

Cu 掺杂 TiO₂ 及其纳米管的制备、表征与光催化性能

王泽高¹ 郑树楠² 贾春阳^{*1} 延 卫^{*2}

(¹ 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

(² 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 通过溶胶-凝胶法和水热法制备了 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米粉末及其纳米管, 并通过 XRD、TEM、FE-SEM、EDS、UV-Vis/DRS 等手段分析了样品的结构。发现以 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米粉末为水热反应原料制备的纳米管中不含 Cu, 对其原因进行了分析讨论并通过 Zn 掺杂 TiO₂ 纳米粉末证实; 以金属掺杂 TiO₂ 纳米粉末为原料, 通过水热法制备 TiO₂ 纳米管中不含有相应金属离子, 这是由于金属离子在强碱水热条件下形成金属配离子, 使金属离子溶解于水中而不能形成金属掺杂 TiO₂ 纳米管。对所得样品进行了光催化性能测试, 发现: Cu 掺杂 TiO₂ 粉末的光催化产氢效率为 0.75 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 高于由其本身及 P25 通过水热法制备的 TiO₂ 纳米管(分别为: 0.42 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 0.25 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$)的光催化产氢效率。

关键词: 二氧化钛; 掺杂; 纳米管; 光催化

中图分类号: O614.121; O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0875-04

Preparation, Structure Characterization and Photocatalytic Performance of Cu Doped TiO₂ Nanopowder and Its Corresponding Nanotube

WANG Ze-Gao¹ ZHENG Shu-Nan² JIA Chun-Yang^{*1} YAN Wei^{*2}

(¹ State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Microelectronic and Solid-State Electronic, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

(² State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: The Cu doped TiO₂ nanopowder and its corresponding nanotube were prepared by sol-gel method and hydrothermal method, respectively. The samples were characterized by XRD, TEM, FE-SEM, EDS, UV-Vis/DRS. When the Cu doped TiO₂ nanopowder is used as starting material to prepare the corresponding nanotube by hydrothermal method, there is no Cu element in the nanotube. The mechanism for this result maybe due to the reaction of metal ions with strong alkali under the hydrothermal condition and further dissolution in water, so there is no metal ions doped into the nanotube. The result of Zn doped TiO₂ nanopowder as starting material to make its corresponding nanotube under the same method also suggests the same mechanism. The photogenerating hydrogen speed of Cu doped TiO₂ nanopowder is the highest (0.75 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$) compared with those of the nanotubes (0.42 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 0.25 $\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$) from the Cu doped TiO₂ nanopowder and P25 nanopowder.

Key words: TiO₂; doped; nanotube; photocatalytic

TiO₂ 作为一种稳定的光催化剂, 其催化活性主要受制于光生电子-空穴对数及其寿命。研究发现,

掺杂金属离子不但可以有效降低 TiO₂ 的禁带宽度, 提高光生电子-空穴对数; 而且掺杂金属在 TiO₂ 表

收稿日期: 2009-10-26。收修改稿日期: 2010-01-28。

国家自然科学基金(No.20602005, 20873015), 电子科技大学青年基金重点项目(No.JX0671), 四川省科技厅科技支撑项目(No.2009FZ0230), 国家大学生创新实验计划资助。

*通讯联系人。E-mail: cyjia@uestc.edu.cn, yanwei@mail.xjtu.edu.cn

第一作者: 王泽高, 男, 24 岁, 在读硕士研究生; 研究方向: 电子材料与器件。

面可以形成相应氧化物空间电荷层促进光生电子-空穴对的有效分离,提高 TiO_2 光催化效率^[1-3]。1998 年 Tomoko Kasuga 等^[4]通过水热法制备 TiO_2 纳米管,引起了人们广泛的兴趣。Peng 等^[5]发现 TiO_2 纳米管的比表面积比粉末的大,有利于提高 TiO_2 的光催化性能。其间一些新的 TiO_2 纳米管的制备方法被陆续报道,如模板法^[6-8]、阳极氧化法^[9-10]以及水热法^[11-12]。最近, Li 等^[13]将 $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ 与水热制备的 TiO_2 纳米管表面羟基(-OH)成键制备了 Cu 掺杂的 TiO_2 纳米管,发现这些金属掺杂 TiO_2 纳米管的光电性能均有明显提高。

尽管许多学者制备了金属离子掺杂 TiO_2 粉末及金属离子表面修饰 TiO_2 纳米管,并对其光催化性能进行了研究。但利用金属离子掺杂 TiO_2 纳米粉末为原料,进而制备金属离子掺杂 TiO_2 纳米管的研究报道还未见到。本工作通过溶胶-凝胶法制备了 Cu 掺杂 TiO_2 纳米粉末,进一步利用该粉末在水热法的条件下制备了 TiO_2 纳米管。通过 XRD、TEM、FE-SEM、EDS、UV-Vis/DRS 分析了掺杂纳米粉末及纳米管的结构特性,并进一步研究了其光催化活性。

1 实验部分

1.1 原料

钛酸丁酯(成都方舟化学试剂厂, C.P.)、硝酸铜(天津市津北精细化工有限公司, A.R.)、氢氧化钠(天津市瑞金特化学品有限公司, A.R.)、无水乙醇(成都方舟化学试剂厂, A.R.)、硝酸(成都欣海兴化工试剂厂, A.R.)、P25 二氧化钛样品购自 Acros Organics。以上药品使用前没有经过再次提纯。

1.2 实验

5.0 mL 钛酸丁酯溶于 20.0 mL 无水乙醇得到溶液 A。将 27.8 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 粉末溶解在 10.0 mL 蒸馏水、10.0 mL 乙醇和 2.0 mL 浓硝酸的混合溶液中,搅拌 1 h 后,将 A 溶液慢速滴入其中,快速搅拌,形成溶胶。将溶胶陈化 24 h,于 100 °C 下烘干,600 °C 下烧结 3 h,得到 Cu 掺杂 TiO_2 粉末 S0。

取 100.0 mg S0 粉末投入装有 35.0 mL, 10.0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液的高压釜(容积为 50 mL)中。将高压釜于 150 °C 下保温 48 h,过滤,经 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 清洗至酸性,用蒸馏水洗至中性,得到纳米管 S1。再将其在 90 °C 下烘干,450 °C 下烧结 2 h,得到纳米管 S2。同样利用水热法以商业 P25 为原料,通过相同实验条件制备纯 TiO_2 纳米管 NT,以

备比较使用。

1.3 测试方法

光催化产氢实验是在自制的内置式石英玻璃反应器中进行的。用 0.1 mol·L⁻¹ Na_2S 、0.04 mol·L⁻¹ Na_2SO_3 复合体系为牺牲剂,300 W 准直高压汞灯为内置式光源,50.0 mL 去离子水,50.0 mg 催化剂。整个反应体系温度用冷却水循环泵控制为 30±0.2 °C,开灯反应之前通入 N_2 20 min 排除体系中的氧气,用排水法收集气体,HP 6890 GC 进行分析得到产氢量(色谱柱为兰州化物所产 C-2000 型石英毛细管柱,规格(0.53 mm×20 μm×25 m),进样口温度 100 °C、手工进样,每次进样量为 100 μL,不分流,热导(TCD)检测,检测温度 150 °C、柱箱温度为 40 °C 恒温、 N_2 做载气,流速 4.5 mL·min⁻¹)。

本实验中使用 XPert Pra MPD X 型 XRD 衍射仪测定实验样品的 XRD 图,以此来分析样品的晶型(激发光源为 $\text{Cu K}\alpha(\lambda=0.154\ 06\ \text{nm})$,靶电压 40 kV,电流 40 mA,连续扫描方式,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 65^\circ$,入射光发散狭缝为 1/2 度,未使用平行光单色器,无衍射光路防反射狭缝,接收狭缝为 0.3 mm,使用位敏探测器);通过日本电子 JEM-100XCH 型(80 kV 加速电压)透射电子显微镜来分析纳米管的形貌;通过 FEI-INSPECT F 型场发射电镜来分析烧结后的纳米管形貌;通过 JEOL 型 EDS 分析样品中掺杂含量(20 kV);通过日本岛津 UV-2100 型紫外光谱仪来分析 S0、S2 和 NT 样品的紫外可见光吸收特性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图与 TiO_2 标准图(PDF 21-

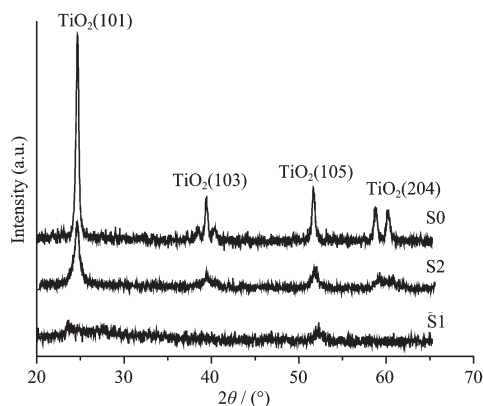


图 1 样品 S0、S1、S2 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of S0, S1 and S2

1276) 对比,发现 600 °C 下烧结制备的 S0 样品粉末为锐钛矿型,这一结果说明掺入 Cu²⁺使 TiO₂ 由锐钛矿相转变为金红石相的转变温度升高。通过 Scherrer 公式计算得到 Cu 掺杂 TiO₂ 粉末粒径大小约 40 nm。从图中可见 S1 没有明显峰位,属于无定型结构。这是由于在强碱条件下,TiO₂ 纳米粉末发生片状脱落,经卷曲形成纳米管。在卷曲过程中,二氧化钛原子堆积方式发生变化,形成了无定型结构。而 S2 具有明显的 XRD 衍射峰,该纳米管由烧结前的无定型结构转变为锐钛矿结构。

2.2 TEM 及 FE-SEM 分析

图 2 是以 S0 为原料通过水热法制备的 S1 样品的透射电镜(TEM)图像。从图中可见,S1 样品的形貌是中空管状,而非实心纳米线,其外径约 10 nm,长度约 300 nm,管壁较薄,纳米管长度及外径分布较均匀。图 3 是 S2 样品的场发射扫描电镜(FE-SEM)照片,由图可见 S2 样品的形貌多为管状,其直径在 10 nm 左右,同时纳米管团聚现象比较严重,管子的

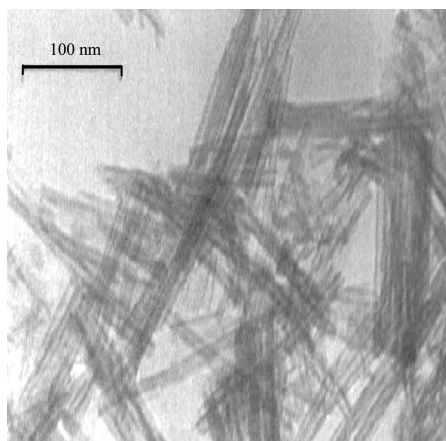


图 2 样品 S1 的 TEM 图

Fig.2 TEM image of S1

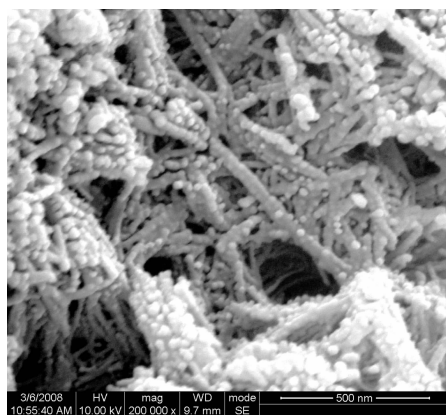


图 3 样品 S2 的 FE-SEM 图

Fig.3 FE-SEM image of S2

弯曲度较大。与烧结前 S1 样品的形貌有较大差别,这可能是由于烧结过程中高温条件下纳米管团聚所致。

2.3 EDS 分析及相应 TiO₂ 纳米管成管机理

由样品 S0 的 EDS 能谱分析可以看出样品 S0 中含有掺杂 Cu 元素。而样品 S2 不含有 Cu 元素,即在水热法生长 TiO₂ 纳米管的过程中导致了 TiO₂ 中 Cu 元素的丢失。这可能是由于在 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米粉末中,Cu 元素以氧化物形式存在于 TiO₂ 中,在高温高压及强碱条件下使 TiO₂ 中的 CuO 溶解于 NaOH 强碱中,生成了 Cu(OH)₄²⁻离子。该过程可能的机理如图 4 所示:

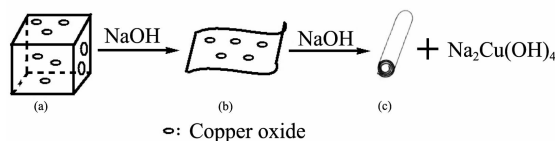


图 4 水热法制备样品 S1 反应机理

Fig.4 Growth mechanism of S1 by hydrothermal method

为了检验 Cu(OH)₄²⁻离子的存在,向水热反应后的滤液中加入葡萄糖溶液,其颜色由蓝色变为砖红色(Cu₂O)(菲林反应),如图 5 所示:

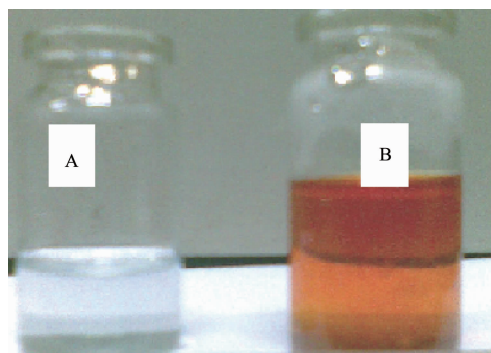


图 5 (A)水热处理 Cu 掺杂 TiO₂ 滤液(浅蓝色); (B)在滤液 A 中加入葡萄糖后溶液(由原来的浅蓝色变为砖红色)

Fig.5 (A) The filtrate of Cu doped TiO₂ powder treated by hydrothermal method (B) The solution of A reacted with glucose

为证实 CuO 在水热条件下能够溶于强碱 NaOH 溶液中,取 100 mg CuO(水热处理的 Cu 掺杂 TiO₂ 粉末中含有 1 mg CuO) 在相同水热条件进行反应,反应后过滤得蓝色溶液。向该蓝色溶液中加入葡萄糖(C₆H₁₂O₆)溶液,产生砖红色沉淀(Cu₂O)。该试验结果说明水热处理 CuO 后的确可以产生 Cu(OH)₄²⁻离子。

为了进一步证实以金属离子掺杂 TiO₂ 粉末为

原料,通过水热法得不到相应的金属离子掺杂 TiO_2 纳米管,利用同样的溶胶-凝胶法制备了 1wt% Zn 掺杂 TiO_2 纳米粉末,并在同样的条件下通过水热合成其纳米管。通过 EDS 分析发现,1wt% Zn 掺杂 TiO_2 纳米粉末中含有 Zn 元素,而对应的纳米管中不含有 Zn 元素。这是由于 TiO_2 中掺入的 Zn 元素在强碱条件下形成了 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 离子而丢失。该试验再次证实了利用掺杂金属元素的 TiO_2 粉末制备相应金属离子掺杂纳米管是不可行的,同时也进一步证实图 4 中的水热法生长 TiO_2 纳米管机理的合理性。

2.4 光学特性分析

图 6 为实验样品的紫外可见漫反射光谱。由图可见,样品 NT、S0 和 S2 的吸收阈值依次红移,样品 NT 及 S2 在可见光区的吸收率非常低,吸收强度基本相同,而样品 S0 在可见光区的吸收强度较高。 Cu 掺杂 TiO_2 ,将在其禁带间形成杂质能级,降低禁带宽度,提高了样品在光照时产生的光生电子数量。而样品 S2 低光吸收率可能是由于掺杂 Cu 元素未能进入 TiO_2 纳米管,使其与样品 NT 基本相同,这与 EDS 分析结果相一致。

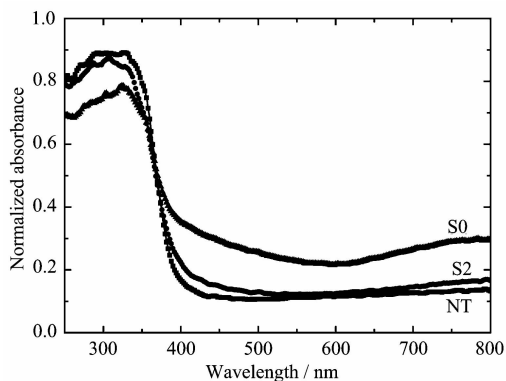


图 6 样品 NT、S0、S2 UV-Vis/DRS 光谱

Fig.6 UV-Vis/DRS spectra of NT, S0 and S2

2.5 光催化产氢测试

图 7 为 3 个样品光催化分解水制备氢气的实验结果。由图可见,NT 样品的产氢效率最低为 $0.25 \mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$,S2 样品的催化效率次之为 $0.42 \mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$,样品 S0 的产氢效率最高达到 $0.75 \mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 。由以上结果可以看出在样品 S0 中,由于掺杂 Cu^{2+} 半径 (0.073 nm) 与 Ti^{4+} 半径 (0.068 nm) 较接近, Cu^{2+} 离子进入 TiO_2 晶格形成代位离子 (Cu_{Ti}),以致在禁带中引入更多的弱束缚电子和杂质能级,有利于光电激发,增加光生电子-空穴对的数量进而提高了光催化性能。因此样品 S0 的光催化效率最高,而样品 S2 的催

化产氢效率比样品 NT 的效率略高,这可能是因为在水热环境中,虽然大部分 Cu 脱离 TiO_2 ,还有极少量 Cu 存在于 TiO_2 纳米管中的原因。此外,由图 7 可见 3 个样品的产氢速率相对稳定,没有随反应的进行而衰减,表明 3 个样品都有较好的光学稳定性。

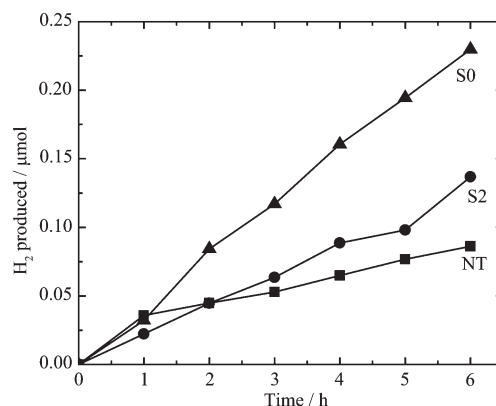


图 7 样品 NT、S1、S2 的光催化产氢曲线

Fig.7 Curves of hydrogen production of NT, S1 and S2

参考文献:

- [1] Feng L R, Lu S J, Qiu F L. *Acta Chim. Sin.*, **2002**,**60**(3): 463-467
- [2] Yang X, Wang Y H, Xu L L, et al. *J. Phy. Chem. C*, **2008** (30),**112**:11481-11489
- [3] Zou X X, Li G D, Guo M Y, et al. *Chem. Eur. J.*, **2008**,**14** (35):11123-11131
- [4] Kasuga T, Hitamatsu M, Hoson A. *Langmuir*, **1998**,**14**(12): 3160~3163
- [5] Hou L R, Yuan C Z, Peng Y. *J. Hazardous Materials*, **2007**, **139**(2):310-315
- [6] Jiang W F, Ling Y H, Bai X D, et al. *Rare Metal Mater. Eng.*, **2007**,**36**(7):1178~1180
- [7] Peng T Y, Hasegawa A, Qiu J R. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**(10): 2011~2016
- [8] Kobayashi S, Hamaski N, Suzuki M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**(23):6550~6551
- [9] Maggie P, Karthik S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(33):16179~16184
- [10] CHENG Wei(程伟), XU Jin-Ye(徐金叶), HU Jing(胡静), et al. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):92-98
- [11] Tian Z R, Voigt J A, Liu J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125** (41):12384-12385
- [12] Nian J N, Teng H S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(9):4193-4198
- [13] Li H B, Duan X C, Liu G C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2008**, **43**(8/9):1971-1981