



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110496612 A

(43)申请公布日 2019. 11. 26

(21)申请号 201910661751.0

(22)申请日 2019.07.22

(71)申请人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路199号

(72)发明人 顾泉 刘建妮 张素芬 高子伟

(74)专利代理机构 西安永生专利代理有限责任公司 61201

代理人 高雪霞

(51)Int.Cl.

B01J 21/06(2006.01)

B01J 23/06(2006.01)

B01J 23/28(2006.01)

B01J 23/30(2006.01)

C01B 3/04(2006.01)

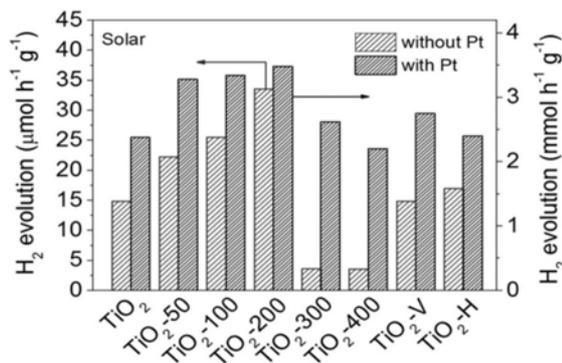
权利要求书1页 说明书6页 附图7页

## (54)发明名称

一种二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,该方法先将金属氧化物在动态真空下300~500℃热处理以除去吸附的水,然后加入二氯甲烷静置吸附,在常温下通过动态真空处理除去未吸附的二氯甲烷后,在50~250℃下无氧催化燃烧,最后通过动态真空处理除去表面吸附物种和一些产生的气体,得到具有氧空位的金属氧化物,整个操作均在无水无氧环境中进行。本发明以易挥发的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>作为反应物,采用简单的无氧催化燃烧方法,通过控制处理温度来控制金属氧化物上氧空位的浓度和表面/体相氧空位的比例。此方法普遍适用于其他多种金属氧化物上氧空位的构建,例如:TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和ZnO都可以通过该方法构建氧空位。



1. 一种二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:

(1) 将金属氧化物在动态真空条件下300~500℃处理1~3小时,然后保持动态真空条件自然冷却至常温;

(2) 将步骤(1)处理后的金属氧化物保持真空状态,然后在液氮冷却下,向其中加入二氯甲烷,常温静置吸附20~40分钟,再在常温下动态真空处理1~3小时,抽走未吸附的二氯甲烷;

(3) 将步骤(2)处理后的金属氧化物保持真空状态,在50~250℃下加热2~10小时,然后在动态真空下50~250℃处理1~3小时,得到具有氧空位的金属氧化物;

上述整个操作均在水无氧环境下进行。

2. 根据权利要求1所述的二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:步骤(1)中,将金属氧化物在动态真空条件下400~450℃处理2小时,自然冷却至常温。

3. 根据权利要求1所述的二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:步骤(2)中,所述金属氧化物与二氯甲烷的质量-体积比为1g:15~20mL。

4. 根据权利要求1所述的二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:步骤(3)中,将步骤(2)处理后的金属氧化物保持真空状态,在100~200℃下加热2~4小时,然后在动态真空下100~200℃处理1~3小时。

5. 根据权利要求1所述的二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:所述的动态真空的压力为0.005~0.02Pa。

6. 根据权利要求1~5任意一项二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法,其特征在于:所述的金属氧化物为TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO中任意一种。

## 一种二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于太阳能驱动水分解用光催化剂的制备技术领域,具体涉及一种具有氧空位的金属氧化物光催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 半导体缺陷工程作为一种有效的光催化剂修饰策略,已经被广泛应用于提高太阳光捕获能力和太阳能驱动水分解的量子效率。半导体光催化剂中的缺陷(空位、位错、间隙原子等)可以在电子性能、光学性能、反应性、表面性能等方面调节其物理和化学性能。对于最常用的光催化剂金属氧化物半导体来说,氧空位是最重要和最普遍存在的缺陷之一,已经通过实验表征和理论计算得到了广泛的研究。研究表明,氧空位对金属氧化物半导体光催化的活性有很大影响,主要表现在以下几个方面:(1)氧空位作为多相催化的吸附和活性位点,强烈影响金属氧化物的反应活性;(2)氧空位的产生使得局部供体状态发生变化改变了电子结构和光学性质,导致一些宽带隙金属氧化物半导体(如 $\text{TiO}_2$ )出现可见光响应;(3)氧空位对光催化剂中产生的电子-空穴复合过程有很强的影响。因此,人们对开发富含氧空位的金属氧化物半导体产生了浓厚的兴趣。

[0003] 正如预期的那样,过去已经开发出许多方法用于在金属氧化物半导体中产生氧空位,包括还原方法(如氢热处理和氢化物还原等)、高能粒子轰击(如电子束处理、离子溅射、等离子体处理等)、掺杂金属或非金属离子、以及在缺氧环境下的热处理等。例如,Xing等人利用了真空活化的方法对Degussa P25进行改性,得到了具有稳定氧空位和 $\text{Ti}^{3+}$ 的 $\text{TiO}_2$ ,该 $\text{TiO}_2$ 具有较高的光催化活性,可对有机污染物进行光降解和水分解(Xing M,Zhang J,Chen F,et al.An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photo-activities and photosensitivities[J]. Chemical Communications, 2011,47(17):4947.)。Xia等人报道了真空处理的二氧化钛纳米晶体由于氧空位和 $\text{Ti}^{3+}$ 的存在而表现出长波长的光学吸收并且还可能表面结构无序,分解亚甲基蓝(MB)的光催化活性随氧空位数的增加而增加,而产氢的光催化活性随氧空位数和 $\text{Ti}^{3+}$ 缺陷数呈相反的趋势(Xia T,Zhang Y,Murowchick J,et al.Vacuum-treated titanium dioxide nanocrystals:Optical properties,surface disorder, oxygen vacancy,and photocatalytic activities[J].Catalysis Today,2014,225:2-9.)。Reza 等人通过在真空条件不同温度(500-800℃)下烧结制得的黑色 $\text{TiO}_2$ ,与在氢气气氛下制得的黑色 $\text{TiO}_2$ 在光催化降解水中的有机污染物表现出相同的性能(Reza K, Mojtaba S,Mohammad H D A F, et al.Preparation of a new type of back  $\text{TiO}_2$  under a vacuum atmosphere for sunlight photocatalysis[J].ACS Applied Materials&Interfaces, 2018,10:35316-35326)。然而,这些形成氧空位的反应条件通常很苛刻,并且难以清楚地揭示形成机理,这导致在普通金属氧化物上构造氧空位的普遍适用性差。而且,在制备过程中也可能在半导体中产生其他缺陷。产生的材料缺陷的种类和浓度也无法得到很好的控制。这些都不利于清楚地理解氧空位缺陷的作用。最重要的是,在合成过程中,氧空位可以在金属氧化物半导

体光催化剂的表面和体相晶格中形成,并且表面氧空位和体相氧空位在光催化过程中都具有重要的作用。据报道,作为电荷陷阱的表面缺陷可以抑制TiO<sub>2</sub>的光生电荷的复合,而作为光生电子和空穴的复合中心的体相缺陷会妨碍TiO<sub>2</sub>的光生电荷分离。因此,应该寻找一种简单的方法来尝试控制氧空位的浓度以及体相氧空位与表面氧空位的相对浓度比,从而获得高效的金属氧化物光催化剂。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种二氯甲烷无氧催化燃烧构建金属氧化物氧空位的方法。

[0005] 针对上述目的,本发明所采用的方法由下述步骤组成:

[0006] 1、将金属氧化物在动态真空条件下300~500℃处理1~3小时,然后保持动态真空条件自然冷却至常温。

[0007] 2、将步骤1处理后的金属氧化物保持真空状态,然后在液氮冷却下,向其中加入二氯甲烷,常温静置吸附20~40分钟,再在常温下动态真空处理1~3小时,抽走未吸附的二氯甲烷。

[0008] 3、将步骤2处理后的金属氧化物保持真空状态,在50~250℃下加热2~10 小时,然后在动态真空下50~250℃处理1~3小时,得到具有氧空位的金属氧化物。

[0009] 上述整个操作均在无水无氧环境下进行。

[0010] 上述步骤1中,优选将金属氧化物在动态真空条件下400~450℃处理2小时,自然冷却至常温。

[0011] 上述步骤2中,优选金属氧化物与二氯甲烷的质量-体积比为1g:15~20mL。

[0012] 上述步骤3中,优选将步骤2处理后的金属氧化物保持真空状态,在100~200 ℃下加热2~4小时,然后在动态真空下100~200℃处理1~3小时。

[0013] 上述方法中,所述动态真空的压力为0.005~0.02Pa。

[0014] 上述的金属氧化物为TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO中任意一种。

[0015] 本发明的有益效果如下:

[0016] 1、本发明先通过动态真空热处理金属氧化物,除去其表面吸附水,然后吸附二氯甲烷。通过在真空条件下热处理活化金属氧化物的氧原子,使其参与到CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>化学解离吸附形成的表面物种的热驱动无氧催化分解的过程中,以CO和CO<sub>2</sub>等释放。因此,金属氧化物的氧原子被消耗,从而形成氧空位。此方法普遍适用于其他多种金属氧化物上氧空位的构建,例如:TiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和ZnO都可以通过该方法构建氧空位。通过改变反应温度,活化金属氧化物不同氧原子(表面、次表面、体相氧原子),控制氧空位的浓度和表面/体相氧空位的比例。当反应温度相对较低时,只有表面氧原子包括表面羟基可以参与到其表面吸附物种的催化燃烧被消耗,且表面氧空位的浓度随着反应温度的增加而增加。而当反应温度相对较高时,可以进一步使金属氧化物的体相晶格氧原子参与到其表面吸附物种的催化燃烧而被消耗,形成体相氧空位,且体相氧空位的浓度也随着反应温度而增加。因此金属氧化物中表面氧空位与体相氧空位的相对浓度比随反应温度的升高逐渐降低。

[0017] 2、本发明以乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)为牺牲剂,在可见光或者太阳光照射下,以制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>为光催化剂,实现太阳能向氢能转化。TiO<sub>2</sub>上的氧空位在光催化过程中起着非常重要的作用,表面氧空位与体相氧空位的相对浓度比也对光催化产氢

活性有很大的影响。表面氧空位诱导可见光吸收并提供了更多的吸附位点,导致了TiO<sub>2</sub>的可见光光催化产氢活性。通过升高反应温度增加表面氧空位浓度,逐渐增强了TiO<sub>2</sub>可见光的捕获能力,为H<sub>2</sub>的产生提供了更多的吸附位点,从而进一步促进了可见光光催化产氢活性。此外,表面氧空位作为电子捕获中心,可以促进本征激发产生的光生电荷的分离,抑制其复合,从而增强了紫外光光催化产氢活性。表面氧空位的这两种作用及其对TiO<sub>2</sub>光催化活性的协同作用,使得整体的太阳能到氢气的转化效率大大提高。然而,体相氧空位作为光生电子和空穴的复合中心,会阻碍光生电子分离过程,导致样品的可见光和太阳光光催化活性的明显降低。

### 附图说明

- [0018] 图1是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的SEM图。
- [0019] 图2是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM明场图。
- [0020] 图3是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM暗场图。
- [0021] 图4是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM氧元素分析图。
- [0022] 图5是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM钛元素分析图。
- [0023] 图6是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM氯元素分析图。
- [0024] 图7是实施例3制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的TEM碳元素分析图。
- [0025] 图8是实施例1~3以及对比例1~4制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>的EPR图。
- [0026] 图9是实施例4制备的具有氧空位的MoO<sub>3</sub>的EPR图。
- [0027] 图10是实施例5制备的具有氧空位的WO<sub>3</sub>的EPR图。
- [0028] 图11是实施例6制备的具有氧空位的ZnO的EPR图。
- [0029] 图12是实施例1~3以及对比例1~4制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>在可见光照射下以EDTA-2Na溶液为牺牲剂的产氢活性图。
- [0030] 图13是实施例1~3以及对比例1~4制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>在太阳光照射下以EDTA-2Na溶液为牺牲剂的产氢活性图。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0032] 实施例1

[0033] 1、称取1.0g锐钛矿TiO<sub>2</sub>置于反应管中,在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下400℃处理2小时以除去TiO<sub>2</sub>吸附的水,然后保持动态真空条件自然冷却至常温。

[0034] 2、密封反应管,使反应管内保持真空状态,将反应管放入装有液氮的杜瓦瓶中,同时用注射器通过隔膜将20mL无水无氧二氯甲烷注射到TiO<sub>2</sub>上,然后除去杜瓦瓶,常温静置吸附30分钟后,在常温下动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)处理1小时,抽走未吸附到TiO<sub>2</sub>上的二氯甲烷。

[0035] 3、将反应管密封使反应管内仍保持真空状态,在50℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下50℃处理2小时,除去TiO<sub>2</sub>表面物种

和一些产生的气体,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-50)。

[0036] 实施例2

[0037] 在实施例1的步骤3中,将反应管密封使反应管内仍保持真空状态,在100℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下100℃处理2小时,除去TiO<sub>2</sub>表面物种和一些产生的气体,其他步骤与实施例 1相同,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-100)。

[0038] 实施例3

[0039] 在实施例1的步骤3中,将反应管密封使反应管内仍保持真空状态,在200℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下200℃处理2小时,除去TiO<sub>2</sub>表面物种和一些产生的气体,其他步骤与实施例 1相同,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-200)。由图1~7可见,所得TiO<sub>2</sub>-200表面存在无序层,且通过具有元素分析的暗视场TEM证实表面无序层是无序的TiO<sub>2</sub>,而不是来自表面有机物种的缩合的碳沉积或聚合物链。

[0040] 实施例4

[0041] 本实施例中,用MoO<sub>3</sub>替换实施例3中的锐钛矿TiO<sub>2</sub>,其他步骤与实施例3相同,得到具有氧空位的MoO<sub>3</sub>。

[0042] 实施例5

[0043] 本实施例中,用WO<sub>3</sub>替换实施例3中的锐钛矿TiO<sub>2</sub>,其他步骤与实施例3相同,得到具有氧空位的WO<sub>3</sub>。

[0044] 实施例6

[0045] 本实施例中,用ZnO替换实施例3中的锐钛矿TiO<sub>2</sub>,其他步骤与实施例3相同,得到具有氧空位的ZnO。

[0046] 对比例1

[0047] 在实施例3的步骤3中,将反应管密封使反应管内仍保持无水无氧环境,在300℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下300℃处理2小时,除去TiO<sub>2</sub>表面物种和一些产生的气体,其他步骤与实施例3相同,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-300)。

[0048] 对比例2

[0049] 在实施例3的步骤3中,将反应管密封使反应管内仍保持真空状态,在400℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下400℃处理2小时,除去TiO<sub>2</sub>表面物种和一些产生的气体,其他步骤与实施例 3相同,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-400)。

[0050] 对比例3

[0051] 1、称取1.0g锐钛矿TiO<sub>2</sub>置于反应管中,在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下400℃处理2小时以除去TiO<sub>2</sub>吸附的水,然后保持动态真空条件自然冷却至常温。

[0052] 2、密封反应管,使反应管内保持真空状态,在200℃下加热处理4小时,然后在动态真空(连续抽真空,保持真空度为 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)条件下200℃处理2小时,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-V)。

[0053] 对比例4

[0054] 称取1.0g锐钛矿TiO<sub>2</sub>置于聚四氟乙烯内胆的反应釜中,并加入50mL二氯甲烷,搅拌30分钟后,密封反应釜,在80℃下水热处理24小时。处理完后自然冷却至常温,用乙醇离心洗涤,80℃干燥,得到具有氧空位的TiO<sub>2</sub>(记为TiO<sub>2</sub>-H)。

[0055] 发明人采用电子顺磁共振波谱仪对实施例1~6以及对比例1~4制备的样品进行了氧空位浓度的测试,结果见图8~11。由图8可见,原料TiO<sub>2</sub>的EPR光谱在g 值为2.004时呈现非常弱的EPR信号,归属于氧空位,表明原料TiO<sub>2</sub>具有完整晶体结构。在200℃下进行简单的动态真空处理的对比例3得到的TiO<sub>2</sub>-V或仅在水热条件下用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>处理的对比例4得到的TiO<sub>2</sub>-H只会导致该EPR信号的强度略微增加。其中,通过二氯甲烷的无氧催化燃烧制备的TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-200、TiO<sub>2</sub>-300和TiO<sub>2</sub>-400的信号强度与原料TiO<sub>2</sub>相比分别增加了0.3、1.7、4.4、10.9 和32.6倍。这些结果表明,通过二氯甲烷在TiO<sub>2</sub>上的无氧催化燃烧可以成功地制备富含氧空位的TiO<sub>2</sub>,且通过调节反应温度可以很好地控制氧空位浓度。同时,由图9~11可见,与原料MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和ZnO相比,采用本发明方法处理后的样品在 g值为2.004时呈现出显著增强的EPR信号,说明了本发明方法在MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和 ZnO上都可以构建氧空位。

[0056] 为了证明本发明的有益效果,分别以实施例1~3以及对比例1~4制备的具有氧空位的TiO<sub>2</sub>或相应具有氧空位的TiO<sub>2</sub>负载1.0wt%Pt(浸渍-还原法:首先将200mg 上述相应具有氧空位的TiO<sub>2</sub>用H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液浸渍,超声处理5min使其混合均匀,然后在120℃下烘干2h,最后用0.1mol L<sup>-1</sup>NaBH<sub>4</sub>溶液还原并洗涤烘干得到Pt负载的样品。)作为催化剂进行光催化水分解产氢活性测试,具体方法为:将50mg 催化剂悬浮于装有100mL含1.0mg/mL EDTA-2Na的水溶液的耐热玻璃反应容器中,抽真空30分钟排除反应溶液中的空气,然后加入420nm的截止滤光片用于提供可见光照射(光强为390mW/cm<sup>2</sup>)或不加滤光片提供模拟太阳光照射(光强为 480mW/cm<sup>2</sup>)下进行反应,反应温度为20℃。产生的氢气通过气泵循环经过气相色谱(Shiweipx GC7806,热导检测器(TCD)进行检测,结果见图12~13。

[0057] 由图12~13可见,以EDTA-2Na为牺牲剂时,在可见光照射下,原料TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>-300、TiO<sub>2</sub>-400、TiO<sub>2</sub>-V基本没有光催化活性,TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-H活性稍微增强,而TiO<sub>2</sub>-200的活性仅增强至5.0μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>;但在太阳光照射下,与原料TiO<sub>2</sub>(14.9μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)相比,TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-200的活性逐渐增强至22.2、25.5、33.6μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>,而TiO<sub>2</sub>-300和TiO<sub>2</sub>-400的活性明显降低,TiO<sub>2</sub>-H和TiO<sub>2</sub>-V的活性基本一致。当相应具有氧空位的TiO<sub>2</sub>负载Pt后,以EDTA-2Na为牺牲剂时,在可见光照射下,原料TiO<sub>2</sub>表现出最低的H<sub>2</sub>析出速率(17.7μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>),TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-200的活性依次增强至68.9、77.0、84.9μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>,TiO<sub>2</sub>-300和TiO<sub>2</sub>-H 基本一致,TiO<sub>2</sub>-400明显降低,TiO<sub>2</sub>-V仅稍微增强;在太阳光照射下,与原料TiO<sub>2</sub>(2376μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>)相比,TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-200的活性依次增强至3280、3342、3482μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>,而TiO<sub>2</sub>-300和TiO<sub>2</sub>-V的活性依次增加至2620、2750μmol h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>,TiO<sub>2</sub>-400略有降低,TiO<sub>2</sub>-H增加不明显。其中TiO<sub>2</sub>-300和TiO<sub>2</sub>-400活性增加不明显或略有降低或显著降低的主要原因是当反应温度相对较高时,进一步使金属氧化物的体相晶格氧原子参与到其表面吸附物种的催化燃烧而被消耗,形成体相氧空位,且体相氧空位的浓度也随着反应温度而增加,体相氧空位作为光生电子和空穴的复合中心,会阻碍光生电子分离过程,导致样品的可见光和太阳光光催化活性的明显降低。

[0058] 综合该试验结果可见,本发明实施例1~3所得TiO<sub>2</sub>-50、TiO<sub>2</sub>-100、TiO<sub>2</sub>-200 的催

化活性均明显增强,其中TiO<sub>2</sub>-200的活性最高,且加入Pt负载的TiO<sub>2</sub>-200样品的太阳光下H<sub>2</sub>的释放速率远大于原料TiO<sub>2</sub>(234倍),且增强的倍数大于Pt负载原料TiO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>-200所测活性增强的倍数之和(160倍),这清楚地表明了Pt助催化剂和氧空位对TiO<sub>2</sub>光催化活性的协同作用。

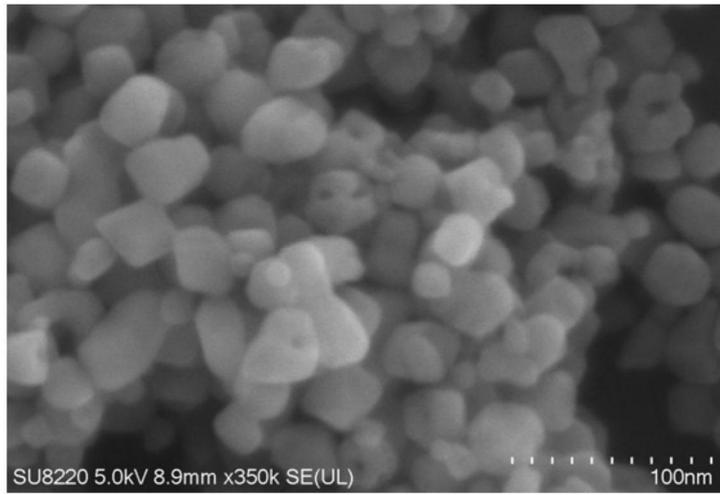


图1

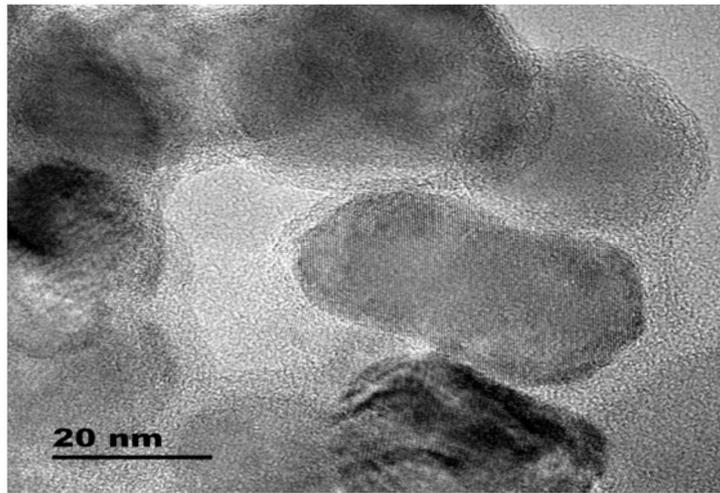


图2

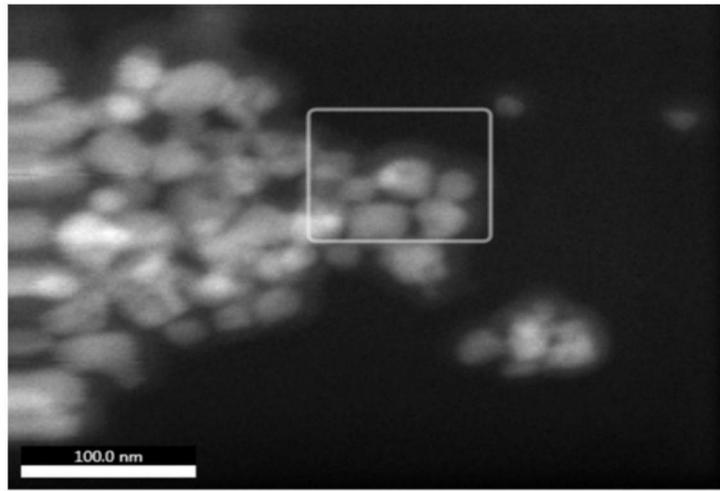


图3

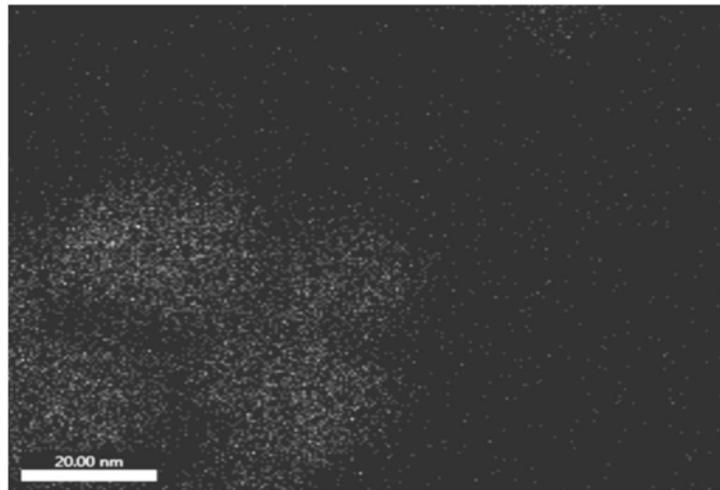


图4

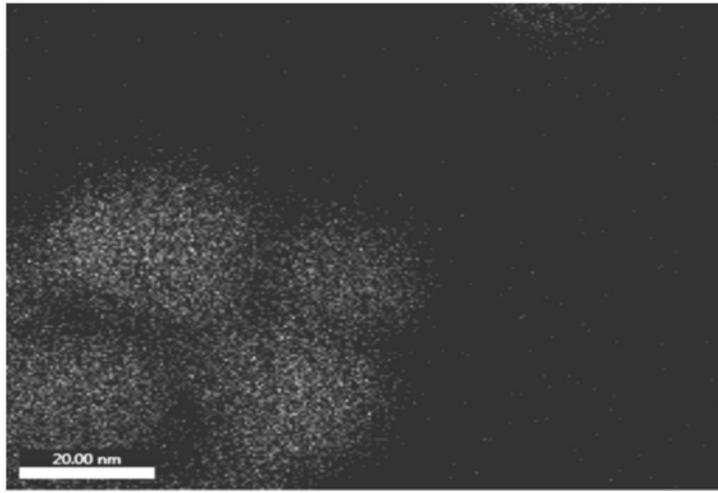


图5

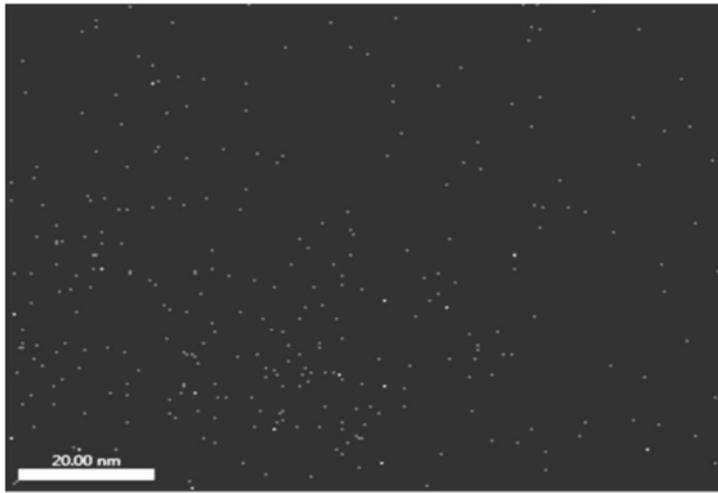


图6

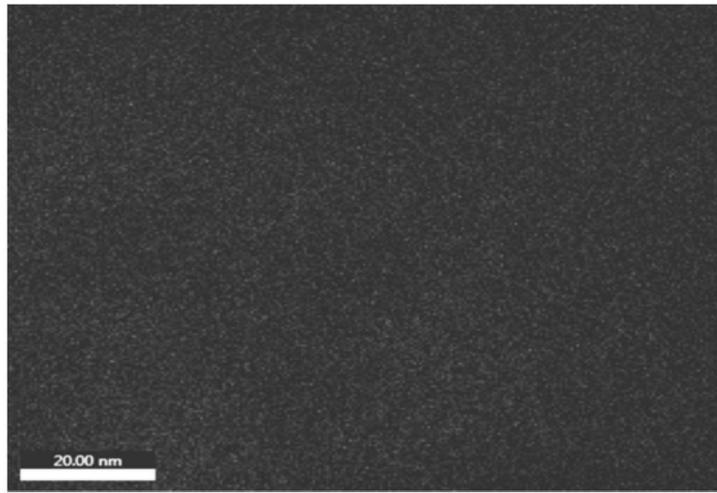


图7

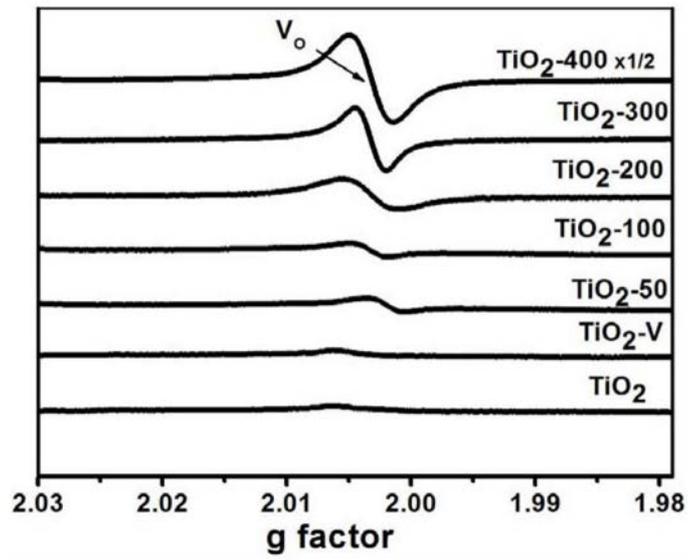


图8

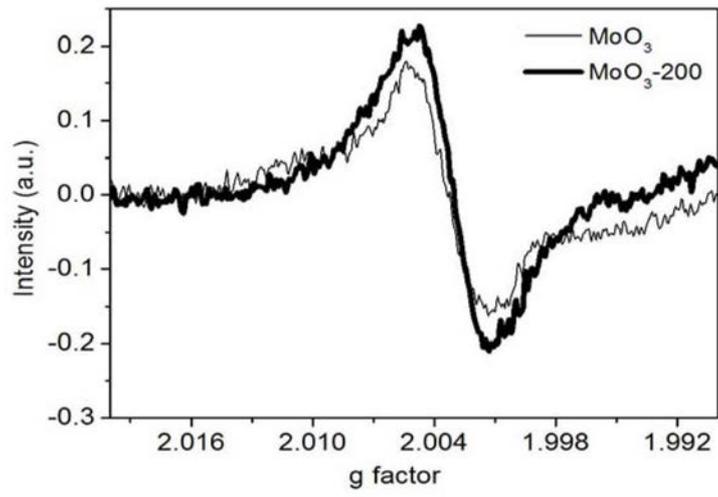


图9

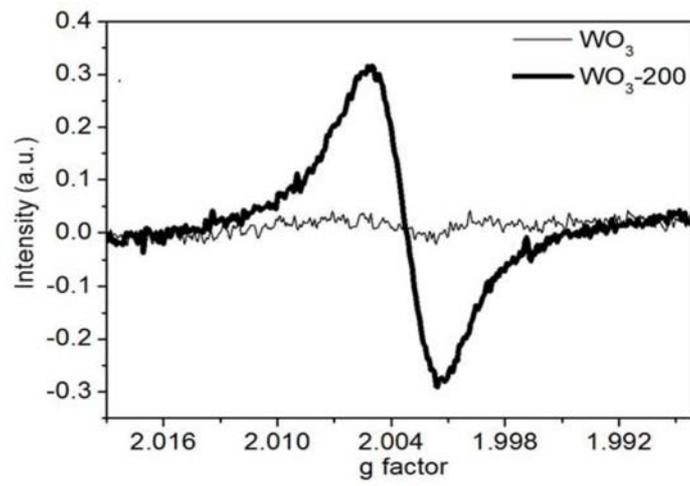


图10

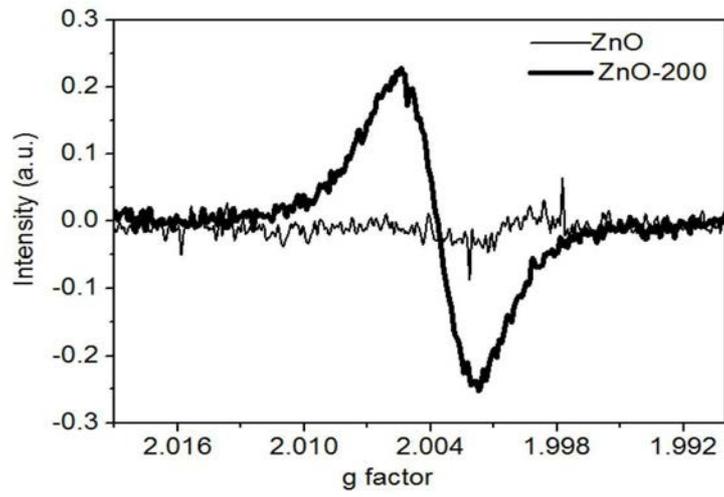


图11

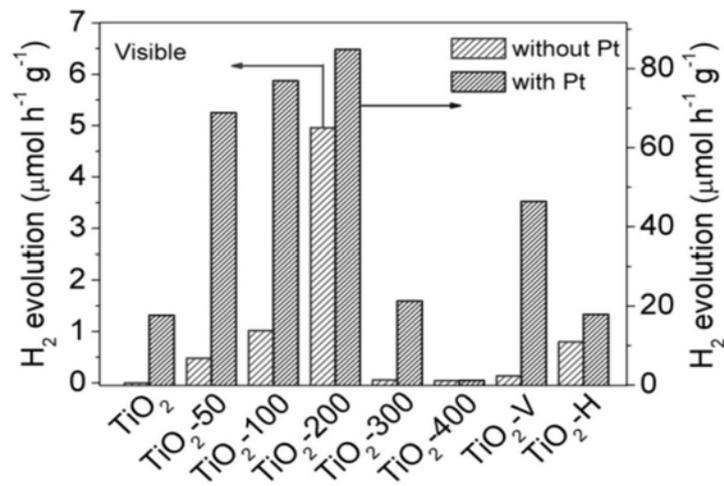


图12

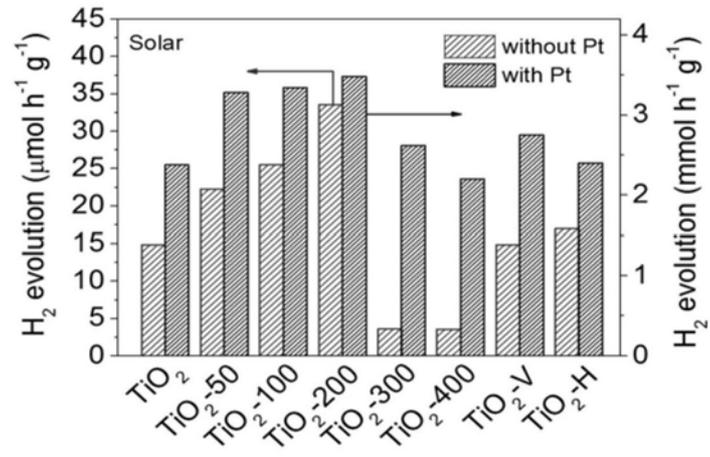


图13