

纳米复合材料 $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($\text{M}_x\text{O}_y=\text{ZnO}$ 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3) 的制备及其微波辅助光催化降解甲基橙

李 莉* 陆 丹 赵月红 李恩帅

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用溶胶-凝胶-程序升温溶剂热一步法, 利用表面活性剂 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123) 作为模板剂, 分别制备了三元纳米复合材料 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 。通过 XRD、氮气吸附-脱附测定、TEM 以及扫描电子显微镜配合 X-射线能量色散谱仪 (SEM-EDS) 等对合成的 3 种催化剂进行了对比表征分析。结果表明, 复合材料 $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ 中 Ag 以单质形式存在并较好地分布在 $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ 表面上。所合成产物颗粒尺寸较小 (约 10 nm 左右), 形貌较好。其中, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 的比表面积与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 十分相近, 略大于 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 。光催化活性研究中, 以甲基橙为模型分子且辅以微波场作用。结果显示, 上述三元复合材料的活性均明显高于未掺杂银的二元复合材料, 其中 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 的光催化活性最好, 在 90 min 内对甲基橙的降解率高达 86%。

关键词: Ag; 微波; 光催化; 甲基橙

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)03-0451-06

$\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ ($\text{M}_x\text{O}_y=\text{ZnO}$, Al_2O_3 and Fe_2O_3): Preparation and Microwave-assisted Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

LI Li* LU Dan ZHAO Yue-Hong LI En-Shuai

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: The three-component nanocomposites, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$, $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, were developed through a sol-gel-temperature solvothermal process in the presence of surfactant $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123). The phase composition, structures and morphologies of three-component nanocomposites were well-characterized via XRD, TEM, N_2 adsorption-desorption and SEM attached X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The results indicated that silver species existing in the nano-composite was metallic Ag^0 and well distributed on the surface of $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$. The particle sizes of the three catalysts were very small (about 10 nm) and the morphologies were better. The BET surface area of $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ was very close to $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and a little larger than that of $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. The photocatalytic activities of the as-prepared materials were studied by the microwave assisted photodegradation of methyl orange. The results indicated that the photocatalytic activities of the three-component nanocomposites were higher than those of two-component nanocomposites without silver doping. The photocatalytic activity of $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ was the best with a methyl orange degradation ratio of 86% within 90 min.

Key words: Ag; microwave; photocatalysis; methyl orange

随着染料和印染工业的迅猛发展, 染料种类和数量不断增加, 用于染料生产和应用的染料废水的成分也越来越复杂, 同时由于它的难生物降解和

难褪色等问题, 使其成为水环境中重要的污染物之一, 因此对染料的处理目前越来越受到人们的关注^[1-4]。近年来, 作为半导体材料的 TiO_2 由于具有光

收稿日期: 2010-08-24。收修稿日期: 2010-11-11。

黑龙江省自然科学基金(No.B200608), 黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目(No.1152G052)资助。

*通讯联系人。E-mail: qqhrll@163.com

电效应、化学性质稳定、高活性、无毒、成本低等优点,被誉为“环境催化剂”、“环保材料”等,其对很多有机污染物,如染料等应用特别广泛,并且达到了很满意的效果^[1,5-8]。但是,TiO₂也存在着带隙宽(3.2 eV)、可见区活性低、低产率、光生空穴-光生电子对的重结合率高和吸附能力差等缺陷,限制了其在某些领域的应用^[9-12]。因此,需要对TiO₂进行一定的改性,常用的方法有:贵金属沉积、半导体耦合、光敏化、离子掺杂、杂多酸修饰和共掺杂等^[13-18],而利用掺杂、沉降等制备多相纳米复合材料以达到改性目的是目前研究的热点。相关研究显示,沉降法具有结构不均一性、分散不均匀等缺点,而利用溶胶-凝胶-程序升温将金属或金属氧化物掺杂到TiO₂中,具有稳定、不脱落、分布均匀等优点,并且某些金属或金属氧化物能提高催化剂的稳定性,阻止光生空穴-光生电子对的重结合,提高量子产率。此外,与传统紫外灯光催化相比,微波光催化具有穿透力强,能使催化表面·OH的数量增加,使催化剂表面的附加缺陷增多,延长电子-空穴对的分散寿命等优点^[19-21]。

鉴于上述因素,本工作采用溶胶-凝胶-程序升温溶剂热一步法,利用模板剂EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)将Ag掺杂到二元体系ZnO-TiO₂、Fe₂O₃-TiO₂、Al₂O₃-TiO₂中(其中,锌、铁和铝元素的物质的量的比为1:1:1),形成三元复合材料,从而提高以TiO₂为基础的三元复合材料的光催化性能。同时,在本文中,我们对Ag/ZnO-TiO₂、Ag/Fe₂O₃-TiO₂、Ag/Al₂O₃-TiO₂三元复合物的结构、表面形貌、组成等进行了表征。另外,在反应模型分子选择时,我们考虑到甲基橙是偶氮类有机染料,属于难降解的染料之一,比较适合于探讨所合成的三元复合产物在微波辅助作用下的光催化活性,并进行了上述复合产物的活性对比研究,获得了较为满意的结果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基橙(MO)为市售分析纯,异丙氧基钛(TTIP, 98%)和正丁氧基锆(80%)购于美国New Jersey公司,EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)购于美国Sigma-Aldrich公司,AgNO₃、ZnSO₄·7H₂O、Fe₂(SO₄)₃·xH₂O和Al₂(SO₄)₃·18H₂O购于天津凯通化学试剂有限公司。其它化学试剂均为市售分析纯,全部实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 三元纳米复合材料的制备

1.2.1 Ag/ZnO-TiO₂

原料分别为AgNO₃、ZnSO₄·7H₂O和异丙氧基钛,最后所合成的粉末颜色为米白色。将0.7 mmol P123溶于15 mL异丙醇中,快速搅拌至完全溶解,之后在搅拌下加入4 mL异丙氧基钛,并继续搅拌30 min左右,使之充分混匀,所得混合物记为A。混合物B是由0.3 mmol的AgNO₃、0.3 mmol的ZnSO₄·7H₂O、5 mL异丙醇和1.2 mL去离子水组成。在剧烈搅拌下将混合物B逐滴加入到混合物A中,至产生固体凝胶,该步骤为溶胶凝胶法,其将金属及金属氧化物均匀分散地掺杂到TiO₂。随后将凝胶转移至反应釜中,程序升温至200 °C(升温速率为2 °C·min⁻¹),保持2 h。降温后将产物取出并用去离子水进行水洗处理以除去SO₄²⁻,然后放入真空干燥箱中升温干燥,其温度和时间分别为:40 °C干燥24 h,60 °C干燥12 h,80 °C干燥2 h,100 °C干燥2 h,120 °C干燥0.5 h。再将此粉末于马弗炉中450 °C下高温煅烧3 h,即为复合材料Ag/ZnO-TiO₂。

在相同条件下,利用相同的制备方法合成其它的三元纳米复合材料,其中,锌、铝和铁3种元素的物质的量的比例相同。

1.2.2 Ag/Al₂O₃-TiO₂

原料分别为AgNO₃、Al₂(SO₄)₃·18H₂O和异丙氧基钛,最后所合成的粉末颜色为淡黄色。

1.2.3 Ag/Fe₂O₃-TiO₂

原料分别为AgNO₃、Fe₂(SO₄)₃·xH₂O和异丙氧基钛,最后所合成的粉末颜色为土黄色。

1.3 催化剂的表征

样品的XRD图采用德国Bruker-AXS (D8)X射线衍射仪进行分析,该仪器配备的是固体二维探测器和新型的NaI晶体闪烁计数器,辐射源为石墨单色器滤波的Cu Kα线,λ=0.154 06 nm,靶电压及电流为40 kV和40 mA,扫描范围20°~80°。样品的比表面积和孔径采用美国康塔公司生产的Quantachrome NovaWin2型物理吸附仪在77 K进行测定,以N₂为载气的Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测定样品的比表面积,用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布及孔体积,测试前样品在真空条件下150 °C进行脱气8 h。样品的TEM分析采用日立公司的H-7650透射电子显微镜,工作电压为100 kV。样品的SEM-EDS分析采用Hitach公司的S-4300扫描电镜,工作电压5 kV。用北京普析通用公司生产的TU-1901型紫外-可见双光束分光光度计测定染料甲基橙的吸光度。

1.4 微波辅助光催化实验

微波辅助光催化实验中采用微波无极灯(MDEL)作光源,其紫外光谱发射区主要位于 280 nm 附近,功率为 15 W 左右,形状为 U 型,微波反应器输出功率约为 600 W。微波辅助光催化反应装置见我们以前的研究报道^[22]。反应中最佳实验条件:甲基橙浓度为 50 mg·L⁻¹,体积为 500 mL,催化剂用量为 1.0 g·L⁻¹。实验中每隔一段时间取样,采用 TU-1901 紫外-可见分光光度计在 λ=463 nm 处进行吸光度测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 检测

为探测 3 种合成催化剂 Ag/ZnO-TiO₂、Ag/Al₂O₃-TiO₂ 和 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的晶型和晶粒大小,对其作了 XRD 检测,结果见图 1 所示。从图 1 中可看出 3 种催化剂的 XRD 图非常的相近,都在衍射角 2θ 为 25.31° (101),37.90° (103、004 和 112),48.02° (200),54.64° (105)和 62.83° (204)处有明显的衍射峰,而这些峰均为锐钛矿 TiO₂ 的特征衍射峰(PDF 21-1272),这说明 3 种催化剂均以锐钛矿型 TiO₂ 结构为主。而在上述 3 种催化剂中都基本上看不到对应的 Ag、ZnO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的特征衍射峰,其原因可能是这些元素在制备过程中加的量很少,使得它们在检测时很难被检测到,这与后面的 SEM-EDS 测试结果相一致。

通过 XRD 图,根据 Scheerer 公式,利用 TiO₂ 特征衍射峰(2θ=25.3°)计算得到 3 种合成产物的颗粒平均晶体尺寸,所得结果见表 1。从表 1 中可以看出,3 种催化剂的晶体尺寸稍有不同,Ag/ZnO-TiO₂ 的尺寸最小,而 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 尺寸最大,同时与纯 TiO₂ 相比,晶体尺寸明显增大,其原因可能是利用溶胶-凝胶法掺杂金属和金属氧化物后,根据已有研究可知,Ag 以单质形式存在,并沉积在氧化物表面而未掺入其晶格中^[23];Ti⁴⁺ 的离子半径为 68 pm,而 Zn²⁺、Al³⁺ 和 Fe³⁺ 的离子半径分别为 74、51 和 64 pm,它们的离子半径与 Ti⁴⁺ 不匹配,使金属离子不太可能进入到 TiO₂ 的晶格中(该结果可从 XRD 检测中得到证实),更多可能以氧化物形式存在于 TiO₂ 表面。

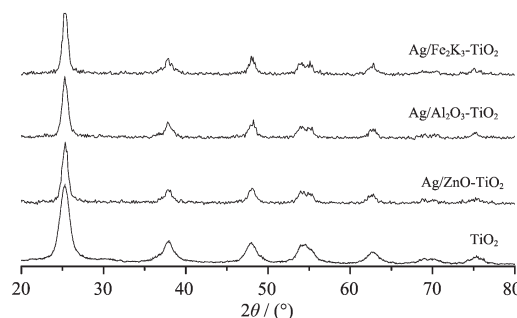


图 1 三元复合材料 Ag/M_xO_y-TiO₂ 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of three-component catalysts Ag/M_xO_y-TiO₂

2.1.2 TEM 照片

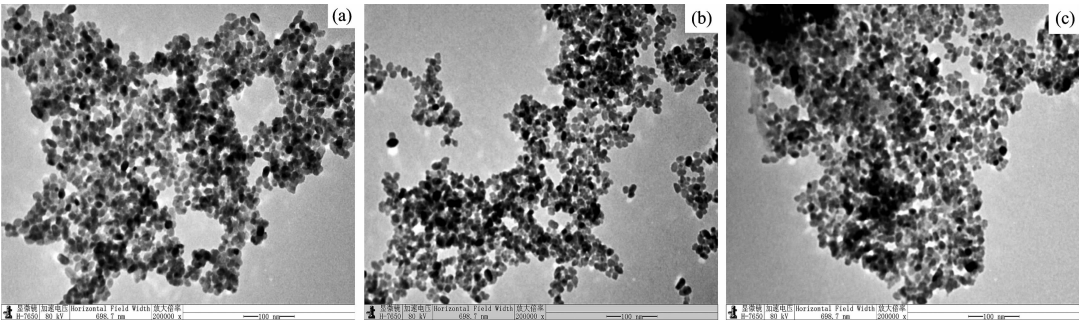
为考察三元复合材料 Ag/ZnO-TiO₂、Ag/Al₂O₃-TiO₂ 和 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的形貌特征,我们进行了 TEM 测试,结果如图 2 所示。从图 3 中可以看到,3 种催化剂的颗粒呈细圆形,尺寸都很小,大约在 10 nm 左右。图 2(a)为 Ag/ZnO-TiO₂ 的 TEM 照片,可以看到颗粒分布较均匀,Ag 在 ZnO-TiO₂ 表面分散规则。由图 2 (b) 可见,Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的颗粒分布与 Ag/ZnO-TiO₂ 的有些相似,Ag 在 Al₂O₃-TiO₂ 表面分散的较好。图 2(c)为 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的 TEM 照片,可以看到部分催化剂颗粒分散一般,同时 Ag 在 Fe₂O₃-TiO₂ 表面有明显的聚集现象,这将在一定程度上使其催化活性明显降低。

2.1.3 SEM-EDS 分析

为了考察不同三元复合材料颗粒的化学均匀性和各元素的含量,我们对上述样品分别进行了 SEM-EDS 分析,结果见图 3 和表 2。从图 3 和表 2 中发现,Ag/ZnO-TiO₂、Ag/Al₂O₃-TiO₂ 和 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 均具有相对应的 4 种元素,而不含碳元素,说明催化剂经煅烧处理后模板剂 P123 已被全部除去。同时 Ag/ZnO-TiO₂ 和 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的元素含量与理论投料比较接近,并且颗粒的化学均匀性也较好。而在 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的某些部位,铝元素的含量检测不到,但银和钛元素的含量正常(此数据未在表中列出);在 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的另外一些部位,钛元素的含量则较少,银元素的含量则较多,这与理论投料比产生了一定的差距,其可能原因:铝元素的相对原子质量较铈

表 1 三元复合材料 Ag/M_xO_y-TiO₂ 的平均晶体尺寸
Table 1 Average crystal size of three-component catalysts Ag/M_xO_y-TiO₂

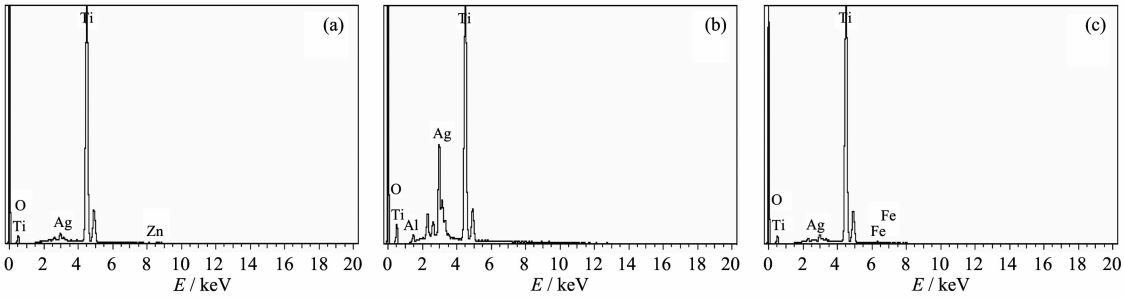
Sample	Ag/ZnO-TiO ₂	Ag/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	Ag/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	TiO ₂
Average size / nm	9.58	11.45	11.05	5.96%



a: Ag/ZnO-TiO₂; b: Ag/Al₂O₃-TiO₂; c: Ag/Fe₂O₃-TiO₂

图 2 三元复合材料 Ag/M_xO_y-TiO₂ 的透射电镜图

Fig.2 TEM images of three-component catalysts Ag/M_xO_y-TiO₂



a: Ag/ZnO-TiO₂; b: Ag/Al₂O₃-TiO₂; c: Ag/Fe₂O₃-TiO₂

图 3 三元复合材料 Ag/M_xO_y-TiO₂ 的 SEM-EDS 谱图

Fig.3 SEM-EDS patterns of three-component catalysts Ag/M_xO_y-TiO₂

表 2 三元复合材料 Ag/M_xO_y-TiO₂ 中各元素的含量

Table 2 Contents of three-component catalysts Ag/M_xO_y-TiO₂

Type	Element	Weight / %	Atomic fraction / %
Ag/ZnO-TiO ₂	O	19.12	42.03
	Ti	76.75	56.36
	Zn	1.25	0.67
	Ag	2.89	0.94
Ag/Al ₂ O ₃ -TiO ₂	O	24.48	53.94
	Al	0.94	1.23
	Ti	50.00	36.80
	Ag	24.57	8.03
Ag/Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	O	20.68	44.28
	Ti	76.28	54.54
	Fe	0.72	0.44
	Ag	2.32	0.74

和铁元素的小，在制备过程中按相同原子物质的量比进行投料时，会使得在某些部位铝元素的含量不好测定，而在聚集部分铝和银元素的量多，所以表现出一定的差距。

2.1.4 N₂ 吸附-脱附测定

图 4 给出了三元复合材料 Ag/ZnO-TiO₂、Ag/

Al₂O₃-TiO₂、Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线，从图 4(a)中可以看出 3 种催化剂的吸附-脱附等温线类型很相似。根据 IUPAC 定义，它们的 N₂ 吸附-脱附等温线均呈现 V 型吸附曲线类型，可知合成产物为介孔结构。这一类型的吸附一般较弱，随着 p/p_0 的增大没有达到最大吸附，但

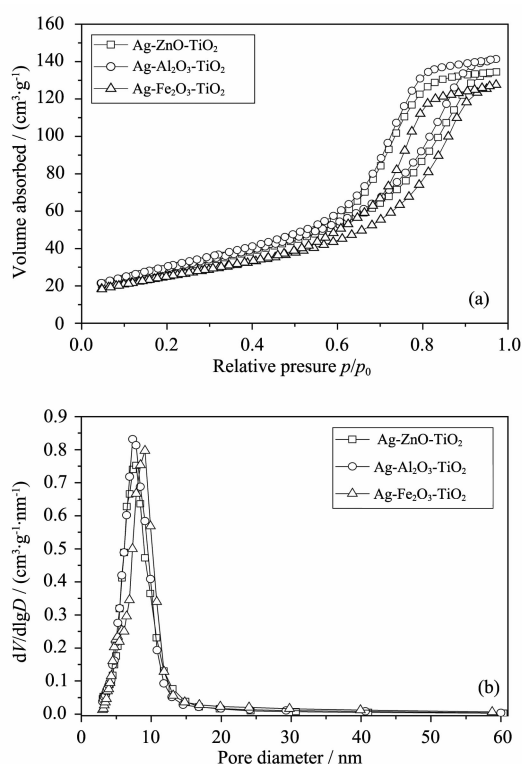


图 4 三元复合材料 $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and BJH pore size distributions for three-component catalysts $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$

能得到一定的多孔吸附剂。这一类型的吸附具有滞

后环,并且滞后环属于 H2 型,是一复合孔结构,其特点是孔成瓶形状或细口宽躯的毛细管状^[24]。从图 4(b)中可以发现 3 种复合材料的孔径尺寸分布非常的相近,孔径分布也较集中,这也能在一定程度上说明制备的催化剂孔径比较均一,结构均比较规整。上述结果可归结于在制备过程中利用模板剂 P123,且采用溶胶-凝胶法和 200 °C 低温程序升温过程,其不但未破坏颗粒的结构,而且使复合材料具有更好的颗粒分布和均匀的粒径尺寸。

表 3 是 3 种合成产物 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的 BET 表面积、BJH 孔径和孔体积的对比数据。从表 3 中可以看出, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的比表面积比较接近,且比 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的比表面积略大,而它们的孔径则相对于 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的略小。上述结果与离子半径、粒子尺寸和颗粒形貌有关,首先, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 的粒子尺寸比 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的略小,而 Zn^{2+} 的离子半径比 Al^{3+} 的略大,两者的共同作用导致 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 的比表面积和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的比较接近;其次,虽然 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的粒子尺寸与 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的比较接近,但 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 存在聚集现象,同时 Fe^{3+} 的离子半径又略大于 Al^{3+} ,因此, $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的比表面积小于 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 。同时,平均孔径对其也有一定的影响,一般来说,随着孔径的增大,其比表面积也会相应的减少。

表 3 三元复合材料 $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ 的比表面积、平均孔径和孔体积

Table 3 BET surface area, average pore diameter and pore volume for three-component catalysts $\text{Ag}/\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore diameter / nm	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$	105	7.36	0.21
$\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	107	7.34	0.22
$\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	90	8.46	0.20

2.2 微波辅助光催化降解甲基橙

通过在不极灯辅助微波作用下降解甲基橙染料的实验,考察了 3 种催化剂的光催化活性,并与微波直接降解甲基橙(MWDP)以及相对应的二元催化剂进行了比较,所得结果见图 5。由图 5 可见,在微波直解过程中,随着微波时间的增加,甲基橙的浓度逐渐降低,说明微波不极灯辐射对染料有一定的降解能力(降解率为 56%)。与微波直接降解甲基橙相比, ZnO-TiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 以及 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 和 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 均具有一定的光催化活性,并且复合材料中掺杂 Ag 之后,催化活性均有所提高,这说明 Ag 的加入能提高催化剂的催化活

性,其可能原因:(1)Ag 掺杂之后使催化剂的表面缺陷部位增多,提高表面吸附能力;(2)Ag 同时能延长电子-空穴对的分散寿命,促进界面电子的转移,提高量子产率。由图 6 还可见,在微波辐射 90 min 内, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 的降解率达到 86%,体现出很好的光催化活性; $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的降解率为 81%,比 $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 差一些;而 $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 的光催化活性最差,降解率只有 75%。该实验结果产生的原因可能为:第一,Ag 具有电子阱效应和表面等离子体效应,能阻止电子-空穴对的重结合,提高催化活性^[25-27],因此,在二元体系中掺杂 Ag,可以有效提高体系光催化活性;第二, $\text{Ag}/\text{ZnO-TiO}_2$ 具有较高的催化活性是

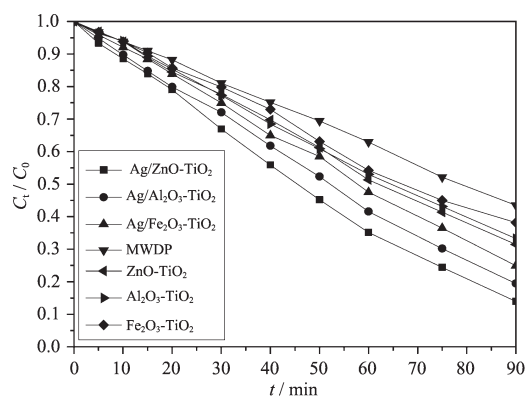


图 5 微波增强光催化降解甲基橙曲线图

Fig.5 Microwave-enhanced photocatalytic degradation profiles for methyl orange

因为 ZnO 具有稳定、高光敏性的特点,同时有些文章还报道 ZnO 在可见区具有一定的吸收^[28-30],因此将 Ag、ZnO 和 TiO₂ 复合后产生了协同作用,提高了催化剂的光催化活性;第三,虽然 Ag/ZnO-TiO₂ 和 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的比表面积比较接近,并从 TEM 照片中看到,两者的形貌也比较相似,两者的光催化活性似乎应比较接近,但二者实际有一定的差异,其原因我们认为:在 SEM-EDS 分析中,Ag/ZnO-TiO₂ 和 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的含量有些差别,即 Ag 与 ZnO 和 Al₂O₃ 的作用有差别的结果;第四,从 N₂ 吸附-脱附等温线中可以看到,Ag/ZnO-TiO₂ 和 Ag/Al₂O₃-TiO₂ 的比表面积比 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 大,这使得前两者与染料的接触面积相对较大,更有利于甲基橙的降解,因此其活性高于 Ag/Fe₂O₃-TiO₂ 的光催化活性。

参考文献:

- [1] Bauer C, Jacques P, Kalt A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**,**140**(1): 87-92
- [2] Kung H, Lee J, Choi W. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**(7): 2376-2382
- [3] Yanagisawa K, Ovenstone J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(37):7781-7787
- [4] Li Y Z, Xie W, Hu X L, et al. *Langmuir*, **2010**,**26**(1):591-597
- [5] Sivalingam G, Nagaveni K, Hegde M S, et al. *Appl. Catal., B: Environ.*, **2003**,**45**(1):23-38
- [6] Arslan I, Balcioglu I A, Bahnemann D W. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**,**26**(3):193-206
- [7] Wu T, Lin T, Zhao J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**,**33**(9):1379-1387
- [8] Kim S, Choi W. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**,**36**(9):2019-2025
- [9] Hu C, Wang Y, Tang H. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**,**35**(2):95-105
- [10] Hu C, Lan Y, Qu J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(9): 4066-4072
- [11] Wang J, Li J, Zhang L Q, et al. *Catal. Lett.*, **2009**,**130**(3/4): 551-557
- [12] LONG Neng-Bing (龙能兵), ZHANG Rui-Feng (张瑞丰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7): 1153-1158
- [13] Jin Z, Zhang X, Lu G, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **259**(1-2):275-280
- [14] Kumar A, Jain A K. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**,**165**(1): 265-273
- [15] Wang J, Liu Z, Cai R. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**(15): 5759-5764
- [16] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**(5528):269-271
- [17] Li L, Wu Q Y, Guo Y H, et al. *Micro. Meso. Mater.*, **2005**, **87**(1):1-9
- [18] Bae E Y, Choi W Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**(1): 147-152
- [19] Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**,**36**(6):1357-1366
- [20] Hong J, Sun C, Yang S G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, **133**(1/2/3):162-166
- [21] Zhang Z H, Shan Y B, Wang J, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**147**(1/2):325-333
- [22] LI Li (李莉), CAO Yan-Zhen (曹艳珍), LU Dan (陆丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3): 440-446
- [23] LI Li (李莉), LU Da (陆丹), JI Yuan (计远), et al. *Acta Phys. Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):1323-1329
- [24] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. *Pure & Appl. Chem.*, **1985**,**57**(4):603-619
- [25] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, et al. *Water. Res.*, **2004**,**38**(13):3001-3008
- [26] Kubo W, Tatsuma T. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**(30):3104-3108
- [27] Iliev V, Tomova D, Bilyarska A, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**63**(3/4):266-271
- [28] Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V, et al. *V. Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **2003**,**77**(1):65-82
- [29] Khodja A A, Sehili T, Pilichowski J F, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2001**,**141**(2/3):231-239
- [30] Sang B, Konagai M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**,**35**(2):602-605