

真空活化法制备 TiO_2 可见光催化剂及其长效性研究

吴三定¹,王 颢¹,郑晋生¹,俞 焯²,王 晟¹

(1. 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;

2. 浙江宁波维科精华人丰家纺有限公司,浙江宁波 315821)

摘 要:以商业 TiO_2 (Degussa P25) 作为原料,采用简单的一步真空活化法制备了 Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 可见光催化剂,并通过 XRD、UV-Vis、FT-IR、XPS 等手段对催化剂性能进行表征。随后,以甲基橙模拟目标污染物,在可见光下对 Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 的可见光催化性能以及长效性进行研究。结果表明:在可见光照射下,真空活化后的 P25 降解甲基橙的效率明显优于纯 P25。循环测试结果表明:由于 Ti^{3+} 较活跃,容易被氧化,因此催化剂在可见光照射下长效性并不理想。但由于可以通过真空活化法反复对催化剂进行再生,这在一定程度上弥补了其可见光活性快速流失的缺憾。

关键词:真空活化法; Ti^{3+} 自掺杂 TiO_2 ;可见光催化;长效性

中图分类号: O649.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 06-0814-06 **引用页码:** 110203

0 引 言

进入 21 世纪后,能源危机与环境污染日益成为人们迫切解决的问题。利用光催化反应来实现杀灭有害细菌,清除污染物,已经成为一种公认的绿色环保的环境治理技术。二氧化钛本身作为一种被普遍应用的光催化剂,具有化学性质稳定、热稳定性好、催化活性高、无毒、成本低廉等优点,被广泛应用于太阳能电池的组装、有机物的光催化降解和光水解制氢气等领域的研究^[1-2]。但是,由于 TiO_2 的禁带宽度(3.2 eV)较大,只有波长等于或者小于 387 nm 的紫外光才能激发 TiO_2 产生导带电子和价带空穴来引发光催化反应。可见光中紫外线的含量仅仅只有 3%~5%,若直接采用 TiO_2 作为光催化剂,其对太阳光的利用效率不高。

因此,提高 TiO_2 的可见光催化效率是目前的研究热点。主要是从两个方面来展开研究:一方面是提高光生电子-空穴对的分离效率,使得有更多的

光生载流子参与氧化还原反应,提高光催化性能;另一方面是扩展 TiO_2 的光谱响应范围,一般通过在 TiO_2 的导带与价带之间引入杂质能级,从而对可见光产生响应。其主要的途径有:贵金属的沉积^[3-4]、金属与非金属的掺杂^[5-11]、半导体复合^[12-13]和导电聚合物改性^[14-16]等。然而,以上传统方法会不可避免地造成晶体不稳定性,同时也会增加俘获载流子的机率。更重要的是,大部分传统的修饰方法需要高温环境、复杂的制备工艺或者昂贵的设备,所以这些方法付诸于工业生产中时,很难实现产业化。相比于以上传统方法,真空活化法不需要引入外来杂质元素,具有制备工艺简单、反应易于控制、成本较低等优点。Xing 等^[17]利用真空活化的方法合成了对可见光响应的棕色 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂,且证明这种催化剂在可见光照射下具有良好的光水解制氢能力;作者认为这种优良的可见光响应性来自于 TiO_2 在活化过程中表面形成大量的氧空位与 Ti^{3+} , TiO_2 的导带与价带之间引入了杂质能级,从

收稿日期:2016-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51372227,51471153);浙江省自然科学基金项目(LY14E020011,2015C33008);浙江理工大学“521 人才培养计划”项目

作者简介:吴三定(1992-),男,湖北鄂州人,硕士研究生,主要从事纳米材料方面的研究。

通信作者:王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

而对可见光产生响应;但是 Ti^{3+} 是一个不稳定价态,会伴随氧化还原的进行逐渐被氧化成稳定的 Ti^{4+} ,作者在样品的长效性方面并未做出具体研究。

对于一个性能优异的光催化剂,除了应该具有较强的光响应能力外(可见或者紫外光),长效性是一个不可忽视的考量标准,比如很多性能优异的光催化剂 Ag_3PO_4 , ZnO , CdS , BiOX (X 为卤族元素简称,如 BiOBr , BiOI) 等也被称为光腐蚀式催化剂。它们在进行光催化氧化反应的同时,催化剂自身也在被不断消耗,因此它们的应用受到很大限制。本文基于真空活化法制备 Ti^{3+} - TiO_2 的思路,以 P25 为原料,在 197°C 、真空环境下制备出 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂,测试了其在可见光区的光催化活性,并对催化剂的长效性进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 实验试剂

二氧化钛(TiO_2 , 商品名称 P25, AR, 德国 Degussa 公司), 甲基橙(MO, 上海三爱思试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

DHG-9030A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), DZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), XPA-2 光化学反应仪(南京胥江机电厂, 500W 氙灯)。

1.3 TiO_2 可见光催化剂的制备

以 P25 为原料制备 TiO_2 可见光催化剂, 取 0.2 g P25 置于 80°C 的烘箱中, 干燥 24 h 后立刻放入 197°C 的真空干燥箱中, 并开始抽真空。然后在 197°C 、真空环境下反应 3 h, 降至室温泄压取样, 即得到所需样品, 记为 Ti^{3+} - TiO_2 。将样品均匀地铺在玻璃表面皿上, 置于太阳光下照射 7 d 后, 在相同的条件下重复以上真空活化过程。

1.4 测试与表征

使用紫外可见分光光度计(Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer, Perkin Elmer instruments)以 KBr 为背景测得样品的紫外-可见漫反射光谱;采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 美国热电 ARL 公司)对样品中元素的存在形式进行成分分析(工作电压: 40 kV; 工作电流: 40 mA; 扫描范围: $20^\circ\sim 80^\circ$; 扫描速度: $3^\circ/\text{min}$);采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700, 美国 Thermo Fisher 公司)对样品的成分进行定性分析;采用 X 射线光电子能谱分析(XPS, K-Alpha, 美国赛默飞世尔公司)对样品表面的元素进行定性分析。

1.5 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂降解甲基橙

实验采用可见光催化降解甲基橙溶液, 以甲基橙溶液降解的程度来评价 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂的光催化活性以及通过循环降解甲基橙溶液的实验来测定 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂的长效性。光催化降解使用的甲基橙溶液的浓度为 $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$, 使用 500W 氙灯(安装有 400nm 滤光片过滤掉小于 400 nm 的波长)作为光源。

1.5.1 测定 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂降解甲基橙的能力

分别将 20 mg 的 P25 与 Ti^{3+} - TiO_2 加入 20 mL $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液中, 遮光超声分散 10 min, 在暗处搅拌 0.5 h, 使样品均匀分散, 并达到吸附、脱附平衡。在 500 W 的氙灯下进行光催化降解, 反应过程中每隔 0.5 h 取样, 离心得到上清液, 并使用紫外-可见分光光度计测定所得上清液的吸光度。

1.5.2 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂循环稳定性测试

分别在 3 支光催化试管中加入 20 mg Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂, 并向试管中加入 20 mL $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液。遮光超声分散 10 min, 在暗处搅拌 0.5 h, 使其均匀分散, 达到吸附、脱附平衡。在 500 W 的氙灯下进行光催化降解, 在反应过程中每隔 0.5 h 取出一支试管, 离心去掉上清液。将试管中的 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂干燥后, 仍然加入 20 mL $1\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 的甲基橙溶液, 并重复以上实验步骤。

2 结果与讨论

2.1 P25 颜色变化

图 1 是 P25 颜色的变化图。由图 1(a)、图 1(b)中可以看出, 纯 P25 经过 3 h 真空活化处理后, 由白色粉末变成土黄色粉末, 说明真空活化过程对其表面性质产生影响, 粉末变成土黄色也暗示着活化后的 P25 对可见光有吸收。

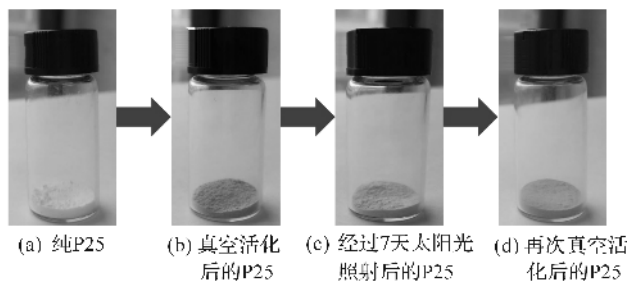
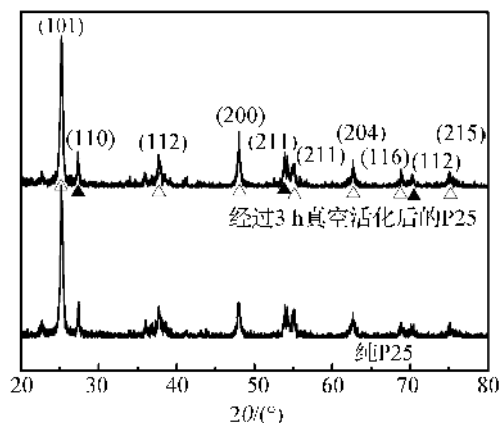


图 1 P25 颜色的变化

2.2 XRD 分析

图2是纯P25与活化后P25的X射线衍射谱图。从图2中可以看出纯P25活化前与活化之后衍射峰的位置与强度基本一致,都在 25.37° 、 38.64° 、 48.12° 、 55.10° 、 62.74° 、 68.79° 、 75.06° 与 27.48° 、 54.37° 、 70.09° 处出现明显的衍射峰,分别对应于锐钛矿型(101)、(112)、(200)、(211)(204)、(116)、(215)晶面与金红石型(110)、(211)、(112)晶面。这些峰值正好与标准二氧化钛的峰值一一对应,说明真空活化过程对P25的晶型与结晶度没有产生影响。



△:锐钛矿晶型;▲:金红石晶型

图2 纯P25活化前与活化后XRD

2.3 傅里叶红外光谱分析和X射线光电子能谱分析

傅里叶红外光谱分析和X射线光电子能谱分析的实验结果与Xing等^[17]所得结果基本一致:纯P25经过3h真空活化后,红外光谱在 3400 cm^{-1} 处出现的—OH峰明显降低,P25的表面形成大量的氧空位取代了—OH,这也是P25经过真空活化后光催化性能提高的原因之一;X射线光电子能谱分析表明了经过真空活化后的P25中含有 Ti^{3+} ,即 $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ ^[18-19]。结合傅里叶红外光谱分析图谱可知,真空活化后P25中—OH的含量减少,同时真空活化过程形成了氧空位^[20-21]。

2.4 紫外可见漫反射光谱分析

图3是P25在不同阶段的紫外可见漫反射光谱图。从图中可以看出,在波长小于400 nm的紫外光区,纯P25光催化剂有很强的吸收,但在可见光区的吸收非常弱。而经过真空活化后的P25,不仅在紫外光区有吸收而且在可见光区也有良好的吸收。这是因为在真空活化的过程中形成了氧空位和 Ti^{3+} ,氧空位的生成能够捕获电子,促进光生载流子的分离和转移,改变能带结构,提高了P25的光催化性能。而 Ti^{3+} 的生成则提供了杂质能级,使得

P25在可见光区产生响应,扩大了P25光谱响应范围,同时也提高了光催化性能。

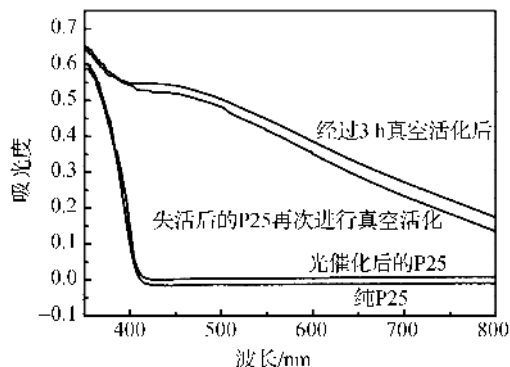


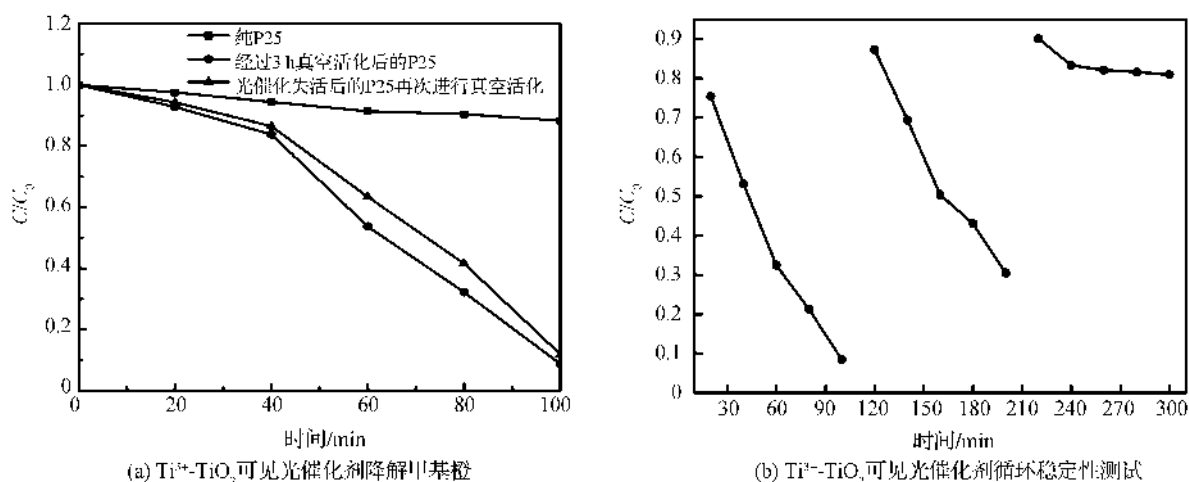
图3 P25在不同阶段的紫外可见漫反射光谱图

2.5 $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 可见光催化剂降解甲基橙与循环稳定性测试

图4(a)是 $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 可见光催化剂降解甲基橙曲线图,图4(b)是 $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 可见光催化剂循环稳定性测试图。从图4(a)中可以明显看出:在可见光照射下,纯P25基本上不具备降解甲基橙的能力,经过真空活化后P25的降解能力明显优于纯P25,且光催化活后的P25经过再次真空活化后,其降解甲基橙的效率也明显优于纯P25。由紫外可见光谱可知,真空活化过程中形成的氧空位和 Ti^{3+} 对可见光能够产生响应,同时氧空位和 Ti^{3+} 在参与光催化反应过程中会形成强氧化性的超氧自由基与羟基自由基,因此 $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 可见光催化性能大幅度地提高。由图4(b)中可以看出经过100 min后, $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 降解甲基橙的效率大约为92%;随着降解甲基橙循环次数的增加,其降解甲基橙的效率越来越低,经过3次的循环降解后,降解效率基本消失。从肉眼判断也可以明显看到经过3次循环之后, $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 的颜色由最初的土黄色变成白色,此时基本失去活性。综上所述, $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 作为可见光催化剂时长效性并不理想。

将循环测试后的催化剂收集干燥后进行了紫外可见漫反射的测定,如图3所示,样品已经完全失去了可见部分的吸收,光吸收区域再度降低到400 nm以下。

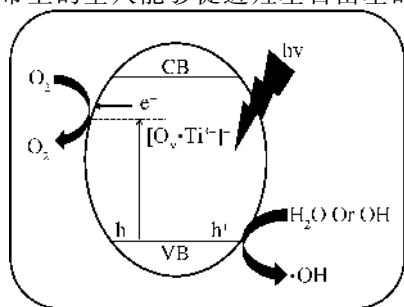
同时,做了一组常温太阳光光照下的长效性实验,如图1(b)、图1(c)所示,在室温为 $20\pm 5^\circ\text{C}$,平均湿度80%,平均日照强度: $8\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (晴朗的天气), $\text{Ti}^{3+}\text{-TiO}_2$ 经过光照7 d之后,催化剂颜色逐渐发生变化,最终变为白色,其紫外可见漫反射结果与图3一致。说明此刻催化剂中的 Ti^{3+} 已经完全被氧化为了 Ti^{4+} ,失去了可见光活性。

图4 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂降解甲基橙与循环稳定性测试

以上结果表明: Ti^{3+} 是一种不稳定价态,尤其是真空活化法得到的 Ti^{3+} 主要产生于 TiO_2 表面,容易被氧化成稳定的 Ti^{4+} 而失去活性。当 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂在水溶液的环境时,其被氧化失活的速率远高于在空气的氛围。虽然 Ti^{3+} 很容易失活,但是由于真空活化法非常简单,因此当催化剂在不断消耗之后,可以反复利用真空活化法对其进行活化再利用。如图1(d)所示,失活后的样品经过再次相同条件的真空活化后,颜色由白色变成土黄色且其吸光范围又重新恢复到可见光区(图3)。

2.7 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂的光催化机理图

图5是 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂的光催化机理图;由于纯P25经过真空活化后,在其表面会产生氧空位与 Ti^{3+} ,P25的价带与导带之间引入了杂质能级 $[\text{O}_v \cdot \text{Ti}^{3+}]^{+ [17]}$ 。电子从价带首先被激发到杂质能级上,电子跃迁由原来的一步完成变成两步或者多步完成,降低了激发电子跃迁所需的能量,从而可见光区的光子也能激发电子跃迁。而且光生电子在氧空位俘获并滞留时间比导带长^[22],这有助于还原氧气产生超氧自由基。超氧自由基能将水分子歧化成 H_2O_2 ,使得超氧自由基具有强氧化性。另一方面,价带上的空穴能够促进羟基自由基的生成,羟

图5 Ti^{3+} - TiO_2 光催化剂的光催化机理

基自由基也具有很强的氧化性,能够降解大部分的有机物,故真空活化过程提高了P25的可见光催化性能。

3 结论

采用真空活化法制备了 Ti^{3+} 自掺杂的 TiO_2 可见光催化剂,并对其在可见光下的可见光催化性能及长效性进行了研究。通过UV-Vis分析表明,经过活化后的P25对可见光产生了响应。从XRD分析结果可以看出,真空活化过程对纯P25的晶型与结晶度并没有产生影响。而从XPS可以明显看到,真空活化过程产生了 Ti^{3+} 。在可见光照射下,经过3h真空活化后P25的降解甲基橙的效率明显优于纯P25。另一方面,真空活化过程使得P25的表面生成了不稳定的 Ti^{3+} ,它容易被氧化成 Ti^{4+} ,因此 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂的长效性并不理想,但失去活性的 Ti^{3+} - TiO_2 可见光催化剂经过再次真空活化处理后,仍然能恢复到高活性的状态,表明它可以循环利用。期望后期能够探究出 Ti^{3+} 渗入P25晶格内部机制或通过其它掺杂方式,使得 Ti^{3+} 稳定存在于P25的内部,提高其光催化活性与长效性。

参考文献:

- [1] LI X, XIONG R, WEI G. Preparation and photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO_2 [J]. Journal of hazardous materials, 2009, 164(2): 587-591.
- [2] 童海霞,陈启元,胡慧萍,等. TiO_2 光催化活性向可见光区拓展的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(9): 1307-1315.

- [3] LINSEBIGLER A, RUSU C, YATES J T. Absence of platinum enhancement of a photoreaction on TiO_2 -CO photooxidation on Pt/ TiO_2 (110) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(22): 5284-5289.
- [4] SANCHEZ E, LOPEZ T, GOMEZ R, et al. Synthesis and characterization of sol-gel Pt/ TiO_2 catalyst [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 122(2): 309-314.
- [5] JIMMY C. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO_2 spheres with visible light photocatalytic activity [J]. *Chemical Communications*, 2006(10): 1115-1117.
- [6] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [7] 刘欢, 龚树萍, 刘剑桥, 等. 钒掺杂二氧化钛薄膜制备与材料特性分析 [J]. *功能材料*, 2011, 42(11): 2017-2020
- [8] MORIKAWA T, ASAH I R, OHWAKI T, et al. Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(6A): L561.
- [9] XING M, WU Y, ZHANG J, et al. Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO_2 for the degradation of MO [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(7): 1233-1239.
- [10] XING M, ZHANG J, CHEN F. Photocatalytic performance of N-doped TiO_2 adsorbed with Fe^{3+} ions under visible light by a redox treatment [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29): 12848-12853.
- [11] LIU G, ZHAO Y, SUN C, et al. Synergistic Effects of B/N Doping on the Visible-Light Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(24): 4516-4520.
- [12] VOGEL R, HOYER P, WELLER H. Quantum-sized PbS, CdS, Ag_2S , Sb_2S_3 , and Bi_2S_3 particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(12): 3183-3188.
- [13] RANJIT K T, WILLNER I, BOSSMANN S, et al. Iron(III) phthalocyanine-modified titanium dioxide: A novel photocatalyst for the enhanced photodegradation of organic pollutants [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(47): 9397-9403.
- [14] LIAO G, CHEN S, QUAN X, et al. Remarkable improvement of visible light photocatalysis with PANI modified core-shell mesoporous TiO_2 microspheres [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1): 126-131.
- [15] RADOI Ć I Ć M, ŠAPONJ I Ć Z, JANKOVI Ć I A, et al. Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO_2 nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136: 133-139.
- [16] LI X, JIANG G, HE G, et al. Preparation of porous PPy TiO_2 composites: Improved visible light photoactivity and the mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 480-489.
- [17] XING M, ZHANG J, CHEN F, et al. An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photo-activities and photosensitivities [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(17): 4947-4949.
- [18] XING M, WU Y, ZHANG J, et al. Effect of synergy on the visible light activity of B, N and Fe co-doped TiO_2 for the degradation of MO [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(7): 1233-1239.
- [19] SONG Z, HRBEK J, OSGOOD R. Formation of TiO_2 nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM [J]. *Nano Letters*, 2005, 5(7): 1327-1332.
- [20] HOLGADO J P, MUNUERA G, ESPINÓS J P, et al. XPS study of oxidation processes of CeO_x defective layers [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 158(1): 164-171.
- [21] KUMAR P M, BADRINARAYANAN S, SASTRY M. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 358(1): 122-130.
- [22] SUGAWARA M. Theory of spontaneous-emission lifetime of Wannier excitons in mesoscopic semiconductor quantum disks [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(16): 10743.

Preparation of TiO_2 Visible-light Catalyst by Vacuum Activation Method and Study on Its Long-term Efficiency

WU Sanding¹, WANG Tao¹, ZHENG Jinsheng¹, YU Ye², WANG Sheng¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhengjiang Ningbo Weike Jinghua Renfeng Home Textile Co., Ltd, Ningbo 315821, China)

Abstract: A simple vacuum activation method was applied to prepare Ti^{3+} self-doping TiO_2 visible-light catalyst by using commercial TiO_2 (Degussa P25) as the raw material. The properties of the catalyst were characterized by XRD, UV-Vis, FT-IR and XPS. Finally, visible light catalysis property and long-term efficiency of Ti^{3+} self-doping TiO_2 were studied by using methyl orange as a target pollutant under the illumination of visible light. The results indicate that under the visible-light irradiation, the methyl orange degradation efficiency of P25 after vacuum activation is obviously superior to that of pure P25. Cyclic test result shows that since Ti^{3+} is active, it can be easily oxidized. Thus, long-term efficiency of the catalyst is not ideal under visible light illumination. However, the catalyst can be regenerated by vacuum activation method, which could make up the rapid inactivation of visible light activity.

Key words: vacuum activation method; Ti^{3+} self-doping TiO_2 ; visible light catalysis; long-term efficiency

(责任编辑:唐志荣)