Ag-TiO₂/KIT-6 复合纳米光催化剂的研究

张凤利¹,郑远辉¹,詹瑛瑛¹,林性贻¹,张汉辉²,郑 起¹

福州大学化肥催化剂国家工程研究中心,福建福州 350002
 福州大学化学系,福建福州 350002

摘要 以有序介孔 SiO₂ (简称 KIT-6)为载体,采用钛酸丁酯水解法将纳米 TiO₂ 与 KIT-6 复合,并通过沉积沉淀法将纳米 Ag 粒子负载于其上,首次制得 Ag TiO₂/KIT-6 复合光催化剂,并采用相同的方法制备了一系列相关的催化剂。以光催化降解甲基橙来评价其催化性能,光催化活性顺序为 Ag TiO₂/KIT-6 > Ag/TiO₂ > TiO₂/KIT-6 > TiO₂ > Ag/KIT-6。利用 XRD、N₂ 物理吸附、XPS、UV-Vis DRS 和 TEM 对系列催化剂进行表征,结果表明 Ag TiO₂ 之间形成的异质结和催化剂的大比表面积是 Ag TiO₂/KIT-6 具有最高光催化活性的重要原因。其中 Ag TiO₂ 之间的异质结结构,有效抑制了光生电子和光生空穴在 TiO₂ 表面和体相内部的复合,提高了光催化活性;此外 Ag TiO₂/KIT-6 的大比表面积大大提高了催化剂的吸附能力,增加了催化剂与污染物的接触,达到快速光催化降解污染物的目的。

关键词 XPS; UV-Vis DRS; 异质结; Ag TiO₂/ KIT-6 催化剂 中图分类号: O643.3 文献标识码: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2166-05

引 言

近年来,随着世界环境问题的日益严重,光催化在环境 污染物降解中已成为研究热点。TiO₂由于其价廉、无毒、稳 定性好,在光催化领域得到广泛应用。介孔材料 KIT-6由于 具有高比表面积和有序规则孔道,能够增加催化剂与污染物 的接触,达到快速光催化降解污染物的目的^[1-3]。同时在半 导体 TiO₂ 表面负载 Ag, Pt, Pd 等贵金属元素,能促进光生 电子-空穴对的分离并改变半导体的能带结构,使其更有利 于吸收低能量光子,从而提高催化剂的光催化活性^[4-7]。因 此结合有序介孔和贵金属负载改性的优点,我们制备了 Ag TiO₂/KIT-6复合光催化剂,以及一系列作为参照的催化 剂,并分别对它们的结构和降解甲基橙的光催化活性进行了 表征与考察。

- 1 实验部分
- 1.1 催化剂制备

具有 Ia3 d 结构的立方介孔氧化硅(KIT-6)的制备见参考 文献[8]。 TiO₂的制备: 取 5 mL 的正钛酸丁酯(TTIP) 慢慢滴加 至 50 mL 无水乙醇中, 于室温下连续搅拌 12 h, 此混合溶液 由开始透明逐渐变混浊, 生成的白色粉末经离心、干燥、焙 烧(550 , 3 h)制得。

Ag TiO₂ 的制备:控制 Ag Ti 摩尔比为 1 20。将 0.16 g 的 TiO₂ 分散于 30 mL 的无水乙醇中,然后加入 0.1 mmol CH₃COOAg 和 10 mL 0.01 mol \cdot L⁻¹ NaOH/CH₃CH₂OH 溶液,此混合溶液于室温下连续搅拌 16 h,样品经过滤,洗 涤、40 干燥 10 h 制得。

TiO₂/KIT-6 制备:控制 Ti Si 摩尔比为 1 2。将 0.3 g (5 mmol) KIT-6 分散于 20 mL 的无水乙醇中,然后向其中滴 加 0.85 mL (2.5 mmol) TTIP,于 30 、空气气氛下充分搅 拌,待乙醇完全挥发后,样品经 550 ,3 h 焙烧得到。

Ag⁻TiO₂/KIT-6制备:控制Ag Ti摩尔比为1 20。将 0.2g的TiO₂/KIT-6分散于30mL的无水乙醇中,然后加入0.05mmolCH₃COOAg和5mL0.01mol·L⁻¹NaOH/ CH₃CH₂OH溶液,此混合溶液于室温下连续搅拌16h,经 过滤、洗涤、40 干燥10h制得。

1.2 催化剂表征

光催化活性测试:光催化反应在自制光催化反应器中于 室温下进行,波长 254 nm,4 ×4 W 的高压汞灯为光源。取

基金项目:国家自然科学基金项目(20771025)和福建省重大专项项目(2005 H201-2)资助

作者简介: 张凤利, 1981 年生, 福州大学化肥催化剂国家工程研究中心博士研究生 e-mail: flizhang @hotmail.com *通讯联系人 e-mail: qizheng2005 @gmail.com

收稿日期: 2008-08-22, 修订日期: 2008-11-26

90 mL 5.0 ×10⁻⁵ mol ·L⁻¹的甲基橙溶液,加入一定量的光 催化剂(保持 TiO₂ 的含量相同),超声 5 min,使催化剂分散 均匀;然后搅拌 30 min,使催化剂达到吸附平衡,高压汞灯 经 5 min 左右预热,开始照射计时反应。每隔一定时间取样 5.0 mL,经过滤分离去除催化剂,所得的澄清液于 463 nm 下测定其吸光度值。

采用 Panalytic X 'pert Pro 粉末衍射仪(Co 靶)测定样品 的 XRD 谱。比表面积及孔结构在 ASAP 2020 气体吸附孔径 测定仪上测定。用 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见光谱 仪记录样品的 UV-Vis DRS 谱,扫描范围是 800 ~ 200 nm。 XPS 在 Phi Quantum 2000X 射线光电子能谱仪上采用 Al K 光源,通过能为 29.35 eV。分析时真空度保持在 5 ×10⁻⁷ Pa,实验结果用 C(1s)(284.6 eV)谱线校正。使用 Tecnai G2 F20 (200 kV)高分辨透射电镜观察样品的表面。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征分析

图 1 是样品的广角及小角 XRD 图谱,从图 1 (a)可以看 出 TiO₂/ KIT-6 和 Ag TiO₂/ KIT-6 样品均出现 KIT-6(211), (220) 晶面的特征衍射峰,说明两样品都还保持着立方相介 孔材料的有序特征^[9]。但这些特征衍射峰的强度比纯 KIT-6 的有所降低,这是由于制备中 550 高温焙烧过程降低了孔



Fig 1 Wide-angle XRD patterns (a) and small-angle XRD patterns (b) of the as-synthesized samples (1) : TiO₂; (2) : Ag-TiO₂; (3) : TiO₂/ KIT-6; (4) : Ag-TiO₂/ KIT-6; (5) : Ag/ KIT-6 道排列的有序度。在广角 XRD 图谱中出现了锐钛矿型 TiO₂ 和单质银的特征衍射峰,说明金属氧化物团簇在 KIT-6 孔道 外发生了聚集,这与金属的负载量及晶粒尺寸有关。经 Scherrer 方程计算,TiO₂ 晶粒尺寸大于 KIT-6 孔径。另外 Ag TiO₂/KIT-6,TiO₂/KIT-6 样品中 TiO₂ 的特征衍射峰强 度均比 Ag TiO₂,TiO₂ 中 TiO₂ 的特征衍射峰强度降低,表 明介孔材料 KIT-6 有效地抑制了 TiO₂ 晶粒的长大。Ag TiO₂/KIT-6 和 Ag TiO₂ 中出现极弱的单质银特征衍射峰, 说明纳米银颗粒尺寸较小或呈高度分散态存在于样品的表 面。

2.2 孔结构表征

样品的介孔结构同样由 N2 物理吸附得到证实。图 2 给 出了各样品的 N2 吸附-脱附等温曲线。从图中可以看出样品 均有典型的 Langmuir 型吸附-脱附等温线和 H1 滞后环, 这是典型的介孔材料的特征吸附类型^[10]。对于 KIT-6, 在 p/ $p_0 > 0.72$ 时, N₂吸附量突然增加,出现突跳,而对于 Ag/ KIT-6, TiO₂/KIT-6, Ag-TiO₂/KIT-6的相对压力下降到 0.65 左右, 这是由于负载 Ti、Ag 后样品的孔容减小所致; 同时三样品的比表面积、平均孔径等参数都同时相对 KIT-6 有所降低,这与观测到的小角 XRD 衍射峰的降低相一致。 这说明 Ti, Ag 的负载造成了孔道变窄, 另外由于金属氧化 物在孔道和表面的沉积,发生堵孔效应。但是 Ag-TiO₂/ KIT-6 催化剂仍具有高达 $425 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的比表面积,其比表 面积远远大于由钛酸丁酯直接水解得到的 TiO₂ 的比表面积 (5. 25 m² · g⁻¹)。高比表面积大大提高了催化剂的吸附能 力, 增加了催化剂与污染物的接触, 达到快速光催化降解污 染物的目的。



Fig 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the as-synthesized samples

2.3 UV Vis DRS 表征

图 3 为各催化剂的 UV-Vis DRS 谱。负载 Ag 与未负载 Ag 样品的 DRS 谱图出现很大区别,此图反映了负载 Ag 后 部分 Ag TiO₂ 样品的吸光特性。在可见光区(400~600 nm) 出现强的吸收峰,这归属为单质 Ag 的吸收。纯 TiO₂ 在 375 nm 下有很强的吸收,这应该对应于锐钛矿型 TiO₂ 的本征禁 带宽度。TiO₂/KIT-6 相对于纯 TiO₂,样品的吸收峰发生了 蓝移,这种蓝移是由半导体化合物的量子尺寸效应引起 的⁽¹¹⁾。由 XRD 谱图分析可知,纯 TiO₂ 的晶粒尺寸大于 TiO₂/KIT-6中TiO₂的晶粒尺寸。此结果与XRD的分析结 果相一致,可互为佐证。相对于TiO₂/KIT-6,Ag的负载使 得吸收带边红移,LCMT带扩宽,说明Ag的负载对表面Ti 物种结构影响较大,Ag和TiO₂之间存在较强的相互作用。 正是由于金属与半导体表面的相互作用,金属和半导体的接 界可形成肖特基能垒,这在光激发生成光生电子和空穴的过 程中可有效地转移电子,从而抑制光生电子-空穴对的复合 而提高光催化活性。再者,Ag的负载可显著增加对可见光







(a): Ag 3d; (b): Ti 2p

2

的吸收,这是由于金属的负载相当于能隙中引入一个可以提 供和接受电子的离域能级,从而可以扩展半导体的光吸收 域。

2.4 催化剂的 XPS 谱

经 XPS 全谱分析确定:催化剂表面只有 Ag, Ti, Si, O 和 C 五种元素存在。图 4 是 Ag 3d, Ti 2p 的分析图谱。如图 4(b) 所示, 两样品的 XPS 谱均在 458.7 和 464.2 eV 左右出 现两个峰,它们对应于 TiO₂ (Ti⁴⁺)的 2 $p_{3/2}$ 和 2 $p_{1/2}$ 的结合 能,这表明样品中 Ti 为 + 4 价^[12]。此外,结合 O(1s)分析, 可知催化剂中的 Ti 以 TiO2 形式存在。根据 Ag 3 d5/2 图谱则 很难确定 Ag 的化合态,因为图示 Ag 的结合能值在 367.6 eV 左右, 而在此结合能范围内, 可能出现的 Ag 的化合态有 单质 Ag(结合能值范围为 367~368 eV)和 Ag 的氧化物(结 合能值范围为 367~368 eV)。但可排除 Ag Ti 金属间化合物 的存在。为了判断 Ag 是以氧化物还是单质形式存在, 抑或 二者共存,将单质 Ag 和 TiO2 机械混合后作 XPS 表征,结 果表明,单质 Ag(Ag⁰)3 d5/2结合能为 367.6 eV 且 TiO2 的特 征衍射峰结合能没有发生变化。这说明 Ag TiO2 和 Ag TiO₂/KIT-6样品中,Ag以单质形式存在。XRD的结果也证 实 Ag TiO2 和 Ag TiO2/ KIT-6 样品中存在多晶形式的单质 Ag.

2.5 TEM 观察

为考察催化剂样品中活性组分在载体上的分散情况,对 其进行了电镜观测,其 TEM 图像见图 5。从图 5(a)中可以



Fig 5 TEM image of Ag TiO₂/ KIT 6 (a) and HRTEM image of single Ag TiO₂ heterostructure nanocrystal(b)

看出, TiO₂ 呈高度分散状态, 一部分进入 KIT-6的孔道, 一部分沉积于其表面。这是由于 TiO₂ 的晶粒尺寸大于 KIT-6 的平均孔径, 使其难以进入 KIT-6 的孔道。当 TiO₂/KIT-6 负载 Ag 后, Ag 颗粒也高度分散在 KIT-6 的表面。为了进一 步得到界面上的信息, 将单个的 Ag TiO₂ 进行逐步放大。 图 5(b)是单个 Ag TiO₂ 异质结的高倍形貌图, 从图中可以 看出, TiO₂ 和 Ag 单质纳米颗粒的晶格条纹在界面处是贯通 的, 说明它们在界面上形成了化学键, 证实了单质 Ag 和 TiO₂ 形成了异质结结构且两者之间存在较强的相互作 用⁽¹³⁾。正是由于金属与半导体表面的相互作用, 金属和半导 体的接界可形成肖特基能垒, 这在光激发生成光生电子和空 穴的过程中可有效地转移电子, 从而抑制光生电子-空穴对 的复合而提高光催化活性。

2.6 催化剂的性能评价

在紫外光照的条件下,考察了各催化剂对甲基橙(MO) 的吸附及光催化降解活性,得到如图 6 所示。空白实验表明, Ag/ KIT-6 对甲基橙有一定的离子交换吸附活性,但无光催 化活性。从图 6 中可以看到,以各催化剂降解甲基橙完毕的 反应时间长短为考核指标,其光催化活性顺序为:Ag TiO₂/ KIT-6 > Ag TiO₂ > TiO₂/ KIT-6 > TiO₂ 。KIT-6 的负载明显 提高了纯 TiO₂ 的光催化性能,可能是由于 TiO₂/ KIT-6 样品 有着更高的比表面积以及规则的孔道结构,对 MO 有着更好 的吸附能力。同时银的负载对提高 TiO₂/ KIT-6 及 TiO₂ 催化 剂的光催化活性具有重要的贡献; Ag TiO₂/ KIT-6 表现最好 的催化性能, 30 min 近乎完全降解, 而 TiO₂/KIT-6 在 30 min 内仅降解 40 %; Ag-TiO₂ 的活性相对于 TiO₂ 也有大大 地提高。60 min 内 Ag-TiO₂ 接近完全降解, 而 TiO₂ 在 60 min 内仅降解 40 %。





综上所述,有序介孔 Ag TiO₂/ KIT-6 复合光催化剂由 于形成 Ag TiO₂ 之间的异质结结构,光生电子由 TiO₂ 向 Ag 流动,有效抑制了光生电子和光生空穴在 TiO₂ 表面和体相 内部的复合,提高了光催化活性。此外催化剂的大比表面积 也是催化活性提高的重要原因。

参考文献

- [1] Ooka C, Yoshida H, Suzuki K, et al. Micropo. Mesopor. Mater., 2004, 67(2-3): 143.
- [2] Taguchi A, Schuth F. Micropo. Mesopor. Mater., 2005, 77:1.
- $\left[\begin{array}{c} 3 \end{array} \right] \ \ \, Barton \ \ T \ \ J \ \, , Bull \ \ L \ M \ \, , \ Klemperer \ W \ \ G, \ et \ al. \ \ Chem. \ Mater. \ \, , \ 1999 \ , \ 11: \ 2633.$
- [4] Vamathevan V, Amal R, Beydoun D, et al. Chem. Eng. J., 2004, 98(1-2): 127.
- [5] Zheng Y H, Chen C Q, Zhan Y Y, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 10773.
- [6] Litter M I, Appl. Catal. B: Environ., 1999, 23: 89.
- [7] Coleman H M, Chiang K, Amal R. Chem. Eng. J., 2005, 113:65.
- [8] Kleitz F, Choi S H, Ryoo R. Chem. Commun., 2003, (17): 2136.
- [9] Rumplecker A, Kleitz F, Salabas E, et al. Chem. Mater., 2007, 19: 485.
- [10] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Pure Appl. Chem., 1985, 57: 603.
- [11] ZHANG Qing, HE Zhen-liang, LI Jin-wei, et al (张 卿,何振亮,李锦卫,等). Spectro scopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 926.
- [12] Rengaraj S, Li X Z, J. Mol. Catal. A-Chem., 2006, 243: 60.
- [13] Zheng Y H, Zheng L R, Zhan Y Y, et al. Inorg. Chem., 2007, 46: 6980.

Studies on Ag-TiO₂/ KIT-6 Composite Nanosized Photocatalyst

ZHANG Feng li¹, ZHENG Yuar hui¹, ZHAN Ying ying¹, LIN Xing yi¹, ZHANG Har hui², ZHENG Qi¹*

- 1. National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China
- 2. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract In the present paper, ordered mesoporous silica (KIT-6) as support, nanosized TiO_2 into KIT-6 was synthesized by titanium tetraisopropoxide hydrolysis. Then silver was loaded by deposition-precipitation method. Ag- TiO_2 /KIT-6 composite nanosized photocatalyst was firstly synthesized and a series of correlated catalysts were synthesized by the same preparation method. Methyl orange is presently adopted as a representative organic pollutant to evaluate the photocatalytic performance of the as synthesized catalysts. The order of photocatalytic activity of the as synthesized samples was found as Ag $TiO_2/KIT-6 > Ag/TiO_2 > TiO_2/KIT-6 > TiO_2 > Ag/KIT-6$. Detailed characterizations were conducted by techniques including XRD, N₂ physical adsorption, XPS, UV-Vis DRS and TEM. It was found that the Ag $TiO_2/KIT-6$ sample shows the highest photocatalytic activity, which should be attributed to the Ag TiO_2 heterojunction structure and higher BET surface area of the Ag $TiO_2/KIT-6$ sample. Ag TiO_2 heterojunction improves the separation of photogenerated electron-hole pairs, thus enhancing the photocatalytic activity; Ag $TiO_2/KIT-6$ sample possesses high BET surface area, which facilitates adsorption and transportation of dye molecules, also leading to higher photocatalytic activity.

Keywords XPS; UV-Vis DRS; Heterostructure; Ag-TiO₂/KIT-6 catalyst

* Corresponding author

(Received Aug. 22, 2008; accepted Nov. 26, 2008)

学术活动简讯

February 2009

I-4 Advanced Solid-State Photonics 2009 OSA Optics & Photonics Congress (ASSP),
Grand Hyatt Denver, Denver, CO;
Contact: Optical Society of America, 2010 Massachusetts Ave., NW, Washington, DC 20036-1023; Tel. (202) 416-1907, or (800) 723-4632, Fax: (202) 416-6140;
E-mail: custserv @osa.org
Web site: http://www.osa.org/assp

2-7 Young Optical Scientists Conference (YOSC), Moscow, Russia; Contact: Vahan Senekerimyan, E-mail: vahan @caltech.edu Web site: http://www.yosconf.org/

15-20 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry,
Graz, Austria;
Contact: Ms. Astrid Tuider, Conference Secretary, Karl-Franzens University Graz,
Institute of Chemistry/Analytical Chemistry, Universitätsplatz 1, A-8010 Graz,
Austria; Tel. 43 316 380 5300, Fax: 43 316 380 9845;
E-mail: astrid.tuider @uni-graz.at
Web site: http://www.winterplasmagraz.at/

20-22 National 2DCOS Symposium 2009,
Rinc án, Puerto Rico;
Contact: Dr. Belinda Pastrana, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, P. O. Box 9019, Mayaguez, PR 00681-9019; Tel. (787) 265-6520, Fax: (787) 265-3849;
E-mail: 2DCOS @uprm.edu
Web site: http://www.2dcos.uprm.edu/

(下转 2184 页)