

文章编号: 1000-324X(2005)06-1396-07

Cu/WO₃-TiO₂ 光催化剂的结构与吸光性能研究

梅长松, 钟顺和

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘 要: 用溶胶-凝胶法制得复合半导体 WO₃-TiO₂, 用浸渍法制得 Cu/WO₃-TiO₂ 光催化剂. 利用 XRD、Raman、TPR、IR、TEM、XPS 和 UV-Vis 等技术研究了 Cu/WO₃-TiO₂ 的物相结构、微粒尺寸和吸光性能. 结果表明: 含量为 10wt% 的 WO₃ 单分子层分散在 TiO₂ 表面, 粉体平均粒径 15nm. WO₃ 的引入使 TiO₂ 吸收限发生明显蓝移, WO₃ 负载量超过单分子层分散 (>10wt%), 有晶相 WO₃ 生成, 光吸收性能下降. W-O-Ti 键的形成加强了半导体之间的相互作用, 有利于光生载流子在半导体间的输送. 负载金属 Cu 促进四面体配位 W 向八面体配位 W 转化.

关 键 词: 复合半导体; 光催化剂; 材料结构; 吸光性能

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

1 引言

半导体多相光催化是近 20 年来发展起来的新兴研究领域, 科学家们对此进行了大量的研究, 探索该过程的原理, 致力于提高光催化效率^[1]. 目前, 多相光催化反应所使用的半导体催化剂中, TiO₂ 以其无毒、催化活性高、稳定性好最为常用^[2]. 但单一 TiO₂ 半导体存在高温下活性锐钛矿结构稳定性差, 载流子复合率高, 量子效率较低等弊端. 近年来的研究表明, 二元半导体复合是提高光催化剂活性的有效手段, 如 TiO₂-Fe₂O₃^[3]、TiO₂-ZnO^[4]、TiO₂-MoO₃^[5] 和 TiO₂-SnO₂^[6] 等, 两种半导体复合可以使光生载流子在不同能级半导体之间输运并且得到分离, 延长载流子寿命, 从而提高量子效率, 并且半导体复合可以改变粒子的大小, 调节半导体的带隙和光谱吸收范围. 当半导体表面和金属接触时, 能够产生 Schottky^[7] 能垒效应, 载流子重新分布. 光生电子由半导体流向金属, 可有效阻止半导体上电子-空穴对的复合, 因而负载金属被视为一种有效的电子俘获阱. 目前研究得较多的是贵金属负载如 Pt/Fe₂O₃/TiO₂ 体系^[8]. 对金属 Cu 负载复合半导体研究较少, 本研究将金属 Cu 负载在复合半导体 TiO₂-WO₃ 上, 采用一系列表征手段, 研究了负载金属和复合半导体结构对光催化剂光吸收性能的影响.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

收稿日期: 2004-09-23, 收到修改稿日期: 2004-11-19

基金项目: 国家重大基础研究前期专项基金 (2001CCA03600)

基金项目: 梅长松 (1975-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 钟顺和. E-mail: shzhong@public.tpt.tj.cn

将一定量的钛酸丁酯与同体积无水乙醇在 60°C 水浴中强烈搅拌, 得均匀醇溶液 A. 另将定量钨酸铵和柠檬酸溶于适量去离子水中, 得溶液 B. 将浓盐酸加入到 A 中, 向 A 溶液中缓慢滴入 B 溶液, 形成透明溶胶, 继续强烈搅拌直至凝胶. 凝胶于室温下静置老化 24h, 80°C 真空干燥, 洗涤除去氯离子 (AgNO₃ 溶液检验), 500°C 焙烧 5h 得复合氧化物 WO₃-TiO₂ 粉体. 以定量的乙酸铜溶液浸渍 WO₃-TiO₂ 粉体, 80°C 真空干燥, 500°C 焙烧 5h. 以 5% H₂/N₂ 混合气于 350°C 还原 5h 得所需 Cu/WO₃-TiO₂ 粉体. 其中 Cu 活性组分氧化物的质量分数为 1wt%, WO₃ 的质量分数分别为 5、10、15、20 wt%, 标记为 CuWT-1、CuWT-2、CuWT-3 和 CuWT-4.

2.2 催化剂的表征

采用 BDX3300 射线衍射仪测定催化剂的物相结构. 实验条件: 辐射 CuK α , 管电压 27.5kV, 管电流 25mA, 扫描范围 $2\theta=10\sim80^\circ$.

以 5%(V/V) 的 H₂/N₂ 混合气对催化剂进行程序升温还原, 升温速率 8°C·min⁻¹.

利用 HITACHI270-30 型红外光谱仪 (分辨率 2cm⁻¹) 对催化剂进行表征. 先将催化剂在 200°C 下氢气氛围中预处理 2h, 用高真空净化催化剂表面 2h, 测定催化剂样品的红外光谱.

采用 JEM-CX-II 型透射电子显微镜观察粉体的粒度.

粉体的 BET 比表面积采用 Quantachrom 公司的 CHEMBET3000 脉冲气相色谱化学吸附仪测定.

采用 BRUKER 公司 RFS100/S 型 FT-Raman 光谱仪测定材料的 Raman 光谱. Nd:YAG 激光器为激发光源, 激发线 1064nm, 分辨率 2cm⁻¹. Raman 相定量测定采用参比强度法, 参比物 KNO₃, 选用 Raman 位移 1052cm⁻¹ 的 KNO₃ 特征 Raman 峰和 808cm⁻¹ 的 WO₃ 特征峰, 对 CuWT 进行强度测量 [9].

以 PE 公司的 Lambda 35 紫外 - 可见分光光度计对样品进行 UV-Vis 检测, 波长范围 250~1100nm.

XPS 测定在 PE 公司 PH-1600 型光电子能谱仪上进行. Mg K α 射线 (1253.6eV) 为激发源, 用 C_{1s} 能级结合能 (284.6eV) 作荷电校正, 真空度为 5.0×10⁻⁸Pa.

3 结果和讨论

3.1 Cu/WO₃-TiO₂ 催化剂结构

图 1 为 CuWT 系列催化剂不同温度下焙烧的 XRD 图谱. 由图可见, 300°C 下焙烧样品无任何衍射峰, 为无定形态. 400°C 开始晶化, 由无定形态向锐钛矿结构转化, 衍射峰均为锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰. 随着焙烧温度的升高, 晶形趋于完善, 表现为衍射峰窄而锐. 当 CuO 和 WO₃ 含量分别为 1 和 10wt% 时未出现 CuO 和 WO₃ 特征衍射峰, 说明 CuO 和 WO₃ 在 TiO₂ 载体上形成单层或亚单层分散, 这种分散态是热力学上稳定状态. WO₃ 负载量超过 10wt%, 在衍射角 $2\theta=23.64^\circ$ 处出现 WO₃ 的特征峰, 说明 WO₃ 在 TiO₂ 载体表面超过最大分散量, 部分以原氧化物的形式堆积在 TiO₂ 晶粒表面, 形成所谓的第二相. 当 WO₃ 含量小时 (<10wt%), W 主要取代 TiO₂ 晶格中小部分的 Ti 离子而渗入 TiO₂ 晶格中, 由于 W⁶⁺ (0.060nm) 和 Ti⁴⁺ (0.061nm) 离子半径接近, 能够引起 TiO₂ 晶格畸变, 晶体对称性降低, 因此在 XRD 光谱中表现出锐钛矿特征峰强度随 W 负载量增加而减弱和宽化. 样品 600°C 有金红石相生成, 晶相转变温度远高于纯 TiO₂ 的 450°C (未列入图中), 这是由于 W 离

子替代晶格 Ti 离子引起晶格畸变, 积累一定的应变能, 能够阻止金红石相的晶粒生长, 从而对二氧化钛的相变起到一定的抑制作用. 金红石相具有较小的带隙能, 其校正的导带能够阻碍氧化物的还原.

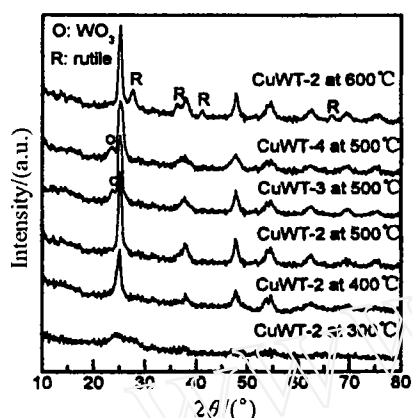


图 1 CuWT 系列催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of a series of CuWT catalysts

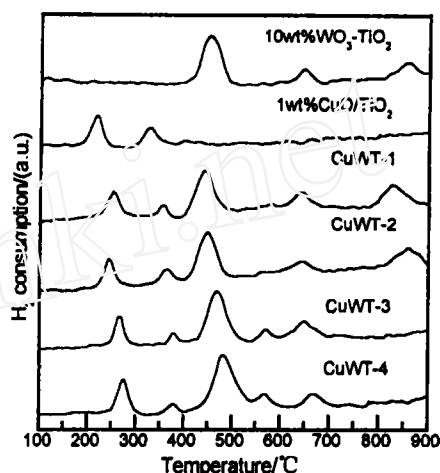


图 2 CuWT 系列催化剂的 TPR 图谱

Fig. 2 TPR profiles of a series of CuWT catalysts

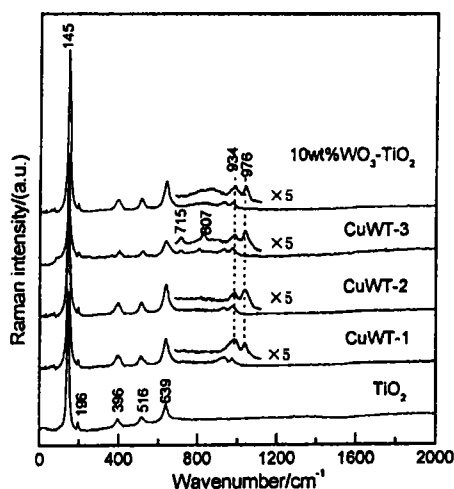


图 3 粉体的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of the solid materials

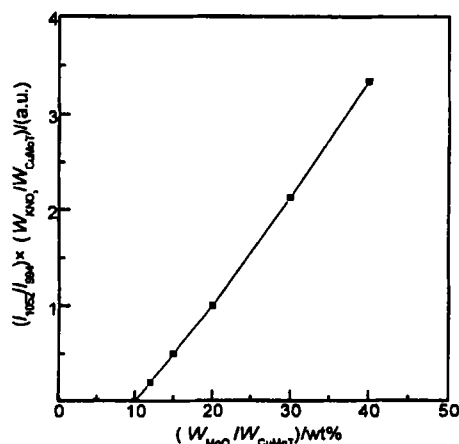


图 4 WO₃ 在 CuWT 系列催化剂上的最大分散量

Fig. 4 Dispersion threshold of WO₃ on a series of CuWT catalysts

催化剂的 TPR 曲线如图 2 所示. 1wt%CuO/TiO₂ 还原曲线在 220°C 的还原峰是负载在 TiO₂ 上的 CuO 还原峰, 其峰温低于纯 CuO^[10] 的还原温度, 这是由于 CuO 在 TiO₂ 表面高度分散, 粒度小造成的小尺寸效应. 329°C 还原峰归属为 Cu-O-Ti 键中晶格氧的还原. WO₃ 在 452 和 859°C 有两个还原峰, 分别对应 W 的八面体结构和四面体结构, W 的四面体结构与载体作用较强, 还原温度高^[11]. 负载金属 Cu 后, 八面体配位还原峰的还原量有所增加, 说明引入金属 Cu 促进了 WO₃ 由四面体配位向八面体配位的转化. WO₃ 与 TiO₂ 复合后在 629°C 左右出现一个宽缓的还原峰, 说明 WO₃ 和 TiO₂ 间存在化学键联, 形成 W-O-Ti 键. 当 WO₃ 负载量超过 10wt%, 在 570°C 处出现小的还原峰, 对应晶相 WO₃^[11] 的还原, 这

与 XRD 表征结果相一致.

图 3 给出 TiO₂ 的 Raman 位移峰. 145、196、396、516 和 639cm⁻¹ 均为锐钛矿型 TiO₂ 的 Raman 特征峰. WO₃ 在 TiO₂ 表面上以孤立态四面体配位 WO₄²⁻ (934cm⁻¹) 和聚集态八面体配位聚钨酸根 (976cm⁻¹) 两种形态存在. 图 4 是 WO₃ 在 CuWT 催化剂表面的最大分散量测定结果. 图中采用 Raman 特征峰的强度比与参比物和催化剂重量比之乘积为纵坐标, 以 WO₃ 的载量为横坐标, 直线与横坐标的交点即为 WO₃ 在 TiO₂ 表面的最大分散量, 即分散阈值为 10wt%.

从图 3 中可以看出, 当 WO₃ 含量超过分散阈值, 有晶相 WO₃ 生成, 对应 807 和 715cm⁻¹ 特征 Raman 峰^[11,12]. 此结果与 XRD 结果相一致. 随着 WO₃ 含量增加, 934cm⁻¹ 特征 Raman 峰强度减弱, 而 976cm⁻¹ 特征峰逐渐增强, 意味着 WO₃ 物种由孤立态四面体配位转化为二维聚合态八面体配位. 负载金属 Cu 催化剂八面体配位 WO₃ 的含量多于未负载金属 Cu 催化剂, 说明金属 Cu 的引入, 使 WO₃ 在载体 TiO₂ 上发生二次分散, WO₃ 由四面体配位转化为分散性较好的八面体配位, 验证了 TPR 表征结果.

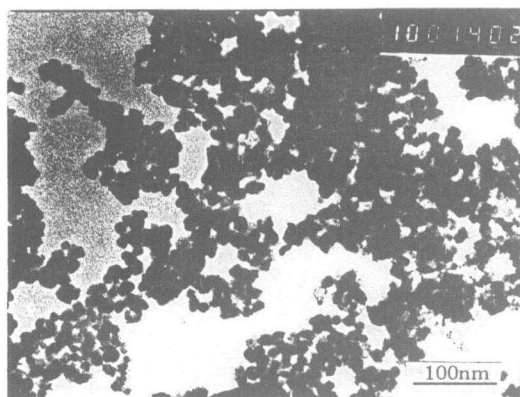


图 5 CuWT-2 催化剂的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photo of CuWT-2 catalyst

表 1 粉体的 BET 检测结果

Table 1 *S*_{BET} results of the solid materials (the solid materials calcined at 500°C)

Catalyst	<i>S</i> _{BET} /m ² ·g ⁻¹	Particle size/nm
TiO ₂	75.5	23
CuWT-1	79.3	20
CuWT-2	87.6	15
CuWT-3	80.8	18
CuWT-4	78.1	20

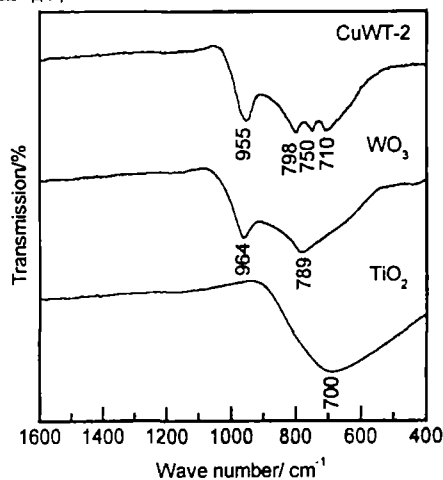


图 6 粉体的 IR 谱图

Fig. 6 IR spectra of solid materials

表 2 粉体的 XPS 数据

Table 2 XPS data of the solid materials

Sample	Binding energy/eV			
	Ti2p _{3/2}	W4f _{7/2}	Cu2p _{3/2}	CuLMM ^a
TiO ₂	458.8	—	—	—
WO ₃	—	35.6	—	—
CuWT-2	458.4	35.8	932.2	335.0

a: Kinetic energy of the LMM Auger line-kinetic energy of the Cu2p_{3/2} photoelectron line

图 5 给出了 500°C 焙烧的 CuWT-2 催化剂的 TEM 照片. 由图可知, 所制备的样品为纳米微粒, 颗粒平均粒径 15nm. 从表 1 的 BET 数据中也可以看出, Cu 和 W 的引入阻碍了

TiO₂ 成核过程中的团聚, 微孔未被破坏, 比表面积有所增加. WO₃ 负载量 20wt% 时, 平均粒径为 20nm(如表 1 所示), 此时 XRD 显示有 WO₃ 晶相生成, 说明第二相的存在加快了 TiO₂ 成核长大, 导致晶粒粒径增大, 比表面积下降.

图 6 为所制得各粉体的红外吸收谱图. TiO₂ 在 900~400cm⁻¹ 范围内出现较宽的特征吸收峰, 其峰值 700cm⁻¹ 对应 Ti-O 键的伸缩振动吸收. WO₃ 的特征吸收峰也比较强, 789cm⁻¹ 归属 W-O 键伸缩振动, 964cm⁻¹ 对应 W=O 键伸缩振动. WO₃ 和 TiO₂ 复合后, Ti-O 键的伸缩振动谱带发生蓝移, 由 700cm⁻¹ 移至 710cm⁻¹, 而 W-O 键的伸缩振动则由 789cm⁻¹ 蓝移至 798cm⁻¹, W=O 伸缩振动红移至 955cm⁻¹, 说明 WO₃ 和 TiO₂ 之间存在着强相互作用. 750cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 归属为两半导体材料复合后产生的 W-O-Ti 键的振动吸收, 与 TPR 分析结果相一致.

表 2 为制得粉体的 XPS 结果. 从表中可以看出, Cu2p_{3/2} 结合能为 932.2eV, 表明它是低价态的. Cu⁺(932.5eV) 和 Cu⁰(932.7eV)^[13] 的结合能差异很小, 不易区分, 但 Cu⁺ 过渡到 Cu⁰ 的 AES 差异较大, 测得 CuWT-2 催化剂的 CuLMM 动能为 335.0eV, 说明它是低价态的 Cu⁰, 这与 TPR 表征结果相符. Ti2p_{3/2} 结合能从 458.8eV 降低到 458.4eV, 说明 WO₃ 和 TiO₂ 复合形成 W-O-Ti 键, 使得表面 Ti⁴⁺ 离子正电性有所减弱, 这种化学状态的改变能够影响材料的吸光性能.

3.2 催化剂的吸光性能

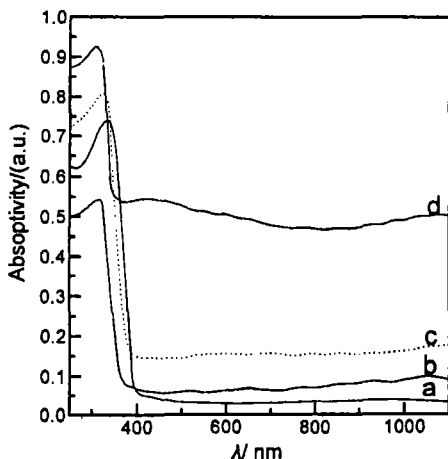


图 7 粉体的 UV-Vis 谱图

Fig. 7 UV-Vis spectra of the solid materials

a: TiO₂; b: WO₃; c: 10wt%WO₃-TiO₂; d: CuWT-2

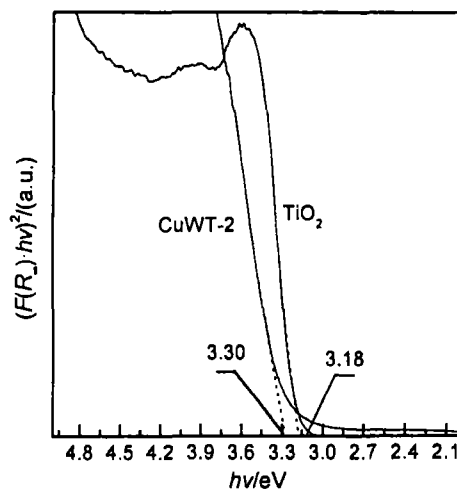


图 8 样品能带隙值的测定

Fig. 8 Band gap determination of samples

图 7 为所制备的粉体光吸收性能比较. 从图中可以看出, TiO₂ 在紫外区光吸收性能较好, 可见光部分几乎没有吸收. 虽然 10wt%WO₃-TiO₂ 中 TiO₂ 占的比例较大, 但是复合半导体在 200~400nm 紫外区吸收却更接近于 WO₃, 这说明复合半导体光吸收性能与 WO₃ 相似, 优于 TiO₂. WO₃ 的引入使复合半导体吸收限发生蓝移, 表明 TiO₂ 能带隙变宽. 由紫外-可见漫反射光谱测出 Kubelka-munk 函数 $F(R_{\infty}) \sim \lambda$ 的关系曲线, 通过计算得出 $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线, 将曲线中的直线部分外延至 $F(R_{\infty})$ 等于零, 其截距即为相应半导体的吸光阈值 $E_g^{[12]}$. 粉体的 $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^2 \sim h\nu$ 关系曲线如图 8 所示, CuWT-2 的禁带

能隙值为 3.30eV, 与纯 TiO₂ 禁带能隙相比变宽 0.12eV, 能够在紫外光下产生具有更强氧化和还原能力的光生载流子。

从图 7 中还可以看出负载金属 Cu 后复合半导体对可见光吸收明显增加, 吸收率在 0.5 以上, 说明金属 Cu 对可见光有较强的吸收, 金属 Cu 脱出功小于 WO₃-TiO₂ 复合半导体的脱出功, Cu 引入后形成的窄金属带位于复合半导体禁带之间, 可作为电子的中转站接收波长较长的可见光, 从而增强半导体对可见光部分的吸收, 提高光催化剂的光响应性能。值得注意的是, 在光催化反应中, 紫外光作为光源, 为激发电子产生光生电子和空穴提供能量, 光吸收能力越强, 表明光利用效率越高, 激发电子产生电子-空穴对数目就越多, 相当于提高了光催化氧化、还原的活性位, 从而提高反应的活性。

从图 9 可以看出, 随着 WO₃ 含量的增加, 光催化剂的吸收限发生蓝移, 吸收量增加, 对应八面体配位 W 物种含量增加 (图 3), 说明八面体 W 物种具有良好的光活性。WO₃ 含量达到分散阈值 10wt% 时吸收限蓝移最大, 紫外吸收高达 0.92。WO₃ 含量继续增加, 吸收限发生红移, 且紫外部分吸收明显降低, 这是由于一方面 WO₃ 在 TiO₂ 表面高度分散状态被破坏, 八面体配位 W 物种减少, 并且晶相 WO₃ 的出现也导致光催化剂吸光性能下降; 另一方面复合半导体粒径增大, 比表面积下降, 复合半导体表面缺陷增加, 由活性中心转化为光生电子和空穴的复合中心, 导致光量子效率下降。对比负载 Cu 和未负载 Cu 样品 Raman 光谱和 UV-Vis 光谱可知 (图 3 和图 7), 金属 Cu 的引入使光活性较好的八面体配位 W 物种增多, 引起复合半导体紫外吸收部分的增加, 吸收限发生蓝移, TiO₂ 能带隙变宽, 提高光催化剂光吸收性能。

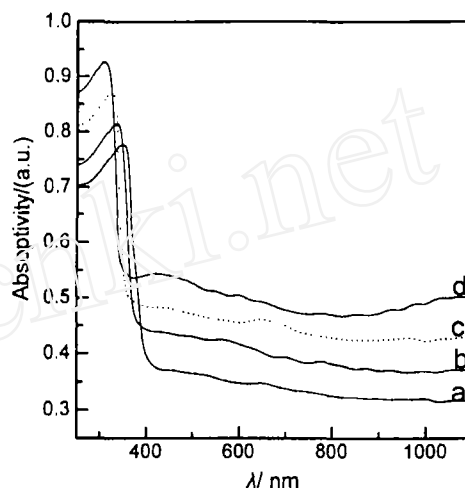


图 9 不同 WO₃ 含量的催化剂 UV-Vis 谱图

Fig. 9 UV-Vis spectra of the catalysts with different WO₃ content

a: CuWT-4; b: CuWT-3; c: CuWT-1; d: CuWT-2

4 结论

1. 在所制备的 Cu/WO₃-TiO₂ 光催化剂中, WO₃ 的引入阻碍 TiO₂ 晶粒长大以及锐钛矿相向金红石相转变, 颗粒平均粒径为 15~22nm。WO₃ 的最大分散量为 10wt%。

2. WO₃ 的引入使光催化剂紫外吸收限蓝移, TiO₂ 能带隙变宽, 有利于产生具有更强氧化和还原能力的光生载流子。

3. WO₃-TiO₂ 上负载金属 Cu 有利于 WO₃ 在 TiO₂ 载体上的分散, 促进四面体配位 W 向光活性较好的八面体配位 W 转化, 紫外吸收增加, 并使复合半导体对可见光的吸收明显增强, 拓宽了光催化剂的光响应范围。

参考文献

- [1] Tryk D A, Fujishima A, Honda K. *Electrochimica. Acta.*, 2000, **45** (15/16): 2363-2376.

- [2] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T Jr. *Chem. Rev.*, 1995, **95** (3): 735-758.
- [3] 姜洪波, 高 灏, 张青红 (JIANG Hong-Bo, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (3): 695-699.
- [4] Gouvêa C A K, Wypych F, Moraes S G. *Chemosphere.*, 2000, **40** (4): 427-432.
- [5] Young T K, Kang Y S, Wan I L. *J. Catal.*, 2000, **191** (1): 192-199.
- [6] 柳清菊, 杨喜昆, 刘 强 (LIU Qing-Ju, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 140-146.
- [7] Bates C W Jr. *Materials. Letters.*, 1995, **23** (1-3): 1-5.
- [8] Yang J J, Li D X, Zhang Zh J, *et al.* *J. Photochemistry and Photobiology A.*, 2000, **137** (2/3): 197-202.
- [9] Vermaire D C, Berge P C. *J. Catal.*, 1989, **116** (2): 309-317.
- [10] 陈崧哲, 钟顺和 (CHEN Song-Zhe, *et al.*). 应用化学 (Chin Appl Chem), 2003, **20** (1): 23-28.
- [11] Benitez V M, Querini C A, Figoli N S. *Appl. Catal.*, 2003, **252** (2): 427-436.
- [12] Huang Y Y, Zhao B Y, Xie Y C. *Appl. Catal.*, 1998, **171** (1): 75-83.
- [13] Moulder J F, Stickle W F, Spol P E, *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, USA: Perkin-Elmer Corp, 1992. 220.

Structure and Photo Absorption Performance of Cu/WO₃-TiO₂ Photocatalyst

MEI Chang-Song, ZHONG Shun-He

(College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The solid material of coupled semiconductor WO₃-TiO₂, was prepared by a sol-gel method. The photocatalyst WO₃-TiO₂ supported metallic Cu was prepared by an isovolumic impregnation method. The surface structure, particle size and photo absorption performance of the materials were characterized by XRD, Raman, TPR, IR, TEM, XPS and UV-Vis. The experiment results show that 10wt%WO₃ disperses on the surface of TiO₂ support with one monolayer of non-crystalline phase, average particle size of 1wt%Cu/10wt%WO₃-TiO₂ is about 15nm. Blue shifting of photo absorption edges is observed clearly after the addition of WO₃ on the surface of TiO₂. The lattice WO₃ forms and photo absorption performance decreases when the supporting amount of WO₃ is more than that of the monolayer phase(>10wt%). The formation of bond W-O-Ti in the solid systems promotes the transfer of generating charge carriers between WO₃ and TiO₂. Loaded metallic Cu accelerates the transformation from the tetrahedrally coordinated W species to the octahedrally coordinated W species.

Key words coupled semiconductor; photocatalyst; material structure; photo absorption performance