TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 光催化去除水中腐殖酸*

杨 敏[1**] 鲍治宇[1] 董延茂[2] 赵 丹[1] 邱旻昊[3]

(1. 苏州科技学院，环境科学与工程学院，苏州，215011； 2. 苏州科技学院，化学与生物工程学院，苏州，215009；
3. 苏州市吴中区环境监测站，苏州，215111)

摘 要 以 Cu_2Se 为原料，用溶胶-凝胶法(Sol-Gel) 合成了 TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 光催化剂，用 XRD、FTIR 和 EDAX 等方法进行了表征. 探讨了催化剂制备过程中焙烧温度对催化剂组成、晶型结构和光催化去除水中腐殖酸性能的影响. 当 Cu_2Se/TiO_2 焙烧温度为 450℃，焙烧 2 h 时，Cu_2Se 转化为 CuO 和 Cu_2O(SeO_3) . 室温下当 TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 催化剂投加量为 1.5 g•l^{-1}，溶液 pH 7.0 时，水中腐殖酸的去除率可达到 63.6%.

关键词 TiO_2，CuO，Cu_2O(SeO_3) ，光催化氧化，腐殖酸.

TiO_2的禁带宽度为 3.2 eV，只能被紫外光激发，极大地限制了 TiO_2的应用. TiO_2的载流子复合率较高，量子效率较低[1]，因此需对 TiO_2进行金属离子掺杂[2]、非金属元素掺杂[3-5]、表面贵金属沉积[6-7]、半导体复合[8-9]、染料光敏化[10]等改性. Cu_2Se 是一种优异的相变材料，被广泛地应用于太阳能电池[11]、玻璃材料[12]、光学滤波器、超离子导体、热电转换器等领域[13]. Cu_2Se 的禁带宽度为 1.1—1.4 eV，光电转换效率高[14]，有利于太阳光的高效利用. CuO 的禁带宽度为 1.83—2.08 eV[15]，能被可见光激发.

本文通过在 Cu_2Se 表面负载 TiO_2薄膜，通过焙烧制备 TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 催化剂. Cu_2O(SeO_3) 及 CuO 能与 TiO_2形成异质结构，有利于光生电子-空穴对的分离，从而提高催化剂的催化效率.

1 实验部分

1.1 TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 催化剂的制备与表征

以钛酸四丁酯为前驱体、无水乙醇为溶剂、冰醋酸为抑制剂，采用溶胶凝胶法制备 TiO_2. TiO_2 /CuO/Cu_2O(SeO_3) 催化剂通过在制备 TiO_2的过程中投加一定量 Cu_2Se(中国) 完成.

用 X 射线衍射仪(X-pert PRO MPD，PAN Alytical Company) 测定催化剂的晶型及粒径(Cu 靶辐射，λ = 1.5406Å，步速为 5°•min^{-1}) ; 用红外光谱仪(FTIR-8700，SHIMADZU) 测试催化剂的分子结构; 用 S-570型扫描电镜(配备 EDAX PV9900 能谱仪，日本日立公司) 检测催化剂的元素组成.

1.2 水样的配制

称取一定量腐殖酸，加入 0.1 mol•l^{-1} NaOH 热溶液(60℃左右) ，搅拌溶解，然后用 HCl 调至中性，再用微孔滤膜(孔径为 0.45 μm) 过滤，转移至 1000 ml 的容量瓶中，加去离子水定容，作为储备液待用. 计算储备液的浓度，将储备液适当稀释即得试验所需水样，本试验水样浓度为 10 mg•l^{-1}.

1.3 试验方法

1000 ml 的烧杯作为反应器外层完全用锡纸包裹，以避光并提高紫外线的照射效率. 紫外灯功率为 10 W，波长为 253.7 nm，置于反应器中. 首先将催化剂加入反应器中，开启搅拌器，混合均匀后开始计时，20 min 后取水样检测; 然后开紫外灯，每隔 20 min 取样. 水样经 0.45μm 微孔滤膜过滤后分析，用 UV-7504 紫外-可见分光光度计检测. 本文以 UV_{254}作为 HA 在水中含量的替代参数.

2009 年 12 月 28 日收稿.

* 建设部科技攻关基金资助项目(2008-K4-19) ; 江苏省教育厅高校科研成果产业化推进项目(JHZD08-31) ; 苏州市科技发展计划项目(SG0847) ，苏州科技学院师资培养科研资助、重点学科建设科研项目.

**通讯联系人.

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征

图 1 为不同焙烧温度下制备的催化剂的 XRD 谱图. 由图 1 可知,当焙烧温度为 350℃时,Cu_2Se 被氧化成 $Cu_2O(SeO_3)$ 和 $Cu_{2-x}Se$($x=0$—0.25);当温度升高到 400℃时,Cu_2Se 主要被氧化成 $Cu_2O(SeO_3)$;当温度升高到 450℃时,出现了 CuO 的峰;当温度升高到 500℃时,谱图中 $Cu_2O(SeO_3)$ 的峰消失,以 CuO 的峰为主,与 Skomorokhov A N 等人[16] 的结果一致. 根据 XRD 分析数据,计算各组分含量:

$$W_x = I_x / \left(K_A^X \sum_{i=1}^{N} I_i / K_A^i \right) \tag{1}$$

$$K_A^X = K_X / K_A \tag{2}$$

其中,A 为 N 个相中被选定为内标相的物相,可以是 N 个相中选定的任意相;X 为任意相,$X=1,2\cdots\cdots N$;K_X,K_A 分别为物相 X 和 A 的参比强度(RIR)值.

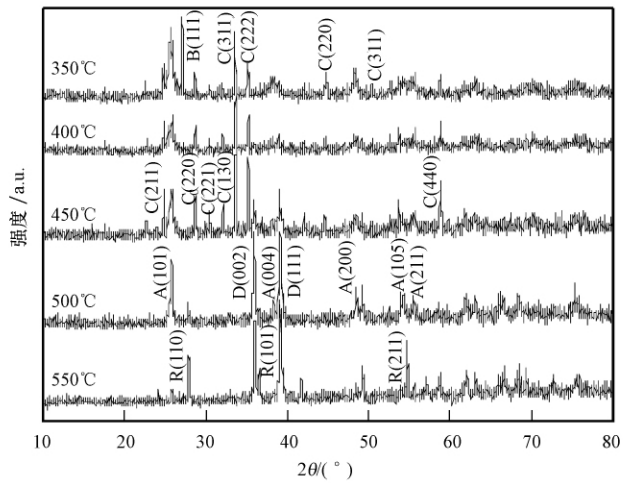

图 1　不同焙烧温度催化剂的 XRD 图

A: TiO_2(锐钛矿相); R: TiO_2(金红石相); B: $Cu_{2-x}Se$; C: $Cu_2O(SeO_3)$; D: CuO

Fig. 1　XRD patterns of catalysts calcined at different temperatures

根据上述计算结果,对照 JCPDS(PDF2004)标准谱图,催化剂组分及晶型如表 1 所示. 随着焙烧温度从 350℃升高到 500℃,锐钛矿型 TiO_2 的特征峰强度逐渐提高. 当温度达到 500℃时,出现了弱的金红石型 TiO_2 的特征峰. 继续升高温度到 550℃时,锐钛矿型 TiO_2 比例下降,以金红石型 TiO_2 为主.

表 1　焙烧温度对催化剂组分及晶型的影响

Table 1　The effect of calcination temperature on the composition and crystal of the catalysts.

编号	焙烧温度/℃	催化剂组分	RIR 值	各组分质量分数/%	标准卡 JCPDS
C-1	350	$Cu_{2-x}Se$	5.79	22.0	[06-0680]
		TiO_2(A)	3.30	33.5	[21-1272]
		$Cu_2O(SeO_3)$	2.33	44.5	[46-0793]
C-2	400	TiO_2(A)	3.30	32.4	[21-1272]
		$Cu_2O(SeO_3)$	2.33	67.6	[46-0793]
C-3	450	TiO_2(A)	3.30	24.3	[21-1272]
		$Cu_2O(SeO_3)$	2.33	59.0	[46-0793]
		CuO	3.91	16.7	[80-1917]
C-4	500	TiO_2(A)	3.30	38.9	[21-1272]
		TiO_2(R)	3.40	16.3	[21-1276]
		CuO	3.91	44.8	[80-1917]
C-5	550	TiO_2(A)	3.30	13.7	[21-1272]
		TiO_2(R)	3.40	35.3	[21-1276]
		CuO	3.91	51.0	[80-1917]

注: A 为锐钛矿相,R 为金红石相.

图 2 为不同焙烧温度催化剂的 EDAX 谱图. 由图 2 可知,催化剂主要元素组成为 Ti、O、Se、Cu; 其中 Se 元素的含量随着焙烧温度的升高而逐渐减少,这可能是因为在焙烧过程中有一部分 Se 与 O_2 结合生成 SeO_2 以气体的形式挥发出去,这与 XRD 分析的结果一致.

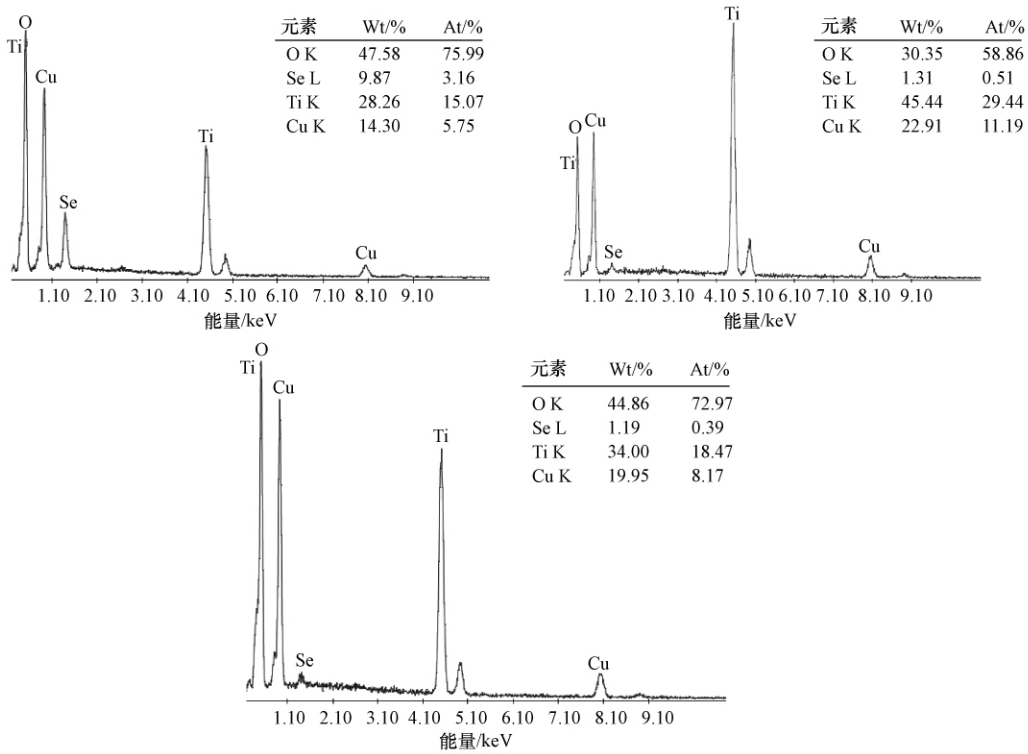

图 2 不同焙烧温度催化剂的 EDAX 图

Fig. 2 EDAX patterns of catalysts calcined at different temperatures

图 3 为催化剂的红外光谱图. 由图 3 可知,波数 492 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 对应 Ti—O 键的特征振动峰; 波数 3500—4000 cm^{-1} 的吸收峰可归结为吸附水 O—H 键的伸缩振动,随着温度的升高,特征峰减弱,说明催化剂经过高温焙烧后有机物及水分都已挥发、降解.

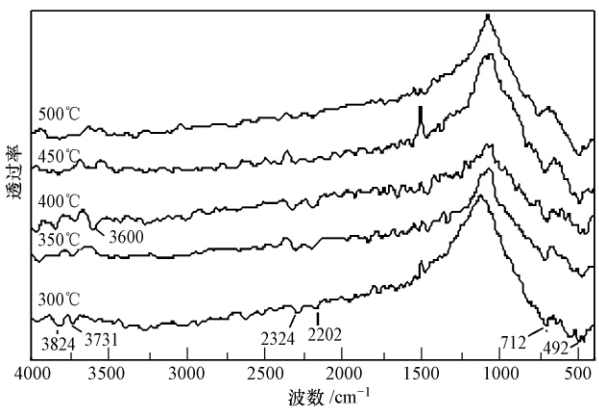

图 3 不同焙烧温度催化剂的红外吸收谱图

Fig. 3 FTIR curves of catalysts calcined at different temperatures

2.2 光催化降解 HA 的研究

不同焙烧温度下制备的催化剂 C-2,C-3 和 C-4 对水中 HA 的降解作用如图 4 所示,HA 溶液初始浓度为 10 $mg \cdot l^{-1}$(初始 pH 值为 10.5),催化剂投加量为 1.5 $g \cdot l^{-1}$,以功率为 10 W 的紫外杀菌灯为光源,其中前 20 min 为暗吸附过程,后 180 min 为光催化降解过程.

研究表明,当焙烧温度为 450℃ 时,催化剂对 HA 的去除率最好. 由 XRD 分析可知,400℃ 热处理后

的催化剂中锐钛矿 TiO_2 的结晶度较差，晶型不够完整，导致催化效率不高; 而 500℃ 热处理后的催化剂虽然 TiO_2 的结晶度较好，但其中大部分 Se 元素在高温下可能以 SeO_2 的形式挥发出去. 当焙烧温度为 450℃ 时，不仅锐钛矿 TiO_2 结晶度很好，晶型完整，而且由元素分析及 XRD 分析可知，此时催化剂中还有 $Cu_2O(SeO_3)$ 及 CuO，其与 TiO_2 结合后可提高催化剂的催化效率，这可能是因为 $Cu_2O(SeO_3)$ 及 CuO 能与 TiO_2 形成异质结构，有利于电子-空穴对的分离，从而提高催化剂的催化效率.

2.3　溶液 pH 值对光催化降解 HA 的影响

不同溶液 pH 值下催化剂 C-3 对水中 HA 的降解作用如图 5 所示，HA 初始浓度为 10 $mg \cdot l^{-1}$，催化剂投加量为 1.5 $g \cdot l^{-1}$，以功率为 10 W 的紫外杀菌灯为光源，其中前 20 min 为暗吸附过程，后 180 min 为光催化降解过程.

从图 5 可以看出，在前 20 min 吸附过程中，催化剂在溶液 pH = 3.5 时对 HA 的去除率最高，可达到 29.9%; pH = 7.0 和 10.5 时，HA 去除率分别为 12.6% 和 3.6%. 可见催化剂对 HA 的吸附量随 pH 值的增大逐渐减小. 这可能是因为催化剂在水溶液时，催化剂表面电荷及氧化还原电位随溶液 pH 值不同而发生改变. pH 为 3.5 时，TiO_2 表面带有正电荷[17]，而 HA 活性官能团中的羧基和酚羟基在水溶液中带有负电荷，HA 与催化剂之间产生静电引力，导致 HA 的吸附量增加; 在碱性溶液中时，催化剂表面带有负电荷，HA 与催化剂之间产生静电斥力，HA 吸附量减小. 同时，在 pH 较高的碱性溶液中，HA 活性官能团中的羧基和羟基大多离解，使 HA 呈现的负电荷相互排斥，构型伸展，亲水性强，因而趋于溶解[18]; 在酸性溶液中，各官能团难于离解而电荷减少，高分子趋于卷缩成团，亲水性弱，因而趋于沉淀或凝聚，有利于其在催化剂表面的吸附.

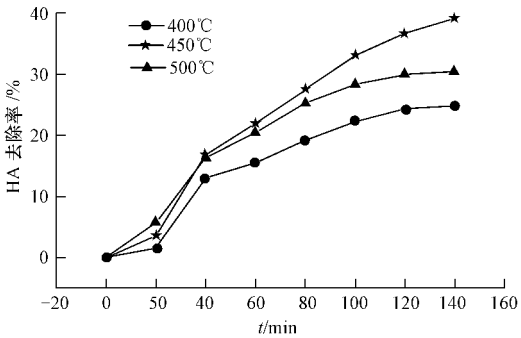

图 4　焙烧温度对腐殖酸去除率的影响

Fig. 4　The influence of calcination temperature on HA removal rate

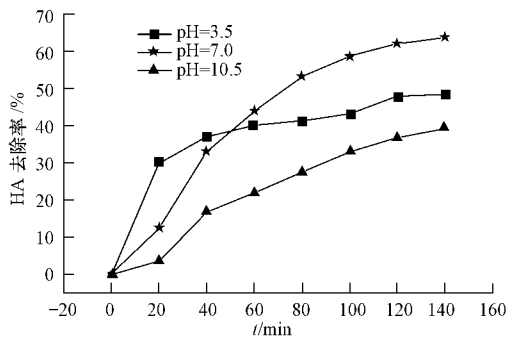

图 5　不同 pH 值溶液腐殖酸去除率随时间的变化

Fig. 5　Variation of HA removal rate with time at different pH

在光催化降解过程中，催化剂在溶液 pH = 7.0 时对 HA 的去除率从 12.6% 逐渐增大到 63.6%; 而在 pH = 3.5 时，40 min 后去除率增大不明显; pH = 10.5 时，光催化氧化反应 120 min 时去除率仅为 35.3%. pH = 3.5 时，由于前 20 min 催化剂表面吸附较多 HA，导致催化剂受紫外光照射的表面积减少，且催化剂优先降解吸附在其表面的 HA，所以光催化氧化开始阶段 HA 去除率增加不明显，同时 HA 在酸性溶液中的溶解度过小，会影响紫外光的透过率而降低其去除率. 催化剂表面产生的 ·OH 只能降解其周围的 HA，适当吸附是光催化氧化的先决条件，当 pH = 10.5 时，催化剂表面吸附的 HA 较少，影响光催化氧化效果，同时随着 pH 值的增大，溶液中 HCO_3^-，CO_3^{2-} 增多，消耗 ·OH，不产生 O^{2-} 和有机自由基，因此光催化氧化速率降低.

3　结论

以 Cu_2Se 为原料，用溶胶-凝胶法合成了 $TiO_2/CuO/Cu_2O(SeO_3)$ 光催化剂，探讨了催化剂制备过程中焙烧温度对催化剂组成、晶型结构和光催化氧化水中 HA 性能的影响. 当 Cu_2Se/TiO_2 焙烧温度为 450℃，焙烧时间为 2 h 时，Cu_2Se 转化为 CuO 和 $Cu_2O(SeO_3)$. 室温下当 $TiO_2/CuO/Cu_2O(SeO_3)$ 催化剂

投加量为 1.5 $g \cdot l^{-1}$，溶液 pH 值为 7.0 时，水中 HA 的去除率可达到 63.6%.

参 考 文 献

[1] 程刚，周孝德，李艳，等. 纳米 ZnO-TiO_2 复合半导体的 La^{3+} 改性及其光催化活性 [J]. 催化学报，2007，28(10)：885-889

[2] 苏碧桃，董娜，幕红梅，等. Fe^{3+}-CdS/TiO_2 复合半导体光催化剂的制备与表征 [J]. 精细化工，2007，24(9)：856-859

[3] Ohno T, Prepatation of visible light active S-doped TiO_2 phptocatalysts and their photo-catalytic actibites [J]. Water Sci Technol, 2004, 49(4): 159-163

[4] Umeba Yashi T, Yamaki T, et al. Visible light-induced degradation if methylene blue on S-doped TiO_2 [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 330-331

[5] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalyst under visible light [J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 364-365

[6] Sasaki T, Koshizaki N, Yoon J W. Preparation of Pt/TiO_2 nanacomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical behaviors [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 145(1-2): 11-16

[7] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO_2 under nisible and UV light irradiation [J]. Journal of Photochemstry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 163(1-2): 37-44

[8] 刘平，周廷云，林华香，等. TiO_2/SnO_2 复合光催化剂的耦合效应 [J]. 物理化学学报，2001，17(3)：265-269

[9] 颜秀茹，白天，霍明亮，等. 核-壳式纳米 SnO_2/TiO_2 光催化剂的制备和性能 [J]. 催化学报，2004，25(2)：120-124

[10] 葛伟杰，周保学，张哲，等. 染料敏化太阳能电池纳米 TiO_2 制备及多孔电极膜研究进展 [J]. 环境化学，2005，24(6)：726-730

[11] Lakshmikumar S T, Rastogi A C. Selenization of Cu and in thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1994, 32(1): 7-19

[12] Haram, Santosh K, Santhanam K S V, et al. Electroless deposition on copper substrates and characterization of thims of copper(Ⅰ) selenide [J]. Materials Research Bulletin, 1992, 27(10): 1185-1191

[13] Mzchado K D, deLima J C, Grandi T A, et al. Structural study of $Cu_{2-x}Se$ alloys produced by mechanical alloying [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 2004, B60: 282-286

[14] Liu K G, Liu H, Wang J Y, et al. Synthesis and characterization of Cu_2Se prepared by hydrothermal Co-reduction [J]. Joural of Alloys and Compounds, 2009

[15] Jun J, Jin C, Kim H, et al. Fabrication and characterization of CuO-core/TiO_2-shell one-dimensional nanostructures [J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 8544-8550

[16] Skomorokhov A N, Trots D M, Knapp M, et al. Structural behaviour of β-$Cu_{2-\delta}Se$($\delta=0$, 0.15, 0.25) in dependence on temperature studied by synchrotron powder diffraction [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 421: 64-71

[17] 刘媛媛，潘纲. 吸附模式对有机物光催化降解的影响 1. H-酸在 TiO_2 表面的吸附模式 [J]. 环境化学，2006，25(1)：1-5

[18] 张红梅. 水中天然有机物腐殖酸的光催化氧化研究 [D]. 西安建筑科技大学硕士学位论文，2003

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TiO_2/CuO/Cu_2O(SeO_3) ON THE REMOVAL OF HOMIC ACIE IN WATER

YANG Min[1] *BAO Zhiyu*[1] *DONG Yanmao*[2] *ZHAO Dan*[1] *QIU Minhao*[3]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215011, China;
2. School of Chemical and Biological Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, 215009, China;
3. Wuzhong Environmental Monitoring Station, Suzhou, 215111, China)

ABSTRACT

The TiO_2/CuO/Cu_2O(SeO_3) photo-catalysts were prepared by sol-gel method. The photo-catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and SEM-EDAX, respectively. The dependence of crystal structure of TiO_2 on the calcination temperature was investigated. The photo-catalytic activity of the TiO_2/CuO/Cu_2O(SeO_3) on the humic acid was also studied. Results showed that CuO and Cu_2O(SeO_3) were produced at 450℃ calcining temperature for 2 hours. The removal rate of humic acid was about 63.6% with 1.5 $g \cdot l^{-1}$ dasage of the catalyst at room temperature and pH = 7.0.

Keywords: TiO_2, CuO, Cu_2O(SeO_3), photocatalytic oxidation, humic acid.