

负载贵金属光催化剂的光催化活性研究*

张金龙 赵文娟 陈海军 徐华胜 陈爱平¹ 安保正一²(华东理工大学精细化工研究所; ¹华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237; ²大阪府立大学工学部,大阪 599-8531,日本)

摘要 在注入 V 离子的二氧化钛光催化剂上负载贵金属, 制备了在可见光照射下具有高光催化活性的功能型光催化剂, 研究在可见光和太阳光照射下丙炔的光催化水解反应, 利用这些改性的二氧化钛构筑太阳能到化学能的转换系统. 研究结果发现了 V/Pt 光催化剂在丙炔和水的光催化水解反应中, 由于贵金属的存在, 有利于促进发生加氢反应; 导致丙炔的生成量增加. 在可见光下的光催化活性也和负载贵金属所处的氧化状态有着密切的关系, 贵金属完全被还原到 0 价是提高光催化活性的必要条件.

关键词: 二氧化钛, 光催化剂, 可见光, 贵金属负载, 离子注入
中图分类号: O643.32

二氧化钛半导体由于具有特异的光物理化学性能在光催化领域受到了极大的关注^[1-3], 尤其是作为光能转换材料, 在太阳能利用、环境保护、卫生医疗等许多领域引起了研究人员的兴趣^[4-6], 但二氧化钛半导体的能带较宽 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$), 它的吸收仅限于紫外光区域, 而太阳光中紫外线的含量仅为 3% ~ 4%, 拓展二氧化钛在可见区域的吸收范围是光催化技术实用化的当务之急. 利用离子注入法在二氧化钛半导体中掺杂过渡金属元素是光催化可视化的有效途径^[7-8]. 但二氧化钛半导体的光量子转化效率还比较低, 在前文^[9]中负载了贵金属的光催化剂, 可以大大提高二氧化钛的光催化活性和选择性. 如果在过渡金属离子注入的二氧化钛上负载贵金属, 能够提高二氧化钛的光催化活性和选择性, 那将极大拓展二氧化钛光催化剂的使用范围. 在本研究中, 为了有效利用太阳能, 制备了在可见光照射下具有高光催化活性的功能型光催化剂, 在注入过渡金属 V 离子的二氧化钛光催化剂上负载贵金属, 研究在可见光和太阳光照射下丙炔的光催化水解反应, 利用这些改性的二氧化钛构筑太阳能到化学能的转换系统.

1 实验部分

1.1 纳米光催化剂的制备

本实验中使用的纳米二氧化钛光催化剂是从 TiCl_4 气相法制备的 P-25, 它们在空气中 723 K 焙烧 5 h 后使用.

1.2 离子注入纳米二氧化钛光催化剂的制备

利用 150 keV 离子注入装置, 炉温为 573 ~ 1073 K, 离子源材料 V 的蒸汽压为 1.33 ~ 0.133 Pa, 载气为 N_2 ^[8], 在上面所述的纳米二氧化钛中注入 V 离子 (以下以 V/P-25 表示).

1.3 贵金属负载法

1 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 500 mL 的离子交换水中, 配制成浓度为 $3.86 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液. 取一定量的溶液, 加入 0.5 g P-25 或 V/P-25, 搅拌 24 h, 然后在旋转蒸发仪上把溶剂蒸掉. 制备的光催化剂放入干燥器在 373 K 干燥一夜, 然后放入马弗炉中在 723 K 空气气氛中焙烧 5 h, Pt 的负载量均为 1.0% (以下用 Pt/P-25、Pt/V/P-25 表示). 同样方法制备 Pd/P-25, Pd/V/P-25.

1.4 XPS 测定

X 光电子能谱的测定是用 ESCA-3200 装置. 把粉末或者板状试样用导电双面胶布固定. 放入试样室后, 排气 2 h, 开始分析. 室温测定, X 射线源为 Mg K_α 射线 (1253.6 eV). 得到的谱图经过平滑

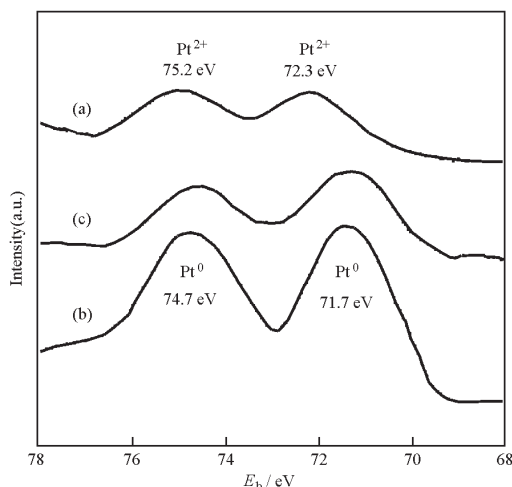


图1 刚制备和 H_2 还原 Pt/V/P-25 光催化剂的 XPS 图谱

Fig. 1 XPS spectra of the as-prepared Pt/V/P-25 (a) and Pt/V/P-25 photocatalyst after H_2 reduction for 3 h at 473 K (b) and (c) is Pt foil as the reference

处理后以 C 1s, $E_b = 285.2$ eV 作为电荷校正标准.

1.5 预处理和光催化反应

在石英反应管中加入 100 mg 前面所制备的光催化剂, 一边排气, 慢慢升高温度至 423 K, 保温 1 h, 通入 5.32×10^3 Pa 的氧气, 然后再升温至 723 K. 在此温度下氧气处理 3 h, 在 473 K 下脱气处理 2 h, 降至室温, 导入反应物丙炔和水 (30 μmol 的丙炔和 150 μmol 的水). 灯源用东芝 SHL-100 高压水银

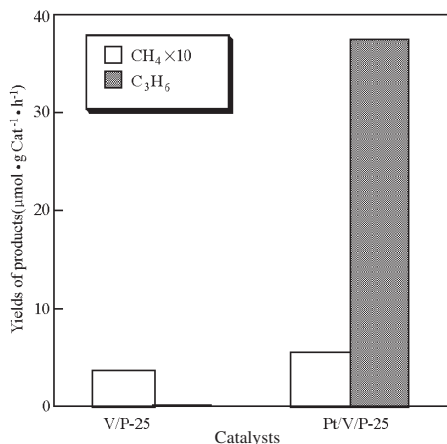


图2 紫外光 ($\lambda > 270$ nm) 照射下 C_3H_4 和 H_2O 在 Pt/V/P-25 和 V/P-25 上进行的光催化反应

Fig. 2 Yields of products in the photocatalytic reaction of C_3H_4 with H_2O on V ion-implanted P-25 and Pt loaded V ion-implanted P-25 under UV light irradiation ($\lambda > 270$ nm)

灯, 滤色片用 UV-27 和 UV-45 (分别滤去 270 nm 和 450 nm 以下的光线). 反应物用恒温槽在 330 K 保温. 光照反应 3 h 后, 气相色谱 (岛津 GC-12A、14A) 定量检测反应生成物, 数据处理用岛津 C-R5A.

1.6 室外太阳光光催化实验

预处理实验和上面一样, 但在太阳光照射下, 为了使石英反应管保持恒温, 用冰水冷却反应管, 保持温度在 275 K 左右, 每隔一小时测定太阳光的光强, 取其平均光强度. 太阳光照射时间是在上午 9:00 到下午 5:00, 反应结束后, 利用气相色谱分析.

2 结果和讨论

2.1 V 离子注入后负载贵金属催化剂的 XPS 谱

从图 1 可知, (a) 是刚制备的 Pt/V/P-25 光催化剂所测试的 XPS 图谱, 铂是以氧化态 Pt^{2+} 存在, 经过氢气还原后, 可以把 Pt^{2+} 完全还原为 Pt^0 , 如图 1(b) 所示. 图 1(c) 是作为参比的单质铂箔的 XPS 图谱. 从以上实验结果可知, 注入 V 离子后负载贵金属的 XPS 实验结果和未注入 V 离子一样^[9]. V 离子的注入没有影响所负载贵金属的表面物理化学性质.

2.2 贵金属负载后的光催化活性

图 2 所示的是在紫外光照射下丙炔和水在 Pt/V/P-25 和 V/P-25 上进行的光催化反应. 从图可知, 以 Pt/V/P-25 为光催化剂时, 生成的丙烯要比

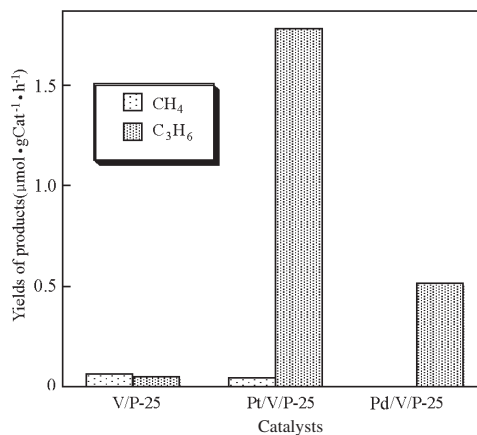


图3 V 离子注入后的 P-25 光催化剂上负载贵金属, 在可见光照射下 ($\lambda > 450$ nm) 对 C_3H_4 与 H_2O 光催化反应活性的影响

Fig. 3 The effect of the loaded metals on the photocatalytic reaction of C_3H_4 with H_2O on V ion-implanted P-25 under visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm)

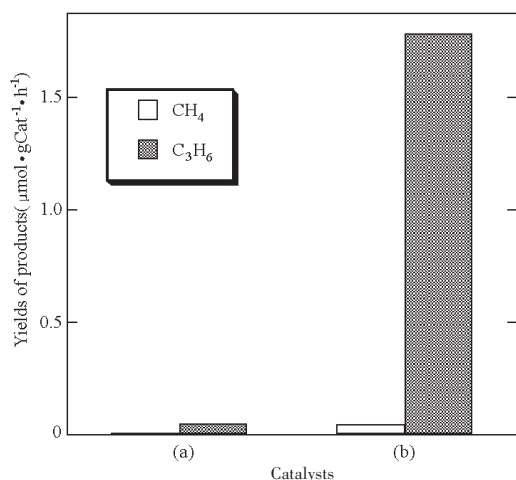


图4 可见光照射下 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) Pt 以不同氧化状态负载在 V 离子注入 P-25 上对 C₃H₄ 与 H₂O 光催化反应活性的影响

Fig. 4 Yields of products in the photocatalytic reaction of C₃H₄ with H₂O on Pt loaded V ion-implanted P-25 under visible light irradiation ($\lambda > 450 \text{ nm}$) (a) after oxygen treatment, (b) after hydrogen reduction treatment

以 V/P-25 为光催化剂时的生成量显著增加, 而甲烷的量增加不够. 因为在 Pt/V/P-25 光催化剂上, Pt 作为还原位置把 H⁺ 还原为 H 自由基, 从而和丙炔发生氢加成反应, 大大增加了丙烯的生成量. 另一方面, 掺杂的 Pt 被还原后, 主要以金属 Pt 颗粒的形式分布于二氧化钛的表面, 并且由于二氧化钛的 Fermi 能级比 Pt 的高, 电子将不断从 TiO₂ 向 Pt 颗粒迁移, 直到两者 Fermi 能级相等为止. 这样在 Pt 颗粒和 TiO₂ 颗粒界面处将形成肖特基势垒^[10]. 促进光生电子-空穴对的分离, 并有效抑制它们的复合. 因此, V/P-25 和 Pt/V/P-25 光催化剂相比, 后者的光催化活性显著提高了.

从紫外光照射下的光催化反应结果可以知道, 二氧化钛光催化剂中负载 Pt 贵金属后, 表现出很高的光催化活性. 图 3 表示了 V 离子注入后的二氧化钛光催化剂上负载 Pt 和 Pd 贵金属后, 在可见光照射下 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) 的光催化活性. 结果表明, 在可见光照射下, 负载贵金属 Pt 和 Pd 后, 光催化活性有显著的提高, 尤其是加氢生成物丙烯的生成量大大增加. 在紫外光照射下时, Pd/P-25 的光催化活性最高, 而在可见光照射下, Pt/V/P-25 的光催化活性要比 Pd/V/P-25 高.

图 4 表示 Pt 以不同的氧化状态负载在 V 离子

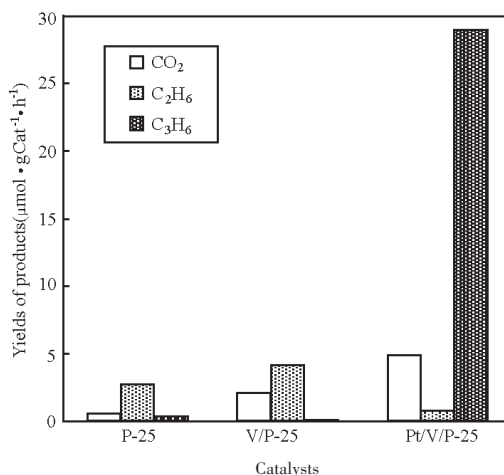


图5 V 离子注入 P-25 后负载 Pt 在太阳光照射下对 C₃H₄ 与 H₂O 光催化反应的影响

Fig. 5 Effect of Pt loaded on the photocatalytic reaction of C₃H₄ with H₂O on V ion-implanted P-25 under solar beam

注入二氧化钛上的光催化活性. 可见光照射下的实验结果和紫外光照射下一样, 对于 Pt/V/P-25 来说, 没有氢还原处理, 光催化反应几乎不能进行. 从图 1 的 XPS 的结果可以知道, Pt 经过氢还原处理后, 几乎全部还原成 0 价的单质金属, 经过氢还原的 Pt/V/P-25 光催化剂表现出了很高的光催化活性. 也就是说, 如果铂不被还原到 0 价, 在可见光照射下, 光催化反应活性较低.

2.3 太阳光照射下的光催化活性

Pt/V/P-25 作为光催化剂, 直接在太阳光照射下进行反应, 实验结果如图 5 所示, 和光催化剂 Pt/V/P-25 在紫外光照射下的反应结果一样, 丙烯的生成量增加. 另一方面, 乙烷的生成量减少, 说明即使在太阳光照射下, 负载 Pt 后也能促进电荷的分离, 但是二氧化碳的生成量增加, 有可能是生成的酮、醛等其它氧化物吸附在催化剂的表面, 使其容易完全矿化. 但详细的机理还有待于进一步研究.

可见光区域最高光催化活性的催化剂 V/P-25 和 Pt/V/P-25 在室外太阳光照射下, 进行了光催化反应. V 离子注入后的光催化剂 V/P-25 要比 V 离子注入前的光催化剂不论在晴天还是阴天, 光催化活性都高. 表明了离子注入后二氧化钛的吸收向可见光方向偏移, 光催化剂吸收可见光后, 能够以较高效率进行光催化反应.

研究了 V 离子注入后负载 Pt 和 Pd 的二氧化钛光催化剂在可见光照射下 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) 的光催化反应, 它和在紫外光照射下 ($\lambda > 270 \text{ nm}$) 的实验

结果一样,提高了光催化加氢反应的选择性和活性.在太阳光照射下,由于负载 Pt 后,促进电荷的分离,导致加氢反应的选择性显著增加.

References

- 1 Fujishima, A.; Honda, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, **44**: 1148; *Nature*, **1972**, **238**: 37
- 2 Zheng, S.; Gao, L. *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, **23** (6): 1126 [郑 珊,高 濂. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23** (6): 1126]
- 3 Cao, Y. A.; Zhang, X. T. *Chem. J. Chinese Universities*, **2001**, **22** (11): 1910 [曹亚安,张昕彤. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22** (11): 1910]
- 4 Sakata, T.; Kawai, T. M.; Grätzel, M. Energy resources through photochemistry. New York: Academic Press, Inc., 1983: 331
- 5 Schrauzer, G. N.; Guth, T. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**: 7189
- 6 Anpo, M.; Aikawa, N.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 2569
- 7 Anpo, M. *Catal. Survey Jpn.*, **1997**, **1**: 169
- 8 Anpo, M.; Ichihashi, Y.; Takeuchi, M. *Res. Chem. Inermed*, **1998**, **24**: 143
- 9 Zhang, J. L.; Xu, H. S.; Anpo, M. *Chem. J. Chinese Universities*, in press [张金龙,徐华胜,安保证一. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), 印刷中]
- 10 Pichat, P.; Mozzanega, M. N.; Disdier, J. *Nouv. J. Chim.*, **1982**, **11**: 559

Study of Loaded Photocatalysts by Precious Metals on the Photocatalytic Reactivity*

Zhang Jin-Long Zhao Wen-Juan Chen Hai-Jun Xu Hua-Sheng Chen Ai-Ping¹ Anpo Masa-Kazu²
(*Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*; ¹*Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*; ²*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531, Japan*)

Abstract The functional photocatalysts of high photocatalytic reactivity under visible light irradiation were prepared by loading precious metals on the vanadium ion implanted titanium oxide. The photocatalytic hydrolysis reaction of methylacetylene was studied under the visible light and solar beam. Those modified titanium oxides were used to construct conversion system of solar to chemical energy. It was found from experimental results that existance of precious metals on the V/TiO₂ photocatalysts has the advantage of promotion of hydrogenation reaction in photocatalytic hydrolysis reaction of methylacetylene, and increase of propene product. The photocatalytic reactivities under visible light irradiation have a close relationship with oxidation states of the precious metals on titanium oxide and it is necessary for increasing photocatalytic reactivities that precious metals be reduced to 0 valence.

Keywords: Titanium oxide, Photocatalyst, Visible light, Precious metal loaded, Ion implant