

紫外光还原法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 及其光催化性能

施海波, 王 颢, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为铜源, TiO_2 纳米粒子为载体, 采用紫外光还原法, 60°C 干燥后制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物。使用 XRD、TEM、SEM 以及 EDS 对其进行表征, 并采用紫外-可见吸收光谱探究了由氯化铜到铜颗粒的还原过程。结果表明: 60°C 干燥紫外光还原所得产物可以得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物, TiO_2 表面 Cu_2O 粒子高度分散, 粒径约为 3 nm, 尺寸均一。通过调节 Cu_2O 负载量, 探索 Cu_2O 负载量对可见光照射降解罗丹明 B 的影响, 结果表明: Cu_2O 负载量较高的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 对罗丹明 B 降解作用明显。

关键词: 光还原; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物; 光催化降解; 罗丹明 B

中图分类号: O649.1 **文献标志码:** A

0 引 言

TiO_2 无毒, 化学性质稳定, 光催化活性高。由于 TiO_2 被光激发后产生的空穴和电子具有强氧化还原性^[1], 可将有机污染物光催化氧化生成 CO_2 、 H_2O 和一些简单的无机物, 因此 TiO_2 光催化技术在环境污染治理方面有着广阔的应用前景。

为了提高 TiO_2 光催化活性, 一方面提高光生电子-空穴的分离效率, 抑制电子-空穴的复合是提高光催化活性的关键; 另一方面可通过改性使催化剂吸收波长向长波方向移动, 增强对自然光的利用效率。研究表明, 离子掺杂^[2-4]、贵金属表面沉积^[5-10]、半导体复合^[11-12]等改性措施均是提高光催化活性的有效方法。贵金属表面沉积, 其作用机理为当贵金属与半导体表面接触时, 载流子重新分布, 电子从费米能级高的 TiO_2 向费米能级低的贵金属流动, 构成微电池, 促进光生电子与空穴的分离, 从而提高光催化活性。但是由于贵金属资源稀缺、价格昂贵, 这严重限制了贵金属的大规模应用。铜作为一种常见金属元素, 资源分布广泛, 而且作为过渡金属具有独特的电子结构, 这就为紫外光原位

还原制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 半导体复合结构提供可能。氧化亚铜本身作为一种能对可见光响应的 P 型半导体材料^[13-14], 其禁带宽度仅为 2.0 eV, 在可见光照射下可有效产生光生载流子, 其光电转换效率可达到 18%, 且无毒性, 已经被广泛应用于太阳能电池等领域; 并且纳米氧化亚铜因其优越的光催化性能, 能有效催化降解工业含氮农药、印染废水, 在有机污染物光催化降解领域中有很大的潜力。

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物的制备方法已有报道, 主要方法有物理混合法^[15]、电化学沉积法^[16]、胶体化学法^[17]等。如 Bessekhoud 等^[15]直接混合商品 Cu_2O 和 TiO_2 制备出混合物; Li 等^[16]采用电化学方法制备出纳米级 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合结构; Senevirathna 等^[17]用胶体化学的方法直接在 TiO_2 表面还原出 Cu_2O 而得到复合结构。它们都表现出比纯 Cu_2O 或 TiO_2 更好的光催化效果。

本研究采用紫外光还原法, 以 CuCl_2 作为前驱体, TiO_2 作为光催化剂和纳米粒子载体, 制备出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物, 与传统的水热法、液相还原法相比(一般需要表面活性剂作为“帽式试剂”^[18]), 具有反应体系纯净、方法简单、实验条件容易控制等优势, 且

收稿日期: 2014-07-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21103152); 浙江省自然科学基金项目(LY14E020011)

作者简介: 施海波(1989-), 男, 江苏镇江人, 硕士研究生, 主要从事纳米催化剂方面的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

制备产物分散较好、尺寸均一。所制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物在可见光照射下表现出较好的光催化效果。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器设备

二水氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AR, 天津市博迪化工有限公司); $\text{P25}(\text{TiO}_2)$, AR, 德国 Degussa 公司); 甲醇(CH_3OH , AR, 中国高晶精细化工有限公司); 罗丹明 B(国药集团化学试剂有限公司); N_2 (高纯度, 杭州浙气气体有限公司); 超纯水(H_2O , MILLI-Q)。

光化学反应仪(XPA 系列, 南京胥江机电厂); 真空干燥箱(DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司); 高速台式离心机 TGL-10B-C 型(上海精宏实验设备有限公司); 电子天平 FA-N/JA-N(上海民桥精密科学仪器公司); 超声波清洗器 B3500S-MT(必能信上海有限责任公司)。

1.2 紫外光还原法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$

称取 100 mg P25 置于 pyrex 玻璃试管中, 加入 10 mL 甲醇水溶液(体积比为 1 : 1), 同时将 0.026 6 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10% Cu 负载量)加入 10 mL 超纯水的氯化铜溶液移入 pyrex 玻璃试管。超声处理后, 向试管中充入 N_2 曝气 10 min 除去试管中空气, 密封。将玻璃试管放入光化学反应仪中, 在磁力搅拌下, 500 W 高压汞灯直接光照反应 2 h。反应结束后, 取出紫红色溶液离心并用无水乙醇洗涤一次, 60℃干燥 12 h 后得到土黄色固体粉末。

1.3 表征方法

采用透射电子显微镜(JEM-2010(HR), 日本电子公司)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800, Hitachi)对催化剂形貌进行观察; 采用 X 射线光电子能谱仪(INGA-Energy 200, 英国 Oxford 公司)分析催化剂元素组成; 采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, 美国热电 ARL 公司)检测产物元素的存在形式, 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 2θ 的范围为 $10 \sim 90^\circ$, 以 $0.02^\circ/2\text{ s}$ 的扫描速度进行测定; 通过紫外-可见吸收光谱(UV, 日立 U-3010)表征从氯化铜到铜颗粒的还原过程; 使用紫外-可见分光光度计(JH752 型, 上海菁华科技仪器有限公司)分析 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 降解罗丹明 B 后溶液的吸光度变化。

1.4 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 对罗丹明 B 降解

采用浓度为 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液作为催化剂指针, 用 500 W 金卤灯作为反应光源(配有

滤光片, 滤掉 420 nm 以下波长光源)评价 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 的光催化活性。分别将负载 0%、5%、10%、20% 铜的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (各种光催化剂使用量分别为 100、105.3、116.2、131.9 mg)分散于 20 mL 1.0×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 溶液中, 避光超声 10 min, 搅拌 30 min, 使催化剂分散均匀且达到吸附、脱附平衡。启动光源, 在磁力搅拌, 紫外光照降解。反应过程中, 每间隔一段时间取样, 并离心分离, 所获上层清液通过紫外-可见分光光度计测定其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 紫外光还原法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物

众所周知, 利用紫外光还原法将贵金属 Pt, Au 等负载于 TiO_2 表面的现象是一种典型的光催化反应^[1]。向溶有 TiO_2 , 贵金属前驱体的甲醇/水溶液进行紫外光照射, TiO_2 在紫外光激发下产生空穴/电子对, 由于甲醇作为空穴牺牲剂与激发的空穴反应, 贵金属的前驱体则与激发电子反应, 原位还原于 TiO_2 纳米粒子的表面, 形成贵金属与二氧化钛的复合物。

基于光还原贵金属前驱体反应机理, 尝试了紫外光还原氯化铜反应。为考察反应中各组分的不同作用, 通过以下几组对比实验进行研究, 其中试剂加入情况如下: a) 0.026 6 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 100 mg TiO_2 混合加入到 10 mL 甲醇水溶液(体积比为 1 : 1); b) 0.026 6 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 甲醇水溶液(体积比为 1 : 1); c) 0.026 6 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 mL 水。各反应体系在紫外光照 2 h 后所得产物分别如图 1(a)、(b)、(c)所示。结果显示在 CuCl_2 、

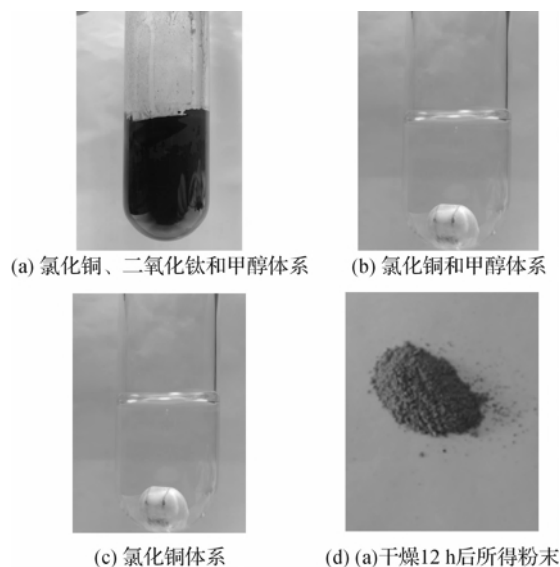


图 1 不同反应体系在紫外光照 2 h 后的变化

TiO₂ 和甲醇都存在的情况下,得到紫红色的 Cu 负载 TiO₂,而未添加 TiO₂ 或甲醇的体系没有产生任何反应变化。由结果可知:首先,笔者所选择的 Cu 前驱体是稳定的,不会发生紫外光分解;其次,TiO₂ 与甲醇分别作为紫外光还原 Cu 的催化剂与空穴牺牲剂,在紫外光还原反应中两者是缺一不可的。

基于光还原贵金属前驱体的理论^[19-20],在此提出制备 Cu/TiO₂ 复合物的原理:在紫外光原位还原体系中,TiO₂ 悬浮液受到紫外光激发产生具有强氧化还原性的电子-空穴对,Cu²⁺ 捕获 TiO₂ 表面的光生电子被还原成 Cu,Cu 沉积到 TiO₂ 后其表面载流子会重新分布,电子从费米能级较高的 TiO₂ 向费米能级较低的 Cu 流动,促进电子与空穴分离,即提高氧化还原效率。同时 CH₃OH 作为空穴牺牲剂被氧化生成 HCHO 和 H₂,使得光生电子-空穴体系维持平衡。其原理如图 2,其中右半部分为氧化还原过程。

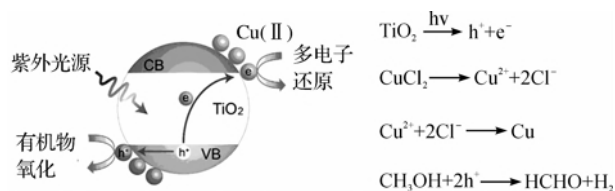


图2 紫外光还原法制备 Cu/TiO₂ 复合物的原理

由于整个紫外光还原反应在惰性气体氛围保护下发生,并且过渡金属 Cu 性质活泼,极易氧化,因此得到的 Cu/TiO₂ (紫色)在后期干燥保存过程中逐步氧化为 Cu₂O/TiO₂ (土黄色)并以此状态稳定存在,如图 1(d)所示。

2.2 紫外光还原过程的紫外-可见吸收光谱分析

对紫外光还原 Cu 反应体系的上层清液进行了紫外-可见吸收光谱分析,紫外-可见吸收光谱分析可以确定特定元素含量,本实验通过每隔 20 min 取上层清液进行检测,以紫外-可见吸收光谱检测分析上层清液中 Cu²⁺ 的变化,结果如图 3 所示。图 3 可见,0 min 时 Cu²⁺ 的最强吸收峰位于 290 nm 处,吸收相对强度达到 2.05。随着光照时间的延长,吸收峰强度逐渐下降,表明 Cu²⁺ 因被还原而不断减少。40 min 后吸收峰强度下降明显加快,表明 40 min 后紫外光还原 Cu²⁺ 的反应速率变快。至 120 min 时,上层清液吸收峰强度降至约最初溶液一半处,这表明此时 Cu²⁺ 已经被大量还原,但反应体系中仍有部分 Cu²⁺ 未被还原,这可能与所制备的过渡金属 Cu 极易被氧化有关。

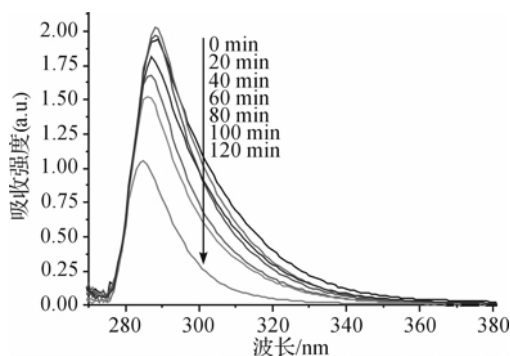


图3 反应体系上层清液中 Cu²⁺ 紫外-可见吸收光谱

2.3 形貌表征

图 4 为 Cu₂O/TiO₂ (10%Cu 负载量)复合物的形貌图及其元素分析结果。图 4(a)为 Cu₂O/TiO₂ 的 TEM 图,可清晰看出片状 TiO₂ 纳米颗粒叠加,其粒径尺寸约为 20~30 nm,经过紫外光还原反应后,TiO₂ 表面负载上分布较稀疏的 Cu₂O 纳米颗粒。图 4(b)为图 4(a)中局部高分辨透射图,可以看出 Cu₂O 颗粒尺寸大约为 3 nm 且分散均匀。图 4(c)为 Cu₂O/TiO₂ SEM 图,从整体上看 Cu₂O/TiO₂ 颗粒较为分散。对图 4(c)中样品进行 X 射线光电子能谱分析得到图 4(d),进一步确认 TiO₂ 表面负载的颗粒元素组成为铜(其中硅元素来源于基底硅片材料)。

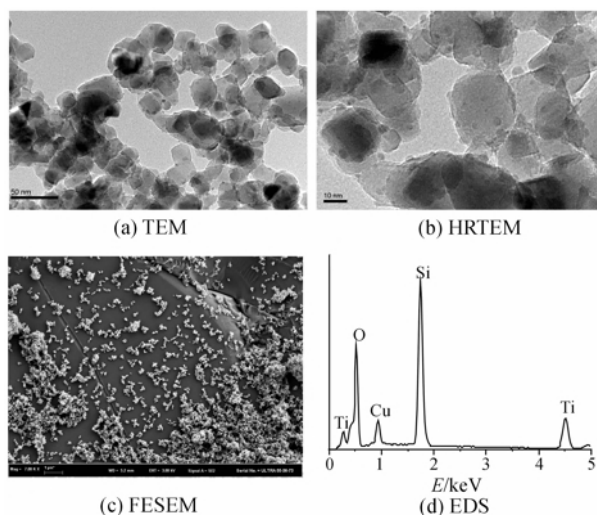


图4 Cu₂O/TiO₂ (10%Cu 负载量)

形貌和 X 射线光电子能谱图

2.3 XRD 表征

图 5 为 10%Cu 负载量的 Cu₂O/TiO₂ 复合物的 XRD 谱图。由图 5 可知,P25 由金红石和锐钛矿组成,这和产品说明一致。Cu₂O 特征峰强度较弱,其衍射峰出现在 36.69°、42.12°、73.9°,这三个峰分别对应于氧化亚铜的(111)、(200)、(311)晶面衍射峰,表明所制备的氧化亚铜为立方晶型(JCPDS No. 05

—667)。图 5 中 Cu_2O 衍射峰较弱的原因可考虑为 Cu_2O 负载颗粒较小,均匀分散所导致。

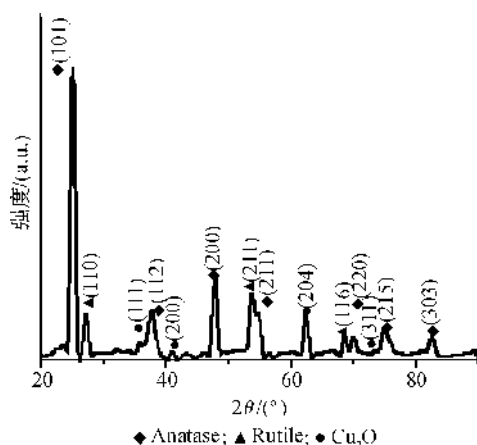


图 5 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物 XRD 图

2.4 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物光催化降解罗丹明 B

笔者所制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物采用窄带隙半导体 Cu_2O 与宽带隙半导体 TiO_2 (锐钛矿相 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV) 复合,形成 Cu_2O 敏化 TiO_2 异质结构,提高 TiO_2 在可见光下的光催化活性^[21]。图 6 为 5%、10%、20% Cu 负载量的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 和 P25 在可见光照射下对罗丹明 B 的光催化降解曲线。由图 6 可知,在可见光照射下,P25 对罗丹明 B 仍然有微弱的降解效果,6 h 后约降解为原罗丹明 B 浓度 7/10,这可能是由于罗丹明 B 的光敏化所致^[22]。在可见光照射下 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物具有很明显的光催化效果,不同 Cu 含量的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 均表现出比纯 TiO_2 更优越的光催化效果。随着 Cu_2O 负载量逐步升高,光催化降解能力也呈现逐步提高趋势,只是提高趋势逐渐趋于缓慢。由图 6 还可见,20% Cu 负载量的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物显示较高的可见光催化活性,6 h 后仅有少量罗丹明 B 未被降解(降解率约达到 96%),远远超过纯 P25 对罗丹明 B 的降解。

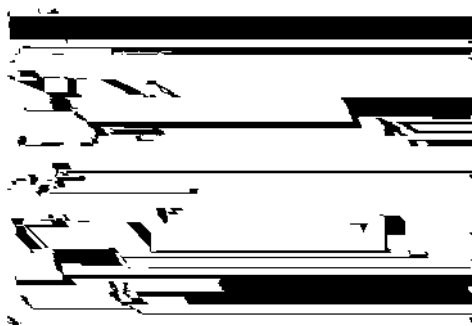


图 6 P25、不同 Cu 含量的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 在可见光下对罗丹明 B 的光催化降解

通过光催化实验可以看出,在 TiO_2 纳米粒子表面负载 Cu_2O 纳米颗粒,形成的复合型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米光催化剂,其光催化性能较纯 TiO_2 光催化性能有了明显提高。究其原因,可以归纳为以下几个方面:首先, Cu_2O 纳米粒子在 TiO_2 纳米粒子表面的沉积能有效提高样品的光学响应范围,促进光催化剂对光子的利用率,进而提高其光催化活性;其次,在可见光照射下,由于 Cu_2O 纳米粒子负载在 TiO_2 表面,充当了电子捕获阱的作用,能有效捕获光电子,降低电子和空穴复合几率,从而提高 TiO_2 的光催化性能。

3 结 论

本文以紫外光还原法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合材料并研究了其光催化性能。通过 TEM、EDS、XRD 等分析表明负载于 TiO_2 表面的 Cu_2O 纳米粒子粒径约为 3 nm,尺寸均一且高度分散。通过对反应体系的上层清液进行紫外-可见吸收光谱分析,表明紫外光还原氯化铜反应是一个逐步还原过程。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物在可见光下对罗丹明 B 具有良好的降解效果,降解率随着铜负载量增加而提高,负载量为 20% 的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合物对罗丹明 B 降解率可达到 96%,远远高于纯 TiO_2 (约为 26%)。这表明 TiO_2 通过与 Cu_2O 复合,不仅将 TiO_2 的光响应范围由紫外光区域扩展至可见光区域,而且能有效提高对罗丹明 B 光催化降解的效率。

参考文献:

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Vamathevan V, Tse H, Amal R, et al. Effects of Fe^{3+} and Ag^+ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water[J]. Catal Today, 2001, 68: 201-208.
- [3] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(1): 303-304.
- [4] 姜丽娜, 刘金华, 孟德营. 二氧化钛光催化技术的应用[J]. 山东陶瓷, 2009, 32(5): 34-36.
- [5] Kiyonaga T, Mitsui T, Torikoshi M, et al. Ultrafast photosynthetic reduction of elemental sulfur by Au nanoparticle-loaded TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(22): 10771-10778.
- [6] 黄 荔, 全水清. 纳米 TiO_2 光催化材料改性研究进展[J]. 江西科学, 2009, 26(6): 997-1001.

- [7] Kumar P S S, Sivakumar R, Anandan S, et al. Photocatalytic degradation of acid Red 88 using Au-TiO₂ nano-particles in aqueous solutions[J]. Water Res, 2008, 42(19): 4878-4884.
- [8] 张青红, 高 濂. 高度分散的 Pt/TiO₂ 的制备及光催化活性[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 65-70.
- [9] 刘秀华, 邓 义, 龙素群, 等. Pt/TiO₂ 纳米粒子的制备及其光催化性能研究[J]. 功能材料, 2008, 38(A07): 2407-2411.
- [10] 姜艳丽, 刘惠玲, 田玫, 等. 离子溅射沉积法制备 Pt-TiO₂/Ti 催化剂及其性能研究[J]. 功能材料, 2007, 38(A07): 2412-2414.
- [11] Kominami H, Kato J, Murakami S, et al. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities[J]. Catalysis Today, 2003, 84(3): 181-189.
- [12] Puma G L. Novel one step hydrothermal synthesis of TiO₂/WO₃ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2007(45): 4749-4751.
- [13] Snoke D. Coherent excitation waves[J]. Science, 1996, 273: 1351-1352.
- [14] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407: 496-499.
- [15] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions[J]. Catalysis Today, 2005, 101(3): 315-321.
- [16] Li J, Liu L, Yu Y, et al. Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO₂ — Cu₂O particle composites with a novel electrochemical method[J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(9): 940-943.
- [17] Senevirathna M K I, Pitigala P, Tennakone K. Water photoreduction with Cu₂O quantum dots on TiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 171(3): 257-259.
- [18] Zhang Z, Hui J, Liu Z C, et al. Glycine-mediated syntheses of Pt concave nanocubes with high-index {hk0} facets and their enhanced electrocatalytic activities [J]. Langmuir, 2012, 28(42): 14845-14848.
- [19] 唐 勇, 贾立山, 方维平, 等. Pt 沉积对 LaCoO₃ 光催化还原二氧化碳活性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2008, 26(4): 672-676.
- [20] 次立杰. Cu/TiO₂ 纳米线的制备及其光催化性能[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 92-94.
- [21] Yang L, Luo S, Li Y, et al. High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ p-n heterojunction network catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7641-7646.
- [22] Yan X, Ohno T, Nishijima K, et al. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? a study with visible-light responsive titania[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 429(4): 606-610.

Preparation of Cu₂O/TiO₂ Composite via UV-Reduction Method and Its Photocatalytic Properties

SHI Hai-bo, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By using copper chloride as copper source and titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles as the carrier, Cu₂O/TiO₂ composite was prepared via UV photoreduction method after drying under 60°C. The Cu₂O/TiO₂ composite was characterized by XRD, TEM, SEM and EDS. Besides, the reduction process from copper chloride to copper particles was explored via UV-visible absorption spectrum. The results show that Cu₂O/TiO₂ composite can be gained from the product UV photo-reduction after drying under 60°C. ; Cu₂O particles with average diameter of 3 nm are highly dispersed on the surface of TiO₂; the particle size is even. Through Cu₂O load, the effect of Cu₂O load Cu₂O load on visible light photocatalytic degradation of Rhodamine B was explored. The result indicates that Cu₂O/TiO₂ with high Cu₂O load has obvious degradation effect on Rhodamine B.

Key words: photo-reduction; Cu₂O/TiO₂ composite; photocatalytic degradation; Rhodamine B

(责任编辑: 张祖尧)