

二氧化钛表面光学特性与光催化活性的关系*

孙奉玉 吴 鸣** 李文钊 李新勇 顾婉贞 王复东

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

提 要 本文考察了二氧化钛经氢气气氛热处理后对其光催化降解苯酚活性的影响. 结合 DRS, FS, XRD 等研究手段, 发现二氧化钛光催化降解苯酚的活性与其光学特性(吸收光能力和荧光发射强度)有较好的一致性, 而光学特性来自表面态. 由此, 提出了二氧化钛光学表面态的概念, 认为与光催化活性密切相关的二氧化钛光学表面态的性质, 是由这些钛羟基和低价钛的数量及比例决定的.

关键词 二氧化钛, 光催化活性, 表面态, 光学特性, 苯酚, 降解

分类号 O643/O647

近十年来, 人们对半导体微多相光催化消除环境污染作了大量研究. 在已被研究的催化剂中, TiO_2 被认为是较理想的, 并已在污水和空气的净化中得到了应用. 已经发现, TiO_2 的晶型、掺杂金属离子、催化剂载体、担载贵金属、表面衍生化、表面羟基基团密度及不同气氛处理等都对光催化活性有影响. 特别有趣的是, 即便是 TiO_2 晶型相同, 光催化活性也有很大的差异^[1,2], 氢气气氛中热处理会使光催化活性有不同程度的提高^[3~5]. 这些都说明, TiO_2 的表面态对其光催化活性有重要的影响.

本文以 TiO_2 光催化降解水溶液中的苯酚为模型反应, 着重研究了氢气气氛的热处理对 TiO_2 的表面光学特性的影响, 并对这种表面光学特性的变化与光催化活性进行了关联.

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂制备 商品 TiO_2 (锐钛矿型), 苯酚(分析纯), 水为去离子水再经二次重蒸处理.

方法 1 商品 TiO_2 在 400~800 °C 氢气气氛下处理 2 h; 方法 2 商品 TiO_2 在 600 °C 氢气气氛下处理 0.5~8 h.

1.2 光催化反应 反应装置采用内置光源中空夹套式恒温磁力搅拌石英反应器. 光源是 125 W 高压汞灯. 汞灯外面套以滤光玻璃管, 滤去波长小于 320 nm 的光, 以防止远紫外光引起苯酚直接光降解. 实际利用光的波长范围为 320~380 nm. 恒温水浴温度约 35 °C.

将 120 ml 0.1 g/L 苯酚溶液和 0.240 g TiO_2 加入反应器, 经超声分散 10 min, 制成 TiO_2 -苯酚悬浊液. 反应时, 一边快速搅拌一边以 80 ml/min 的流速向悬浊液底部以鼓泡方式通入氧气. 空白实验结果表明, 在没有催化剂 TiO_2 只有光照的情况下, 溶液中苯酚浓度不变; 在有 TiO_2 存在而无光照时, 搅拌 TiO_2 -苯酚悬浊液 3 h, 溶液中的苯酚浓度也无明显变化. 所以, 光催化反应后的苯酚浓度降低是二氧化钛光催化作用造成的.

用反应一段时间后苯酚的剩余百分率, 即反应后苯酚浓度 c 和初始浓度 c_0 之比 c/c_0 , 来衡量催化剂的活性. 根据苯酚标准溶液的工作曲线, 当苯酚浓度小于 20 mg/L 时, 遵守朗伯-

收稿日期: 1997-03-04. 孙奉玉: 男, 1971 年生, 硕士生.

* 国家自然科学基金(批准号 29473131)和中国科学院基础局 95 预研项目(BH-3)资助课题.

** 通讯联系人.

比耳定律,即 $A = bc$, 故苯酚剩余百分率为 $c/c_0 = A/A_0$. 具体方法是: 定量取光催化反应一定时间后的悬浊液,经高速离心后将上层清液定量稀释,用紫外-可见分光光度计测定苯酚在 270 nm 波长处的特征吸收的吸光度 A , 从而计算出反应后溶液中的苯酚剩余百分率 c/c_0 . 本实验全部剩余百分率数据取自反应 15 min 的悬浊液.

1.3 光谱测量方法 漫反射光谱(DRS)测量是将 TiO_2 样品在 3 MPa 压力下制成圆片,在装有积分球的日本产 HITACHI 200-10 型紫外-可见分光光度计上测 320 ~ 380 nm(本实验实际利用波长范围)的漫反射光谱. 用 333 nm 处的吸光度来比较不同方法制备的样品对光的吸收能力. 用标准氧化镁作参比. 荧光光谱(FS)测量是用上面相同的方法将 TiO_2 样品制成圆片. 在日本产 HITACHI MPF-4 型荧光光谱仪上进行. 狭缝宽度 10 nm, 倍增电压 700 V. 所有样品在最大激发波长 247 nm 时的最强荧光发射峰均在 396 nm 处. 相对荧光强度为各样品与商品 TiO_2 在 396 nm 处荧光强度之比. X 射线衍射(XRD)在日本产 Rigaku D/MAX-rb 型 X 射线衍射仪上进行(Cu K , 0.15418 nm). XRD 谱图分析结果表明,商品二氧化钛的晶型为锐钛矿型,按方法 1 和方法 2 处理的二氧化钛样品的 XRD 谱图与商品二氧化钛无明显差异.

2 结果与讨论

图 1 表示按方法 1 制得的 TiO_2 样品光催化降解苯酚的活性(图 1(a))、催化剂吸光度(图 1(b))和相对荧光强度(图 1(c))的关系. 由图可知,商品 TiO_2 在还原温度为 600 °C 处呈现最佳光催化活性点,对应最低的苯酚剩余百分率. 与此同时,在还原温度 600 °C 处催化剂有最大的吸收光能力和最强的相对荧光强度.

图 2 表示按方法 2 制得的 TiO_2 样品光催化降解苯酚的活性(图 2(a))、催化剂吸光度(图

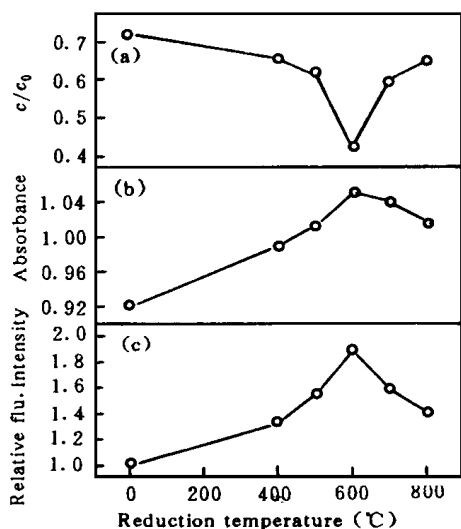


图 1 商品 TiO_2 在氢气中的还原温度对其光催化活性(a), 333 nm 处的吸光度(b)和 396 nm 处的相对荧光强度(c)的影响

Fig 1 Photocatalytic activity (a), absorbance at 333 nm (b) and relative fluorescence intensity at 396 nm (c) of TiO_2 samples reduced in hydrogen for 2 h at different temperatures

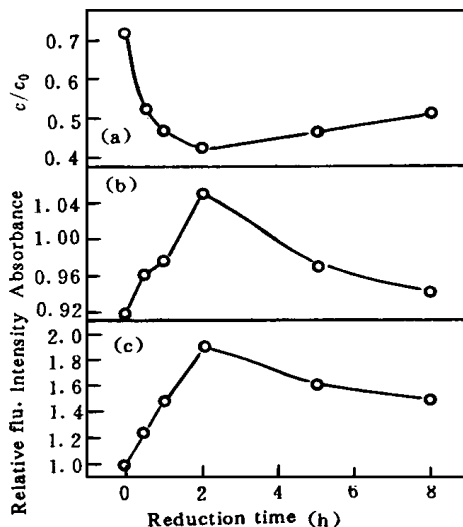


图 2 商品 TiO_2 在氢气中的还原时间对其光催化活性(a), 333 nm 处的吸光度(b)和 396 nm 处的相对荧光强度(c)的影响.

Fig 2 Photocatalytic activity (a), absorbance at 333 nm (b) and relative fluorescence intensity at 396 nm (c) of TiO_2 samples reduced in hydrogen for different time at 600 °C

2(b))和相对荧光强度(图 2(c))的关系. 由图可知,商品 TiO_2 在最佳还原温度(600)下经不同时间的 H_2 还原处理,2 h 处呈现最佳光催化活性点. 在相应的最大光催化活性点处,催化剂有最大的吸收光能力和最强的相对荧光强度.

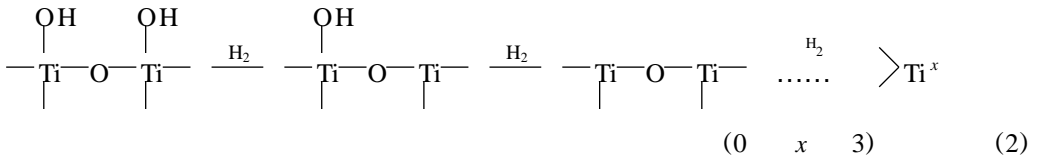
一般认为,光催化活性是由催化剂的吸收光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定的. 故上述实验现象可解释为: TiO_2 的吸收光能力越强,光照产生的电子-空穴对越多,被分离的电子和空穴在能量弛豫过程中若未被底物捕获转为化学能,则部分将以辐射复合形式转为光能,即可能观察到更强的荧光发射. 当它们被底物捕获时,引起氧化还原反应的几率越大,光催化反应的活性也就越高. 所以,氢气气氛中的还原处理使 TiO_2 光催化活性的提高和荧光的增强,是由还原后其吸收光能力的提高造成的.

XRD 结果显示,上述 TiO_2 样品的晶型与处理前的商品二氧化钛的锐钛矿晶型是一致的. 因此,光催化活性、吸收光能力和相对荧光强度的同步变化应当归属为样品的表面性质的变化. 我们把这种具有决定表面光学特性的表面态称之为光学表面态. 可以认为,光学表面态在光催化中有重要的作用. 下面的简单计算可大致估出这种光学表面态的作用距离. 光学表面态作用距离由光生载流子的平均扩散距离 L 决定, L 又依赖于载流子寿命

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (1)$$

D 是载流子的扩散系数,可由 Einstein 关系式确定,一般在 $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 数量级上. 由瞬态光谱技术确定在 $10 \sim 100 \text{ns}$ 范围. 因此,光学表面态作用距离在 $100 \sim 300 \text{nm}$ 范围.

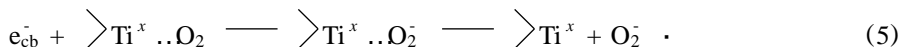
TiO_2 表面具有钛羟基结构 Ti-OH . 当 TiO_2 经氢气气氛还原处理,表面钛羟基结构将发生下面的一系列变化



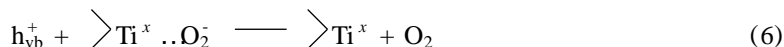
这样,随着还原温度的升高或还原时间的增长,还原的程度逐渐加深,三价或更低价钛 Ti^x 逐渐增多,且价态越来越低,而钛羟基却逐渐减少.

Heller 等^[3]推测, TiO_2 的光催化活性和表面 Ti^{3+} 的数量有关,氢气还原处理使 TiO_2 表面 Ti^{3+} 增多,导致半导体的费米能级升高,界面势垒增大,减少了电子在表面的积累及与空穴的进一步复合,从而使光催化活性提高. Heller 等的观点似不能解释上面的实验现象. Kobayakawa^[6]和 Campostrini^[7]等则认为, TiO_2 表面羟基的减少会导致光催化活性的降低. 这也和我们观察到的适度还原使光催化活性提高的实验结果相矛盾,所以,光催化活性也不完全是由表面羟基的多少决定的.

由于载流子寿命相对于空穴较短,电子向分子氧的转移被认为是光催化氧化反应的速率控制步骤^[8~10]. 基于这一观点,我们认为,在 TiO_2 表面,除钛羟基是捕获光生空穴和电子的浅势阱(方程式(3),(4))^[11,12]外, Ti^x (0 < x < 3)通过吸附分子氧,也形成捕获光生电子的部位,并且可能是一种更有效的光生电子的界面转移部位(方程式(5)). 当价带电子被光子激发到导带时,生成的导带电子(e_{cb}^-)和价带空穴(h_{vb}^+)会分别被这两个部位捕获



同时,电子和空穴也会发生下面的复合



Ti^{x} 的数量越多,越有利于电子向分子氧的转移(式(5));但若没有足够的钛羟基捕获空穴,电子和空穴的复合速率也会同时加快(式(6)). 只有当 TiO_2 表面钛羟基和低价钛的比例合适时,才会更有效地改善它的吸收光能力,促进电子和空穴的分离和界面电荷转移.

二氧化钛表面的粗糙程度估计也会对改善材料的吸收光能力有一定的影响.

综上所述,二氧化钛的光学表面态在光催化中起了重要的作用. 这种光学表面态来自它的表面钛羟基和低价态,最佳的光学表面态与它们的数量及数量之比例有关. 对商品二氧化钛,经合适的还原气氛热处理,能构建出最佳的光学表面态,较大程度地改善其光催化活性.

参 考 文 献

- 1 Sclafani A, Palmisano L, Schiavello M. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 829
- 2 Mills A, Sawunyama P. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1994, **84**: 305
- 3 Heller A, Degani Y, Johnson D W *et al.* *J Phys Chem*, 1987, **91**: 5987
- 4 Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H *et al.* *Bull Chem Soc Japn*, 1985, **58**: 2015
- 5 季亚英,李文钊,于春英. 催化研究进展: 第八届全国催化学术会议论文集. 厦门: 厦门大学出版社, 1996, 977
- 6 Kobayakawa K, Nakazawa Y, Ikeda M. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1990, **94**: 1439
- 7 Camprostrini R, Carturan G, Palmisano L. *Mater Chem Phys*, 1994, **38**: 277
- 8 Gerischer H, Heller A. *J Electrochem Soc*, 1992, **139**: 113
- 9 Wang C M, Heller A, Gerischer H. *J Am Chem Soc*, 1992, **114**: 5230
- 10 Gerischer H, Heller A. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 5261
- 11 Martin S T, Herrman H, Choi W. *Trans Faraday Soc*, 1994, **90**: 3315
- 12 Martin S T, Herrman H, Hoffmann M R. *Trans Faraday Soc*, 1994, **90**: 3323

RELATIONSHIP BETWEEN OPTICAL SURFACE PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE

Sun Fengyu, Wu Ming, Li Wenzhao, Li Xinyong, Gu Wanzhen, Wang Fudong
(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The influence of heat treatment of TiO_2 in hydrogen atmosphere on its photocatalytic performance in degradation of phenol in aqueous suspension is investigated. Diffuse reflectance spectra, luminescence spectra and X-ray diffraction techniques have been used to characterize the optical absorption, fluorescence intensity and crystalline phase of TiO_2 . It is found that the photocatalytic activity of TiO_2 consists well with its optical absorbance and fluorescence intensity. Based on this, we propose a concept, optical surface state, and assume that the optical surface state related closely with photocatalytic activity is determined by the amount and the ratio of hydroxyl groups to the titanium cations of lower valence on the surface of TiO_2 .

Key words Titanium dioxide, Photocatalytic activity, Surface state, Optical property, Phenol, Degradation

(Ed WWQ)