

暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 光热协同 催化降解苯的性能研究

任璐¹ 毛明杨² 蒋科³

(1.苏州科技大学土木学院,苏州 215009;2.武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,
武汉 430070;3.长江科学院工程质量检测中心,武汉 430010)

摘 要 讨论了温度对暴露{101}晶面锐钛矿型 TiO₂ 光催化性能的影响,测定了热催化性能,对比了锐钛矿型 TiO₂{101}晶面和{001}晶面的光催化和光热协同催化性能。结果表明:暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 随着反应温度的升高,光催化降解苯的效率越高。光催化反应和热催化反应之间存在着协同效应。光热协同催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率较光催化提升了 7.19 倍。锐钛矿型 TiO₂{101}晶面比{001}晶面具有更高的光催化降解苯的活性,较低的光热协同活性。

关键词 TiO₂,锐钛矿,晶面,光热协同,苯

中图分类号 O64

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0196-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.045

Photocatalysis of anatase TiO₂ with exposed {101} facet for benzene degradation

Ren Lu¹ Mao Mingyang² Jiang Ke³

(1.School of Civil Engineering,Suzhou University of Science and Technology,Suzhou 215009;
2.State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures,Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070;3.Engineering Quality Inspection Center,Yangtze River Scientific Research
Institute,Wuhan 430010)

Abstract Anatase TiO₂ with exposed {101} facets was discussed in the influence of temperature to the photocatalysis.The thermocatalysis for benzene degradation was tested.The photocatalysis and photothermocatalysis were contrasted between anatase TiO₂ with exposed {101} facets and {001} facets.The results indicated that with the increase of the temperature,the photocatalysis for benzene degradation improved.There was synergetic effect between photocatalysis and thermocatalysis.The CO₂ specific production rate of photothermocatalysis for benzene degradation increased 7.19 times higher than that of photocatalysis. Anatase TiO₂ with exposed {101} facets showed higher photocatalytic activity and lower photothermocatalytic activity for benzene degradation than anatase TiO₂ with exposed {001} facets.

Key words TiO₂,anatase,crystal facet,photothermocatalysis,benzene

挥发性有机物(VOCs)作为主要的空气污染源,包括苯、甲苯、丙酮、甲醛等,广泛来源于企业废气的排放、室外燃料的燃烧、溶剂的使用等和室内建筑装饰材料的挥发。VOCs 严重威胁人类的健康,会对人体造成头疼、恶心、皮肤过敏、哮喘等不适,甚至会酿成癌变^[1-2]。因此,VOCs 的治理至关重要。

以锐钛矿型 TiO₂ 为最典型代表的光催化净化

技术在 VOCs 治理方面具有新型、清洁、廉价、无二次污染等优势,已成为前沿热点问题并取得突出成果^[3-6]。对此,国内外学者们已经开展了大量工作,例如:Choi 等^[7]制备了有序 TiO₂ 纳米管,可以降低氧气分子扩散阻力,从而提高光降解甲苯的稳定性。Song 等^[8]通过构建 C-TiO₂/g-C₃N₄ 异质结来增加光生电子和空穴的分离效率,从而提高光催化活性。

基金项目:国家自然科学基金(51902219);江苏省自然科学基金(BK20190949)

作者简介:任璐(1988-),女,博士,讲师,主要从事环境净化材料研究。

Zhang 等^[9]通过合成 TiO₂/WO₃ 复合催化剂,实现在可见光下降解甲苯。但对于 VOCs 治理的大规模广泛应用,锐钛矿型 TiO₂ 光催化仍存在着易失活、效率低、光能利用率低等弊端^[10-13]。

光热协同催化技术是将光催化低温反应的优势和热催化治理高浓度有机污染物且稳定性好的优势有机结合,是一种能够高效、稳定降解净化 VOCs 的新途径,很好地解决了 TiO₂ 光催化治理 VOCs 存在的问题^[14-15]。本研究通过采用水热法制备了暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂,分析其不同温度下的光催化性能和热催化性能,与暴露{001}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 对比光催化性能和光热协同催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸丁酯、无水乙醇、氢氟酸(40%)、苯、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 TiO₂ 样品的制备

暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 的制备参考 Kong 等^[16]的方法。先将 10mL 钛酸丁酯装到一个 20mL 玻璃小瓶中,将小瓶放到 100mL 反应釜中间,然后在小瓶和反应釜空隙中加入 20mL 蒸馏水,在 180℃ 条件下水热反应 16h,之后依次用酒精和去离子水抽滤、洗涤,在 80℃ 烘箱中烘干。X 射线衍射和透射电镜结果发现{101}TiO₂ 是暴露{101}晶面的锐钛矿型结构,比表面积为 120.0m²/g^[16]。

暴露{001}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 的制备参考本课题组前期工作^[14,17]。将 25mL 钛酸丁酯和 3mL 40%氢氟酸溶液混合均匀后装入 100mL 反应釜中,在 180℃ 条件下水热反应 24h,之后依次用酒精、0.1mol/L 氢氧化钠溶液和去离子水抽滤、洗涤,在 80℃ 烘箱中烘干。

1.3 光催化、热催化、光热协同催化性能的测定

不同温度下的光催化、热催化性能的测定:光源固定在反应器外部正上方,反应器顶端为石英玻璃,将均匀涂满 0.5000g TiO₂ 的培养皿放置到反应器底部,反应器密封后整体包裹保温棉放置到电加热台上,通过加热台调节催化剂反应的温度梯度,CO₂ 浓度稳定后,取 5μL 苯注入反应器,反应器体积为 5.56L。

光催化性能的测定:光源固定在反应器内部,将均匀涂满 0.5000g TiO₂ 的培养皿放置到反应器底

部,反应器密封后放置到冰水混合物中,确保反应温度约为 40℃,CO₂ 浓度稳定后,取 2μL 苯注入反应器,反应器体积为 7.2L。

光热协同催化性能的测定:采用将 0.5000g TiO₂ 均匀涂满在高压汞灯表面的方法,利用高压汞灯的紫外光作为光源,高压汞灯红外光产生的热效应作为热源,实现光热协同降解 VOCs 性能的测定,CO₂ 浓度稳定后,取 5μL 苯注入反应器,反应器体积为 7.2L。采用的光源均为 80W 高压汞灯。

2 结果与讨论

2.1 温度对光催化性能的影响

苯是常见的 VOCs 之一,具有难降解、结构稳定、有毒等特点。TiO₂ 光催化降解苯的过程中,苯逐渐被分解成 CO₂ 和 H₂O,因此在密闭环境下,反应器内 CO₂ 浓度的增加量代表了实际苯的降解效率。

图 1(a)为暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 不同温度下光催化降解苯的变化趋势图。由图可知,随着光照时间的延长,苯逐渐被降解,因此 CO₂ 浓度逐渐增加。室温条件为只打开外置高压汞灯,不打开加热板。180℃、240℃ 和 290℃ 条件下光催化性能的测试是通过调节加热板温度使样品上的热电偶显示温度达到测试温度要求来实现的。明显可以看出,随着反应温度的升高,相同时间下 CO₂ 生成浓度的量依次升高,说明温度越高,光催化降解苯的效率越高。

为了对光催化效率进行量化比较,可以根据式(1)计算出暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 不同温度下光催化降解苯的 CO₂ 生成速率。

$$\text{CO}_2 \text{ 生成速率} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 生成浓度} \times \text{反应器体积}}{\text{CO}_2 \text{ 相对摩尔质量} \times \text{催化剂质量} \times \text{反应时间}} \quad (1)$$

光照反应时间为 60min 时,不同温度下暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 光催化降解苯的 CO₂ 生成速率见图 1(b)。由图可见,在室温条件下,光催化降解苯的 CO₂ 生成速率为 2.24μmol/(g·min)。提高光催化反应温度,CO₂ 生成速率得到大幅提升。180℃、240℃ 和 290℃ 条件下的光催化降解苯的 CO₂ 生成速率分别为 3.24μmol/(g·min)、6.09μmol/(g·min) 和 7.20μmol/(g·min),分别比室温条件下 CO₂ 生成速率提高了 1.45 倍、2.72 倍和 3.21 倍。由此可见,提高反应温度可以大幅度提

高光催化降解苯的催化效率。

不同的催化剂具有不同的比表面积,而且比表面积是催化剂活性的重要影响因素。为了避免催化剂比表面积不同对光催化效率的影响,可根据式(2)计算出单位比表面积上 CO_2 生成速率,即 CO_2 本征生成速率。

$$\text{CO}_2 \text{ 本征生成速率} = \frac{\text{CO}_2 \text{ 生成速率}}{\text{催化剂的比表面积}} \quad (2)$$

暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 光催化剂的比表面积为 $120.0 \text{ m}^2/\text{g}^{[16]}$ 。图 1(c)为不同温度下光催化降解苯的 CO_2 本征生成速率变化趋势图。由图可见,室温、 180°C 、 240°C 和 290°C 条件下的光催化降解苯的 CO_2 本征生成速率分别为 $0.0187 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 、 $0.0270 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 、 $0.0508 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 和 $0.0600 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。

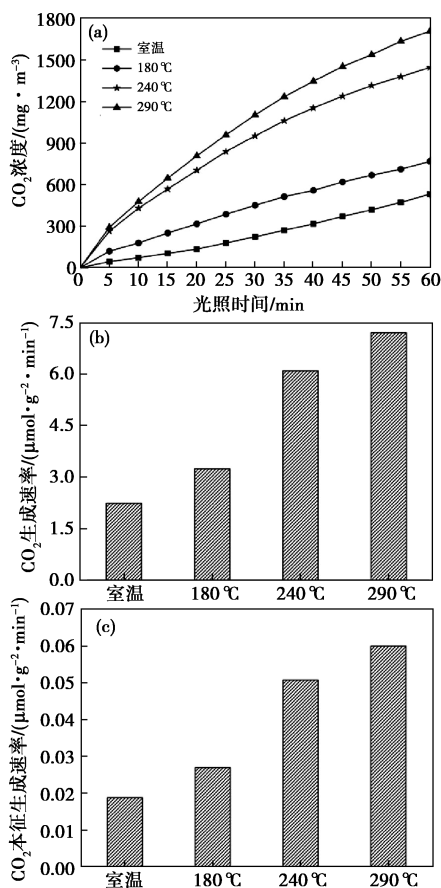


图 1 暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 不同温度下光催化降解苯的变化趋势图(a)、 CO_2 生成速率图(b)和 CO_2 本征生成速率图(c)

2.2 热催化性能和光热协同催化分析

许多情况下,一些半导体金属氧化物在高温条件下也具有热催化活性,如 MnO_2 、 CeO_2 等。为了探究暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 在高温无光

条件下,是否能够具有热催化降解苯的活性,分别测试了 TiO_2 在室温、 180°C 、 240°C 和 290°C 条件下的热催化降解苯的活性,结果见图 2。由图可见,在室温和 180°C 无光条件下,暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 在反应 60min 后密闭容器内没有 CO_2 生成。由此说明,暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 在室温和 180°C 无光条件下不能够发生热催化降解苯。直到反应温度升高到 240°C 时,才有少量 CO_2 生成,反应 60min 后生成 CO_2 浓度为 $142.28 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。可见,在 240°C 无光条件下,暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 热催化降解苯的效率是很微弱的。当热催化温度进一步提高到 290°C 时, CO_2 生成量明显提升,热催化效率提高,反应 60min 后生成 CO_2 浓度为 $445.95 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

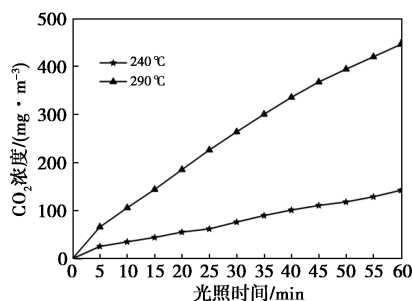


图 2 暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 不同温度下热催化降解苯的变化趋势图

暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 在 240°C 和 290°C 条件下的热催化降解苯的 CO_2 生成速率分别为 $0.60 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$ 和 $1.88 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{min})$, CO_2 本征生成速率分别为 $0.0050 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 和 $0.0157 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。为了对比相同温度、相同光照条件下,光催化和热催化对光热催化活性的贡献量,暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 不同催化条件下,降解苯的 CO_2 本征生成速率变化趋势见图 3。由图可知,光催化降解苯的 CO_2 本征生成速率 [$0.0187 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$] 和 240°C 时热催化降解苯的 CO_2 本征生成速率 [$0.0050 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$] 的简单加和为 $0.0237 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$ 。而实际测得的

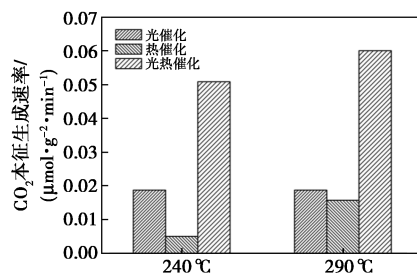


图 3 暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO_2 不同催化条件下降解苯的 CO_2 本征生成速率图

240℃时光热催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率为 0.0508 μmol/(m²·min),是相同条件下光催化和热催化简单加和的 2.14 倍。由此可见,光催化反应和热催化反应之间存在着协同效应。同样地,实际测得的 290℃时光热催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率为 0.0600 μmol/(m²·min),远高于相同光强下光催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.0187 μmol/(m²·min)]和相同温度 290℃下热催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.0157 μmol/(m²·min)]的简单加和。

2.3 锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光催化和光热协同催化性能对比

自从 Yang 等^[18]成功使锐钛矿型 TiO₂ 可以稳定暴露{001}晶面开始,由于不同晶面的表面能及表面结构状态不同^[19-20],围绕锐钛矿型 TiO₂ {101}晶面和{001}晶面的研究一直是焦点问题。采用类似的水热反应法,在相同反应温度 180℃条件下制备了暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂,暴露{001}面的比例为 72.3%^[14]。X 射线光电子能谱确认 F 元素已完全去除,并且也没有引入 Na⁺^[14]。暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 的比表面积为 113.1 m²/g^[14]。

锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光催化降解苯的活性图见图 4。由图可见,暴露{101}晶面锐钛矿型 TiO₂ 在光催化条件下降解苯生成 CO₂ 的浓度明显高于暴露{001}晶面锐钛矿型 TiO₂ 的。暴露{101}晶面锐钛矿型 TiO₂ 在光催化条件下降解苯

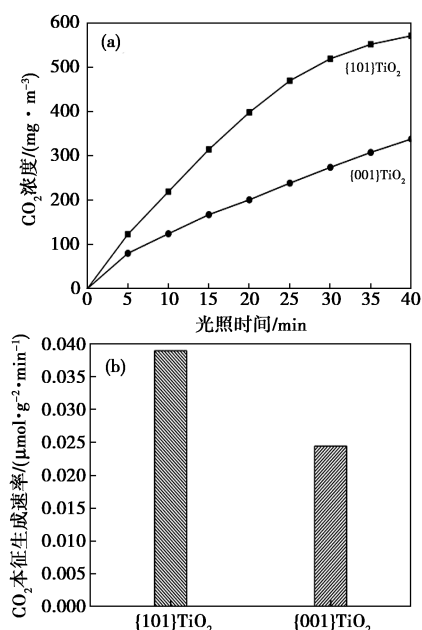


图4 锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光催化降解苯的变化趋势图(a)和 CO₂ 本征生成速率图(b)

的 CO₂ 本征生成速率为 0.0389 μmol/(m²·min),是暴露{001}晶面锐钛矿型 TiO₂ 光催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.0244 μmol/(m²·min)]的 1.59 倍。因此,锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面比{001}晶面具有更高的光催化降解苯活性。

将暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 涂在高压汞灯表面,可以实现高效地光热协同催化降解苯,催化活性得到大幅提升。图 5 为锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光热协同催化降解苯的变化趋势图和 CO₂ 本征生成速率图。由图可见,暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 光热协同催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.2795 μmol/(m²·min)]较光催化条件下的 CO₂ 本征生成速率提升了 7.19 倍。值得注意的是,在光热协同催化条件下,锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光热协同催化降解苯的活性顺序发生反转。暴露{001}晶面锐钛矿型 TiO₂ 光催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.3143 μmol/(m²·min)]高于暴露{101}晶面锐钛矿型 TiO₂ 光催化降解苯的 CO₂ 本征生成速率[0.2795 μmol/(m²·min)]。这是由于{001}晶面相对于{101}晶面有更高的表面能造成的。

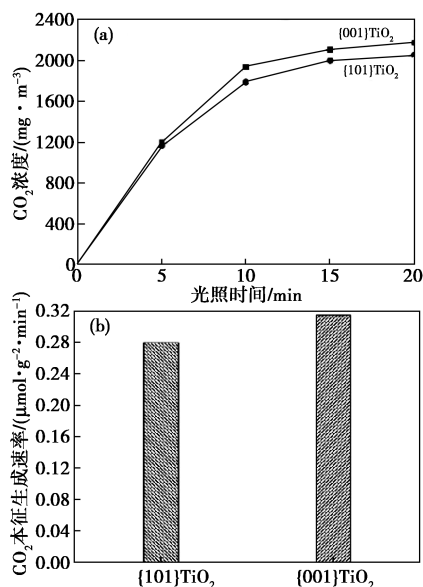


图5 锐钛矿型 TiO₂ 暴露{101}晶面与{001}晶面光热协同催化降解苯的变化趋势图(a)和 CO₂ 本征生成速率图(b)

3 结论

暴露{101}晶面的锐钛矿型 TiO₂ 随着反应温度的升高,光催化降解苯的效率越高。180℃、240℃

和 290℃ 条件下的光催化降解苯的 CO_2 生成速率分别比室温条件下 CO_2 生成速率提高了 1.45 倍、2.72 倍和 3.21 倍。直到 240℃ 无光条件下,才具有热催化降解苯的效率。当热催化温度提高到 290℃ 时,热催化效率提高。实际测得的光热催化降解苯的 CO_2 本征生成速率远高于相同光强下光催化和相同温度下热催化降解苯的 CO_2 本征生成速率的简单加和。说明光催化反应和热催化反应之间存在着协同效应。将暴露 {101} 晶面的锐钛矿型 TiO_2 涂在高压汞灯表面,可以实现高效地光热协同催化降解苯,降解苯的 CO_2 本征生成速率较光催化条件下提升了 7.19 倍。锐钛矿型 TiO_2 暴露 {101} 晶面比 {001} 晶面具有更高的光催化降解苯的活性,较低的光热协同降解苯的活性。

参考文献

- [1] 唐其文,吴艳.挥发性有机物 VOCs 监测方法及治理[J].环境与发展,2018,30(6):159-161.
- [2] Mamaghani A H, Haghighat F, Lee C S. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification; the state-of-the-art[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 203:247-269.
- [3] Shu Y J, Ji J, Xu Y, et al. Promotional role of Mn doping on catalytic oxidation of VOCs over mesoporous TiO_2 under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 220:78-87.
- [4] Jin Z, Wang L, Hu Q X, et al. Hydrophobic zeolite containing titania particles as wettability-selective catalyst for formaldehyde removal[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(6):5250-5254.
- [5] Shayegan Z, Lee C S, Haghighat F. TiO_2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334:2408-2439.
- [6] Ren L, Li Y Z, Mao M Y, et al. Significant improvement in photocatalytic activity by forming homojunction between anatase TiO_2 nanosheets and anatase TiO_2 nanoparticle[J]. Applied Surface Science, 2019, 490:283-292.
- [7] Weon S, Choi W. TiO_2 nanotubes with open channels as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(5):2556-2563.
- [8] Lu Z, Zeng L, Song W, et al. In situ synthesis of C- TiO_2 /g- C_3N_4 heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 202:489-499.
- [9] Zhang L, Qin M, Yu W, et al. Heterostructured TiO_2/WO_3 nanocomposites for photocatalytic degradation of toluene under visible light[J]. Journal Electrochemical Society, 2017, 164(14):1086-1090.
- [10] Alami W E, Sousa D G, Gonzalez J M D, et al. TiO_2 and F- TiO_2 photocatalytic deactivation in gas phase[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 684:164-170.
- [11] Haselmann G M, Eder D. Bimodal mesoporous TiO_2 supported Pt, Pd and Ru catalysts and their catalytic performance and deactivation mechanism for catalytic combustion of Dichloromethane (CH_2Cl_2) [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(7):4668-4675.
- [12] Lyu J Z, Shao J W, Wang Y H, et al. Construction of a porous core-shell homojunction for the photocatalytic degradation of antibiotics[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358:614-620.
- [13] Chen X B, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018):746-750.
- [14] Ren L, Mao M Y, Li Y Z, et al. Novel photothermocatalytic synergetic effect leads to high catalytic activity and excellent durability of anatase TiO_2 nanosheets with dominant {001} facets for benzene abatement[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, 198:303-310.
- [15] Li Y Z, Huang J C, Peng T, et al. Photothermocatalytic synergetic effect leads to high efficient detoxification of benzene on TiO_2 and Pt/ TiO_2 nanocomposite[J]. Chem Cat Chem, 2010, 2(9):1082-1087.
- [16] Kong M, Li Y, Chen X, et al. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO_2 nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(41):16414-16417.
- [17] Ren L, Li Y Z, Hou J T, et al. The pivotal effect of the interaction between reactant and anatase TiO_2 nanosheets with exposed {001} facets on photocatalysis for the photocatalytic purification of VOCs[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, 181:625-634.
- [18] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets [J]. Nature, 2008, 453:638-642.
- [19] Tong H F, Zhou Y Y, Chang G, et al. Anatase TiO_2 single crystals with dominant {001} facets: synthesis, shape-control mechanism and photocatalytic activity [J]. Applied Surface Science, 2018, 444:267-275.
- [20] Yu J G, Low J X, Xiao W, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136:8839-8842.

收稿日期:2020-01-02

修回日期:2020-04-28