

微米铜粉/纳米 TiO₂ 复合粒子的低温制备及光吸收性能

闫军¹, 王彬¹, 崔海萍², 杜仕国¹

(军械工程学院 1. 三系; 2. 基础部, 石家庄 050003)

摘要: 利用仿生合成的方法在温和条件下制备了微米铜粉/纳米 TiO₂ 复合粒子. 选择有机胺对 Cu 粉进行表面处理, XPS 分析表明有机胺通过 N 原子与表面 Cu²⁺ 络合形成功能层, 在 Cu 粉表面引入—NH₂ 和—OH 等功能基团, 对比实验证实功能基团能够诱导无机氧化物的仿生沉积. XRD 结果表明铜粉表面包覆的纳米 TiO₂ 呈现锐钛矿晶型, 漫反射光谱(DRS)分析表明, Cu 粉经过有机胺处理后在 716.5nm 处出现了由 Cu²⁺ 离子与 N 配位产生的弱吸收. 复合粒子的光吸收性能介于 TiO₂ 和 Cu 粉之间, Cu 负载后样品的光吸收阈值从 397.5nm 红移至 448.9nm, 红移的原因可归于 Cu 负载后 TiO₂ 导带下出现新能级, 光生电子经过这些中间能级发生跃迁, 所需激发能量降低至可见光范围. 448.9nm 处吸收边的存在表明复合粒子具备可见光催化活性.

关键词: 铜粉; 纳米 TiO₂; 复合颗粒; 仿生合成

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Low Temperature Preparation and Photo-absorbance Property of Micron Size Cu/Nano-TiO₂ Composite Particles

YAN Jun¹, WANG Bin¹, CUI Hai-Ping², DU Shi-Guo¹

(1. The Third Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. The Basic Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: Micron size Cu/nano-TiO₂ composite particles were prepared in ambient conditions by bio-inspired method. The surfaces of Cu particles were modified by a kind of amine, and the analysis of XPS indicated that the functional layer containing —NH₂ and —OH groups was formed on the surface of Cu particles through the coordination of nitrogen in the amine to Cu²⁺. Comparative experiment confirmed that —NH₂ and —OH groups induced the bio-mineralization of nano-TiO₂ on the Cu surfaces. XRD result showed that TiO₂ of anatase type was deposited on the surfaces of Cu particles. Results of diffuse reflectance spectra (DRS) showed that a weak absorption at 716.5nm occurred after Cu particles were modified by the amine, which indicated the coordination of N to Cu²⁺. The photo-absorbance of Cu/nano-TiO₂ composite particles was between the photo-absorbance of TiO₂ and that of Cu. The optical absorption edge of the particles was extended from 397.5nm to about 448.9nm after Cu loading, because Cu loading introduces new mid gap level below the conduction band of TiO₂, and in this way the electron can be excited by visible light through the level. The absorption edge at 448.9nm indicated that Cu/nano-TiO₂ composite particles had the visible light catalytic activity.

Key words: Cu powder; nano-TiO₂; composite particles; bio-inspired preparation

半导体纳米二氧化钛粉末及薄膜具有优异的化学及物理特性, 在环境污水处理等方面有着广泛的应用前景^[1]. 由于纳米二氧化钛对太阳光的利用率较低, 拓展其光响应范围是科研人员关注的焦点. 将

纳米二氧化钛包覆在合适的载体上制备出具有协同效应的核-壳型复合粒子, 能够克服单一使用纳米二氧化钛粉体的缺点, 改善其使用效果^[2-4], 但目前关于微米金属/纳米二氧化钛复合颗粒的研究报道较

收稿日期: 2009-08-10, 收到修改稿日期: 2009-11-09

基金项目: 国家自然科学基金(50842054); 军械工程学院科研基金(YJJXM08008、YJJXM08023)

作者简介: 闫军(1973-), 男, 博士. E-mail: yan-junjun@263.net

少. 梅长松等^[5]研究表明负载金属 Cu 能够拓宽 TiO₂ 的光响应范围, 可见若通过合理的工艺在微米级铜粉表面制备纳米 TiO₂, 使得两者接触形成界面层, 就能获得可利用可见光和室内弱光进行光催化反应的复合粒子.

常规制备纳米二氧化钛往往需要经过 400℃ 以上的高温热处理过程, 由于铜粉在高温下会迅速氧化, 因此发展一种简便、有效的低温制备工艺将具有更广泛的应用前景. 仿生合成由于具有传统物理和化学方法无可比拟的优点, 如成本低、可以在低温下获得材料、不用后续热处理就可以获得致密的晶态膜、基体不受限制, 包括塑料和其它温度敏感材料以及微观结构易于控制等^[6], 受到研究者的广泛关注. 本工作利用仿生合成的方法制备微米铜粉/纳米 TiO₂ 复合粒子.

1 实验

1.1 样品制备

实验中使用的试剂包括钛酸丁酯(CP, 上海美兴化工有限公司); 铜粉(表面包覆硬脂酸, 纯度 99.5%, 74μm, 上海九凌冶炼公司); 盐酸(AR, 石家庄市华迪化工工贸有限公司); 无水乙醇(AR, 天津市永大化学试剂开发中心)和氯化锡(AR, 天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司).

由于氧化物与金属衬底在化学成份、晶体结构等方面的差异, 两者的界面匹配性差, 在液相沉积过程中 TiO₂ 更倾向于均相成核. 为了实现 TiO₂ 在金属铜表面的沉积, 需要对铜粉进行表面改性处理, 引入 -NH₂ 和 -OH 等功能基团, 通过这些基团的配位、吸附作用控制晶体的成核或结晶^[7-9]. 根据前期研究结果, 实验选择一种具有如下结构的有机胺^[10]:



该有机胺是一种碱性物质, 可由苯酚和乙二胺等合成. 具体的表面处理工艺为: 在无水乙醇中加入适量的 Cu 粉和有机胺(相对于 Cu 粉的 1wt%), 磁力搅拌 30min 后, 分离 Cu 粉并用无水乙醇充分洗涤 3~5 次, 在 60℃ 真空干燥后即处理样品.

在三孔烧瓶中加入 10g 表面处理后的铜粉、80mL 无水乙醇和 0.1g 氯化锡备用. 在含有 0.2mL 乙酰丙酮、3mL 钛酸丁酯的无水乙醇溶液中, 逐滴加入 10mL 蒸馏水后形成白色沉淀, 然后在剧烈搅拌下加入浓 HNO₃ 获得透明溶胶. 将上述溶胶转移至盛有铜粉和无水乙醇的三孔烧瓶中, 开启搅拌器, 控制水浴温度 80℃, 加热回流 30min 后, 停止搅拌、静置分离

铜粉, 依次用无水乙醇和蒸馏水充分洗涤, 真空恒温干燥(65℃)得到 Cu/TiO₂ 复合粒子. 在上述制备过程中不加入铜粉, 直接回流溶胶样品, 就可以获得相应的粉体样品, 称之为空载样品.

1.2 样品表征

利用 XL30S-FEG 场发射扫描电镜观察样品的表面形貌. 样品的 XPS 在 ESCA System 的 PHI1600X 射线光电子能谱仪上测试, 用 AlKα 线 ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) 作 X 射线源. 样品的物相用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance 型)进行分析, 采用 Cu(Kα, $\lambda = 0.15406\text{nm}$) 靶. 漫反射光谱(DRS)在日本岛津 UV-3100 紫外-可见吸收光谱仪上测定, 以 BaSO₄ 为背底, 中等速度扫描.

2 结果与讨论

2.1 Cu 粉表面功能膜组成分析

XPS 分析表明经过有机胺处理后 Cu 粉表面除 C、O、Cu 元素之外, 还出现了 N1s 特征峰, N1s 峰的出现是样品表面形成有机功能膜层的有力证据. 研究表明, 物理吸附在固体基体表面上的有机分子很容易被有机溶剂洗去^[11], 而在本实验制备过程中铜粉经过有机溶剂反复洗涤后表面仍存在氮元素, 说明该有机碱与基底表面发生反应, 能够形成功能膜层.

图 1 为原始 Cu 粉(a)和处理 Cu 粉(b)的 Cu2p 峰的解析谱, 两种样品的 Cu2p 特征峰均显示出明显的振激峰(shake-up), 表明 Cu 粉表面膜层中 Cu 元素主要以 Cu²⁺ 的形式存在^[12]. 原始 Cu 粉表面包覆硬脂酸, 硬脂酸以 O 原子与 Cu²⁺ 在表面形成金属皂, Cu2p 结合能为 933.0eV, 而处理样品 Cu2p 的结合能为 933.35eV, 两者相差 0.35eV, 可能由原始 Cu 粉的 O 配位转变为 N 配位, 由于 N 的电子亲和势低于氧而导致 Cu²⁺ 峰的位移. 为了进一步说明, 对 N 元素的 X 射线光电子能谱进行详细分析.

图 2(a)是处理铜粉表面 N 元素的 XPS 精细吸收峰, 该峰具有不对称的形状, 表面有机氨基中 N 元素的结合能为 398.8eV, 而与 Cu²⁺ 配位 N 元素的结合能为 399.7eV, 结合能增大可归因于 N 配位后电子云密度降低所致^[13], 这说明该有机胺的部分 N 原子与 Cu²⁺ 之间发生络合反应.

另外, 处理样品的 O1s 特征峰(图 2(b))显示出表面存在四种类型的氧元素, 结合能为 529.6eV 代表 CuO 中的 O 元素; 而 531.2eV 属于 Cu(OH)₂, 吸附氧的结合能为 530.4eV, 而表面羟基(-OH)中 O 元素的结合能为 532.2eV^[14]. 由此可见, 经过处理后 Cu 粉表面引入含有 -NH₂ 和 -OH 等功能基团, 在

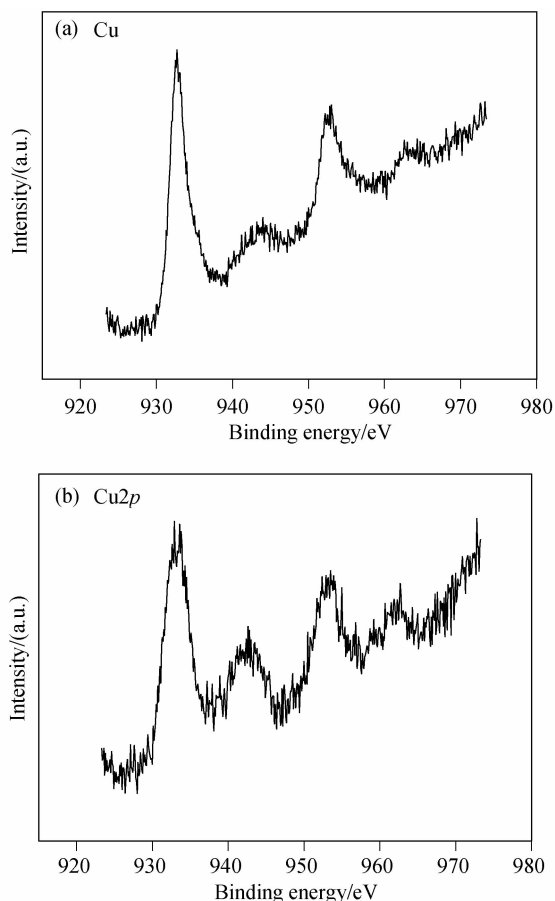


图 1 原始 Cu 粉(a)和处理 Cu 粉(b)的 Cu_{2p} 峰解析谱
Fig. 1 XPS of Cu_{2p} of the original (a) and the modified Cu particles (b)

其诱导下将促进铜粉表面上无机氧化物的异相沉积.

2.2 功能层诱导 TiO₂ 在 Cu 表面的仿生沉积

对比实验证实了铜粉表面—NH₂ 和—OH 等功能基团对沉积 TiO₂ 颗粒的诱导作用. 在相同条件下使用原始铜粉和处理铜粉进行包覆实验, 分别获得样品 1 和样品 2, 样品的表面形貌如图 3 所示. 图 3(a) 是原始铜粉的表面形貌, 若直接使用原始铜粉进行 TiO₂ 沉积, 结果如图 3(b)所示, 发现在 Cu 粉的周围形成针状聚集体, 样品经过仔细清洗后, 进一步观察分析表明 Cu 粉表面没有形成 TiO₂ 包覆. 由于原始 Cu 粉表面不存在促进 TiO₂ 晶体成核的基团, 溶液中的 TiO₂ 更倾向于均相成核. 图 3(c)、(d)是经过功能化处理 Cu 粉表面 TiO₂ 沉积后的电镜照片, 由图可见, 在铜粉表面覆盖均一的 TiO₂ 包覆层, 形成了微米铜粉/纳米 TiO₂ 复合粒子.

对空载实验获得的 TiO₂ 粉体进行 XRD 分析, 结果如图 4 所示, 该粉体分别在衍射角 2θ 为 25.5°、37.3°、47.9°、54.1°和 61.1°出现衍射峰, 与锐钛矿型 TiO₂ 标准衍射谱一致. 锐钛矿晶相的特征峰($2\theta = 25.5^\circ$)对应(110)晶面, 而宽化的峰表明存在尺寸微

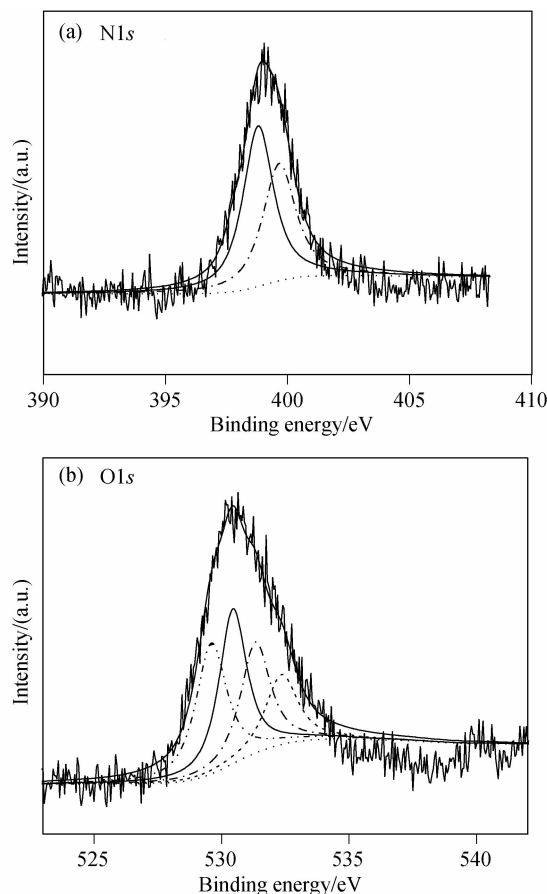


图 2 样品的 N1s(a)和 O1s(b)特征峰高斯拟合结果
Fig. 2 Gaussian separation of the XPS for N1s (a) and O1s (b)

小的纳米颗粒^[15].

2.3 样品的紫外-可见漫反射光谱

图 5(a)是本实验获得 TiO₂ 样品、原始铜粉、表面处理铜粉和 Cu/TiO₂ 复合粒子的 UV-Vis 漫反射光谱, 可以看出, TiO₂ 样品在紫外区有较强的吸收, 呈明显的半导体光吸收特性. 铜粉吸收边的位置出现在可见光区, 而复合粒子在紫外和可见光区的吸收介于 TiO₂ 和 Cu 粉之间. 根据 Kubelka-Munk 理论及相关表达式^[16]:

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}$$

K 为吸收系数, S 为散射系数; R_∞ 为无限厚样品反射率的极限值. 将 TiO₂ 和 Cu/TiO₂ 复合粒子的反射谱转换成吸收谱, 如图 5(b)所示, TiO₂ 样品吸收边界起始点对应波长(光吸收阈值)可估算为 397.5nm(3.12eV), 而负载铜粉后样品的吸收边出现在 448.9nm(2.76eV), 相比空载样品光吸收阈值红移约 51nm, 可归因于金属 Cu 的负载使复合材料的体系在 E_F 以下处出现新能级, 主要由 Cu 的 3d 组成^[17], 价带和导带之间产生中间能级, 光生电子和空穴可以经过这些中间能级发生跃迁, 所需的激发

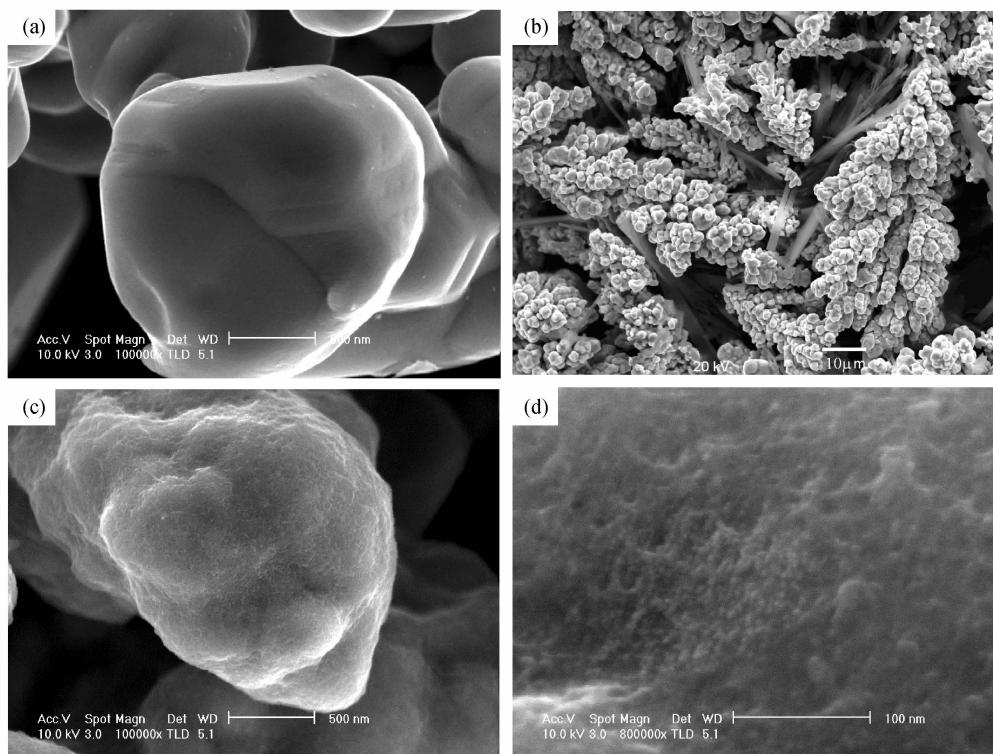


图3 原始铜粉(a), 未处理Cu粉包覆后(样品1,(b))以及处理铜粉包覆后(样品2,(c),(d))的表面形貌

Fig.3 SEM photos of the original particles (a), sample 1(b) and sample 2 ((c),(d))

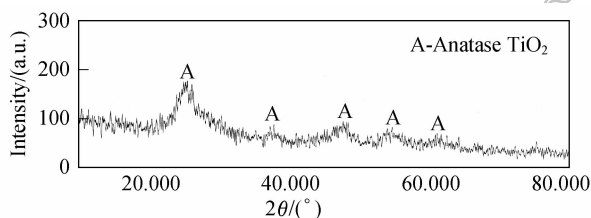


图4 空载实验获得TiO₂粉体的XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of the as-prepared TiO₂ powders

能量降低至可见光范围. 在448.9nm处出现吸收表明Cu基体与TiO₂颗粒之间形成了界面态, 复合粒子具备可见光催化活性.

复合粒子在500nm之后的吸收主要是由Cu引起, 通过DRS的一阶导数谱可以求得原始Cu粉的突跃吸收峰对应波长约为580.03nm, 由Cu3d电子跃迁至4s引起; 铜粉经过表面处理后, 在580.5nm出现同样的吸收, 但是在716.5nm处出现新的、较弱的吸收, 应是Cu²⁺离子与N配位后d→d跃迁所产生^[8], 该峰的出现进一步证实铜粉表面存在N配合物. 铜粉表面覆盖TiO₂后, 突跃吸收蓝移至530nm左右, 这是由于表面折射率变化引起^[18].

3 结论

利用仿生合成的方法在温和条件下制备了微米铜粉/纳米TiO₂复合粒子. 选择有机胺对Cu粉进行

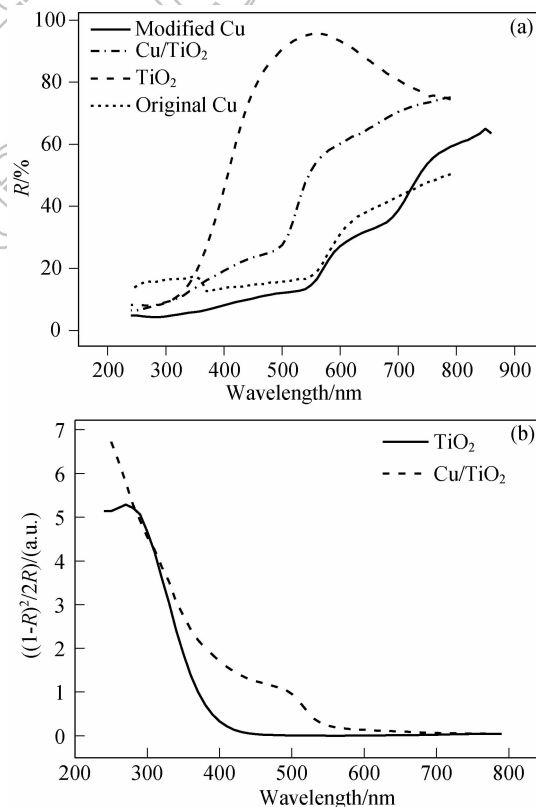


图5 样品的漫反射光谱(a)以及根据Kubelka-Munk表达式转换的漫反射吸收图(b)

Fig.5 Diffuse reflectance spectra of the samples (a) and diffuse reflectance absorption spectra transformed from diffuse reflectance spectra according to the Kubelka-Munk expression (b)

表面处理, XPS 分析表明, 处理后铜粉表面存在 $-NH_2$ 和 $-OH$ 。通过对比实验证实这些功能基团能够促进 Cu 粉表面无机氧化物的异相沉积。XRD 分析表明表面包覆的纳米 TiO_2 呈现锐钛矿晶型, 紫外-可见漫反射光谱分析表明, TiO_2/Cu 复合粒子吸收带边对应波长为 448.9 nm, 相比空载样品红移约 51 nm, 分析认为金属 Cu 的负载使复合材料体系在导带下出现新能级, 使得带隙变窄产生红移所致。

参考文献:

- [1] 刘会景, 柏源, 孙红旗, 等(LIU Hui-Jing, *et al.*). 掺杂基团对氮改性 TiO_2 紫外光催化活性影响的机理研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(3):443-447.
- [2] Lim S H, Phonthammachai N, Pramana S S, *et al.* Simple route to monodispersed silica-titania core-shell photocatalysts. *Langmuir*, 2008, **24**(12):6226-6231.
- [3] Ao Y H, Xu J J, Fu D G, *et al.* Low temperature preparation of anatase TiO_2 -coated activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, **312**(2/3):125-130.
- [4] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. Photocatalytic carbon-nanotube- TiO_2 composites. *Advanced Materials*, 2009, **21**(1):1-7.
- [5] 梅长松, 钟顺和, 肖秀芬. $Cu/V_2O_5-TiO_2$ 的结构、光吸收性能与催化反应性能研究. 功能材料, 2005, **36**(2):256-259.
- [6] 徐林林, 唐艳茹. 仿生物矿化过程合成无机/有机复合体研究. 长春师范学院学报(自然科学版), 2007, **26**(1):56-57.
- [7] 蔡国斌, 万勇, 俞书宏(CAI Guo-Bin, *et al.*). 受生物启发模拟合成生物矿物材料及其机理研究进展. 无机化学学报 (Chinese Journal of Inorganic Chemistry), 2008, **24**(5):673-683.
- [8] Copello G J, Varela F, Martinez Vivot R, *et al.* Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of $Cd(II)$, $Cr(III)$ and $Cr(VI)$ from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(14):6538-6544.
- [9] Becker T, Schlaak M, Strasdeit H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. *Reactive & Functional Polymers*, 2000, **44**(3):289-298.
- [10] 闫军, 杜仕国, 崔海萍, 等(YAN Jun, *et al.*). 涂覆 Mannich 碱对 Cu 粉抗氧化性能的影响. 金属学报 (Acta Metallurgica Sinica), 2007, **43**(4):388-392.
- [11] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**(1):92-98.
- [12] Sá J, Agüera C A, Gross S. *et al.* Photocatalytic nitrate reduction over metal modified TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **85**(3/4):192-200.
- [13] Yang R N, Li C Y, Liu Y F. *et al.* Synthesis and structure of copper(II) complex $[Cu(C_5H_5N)_2(H_2O)(C_6H_5COO)_2]$. *Chinese J. Struct. Chem.*, 2001, **20**(1):4-7.
- [14] Aranda P, Kun R, Martín-Luengo M. A, *et al.* Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(1):84-91.
- [15] 尹荔松, 沈辉, 张进修. 纳米 TiO_2 粉晶的光学特性研究. 电子学报, 2002, **30**(6):808-810.
- [16] 周时凤, 洪樟连, 赵芙蓉, 等(ZHOU Shi-Feng, *et al.*). 一种可见光响应纳米 TiO_2 粉体的光响应特性表征. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(4):783-788.
- [17] 丁开宁. 金属修饰 $TiO_2(110)$ 表面的电子结构和表面态的理论研究. 福州:福州大学博士论文, 2005.
- [18] Bao L L, Mahurin S M, Dai S. Controlled layer-by-layer formation of ultrathin TiO_2 on silver island films via a surface Sol-Gel method for surface-enhanced raman scattering measurement. *Anal. Chem.*, 2004, **76**(15):4531-4536.