

Ag 改性 TiO₂ 催化剂的制备、表征及其甲苯气相光催化降解性能

方奕文^{1,2}, 余林¹, 叶飞¹, 孙明¹

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 汕头大学 化学系, 广东 汕头 515063)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备 Ag 改性的 TiO₂ 催化剂, 并用 XRD、SEM、BET、O₂-TPD 和 UV-Vis DRS 等测试手段对其进行表征. 结果表明, 与 TiO₂ 相比, 所制备催化剂颗粒直径明显减小, 比表面积明显增大, 对可见光的吸收明显增强, 同时出现了表面吸附氧和 Ag 电子捕获中心. 甲苯气相光催化降解结果显示, 当 Ag 与 Ti 的摩尔比($n_{\text{Ag}}/n_{\text{Ti}}$)为 1.6% 时, 甲苯单程降解率达到 42.9%. 焙烧温度提高, 使催化剂从单一锐钛矿相向锐钛矿、金红石混合相转变, 适量比例的锐钛矿相和金红石相共存, 能减少电子-空穴对复合几率, 提高催化剂的甲苯降解活性.

关键词: 银; 二氧化钛; 改性; 甲苯; 光催化降解

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

甲苯作为室内空气的主要污染物之一, 会通过皮肤、呼吸道及消化道吸收进入人体并造成危害. 开展甲苯的气相降解研究, 具有重要的理论意义和实际应用价值.

目前, 有关甲苯的光催化降解研究, 主要集中在液-固相和气-固相的间歇反应^[1-7]. 而在气-固相连续流动反应装置中的研究较少^[8-11]. 在催化剂研究方面, TiO₂ 由于具有稳定的光化学性质且成本低、无毒、催化活性高、氧化能力强而备受关注. 但 TiO₂ 存在太阳能利用率低, 电子和空穴容易发生复合等缺点. 有研究者认为, Ag 改性能在一定程度上解决这一问题^[12], 但将其应用于气相甲苯光催化降解反应, 特别是在连续流动反应装置中的研究却鲜见报道. 我们采用溶胶-凝胶法制备了系列 Ag 掺杂 TiO₂ (用 Ag-TiO₂ 表示) 光催化剂, 并考察了它们在连续流动反应装置中对甲苯的光催化降解活性, 期望获得一种具有高活性的甲苯光催化降解催化剂.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在室温、搅拌条件下, 将 0.45 mL 浓硝酸缓慢

滴加到 0.27 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇的混合溶液中, 配制成 A 液; 将 5 mL 酞酸丁酯缓慢滴加到 15 mL 无水乙醇中, 继续搅拌 10 min 配制成 B 液; 取一定量的 AgNO₃ 溶液, 缓慢滴加到少量无水乙醇中配制成 C 液. 在剧烈搅拌条件下, 将 A 液缓慢滴加到 B 液中(滴加速度约 1 滴/5 s), 再将 C 液在缓慢搅拌条件下滴入 A、B 混合液中, 避光继续搅拌 12 h, 于空气中静置 2~3 d 得凝胶, 凝胶于 80 °C 中烘干后, 研磨, 再于 500 °C 下焙烧 3 h 得到系列 Ag-TiO₂ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析在 Bruker/D8 粉末 X 射线衍射仪上进行, 以 Cu K α 为辐射源, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2 θ ~ 80°. 扫描电镜(SEM)分析在 JOEL-6360LA 扫描电子显微镜上进行, 电镜加速电压 16 kV. 将少量样品加入无水乙醇中, 超声振荡 10 min 后, 用滴管滴在导电胶带上, 干燥, 喷射镀铂后进行观察. 催化剂比表面积(BET)分析在美国 Micromeritics GEMNIV 2380 型吸附仪上进行, 在液氮温度下, 将催化剂样品在样品管内 200 °C 氮气处理后, 用氮气吸附法测比表面积; 程序升温 O₂ 脱附(O₂-TPD)在 Micromeritics Auto-

收稿日期: 2011-09-29; 修回日期: 2011-10-30.

基金项目: 广东省自然科学基金重点项目(10251009001000003); 广东省科技计划项目(2008B080701032).

作者简介: 方奕文, 男, 生于 1968 年, 博士, 教授. E-mail: ywfang@stu.edu.cn.

1) 通讯联系人, Tel: 020-39322202; E-mail: gych@gdut.edu.cn.

Chem 2920 II 全自动分析仪进行, 样品(约 0.100 g)在 350℃ 用 He 预处理 30 min, 冷却至 40℃ 后切换 O_2 -He 混合气($n(O_2)/n(He) = 5:95$), 以 10℃/min 的速率升温至 850℃ 得到 O_2 -TPD 谱; 紫外-可见光漫反射(UV-Vis DRS)在日本岛津的 UV2450 型紫外-可见分光光度计上进行, 以 $BaSO_4$ 为参比, 波长范围为 200~800 nm.

1.3 催化剂活性评价方法

甲苯的光催化降解反应在连续流动固定床石英反应器中进行. 光催化反应装置是不锈钢的圆柱形反应器. 反应器内壁等距离装有 4 根功率为 6 W 的 UVA 紫外灯, 正中间是一根石英管(内径为 9 mm), 内正中插入玻璃棒, 0.5 g 催化剂均匀填入玻璃棒和石英管之间的缝隙中. $5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 经过稳压阀、稳流阀和质量流量计后, 流经鼓泡器(冰水浴)带出甲苯, 与流量为 $25\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 (作为稀释气体)、流量为 $5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氧气充分混合后, 进入反应管, 此时甲苯气体浓度为 $56.05\text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 打开紫外灯并稳定一小时后, 每隔 30 min 用 GC9790 型气相色谱仪在线分析反应后的甲苯含量. 分析条件: poropark Q 填充柱(3 m), 柱温 180℃, FID 检测器温度 220℃, 汽化室温度 150℃. 载气为氦气(流速为 30 mL/min). 甲苯的降解

率由下面式子计算得到: $D = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%$. 其中: A_i 为反应后甲苯的峰面积; A_0 为甲苯未进行反应的峰面积; D 为甲苯的降解率.

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD)分析

图 1 是溶胶-凝胶法制备的 $Ag_x\text{-TiO}_2$ 催化剂($x = n_{Ag}/n_{Ti}$)的 XRD 谱图(焙烧温度为: 500℃). 由图可以看出, 所有催化剂均为锐钛矿相, 并没有出现金红石相. Ag 的掺杂, 使催化剂衍射峰的强度有所减弱而半峰宽有所增大. 在 x 为 1%~2% 时没有 Ag 的特征峰出现, 当 n_{Ag}/n_{Ti} 的值增大到 5% 时, 出现了 Ag 单晶(111 晶面)对应的特征衍射峰, 其对应衍射角 $2\theta = 38.1^\circ$, 该衍射峰与锐钛矿型 TiO_2 在 37.80° 的衍射峰部分重叠. Ag 单晶衍射峰的出现, 说明在 $Ag\text{-TiO}_2$ 中出现了 Ag 小团簇.

用 Scherrer 公式计算催化剂的晶粒尺寸 D 可知, 纯 TiO_2 晶粒的尺寸约为 17 nm, 掺杂 Ag 后, 晶粒尺寸大约在 10~14 nm 之间. 根据文献报道^[13],

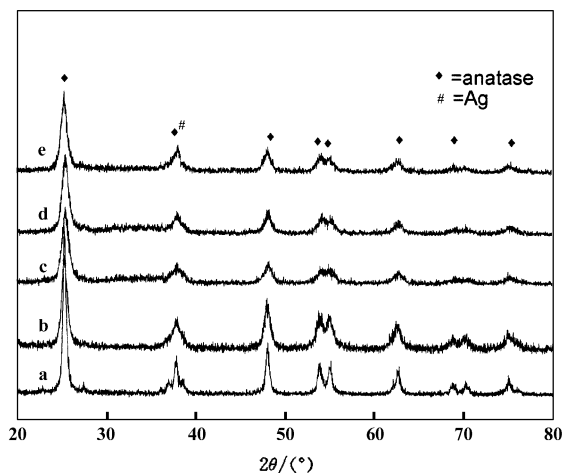


图 1 $Ag_x\text{-TiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $Ag_x\text{-TiO}_2$

a: $x=0$, b: $x=1\%$, c: $x=1.6\%$, d: $x=2\%$, e: $x=5\%$

在 TiO_2 中引入 Ag 时, 由于 Ag^+ 离子的半径(126 pm)远大于 Ti^{4+} 离子的半径(68 pm), 焙烧过程中 Ag^+ 不能进入 TiO_2 的晶格形成固溶体, 而只会扩散、迁移到 TiO_2 晶粒的表面, 以 Ag 扩散层或 Ti-O-Ag 键的形成存在, 这使锐钛矿晶粒表面 Ti 与 O 离子的重排受到一定的阻碍, 晶粒的生长因此受到抑制, 粒径也因此减小.

图 2 是经不同温度焙烧而得到的 $Ag_x\text{-TiO}_2$ 催

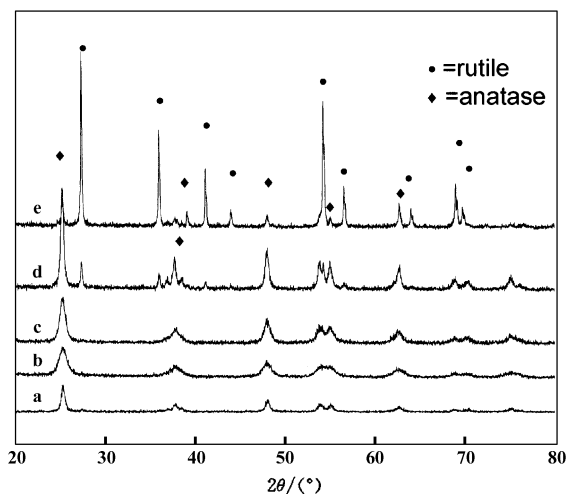


图 2 不同温度焙烧的 $Ag\text{-TiO}_2$ ($x=1\%$) 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $Ag_x\text{-TiO}_2$ ($x=1\%$) calcined

at different temperatures

a = 400℃ b = 450℃ c = 500℃ d = 550℃ e = 600℃

化剂($x=1.0\%$)的 XRD 谱图. 可以看出, 在 400~500℃ 焙烧温度范围内, 制得的催化剂晶型均为锐钛矿相, 在 550℃ 时, 出现了少量的金红石相, 当温度达到 600℃ 时, 主要是金红石相, 只有少量

的锐钛矿型二氧化钛的存在,晶粒尺寸也增大至 48.4 nm. 这说明锻烧温度的升高,使晶粒不断增长,晶粒尺寸逐渐增大,并促使产生晶相转变.

按 Spurr 和 Myers 方法^[14]计算混晶中锐钛矿相的含量,可知在 550 ℃ 焙烧时,锐钛矿相的质量分

数为 75%,而在 600℃时,锐钛矿相的质量分数仅为 10%.

2.2 扫描电镜(SEM)分析

图 3 中(样品焙烧温度为: 500 ℃),A 是纯 TiO₂晶体的SEM图,B为采用溶胶凝胶法制得的

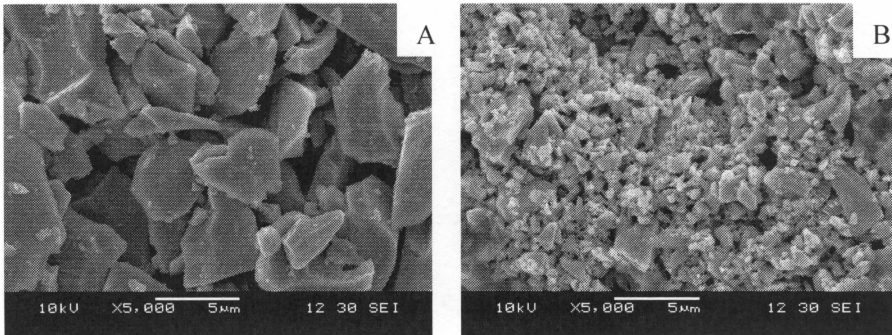


图 3 催化剂的扫描电镜图
Fig. 3 SEM images of catalysts

A: TiO₂; B: Ag_x-TiO₂

Ag 改性 TiO₂ 晶体的 SEM 图. 可以看出,纯 TiO₂ 的颗粒较大,溶胶-凝胶法制备的 Ag 改性的 TiO₂ 粒径大大减小. 表明溶胶-凝胶法进行 Ag 修饰能很好的抑制晶粒的团聚现象. BET 分析结果表明,纯 TiO₂ 晶体的比表面积为 1.11 m² · g⁻¹,而 1.6% Ag 改性后的 TiO₂ 的比表面积为 8.67 m² · g⁻¹.

2.3 程序升温 O₂ 脱附(O₂-TPD) 分析

图 4 为溶胶-凝胶法制得的 Ag_x-TiO₂ 和纯 TiO₂

峰,根据文献^[15]报道,纯 TiO₂ 在 100 ~ 300℃ 区间内无有关晶格氧的脱附,因此,150 ℃ 的脱附峰应该归属于催化剂表面吸附氧的脱附;500 ℃ 的脱附峰可能是晶相 Ag 表面吸附的氧^[16];700 ℃ 是催化剂体相晶格氧的脱附峰. 由有机污染物在光催化剂表面降解机制可知,催化剂表面氧含量及氧转移行为对催化剂的活性及光量子效率有较为重要的影响^[17],Ag_x-TiO₂ 催化剂表面吸附氧的出现或许可以提高催化剂的活性.

2.4 紫外-可见光漫反射光谱(UV-Vis DRS) 分析

图 5 是纯 TiO₂ 和 Ag_x-TiO₂ (x = 1.6%) 的紫外

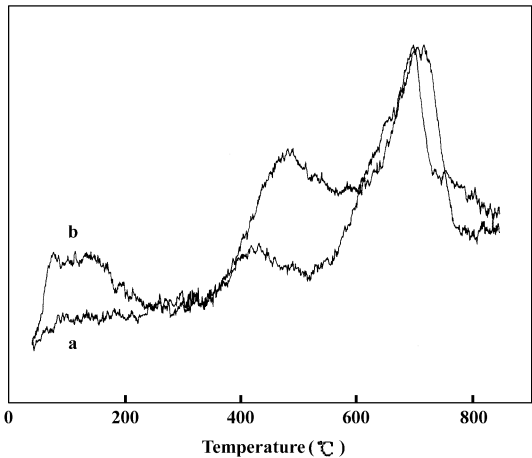


图 4 Ag_x-TiO₂ 催化剂的 O₂-TPD 图谱
Fig. 4 O₂-TPD profiles of Ag_x-TiO₂ catalysts
a : x = 0, b : x = 1.6%

的 O₂-TPD 谱图. 可以看出,纯 TiO₂ (a 曲线) 分别在 400 ℃ 和 700 ℃ 附近温区有氧的脱附峰出现,分别是表面晶格氧和体相晶格氧的脱附峰. Ag_x-TiO₂ 在 150 ℃、500 ℃、700 ℃ 附近温区出现氧的脱附

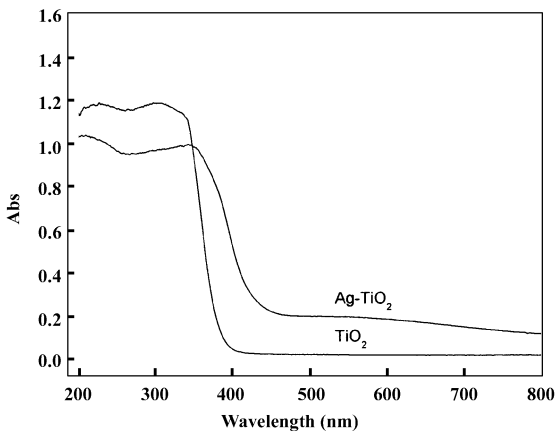


图 5 催化剂的 UV-Vis DRS 谱图
Fig. 5 UV-Vis DRS of different catalysts

可见光漫反射谱图. 可以看出,纯 TiO₂ 在低于 400 nm 范围内有连续的宽紫外吸收带,最大吸收峰位

于 320nm 附近. 样品在紫外区的强吸收是由于价带与导带间的电子跃迁产生的, 最大吸收峰被认为 $O_2 \cdot^- \rightarrow Ti^{4+}$ 的电子跃迁^[18]. 和纯 TiO_2 相比, Ag 掺杂后样品在 200 ~ 350 nm 紫外区的吸收强度有所降低, 而在 350 ~ 800 nm 的可见光区吸收明显增强. 这可能是 Ag 的存在降低了 TiO_2 颗粒表面的带隙能^[19]以及银粒子自身对可见光的吸收所引起的^[20].

2.5 甲苯气相光催化降解性能

2.5.1 Ag_x-TiO_2 上甲苯的光催化降解活性

甲苯的光催化降解率与 Ag 掺杂量之间的关系如图 6

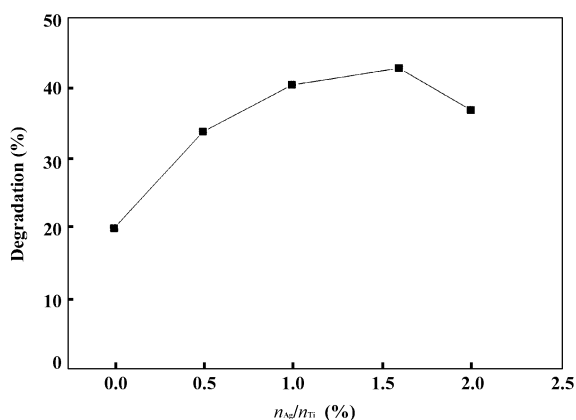


图 6 Ag_x-TiO_2 催化剂的甲苯光催化降解性能

Fig. 6 Performance of photocatalytic degradation of toluene over Ag_x-TiO_2 catalysts

所示. 可以看出, 随着掺杂量的增加, Ag_x-TiO_2 催化剂上甲苯的降解率逐渐增大. 其主要原因是由于银的功函数 ($\Phi = 4.6$ eV) 高于 TiO_2 的功函数 ($\Phi = 4.2$ eV)^[12], 电子将由功函数低的物质向功函数高的物质转移, 当 TiO_2 上有适量的 Ag 微粒存在时, TiO_2 表面紫外光激发产生的电子流向 Ag, Ag 充当电子的俘获中心, 降低了电子、空穴的复合几率, 从而增强了 TiO_2 的光催化能力. 另外, 比表面的增大, 表面吸附氧的产生也是催化剂活性提高的原因. 当 Ag 的掺杂量为 1.6% 时, 甲苯降解率达到最大, 为 42.9%. Ag 的掺杂量再进一步增加后, 甲苯的降解率开始降低, 这可能是由于 Ag 含量的增加使电子在 Ag 上发生积累, 积累的电子形成电场并吸引空穴, 此时 Ag 成了电子空穴的复合中心^[21], 从而增加了电子空穴的复合几率.

2.5.2 焙烧温度对催化剂甲苯光催化降解活性的影响 图 7 为不同温度下焙烧 3 h 制得的 Ag_x-TiO_2 催化剂 ($x = 1\%$) 的甲苯光催化降解性能. 由图可

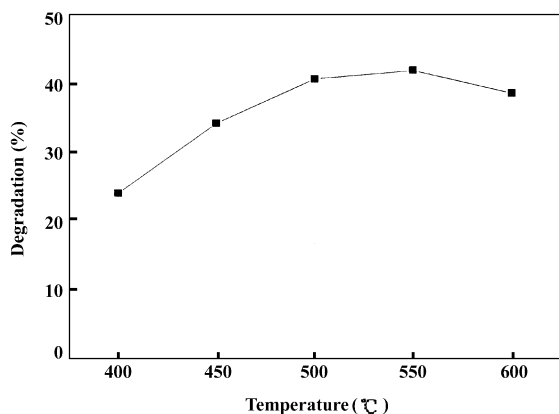


图 7 不同温度焙烧的 Ag_x-TiO_2 催化剂的甲苯光催化降解性能

Fig. 7 Performance of photocatalytic degradation of toluene over $Ag-TiO_2$ calcined at different temperatures

见, 催化剂的甲苯光催化降解活性随着焙烧温度的升高而提高, 在 550 °C 时催化活性达到最高, 当温度高于 550 °C 时, 催化剂活性随温度的升高而降低. 其主要原因是经 550 °C 焙烧的催化剂, 锐钛矿相和金红石相以适当的比例共存, 减少了电子-空穴对的复合几率.

催化剂经 4 ~ 6 h 运行后, 未观察到明显的活性变化, 表明催化剂具有很好的稳定性.

3 结 论

用溶胶-凝胶法制备 Ag 改性的 TiO_2 , 当焙烧温度为 500 °C 时, 可得到粒径小, 比表面积大, 对可见光响应的单一锐钛矿相 $Ag-TiO_2$ 催化剂, 同时, 在催化剂表面出现了吸附氧和 Ag 电子捕获中心. 该催化剂具有很好的气相甲苯光催化降解活性, 当 Ag 与 Ti 的摩尔比为 1.6% 时, 甲苯的单程降解率达到 42.9%. 焙烧温度的提高, 使催化剂从单一锐钛矿相向锐钛矿、金红石混合相转变, 适量比例的锐钛矿相和金红石相共存, 能减少电子-空穴对的复合几率, 提高催化剂的甲苯降解活性.

参考文献:

- [1] Liu Fan-xin (刘凡新), Guo zhi-yan (郭志岩), Yang Tao (杨 涛), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(4): 297
- [2] Liu Yang (刘 洋), Li Yan (李 岩), Shang Jing (尚 静), et al. *Acta Scientiae Circumstantiae (China)* (环境科学学报)[J], 2007, **26**(12): 1 964
- [3] Yin Yong-quan (殷永泉), Su Yuan-cheng (苏元成),

- You Li-na(由丽娜), *et al. Environ. Sci. (China)* (环境科学)[J], 2007, **28**(6): 1 188
- [4] Zhao Chun-lu(赵春禄), Lu Cheng-kai(吕承凯), Chu Xiao-jun(楚晓俊), *et al. Environ. Sci. Technol. (China)* 环境科学与技术[J], 2009, **32**(3): 42
- [5] Li X Y, Zou X J, Qu Zh P, *et al. Chemosphere* [J], 2011, **83**: 674
- [6] Keller N, Barraud E, Bosc F, *et al. Appl. Catal. B: Environ.* [J], 2007, **70**: 423
- [7] Li Xiao-bin(李晓斌), Lu Xiao-hua(陆晓华). *J. Inorg. Mater. (China)* (无机材料学报)[J], 2010, **25**(4): 365
- [8] Xie Hong-yong(谢洪勇), Zhang Ya-ning(张亚宁), Xu Qiao-lian(徐巧莲). *Environ. Sci. Technol. (China)* 环境科学与技术[J], 2008, **31**(3): 19
- [9] Jin Su-jun(金苏君), Chen Xia-sheng(陈侠胜), Li Shuang(李爽), *et al. Environ. Sci. (China)* (环境科学)[J], 2008, **29**(12): 3 331
- [10] Li Jun-hua(李俊华), Fu Hui-jing(傅慧静), Fu Li-xin(傅立新), *et al. J. Catal. (China)* (催化学报)[J], 2005, **26**(6): 503
- [11] Colon G, Maicu M, Hidalgo M C, *et al. J. Mol. Catal. A* [J], 2010, **320**: 14
- [12] Tan T T Y, Yip C K, Beydoun D, *et al. Chem. Eng. J.* [J], 2003, **95**: 179
- [13] He Chao(何超), Yu Yun(于云), Zhou Cai-hua(周彩华), *et al. J. Inorg. Mater. (China)* (无机材料学报)[J], 2003, **18**(2): 457
- [14] Spurr R A, Myers H. *Anal. Chem.* [J], 1957, **29**: 760
- [15] Putna E S, Vohs J M, Gorte R J. *J. Phys. Chem.* [J], 1996, **100**(45): 17 862
- [16] Campbell C T. *Surf. Sci.* [J], 1985, **157**: 43
- [17] Wu Jun-ming(吴俊明), Wang Ya-ping(王亚平), Yang Han-pei(杨汉培), *et al. J. Inorg. Chem. (China)* (无机化学学报)[J], 2010, **26**: 203
- [18] Zhou Guo-wei(周国伟), Kang Y S, Li Tian-duo(李天铎), *et al. Sci. China. Ser. B-Chem. (China)* (中国科学 B 辑: 化学) [J], 2004, **34**(6): 449
- [19] M arcia M K, Wison F J. *Wat. Res.* [J], 1991, **25**(7): 823
- [20] Ren Xue-chang(任学昌), Shi Zai-feng(史载锋), Kong Ling-ren(孔令仁). *J. Catal. (China)* (催化学报)[J], 2006, **27**(9): 815
- [21] Herrmann J M, Tahiri H, Ait-Ichou Y, *et al. Appl. Catal. B: Environ.* [J], 1997, **13**: 219

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Performance of Ag-modified TiO₂ Catalysts for the Degradation of Gas-phase Toluene

FANG Yi-wen, YU Lin, YE Fei, SUN Ming

(1. Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Ag-modified TiO₂ catalysts were synthesized by sol-gel method and characterized by XRD, SEM, BET, O₂-TPD and UV-Vis DRS. The results showed that the Ag-TiO₂ catalysts demonstrated smaller particle sizes, larger specific surface areas and higher absorbing ability in visible light when compared with TiO₂ catalyst. The surface adsorbed oxygen and Ag electron trapping center also appeared on the Ag-TiO₂ catalysts. The single-pass degradation rate of toluene reached 42.9% when the Ag/Ti atomic ratio was 1.6%. The catalysts were transferred from pure anatase phase to anatase-rutile composite phase when the calcination temperatures were increased. The coexisting of anatase phase and rutile phase with appropriate ratio can reduce the recombination probability of the electron-hole pairs and enhance the toluene degradation activities.

Key words: Ag; TiO₂; modify; toluene; photocatalytic degradation