氧空位TiO₂高效光催化氧化甲醛及其反应路径

李宇涵¹, 张敏¹, 谷苗莉¹, 孙艳娟¹, 张贤明¹, 吕康乐², 罗建民^{3*}

1. 重庆工商大学环境与资源学院, 废油资源化技术与装备教育部工程技术研究中心, 重庆市催化与环境新材料重点实验室, 重庆 400067;

2. 中南民族大学资源与环境学院, 湖北省催化与材料科学重点实验室, 武汉 430074;

3. 韶关学院化学与环境工程学院, 韶关 512005

* 联系人, E-mail: xxyjlm@163.com

2019-11-18 收稿, 2019-12-18 修回, 2019-12-31 接受, 2020-02-28 网络版发表

国家自然科学基金(51808080)、中国博士后创新人才支持计划(BX20180056)、重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjA3794)、重庆市教委项目(KJQN201800826, KJZDK201800801)、中国博士后科学基金(2018M643788XB)、重庆市留学人员回国创业创新支持计划(cx2018130)、校内高层次人才引进项目(1856039)和韶关市科技计划项目(2019sn055)资助

摘要 通过采用一步煅烧法制备得到含大量表面氧空位的二氧化钛(TiO₂), 将其应用于典型空气污染物甲醛的治理。结果表明, 在流动体系的测试环境中, 甲醛的最大有效去除率可达95.05%, 相比于本底样品(72.52%)提高了1.31倍。研究表明, 含氧空位的TiO₂不仅可以增强光吸收范围, 还可以利用氧空位捕获光生电子, 有效地抑制光生电子和空穴的复合, 进而提高光催化活性。通过原位红外光谱对催化剂降解甲醛的反应过程进行实时动态监测, 结合密度泛函理论(DFT)计算, 表明TiO₂表面的氧空位可以有效地增强甲醛分子的吸附活化, 存在的大量离域电子可以注入到甲醛分子中的C=O键并使其活化断裂, 从而有效地减少甲醛氧化过程中甲酸的积累, 加快甲醛的高效氧化去除。本研究通过分析含氧空位TiO₂对光催化甲醛氧化反应过程的影响, 为光催化材料表面缺陷设计和光催化治理气相污染物提供了新的思路。

关键词 二氧化钛, 氧空位, 甲醛, 甲酸, 光催化

甲醛作为一种有机溶剂, 在染料、涂料、树脂以及农药等工业生产中使用广泛。然而, 2017年世界卫生组织国际癌症研究机构将甲醛列为一类致癌物^[1,2]。2019年, 中国生态环境部将甲醛列入第一批有毒有害水污染物名录。此外, 甲醛极易挥发, 当人体短期暴露在超标甲醛环境中时(>0.1 mg/m³), 会出现恶心、胸闷、头疼等症状; 长期暴露在甲醛超标环境中会诱发肺、胰腺及造血系统等组织癌变, 甚至导致胚胎畸形^[3-5]。治理甲醛的传统方法有冷凝法、生物法和物理吸附法。然而, 这些方法普遍存在二次污染、对低浓度甲醛(ppm级, 1 ppm=1 mg/m³)治理效果较差的问题^[1]。光催化氧化作为一种绿色高效的技术, 可利用半导体

光催化材料吸收太阳光中的光子。当光子能量大于或等于半导体禁带宽度(E_g)时, 电子能够从价带跃迁到导带上, 同时在价带位置留下空穴, 光生电子和空穴构成的光生载流子可以有效地参与氧化还原反应, 以此实现对目标污染物的去除, 例如可有效地降解低浓度甲醛等^[6-9]。

二氧化钛(TiO₂)作为一种典型的半导体光催化材料, 其具有氧化性强、无毒无害和化学性质稳定等诸多优点^[10,11]。但是TiO₂受光激发产生的光生电子和空穴极易复合, 导致其量子效率不高(低于5%)。光催化过程中光催化剂的电子和空穴分离效率受物相结构、颗粒尺寸、结晶度以及比表面积等众多因素影响^[12-15]。近年

引用格式: 李宇涵, 张敏, 谷苗莉, 等. 氧空位TiO₂高效光催化氧化甲醛及其反应路径. 科学通报, 2020, 65: 718-728

Li Y H, Zhang M, Gu M L, et al. Efficient formaldehyde photo-oxidation and reaction path study on oxygen vacancy engineered TiO₂ (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 718-728, doi: 10.1360/TB-2019-0754

来,一些研究小组报道了一系列 ZnO_{1-x} ^[16], SnO_{2-x} ^[17], BiO_{2-x} ^[18]和 TiO_{2-x} ^[19]等非化学计量比的半导体光催化材料. 这些材料含有大量空位缺陷, 可导致材料发生晶格畸变并引入合适的缺陷能级来促进载流子分离, 以此提高光催化性能. 最近, 也有一些课题组报道了将含空位缺陷的光催化材料应用于甲醛的治理. 例如Fan课题组^[20]采用水热法制备得到含氧空位的 ZnO , 该材料可实现在可见光照射下光催化降解甲醛. Tong课题组^[21]采用硝酸处理法得到大量氧空位修饰的 BiOI 光催化材料, 其丰富的氧空位可以有效地促进光生载流子的分离, 从而提高对甲醛的光降解性能. Dionysiou课题组^[22]通过溶胶凝胶法制备得到含大量氧空位的 TiO_2 /高岭石, 大幅度地提高了光吸收范围以及降解甲醛的能力. 然而, 这些报道普遍存在着以下三方面的问题: (1) 所采用的合成方法较为复杂并使用了强酸、强碱抑或有毒有害的试剂; (2) 对低浓度甲醛的降解效果并不显著; (3) 甲醛的降解机制和相应的反应路径尚不清晰.

基于此, 本研究拟选定颗粒大小均一、结晶度高的商业 TiO_2 (P25)为原料, 通过在真空条件下对 TiO_2 (P25)进行一步简单热处理, 使得在其表面引入氧空位. 凭借氧空位可捕获光生电子的特性, 不仅能够有效地加快光生载流子的分离, 同时还可以促进污染物分子的吸附活化. 通过采用原位红外光谱并结合密度泛函理论(DFT)计算, 对光催化氧化甲醛的反应过程和表界面的电荷传输进行研究. 结果表明, 氧空位的存在不仅提高了甲醛分子的吸附活化, 还促进了甲醛分子中 $\text{C}=\text{O}$ 键的活化断裂, 减少了甲醛氧化中间产物甲酸的积累. 与此同时, 综合自由基捕获等多种表征测试结果, 本研究提出了光催化氧化甲醛的反应机理, 为光催化氧化技术治理空气污染物提供了新的改性策略和反应机理.

1 实验与理论计算

(i) 含氧空位 TiO_2 的制备. 称取2.0 g商业P25 (EVONIK-DEGUSSA)作为前驱体, 并将其放入氧化铝磁舟中, 不加盖子. 随后将磁舟置于真空管式炉(真空度为0.133~0.0133 Pa)中, 在特定温度下煅烧2 h, 其中升温速率为2°C/min. 将在不同温度热处理制备得到的催化剂标记为Px, 其中x代表煅烧温度, 例如P300代表样品是在300°C下煅烧得到的. 将上述未经过高温处理的商业P25作为对照组, 标记为P0.

(ii) 催化剂表征. 催化剂的物相组成由X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker-D8, 德国)进行确定. 催化剂的形态特征由扫描电子显微镜(SEM, Hitachi-4800S, 日本)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G20, 美国)进行分析观测, 测试加速电压分别为20和200 kV. 利用X射线光电子能谱(XPS, Multilab 2000, 英国)测定催化剂的表面元素组成和化合价, 以在284.8 eV处的C 1s 峰为参比. 采用电子自旋共振仪(EPR, JES-FA 200, 日本)测定催化剂的缺陷信号, 测试频率为100 kHz, 功率为0.99 mW. 运用紫外-可见固体漫反射光谱仪(DRS, UV-2550, 日本)分析催化剂的光吸收能力, 其中 BaSO_4 作为参比. 采用稳态荧光光谱(PL, F-7000, Hitachi, 日本)测定光生载流子的分离效率.

(iii) 光催化活性评价. 室温条件下, 本实验通过连续监测流动相反应器中甲醛的浓度来评价其光催化活性. 具体实验操作步骤如下: 称取0.4 g样品分散到30 mL的去离子水中, 搅拌30 min, 形成均匀的 TiO_2 悬浊液. 将该悬浊液均匀地负载到4张(10 cm×4 cm)载玻片上, 将载玻片置于烘箱中于60°C烘干, 2 h后载玻片上会形成一层均匀的膜, 将其冷却至室温备用. 活性评价实验时, 将载玻片放入1.12 L(25 cm×15 cm×3 cm)密闭的有机玻璃反应器中, 打开 N_2 气瓶(流速为10 mL/min)鼓吹固体甲醛储存罐, 以此产生气相甲醛. 随后将产生的气相甲醛通入混气罐中, 同时将湿空气(流速为500 mL/min)和干燥空气(流速为490 mL/min)同时通入到混气罐中, 使甲醛浓度得以稀释并模拟大气环境湿度. 在反应器中通入混合气体, 当甲醛气体与催化剂达到吸附-脱附平衡后, 打开光源, 其中甲醛稀释后初始浓度为100 mg/m³, 平衡气体为标准空气, 光源为300 W氙灯($\lambda < 365$ nm). 反应器中甲醛的浓度变化采用红外光声光谱仪进行连续监测. 将开灯前吸附平衡的甲醛浓度记为 C_0 . 开灯后反应器中的甲醛实时浓度记为 C , 根据以下公式可计算出甲醛浓度随时间的变化率 η :

$$\eta = C / C_0 \times 100\%. \quad (1)$$

(iv) 光催化氧化甲醛原位红外测试. 原位红外测试采用德国布鲁克TENSOR II光谱仪, 其中配备有3个光通道的反应舱, 两侧为ZnSe玻璃, 分别供MCT检测器和红外光通过. 正前方为石英玻璃, 用来透过光催化反应光源. 反应舱还配有3个气体进出口以及循环水冷却进出口, 反应舱装置如图S1所示. 在进行原位光谱测试时, 载气为高纯氩气、高纯氧气, 其他气体为稀释后浓

度为 100 mg/m^3 的甲醛。光催化反应的光源为氙灯(MVL-210, 日本)。

(v) 理论计算模型与方法. 利用维也纳ab初始模拟包的VASP 5.4.1模块对氧空位锐钛矿型 TiO_2 的电子结构进行研究。计算中使用的锐钛矿型 TiO_2 晶体结构取自VASP 5.4.1模块的标准结构库, 采用 $2\times 3\times 1$ 超晶胞模型。氧空位的存在会影响锐钛矿型 TiO_2 的电子结构。因此, 本实验中氧空位是由减少晶体中心的一个氧原子来实现的, 即在钛矿型 TiO_2 超晶胞结构中去掉一个氧原子, 使其成为有一个氧空位位点的锐钛矿型 TiO_2 。理论模拟计算分为两部分, 首先对晶胞结构进行优化, 以便找到晶体结构的最稳定点; 然后对已经优化的结构进行能量计算, 以研究其能带结构和电子态密度(density of states, DOS)。所有计算在倒易的 k 空间中进行, 以提高计算的效率和精确性。采用广义梯度近似(GGA)进行计算, 用(Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE)函数进行交换-相关修正, 采用超软赝势(USP)方法构造赝势, 平面波截止能(E_{cut})选取为400 eV, 自洽收敛标准设为 10^{-4} eV/atom , 离子弛豫收敛性标准设为 $-0.05\text{ eV/\AA}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶体结构

制备得到的样品主要由金红石型(JCPDS No. 21-1276)和锐钛矿型(JCPDS No. 21-1272)这两种晶相结构的 TiO_2 组成。从图1中可以观察到, 随着煅烧温度的逐渐升高, 锐钛矿相 TiO_2 的(101)晶面(25.25°)峰强降低, 并在 800°C 时完全消失。然而, 金红石相 TiO_2 的(110)晶面(27.54°)峰强却逐渐增强, 并在 700°C 时达到峰强最大值, 说明在 700°C 时锐钛矿相会向金红石相发生转变^[23,24]。究其原因是锐钛矿属于亚稳相, 而金红石属于热力学稳定相, 在高温环境中粒子表面会具备较高的表面能, 加之P0样品本身存在少量的金红石相, 从而导致金红石相在锐钛矿相的界面上成核, 并随着煅烧温度的升高而逐渐扩散, 在煅烧温度为 800°C 时样品完全转变为金红石相^[25,26]。

2.2 催化剂的形貌特征

为了探究在真空高温环境中 TiO_2 的形貌变化, 利用SEM和TEM对样品进行了形貌观测。从SEM中观察到P500和P0均呈现出直径约25 nm的颗粒状(图S2(a), (b))。这种形貌特性同时也体现在TEM中, 这说明在高

图1 (网络版彩色)不同真空热处理温度的 TiO_2 的XRD图
Figure 1 (Color online) XRD patterns for TiO_2 treated by different temperatures under vacuum condition

温真空环境下的热处理过程中, TiO_2 的形貌并没有发生改变。为了研究 TiO_2 所含元素是否发生变化, 利用SEM能谱对P500进行了定量元素面分布测试, 从图S2(c)~(e)中可观察到Ti元素的密度含量明显高于O元素, 这可能是由于在真空高温环境热处理过程中 TiO_2 的O元素发生逸出。为了验证O元素逸出对 TiO_2 晶格变化的影响, 我们对样品做了高倍透射电子显微镜。如图S3所示, 两个样品均暴露出锐钛矿相 TiO_2 的(101)晶面。与此同时, 相对于P0, P500的晶格条纹间距有所减少, 这可能是由于 TiO_2 (101)晶面的表面桥连式氧的逸出^[27,28]。

2.3 XPS和EPR

为了获取更多关于样品在真空高温环境中热处理后价态变化以及氧逸出的信息, XPS测试被用来做进一步分析验证, 结果表明样品主要含有Ti和O两种元素(图S4)。通过对样品进行高分辨XPS分析, 如图2(a)所示, 对比P0, P500的 $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ 向高结合能方向移动了0.13 eV, 表明Ti元素得到电子。这可能是由于氧空位产生的过程中电子向周围的 Ti^{4+} 传递, 同时形成 Ti^{3+} ^[29,30]。

通过对O元素进行高斯拟合, 发现吸附态氧百分比含量(531.42 eV)由P0的12.53%增加至P500的17.15%, 而晶格氧(529.72 eV)并没有明显变化(图2(b))。这主要是因为真空高温环境中 TiO_2 的氧发生逸出形成了氧空位, 而氧空位会吸附空气中的水蒸气, 形成表面吸附的羟基官能团, 从而出现吸附态氧百分比含量有所增加^[31,32]。为了进一步验证氧空位的形成, 对样品做了EPR测试。如图2(c)所示, 在黑暗条件下, P0和P500均在 $g=2.001$ 处出现一处归属于氧空位的洛伦兹峰^[27,33]。此外, P500的信号强度明显高于P0, 这说明真空高温环境

图2 (网络版彩色)P0和P500的Ti 2p(a)和O 1s(b)的高分辨XPS谱图以及EPR谱图(c)

Figure 2 (Color online) High resolution XPS spectra of Ti 2p (a) and O 1s (b) as well as EPR spectra (c) for P0 and P500

会促进氧空位的生成. 而在光照条件下, 样品的洛伦兹峰会大幅度增强, 这说明孤对电子的数量有所增加. 电子数量增加有利于超氧自由基产生, 进而有利于光催化反应活性增强^[34,35]. 同时对在不同热处理温度下得到的样品也进行了电子顺磁共振测试(图S5), 从图中可观察到氧空位的浓度呈现出先增加后减少的现象, 其中P500具有最高的氧空位浓度. 这一结果跟光催化降解甲醛的活性规律一致, 表明氧空位的存在可能是光

催化活性的主要影响因素.

2.4 催化剂光学性能

为了探究催化剂的光学性质对催化活性的影响, 我们分别对样品做了UV-vis DRS光谱(图3(a))和固体PL光谱测试(图3(c)). 如图3(a)所示, 随着煅烧温度的增加, 催化剂的吸收带边发生红移. 其中P0的吸收带边为398 nm, 根据公式 $E_g = 1240/\lambda$, 计算出P0的禁带宽度为

图3 (网络版彩色)催化剂的紫外-可见固体漫反射光谱(a)及P0和P500的态密度(b)、粉末荧光光谱(c, d)

Figure 3 (Color online) UV-vis DRS spectra of the as-obtained samples (a) and density of states (b) as well as powder fluorescence spectra of P0 and P500 (c, d)

3.12 eV; 而P500的吸收带边为408 nm, 禁带宽度相比于P0减少了0.09 eV, 为3.03 eV. 与此同时, 在350~450 nm之间, P500存在一处肩峰, 这是由于氧空位的产生会形成电子局域化, 会在导带下方形成一个浅的施主能级, 进而降低禁带宽度, 最终导致光吸收范围增大和光催化性能提升^[36-38]. 结合密度泛函理论计算, 如图3(b)所示, 我们发现对比不含氧空位的P0(1.55 eV), 含有氧空位的P500其带隙(1.26 eV)有所减少, 该模拟计算结果与UV-vis DRS光谱测试相一致, 表明氧空位可提高光的利用率. 为了探究氧空位的形成是否有利于光生载流子的分离, 对样品做了固体稳态PL测试. 如图3(c)所示, 相比于P0, P500的荧光强度得到明显抑制. 图3(d)显示荧光光谱表现出3个峰, 分别处于367, 394和415 nm, 其中367 nm是催化剂的发射波长, 另外两个小肩峰主要源于氧空位形成所致的带边激子自陷^[39-41].

此外, 随着煅烧温度逐渐上升, 荧光强度呈现出先降低后升高的变化规律. P800由于发生了相变, 导致发射峰不明显, 荧光强度低; 除P800外, P500展现出最低的荧光强度, 表明电子跟空穴之间的库仑作用降低. 这主要是因为大量氧空位形成了电子的捕获中心, 于是导致光生载流子的复合率降低. 另外, 由图3(d)可知, P500的发射波长发生红移, 这跟UV-vis DRS光谱得出的结论保持一致, 光吸收范围增加有利于光催化反应活性提高^[42].

2.5 光催化氧化性能

甲醛作为一种常见的空气污染物, 极易挥发, 对人体和环境造成极大的伤害^[2]. 鉴于其极强的毒害作用, 本研究选择流动相的甲醛作为模拟污染物并对其进行

光催化氧化降解, 以此衡量TiO₂的光催化性能. 在黑暗条件下, 待催化剂和甲醛达到气固相吸附平衡后, 再打开光源. 如图4(a)所示, 在有光照但无催化剂的情况下, 甲醛的浓度没有发生明显变化, 说明甲醛并不会在光照条件下发生自身分解; 而加入光催化剂后, 光照条件下, 在10 min内甲醛的浓度迅速下降. 同时, 随着煅烧温度逐渐上升, 样品对甲醛的降解率呈现先增加后减少的规律, 其中P500的降解率最高可达95.05%, 相比于P0(72.52%)提高了22.53%. 此外, 即便在光催化反应60 min后, P500仍呈现出对甲醛的稳定降解而无活性下降. 如图4(b)所示, P500在经过5次连续光催化降解甲醛循环测试中无活性损失, 表明该催化剂具有优异的稳定性. 光催化氧化甲醛反应如式(R1)所示:

2.6 原位红外光谱分析

为了充分理解光催化氧化甲醛反应过程中所涉及到的反应路径和中间体转化, 原位红外光谱技术被用来实时监测光催化氧化甲醛反应过程中催化剂表面的吸附变化. 如图5(a), (b)所示, 在黑暗条件下, 0 min时, 样品表面没有出现明显的吸收峰; 而当把甲醛分子通入到反应器中时, TiO₂表面出现明显的吸收峰. P0和P500表面在1385, 1482和1588 cm⁻¹处均出现了归属于甲醛的伸缩振动峰. 随着吸附时间的延长, 甲醛分子的吸收强度随之增强, 表明样品表面吸附的甲醛分子含量会随时间逐渐累积^[43-45]. 在1667 cm⁻¹处出现了一个强的弯曲振动峰, 对应着样品表面吸附的水分子($\delta_{\text{H}_2\text{O-H}}$)^[46]. 此外, 在2887和2938 cm⁻¹处出现的伸缩振动峰归属于甲醛分

图4 (网络版彩色) 催化剂的光催化降解甲醛随时间变化曲线(a)及稳定性测试(b)

Figure 4 (Color online) Photocatalytic HCHO degradation ratios of the as-prepared photocatalysts (a) and stability testing of P500 (b)

图5 在黑暗条件下, P0和P500对甲醛的原位红外吸附光谱(a)~(c)及密度泛函理论计算吸附模型(d)

Figure 5 Time-dependent DRIFTS adsorption spectra (a)~(c) and the adsorption models (d) of P0 and P500 in dark

子的C-H官能团, 该官能团的吸收强度随着时间延长而逐渐增强, 直至平衡. 另外, 在 $3500\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现的 3537 , 3659 和 3703 cm^{-1} 的伸缩振动峰可归属于不同类型的游离羟基基团($\nu_{\text{O-H}}$)^[47]. 如图5(c)所示, 通过对比, 发现P500的吸收峰明显强于P0. 这是因为在P500中, 氧空位的出现会产生局域电子, 导致甲醛分子更容易吸附在P500的表面上^[6], 这一观点可采用密度泛函理论计算进行进一步验证. 如图5(d)所示, 在同样条件下, 甲醛分子更容易吸附在含氧空位的P500上, 吸附能由P0的 $E_{\text{ads}}=-0.14\text{ eV}$ 增大到P500的 $E_{\text{ads}}=-1.56\text{ eV}$, 因此含氧空位的P500可有效提高气相污染物的吸附, 从而促进甲醛氧化反应的进程.

当甲醛分子与催化剂之间达到吸附平衡时, 开灯以激发光催化反应. 如图6(a), (b)所示, 随着光照时间的增加, P0和P500在 $1200\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的甲醛分子吸附峰逐渐消失, 然而, P0在 1357 和 1724 cm^{-1} 处却出现两个强的伸缩振动峰, 分别对应于对称和非对称的羧酸伸缩振动峰(ν_{OCO})^[48]. 相较于P0, P500在该处的

羧酸基官能团伸缩振动峰明显削弱. 根据文献^[48~50]报道, 一般而言, 光催化降解甲醛分子过程中都会形成甲酸盐这一中间产物. 然而, 本研究却发现在含氧空位的P500表面上甲酸盐中产物的生成得到显著抑制. 这一事实意味着在含氧空位的P500光催化降解甲醛反应过程中, 生成的中间产物(甲酸)较少, 大部分甲醛分子可被迅速氧化成 CO_2 和 H_2O . 为了进一步验证上述推论, 通过理论计算模拟了甲醛分子的吸附活化过程, 含氧空位的P500与不含氧空位的P0相比, 甲醛分子更容易吸附在含氧空位的P500表面(图5(d)). 此外, 对于P0而言, 吸附前甲醛分子的C-H键长为 $1.09\text{ \AA}$, C=O键长为 $1.21\text{ \AA}$, 吸附后甲醛分子的键长并没有发生改变. 然而, 含氧空位的P500吸附甲醛后, 甲醛分子C=O键长由吸附前的 $1.21\text{ \AA}$ 拉长到 $1.29\text{ \AA}$, 表明C=O键之间的库仑力被削弱, C=O可被活化而断裂, 因此生成较少的羧酸基官能团. 通过差分电荷图(图6(c)), 发现含氧空位的P500跟甲醛分子之间存在明显的电荷传输($\Delta q_1=-0.006\text{ e}$, $\Delta q_2=+0.288\text{ e}$, 其中正值表示得到电子数). 这是由于甲

图6 P0和P500开始光照的原位红外谱图(a, b)及密度泛函理论计算的差分电荷图(c)

Figure 6 Time-dependent DRIFTS spectra (a, b) and charge density difference (c) for the reaction of P0 and P500

醛分子中O元素的电负性最大, 因此氧空位区域的大量离域电子会注入到甲醛分子的氧原子上. 结合原位红外光谱分析结果, 可以得出在含氧空位的P500上, 光催化氧化降解甲醛的过程中只有小部分会产生甲酸这一不利的中间产物, 大部分可直接矿化成 CO_2 和 H_2O (图7(a)). 因此, 含氧空位的P500可表现出优异的光催化氧

化降解甲醛性能.

2.7 光催化反应机理

利用样品的电子结构和自由基测试进一步探究光催化反应机理. 如图8(b)所示, 从价带谱图中可以得出P0和P500的价带值分别为+2.63和+2.68 V(相对于标

图7 光催化降解甲醛反应路径示意图(a)和光催化反应机理(b)

Figure 7 The reaction path of photocatalytic HCHO degradation (a) and photocatalytic reaction mechanism (b)

图 8 P0和P500的固体漫反射光谱(a)和XPS价带谱(b)以及自由基捕获实验(c)

Figure 8 UV-vis DRS spectra (a) and XPS VB spectra (b) as well DMPO spin-trapping ESR spectra (c) of P0 and P500

准氢电极). 结合禁带宽度(图8(a))和价带谱, P0和P500的导带位置可确定为 -0.48 和 -0.35 V. 据此, 可证明P0和P500无论是光氧化水分子生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 抑或光还原氧气产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$), 在热力学上皆可行. 为了证实催化剂是否能够有效产生相应的活性自由基, 进行了自由基捕获实验, 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)被用作自由基捕获剂. 如图8(c)所示, 在光照条件下, P0和P500均出现典型的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 洛伦兹信号峰^[50,51]. 然而, P500所产生的这两种自由基信号峰强度明显高于P0. 这一现象与光催化降解甲醛(图4(a))的规律相一致, 这是因为在高温真空环境下处理的P500含有大量氧空位, 存在着二次激发的缺陷能级可有效地增强自由基数量, 并提高光催化反应活性^[52].

由此, 我们推导出基于含氧空位 TiO_2 降解甲醛的光催化反应机理, 如图7(b)所示. 当 TiO_2 受光激发后产生的光生电子会由价带跃迁到导带位置, 从而在价带留下空穴. 生成的空穴有两种途径参与氧化降解甲醛反应过程: (1) 直接参与甲醛的氧化并将其矿化成 CO_2 和 H_2O ; (2) 氧化 H_2O 生成 $\cdot\text{OH}$, 参与甲醛的氧化反应. 而光生电子会结合空气中的氧气形成 $\cdot\text{O}_2^-$, 或者进一步还原转化成 $\cdot\text{OH}$, 参与甲醛分子的氧化过程. 综合原位红外光谱分析, 光催化氧化甲醛的反应过程如下式:

3 结论

通过采用简单的真空热处理法制备得到含大量氧空位的 TiO_2 , 将其应用于治理典型空气污染物甲醛. 活性测试结果发现, 在流动相体系中甲醛的最大去除率可达95.05%. 综合各项表征分析和理论模拟计算结果, 表明光催化氧化降解甲醛活性提高的主要原因是: (1) 大量表面氧空位的形成有助于提高空气污染物分子的吸附活化; (2) 形成的表面氧空位可有效捕获光生电子, 进而抑制光生电子-空穴对的复合; (3) 氧空位可提供电子局域中心, 大量离域电子可以注入到甲醛分子中, 使 $\text{C}=\text{O}$ 键活化并发生断裂, 从而有效减少甲醛氧化过程中甲酸的积累, 加速甲醛的高效氧化去除; (4) 氧缺陷能级的形成, 不仅拓宽了催化剂的光响应范围, 增强了催化剂的光吸收能力, 而且价带向下移动, 氧化能力得以提高并产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 参与甲醛氧化反应. 本研究通过利用简单煅烧法制备得到含氧空位的 TiO_2 , 将其应用于光催化氧化降解甲醛, 降解性能得到显著提升, 为今后的光催化材料设计和反应机理提供了新的认识.

参考文献

- 1 Mirzaei A, Leonardi S G, Neri G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. *Ceram Int*, 2016, 42: 15119–15141
- 2 He C, Cheng J, Zhang X, et al. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chem Rev*, 2019, 119: 4471–4568
- 3 Bai B, Qiao Q, Arandiyani H, et al. Three-dimensional ordered mesoporous MnO_2 -supported Ag nanoparticles for catalytic removal of

- formaldehyde. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 2635–2640
- 4 Belhadj H, Hamid S, Robertson P K J, et al. Mechanisms of simultaneous hydrogen production and formaldehyde oxidation in H₂O and D₂O over platinized TiO₂. *ACS Catal*, 2017, 7: 4753–4758
- 5 Huang Q, Hu Y, Pei Y, et al. *In situ* synthesis of TiO₂@NH₂-MIL-125 composites for use in combined adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 259: 118106
- 6 Xiang Q, Ma X, Zhang D, et al. Interfacial modification of titanium dioxide to enhance photocatalytic efficiency towards H₂ production. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 556: 376–385
- 7 Li J, Cui W, Chen P, et al. Unraveling the mechanism of binary channel reactions in photocatalytic formaldehyde decomposition for promoted mineralization. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 260: 118130
- 8 Zhu M, Muhammad Y, Hu P, et al. Enhanced interfacial contact of dopamine bridged melamine-graphene/TiO₂ nano-capsules for efficient photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 232: 182–193
- 9 Shayegan Z, Lee C S, Haghighat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. *Chem Eng J*, 2018, 334: 2408–2439
- 10 Tsang C H A, Li K, Zeng Y, et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. *Environ Int*, 2019, 125: 200–228
- 11 Yu J, Low J, Xiao W, et al. Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of anatase TiO₂ by coexposed {001} and {101} Facets. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8839–8842
- 12 Chen M, Ma J, Zhang B, et al. Facet-dependent performance of anatase TiO₂ for photocatalytic oxidation of gaseous ammonia. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 223: 209–215
- 13 Tugaoen H O, Herckes P, Hristovski K, et al. Influence of ultraviolet wavelengths on kinetics and selectivity for n-gases during TiO₂ photocatalytic reduction of nitrate. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 597–606
- 14 Weon S, Kim J, Choi W. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 1–8
- 15 Weon S, Choi E, Kim H, et al. Active {001} facet exposed TiO₂ nanotubes photocatalyst filter for volatile organic compounds removal: From material development to commercial indoor air cleaner application. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 9330–9340
- 16 Guo H L, Zhu Q, Wu X L, et al. Oxygen deficient ZnO_{1-x} nanosheets with high visible light photocatalytic activity. *Nanoscale*, 2015, 7: 7216–7223
- 17 Liu W T, Wu B H, Lai Y T, et al. Enhancement of water splitting by controlling the amount of vacancies with varying vacuum level in the synthesis system of SnO_{2-x}/In₂O_{3-y} heterostructure as photocatalyst. *Nano Energy*, 2018, 47: 18–25
- 18 Li J, Wu X, Pan W, et al. Vacancy-rich monolayer BiO_{2-x} as a highly efficient UV, visible, and near-infrared responsive photocatalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 491–495
- 19 Zhu Q, Peng Y, Lin L, et al. Stable blue TiO_{2-x} nanoparticles for efficient visible light photocatalysts. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 4429
- 20 Tang Y, Zhou H, Zhang K, et al. Visible-light-active ZnO via oxygen vacancy manipulation for efficient formaldehyde photodegradation. *Chem Eng J*, 2015, 262: 260–267
- 21 Huang Y, Hu H, Wang S, et al. Low concentration nitric acid facilitate rapid electron-hole separation in vacancy-rich bismuth oxyiodide for photo-thermo-synergistic oxidation of formaldehyde. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 700–708
- 22 Li C, Sun Z, Song A, et al. Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO₂/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 236: 76–87
- 23 Buck C, Skillen N, Robertson J, et al. Photocatalytic oh radical formation and quantification over TiO₂ P25: Producing a robust and optimised screening method. *Chin Chem Lett*, 2018, 29: 773–777
- 24 Liao Y, Lin J, Cui B, et al. Well-dispersed ultrasmall ruthenium on TiO₂ (P25) for effective photocatalytic N₂ fixation in ambient condition. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2020, 387: 112100
- 25 Liang L, Li K, Lv K, et al. Highly photoreactive TiO₂ hollow microspheres with super thermal stability for acetone oxidation. *Chin J Catal*, 2017, 38: 2085–2093
- 26 Espíndola J C, Cristóvão R O, Mendes A, et al. Photocatalytic membrane reactor performance towards oxytetracycline removal from synthetic and real matrices: Suspended vs immobilized TiO₂-P25. *Chem Eng J*, 2019, 378: 122114
- 27 Yang Y, Yin L C, Gong Y, et al. An unusual strong visible-light absorption band in red anatase TiO₂ photocatalyst induced by atomic hydrogen-occupied oxygen vacancies. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704479
- 28 Zhao Y, Zhao Y, Shi R, et al. Tuning oxygen vacancies in ultrathin TiO₂ nanosheets to boost photocatalytic nitrogen fixation up to 700 nm. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806482
- 29 Zhang D, Ma X, Zhang H, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of carbon and nitrogen self-doped TiO₂ hollow sphere with the creation of oxygen vacancy and Ti³⁺. *Mater Today Energy*, 2018, 10: 132–140
- 30 Shang H, Li M, Li H, et al. Oxygen vacancies promoted the selective photocatalytic removal of NO with blue TiO₂ via simultaneous molecular oxygen activation and photogenerated hole annihilation. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 6444–6453
- 31 Wang Y, Yu J, Xiao W, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of graphene based Au-TiO₂ photocatalysts for efficient visible-light hydrogen production. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 3847–3855

- 32 Zhang H, Zhou P, Ji H, et al. Enhancement of photocatalytic decarboxylation on TiO₂ by water-induced change in adsorption-mode. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 376–382
- 33 Hu Z, Li K, Wu X, et al. Dramatic promotion of visible-light photoreactivity of TiO₂ hollow microspheres towards no oxidation by introduction of oxygen vacancy. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 256: 117860
- 34 Cao Y, Wu T, Dai W, et al. TiO₂ nanosheets with Au nanocrystals decorated edge for mitochondria-targeting enhanced sonodynamic therapy. *Chem Mater*, 2019, 31: 9105–9114
- 35 Fu A, Chen X, Tong L, et al. Remarkable visible-light photocatalytic activity enhancement over Au/p-type TiO₂ promoted by efficient interfacial charge transfer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 24154–24163
- 36 He S, Huang J, Goodsell J L, et al. Plasmonic nickel-TiO₂ heterostructures for visible-light-driven photochemical reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 6038–6041
- 37 Li C, Wang T, Zhao Z J, et al. Promoted fixation of molecular nitrogen with surface oxygen vacancies on plasmon-enhanced TiO₂ photoelectrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5278–5282
- 38 Lei B, Sun M L, Ran M X, et al. Enhanced visible light photocatalytic performance and reaction mechanism on Ag/AgCl-LaCO₃OH nanorod composite (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1485–1494 [雷奔, 孙明禄, 冉茂希, 等. Ag/AgCl-LaCO₃OH纳米棒可见光催化净化NO的性能增强及反应机理. *科学通报*, 2019, 14: 1485–1494]
- 39 Carey J J, McKenna K P. Does polaronic self-trapping occur at anatase TiO₂ surfaces? *J Phys Chem C*, 2018, 122: 27540–27553
- 40 Gallart M, Cottineau T, Hönerlage B, et al. Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ single crystals: Polaron and self-trapped exciton formation. *J Appl Phys*, 2018, 124: 133104
- 41 Brüninghoff R, Wenderich K, Kortrik J P, et al. Time-dependent photoluminescence of nanostructured anatase TiO₂ and the role of bulk and surface processes. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 26653–26661
- 42 Lü X S, Cao J Z, Li X W, et al. Mechanism of MgAl-LDH-induced enhancement in the plasmonic photocatalytic performance over bismuth nanospheres (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2620–2630 [吕晓书, 曹嘉真, 李欣蔚, 等. MgAl-LDH 强化 Bi 单质等离子体光催化性能的机制. *科学通报*, 2018, 63: 2620–2630]
- 43 Sun S, Ding J, Bao J, et al. Photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde on TiO₂: An *in situ* DRIFTS study. *Catal Lett*, 2010, 137: 239–246
- 44 Li Y, Chen X, Wang C, et al. Sodium enhances Ir/TiO₂ activity for catalytic oxidation of formaldehyde at ambient temperature. *ACS Catal*, 2018, 8: 11377–11385
- 45 Jusys Z, Behm R J. Adsorption and oxidation of formaldehyde on a polycrystalline Pt film electrode: An *in situ* IR spectroscopy search for adsorbed reaction intermediates. *Beilstein J Nanotechnol*, 2014, 5: 747–759
- 46 Qi L, Cheng B, Yu J, et al. High-surface area mesoporous Pt/TiO₂ hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature. *J Hazard Mater*, 2016, 301: 522–530
- 47 Sun X, Lin J, Guan H, et al. Complete oxidation of formaldehyde over TiO₂ supported subnanometer Rh catalyst at ambient temperature. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 226: 575–584
- 48 Wang J, Yunus R, Li J, et al. *In situ* synthesis of manganese oxides on polyester fiber for formaldehyde decomposition at room temperature. *Appl Surface Sci*, 2015, 357: 787–794
- 49 Wu H C, Chen T C, Chen Y C, et al. Formaldehyde oxidation on silica-supported Pt catalysts: The influence of thermal pretreatments on particle formation and on oxidation mechanism. *J Catal*, 2017, 355: 87–100
- 50 Cai J, Zhou M, Pan Y, et al. Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on blue-TiO₂ nanotubes anode. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 257: 117902
- 51 Parrino F, Livraghi S, Giamello E, et al. The existence of nitrate radicals in irradiated TiO₂ aqueous suspensions in the presence of nitrate ions. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10702–10706
- 52 Fang Y, Liu Z, Han J, et al. High-performance electrocatalytic conversion of N₂ to NH₃ using oxygen-vacancy-rich TiO₂ *in situ* grown on Ti₃C₂T_x MXene. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803406

补充材料

- 图S1 原位红外反应舱装置图
 图S2 P0和P500的SEM图, P500的TEM以及能谱图
 图S3 P0和P500的TEM以及相应的HRTEM图
 图S4 催化剂的XPS总谱
 图S5 催化剂的EPR谱图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “氧空位TiO₂高效光催化氧化甲醛及其反应路径”

Efficient formaldehyde photo-oxidation and reaction path study on oxygen vacancy engineered TiO₂

Yuhan Li¹, Min Zhang¹, Miaoli Gu¹, Yanjuan Sun¹, Xianming Zhang¹, Kangle Lü² & Jianmin Luo^{3*}¹ Chongqing Key Laboratory of Catalysis and New Environmental Materials, Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;² Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;³ Chemical and Environmental Engineering College, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China* Corresponding author, E-mail: xyyljm@163.com

With the intemperate depletion of energy resources and the ever-increasing emission of volatile organic compounds (VOCs), environmental issues will suffer even further. As a main contributor of VOCs, formaldehyde is quite volatile and poisonous. Short-term exposure to an environment that exceeds the standard concentration of formaldehyde (>0.1 mg/m³) would result in nausea, chest distress and headaches. While long-term exposure to formaldehyde concentrations in excess of the environmental standard can lead to lung cancer, pancreatic cancer, leukemia and even teratogenic effects. Therefore, researchers have been anchored their hopes on the complete conversion of formaldehyde into nontoxic and harmless compounds, such as CO₂ and H₂O. The traditional methods for removing formaldehyde from the environment include condensation, biological treatment and physical adsorption. However, these methods have problems with secondary pollutants and exhibit poor remediation performance at low concentrations of formaldehyde (ppm levels, namely, 1 ppm=1 mg/m³). Photocatalytic oxidation is an efficient green technology that can absorb the photons in sunlight by utilizing semiconductor photocatalytic materials. When the photon energy is higher than or equal to the semiconductor band gap (E_g), electrons can be transferred to the conduction band and left holes in the valence band. These photo-induced carriers, composed of photo-excited electrons and holes, can effectively trigger redox reactions that accomplish the removal of target pollutants. Along with the seminal report by Fujishima describing photocatalytic water splitting to produce hydrogen by employing TiO₂ in 1972, interests are emerging in the development of TiO₂-driven pollutant treatment. TiO₂ is a typical photocatalytic semiconductor that is strongly oxidized, non-toxic and chemically stable. However, the photo-aroused electrons in TiO₂ easily recombine with the holes, leading to a low quantum efficiency (<5%). The electron-holes separation rate of a photocatalyst during a photocatalytic process is affected by factors like its phase structure, particle size, crystallinity and specific surface area. Recently, some studies have reported a series of non-stoichiometric photocatalytic semiconductor materials, such as ZnO_{1-x}, SnO_{2-x}, BiO_{2-x} and TiO_{2-x}. These materials contain a large amount of vacancy defects, which can result in lattice distortion and introduce defect energy levels that accelerate the separation of charge carriers and thus further improve the photocatalytic performance. However, three problems are commonly observed with these reports: (1) The synthetic methods are complex and related to the use of strong acids, strong bases or poisonous and harmful chemicals; (2) the prepared materials cannot effectively degrade low concentrations of formaldehyde; and (3) the mechanisms and reaction paths based on formaldehyde degradation have not been determined. To enhance the photocatalytic behavior and clarify the reaction mechanism and route involved in low concentrations of formaldehyde degradation, in this paper, TiO₂ with surface oxygen vacancy was successfully prepared by calcination of P25 TiO₂ under vacuum condition, and the resulted TiO₂ with oxygen vacancy (O_v-TiO₂) exhibits superior photocatalytic activity towards formaldehyde oxidation in a continuous-flow reactor. The removal rate of formaldehyde over illuminated O_v-TiO₂ reaches 95.05%, which is 1.31 times higher than that of pristine TiO₂ with a formaldehyde removal rate of 72.52%. The experimental results showed that the introduction of O_v can not only extend the light-responsive range, but also facilitate the separation of photo-generated electron-hole pairs, therefore, enhancing the photocatalytic performance of TiO₂. *In-situ* infrared spectroscopy and DFT calculation indicated that the presence of O_v can improve the adsorption and activation of formaldehyde molecules. The rich delocalized electrons at the O_v sites of TiO₂ can migrate to molecular formaldehyde, which then actively fracture the C=O bonds of formaldehyde, sharply diminishing the accumulation of organic intermediates such as formic acid. This study highlights the influence of oxygen vacancies steered TiO₂ on the photo-oxidation reaction process, affording a new idea for the surface vacancy design of photocatalyst and photocatalytic treatment of gaseous pollutants. We see creating this kind of oxygen vacancies engineered TiO₂ with excellent photocatalytic behavior and repeatability can be as the key goal for future application-oriented work.

titanium dioxide, oxygen vacancy, formaldehyde, formic acid, photocatalysis

doi: [10.1360/TB-2019-0754](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0754)