

表面活性剂对 CuO/TiO₂ 结构和光催化活性的影响

徐璇, 吉芳英, 何莉

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要:在催化剂制备过程中分别采用阴离子型、非离子型和阳离子型表面活性剂对 CuO/TiO₂ 进行修饰。采用 XRD、BET、UV-Vis、FTIR、三维荧光和 SEM 对催化剂进行表征,发现表面活性剂的加入和类型变化不对催化剂的晶型和紫外可见吸收特性产生影响,催化剂中均有 CuO 和锐钛矿 TiO₂ 2 种晶体,催化剂吸收阈均达 900 nm。但表面活性剂类型会影响催化剂表面有机基团量、催化剂内氧空位量和催化剂的粒径大小。加入阴离子型表面活性剂后,得到的催化剂表面有机基团和氧空位量最丰富,粒径最小,具有最高的光催化活性;加入阳离子型表面活性剂后,得到的催化剂的活性最差。当用十二烷基硫酸钠为改性剂催化降解邻苯二甲酸二丁酯时,2 h 内邻苯二甲酸二丁酯降解率达到 93%。

关键词:光催化反应;表面活性剂;CuO/TiO₂;邻苯二甲酸二丁酯;催化剂

中图分类号:X703.5 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2011)01-0129-06

Structure and Catalytic Activity of CuO/TiO₂ Modified by Different Kinds of Surfactants

XU Xuan, JI Fang-ying, HE Li

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing, 400045, P. R. China)

Abstract: CuO/TiO₂ is modified by anionic, nonionic and cationic surfactant respectively in the preparation process. XRD, BET, UV-Vis, FTIR, 3D fluorescence and SEM are used to characterize the structure and photocatalytic activity of catalysts, which shows that crystal and UV-visible absorption characteristics of photocatalysts do not change with surfactant modification. All photocatalysts contain anatase TiO₂ and CuO crystal, and their UV-visible absorption edges reach 900 nm. While different kinds of surfactant lead to different amount of organic groups in photocatalytic surface, oxygen vacancies and the particle size of photocatalysts. Photocatalyst modified by anionic surfactant has the highest photocatalytic activity, because it has the richest organic groups and oxygen vacancies, and its particle size is the smallest. In contrast, photocatalyst modified by cationic surfactant has the lowest photocatalytic activity. In addition, degradation of dibutyl phthalate photocatalyzed by sodium dodecyl sulfate modified photocatalysts reaches at 93%.

Key words: photocatalytic reactions; surfactant; CuO/TiO₂; dibutyl phthalate; catalysts

收稿日期:2010-06-10

基金项目:教育部博士点基金资助项目(20070611009);教育部科技创新工程重大项目培育项目(708071)

作者简介:徐璇(1982-),男,博士,主要从事水污染控制理论与技术研究,(E-mail)xuxuan-615@163.com

TiO₂ 光催化技术在水处理领域有着许多先天优势^[1-3]。光催化过程中会产生多种自由基,几乎可以将所有有机物彻底无机化,因此光催化技术在常规生化处理方法难以发挥作用的工业废水处理领域,更是被广大研究人员寄予厚望^[4-5]。近年来,研究人员采用金属掺杂^[6-7]、复合半导体^[8-9]、非金属掺杂^[10-11]、共掺杂^[12-13]和光敏化修饰^[14-15]等多种技术,在 TiO₂ 可见光激发改性方面取得了不少进展,但是光催化量子效率低的问题却始终未能有所突破,这一不足严重限制了光催化技术走向实际工程应用。研究表明^[16-17],污染物在催化剂表面的短暂吸附对光催化过程起着极为重要的作用,提高催化剂对污染物的吸附可以提高光量子的作用效率,从而更快地降解污染物。表面活性剂能改变两相物质间的界面性质,对大多数有机物具有良好的吸附力。因此采用表面活性剂对光催化剂进行表面改性,使光催化剂表面具备表面活性剂亲油性基团,可以增强光催化剂对有机污染物的吸附能力,从而提高光催化剂的催化效率。该文在催化剂制备前期分别采用阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂对 CuO/TiO₂ 光催化剂进行改性,研究了表面活性剂类型对催化剂结构和光催化活性的影响。

1 试验研究

1.1 试剂和仪器

试验所用主要试剂有:钛酸四正丁酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS)、Span80、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(化学纯,天津天泰精细化学品有限公司);冰醋酸、乙醇、硝酸铜和氢氧化钠(分析纯,重庆川东化工公司化学试剂厂);30% H₂O₂(重庆川东化工公司化学试剂厂)。

主要使用的仪器有:傅立叶红外光谱仪(日本岛津),BET 比表面分析仪(美国麦克),X 射线衍射仪(日本岛津),紫外可见分光光度计(日本日立)。

1.2 催化剂制备及表征

取 10 mL 钛酸四正丁酯溶于 40 mL 乙醇,为溶液 A。取 5 mL 无水醋酸、23.5 g Cu(NO₃)₂ 和一定量表面活性剂溶于 40 mL 水,为溶液 B。在搅拌下将 B 缓慢滴加入 A,继续搅拌至混合均匀,老化 2 d 后形成蓝色凝胶。将得到的凝胶在 110℃ 烘干,研磨,在氮气气氛下 450℃ 培烧 5 h(升温速度 2 K/min)得到催化剂成品。根据表面活性剂不同,得到的催化剂分别记为 SDS-C、Span80-C 和 CTAB-C,不加表面活性剂时得到的催化剂为 CuO/TiO₂。表面活性剂和 Cu(NO₃)₂ 均未加入时得到的催化剂为

TiO₂。混合液中 3 种表面活性剂的浓度均为 25℃ 时的临界胶束浓度,以保证表面活性剂吸附充分,浓度分别为 2.3 g/L^[18]、1.0 g/L^[19]、0.3 g/L^[20]。

采用普析通用 XD-2 型 X 射线衍射仪表征催化材料的晶型,Cu K_α(λ=0.154 06 nm) 靶,管电压 36 kV,电流 20 mA,扫描范围 2θ=20°~80°,扫描速率 3°/min。采用 ASAP2010 比表面分析仪进行催化剂的 BET 比表面积。采用 UV-3010 紫外可见光谱仪测试催化剂的可见光吸收性能。通过 IRPrestige-21 型傅立叶红外检测催化剂键结构。采用 F-7000 荧光分光光度计对催化剂进行三维荧光表征,EX Slit=5 nm,EM Slit=5 nm,PMT Volt=400 V,扫描速率 12 000 nm/min。

1.3 光催化活性检测

采用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为光催化活性表征物质。在 1 000 mL 烧杯中加入浓度为 2 mg/L 的 DBP 溶液 500 mL,加入 0.1 g 催化剂,搅拌,在长弧氙灯下照射 2 h 后取样,采用荧光法检测 DBP 浓度^[21]。

2 试验结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 X 射线衍射表征 催化剂晶型结构表征 XRD 图谱见图 1。从 XRD 表征可以看出 4 种催化剂晶型基本相同,均具有 CuO 和锐钛矿 TiO₂ 衍射峰。相比于单一的 TiO₂ 催化剂,CuO 和 TiO₂ 2 种晶体的出现有利于空穴-电子对在光催化剂体内的分离,提高光催化剂的光量子效率。BET 比表面积表征结果为:CuO/TiO₂=27.7 m²/g,SDS-C=52.1 m²/g,Span80-C=87.3 m²/g,CTAB-C=13.4 m²/g。光催化剂的粒径和比表面积是影响催化效率的重要因素,在催化剂的其它性质相同的条件下,比表面积越大,光催化效率就越高。

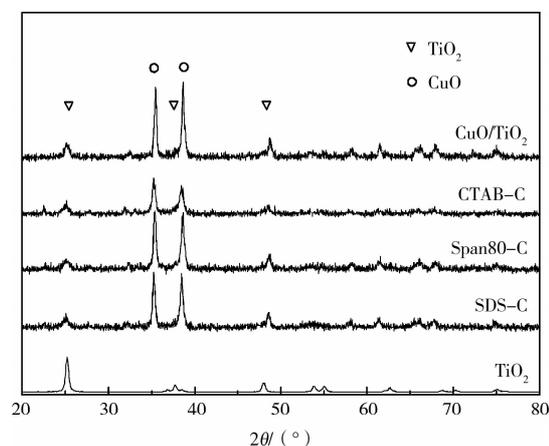


图 1 催化剂 X 射线衍射图谱

2.1.2 紫外可见漫反射表征 催化剂的紫外可见漫反射表征结果见图 2。从图 2 可以看到, CuO 加入后催化剂在紫外和可见光区的光吸收能力都有增强,其中可见光区增加最为明显,催化剂的吸收边红移到了 900 nm 左右。这是由于 CuO 晶体的禁带宽度较小(1.7 eV),拓展了催化剂的光响应范围。从图中还可以看到,表面活性剂的加入以及表面活性剂种类都不会显著影响催化剂的紫外可见吸收性能。

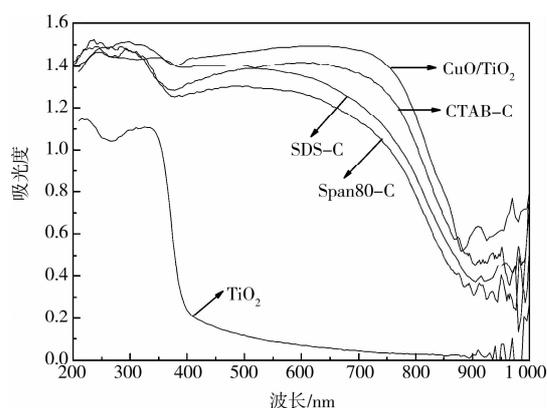


图 2 不同催化剂的紫外可见漫反射图谱

2.1.3 傅立叶变换红外表征 催化剂的傅立叶变换红外表征结果见图 3。从图中可以看出催化剂 SDS-C 具备 C—C 骨架(1 089.78 cm⁻¹、1 116.78 cm⁻¹)和—CH—(827.00 cm⁻¹)基团,可以推测该催化剂上的具有长链烷基型的有机基团。催化剂 CTAB-C 仅具有—CH—基团,而催化剂 Span80-C、CuO/TiO₂ 和 TiO₂ 中没有发现有机基团。几种催化剂均在 462.92 cm⁻¹处具有明显吸收峰,该峰为 Ti—O 的伸缩振动峰。

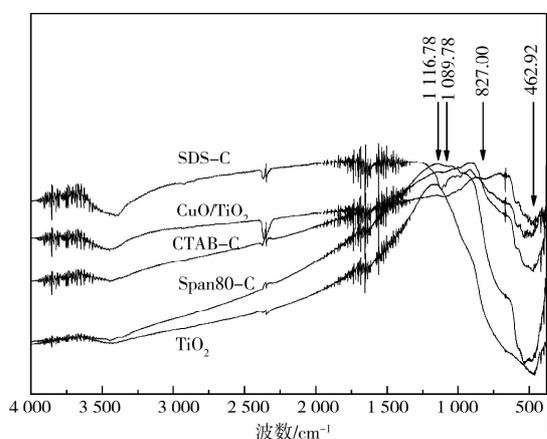


图 3 不同催化剂的傅立叶变换红外图谱

酸性条件下制备催化剂时,催化剂表面带正电荷^[22]。SDS 为阴离子表面活性剂,在电荷作用下其

在催化剂表面的吸附量大于 Span80(非离子表面活性剂)和 CTAB(阳离子表面活性剂),因此采用 SDS 制得的催化剂表面有机基团比后 2 种更丰富。有机基团的存在有利于催化剂吸附有机污染物,将会极大提高光催化体系对有机污染物的吸附降解速率。

2.1.4 三维荧光表征 在紫外可见漫反射图谱类似的情况下,通过荧光表征可以比较催化剂受激发后电子-空穴的复合情况。研究表明^[23-25],在掺 Cu 的光催化剂中光致发光越弱意味着越佳的光催化活性。研究采用三维荧光技术进行催化剂的光致发光表征,结果见图 4。从图中可以看出所有催化剂在 $\lambda_{ex}=270\text{ nm}$, $\lambda_{em}=305\text{ nm}$ 附近都具有荧光峰,其荧光峰强弱顺序为 Span80-C > CTAB-C > CuO/TiO₂ > SDS-C。因此可以推测催化剂的电子-空穴分离效果由好到差的顺序为 SDS-C > CuO/TiO₂ > CTAB-C > Span80-C。

催化剂制备时,钛酸丁酯水解后吸附于其表面的表面活性剂在煅烧过程中会使催化剂局部缺氧,使制得的催化剂上产生氧空位。氧空位具有捕获电子的能力,可以抑制空穴-电子对的复合过程(表现为催化剂荧光降低),从而提高光催化活性。因此采用阴离子型表面活性剂 SDS 改性制得的 SDS-C 催化剂中氧空位量比 Span80-C 和 CTAB-C 多。

2.1.5 扫描电子显微镜表征 图 5 为添加不同表面活性剂后制得的催化剂的扫描电子显微镜照片。从图中可以看出未采用表面活性剂改性前 CuO/TiO₂ 催化剂粒径约为 60 nm,催化剂分散良好。采用 SDS、Span80 和 CTAB 改性后催化剂粒径分别为 15 nm、20 nm 和 60 nm,Span80-C 分散性均略好于另外 2 种。制备催化剂时,表面活性剂吸附于催化剂表面可以通过空间位阻作用阻止 Ti(OH)₄ 团聚,使催化剂粒径更小。SDS 的吸附能力高于 Span80 和 CTAB,因此制得的催化剂粒径最小,而 CTAB 则几乎不会对催化剂粒径产生影响。

2.2 光催化活性检测

在不同催化剂作用下,光照 2 h 内 DBP 的降解率见图 6。从图 6 可以看到几种催化剂均有催化降解 DBP 的能力。光催化活性由强到弱顺序为 SDS-C > CTAB-C > Span80-C > CuO/TiO₂ > TiO₂。试验表明采用 CuO 对 TiO₂ 进行改性后催化剂的光催化活性得到了大幅提升,这是由于 CuO 加入后催化剂的可见光激发能力得到了极大提高(图 2)。从图 6 还可以看出加入表面活性剂后可以提高制得的催化剂的光催化活性,但添加不同表面活性剂后所得催化剂的光催化活性相差较大。在 SDS-C 作用

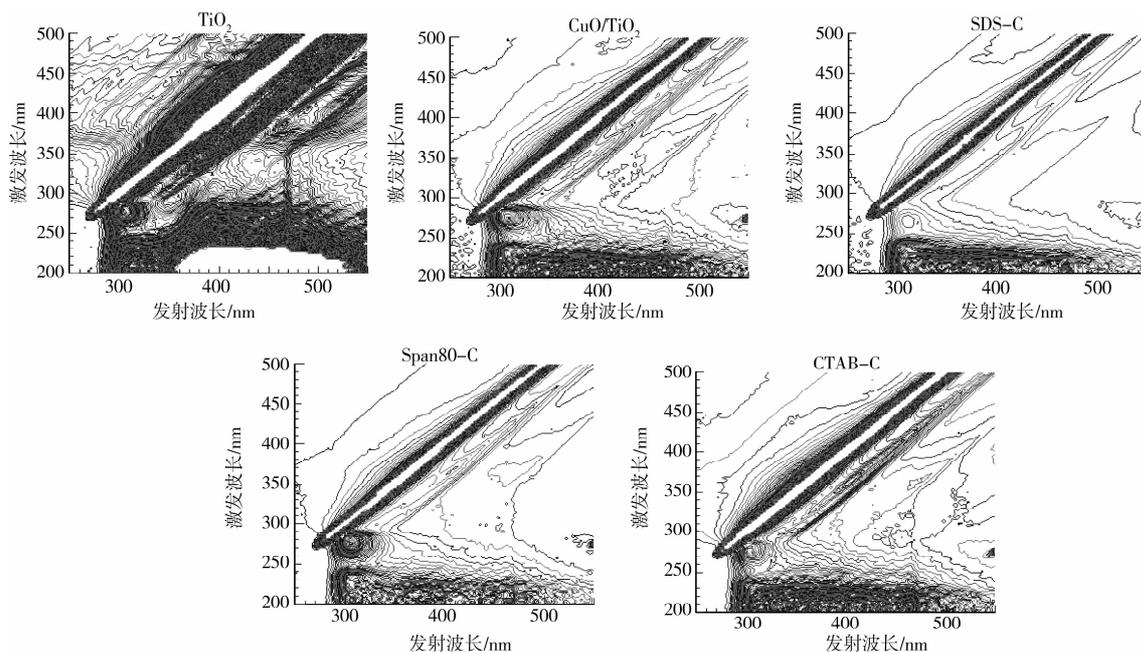


图 4 不同催化剂的三维荧光图谱

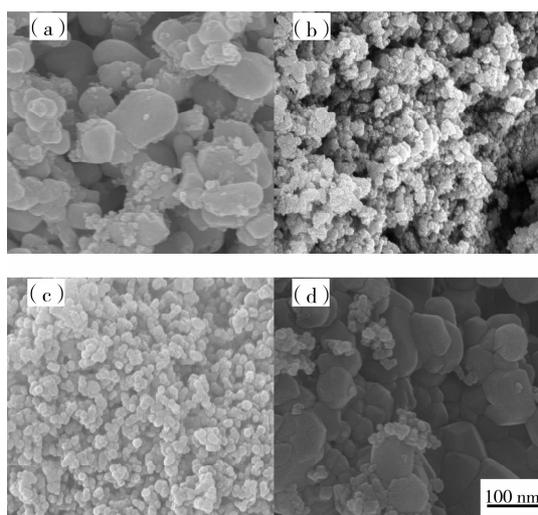


图 5 不同催化剂的 SEM 照片

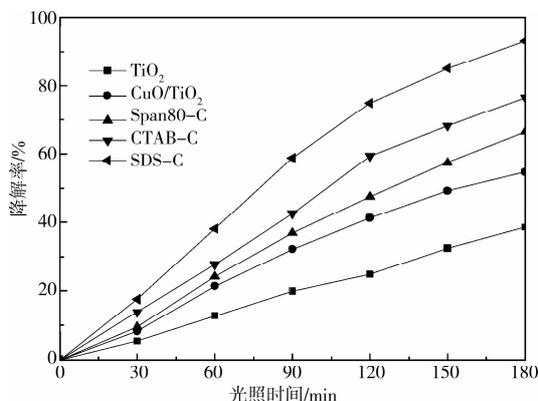


图 6 不同催化剂作用下 DBP 降解曲线

下, DBP 2 h 内降解率达到 93%, 而采用 Span80-C 时降解率仅为 66%。从 UV-Vis 和三维荧光表征可

知 3 种催化剂在具有相似光激发性能的前提下, SDS-C 具有最佳的空穴-电子对分离效率。FTIR 表征发现 SDS-C 表面具有长链型烷基基团, 有利于吸附有机污染物, 且其粒径也最小, 比表面积较大, 因此其光催化活性最佳。Span80-C 虽然比表面积最大, 粒径也小于 CTAB-C, 但是空穴-电子对分离效率最差, 表面也没有有机基团, 因此其光催化活性最差。

3 结论

在制备过程中采用不同的表面活性剂改性 CuO/TiO₂ 光催化剂, 其可见光响应性能均较佳, 吸收阈为 900 nm 左右。表面活性剂类型不会对催化剂晶形产生影响, 但阴离子型表面活性剂更易吸附于催化剂表面, 制得的催化剂表面有机基团最丰富, 催化剂中氧空位最多, 粒径最小。表面活性剂改性可以增强催化剂的光催化效率, 阴离子型表面活性剂的改性效果最佳。SDS 改性后的催化剂 2 h 内对 DBP 的降解率可达 93%。

参考文献:

[1] 张天永, 扈娟, 柴义, 等. 非离子表面活性剂存在下光催化降解有机颜料[J]. 分子催化, 2007, 21(2):149-154.
ZHANG TIAN-YONG, HU JUAN, CHAI YI, et al. Study of photocatalytic degradation of organic pigment in the presence of nonionic surfactant[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2007, 21(2):149-154.

- [2] RYU A, KAZUHIRO S, HIRONORI A. Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 362: 441-444.
- [3] HIROMI Y, MASARU H, JUNKO M, et al. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted TiO₂ catalysts: Fe ion-implanted TiO₂ [J]. Catalysis Today, 2003, 84: 191-196.
- [4] BO S, ETTIREDDY P R, PANAGIOTIS G, et al. TiO₂-loaded Cr-modified molecular sieves for 4-chlorophenol photodegradation under visible light [J]. Journal of Catalysis, 2006, 237: 314-321.
- [5] 牛迎春, 周建敏, 李纯爱, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备及对乙烯工业废水的光催化降解 [J]. 石油炼制与化工, 2008, 29(6): 22-25.
- NIU XIAN-CHUN, ZHOU JIAN-MIN, LI CHUN-AI, et al. Preparation of Nano-TiO₂ film and its photocatalysis degradation of wastewater from ethylene plant [J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2008, 29(6): 22-25.
- [6] LI H X, BIAN Z F, ZHU J, et al. Mesoporous Au/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129 (15): 4538-4539.
- [7] SEERY M K, GEORGE R, FLORIS P, et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry, 2007, 189 (2/3): 258-263.
- [8] LIU Z Y, SUN D D L, GUO P, et al. An efficient bicomponent TiO₂/SnO₂ nanofiber photocatalyst fabricated by electrospinning with a side-by side dual spinneret method [J]. Nano Letter, 2007, 7(4): 1080-1085.
- [9] 王侃, 陈英旭, 叶芬霞. SiO₂ 负载的 TiO₂ 光催化剂可见光催化降解染料污染物 [J]. 催化学报, 2004, 25(12): 931-936.
- WANG KAN, CHEN YING-XU, YE FENG-XIA. Degradation of dye pollutants on SiO₂ Supported TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(12): 931-936.
- [10] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. Applied Catalysis A-General, 2004, 265(1): 115-121.
- [11] FENG X H, ZU Y Q, TAN W F, et al. Arsenite oxidation by three types of manganese oxides [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(2): 292-298.
- [12] LIN L, ZHENG R Y, XIE J L, et al. Synthesis and characterization of phosphor and nitrogen co-doped titania [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76 (122): 196-202.
- [13] CHONG S V, SURESH N, XIA J, et al. TiO₂ nanobelts/CdSSe quantum dots nanocomposite [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111 (28): 10389-10393.
- [14] SAYAMA K, TSUKAGOSHI S, HARA K, et al. Photoelectrochemical properties of aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO₂ film [J]. Phys. Chem. B, 2002, 106: 1363-1371.
- [15] 蔡河山, 刘国光, 吕文英, 等. 纳米 TiO₂ 光催化剂可见光响应的改性研究 [J]. 水资源保护, 2008, 24(2): 86-88.
- CAI HE-SHAN, LIU GUO-GUANG, LU WEN-YING, et al. Modification of visible-light activated nanosized TiO₂ for photocatalysis [J]. Water Resources Protection, 2008, 24(2): 86-88.
- [16] MATTHEWS R W. Adsorption photocatalytic oxidation: A new method of water purification [J]. Chemistry and Industry, 1998(1): 28-30.
- [17] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. 纳米复合 Sb₂O₃/TiO₂ 的光催化性能研究 [J]. 无机化学学报, 2001, 17(1): 40-41.
- LI FANG-BO, GU GUO-BANG, LI XIN-JUN, et al. The Enhanced photo-catalytic behavior of Sb₂O₃/TiO₂ semiconductor nanopowder [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 17(1): 37-42.
- [18] 陈方博, 方云, 吴丽娜. 十二烷基硫酸钠浓溶液的胶束行为与其溶液体相行为间的相关性 [J]. 应用化学, 2008, 25(4): 401-404.
- CHEN FANG-BO, FANG YUN, WU LI-NA. Correlation between micellization and bulk phase behavior of concentrated sodium dodecyl sulfate solution [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25 (4): 401-404.
- [19] 聂凌鸿, 周如金, 宁正祥. 反丁烯二酸蔗糖甲酯合成及乳化特性研究 [J]. 食品工业科技, 2007(10): 200-203.
- NIE LING-HONG, ZHOU RU-JIN, NING ZHENG-XIANG. Synthesis of fumaric acid sucrose ester and emulsifying properties [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007(10): 200-203.
- [20] 杨涛, 李文娟, 周从山. 芘荧光探针光谱法测定 CTAB 临界胶束浓度 [J]. 石化技术与应用, 2007, 25(1): 48-50.
- YANG TAO, LI WEN-JUAN, ZHOU CONG-SHAN. Determination of critical micelle concentration of CTAB

- by pyrene fluorescence probe spectrometry [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2007, 25(1):48-50.
- [21] 张明翠, 庄惠生. 酸性条件下荧光光度法测定水中邻苯二甲酸二丁酯[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(5):113-115.
ZHANG MING-CUI, ZHUANG HUI-SHENG. Determination of dibutyl phthalate in water by fluorescence spectrophotometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, 25(5):113-115.
- [22] NEDOLOUJKO A, KIWI J. TiO₂ speciation precluding mineralization of 4-tert-butylpyridine accelerated mineralization via Fenton photo-assisted reaction[J]. *Water Research*, 2000, 34(13): 3247-3284.
- [23] 辛柏福, 井立强, 付宏刚, 等. 掺杂 Cu 的 TiO₂ 纳米粒子的制备、表征及其光催化活性[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(6):1076-1080.
XIN BAI-FU, JING LI-QIANG, FU HONG-GANG, et al. Preparation and characterization of Cu doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, 25(6):1076-1080.
- [24] 梁爱惠, 陈媛媛, 蒋治良. 液相二氧化钛纳米微粒的荧光和共振散射光谱特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(6):1088-1091.
LIANG AI-HUI, CHEN YUAN-YUAN, JIANG ZHI-LIANG. Fluorescence and resonance scattering spectral properties of TiO₂ nanoparticle in water phase [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(6):1088-1091.
- [25] 陈恩伟, 银董红, 宋慧娟, 等. 镧系离子掺杂 TiO₂ 的制备及其对咪唑降解反应的光催化活性[J]. *催化学报*, 2006, 27(4):344-348.
CHEN EN-WEI, YIN DONG-HONG, SONG HUI-JUAN, et al. Preparation of Lanthanide Ions-Doped TiO₂ and its photocatalytic activity for imidazole degradation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(4):344-348.

(编辑 胡英奎)

(上接第 35 页)

- [12] 邹超英, 赵娟, 梁峰, 等. 冻融环境下混凝土应力-应变关系的试验研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39(2): 229-231.
ZOU CHAOYING, ZHAO JUAN, LIANG FENG, et al. Experimental study on stress-strain relationship of concrete in freeze-thaw environment [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, 39(2):229-231.
- [13] SHANG HUAI-SHUAI, SONG YU-PU. Behavior of air-entrained concrete under the compression with constant confined stress after freeze-thaw cycles [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30(9): 854-860.
- [14] B KUCHARCZYKOV, Z KERNER, O POSPCHAL, et al. Influence of freeze-thaw cycles on fracture parameters values of lightweight concrete [J]. *Procedia Engineering*, 2010, 2(1):959-966.
- [15] 宋玉普, 商怀帅, 张众, 等. 冻融循环后引气混凝土双轴破坏准则研究[J]. *工程力学*, 2007, (6): 134-141.
SONG YUPU, SHANG HUAISHUAI, ZHANG ZHONG, et al. Investigation on Failure Criterion of Air-entrained Concrete Under Biaxial Loads After Freeze-thaw Cycles [J]. *Engineering Mechanics*, 2007, 24(6): 134-141.
- [16] 唐光普, 刘西拉, 施士升. 冻融条件下混凝土破坏面演化模型研究[J]. *岩土力学与工程学报*, 2006, 25(12):2573-2578.
TANG GUABGOY, LIU XILA, SHI SHISHENG. Evolution model of concrete failure surface under freeze-thaw conditions [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2006, 25(12):2573-2578.
- [17] TAEJUN CHO. Prediction of cyclic freeze-thaw damage in concrete structures based on response surface method [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(12): 2031-2040.

(编辑 胡玲)