

兼具光催化和化学催化双重活性的 Pt-TiO₂ 薄膜*

何 春, 付丰连, 查长虹, 朱锡海, 熊 亚
(中山大学化学和化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用提拉-光沉积两步法制得了一种新的铂化 TiO₂ 光催化薄膜, 实验结果表明该光催化薄膜对甲酸的降解同时具有光催化和化学催化双重活性, 因此, 纳米 Pt 的化学催化作用可作为增强 TiO₂ 光催化氧化有机污染物效率的一种新的机理。

关键词: 光催化; 化学催化; Pt; TiO₂; 甲酸

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 01-0120-02

Pt 对 TiO₂ 的修饰已多次被研究。这些研究已证明 Pt 修饰可在一定程度上提高 TiO₂ 对有机物的光催化氧化效率和扩展 TiO₂ 的光敏范围^[1,2]。但值得注意的是纳米铂也是一种多用途的催化剂。它除了能作为光催化过程中的光生电子捕获阱外, 同时也被广泛地用作电催化剂、热催化剂和常压湿式氧化催化剂^[3]。这些事实促使我们探索制备研究兼具多种催化活性的 Pt-TiO₂ 薄膜。由于光催化一般是在常温常压和空气存在下进行的。因此, 探讨常温常压下铂对空气的活化作用, 对于进一步提高 Pt-TiO₂ 光催化体系对有机污染物的去除效率是很有意义的。为了区别纳米铂的热催化活性, 我们将这种常温常压下纳米铂的催化作用称为化学催化作用。本文将报道第一例兼具光催化和化学催化双重活性的 Pt-TiO₂ 薄膜的制备及其对有机污染物去除的初步研究。

1 实验部分

试剂和仪器: 光催化剂为 Degussa P₂₅, 甲酸为 15 mmol/L (COD: 157 mg/L), 膜载体为 ITO (铟-锡氧化物) 导电玻璃。JSM-6330F 型场发射扫描电镜; D/Max-III A X 射线衍射仪; 500 W 高压汞灯; WMX COD 微波消解系统, 光反应器见文献 [4]。

Pt-TiO₂/ITO 催化膜的制备: 先按文献 [4] 的方法制备 TiO₂/ITO 膜, 然后将此膜浸于 2.2 mmol/L 的氯铂酸溶液中, 用高压汞灯照射即可。通过控制光照时间得到不同 Pt 沉积量的纳米 Pt-TiO₂/ITO 催化膜。

实验步骤: 将 Pt-TiO₂/ITO 膜插入盛有 35 mL 甲

酸的反应器中, 开启高压汞灯并通入空气。除特殊注明外, 一般的实验条件: 空气流量为 50 mL/min, 反应时间为 30 min。

2 结果与讨论

本研究中 H₂PtCl₆ 为纳米铂的前体, 甲酸为空穴捕获剂, 通过光还原法直接将 Pt 沉积到 TiO₂ 薄膜表面。当紫外光照射到浸入 H₂PtCl₆-HCOOH 溶液的 TiO₂ 膜时, 在该膜表面观察到黑色的沉积物。此沉积有黑色物质的 TiO₂ 膜的 XRD 如图 1(b) 所示, 该图和纯 TiO₂ 的 XRD 图(图 1(a))相比, 没有观察到明显的峰。为了确认此黑色物质的成分, 将 TiO₂ 用浓硫酸溶解, 对余下的黑色粉末再次进行 XRD 分析, 发现在 2 θ / (°) 为 39.74, 46.16, 67.56 和 80.98 处出现 4 个较宽和弱的 XRD 峰(见图 1)。它们的位置和宽度与纳米 Pt 所具有的特征相吻合^[5]。通过 Scherrer 公式计算得 Pt 的平均粒径为 8 nm。

图 2 给出了 TiO₂ 和 Pt-TiO₂ 薄膜的 SEM 照片。图中显示出 TiO₂ 薄膜是一个多孔的三维膜, 相比之下, Pt-TiO₂ 薄膜表面除了少量纳米 Pt 聚集体随机分布之处外, 大部分表面都比较平整。

这些平整的表面是由于颗粒较小的纳米 Pt 填充在 TiO₂ 颗粒之间所致。

图 3 为 COD 去除效率与 Pt 含量的关系。该图表明无光照和通空气的情况下, Pt-TiO₂ 能去除相当部分的 COD, 但是无光照和通氮气的情况下, 无 COD 去除。

* 收稿日期: 2003-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20277046); 教育部留学回国人员科研基金资助项目

作者简介: 何春 (1969 年生), 女, 博士, 现在香港理工大学土木工程系工作; 通讯联系人: 熊亚; E-mail: cesxya@zsu.edu.cn

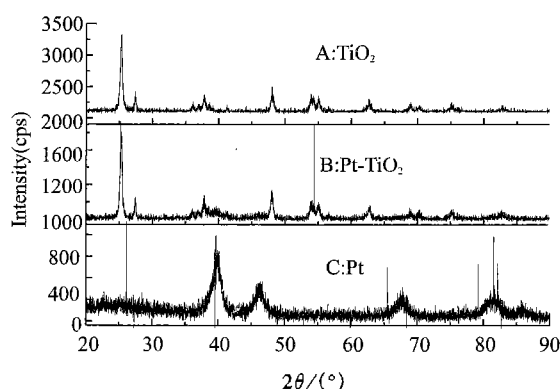
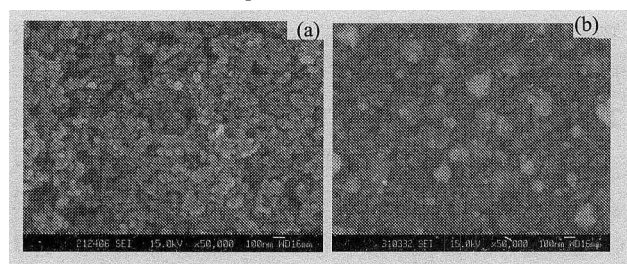
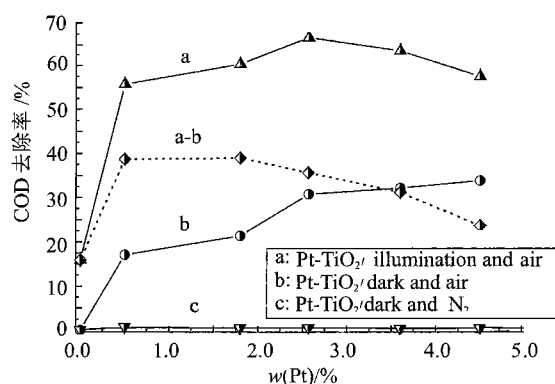
图 1 纳米 Pt, TiO₂ 和 Pt-TiO₂ 的 XRD 图Fig.1 XRD spectra of TiO₂, Pt and Pt-TiO₂图 2 TiO₂/ITO (a) 和 Pt-TiO₂/ITO (b) 的 SEM 图Fig.2 SEM of (a) TiO₂/ITO and (b) Pt-TiO₂/ITO

图 3 COD 去除效率与 Pt 沉积量的关系

Fig.3 Dependence of COD removal on Pt content

图 3 中 a-b 为有、无光照情况下 COD 去除效率的差值。若将此差值看作是纯光催化过程的 COD 去除效率。这样, 含 $w = 5\%$ Pt 的 Pt-TiO₂ 的化学催化作用对 COD 去除的贡献大约占 30%。因此, 在此光催化过程中, 化学催化作用对 COD 去除的贡献在数量上是不可忽略的。尽管上述结论是通过光催化降解甲酸实验得到的, 然而甲酸是很多复杂有机物矿化过程中的中间产物, 且从热力学上的观点来看, O₂ 可以氧化许多其它的有机物和降解中间产物。因此, 可以初步认为纳米 Pt 的化学催化作用增强光催化过程去除有机污染物具有普遍意义。但值得指出的是这种化学催化作用与铂化 TiO₂ 的制备方法密切相关, 到目前为止仅发现这种在 TiO₂ 膜表面直接光沉积纳米 Pt 的 Pt-TiO₂ 薄膜才兼具有光催化和化学催化双重活性。

参考文献:

- [1] BLOUNT M C, BUCHHOLZ J A, FALCONER J L. Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids, and esters[J]. J Catal, 2001, 197: 303.
- [2] ZHAO W, CHEN C, LI X, et al. Photodegradation of sulforhodamine-B dye in platinized titania dispersions under visible light irradiation: Influence of platinum as a co-catalyst [J]. J Phy Chem(B), 2002, 106: 5022.
- [3] CHI N, CHAN K Y, PHILLIPS D L. Electrocatalytic oxidation of formic acid by Pt, Co nanoparticles[J]. Catal Lett, 2001, 71: 21.
- [4] HE C, XIONG Y, ZHU X H. A novel method for improving photocatalytic activity of TiO₂ film: the combination of Ag deposition with application of external electric field[J]. Thin Solid Films, 2002, 422: 235.
- [5] LEE D, KIM D. Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure[J]. Catal Today, 2000, 63: 249.

A Platinised TiO₂ Film with Both Chemical-Catalytic and Photocatalytic Activities towards Formic Acid Degradation

HE Chun, FU Feng-lian, ZHA Chang-hong, ZHU Xi-hai, XIONG Ya

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A platinised TiO₂/ITO film, Pt-TiO₂/ITO, was prepared by a dip-coating and subsequent photo-deposition procedure. The TiO₂/ITO film not only possesses a relative high photocatalytic activity but also shows a rather chemical catalytic activity towards HCOOH degradation. It is considered that the chemical catalytic effect on the origin of the enhanced photocatalytic efficiency by platinising TiO₂ for degrading organic pollutants is a new mechanism.

Key words: photocatalysis; chemical catalysis; Pt; TiO₂; formic acid