锐钛矿光催化降解苯酚：氟离子吸附的影响大于磷酸根

刘胜伟 赵建军 许宜铭*

(浙江大学化学系 硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 已知氟离子和磷酸根能加快锐钛矿和 P25 TiO₂ 光催化降解苯酚等有机物, 但作用机理仍存在争议. 合成了不含无机阴离子的锐钛矿, 并在其表面沉积 0.52 wt% Pt (Pt/TiO₂). 在初始 pH 5.2 的水溶液中, 99% 的氟离子和磷酸根分别为 F⁻ 和 H₂PO₄⁻. 加入 0.1~30 mmol/L 阴离子, 苯酚的光催化降解速率常数(*k*_{obs})都增大, 证实了氟离子和磷酸根均具有正效应. 有趣的是, *k*_{obs} 增加倍数均与阴离子吸附量呈线性关系, 其中氟离子的斜率大于磷酸根, 而 Pt/TiO₂ 的斜率大于 TiO₂. 这表明阴离子的正效应源于吸附于固体表面的阴离子, 并且氟离子的活性大于磷酸根. (光)电化学测试表明, 氟离子和磷酸根分别抑制和促进 O₂ 还原, 但它们都促进苯酚氧化. 此外, 氟离子和磷酸根分别使 TiO₂ 平带电位移动 -159 mV 和 89 mV. 前者有利于 TiO₂ 价带与苯酚发生轨道重叠, 后者有利于 TiO₂ 导带分别与 O₂ 发生轨道重叠, 进而加快界面电荷转移. 由于阴离子广泛存在, 该结果将有助于半导体光催化的机理研究及其环境应用.

关键词 锐钛矿 TiO₂; 氟离子; 磷酸根; 吸附; 光电催化; 电荷转移

Larger Adsorption Effect of Fluoride than Phosphate on Phenol Degradation over the Irradiated Anatase TiO₂ and Pt/TiO₂

Liu, Shengwei Zhao, Jianjun Xu, Yiming*

(Department of Chemistry and State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract It is known that fluoride and phosphate in aqueous solution can accelerate the photocatalytic degradation of phenol over anatase or P25 TiO₂. But the mechanism still remains under debate. In this work, an anion-free anatase TiO₂ is prepared, followed by deposition with 0.52 wt% Pt (Pt/TiO₂). Reaction was performed in aqueous solution at initial pH 5.2, where 99% of anions were in the form of F⁻ or H₂PO₄⁻. On the addition of 0.1~30 mmol/L anions, the rate constants of phenol degradation (*k*_{obs}) were all increased, confirming the positive effect of fluoride and phosphate, respectively. Interestingly, there was a linear relationship between the increase of *k*_{obs} and the amounts of anion adsorption, the slope of which became larger in the order of fluoride > phosphate, and Pt/TiO₂ > TiO₂. These observations indicate that the positive effect of anions originates from the adsorbed anions on solid, and that fluoride was more active than phosphate. A (photo)electrochemical measurement showed that fluoride and phosphate were negative and positive, respectively, to O₂ reduction, but they were all beneficial to phenol oxidation. Furthermore, in the presence of fluoride and phosphate, the flat band potentials of TiO₂ were shifted by -159 and 89 mV, respectively. The former favors orbital overlapping of phenol with TiO₂ valence band, and the latter favors orbital overlapping of O₂ with TiO₂ conduction band, all of which promotes the interfacial charge transfers. Since inorganic anions are widely present, this result would benefit the mechanism study of a semiconductor photocatalysis and its application. As a reference, pure anatase was prepared from the hydrolysis of tetrabutyl titanate, followed by calcination in air at 400 °C for 2 h. The solid was then deposited with Pt, produced *in situ* from the photocatalytic reduction of H₂PtCl₆ in the presence of methanol. Solid was characterized with X-ray diffraction, N₂ adsorption, Raman, and X-ray photoelectron spectroscopy. After Pt deposition, anatase phase remained unchanged, but the solid pores were blocked by a mixture of Pt and PtO₂. Photoreactions were performed at room temperature under UV light at wavelengths equal to and longer than 320 nm. Organic compounds and inorganic anions were quantitatively analyzed with a high performance liquid and ionic chromatography, respectively. (Photo)electrochemical measurement was performed in a three-electrode compartment, where a Pt gauze was used as counter electrode, and a AgCl/Ag as reference electrode.

Keywords anatase TiO₂; fluoride; phosphate; adsorption; photoelectrocatalysis; charge transfer

1 引言

半导体光催化降解有机污染物被认为是治理环境污染的重要方法之一. 人们已研究过多种半导体环境光

催化剂^[1~4], 但在众多半导体中, TiO₂ 因其高效、廉价和稳定等优点而备受青睐^[5,6]. 根据半导体能带理论, 当入射光的能量大于或等于半导体的禁带宽度时, 半导体的

* E-mail: xuyim@zju.edu.cn; Tel.: 0571-87952410

Received January 4, 2019; published March 5, 2019.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Funds for Creative Research Group of NSFC (No. 21621005).

项目受 NSFC 创新群体基金(No. 21621005)资助.

电子就会从价带跃迁到导带,从而分别在导带生成自由电子(e_{cb}^-),在价带留下自由空穴(h_{vb}^+)。然后,这些载流子迁移到固体表面,进而与特定分子发生化学反应。例如,锐钛矿型 TiO_2 的 e_{cb}^- 能将表面 O_2 还原成 $O_2^{\cdot-}$, 相应的 h_{vb}^+ 或将表面有机物直接氧化,或先将表面 OH^-/H_2O 氧化,生成表面 $\cdot OH_{surf}$, 而后再将有机物氧化。在该过程中, TiO_2 起到光催化剂的作用,而本身不变。但是, TiO_2 光生载流子寿命短,易复合,从而导致有机物降解的量子效率普遍较低。因此,加快界面电荷转移尤为重要。例如,贵金属 Pt 能催化 O_2 被 e_{cb}^- 还原,延长 h_{vb}^+ 寿命,从而提高有机物被 h_{vb}^+ 氧化的量子效率^[7]。

已有文献报道,许多无机阴离子能加快 TiO_2 光催化降解水中有机物,并提出了多种可能的机理,其中关于氟离子和磷酸根的研究较多^[8-17]。Minero 等^[12,13]认为, F^- 取代表面 OH^- , 迫使 TiO_2 的 h_{vb}^+ 氧化溶剂 H_2O , 进而产生游离态 $\cdot OH_{free}$ 。因为 $\cdot OH_{free}$ 的反应活性高于 $\cdot OH_{surf}$, 这加快了苯酚的降解。Choi 等^[14,15]指出, F^- 的作用与有机底物有关。例如,对于以 $\cdot OH_{surf}$ 氧化为主导的底物, F^- 呈现正作用;而对于以 h_{vb}^+ 氧化为主导的底物, F^- 呈现负作用。Zhao 等^[17]认为, F^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 在 TiO_2 表面形成负电场,再通过静电作用将 h_{vb}^+ 吸引至固体表面,进而抑制 h_{vb}^+ 与 e_{cb}^- 复合,提高 h_{vb}^+ 氧化 H_2O/OH^- 和有机物的效率。我们^[18-20]发现,在板钛矿 TiO_2 光催化降解苯酚和二氯苯酚过程中, F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 $B_4O_7^{2-}$ 都具有正作用;在锐钛矿 TiO_2 降解苯酚过程中, Pt 与 $B_4O_7^{2-}$ 和 CO_3^{2-} 存在协同作用,并提出了可能的机理。Pt 作为电子转移助催化剂,加速 O_2 被 e_{cb}^- 还原;而 $B_4O_7^{2-}$ 和 CO_3^{2-} 则作为空穴转移助催化剂,它们首先被 h_{vb}^+ 氧化,产生的阴离子自由基再氧化苯酚,进而阴离子复原。但是,以上的大多数研究均采用商品 P25 为光催化剂。该 TiO_2 来源于 $TiCl_4$ 水解,大约含有 80% 锐钛矿和 20% 金红石,也含有氯离子等其它杂质,进而或多或少影响 TiO_2 光催化过程。再者,以上的多种可能机理都基于无机阴离子吸附,但缺乏定量研究。因此,需要采用不含无机阴离子的 TiO_2 为光催化剂,定量地研究不同无机阴离子的吸附量与有机物降解速率之间的关系。

以钛酸四正丁酯为前驱体,采用溶胶凝胶法,在不含无机阴离子的介质中,制备出纯锐钛矿 TiO_2 (记为 sAT),并且通过光沉积法,得到 Pt 负载的 TiO_2 (记为 Pt/sAT)。然后,在 pH 5.2 的水悬浮液中,测定 F^- 和 PO_4^{3-} 的吸附量(q)和苯酚的光催化降解速率(k_{obs})。我们发现, k_{obs} 与 q 之间均呈线性关系,但斜率互不相同。为此,采用光电化学方法,进一步研究了界面电荷转移,并提出关于阴离子正效应的可能反应机理。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

图 1 是固体表征的实验图。sAT 和 Pt/sAT 的 X-射线

衍射(XRD)图谱基本相同(图 1A), 都符合锐钛矿 TiO_2 的标准图(PDF #71-1166)。根据 101 晶面衍射峰和 Scherrer 公式,计算出晶粒尺寸(d_{XRD}), sAT 和 Pt/sAT 的 d_{XRD} 分别等于 13.3 和 13.2 nm。因 Pt 含量低(1 wt%), Pt/sAT 未出现金属 Pt 的衍射峰。在 TiO_2 /FTO 的 XRD 图中,既出现锐钛矿的衍射峰,也出现 SnO_2 的衍射峰(PDF #41-1445)。前者说明以胶体法得到的 TiO_2 也是锐钛矿,后者是因为 FTO 玻璃片含有 SnO_2 涂层所致。

为了进一步确认 sAT 的纯度,图 1B 表示 sAT 的拉曼光谱。在 $100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内,出现 153、405、512 和 635 cm^{-1} 四个明显的振动峰,分别归属锐钛矿的 E_g 、 B_{1g} 、 A_{1g} 和 E_g 振动^[21,22]。此外,未出现金红石(442 cm^{-1})和板钛矿(541 cm^{-1})的特征振动峰。因此,本文获得的 sAT 是纯晶相锐钛矿 TiO_2 。

在 Pt 4f 的光电子能谱中(图 1C),出现 70.4、73.8 和 73.8 eV 三个信号峰。前两个峰分别归结于金属 Pt 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$, 而后一个峰则属于 PtO_2 ^[23-26]。这说明 Pt/sAT 含有 Pt^0 和 PtO_2 。在 N_2 吸附-脱附等温线中,出现一个回滞环,表明样品具有介孔结构。根据吸附数据,分别计算出固体的 BET 比表面积(A_{sp})、总孔体积(V_p)和平均孔径(d_p),结果列于表 S1。与 sAT 相比, Pt/sAT 的 A_{sp} 和 V_p 较小,但 d_p 较大。扫描电镜显示, Pt 负载前后,固体形貌几乎不变,颗粒均为球状(图 S1)。这些现象表明, TiO_2 孔道被 Pt 粒子填充或堵塞,从而导致孔体积和比表面积变小,以及平均孔径变大。

2.2 苯酚降解

本文以苯酚作为模型底物,以波长大于 320 nm 的紫外光为光源。在这些条件下,水中苯酚不发生光解,它在 TiO_2 表面的吸附也可忽略不计。因此,根据苯酚的浓度变化,可直接比较不同催化剂之间的光催化性能。图 2 表示阴离子对光催化降解苯酚的影响。随着光照时间的增加,水中苯酚浓度呈指数性下降,符合准一级动力学方程(图 S2)。一般认为,当光强等一定时, h_{vb}^+ 等活性物种的浓度恒定,有机物被氧化的速率则与其浓度成正比。由图可见, Pt/sAT 的光催化活性高于 sAT; 加入氟离子或磷酸根,都能提高 sAT 和 Pt/sAT 的光催化活性。因 Pt/sAT 的比表面积小于 sAT, 这表明 Pt 促进 TiO_2 光催化降解有机物,氟离子和磷酸根具有正效应。

在苯酚降解过程中, 1,2-羟基苯(HQ)是主要中间产物(图 S3)。随着光照进行,水中 HQ 浓度增加。时间一定时, HQ 浓度的大小是: (1) $Pt/sAT > sAT$; (2) $sAT + F^- > PO_4^{3-} > \text{无阴离子}$; (3) $Pt/sAT + F^- > \text{无阴离子} > PO_4^{3-}$ 。产物生成速率的顺序与苯酚降解速率几乎一致,但是 HQ 的生成浓度大约是苯酚消失浓度的 10%。这些现象说明, HQ 等中间产物一旦生成,它们也同时降解,而 Pt 和阴离子的存在都没有显著改变苯酚的降解过程。

2.3 阴离子吸附等温线

图 3 表示阴离子在 sAT 和 Pt/sAT 上的吸附等温线。

随着阴离子平衡浓度(C_{eq})增加, 阴离子的吸附量(q)增大, 尔后趋向极值. 这些吸附等温线均符合 Langmuir 单分子吸附方程(图 S4), $q/q_{max} = KC_{eq}/(1 + KC_{eq}q)$, 其中 q_{max} 和 K 分别表示最大吸附量和吸附常数, 结果列于表 1. 与氟离子相比, 磷酸根具有较大的最大吸附量和吸附常数. 根据多重平衡计算, 在 pH 5.20 的水溶液中, 99%的氟离子和磷酸根分别以 F^- 和 $H_2PO_4^-$ 存在. 相对于 F^- , $H_2PO_4^-$ 水合离子的半径较大, 应具有较小 q_{max} . 这说明水合阴离子的电荷量和尺寸都不是主要的影响因素. 有研究表明, 氟离子吸附是取代 TiO_2 表面 OH^- 基

团^[12], 而磷酸根吸附则是与表面 $Ti(IV)$ 形成较强的单齿或双齿配合物^[16]. 因此, 氟离子和磷酸根的吸附模式不同造成了它们的吸附参数差异. 此外, Pt/sAT 的最大吸附量和吸附常数都大于 sAT , 这表明 Pt 与阴离子之间存在较强的相互作用.

2.4 阴离子浓度和表面吸附的影响

图 4A 和 4B 表示阴离子总浓度(C_0)对苯酚降解速率提高倍数(k_x/k_0)的影响, 其中 k_x 和 k_0 分别代表在有无阴离子存在下苯酚降解的速率常数. 随着 C_0 增大, k_x/k_0 数

图 1 样品 XRD (A), Raman (B), Pt 4f XPS (C) 和 N_2 吸附等温线 (D)

Figure 1 XRD patterns (A), Raman spectra (B), Pt 4f spectra (C) and N_2 adsorption-desorption isotherms (D) for the samples of (a) sAT , (b) Pt/sAT , and (c) TiO_2/FTO glass

图 2 氟离子(A)和磷酸根(B)对光催化降解苯酚的影响

Figure 2 Effect of fluoride (A) and phosphate (B) on photocatalytic degradation of phenol. Samples were (a) sAT , (b) Pt/sAT , (c) $sAT + 10 \text{ mmol/L anions}$, and (d) $Pt/sAT + 10 \text{ mmol/L anions}$

图3 氟离子(a)和磷酸根(b)的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of fluoride (a) and phosphate (b). Samples were sAT (solid symbols), and Pt/sAT (open symbols)

值增大, 达到最大值, 然后又减小. 在浓度范围内, 氟离子和磷酸根的 k_x/k_0 数值都大于 1, 表示它们对光催化反应都具有正效应. 相比之下, sAT 的 k_x/k_0 增幅和最大值都大于 Pt/sAT. 这是因为 sAT 自身的光催化活性低于 Pt/sAT (图 2), 从而受到阴离子的影响较大. 需要指出的是, 在氟离子和磷酸根存在下, sAT 的光催化活性仍然都低于 Pt/sAT (图 S5).

对照图 3 和图 4, 发现 k_x/k_0 的最大值均在 q 最大值的附近. 这意味着, k_x/k_0 和 q 之间可能存在定量关系. 但

是, 图 4 条件下阴离子的吸附量较低, 而不易准确测定. 为此, 以图 3 阴离子吸附参数和 Langmuir 方程, 计算与图 4 对应的阴离子吸附量(q), 再与 k_x/k_0 作图, 结果列于图 4A' 和 4B'. 有趣的是, k_x/k_0 与 q 之间存在较好的线性关系. 对于 sAT, 氟离子和磷酸根的斜率分别为 30.5 和 11.5 g/mmol, 前者是后者的 2.65 倍; 对于 Pt/sAT, 氟离子和磷酸根的斜率分别为 9.74 和 3.43 g/mmol, 前者是后者的 2.84 倍. 斜率越大, 表示单位阴离子吸附量时, 光催化活性的提高越大. 也就是说, 当吸附量相同时, 氟离子对光催化活性提升的幅度大约是磷酸根的 2.7 倍, 而 sAT 光催化活性的提升大约是 Pt/sAT 的 3 倍. 当阴离子吸附量较高时, k_x/k_0 与 q 的线性关系不复存在, 尤以 Pt/sAT 更为显著. 有趣的是, 这些拐点都出现在阴离子最大吸附量附近. 相比水相中阴离子浓度 (mmol/L), 催化剂表面的阴离子吸附量甚微 ($\mu\text{mol/g}$). 如果水相阴离子具有正效应, k_x/k_0 则应随 C_0 增加而增大, 而不会在 q_{max} 附近达到最大值. 因此, 氟离子和磷酸根正效应都是来源于吸附于光催化剂表面的阴离子.

为了表达 Pt 与阴离子之间的相互作用, 又将 k_x 与 q 作图, 它们也存在较好的线性关系 (图 S6). 该斜率越大, 表示单位阴离子吸附量时, 光催化活性越高. 在氟离子和磷酸根体系中, Pt/sAT 的斜率分别是 sAT 的 1.21 和 1.08 倍. 也就是说, Pt 存在时阴离子的正效应更大, 表

图4 氟离子(A, A')和磷酸根(B, B')浓度与吸附量的影响

Figure 4 Concentration and adsorption effect of fluoride (A, A') and phosphate (B, B'), where k_0 and k_x represent the rate constants of phenol degradation measured in absence and presence of anions, respectively. Samples were (a) sAT, and (b) Pt/sAT

明 Pt 与阴离子存在某种相互作用. 在 sAT 和 Pt/sAT 体系中, 氟离子的斜率分别是磷酸根的 2.4 和 3.18 倍, 这说明氟离子的正效应确实大于磷酸根.

2.5 (光)电化学测试

为了理解阴离子对界面电荷转移的影响, 我们以锐钛矿 TiO_2 薄膜电极, 分别研究了光电化学氧化苯酚和电化学还原氧气. 图 5 表示在 N_2 氛围下, TiO_2 薄膜电极的线性扫描伏安(LSV)曲线. 随着外加偏压的增大, 光电流增大, 然后达到平台. 这是因为光生 e_{cb}^- 被抽走, 光生 h_{vb}^+ 用于氧化水或者苯酚. 随着外加偏压的增大, 光生载流子的分离效率提高. 当光生载流子的生成和复合达到平衡时, 它们的浓度达到饱和, 相应的光电流也达到饱和. 可以看到, 加入苯酚, 电极的光电流显著增大. 这说明苯酚比水更容易被 h_{vb}^+ 氧化, 从而提高光生载流子的分离效率, 增大了电极的光电流. 加入磷酸根, 水氧化和苯酚氧化的光电流都上升. 这说明, 磷酸根能促进 h_{vb}^+ 转移, 提高 e_{cb}^- 和 h_{vb}^+ 的分离效率, 从而分别增大了 h_{vb}^+ 氧化水和苯酚的光电流. 奇怪的是, 加入氟离子, 苯酚氧化的光电流上升, 而水氧化的光电流则下降. 有文献报道, 在 pH 3.5 水溶液中, 氟离子在 TiO_2

图 5 氟离子(A)和磷酸根(B)对光电氧化水和苯酚的影响

Figure 5 Photoelectrochemical oxidation of water and phenol in the presence of fluoride (A) and phosphate (B). Experiment was performed under N_2 in 0.5 mol/L NaClO_4 at pH 5.2, (a) TiO_2 , (b) TiO_2 + 5 mmol/L anions, (c) TiO_2 + 0.43 mmol/L phenol, and (d) TiO_2 + 0.43 mmol/L phenol + 5 mmol/L anions

表面的吸附量最大^[12]. 为此, 在 pH 3.5 的 NaClO_4 水溶液中, 测定了电极 LSV 曲线, 结果如图 S7 所示. 但是, 氟离子和磷酸根的影响都与图 5 的结果相同. 以上实验现象表明, 氟离子和磷酸根都能促进光生空穴氧化苯酚; 而对于光生空穴氧化水, 氟离子和磷酸根则分别起到抑制和促进的作用.

图 6 表示在暗条件下, TiO_2 薄膜电极的 LSV 曲线图. 外加电位越负, 电极电流越大. 相比之下, O_2 气氛下的电流远大于 N_2 气氛下的电流. 这表明电极电流主要来源于氧气还原, 而不是质子还原. 加入氟离子后, 电极电流减小, 并且起始电位向负电位方向移. 这说明氟离子吸附于 TiO_2 表面, 不利于 O_2 吸附和还原. 但是, 加入磷酸根, 随着偏压变负, 氧还原电流则是先增大后减小. 有研究表明, 磷酸根与 TiO_2 表面的 Ti(IV) 形成配合物 (Ti-O-P-OH), 间接吸附 O_2 , 从而加快 O_2 还原^[27]. 但是, 随着 O_2 还原的进行, 质子浓度下降 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$). 因起始 pH 等于 5.2, 磷酸 $\text{p}K_{a2}$ 等于 7.2, TiO_2 表面等电点 pH 等于 6.5, 这导致 H_2PO_4^- 百分数下降, HPO_4^{2-} 百分数上升, TiO_2 表面负电荷量增多, 磷酸根与 TiO_2 作用减弱, Ti-O-P-OH 表面浓度下降, 从而不利于 O_2 吸附和还原.

图 6 氟离子(A)和磷酸根(B)对电化学还原 O_2 的影响

Figure 6 Effect of fluoride (A) and phosphate (B) on electrochemical reduction of O_2 . Experiment was performed over a film electrode of (a) TiO_2 , and (b) TiO_2 + 5 mmol/L anions, in 0.5 mol/L NaClO_4 at pH 5.2 under N_2 (dotted lines) or O_2 (solid lines)

在 0.5 mol/L NaClO₄ 溶液中, 还考察了阴离子对 TiO₂ 薄膜电极平带电位 (E_{fb}) 的影响, 相应的 Mott-Schottky 曲线列于图 S8. 当氟离子浓度等于 0、2.5、10 和 20 mmol/L 时, E_{fb} 数值分别等于 -389、-469、-514 和 -548 mV; 当磷酸根浓度等于 0、2、7 和 15 mmol/L 时, E_{fb} 数值分别等于 -454、-387、-371 和 -368 mV. 也就是说, 加入 20 mmol/L 氟离子, E_{fb} 负移 159 mV; 而加入 15 mmol/L 磷酸根, E_{fb} 则正移 86 mV. 这些变化趋势均与文献报道一致^[15,28,29].

2.6 可能机理

锐钛矿 TiO₂ 是 n-型半导体, 其导带边电位 (E_{CB}) 略接近 E_{fb} . 在 pH 0 水溶液中, 锐钛矿的 E_{CB} 和价带边电位 (E_{VB}) 分别等于 -0.12 和 3.08 V vs. NHE, 而 O₂ 和苯酚的单电子氧化还原电位分别为 -0.05 和 1.43 V vs. NHE. 因此, O₂ 能被 TiO₂(e_{cb}^-) 生成 HO₂⁻, 而 TiO₂(h_{vb}^+) 既能将苯酚氧化成苯酚阳离子自由基, 也能将水氧化成 O₂ (1.23 V vs. NHE). 但是, 在 pH 3.5 或 pH 5.2 水溶液中, 苯酚却比 H₂O 易被 h_{vb}^+ 氧化. 这可能是苯酚和 H₂O 氧化分别是单电子和多电子过程的原因.

但是, 这些热力学数据不易解释氟离子和磷酸根的影响及其差别. 一般说来, E_{fb} 负移时, E_{CB} 和 E_{VB} 也负移. 此时, e_{cb}^- 还原 O₂ 的驱动力增强, h_{vb}^+ 与苯酚之间的轨道重叠增大. 同理, E_{fb} 正移时, E_{CB} 和 E_{VB} 也正移. 此时, e_{cb}^- 与 O₂ 之间的轨道重叠增大, h_{vb}^+ 氧化苯酚的驱动力增强. 这些变化都有利于界面电荷转移, 但各自的贡献不尽相同. 因氟离子的 E_{fb} 负移较大 (159 mV), 它主要使 h_{vb}^+ 更与苯酚发生轨道重叠, 从而加快空穴转移. 但是, F⁻ 取代了 TiO₂ 表面 OH⁻, 这可能是氟离子抑制 h_{vb}^+ 氧化水的原因. 相比之下, 磷酸根的 E_{fb} 正移较小 (86 mV), 它主要增大 e_{cb}^- 与 O₂ 的轨道重叠, 进而加快电子转移. 因为 TiO₂ 的 e_{cb}^- 和 h_{vb}^+ 成对生成和消耗, 电子转移促进空穴转移, 反之亦然. 因此, 氟离子和磷酸根都对 TiO₂ 光催化降解苯酚具有正效应. 由于 E_{fb} 变化较大, 氟离子的正效应大于磷酸根. 另一方面, 阴离子对 Pt/sAT 的正效应大于对 sAT (图 S6). 这是因为 Pt 催化 O₂ 被电子还原, 阴离子催化苯酚被空穴氧化. 这两个过程相互促进, 提高载流子分离效率, 进而加快光催化反应. 换句话说, Pt 和阴离子分别扮演电子和空穴转移催化剂, 从而对光催化具有协同作用.

3 结论

从定量的角度, 研究了氟离子和磷酸根对 TiO₂ 光催化降解苯酚的影响. 光催化实验表明, 苯酚降解反应速率的提高倍数与阴离子的吸附量之间存在线性关系. 也就是说, 阴离子的正效应实际上是吸附于催化剂的阴离子引起的. 有趣的是, 相同吸附量时, 氟离子的正效应大约是磷酸根的 2.7 倍. 光电化学测试表明, 氟离子和磷酸根分别减慢和加快 O₂ 的电子还原, 但它们都能

促进苯酚的空穴氧化. Mott-Schottky 曲线表明, 氟离子和磷酸根分别使 TiO₂ 的平带电位向负值和正值方向移动. 这些都有利于界面载流子转移, 从而加快苯酚的光催化降解. 但是, 氟离子对 TiO₂ 平带电位的影响大约是磷酸根的两倍. 因此, 相同吸附量时, 氟离子对 TiO₂ 光催化降解苯酚的正效应明显大于磷酸根. 在水环境中, 无机阴离子普遍存在, 它们或多或少影响环境光化学和光催化, 本文现象和可能机理应具有一定的参考价值.

4 实验部分

4.1 材料和试剂

钛酸四正丁酯 (TBT)、无水乙醚、乙酸、苯酚、Na₃PO₄、NaF、HNO₃、NaClO₄、HClO₄、NaOH 均购自国药集团, 氯铂酸 (H₂PtCl₆) 购自 Sigma-Aldrich 公司. 实验溶液均采用 Milli-Q 超纯水配制, 溶液的 pH 则用 HClO₄ 或 NaOH 的稀溶液来调节.

4.2 催化剂的合成与表征

根据文献方法^[30], 合成 sAT. 50 mL TBT 溶于 200 mL 乙醚, 加入 60 mL 乙酸, 搅拌 30 min, 再逐滴加入 75 mL 体积比为 10:5 的水和乙酸混合液, 出现白色浑浊, 老化 24 h. 除去上层乙醚清液, 残余物 100 °C 干燥, 研磨, 去离子水充分洗涤, 然后在 400 °C 下煅烧 2 h. 以光化学沉积法^[31], 制备 Pt/sAT. 配制 50 mL 悬浮液 (1 g TiO₂、5 mL CH₃OH 和 120 μL H₂PtCl₆), 用 300 W 高压汞灯照射 3 h. 过滤, 去离子水充分洗涤, 80 °C 干燥. 经计算, Pt/sAT 大约含有 0.52 wt% Pt.

采用下列仪器表征固体. 日本 Rigaku 公司 D/max-2550/PCX XRD 仪, 法国 Horiba Jobin Yvon 公司 LabRAM HR Evolution 激光共聚焦拉曼光谱仪, 日本 Hitachi 公司 SU-8010 扫描电子显微镜, 美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020M 物理吸附仪 (150 °C 脱气, 77 K 测定), 日本 Shimadzu 公司 ESCA Lab 220i-XL 光电子能谱仪 (以 C 1s 结合能 284.6 eV 校正).

4.3 光催化和分析

反应器为 Pyrex 玻璃, 外加 25 °C 循环冷却水套. 光源为上海亚明公司 300 W 高压汞灯, 距离反应器 10 cm. 以紫外辐照计, 测定得反应器表面的光强约等于 3.3 mW/cm². 除说明以外, 实验条件为: 悬浮液 50 mL, 50 mg 光催化剂, 0.43 mmol/L 苯酚, 10 mmol/L NaF 或 Na₃PO₄, 用稀 NaClO₄ 或 NaOH 溶液调节 pH 至 5.20. 悬浮液超声 5 min, 搅拌 30 min, 然后紫外光照射. 每隔一定时间, 取 2 mL 悬浮液, 0.22 μm 滤膜过滤. 以美国 Dionex 公司 P680 高效液相色谱仪, 分析滤液有机物浓度 (Apollo C18 反相柱, 含 0.1% 乙酸的 1:1 甲醇水溶液).

阴离子吸附实验步骤如下. 20 mL 悬浮液含有 100 mg 光催化剂和不同浓度 (C_0) 的 NaF 或 Na₃PO₄, 调节至

pH 5.2. 在避光下, 搅拌 12 h, 过滤. 以美国 Dionex 公司 ISC-90 离子色谱仪, 测定滤液中阴离子浓度. 再根据浓度差, 计算催化剂的阴离子吸附量.

4.4 电极制备及光电化学测试

按文献方法, 合成 TiO_2 胶体^[32~34]. 25 mL TBT 与 5.5 g 乙酸混合, 注入到 120 mL 0.1 mol/L HNO_3 溶液. 加热至 80 °C, 保持 8 h, 再搅拌过夜. 转入聚四氟乙烯反应管, 220 °C 反应 12 h. 冷却后, 旋蒸法浓缩, 质量比达到约 11%, 置于棕色瓶内待用. 以 doctor-blade 法制备薄膜电极. 取适量上述胶体, 溶入 50% 聚乙二醇 (PEG-2000). 将混合胶体均匀涂覆 FTO 导电玻璃, 自然晾干, 450 °C 煅烧 2 h. 玻璃片切成小块, 用环氧树脂密封, 使 TiO_2 电极暴露面积等于 1 cm × 1 cm.

采用上海辰华 CHI660E 电化学工作站, 测试 TiO_2 薄膜工作电极的 LSV 曲线. Pt 网电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 支持电解质为 0.5 mol/L NaClO_4 溶液, 扫描速率为 10 mV/s. 为了避免电极厚度等物理参数的影响, 每一组实验只用同一个电极. 电化学还原氧气的步骤如下: 在避光条件下, 通氮气 30 min, 测定 LSV 曲线. 然后, 通空气 30 min, 再测定 LSV 曲线. 光电化学氧化水和苯酚的实验均在 N_2 气氛下进行, 光源是北京畅拓 500 W 氙灯. 光照前, 通氮气 30 min. 然后, 依次测定 LSV 曲线: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{阴离子} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{苯酚} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{苯酚} + \text{阴离子}$. 电极被再次使用前, 先用 NaOH 稀溶液洗涤, 再用超纯水洗涤, 以去除上一实验电极上的残留物. 通过 Mott-Schottky 曲线, 测定电极的平带电位. 先测量交流阻抗谱, 获得虚部 Z_i 、相位 P 和电容 $C = -1/(2\pi Z_i P)$. 以 C^{-2} 对电位 E 作图, 再对直线部分拟合, 直线与电位轴的交点即为平带电位. 为了考察阴离子浓度的影响, 实验以同一工作电极, 阴离子浓度从低到高, 依次测定交流阻抗谱.

References

- [1] Wu, J. J.; Ji, Z. Y.; Shen, X. P.; Miao, X. L.; Xu, K. Q. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 1207. (吴佳佳, 季振源, 沈小平, 缪绪立, 徐克强, 化学学报, **2017**, 75, 1207.)
- [2] Du, P. J.; Su, T. M.; Luo, X.; Zhou, X. T.; Qin, Z. Z.; Ji, H. B.; Chen, J. H. *Chin. J. Chem.* **2018**, 36, 538.
- [3] Chai, Y. Y.; Liu, Q. Q.; Zhang, L.; Ren, J.; Dai, W. L. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 173.
- [4] Zhang, F. L.; Duan, F.; Ding, Z. G.; Chen, M. Q. *Chin. J. Chem.* **2017**, 35, 226.
- [5] Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; W. Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- [6] Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5259.
- [7] Zielińska-Jurek, A.; Zaleska, A. *Catal. Today* **2014**, 230, 104.
- [8] Chen, K. T.; Lu, C. S.; Chang, T. H.; Lai, Y. Y.; Chang, T. H.; Wu, C. W.; Chen, C. C. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 174, 598.
- [9] Chiang, K.; Amal, R.; Tran, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 193, 285.
- [10] Kumar, A.; Mathur, N. J. *Colloid Interf. Sci.* **2006**, 300, 244.
- [11] Lv, K. L.; Li, X. F.; Deng, K. J.; Sun, J.; Li, X. H.; Li, M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2010**, 95, 383.
- [12] Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2000**, 16, 2632.
- [13] Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Vione, D.; Pelizzetti, E. *Langmuir* **2000**, 16, 8964.
- [14] Vohra, M. S.; Kim, S.; Choi, W. J. *Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2003**, 160, 55.
- [15] Park, H.; Choi, W. J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4086.
- [16] Yu, J. C.; Zhang, L. Z.; Zheng, Z.; Zhao, J. C. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2280.
- [17] Zhao, D.; Chen, C. C.; Wang, Y. F.; Ji, H. W.; Ma, W. H.; Zang, L.; Zhao, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5993.
- [18] Zhang, X.; Xiong, X. Q.; Xu, Y. M. *RSC Adv.* **2016**, 6, 61830.
- [19] Xiong, X. Q.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 3906.
- [20] Xiong, X. Q.; Zhang, X.; Xu, Y. M. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 25689.
- [21] Mathpal, M. C.; Tripathi, A. K.; Singh, M. K.; Gairola, S. P.; Pandey, S. N.; Agarwal, A. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 555, 182.
- [22] Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B. *Vib. Spectrosc.* **2005**, 37, 33.
- [23] Li, F. B.; Li, X. Z. *Chemosphere* **2002**, 48, 1103.
- [24] Nie, L. H.; Yu, J. G.; Li, X. Y.; Cheng, B.; Liu, G.; Jaroniec, M. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 2777.
- [25] Yu, J. G.; Qi, L. F.; Jaroniec, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 13118.
- [26] Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Zhensheng, J. J. *Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1999**, 125, 113.
- [27] Cao, Y.; Jing, L.; Shi, X.; Luan, Y.; Durrant, J. R.; Tang, J.; Fu, H. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 8530.
- [28] Minella, M.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 15, 3348.
- [29] Nelson, B. P.; Candal, R.; Corn, R. M.; Anderson, M. A. *Langmuir* **2000**, 16, 6094.
- [30] Li, S. F.; Ye, G. L.; Chen, G. Q. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 4031.
- [31] Kim, J.; Lee, C. W.; Choi, W. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 6849.
- [32] Barbé, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzenmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 80, 3157.
- [33] Topoglidis, E.; Lutz, T.; Willis, R. L.; Barnett, C. J.; Cass, A. E. G.; Durrant, J. R. *Faraday Discuss.* **2000**, 116, 35.
- [34] Willis, R. L.; Olson, C.; O'Regan, B.; Lutz, T.; Nelson, J.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7605.

(Cheng, B.)