

胱氨酸改性 TiO₂ 可见光下催化活性及催化机理

于秀娟^{*,1,2} 程修文¹

(¹ 黑龙江大学环境科学与工程系, 哈尔滨 150080)

(² 黑龙江省普通高等学校高效转化的化工过程与技术重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 以胱氨酸为掺杂剂, 采用溶胶-凝胶法制备了胱氨酸改性的 TiO₂ 可见光催化剂, 并对其进行了 TG-DTA、XRD、表面光电压光谱 (SPS) 及 XPS 表征。XRD 结果表明, 胱氨酸有效抑制了 TiO₂ 晶粒的生长, 提高了锐钛矿向金红石相的转变温度。SPS 分析结果显示, 改性 TiO₂ 光催化剂可见光吸收增强, 吸收带边明显红移, 且胱氨酸用量为 4.2% 的样品光伏响应强度最大。XPS 分析结果表明, 胱氨酸改性 TiO₂ 样品表面的羟基含量明显增加, 且 O2p 价带的 VMB (价带最大值) 值为 2.3 eV, 小于非改性 TiO₂。以罗丹明 B 为模型污染物, 考察了胱氨酸掺杂量与焙烧温度对改性 TiO₂ 在可见光下催化性能。结果表明, 胱氨酸掺杂量 (相对 TiO₂) 为 4.2%、350 °C 焙烧的催化剂催化活性最好。波长为 380~630 nm、470~800 nm 的光辐射 120 min 后, 罗丹明 B 的降解率分别达到 91.02%、78.44%。

关键词: 光催化; TiO₂; 胱氨酸; 罗丹明 B

中图分类号: O614.41; O613.51; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)12-2150-05

Mechanism and Photocatalytic Activity of Cystine-Modified TiO₂ with Visible-Light Response

YU Xiu-Juan^{*,1,2} CHENG Xiu-Wen¹

(Department of Environmental Science and Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080)

(²Key Laboratory of Chemical Engineering Process & Technology for High-efficiency Conversion, College of Heilongjiang Province, Harbin 150080)

Abstract: TiO₂ nano-particles modified by cystine were prepared through a sol-gel procedure using cystine as the doping species and characterized by TG-DTA, XRD, Surface Photo-voltage Spectroscopy (SPS) and XPS. The XRD results show that cystine added in TiO₂ preparation could effectively restrain the growth of crystallite and enhance the temperature of phase transformation. SPS results indicate that the light absorbance edge of cystine modified TiO₂ nano-particles is obviously red-shifted to visible-light and the strongest signal intensity of photovoltaic response is given by modified TiO₂ nano-particle with 4.2% cystine. XPS analysis implies that the content of surface hydroxyl increases significantly and VBM (Valance Bond Maximum) of O2p is 2.3 eV. The effects of calcination temperature and cystine content on the visible-light photocatalytic performance of modified TiO₂ for degrading RhB were investigated. The modified TiO₂ calcined at 350 °C with 4.2% cystine content exhibits the best photocatalytic performance. When the irradiation wavelengths are 380~630 nm and 470~800 nm, the removal rate for RhB could achieve 91.02% and 78.44%, respectively.

Key words: photocatalytic; TiO₂; cystine; rhodamine B

随着社会经济的飞速发展, 环境污染控制与治理成为人类亟待解决的重大课题。TiO₂ 因其高效、廉

价、耐光和化学腐蚀而成为研究的热点, 但其也存在一些缺陷: TiO₂ 属宽隙半导体, 带隙能为 3.2 eV,

收稿日期: 2010-04-12。收修改稿日期: 2010-08-26。

黑龙江省高校青年学术骨干支持计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hljyxiujuan@126.com

第一作者: 于秀娟, 女, 45 岁, 教授; 研究方向: 环境催化及清洁生产。

只能响应 $\lambda \leq 387.5$ nm 的紫外光等缺点。而紫外光仅占太阳光谱的 4~6% 左右^[1],通过改性提高 TiO₂ 对太阳光的利用率成为了当今研究的热点。传统的 TiO₂ 光催化剂改性方法主要有:金属离子掺杂、染料光敏化和半导体复合等。虽然它们在一定程度上能提高对可见光的利用率,但也存在着光催化剂稳定性的降低、敏化剂稳定性的下降以及载流子复合中心的增多等缺陷,而非金属离子掺杂在提高 TiO₂ 光催化活性上表现出优越的条件。Asahi 等^[2]在 $n_{\text{N}_2}/n_{\text{Ar}}$ 比为 2:3 氛围中溅射 TiO₂ 靶,在 N₂ 氛围下在 500 °C 煅烧 4 h 制备 TiO_{2-x}N_x 光催化剂薄膜。在可见光(波长低于 500 nm)照射下,TiO_{2-x}N_x 对亚甲基蓝的光催化活性显著提高。密度函数理论(DFT)计算表明,N 掺杂纳米 TiO₂ 对可见光响应系 Ti-N 晶格间的半导体带隙降低所致。刘守新等^[3]以 TiCl₄ 和 (NH₄)₂SO₄ 为原料,采用酸催化水解法合成 TiO₂ 前驱体,并在 NH₃/N₂ 气氛下制得不同焙烧温度的 N 掺杂 TiO₂ (TON)光催化剂。在紫外光区、可见光区以及太阳光下降解苯酚表现出较高的光催化活性。唐玉朝^[4]、任凌^[5]等报道了 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂具有很好的可见光催化活性。王永强等^[6]采用钛酸丁酯(TNB)和硫脲为原料,利用加热法制备了具有可见光催化活性的光催化剂 S/TiO₂。XPS 结果表明:S/TiO₂ 中 S 通过置换晶格中金属离子 Ti⁴⁺以形成 S⁶⁺阳离子。表面光电势光谱(SPS)结果表明:S/TiO₂ 仍为 n 型半导体,其吸收带边红移至 550 nm。模拟太阳光下降解苯甲酸的试验结果表明:S/TiO₂ 在可见光下的催化活性是未改性 TiO₂ 的 2.7 倍。王玉萍等^[7]采用改进的 sol-gel 制备 S-TiO₂ 光催化剂,对 L-酸的降解表明了改性光催化剂具有良好的紫外和可见光催化活性。由于单元素掺杂容易引起电荷的不平衡,由此产生的缺陷成为电子-空穴对的湮灭中心,降低其光催化性能^[8]。因此国内外很多研究者采用非金属元素共掺杂来提高 TiO₂ 光催化剂的催化活性,并取得了一定得效果。Yu 等^[9]以 Ti(SO₄)₂ 和 NH₃·H₂O 为原料,采用水热法合成 N、S 共掺杂改性纳米 TiO₂ 光催化剂。光催化降解丙酮和甲醛的实验证明,该催化剂在保持了紫外光催化活性的同时,太阳光照射下的去除率是 Degussa P25 TiO₂ 的 10 倍。Xie 等^[10]采用硫脲为掺杂剂,利用化学法制备了具有可见光催化活性的 N、S 共掺杂改性的 TiO₂ 光催化剂。在可见光($\lambda \geq 420$ nm)下降解亚甲基蓝的光催化效率是 Degussa P25 TiO₂ 的 3 倍。Wei^[11]、Rengifo-Herrera^[12]等也报道

了以硫脲为掺杂剂制备的 N、S 共掺杂 TiO₂ 光催化剂具有良好的可见光催化效果。但其也存在诸多缺点,例如制备过程中释放出有毒有害气体、需要较高的焙烧温度等等。

本工作利用钛酸四丁酯为钛源,以相对环境友好型的胱氨酸(C₆H₁₂N₂O₄S₂)为掺杂剂,采用溶胶-凝胶法制备了胱氨酸改性的 TiO₂ 可见光催化剂,并对其进行了 TG-DTA、XRD、XPS 及 SPS 表征。以罗丹明 B 为模型污染物,分别考察了可见光下胱氨酸用量与焙烧温度对罗丹明 B 的降解效果。

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

将 10 mL 无水乙醇滴加到溶解有一定量胱氨酸的 10 mL 去离子水溶液和 2 mL 浓硝酸的混合液中,待搅拌均匀后迅速将其转移至 60 mL 分液漏斗中备用,记为 A 液。将 10 mL 钛酸四丁酯滴加至 40 mL 无水乙醇和 1.0 mL 冰醋酸的混合液中开展水解,待滴加完毕后再继续搅拌 30 min,制得 B 液。强力搅拌下,将 A 液以 1 mL·min⁻¹ 的速度控速滴加至 B 液,滴加完毕后继续搅拌 60 min。室温静置陈化 6 h,再于 80 °C 烘箱下干燥 36 h 后研磨,装入水平石英管式反应器中,接着以 3 °C·min⁻¹ 升温至 350 °C 焙烧 4 h 制得了胱氨酸改性的 TiO₂ 纳米粒子。重复以上过程,只是在 10 mL 去离子水中不添加胱氨酸,其余步骤相同,同样制得未掺杂改性的 TiO₂ 纳米粒子。

1.2 光催化剂表征

采用美国 Perkin Elmer 的 TGA-7 和 DTA-1700 型热分析仪对所制样品进行 TG-DTA 分析。载气(N₂)流速为 100 mL·min⁻¹,以 Al₂O₃ 作参比。采用 D/max III B 型 X-射线衍射仪(Rigaku, Japan)对样品进行物相分析,测试条件为:Cu K α 射线($\lambda=0.154$ 18 nm),石墨单色器,管电压 40 kV,电流 30 mA,取样点/步长为 0.02°,扫描速度 12°·min⁻¹。XPS 测试在 PHI-5700 型上进行,X 射线源采用 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV)射线,以仪器污染碳 C1s(Binding Energy=284.62 eV)作能量校正。SPS 测试在自组装的表面光电势光谱仪上进行^[13-16]。

1.3 催化剂活性测试

以罗丹明 B(RhB)溶液的光催化降解来评估样品的光催化活性,降解的中间产物没有被检测。采用 350W 氙灯作光源,光源距反应器 15 cm,用截止波

长为 470~800 nm 的滤光片滤去紫外光和红外光部分,以获得可见光。将 20 mL 浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 模型污染物与 20 mg 催化剂样品混合后避光振荡 30 min,待吸附-脱附平衡后,开启氙灯光源,待 5 min 后光源稳定开始计时,每隔 20 min 取样,迅速离心后以 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,取上清液用北京谱析通用仪器有限公司的 T6 紫外-可见分光光度计通过在 553 nm 处的特征吸收值来检测罗丹明 B 的浓度,降解率可通过 $(C_0 - C_t)/C_0$ 来计算,其中 C_0 和 C_t 分别为原始的和 t 时间的罗丹明 B 水溶液浓度。

2 结果与讨论

2.1 胱氨酸用量的影响

图 1 为不同胱氨酸改性 TiO_2 光催化剂对罗丹明 B 的降解效果。由图 1 可知,胱氨酸比例存在一个最佳量,当胱氨酸与钛酸四丁酯的物质的量比为 4.2% 时,350 °C 焙烧的改性 TiO_2 光催化活性最佳。在波长为 470~800 nm 光照射下,经过 120 min 光作用后,其对罗丹明 B 的降解率高达 78.44%;辐照波长为 380~630 nm,对罗丹明 B 的降解率高达 91.02%;采用 350 W 氙灯作为光源时,对罗丹明 B 的降解率高达 100%。

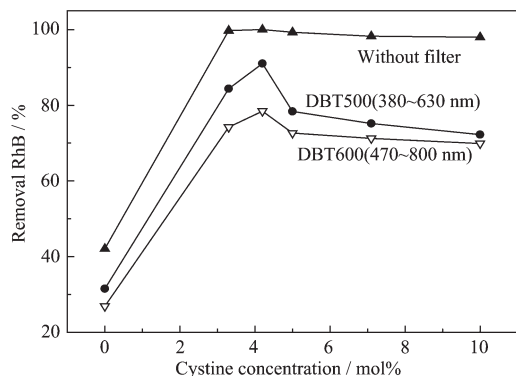


图 1 胱氨酸用量对 TiO_2 光催化性能的影响

Fig.1 Effect of cystine doping content on the photocatalytic properties of TiO_2

2.2 焙烧温度的影响

图 2 为胱氨酸比例为 4.2% 时,不同焙烧温度下改性 TiO_2 对罗丹明 B 的降解效果。结果表明,350 °C 焙烧样品降解效果最佳。在波长为 380~630 nm 和 470~800 nm 光作用下,经过 120 min 光照后对罗丹明 B 的降解效果分别达 91.02% 和 78.44%。

图 3 为原料中胱氨酸物质的量的比是 4.2% 时

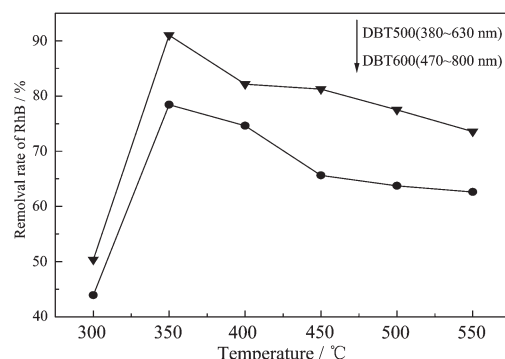


图 2 焙烧温度对 4.2% 胱氨酸改性 TiO_2 光催化性能的影响

Fig.2 Effect of calcination temperature on the photocatalytic properties of 4.2% cystine doped TiO_2

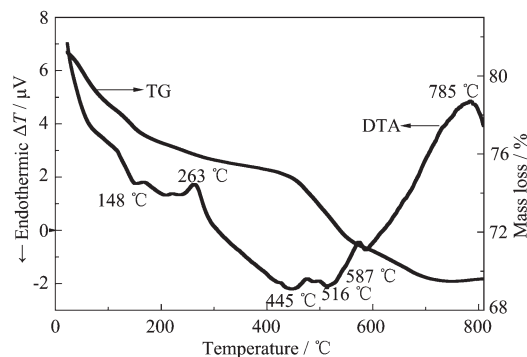
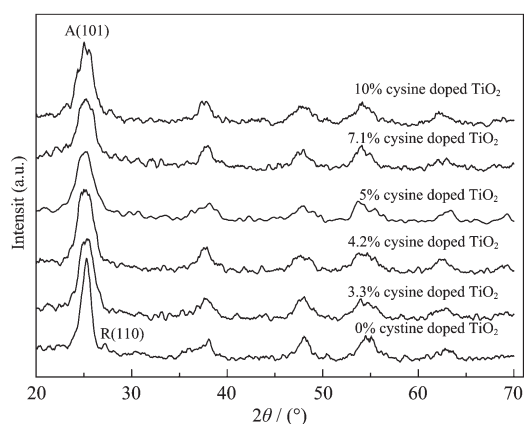


图 3 4.2% 胱氨酸改性 TiO_2 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of 4.2% cystine doped TiO_2

改性 TiO_2 光催化剂的 TG-DTA 曲线。DTA 图中,在 0~200 °C 范围内的热效应源于凝胶粉中吸附的水分和有机溶剂(乙醇、乙酸等)的挥发以及掺杂剂胱氨酸的分解脱附引起的,同时 TG 上有明显的失重现象。随着温度的升高,DTA 图中 300 °C 左右有一小的放热峰,对应于乙醇、乙酸等有机物的受热分解、 TiO_2 由无定形向锐钛矿的相变^[17]以及胱氨酸掺杂反应的进行。400~600 °C 范围内,TG 上有明显失重现象,并且 DTA 上伴随着出现了轻微的放热峰和吸热峰,对应着残留有机官能团的氧化和少量羟基的解析。750 °C 左右的放热峰代表 TiO_2 由锐钛矿型向金红石型的转变。因此,该催化剂焙烧温度应该大于 300 °C,但又不能过高,否则会导致粒子的团聚乃至羟基的解析以及晶型的转变。

图 4 为 350 °C 焙烧条件下不同胱氨酸掺杂量的改性 TiO_2 光催化剂 XRD 图。从图 4 中可以看出,胱氨酸掺杂改性 TiO_2 的 XRD 图与非改性 TiO_2 相比有明显的变化。在 TiO_2 的 XRD 图中, $2\theta=25.28^\circ$ (101

图 4 不同 TiO₂ 光催化剂 XRD 图Fig.4 XRD patterns of different TiO₂ photocatalysts

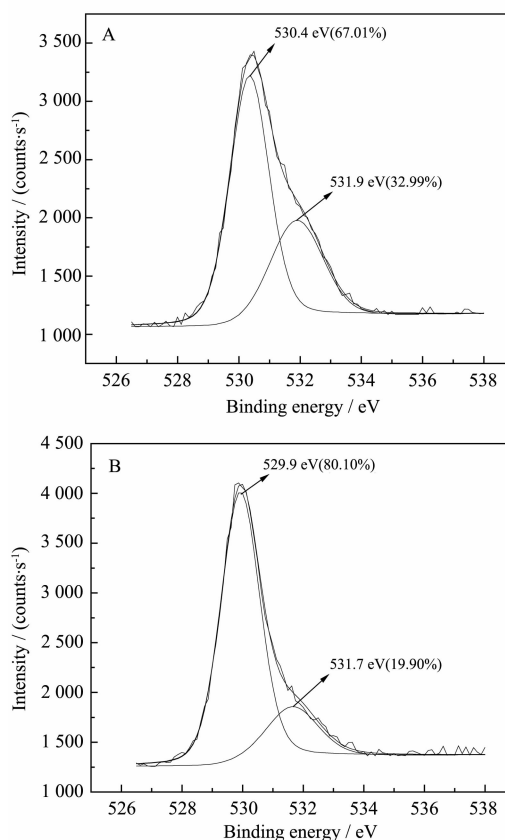
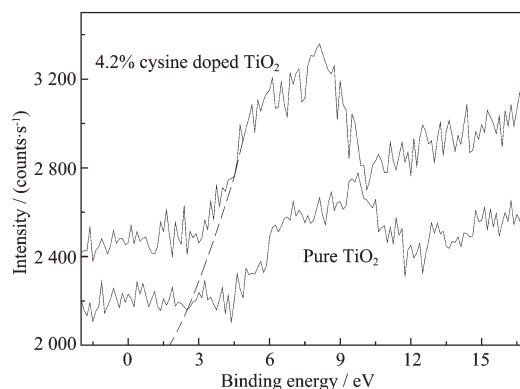
面) 处的衍射峰是锐钛矿的特征衍射峰,而在 $2\theta=27.4^\circ$ (110 面) 处的衍射峰是金红石相的特征峰^[18-19]。图 4 中非改性 TiO₂ 为锐钛矿(A)和金红石(R)两种晶型的混晶结构,且衍射峰比较尖锐,而改性 TiO₂ 光催化剂的晶型为单一的锐钛矿型(A),且衍射峰的强度有所降低,峰形宽化。说明掺杂的胱氨酸有效的抑制了 TiO₂ 锐钛矿相向金红石相的转变,同时阻碍了晶粒的团聚。

同时胱氨酸改性 TiO₂ 的 XRD 图中未出现因胱氨酸掺杂引起的新衍射峰,也未出现 TiO₂ 衍射峰的移动现象,说明胱氨酸未改变 TiO₂ 的晶相结构。利用 XRD 特征衍射峰峰强,利用 Scherrer 公式可以求得晶粒尺寸 D 。经计算,纯 TiO₂ 纳米粒子的微晶尺寸为 5.2 nm。而胱氨酸改性后的 TiO₂ 纳米粒子微晶尺寸按胱氨酸掺杂量的增加依次分别为 3.4、3.3、3.1、3.1 和 3.1 nm。说明改性后的 TiO₂ 纳米粒子具有更小的粒径,更大的比表面积,应该具有更好的光催化活性。

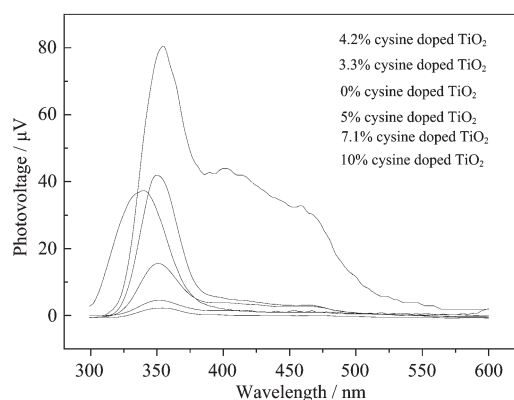
2.3 胱氨酸改性 TiO₂ 催化机理分析

2.3.1 XPS 分析

图 5 为 4.2%胱氨酸改性 TiO₂(A)和纯 TiO₂(B)光催化剂的 O1s 精细扫描图。从图 5 可知,该光催化剂中至少存在两种氧,即晶格氧 (Ti-O) 和晶格氧(-OH)。胱氨酸改性 TiO₂ 光催化的羟基氧含量为 32.99%,明显高于纯 TiO₂ 光催化剂中的 19.90%,羟基氧的存在对光催化活性是有益的^[20],这也是胱氨酸改性后提高 TiO₂ 光催化活性的主要原因之一。为进一步研究胱氨酸改性 TiO₂ 光催化剂的电子结构,分别对 4.2%胱氨酸改性 TiO₂ 和非改性 TiO₂ 光催化剂进行了 VBXPS (Valence Bond X-ray Photoelectron

图 5 胱氨酸掺杂 TiO₂(A)和 TiO₂(B)的 O1s XPS 图Fig.5 High-resolution XPS spectra for O1s of the cystine doped TiO₂ and pure TiO₂图 6 TiO₂ 和 cystine doped TiO₂ 的 VBXPS 谱图Fig.6 VBXPS spectra of TiO₂ and cystine doped TiO₂

Spectroscopy)测试,结果如图 6 所示。与 TiO₂ 相比,胱氨酸改性 TiO₂ 能量响应区域更低,表面更加丰富。采用线性外推法可得,胱氨酸改性 TiO₂ 光催化剂的 O2p 价带的 VBM(Valence Bond Maximum)值为 2.3 eV,比 TiO₂(3.2 eV)更小。这也说明改性 TiO₂ 光催化剂的价带更窄,光生电子-空穴对的分离效率更高,光催化活性更高。

图 7 不同 TiO₂ 光催化剂 SPS 图Fig.7 SPS spectra of different TiO₂ photocatalysts

2.3.2 SPS 分析

图 7 为不同 TiO₂ 光催化剂的 SPS 曲线。由图 7 可见, 相对于非改性 TiO₂ 的最大响应波长为 339 nm(O₂p→Ti3d), 经过胱氨酸改性的 TiO₂, 其吸收峰表现出明显的红移现象。并且由图可知, 随着胱氨酸添加量的增加, 相应改性 TiO₂ 光催化剂的 SPS 响应信号逐渐增强。当胱氨酸用量为 4.2% 时, 其光伏响应信号达到最大值。此时, 纳米 TiO₂ 颗粒间电荷输运势垒更小, 光生电子-空穴对的分离效率更高^[2], 光催化能力更强, 而且其可见光响应范围一直延长至 570 nm。相对于非改性 TiO₂ 的 300~400 nm 而言, 可见光响应信号的增强也进一步说明经过胱氨酸改性后的 TiO₂ 在可见光下具有良好的光催化活性。当增加原料中胱氨酸含量时, SPS 信号强度依次减小, 光生-电子空穴对的分离效率降低, 光催化活性降低。

3 结 论

以钛酸四丁酯为前躯体, 胱氨酸为改性材料, 采用溶胶-凝胶法制备了胱氨酸改性的 TiO₂ 光催化剂。胱氨酸的添加, 提高了催化剂表面羟基的含量, 得到的改性 TiO₂ 晶粒尺寸小, 控制一定焙烧温度, 可以制备出全部由锐钛矿相构成的催化剂。该催化剂价带窄, O₂p 价带的 VMB 值为 2.3 eV, 小于非改性 TiO₂; 可见光吸收增强, 吸收带边明显红移, 原料中胱氨酸物质的量比为 4.2% 的样品对可见光的响应强度最大, 光生电子-空穴对的分离效率最高。在可见光下, 胱氨酸改性 TiO₂ 对罗丹明 B 的光催化氧化效率高, 胱氨酸含量为 4.2% 的改性 TiO₂ 催化活性最好, 反应 120 min, 波长为 380~630 nm、470~800 nm 的光辐射 120 min 后, 罗丹明 B 的降解率分

别达到 91.02%、78.44%。

参考文献:

- [1] JIAN Pan-Ming(菅盘铭), XIA Ya-Mu(夏亚穆), LI De-Hong(李德宏), et al. *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2001**, **22**(2): 161-164
- [2] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**, **293**(13):269-271
- [3] LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LI Xiao-Hui(李晓辉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**, **24**(2):253-259
- [4] TANG Yu-Chao(唐玉朝), HUANG Xian-Huai(黄显怀), YU Han-Qing(俞汉青), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**, **21**(11):1747-1751
- [5] REN Ling(任凌), YANG Fa-Da(杨发达), ZHANG Yuan-Ming(张渊明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**, **24**(4):541-546
- [6] WANG Yong-Qiang(王永强), YU Xiu-Juan(于秀娟), YANG Hong-Fen(杨红芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2006**, **22**(4):771-774
- [7] WANG Yu-Ping(王玉萍), CAO Jin-Li(曹金丽), PENG Pan-Ying(彭盘英). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2009**, **25**(11):2010-2015
- [8] XING Peng-Fei(邢朋飞), WANG Jin-Shu(王金淑), JIN Jian-Xin(金建新), et al. *Nanoscience & Nanotechnology*, **2007**, **4**: 29-33
- [9] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, **246**:176-184
- [10] Xie Y, Zhao X J. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, **285**:142-149
- [11] Wei Y F, Ni L S, Cui P J. *Hazard. Mater.*, **2008**, **156**:135-140
- [12] Rengifo-Herrera J A, Pierzcha K, Sienkiewicz A, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**, **88**:398-406
- [13] Jing L Q, Xu Z L, Shang J, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2003**, **79**:133-151
- [14] Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:3202-3207
- [15] Xin B F, Jing L Q, Ren Z Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:2805-2809
- [16] QIN Xu(秦旭), JING Li-Qiang(井立强), XUE Lian-Peng(薛连鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**, **24**(7):1108-1112
- [17] Amoresj M G, Escibano V S, Busca G. *J. Mater. Chem.*, **1995**, **5**(8):1245-1249
- [18] Jing L Q, Xin B F, Yuan F L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:17860-17865
- [19] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B*, **2000**, **26**:207-215
- [20] Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**(10):3811-3836
- [21] ZHANG Xin-Tong(张昕彤), ZHUANG Jia-Qi(庄家骐), XU Jin-Jie(徐金杰), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**:1945-1947