

## Ag/ TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂的制备和表征及其光催化活性

章福祥, 张 秀, 陈继新, 刘智广, 高文亮, 金瑞彩, 关乃佳

(南开大学-天津大学联合研究院,南开大学化学学院新催化材料科学研究所,天津 300071)

**摘要:** 采用光还原沉积贵金属法,制备了 Ag/ TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂. 通过调节溶液的 pH 值控制 TiO<sub>2</sub> 表面负载银的形貌,利用 AAS, XRD, TEM 和 XPS 等手段对样品进行了表征. 以苯胺氧化为模型反应,考察了 Ag/ TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂样品的光催化活性以及银沉积量和沉积形貌对催化剂活性的影响. 结果表明,通过调控光还原沉积条件,可在平均粒径为 24 nm 左右的 TiO<sub>2</sub> 颗粒上获得 3 nm 左右均匀分散的银粒子;在 TiO<sub>2</sub> 上沉积适量的具有较高分散度的金属 Ag,能有效提高 TiO<sub>2</sub> 对苯胺氧化反应的光催化活性.

**关键词:** 银, 二氧化钛, 复合纳米催化剂, 形貌, 光还原法, 苯胺, 光催化氧化

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Preparation and Characterization of Ag/ TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalyst and Its Photocatalytic Activity

ZHANG Fuxiang, ZHANG Xiu, CHEN Jixin, LIU Zhiguang,  
GAO Wenliang, JIN Ruicai, GUAN Naijia \*

(Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, United Academy of Nankai University and Tianjin University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Ag/ TiO<sub>2</sub> composite nanoparticle catalyst was prepared by photoreduction-deposition method. The morphology of silver particles could be changed by controlling pH value of the solution, and the well-dispersed silver particles (about 3 nm) were successfully obtained on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (ca 24 nm). The catalyst samples were characterized by AAS, XRD, TEM and XPS techniques. The photocatalytic activity of Ag/ TiO<sub>2</sub> was measured by using photocatalytic oxidation of aniline as a model reaction, and the effects of Ag loading on the photocatalytic activity were investigated. The photocatalytic oxidation of aniline indicated that the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles could be greatly improved by depositing appropriate amount of silver on their surface. The morphology of coated silver had a direct effect on the photocatalytic activity of Ag/ TiO<sub>2</sub> catalyst. Well-dispersed silver particles with a proper loading could improve the photocatalytic oxidation of aniline efficiently.

**Key words:** silver, titania, composite nanoparticle catalyst, morphology, photoreduction method, aniline, photocatalytic oxidation

以半导体材料为催化剂的多相光催化氧化法可  
除去水中的多种污染物,已引起人们广泛的关

注<sup>[1~6]</sup>. TiO<sub>2</sub> 由于其光催化活性高,稳定性能好,  
无污染且价格低廉,在光催化领域具有十分广阔的

收稿日期: 2003-03-24. 第一作者: 章福祥,男,1977年生,博士研究生.

联系人: 关乃佳. Tel/ Fax: (022)23500341; E-mail: guanj@public.tpt.tj.cn.

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(20233030);教育部南开大学、天津大学科技合作项目和石油大学中国天然气集团催化重点实验室开放基金资助项目.

应用前景,是研究较多的半导体材料之一。但是,  $\text{TiO}_2$  本身不能满足各种类型反应的要求。因此,在  $\text{TiO}_2$  上负载贵金属以提高其光催化活性成为当前活跃的研究课题。研究表明,在  $\text{TiO}_2$  表面沉积适量的贵金属(如 Pt, Pd 和 Ag 等),有利于光生电子与空穴的有效分离,降低还原反应(质子的还原,溶解氧的还原)的超电压,从而大大提高催化剂的活性<sup>[6-8]</sup>。Sattler 等<sup>[9]</sup>和 Wu 等<sup>[10]</sup>认为,催化剂的活性与  $\text{TiO}_2$  上负载金属的粒径大小及表面形貌密切相关,若金属的负载量固定时,其分散度越高,则催化剂的活性也越高。然而,传统的方法不能有效控制负载金属的形貌。因此,控制  $\text{TiO}_2$  表面负载金属的量和形貌使其具有较高的分散度,已成为提高 Ag/  $\text{TiO}_2$  催化剂活性的有效途径。

本文利用光催化还原法在  $\text{TiO}_2$  上负载金属银,通过控制溶液的 pH 值来控制负载银的形貌,提高  $\text{TiO}_2$  表面负载银的分散度,并利用原子吸收光谱(AAS)、X 射线光电子光谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)等手段对样品进行了表征。考察了两种不同的光催化还原方法(直接光催化还原法和控制光催化还原法)对负载银形貌的影响。以苯胺氧化为模型反应,考察了 Ag/  $\text{TiO}_2$  复合纳米催化剂样品的光催化活性以及银沉积量和形貌对催化剂活性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂的制备分为直接光催化还原法和控制光催化还原法两种。直接光催化还原法是将 250 mg 二氧化钛(Deggussa P-25, 平均粒径约为 24 nm, 比表面积为  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) 加入到去离子水(120 ml)和无水乙醇(8 ml)混合溶液中,用超声波分散 10 min,再加入计算量的硝酸银,充分搅拌后通入高纯  $\text{N}_2$ (约 10 min)以驱除氧气,用主波长为 365 nm 的 250 W 高压汞灯(光强度为  $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 外照反应器 6 h,中速机械搅拌,循环水冷凝。反应后的混合液用离心机分离(转速 8 000 r/min),上层清液用原子吸收光谱仪进行分析,固体颗粒经蒸馏水洗涤后用透射电镜观察银的形貌。控制光催化还原法制备催化剂时,用 NaOH 溶液(0.1 mol/L)和  $\text{HNO}_3$  溶液(0.1 mol/L)调节溶液的 pH 值,控制  $\text{pH} = 11 \sim 12$ 。而直接光催化还原法中溶液的 pH 值未经调节(初始  $\text{pH} = 5 \sim 6$ )。

直接光催化还原法中  $\text{TiO}_2$  上金属银负载量分别为 0.52%, 1.05%, 2.12%, 3.04%, 4.05%, 8.01%, 12.23% 和 16.18%; 控制光催化还原法中  $\text{TiO}_2$  上金属银负载量分别为 1.06% 和 16.20%。

### 1.2 催化剂的表征

采用 Philips EM-120 型透射电镜观察样品的形貌,加速电压为 100 keV。XPS 测定在 PHI 5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行, Mg 靶, C 1s 用作能量参考。XRD 测试在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶,管电压为 50 kV。

### 1.3 苯胺的光催化氧化反应

将 Ag/  $\text{TiO}_2$  复合纳米催化剂样品(250 mg)加入到 120 ml 苯胺溶液(0.03%)中,用超声波分散 10 min,在 250 W 高压汞灯的照射下机械搅拌 6 h。按一定的时间间隔抽取反应混合液(3 ml),经离心分离(8 000 r/min)后,取 0.5 ml 的上清液稀释至 10 ml,用分光光度计于 545 nm 波长处测其吸光度,按动力学一级反应计算其速率常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XPS 表征结果

图 1 是 16.18% Ag/  $\text{TiO}_2$  复合纳米催化剂的 XPS 谱。根据其结合能可以初步确定银主要以零价态存在。

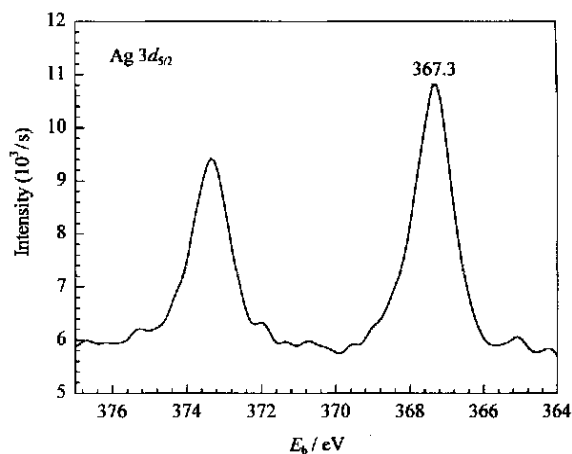


图 1 16.18% Ag/  $\text{TiO}_2$  复合纳米催化剂的 XPS 谱

Fig 1 XPS profile of 16.18% Ag/  $\text{TiO}_2$  composite nanoparticle catalyst

### 2.2 催化剂的 XRD 表征结果

图 2 为纯  $\text{TiO}_2$  纳米粒子和 16.18% Ag/  $\text{TiO}_2$  复合纳米催化剂的 XRD 谱。 $2\theta = 38.1^\circ, 44.2^\circ, 64.4^\circ$  和  $77.4^\circ$  处的 4 个峰是银的特征峰。

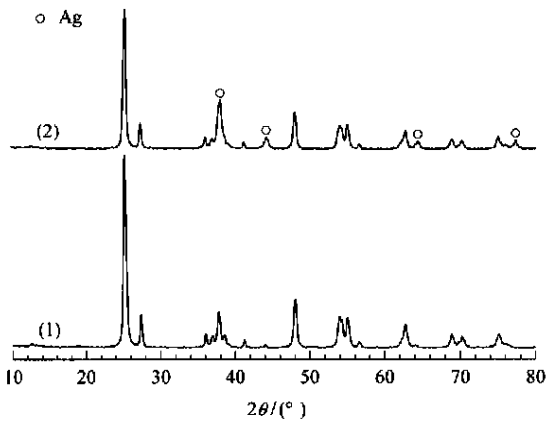


图 2 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子和 16.18 %Ag/TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and 16.18 %Ag/TiO<sub>2</sub> composite nanoparticle catalyst  
(1) TiO<sub>2</sub>, (2) 16.18 %Ag/TiO<sub>2</sub>

### 2.3 催化剂的形貌

图 3 为不同 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂样品的 TEM 照片. 图 3(a) 的银负载量较低, 仅占据少量的 TiO<sub>2</sub> 表面. 图 3(b) 的银负载量较高, TiO<sub>2</sub> 的大部分表面都被金属银所覆盖. 图 3(c) 的银负载量虽然也很高, 但其分散度较高, 粒径约为 3 nm, 银的分散形貌得到了有效控制. 这主要是由于当溶液的 pH 值较低而未经调节时, Ag<sup>+</sup> 的浓度较大, 金属 Ag 沉积的速率较大, 负载的银会快速增长, 从而出现覆盖或团聚现象; 当控制溶液的 pH = 11 ~ 12 时, Ag<sup>+</sup> 将转化为 Ag<sub>2</sub>O, 使溶液中 Ag<sup>+</sup> 的浓度很小, 从而抑制了负载金属银增长的速率; 由于 Ag<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  2Ag<sup>+</sup> + 2OH<sup>-</sup> 平衡的存在, 确保了溶液中 Ag<sup>+</sup> 的浓度的相对稳定, 所以负载 Ag 的粒径小而均匀, 分散度较高.

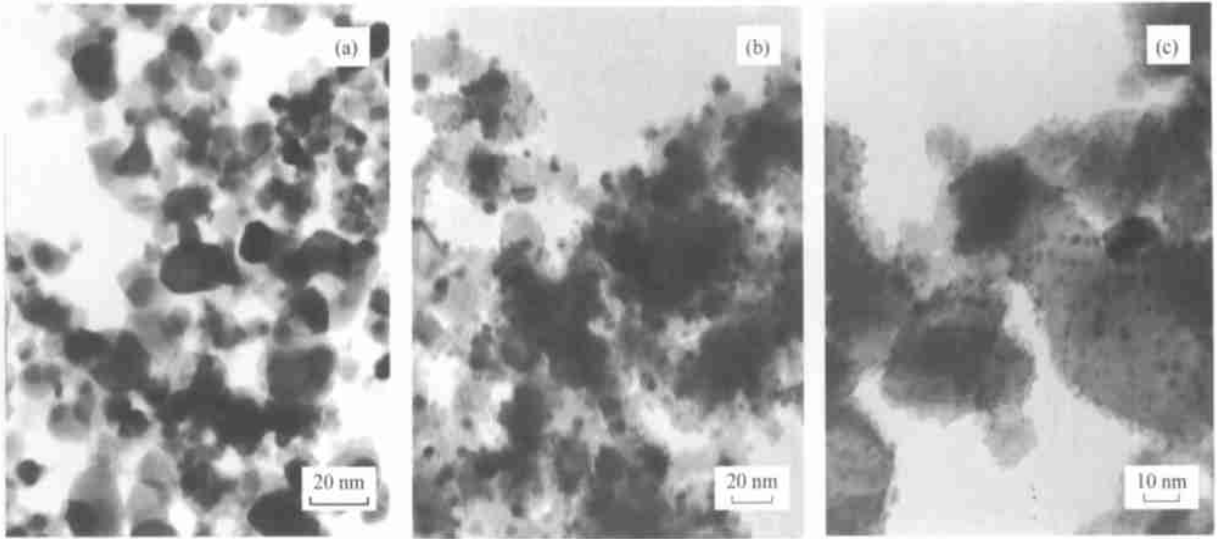


图 3 不同 Ag/TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂样品的透射电镜照片

Fig 3 TEM images of different Ag/TiO<sub>2</sub> composite nanoparticle catalyst samples  
w (Ag)/ %: (a) 1.05, (b) 16.18, (c) 16.20

(Samples (a) and (b) were prepared by direct photoreduction, and sample (c) was prepared by controlling the solution pH = 11 ~ 12)

### 2.4 催化剂的光催化活性

从图 4 可以看出,  $\ln(c_0(\text{PhNH}_2)/c(\text{PhNH}_2))$  与  $t$  成正比关系. 苯胺的光催化降解符合一级反应动力学规律, 其速率方程可表示为  $\ln(c_0/c) = kt$ , 式中  $k$  是表观速率常数,  $c_0$  与  $c$  分别为苯胺初始浓度和瞬时浓度.

从图 5 可以看出, Ag/TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂的活性与银的负载量密切相关. 直接光催化法制备的催化剂的活性随着 Ag 负载量的增加先升高然后逐

渐降低, 其中 1.05 %Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂的催化活性最高, 4.05 %Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性与纯 TiO<sub>2</sub> 的相当. 用控制法制备的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有较高的活性, 其中 16.20 %Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂的活性最高. 这主要是因为 TiO<sub>2</sub> 负载催化剂的光催化活性与表面负载金属的形貌密切相关, 适量的负载金属能有效地抑制光生电子与空穴复合, 延长光生电子的寿命, 从而提高其光催化氧化有机物的能力. 然而, 当负载金属的量过大时, 虽然金属可以抑制光生电子与空

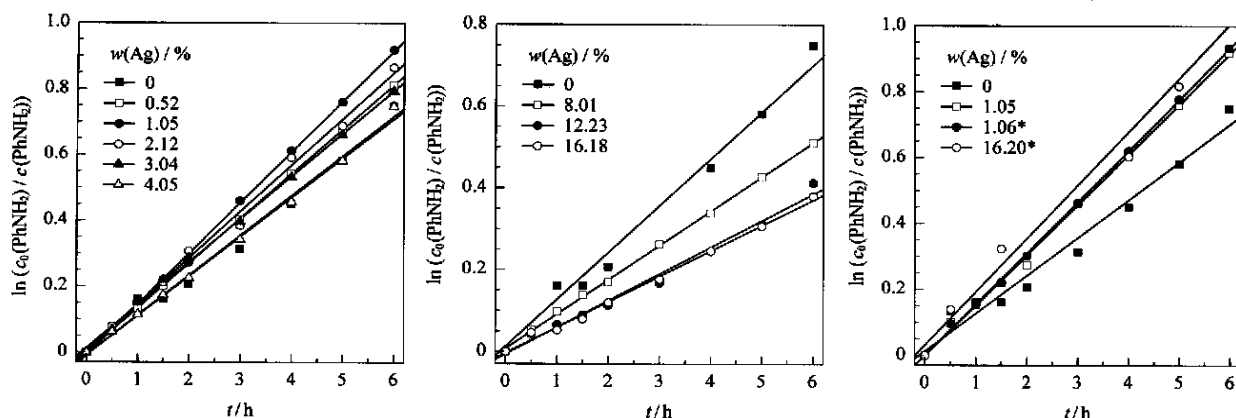


图 4 不同 Ag/ TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂样品上苯胺的光催化氧化反应

Fig 4 Photocatalytic oxidation of aniline over Ag/ TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ag loading

(The samples marked by \* were prepared by controlling the solution pH = 11 ~ 12; the others were prepared by direct photoreduction)

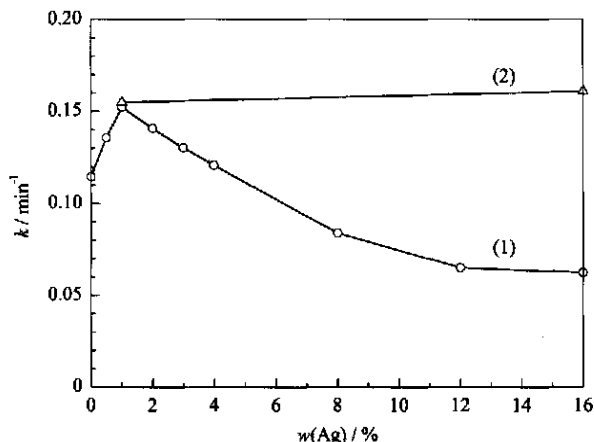


图 5 不同 Ag/ TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂样品上苯胺光催化氧化反应的速率常数

Fig 5 Rate constant of aniline photooxidation over Ag/ TiO<sub>2</sub> catalyst with different Ag loading

(1) Ag/ TiO<sub>2</sub> prepared by direct photoreduction

(2) Ag/ TiO<sub>2</sub> prepared by controlling the solution pH = 11 ~ 12

穴复合,但金属将覆盖更多的 TiO<sub>2</sub> 表面,不利于光电子的激发,从而降低其光催化氧化能力. 控制法制备的 Ag/ TiO<sub>2</sub> 催化剂之所以具有较高的活性,是因为 TiO<sub>2</sub> 上负载银的分散度较高,既能保证光电子的有效激发,又能有效抑制光生电子与空穴的复合,因而能更有效地改善其光催化性能.

综上所述,光还原法能用于制备 Ag/ TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料并能控制负载银的形貌. 适量的银可有效提高 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化苯胺的能力,催化剂的活性与负载 Ag 的形貌密切相关.

### 参 考 文 献

- 1 Mills A, Le Hunte S. *J Photochem Photobio A*, 1997, **108** (1): 1
- 2 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, Bahnemann D W. *Chem Rev*, 1995, **95**(1): 69
- 3 Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. *Water Res*, 2001, **35** (4): 1022
- 4 Singhal B, Porwal A, Sharma A, Ameta R, Ameta S C. *J Photochem Photobio A*, 1997, **108**(1): 85
- 5 Legrini O, Oliveros E, Braun A M. *Chem Rev*, 1993, **93** (2): 671
- 6 Harada K, Hisanaga T, Tanaka K. *Wat Res*, 1990, **24** (11): 1415
- 7 Vamathevan V, Amal R, Beydoun D, Low G, McEvoy S. *J Photochem Photobio A*, 2002, **148**(1-3): 233
- 8 Sclafani A, Hermann J M. *J Photochem Photobio A*, 1998, **113**(2): 181
- 9 Sattler M L, Ross P N. *Ultramicroscopy*, 1986, **20** (1/2): 21
- 10 Wu G W, Chan K Y. *Surf Sci*, 1996, **365**(1): 38

(Ed YP)