

担载 Ag 对 TiO<sub>2</sub> 界面光生电子转移效率的影响\*刘守新<sup>1,2</sup>孙承林<sup>1</sup>( 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; <sup>2</sup> 东北林业大学, 哈尔滨 150040 )

**摘要** 通过采用原位电子顺磁共振 (EPR)、紫外-可见漫反射 (DRS)、低温液氮吸附技术对光化学还原法合成 Ag/TiO<sub>2</sub> 进行表征, 比较不同反应气氛, Fe<sup>3+</sup> 为电子受体及微量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在情况下 TiO<sub>2</sub> 和 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化活性变化, 阐述了 Ag 担载对 TiO<sub>2</sub> 界面光生电子的传输与捕获效率的影响. Ag 捕获的光生电子具有较强流动性, 可迅速向 Ag/TiO<sub>2</sub> 表面吸附的 O<sub>2</sub> 分子或表面 Ti<sup>4+</sup> 传递, 在 Ag 表面产生活性物种 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 或在 TiO<sub>2</sub> 表面生成活性反应中心表相 Ti<sup>3+</sup>, 减少光生电子在 TiO<sub>2</sub> 的体内俘获生成复合中心即体相内部 Ti<sup>3+</sup> 的几率. 适宜尺寸纳米 Ag 团簇的担载可有效加速光生电子的传输与捕获效率, 提高活性物种数量.

**关键词:** 纳米银团簇, Ag/TiO<sub>2</sub>, 电子转移, 光催化, 原位 EPR

**中图分类号:** O643

光生载流子的迁移、捕获、复合之间的相互竞争决定了 TiO<sub>2</sub> 光催化的量子效率<sup>[1]</sup>. 纳米贵金属团簇-半导体氧化物复合体系由于界面 Schottky 势垒作用的结果<sup>[2-5]</sup>, 贵金属作为光生电子接收器, 通过界面从体相 TiO<sub>2</sub> 吸取电子, 改变体系的电子平衡状态, 降低光生电子-空穴复合几率, 有效提高光催化剂活性. 但贵金属颗粒沉积于 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面, 如无适当受体而电子过量积聚, 则贵金属-TiO<sub>2</sub> 界面电势梯度降低, 至一定程度则电子流动停止<sup>[6-8]</sup>. 因此, 贵金属的作用不应是单纯作为被动的电子接收器<sup>[8]</sup>. 但目前报道多假设为贵金属的担载可有效加速电子向溶解氧的传递, 并缺少实验支持. 而关于纳米贵金属团簇担载对半导体氧化物复合体系界面的电子传输、捕获效率的影响及含氧活性物种的作用方面研究报导则较少.

通过 TiO<sub>2</sub> 表面 AgNO<sub>3</sub> 的光化学还原反应, 在不加入有机空穴捕获剂情况下, 可以得到不同 Ag 担载量的 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化剂, Ag 在 TiO<sub>2</sub> 表面形成不均匀分布的纳米 Ag 团簇<sup>[9]</sup>. 本文通过原位紫外辐射-电子顺磁共振 (EPR) 检测 Ag/TiO<sub>2</sub> 界面光生活性物种的变化; 以漫反射光谱 (DRS) 分析该类型催化剂的光吸收性质及能隙结构; 以苯酚的光催化降解为模型反应评价光催化剂活性; 比较不同电子

受体环境下 Ag/TiO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub> 活性变化规律; 探讨光催化剂活性与活性物种内在关联; 分析 Ag 担载对 TiO<sub>2</sub> 界面光生电子的传输与捕获的影响. 并在此基础上阐明 Ag 担载提高光催化剂 TiO<sub>2</sub> 活性的作用机理.

## 1 实验部分

### 1.1 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及光催化反应的活性测试

将样品 TiO<sub>2</sub> (北京益利, 100% 锐钛矿相, 粒径 0.5 ~ 1 μm, 比表面积 10.47 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) 加入到适量 0.2 mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液中, 采用光化学沉积法, 合成不同 Ag 担载量的 Ag/TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>. 光催化活性测试在石英夹套式反应器中进行<sup>[9]</sup>, 石英管内置 8 W 低压汞灯 (大连益群灯泡厂, 主波长 253.7 nm), 反应温度 (27 ± 0.1) °C. 光催化反应开始前, 避光磁力搅拌 30 min, 以使 100 mg·L<sup>-1</sup> 苯酚水溶液在光催化剂表面达到吸附平衡, 测量此时吸光度 A<sub>0</sub>. 反应器底部通入空气, 作用是补充溶解氧及搅拌. 苯酚浓度的测量在 Varian 50 紫外-可见分光光度计上进行.

### 1.2 光催化剂的表征

原位 EPR 实验是在 JEOL ES-ED3X 型顺磁共

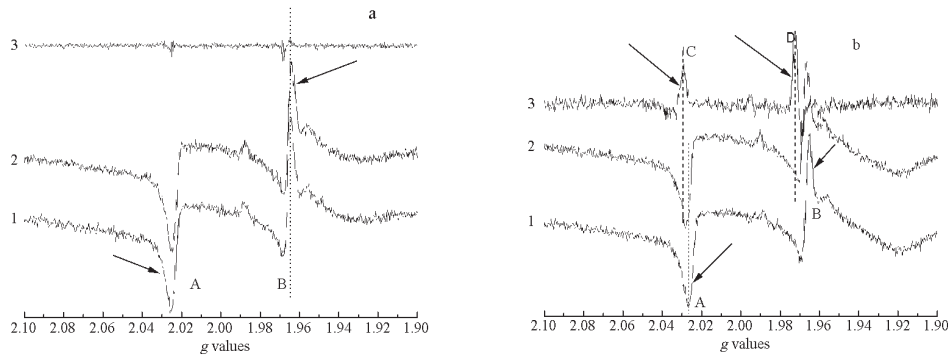


图1 TiO<sub>2</sub> 及 Ag/TiO<sub>2</sub> ( $w_{Ag} = 1.0\%$ ) 电子顺磁共振谱

Fig. 1 EPR spectra for TiO<sub>2</sub> (a) and Ag/TiO<sub>2</sub> (b)

1) prior to UV irradiation; 2) under UV irradiation; 3) subtract 1 from 2

振波谱仪上进行. 实验条件为: 微波频率  $\nu = 9.42$  GHz, 微波功率  $W = 1$  mW, 扫描场范围:  $(2.6 \sim 4.1) \times 10^{-3}$  T, 以  $Mn^{2+}$  确定 EPR 参量, 原位紫外辐射采用 8 W 低压汞灯 (主波长 253.7 nm). 漫反射 (DRS) 在装有积分球的 JASCO V-550 UV-Vis 紫外-可见分光光度计上进行,  $BaSO_4$  为参比. Ag 担载量采用 Philips X 射线荧光光谱测量. 催化剂表面积的测定采用低温液氮法 (77 K), 在 OMNISORP 100CX 上进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 纳米团簇对 TiO<sub>2</sub> 光生电子转移的影响

光照条件下光催化剂 TiO<sub>2</sub> 产生的电子和空穴在其表面俘获, 生成顺磁性自由基. 电子自旋共振是研究微晶表面电子自旋构象和表面结构的一种有效方法<sup>[10]</sup>. 差谱技术可以通过对存储谱图的差减处理而达到有效消除干扰、检测谱图变化的目的. Nakamura 等<sup>[11]</sup> 采用 EPR 差谱技术, 成功检测了等离子体处理 TiO<sub>2</sub> 表面光生活性物种的变化.

图 1 为 TiO<sub>2</sub> (a) 及 Ag/TiO<sub>2</sub> ( $w_{Ag} = 1.0\%$ ) (b) 紫外照射前后 EPR 谱图 (曲线 1、2) 及二者差谱 (曲线 3). 图 1a 主要出现两个信号 A、B, 它们主峰的特征分裂因子  $g$  值分别为  $g_A = 2.026$  及  $g_B = 1.965$ . 紫外光照射情况下, 信号 A、B 的强度均有所增加. TiO<sub>2</sub> 光催化反应的驱动力是量子化的光子, 其在反应中表现出典型的量子化特征, 微弱的自然光存在情况下即可诱发表面的光催化反应, 在 O<sub>2</sub> 存在下, 于 TiO<sub>2</sub> 表面产生超氧负离子自由基 O<sub>2</sub><sup>-·</sup><sup>[12-13]</sup>. 本实验是在空气气氛中、有氧条件下进行的, 在紫外光照射以前, 催化剂检测在可见光条件下操作进行. 信号 A 的  $g = 2.026$ , 其  $g$  值、峰型特征都与 TiO<sub>2</sub> 表面产生超氧负离子自由基 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 符

合. 因此该信号为 TiO<sub>2</sub> 表面受可见光激发所生成的 O<sub>2</sub><sup>-·</sup>. 除与 O<sub>2</sub> 作用以外, TiO<sub>2</sub> 也可俘获光生电子生成 Ti<sup>3+</sup>. Ti<sup>3+</sup> 的  $g$  值在 2.0 以下<sup>[14]</sup>. Ti<sup>3+</sup> 分为体相内部及表相 Ti<sup>3+</sup>. 体相内部 Ti<sup>3+</sup> 形成于 TiO<sub>2</sub> 颗粒体相内部非计量 Ti 原子, 不参与表面反应, 能够捕获光生空穴, 成为电子-空穴复合中心. 对于非纳米级大颗粒 TiO<sub>2</sub>, Ti<sup>3+</sup> 主要形成于颗粒内部, 作为光生空穴的复合中心, 对光催化反应起副作用<sup>[15]</sup>. 本文所用 TiO<sub>2</sub> 颗粒较大 (0.5 ~ 1  $\mu$ m, TEM 直接观测), 在未改性情况下其活性较低. 谱图中的信号 B 的主峰  $g$  值为  $g = 1.965$ , 其峰型特征与文献报导 TiO<sub>2</sub> 体相内部 Ti<sup>3+</sup> 完全一致<sup>[15]</sup>. 因此信号 B 为 TiO<sub>2</sub> 体相内部 Ti<sup>3+</sup>. 由此也解释了未改性 TiO<sub>2</sub> 活性较低的原因. 即虽然紫外光照射下活性物种 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 生成数量增加, 但对反应起副作用的体相内部产生 Ti<sup>3+</sup> 数量也同时增加, 活性物种 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 对反应的促进作用被体相内部 Ti<sup>3+</sup> 抵消.

在紫外光辐射下, 除 TiO<sub>2</sub> 的 EPR 信号外, Ag/

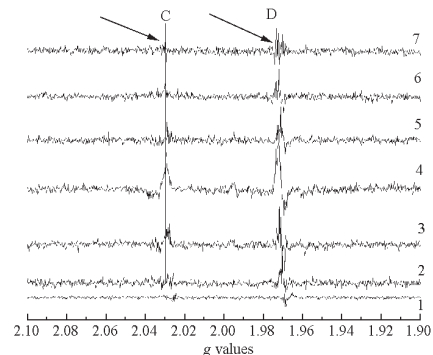


图2 TiO<sub>2</sub> (1) 及 Ag/TiO<sub>2</sub> (2 ~ 7) 的 EPR 差谱

Fig. 2 Subtracted EPR spectra of TiO<sub>2</sub> (1) and Ag/TiO<sub>2</sub> (2 ~ 7) with different silver loadings after UV irradiation

1) TiO<sub>2</sub>;  $w_{Ag}$ : 2) 0.37%, 3) 0.76%, 4) 1.0%, 5) 1.5%, 6) 1.9%, 7) 2.3%

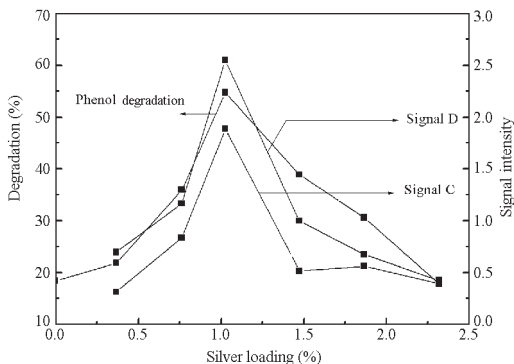


图 3 苯酚光催化转化率 (2 h) 与 Ag/TiO<sub>2</sub> 的 EPR 信号 C、D 强度

Fig. 3 Relationship between phenol degradation and the intensity of EPR signals C and D of Ag/TiO<sub>2</sub> with varying Ag loading

TiO<sub>2</sub> 谱图中又出现两个新的信号, 其主峰  $g$  值分别为  $g_C = 2.029$  及  $g_D = 1.972$ . 结合图 2 可以看出, 信号 C 是与 Ag 有关的信息, 只有 Ag 存在时才出现, 其信号强度与光催化剂的活性存在很好对应关系 (图 3), 为光催化反应中的活性物种. 从其所在  $g$  值位置及峰型与金属表面  $O_2^- \cdot$  特征一致<sup>[16]</sup>. 信号 C 为 Ag 表面的  $O_2^- \cdot$ . 信号 C 的出现表明 Ag 表面积聚的光生电子具有较强流动性. 信号 D 的  $g$  值位置应归属于  $Ti^{3+}$ , 尽管表相和体相内部  $Ti^{3+}$  的  $g$  值的差异较小, 但二者表现出不同光催化反应活性. 在消除了质子缺乏、光生电子 - 空穴复合对  $Cr^{6+}$  光催化还原负效应影响条件下, 分析 Ag 负载对 TiO<sub>2</sub> ( $w_{Ag} = 1.0\%$ ) 光催化还原活性影响机理表明, 相同条件下 Ag/TiO<sub>2</sub> 上有较多的表相  $Ti^{3+}$  参与还原反应<sup>[17]</sup>. 信号 B、D 的  $g$  值之差  $\Delta g = 0.007$ , 与体相 - 表相  $Ti^{3+}$  相对位置基本一致. 表相  $Ti^{3+}$  是一种有效的光生电子界面转移部位<sup>[18]</sup>, 形成表面缺陷, 为光催化反应活性中心, 溶液中  $O_2$  主要在  $Ti^{3+}$  部位产生吸附. 结合图 3 可以看出, D 为光催化反应中的活性物种. 因此, 信号 D 应为 TiO<sub>2</sub> 表面产生的

表 1 催化剂的物理性质与反应活性随 Ag 负载量的变化

Table 1 Main characteristics and activity of catalysts with varying Ag loading

Silver loading (%)	Phenol degradation (%)	Intensity of signal C	Intensity of signal D	Silver cluster size (nm)	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
0	18.4	-	-	0	10.5
0.37	21.8	0.3129	0.6947	< 5	10.2
0.76	35.9	0.8360	1.1645	< 5	9.9
1.0	54.2	1.8842	2.5486	5 ~ 10	9.7
1.5	38.9	0.5148	0.9976	10 ~ 20	9.6
1.9	30.6	0.5617	0.6746	10 ~ 20	9.5
2.3	17.8	0.3920	0.4225	20 ~ 25	9.2

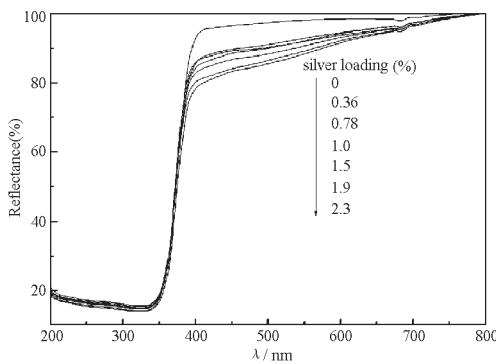


图 4 Ag/TiO<sub>2</sub> 的紫外 - 可见漫反射 (DRS) 光谱

Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts with different silver loadings

$Ti^{3+}$ . 由图 3 可以看出  $O_2^- \cdot$  和表相  $Ti^{3+}$  的 EPR 信号强度随 Ag 负载量的变化而变化, 在 Ag 负载量为  $w_{Ag} = 1.0\%$  时, Ag/TiO<sub>2</sub> 的  $O_2^- \cdot$  和表相  $Ti^{3+}$  的 EPR 信号强度达最大值.

Ag/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 观测表明, Ag 在催化剂表面形成纳米团簇, Ag 负载量决定纳米团簇尺寸大小<sup>[9]</sup>. 不同 Ag 负载量的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出不同的光催化活性以及  $O_2^- \cdot$  和表相  $Ti^{3+}$  的 EPR 信号强度. 由此表明, 适量 Ag 在 TiO<sub>2</sub> 表面的负载, 可以有效加速光生电子的传输与捕获效率.

### 2.2 Ag/TiO<sub>2</sub> 的光谱特征及能隙结构

光催化剂活性受其光吸收能力和催化剂的光吸收阈值影响显著. DRS 是检测催化剂光学性质的有效手段. 一般认为, TiO<sub>2</sub> 的吸收光能力越强, 光催化活性越高. 由图 4 可以看出, 尽管 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂随 Ag 负载增加, 在 400 ~ 800 nm 范围内光吸收性能增加, 但上述催化剂在紫外部分光吸收性质完全相同. 另外, 由催化剂 DRS 曲线的拐点也可看出, Ag 的负载对 TiO<sub>2</sub> 的能隙结构影响不大, 其光吸收阈值仍在 387 nm 左右. TiO<sub>2</sub> 及 Ag/TiO<sub>2</sub> 对苯酚的吸附等温测试表明, 催化剂活性的改变不是因吸附性能改变造成的. 由此也可以说明, Ag/

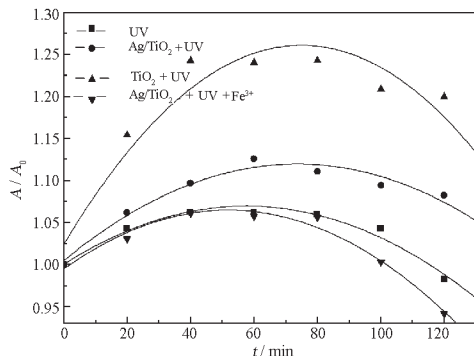


图5  $N_2$ 气氛和  $Fe^{3+}$ 为电子受体时  $TiO_2$  及  $Ag/TiO_2$  ( $w_{Ag} = 1.0\%$ )光催化降解苯酚的 UV-Vis 图谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of phenol photocatalytic degradation in  $N_2$  atmosphere or  $Fe^{3+}$  as electron acceptor

$TiO_2$  催化活性的变化可能是因为 Ag 的负载改变了催化剂表面光生载流子传输和捕获状态所致。

### 2.3 Ag 纳米团簇对光催化反应的催化作用

空白试验结果表明,苯酚直接光解反应可能形成聚合物,270 nm 处吸光度增大;在催化剂单独存在而无紫外光照射情况下,苯酚吸光度不发生变化。因此,270 nm 处苯酚特征吸收峰的减小是苯酚的光催化降解的结果。在光催化剂与紫外光照射共同存在情况下,反应是苯酚光催化降解与直接光解相互竞争的结果。对于  $Ag/TiO_2$ ,反应 20 min 后光催化降解反应即超过直接光解作用;对于未改性  $TiO_2$ ,反应前 60 min 以光解作用为主,60 min 后光催化降解开始起主导作用。

反应 2 h 后苯酚转化率随 Ag 负载量变化如图 3 所示。随着 Ag 负载量的增加,  $TiO_2$  活性逐渐增强,在负载量为 1.0% 时达最大值,苯酚转化率为 54.2%,为原料  $TiO_2$  的 2.9 倍,TEM 观测表明,此时纳米 Ag 团簇粒径为 5~10 nm<sup>[9]</sup>。苯酚的转化率、 $O_2^-$  和表相  $Ti^{3+}$  EPR 信号强度、Ag 团簇尺寸、催化剂的比表面积随 Ag 负载量的变化如表 1 所示。

### 2.4 分子氧对光催化反应的影响

电子受体的作用在光催化反应中至关重要,它决定了光催化反应效率、反应动力学和反应机制<sup>[18-19]</sup>。以  $N_2$  代替空气,在无氧条件下光催化反应结果表明,苯酚的光催化降解以直接光解反应为主(图 5)。经测定,反应液中溶解氧浓度为  $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为进一步验证电子受体种类的影响,在通入  $N_2$  状态下,向反应器中加入  $FeCl_3$  为电子受体,控制其浓度为  $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,高出溶解氧浓

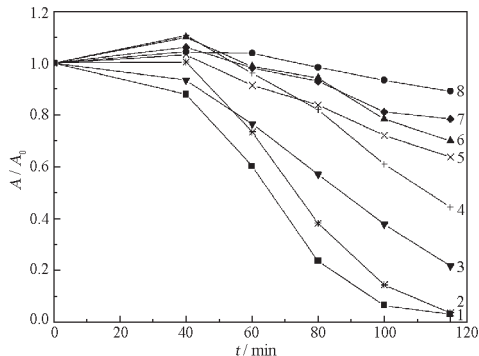


图6 不同氧气及空气流速下  $TiO_2$  及  $Ag/TiO_2$  ( $w_{Ag} = 1.0\%$ )光催化降解苯酚的 UV-Vis 图谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of phenol photocatalytic degradation under different oxygen or air flow rates

$Ag/TiO_2$ ,  $v(O_2 \text{ or air})/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ : 1)300( $O_2$ ); 2)300 (air); 3)150( $O_2$ ); 4)150 (air);  $TiO_2$ ,  $v(O_2 \text{ or air})/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ : 5)300( $O_2$ ); 6)300 (air); 7)150( $O_2$ ); 8) 150 (air)

度近二个数量级,  $TiO_2$  和  $Ag/TiO_2$  ( $w_{Ag} = 1.0\%$ ) 为催化剂,反应液光催化降解过程中光谱变化如图 5 所示。很显然,光解作用在反应中起主导作用。由此说明,仅仅依靠光生空穴和羟基自由基,其对有机物的光催化降解能力远远低于光生空穴、羟基自由基和氧的结合。根据 EPR 表征结果,  $O_2$  不仅作为非常有效的导带光生电子捕获剂,其对有机物完全光催化降解至关重要<sup>[16]</sup>。

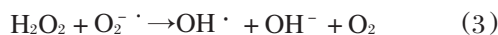
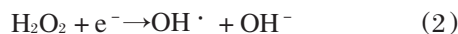
以  $O_2$  代替空气,  $TiO_2$  和  $Ag/TiO_2$  为催化剂,不同  $O_2$  流量下光催化降解试验结果如图 6 所示。相同气体流量下,通入  $O_2$  效果好于空气;在增加  $O_2$  流量情况下,  $Ag/TiO_2$  光催化降解苯酚速度明显加快。说明与  $TiO_2$  相比, Ag 上积累的光生电子流动性较强,可很快传递催化剂表面吸附的氧分子,生成更多活性含氧物种,这一结果与 Subramanian 等<sup>[19]</sup>的研究一致。

### 2.5 $H_2O_2$ 对光催化反应的影响

相对分子氧来说,  $H_2O_2$  是一种更加优良的电子受体,与电子作用生成  $OH^-$  (式 1、2),也可与  $O_2^-$  作用生成  $OH^-$  (式 3)。因此,向光催化氧化反应体系中加入少量  $H_2O_2$ ,控制其均相氧化在一定范围情况下,光催化反应速度的改变程度也可间接反应出体系中的活性物种  $O_2^-$  和自由流动的电子数量<sup>[20]</sup>。  $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} H_2O_2$  对  $TiO_2$  和  $Ag/TiO_2$  ( $w_{Ag} = 1.0\%$ ) 光催化降解苯酚活性的影响结果表明,在相同实验条件下,  $H_2O_2$  加入后  $Ag/TiO_2$  活性提高程



度(32.8%)大于 TiO<sub>2</sub>(25.6%)。由此也进一步验证了 EPR 测试结果,即对于活性较高的 Ag/TiO<sub>2</sub> 催化剂,紫外光照射后体系中存在较多的活性物种 O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 和自由流动的光生电子。



### 3 结 论

(1) TiO<sub>2</sub> 表面担载的适宜尺寸纳米 Ag 团簇具有较强的电子接收和传递能力,可迅速向催化剂表面吸附的 O<sub>2</sub> 分子传递,在 Ag 表面产生更多活性物种 O<sub>2</sub><sup>-·</sup>, O<sub>2</sub><sup>-·</sup> 对有机物的光催化氧化降解至关重要;(2) 由于光生电子向 Ag 流动,其在 TiO<sub>2</sub> 的体内俘获生成光生空穴复合中心——体相 Ti<sup>3+</sup> 的几率减少,与表面 Ti<sup>4+</sup> 作用生成活性反应中心表相 Ti<sup>3+</sup>;(3) 电子空穴在 TiO<sub>2</sub> 的体内复合几率降低,可导致更多光生空穴参与反应。

### References

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 69
- Herrmann, J. M. *Catal. Today*, **1999**, **53**: 115
- Herrmann, J. M. *App. Cata. B: Environ.*, **1997**, **13**: 219
- Siemon, U.; Bahnemann, D. W. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2002**, **148**: 247
- Sclafani, A.; Herrmann, J. M. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1998**, **113**: 181
- Linsebigler, A. L.; Lu, G. Q.; Yates, J. T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 735
- Blake, D. M. NREL/TP-640-28297, National Renewal Energy Laboratory, Golden. Co., 2002
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Langmuir*, **2003**, **19**(2): 469
- Liu, S. X.; Qu, Z. P.; Han, X. W.; Sun, C. L.; Bao, X. H. *Chin. J. Cata.*, **2004**, **25**(2): 133 [刘守新, 曲振平, 韩秀文, 孙承林, 包信和. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2004**, **25**(2): 133]
- Nakaoka, Y.; Nosaka, Y. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, **137**: 295
- Nakamura, I.; Negishi, N.; Kutsuna, S.; Ihara, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, **161**: 205
- Grätzel, M.; Russel, F. H. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 2566
- Russel, F. H.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**(21): 4495
- Russel, F. H.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**(14): 3906
- Clarlkson, R. B.; Cirillo, A. C. *J. Catal.*, **1976**, **13**: 243
- Pelizzetti, E.; Minero, C. *Collids and Surfaces A*, **1999**, **151**: 321
- Liu, S. X.; Sun, C. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(4): 355 [刘守新, 孙承林. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(4): 355]
- Schwitzgebel, J.; Ekerdt, J. G.; Gerisher, H.; Heller, A. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 5633
- Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 11439
- Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *Langmuir*, **2002**, **18**(8): 3247

## Influence of Silver Deposition on the Transfer of Photogenerated Electrons for TiO<sub>2</sub> Photocatalyst\*

Liu Shou-Xin<sup>1,2</sup>

Sun Cheng-Lin<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023; <sup>2</sup>Northeast Forestry University, Harbin 150040)

**Abstract** In the present work, the influence of silver deposition on the transfer of photogenerated electrons was investigated. The catalyst was characterized by *in-situ* EPR, DRS, BET and phenol degradation under different conditions. The result showed that suitable size of silver cluster deposition can attract photogenerated electrons effectively and then the electrons transferred to the adsorbed oxygen and surface Ti<sup>4+</sup> efficiently. The recombination of the photogenerated electrons and holes was inhibited. The enhanced photocatalytic activity was mainly caused by the increased amount of reactive O<sub>2</sub><sup>-·</sup> species, the higher amount of surface reactive center Ti<sup>3+</sup> and photogenerated holes.

**Keywords:** Nano-size silver cluster, Ag/TiO<sub>2</sub>, Electron transfer, Photocatalysis, *In-situ* EPR

Received: November 26, 2003; Revised: March 1, 2004. Correspondent: Sun Cheng-Lin (E-mail: clsun@dicp.ac.cn; Tel: 0411-84379133).

\* The Project Supported by Chinese Postdoctoral Foundation (2002032174)