

试验研究

贵金属负载 TiO₂ 光催化降解甲苯研究

童玲方¹, 陈群华², 沈永高³, 许旭敏¹

(1.浙江省台州市环境保护局路桥分局, 台州 318050; 2.浙江国辐环保科技中心, 杭州 310012; 3.浙江省杭州市余杭区环境保护局, 杭州 311100)

摘要:采用 Degussa P25 TiO₂ 粉末, 利用光沉积法制备贵金属负载光催化剂 M/TiO₂ (M 分别为 Pt、Pd、Ag 和 Au)。通过气相甲苯光催化降解实验考察 M/TiO₂ 的光催化活性。实验结果表明: 负载 1.0 wt% 的 Pt、Pd、Ag 和 Au 四种贵金属均可提高 TiO₂ 光催化降解甲苯的效率, 其中 Pt/TiO₂ 的光催化活性最佳。循环伏安法(CV)、塔菲尔(Tafel)和 Mott-Schottky 电化学测试证明 Pt 的负载抑制光生电子和空穴的复合, 提高载流子浓度, 进而增强 TiO₂ 光催化活性。

关键词: 贵金属负载; TiO₂; 光催化活性; 电化学

中图分类号: TQ241.1+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2014)03-0026-04

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TOLUENE OVER TiO₂-SUPPORTED NOBLE METAL PHOTOCATALYSTS

TONG Ling-fang¹, CHEN Qun-hua², XU Xu-min¹

(1. Zhejiang province Taizhou City Environmental Protection Bureau Luqiao branch, Taizhou, 318050; 2. Zhejiang National Radiation Environmental Technology Centre, Hangzhou 310012)

Abstract: TiO₂-supported noble metal photocatalysts (M/TiO₂) were prepared by photodeposition using Degussa P25 TiO₂ powder. And their photocatalytic activities were studied by the photocatalytic degradation of gas toluene. The results indicated that M/TiO₂ loading with 1.0 wt% Pt, Pd, Ag and Au, respectively, can all improve the photocatalytic degradation efficiency of toluene. And Pt/TiO₂ had the highest photocatalytic activity. Cyclic voltammetry, Tafel and Mott-Schottky characterization proved that the deposition of Pt suppressed the separation of electron and hole, and enhanced the donor carrier concentration, then improved the photocatalytic activity of TiO₂.

Key word: Noble metal loading; TiO₂; photocatalytic activity; electrochemical

以纳米 TiO₂ 为代表的光催化技术凭借其温和的反应条件, 较少的二次污染和较低的运行费用等特点, 在 VOCs 治理领域表现出突出优势和广泛的应用前景^[1,2]。理论上 TiO₂ 可将 VOCs 完全矿化成无毒无害的 CO₂ 和 H₂O, 但在实际应用中存在电子和空穴容易重新复合, 导致光催化效率

降低这一问题。贵金属负载催化剂为解决这一不足提供了一条很好的途径。

贵金属负载是通过浸渍还原法或溅射法将贵金属或贵金属氧化物负载在半导体材料表面。贵金属在半导体表面的负载一般并不形成一层覆盖物, 而是形成原子簇, 聚集尺寸一般为纳米级, 且半导体的表面覆盖率往往是很小的, 因此半导体

具有较多的活性位^[3]。另一方面,贵金属与半导体接触后会导致能带向上弯曲形成 Schottky 势垒,有效阻止电子和空穴的复合。目前,有报道的贵金属主要有 Pt^[4-6]、Pd^[4]、Ag^[6]、Au^[4]等。其中,Pt 由于价格较其他贵金属低,还可促进 CO 的氧化^[5],研究最为广泛。Young 等^[6]称 Pt 的沉积能有效延长电子-空穴对的寿命,进而提高光催化反应效率。有文献还研究了不同实验体系下贵金属负载量对半导体光催化活性的影响^[4,7],认为适量的贵金属负载能提高半导体的光催化活性。但当贵金属负载量过大时,其可能成为电子-空穴的复合中心,加快电子和空穴复合,降低半导体光催化效率。因此,适合的负载量对提高半导体光催化效率起重要作用。

本研究选择具有代表性的 VOCs 污染物甲苯为研究污染物,采用光沉积法制备 1.0 wt% M/TiO₂ 催化剂(M 分别为 Pt、Pd、Ag 和 Au),比较不同贵金属负载催化剂的光催化活性。同时结合 CV、Tafel 和 Mott-Schottky 电化学表征手段,考察了 Pt/TiO₂ 的电化学性质。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

福立 GC9790 型气相色谱仪 (FID 检测器);GSL-1500X-50 型管式炉;CHI650D 型电化学工作站;AL 104-N 型电子天平。

TiO₂ (德国 Degussa 公司 P25,含 80% 锐钛矿和 20% 金红石);氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O)、氯钯酸钠 (Na₂PdCl₄)、氯金酸 (AuCl₃·HCl·4H₂O)、硝酸银 (AgNO₃) 和无水乙醇 (C₂H₆O) 等试剂均为分析纯。所用试剂均用去离子水配制。

1.2 试验方法

1.2.1 M/TiO₂ 催化剂的制备

采用光沉积法制备 M/TiO₂ 催化剂。称取 1.5 g P25 粉末和一定量金属盐溶液(分别为氯铂酸溶液、氯钯酸钠溶液、氯金酸溶液和硝酸银溶液)溶于 100 ml 蒸馏水中,搅拌使其充分溶解。通入氮气 15 min 以去除混合液中氧气,,用波长为 254 nm 的紫外灯照射 6 h,所得悬浮液用去离子水洗涤至滤液呈中性,过滤后所得沉淀在 80℃烘干,研磨。将粉末置于管式炉中在 200℃下氮气氛围中煅烧 6 h,得到 1.0 wt% M/TiO₂。

1.2.2 光催化降解试验

采用自制的光催化反应装置测试 M/TiO₂ 对甲苯的光催化活性。将均匀涂抹 0.1 g M/TiO₂ 催化剂的表面皿置于容积为 1.5 L 的反应器内,通过进样口打入初始浓度约为 310 mg/m³ 的甲苯饱和蒸汽。反应器密封静置半小时后开启紫外光源在室温下进行反应。半小时取样一次,用 GC-FID 在线测定甲苯气体的浓度,GC 采用 ATOV-225 型毛细管色谱柱 (50 m×0.32 mm×1.0 μm)。检测条件为:载气 N₂ 流速 30 mL/min,助燃气空气流速 300 mL/min,燃气 H₂ 流速 30 mL/min,色谱柱箱温度 70℃,热导温度 300℃,柱样器温度 200℃,检测器温度 200℃。甲苯的降解效果以降解率为评价指标:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为甲苯降解率,%; C_0 为降解前甲苯气体的初始浓度,mg/m³; C 为降解后甲苯气体的浓度,mg/m³。

1.2.3 催化剂的表征

采用 CV、Tafel 和 Mott-Schottky 电化学手段分析催化剂的电化学性能。以两只 254 nm 4 W 紫外灯作为光源。Tafel 测试采用 0.01 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液和无水乙醇混合的电解液。CV 和 Mott-Schottky 测试均采用 1.0 mmol/L 的 K₄Fe(CN)₆ 和 1.0 mmol/L 的 KCl 溶液混合的电解液。电解液均需通入 15 min 氩气以除去溶液中的氧气。

2 结果与分析

2.1 贵金属负载对 TiO₂ 光催化降解甲苯的影响

将 1.0 wt% M/TiO₂ 催化剂 (M 分别为 Pt、Pd、Ag 和 Au) 和 P25 对气相甲苯的光催化降解效果进行比较,甲苯降解率随时间的变化趋势如图 1 所示。随时间增加,甲苯降解率逐渐增加,P25、Pt/TiO₂、Pd/TiO₂、Ag/TiO₂ 和 Au/TiO₂ 的最高降解率分别达 71.47%、86.59%、79.01%、78.47% 和 74.68%。与 P25 不同,负载贵金属后 TiO₂ 可提高对甲苯的降解率,其中以 Pt/TiO₂ 催化剂为最佳。

贵金属负载可改善 TiO₂ 的光催化活性是由于 n 型半导体 TiO₂ 和贵金属相互接触后,贵金属充当光生电子 (e⁻) 接收器的角色,促进电子从 Fermi 能级较高的 TiO₂ 迁移至 Fermi 能级较低的金 属,使电子在贵金属表面积累,而空穴则留在

TiO₂表面,直至两者的Fermi能级相同。由于贵金属表面获得多余的负电荷,半导体向表面生成损耗层,从而在金属-TiO₂界面上形成能俘获电子的浅势阱Schottky势垒,进一步抑制光生电子和空穴的复合,提高光催化转化效率。

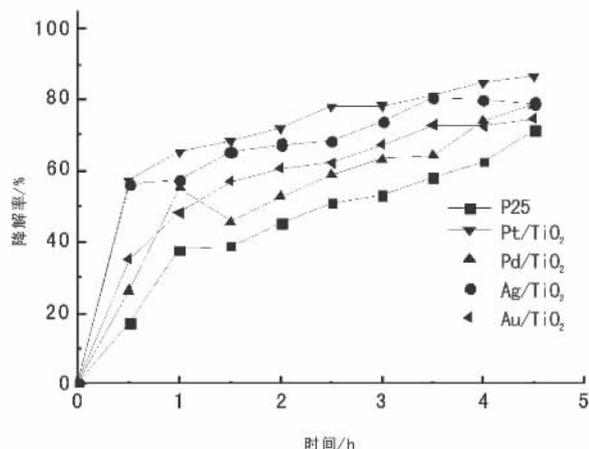


图1 M/TiO₂与P25光催化降解甲苯效率的比较

2.2 CV 表征

以100 mV/s扫描速度对样品进行循环伏安扫描研究,扫描范围为-0.53~0.87 V, Pt/TiO₂和P25样品的循环伏安曲线如图2所示。Pt/TiO₂和P25样品在工作电极下的扫描图形基本相同,但Pt/TiO₂具有更明显的氧化峰和还原峰。Pt/TiO₂和P25样品的氧化峰电流分别为26.16 μA/cm²和10.65 μA/cm²,还原峰电流分别为-13.20 μA/cm²和-6.16 μA/cm²。表明TiO₂负载贵金属Pt后,Pt作为电子陷阱分离光生电子-空穴对,促使空间电

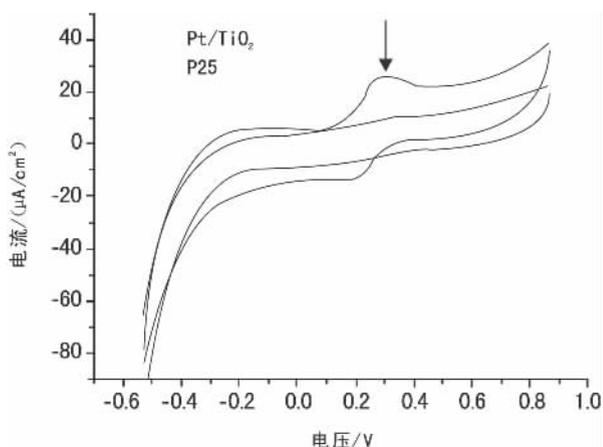


图2 Pt/TiO₂和P25样品的CV图

荷层中电场增大,光电流提高两倍多,电子的转移速率变大,有利于光电化学反应的进行。

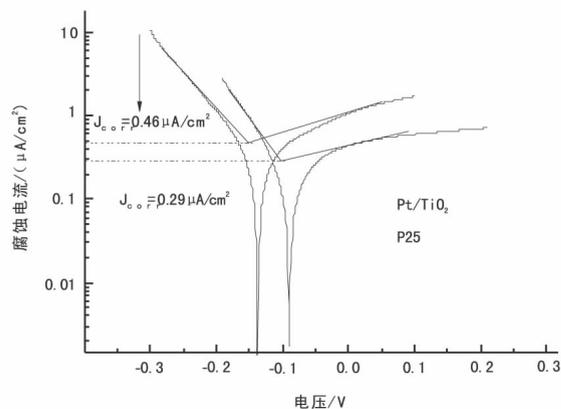


图3 Pt/TiO₂和P25样品的Tafel曲线

2.3 Tafel 曲线

图3为Pt/TiO₂和P25样品的Tafel曲线,扫描速度为5 mV/s。从理论上讲,Tafel曲线可分为极化区、塔菲尔区和扩散区3个区域,其中后两者与催化剂的催化活性具有密切关系^[8]。在塔菲尔区,Pt/TiO₂和P25样品的腐蚀电流J_{cor}分别为0.46 μA/cm²和0.29 μA/cm²,对应的阳极斜率分别为3.80和2.56。Pt/TiO₂的腐蚀电流和阳极斜率分别是相同条件下P25的1.6倍和1.5倍,表明Pt在TiO₂表面的沉积具有分离光生载流子的作用,使Pt/TiO₂表面出现大量交换电流密度,从而增大光电流,因此Pt/TiO₂具有更佳光催化活性。

2.4 Mott-Schottky 曲线

平带电势是指为改变半导体的费米能级,使半导体的导带和价带不发生能带弯曲,对半导体施加的电极电势^[9]。半导体的平带电势(V_{bi})由Mott-Schottky方程^[10]确定:

$$\frac{1}{C_2} = \left(\frac{2}{q\epsilon_s\epsilon_0 N_d A^2} \right) \left(V - V_{bi} - \frac{kT}{q} \right) \quad (2)$$

式中:C为半导体的空间电荷层电容;ε_s为半导体的介电常数;ε₀为真空介电常数;A为工作电极表面积,本实验采取1 cm²;q为电荷电量;N_d为半导体本体载流子浓度;V_{bi}为平带电势;V为相对参比电极的外加偏压;k为波尔茨曼常数;T为开氏温度。

图4为Pt/TiO₂和P25样品的Mott-Schottky曲线。由于kT/q相比于V_{bi}数值很小可以忽略,因此对曲线进行线性拟合后,线性部分在横坐标的

截距即可求出半导体的平带电势 (V_{bi}), 由直线的斜率可以求出半导体本体载流子浓度 (N_d)。

由表 1 可知, Pt/TiO₂ 的平带电势较 P25 的平带电势负移 0.84 V, 平带电势越负, 能带弯曲的程度越小, 则半导体电极在反应过程中需要克服的能垒越低, 表明 Pt/TiO₂ 具有良好的光电转化性能; 与 P25 比较, Pt/TiO₂ 的载流子浓度增加了 30.1%, 说明 Pt/TiO₂ 光生电荷的有效数量增加, 加快了光电还原速度, 进而增强了催化剂的光催化反应性。

3 结论

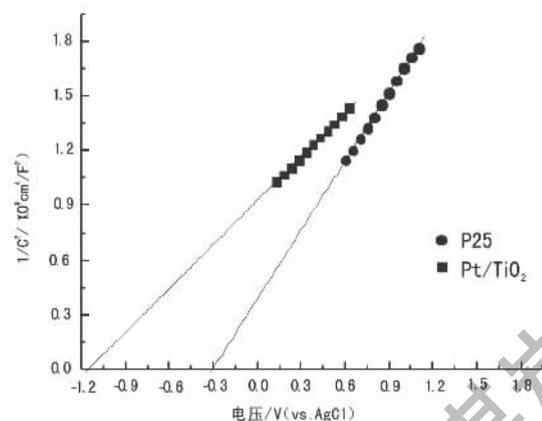


图4 Pt/TiO₂和P25样品的MS图谱

表 1 Pt/TiO₂ 和 P25 样品的平带电势和载流子浓度

催化剂	Pt/TiO ₂	P25
V_{bi}/V	-1.15	-0.31
$N_d \times 10^{20} / (1/cm^3)$	3.36	2.33

(1) 贵金属负载在 TiO₂ 表面会生成 Schottky 势垒, 促进电子和空穴的有效分离, 因此 Pt、Pd、Ag 和 Au 四种贵金属的负载均可提高 TiO₂ 的光催化降解甲苯的效率, 其中以 Pt/TiO₂ 催化剂为最佳。

(2) CV 和 Tafel 电化学测试证实 Pt 的负载有

利于延长光生电子和空穴的寿命, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性。

(3) Mott-Schottky 电化学表明贵金属 Pt 的沉积可以提高载流子浓度并降低平带电势, 从而改善 TiO₂ 的光电化学性能。

参考文献

- [1] Jiang Y, Amal R. Selective synthesis of TiO₂-based nanoparticles with highly active surface sites for gas-phase photocatalytic oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2013, 138 (17): 260-267.
- [2] Korologos C A, Nikolaki M D, Zerva C N, et al. Photocatalytic oxidation of benzene, toluene, ethylbenzene and m-xylene in the gas-phase over TiO₂-based catalysts [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2012, 244(0): 24-31.
- [3] 杨莉, 姚秉华, 吴少林. 金属离子掺杂与贵金属沉积对 TiO₂ 光催化性能的影响[J]. 南昌航空工业学院学报 (自然科学版). 2004, 18(1): 74-78.
- [4] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst[J]. Water Research. 2004, 38(13): 3001-3008.
- [5] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Complete oxidation of benzene in gas phase by platinumized titania photocatalysts [J]. Environmental Science & Technology. 2001, 35(9): 1880-1884.
- [6] Young C, Lim T M, Chiang K, et al. Photocatalytic oxidation of toluene and trichloroethylene in the gas-phase by metallised (Pt, Ag) titanium dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2008, 78(1): 1-10.
- [7] 陈淑海, 徐耀, 吕宝亮, 等. Ag 负载 TiO₂ 纳米管微波辅助水热法制备及其光催化性能 [J]. 物理化学学报. 2011, 27 (12): 2933-2938.
- [8] Wu M, Mu L, Wang Y, et al. One-step synthesis of nano-scaled tungsten oxides and carbides for dye-sensitized solar cells as counter electrode catalysts [J]. Journal of Materials Chemistry A. 2013, 1: 7519-7524.
- [9] 戴俊, 胡林华, 刘伟庆, 等. 纳米 TiO₂ 多孔薄膜电极平带电势的研究[J]. 物理学报. 2008, 57(8): 5310-5315.
- [10] Sellers M C, Seebauer E G. Measurement method for carrier concentration in TiO₂ via the Mott-Schottky approach[J]. Thin Solid Films. 2011, 519(7): 2103-2110.