

Pt/TiO₂ 的制备、表征及其光催化性能研究*

张 峰

(盐城工学院 材料工程学院,江苏 盐城 224003)

摘 要:以钛酸异丙酯为前驱体,反微乳法和溶胶-凝胶法相结合制备了 TiO₂ 纳米粉末,光还原法在 TiO₂ 表面沉积贵金属 Pt。用 XRD、XPS 对材料进行了表征。结果表明:TiO₂ 为锐钛矿晶型,平均粒径约 17 nm,沉积在 TiO₂ 表面的 Pt 主要以单质形式存在,少量以氧化态 Pt²⁺ 存在。光催化结果表明 Pt/TiO₂ 的光催化活性比纳米 TiO₂ 大大提高,用荧光光谱讨论了 Pt/TiO₂ 光催化活性提高的机理。

关键词:Pt/TiO₂;溶胶-凝胶法;光催化

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2006)02-0035-03

TiO₂ 无毒、化学性质稳定、光催化活性高,可将有机污染物最终光催化氧化成 CO₂、H₂O 和一些简单的无机物,因此 TiO₂ 光催化技术在环境污染治理方面有着广阔的应用前景。

提高光生电子-空穴对的分离效率,抑制电子-空穴的重新结合是提高光催化剂本征量子效率的关键。以往的研究表明,过渡金属离子掺杂^[1]、贵金属表面沉积^[2]、半导体复合^[3]、表面超强酸化^[4]等改性措施是提高光催化剂活性的有效方法。另一方面,通过改性使催化剂吸收波长向长波方向移动,扩大自然光的利用效率,具有重大的实用意义。将适量贵金属沉积在 TiO₂ 表面,对于提高其光催化活性具有效率高,制备简便等优点。其作用机理是当贵金属与半导体表面接触时,载流子重新分布,电子从费米能级高的 TiO₂ 向费米能级低的贵金属流动,构成微电池,促进光生电子与空穴的分离,从而提高了光催化氧化活性。本文用微乳法和溶胶-凝胶法相结合制备了纳米 TiO₂ 粉末,光还原法在 TiO₂ 表面沉积贵金属 Pt,用 XRD、XPS 等对材料进行了表征。Pt/TiO₂ 的光催化活性比 TiO₂ 大大提高,用荧光光谱讨论了 Pt/TiO₂ 光催化活性提高的机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

钛酸异丙酯、Triton x-100(分析纯,美国 Sigma 公司);H₂PtCl₆·6H₂O(化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司);其它试剂均为分析纯。

Rigaku Rotiflex D/Max-C X-射线粉末衍射仪(日本理学公司);Quantum 2000 Scanning Esca Microprob 能谱仪(美国 PE 公司);LS55 型荧光光谱仪(美国 PE 公司),激发波长 325 nm。

1.2 纳米 TiO₂ 粉末的制备

20 mL 表面活性剂 Triton x-100 加入 60 mL 环己烷中,搅拌 10 min,加入 0.2 mL 二次蒸馏水,搅拌得到澄清的 W/O 微乳液,再加入 60 mL 无水乙醇。10 mL Ti(OC₃H₇)₄ 强烈搅拌下逐滴加入,得到无色透明的溶胶,继续搅拌几小时。将溶胶液在空气中静置几天得到干凝胶,将干凝胶在马弗炉中以 2 °C/min 速率升温至 500 °C,保温 3 h 得到白色 TiO₂ 粉末。

1.3 光还原法制备 Pt/TiO₂

0.600 g TiO₂ 粉末搅拌悬浮于水中,加入一

* 收稿日期:2006-03-17

作者简介:张 峰(1978-),男,江苏盐城市人,硕士,盐城工学院助教。

定量的 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的氯铂酸溶液,再加入 1 mL 正丙醇,连续通入氮气,同时用 125 W 高压汞灯光照 5 h,将悬浮液过滤,用大量水洗涤至检测不到 Cl^- ,然后在 100°C 下烘干,得到 Pt/TiO_2 光催化剂。滤液中剩余氯铂酸的浓度用 ICP(型号: Shimadzu ICPS-1000 III)测定,反应 5 h 后,氯铂酸的浓度已降至极低。改变氯铂酸溶液的加入量,得到载铂量分别为 0.2 %、0.5 %、0.8 % 的 Pt/TiO_2 催化剂。

1.4 光催化实验

光催化实验在容积为 80 mL 的石英夹套式反应器中进行,光源为 125 W 高压汞灯(上海亚明 GGZ-125,主波长 365 nm),60 mg 催化剂悬浮于 60 mL 浓度为 20 mg/L 甲基橙溶液中,每隔 10 min 取样 4 mL,离心分离,吸取上层清液,用 723 型紫外-可见分光光度计测定 460 nm 处吸光度,根据吸光度的变化考察甲基橙的降解情况。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO_2 的制备原理

纳米 TiO_2 是通过反微乳法和溶胶-凝胶法相结合制备的。在 W/O 微乳液的热力学稳定体系中,微乳中的水核相当于微型反应器, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 逐渐与水核中的水反应。由于水核体积的限制,晶核增长被局限在水核内部,从而控制了晶粒的尺寸。用微乳法制备的纳米材料具有晶粒尺寸分布窄、形貌均一、经高温焙烧后团聚少等特点^[5]。

2.2 材料的表征

图 1 是 TiO_2 和 Pt/TiO_2 的 XRD 图。由图可见,在 2θ 为 25.3° 处出现尖锐的 TiO_2 锐钛矿(101)面衍射峰,说明 TiO_2 为锐钛矿晶型。XRD 中 Pt 的衍射峰并不明显,这是由于 Pt 的含量少,高度分散在 TiO_2 颗粒表面。由 Scherrer 公式,计算得到 TiO_2 粒径约为 17 nm, Pt 的负载对 TiO_2 的粒径几乎没有影响。

图 2(a) 是 Pt/TiO_2 的 Ti 2p XPS 谱,458.15 eV 处的结合能归因于 Ti^{4+} ,未发现其他价态的峰出现。图 2(b) 是 Pt 4f XPS 谱,有两对峰,70.59 eV (峰 1)、73.76 (峰 2) 归因于单质 Pt,72.31 eV (峰 3)、76.03 eV (峰 4) 归因于 Pt^{2+} ,峰 1 和峰 2 的强度远大于峰 3 和峰 4 的强度,这表明沉积在 TiO_2 表面的 Pt 主要以单质形式存在,少量为

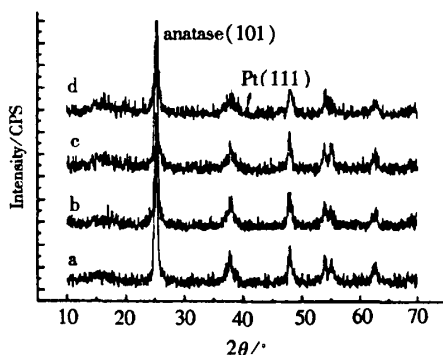
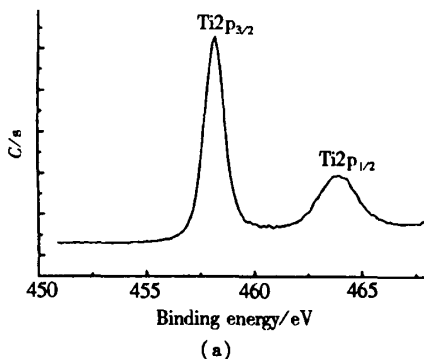


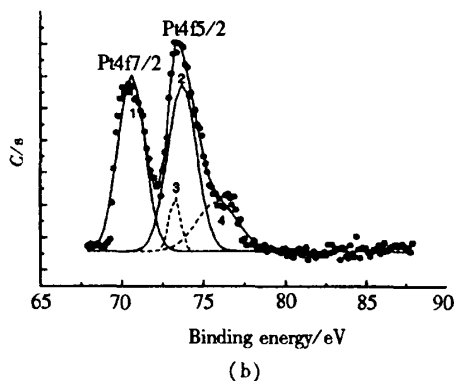
图 1 TiO_2 和不同载铂量的 Pt/TiO_2 的 XRD

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 and Pt/TiO_2

(a) Pure TiO_2 ; (b) 0.2 % Pt/TiO_2 ;
(c) 0.5 % Pt/TiO_2 ; (d) 0.8 % Pt/TiO_2 .



(a)



(b)

图 2 Pt/TiO_2 的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of Pt/TiO_2

(a) Ti 2p; (b) Pt 4f.

Pt^{2+} 。可以推测在光还原过程中,吸附于 TiO_2 表面的 PtCl_6^{2-} 首先被还原成 PtCl_4^{2-} ,然后再被还原为单质 Pt。

2.3 光催化性能

图 3 是纯纳米 TiO_2 粉末和不同负载量的 Pt/TiO_2 紫外光催化降解甲基橙溶液的降解曲线。

由图可见,纳米 TiO₂ 具有良好的光催化性能,60 min 甲基橙溶液脱色率达到 94%。Pt/TiO₂ 的光催化活性比纯 TiO₂ 有明显提高,0.5 % 的 Pt/TiO₂ 30 min 对甲基橙脱色率接近 100%。负载量在 0.1 % ~ 0.5 % 时,光催化活性随载铂量的增加而增大。载铂量继续增大,光催化活性反而有所降低,可见 Pt 的负载量有一个最佳值。

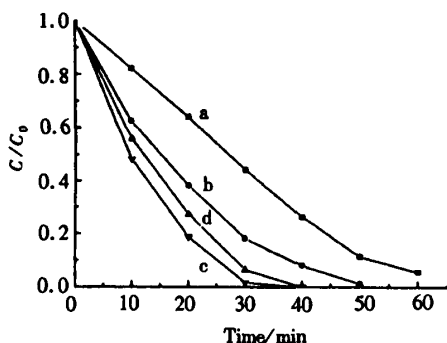


图3 纳米 TiO₂ 及 Pt/TiO₂ 对甲基橙的光催化降解曲线

Fig.3 The curves of photocatalytic degradation of methyl orange on nanoparticle TiO₂ and Pt/TiO₂ :

(a) TiO₂; (b) 0.2 % Pt/TiO₂;

(c) 0.5 % Pt/TiO₂; (d) 0.8 % Pt/TiO₂.

2.4 荧光光谱分析

荧光光谱是分析光生空穴-电子对的复合和光催化效率的一种有效手段。同时,一些研究者也已证明了 TiO₂ 荧光发射光谱的产生主要是由于光生电子-空穴对的复合而引起的^[6]。图4是纯 TiO₂ 和不同载铂量的 Pt/TiO₂ 的荧光发射光谱。由图可见 Pt/TiO₂ 的荧光强度小于纯 TiO₂ 的荧光强度,载铂量在 0.1 % ~ 0.5 % 范围内,荧光

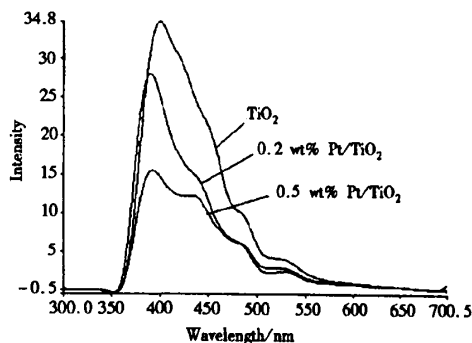
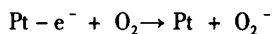
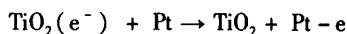
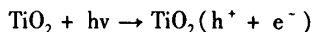


图4 TiO₂ 和不同载铂量的 Pt/TiO₂ 的荧光光谱

Fig.4 Photoluminescence (PL) emission spectra of TiO₂ and Pt/TiO₂

强度随载铂量增加而逐渐减弱。结合光催化实验结果,荧光强度的减弱与光催化活性的提高有良好的对应关系。可见 TiO₂ 表面的 Pt 金属原子对光生电子起到竞争性捕获作用,抑制了电子和空穴的复合,从而提高了光催化的活性,此过程可用方程式简单表示为:



3 结论

用反微乳法结合溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO₂, TiO₂ 粒径约为 17 nm,光还原法在 TiO₂ 表面沉积铂,适量负载 Pt 的 TiO₂ 粉末光催化活性明显提高。Pt/TiO₂ 荧光发射强度的减弱与其光催化活性的提高有一致性,说明 Pt 的负载有利于光生电子和空穴的分离,因而提高了光催化性能。

参考文献:

- [1] Paola A D, Garcia - Lopez E, Ikeda S, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous systems by transition metal doped polycrystalline TiO₂ [J]. Catalysis Today, 2002, 75: 87 - 93.
- [2] Zhao W, Chen C, Li X, et al. Photodegradation of sulforhodamine - B dye in platinumized titania dispersions under visible light irradiation: influence of platinum as a functional co - catalyst [J]. J Phys Chem B, 2002, 106: 5022 - 5028.
- [3] 尚 静,朱永法,徐自力,等. 用 TiO₂, ZnO 及 Fe₂O₃ 纳米粒子光催化氧化庚烷的反应[J]. 催化学报, 2003, 24(5): 369 - 373.
- [4] 苏文悦,陈亦琳,付贤智,等. SO₄²⁻/TiO₂ - SiO₂ 固体超强酸的结构及其光催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1398 - 1400.
- [5] Yu J C, Tang H Y, Ya J, et al. Bactericidal and photocatalytic activities of TiO₂ thin films prepared by sol - gel and reverse micelle methods [J]. J Photochem Photobiol, 2002, 153: 211 - 219.
- [6] Li F B, Li X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion - modified titanium dioxide for wastewater treatment [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 228: 15 - 27.

(下转第 45 页)

- [3] 李荷芳,周汉秋. 营养盐对小球藻的生长、脂肪含量及 EPA 含量影响的研究[J]. 海洋科学集刊,2000,42:55-64.
- [4] 杨海波,于媛,刘艳,等. 营养元素对小球藻生长及胞内蛋白质和多糖含量的影响[J]. 水产科学,2004,23(1):6-9.
- [5] 刘世名,梁世中. 植物激素在小球藻异培养中的作用[J]. 植物学通报,1999,16(6):696-700.
- [6] 徐淑凤,刘志芳. 添加植物生长刺激素 α -萘乙酸钠培养底栖硅藻的效果[J]. 水产科学,1987,6(2):43-44.
- [7] 史成颖,蔡为荣,甘旭华,等. 6种植物生长调节剂对钝顶螺旋藻生长的影响[J]. 安徽农业大学学报,2004,31(1):26-29.
- [8] 李师翁,王毅民. 几种化学物质对小球藻生长和蛋白含量的效应[J]. 微生物学通报,1998,25(2):91-92.
- [9] 郑凌凌,庄惠如,刘德盛. TA(三十烷醇)乳粉对钝顶螺旋藻的促生长作用及生理调控[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(5):631-634.
- [10] Barbier - Brygoo H. Tranking auxin receptors using functional approaches[J]. Critical Rev Plant Sci, 1995,14:1-25.

The Effects of NAA on the Growth, Chlorophyll and Protein Content of *Chlorella Vulgaris*

LV Fu, LIN Wei - feng, SHI Xiang - gen

(School of Chemical Engineering and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: The effects of NAA on the growth, chlorophyll and protein content of *Chlorella vulgaris* were studied under room temperature of 17-26°C and continual lighting of 2000lx. Results show that when compared with the control group, the NAA of 0.25~4.0mg/L has different contribution, of which the NAA of 2.0mg/L contributes most to the growth, chlorophyll and protein content of *Chlorella vulgaris*.

Keywords: *Chlorella vulgaris*; NAA; growth; chlorophyll; protein

(上接第37页)

Preparation, Characterization and Photocatalysis of Pt/TiO₂

ZHANG Feng

(Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: TiO₂ nanoparticles were prepared by reverse microemulsion system and sol-gel method with titanium isopropoxide as precursor. Pt/TiO₂ was obtained by photo-reduction. The structure was characterized by XRD and XPS. XRD results showed TiO₂ as prepared was anatase and the average particle size was about 17 nm. XPS analysis revealed the presence of Pt as mainly metallic state and small oxidative state. Photocatalysis tests showed that Pt/TiO₂ exhibited higher activity than pure TiO₂. The mechanism of photocatalytic activity enhancement of the Pt/TiO₂ was discussed by photoluminescence spectra.

Keywords: Pt/TiO₂; sol-gel; photocatalysis