

Cu²⁺/TiO₂ 纳米溶胶制剂光催化性能

李玲玲¹, 张阳德¹, 赵劲风², 李 坚², 崔海信³, 罗 皓¹, 潘一峰²

1. 中南大学; 卫生部肝胆肠外科研究中心, 长沙 410008
2. 中南大学; 卫生部纳米生物技术重点实验室, 长沙 410008
3. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081

摘要 以无机钛盐为原料, 采用凝胶-溶胶法, 制备二氧化钛纳米溶胶和掺入不同质量分数铜的 Cu²⁺/TiO₂ 纳米溶胶, 对其进行表征。通过对甲基蓝光催化降解, 对 Cu²⁺/TiO₂ 纳米溶胶和 TiO₂ 纳米溶胶的光催化活性进行比较, 考察了聚合反应时间、表面活性剂、光照时间和强度、薄膜厚度、掺入铜离子浓度等因素对 TiO₂ 溶胶光催化活性的影响。结果表明, 掺铜 TiO₂ 纳米溶胶的光催化活性较高, 光催化性能优良, 铜掺杂量为 0.5% 时效果较好。

关键词 纳米; TiO₂; 光催化; 离子掺杂; 甲基蓝

中图分类号 O648.16

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)01-0030-05

Copper Ion on the Photo-catalytic Properties of TiO₂

LI Lingling¹, ZHANG Yangde¹, ZHAO Jinfeng², LI Jian², CUI Haixin³, LUO Hao¹, PAN Yifeng²

1. National Hepatobiliary & Enteric Surgery Research Center, Ministry of Health; Central South University, Changsha 410008, China
2. National Key Laboratory of Nanobiological Technology, Ministry of Health; Central South University, Changsha 410008, China
3. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China

Abstract Nanometer TiO₂ and Cu²⁺/TiO₂ composite material was prepared by the sol-gel method. During the process of preparing the antibacterial TiO₂ and Cu²⁺/TiO₂, with various contents of Ti(SO₄)₂ and copper ion, a series of TiO₂ sol and Cu²⁺/TiO₂ sol were obtained. They were characterized with the laser diffraction particle size analyzer, XRD and TEM. The results show that the size of TiO₂ grains ranges in 3.9~97.9nm, with an effective diameter of 63.6nm and a polydispersity of 0.222. The effective diameter of Cu²⁺/TiO₂ is 58.4nm, with the polydispersity of 0.237. The TiO₂ was anatase, and the diameter of Cu²⁺/TiO₂ sol is slightly smaller than that of TiO₂, but the performance against photodegradation may be better than TiO₂ sol. TiO₂ and Cu²⁺/TiO₂ are compared by the catalytic degradation of methyl blue to see the impact of the polymerize reaction time, surfactant, light source, Cu²⁺/TiO₂ film and the concentration of copper ion on the photo-catalytic of TiO₂. Our experiments show that Cu²⁺/TiO₂ sol has better photocatalytic activity than TiO₂ sol, with the optimal concentration of copper ion of 0.5%.

Keywords nanometer; titania; photocatalysis; ion doping; methylene blue

0 引言

近年来发展起来的光催化技术, 可利用太阳光能对水和空气中的多种污染物进行降解, 这符合可持续发展的长远需要, 具有诱人的发展前景。与众多半导体光催化剂相比, 二氧化钛(TiO₂)因其具有抗化学和光腐蚀、无毒、价廉、粒径小、比表面积大、光催化效率高等优点, 而成为一种具有发展前景的材料^[1-3]。但由于 TiO₂ 只有受到紫外光照射时才能形成电子

(e⁻)-空穴(h⁺)对, 能利用的太阳能仅占太阳能总量的 3% 左右, 太阳能利用效率低, 阻碍了 TiO₂ 光催化材料的实际应用。为了克服这些缺点, 多年来人们致力于通过对二氧化钛改性来提高其光催化活性^[4-6], 其中包括金属沉积^[7]、半导体复合^[8-10]、染料敏化和金属离子掺杂^[11]等。其中过渡金属离子掺杂被认为是一种有效的手段, 过渡金属离子掺杂可在 TiO₂ 晶格中引入缺陷位置或改变结晶度, 从而影响电子与空穴的复

收稿日期: 2009-07-14

基金项目: 中国高技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA021907)

作者简介: 李玲玲, 博士研究生, 研究方向为纳米生物技术, 电子信箱: lililingling821@sohu.com; 潘一峰(通信作者), 副教授, 研究方向为纳米生物技术, 电子信箱: pyf2001cn@yahoo.com.cn

2.2.4 甲基蓝降解率的计算

采用紫外-可见分光光度计在 464nm 波长对甲基蓝进行扫描,得到其吸光度值 A 。根据式(1)计算甲基蓝的降解率

$$\text{甲基蓝降解率}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 A_0 、 A_t 分别为光照前和光照 t 时间后甲基蓝在最大吸收波长处的吸光度值。

2.3 光半导体溶胶的物性分析

2.3.1 物理性质分析

经粒度仪分析测定,PTA 溶胶中 TiO_2 颗粒的粒径分布范围为 3.9~97.9nm,平均有效粒径为 63.6nm,大约有 98%的颗粒粒径小于 42.4nm,PTA 溶胶的分散度 (polydispersity) 为 0.222,CPTA 溶胶中 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 粒径分布范围为 4.2~97.4nm,平均有效粒径为 58.4nm,分散度为 0.237。说明制备的 PTA、CPTA 溶胶溶液中的颗粒尺度达到纳米级,在溶胶中具有良好的分散度和稳定性。掺杂铜离子后溶胶粒径有减小的趋势,说明铜离子掺杂的纳米 TiO_2 颗粒参与光催化反应的比表面积增大,有利于增加光催化效率。

2.3.2 X 射线衍射分析

由 XRD 分析可知,所得样品的 XRD 数据与制备的二氧化钛衍射数据一致,表明所得掺杂铜二氧化钛具有锐钛矿结构,铜离子的引入没有形成新的物相。图 2 为掺铜纳米 TiO_2 和纯 TiO_2 的 XRD 衍射图,图 2(a)中衍射峰宽化,这主要是由于粒子尺寸细小,其表面效应趋于明显的缘故。在 XRD 上没有观察到掺杂铜离子的氧化物的衍射峰,这是因为 Cu^{2+} 的离子半径与 Ti^{4+} 离子半径接近,因此 Cu^{2+} 以扩散的方式进入 TiO_2 晶格内部,替代 Ti^{4+} 形成缺陷型的锐钛型 TiO_2 。

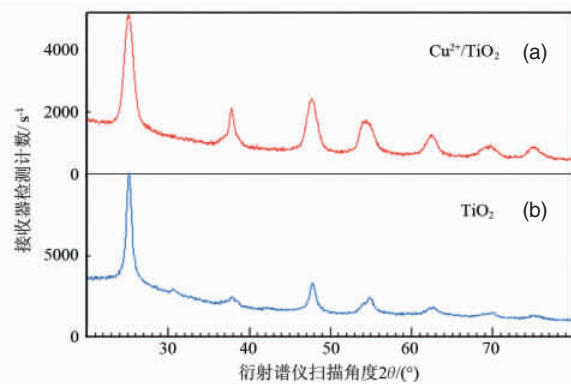


图 2 TiO_2 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 的 XRD 比较
Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 and $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$

2.3.3 TEM 分析

采用透射电镜(TEM)对自制样品表面形貌进行表征。图 3 为纯 TiO_2 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 放大 20 万倍的透射电子显微镜照片。由图 3 可看出,2 种光半导体溶胶颗粒外观基本保持比较均匀的棒状结构,没有团聚现象,具有良好的分散度。掺杂铜离子后的 TiO_2 形状比纯 TiO_2 纤细。经粒度仪分析,2 种颗粒的粒径分布范围都在 3.9~97.9nm 之间,达到纳米级别。

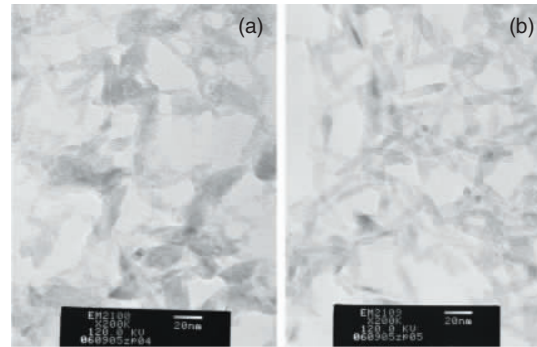


图 3 TiO_2 和 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 透射电镜
Fig. 3 TEM photos of pure TiO_2 and $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$

2.4 光催化性能

2.4.1 聚合反应时间的影响

制备的纳米 TiO_2 溶胶材料最后需经过加热活化才具有好的光催化活性。从图 4 可看出, $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 与对照 TiO_2 的光催化降解率随聚合反应时间变化趋势相同,均随时间延长而增加,即聚合反应时间越长纳米 TiO_2 溶胶光催化剂的催化活性越强。其中 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 光催化活性显著高于对照 TiO_2 。但反应 10h 时两种溶胶材料均不易保存,短时间内即变性失去光催化活性。当聚合时间大于 10h,两种溶胶材料即聚集、沉淀失活。故纳米 TiO_2 的催化活性高低有一个适宜的加热时间^[14]。本实验使用的自制纳米 TiO_2 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 溶胶聚合反应时间为 8h,光催化活性和稳定性效果最好。

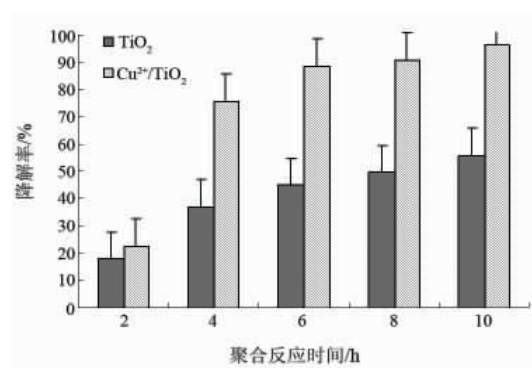


图 4 聚合反应时间对甲基蓝降解的影响
Fig. 4 Influence of the polymerization reaction time on the photodegradation rate

2.4.2 表面活性剂的影响

纳米 TiO_2 溶胶材料为强极性物质,不容易在玻璃上涂布附着,为了提高 TiO_2 在载玻片上的附着能力和扩展能力,采用在纳米 TiO_2 溶胶中加入吐温-20 表面活性剂,对 TiO_2 颗粒表面进行处理,使其实现由亲水到亲油的转变^[15-17]。表面活性剂能有效降低表面能,减少团聚,对提高 TiO_2 溶胶材料的稳定性具有一定效果^[18]。以未加入吐温-20 的纳米 TiO_2 溶胶材料作为空白对照,结果表明,加入吐温-20 后对 TiO_2 光催化活性有促进作用,光催化效果比单一纳米 TiO_2 光半导体光催化剂光催化

效果好(图 5(a));以未加入吐温-20 的纳米 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 溶胶材料作为空白对照,所得到的结果(图 5(b))与前者相似。

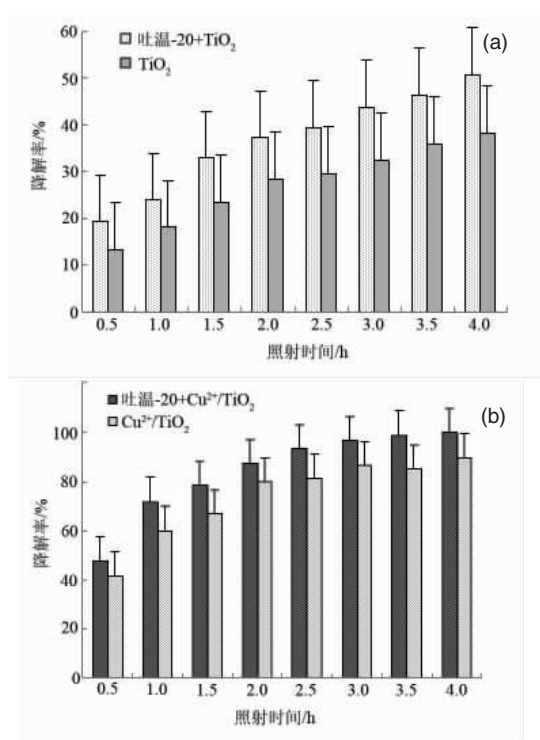


图 5 表面活性剂对甲基蓝降解的影响

Fig. 5 Influence of tweenum 20 on the photodegradation rate

2.4.3 光照射时间和强度的影响

相同实验条件下,黑光灯($\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$)、黑光灯(TiO_2)和自然光(TiO_2)3个处理的甲基蓝光降解率都随照射时间的延长而增加(图 6)。其中,在黑光灯照射下两个处理的甲基蓝光催化降解率均显著高于自然光照射下的甲基蓝的降解率;在黑光灯照射下,铜离子掺杂 TiO_2 比纯 TiO_2 甲基蓝的降解率显著提高。上述现象的原因可能与自由基产生有关,随着辐照增加,电子与空穴数量增加,即受到越多光照作用的体系降解率越好。

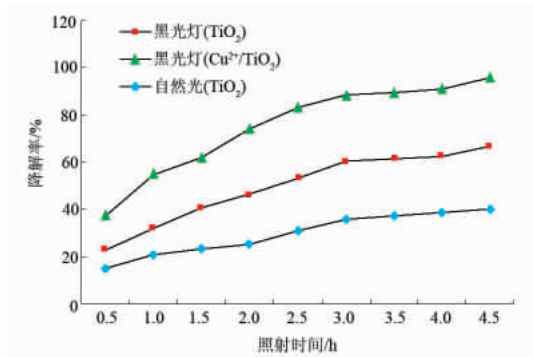


图 6 不同光源对甲基蓝降解率的影响

Fig. 6 Influence of different light sources on the photodegradation rate

2.4.4 薄膜厚度的影响

从图 7 可看出,随提拉次数增加(即膜厚增加), $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$

薄膜对甲基蓝的光催化降解能力也随之提高,因此 sol-gel 法中 TiO_2 薄膜厚度的增加有利于增强膜的光催化活性。这是由于膜厚的增加,薄膜的比表面积增大(用 sol-gel 法制备的 TiO_2 薄膜通常具有多孔性),一方面增大膜的光化学反应面积,另一方面提高了紫外光的吸收率,这些因素均对薄膜的光催化活性有利^[19]。但若膜厚过大,表面 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 凝聚加剧,晶粒粒径增大,薄膜中有效 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 粒子表面积就相对减少,就会导致降解率基本上没有什么差异的现象。另外从成本与效率的角度考虑,也不宜选择过多的镀膜次数。综合考虑,选择镀膜次数为 3 次最佳。

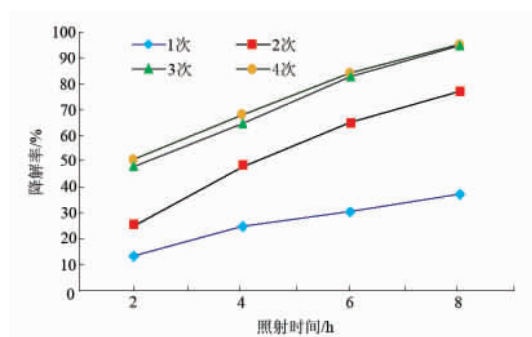


图 7 膜厚度对 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜降解甲基蓝的性能的影响

Fig. 7 Influence of $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ film on photo-dissociation of methyl blue with different dip-coatings

2.4.5 掺铜离子的影响

$\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 薄膜和 TiO_2 光催化降解甲基蓝实验结果如图 8 所示。 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 溶胶光催化效率明显大于未掺杂铜离子的 TiO_2 ,随着掺铜量的增加, $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 溶胶的光催化效果明显增大,但达到 0.5%后,光催化效率反而降低。这是因为在光催化反应过程中, Cu^{2+} 成为光生电子的捕获中心,有效抑制光生电子和空穴的复合,有利于样品光催化活性的提高。随着 Cu 掺杂量增加, Cu^{2+} 离子捕获光生电子能力增加,使光生电子和空穴的复合概率减小,光催化活性逐渐提高,但是,掺杂 Cu 量过大,有利于 Cu^{2+} 向 Cu^+ 的转变,同时 Cu^{2+} 捕获光生电子可生成大量 Cu^+ ,使 Cu^+ 可能成为光生空穴的捕获剂,间接地使光

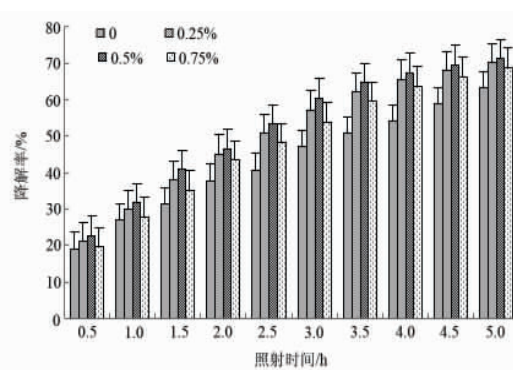


图 8 不同铜离子浓度 $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ 对甲基蓝的降解率的影响

Fig. 8 Influence of $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ concentration of copper ion on the photodegradation rate

生电子和空穴发生复合,光催化活性下降。此外,铜掺杂量过大,也可能影响样品的有效吸光而积,降低薄膜光催化性能^[20]。故当铜离子浓度为 0.5%时,Cu²⁺对薄膜的光催化性能有负面影响。制备的 Cu²⁺/TiO₂ 溶胶的最佳铜离子浓度为 0.5%。

3 讨论

适当的过渡金属离子掺杂可在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度等^[21],并且金属离子是电子的有效接受体,可捕获导带中的电子。由于金属离子对电子的争夺,减少了 TiO₂ 表面光生电子与光生空穴的复合,使 TiO₂ 产生更多的 HO· 和 O₂· 提高催化剂的活性。但过多的掺杂量会增加催化剂表面载流子复合中心的数目使活性下降,且掺杂不同的金属离子,引起的变化不一样,它不仅能加强半导体的光催化作用,还能使半导体的吸收波长范围扩大到可见光区,只有一些特定的金属离子的掺杂有利于提高光量子效率,其他金属离子的掺杂反而有害。此外,许多研究表明,金属的掺杂具有一个最佳浓度,Choi 等^[22]研究了 21 种金属离子对 TiO₂ 的掺杂效果,发现 Fe³⁺,Mo²⁺,Ru²⁺,Os²⁺,Re⁵⁺,V⁴⁺和 Rh³⁺等离子分别为 0.1%、0.5%时,掺杂能够提高 TiO₂ 光催化反应活性,掺入 Co²⁺和 Al³⁺则有负作用。有研究表明,对 TiO₂ 进行 Pt⁴⁺及 Fe³⁺的共掺杂,可将激发光的波长范围扩大到可见光区(移至 600nm 附近),大大提高 TiO₂ 的光催化活性。

4 结论

以甲基蓝为研究对象进行光催化降解实验,对 Cu²⁺/TiO₂ 溶胶进行活性鉴定,通过对各种外界因素对光催化降解甲基蓝的效果影响实验,得出以下结论。

1) 聚合反应时间对 TiO₂、Cu²⁺/TiO₂ 光半导体催化剂的催化活性有直接影响,未经聚合反应处理的溶胶没有光催化活性,通过甲基蓝降解试验得出,在对溶胶材料能长时间保存的前提下,聚合反应时间为 8h,活性和稳定性最好。

2) 表面活性剂吐温-20 对 TiO₂ 溶胶的光催化活性具有提高作用。

3) Cu²⁺/TiO₂ 溶胶薄膜比 TiO₂ 溶胶薄膜光催化活性高,掺杂的铜离子最佳浓度为 0.5%。

参考文献 (References)

- [1] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, et al. Immobilization of TiO₂ powder for the treatment of polluted water [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17: 25-36.
- [2] Arana J, Herrera J A, Dona J M, et al. TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated waste water [J]. *Catalysis Today*, 2002, 76: 279-289.
- [3] Deng Xingyi, Yue Yinghong, Gao Zi. Gas-phase photooxidation of organic compounds over nanosized TiO₂ photocatalysts by various preparations[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39: 135-147.
- [4] 孙振范, 李玉光. TiO₂ 纳米膜上吸附态甲基橙的光催化降解反应活性研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(11): 1965-1972.
Sun Zhenfan, Li Yuguang. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(11): 1965-1972.
- [5] 冯良荣, 吕绍洁, 邱发礼. 过渡元素掺杂对纳米 TiO₂ 光催化剂性能的影响[J]. *化学学报*, 2002, 60(3): 463-467.

- Feng Liangrong, Lv Shaojie, Qiu Fali. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(3): 463-467.
- [6] 井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 等. 掺杂 Ce 的 TiO₂ 纳米粒子的光致发光及其光催化活性[J]. *化学学报*, 2003, 61(8): 1241-1245.
Jing Liqiang, Sun Xiaojun, Cai Weimin, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(8): 1241-1245.
- [7] Jiang Hongbo, Gao Lian. Enhancing the UV inducing hydrophilicity of TiO₂ thin film by doping Fe ions [J]. *Materials chemistry and Physics*, 2002, 77(3): 878-881.
- [8] Harizanov O, Ivanova T, A. Harizanova A. Study of sol-gel TiO₂ and TiO₂-MnO obtained from a peptized solution [J]. *Materials Letters*, 2001, 49: 165-171.
- [9] Harizanov O, Harizanova A, Ivanova T. Preparation and investigation of sol-gel TiO₂-MnO[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 128: 261-265.
- [10] Ivanova T, Harizanova A, Surtchev M. Formation and investigation of sol-gel TiO₂-V₂O₅ system[J]. *Materials Letters*, 2002, 55: 327-333.
- [11] Linsebigler A, Rusu C, Yates J T. Absence of platinum enhancement of a photoreaction on TiO₂/CO photooxidation on Pt/TiO₂(110)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 5284-5289.
- [12] Ichinose H, Katsuki H. Photocatalytic activities of coating films prepared from peroxotitanic acid solution-derived anatase sols[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1998, 106(3): 344-347.
- [13] Ichinose H, Kawahara A, Katsuki H. Properties of anatase films for photocatalytic from peroxotitanic acid solution and peroxo-modified anatase sol [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996, 104(10): 914-917.
- [14] 陈士夫, 陶跃武. 热处理对 TiO₂ 光催化活性的影响 [J]. *南开大学学报: 自然科学版*, 1998, 31(4): 79-82.
Chen Shifu, Tao Yuewu. *Acta Scientiarum Naturaliura Universitatis Nankaiensis*, 1998, 31(4): 79-82.
- [15] 张智宏, 沈钟, 邵长生. 表面活性剂对粉体的有机化改性 [J]. *表面活性剂工业*, 1999(1): 29-33.
Zhang Zhihong, Shen Zhong, Shao Changsheng. *Surfactant Industry*, 1999 (1): 29-33.
- [16] 蒋东升, 王永忠, 王云斌, 等. 载银纳米二氧化钛的表面改性[J]. *材料科学与工程学报*, 2008, 26(4): 613-630.
Jiang Dongsheng, Wang Yongzhong, Wang Yunbin, et al. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2008, 26(4): 613-630.
- [17] 李晓娥, 邓红, 张粉艳, 等. 纳米二氧化钛有机化改性工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2001, 33(4): 5-7.
Li Xiaoe, Deng Hong, Zhang Fenyang, et al. *Inorganic Chemicals Industry*, 2001, 33(4): 5-7.
- [18] 符崖, 黄岳山, 范杰, 等. 表面活性剂对溶胶凝胶法制备 TiO₂ 纳米晶的影响[J]. *医疗卫生装备*, 2005, 26(8): 25-28.
Fu Ya, Huang Yueshan, Fan Jie, et al. *Chinese Medical Equipment Journal*, 2005, 26(8): 25-28.
- [19] 王冬至, 刘福田, 单立福, 等. 多孔纳米二氧化钛薄膜的制备及其光催化活性[J]. *陶瓷学报*, 2006, 27(4): 397-401.
Wang Dongzhi, Liu Futian, Shan Lifu, et al. *Journal of Ceramics*, 2006, 27(4): 397-401.
- [20] Kim D W, Kim T G, Hong K S. Low-firing of CuO-doped anatase[J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, 34(5): 771-781.
- [21] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO₂ 复合纳米粒子光催化剂——罗丹明 B 的光催化降解 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(6): 958-960.
Wang Yanqin, Zhang Li, Cheng Huming, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, 21(6): 958-960.
- [22] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. *Physical Chemistry*, 1994, 98(51): 13669-13679.

(责任编辑 岳臣)