van 'lokale *surface plasmons*'. Structuren met dimensies groter dan de golflengte van het licht (draden en filmen) vertonen 'uitgerekte SPs' welke propageren langs de grenslaag tussen het metaal en het omgevende diëlektrische medium (Garcia, 2011). In het verdere verloop van deze masterproef wordt er enkel dieper ingegaan op lokale *surface plasmons*.

1.4.2 Historische achtergrond

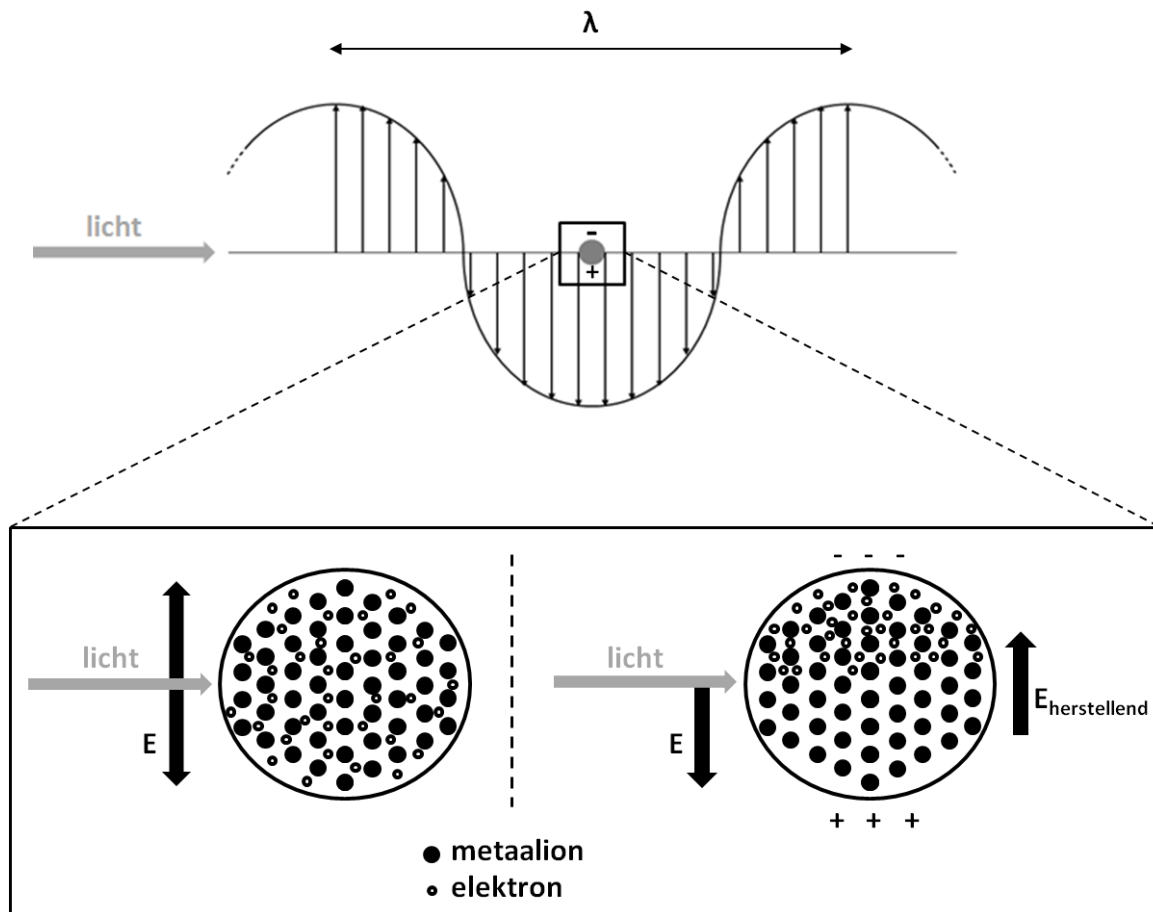
In 1908 publiceerde Gustav Mie zijn baanbrekende artikel: "*Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*" waarin hij de optische effecten van metallische colloïden beschreef (Mie, 1908). Hij was de eerste die de SPR kon berekenen en modelleren door de Maxwell vergelijkingen voor de absorptie en verstrooiing van elektromagnetische straling door kleine sferen op te lossen (Liz-Marzán, 2005; Eustis *et al.*, 2006). Zo lanceerde hij al in het begin van de twintigste eeuw het onderzoek naar *surface plasmons*. Het uitbuiten van SPR in NPs dateert echter al van verschillende millennia terug (Bobin *et al.*, 2003; Colombaro, 2009; Sciau, 2012). Zo werden rode glazen uit de Late Bronstijd (1200-1000 v. Chr.) uit Frattesina di Rovigo (Italië) reeds gekleurd met behulp van koper NPs (Artioli *et al.*, 2008). Een ander bekend voorbeeld is *Lycurgus Cup* uit de vierde eeuw na christus. Wanneer licht door het glas van deze beker schijnt, verandert de kleur van troebel geelgroen naar

helder robijnrood. Deze kleurverandering wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van nanopartikels bestaande uit een legering van zilver en goud. Tijdens de Middeleeuwen werden NPs voornamelijk gebruikt in glas-in-loodramen welke vandaag de dag nog steeds in vele kerken te bewonderen zijn. De verdere ontwikkeling van de glaschemie tijdens de Renaissance en de Moderne Tijd zorgde voor betere manipulaties van de kleureffecten ten gevolge van SPR in NPs (Sciau, 2012). Voor 1908 werden NPs echter gebruikt zonder dat men enige kennis had van de optische effecten die verantwoordelijk zijn voor de kleuring. Het was pas na het werk van Mie dat deze effecten in metallische colloïden beter werden begrepen.

1.4.3 Surface plasmons in metallische nanopartikels

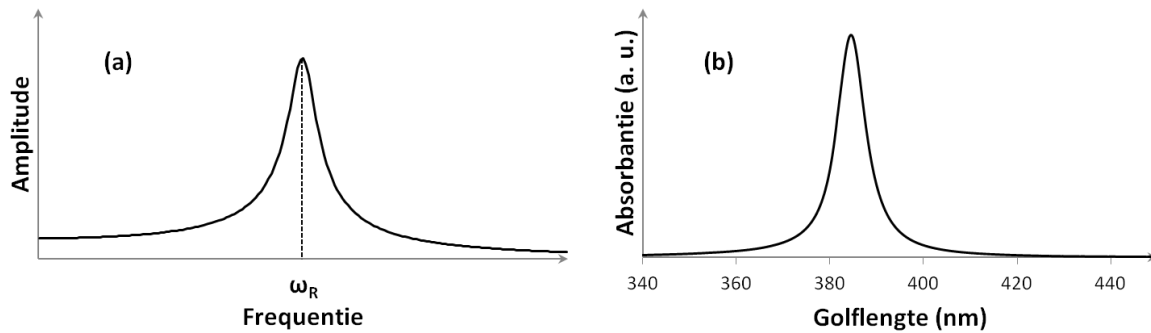
Basismechanisme

Zoals hierboven beschreven, kunnen SPs bekeken worden als een interactie tussen het elektromagnetische veld van het licht en de conductie-elektronen van een materiaal, in dit geval een metallisch nanopartikel. Dit NP kan benaderd worden door een rooster van metaalionen waarbij de gedelokaliseerde conductie-elektronen vrij kunnen bewegen doorheen het metaal (Elliott, 1998). Wanneer het nanopartikel wordt belicht, zullen deze 'vrije' elektronen zich oriënteren volgens het elektromagnetische veld van het licht. Als de vrije weglengte van de elektronen groter is dan de afmetingen van het NP, zal er geen verstrooiing optreden in de bulk (Eustis *et al.*, 2006). Aangezien de elektronen in hun beweging beperkt zijn tot het volume van het NP, vindt er een ladingsaccumulatie plaats aan het oppervlak. Door een opstapeling van elektronen wordt één kant negatief geladen, terwijl de tegenovergestelde kant positief geladen wordt. Er ontstaat dus een systeem waar twee even grote en tegengestelde ladingen gescheiden worden over een kleine afstand. Deze elektrische dipool genereert op zijn beurt een elektrisch veld in het NP dat tegengesteld is aan het elektrische veld van het invallende licht. De elektronen ondervinden bijgevolg een herstellende kracht die tegengesteld is aan de kracht geleverd door het elektromagnetische veld van het licht en worden gedwongen terug te keren naar hun evenwichtspositie. Dit alles wordt weergegeven in Figuur 1-4. Als de drijvende externe kracht echter wegvalt, zullen de elektronen onder invloed van de herstellende kracht oscilleren rond hun evenwichtspositie met een frequentie die gelijk is aan de natuurlijke frequentie (*i.e.* frequentie van een oscillator in de afwezigheid van een externe kracht of demping).



Figuur 1-4: Basismechanisme SPR (gebaseerd op (Garcia, 2011)).

Wanneer een alternerende kracht (bijvoorbeeld elektromagnetische veld van het licht) inwerkt op een NP, zullen de elektronen oscilleren met een frequentie die gelijk is aan deze van de uitgeoefende kracht. De amplitude waarmee de elektronen oscilleren, wordt echter bepaald door zowel de grootte als de frequentie van de externe kracht. Wanneer de drijvende frequentie gelijk is aan de natuurlijke frequentie van de elektronen, zullen deze oscilleren met een maximale amplitude (Figuur 1-5 (a)). Dit fenomeen wordt resonantie genoemd en de natuurlijke frequentie wordt dan ook resonantiefrequentie genoemd (Paul Tipler, 2004). In het geval van SPs spreekt men van de plasmonfrequentie in plaats van resonantiefrequentie. Wanneer de frequentie van de externe kracht dus gelijk is aan de plasmonfrequentie van het NP, vindt er een maximale overdracht van energie plaats en zullen de elektronen eenvoudig oscilleren met een maximale amplitude. Hoe meer van de plasmonfrequentie wordt afgeweken, hoe moeilijker de elektronen oscilleren en hoe kleiner de amplitude.



Figuur 1-5: (a) Oscillatieamplitude in functie van frequentie van externe kracht met ω_R = resonantiefrequentie. Een maximale amplitude wordt bereikt wanneer $\omega = \omega_R$. (b) Absorbantiepectrum van sferisch zilver NP met straal van 10 nm in water (21°C) berekend volgens Mie-theorie.

Het onzekerheidsprincipe van Heisenberg stelt dat het onmogelijk is om tegelijkertijd de plaats en de impuls van een elektron te kennen (Heisenberg, 1949). Om deze reden is men niet in staat om rechtstreeks de beweging van elektronen te kunnen waarnemen. Bijgevolg moet de oscillatieamplitude op een indirecte manier bepaald worden. De oscillerende beweging van de elektronen impliceert een stijging in kinetische en elektrostatiche energie. Deze energie wordt geleverd door het invallende licht. Wanneer de SPs worden geëxciteerd, zal er energie worden overgedragen van het licht naar de elektronen waardoor het licht gedeeltelijk wordt uitgedoofd. Men kan dus gebruik maken van de optische absorbantiespectra om de excitaties van SPs te kunnen waarnemen. Naarmate de golflengte van het licht meer de plasmonfrequentie benadert, zal de energieoverdracht groter worden en wordt bijgevolg een grotere fractie van het licht geabsorbeerd. Hierdoor is er een duidelijke absorbantieband waarneembaar in het spectrum zoals weergegeven in Figuur 1-5 (b). Deze absorbantieband ligt voornamelijk tussen 200 en 900 nm (UV-VIS) (Creighton *et al.*, 1991) aangezien de plasmonfrequenties voor het exciteren van SPs in metallische NPs overeenkomt met de golflengten van UV-VIS licht.

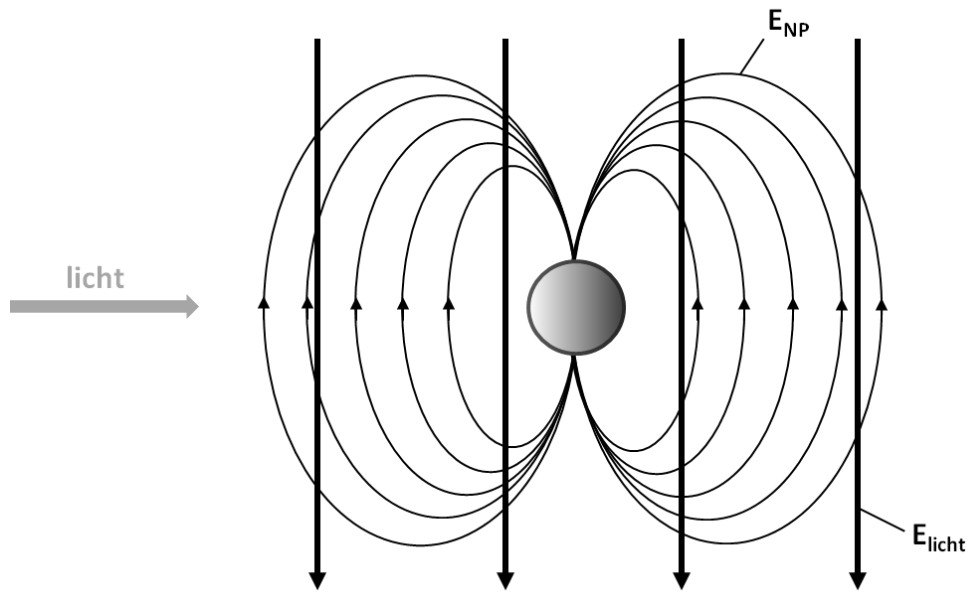
Absorptie-, verstrooiing- en extinctiedoorsnede

Wanneer licht invalt op een nanopartikel kunnen drie processen plaatsvinden: transmissie, verstrooiing en absorptie. Door de aanwezigheid van SPs in het NP zullen de onderlinge verhoudingen waarmee deze processen plaatsvinden echter drastisch verschillen van wat klassiek verwacht wordt. De efficiëntie waarmee een partikel fotonen verwijdert uit een invallende lichtstraal kan gekwantificeerd worden door de absorptie- en verstrooiingsdoorsneden (D_{abs} en D_{ver} respectievelijk) te berekenen. De som van deze twee grootheden wordt de extinctiedoorsnede (D_{ex}) genoemd, welke de totale uitdoving van het licht voorstelt (Evanoff *et al.*, 2004; Bohren *et al.*, 2008):

$$D_{ex} = D_{abs} + D_{ver}$$

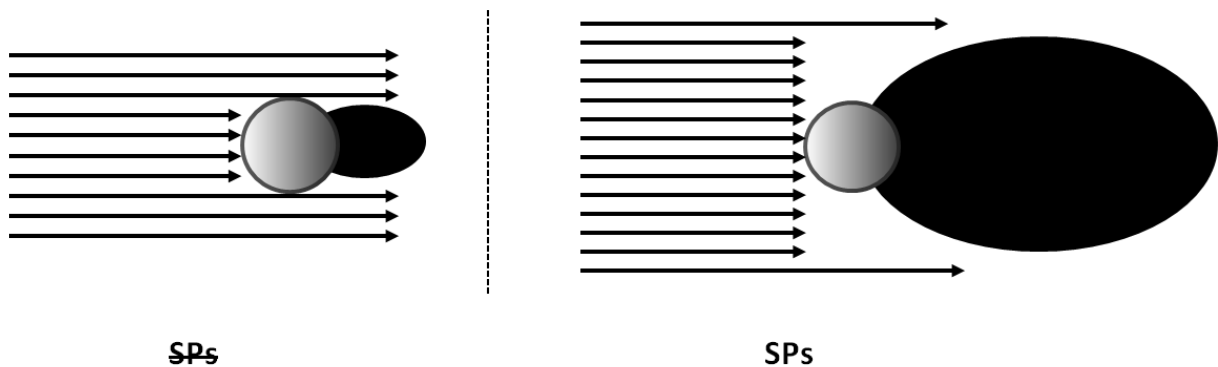
De absorptiedoorsnede is een maat voor de absorptie-efficiëntie van het NP. Ze komt overeen met de meetkundige doorsnede van een perfect absorberend partikel dat evenveel fotonen absorbeert als het bestudeerde partikel. De verstrooiingsdoorsnede kan dan op zijn beurt gedefinieerd worden als de geometrische doorsnede van een ideale verstrooier met dezelfde verstrooiingsefficiëntie als het echte partikel (Garcia, 2011). Voor nanopartikels die veel kleiner zijn dan de golflengte van het licht, vindt er significant meer absorptie plaats dan verstrooiing ($D_{abs} \gg D_{ver}$) waardoor de bijdrage van verstrooiing tot de extinctie van licht zeer klein wordt. Naarmate de grootte van het NP toeneemt, zal verstrooiing een belangrijkere rol spelen (Leatherdale *et al.*, 2002; Evanoff *et al.*, 2004).

Tot dusver werd SPR beschreven als een resonante interactie tussen het elektromagnetische veld van het licht en de elektronen van een NP. Wat SPR net zo uniek maakt, is het feit dat het aanleiding geeft tot een zeer efficiënte interactie tussen het invallende licht en het NP. De maximale extinctiedoorsnede van een perfect absorberend en verstrooiend partikel is zijn geometrische doorsnede ($\pi \cdot r^2$). Voor kleine NPs komen echter zelden processen voor, verschillend van SP excitatie, waarbij de extinctiedoorsnede meer dan 10% van de geometrische doorsnede bedraagt (Leatherdale *et al.*, 2002; Garcia, 2011). In het geval van edelmetaal NPs kan de extinctiedoorsnede echter tien maal groter worden dan de meetkundige doorsnede van het partikel. Een mogelijke verklaring voor dit gedrag is te vinden in het werkingsmechanisme van SPs. Door toedoen van het elektromagnetische veld van het licht vindt er een ladingsaccumulatie plaats aan het oppervlak van het nanopartikel. Hierdoor ontstaat een dipool die een elektrisch veld (het herstellende veld) induceert in het NP dat tegengesteld is aan dat van het licht. Aangezien er veel mobiele conductie-elektronen aanwezig zijn in het metallische NP, ontstaat er echter een grote ladingsaccumulatie aan het oppervlak. Hierdoor worden er eveneens intense velden gecreëerd in een zone buiten het NP (Garcia, 2011). Op bepaalde plaatsen zal dit gecreëerde elektrische veld tegengesteld zijn aan dat van het licht, wat leidt tot destructieve interferentie met de invallende lichtgolven (Figuur 1-6). Op andere plaatsen zal de interferentie tussen de twee velden aanleiding geven tot een verstrooiing van het licht.



Figuur 1-6: Elektrische velden van het invallende licht en de velden gecreëerd door het NP (gebaseerd op (Garcia, 2011)).

Het NP is dus in staat om fotonen te absorberen en te verstrooien uit de buurt van zijn fysieke positie en vangt zo meer licht dan de fysieke afmetingen toelaten (Evanoff *et al.*, 2004). De excitatie van SPs laat met andere woorden toe om het invallende licht te concentreren. Figuur 1-7 geeft een vereenvoudigde voorstelling van dit gebeuren weer.



Figuur 1-7: Schematische voorstelling van lichtextinctie in de aan- en afwezigheid van SPs. Door toedoen van SPs zal het NP meer licht capteren dan zijn fysieke afmetingen toelaten. Dit geeft aanleiding tot een grotere extinctie van het licht ('schaduw' achter NP).

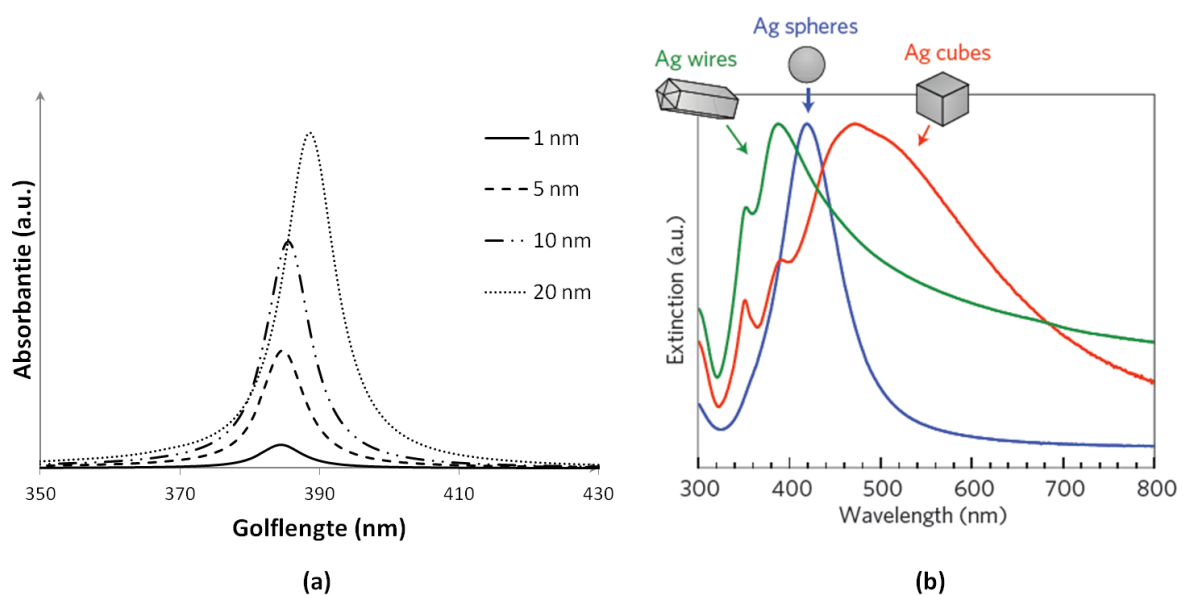
Beïnvloedende factoren

Naast het feit dat SPs zorgen voor een zeer efficiënte interactie tussen het ingestraalde licht en de NPs, is het ook mogelijk om de optische eigenschappen (o.a. resonantiefrequentie) van metallische NPs te manipuleren en te controleren (Zhang *et al.*, 2008). Dit wordt uitgevoerd door de grootte, vorm en samenstelling van de NPs te wijzigen. Daarnaast hangt de positie van de plasmonfrequentie eveneens af van de diëlektrische functie van het omringende medium (Evanoff *et al.*, 2004). Door

met deze vier factoren te spelen, is men met andere woorden in staat om het volledige zonlichtspectrum te gebruiken.

Grootte van NP

De grootte van het NP heeft voornamelijk een invloed op de breedte en de intensiteit van de absorptieband terwijl de resonantiegolflengte zo goed als ongewijzigd blijft (Figuur 1-8 (a)) (Liz-Marzán, 2005). Naarmate de partikeldiameter toeneemt, zullen de absorptiebanden intenser en minder breed worden. Er is ook een zeer lichte roodverschuiving van de resonantiegolflengte aanwezig (385 nm voor partikel van 1 nm, 388 nm voor partikel van 20 nm). Alhoewel de synthesemethoden voor NPs sterk verbeterd zijn, is het nog steeds niet mogelijk om 100% monodisperse NPs te synthetiseren. Deze dispersie in partikelgrootte leidt tot een verbreding van de absorptieband. Hoe breder de partikelgrootteverdeling, hoe wijder de absorptieband zal worden.



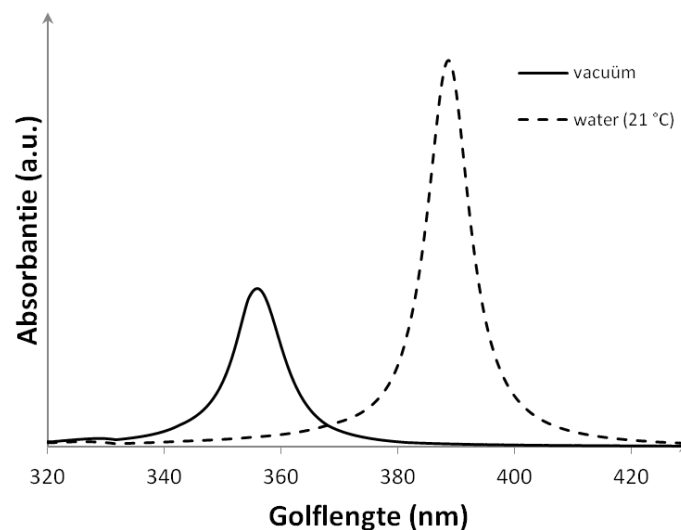
Figuur 1-8: (a) Absorbantiespectra voor Ag NPs met verschillende groottes berekend volgens Mie-theorie. (b) Absorbantiespectra voor Ag NPs met verschillende vormen (Linic *et al.*, 2011).

Vorm van NP

Vormeffecten spelen ook een belangrijke rol in SPR. Door NPs te synthetiseren met verschillende verschijningsvormen (draad, sfeer, staaf, kubus) kan een brede waaier aan absorptiespectra bekomen worden (Figuur 1-8 (b)). In deze masterproef wordt enkel gewerkt met sferische NPs waardoor er niet dieper ingegaan zal worden op deze vormeffecten. Er zijn in de literatuur echter vele uitstekende publicaties te vinden over dit onderwerp (Mock *et al.*, 2002; Noguez, 2007; Zhang *et al.*, 2008; Garcia, 2011).

Diëlektrische eigenschappen van omgeving

Het is aangetoond dat de excitatie van SPs ook afhankelijk is van de diëlektrische eigenschappen van het omgevende medium. Zo zal een sterke roodverschuiving optreden in een medium met een brekingsindex (n) groter dan één (Zhang *et al.*, 2008). Figuur 1-9 laat de absorptiespectra voor 20 nm Ag NPs zien in omgevingen met verschillende diëlektrische eigenschappen. De omgeving heeft een groot effect op de resonantiegolflengte en intensiteit van de SP. Naarmate de brekingsindex toeneemt, vindt er een roodverschuiving plaats en neemt de intensiteit ook toe.



Figuur 1-9: Absorptiepectra voor 20 nm Ag NPs in omgevingen met verschillende brekingsindex ($n_{\text{vacuüm}} = 1$, $n_{\text{water}} = 1,3333$), berekend volgens Mie-theorie.

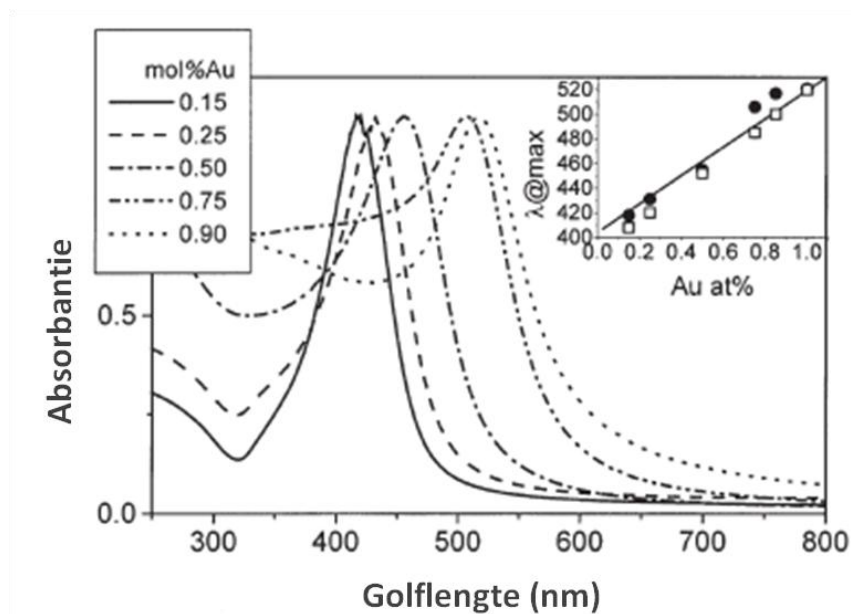
Samenstelling van NP

Afhankelijk van het gebruikte metaal zal de SP excitatie plaatsvinden bij een bepaalde golflengte. De plasmonfrequentie van Ag, Au en Cu ligt in het zichtbare deel van het spectrum. Daarom worden voornamelijk deze edelmetalen gebruikt om SPs te onderzoeken (Liz-Marzán, 2005).

Wanneer NPs samengesteld zijn uit verschillende metalen, zal zowel de samenstelling als de effectieve distributie van de metalen een belangrijke invloed hebben op de optische eigenschappen. Verschillende bimetallische partikels werden reeds onderzocht (Liz-Marzán *et al.*, 1995) waarbij voornamelijk combinaties van zilver en goud zeer gunstig bleken te zijn. Beide metalen hebben een goede chemische stabiliteit en vertonen een SP absorptieband onder zichtbaar licht (zuiver Au: ~520 nm, zuiver Ag: ~393 nm) (Link *et al.*, 1999). Door gebruik te maken van een legering van goud en zilver zullen de optische eigenschappen van de resulterende NPs een gecombineerde bijdrage hebben van beide edelmetalen. Het is hierbij belangrijk dat er effectief legeringen worden gevormd. In het geval van bimetallische nanopartikels met een *core-shell* geometrie, zouden er twee

verschillende SP banden worden waargenomen in het absorptiespectrum (Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2004). Au-Ag legeringen vertonen één band, welke ligt tussen deze van zuiver goud en zuiver zilver.

Door de samenstelling van de NPs aan te passen is het dus mogelijk om de golflengte van de SPR te manipuleren in een groot deel van het zichtbaar licht. Deze golflengte kan zelfs nauwkeurig bepaald worden aangezien er een lineair verband schijnt te bestaan tussen de samenstelling van het NP en de resonantiegolflengte, zoals weergegeven in Figuur 1-10.



Figuur 1-10: Absorbantiespectra van Au-Ag legering NPs met variërende samenstelling. De inzet toont de lineaire relatie tussen het goudgehalte en resonantiegolflengte waarbij de cirkels experimentele data zijn van (Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2004) en de vierkanten van (Link *et al.*, 1999) (Figuur gebaseerd op (Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2004)).

1.5 SPR ter verbetering van fotokatalytische activiteit

Er is reeds intensief onderzoek uitgevoerd om de activiteit van halfgeleider fotokatalyse te versterken. Aanzienlijke verbeteringen worden onder andere bereikt dankzij de ontwikkeling van multifunctionele cokatalysator/halfgeleider composieten (Kamat, 2002; Wang *et al.*, 2012). Zo worden bijvoorbeeld metallische NPs van goud (Subramanian *et al.*, 2004), zilver (Arabatzis *et al.*, 2003), iridium of platina (Subramanian *et al.*, 2001) gebruikt als cokatalysator. Deze zorgen voor een verhoging van de fotokatalytische activiteit door actieve sites beschikbaar te stellen waar chemische transformaties kunnen plaatsvinden met een lagere activeringsenergie dan op het halfgeleideroppervlak. Daarnaast zorgen ze ook voor een snellere en efficiëntere scheiding van de e^- - h^+ paren, waardoor de levensduur van de ladingsdragers aanzienlijk verlengd wordt (Linic *et al.*, 2011). De ontwikkeling van deze multifunctionele systemen, die al beter presteren dan de ongemodificeerde halfgeleider fotokatalysatoren, verhelpt echter niet de problemen omtrent het

grote verschil tussen de penetratiediepte van de fotonen en de vrije weglengte van de ladingsdragers (zie 1.2.2) of de inefficiënte captatie van zonlicht (zie 1.3.3). Een belangrijke beperking van bijvoorbeeld TiO₂ is de grote *bandgap* (3,2 eV), waardoor enkel hoogenergetische fotonen uit het UV gebied van het zonnenspectrum kunnen worden geabsorbeerd. Aangezien slechts ca. vijf procent van het zonnenspectrum bestaat uit UV licht, is TiO₂ fotokatalyse zeer inefficiënt wanneer gebruik wordt gemaakt van zonlicht (Kisch, 2013).

Recent onderzoek heeft echter aangetoond dat deze problemen gedeeltelijk kunnen worden opgelost door gebruik te maken van fotogeëxciteerde NPs die SPR vertonen, in combinatie met halfgeleiders. Verschillende publicaties stellen dat deze met plasmon NPs gemodificeerde fotokatalysatoren hogere activiteiten vertonen dan hun ongemodificeerde tegenhangers. Het bewijs dat effectief SPR verantwoordelijk is voor deze activiteitsverhoging, werd geleverd door een vergelijkende studie tussen de fotokatalytische activiteit en de golflengte van het ingestraalde licht. De hoogste activiteiten werden bekomen wanneer de ingestraalde golflengte overeenkwam met de plasmonfrequentie van het metallische NP (Kowalska *et al.*, 2010; Ingram *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2011). Deze bevindingen, aangevuld met het gegeven dat de excitatie van SPs het toelaat om licht te concentreren, gaven aanleiding tot de volgende hypothese:

Plasmon NPs zijn in staat om de snelheid van de fotokatalytische reacties op halfgeleiders te verhogen door de energie van het gecapteerde licht door te geven aan de halfgeleider, waardoor de concentratie aan energetische ladingsdragers in de halfgeleider aanzienlijk verhoogt (Linic *et al.*, 2011).

Door NPs te synthetiseren die SPR vertonen onder zichtbaar licht, kan dan ook ZLA TiO₂ gemaakt worden.

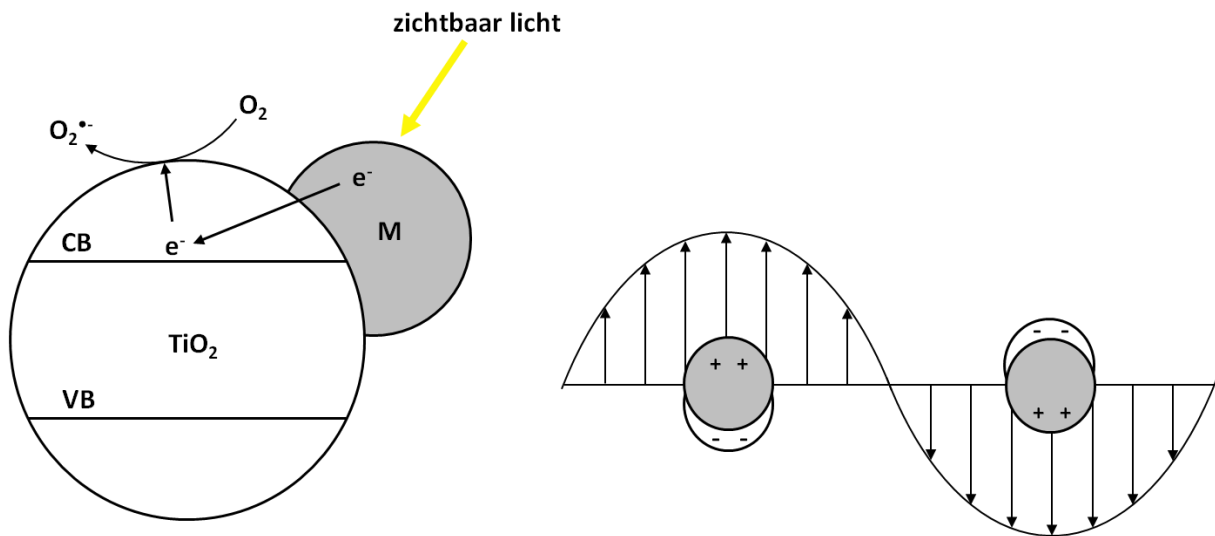
1.5.1 Energietransfer mechanismen

Wanneer de golflengte van het ingestraalde licht gelijk is aan de plasmonfrequentie van het metallische NP zal, door toedoen van SPs, een grote fractie van de lichtenergie worden gecapteerd. Deze energie wordt doorgegeven aan de halfgeleider waardoor er meer ladingsdragers worden gevormd en bijgevolg de katalytische activiteit zal toenemen. De drie energietransfer mechanismen worden hieronder besproken.

Ladingsinjectie van het metaal naar de halfgeleider

Licht wordt geabsorbeerd door een plasmon NP waardoor energetische elektronen worden gevormd als het gevolg van SP excitatie. Zoals te zien is in Figuur 1-11, worden deze energetische elektronen dan rechtstreeks van het NP overgedragen naar de nabijgelegen halfgeleider (Tian *et al.*, 2005; Wang

et al., 2012). Dit mechanisme is enkel functioneel als er een nauw elektrochemisch contact is tussen het NP en de halfgeleider. Ladingsinjectie lijkt sterk op het mechanisme van sensibiliserende kleurstoffen waar een kleurmolecule licht absorbeert en nadien de gevormde energetische ladingsdragers doorgeeft aan de halfgeleider (Gratzel, 2001). In vergelijking met sensibiliserende kleurstoffen hebben plasmon NPs echter een veel grotere extinctiedoorsnede. Daarnaast worden deze NPs gekarakteriseerd door een uitstekende mobiliteit van de gevormde ladingsdragers waardoor ze de fotokatalytische activiteit aanzienlijk verbeteren.



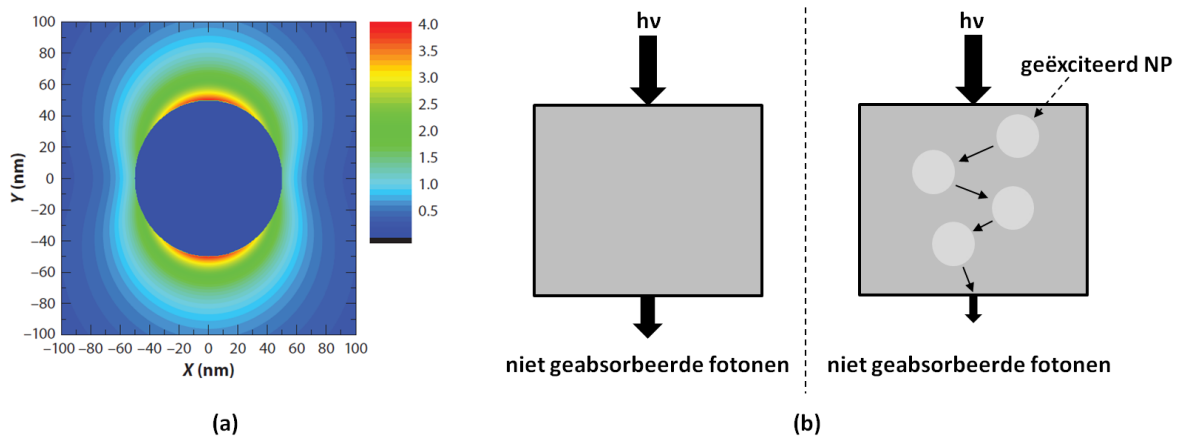
Figuur 1-11: Ladingsinjectie van metaal (M) (in dit geval Au) naar halfgeleider als het gevolg van de collectieve oscillatie van de conductie-elektronen (gebaseerd op (Tsukamoto *et al.*, 2012)).

Near-field elektromagnetisch mechanisme

Dit mechanisme maakt gebruik van een radiatieve energietransfer van het metaal naar de halfgeleider. De transfer vindt plaats door een interactie tussen de halfgeleider en de elektrische velden in de buurt van het NP (Lee *et al.*, 2006). In 1.4.3 werd reeds vermeld dat door toedoen van SPR een grote ladingsaccumulatie ontstaat aan het oppervlak waardoor intense, niet-homogene, elektrische velden worden gecreëerd in een zone buiten het NP (zie Figuur 1-6 en Figuur 1-12 (a)). Deze elektrische velden zijn sterker dan het elektromagnetische veld van het invallende licht. Hun intensiteit neemt exponentieel af naarmate de afstand tot het NP groter wordt maar is nog significant groot op een afstand van een aantal nm van het NP. Wanneer een halfgeleider in de buurt van een geëxciteerd plasmon NP wordt gebracht, zal er dus een transfer van energie plaatsvinden van de gecreëerde velden naar de halfgeleider. De snelheid van $e^- - h^+$ paar vorming in een halfgeleider is proportioneel met de lokale intensiteit van het elektrische veld. Daardoor zal de snelheid waarmee de ladingsdragers gevormd worden in de halfgeleider aanzienlijk groter zijn op die

plaatsen met een hoge veldintensiteit. Dit heeft op zijn beurt een verhoogde fotokatalytische activiteit tot gevolg (Linic *et al.*, 2011)

Aangezien de intensiteit van het gecreëerde veld afneemt met de afstand tot het nanopartikel, zullen meer $e^- - h^+$ paren gevormd worden aan het oppervlak van de halfgeleider (dichtbij het NP) dan in de bulk (verder verwijderd van NP). Dit heeft tot gevolg dat de ladingsdragers een kleinere afstand moeten afleggen tot het halfgeleideroppervlak waardoor de kans op recombinatie sterk afneemt.



Figuur 1-12: (a) Elektrische veld gecreëerd door een 100 nm Ag sfeer, belicht met een golflengte van 514 nm (Lu *et al.*, 2009). (b) Schematische voorstelling van SP geïnduceerde fotonverstrooiing. Door de aanwezigheid van geëxciteerde NPs zal de gemiddelde weglengte van de fotonen toenemen (gebaseerd op (Linic *et al.*, 2011)).

SP geïnduceerde fotonverstrooiing

Voor grotere NPs (afmeting \geq golflengte licht) zal het merendeel van de ingestraalde fotonen worden verstrooid door toedoen van SPR. Van deze eigenschap wordt handig gebruik gemaakt. Door de verstrooiing zal de gemiddelde weglengte van de fotonen doorheen de halfgeleider stijgen. Hierdoor kunnen meer fotonen geabsorbeerd worden waardoor meer ladingsdragers kunnen worden gevormd (Linic *et al.*, 2011). Dit alles wordt schematisch weergegeven in Figuur 1-12 (b).

2. Materiaal en methoden

De specificaties van de producten gebruikt in deze masterproef worden weergegeven in Tabel 2-1.

Tabel 2-1: Specificaties van de gebruikte producten.

Product	Specificaties	Producent
P90	AEROXIDE® TiO ₂ P90	Evonik
BaSO ₄	Bariumsulfaat, 97,5 - 100,5%	Sigma-Aldrich
CHCl ₃	Chloroform, 99,0 - 99,4%	Pro Analyti
C ₂ H ₅ OH	Ethanol (96%) gedenatureerd met diethylether (3,2%)	Nedalco
HAuCl ₄ .3H ₂ O	Goud(III)chloride trihydraat, >99,9%	Sigma-Aldrich
C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS.xH ₂ O	Methyleenblauw hydraat, ≥97,0%	Fluka
NaBH ₄	Natriumboorhydride, ≥98,0%	Sigma-Aldrich
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ .2H ₂ O	Natriumcitraat dihydraat, 99%	Sigma-Aldrich
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stearinezuur, ≥98,5%	Sigma-Aldrich
AgNO ₃	Zilver(I)nitraat, > 99,0%	Sigma-Aldrich

2.1 Syntheses

In deze masterproef wordt getracht de fotokatalytische activiteit van het commercieel verkrijgbare TiO₂ (AEROXIDE® P90) te verhogen gebruik makende van Au-Ag legering nanopartikels. Twee verschillende NP synthesesmethoden werden uitprobeerde. In beide methoden werd gebruik gemaakt van goudchloride (HAuCl₄.3H₂O) en zilvernitraat (AgNO₃) als goud- en zilverprecursor respectievelijk. De bekomen colloïdale suspensies van NPs werden nadien via een colloïde foto-impregnatie (CFI) afgezet op TiO₂ P90.

2.1.1 Au-Ag legering nanopartikels

Citraatreductie volgens Turkevich

Zuiver goud en goud-zilver legering nanopartikels werden gesynthetiseerd volgens een aangepaste versie van de citraatreductie beschreven door Turkevich *et al.* (1951). x mL goudchloride (0,01 M) en y mL zilvernitraat (0,01 M) werden samengevoegd en aangelengd tot 100 mL met dubbelgedestilleerd water zodat een constante totale metaalconcentratie van 0,1 mM werd bekomen. Deze metaalconcentratie was vijf maal verdund ten opzichte van het klassieke protocol. Aangezien goudchloride en zilvernitraat werden gebruikt als precursoren, ontstond er in de kolf een zilverchloride neerslag van de gedissocieerde zilver- en chloride ionen. Deze neerslag was niet gewenst aangezien daardoor niet al het zilver kon worden geïncorporeerd in de legering NPs. Door de metaalconcentratie te verlagen, waren er minder zilver- en chloride ionen aanwezig en werd de

kans dat deze neerslag gevormd werd sterk gereduceerd. De Au/Ag molaire ratio werd aangepast door verschillende hoeveelheden goudchloride en zilvernitraat toe te voegen. Deze gemengde oplossing van metaalzouten (100 mL) werd aan de kook gebracht waarna 1 mL natriumcitraat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 1 wt%) werd toegevoegd. De oplossing werd 30 minuten gekookt, zodat een volledige reductie van de goud- en zilverionen bekomen werd, en nadien afgekoeld tot kamertemperatuur. Au-Ag legering NPs met een verschillende Au/Ag molaire ratio (1,0/0,0 ; 0,93/0,07 ; 0,80/0,20 ; 0,60/0,40 ; 0,55/0,45 ; 0,40/0,60 ; 0,30/0,70 ; 0,20/0,80) werden gesynthetiseerd. Voor zuiver goud resulteert deze methode typisch in sferische NPs met een diameter van ~20 nm en een partikelgroottedistributie van ~10%. Zuiver zilver NPs kunnen niet gesynthetiseerd worden met deze methode (Link *et al.*, 1999).

Creighton procedure (natriumboorhydride)

De door Creighton *et al.* (1979) beschreven synthesesmethode, die zeer gelijkaardig is aan de citraatreductie volgens Turkevich, maakt gebruik van natriumboorhydride (NaBH_4) als reductans en citraat als stabilisator (i.t.t. de methode van Turkevich waar citraat fungeert als reductans en stabilisator). Aangezien NaBH_4 een zeer sterk reductans is, kan deze synthese bij kamertemperatuur worden uitgevoerd.

1 mL natriumcitraat (0,01 M) werd aangelengd tot 100 mL met dubbelgedestilleerd water. Nadien werden verschillende molfracties van 0,01 M goudchloride en 0,01 M zilvernitraat toegevoegd zodat een totale metaalconcentratie van 0,1 mM werd bekomen. Ten slotte werd 1 mL vers bereid natriumboorhydride (0,01 M) snel aan de intens geroerde oplossing toegevoegd waarna een onmiddellijke kleurverandering zichtbaar was. De oplossing werd nog gedurende 30 seconden verder geroerd om een volledige reductie van de goud- en zilverionen toe te laten.

2.1.2 Poeder TiO_2 (P90) beladen met edelmetaal NPs

De NPs, gesynthetiseerd volgens de methode van Turkevich, werden nadien afgezet op een commerciële TiO_2 bron (Aeroxide® P90) via de CFI methode. Een groot voordeel van deze afzettingsmethode is het feit dat de originele partikelgrootte van de colloïdale NPs behouden blijft na impregnatie (Tanaka *et al.*, 2012). Een hoeveelheid P90 werd toegevoegd aan de colloïdale NP suspensie (metaalconcentratie = 0,1 mM) waarna dit alles 30 minuten werd geroerd onder UVA belichting (Philips Cleo, 25 W, λ_{max} 365 nm). De suspensie werd nadien 15 minuten gecentrifugeerd aan 9000 rpm en twee maal nagewassen met dubbelgedestilleerd water. Het bekomen geïmpregneerde residu werd overnacht gedroogd bij 110 °C en verpoederd in een agaten mortier. Door middel van consecutieve impregnaties van hetzelfde poeder op analoge wijze, konden hogere

NP beladingen bekomen worden. Op deze manier werden poeders gesynthetiseerd met een belading tussen 0 en 5 wt% metaal.

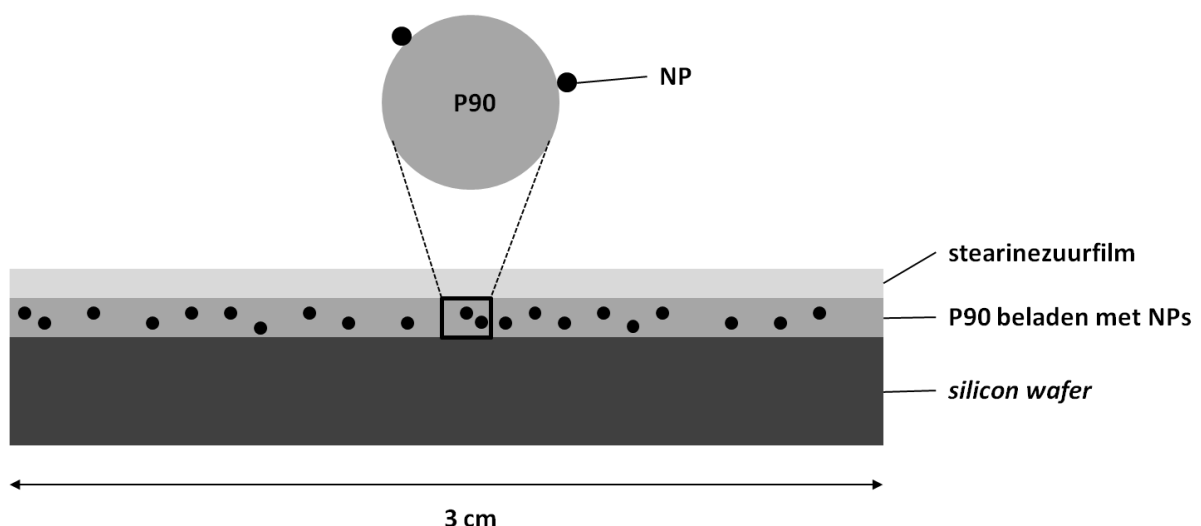
2.2 Katalytische tests

2.2.1 Fotodecompositie stearinezuur (SZ)

Staalvoorbereiding

De poederstalen, bekomen na impregnatie, werden geïmmobiliseerd op een *silicon wafer* (IMEC) van 1,5 cm x 3 cm. Dit werd gedaan door 20 mg van het (gemodificeerde) TiO₂ poeder te suspenderen in 2 g ethanol. De suspensie werd > 30 minuten ultrasoon gehomogeniseerd waarna 50 µL werd uitgespreid over de Si *wafer*. Nadien werd de gecoate *silicon wafer* gedroogd in de droogstoof bij 90 °C.

Om het stearinezuur op de gecoate *wafers* aan te brengen, werd een 0,25 wt% stearinezuur oplossing (in chloroform) gemaakt. Van deze oplossing werd 100 µL gespincoat aan 1000 rpm gedurende één minuut. De *wafers* werden een kwartier gedroogd bij 90 °C en kregen nadien minstens een uur de tijd om te acclimatiseren aan de omgevingscondities (temperatuur- en luchtvochtigheids-evenwicht). Een vereenvoudigde voorstelling van een gecoate *wafer* wordt weergegeven in Figuur 2-1.



Figuur 2-1: Vereenvoudigde voorstelling van *silicon wafer*, gecoat met gemodificeerd P90 en stearinezuur (zijaanzicht).

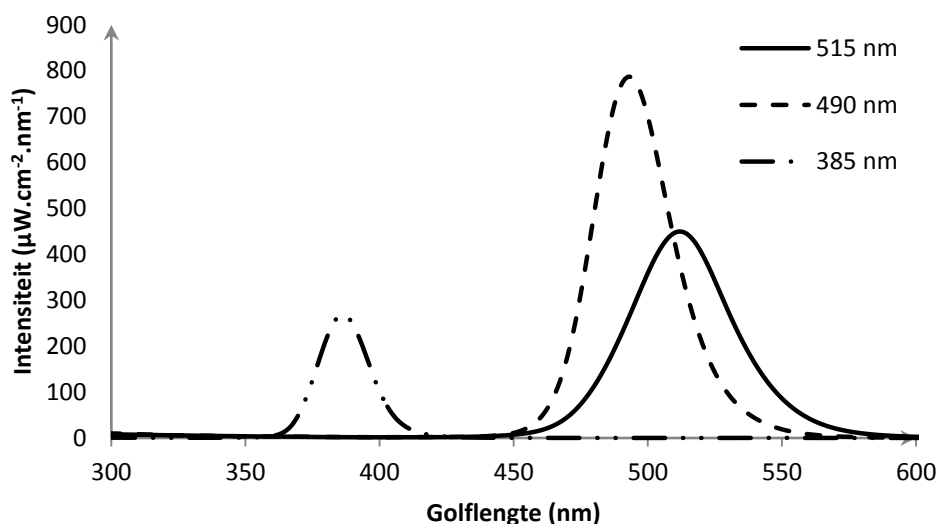
Proefopstelling

De fotokatalytische degradatie van stearinezuur werd gemeten door de afbraaksnelheid in UV en zichtbaar licht te bepalen. Als lichtbronnen werden huisgemaakte LED *arrays* gebruikt. Een overzicht van de specificaties van de verschillende LED *arrays* wordt weergegeven in Tabel 2-2.

Tabel 2-2: Overzicht specificaties van gebruikte LED *arrays*.

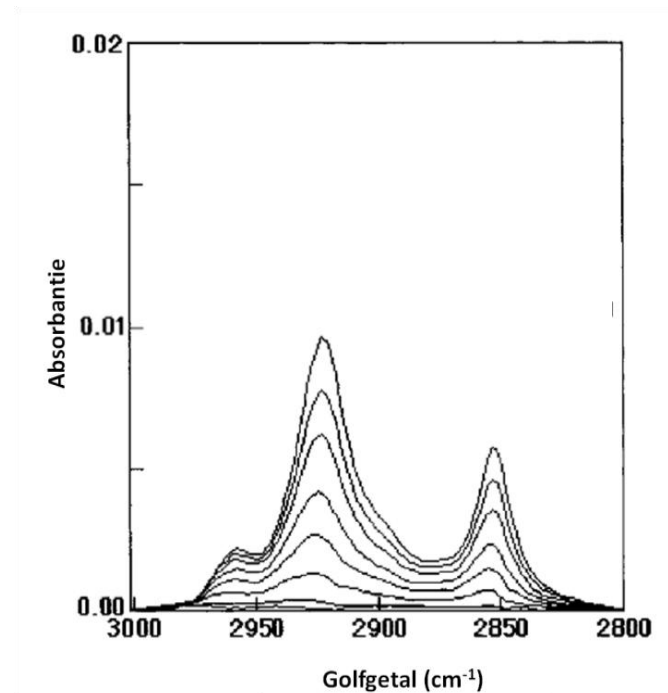
λ_{\max} (nm)	Gemiddelde intensiteit (mW.cm ⁻²)	Gemiddeld invallende fotonen (fotonen.cm ⁻² .s ⁻¹) (x10 ¹⁶)
385	12,8	2,50
490	26,8	6,69
515	19,9	5,14

In Figuur 2-2 worden de intensiteitsprofielen van de verschillende lichtbronnen afgebeeld.



Figuur 2-2: Intensiteitsprofielen van de gebruikte lichtbronnen.

Stearinezuur heeft een Fourier Transform Infrarood (FTIR) spectrum dat wordt gekarakteriseerd door een absorptie tussen 3000 cm⁻¹ en 2800 cm⁻¹. Zo is er steeds een asymmetrische $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ bij 2957,5 cm⁻¹, een asymmetrische $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bij 2922,8 cm⁻¹ en een symmetrische $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ bij 2853,4 cm⁻¹ aanwezig (Sawunyama *et al.*, 1997). De afbraak van stearinezuur kon dus gevolgd worden door de integraal van de banden in het FTIR absorptiespectrum tussen 3000 cm⁻¹ en 2800 cm⁻¹ op te volgen in de tijd zoals geïllustreerd in Figuur 2-3. Afhankelijk van het ingezonden licht werden op vaste tijdstippen meetpunten genomen via FTIR spectroscopie in transmissiemodus waarbij de *wafers* in een aangepaste houder werden geplaatst die de stalen onder een bepaalde hoek positioneert t.o.v. de verticale as, om interferentie-effecten van de IR bundel met de Si *wafer* te minimaliseren.



Figuur 2-3: FTIR spectra van de fotodecompositie van stearinezuur tussen 3000 cm^{-1} en 2800 cm^{-1} . Naarmate meer stearinezuur wordt afgebroken, neemt de absorptie af (gebaseerd op (Sawunyama *et al.*, 1997)).

Verwerking resultaten

De geïntegreerde oppervlakte van de FTIR absorptieband (a.u. cm^{-1}) kon met behulp van een vooraf opgestelde ijklijn omgerekend worden naar een aantal moleculen stearinezuur aanwezig op de Si wafer (Vgl. (2.1)).

$$\frac{\text{moleculen SZ}}{\text{cm}^2} = 1,39 \cdot 10^{16} \frac{\text{moleculen SZ}}{\text{a. u. cm}} \cdot \int_{2800\text{ cm}^{-1}}^{3000\text{ cm}^{-1}} \text{FTIR}_{\text{Absorbantie}} \quad (2.1)$$

De geïntegreerde oppervlakte (a.u. cm^{-1}) werd uitgezet in functie van de tijd (s). De fotokatalytische afbraak van stearinezuur verliep via een nulde orde mechanisme waardoor de reactieconstante k ($\text{a.u. cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) kon berekend worden als de helling van de geïntegreerde oppervlakte vs. tijd (in seconden) plot. De afbraaksnelheid van stearinezuur kon daarna berekend worden volgens Vergelijking (2.2):

$$\frac{\text{moleculen SZ}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = 1,39 \cdot 10^{16} k \quad (2.2)$$

Het was dus met andere woorden mogelijk om het aantal afgebroken stearinezuurmoleculen per oppervlakte per tijd te berekenen. De intensiteitsmeter (Avaspec) liet ook toe om het gemiddeld aantal mol fotonen dat invalt per seconde op een oppervlakte ($I_{\text{photon count}}$, mol fotonen $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) te

bepalen. Deze waarde kon met behulp van Vergelijking (2.3) omgerekend worden naar het aantal invallende fotonen per oppervlakte per tijd.

$$\frac{\text{invallende fotonen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} = 6,022 \cdot 10^{17} \frac{\text{fotonen}}{\mu\text{mol fotonen}} \cdot I_{\text{photon count}} \quad (2.3)$$

Vergelijking (2.2) gedeeld door Vergelijking (2.3) gaf dan de uiteindelijke formele kwantumefficiëntie (FKE), zijnde het aantal succesvolle chemische gebeurtenissen per invallend foton. Een succesvolle chemische gebeurtenis is in dit geval de afbraak van een stearinezuurmolecule.

$$FKE = \frac{\text{afgebroken moleculen SZ}}{\text{invallende fotonen}} \quad (2.4)$$

2.2.2 Methyleenblauw (MB) ontkleuring

Proefopstelling

De fotokatalytische activiteit in waterfase werd gemeten door de ontkleuring van methyleenblauw te volgen. De activiteitsmeting is volledig analoog aan deze beschreven door Verbruggen *et al.* (2013). Hierbij werd telkens 20 mL MB oplossing (3 mg/L) vijf minuten doorborreld met lucht om het met zuurstof te verzadigen. Nadien werd $20 \pm 0,2$ mg katalysator gesuspenderd in de doorborrelde MB oplossing in een UV-transparant reactievat. De ontkleuring van MB werd gevolgd door de intensiteit van de absorbantiepiek van MB bij 663,5 nm te meten met een UV-VIS spectrofotometer. Alvorens de lamp aan te zetten, werd de suspensie eerst 45 minuten geroerd op 500 rpm in het donker zodat het adsorptie-desorptie evenwicht kon instellen. Nadien werd de lamp aangezet. De activiteitsmeting werd uitgevoerd onder UVA licht (Philips Cleo, 25 W, $572 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, λ_{max} 365 nm) waarbij stalen werden genomen na 1, 2, 4, 7, 11, 17, 25, 40 en 60 minuten belichtingstijd. Het staal werd vijf minuten gecentrifugeerd op 14.000 rpm waarna de MB concentratie werd bepaald. Nadien werden de MB oplossing en de neergeslagen katalysatorpartikels terug toegevoegd aan het reactievat.

Verwerking resultaten

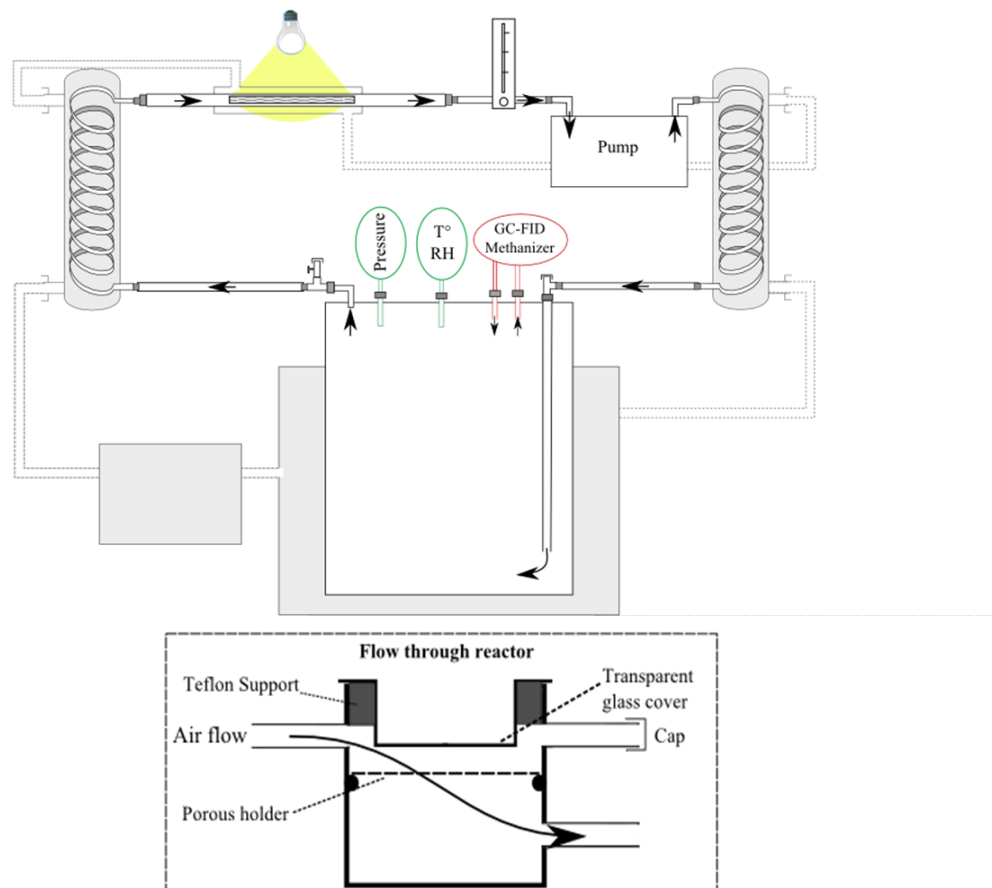
De MB concentratie (C/C_0) werd uitgezet in functie van de belichtingstijd. De fotokatalytische ontkleuring van MB kende een eerste orde verloop waardoor de reactieconstante k berekend kon worden uit de helling van de $\ln(C_0/C)$ vs. tijd plot. Deze reactieconstante werd als maat genomen voor de fotokatalytische activiteit van de katalysator.

2.2.3 Gasfase batchreactor (Pau)

Proefopstelling

Gasfase activiteitsmetingen werden uitgevoerd aan de universiteit van Pau (Frankrijk) bij de onderzoeksgroep van Sylvie Lacombe (Equipe de Chemie Physique (ECP)). Daar was een opstelling gebouwd door Mickael Le Behec die toeliet de oxidatieve afbraak van vluchtige organische componenten (VOCs) te meten in een recirculerende batchreactor. Figuur 2-4 geeft een schematische voorstelling van de proefopstelling weer. Synthetische lucht met een relatieve vochtigheid van 15-20% werd doorheen de reactor gepompt met behulp van een Teflon pomp. De gebruikte lichtbron was een 300 W Xenon lamp uitgerust met twee dichroïsche spiegels zodat uitsluitend UV (280-400 nm) of zichtbaar (420-680 nm) licht kon gekozen worden. Tijdens de metingen onder zichtbaar licht werd ook gebruik gemaakt van een 400 nm Schott filter om elke bijdrage van UV licht te elimineren. De fotokatalytische oxidatie van de organische componenten en de daaruit volgende vorming van CO₂ werd continu gemeten door een *on-line* gaschromatograaf (GC).

De poederstalen werden gesuspenderd in ethanol (40 g/L) en ultrasoon getrild gedurende 15 minuten waarna ze werden gedispergeerd over een filtreerpapier met een diameter van 10 cm. Het filtreerpapier werd een uur gedroogd bij 100 °C waarna het in de batchreactor werd geplaatst. Ten slotte werd 25 µL water (~15% relatieve vochtigheid) en 2,6 µL aceton (50 ppmV) ingespoten in de reactor. Wanneer het gasmengsel in de reactor voldoende gehomogeniseerd was, werd de lamp aangezet en de meting gestart.



Figuur 2-4: Schematische voorstelling van de proefopstelling met in detail de *flow through* reactor waar de eigenlijke fotokatalytische afbraak van aceton plaatsvindt (gemaakt door Mickael Le Behec).

Verwerking resultaten

Vergelijkingen (2.5) en (2.6) geven de ijklijnen weer, opgesteld door Mickael Le Behec, waarmee de GC resultaten werden omgerekend naar een aantal moleculen aceton en CO_2 . Door de afname/toename van het aantal moleculen aceton/ CO_2 te plotten in functie van de tijd, kon de afbraaksnelheid berekend worden. Hierbij moest wel rekening gehouden worden met eventuele lekken die verantwoordelijk waren voor een verlies van aceton of een instroom van CO_2 .

$$\text{ppm}V_{\text{aceton}} = \frac{\text{piekoppervlakte}_{GC}}{153,37} \quad (2.5)$$

$$\text{ppm}V_{\text{CO}_2} = \frac{\text{piekoppervlakte}_{GC}}{891,85} \quad (2.6)$$

2.3 Karakterisering

Het Brunauer-Emmett-Teller (BET) specifiek oppervlak werd bepaald m.b.v. een N_2 -adsorptiemeting (bij $-196\text{ }^\circ\text{C}$) in een *Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer*. De stalen werden eerst

overnacht ontgast bij 300 °C. Tijdens de meting werd gebruik gemaakt van een *filler rod* en een *isothermal jacket* rond de analysebuizen.

De X-stralen diffractie (XRD) metingen werden uitgevoerd op een *STOE StadiP diffractometer* in *high-throughput* mode, CuK_α straling met een golflengte van 0,1541 nm en een *image plate* detector.

Fourier Transform Infrarood (FTIR) spectroscopie werd uitgevoerd met een *Thermo Fisher Scientific Nicolet 380* toestel uitgerust met een ZnSe venster en een 2 m lange verwarmde gas-cel. De spectra werden opgenomen in een bereik van 4000-400 cm^{-1} en met een resolutie van 2 cm^{-1} .

De partikelgrootte werd bepaald door middel van *Dynamic Light Scattering (DLS)* met een BIC 90 Plus toestel (Brookhaven Instruments Corporation) uitgerust met een 659 nm laser (15 mW) op een detectiehoek van 90°. Correlatiefuncties werden geanalyseerd met Igor Pro 6.02A gebruik makende van de Clementine applicatie voor het modelleren van de verval kinetieken gebaseerd op de Maximum Entropie methode. De vervaltijden werden omgerekend naar hydrodynamische diameters via de Stokes-Einstein formule.

UV-VIS absorptiespectra van de colloïdale suspensie van NPs werden gemeten met *UV-2501PC UV-VIS Recording Spectrophotometer* (Shimadzu) bij omgevingstemperatuur.

Analyse van de geïmpregneerde poeders werd uitgevoerd met een poeder-UV-VIS spectrofotometer (*UV-2501PC UV-VIS Recording Spectrophotometer*, Shimadzu) uitgerust met een integrerende sfeer bij kamertemperatuur. Bariumsulfaat werd gebruikt als standaard voor de achtergrondcorrectie.

Scanning Elektronenmicroscopie (SEM) analyse van de colloïdale suspensie van NPs werd uitgevoerd met een *JSM-5510* toestel met een resolutie van 3,5 nm, alsook een hieraan gekoppelde *Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)* analyse. Een geconcentreerde druppel van de colloïdale NP suspensie werd op een koolstofstrip afgezet waarna de vloeistof werd uitgedampt bij 60 °C in de droogstoof.

Transmissie Elektronenmicroscopie (TEM) werd uitgevoerd door Maria Filippousi (EMAT, UA) met een *Technai G2 electron microscope* met een werkspanning van 200 kV, alsook een hieraan gekoppelde *Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)* analyse. Het gevijzelde poeder werd opgelost in ethanol en op een kopergrid met koolstofcoating gebracht.

X-stralen foto-elektron spectroscopie (XPS) metingen werden uitgevoerd door Delphine Flahaut (Equipe Chimie-Physique, Université de Pau) op een *Thermo K alpha* toestel met mono Al-K_α straling (1486,6 eV) bij een druk van $\sim 10^{-7}$ mbar, resolutie van 200 tot 20 eV en een *spot size* van 400 μm .

3. Resultaten en discussie

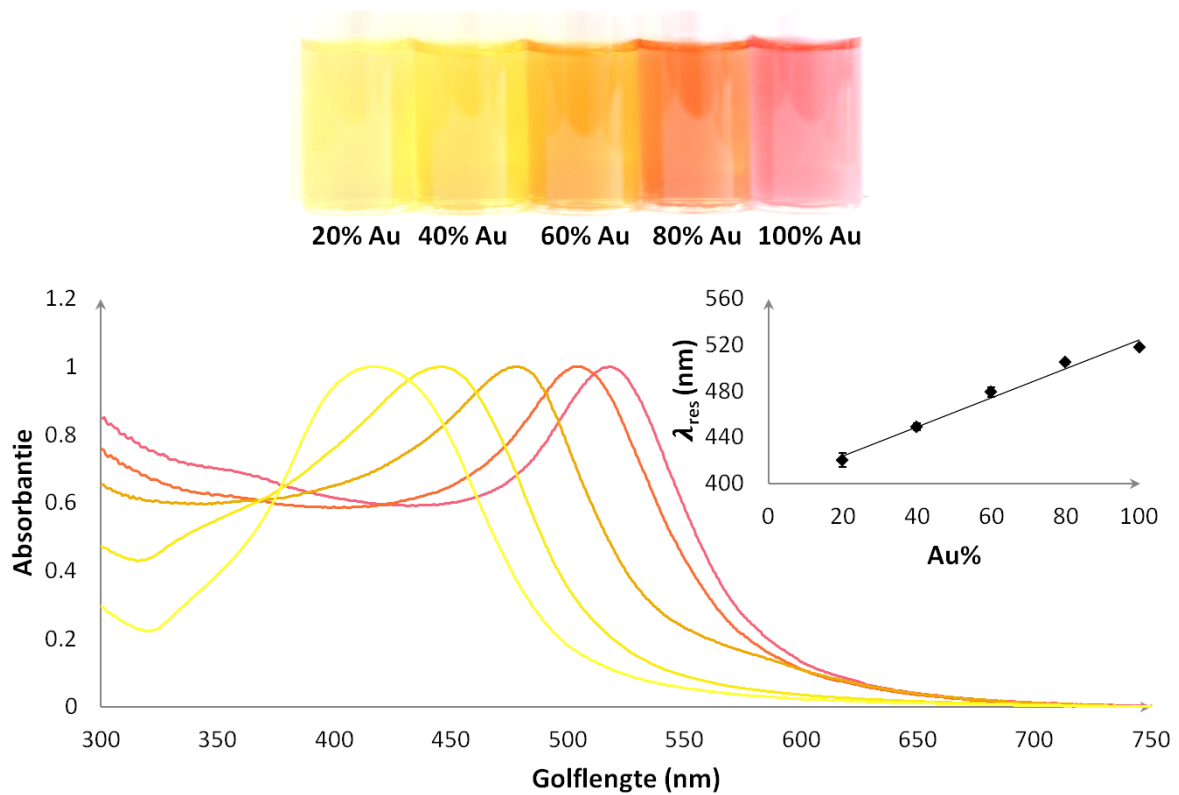
3.1 Synthese van colloïdale NP suspensie

Wanneer NPs zijn samengesteld uit twee verschillende metalen, zijn de resulterende optische eigenschappen sterk afhankelijk van zowel de samenstelling als de distributie van de metaalatomen binnen het partikel. Een belangrijke groep van bimetallische nanopartikels zijn deze met een *core-shell* geometrie. De optische eigenschappen van dit type NPs zijn reeds uitvoerig bestudeerd (Mulvaney *et al.*, 1993; Liz-Marzan *et al.*, 1995; Cao *et al.*, 2001). In het kader van deze masterproef is het echter interessanter om legering NPs te synthetiseren aangezien ze een eenvoudig controleerbare en nauwkeurige manipulatie van de plasmonfrequentie toelaten. Legeringen van goud en zilver zijn hier interessant vanwege hun chemische stabiliteit en het feit dat ze fcc kristallen vormen met zeer gelijkaardige roosterconstanten (4,078 Å voor Au; 4,086 Å voor Ag) (Kittel, 2004). Daarnaast worden beide metalen gekarakteriseerd door een intense en goed gedefinieerde SP absorptieband onder zichtbaar licht (zuiver Au: ~520 nm, zuiver Ag: ~393 nm voor sferische NPs). Het is dankzij deze laatste eigenschap dat colloïdale suspensies van deze edelmetaal NPs intense kleuren hebben.

3.1.1 Citraatreductie volgens Turkevich

De NPs werden gesynthetiseerd volgens de citraatreductie van Turkevich *et al.* (1951). Dit is een vrij eenvoudige synthesemethode die toelaat om relatief kleine, monodisperse sferische NPs te produceren. De methode is gebaseerd op de reductie van een metaalzout (goudchloride en zilvernitraat) met behulp van een geschikt reducerend reagens, natriumcitraat in dit geval. Om de NPs te kunnen stabiliseren, wordt vaak gebruik gemaakt van een stabilisator. In de synthesemethode volgens Turkevich heeft natriumcitraat de dubbele functie van zowel reductans als stabilisator (Zhang *et al.*, 2008). Au-Ag legering NPs met een verschillende Au/Ag molaire ratio (1/0 ; 0,8/0,2 ; 0,6/0,4 ; 0,4/0,6 ; 0,2/0,8) werden gesynthetiseerd. Zoals reeds vermeld in 2.1.1 kunnen geen NPs met een molaire ratio van 0/1 gesynthetiseerd worden volgens de methode van Turkevich. Voor het verdere verloop van dit werk zullen NPs met een Au/Ag molaire verhouding van bijvoorbeeld 0,8/0,2 (goud molfractie (x_{Au}) = 0,8) worden gedefinieerd als 80% Au NPs. UV-VIS spectra (genormaliseerd t.o.v. absorptie bij resonantiegolflengte (λ_{res})) en foto's van de gesynthetiseerde Au-Ag legering colloïdale suspensies met variërende partikelsamenstelling worden weergegeven in Figuur 3-1. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en resonantiegolflengte weer. Tabel 3-1 geeft de gemiddelde resonantiegolflengte met middelbare fout weer voor de verschillende goud molfracties. De waarden werden bekomen door het gemiddelde van de resonantiegolflengtes te nemen van

verschillende stalen die op dezelfde manier werden gesynthetiseerd. De fout werd berekend als de standaarddeviatie op het gemiddelde. Hieruit blijkt dat de gebruikte synthesemethode zeer reproduceerbaar is, al wordt deze laatste lager naarmate het zilveragehalte in de legering stijgt.



Figuur 3-1: UV-VIS absorptiespectra (genormaliseerd t.o.v. absorptie bij λ_{res}) en foto's van de gesynthetiseerde Au-Ag legering colloïdale suspensies met variërende partikelsamenstelling. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en resonantiegolflengte weer ($R^2 = 0,98$).

Tabel 3-1: Gemiddelde resonantiegolflengte met middelbare fout voor de verschillende goud molfracties. De kleine fout op de gemiddelde waarde geeft aan dat de synthesemethode volgens Turkevich zeer reproduceerbaar is.

Metaal molfractie		λ_{res} (nm)
Au	Ag	
1,0	0,0	518 ± 1
0,8	0,2	505 ± 2
0,6	0,4	479 ± 4
0,4	0,6	449 ± 3
0,2	0,8	420 ± 6

De goudchloride precursoroplossing heeft een lichtgele kleur terwijl de zilvernitraat precursoroplossing kleurloos is. Wanneer het natriumcitraat wordt toegevoegd aan het kokend mengsel van deze twee metaalzouten, is er na 30 minuten een duidelijke kleurverandering zichtbaar.

Deze kleurverandering, veroorzaakt door de reductie van de metaalzouten, is afhankelijk van de relatieve concentraties van HAuCl_4 en AgNO_3 in de oplossing. Wanneer geen zilver wordt toegevoegd (100% Au NPs), krijgt de uiteindelijke colloïdale NP suspensie een dieprode kleur. Naarmate de concentratie van AgNO_3 toeneemt, verandert de kleur van dieprood naar oranje, tot uiteindelijk een lichtgele kleur bekomen wordt voor 20% Au NPs. UV-VIS spectroscopische analyse van de stalen toont aan dat de resonantiegolflengte voor zuiver goud gelijk is aan 518 ± 1 nm (Tabel 3-1), wat overeenstemt met eerder gerapporteerde data (Kimling *et al.*, 2006). Alle Au-Ag legeringen hebben één enkele absorptieband gelegen tussen deze van zuiver goud (~ 520 nm) en zuiver zilver (~ 393 nm). De optische eigenschappen van de gesynthetiseerde NPs zijn dus het gevolg van een gecombineerde bijdrage van beide edelmetalen. Aangezien er maar één absorptieband aanwezig is, mag besloten worden dat er effectief legering NPs zijn gevormd en geen mengsel van NPs met een *core-shell* geometrie. Deze laatste zou resulteren in twee SPR banden in het spectrum (Torigoe *et al.*, 1993; Mulvaney, 1996; Wang *et al.*, 2005).

In Figuur 3-1 en Tabel 3-1 is ook een duidelijke blauwverschuiving van de resonantiegolflengte te zien naarmate meer zilver wordt geïncorporeerd in de legering NPs. Dit vertaalt zich in een lineair verband ($R^2 = 0,98$) tussen de samenstelling (Au%) van het NP en de resonantiegolflengte (inzet Figuur 3-1), wat in overeenstemming is met eerdere bevindingen uit de literatuur (Link *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2002; Mallin *et al.*, 2002; Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2004). Daarnaast is ook te zien dat de intensiteit van de absorptiestart bij lage golflengten afhankelijk is van het Au% in de legering NPs. De absorptie bij lage golflengten is het gevolg van interband transities. In een metaal (geleider) is er normaalgezien een overlap tussen de valentie- en conductieband waardoor er een continuüm aan beschikbare elektronische toestanden wordt gevormd. Dankzij deze overlap kunnen elektronen vrij van de valentie- naar de conductieband migreren waar ze de elektrische stroom kunnen geleiden. Deze overlap is niet overal perfect waardoor het systeem interband transities kan vertonen (gelijkaardig aan deze die plaatsgrijpen in een halfgeleider) (Dresselhaus *et al.*, 1962). Transities tussen deze 'interne energieniveaus' en de conductieband zorgen voor een absorptie die vergelijkbaar is met de absorptie veroorzaakt door het overbruggen van de *bandgap* van halfgeleiders. Deze interband transities zijn voor de meeste bulkmaterialen zeer onwaarschijnlijk waardoor de absorptie geassocieerd met deze transities zwak is. NPs bestaan echter uit een gereduceerd aantal atomen waardoor de energiebanden niet perfect gevormd zijn en er aanzienlijk meer interband transities zullen plaatsvinden (Garcia, 2011). De interband transities zijn meer prominent aanwezig bij goud NPs dan bij zilver NPs. In Figuur 3-1 is dan ook duidelijk te zien dat de absorptie bij lage golflengten, ten gevolge van interband transities, afneemt naarmate de Au concentratie afneemt (Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2004).

Om de samenstelling van de NPs exact te bepalen zijn de stalen eveneens gekarakteriseerd met EDX. De resultaten van deze analyse worden weergegeven in Tabel 3-2.

Tabel 3-2: Effectieve samenstelling NPs bepaald via EDX.

Theoretisch		Experimenteel bepaald	
Au%	Ag%	Au%	Ag%
100	0	98 ± 3	1 ± 2
80	20	78 ± 2	22 ± 2
60	40	55 ± 5	45 ± 5
40	60	40 ± 1	60 ± 1
20	80	25 ± 1	75 ± 1

De metingen bevestigen dat er een goede overeenkomst is tussen de initiële theoretische molaire ratio, bepaald door de onderlinge verhouding van de metaalzouten tijdens de synthese, en de effectieve samenstelling van het NP. De initiële molaire ratio in de kolf blijft met andere woorden behouden binnenin de NPs wat leidt tot de conclusie dat de samenstelling van de NPs nauwkeurig gestuurd kan worden.

De samenstelling van de Au_{20%}-Ag_{80%} NPs vertoont een kleine afwijking van wat theoretisch verwacht wordt (25 ± 1 Au% i.p.v. theoretisch verwachte 20% Au). Dit kan mogelijk verklaard worden door een verschillende reductiesnelheid van de twee metalen. Een studie van Rodríguez-González *et al.* over de vorming van Au-Ag legering NPs tijdens de citraatreductie heeft aangetoond dat de atoomconcentratie van Au binnenin de NPs afneemt naarmate het kookproces vordert. Dit leidt tot de conclusie dat de Au atomen eerst zorgen voor een nucleatieproces waarna de zilverpartikels worden afgezet op deze Au kernen door middel van partikelgroei waarbij ze gereduceerd worden. Als gevolg van een herschikking van het rooster worden hierna echte legering NPs gevormd (Rodríguez-Gonzalez *et al.*, 2004). Gezien de tragere reductiesnelheid is het dus mogelijk dat na 30 minuten koken het aanwezige zilver nog niet volledig gereduceerd is. Naarmate meer zilver wordt toegevoegd, zullen er ook meer niet-gereduceerde zilverionen achterblijven in de oplossing. Dit geeft mogelijk aanleiding tot een lichte verhoging in Au% ten opzichte van de verwachte waarde.

Tabel 3-3 geeft de partikelgrootte weer voor de verschillende metaal molfracties. Zoals reeds vermeld in 2.1.1 worden via de citraatreductie volgens Turkevich voor zuiver goud, sferische partikels gevormd met een gemiddelde diameter van ~20 nm en een partikelgroottedistributie van ~10%. De diameter van 100% Au NPs (19 ± 2 nm) komt met deze waarde overeen. Daarnaast zijn de partikelgroottes van de NPs met $x_{Au} = 1,0$ (19 ± 2 nm) en $x_{Au} = 0,8$ (24 ± 3 nm) eveneens in overeenstemming met eerder gerapporteerde resultaten van Link *et al.* (1999). De legeringen met

een Au molfractie van 0,6 en lager zijn echter aanzienlijk groter. Een mogelijke verklaring voor deze afwijking kan wederom geleverd worden door de verschillende reductiesnelheid van de twee metalen. Zoals hierboven beschreven, is de reductiesnelheid van goud hoger dan deze van zilver waardoor de Au nucleï eerst worden gevormd en het zilver nadien gradueel wordt gereduceerd op de Au kernen. Wanneer veel goud aanwezig is, worden initieel veel nucleï gevormd. Er is dus met andere woorden veel nucleatie en weinig groei, waardoor (veel) kleine NPs worden gevormd. Wanneer de NPs meer zilver bevatten, is er maar weinig goud aanwezig waardoor initieel minder nucleï gevormd worden. Dit verminderde nucleatieproces resulteert in een sterkere partikelgroei, waardoor een kleiner aantal grote NPs wordt gevormd.

Tabel 3-3: Hydrodynamische diameter bepaald via *Dynamic Light Scattering* voor de verschillende metaal molfracties.

Metaal molfractie		Hydrodynamische diameter (nm)
Au	Ag	
1,0	0,0	19 ± 2
0,8	0,2	24 ± 3
0,6	0,4	41 ± 5
0,4	0,6	48 ± 5
0,2	0,8	43 ± 5

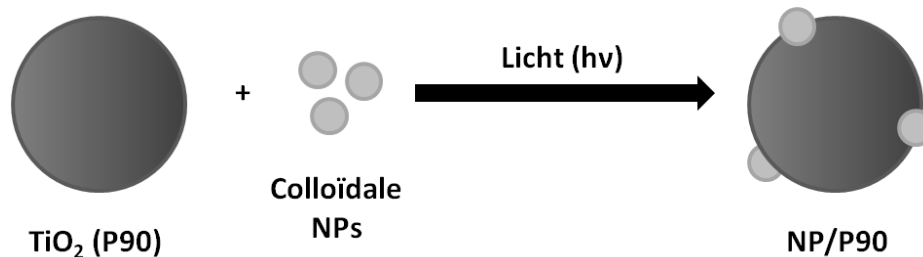
3.1.2 Creighton procedure (NaBH₄)

Naast de citraatreductie volgens Turkevich is het ook mogelijk om een colloïdale suspensie van legering NPs te synthetiseren via de procedure ontwikkeld door Creighton *et al.* (1979). Deze maakt gebruik van NaBH₄ als reductans en natriumcitraat als stabilisator. Aangezien natriumboorhydride een zeer sterk reductans is, duurt deze synthese maar 30 seconden en kan ze uitgevoerd worden bij kamertemperatuur.

Er konden echter geen reproduceerbare resultaten bekomen worden via deze methode. Daarnaast weken de resultaten ook sterk af van wat terug te vinden is in de literatuur (Kometani *et al.*, 2001; Mallin *et al.*, 2002). Aangezien de synthesesmethode volgens Turkevich reeds een nauwkeurige manipulatie van de optische eigenschappen van de NPs toelaat, is de synthesesmethode van Creighton niet verder onderzocht of geoptimaliseerd. In het verdere verloop van deze masterproef wordt dus enkel gebruik gemaakt van NPs gesynthetiseerd volgens de citraatreductie.

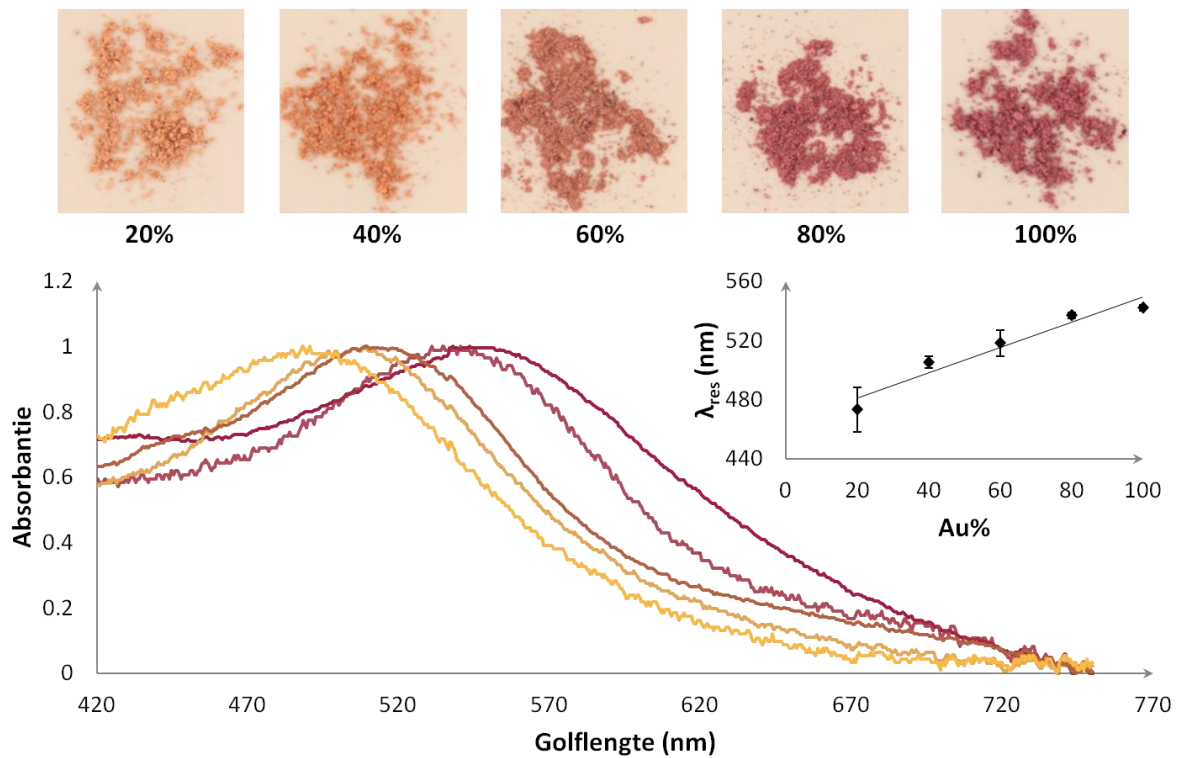
3.2 Foto-impregnatie TiO₂ met colloïdale NPs

De colloïdale suspensie van NPs, bekomen via de citraatreductie volgens Turkevich, werden nadien afgezet op een commerciële TiO₂ bron (AEROXIDE® P90). Dit werd eerst gedaan via een colloïde impregnatie (CI), die zeer gelijkaardig is aan de colloïde foto-impregnatie met uitzondering van de belichting onder UVA licht. De CI methode leidde echter tot een onvolledige depositie van de NPs op het TiO₂ oppervlak waardoor een groot deel van de colloïdale NPs verloren ging en de beoogde beladingen niet bereikt konden worden. Daarom werd overgestapt op de CFI methode beschreven door Tanaka *et al.* (2012). P90 (BET specifiek oppervlak $90 \pm 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ca. 90% anataas en 10% rutiel) (Evonik) werd gebruikt als TiO₂ substraat vanwege zijn relatief grote partikelgrootte en specifiek oppervlak. De stalen met 100, 80, 60, 40 en 20% Au werden afgezet op P90 zodat een belading van 0,3 at% werd bekomen. Een vereenvoudigde voorstelling van CFI methode op P90 wordt weergegeven in Figuur 3-2.



Figuur 3-2: Vereenvoudigde voorstelling van de colloïde foto-impregnatie.

De geïmpregneerde poeders vertonen allemaal een kleurverandering van wit (zuiver TiO₂ P90) naar lichtbeige tot paars, afhankelijk van de NP samenstelling. Voor het verdere verloop van deze masterproef worden de geïmpregneerde poeders steeds genoteerd als X% Au (Y) met X is het goudpercentage en Y is de belading. P90 dat beladen is met 0,3 at% NPs met een Au/Ag molaire ratio van 0,6/0,4 wordt vanaf nu genoteerd als 60% Au (0,3 at%) P90. De bekomen poeders werden geanalyseerd met een poeder UV-VIS spectrofotometer, uitgerust met een integrerende sfeer bij kamertemperatuur. De absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders (genormaliseerd t.o.v. absorptiemaximum bij resonantiegolflengte tussen 420 - 750 nm) en foto's van de geïmpregneerde TiO₂ poeders worden weergegeven in Figuur 3-3. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en de resonantiegolflengte weer. In Tabel 3-4 staan de gemiddelde resonantiegolflengtes voor zowel de colloïdale suspensie NPs als de geïmpregneerde poeders voor de verschillende molfracties. De waarden werden bekomen door het gemiddelde van de resonantiegolflengtes te nemen van verschillende poederstalen die op dezelfde manier werden gesynthetiseerd. De fout werd berekend als de standaarddeviatie op het gemiddelde.



Figuur 3-3: UV-VIS absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders (genormaliseerd t.o.v. absorptiemaximum bij resonantiegolflengte tussen 420 - 750 nm) en foto's van de geïmpregneerde TiO₂ poeders. De inzet geeft de lineaire relatie tussen Au% en de resonantiegolflengte weer.

Tabel 3-4: Gemiddelde resonantiegolflengte van de colloïdale suspensie NPs, geïmpregneerde poeders en daaruit volgende roodverschuiving voor de verschillende molfracties.

Metaal molfractie		$\lambda_{res, \text{ colloïde NPs (nm)}}$	$\lambda_{res, \text{ geïmpregneerd poeder (nm)}}$	Roodverschuiving (nm)
Au	Ag			
1,0	0,0	518 ± 1	542 ± 2	24 ± 3
0,8	0,2	505 ± 2	537 ± 2	32 ± 3
0,6	0,4	479 ± 4	518 ± 9	39 ± 10
0,4	0,6	449 ± 3	505 ± 4	56 ± 5
0,2	0,8	420 ± 6	473 ± 15	53 ± 16

Zoals reeds in 1.4.3 werd vermeld, is de excitatie van SPs mede afhankelijk van de diëlektrische eigenschappen van de omgeving (Malinsky *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2008). Wanneer het omgevende medium een brekingsindex heeft die groter is dan één, treedt er een sterke roodverschuiving van de SP absorptieband op. Aangezien anatasa een grote brekingsindex heeft ($n = \sim 2,5$ (Hanaor *et al.*, 2011)), wordt dus verwacht dat de geïmpregneerde poeders een aanzienlijke roodverschuiving van de resonantiegolflengte vertonen, hetgeen ook duidelijk blijkt uit Tabel 3-4 is. Naast de roodverschuiving is er ook een verbreding van de absorptiebanden waarneembaar in Figuur 3-3.

Deze verbreding wordt ook geobserveerd door Tian *et al.* (2005) en wordt eveneens toegeschreven aan de hoge brekingsindex van anataas. Wanneer de roodverschuiving, ten gevolge van een gewijzigde omgeving (vacuüm - water), wordt gemodelleerd met behulp van de Mie-theorie, is deze groter voor zuiver Ag NPs dan voor zuiver Au NPs. Dit is in overeenstemming met de waargenomen resultaten aangezien een grotere roodverschuiving wordt geobserveerd naarmate meer zilver aanwezig is in de legering NPs.

Net zoals bij de colloïdale suspensie NPs, is er nog steeds een blauwverschuiving van de resonantiegolflengte aanwezig naarmate meer zilver geïncorporeerd is in de edelmetaal NPs. Daarnaast is er ook bij de poederstalen een lineair relatie ($R^2 = 0,93$) tussen de NP samenstelling (Au%) en de resonantiegolflengte aanwezig (inzet Figuur 3-3).

Wanneer de golflengte van het ingestraalde licht gelijk is aan de resonantiegolflengte van de NPs, vindt er een maximale overdracht van energie plaats (zie 1.4.3). Het is dus met andere woorden wenselijk om gebruik te maken van een lichtbron die net een maximale intensiteit vertoont bij de resonantiegolflengte om zo optimaal gebruik te kunnen maken van SPR. Andersom is het met behulp van de hierboven beschreven lineaire relatie ook mogelijk om katalysatoren te synthetiseren die SPR vertonen bij een gewenste golflengte tussen 542 nm (100% Au) en 473 nm (20% Au). Door gebruik te maken van de ijklijn (inzet Figuur 3-3) is het mogelijk de exacte Au/Ag verhouding te bepalen die nodig is om poederstalen te synthetiseren die resoneren bij een bepaalde golflengte. Om de fotokatalytische afbraak van stearinezuur in zichtbaar licht te testen, kan er gebruik gemaakt worden van twee huisgemaakte LED *arrays* met een maximale intensiteit bij 490 en 515 nm respectievelijk. In een volgende fase van deze masterproef wordt het effect van SPs op de fotokatalytische activiteit verder onderzocht door poederstalen te synthetiseren waarvan de resonantiegolflengte overeenkomt met 490 of 515 nm. Daarnaast heeft onderzoek van ondermeer Tanaka *et al.* (2012) en Tsukamoto *et al.* (2012) aangetoond dat de fotokatalytische activiteit toeneemt wanneer hogere NP beladingen worden gebruikt aangezien hogere beladingen een grotere lichtcaptatie toelaten. Daarom werden ook een aantal poederstalen gesynthetiseerd met verschillende beladingen (0,5 ; 1 ; 3 ; 5 wt%). Een overzicht van de gesynthetiseerde stalen wordt weergegeven in Tabel 3-5.

Tabel 3-5: Overzicht van de colloïdale en geïmpregneerde resonantiegolflengte van de verschillende gesynthetiseerde stalen.

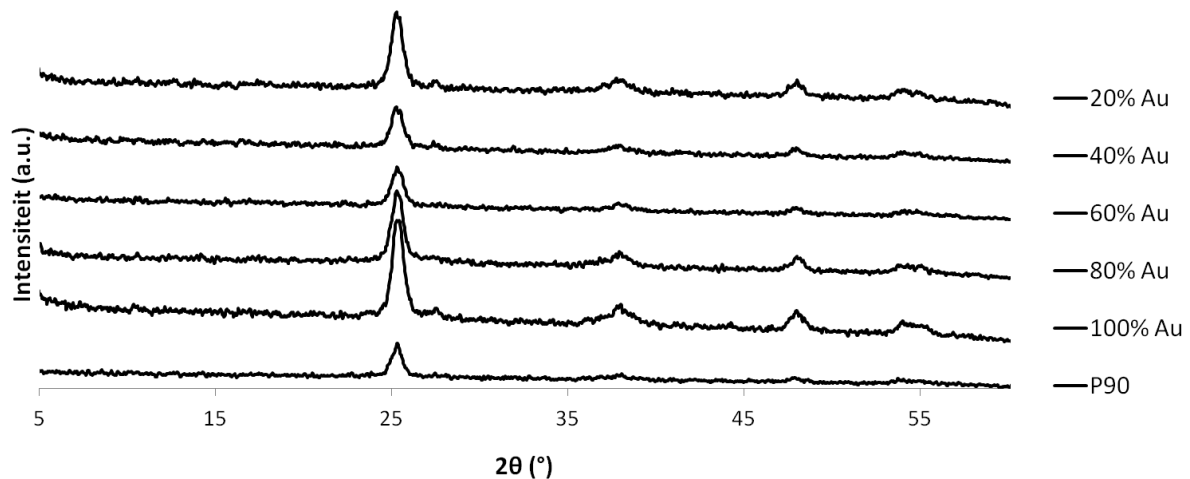
Au%	$\lambda_{\text{res, colloïde NPs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{res, geïmpregneerd poeder}}$ (nm)	Belading (at%)	Belading (wt%)
100	518 ± 1	542 ± 2	0,3	0,5 ; 1 ; 3 ; 5
93	512 ± 2	538 ± 4		0,5 ; 1 ; 3 ; 5
80	505 ± 2	537 ± 2	0,3	
60	479 ± 4	518 ± 9	0,3	
55	471 ± 3	510 ± 3		0,5 ; 1 ; 3 ; 5
40	449 ± 3	505 ± 4	0,3	
30	432 ± 6	495 ± 8		0,5 ; 1 ; 3 ; 5
20	420 ± 6	473 ± 15	0,3	

De Au% in vet zijn de NP samenstellingen die SPR vertonen bij 490 of 515 nm (gearceerd). 93% Au NPs afgezet op P90 resoneren bij 538 ± 4 nm, wat niet overeenkomt met een beschikbare lichtbron. De colloïdale suspensie van deze NPs resoneert echter bij 512 ± 2 nm wat bijna gelijk is aan 515 nm. Dit staal werd gesynthetiseerd om het gevolg van de roodverschuiving ten gevolge van een ander omgevend medium nader te onderzoeken.

XRD analyse werd uitgevoerd op X% Au (0,3 at%) (met X = 100, 80, 60, 40, 20) en P90, waarbij P90 dezelfde behandeling heeft ondergaan als de andere geïmpregneerde stalen. Voor alle stalen wordt een karakteristiek XRD patroon van TiO_2 P90 bekomen met een duidelijke anataaspijk tussen 24° en 26° en een kleine rutielpijk tussen 27° en 28° (Figuur 3-4). Uit verdere analyse van de spectra blijkt dat het poeder 90% anataas bevat en 10% rutiel, waarbij de kristallietgrootte van anataas ligt rond 12 nm. Deze waarden zijn in overeenstemming met de productspecificaties en gegevens uit de literatuur (Yoshitake, 2011). XRD patronen van Au en Au-Ag legering NPs afgezet op een substraat worden gekarakteriseerd door vier pieken, nl. bij $2\theta = 38,2^\circ ; 44,3^\circ ; 64,5^\circ$ en $77,6^\circ$ (Wang *et al.*, 2005; Zielińska-Jurek *et al.*, 2011). Aangezien goud en zilver beiden fcc kristallen vormen met gelijkaardige roosterconstanten ($4,078 \text{ \AA}$ voor Au; $4,086 \text{ \AA}$ voor Ag) (Kittel, 2004), hebben ze een nagenoeg identiek XRD patroon. Om deze reden kunnen zuiver goud, zuiver zilver of Au-Ag legeringen niet van elkaar onderscheiden worden. De karakteristieke pieken van de zuiver Au of Au-Ag legering NPs zijn echter niet terug te vinden in de gemeten XRD patronen. Door de zeer lage NP belading op het TiO_2 oppervlak (0,3 at%) is het mogelijk dat hun concentratie beneden de detectielimiet valt.

Tabel 3-6 geeft het BET specifiek oppervlak weer voor zuiver P90, P90 beladen met 5 wt% zuiver Au NPs en P90 beladen met 5 wt% 55% Au NPs. De specifieke oppervlakken van de drie stalen liggen hoger dan de waarden die terug te vinden zijn in de literatuur (Evonik). Uit de waarden in de tabel

kan geconcludeerd worden dat het beladen van TiO₂ P90 met NPs nagenoeg geen invloed heeft op het specifiek oppervlak. Uit bovenstaande XRD en BET analyses mag dus besloten worden dat er geen duidelijke verandering in kristallijne fase noch in specifiek oppervlak wordt waargenomen als gevolg van de CFI. Aangezien deze twee factoren constant blijven, kan hun impact op de SPR fotoabsorptie en fotokatalytische activiteiten worden uitgesloten.

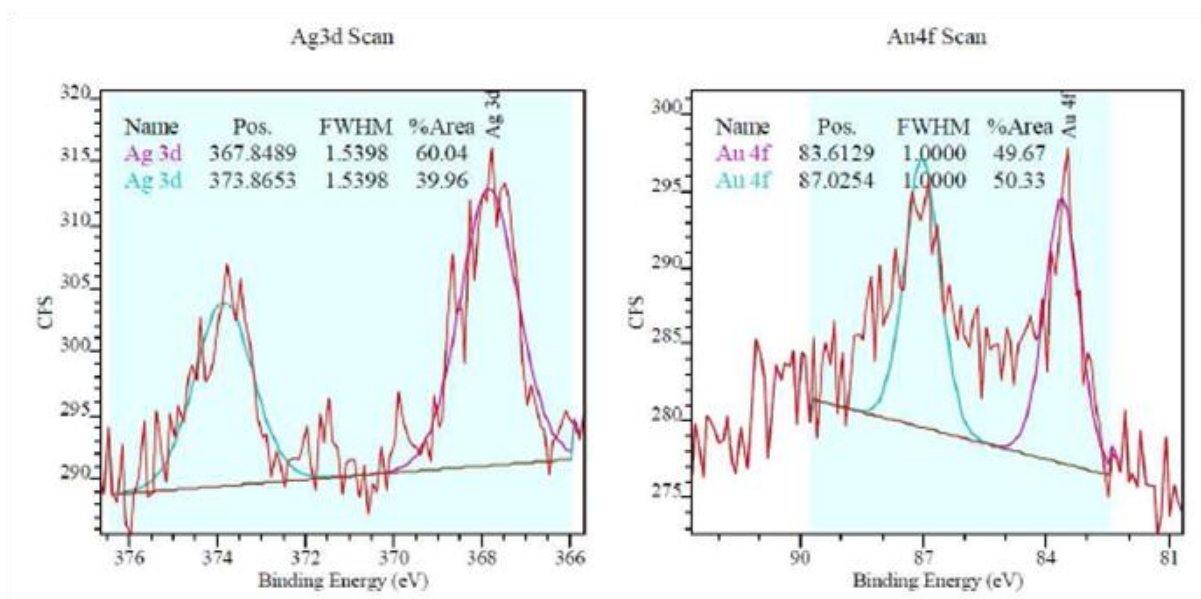


Figuur 3-4: XRD absorptiespectra voor X% Au (0,3 at%) (met X = 100, 80, 60, 40, 20) en P90.

Tabel 3-6: BET specifiek oppervlak voor de gemeten poederstalen.

Staal	BET specifiek oppervlak (m ² .g ⁻¹)
P90	118
100% Au (5 wt%)	116
55% Au (5 wt%)	126

Om de effectieve belading en de oxidatietoestand van de NPs te bepalen, werd een XPS karakterisering uitgevoerd op de X% Au (0,3 at%) (met X = 100, 80, 60, 40, 20) poederstalen door Delphine Flahaut (CNRS, universiteit van Pau, Frankrijk). XPS is een veelzijdige X-stralen foto-elektron spectroscopie techniek met een detectielimiet van 0,1 at%. De resultaten van deze analyse worden weergegeven in Tabel 3-7. Het XPS spectrum van de Ag 3d en Au 4f pieken voor 60% Au (0,3 at%) P90 wordt weergegeven in Figuur 3-5.



Figuur 3-5: XPS spectra van Ag 3d en Au 4f pieken voor 60% Au (0,3 wt%) P90.

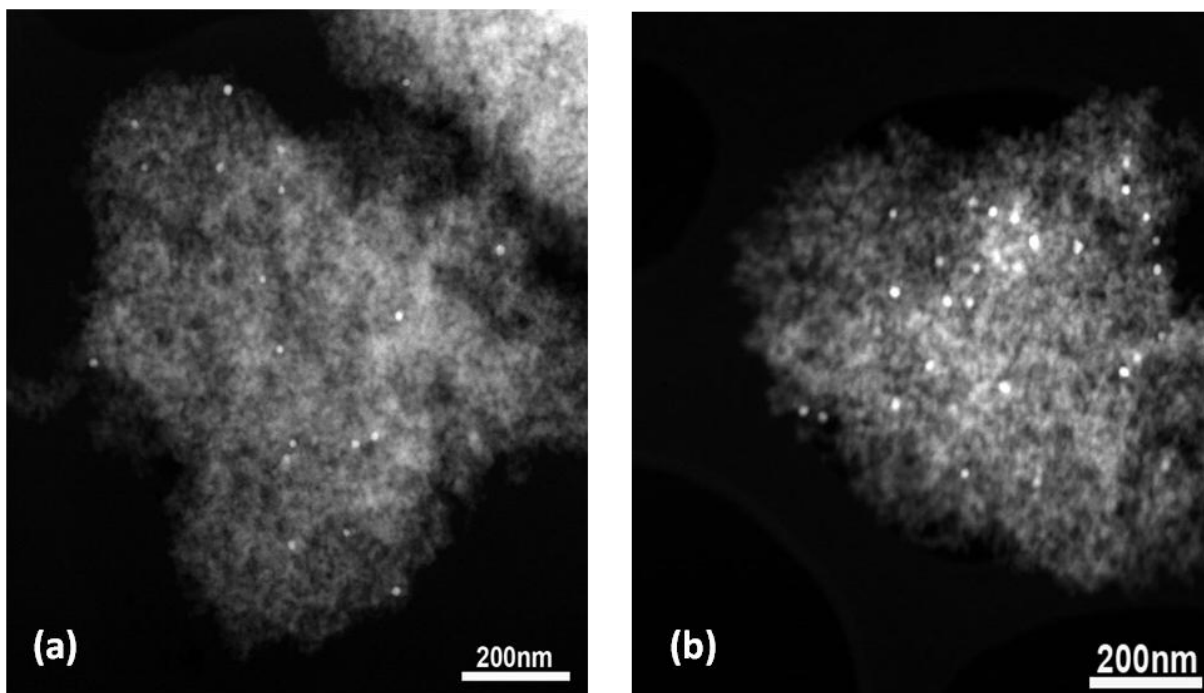
Tabel 3-7: Bindingsenergieën voor de verschillende metaal molfracties (belading = 0,3 at%) bepaald door XPS.

Metaal molfractie		Au 4f _{7/2} (eV)	Au 4f _{5/2} (eV)	Ag 3d _{5/2} (eV)	Ag 3d _{3/2} (eV)
Au	Ag				
1,0	0,0	83,45	87,06		
0,8	0,2	83,78	87,41	367,92	373,83
0,6	0,4	83,61	87,03	367,85	373,87
0,4	0,6	84	88,3	368,36	374,36
0,2	0,8			368,24	374,2

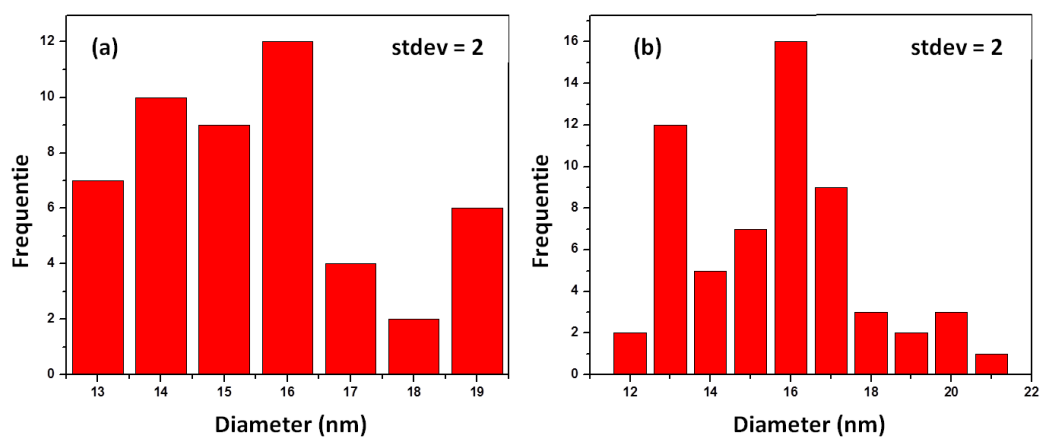
Voor zuiver Au/P90 ($x_{Au} = 1,0$) is de bindingsenergie van Au 4f_{7/2} gelijk aan 83,45 eV. Deze is lager dan die van bulk metallisch goud (84,0 eV). Deze lagere foto-elektron energie bij Au gemodificeerde katalysatoren werd eerder al geobserveerd door andere onderzoeksgroepen (Radnik *et al.*, 2003; Arrii *et al.*, 2004). Arrii *et al.* toonden aan dat de Au 4f bindingsenergie afhankelijk is van het gebruikte dragermateriaal. Op TiO₂ en Al₂O₃ supports, vertoonde de bindingsenergie van Au 4f_{7/2} een negatieve shift van respectievelijk -0,6 en -0,9 eV. Deze negatieve shift werd toegeschreven aan de mogelijke elektrontransfer van het dragermateriaal naar het NP. Gebaseerd op bovenstaande resultaten uit de literatuur wordt de gemeten negatieve shift van -0,55 eV toegeschreven aan de interactie tussen het dragermateriaal en de NPs. Aangezien er geen pieken van geoxideerd goud (rond 85,5 en 86,3 eV) worden waargenomen, mag er eveneens besloten worden dat het goud enkel voorkomt in zijn metallische toestand (Wang *et al.*, 2005). Ook wordt er enkel metallisch zilver gedetecteerd, waardoor men kan besluiten dat alle goud- en zilverionen tijdens de synthese van de NPs worden gereduceerd naar metallisch goud (Au⁰) en metallisch zilver (Ag⁰). Er kon geen Au

gedetecteerd worden in het poederstaal dat beladen was met 20% Au NPs. Dit kan mogelijk verklaard worden door het feit dat de aanwezige hoeveelheid goud onder de detectielimiet ligt (slechts 0,06 at.% goud aanwezig in dit staal). De XPS metingen geven aan dat enkel Ti, O, Au en Ag aanwezig zijn in de stalen. Er is dus met andere woorden geen contaminatie opgetreden tijdens de synthese. Een laatste besluit dat uit de XPS analyse kan worden getrokken, is dat de gemeten belading $0,2 \pm 0,1$ at% bedraagt, wat goed overeenkomt met de theoretisch beoogde belading van 0,3 at%. Tanaka *et al.* (2012) stellen echter dat slechts 50% van de NPs effectief wordt afgezet wanneer gebruik wordt gemaakt van de colloïde foto-impregnatie. Een kwantitatieve belading van de NPs op het TiO₂ oppervlak wordt volgens hen bekomen door de CFI uit te voeren in de aanwezigheid van een *hole scavenger*. Er zijn met andere woorden sterk reductieve condities nodig om grote hoeveelheden Au NPs af te zetten op een TiO₂ oppervlak. De beoogde belading van de poeders die geanalyseerd zijn met XPS was echter vrij laag, waardoor een volledige afzetting waarschijnlijk toch mogelijk was. Het is ook logisch dat de depositie van NPs op een oppervlak moeilijker wordt naarmate de belading van dit oppervlak stijgt. Dit wordt bijgestaan door de definitie van de *sticking* coëfficiënt die zegt dat de kans dat een deeltje blijft plakken enkel afhankelijk is van het feit of het botst op een lege of een bezette site. Er zijn echter geen XPS resultaten van geïmpregneerde stalen met een belading hoger dan 0,3 at% waardoor dit niet verder onderbouwd kan worden.

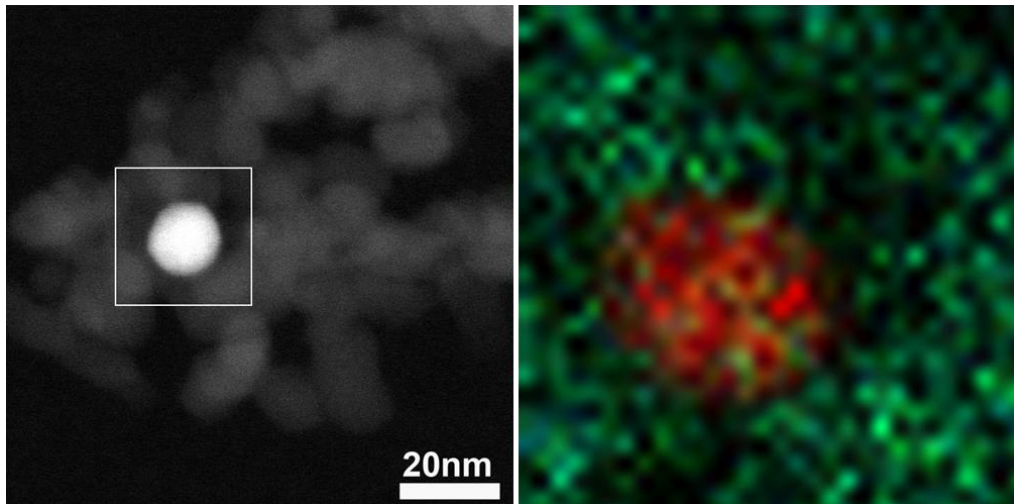
Ten slotte werd er ook nog een TEM analyse uitgevoerd, alsook een hieraan gekoppelde *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* door Maria Filippousi (EMAT, UA). In Figuur 3-6 wordt een *High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscope* (HAADF-STEM) foto weergegeven van (a) 100% Au (0,5 wt%) en (b) 100% Au (3 wt%). In de foto's ziet men dat de NPs goed gedispergeerd zijn over het TiO₂ oppervlak. Uit de partikelgrootte histogrammen, weergegeven in Figuur 3-7, kan geconcludeerd worden dat de originele partikelgrootte van de colloïdale NPs voor foto-impregnatie behouden blijft. De diameter van de colloïdale 100% Au NPs was 19 ± 2 nm (Tabel 3-3), na impregnatie is deze gelijk aan 16 ± 2 nm. Het verhogen van de belading leidt eveneens niet tot het vormen van aggregaten aangezien de partikelgrootte voor 100% Au (0,5 wt%) en 100% Au (3 wt%) gelijk zijn aan elkaar (16 ± 2 nm). Deze resultaten geven aan dat enkel het aantal afgezette NPs toeneemt wanneer de belading toeneemt en niet de partikelgrootte. De roodverschuiving die optreedt na impregnatie wordt dus enkel veroorzaakt door een verschil in diëlektrische eigenschappen van de omgeving en niet door de partikelgrootte. Figuur 3-8 en Figuur 3-9 geven een extra indicatie voor het feit dat de synthese van de sferische legering NPs effectief geslaagd is aangezien er een mooie verdeling van de Au en Ag atomen zichtbaar is.



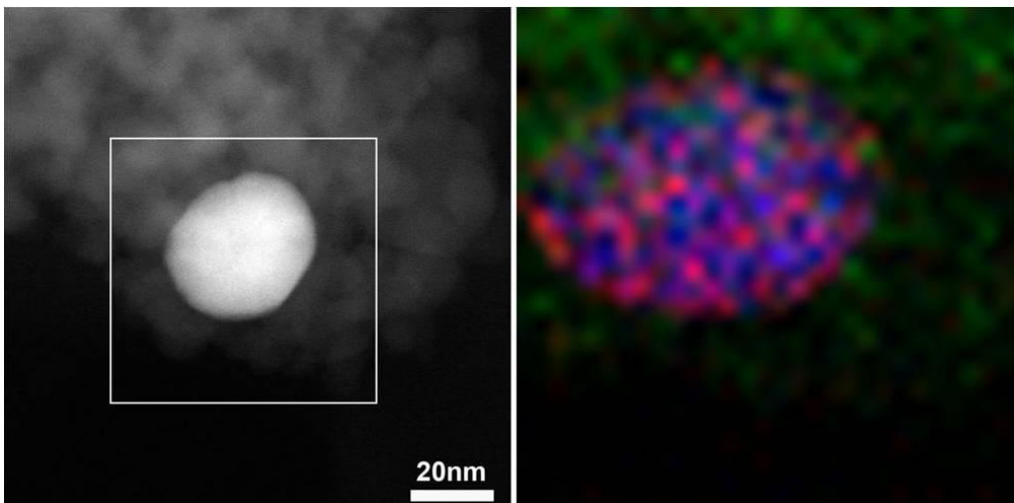
Figuur 3-6: (a) HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (0,5 wt%). (b) HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (3 wt%). De Au NPs (lichtere kleur) zijn goed gedispergeerd over het oppervlak.



Figuur 3-7: Partikelgrootteverdeling voor (a) 100% Au (0,5 wt%) en (b) 100% Au (3 wt%).



Figuur 3-8: HAADF-STEM afbeelding van 100% Au (3 wt%) en de EDX kaart van de geselecteerde regio (Au = rood, O = blauw, Ti = groen).

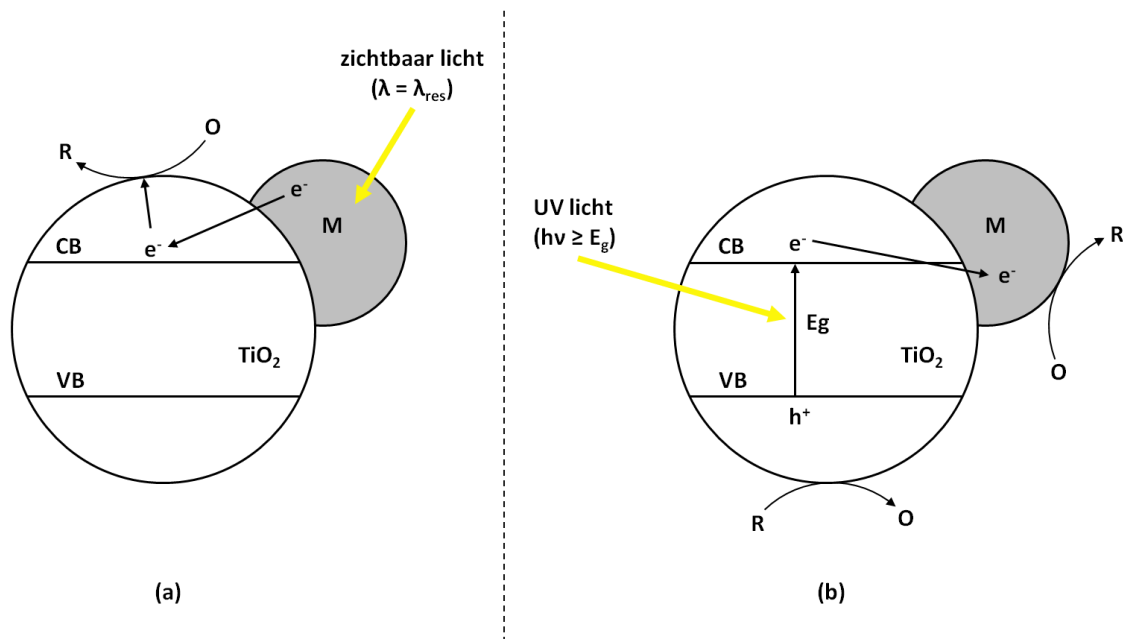


Figuur 3-9: HAADF-STEM afbeelding van 55% Au (3 wt%) en de EDX kaart van de geselecteerde regio (Au = rood, Ag = blauw, Au-Ag = violet, Ti = groen).

3.3 Katalytische tests

3.3.1 Werkingsmechanisme en beïnvloedende factoren

De fotokatalytische activiteit van de verschillende katalysatoren werd bestudeerd via de decompositie van stearinezuur, MB ontkleuring in waterfase en activiteitsmetingen in gasfase. Alvorens de resultaten van deze analyses te bespreken, wordt er eerst dieper ingegaan op de elektronische processen die plaatsvinden wanneer de gemodificeerde katalysatoren worden belicht. Twee werkingsmechanismen kunnen onderscheiden worden afhankelijk van de golflengte (UV of zichtbaar) van het ingestuurde licht (Gomes Silva *et al.*, 2010). Beide processen worden weergegeven in Figuur 3-10.



Figuur 3-10: Werkingsmechanisme onder (a) zichtbaar licht en (b) UV licht met O of R = adsorbaten in respectievelijk geoxideerde of gereduceerde vorm.

Werkingsmechanisme onder zichtbaar licht

In 1.4.3 werden de interessante eigenschappen van SPR reeds uitvoerig besproken. Het uiteindelijke doel van deze masterproef is het testen van volgende hypothese:

Plasmon NPs zijn in staat om de efficiëntie van fotokatalytische reacties op halfgeleiders te verhogen door de energie van het gecapteerde licht door te geven aan de halfgeleider, waardoor de concentratie aan energetische ladingsdragers in de halfgeleider aanzienlijk verhoogt.

Wanneer de golflengte van het ingestraalde licht gelijk is aan de plasmongolflengte van het metallische NP zal dus, door toedoen van SPR, een grotere fractie van de lichtenergie worden gecapteerd. Deze energie kan vervolgens worden doorgegeven aan de halfgeleider waardoor meer ladingsdragers worden gevormd en de katalytische activiteit bijgevolg zal toenemen. Er bestaan drie, elkaar niet uitsluitende, energietransfer mechanismen nl. ladingsinjectie, *near-field* versterking en SP geïnduceerde fotonverstrooiing. Het verstrooiingsmechanisme is voornamelijk van toepassing voor grote NPs (afmetingen \geq golflengte licht). Tabel 3-3 en Figuur 3-7 tonen aan dat de partikelgrootte echter ver onder deze van de golflengte van het ingestuurde licht ligt, waardoor wordt verondersteld dat dit mechanisme hier niet van toepassing is.

Onderzoek van Ingram en Lincic (2011) toonde aan dat het *near-field* mechanisme enkel kan plaatsvinden wanneer de SP excitatie voldoende energetisch is om $e^- - h^+$ paren te genereren in de halfgeleider. In hun onderzoek maakten Ingram en Lincic gebruik van stikstof gedopeerd TiO_2 ($N-TiO_2$)

dat, in tegenstelling tot ongedopeerd TiO₂, wel optisch actief is in het zichtbaar gebied van het zonlichtspectrum (*i.e.* 400-500 nm). Op deze N-TiO₂ werden kubische Ag of sferische Au NPs afgezet (5 wt%). UV-VIS absorptiespectra van beide NPs toonde aan dat de Ag kubussen SPR vertonen bij ~400 nm, terwijl de resonantiegolflengte van de Au sferen ~520 nm was. Wanneer de fotokatalytische activiteit in zichtbaar licht werd getest, viel het op dat er enkel een activiteitstoename werd bekomen voor de Ag/N-TiO₂ systemen. Het enige significante verschil tussen de optische eigenschappen van Ag en Au is dat de Au SPR (~520 nm) meer verschoven is naar het rood vergeleken met die van de Ag kubussen (~400 nm). Deze observatie leidde tot de conclusie dat de energie van de Au SPR onvoldoende hoog was om e⁻ - h⁺ te vormen in N-TiO₂. De resonantiegolflengte van de Ag kubussen lag rond 400 nm waardoor deze SPR wel voldoende energetisch was om ladingsdragers te kunnen genereren in N-TiO₂ (Ingram *et al.*, 2011).

Energietransfer via het *near-field* mechanisme kan met andere woorden enkel plaatsvinden als de SP resonantiegolflengte kleiner dan of gelijk is aan excitatiegolflengte van de gebruikte halfgeleider. De gesynthetiseerde poederstalen vertonen een SPR absorptieband tussen 542 (100% Au) en 473 nm (20% Au) (zie Tabel 3-4). Deze resonantiegolflengte is nog ver verwijderd van de 388 nm die nodig is om ladingsdragers te genereren in TiO₂ P90. Daarom mag eveneens worden verondersteld dat het *near-field* energietransfer mechanisme in deze experimentele set-up niet van toepassing is. Het werkingsmechanisme onder zichtbaar licht is in dit onderzoek dus naar alle waarschijnlijkheid gebaseerd op ladingsinjectie (Figuur 3-10 (a)). Door de SP excitatie zullen energetische elektronen worden gevormd welke vanuit de geëxciteerde plasmontoestand van het NP worden geïnjecteerd in de conductieband van TiO₂. Hierdoor blijft een positieve lading achter op het NP.

Een belangrijke factor die de fotokatalytische activiteit onder zichtbaar licht kan beïnvloeden, is de belading. De karakterisering van de poederstalen toonde al aan dat de partikelgrootte niet verandert bij hogere NP beladingen. Hieruit mag besloten worden dat wanneer de belading toeneemt, enkel het aantal afgezette NPs toeneemt (geen aggregaatvorming) en de invloed van de grootte van de NPs (binnen eenzelfde legeringsamenstelling) kan worden uitgesloten. Daarnaast werd ook aangetoond dat hogere NP beladingen niet leiden tot veranderingen in kristallijne fase noch in specifiek oppervlak. Wanneer het effect van de belading op de fotokatalytische activiteit wordt besproken, kan de invloed van deze twee factoren eveneens worden uitgesloten. Een hogere NP belading op het katalysatoroppervlak leidt dus enkel tot een toename in aantal afgezette NPs. Daar waar onder UV licht hoge beladingen kunnen leiden tot een activiteitsdaling (*vide infra*), werd door Tanaka *et al.* (2012) geobserveerd dat de activiteit onder zichtbaar licht lineair toeneemt naarmate het aantal afgezette NPs toeneemt. Bij hoge beladingen (> 5 wt%) treedt er echter een verzadiging op. De

katalytische activiteit kan dus met andere woorden gemanipuleerd worden door de NP belading te variëren.

Uit Tabel 3-3 kan worden opgemaakt dat de partikelgrootte toeneemt naarmate meer zilver wordt geïncorporeerd in de NPs. Dit grootteverschil speelt een belangrijke rol wanneer de fotokatalytische activiteit tussen verschillende legeringsamenstellingen met gelijke belading wordt vergeleken. Het volgende wordt geïllustreerd aan de hand van een eenvoudige berekening die wordt weergegeven in Tabel 3-8. Uit deze berekening kan geconcludeerd worden dat, voor eenzelfde belading, de totale lichtextinctie van kleine NPs veel groter is dan deze van grote NPs. Veel kleine NPs kunnen namelijk meer licht capteren dan weinig grote NPs. Aangezien een betere lichtcaptatie een hogere fotokatalytische activiteit impliceert (onder zichtbaar licht), kunnen we de hypothese stellen dat de SP excitatie van veel kleine NPs aanleiding kan geven tot een sterke activiteitsverhoging.

Tabel 3-8: Effect van partikelgrootte op de totale lichtextinctie voor sferische NPs met $r = 10$ nm of 25 nm. V_{tot} is het totale volume NPs dat aanwezig is (verondersteld $1.000.000 \text{ nm}^3$). Aangezien de totale belading gelijk is, is V_{tot} dezelfde voor NP 1 en NP 2. Voor de berekening van de extinctiedoorsnede wordt verondersteld dat de NPs perfecte absorbers en verstrooiers zijn zodat de extinctiedoorsnede gelijk is aan de geometrische doorsnede van het NP.

	NP 1 (r = 10 nm)	NP 2 (r = 25 nm)
$V_{\text{NP}} (4/3\pi r^3 = V_{\text{bol}})$	4.188,8 nm^3	65.449,9 nm^3
# NPs aanwezig in totaal volume ($V_{\text{tot}}/V_{\text{NP}}$)	238,7 NPs	15,3 NPs
Extinctiedoorsnede NP ($\pi \cdot r^2$)	314,2 nm^2	1.963,5 nm^2
Totale lichtextinctie (=extinctiedoorsnede NP . # NPs)	75.000 nm^2	30.000 nm^2

Werkingsmechanisme onder UV

In dit mechanisme vindt een rechtstreekse foto-excitatie van TiO_2 plaats aangezien de fotonen energetisch genoeg zijn om de *bandgap* ($\lambda \leq 388 \text{ nm}$) te overbruggen. Elektronen worden geëxciteerd naar de conductieband terwijl er in de valentieband positief geladen gaten achterblijven. Zoals in 1.2.1 reeds werd vermeld, kunnen de gevormde ladingsdragers migreren naar het oppervlak waar ze redoxreacties met de adsorbaten initiëren, of zelf recombineren. Wanneer echter edelmetaal NPs aanwezig zijn op het katalysatoroppervlak, kan deze recombinatie vermeden worden en treedt er een efficiënte ladingscheiding op. Dit wordt in de hand gewerkt door de aanwezige edelmetalen, die fungeren als *electrontraps* (Figuur 3-10 (b)).

Wanneer twee materialen met een verschillende werkfunctie (ϕ) met elkaar in elektronisch contact worden gebracht, zullen elektronen stromen van het materiaal met een kleine werkfunctie naar deze met een grote werkfunctie. Als de werkfunctie van het metaal (ϕ_M) groter is dan die van de n-type halfgeleider (ϕ_{HG}), zal een Schottky contact worden gevormd dat de elektrontransfer van de

halfgeleider naar het metaal vergemakkelijkt. Aangezien de werkfunctie van het metaal groter is dan die van TiO_2 , en er een opwaartse bandenbuiging optreedt aan de interface tussen de twee materialen, zullen de fotogegenererde elektronen dus migreren van TiO_2 naar de edelmetaal NPs. Ten gevolge van de Schottky barrière kunnen deze elektronen echter niet meer terug naar het TiO_2 en zitten ze dus met andere woorden 'gevangen' op het metaal (Tan *et al.*, 2003; Kolasinski, 2008; Xu *et al.*, 2012). De werkfunctie van TiO_2 bedraagt 4,2 eV (Tan *et al.*, 2003), terwijl die van goud en zilver gelijk zijn aan respectievelijk 5,1 eV (Eastman, 1970) en 4,6 eV (Tan *et al.*, 2003). Hoe groter de werkfunctie van het edelmetaal, hoe groter de Schottky barrière, hoe efficiënter de ladingsscheiding en bijgevolg hoe groter de fotokatalytische activiteit zal kunnen zijn. In deze masterproef werden zowel zuiver Au als legering NPs gesynthetiseerd. De werkfunctie van de legeringen ligt tussen die van zuiver goud en zuiver zilver en is afhankelijk van de edelmetaalsamenstelling (Gong, 2010). Naarmate het zilveragehalte toeneemt, zal de werkfunctie dichterbij die van zuiver zilver liggen. Door bovenstaande redenering te volgen, zouden TiO_2 poeders beladen met 100% Au NPs de hoogste fotokatalytische activiteiten moeten vertonen onder UV. Naarmate de Au molfractie daalt, daalt de werkfunctie waardoor er een minder efficiënte ladingsscheiding optreedt met lagere activiteiten tot gevolg.

Naast de samenstelling van het NP zal ook de gebruikte belading een belangrijke invloed hebben op de fotokatalytische activiteit. Over het algemeen is er een optimale belading die aanleiding geeft tot een maximale katalysatorefficiëntie (Gomes Silva *et al.*, 2010). Het voordelige effect van het afzetten van metallische NPs is voornamelijk merkbaar bij lage oppervlaktebeladingen. Bij te hoge bedekkingsgraden zal het aantal beschikbare actieve sites op het katalysatoroppervlak afnemen. Daarnaast wordt een grotere fractie van het UV licht gecapteerd door de NPs waardoor minder licht kan invallen op de halfgeleider (Subramanian *et al.*, 2002; Abad *et al.*, 2008; Corma *et al.*, 2008). Als laatste is de partikelgrootte ook een belangrijk factor. De berekeningen uit Tabel 3-8 tonen aan dat de lichtextinctie toeneemt naarmate de afmeting van de NPs afneemt. Wanneer wordt gewerkt onder zichtbaar licht (en SPR optreedt) leidt een grotere lichtcaptatie tot hogere fotokatalytische activiteiten. Wanneer echter UV licht wordt ingestraald op de NP/halfgeleider composieten, vindt er geen SP excitatie plaats en wordt de energie van het gecapteerde licht niet doorgegeven aan de halfgeleider. De NPs zorgen er dus alleen maar voor dat minder licht het katalysatoroppervlak kan bereiken. Wanneer wordt gewerkt onder UV licht zullen veel kleine NPs dus leiden tot een daling in de fotokatalytische activiteit.

3.3.2 Gasfase batchreactor (Pau)

De resultaten voor de gasfase activiteitsmetingen worden weergegeven in Tabel 3-9. De metingen werden uitgevoerd in het kader van een buitenlandse stage aan de universiteit van Pau (Frankrijk) bij de onderzoeksgroep van Sylvie Lacombe (Equipe de Chimie Physique (ECP)). De metingen zelf werden uitgevoerd met een door Mickael Le Behec ontworpen gasfase batchreactor. Zoals vermeld in 2.2.3, werd de fotokatalytische oxidatie van aceton en de daaruit volgende vorming van CO₂ gevolgd in de tijd met behulp van gaschromatografie. Het experiment werd uitgevoerd onder UV (280-400 nm) en zichtbaar licht (420-680 nm). De activiteiten weergegeven in Tabel 3-9 tonen de eerste preliminaire resultaten bekomen via de gasfase batchreactor. Wegens een gelimiteerde verblijftijd in Pau was het niet mogelijk om de meetmethode verder te optimaliseren of de bekomen resultaten verder te onderzoeken. Er kan echter wel uit Tabel 3-9 worden afgeleid dat de activiteit onder gefilterd zichtbaar licht voor de gemodificeerde stalen hoger is dan voor het TiO₂ P90 referentiestaal. Deze activiteitstest geeft dus met andere woorden een eerste indicatie dat het verhogen van de fotokatalytische activiteit onder zichtbaar licht gebruik makend van SPR werkt.

Uit de bekomen resultaten kan ook nog een andere belangrijke conclusie getrokken worden betreffende de experimentele set-up. Tabel 3-9 geeft weer dat de activiteiten bekomen onder UV licht of ongefilterd zichtbaar licht niet erg veel van elkaar verschillen. Dit was een verassend resultaat dat het vermoeden deed rijzen dat de gebruikte zichtbaar licht lichtbron ook een fractie UV licht uitstraalde. Daarom werd het experiment onder zichtbaar licht herhaald gebruik makende van een 400 nm Schott filter om zo elke bijdrage van het UV te elimineren. De bekomen activiteiten lagen nu tot 95% lager vergeleken met die bepaald onder ongefilterd zichtbaar licht, wat het eerdere vermoeden bevestigde. Er mag dus geconcludeerd worden dat het belangrijk is om elke parameter van de experimentele set-up (ingestraalde golflengte in dit geval) nauwkeurig te controleren aangezien anders sterk vertekende resultaten bekomen kunnen worden.

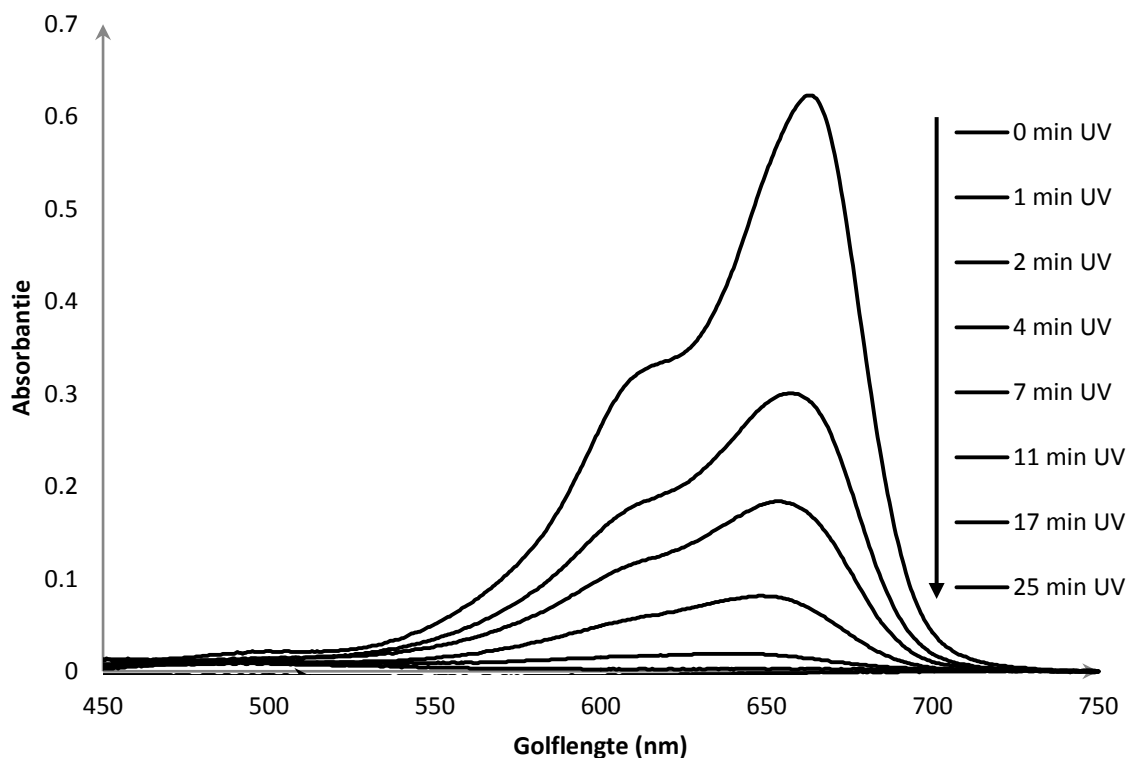
Tabel 3-9: Gasfase activiteit van TiO₂ P90 + 100, 60 en 20% Au (3 wt%) onder UV, ongefilterd zichtbaar licht en gefilterd zichtbaar licht.

Staal	Activiteit UV (ppbV.min⁻¹.mg⁻¹)	Activiteit VIS (ongefilterd) (ppbV.min⁻¹.mg⁻¹)	Activiteit VIS (gefilterd) (ppbV.min⁻¹.mg⁻¹)
TiO ₂ P90	17,6	13,7	0,3 tot 0,008
100% Au (3 wt%)	23,2	17,6	0,8
60% Au (3 wt%)	16,4	15,7	0,7
20% Au (3 wt%)	13,4	12,7	0,5

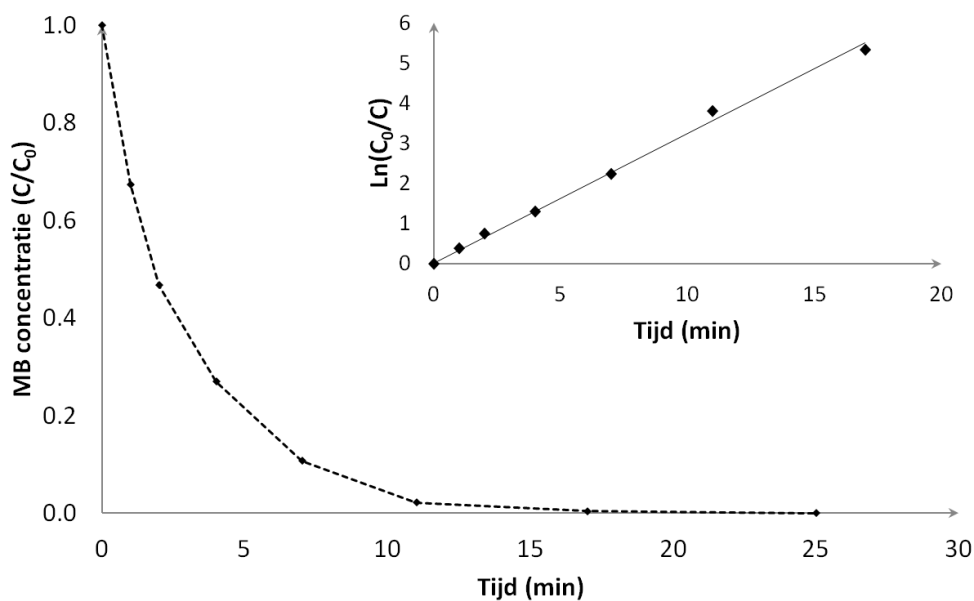
3.3.3 Methyleenblauw ontkleuring

De fotokatalytische activiteit in waterfase werd bepaald voor X% Au (0,3 at%) (met X = 100, 80, 60, 40, 20) en het TiO₂ P90 referentiestaal door de ontkleuring van MB onder UV te volgen zoals beschreven in 2.2.2. In wat volgt, wordt eerst beschreven hoe de bekomen resultaten werden verwerkt voor de UV meting van het referentiestaal (onbeladen TiO₂ P90). De verwerking van de andere resultaten verliep analoog. Nadien wordt de fotokatalytische activiteit van de plasmon gemodificeerde katalysatoren onder UV besproken.

Als gevolg van de fotokatalytische ontkleuring door TiO₂ zal het absorptiespectrum van MB afnemen naarmate de belichtingstijd toeneemt (Figuur 3-11). De ontkleuring wordt gevolgd door de intensiteit van de absorptiepiek van MB bij 663,5 nm op te volgen doorheen de tijd. Zo kan de resterende fractie MB (C/C_0) uitgezet worden in functie van de tijd zoals weergegeven in Figuur 3-12. Uit deze grafiek kan worden opgemaakt dat de ontkleuring van MB een exponentieel verloop kent (eerste orde reactie). De reactieconstante k , die als maat wordt genomen voor de fotokatalytische activiteit van de katalysator, kan dan berekend worden uit de helling van de $\ln(C_0/C)$ vs. tijd plot. Deze k werd voor elk staal één maal gemeten. De standaardafwijking op deze waarde is afkomstig van de fout berekend uit de lineaire regressie.



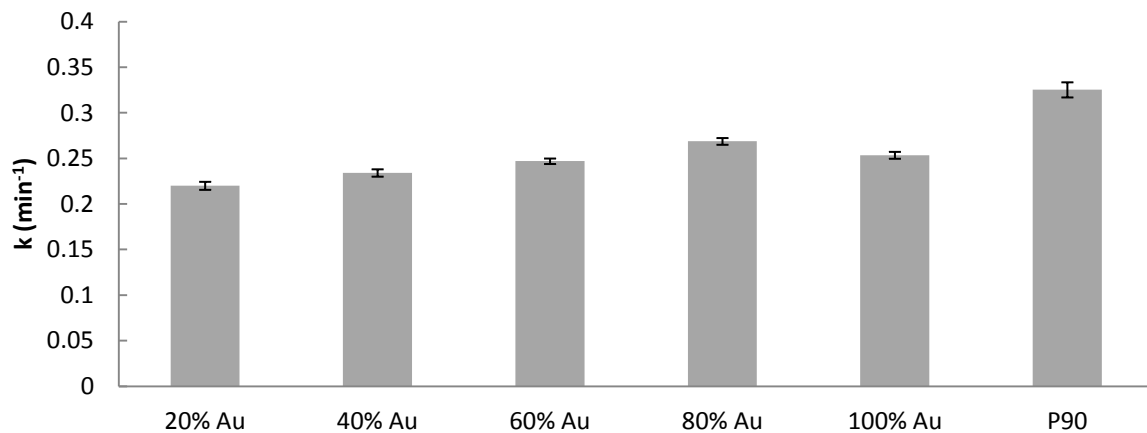
Figuur 3-11: Afname van karakteristieke MB absorptiebanden ten gevolge van de fotokatalytische ontkleuring door TiO₂ P90 onder UV belichting.



Figuur 3-12: MB concentratie (C/C_0) in functie van de belichtingstijd. De inzet geeft het lineaire verband ($R^2 = 0,99$) tussen $\ln(C_0/C)$ vs. tijd weer waaruit k kan worden bepaald (helling rechte).

Figuur 3-13 toont de fotokatalytische activiteit bepaald door de ontkleuringsnelheid van MB onder UV. Het ingestuurde licht is energetisch genoeg om de *bandgap* van TiO_2 te overbruggen waardoor ladingsdragers worden gevormd die verantwoordelijk zijn voor de ontkleuring van MB. De golflengte van het licht (385 nm) komt echter niet overeen met de resonantiegolflengte van de NPs. Om deze reden kan SPR geen bijdrage leveren aan de fotokatalytische activiteit. Het ongemodificeerde P90 referentiestaal vertoont de hoogste activiteit. Dit is echter niet wat verwacht wordt. De aanwezigheid van de NPs op het oppervlak zou kunnen zorgen voor een betere ladingscheiding door te fungeren als een *electrontrap*. Hierdoor treedt er minder recombinatie op wat leidt tot hogere activiteiten onder UV. Een mogelijke verklaring voor deze afwijking is dat de belading (0,3 at%) al voorbij de optimale belading zit, waardoor de extinctie-effecten reeds een meer prominente rol spelen. Wanneer naar de geïmpregneerde stalen wordt gekeken, valt het op dat de activiteit stijgt naarmate de goudconcentratie in de NPs toeneemt. Dit kan verklaard worden door het feit dat de werkfunctie van de legeringen toeneemt (vanwege stijgend goudgehalte) waardoor een grotere Schottky barrière wordt gevormd en dus een betere ladingscheiding plaatsvindt. Uit de resultaten blijkt echter wel dat een optimale activiteit wordt bekomen bij 80% Au en niet bij de verwachte 100% Au. De partikelgrootte van 100% Au is 19 ± 2 nm terwijl deze van 80% Au gelijk is aan 24 ± 3 nm. Wanneer een gelijkaardige berekening wordt uitgevoerd als in Tabel 3-8, zien we dat de totale extinctie voor 100% Au NPs 25% groter is dan deze voor 80% Au. In tegenstelling tot het werkingsmechanisme onder zichtbaar licht, zorgt een grote lichtextinctie in UV ervoor dat een

grotere fractie van het invallende licht het katalysatoroppervlak niet kan bereiken wat aanleiding geeft tot lagere fotokatalytische activiteiten (vergelijkbaar effect als het verhogen van de belading).

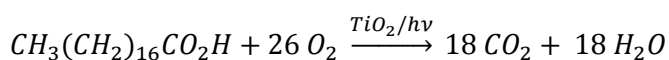


Figuur 3-13: Reactieconstanten voor MB ontkleuring onder UV belichting van de verschillende legeringsamenstellingen en TiO₂ P90.

Dit experiment werd meerdere malen herhaald voor hetzelfde staal. Toch werden telkens andere snelheidsconstanten bekomen. Dit doet vragen rijzen bij de reproduceerbaarheid van deze katalytische test. Daarom is het enkel mogelijk om de stalen die tijdens eenzelfde test gemeten zijn onderling te vergelijken. In de loop van het jaar werd er om deze reden een andere testopstelling ontwikkeld waarbij de reproduceerbaarheid wél gegarandeerd kan worden, namelijk de fotokatalytische afbraak van stearinezuur, opgevolgd via FTIR spectroscopie.

3.3.4 Fotodecompositie van stearinezuur

Een methode die vaak gebruikt wordt om de fotokatalytische activiteit van nieuwe materialen te testen, is het opvolgen van de afbraak van stearinezuur (CH₃(CH₂)₁₆CO₂H) in de tijd (Minabe *et al.*, 2000; Mills *et al.*, 2002). Voorgaand onderzoek heeft aangetoond dat de verwijdering van stearinezuur door halfgeleider fotokatalyse eenvoudig gevolgd kan worden met behulp van FTIR spectroscopie (Sawunyama *et al.*, 1997). Daarnaast is ook aangetoond dat de ratio van het aantal mol stearinezuur afgebroken tot het aantal mol CO₂ gevormd gelijk is aan 1:18. Het stearinezuur wordt dus met andere woorden selectief afgebroken tot CO₂ (Mills *et al.*, 2003). De TiO₂ gemedieerde fotodecompositie van stearinezuur kan als volgt worden voorgesteld:



Om één molecule stearinezuur af te breken, worden in totaal 104 elektronen gebruikt waardoor de maximale kwantumefficiëntie voor deze reactie gelijk is 1/104 *i.e.* ~0,01 (Mills *et al.*, 2003). Stearinezuur wordt meestal gebruikt omdat (1) het een realistisch model molecule is voor organische

vaste filmen die worden afgezet op glazen ramen, (2) het zeer stabiel is onder UV belichting wanneer er geen fotokatalytische film aanwezig is, (3) SZ films eenvoudig op de te testen stalen kunnen worden aangebracht vertrekkende van een oplossing in methanol of chloroform en (4) er verschillende manieren zijn waarop het decompositieproces kan worden gevolgd (FTIR, CO₂ evolutie volgen via gaschromatografie) (Mills *et al.*, 2006).

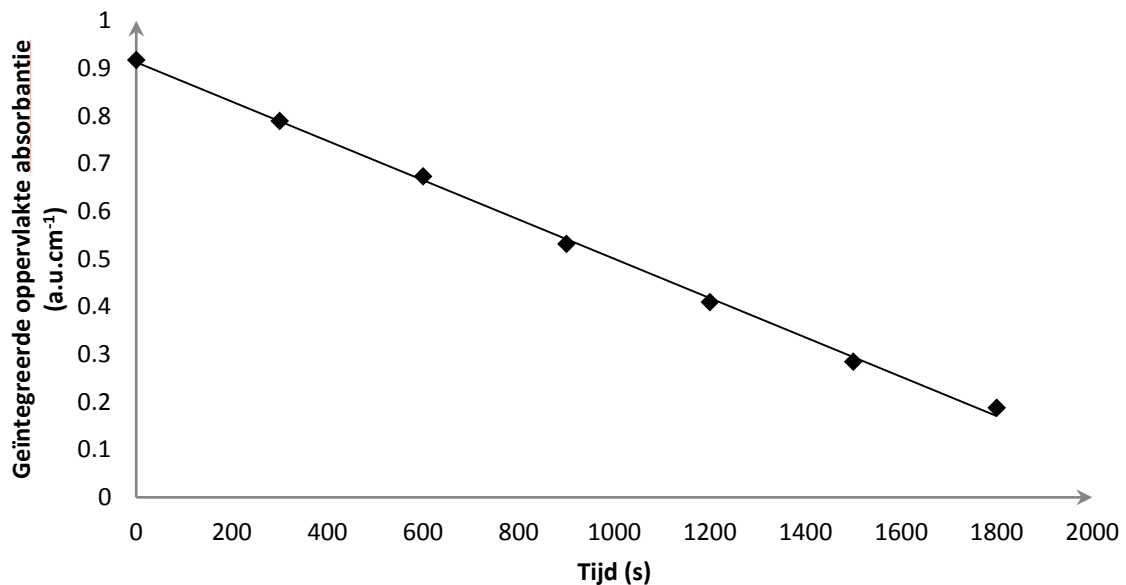
Zoals weergegeven in Tabel 2-2, werd de fotokatalytische afbraak bepaald gebruik makende van drie verschillende lichtbronnen. Tabel 3-10 geeft een overzicht weer van de geteste stalen per lichtbron.

Tabel 3-10: Overzicht van welke stalen werden getest per lichtbron.

Lichtbron (λ_{\max})	Staal	0,5 wt%	1 wt%	3 wt%	5 wt%
385 nm	100% Au	x	x	x	x
	93% Au	x	x	x	x
	55% Au	x	x	x	x
	30% Au	x	x	x	x
	P90				
490 nm	100% Au			x	
	93% Au			x	
	55% Au			x	
	30% Au	x	x	x	x
	P90				
515 nm	100% Au				
	93% Au	x	x	x	x
	55% Au	x	x	x	x
	30% Au				
	P90				

De afbraak van stearinezuur werd gemeten door de integraal van de banden in het FTIR absorptiespectrum tussen 3000 cm⁻¹ en 2800 cm⁻¹ op te volgen in de tijd (zie Figuur 2-3). Afhankelijk van het ingestuurde licht werden er op vaste tijdstippen meetpunten genomen. De geïntegreerde oppervlakte van het FTIR absorptiespectrum (a.u.cm⁻¹) werd uitgezet in functie van de tijd (s), zoals weergegeven wordt in Figuur 3-14. Uit deze figuur kan opgemaakt worden dat de fotokatalytische afbraak van stearinezuur verloopt via een nulde orde reactie. De reactieconstante k (a.u.cm⁻¹.s⁻¹), kan dan berekend worden uit de helling van de geïntegreerde oppervlakte (a.u.cm⁻¹) vs. tijd plot. Deze werd voor elk staal één maal gemeten. De standaardafwijking op deze waarde is afkomstig van de fout berekend uit de lineaire regressie. De bekomen reactieconstante wordt dan verder omgerekend, gebruik makende van de Tabel 2-2 en formules (2.2) tot (2.4) uit 2.2.1 om de uiteindelijke formele kwantumefficiëntie te kunnen bepalen. Deze wordt gedefinieerd als het aantal

succesvolle chemische gebeurtenissen per invallend foton. Om zoveel mogelijk parameters constant te houden, werd de FKE steeds bepaald op een identieke hoeveelheid TiO_2 ($0,16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Er werd ook voor elke lichtbron een donkermeting uitgevoerd die duidelijk aangaf dat er geen stearinezuurafname plaatsvond wanneer de stalen niet belicht werden. De gemeten daling in stearinezuur tijdens belichting is dus louter afkomstig van de fotokatalytische decompositie onder invloed van het ingestraalde licht.



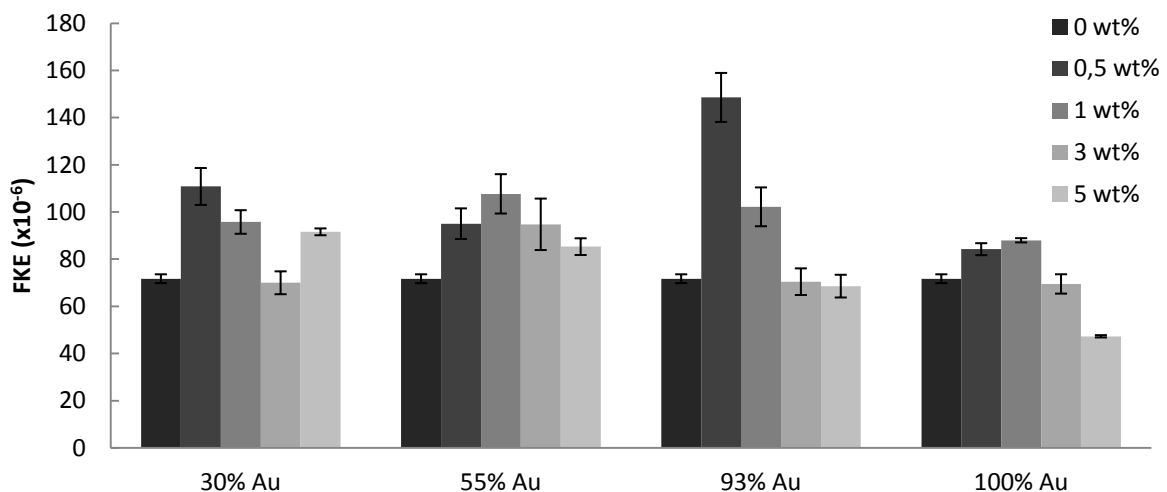
Figuur 3-14: Geïntegreerde oppervlakte van het FTIR absorptiespectrum tussen 3000 en 2800 cm^{-1} (a.u.·cm⁻¹) in functie van de tijd (s) voor 100% Au (1 wt%) onder UV belichting. Uit de grafiek kan afgeleid worden dat de fotokatalytische afbraak van stearinezuur verloopt volgens een nulde orde proces.

UV metingen

In Figuur 3-15 wordt de fotokatalytische activiteit per Au% weergegeven zodat de invloed van de belading duidelijk wordt. De gebruikte lichtbron heeft een maximale intensiteit bij 385 nm waardoor het UV werkingsmechanisme van toepassing is. Aangezien de ingestraalde golflengte niet overeen komt met de resonantiegolflengte van de NPs, zal SP excitatie geen bijdrage leveren tot de fotokatalytische activiteit. 385 nm is echter wel energetisch genoeg om de *bandgap* van TiO_2 te overbruggen. De gevormde $e^- - h^+$ paren zorgen dan voor de fotokatalytische afbraak van stearinezuur. In het geval van 55% Au en 100% Au is een gelijkaardige trend aanwezig. Beide samenstellingen vertonen een optimum bij een belading van 1 wt% ($(108 \pm 8) \times 10^{-6}$ voor 55% Au en $(88,0 \pm 0,9) \times 10^{-6}$ voor 100% Au). Wanneer de belading verder toeneemt, vindt er een daling van de FKE plaats. Dit kan komen door een verlies aan actieve sites bij hoge beladingen. Daarnaast valt er, naarmate de belading toeneemt, een kleinere fractie van het licht in op het katalysatoroppervlak

waardoor minder ladingsdragers kunnen worden gegenereerd. Dit leidt opnieuw tot een daling van de fotokatalytische activiteit. Bij 100% Au daalt de FKE zelfs tot onder deze van 0 wt% (onbeladen TiO₂ P90 referentie). Het modificeren van het katalysatoroppervlak met veel 100% Au NPs leidt dus tot een vermindering van de fotokatalytische activiteit. De FKE van 100% Au NPs is ook kleiner dan deze van 55% Au. Dit kan verklaard worden door het gegeven dat het extinctie-effect meer in de hand gewerkt wordt door kleine NPs dan door grote NPs (zie berekeningen Tabel 3-8). De 100% Au stalen hebben over het algemeen de laagste FKE, gevolgd door deze van 93% Au (op uitzondering van 93% Au (0,5 wt%)). Uit deze resultaten kan besloten worden dat het effect van een verbeterde ladings scheiding ten gevolge van een grotere werkfunctie niet opweegt tegen het extinctie-effect ten gevolge van verschillende partikelgroottes.

De optimale belading voor 30% Au en 93% Au is 0,5 wt%. Ook hier wordt een daling van de fotokatalytische activiteit waargenomen naarmate de belading toeneemt. 93% Au (0,5 wt%) vertoont de hoogste FKE $(150 \pm 10) \times 10^{-6}$, wat een verdubbeling is van de efficiëntie van het P90 referentiestaal.



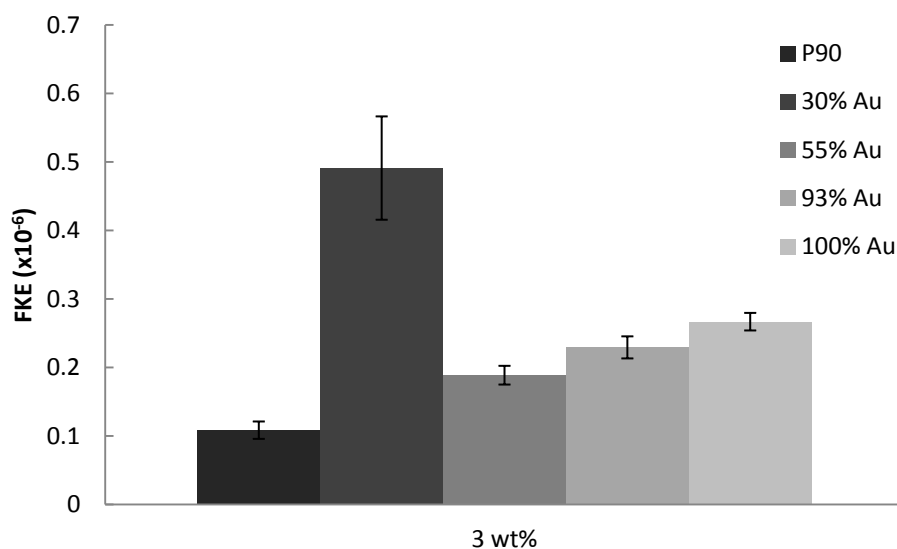
Figuur 3-15: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder UV licht (385 nm) voor 30, 55, 93 en 100% Au (0 - 5 wt%).

Zichtbaar licht metingen

490 nm

Figuur 3-16 toont de formele kwantumefficiëntie van de fotokatalytische decompositie van stearinezuur onder zichtbaar licht (490 nm) voor 30, 55, 93 en 100% Au NPs bij een constante belading (3 wt%). In Tabel 3-5 wordt weergegeven welke NP samenstellingen SPR vertonen bij 490 of 515 nm. De resonantiegolflengte van 30% Au (495 ± 8 nm) komt zeer goed overeen met het intensiteitsmaximum van de LEDs bij 490 nm. Aangezien de golflengte van de lichtbron overeenkomt

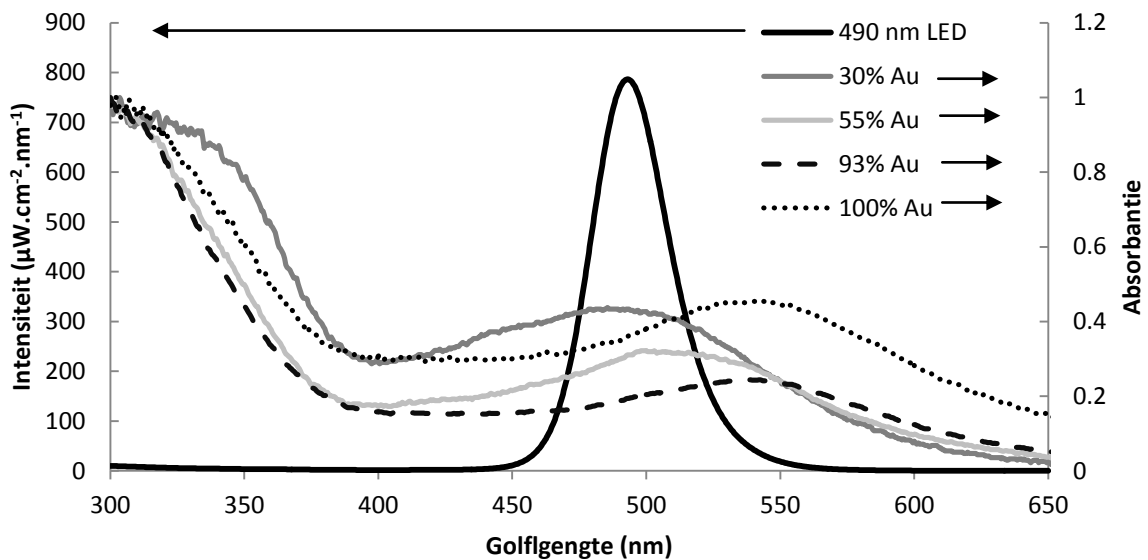
met de resonantiegolflengte van de NPs, zullen SP excitaties plaatsvinden. De hypothese stelt dat ten gevolge van deze SPs een grote fractie van de lichtenergie zal worden gecapteerd. Deze energie kan dan doorgegeven worden aan de halfgeleider waardoor meer ladingsdragers worden gevormd en de katalytische activiteit dus zal toenemen. Zoals hierboven al besproken werd, zal de energietransfer plaatsvinden via ladingsinjectie waarbij de gevormde energetische elektronen rechtstreeks van het geëxciteerde NP kunnen worden overgedragen naar de conductieband van de nabijgelegen halfgeleider. De eerder gestelde hypothese wordt in Figuur 3-16 bevestigd. De FKE van 30% Au ligt significant hoger dan deze van de andere NP samenstellingen. Ten gevolge van SPR wordt er dus een hogere fotokatalytische activiteit bekomen.



Figuur 3-16: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (490 nm) voor een belading van 3 wt% (alle NP samenstellingen) en TiO₂ P90 referentie.

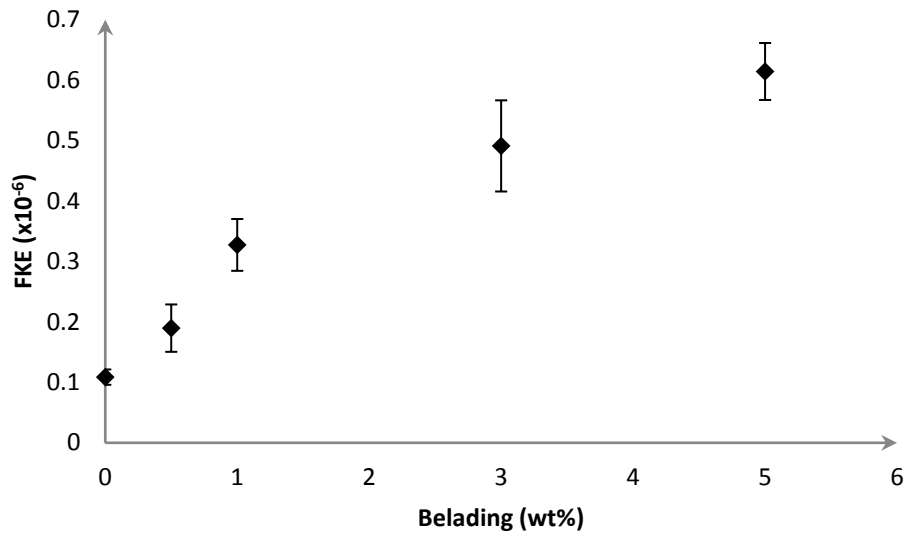
Zowat dé belangrijkste factor die de fotokatalytische activiteit beïnvloedt, is de resonantiegolflengte van de NPs. Figuur 3-17 geeft de overlap weer tussen het intensiteitsprofiel van de 490 nm LED en de UV-VIS absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders. Hoe meer het absorptiespectrum overlapt met de golflengte van het invallende licht, hoe efficiënter de interactie tussen het NP en het licht zal zijn. De efficiëntie van deze energieoverdracht bepaalt op zijn beurt dan weer de hoeveelheid energie die overgedragen kan worden naar de halfgeleider. Zoals hierboven al gezegd, overlapt de resonantiegolflengte van 30% Au NPs nagenoeg perfect met de golflengte van het licht. De resonantiegolflengte van 55% Au (510 ± 3 nm) wijkt al iets meer af waardoor de energieoverdracht iets minder efficiënt wordt. Een gelijkaardige redenering kan opgebouwd worden voor 93% Au en 100% Au. Aangezien de overlap nog het grootst is voor 55% Au poeders, wordt verwacht dat deze het meest gebruik kunnen maken van SPR en dus ook een hogere efficiëntie

vertonen. Dit wordt echter niet vertaald in de resultaten aangezien de FKE van 55% Au het laagst is bij de geïmpregneerde stalen. Deze observatie kan verklaard worden met behulp van een tweede factor die ook een invloed heeft op de fotokatalytische activiteit, nl. de partikelgrootte. De 100% Au stalen kunnen het minst gebruik maken van de voordelige effecten van SPR, maar gezien hun kleine partikelgrootte kunnen ze toch veel licht capteren. Er mag dus geconcludeerd worden dat de partikelgrootte eveneens een belangrijke parameter is die de fotokatalytische activiteit beïnvloedt.



Figuur 3-17: Overlap tussen het intensiteitsprofiel van de 490 nm LED array (linker as) en UV-VIS absorptiespectra van de geïmpregneerde poeders (rechter as).

Ten slotte wordt het effect van de NP belading op de fotokatalytische activiteit besproken. Zoals hierboven reeds werd vermeld, hebben Tanaka *et al.* (2012) aangetoond dat de activiteit van de SP gemodificeerde fotokatalysator lineair toeneemt met stijgende NP belading. Voor beladingen groter dan 5 wt% werd een verzadiging van de activiteit (afvlakken van lineaire trend) geobserveerd. Figuur 3-18 geeft het effect van de belading op de fotokatalytisch activiteit weer. In overeenstemming met de bevindingen van Tanaka *et al.*, neemt de activiteit lineair toe met stijgende NP belading. Bij de bekomen resultaten treedt er echter wel sneller een verzadiging van de activiteit op. Reeds bij beladingen < 5 wt% is er een afwijking van het lineair verband waarneembaar (Figuur 3-18).

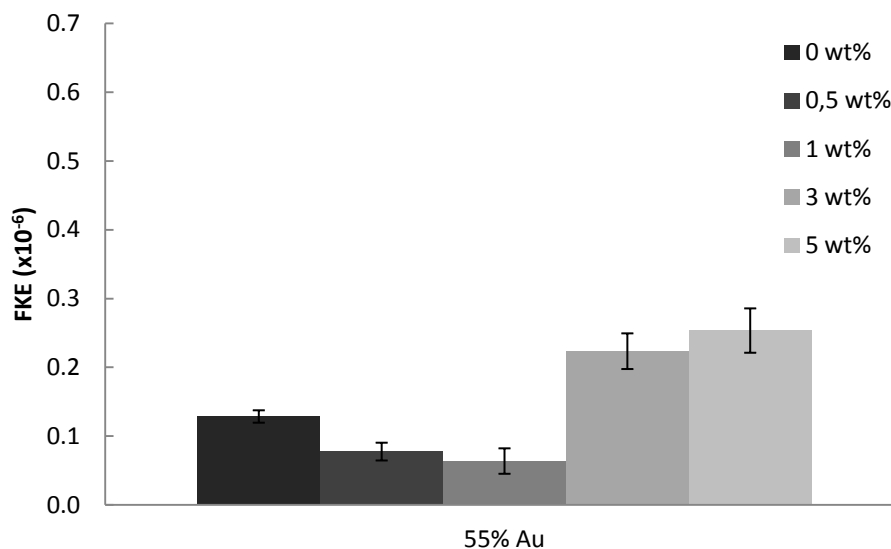


Figuur 3-18: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (490 nm) voor 30% Au (0 - 5 wt%). Naarmate de belading toeneemt, treedt verzadiging van de activiteit op (afwijking van rechte).

Totnogtoe is er nog niets gezegd over de fotokatalytische activiteit van het ongemodificeerde TiO₂ P90 referentiestaal (belading 0 wt%) onder zichtbaar licht. De *bandgap* van TiO₂ is te groot om excitaties van elektronen naar de conductieband toe te laten wanneer licht met een golflengte groter dan 388 nm wordt ingestraald. Het wordt dan ook verwacht dat P90 geen activiteit heeft onder zichtbaar licht. De bekomen resultaten vertonen toch een afbraak van stearinezuur onder invloed van zichtbaar licht bij het referentiestaal. Wanneer echter naar de reactieconstanten wordt gekeken voor P90 bij 490 nm en 515 nm, zijn deze twee waarden aan elkaar gelijk. Aangezien de 490 nm lichtbron intenser is dan deze van 515 nm, zou de *k* groter moeten zijn voor het staal belicht bij 490 nm. Dit is niet het geval waardoor geconcludeerd wordt dat de afname van stearinezuur onafhankelijk blijkt van de gebruikte lichtbron. Er wordt daarom verwacht dat de gemeten *k* (en de daaruit berekende FKE) niet afkomstig is van de fotokatalytische activiteit van het staal maar eerder wordt geïnduceerd door een temperatuurseffect. De LED arrays werden na een aantal uur belichting vrij warm. Mogelijk heeft deze temperatuursverhoging geleid tot een afname van het stearinezuurgehalte. Het nagaan van dit mogelijk temperatuurseffect is één van de eerste zaken die in verder onderzoek moet gebeuren.

515 nm

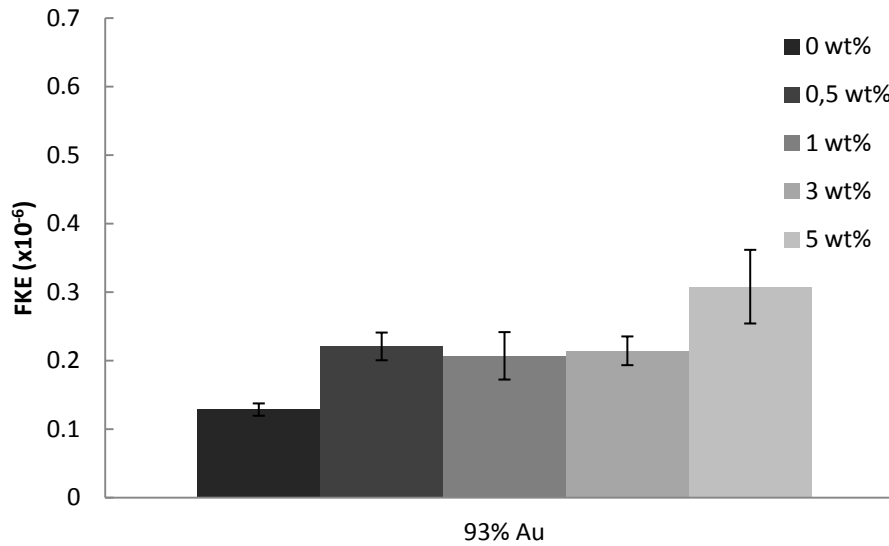
Figuur 3-19 toont de FKE ($\times 10^{-6}$) voor de 55% Au stalen bij 515 nm. De mogelijkheid bestaat dat er complicaties zijn opgetreden met de experimentele set-up tijdens de metingen van 55% Au (0,5 - 5 wt%). De spanning van de regelbare stroombron was niet identiek dezelfde als bij de andere uitgevoerde katalytische experimenten waardoor vertekende resultaten verkregen werden. Daarom moet opgepast worden bij de interpretatie van deze resultaten. Er wordt verwacht dat een gelijkaardige trend als in Figuur 3-18 bekomen wordt. De resonantiegolflengte van het geïmpregneerde 55% Au staal (510 ± 3 nm) komt immers overeen met de uitgestraalde 515 nm waardoor optimaal gebruik gemaakt kan worden van SPR. Naarmate de belading toeneemt, neemt de FKE ook toe. Er is hier echter geen lineair verband aanwezig tussen de belading en de fotokatalytische activiteit. Daarnaast vertonen het 0,5 en 1 wt% staal een lagere activiteit dan het ongemodificeerde P90 (verschillende spanning dus ook verschillend temperatuurseffect). Wegens tijdgebrek was het echter niet meer mogelijk om een tweede activiteitsmeting onder zichtbaar licht te starten waardoor er verder geen conclusies uit Figuur 3-19 getrokken zullen worden.



Figuur 3-19: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (515 nm) voor 55% Au (0 - 5 wt%). Wegens een fout tijdens het experiment mogen geen sluitende conclusies uit deze data worden getrokken.

Tot slot wordt de fotokatalytische activiteit van 93% Au bij 515 nm besproken (Figuur 3-20). Het geïmpregneerde poederstaal van 93% Au heeft een resonantiegolflengte van 538 ± 4 nm, wat niet (volledig) overeenkomt met de ingestraalde 515 nm. De lichtcaptatie zal dus minder efficiënt verlopen waardoor ook lagere activiteiten verwacht worden. Wanneer gekeken wordt naar de FKE van dit staal, valt het op dat er geen significant verschil is tussen de eerste drie beladingen. Wanneer de belading toeneemt tot 5 wt% vindt er een lichte stijging plaats. Door de minimale overlap tussen

de golflengte van de lichtbron en de resonantiegolflengte, is er pas een kleine activiteitsverhoging zichtbaar bij een belading van 5 wt%. De colloïdale suspensie van 93% Au had echter een SP absorptieband bij 512 ± 2 nm (Tabel 3-5). Aangezien er geen uitgesproken activiteitsstijging waarneembaar is ten gevolge van SP excitatie zoals in Figuur 3-18, mag worden besloten dat een ander omgevend medium effectief leidt tot een roodverschuiving van de SP absorptieband.



Figuur 3-20: FKE ($\times 10^{-6}$) van fotodecompositie stearinezuur onder zichtbaar licht (515 nm) voor 93% Au (0 - 5 wt%).

Conclusies

De citraatreductie volgens Turkevich is een reproduceerbare synthesemethode die toelaat om zowel goud als goud-zilver legering nanopartikels te synthetiseren. Hierbij blijken goud en zilver zeer geschikt om TiO_2 te activeren onder zichtbaar licht aangezien ze beiden *surface* plasmon resonantie vertonen in dit deel van het zonlichtspectrum. De resulterende optische eigenschappen (o.a. resonantiegolflengte) van de legering nanopartikels zijn het gevolg van een gecombineerde bijdrage van beide metalen. Door het Au% binnen het nanopartikel te variëren, is het mogelijk om nanopartikels te synthetiseren die resoneren bij verschillende golflengten. Deze golflengte is nauwkeurig manipuleerbaar vanwege een lineair verband tussen de nanopartikel samenstelling (Au%) en de resonantiegolflengte. Hoe meer zilver wordt geïncorporeerd, hoe groter de nanopartikels worden (ten gevolge van een verschil in reductiesnelheid tussen goud en zilver). Dit verschil in partikelgrootte heeft eveneens een belangrijke invloed op de fotokatalytische activiteit.

Door gebruik te maken van de colloïde foto-impregnatie methode kunnen de hierboven gesynthetiseerde nanopartikels succesvol worden afgezet op een commerciële TiO_2 bron (AEROXIDE® P90). Hierbij worden effectief alle nanopartikels afgezet op het katalysatoroppervlak zoals aangetoond door XPS analyse. Ook leidt de impregnatieprocedure niet tot een verandering van de partikelgrootte.

Analyse van de fotokatalytische efficiëntie (*i.e.* formele kwantumefficiëntie) bracht aan het licht dat twee werkingsmechanismen kunnen worden onderscheiden afhankelijk van de golflengte van het ingestuurde licht (UV of zichtbaar).

Onder UV belichting vindt er een rechtstreekse foto-excitatie van TiO_2 plaats aangezien de fotonen energetisch genoeg zijn om de *bandgap* te overbruggen. De aanwezigheid van de edelmetallegering nanopartikels op het oppervlak kan recombinatie van de geëxciteerde ladingsdragers verminderen door te fungeren als *electrontraps*. 100% Au nanopartikels kunnen het efficiëntst elektronen 'vangen' vanwege de grote Schottky barrière, gevormd door elektronisch contact tussen het metallische nanopartikel en de halfgeleider. Gezien het feit dat zilver een kleinere werkfunctie heeft dan goud, wordt de Schottky barrière kleiner naarmate meer zilver wordt geïncorporeerd in de nanopartikels. Hierdoor verloopt de ladingsscheiding minder goed en worden lagere fotokatalytische efficiënties bekomen. Naast de samenstelling heeft ook de belading een belangrijke invloed op de fotokatalytische activiteit. Optimale formele kwantumefficiënties onder UV worden bekomen bij een belading van 1 wt% voor 55 en 100% Au nanopartikels. Legeringen bestaande uit 30 en 93% Au vertonen een optimum bij 0,5 wt%. Over het algemeen daalt de activiteit bij hogere

bedekkingsgraden aangezien het aantal beschikbare actieve sites op het katalysatoroppervlak afneemt en een grotere fractie van het UV licht gecapteerd wordt door de nanopartikels waardoor minder licht kan invallen op de halfgeleider. Tot slot is het verschil in partikelgrootte tussen de verschillende legeringsamenstellingen ook een belangrijke factor. Veel kleine nanopartikels leiden tot een grotere lichtextinctie waardoor lagere activiteiten bekomen worden.

Zowat dé belangrijkste factor die de fotokatalytische activiteit onder zichtbaar licht beïnvloedt, is de resonantiegolflengte van de nanopartikels. Hoe meer de resonantiegolflengte overeenkomt met de uitgestraalde golflengte van de lichtbron, hoe meer energie kan worden overgedragen naar de halfgeleider en hoe hoger de fotokatalytische efficiëntie. Energieoverdracht verloopt in deze experimentele set-up via ladingsinjectie. De gestelde hypothese dat de snelheid van fotokatalytische reacties verhoogd kan worden door plasmon nanopartikels is hierbij bevestigd. Daarnaast laten de optische eigenschappen van goud-zilver legering nanopartikels, afgezet op het katalysatoroppervlak, ook toe om zichtbaar licht actieve TiO_2 te synthetiseren door toedoen van *surface* plasmon resonantie. Hoge beladingen en kleine partikelgroottes leiden tot een betere lichtcaptatie waardoor meer lichtenergie kan worden omgezet naar chemische energie (i.t.t. tot het UV mechanisme, waar hogere beladingen en kleine partikelgroottes leiden tot een activiteitsdaling).

Verder onderzoek

In de loop van deze masterproef zijn een aantal zaken aan het licht gekomen die ik graag verder had willen bestuderen. Dit was wegens tijdsgebrek jammer genoeg niet meer mogelijk. Daarom wordt dit deel gewijd aan een aantal ideeën die zeker de moeite zijn om verder uit te werken.

Eén van de belangrijkste observaties die verder onderzocht moet worden, is de fotokatalytische activiteit van het P90 referentiemateriaal onder zichtbaar licht. Een mogelijke verklaring hiervoor is het temperatuurseffect. Deze hypothese kan eenvoudig getest worden door stearinezuur af te zetten op een *silicon wafer* in afwezigheid van een fotokatalysator. Door de stearinezuurafname te volgen in de tijd, kan dan geconcludeerd worden of de gemeten afname effectief afkomstig is van een temperatuursverhoging van de lamp.

Een onderzoek naar de stabiliteit van de gesynthetiseerde stalen zou zeker interessant zijn. Het is goed mogelijk dat de stalen een verminderde katalytische activiteit vertonen na veelvuldig gebruik. Zo kan het zijn dat na verloop van tijd al de hydroxylgroepen op het katalysatoroppervlak opgebruikt raken waardoor er geen meer beschikbaar zijn om hydroxylradicalen te vormen. Dit kan op zijn beurt leiden tot een activiteitsdaling. Daarnaast is de stabiliteit van de zilverionen ook een belangrijk en interessant punt voor verder onderzoek. Deze stabiliteitsmetingen zouden uitgevoerd kunnen worden, gebruik makende van *surface photovoltage spectroscopy*.

Aangezien het onderzoek heeft aangetoond dat de activiteit toeneemt bij hogere beladingen, zouden stalen gesynthetiseerd kunnen worden met beladingen groter dan 5 wt%. Zo kan gevonden worden bij welke bedekkingsgraad een plateauwaarde voor de activiteit bekomen wordt en wat de maximale bereikbare activiteit zou zijn.

Door legeringen te vormen van andere edelmetalen is het mogelijk om effectief gebruik te maken van het volledige zonlichtspectrum. Hierdoor zou al het uitgestraalde zonlicht gecapteerd kunnen worden, wat van TiO₂ een efficiënte fotokatalysator onder zichtbaar licht zou maken.

Literatuurlijst

Abad A., Corma A. and García H. (2008). "Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism." Chemistry – A European Journal **14**(1): 212-222.

Arabatzis I. M., Stergiopoulos T., Bernard M. C., Labou D., Neophytides S. G. and Falaras P. (2003). "Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange." Applied Catalysis B: Environmental **42**(2): 187-201.

Arrii S., Morfin F., Renouprez A. J. and Rousset J. L. (2004). "Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution." Journal of the American Chemical Society **126**(4): 1199-1205.

Artioli G., Angelini I. and Polla A. (2008). "Crystals and phase transitions in protohistoric glass materials." Phase Transitions **81**(2-3): 233-252.

Atwater H. A. and Polman A. (2010). "Plasmonics for improved photovoltaic devices." Nat Mater **9**(3): 205-213.

Barnes W. L., Dereux A. and Ebbesen T. W. (2003). "Surface plasmon subwavelength optics." Nature **424**(6950): 824-830.

Bobin O., Schvoerer M., Ney C., Rammah M., Pannequin B., Platamone E. C., Daoulatli A. and Gayraud R. P. (2003). "The role of copper and silver in the colouration of metallic luster decorations (Tunisia, 9th century; Mesopotamia, 10th century; Sicily, 16th century): A first approach." Color Research & Application **28**(5): 352-359.

Bohren C. and Huffman D. (2008). "Absorption and scattering of light by small particles", Wiley, 544. 978-3-527-61816-3.

Brahimi R., Bessekhoud Y., Bouguelia A. and Trari M. (2007). "Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂." Catalysis Today **122**(1-2): 62-65.

Cao, Jin R. and Mirkin C. A. (2001). "DNA-Modified Core-Shell Ag/Au Nanoparticles." Journal of the American Chemical Society **123**(32): 7961-7962.

Carp O., Huisman C. L. and Reller A. (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." Progress in Solid State Chemistry **32**(1-2): 33-177.

Chen D.-H. and Chen C.-J. (2002). "Formation and characterization of Au-Ag bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions." Journal of Materials Chemistry **12**(5): 1557-1562.

Choi W., Termin A. and Hoffmann M. R. (1994). "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics." The Journal of Physical Chemistry **98**(51): 13669-13679.

Colomban P. (2009). "The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from Bronze Age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure." Journal of Nano Research **8**: 109-132.

Corma A. and Garcia H. (2008). "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions." Chemical Society Reviews **37**(9): 2096-2126.

Creighton J. A., Blatchford C. G. and Albrecht M. G. (1979). "Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics **75**(0): 790-798.

Creighton J. A. and Eadon D. G. (1991). "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **87**(24): 3881-3891.

Dresselhaus M. S. and Dresselhaus G. (1962). "Interband Transitions for Metals in a Magnetic Field." Physical Review **125**(2): 499-508.

Eastman D. E. (1970). "Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals." Physical Review B **2**(1): 1-2.

El-Sayed I. H., Huang X. and El-Sayed M. A. (2005). "Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer." Nano Letters **5**(5): 829-834.

Elliott S. (1998). "The Physics and Chemistry of Solids", Wiley, 794. 978-0-471-98195-4.

Eustis S. and El-Sayed M. A. (2006). "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes." Chemical Society Reviews **35**(3): 209-217.

Evanoff D. D. and Chumanov G. (2004). "Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 2. Measurement of Extinction, Scattering, and Absorption Cross Sections." The Journal of Physical Chemistry B **108**(37): 13957-13962.

Evonik. "AEROXIDE® TiO₂ P 90." from <http://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1908&lang=en>.

Fox M. A., Sackett D. D. and Younathan J. N. (1987). "Competitive Reactions of Diene Cation Radicals Formed on Irradiated Metal Oxide Surfaces." Tetrahedron **43**(7): 1643-1660.

Frank S. N. and Bard A. J. (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders." The Journal of Physical Chemistry **81**(15): 1484-1488.

Fujishima A. and Honda K. (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode." Nature **238**(5358): 37-38.

Fujishima A., Zhang X. and Tryk D. A. (2008). "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena." Surface Science Reports **63**(12): 515-582.

Garcia M. A. (2011). "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications." Journal of Physics D: Applied Physics **44**(28): 283001.

Ghows N. and Entezari M. H. (2011). "Fast and easy synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO₂) at low temperature by micro-emulsion under ultrasound." Ultrasonics Sonochemistry **18**(2): 629-634.

Gomes Silva C., Juárez R., Marino T., Molinari R. and García H. (2010). "Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water." Journal of the American Chemical Society **133**(3): 595-602.

Gong H. R. (2010). "Electronic structures and related properties of Ag-Au bulks and surfaces." Materials Chemistry and Physics **123**(1): 326-330.

Goodeve C. F. and Kitchener J. A. (1938). "Photosensitisation by titanium dioxide." Transactions of the Faraday Society **34**(0): 570-579.

Gratzel M. (2001). "Photoelectrochemical cells." Nature **414**(6861): 338-344.

Hanaor D. H. and Sorrell C. (2011). "Review of the anatase to rutile phase transformation." Journal of Materials Science **46**(4): 855-874.

Heisenberg W. (1949). "The physical principles of the quantum theory", Courier Dover Publications, 183. 978-0486601137.

Henderson M. A. (2011). "A surface science perspective on photocatalysis." Surface Science Reports **66**(6-7): 185-297.

Hodes G. (2007). "When Small Is Different: Some Recent Advances in Concepts and Applications of Nanoscale Phenomena." Advanced Materials **19**(5): 639-655.

- Homola J. (2006). "Surface Plasmon Resonance Based Sensors", Springer, 251. 978-3-540-33919-9.
- Hu Y., Tsai H. L. and Huang C. L. (2003). "Effect of brookite phase on the anatase–rutile transition in titania nanoparticles." Journal of the European Ceramic Society **23**(5): 691-696.
- Ingram D. B. and Linic S. (2011). "Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near the Semiconductor Surface." Journal of the American Chemical Society **133**(14): 5202-5205.
- Jacobsen A. E. (1949). "Titanium Dioxide Pigments: Correlation between Photochemical Reactivity and Chalking." Industrial & Engineering Chemistry **41**(3): 523-526.
- Jain P., Huang X., El-Sayed I. and El-Sayed M. (2007). "Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems." Plasmonics **2**(3): 107-118.
- Kamat P. V. (2002). "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry B **106**(32): 7729-7744.
- Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H. and Plech A. (2006). "Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited." The Journal of Physical Chemistry B **110**(32): 15700-15707.
- Kisch H. (2013). "Semiconductor Photocatalysis—Mechanistic and Synthetic Aspects." Angewandte Chemie International Edition **52**(3): 812-847.
- Kittel C. (2004). "Introduction to solid state physics". New York, Wiley, 978-0471415268.
- Kolasinski K. W. (2008). "Surface science: Foundations of catalysis and nanoscience (second edition)", Wiley, 500 p. **ISBN** 978-0-470-03308-1.
- Kometani N., Tsubonishi M., Fujita T., Asami K. and Yonezawa Y. (2001). "Preparation and Optical Absorption Spectra of Dye-Coated Au, Ag, and Au/Ag Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solutions and in Alternate Assemblies." Langmuir **17**(3): 578-580.
- Kowalska E., Mahaney O. O. P., Abe R. and Ohtani B. (2010). "Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces." Physical Chemistry Chemical Physics **12**(10): 2344-2355.
- Larsson E. M., Langhammer C., Zorić I. and Kasemo B. (2009). "Nanoplasmonic Probes of Catalytic Reactions." Science **326**(5956): 1091-1094.

Lazzeri M., Vittadini A. and Selloni A. (2001). "Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces." Physical Review B **63**(15): 155409.

Leatherdale C. A., Woo W. K., Mikulec F. V. and Bawendi M. G. (2002). "On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots." The Journal of Physical Chemistry B **106**(31): 7619-7622.

Lee J., Javed T., Skeini T., Govorov A. O., Bryant G. W. and Kotov N. A. (2006). "Bioconjugated Ag Nanoparticles and CdTe Nanowires: Metamaterials with Field-Enhanced Light Absorption." Angewandte Chemie International Edition **45**(29): 4819-4823.

Linic S., Christopher P. and Ingram D. B. (2011). "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy." Nat Mater **10**(12): 911-921.

Link S., Wang Z. L. and El-Sayed M. A. (1999). "Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition." The Journal of Physical Chemistry B **103**(18): 3529-3533.

Linsebigler A. L., Lu G. and Yates J. T. (1995). "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results." Chemical Reviews **95**(3): 735-758.

Liu Z., Hou W., Pavaskar P., Aykol M. and Cronin S. B. (2011). "Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination." Nano Letters **11**(3): 1111-1116.

Liz-Marzán L. M. (2005). "Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles." Langmuir **22**(1): 32-41.

Liz-Marzán L. M. and Philipse A. P. (1995). "Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers." The Journal of Physical Chemistry **99**(41): 15120-15128.

Lu X., Rycenga M., Skrabalak S. E., Wiley B. and Xia Y. (2009). "Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles." Annual Review of Physical Chemistry **60**(1): 167-192.

Malinsky M. D., Kelly K. L., Schatz G. C. and Van Duyne R. P. (2001). "Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers." Journal of the American Chemical Society **123**(7): 1471-1482.

Mallin M. P. and Murphy C. J. (2002). "Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au-Ag Alloy Nanoparticles." Nano Letters **2**(11): 1235-1237.

Marcì G., Augugliaro V., López-Muñoz M. J., Martín C., Palmisano L., Rives V., Schiavello M., Tilley R. J. D. and Venezia A. M. (2001). "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of

Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization." The Journal of Physical Chemistry B **105**(5): 1026-1032.

Markham M. C., Hannan M. C., Paternostro R. M. and Rose C. B. (1958). "Oxidation of Alcohols Catalyzed by Zinc Oxide and Light." Journal of the American Chemical Society **80**(20): 5394-5397.

Markham M. C. and Laidler K. J. (1953). "A Kinetic Study of Photo-oxidations on the Surface of Zinc Oxide in Aqueous Suspensions." The Journal of Physical Chemistry **57**(3): 363-369.

Mie G. (1908). "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." Annalen der Physik **330**(3): 377-445.

Mills A., Elliott N., Parkin I. P., O'Neill S. A. and Clark R. J. (2002). "Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **151**(1-3): 171-179.

Mills A., Hill G., Bhopal S., Parkin I. P. and O'Neill S. A. (2003). "Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **160**(3): 185-194.

Mills A. and Wang J. (2006). "Simultaneous monitoring of the destruction of stearic acid and generation of carbon dioxide by self-cleaning semiconductor photocatalytic films." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **182**(2): 181-186.

Minabe T., Tryk D. A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K. and Fujishima A. (2000). "TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **137**(1): 53-62.

Mo S.-D. and Ching W. Y. (1995). "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite." Physical Review B **51**(19): 13023-13032.

Mock J. J., Barbic M., Smith D. R., Schultz D. A. and Schultz S. (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." Journal of Chemical Physics **116**(15): 6755-6759.

Muggli D. S. and Ding L. (2001). "Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics." Applied Catalysis B: Environmental **32**(3): 181-194.

Mulvaney P. (1996). "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles." Langmuir **12**(3): 788-800.

Mulvaney P., Giersig M. and Henglein A. (1993). "Electrochemistry of multilayer colloids: preparation and absorption spectrum of gold-coated silver particles." The Journal of Physical Chemistry **97**(27): 7061-7064.

Navarro Yerga R. M., Álvarez Galván M. C., del Valle F., Villoria de la Mano J. A. and Fierro J. L. G. (2009). "Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation." ChemSusChem **2**(6): 471-485.

Noguez C. (2007). "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment." The Journal of Physical Chemistry C **111**(10): 3806-3819.

Paul Tipler G. M. (2004). "Physics for scientists and engineers (5th edition)", W. H. Freeman, 1116. 0-7167-4389-2.

Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K., Entezari M. H. and Dionysiou D. D. (2012). "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications." Applied Catalysis B: Environmental **125**(0): 331-349.

Radnik J., Mohr C. and Claus P. (2003). "On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(1): 172-177.

Renz C. (1921). "Light reactions of the oxides of titanium, cerium and earth acids." Helvetica Chimica Acta **4**: 961-968.

Rivera V. A. G., Ferri F. A. and Jr. E. M. (2012). "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions",

Roberts M. W. (2000). "Birth of the catalytic concept (1800-1900)." Catalysis Letters **67**(1): 1-4.

Rodriguez-Gonzalez B., Sanchez-Iglesias A., Giersig M. and Liz-Marzan L. M. (2004). "AuAg bimetallic nanoparticles: formation, silica-coating and selective etching." Faraday Discussions **125**(0): 133-144.

Rubin T. R., Calvert J. G., Rankin G. T. and MacNevin W. (1953). "Photochemical Synthesis of Hydrogen Peroxide at Zinc Oxide Surfaces1." Journal of the American Chemical Society **75**(12): 2850-2853.

Sawunyama P., Jiang L., Fujishima A. and Hashimoto K. (1997). "Photodecomposition of a Langmuir-Blodgett Film of Stearic Acid on TiO₂ Film Observed by in Situ Atomic Force Microscopy and FT-IR." The Journal of Physical Chemistry B **101**(51): 11000-11003.

Sciau P. (2012). Nanoparticles in Ancient Materials: The Metallic Lustre Decorations of Medieval Ceramics. The Delivery of Nanoparticles. A. A. Hashim, InTech.

Sclafani A. and Herrmann J. M. (1996). "Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions." The Journal of Physical Chemistry **100**(32): 13655-13661.

Subramanian V., Wolf E. and Kamat P. V. (2001). "Semiconductor–Metal Composite Nanostructures. To What Extent Do Metal Nanoparticles Improve the Photocatalytic Activity of TiO₂ Films?" The Journal of Physical Chemistry B **105**(46): 11439-11446.

Subramanian V., Wolf E. E. and Kamat P. V. (2002). "Influence of Metal/Metal Ion Concentration on the Photocatalytic Activity of TiO₂–Au Composite Nanoparticles." Langmuir **19**(2): 469-474.

Subramanian V., Wolf E. E. and Kamat P. V. (2004). "Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration." Journal of the American Chemical Society **126**(15): 4943-4950.

Tan T. T. Y., Yip C. K., Beydoun D. and Amal R. (2003). "Effects of nano-Ag particles loading on TiO₂ photocatalytic reduction of selenate ions." Chemical Engineering Journal **95**(1–3): 179-186.

Tanaka A., Ogino A., Iwaki M., Hashimoto K., Ohnuma A., Amano F., Ohtani B. and Kominami H. (2012). "Gold–Titanium(IV) Oxide Plasmonic Photocatalysts Prepared by a Colloid-Photodeposition Method: Correlation Between Physical Properties and Photocatalytic Activities." Langmuir **28**(36): 13105-13111.

Tian Y. and Tatsuma T. (2005). "Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles." Journal of the American Chemical Society **127**(20): 7632-7637.

Torigoe K., Nakajima Y. and Esumi K. (1993). "Preparation and characterization of colloidal silver-platinum alloys." The Journal of Physical Chemistry **97**(31): 8304-8309.

Tsukamoto D., Shiraishi Y., Sugano Y., Ichikawa S., Tanaka S. and Hirai T. (2012). "Gold Nanoparticles Located at the Interface of Anatase/Rutile TiO₂ Particles as Active Plasmonic Photocatalysts for Aerobic Oxidation." Journal of the American Chemical Society **134**(14): 6309-6315.

Tsukamoto D., Shiro A., Shiraishi Y., Sugano Y., Ichikawa S., Tanaka S. and Hirai T. (2012). "Photocatalytic H₂O₂ Production from Ethanol/O₂ System Using TiO₂ Loaded with Au–Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles." ACS Catalysis **2**(4): 599-603.

Turkevich J., Stevenson P. C. and Hillier J. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold." Discussions of the Faraday Society **11**(0): 55-75.

Van Gerven T., Mul G., Moulijn J. and Stankiewicz A. (2007). "A review of intensification of photocatalytic processes." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **46**(9): 781-789.

Verbruggen S. W., Dirckx J. J. J., Martens J. A. and Lenaerts S. (2013). "Surface photovoltage measurements: A quick assessment of the photocatalytic activity?" Catalysis Today **209**(0): 215-220.

Wang A.-Q., Liu J.-H., Lin S. D., Lin T.-S. and Mou C.-Y. (2005). "A novel efficient Au–Ag alloy catalyst system: preparation, activity, and characterization." Journal of Catalysis **233**(1): 186-197.

Wang W., Yu J. and Wong P. K. (2012). "Photocatalysts for solar-induced water disinfection: New developments and opportunities." Materials Science Forum **734**: 63-89.

Wang Z., Liu J. and Chen W. (2012). "Plasmonic Ag/AgBr nanohybrid: synergistic effect of SPR with photographic sensitivity for enhanced photocatalytic activity and stability." Dalton Transactions **41**(16): 4866-4870.

Xu J., Xiao X., Ren F., Wu W., Dai Z., Cai G., Zhang S., Zhou J., Mei F. and Jiang C. (2012). "Enhanced photocatalysis by coupling of anatase TiO₂ film to triangular Ag nanoparticle island." Nanoscale Research Letters **7**(1): 1-6.

Xu Z., Shang J., Liu C., Kang C., Guo H. and Du Y. (1999). "The preparation and characterization of TiO₂ ultrafine particles." Materials Science and Engineering: B **63**(3): 211-214.

Yoshitake M. (2011). Morphology Control of Metal Oxide Nanocrystals. Nanocrystals.978-953-307-199-2.

Yu J., Yu H., Cheng B., Zhou M. and Zhao X. (2006). "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powder (P25) by hydrothermal treatment." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **253**(1–2): 112-118.

Zhang J. and Noguez C. (2008). "Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures." Plasmonics **3**(4): 127-150.

Zielińska-Jurek A., Kowalska E., Sobczak J. W., Lisowski W., Ohtani B. and Zaleska A. (2011). "Preparation and characterization of monometallic (Au) and bimetallic (Ag/Au) modified-titania photocatalysts activated by visible light." Applied Catalysis B: Environmental **101**(3–4): 504-514.

Addendum 1: Veiligheidsmaatregelen

Al het experimenteel werk werd uitgevoerd aan de UA onder dagelijkse begeleiding van Sammy Verbruggen. Er werd ten alle tijden een laboschort, veiligheidsbril en wegwerpnitril handschoenen gedragen in de labo's. Elke keer het labo werd verlaten, werden de handen grondig gewassen. Het chemische afval werd telkens in het daartoe bestemde afvalvat verwijderd. Alvorens een synthese uitgevoerd werd, werden de risico's geanalyseerd en bepaald welke veiligheidsmaatregelen genomen moesten worden. In wat volgt worden de genomen maatregelen om de verschillende syntheses, karakterisering en katalytische tests veilig te laten verlopen nader toegelicht.

Syntheses

Citraatreductie volgens Turkevich

Productnaam	CAS-nummer	Fysische toestand	Aangewende hoeveelheid	Aangewende concentratie	Chemische risicoklasse product
goud(III)chloride	13453-07-1	vast	0,1969 g	0,01 M	E3
zilver(I)nitraat	7761-88-8	vast	0,0849 g	0,01 M	E3
natriumcitraat	68-04-2	vast	0,5 g	1 wt%	niet gevaarlijk

Naam chemisch product	goud(III)chloride	Zilver(I)nitraat
H272: kan brand bevorderen; oxiderend		x
H314: Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel	x	x
H317: Kan allergische huidreactie veroorzaken	x	
H410: Zeer giftig voor in het water levende organismen, met lange gevolgen		x

Tijdens de synthese werd steeds gewerkt met beschermende handschoenen, beschermende kleding en oogbescherming. Lage concentraties werden gebruikt om het risico te minimaliseren. Elk contact met ogen, huid of mond werd strikt vermeden. Tijdens de synthese moest een oplossing van het goudchloride en zilvernitraat aan de kook worden gebracht. Dit werd steeds uitgevoerd onder een afzuigkap om blootstelling aan damp te vermijden. Na het kookproces werden de oplossingen afgekoeld gebruik makende van een metalen klem waarbij tijdens het afkoelen de opening van de kolf telkens werd weggericht van het aangezicht.

Creighton procedure

Productnaam	CAS-nummer	Fysische toestand	Aangewende hoeveelheid	Aangewende concentratie	Chemische risicoklasse product
natriumboorhydride	16940-66-2	vast	0,0189 g	0,01 M	E3
goud(III)chloride	13453-07-1	vast	0,1969 g	0,01 M	E3
zilver(I)nitraat	7761-88-8	vast	0,0849 g	0,01 M	E3
natriumcitraat	68-04-2	vast	0,5 g	1 wt%	niet gevaarlijk

Naam chemisch product	natriumboorhydride	goud(III)chloride	Zilver(I)nitraat
H260: In contact met water komen ontvlambare gassen vrij die spontaan kunnen ontbranden	x		
H272: kan brand bevorderen; oxiderend			x
H301: Giftig bij inslikken	x		
H311: Giftig bij contact met de huid	x		
H314: Veroorzaakt ernstige brandwonden en oogletsel	x	x	x
H317: Kan allergische huidreactie veroorzaken		x	
H410: Zeer giftig voor in het water levende organismen, met lange gevolgen			x

Tijdens de synthese werd steeds gewerkt met beschermende handschoenen, beschermende kleding en oogbescherming. Elk contact met ogen, huid of mond werd strikt vermeden. De oplossing van natriumboorhydride in water werd gemaakt in een trekkast waarbij zeer kleine concentraties werden toegevoegd om heftige reactie en mogelijke wolkbrand te vermijden. Na het maken van de oplossing kreeg deze 15 minuten de tijd om te rusten in de trekkast tot alle gevormde dampen veilig verwijderd waren. De natriumboorhydride oplossing werd nadien gebruikt om het goudchloride en zilvernitraat te reduceren. Dit werd steeds uitgevoerd in een trekkast. Elk contact met warmte werd vermeden.

Poeder TiO₂ (P90) beladen met edelmetaal nanopartikels (colloïde foto-impregnatie methode)

Tijdens de impregnatie werd gebruik gemaakt van titaan(IV)oxide. Telkens dit product werd gebruikt, werd een stofmasker gedragen om het inademen van het poeder te voorkomen. Er werd eveneens gebruik gemaakt van een UVA lamp (Philips Cleo, 25 W, λ_{\max} 365 nm). Er werd steeds gepaste oogbescherming gedragen. Contact met UV licht werd zo veel mogelijk vermeden door de proefopstelling af te schermen. Het bekomen geïmpregneerde residu werd verpoederd in een agaten mortier. Dit gebeurde wederom met een stofmasker en in een trekkast.

Karakterisering

Telkens wanneer het poederstaal werd gebruikt, werden de nodige voorzorgen genomen om inademing te vermijden.

BET analyse

Alle hierboven vermelde veiligheidsmaatregelen werden ook hier in acht genomen. Bij het gebruiken van de vloeibare stikstof werden gepaste koude-isolerende handschoenen en gelaatsbescherming gedragen. Dit gebeurde telkens in het bijzijn van de begeleider.

Katalytische tests

Fotodecompositie stearinezuur

Productnaam	CAS-nummer	Fysische toestand	Aangewende hoeveelheid	Aangewende concentratie	Chemische risicoklasse product
ethanol	64-17-5	vloeibaar	2 g	1 wt%	E3
chloroform	67-66-3	vloeibaar	5,88 g	0,25 wt%	E4
stearinezuur	57-11-4	vast	14,7 mg	0,25 wt%	E1

Naam chemisch product	ethanol	chloroform
H225: Licht ontvlambare vloeistof en damp	x	
H302: Schadelijk bij inslikken		x
H315: Veroorzaakt huidirritatie		x
H351: Verdacht van het veroorzaken van kanker		x
H373: Kan schade aan organen veroorzaken bij langdurige of herhaalde blootstelling bij inademing. Kan schade veroorzaken bij langdurig of herhaalde blootstelling bij inslikken		x

Tijdens de staalvoorbereiding werd steeds gewerkt met beschermende handschoenen, beschermende kleding en oogbescherming. Elk contact met ogen, huid of mond werd strikt vermeden. Er werd telkens gewerkt onder een trekkast of afzuigkap om inademing van dampen te vermijden. Ethanol werd uit de buurt van warmte, vonken, open vuur en hete oppervlakken gehouden.

Vulgariserende samenvatting

Fotokatalyse is een veelbelovende technologie voor o.a. de ontwikkeling van zelfreinigende oppervlakken en het zuiveren van water en (binnenhuis)lucht. Het systeem houdt de pollutanten niet alleen vast zoals een filter dat doet, maar breekt ze bovendien ook af tot minder schadelijke producten zoals CO_2 en H_2O . Dit gebeurt allemaal onder invloed van licht. Titaandioxide is vandaag de dag de meest gebruikte fotokatalysator voor de afbraak van een brede waaier aan vervuilende stoffen onder UV belichting. De beperkte activiteit van TiO_2 onder zichtbaar licht (bijvoorbeeld gratis zonlicht) is echter een groot nadeel van deze fotokatalysator. In deze masterproef wordt de activiteit van een TiO_2 gebaseerde fotokatalysator verhoogd door de incorporatie van edelmetaal nanopartikels. Onder de juiste condities worden resonantie-effecten op het oppervlak van de nanopartikels opgewekt. Deze zorgen voor een betere interactie met het invallende licht om op die manier de activiteit van het TiO_2 te verhogen onder zichtbaar licht. De metallische nanopartikels maken het dus mogelijk om zichtbaar licht, wat normaal niet gebruikt kan worden om de fotokatalytische reacties aan te drijven, toch op te vangen en door te geven aan TiO_2 . Zo zorgen de nanopartikels dus voor een verhoogde activiteit onder zichtbaar licht en kan gratis zonlicht toch efficiënt gebruikt worden voor fotokatalytische toepassingen.