

Pt/InVO₄/TiO₂ 可见光催化剂的制备及性能研究

鲁文升 肖光参 李旦振* 付贤智 王绪绪

(福州大学光催化研究所,福州 350002)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Pt/InVO₄/TiO₂ 三元体系可见光催化剂。以乙烯为模拟目标分子,评价其光催化活性并与二元体系催化剂 Pt/TiO₂ 和 InVO₄/TiO₂ 进行比较。用 DRS, XRD 对催化剂的吸收带边和晶型进行了表征。结果表明:Pt/InVO₄/TiO₂ 在可见光区($\lambda > 450$ nm)的光催化活性比 Pt/TiO₂ 和 InVO₄/TiO₂ 提高了近一倍。Pt 表面修饰和 InVO₄ 的复合使催化剂的吸收带边明显红移,并抑制 TiO₂ 由锐钛矿向金红石的晶型转变。

关键词: 可见光; 光催化; Pt/InVO₄/TiO₂; 乙烯

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)10-1495-05

Synthesis and Characterization of Visible Light-driven Photocatalyst Pt/InVO₄/TiO₂

LU Wen-Sheng XIAO Guang-Can LI Dan-Zhen* FU Xian-Zhi WANG Xu-Xu

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: The Pt/InVO₄/TiO₂ nano-crystalline photocatalyst was prepared by sol-gel method and characterized by DRS and XRD. The photocatalytic activities of the prepared samples were investigated by using photocatalytic degradation of ethylene as a model reaction in the gaseous phase under visible light irradiation ($\lambda > 450$ nm). The results showed that the photocatalytic activities for degradation of ethylene under visible light irradiation for Pt/InVO₄/TiO₂ catalyst were two times higher compared with catalyst Pt/TiO₂ or InVO₄/TiO₂. As a result of the modification of Pt and coupling of InVO₄ at the surface of catalyst, the band edges shifted to visible region range and the phase transition of TiO₂ from anatase to rutile was suppressed.

Key words: visible light; photocatalysis; Pt/InVO₄/TiO₂; ethylene

0 引言

以 TiO₂ 为基础的光催化剂由于其较低的量子效率和可见光利用率严重阻碍了它在环境污染治理中的实际应用。目前,研究人员采用了各种方法来提高其光催化效率和可见光的利用率,如有机染料敏化^[1],过渡金属离子掺杂^[2],非金属离子掺杂^[3,4]以及开发非二氧化钛系列的可见光光催化剂^[5]。对于特定的反应其光催化量子效率或可见光的利用率也

有所改善^[6]。但也存在一些明显不足,例如:经有机染料光敏化的 TiO₂ 虽然可以吸收可见光,但是吸附的染料在光催化反应过程中,其自身也会被氧化掉;过渡金属离子掺杂改性的 TiO₂ 量子效率仍然很低,而且掺杂离子在光催化反应过程中容易流失;非二氧化钛系列的可见光光催化剂材料目前尚处于探索阶段。所以,能否开发出基于二氧化钛基质上的高效、稳定的可见光光催化剂是光催化技术大规模工业应用的前提。本文从提高可见光的利用率入手,首

收稿日期:2005-03-28。收修改稿日期:2005-06-17。

国家自然科学基金资助项目(No.20133010,20273014,20473018)、重大基础研究前期研究专项(2004CCA07100)、教育部重点项目(No.30361,JA02138)、福建省自然科学基金重大项目(No.2003F004)资助。

*通讯联系人。E-mail: dzli@fzu.edu.cn。

第一作者:鲁文升,男,27岁,硕士研究生;研究方向:光催化。

先制备了 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合半导体;在 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合半导体上又负载了 Pt,经低温煅烧形成三元体系的 $\text{Pt}/\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂,在可见光下具有较高的光催化活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

InVO_4 纳米晶粉末按文献^[7]合成。采用改进的溶胶-凝胶法^[8]制备二氧化钛溶胶,将 0.5%(质量比)的 InVO_4 粉末加入 TiO_2 溶胶中,超声振荡,室温搅拌均匀,微波烘干,450 °C 焙烧;然后把制备的 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂按负载 0.5% Pt 的比例加入 H_2PtCl_6 溶液中浸渍 2 h,低温煅烧,得催化剂样品 $\text{Pt}/\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 。将二氧化钛溶胶烘干,经 450 °C 焙烧后,负载 H_2PtCl_6 后低温煅烧,得催化剂样品 Pt/TiO_2 。

1.2 催化剂的结构表征和光谱性能

X 射线衍射图 (XRD) 是用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定,采用 Cu 靶($K\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),工作电压 40 kV,电流 40 mA。晶粒大小采用 Scherrer 公式^[9]由最强衍射峰的半峰宽求得。漫反射吸收光谱(DRS)的测定是在美国 Varian 公司的 Carry 500 型 UV-VIS-NIR 分光光谱仪上完成的,催化剂样品在 6 MPa 压力下成形,采用标准 BaSO_4 白板为参比。催化剂比表面积的测定在 Coulter Omnisorp100CX 型全自动物理化学吸附仪上进行的。采用液氮温度(77K)下 BET 氮吸附法测定比表面积,计算工作由仪器计算机自动完成。X 射线光电子能谱(XPS)的测定采用美国 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪,Al 阳极靶,工作电压 15 kV,电流 15 mA,系统的真空度高于 $2.9 \times 10^{-7} \text{ Pa}$,电子结合能数值采用污染碳(C1s, BE:284.6 eV)校准。

1.3 光催化反应实验

乙烯的光催化反应在自制的微型常压连续反应装置上进行。该装置由平面石英管反应器(内腔尺寸为 $5 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}^3$)、500 W 准直聚焦 Xe 灯及组合滤光片构成,组合滤光片透光的波长范围为 450~780 nm。催化剂粒径 50~70 目,装填量 1.2 g,反应温度 30 °C,反应气体的流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,反应产物由在线气相色谱(HP6890, Porapak R 填充柱)自动取样分析。反应物乙烯为钢瓶标准气(南京空港特种气体有限公司),浓度 $620 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$,稀释气体为去除有机杂质和水的零空气。

2 结果与讨论

2.1 光催化反应

图 1, 图 2 是 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂在可见光照射下降解乙烯和 CO_2 生成量与催化剂中 InVO_4 的不同含量的实验结果。从图中可以看出, TiO_2 催化剂在可见光($\lambda > 450 \text{ nm}$)照射下,没有光催化活性;随着 InVO_4 含量的增加,光催化活性逐渐增大并且生成的 CO_2 也逐渐增加,当 InVO_4 与 TiO_2 的质量比为 0.5%时(标记为 $\text{InVO}_4(0.5\%)/\text{TiO}_2$),光催化活性最高同时产生的 CO_2 也最多;随着 InVO_4 含量的继续增加,体系的活性逐渐降低,产生的 CO_2 也逐渐减少。

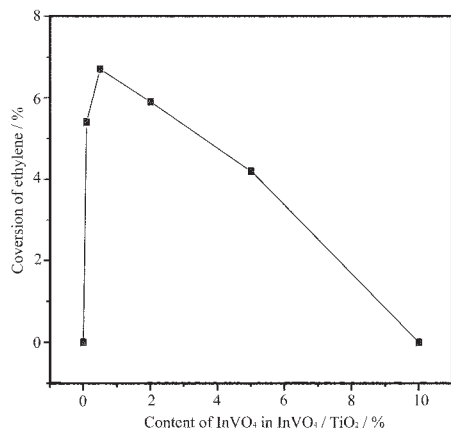


图 1 不同复合量的 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂降解乙烯的转化率

Fig.1 Change in the conversion of ethylene under visible light irradiation for sample $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ at 450 °C with different contents of InVO_4 in $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

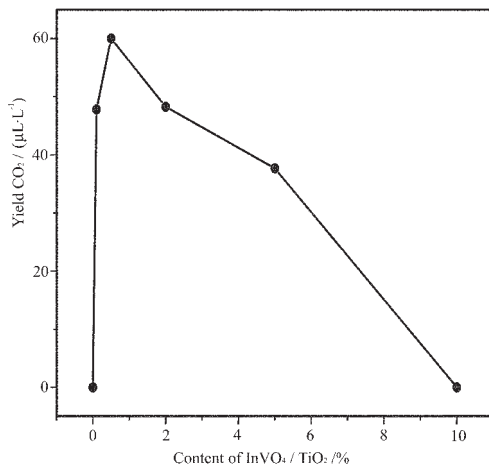


图 2 不同复合量的 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂降解乙烯时产生 CO_2 的量

Fig.2 Yield of CO_2 under visible light irradiation for sample $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ at 450 °C with different contents of InVO_4 in $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

当 InVO₄ 含量达到 10% 时, 催化剂在可见光照射下没有光催化活性也无 CO₂ 产生。

图 3, 4 分别是 InVO₄(0.5%)/TiO₂ 催化剂负载不同含量 H₂PtCl₆ 制备的催化剂光催化降解乙烯的转化率和产生的 CO₂ 的实验结果。从图中可以看出, 光催化转换率和体系生成的 CO₂ 随着催化剂中 Pt 负载量的增加而增加; 当 Pt 质量比增加到 0.5% 时,

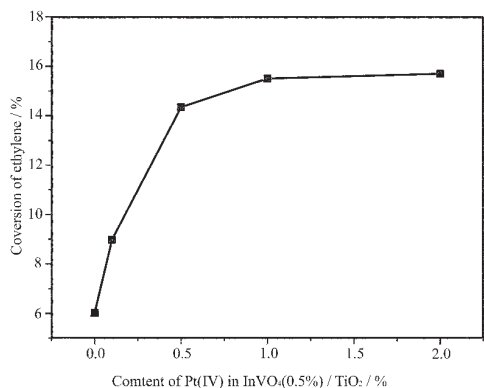


图 3 在 InVO₄(0.5%)/TiO₂ 负载不同量的 Pt 对乙烯的转化率

Fig.3 Change in the conversion of ethylene under visible light irradiation for sample Pt/InVO₄/TiO₂ with different contents of Pt in InVO₄(0.5%) / TiO₂

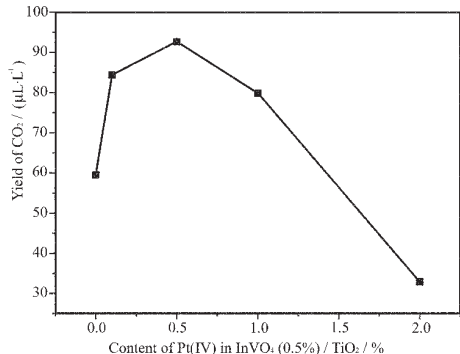


图 4 在 InVO₄(0.5%) / TiO₂ 负载不同量的 Pt 产生的 CO₂ 量

Fig.4 Yield of CO₂ under visible light irradiation for sample Pt/InVO₄/TiO₂ with different contents of Pt in InVO₄(0.5%) / TiO₂

相应光催化降解乙烯的转换率处于曲线的拐点, 同时产生的 CO₂ 也最多; 随着 Pt 含量的继续增加, 转换率仅有微小增加, 但是相应产生的 CO₂ 的量却显著降低。

不同系列的催化剂利用可见光降解乙烯的稳态实验结果见图 5。由图可知, 纯 TiO₂ 在可见光区没有光催化活性, InVO₄/TiO₂ 催化剂在可见光区的光催化活性略高于 Pt/TiO₂ 催化剂, Pt/InVO₄/TiO₂ 催化剂的光催化活性最高, 其光催化活性比 Pt/TiO₂ 或 InVO₄/TiO₂ 催化剂提高近一倍。在 7 h 的实验过程中, Pt/InVO₄/TiO₂ 催化剂无明显失活, 并且该催化剂经多次重复使用, 乙烯的转化率和矿化率没有明显的降低, 说明催化剂的稳定性很好。

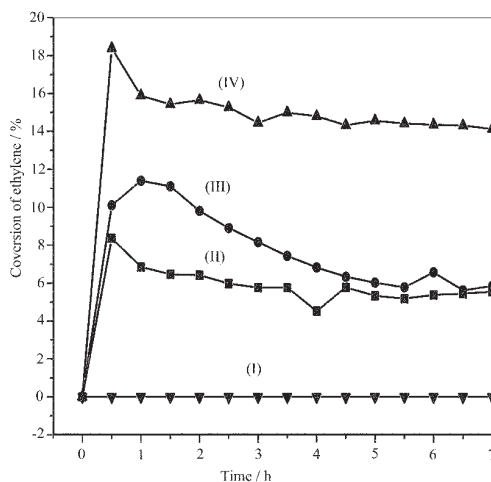


图 5 系列催化剂在可见光下降解乙烯的转化率(I) TiO₂, (II) InVO₄/TiO₂, (III) Pt/TiO₂, (IV) Pt/InVO₄/TiO₂

Fig.5 Change in the conversion of ethylene under visible light irradiation for different catalysts (I) TiO₂, (II) InVO₄/TiO₂, (III) Pt/TiO₂, (IV) Pt/InVO₄/TiO₂

2.2 XRD 分析

表 1 为不同催化剂的 XRD 测定结果。由表 1 可知, 这些不同的催化剂都含有锐钛矿相和金红石相两种晶型。在 450 °C 的处理温度下, InVO₄/TiO₂ 催化剂与 TiO₂ 相比, InVO₄/TiO₂ 含有更多的锐钛矿晶

表 1 系列光催化剂的 XRD 和 BET 结果

Table 1 XRD and BET results for different photocatalysts

Photocatalyst	W_A^a / %	W_R^a / %	D_A^b / nm	$d_{(101)}^c$ / nm	BET / (m ² ·g ⁻¹)
Pure TiO ₂	44	56	11.5	0.351 939	65.2
InVO ₄ /TiO ₂	53	47	11.0	0.349 141	80.7
Pt/InVO ₄ /TiO ₂	53	47	10.8	0.349 125	81.2
Pt/TiO ₂	45	55	11.4	0.351 934	67.9

^a Calculated by using the formula in reference^[10]

^b Calculated by the Scherrer's formula in reference^[9]

^c Calculated by the software of Bruker D8 Advance

型,比表面积大约提高了 24%,说明加入的 InVO_4 有效地阻止了二氧化钛晶型从锐钛矿相到金红石相的转变,而负载 Pt 对催化剂的晶型和比表面积影响不大。

2.3 漫反射光谱

图 6 是不同催化剂的漫反射吸收光谱(DRS),图中表明 TiO_2 在可见光区没有吸收,Pt/ TiO_2 和 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 的吸收边相对 TiO_2 发生了明显的红移,而 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 的吸收边更是显著红移到 750 nm 左右,它对可见光的吸收能力大于 TiO_2 、Pt/ TiO_2 和 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 。

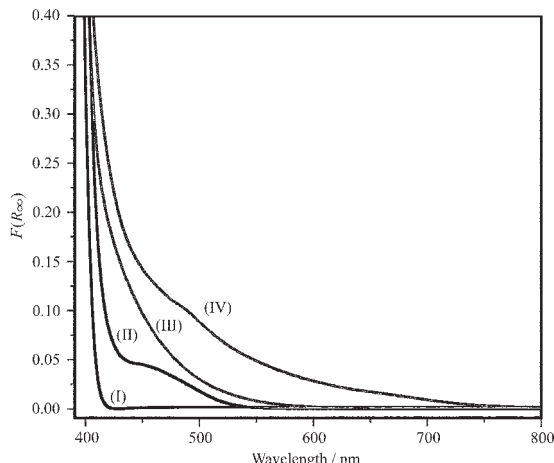


图 6 系列催化剂的 DRS (I) TiO_2 , (II) Pt/ TiO_2 , (III) $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$, (IV) Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

Fig.6 Ultraviolet and visible light DRS of (I) TiO_2 , (II) Pt/ TiO_2 , (III) $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$, (IV) Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)

图 7 是催化剂 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 和 Pt/ TiO_2 中 Pt 结合能的 XPS 测定结果。由图可知,负载在 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

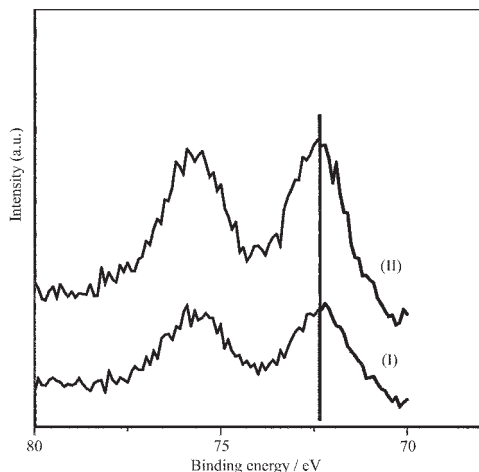


图 7 表面态 Pt4f 的 XPS (I) Pt/ TiO_2 , (II) Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

Fig.7 XPS of Pt4f for (I) Pt/ TiO_2 , (II) Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

TiO_2 和 TiO_2 中的 Pt 结合能没有明显变化,所以在 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂中 Pt 和 InVO_4 不应有相互作用,即 Pt 和 InVO_4 都仅作为相对独立的活性组分负载在 TiO_2 的表面。

2.5 讨论

从前面的活性图可以看出:当 TiO_2 复合 0.5% 的 InVO_4 时,光催化活性最好,继续增大复合量后,活性反而逐渐降低;在 $\text{InVO}_4(0.5\%)/\text{TiO}_2$ 中负载 0.5% 的 Pt 时,体系生成的 CO_2 量最高,继续增大负载量后, CO_2 的生成量反而逐渐降低。再者,由于负载在 $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 中 Pt 的结合能没有明显变化(图 7),说明体系中 Pt 的化学环境没有改变。综合这些实验结果,我们认为 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂的活性提高可能存在的原因是:Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂中存在着不同的活性位,它们分别与 Pt 和 InVO_4 相关;对应不同的活性位,它们各有不同的吸收光谱和光催化活性,体系总的光吸收能力和光催化活性的提高是各自活性位的相应叠加。其可能的反应机理如图 8 所示,一方面,当 TiO_2 负载上 InVO_4 时,分散在 TiO_2 表面的 InVO_4 与 TiO_2 形成异质结,且 InVO_4 的导带和价带电位比 TiO_2 的导带和价带电位更负^[11],可见光激发 InVO_4 所产生的导带电子(InVO_4 的带隙能约为 2.1 eV)很容易迁移至 TiO_2 的导带,光生空穴则无法迁移到 TiO_2 的价带,从而实现了光生电子和空穴的有效分离;另一方面,由于 Pt 的表面修饰可能在 TiO_2 的禁带形成受主型定域表面态,在可见光的激发下,电子可从 TiO_2 的价带跃迁至 Pt 表面态,形成 Pt 表面激发态。而 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 催化剂光催化活性的提高,应源于可见光激发 InVO_4 产生的电子及 Pt 表面激发态的电子很容易转移到吸附在催化剂表面的氧化物种如吸附氧分子,生成超氧分子,这有利于有机物的氧化降解;同时,可见光激发 InVO_4 产生的空穴和 TiO_2 价带的空穴 (TiO_2 价带电子受可见光激发跃迁至 Pt 表面态而在价带留下的空穴)也可

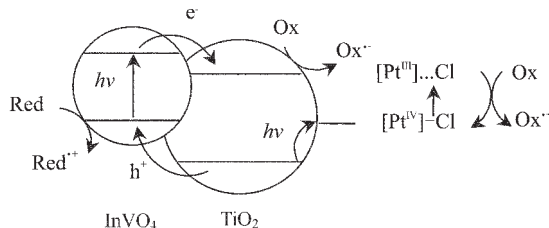


图 8 催化剂 Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$ 的反应机理

Fig.8 Postulated mechanism of the photoinduced charge separation by Pt/ $\text{InVO}_4/\text{TiO}_2$

能被表面还原性物种如表面羟基所捕获,生成羟基自由基,也可氧化降解有机物。

3 结 语

纯 TiO₂ 在可见光区 ($\lambda > 450$ nm) 没有光催化活性。Pt/InVO₄/TiO₂ 在可见光区($\lambda > 450$ nm)的光催化活性比 Pt/TiO₂ 和 InVO₄/TiO₂ 提高了近一倍;同时, Pt 表面修饰和 InVO₄ 的复合使催化剂的吸收带边明显红移,并抑制 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的晶型转变。

参考文献:

- [1] Wang S, Li Y L, Du C M, et al. *Syn. Metals.*, **2002**,**128**(3): 299~304
- [2] LIU Chang(刘 畅), BAO Ning-Zhong(暴宁钟), YANG Zhu-Hong(杨祝红), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2001**,**22**:215~218
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269~271
- [4] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y. *Applied Catalysis B: Environmental.*, **2003**,**42**(4):403~409
- [5] Zou Z G, Ye J H, Arakawa H. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2003**,**28**(6):663~669
- [6] Ye J H, Zou Z G, Oshikiri M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **356**:221~226
- [7] XIAO Guang-Can(肖光参), LI Dang-Zhen(李旦振), FU Xian-Zhi(付贤智), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**:195~198
- [8] Fu X, Clark L A, Zeltner W A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1996**,**97**:181~186
- [9] Zhang W F, Zhang M S, Yin Z. *Phy. Star. Sol.*, **2000**,**179**: 319~327
- [10] Yu J C, Zhang L, Yu J. *Chem Mater.*, **2002**,**14**:4647~4653
- [11] Ye J, Zou Z, Arakawa H, et al. *J. of Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**,**148**:79~83