

光驱动多孔无定形 TiO_2 的形成机制与光催化性能的研究

陈 伟¹ 魏 霄^{*1} 王建强² 王开学¹ 陈接胜¹

(¹上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

(²中国科学院上海应用物理研究所, 上海 116023)

摘要: 以钛酸正丁醇和乙二醇为原料, 采用溶剂热法合成了钛乙二醇盐(TG)前驱体, 在高压汞灯照射下制备出无定形 TiO_2 。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、表面光电势谱(SPS)、 N_2 吸附-脱附对所得材料进行了结构和性能的表征。借助 X 射线吸收精细结构(XAFS)对无定形 TiO_2 的形成机制进行了分析, 并通过硝基苯的还原反应考察了材料的光催化性能。结果表明: 在紫外光驱动无定形 TiO_2 的形成过程中, 中心元素 Ti^{4+} 的配位环境发生变化, 由八面体结构转变为四面体结构; 由于特殊的孔道结构使得多孔无定形 TiO_2 显示出较好的光催化活性。

关键词: 无定形 TiO_2 ; 固相转化; X 射线吸收精细结构; 光催化; 硝基苯还原; 表面光电势谱

中图分类号: O614.41+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)10-2059-06

Investigation on the Light-Driven Formation Mechanism and Photocatalytic Properties of a Porous Amorphous Titanium Dioxide

CHEN Wei¹ WEI Xiao^{*1} WANG Jian-Qiang² WANG Kai-Xue¹ CHEN Jie-Sheng¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(²Shanghai Synchrotron Radiation Facility, Shanghai Institute of Applied Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China)

Abstract: A porous amorphous TiO_2 has been prepared through a light-driven formation process. Titanium glycolate (TG) synthesized through the solvothermal reaction between titanium (IV) n-butoxide and ethylene glycol is used as a precursor. The irradiation of TG under UV light leads to the formation of the porous amorphous TiO_2 . The sample is characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption/desorption. The results of these characterizations reveal the porous and amorphous nature of the sample. The transformation mechanism from TG to amorphous TiO_2 under UV light is investigated by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra indicate that the transformation from TG to porous amorphous TiO_2 is accomplished through the configuration conversion of titanium species. The configuration of titanium species changes from octahedron to tetrahedron due to the breakage and reconstruction of Ti-O bonds under UV irradiation. The photocatalytic properties of the porous amorphous TiO_2 are evaluated based on the reduction of nitrobenzene. As indicated by the surface photovoltage spectroscopy (SPS), the separation of photogenerated charges can be facilitated by the porous structure of the amorphous TiO_2 , resulting in the high photocatalytic activity of the sample.

Key words: amorphous TiO_2 ; solid transformation; XAFS; photocatalysis; nitrobenzene reduction; surface photovoltaic spectroscopy

收稿日期: 2012-05-08。收修改稿日期: 2012-06-19。

国家自然科学基金(No.91022019)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: weixiao@sjtu.edu.cn; 会员登记号: S06N4785M1005。

近年来,利用半导体作为光催化剂进行有机污染物的降解、分解水制取氢气和氧气已成为能源 and 环境保护等领域最有应用前景的一个研究方向^[1,2]。自 1972 年 Fujishima 报道了在 TiO_2 半导体电极表面发生水的光催化裂解反应后^[3],有关 TiO_2 半导体光催化材料的研究得到迅速发展。但是,大部分的研究都集中于晶态 TiO_2 (以锐钛矿型为主)^[4-10],对无定形 TiO_2 的关注较少。这主要是由于无定型结构没有形成完整的能带结构,理论上不利于光生电荷的分离形成有效的可移动的电子或空穴,导致光催化活性较低^[11,12]。与晶态 TiO_2 相比,无定型 TiO_2 存在许多优点:制备条件简易、具有较高的比表面积、可掺杂更多的化学物质等。正因如此,对无定形 TiO_2 的制备及如何提高其光催化活性等方面的研究也获得了一定的进展^[13-15]。最近,利用一种光驱动的固相转化方法制备多孔材料的工作引起人们的广泛关注^[16-17]。该方法能够很好地延续前驱体的形貌和结构,并且只需要较低的能耗,因此是制备多孔无定型 TiO_2 的理想方法。虽然通过固相转化方法能够制备出具有固定形貌的无定型 TiO_2 ,但到目前为止,对由前驱物到无定形 TiO_2 转变过程的机理研究仍然较少;对所制备的无定型 TiO_2 的光催化活性机理的研究也相对比较缺乏。

因此,本文在不添加强酸的条件下,采用高压汞灯光照前驱物钛乙二醇盐(TG),在室温条件下制备出多孔无定形 TiO_2 。通过一系列手段研究了无定形 TiO_2 在光驱动的固相转化过程中的形成机制,并利用表面光电势技术对制备出的多孔无定型 TiO_2 在硝基苯的还原反应中展现出较高光催化活性的原因进行解析。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验中所用的化学试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂公司。按照文献^[18]所示方法制备多孔无定型 TiO_2 。将 20 mL 钛酸正丁酯加入到 100 mL 乙二醇中,混合均匀。于 160 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 h,得到白色胶状沉淀,经干燥洗涤得到前驱物 TG 粉末。将 TG(1.0 g)分散于 150 mL 去离子水中,转移至有循环水冷却的内光照式石英反应器(见图 8 插图)中。在高压汞灯(400 W,主要输出波长 313 nm 和 365 nm)照射下搅拌 30 min,得到深蓝色混合物。反应过程中,光源至反应物的光程约为 1 cm,体系温度维持在 40~50 $^{\circ}\text{C}$ 。经过滤、洗涤,干燥后得到白色的 TiO_2 粉末。

1.2 样品表征

使用 JEM-2100 型(日本 JEOL)透射电子显微镜

(TEM)和 S-2150(日本 Hitachi)扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观形貌进行观察。使用 D/max-2200/PC 型(日本 Rigaku)转靶 X 射线衍射仪对样品的物相进行测定, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,管电流为 60 mA,管电压为 40 kV,扫描速度为 6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。材料的比表面积(BET)和孔径分布在 ASAP 2010 M+C 型(美国 Micromeritics)比表面积孔隙度及化学吸附分析仪上进行测试, N_2 为吸附质,脱附温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 。紫外-可见吸收光谱测试在 UV-2450 型(日本 Shimadzu)紫外可见分光光度计上进行。表面光电势谱(SPS)测试在自组装的表面光电势谱仪上进行。X 射线吸收精细结构(XAFS)测试在上海光源 BL14W 线站完成,采用透射模式采集数据信息。

1.3 光催化性能测试

TiO_2 的光催化活性通过硝基苯的还原反应进行评估。将一定量的硝基苯溶于甲醇中配置成浓度为 0.38 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液。取 20 mL 上述溶液置于内光照式反应器内,加入催化剂 0.5 g,避光搅拌 5 min,测定反应物初始浓度。在高压汞灯的照射下(反应条件同样品制备),每 4 min 取样一次,静置,离心,取上层清液进行测试。气相色谱选用毛细管色谱柱 FID 氢火焰检测器进行分析。光催化活性以硝基苯还原至苯胺的转化率进行衡量。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

前驱物 TG 和光照处理后的 TiO_2 均为白色粉末状固体,紫外-可见吸收光谱如图 1 所示。结果显示二者对光的吸收主要集中在紫外区,TG 的吸收带边约为 370 nm。与 TG 相比,光照处理后的 TiO_2 的吸收范围延伸至可见光区。图 2A 和 2B 分别为 TG 和经过紫外灯照射后得到 TiO_2 的 SEM 照片。结果显示出光照

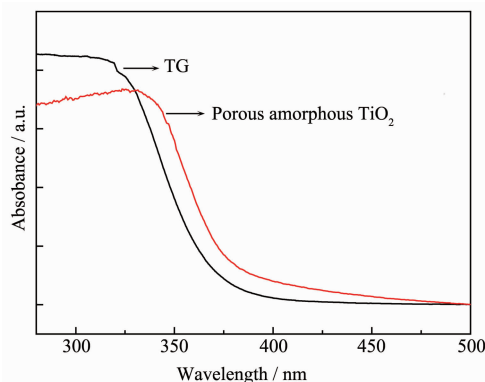


图 1 前驱物 TG 和多孔无定形 TiO_2 的紫外-可见吸收谱
Fig.1 UV-Vis spectra of precursor TG and porous amorphous TiO_2

前后材料的形貌并未发生明显改变,只是光照后的 TiO_2 结构更加松散。由于我们采用的光驱动固相转化反应能够很好地延续前躯体的结构、组分等特点,因此我们制得的 TiO_2 基本上保持了 TG 的形貌。图 3 为光处理后样品的 TEM 照片。图中并未观察到明显的

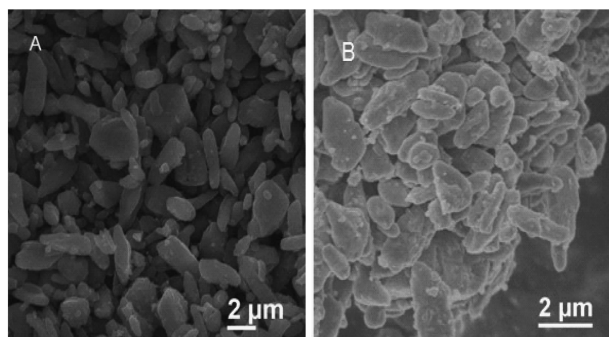


图 2 前驱物 TG(A)和多孔无定形 TiO_2 粉末(B)的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of precursor TG (A) and porous amorphous TiO_2 (B)

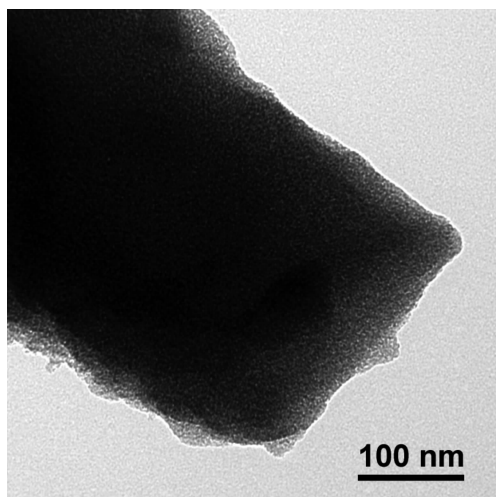


图 3 多孔无定形 TiO_2 的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of porous amorphous TiO_2

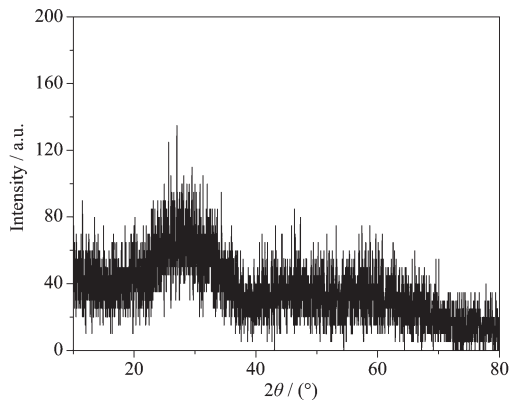


图 4 多孔无定形 TiO_2 的粉末 X 射线衍射图

Fig.4 XRD pattern of porous amorphous TiO_2

衍射条纹,显示此材料为无定形构型,且具有一定的孔道结构。XRD 结果(图 4)也验证了经光照处理后的样品为无定形的 TiO_2 。

图 5 为样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图。从图中可知,光照后的 TiO_2 粉末为介孔材料,平均孔径及比表面积数据见表 1。由此可见,前驱物 TG 经紫外灯照射 30 min 后可以制得具有多孔无定形结构的 TiO_2 样品。

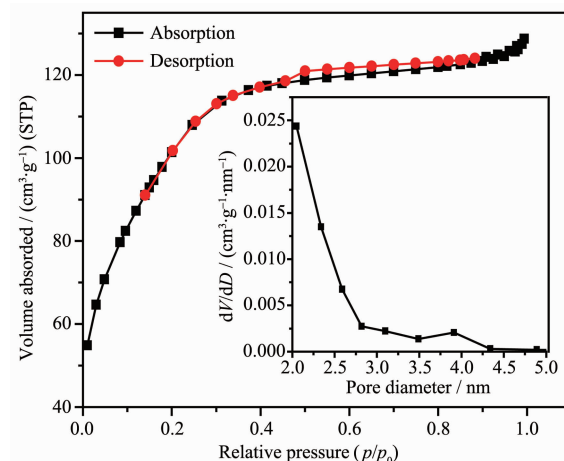


图 5 多孔无定形 TiO_2 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms and porous size of porous amorphous TiO_2 powders

表 1 多孔无定形 TiO_2 的比表面积和孔径大小

Table 1 BET surface area and pore size of porous amorphous TiO_2 powders

Sample	$A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size / nm
Porous amorphous TiO_2	370.2	2.15

2.2 形成机理

前驱物 TG 是 TiO_6 的结构,呈一维的锯齿链状分布,结构较为紧密。TG 具有较好的热稳定性,热处理温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 才开始发生物相的转变。因此在高压汞灯照射下,TG 到 TiO_2 的转化应为非热驱动过程。为了研究在紫外光照射下从前驱物 TG 到多孔无定形 TiO_2 的转变机理,我们对二者进行了 XAFS 分析。图 6 为 TG 和多孔无定形 TiO_2 的径向结构函数曲线(EXFAS)。从图中可知,在 $0\sim 0.4\text{ nm}$ 范围内,TG 和无定形 TiO_2 中 Ti 原子的径向分布函数均有 3 个较强的振幅峰(峰 1 一般是由多重散射引起的); $0.1\sim 0.2\text{ nm}$ 范围内是 Ti-O 配位峰(峰 2); $0.2\sim 0.4\text{ nm}$ 范围内是 Ti-Ti 配位峰(峰 3,4)。从径向分布函数来看,两种样品的第一配位层都是 Ti-O 配位结构, $R=1.8$ (R 为配位距离)。但是 TG 与锐钛矿相标准氧化钛($\text{CN}=4.6$, CN 是配位数)相比有明显的配位缺失,初步计算配位数为 1.8。光

照反应之后配位峰强度进一步降低和宽化,局域结构发生扭曲。引起这一现象的原因主要有 Ti-O 键的断裂以及羟基化的 Ti-O 配位结构(Ti-OH)的出现(需要注意的是,它们的峰位并不完全等同于该配位层与吸收原子的间距(键长),而是相差一个相移因子)。

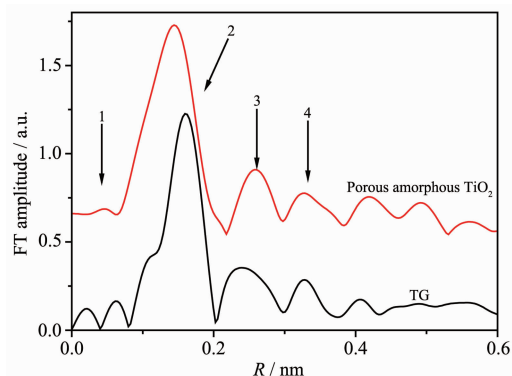


图 6 TG 和多孔无定形 TiO_2 的径向结构函数曲线

Fig.6 EXAFS spectra of TG and porous amorphous TiO_2

为了进一步获得构型变化的信息,我们对样品的 X 射线吸收近边结构(XANES)进行分析。图 7 给出了两种样品归一化后的 Ti 元素 K-边吸收谱。由图可知,两种样品具有相似的 K-边形状,且均具有类似锐钛矿型 TiO_2 相的 A、B、C 3 个边前特征峰^[18-22],但是边后 (4 900~5 000 eV) 的振荡峰存在明显差别,B 明显增强,说明样品结构存在一定差异。由于四面体场中 Ti 原子的 K-边前结构呈现单峰特点,因此这一结果说明光照后中心元素 Ti 的配位情况发生明显变化,Ti-OH 比例增加,由类似锐钛矿型 TiO_2 的八面体型向四面体型开始转变。结合 TG 和多孔无定形 TiO_2 的径向分布曲线可以发现,TG 中大量存在的 Ti-O 键配位峰明显消失,表明 Ti-O 键大量断裂,羟基化的 Ti-O 键生成,同时脱去有机基团。上述 XAFS 的结果揭示了在光驱动从 TG 到多孔无定形 TiO_2 这一固相转化过程中,中心

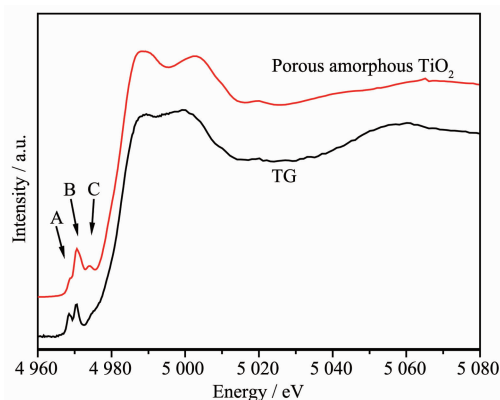


图 7 TG 和无定形 TiO_2 样品的 XANES 图谱

Fig.7 XANES spectra of TG and porous amorphous TiO_2

元素 Ti 的配位情况发生了由八面体构型向四面体构型的转变,Ti-O 键大量断裂,在脱去有机基团的同时形成了羟基化的 Ti-O 配位结构。也正是由于构型的转变,才出现了图 1 中多孔无定型 TiO_2 的吸收带边与 TG 相比发生红移的情况。

2.3 光催化性能

众所周知,以 P25 为代表的一系列 TiO_2 晶体材料均具有出色的光催化活性^[23-25]。与晶体材料相比,利用光驱动固相转化法制备的多孔无定形 TiO_2 是否也具有较好的光催化活性是我们关注的焦点。根据图 1 给出的紫外-可见吸收光谱可知,制得的多孔无定形 TiO_2 在紫外光区($<400\text{ nm}$)存在强响应带。由于材料的无定形构型,这一区域的响应归属为电子从 O 原子的 2p 轨道到 Ti 原子的 3d 轨道的跃迁。与晶态 TiO_2 材料不同的是,该多孔无定形 TiO_2 在可见光区($400\text{ nm}<\lambda<475\text{ nm}$)产生了明显的吸收。这一现象说明其特殊的孔道结构对 TiO_2 的光学吸收范围产生了影响,从紫外光区到可见光区内较强的吸收为光催化活性的研究提供了前提。

我们以硝基苯还原至苯胺的反应来考察多孔无定形 TiO_2 的光催化活性。图 8 为高压汞灯照射下(反应装置见插图)硝基苯的转化率-时间关系曲线。由结果可知,随反应时间的增加,硝基苯的转化率逐渐增加。当反应时间达到 10 min 时,硝基苯的转化率已达到 78%左右。反应 17 min 后,硝基苯的转化率几乎为 100%,选择性为 100%,并且无副反应发生。TOF(turn over frequency)值为 0.034 h^{-1} 。作为对比,我们在同样的条件下以 P25 为光催化剂进行了转化率检测,结果表明 P25 在光催化硝基苯转化为苯胺的反应中并无

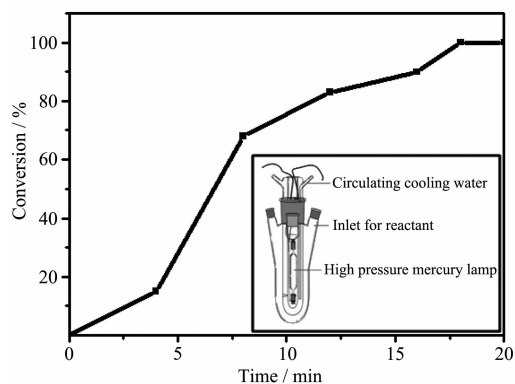


图 8 硝基苯转化率与反应时间关系,插图为光催化反应装置-内光照式石英反应器

Fig.8 Nitrobenzene conversion as a function of reaction time over amorphous TiO_2 photocatalyst (inset is water-cooled quartz cylindrical cell which was illuminated from an internal light source)

明显的活性。另外我们以 Xe 灯作为激发光源,采用滤光片滤去 380 nm 以下波长的波段进行了可见光催化的对比实验。结果表明多孔无定形 TiO_2 仅在紫外光的激发下展现出较为出色的催化活性。

为了分析多孔无定形 TiO_2 与 P25 在光催化性能上产生差异的原因,我们对二者进行了 SPS 表征。当材料被一定能量的光子激发会形成了大量的电子-空穴对,其中部分电子-空穴对发生了空间分离并经过输运到达材料表面,引起表面势垒的变化,就产生了光电压^[26]。如图 9 所示 P25 和多孔无定形 TiO_2 的光伏响应范围都集中在紫外光区域,这与 TiO_2 本身较宽的禁带宽度(3.2 eV)有关。P25 的响应带主要对应的是价带到导带的电子跃迁,阈值约为 390 nm,对应禁带宽度约为 3.19 eV。而多孔 TiO_2 是无定形的,没有形成完整的能带结构,其 300 nm~400 nm 的强响应区间应归属为 O 的 2p 轨道到 Ti 的 3d 轨道的跃迁,阈值约为 380 nm,这与 UV-Vis 谱中紫外光区的吸收结果基本一致。但是多孔无定形 TiO_2 在可见光区并未产生明显的光电压响应。这说明多孔无定形 TiO_2 吸收可见光产生的电子-空穴对无法进行有效地分离,产生能够自由移动的电荷载流子,从而无法产生可见光的光电压响应。这也是多孔无定形 TiO_2 没有可见光催化活性的原因。在催化反应中,催化材料的晶型、比表面积、孔径大小、孔道数量、表面酸性以及反应温度等因素能够直接影响光生电子-空穴对的产生、分离与复合,达到催化剂表面的光生电荷的浓度和复合速率则决定催化剂的催化性能。由于光电压的强度是净过剩电荷载流子的直接体现,因此光电压强度能够反应出催化剂中光生电荷的状态并从侧面确定催化剂的活性^[27-28]。对比多孔无定形 TiO_2 和 P25 的表面光电压谱可以发现,多孔无定形 TiO_2 的紫外区光电压响应强度

约为 P25 的 6 倍。出现如此强的光伏响应主要是由于多孔无定形 TiO_2 的特殊结构所致。前驱体 TG 是一种一维的锯齿状钛醇盐晶体,在高压汞灯光照过程中,相对完好的钛醇盐晶体分解,Ti-O 键大量断裂,生成无定形的具有无序孔道结构的 TiO_2 颗粒。构成无定形 TiO_2 的小颗粒使连续的能带被劈裂成离散的能级。在较大程度上降低了光生电子和空穴的复合速率。此外由于小颗粒的存在,使得材料表面积增大,表面态异常丰富,能够产生更多的光生电荷。因此,多孔无定形 TiO_2 表现出较强的紫外光电压响应。这一结果证实了在紫外光照射下硝基苯还原为苯胺的反应中,多孔无定形 TiO_2 的光催化活性要远高于 P25。

3 结 论

采用光驱动固相转化方法从前驱物钛乙二醇盐制备的 TiO_2 为多孔无定形结构,具有较大的比表面积和约 2 nm 的孔径。XAFS 结果揭示了从 TG 到多孔无定形 TiO_2 这一固相转化过程的机制:在紫外灯的照射下,中心元素 Ti^{4+} 的配位环境发生变化,由八面体结构的 TiO_6 向四面体结构转变,局部 Ti-O 键发生扭曲、断裂,形成新的 Ti-OH 键,并伴随有机基团的脱落,前驱物 TG 的链状结构崩塌,形成了多孔无定形的 TiO_2 。在紫外光催化硝基苯的还原反应中,该多孔无定形 TiO_2 展现了良好的光催化活性。表面光电压测试结果解释了多孔无定形结构的存在导致了光生电荷数量的增加并抑制了电子和空穴的复合,是多孔无定形 TiO_2 具有高催化活性的最主要原因。

参考文献:

- [1] Zhang Z J, Wang W Z, Lu W, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2012**,4(2):593-597
- [2] Zhang S, Sakai R, Toshiyuki A, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2011**,3(6):1902-1909
- [3] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,238:37-38
- [4] Choi S K, Kim S H, Lim S K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(39):16475-16480
- [5] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,95 (3):735-758
- [6] Chen D M, Jiang Z Y, Geng J Q, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**,46(9):2741-2746
- [7] Cao Y Q, Tao H, Chen Y M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(8):3627-3633
- [8] Dai W X, Wang X X, Ping L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(27):13470-13476

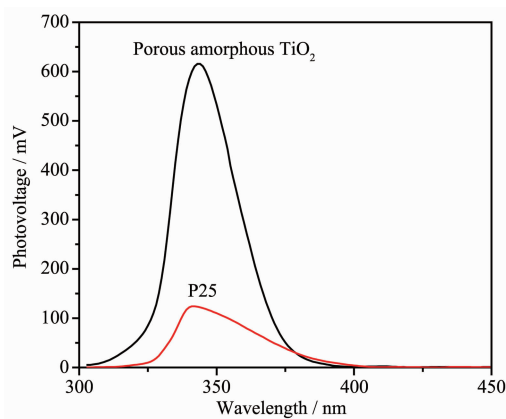


图 9 多孔无定形 TiO_2 的和 P25 的表面光电压谱

Fig.9 SPS spectrum of porous amorphous TiO_2 and P25

- [9] Song K Y, Park M K, Kwon Y T, et al. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**(7):2349-2355
- [10] Liao G Z, Chen S, Xie Q, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44**(9):3481-3485
- [11] Hoang V V, Zung H, Trong N H B. *Eur. Phys. J. D*, **2007**, **44**(3):515-524
- [12] Könenkamp R. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(16):11057-11064
- [13] Chen W, Sun X D, Weng D. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**(3):382-385
- [14] Terabe K, Kato K, Miyazaki H, et al. *J. Mater. Sci.*, **1994**, **29**(6):1617-1622
- [15] Hoang V V. *Phys. Status Solidi B*, **2007**, **244**(4):1280-1287
- [16] Zou X X, Li G D, Wang K X, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**(12):2112-2114
- [17] Zou X X, Li G D, Zhao J, et al. *Inorg. Chem.*, **2011**, **50**(18):9106-9113
- [18] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T, *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(3):735-758
- [19] Chen L X, Rajh T, Wang Z Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(50):10688-10697
- [20] Koike Y, Fujikawa K, Suzuki S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(12):4667-4675
- [21] Ohyama J, Teramura K, Okuoka S, et al. *Langmuir*, **2010**, **26**(17):13907-13912
- [22] Nakahira A, Kubo T, Numako C, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2010**, **2**(9):2611-2616
- [23] LI Li-Yuan(李丽媛), JIANG Fang(江芳), WAN Hai-Qin(万海勤), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(6):1041-1046
- [24] LI Dan-Dan(李丹丹), LIU Zhong-Qing(刘中清), LIU Xu(刘旭), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(7):1343-1347
- [25] WU Da-Wang(吴大旺), LI Shuo(李硕), ZHANG Qiu-Lin(张秋林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(7):1383-1388
- [26] Kronik L, Shapira Y, *Surf. Sci. Rep.*, **1999**, **37**(1-5):1-206
- [27] Wei X, Xie T F, Peng L L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(17):8637-8642
- [28] Su J, Zou X X, Li G D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**(16):8064-8071