

表面键合型 $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的性能表征

陈晶玲, 兰心仁, 金春英

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以碳酸铵和溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 干凝胶为原料, 采用机械研磨-热处理法制备表面键合型 $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 并对样品的晶相组成、比表面积、光吸收性能、表面化学状态和表面光生载流子的分离效率等性质进行表征. 此外, 以气相的丙酮为模型污染物, 考察催化剂在紫外光($\lambda \approx 365 \text{ nm}$)照射下的光催化性能. 结果表明: $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化降解丙酮的转化率和矿化率分别为 82% 和 100%, 与纯 TiO_2 相比, 其转化率和矿化率分别提高了 105% 和 61%.

关键词: 表面键合; 碳酸根; TiO_2 ; 丙酮; 光催化

中图分类号: O 643

文献标志码: A

随着环境问题的日益突出, 光催化氧化技术受到了人们的广泛关注. 以 TiO_2 为基础的光催化具有催化剂光化学性质稳定, 能氧化降解大多数有机污染物、无毒、价廉和不产生二次污染等优点, 是具有开发前景的绿色环保型高级氧化技术^[1-2]. 但是, 如何改善光催化反应量子效率低(约 4%)的难题仍是目前光催化领域的研究重点. Wang 等^[3]研究表明, 采用 SO_4^{2-} 表面修饰 TiO_2 有利于催化剂光生电子向表面迁移、分离, 能显著提高光催化氧化降解有机污染物的效率. 但是, 在光催化反应中, 催化剂表面的 SO_4^{2-} 易流失, 催化剂稳定性差. 因此, 研制具有类似表面结构, 高活性和高稳定性的光催化剂具有实际意义. 本文采用机械研磨-热处理法制备表面键合型 $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 光催化剂, 研究表面键合碳酸根对 TiO_2 光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯、无水乙醇和碳酸铵(上海国药集团化学试剂有限公司, 分析纯); 盐酸(质量分数为 37%, 上海国药集团化学试剂有限公司), 使用前未经任何处理.

D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司), 铜靶($K\alpha, \lambda = 0.154\ 06 \text{ nm}$), 工作电压 40 kV、电流 40 mA; NOVA 1200e 型物理/化学吸附仪(BET- N_2 , 美国 Quantochrome 公司); 8400S 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 日本 Shimadzu 公司), KBr 压片; UV-2550 型紫外-可见漫反射吸收光谱仪(UV-vis DRS, 日本 Shimadzu 公司), BaSO_4 参比; ESCALB-250 型 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Fisher 公司), 铝靶($E = 1\ 486.2 \text{ eV}$), 样品室真空度 30 nPa, 以污染碳($\text{C}1s = 284.6 \text{ eV}$)为基准; FLS-920 型荧光光谱仪(PL, 英国 Edinburgh 公司).

1.2 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 干凝胶. 搅拌下, 将 15 mL 钛酸四丁酯缓慢滴至 150 mL 乙醇水溶液(含 3.6 mL 去离子水和 1 mL HCl), 继续搅拌 24 h 后, 溶液呈半透明溶胶状, 溶胶经 60 °C, 48 h 烘干, 得 TiO_2 干凝胶. 将 TiO_2 干凝胶 400 °C 焙烧 3 h 后, 得 TiO_2 催化剂.

将 TiO_2 干凝胶和 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ 按照质量比为 10 : 1 混合, 机械研磨($700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 120 min), 再经

400 °C, 3 h 焙烧后, 得 $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂。

1.3 光催化活性评价

催化剂的紫外光催化活性评价在自制的微型常压连续反应装置^[4]上进行。催化剂粒径为 40~60 目, 用量 0.2 g。反应物丙酮和产物 CO_2 由气相色谱 (Shimadzu GC2010) 在线自动取样分析。丙酮为钢瓶标准气, 体积分数 0.0495%, 气体流速 20 mL · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 分析

图 1 是催化剂的 XRD 测试分析结果。图 1 中: 2θ 为 25.4° 和 27.4° 处分别为 TiO_2 锐钛矿 (101) 晶面和金红石 (110) 晶面的衍射峰, 采用参比强度 (RIR) 法计算样品的晶相组成^[5], 采用 Scherrer 公式计算样品的平均晶粒度^[6]。

计算结果表明: TiO_2 样品含锐钛矿 (86%) 和金红石 (14%) 两种晶型, 晶粒度 7.5 nm, 比表面积 98 m² · g⁻¹。经碳酸铵处理后, TiO_2 样品的晶相结构和比表面积变化显著。碳酸铵处理能有效抑制 TiO_2 晶相转变、晶粒长大和团聚, 该催化剂的晶相成分为具有较高光催化本征活性的锐钛矿, 且各衍射峰宽化明显, 晶粒度为 3.4 nm, 具有较大比表面积 (124 m² · g⁻¹)。

一般地, 光催化剂的晶粒粒径越小, 光生电子和空穴越容易到达催化剂表面, 其重新复合的几率越小; 催化剂的比表面积越大, 不仅有利于入射光的吸收, 而且较多的表面活性位又增加了与反应物的接触几率, 更有利于污染物的降解^[7]。

2.2 XPS 和 FT-IR

催化反应中, 催化剂表面物种的化学状态是影响其催化性能的重要因素。催化剂的 XPS 谱图, 如图 2 所示。图 2 中: E_b 为结合能。由图 2 可知: 284.6 eV 处的谱峰对应于样品中内标碳源, 与 TiO_2 相比, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 表面生成了新的含碳物种, 谱峰 288.6 eV 应归属于 CO_3^{2-} 基团的结合能位置^[8]。

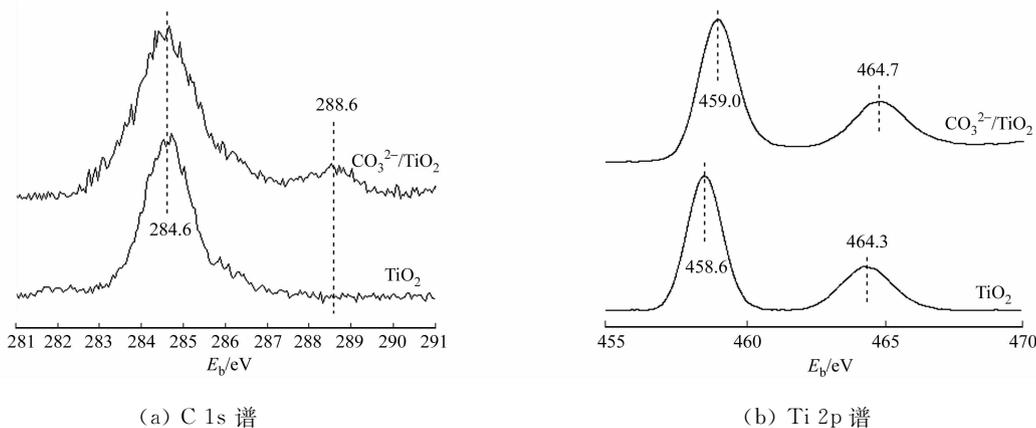


图 2 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of catalysts

另外, TiO_2 的 Ti 2p 谱峰对称地分布于 458.6 eV ($2p_{3/2}$) 和 464.3 eV ($2p_{1/2}$), 说明样品表面的 Ti 元素是以 +4 价存在的^[9]。 CO_3^{2-} 表面修饰后, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 的 Ti 2p 谱峰对称地分布于 459.0 eV ($2p_{3/2}$) 和 464.7 eV ($2p_{1/2}$), 其 Ti 2p 结合能位置比 TiO_2 提高了 0.4 eV, 说明表面 CO_3^{2-} 与 TiO_2 之间可能存在较强的化学键作用力。由于碳酸根的电负性比氧原子 (晶格氧) 大^[10], CO_3^{2-} 与 TiO_2 表面键合后, 通过 CO_3^{2-} 基团的电子诱导效应使 Ti 原子周围的电荷密度转移 $\text{Ti} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-})$, Ti 结合能升高。另外, XPS 测试中未发现 N 1s 信号源, 排除了氮掺杂催化剂的可能。XPS 的实验结果表明: 碳酸铵处理改变了 TiO_2

催化剂的表面组成及其化学环境。

催化剂红外谱图,如图3所示.由图3可知:样品在 $700\sim 450\text{ cm}^{-1}$ 区间均呈现宽的吸收带,应归属于Ti—O伸缩振动吸收,与 TiO_2 相比, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品的Ti—O吸收带较宽,主要归因于纳米粒子的量子尺寸效应^[11].当纳米粒子尺寸为 $2\sim 10\text{ nm}$ 时,其红外特征吸收谱带随粒径的减小而逐渐宽化,这与样品晶粒粒径的分析结果相符.另外, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品中, $1\ 627\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰归属于羰基的伸缩振动吸收, $1\ 394\text{ cm}^{-1}$ 处的谱峰归属于碳酸根的不对称伸缩振动吸收,对应于金属氧化物表面碳酸根的桥式或螯合式结构^[12].说明 CO_3^{2-} 与 TiO_2 表面键合后,生成了稳定的桥式或螯合式 $\text{Ti}-(\text{CO}_3^{2-})$ 表面物种.

2.3 UV-vis DRS 和 PL 分析

图4和图5分别是催化剂UV-vis DRS和PL谱图,其中 λ 为波长.图4中的漫反射吸收系数 $F(R)$ 由反射率 R 经K-M函数转换得到^[13],光催化剂的带隙阈值由 T_{auc} 曲线作切线与零基线相交得到^[14].

由图4可知: TiO_2 的光响应带隙为 3.0 eV , CO_3^{2-} 表面修饰后,催化剂样品的光吸收带边稍微蓝移,相应的带隙宽度增至 3.1 eV . $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 光吸收带边蓝移可能因为催化剂较小的晶粒尺寸而产生纳米粒子的量子尺寸效应^[11].纳米粒子尺寸越小,其有效带隙宽度越大,半导体的价带电势更正,导带电势更负,增强了半导体光催化剂对有机污染物的深度氧化、矿化能力.另外, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 还表现出较弱的可见光吸收能力,其光吸收延伸至约 500 nm ,这可能与少量碳酸物种间隙式掺杂在 TiO_2 价带顶附近引入碳杂质能级有关^[15].

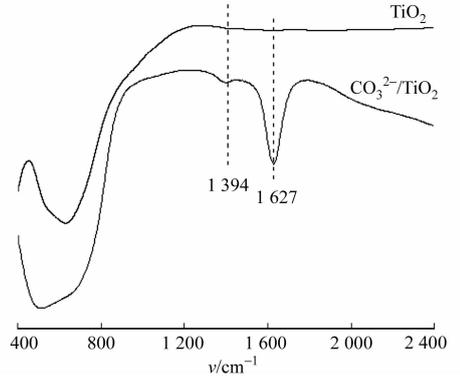


图3 催化剂的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of catalysts

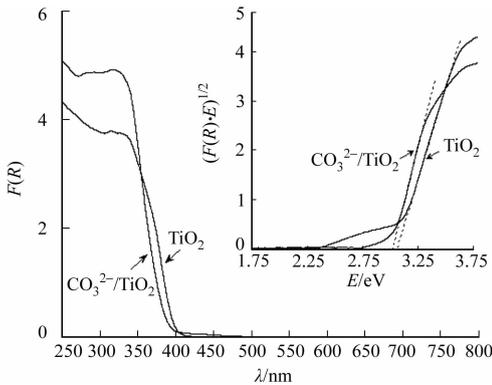


图4 催化剂的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig. 4 UV-vis DRS of catalysts

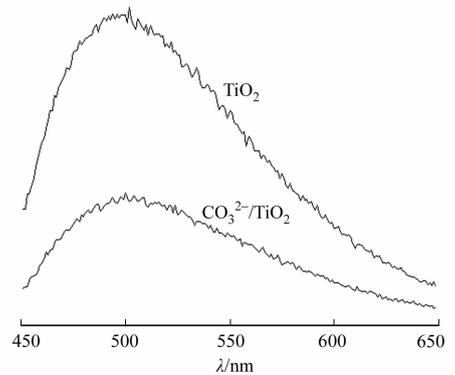


图5 催化剂的荧光谱图

Fig. 5 PL spectra of catalysts

由图5可知: CO_3^{2-} 表面修饰前后,样品的光致发光谱图基本相似, CO_3^{2-} 表面修饰并没有引起新的荧光现象;在 510 nm 处的荧光宽峰对应于束缚激子在 TiO_2 纳晶表面缺陷中心的复合发光^[16], CO_3^{2-} 表面修饰后,样品的荧光强度明显减弱,光生载流子的复合几率减小^[17].

2.4 光催化剂的活性

$\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 催化剂光催化降解丙酮的活性及稳定性,如图6~7所示.由图6可知: $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性明显优于 TiO_2 .反应 4 h 且光催化活性稳定后, TiO_2 对丙酮的转化率(η_c)和矿化率(η_m)分别为 40% 和 62% . CO_3^{2-} 表面修饰后,催化剂样品对丙酮的转化率和矿化率达 82% 和 100% ,其转化率提高了 105% ,催化剂对丙酮完全氧化矿化,生成 CO_2 .由图7可知:经 20 h 重复性实验, $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 样品仍保持良好的活性及稳定性,催化剂无明显失活现象.

综合测试结果表明: $\text{CO}_3^{2-}/\text{TiO}_2$ 具有较高光催化活性,还可能与其纯锐钛矿晶相组成、纳米小晶粒、大比表面积、宽禁带等性质有关.另外, CO_3^{2-} 表面修饰有效地改善了 TiO_2 光生载流子的分离效率.

在紫外光照条件下, TiO_2 价带(O 2p 轨道)上的电子跃迁至其导带(Ti 2p 轨道).由于表面键合碳

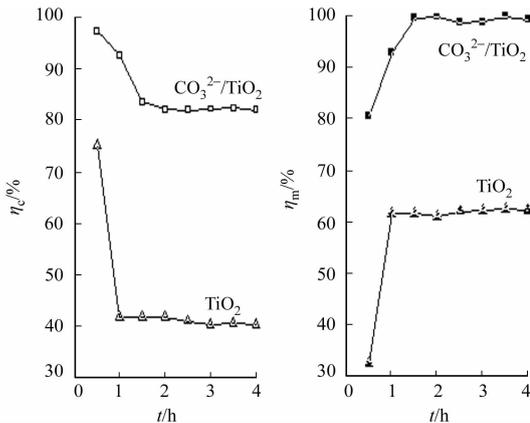


图 6 在紫外光线照射条件下
光催化降解丙酮的活性

Fig. 6 Photocatalytic degradation of acetone on catalysts under UV light irradiation

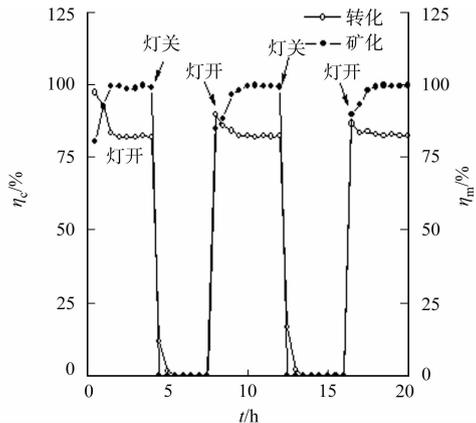


图 7 CO₃²⁻/TiO₂ 光催化降解
丙酮的重复性实验

Fig. 7 Repetitive degradation of acetone over the CO₃²⁻/TiO₂ under intermittent irradiation

酸根的 p-π 共轭效应及其对光生电子的强诱导作用,加速了 TiO₂ 体相光生电子向其表面迁移(图 8).从半导体表面的多相光催化机理分析可知,光催化反应的总量子效率由两个关键过程决定^[7]:1) 光生电子和空穴的重新复合与被捕获的竞争;2) 被捕获的电子和空穴的重新复合与界面间电荷转移的竞争.抑制光生电子和空穴重新复合与加速界面间电子转移,都将导致量子效率的提高.催化剂表面键合碳酸根后,增加了界面电子转移这一速度控制步骤的速率常数,同时也抑制了电子-空穴的重新复合,大大提高了 TiO₂ 光生载流子的分离效率和光催化反应的量子效率,增强了光催化剂的活性.

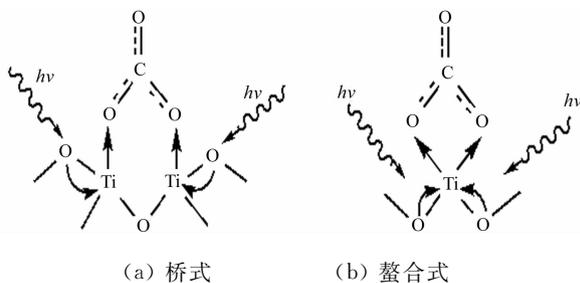


图 8 TiO₂ 表面键合碳酸基团的结构

Fig. 8 Structure of binding carbonate on TiO₂

3 结论

- 1) CO₃²⁻ 表面修饰 TiO₂ 改善了催化剂的晶相组成与结构.与 TiO₂ 相比,CO₃²⁻/TiO₂ 催化剂的锐钛矿含量高、晶粒小、比表面积大.CO₃²⁻ 的引入导致 TiO₂ 禁带宽度增大,增强了催化剂的氧化还原能力,有利于提高其光催化活性.
- 2) CO₃²⁻ 表面修饰 TiO₂ 改善了催化剂光生载流子的分离效率.通过碳酸根的 p-π 共轭效应及电子诱导作用,有利于提高 TiO₂ 光生载流子的分离效率和光催化反应的量子效率.
- 3) TiO₂ 表面键合碳酸根使光催化剂的反应性能显著提高.在光催化氧化降解丙酮的反应中,CO₃²⁻/TiO₂ 光催化降解丙酮的转化率和矿化率分别为 82%和 100%,与纯 TiO₂ 相比,其转化率和矿化率分别提高了 105%和 61%,并具有良好的活性稳定性.

参考文献:

[1] ZHANG Zi-zhong, WANG Xu-xu, LONG Jin-lin, et al. Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers[J]. J Catal, 2010, 276(2): 201-214.

[2] 陈亦琳, 陈林峰. Ag₂O 光催化过程中单质 Ag 的生成及作用机理研究[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2011, 32(6): 652-656.

[3] WANG Xin-chen, YU J C, LIU Ping. Probing of photocatalytic surface sites on SO₄²⁻/TiO₂ solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. J Photochem Photobiol A, 2006, 179(3): 339-347.

[4] 陈亦琳, 操小鑫, 林碧洲. 多壁碳纳米管改性 InVO₄ 光催化剂的制备及性能[J]. 无机材料学报, 2011, 26(5): 508-512.

- [5] ZHANG Heng-zhong, BANFIELD J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂ [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(15): 3481-3487.
- [6] EINAGA H, FUTAMURA S, IBUSUKI T. Complete oxidation of benzene in gas phase by platinized titania photocatalysts [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(9): 1880-1884.
- [7] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem Rev, 1995, 95(1): 69-96.
- [8] CHUNG S L, WANG C M. A sol-gel combustion synthesis method for TiO₂ powders with enhanced photocatalytic activity [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2011, 57(1): 76-85.
- [9] WERFEL F, BRÜMMER O. Corundum structure oxides studies by XPS [J]. Phys Scripta, 1983, 28(1): 92-96.
- [10] INAMOTO N, MASUDA S. Revised method for calculation of group electronegativities [J]. Chem Lett, 1982, 11(7): 1003-1006.
- [11] BRUS L. Electronic wavefunctions in semiconductor clusters [J]. J Phys Chem 1986, 90(12): 2555-2560.
- [12] NAKAMOTO K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds [M]. New York: Wiley Science, 1978: 249.
- [13] KORTUM G. Reflectance spectroscopy: Principles, methods, applications [M]. New York: Springer-Verlag, 1969: 103-127.
- [14] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. Phys Status Solidi, 1966, 15(2): 627-637.
- [15] TIAN Feng-hui, LIU Cheng-bu, ZHANG Dong-ju, et al. On the origin of the visible-light activity of titanium dioxide doped with carbonate species [J]. ChemPhysChem, 2010, 11(15): 3269-3272.
- [16] 井立强, 孙志华, 王百齐, 等. 采用溶胶-水热法合成掺 La 的 TiO₂ 纳米粒子及其表征 [J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 789-793.
- [17] YU Jia-guo, YU Huo-gen, CHENG Bei, et al. The effect of calcination temperature on the surface microstructure and photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by liquid phase deposition [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(50): 13871-13879.

Performance Characterization of Surface CO₃²⁻-Bonded TiO₂ Photocatalyst

CHEN Jing-ling, LAN Xin-ren, JIN Chun-ying

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Surface CO₃²⁻-bonded TiO₂ was synthesized by a mechanical milling method followed by thermal treatment, using ammonium carbonate and TiO₂ xerogel prepared by a sol-gel method as starting materials. Characterizations were carried out to determine crystalline composition, specific surface area, optical absorption property, surface chemical states and separation efficiency of photoinduced carriers on catalysts. The photocatalytic activity of the samples was determined by the degradation of gas-phase acetone under ultraviolet light ($\lambda \approx 365$ nm) irradiation. The results show the conversion rate and mineralization rate of acetone over the CO₃²⁻-bonded TiO₂ were up to 82% and 100%, respectively, which were correspondingly improved by 105% and 61%, compared with those on the pure TiO₂.

Keywords: surface-bonding; carbonate; TiO₂; acetone; photocatalysis

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 熊兴泉)