

文章编号: 1673-3851 (2011) 04-0575-05

Pt/TiO₂ 纳米管水热还原制备及其光催化性能研究

王栋良, 王 驷, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 将商业 P25 TiO₂ 纳米粒子经传统水热法制备出钛酸纳米管(HTiNTs), 再经水热还原法在其表面沉积 Pt, 经高温煅烧制备出 Pt 负载锐钛矿型 TiO₂ 纳米管(Pt/TiNTs)。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线衍射仪(XRD)及透射电镜(TEM)、能谱(EDS)对其进行表征, 并用气相色谱(GC)研究不同 Pt 担载量的 TiO₂ 纳米管对乙酸溶液的光催化分解效果。结果表明: 所制备的 Pt/TiNTs 为锐钛矿型 TiO₂, 与 P25 TiO₂ 相比, Pt/TiNTs 对乙酸的光催化分解效果显著提高。

关键词: 钛酸盐纳米管; 水热法; 铂; 二氧化钛; 光催化

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

0 引 言

自 1972 年 Honda 和 Fujishima 发现了可以在半导体氧化物电极上光催化裂解水以来^[1], 人们就一直致力于对半导体光催化剂的研究, 并逐渐发现此类光催化剂在环境保护等方面具有潜在的应用价值, 例如空气净化、自来水消毒、污水处理等^[2-6]。在众多氧化物半导体光催化材料中, TiO₂ 被认为是一种非常重要的光催化剂。这要归因于它具有良好的生物相容性、强氧化性、无毒以及良好的化学稳定性。鉴于在实际应用中, 其光催化降解污染物速率不高, 因此学者们努力寻求各种途径来提高二氧化钛的光催化活性^[7-13]。

在众多方法中, TiO₂ 的铂担载修饰是最为有效的方法之一^[7-9]。铂的存在, 一方面能遏制裁流子电荷的复合, 另一方面改进的光催化剂可提高对可见光的利用^[10-12]。到目前为止, 已经有大量关于铂担载修饰二氧化钛的方法文献报道^[8-13]。相关研究得出 Pt 负载 TiO₂ 纳米结构产物体系的催化性质不仅取决于担载上去的铂粒子的大小和制备方法, 还取决于载体 TiO₂ 的存在形式^[13]。而以 TiO₂ 纳米管为代表的光催化剂, 具有比纳米粒子大得多的比表面积, 更高的吸附能力和光催化能力, 因此是一种比纳米粒子效果好的载体。1998 年, Kasuga 等研究出了一种在水热和 10 mol/L NaOH 溶液条件下把二氧化钛粉末转变为纳米管结构的方法^[14]。这种制备纳米管的方法较为简单, 使得合成的氢钛酸盐纳米管有一定实际应用的可能性。但同时此种方法制备出的 TiO₂ 纳米管本身存在致命的不足, 因为合成的纳米管一般是无定形的, 结晶度低, 热稳定性差, 往往需要经过高温煅烧才能转化为锐钛相 TiO₂ 而具有好的活性。与此同时, 经过 300~400℃ 的烧结后, 各种钛酸盐或氢钛酸盐纳米管、模板法及阳极氧化法制备的纳米管就会出现结构塌陷而丧失原来的管形貌和大比表面积, 致使其原来拥有的特殊物理或化学性质与性能丧失^[15-16]。另外, 笔者先前的研究还发现, 利用传统的紫外光沉积法将 Pt 担载到 TiO₂ 纳米管后, 其光催化活性有所提高, 但纳米管的结构在光照的时候容易遭到破坏, 从而不利于其优越性的发挥, 甚至损害催化剂的活性。

因此, 为了合成一种光催化活性和热稳定性都高的纳米管, 本文结合实验室前期的“化学形态冻结法”的

收稿日期: 2010-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(31070888, 50802088); 浙江省杰出青年科学基金(R2101054), 浙江省钱江人才计划(2008R10091); 浙江省自然科学基金(Y-406285, Y-4080392)

作者简介: 王栋良(1985-), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事新型纳米材料的研究。

TiO₂ 纳米管制备方法^[17],再利用水热还原的途径在 TiO₂ 纳米管表面沉积 Pt 纳米粒子,以制备出管形貌得到保持的锐钛矿型 Pt/TiO₂ 光催化剂,并对其光催化性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂

TiO₂ 粉末(P25,德国 Degussa 公司),氯铂酸(AR,Sigma-Aldrich, Germany),DG(自制),氢氧化钠,盐酸,丙酮,乙醇,正硅酸乙酯,乙酸等。所有试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

1.2 表面担载 Pt 纳米粒子的二氧化钛纳米管(Pt/TiNTs)的制备

钛酸盐纳米管的水热合成参照文献^[14]所述方法进行。将 0.6 g P25 纳米粒子和 60 mL NaOH(浓度 10 mol/L)混合均匀,经超声搅拌后移入带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 高压反应釜中。密封后置于恒温干燥箱中,150 °C 加热 48 h。然后室温下自然冷却,用超纯水将产物离心洗涤至接近中性,再用适量 0.1 mol/L 盐酸超声洗涤,接着再用超纯水洗涤至中性,产物钛酸盐纳米管(H₂Ti₃O₇,HTiNTs)在干燥器中密封保存。

根据文献^[17],制备得到了 Pt/TiNTs,其主要步骤如下:将 0.3 g 制得的 HTiNTs 样品与适量配制好的 H₂PtCl₆ 溶液定容至 45 mL,然后称取一定量 DG 加入到混合液中,超声震荡 30 min,转移到反应釜中 180 °C 加热 5 h(反应方程式:H₂PtCl₆ · 6H₂O → PtCl₆²⁻ + 2H⁺ + 6H₂O, PtCl₆²⁻ → PtCl₄²⁻ → Pt)。自然冷却后,将反应物移出,用超纯水和无水乙醇交替离心洗涤若干次。然后向上述溶液中缓慢滴加配制好的正硅酸乙酯乙醇混合溶液(硅源前驱体),剧烈搅拌 4 h。完成后,将溶液进行减压蒸馏得到所需样品,先在 80 °C 下干燥 12 h,取出研磨后,置于马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h,得到最终产物 Pt/TiNTs。

1.3 样品的表征

使用日立公司 S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)观察样品的表面形貌特征;用透射电子显微镜(JEM-2010(HR),日本电子公司)对催化剂进行形貌分析;用美国热电 X'TRA 的 X 射线衍射仪分析样品晶型结构;样品的元素组成采用电子能谱仪 EDS(INGA-Energy 200,英国 Oxford 公司)进行分析。

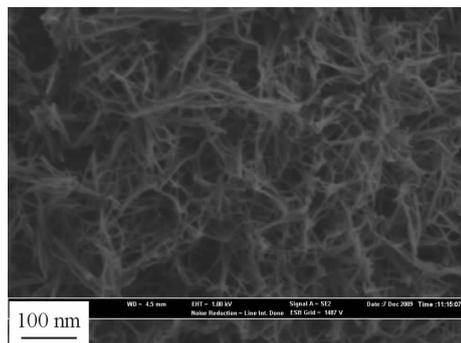
1.4 样品的光催化性能评价

采用体积分数为 5% 的乙酸溶液作为催化剂指针,光催化剂 Pt/TiO₂ 的用量均为 60 mg,5% 乙酸溶液用量为 10 mL。然后置于 500 W 高压汞灯下持续光照进行反应,每隔一段时间取出样品,用气相色谱仪(6890 N,美国 Agilent 公司)对分解乙酸溶液的 CO₂ 释放量进行测试,载气 N₂,流速 10 mL/min,检测器 TCD,气化温度 120 °C,柱箱温度 80 °C,检测温度 250 °C。

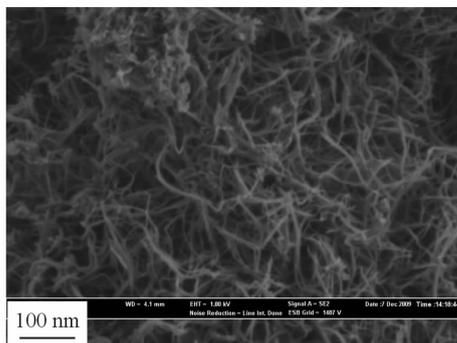
2 结果与讨论

2.1 Pt/TiO₂ 光催化剂表征

图 1 为钛酸盐纳米管(HTiNTs)和载 Pt/TiNTs 的场发射扫描电子显微图。从图 1 可以看到大量无序的一维纳米物质缠绕在一起,其分布均匀,纳米管间距比较大,管长达数百纳米甚至几微米,有明显的高长径比物性特征,且两者的表面形貌相似,说明 Pt 的担载并不影响 Pt/TiNTs 的表面形貌。



(a) 钛酸盐纳米管 HTiNTs



(b) 载铂 TiO₂ 纳米管 Pt/TiNTs

图 1 两种 TiO₂ 纳米管的 FE-SEM 图

图 2(a)是经高温热处理的锐钛矿型二氧化钛纳米管(TiNTs)的 TEM 照片。从中可以观察到 P25 粉末在强碱条件下经水热反应,再进一步“碳化”和包硅处理,最后 500℃ 高温煅烧,得到产物为内径 5~7 nm,外径 9~11 nm,长为几十至几百纳米,末端开口的中空纳米管。说明经包覆处理的纳米管其耐高温性能提高且形貌得到很好保持。图 2(b)为 Pt/TiNTs 的 TEM 照片。与纯 TiNTs 相比,管的形状没有发生明显改变,但可以清楚地看到颗粒状的 Pt 纳米粒子沉积到了 TiNTs 表面,Pt 纳米粒子直径大约分布在 10~30 nm 范围内,除在管外发现 Pt 纳米粒子,并没有在管内发现存在 Pt 纳米粒子。

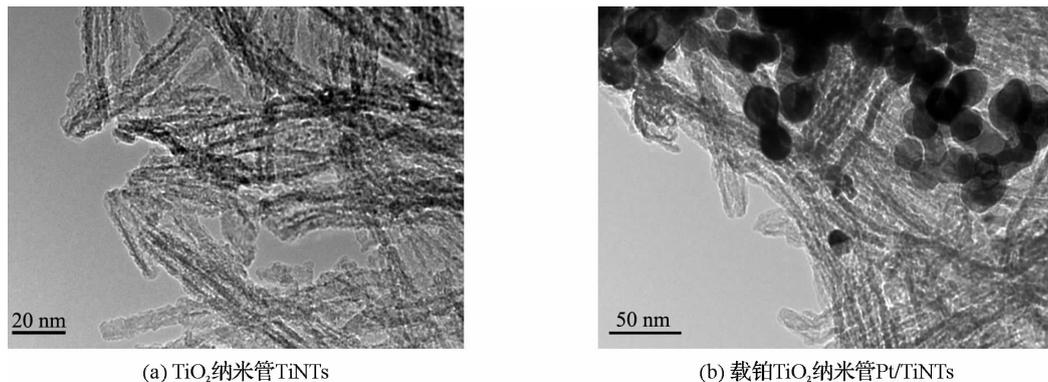


图 2 两种 TiO₂ 纳米管的 TEM 图

图 3 为 TiNTs 和 Pt/TiNTs 的 X 射线衍射谱图。图 3(b)可见,载 Pt/TiNTs 在 39.8° 处出现 Pt(111) 晶面对应的衍射峰,证明有 Pt 沉积到纳米管上。此处 Pt 的峰非常强烈,这可能是由于与载体 TiO₂ 的部分衍射峰重叠所致。此外,谱图上在 25.3、37.7、48.1、55.0° 等处均有明显衍射峰出现,证明 Pt/TiNTs 是锐钛矿晶型 TiO₂ (JCPDS 21-1272),也说明 Pt 并没有改变 TiO₂ 纳米管原来的结构。

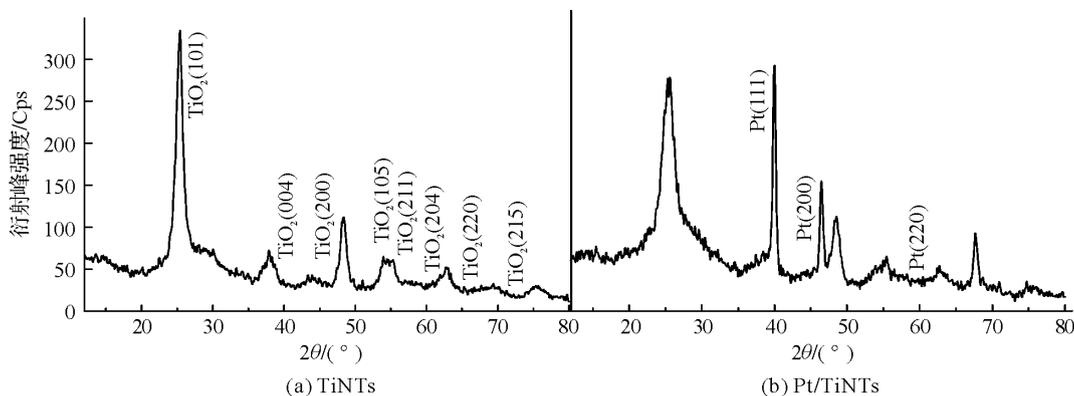


图 3 Pt/TiNTs 纳米管的 X 射线衍射图

为了进一步确定 Pt/TiNTs 的组成成分,选择样品 (Pt 担载量约为 2%) 进行了 EDS 表征,结果如图 4。从图 4 可看到,样品中只有 Ti、O、Si 和 Pt 4 种元素 (组分 C 来自样品台导电胶和纳米管包碳处理后微量残留) 存在,因此结合上述分析结果可知 Pt 纳米粒子成功担载到了 TiO₂ 纳米管上。

2.2 Pt/TiNTs 光催化性能测试

光催化性能是半导体纳米光催化剂的一个重要特性。TiO₂ 受一定能量的光激发后会吸收光子产生带正电的空穴 (h⁺) 和带负电的电子 (e⁻),电子和空穴会相继参与一系列的氧化还原反应而使 TiO₂ 表面产生大量羟基自由基 ·OH 和超氧离子 O₂⁻ 等活性物种,这些活性物种可大范围地将有机物迅速降解。反应如下:

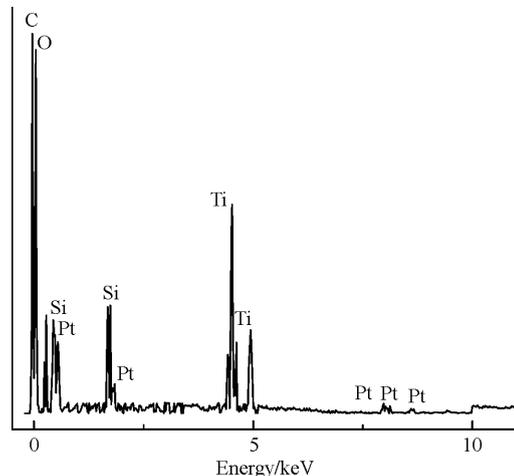
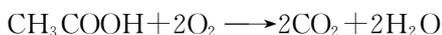


图 4 Pt 担载量为 2% 的 Pt/TiNTs EDS 能谱图

图5为不同负载量(质量分数)的Pt/TiNTs光催化降解乙酸的变化曲线。为便于对比,在同等实验条件下做了P25和TiNTs降解乙酸的实验。实验结果表明,从光照30 min开始检测CO₂气体释放量,随着光照时间的延长,CO₂释放量基本上呈线性增长。而随着Pt负载量的增加,Pt/TiNTs体系对乙酸的分解能力有所提高,但当负载量超过5%后,体系的分解能力反而明显下降,甚至低于了P25的反应活性。这可能是由于当适量的Pt负载到纳米管后,可以充当电子陷阱而将光照激发出的电子捕获,从而抑制电子与空穴的复合,提高光量子利用率,但过量的Pt纳米粒子沉积到二氧化钛纳米管表面,一方面,Pt很可能会成为新的电子-空穴对的复合中心,另一方面还会覆盖过多的纳米管表面,大大减少有效光照面积,也就不利于光催化反应进行。从图5可看出,当Pt负载量为1.8%左右时,Pt/TiNTs催化剂体系表现出的反应活性最高,与P25纳米粒子的活性相比,提高了近2倍。

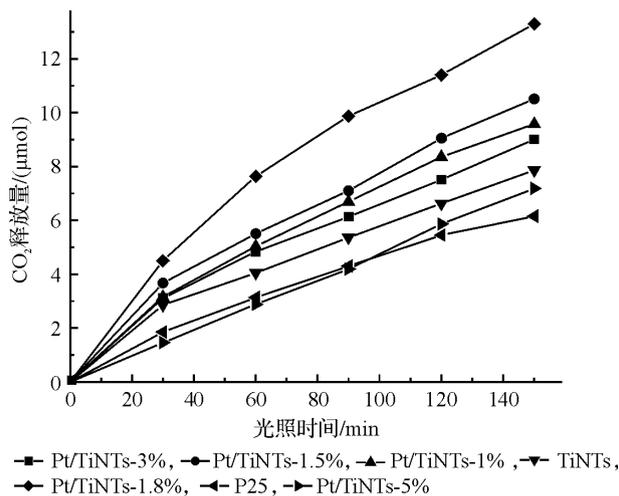


图5 P25, TiNTs 及不同负载量的 Pt/TiNTs 对 5% 乙酸溶液的光催化降解

3 结论

a) 采用水热还原法成功地制备出 Pt 负载的 TiO₂ 中空纳米管, 且为锐钛矿型 TiO₂, Pt 的负载不影响 TiO₂ 纳米管的形貌和结构。

b) 分别用 Pt/TiNTs 和 P25 纳米粒子对乙酸溶液进行光催化降解, Pt 适量负载的 TiO₂ 纳米管具有更好的光催化降解能力, 载 Pt 对 TiO₂ 纳米管具有提高光催化效率的作用。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 37(1): 238-245.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [3] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341-351.
- [4] Zhao J C, Wu T X, Wu K Q, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants (III) degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/TiO₂ dispersions under visible light irradiation: evidence for the need of substrate adsorption on TiO₂ particles[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(7): 2394-2400.
- [5] Li F B, Li X Z, Hou M F. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺-TiO₂ suspension for odor control[J]. Appl Catal B, 2004, 48(3): 185-194.
- [6] Yu H G, Lee S C, Ao C H, et al. Low-temperature fabrication and photocatalytic activity of clustered TiO₂ particles formed on glass fibers[J]. J Cryst Growth, 2005, 280(3/4): 612-619.
- [7] Diebold U. The surface science of titanium dioxide[J]. Surf Sci Rep, 2003, 48: 53-229.
- [8] Lee J, Choi W. Photocatalytic reactivity of surface platinumized TiO₂: substrate specificity and the effect of Pt oxidation state [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(15): 7399-7406.
- [9] Park H, Lee J, Choi W. Study of special cases where the enhanced photocatalytic activities of Pt/TiO₂ vanish under low light intensity[J]. Catal. Today, 2006, 111(3/4): 259-265.
- [10] Zhao W, Chen C C, Li X Z, et al. Solid phase photocatalytic reaction on the soot/TiO₂ interface: the role of migrating OH radicals[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(19): 5022-5028.
- [11] Wang S H, Lee M C, Choi W. Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: kinetics and mechanism[J]. Appl Catal B, 2003, 46(1): 49-63.
- [12] Chen H W, Ku Y, Kuo Y L. Effect of Pt/TiO₂ characteristics on temporal behavior of o-cresol decomposition by visible

light-induced photocatalysis[J]. *Water Res*, 2007, 41(10): 2069-2078.

- [13] An H Q, Zhou J, Li J X, et al. Deposition of Pt on the stable nanotubular TiO₂ and its photocatalytic performance[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11: 175-179.
- [14] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube[J]. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [15] Zhang M, Jin Z, Yang J, et al. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H₂Ti₂O₄(OH)₂[J]. *Mol Catal A*, 2004, 217: 203-210.
- [16] Du G H, Chen Q, Che R C, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3702-3704.
- [17] Wang T, Wang S, Cheng W X. Chemical morphology freezing: chemical protection of the physical morphology of high photoactivity anatase TiO₂ nanotubes[J]. *Mater Chem*, 2009, 19: 1-4.

Hydrothermal Preparation of Pt/TiO₂ Nanotubes and Its Photocatalytic Activity in Generating CO₂

WANG Dong-liang, WANG Tao, WANG Sheng

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper hydrogen titanate nanotubes (HTiNTs) are synthesized via a typical hydrothermal method. Pt loaded titanate nanotubes (Pt/TiNTs) are successfully prepared by loading Pt nanoparticles onto the HTiNTs surface with specific hydrothermal reduction conditions, followed by calcination at 773k. The morphology and structure of Pt/TiNTs are investigated by FESEM, XRD, TEM, and EDS. The relationship between the different loading amount of Pt nanoparticles and the photocatalytic activity of Pt/TiNTs is investigated by the photodecomposition of acetic acid. The results indicate that Pt/TiNTs show the anatase phase, and the photocatalytic activity is proved to be enhanced compared with that of P25 nanoparticles.

Key words: titanate nanotubes; hydrothermal; Pt; TiO₂; photocatalysis

(责任编辑: 张祖尧)