

Pt(IV)掺杂 TiO₂光电催化降解酸性红 B 及机理研究

许 磊,易江龙

广东省焊接技术研究所(广东省中乌研究院),广东 广州 510650

摘 要:采用溶胶凝胶法制备了掺杂 Pt(IV)的 TiO₂薄膜电极,以此电极为工作电极,建立了光电催化体系.在外加电极电位+0.1V、溶液 pH=4.0、紫外光照 60 min 的条件下,可使酸性红 B(ARB)的降解率达到 98%,COD 去除率达到 94%.采用平面波赝势(PWPP)方法计算密度泛函(DFT)总能量,模拟计算 Pt(IV)掺杂对 TiO₂光催化活性的影响.结果表明,Pt(IV)掺杂锐钛矿 TiO₂晶体后禁带(E_g)变小,TiO₂的费米能级降低,使电子-空穴在表面的复合几率降低,增强了光催化的活性.

关键词:光电催化;TiO₂;Pt 掺杂;降解;平面波赝势

中图分类号:O643

文献标志码:A

近年来,TiO₂以其优良的光催化性能、良好的化学稳定性、成本低等优点而日益受到人们的重视,并被认为是其在光催化氧化环境污染物方面具有广阔的应用前景^[1-2].但是 TiO₂光催化剂带隙较宽(3.2 eV),只能被波长较短的紫外线激发,使得太阳能的利用率低;由于光激发产生的电子与空穴的复合,导致光量子效率很低.针对这两个缺点,人们使用多种手段对 TiO₂进行改性,其中包括贵金属修饰、半导体复合、染料敏化和过渡金属离子掺杂等^[3-7].本文通过掺杂 Pt(IV)制备 TiO₂光电极,并施加一定的阳极偏压,研究其催化性能,同时对其光催化机理进行了初步的讨论.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂:钛酸丁酯(化学纯),氯铂酸(分析纯),无水乙醇(分析纯),冰醋酸(化学纯),ARB(化学纯),无水硫酸钠(化学纯),聚乙二醇(化学纯).试验用水皆为二次蒸馏水.

仪器:TU-1901 型双光束紫外可见分光光度

计,pHS-25 型酸度计,9W 紫外灯($\lambda_{\max}$ = 253.7nm),721 分光光度计,HDV-7C 晶体管恒电位仪,WS70-1 型红外线快速干燥器,马弗炉,XK97-1 型磁力控温搅拌器,AEU-210 电子分析天平,501 型超级恒温器,XJ-III COD TP TN 消解装置.

1.2 负载型光催化剂的制备

以氯铂酸和钛酸丁酯[Ti(OC₄H₉)₄]为前驱物,无水乙醇为溶剂,冰醋酸[CH₃COOH]为螯合剂,制备溶胶.将制备的溶胶置于红外线快速干燥器中干燥,再于马弗炉中 500 ℃加热 2 h,所得颗粒经玛瑙坩埚研磨成细粉.称取一定量的细粉,加入二次蒸馏水和少量聚乙二醇,磁力搅拌 1 h,再以经预处理的泡沫镍为载体浸于 TiO₂乳状液中提拉,每提拉一层后,在干燥器中干燥 30 min,重复提拉 5 次后,在马弗炉中 500 ℃加热 2 h,最后随炉冷却至室温即可.

1.3 降解反应过程及分析方法

降解反应是在自制的光电催化降解装置中进行.将一定量的反应液注入反应器中,反应前充分曝气,定点定时取样.利用 721 型分光光度计在 ARB(酸性红 B)最大吸收波长 515 nm 处测定其吸光度,

收稿日期:2017-05-06

作者简介:许磊(1982-),男,山东临沂人,工程师,硕士,从事化工材料等研究工作.

以 ARB 溶液的脱色率 η 表征降解反应. 脱色率的计算如式(1):

$$\eta=(A_0-A_t)/A_0\times100\%.\tag{1}$$

式(1)中: A_0 —起始时刻(t_0)溶液的吸光度;
 A_t —反应时间 t 时溶液的吸光度.

以 COD 消解装置、吸光度法测定反应过程 COD 的去除情况.

2 试验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为涂敷一定层数 TiO_2 (掺 3%Pt) 的泡沫镍的扫描照片. 从图 1 可看出, 泡沫镍表面均匀负载了一层光催化剂, 同时其骨架结构也比较均匀, 基本上是一种向空间延伸的多边形多孔骨架结构. 这种结构使泡沫镍具有较大的比表面积, 同时泡沫镍的导电性能良好, 可以作为光催化剂的良好载体.

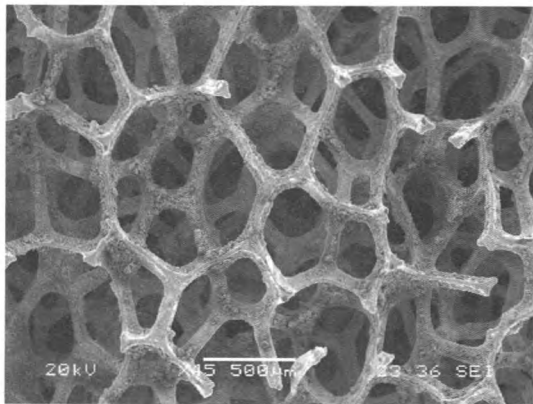


图 1 负载 TiO_2 (3%Pt) 泡沫镍表面的扫描照片
Fig.1 SEM of porous nickel coated with TiO_2 (3%Pt)

2.2 催化剂的降解效率

以负载在泡沫镍上的掺 Pt(IV) TiO_2 催化剂作光阳极, 饱和甘汞电极作参比电极, 铂电极作对电极, 建立光电催化降解体系, 在外加电极电位 +0.1 V、溶液 pH 值 4.0 的条件下, 在紫外光照下对 100 mg/L 的 ARB 溶液进行光电催化实验. 在同样条件下进行纯 TiO_2 光电催化和光催化降解试验, 试验结果如图 2、图 3 所示. 由图 2、图 3 可知, 离子掺杂光电催化的降解效果最好, 反应 60 min 时降解率达 98%, COD 去除率达 94%, 远远高于其他两种降解方式. 这说明 Pt(IV) 的掺杂可能改变了锐钛矿型

TiO_2 的晶格结构, 有效阻止了光生载流子的简单复合, 提高了光催化反应的量子效率. 而由于外加阳极偏压又可将光激发所产生的电子通过外电路驱赶至反向电极, 促进光生载流子的分离, 增加 TiO_2 空穴和羟基自由基的数量, 从而也增加了其光催化活性.

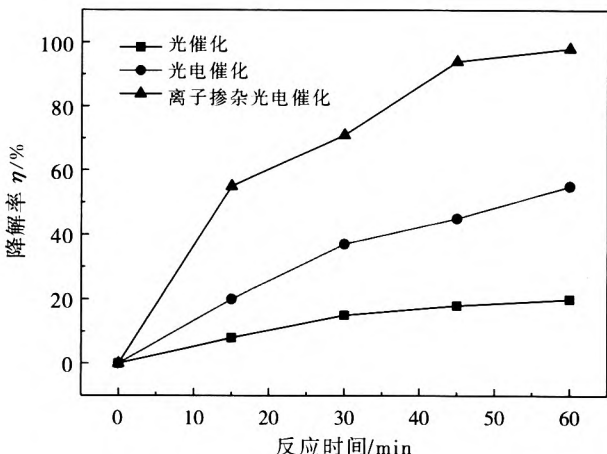


图 2 不同催化剂下反应时间对 ARB 降解率的影响
Fig.2 The degradation efficiency of ARB in different conditions

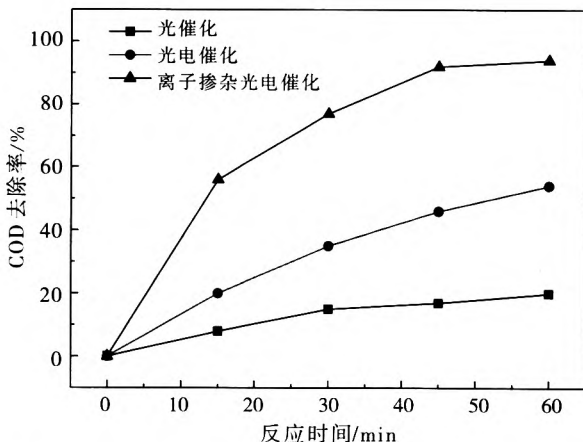


图 3 不同催化剂下反应时间对 ARB 中 COD 去除率的影响
Fig.3 The removal percentage of COD in different conditions

2.3 Pt(IV) 掺杂对 TiO_2 催化活性影响机理的研究

2.3.1 计算模型与计算方法

采用平面波赝势 (PWPP) 方法进行密度泛函 (DFT) 总能量计算, 从量子化学的角度对 Pt(IV) 掺杂 TiO_2 催化剂活性增强的机理进行探讨. 该法利用局域自旋密度处理交换积分, 对 Kohn-Sham (K-S) 方程和能量泛函进行自洽求解, 可以得到多电子体系的态密度、总能量和能带结构等信息. 使用

CASTEP 软件进行模拟计算,该方法有机地结合了密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)技术,Kohn-Sham (K-S)方程和自洽过程摒弃了传统自洽过程中工作量大的对角化法,而在电子自由度空间引入虚拟的动力学过程使能量泛函达到最小值。

构造 $1 \times 1 \times 1$ 的晶胞模型,再用 Materials studio 转构成超晶模型,如图 4 所示.用掺杂 Pt (IV)取代一个 Ti 位,从 TiO₂晶胞中心选取(Ti₄O₈)作为计算模型,采用平面波赝势(PWPP)方法进行密度泛函(DFT)总能量计算,计算过程中利用 CASTEP 方法对各因素进行优化.结果表明,计算模型 Ti₄O₈的 dep 和 dap 与实际晶体吻合^[8].

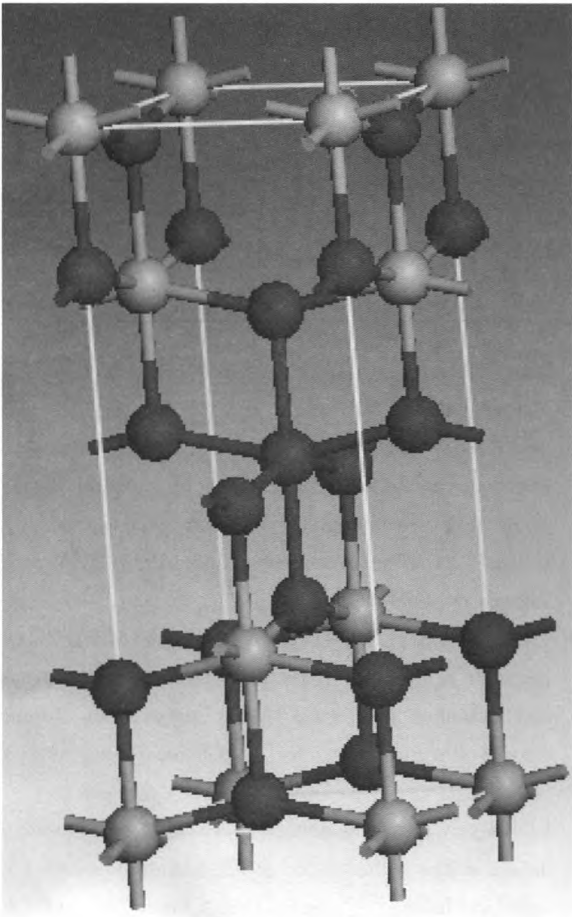


图 4 锐钛型 TiO₂ 的晶胞结构
Fig. 4 Structure cell of anatase TiO₂

2.3.2 Pt(IV)掺杂对 TiO₂能隙的影响

导带与价带之间的禁带能隙差(禁带宽度 E_g)为 $E=0$ 附近能带之间的能量差, E_g 是影响 TiO₂催化活性的一个重要因素.图 5、图 6 分别为通过 CASTEP 模拟计算得到的掺杂 Pt (IV)前后的

TiO₂能带结构.由图 5、图 6 可看出,未掺杂的锐钛型 TiO₂在费米能级附近存在较宽的禁带宽度(E_g),Pt (IV)掺杂锐钛型 TiO₂晶体的禁带宽度(E_g)变小,相应的费米能级降低,导带主要是 3d 轨道的贡献.同时,从图 6 也可看出,Pt(IV)掺杂 TiO₂费米能级附近态密度增大,表明掺杂后 TiO₂的禁带之中形成了杂质能级,TiO₂带隙中这种能级的引入,使能量较小的光子能在激发掺杂能级上也被捕获,使 TiO₂的吸收带红移,拓展了光谱响应范围,从而使光生电子的激发效率提高,增强了 TiO₂光催化活性。

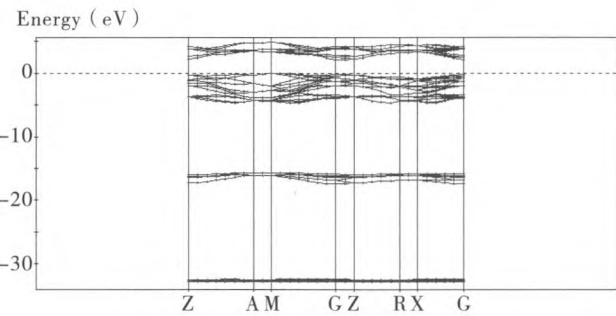


图 5 TiO₂能带结构
Fig. 5 Energy band structure of TiO₂

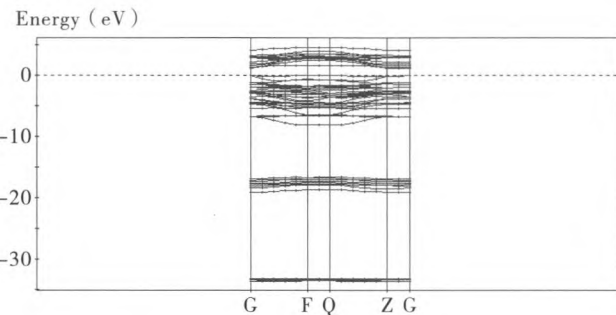


图 6 Pt(IV)掺杂 TiO₂能带结构
Fig. 6 Energy band structure of TiO₂ doping Pt

2.3.3 能量分析与费米能级变化

Pt(IV)掺杂锐钛型 TiO₂对费米能级影响的计算结果列于表 1.由表 1 可看出,当计算收敛时,Pt (IV)掺杂使 TiO₂的费米能级降低 2.29 eV.由于 TiO₂的功函数小于 Pt 的功函数,而 TiO₂的费米能级高于 Pt 的费米能级,当紫外光照射时,TiO₂导带上的光生电子可以转移到 Pt(IV)空轨道上,这一过程促进了 TiO₂光生载流子的分离,增加了空穴和羟基自由基的数量,从而也增加了其催化活性。

表 1 能量分析与 Fermi 能级变化
Table 1 Analysis of energy and movement of Fermi energy rank

自洽迭代次数	E/eV		费米能级/eV	
	TiO ₂	Pt/ TiO ₂	TiO ₂	Pt/ TiO ₂
1	-9952.75931	-8585.36567	5.82913294	6.63412665
2	-9952.75932	-9019.59212	5.82913282	6.21664084
3	-9952.75931	-9062.81255	5.83062064	0.87361770
4		-9059.22293		2.14909706
5		-9059.19829		2.82627325
6		-9059.25376		3.26883135
7		-9059.29963		3.42440375
8		-9059.30761		3.52780401
9		-9059.30739		3.50868790
10		-9059.30782		3.52035981
11		-9059.30788		3.53271850
12		-9059.30790		3.53399540
13		-9059.30790		3.53662947
14		-9059.30791		3.53876810

3 结 论

(1)以负载于泡沫镍的掺杂 Pt(IV)的 TiO₂ 催化剂为工作电极的光电催化体系,在外加电极电位+0.1V、溶液 pH=4.0、紫外光照 60 min 的条件下,可使酸性红 B(ARB) 的降解率达到 98%,COD 去除率达到 94%.

(2)采用平面波赝势(PWPP)方法对密度泛函(DFT)总能量的计算结果表明,Pt(IV)掺杂锐钛矿 TiO₂ 晶体后,禁带(E_g)变小,TiO₂ 的禁带之中形成了杂质能级,使 TiO₂ 的费米能级降低,使电子-空穴的复合几率降低,从而增强了光催化的活性.

参考文献:

[1] FUJISHIMA A,HONDA K. Electrochemical proteolysis of water at semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):37-38.
[2] CAREY J H. Photodecolorination of PCB's in presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. Bull of Environ Contam Toxicol,1976,16(6):697-701.
[3] RDGAN O B,GRATZEL M. A low-cost high-efficiency

solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ [J]. Nature,1991,353:737-739.
[4] MARIA V B Z, JEOSADAQUE J S, MARC A A. Photoelectrocatalytic degradation of remazol brilliant orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2003,157:55-63.
[5] HUSEYIN S,JEOSADAQUE J S,MARIA V B Z,et al. Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic process and bromine generation using nanoporous titanium dioxide thin-film electrodes[J]. Chemosphere,2004,54: 969-974.
[6] LI Jingyi,CHEN Chuncheng,ZHAO Jincai. Photodegradation of dye pollutants on pillared bentonites under UV light irradiation [J]. Science in China, 2002, 45 (4): 445-448.
[7] 颜晓莉,史惠祥,雷乐成,等. 负载型二氧化钛光电催化降解苯酚废水的反应动力学[J]. 化工学报,2004,55 (3):426-433.
[8] 付川,陈书鸿,傅杨武,等. Fe(Ⅲ)掺杂对 TiO₂ 光催化活性的影响机理[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2005, 28(8):96-99.

Photoelectrocatalytic degradation of acid red B on Pt(IV) doped TiO₂ and mechanism

XU Lei, YI Jianglong

Guangdong Welding Institute (China-Ukraine E. O. Paton Institute of Welding), Guangzhou 510650, China

Abstract: The TiO₂ thin film electrode doped with Pt (IV) was prepared by sol-gel method, and the photoelectrocatalytic system was established. The system was used to degrade acid red B (ARB) in aqueous solution. The results showed that under the conditions of external bias potential +0.1 V, pH=4.0 and 60 min irradiation, the degradation efficiency of ARB reached 98%, and the removal percentage of COD reached 94%. The photocatalytic activity of TiO₂ doped by Pt (IV) was simulated with relativistic density functional theory (DFT) with plane wave pseudo potentials (PWPP). The results show that the band gap of TiO₂ doped by Pt (IV) became narrow and Fermi level is dropped. It indicated that the composition of e⁻ and h⁺ is reduced and the photocatalytic activity is enhanced.

Key words: photoelectrocatalysis; TiO₂; Pt(IV) doped; degradation; plane wave pseudo potential