

Pt、N 共掺杂 TiO₂ 在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用*

华南平¹ 吴遵义¹ 杜玉扣¹ 邹志刚² 杨平¹

(¹苏州大学化学系, 苏州 215006; ²南京大学环境材料和新型能源研究中心, 南京 210093)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了氮掺杂纳米 TiO₂(N-TiO₂), 并用光分解沉积法在 N-TiO₂ 表面负载微量金属 Pt(0.5% (w)), 形成铂-氮共掺杂纳米 TiO₂ (Pt/N-TiO₂). 实验结果表明, Pt、N 共掺杂纳米 TiO₂ 紫外可见光吸收边带较纳米 TiO₂ 红移约 20 nm, 并在 400~500 nm 处有弱的吸收. Pt/N-TiO₂ 电极在可见光区的光电流约为纳米 TiO₂ 电极的 6 倍. 以 Pt/N-TiO₂ 为催化剂, 催化三氯乙酸(TCA)光降解反应, 室温下经可见光照射 2 h 后 TCA 降解率约为 8%. N 掺杂减小了 TiO₂ 的禁带能隙, 使它在可见光区具有光催化活性, 适量 Pt 掺杂抑制了光生载流子的复合, 加速了电子界面传递速度, Pt、N 共掺杂使两种效应相结合, 进一步提高了光催化反应性能.

关键词: 纳米 TiO₂, Pt、N 共掺杂, 三氯乙酸, 可见光, 光催化降解

中图分类号: O643, O644

TiO₂ 作为光催化剂在水的光分解制氢^[1], 光自洁^[2]等方面有着广泛的应用. 由于 TiO₂ 禁带能隙(3.2 eV) 较宽, 只有在紫外光照射下才显示光催化活性, 因此, 通过改性或敏化使 TiO₂ 在可见光区具有光学活性已成为光催化研究领域的重要课题. 自 Asahi^[3] 发现氮掺杂能使 TiO₂ 在可见光照射下分解水以来, 阴离子掺杂工作已引起了人们的关注. 一些课题组已相继报道了碳、氮、硼、硫、氟等非金属掺杂 TiO₂ 和一些新的半导体催化材料^[4-14]的制备和光催化性能, 这些催化剂在可见光区均有一定的光催化活性. 最新研究表明, 采用不同离子共掺杂或阴、阳离子共掺杂^[14-20]等方法可以进一步提高 TiO₂ 催化剂的光吸收范围和催化活性.

当金属粒子沉积在 TiO₂ 表面后, 金属-TiO₂ 界面间的 Schottky 势垒可以有效地充当电子陷阱, 降低光生电子与空穴的复合几率^[21]. 因此, 可以预见, 将金属粒子复合到阴离子掺杂 TiO₂ 催化剂上可以进一步提高 TiO₂ 的光催化活性, 这方面的工作尚未见报道.

本文通过光分解沉积法在 N 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒表面复合 Pt 金属纳米颗粒, 研究了 Pt、N 共掺杂催化剂在可见光照射下对 TCA 光催化降解反应. 研究表明, Pt、N 共掺杂可在较大程度上提高纳米 TiO₂ 在可见光区的光催化降解反应性能.

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

(1) TiO₂ 纳米颗粒的制备. 12.5 mL Ti(OC₄H₉)₄ 用 4 mL 无水异丙醇稀释后, 在剧烈搅拌下缓慢滴入 150 mL 去离子水中, 用稀硝酸调节溶液 pH 值约为 2 后, 室温搅拌数小时, 升温至 75 °C, 晶化 3 h, 得澄清透明的胶体溶液. 在旋转蒸发仪上脱除溶剂, 经不同温度下焙烧后, 得纳米 TiO₂.

(2) N 掺杂纳米 TiO₂ 的制备^[5]. 磁搅拌下, 向上述方法制得的 TiO₂ 溶胶中加入适量的三乙胺, 滴加过程中溶液温度升高, 加完后澄清透明的溶胶转变为黄色的凝胶. 将凝胶超声处理 15 min, 又得到透明胶体溶液. 在旋转蒸发仪上脱除溶剂, 所得固体在 60 °C 下真空干燥过夜, 再经不同温度焙烧后, 得 N 掺杂纳米 TiO₂(记为 N-TiO₂).

(3) Pt、N 共掺杂催化剂的制备. 将适量的 7.7 × 10⁻³ mol · L⁻¹ H₂PtCl₆ 溶液与 0.5 g N-TiO₂ 混合, 加入少量 0.1 mol · L⁻¹ 的甲酸溶液, 用稀碱将悬浮液调至弱碱性, 通 N₂ 除氧 15 min, 以 500 W 的高压汞灯为光源照射悬浮液使 H₂PtCl₆ 在光照下分解还原并沉积于 N-TiO₂ 之上. 离心分离, 沉淀用去离子水反复清洗, 直至无 Cl⁻ 离子检出, 在 100 °C 下真空干燥, 得 Pt、N 共掺杂催化剂(记为 Pt/N-TiO₂).

1.2 测试与表征

2005-01-28 收到初稿, 2005-04-05 收到修改稿. 联系人: 杨平(E-mail: pyang@suda.edu.cn; Tel: 0512-65112645). *江苏省自然科学基金(BK2003031)和江苏省教育厅(03KJB150115)资助项目

用 Rigaku D/MAX RB 型 X 射线衍射仪($\text{CuK}\alpha$)对样品作物相分析,工作电压 40 kV,通过 Scherrer 公式估算其粒径;XPS 检测在 VGESCALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪上进行, $\text{Al K}\alpha$ (1486.6 eV)射线为激发源,污染碳 C1s (284.6 eV)为结合能标准。

将小片滤纸浸入液态石蜡中,取出后在滤纸上仔细敷上一薄层粉末样品,在 TU-1810 SPC 型紫外-可见分光光度仪上测定样品在 200~800 nm 的吸光度^[22];样品与 KBr 混合后压片,在 Nicolet Magna 550 型红外光谱仪上测定红外光谱。

将 TiO_2 溶胶滴在经过预洁净处理的 2 cm×4 cm 导电玻璃(OTE)上,在 Model KV-4a 型涂膜仪上以 $2000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度旋转涂膜,室温凉干后,400 °C 焙烧 2 h,得到 TiO_2 工作电极,用同样的方法制得 N- TiO_2 膜的工作电极.在 TiO_2 和 N- TiO_2 电极上滴适量的 $1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液,用 500 W 高压汞灯照射电极数分钟,使 H_2PtCl_6 在光照下分解还原为金属 Pt,用去离子水反复冲洗电极后烘干,即可制得 Pt 掺杂 TiO_2 和 Pt、N 共掺杂 TiO_2 工作电极。

在 100 mL 石英烧杯中加入约 50 mL NaOH 溶液($0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为电解质溶液,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Pt 电极为辅助电极,通过电化学工作站(Chi600)记录 $I-V$ 、 $I-t$ 曲线.测量时,以 500 W 高压汞灯为光源,从工作电极正面照射,经 Toshiba B-47 型滤光片滤去紫外光。

1.3 光催化活性测定

光催化降解反应在带有磁搅拌的 100 mL 耐热容器中进行,向 25 mL 浓度为 $1\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 三氯乙酸溶液中加入 6.5 mg 催化剂,在暗箱中搅拌 30

min,让催化剂与有机物分子达到吸附平衡.反应时将 500 W 高压汞灯置于溶液上方照射,通过 Toshiba B-47 型滤光片滤去紫外光,光源距溶液表面约 15 cm,滤光后光源照度约为 $8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.用氯离子选择电极测量 Cl^- 离子浓度,每次测量前,先用标准 NaCl 溶液标定氯离子电极. Cl_3CCOOH 的光降解率 α 由下式计算:

$$\alpha = [\text{Cl}^-]/[\text{Cl}^-]_0 \times 100\%$$

式中 $[\text{Cl}^-]$ 是给定光照时间下产生的 Cl^- 离子浓度, $[\text{Cl}^-]_0$ 为氯乙酸完全降解时所产生的 Cl^- 离子浓度.空白实验表明,没有催化剂存在时,在相同光照条件下 Cl_3CCOOH 基本不被可见光降解。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂表征

图 1(A)为 N- TiO_2 在不同温度焙烧 2 h 后的 XRD 图谱,300 °C 下焙烧 2 h,只有锐钛矿晶相形成,与文献[5]报道相符.400 °C 焙烧 2 h 后有少量金红石相出现,焙烧温度升高,金红石相比例增多,600 °C 焙烧 2 h 后, TiO_2 完全转化成金红石相.图 1(B)为 Pt/N- TiO_2 (400 °C, 2 h)样品的 XRD 图谱, XRD 图中没有检出 Pt 的特征衍射峰. N 掺杂后锐钛矿晶胞体积约增加了 1.7%, Pt 掺杂对晶胞体积基本没有影响.根据 Scherrer 公式可以估算出 N- TiO_2 (400 °C, 2 h)粒径约为 10~12 nm.从样品 N- TiO_2 XPS 谱图 396 eV 处可以检出一弱谱峰,可归属于 TiO_2 晶格中 N 的特征峰^[3](吸附 N_2 的结合能约在 402 eV),因此可确定有少量的 N 进入了 TiO_2 晶格。

图 2 为样品的 FT-IR 图,由图可以看出,经 400

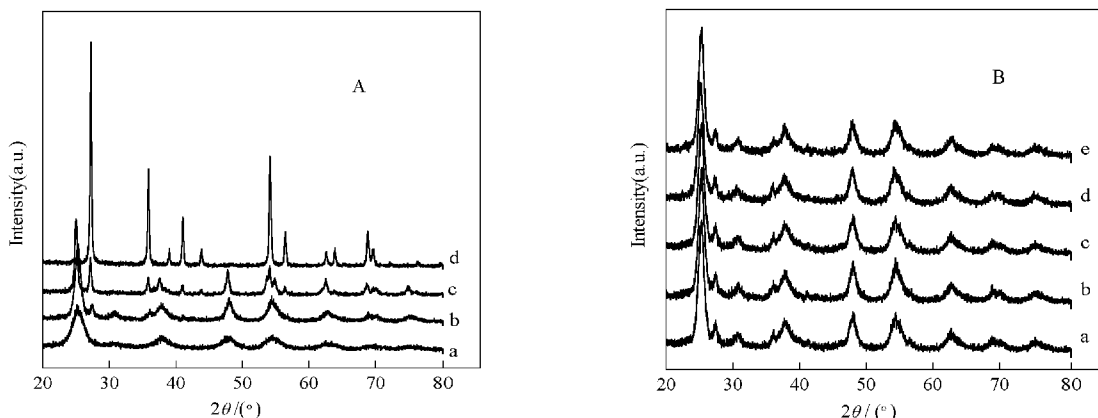


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the samples

(A) N- TiO_2 calcined at different temperatures for 2 h: (a)300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C;

(B) Pt/N- TiO_2 (calcined at 400 °C, 2 h): (a) 0%(w) Pt, (b) 0.25% Pt, (c) 0.5% Pt, (d) 1.0% Pt, (e) 2.0% Pt

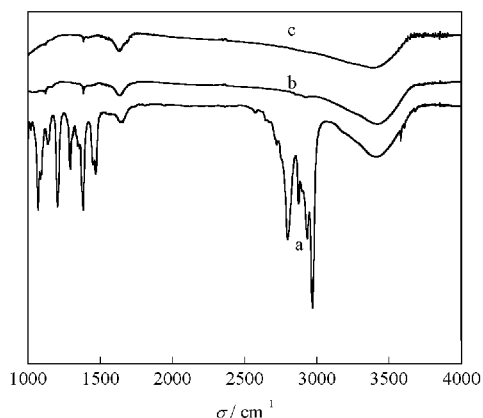


图2 样品的 FT-IR 图谱

Fig.2 Infrared spectra of the samples

- (a) triethylamine; (b) N-TiO₂ calcined at (400 °C, 2 h);
(c) Pt/N-TiO₂(calcined at 400 °C, 2 h, 0.5 %Pt)

℃焙烧后,在 N-TiO₂ 和 Pt/N-TiO₂ 中的三乙胺均已被除去.图3是样品的紫外-可见吸收光谱图,TiO₂半导体的禁带宽度 E_g 约为 3.2 eV,当载流子从价带(主要是O的2p轨道)跃迁至导带(主要指Ti³⁺的 t_{2g} 轨道)时,在紫外光区会有较强的吸收.从图中可看出,N掺杂后的 N-TiO₂ 吸收边带相对于 TiO₂ 约有 20 nm 红移,且在 400~500 nm 处有弱吸收,这主要是因为 N 部分取代 O 后,N 的 p 轨道与 O 的 2p 轨道杂化,使其带隙变窄^[7].而沉积在催化剂表面的 Pt 对 TiO₂ 吸收边带没有明显影响.

2.2 催化剂的光催化活性

在可见光照射下,经不同温度焙烧 2 h 的 N-TiO₂ 催化三氯乙酸光降解反应结果见图4A.400 °C 焙烧 2 h,催化活性达最大.焙烧温度超过 400 °C,催化活性下降.这可能是因为经合适温度焙烧后,适量

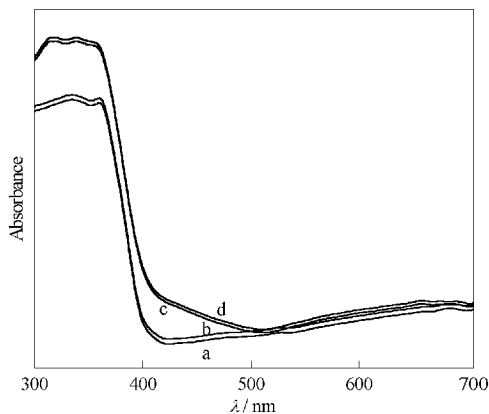


图3 样品的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of the samples

- (a) TiO₂; (b) Pt-TiO₂; (c) N-TiO₂; (d) Pt/N-TiO₂

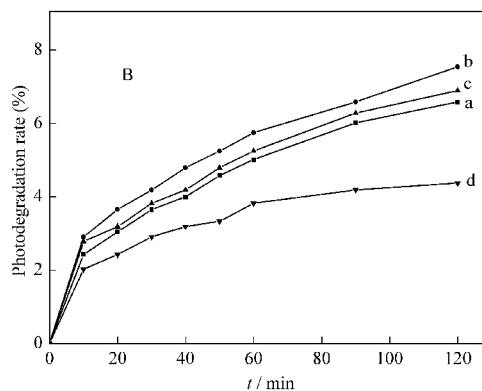
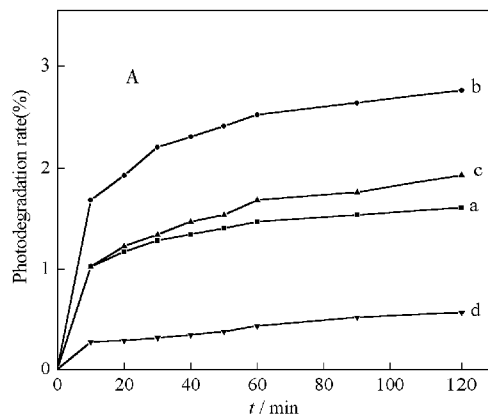


图4 可见光照射下的光催化降解TCA反应

Fig.4 Photocatalytic degradation of TCA irradiated under visible light

- A: N-TiO₂ calcined at (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C for 2 h; B: Pt/N-TiO₂ (a) 0.25% Pt(w), (b) 0.5%Pt(w), (c) 1.0%Pt(w), (d) 2.0%Pt(w)

的 N 原子取代了锐钛矿晶格中的 O 原子,形成了较为完整的微量 N 取代的锐钛矿晶型(TiO_{2-x}N_x),降低了半导体的禁带宽度,因而在可见光照射下具有光催化活性.当焙烧温度大于 400 °C, TiO₂ 晶格中 N 会被 O 所取代, N 掺杂效应降低,同时,比表面降低,部分锐钛矿晶相转化成金红石晶相,这些均会导致催化活性降低^[23].图 4B 是在可见光照射下, Pt 沉积量对样品催化活性的影响.当负载 Pt 的质量分数为 0.5%时,可见光照射下催化活性最高, Pt/N-TiO₂ 的催化活性大约是 N-TiO₂ 的 3 倍. Zhao 等^[24]指出,在 TiO₂ 表面沉积 Pt 后会产生新的低于 TiO₂ 导带能量的分支电子态(derived electron states),当 Pt/N-TiO₂ 吸收可见光后,光生电子会迁至 Pt 分支电子态,使得 Pt 上的电子密度增大.电子的迁移可以使光生电子-空穴分离,在一定程度上抑制了电子-空穴对的复合,提高催化活性.但沉积的 Pt 过量时, Pt 或 Pt-

表 1 几种催化剂在可见光照射下降解 TCA 的表现速率常数

Table 1 Apparent rate constants of TCA photodegradation irradiated under visible light of the samples

Sample	Pt/N-TiO ₂	N-TiO ₂	Pt/TiO ₂	TiO ₂
apparent rate constant(min ⁻¹)	5.5×10 ⁻⁴	1.6×10 ⁻⁴	<1.5×10 ⁻⁵	<1.0×10 ⁻⁵

TiO₂ 界面也会成为光生载流子的复合中心,降低催化活性。

TCA 光降解反应符合准一级反应动力学过程,作 $\ln(C_0/C)$ 与 t 的关系图可求出各催化剂对 TCA 光降解的表现速率常数(表1)。在可见光照射下,催化剂的催化活性依 TiO₂ < Pt/TiO₂ < N-TiO₂ < Pt/N-TiO₂ 的顺序增高。

2.3 催化剂的光电性质

在 0.75 V(对 SCE)工作电压下不同电极的光电流图谱见图 5。无光照时,只有微量暗电流通过电极,在可见光照射间隙里,呈现明显的阳极光电流平台。以 N-TiO₂ 和 Pt/N-TiO₂ 为工作电极时光电流分别为 2.0 μ A 和 5.3 μ A。N-TiO₂ 电极上掺入微量金属 Pt 后,电极的光电流大大提高,说明氮掺杂后的 N-TiO₂ 虽然在可见光激发下可以产生光生电子-空穴对,但相当一部分光生电荷在扩散过程中重新复合而被消耗掉,Pt 的引入提高了光生电子-空穴的分离效率,因而在相同光照条件下 Pt/N-TiO₂ 电极的光电流最强。通过电极的光电流依 TiO₂ < Pt/TiO₂ < N-TiO₂ < Pt/N-TiO₂ 的顺序增高,与相应催化剂在可见光激发下的催化活性顺序一致,表明最终到达催化剂表面的光生载流子数量与光催化反应密切相关。

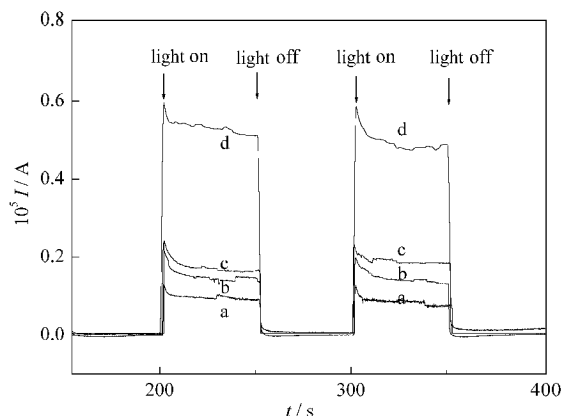


图 5 可见光照射下几种工作电极的 $I-t$ 曲线
Fig.5 Photocurrent response of the OTEs to visible light irradiation

(a) TiO₂; (b) Pt-TiO₂; (c) N-TiO₂; (d) Pt/N-TiO₂

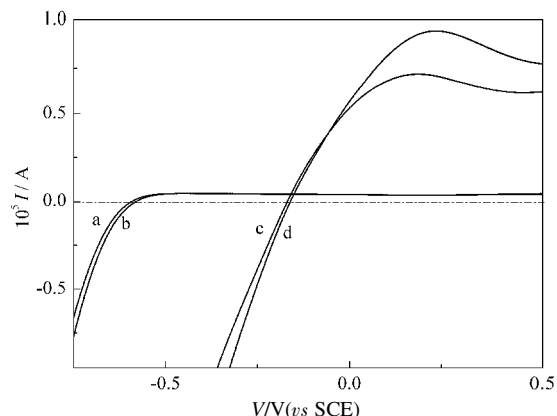


图 6 几种工作电极在可见光照射下的 $I-V$ 曲线
Fig.6 The photocurrent as a function of applied voltage under visible light irradiation
(a) TiO₂; (b) N-TiO₂; (c) Pt-TiO₂; (d) Pt/N-TiO₂

图6是电极的光电流-电压($I-V$)特征曲线,从 $I-V$ 曲线可了解电极的零电流电势的变化情况。零电流电势相当于纳米半导体的表面平带能,零电流电势向正向移动时与电极表面负电荷降低相对应^[25]。在可见光照射下, Pt/N-TiO₂ 电极的零电流电势与 TiO₂ 及 N-TiO₂ 电极相比,向正方向约有 0.4 V 正移,这表明 Pt 的存在不仅可以抑制光生载流子的复合,而且可以加速光生电子的界面迁移。而在同样的条件下, N-TiO₂ 电极与 TiO₂ 电极零电流电势差别很小,这说明 N-TiO₂ 和 TiO₂ 催化活性的差异主要是由于它们具有不同的禁带隙宽度。

3 结论

采用 N, Pt 双组分对 TiO₂ 共掺杂制备的催化剂 Pt/N-TiO₂ 在可见光照射下具有一定催化活性。N 的掺杂减小了 TiO₂ 的带隙,使得 N-TiO₂ 催化剂在可见光区具有光催化活性,适量 Pt 掺杂抑制了光生载流子的复合,加速了电子界面传递速度,从而更进一步提高了催化剂在可见光下的光催化反应性能。

References

- Honda, K.; Fujishima, A. *Nature*, **1972**, **238**: 37
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 69
- Asahi, R.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, **293**: 269
- Khan, S.; Al-Shahry, M.; Ingler, Jr. W. B. *Science*, **2002**, **297**: 2243
- Gole, J. L.; Stout, J. D. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 1230
- Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 5483
- Diwald, O.; Thompson, T. L.; Gorsalski, E. G.; Walck, S. D.; Yates,

- J. T. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 52
- 8 Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Itoh, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, **81**: 454
- 9 Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Yamamoto, S.; Miyashita, A.; Tanka, S. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **93**: 5156
- 10 Hattori, A.; Yamamoto, M.; Tada, H.; Ito, S. *Chem. Lett.*, **1998**, **32**: 707
- 11 Hattori, A.; Shimoda, K.; Tada, H.; Ito, S. *Langmuir*, **1999**, **15**: 5422
- 12 Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**: 772
- 13 Zou, Z. G.; Ye, J. H.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Nature*, **2001**, **414**: 625
- 14 Zhao, W.; Ma, W. H.; Chen, C. C.; Zhao, J. C.; Shuai, Z. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 4782
- 15 Nukumizu, K.; Nunoshige, J.; Takata, T. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**(2): 196
- 16 Luo, H. M.; Takata, T.; Lee, Y. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 846
- 17 Liu, H. Y.; Gao, L. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**: 730
- 18 Yang, P.; Lu, C.; Hua, N. P.; Du, Y. K. *Materials Letters*, **2002**, **14**: 794
- 19 Zhang, Y. H.; Xiong, G. X.; Yao, N.; Yang, W. S.; Fu, X. Z. *Catalysis Today*, **2001**, **68**: 89
- 20 Li, Y. X.; Wang, T. H.; Peng, S. Q.; Lü, G. X.; Li, S. B. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, **20**(12): 1434 [李越湘, 王添辉, 彭绍琴, 吕功煊, 李树本. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(12): 1434]
- 21 Sun, B.; Vorontsov, A. V.; Smirniotis, P. G. *Langmuir*, **2003**, **19**: 3151
- 22 Dvoranova, D.; Brezova, V.; Maziur, M.; Malati, M. A. *Appl. Catal. A*, **2002**, **37**: 91
- 23 Yin, S.; Aita, Y.; Komatsu, M.; Wang, J. S.; Tang, Q.; Sato, T. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**: 674
- 24 Zhao, W.; Chen, C. C.; Li, X. Z.; Zhao, J. C. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 5022
- 25 Chandrasekharan, N.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 10851

Titanium Dioxide Nanoparticles Codoped with Pt and N for Photodegradation of Cl₃CCOOH*

HUA, Nan-Ping¹ WU, Zun-Yi¹ DU, Yu-Kou¹ ZOU, Zhi-Gang² YANG, Ping¹

(¹Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215006; ²Ecomaterials and Renewable Energy Research Center, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Nanoparticles of titanium dioxide doped with nitrogen(N-TiO₂) were synthesized using sol-gel method. Nano-TiO₂ codoped with platinum and nitrogen(Pt/N-TiO₂) was prepared by photolysis-deposition of H₂PtCl₆ on N-TiO₂ (0.5% (w) Pt). The onset of the absorption spectrum of Pt/N-TiO₂ has a 20 nm red-shift and a weak absorption in the wavelength region from 400 to 500 nm compared with the spectrum of the non-doped catalyst. The photocurrent of Pt/N-TiO₂ electrode is five times higher than that of TiO₂ electrode. The photodegradation yield of trichloroacetic acid over Pt/N-TiO₂ catalyst is 8% under visible light irradiation for 2 h. Doping nitrogen in TiO₂ reduces the band gap of anatase, which makes N-TiO₂ possess catalytic activity in visible light region. Pt clusters precipitated on nano-TiO₂ may retard the recombination of the photo-excited charge carriers and improve interfacial charge transfer. Pt/N-TiO₂ catalyst benefited from both of the effects.

Keywords: Nano-TiO₂, Pt and N codoping, Trichloroacetic acid, Visible light, Photodegradation