

# 叶绿素铜敏化二氧化钛光催化剂的合成及性能研究

郭莉, 王丹军\*, 付峰, 张理平, 高利峰

(延安大学 化学化工学院/陕西省化学反应工程重点实验室 陕西 延安 716000)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法合成纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 以叶绿素铜为敏化剂对其进行敏化。借助 XRD 和 UV-Vis 测试手段对样品进行表征, 并以罗丹明 B 为模型污染物考察敏化剂用量对样品光催化活性的影响规律。XRD 分析表明, 所得粉体均为锐钛矿相纳米 TiO<sub>2</sub>; UV-Vis 吸收光谱分析表明, 叶绿素铜敏化可使 TiO<sub>2</sub> 在 400~800 nm 可见光区对光有较强的响应, 并分别在 413 nm 和 649.5 nm 左右处有明显的吸收峰, 且吸收边红移; 光催化实验表明, 适量叶绿素铜敏化后样品的光催化活性有显著提高, 自然光照射下光催化剂对罗丹明 B 和卷烟厂蒸叶废水的降解效果明显。

**关键词:** 纳米 TiO<sub>2</sub>; 叶绿素铜; 敏化; 光催化性能

中图分类号: 0643.36<sup>+</sup>4 文献标志码: A 文章编号: 1000-2286(2010)04-0819-05

## Synthesis and Properties of Titanium Dioxide Catalyst Sensitized by Chlorophyll - copper

GUO Li, WANG Dan-jun\*, FU Feng, ZHANG Li-ping, GAO Li-feng

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Yan'an University / Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> catalyst was synthesized by sol-gel method and sensitized by chlorophyll-copper. The samples were characterized by XRD and UV-Vis techniques, and Rhodamine B was chosen as the model pollutant to evaluate the effect of amount of chlorophyll-copper on photocatalytic activity of the photocatalysts. XRD analysis showed that the as-synthesized samples were all anatase nano TiO<sub>2</sub>; UV-Vis absorption spectrum showed that chlorophyll-copper sensitization could enhance the visible-light absorption of photocatalyst. The sensitized photocatalyst showed strong absorption peak at 413 nm and 649.5 nm and the absorption edge had red-shift. Photocatalytic experiment results indicated that appropriate chlorophyll-copper sensitization had obvious effect on the photocatalytic activity of photocatalyst. The sensitized TiO<sub>2</sub> showed exhibited high photocatalytic activity on rhodamin B and the cigarette factory wastewater.

**Key words:** nano-TiO<sub>2</sub>; chlorophyll-copper; sensitization; photocatalytic activity

环境污染的控制与治理是 21 世纪人类面临的重大课题。在众多的环境污染治理技术中, 半导体光催化技术因其可直接利用太阳能、对污染物可深度矿化等优点而成为一种理想的环境污染处理技术。

收稿日期: 2010-03-03 修回日期: 2010-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773104)、教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-089)、教育部重点基金项目(208143)、陕西省教育厅专项科研基金项目(09JK817, 09JK829)、延安市科研基金项目和延安大学科研基金项目(KYQD2007010)

作者简介: 郭莉(1976-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事功能材料研究; \* 通讯作者: 王丹军, 副教授, 主要从事纳米功能材料研究, E-mail: wangdj761118@163.com。

常见的纳米光催化剂有  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等,其中,纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂因催化活性高、化学性质稳定且无毒,是目前公认的理想的光催化材料,在环境污染物治理方面具有广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。然而,目前  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术主要处于实验室模拟工业废水处理层次上,尚未投入大规模实际应用,这主要是两方面原因所致:一是纳米  $\text{TiO}_2$  自身的带隙较宽(3.0~3.2 eV),光谱响应范围较窄,对太阳光利用率较低,且光生载流子易复合,量子产率有待于进一步提高;二是纳米  $\text{TiO}_2$  在应用中存在难以回收利用问题。目前,文献报道的实验研究中主要是从这两方面开展工作。为了拓展纳米  $\text{TiO}_2$  的光谱响应范围,人们采用了多种方法对其进行改性,如金属和非金属离子掺杂<sup>[6-11]</sup>、半导体耦合<sup>[12-13]</sup>及染料敏化等<sup>[14-19]</sup>方法。其中,染料敏化法在拓展光谱响应特性方面具有非常好的效果,可将  $\text{TiO}_2$  等材料的响应波段拓展到整个可见光范围,使得这些材料的太阳能利用率显著提高,具有广阔的发展前景。

由于  $\text{TiO}_2$  的带隙较宽,只能吸收紫外光,而表面敏化作用可以扩展  $\text{TiO}_2$  光催化剂的激发波长响应范围,提高光激发过程的效率,从而提高  $\text{TiO}_2$  的光催化性能,更好地应用于污染物的光降解处理<sup>[14-19]</sup>。自然界中叶绿素光合作用光能转换过程的量子效率几乎是 100%,且具有提取方法简单,成本低,无毒,不会造成新的污染等优点,因而成为重要的光敏化剂之一。基于以上背景,本文以钛酸四正丁酯为原料,采用溶胶-凝胶法合成了纳米  $\text{TiO}_2$ ,在此基础上以叶绿素铜为敏化剂,合成了染料敏化纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂,借助 XRD 及 UV-Vis 等测试手段对其进行了表征,研究了叶绿素铜吸附量对纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂吸收光谱及光催化性能的影响,并以自然光为光源,将其用于罗丹明 B 和卷烟厂蒸叶车间废水的光降解处理。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂和仪器

钛酸四正丁酯(分析纯,中国医药集团化学试剂厂);冰醋酸(分析纯,天津市恒昊公司化学试剂厂);无水乙醇(分析纯,西安三浦精细化工厂);叶绿素铜(浙江海宁凤明叶绿素有限责任公司);罗丹明 B(分析纯,天津科密化学试剂开发中心);工业废水(卷烟厂蒸叶废水,黄棕色,有异味);实验用水为Ⅲ级蒸馏水。恒温双向磁力搅拌器(上海振荣科学仪器有限公司 90-3);恒温真空干燥箱(上海福玛设备有限公司 DZE-3 型);紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司 722 型);光化学反应仪(南京胥江机电厂 XPA-7 型);程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司 SXL-1208 型)。

### 1.2 样品的合成

纳米  $\text{TiO}_2$  的合成:在室温下量取一定体积的无水乙醇于烧杯中,加入一定量的钛酸四正丁酯混合搅拌 0.5 h 后向混合溶液中缓慢滴加一定量的冰醋酸并剧烈搅拌 0.5 h 得淡黄色透明溶液,再缓慢滴加 8 mL 蒸馏水,滴加完毕后继续搅拌 1 h,得淡黄色透明溶胶;溶胶室温下陈化 24 h 后真空干燥(80℃,24 h),研磨得白色前驱体;将前驱体置于程控箱式电炉中 400℃ 下煅烧 2 h,研磨后得白色  $\text{TiO}_2$  粉体。

叶绿素敏化纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的合成:将叶绿素叶绿素铜膏状液体溶于无水乙醇制成饱和溶液,分别取 1、5、10、20、30、40 mL 饱和溶液于烧杯中,再向其中加入(40~X) mL(X 为所取叶绿素铜饱和溶液的体积数)无水乙醇搅拌均匀,后加入按上述方法合成的纳米  $\text{TiO}_2$  0.2 g 室温下搅拌 3 h,后将烧杯置于黑暗中静置 24 h,离心分离纳米  $\text{TiO}_2$ ,醇洗至上清液无色,然后于 80℃ 下真空干燥 8 h,自然冷却至室温,置于玛瑙研钵中研磨后即可得颜色从淡绿色至深绿色的叶绿素铜敏化纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂。取叶绿素铜饱和溶液 1、5、10、20、30、40 mL 时对应样品编号为  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ 、 $S_5$  和  $S_6$ 。

### 1.3 催化剂的表征

粉体的物相结构采用日本 Shimadzu XRD-7000 型全自动 X 射线粉末衍射仪(XRD)鉴定,Cu K $\alpha$ (Ni 滤玻片滤波, $\lambda=0.15418$  nm),管电流 40 mA,管电压 30 kV,步长 0.02°,扫描范围  $2\theta:20\sim80^\circ$ ,扫描速度  $1^\circ/\text{min}$ ;粉体 UV-Vis 吸收光谱采用日本 Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定,扫描范围 200~800 nm,标准  $\text{BaSO}_4$  参比。

### 1.4 催化剂的光催化活性评价

1.4.1 罗丹明 B 光催化降解实验 在石英试管中加入一定量的光催化剂(0.016 g)和 10 mL 质量浓度

为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液, 后将其置于光化学反应仪中, 选用 500 W 氙灯为光源进行光照 1.5 h 后离心分离催化剂, 取上清液测定其在罗丹明 B 最大吸收波长 ( $\lambda_{\max} = 560 \text{ nm}$ ) 处的吸光度  $A$ 。根据光照前后溶液吸光度变化, 采用下式计算罗丹明 B 的脱色率:  $\eta = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$  ( $A_0$  为光照前溶液的吸光度,  $A_t$  为光照时间  $t$  时光解液的吸光度), 并以此来评价催化剂的光催化活性。

1.4.2 蒸叶废水光催化降解实验 在石英试管中加入一定量的光催化剂 (0.016 g) 和 10 mL 蒸叶废水, 后将其置于自然光下进行光照, 每隔 1.0 h 取样, 离心分离催化剂, 取上清液测定其紫外-可见吸收光谱。

## 2 结果与讨论

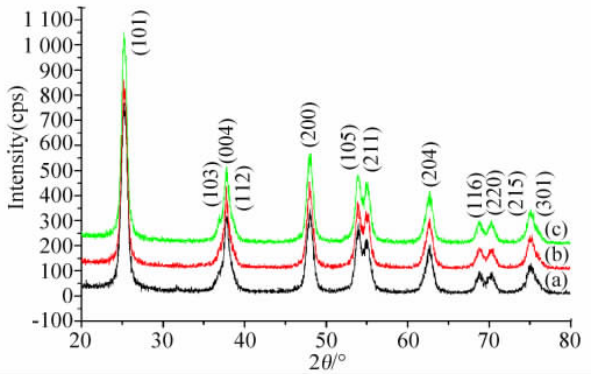
### 2.1 样品的 XRD 和 UV-Vis 吸收光谱

图 1 为纯  $\text{TiO}_2$  和叶绿素铜敏化  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图。从图 1 可以看出叶绿素铜对  $\text{TiO}_2$  的物相结构并无影响, 各样品衍射峰位置相同, 并与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  (PDF 卡片 4-477) 特征衍射峰位置基本一致, 最强峰均出现在  $2\theta = 25.34^\circ$  处, 代表  $\text{TiO}_2$  锐钛矿型中的 (101) 晶面, 可确认所得样品均为单一锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ 。利用锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  (101) 晶面衍射峰的 XRD 数据, 通过 Scherer 公式<sup>[11]</sup>  $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$  (其中  $D$  是平均晶粒尺寸,  $\lambda$  是 X 射线的波长 0.154 18 nm,  $K$  是常数 0.89,  $\beta$  是衍射峰的半高宽) 计算得  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的平均晶粒尺寸约为 10 nm。

图 2 为样品的 UV-Vis 吸收光谱。由图 2 可以看出, 叶绿素铜敏化后纳米  $\text{TiO}_2$  在紫外光区对光的吸收稍有增强, 并在 400 ~ 800 nm 可见光区域内对光有较强的响应; 叶绿素铜分别在 413 nm 和 649.5 nm 处有强吸收峰, 与叶绿素铜敏化纳米  $\text{TiO}_2$  的吸收光谱对比后发现, 敏化后纳米  $\text{TiO}_2$  分别在 413 nm 和 649.5 nm 左右处出现两个与叶绿素铜相对应的吸收峰<sup>[12]</sup>; 此外, 随着纳米  $\text{TiO}_2$  表面叶绿素铜吸附量的增加, 样品在可见光区吸收峰强度增强, 当取叶绿素铜的饱和溶液 40 mL 时所得到的样品具有最强的吸收; 从图中还可以看出, 和纯纳米  $\text{TiO}_2$  相比, 叶绿素铜敏化纳米  $\text{TiO}_2$  吸收边发生红移, 红移 10 nm。分析表明, 经叶绿素铜敏化处理后, 纳米  $\text{TiO}_2$  催化剂对光的吸收利用率有很大提高。

### 2.2 催化剂的光催化性能

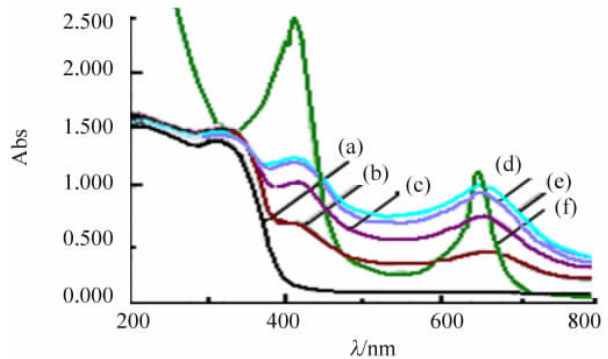
2.2.1 催化剂光催化降解罗丹明 B 图 3 为叶绿素铜存在下和罗丹明 B 溶液在氙灯照射下的对比实验, 从图 3 可以看出, 对照 CK 为罗丹明 B 溶液在可见光照射下残存率随时间的变化曲线, 可以看出罗



(a) :  $\text{TiO}_2$ ; (b) :  $S_1$ ; (c) :  $S_3$

图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the samples



(a) :  $\text{TiO}_2$ ; (b) :  $S_1$ ; (c) :  $S_3$ ; (d) :  $S_5$ ; (e) :  $S_6$ ;

(f) : Saturated chlorophyll - copper solution.

图 2 样品的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectrum of the sample

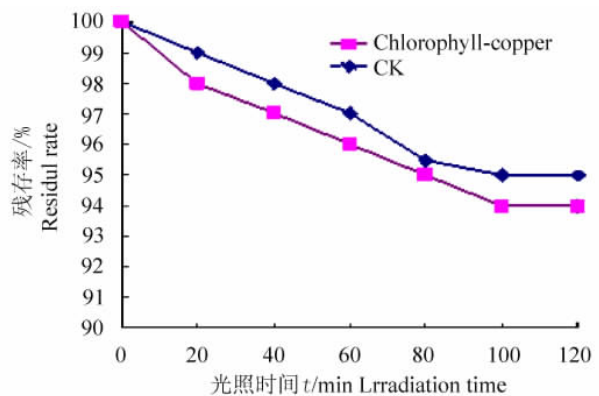


图 3 叶绿素铜对罗丹明 B 的光降解的影响

Fig. 3 Effect on photodegradation of rhodamine B of chlorophyll - copper

丹明 B 比较稳定, 氙灯照射 120 min, 罗丹明 B 的降解率约为 5%, 而叶绿素铜存在时降解率没有明显变化。图 4 为敏化剂加入量对样品光催化性能的影响。由图可知, 敏化剂加入量对纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能有显著影响, 随着敏化剂加入量的增加, 催化剂光催化性能先增加后降低, 当叶绿素铜的饱和溶液取 30 mL 时所得到的样品光催化活性最高, 与 UV - Vis 吸收光谱变化不一致, 这是由于随着敏化剂加入量的增加, 纳米 TiO<sub>2</sub> 表面吸附的叶绿素铜越多, 光吸收越强, 光催化性能也越高, 但随着叶绿素铜吸附量的增加, 催化剂对目标污染物的吸附能力越弱, 催化剂活性下降。

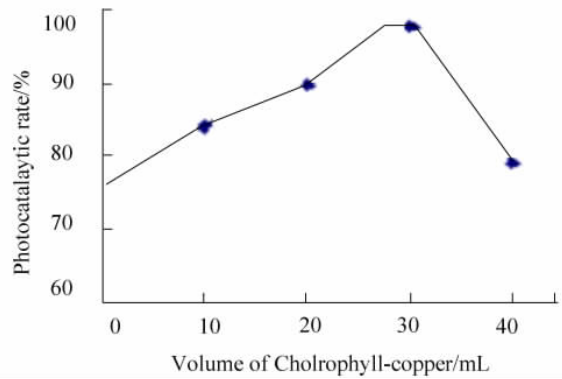
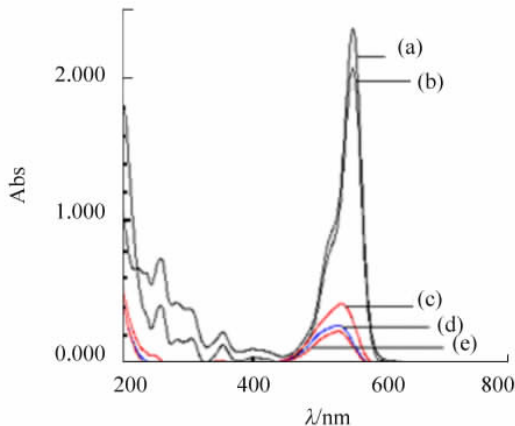


图 4 叶绿素铜量对样品光催化性能的影响

Fig. 4 Effect on the photocatalytic activity of the sample of volume of chorophyll - copper

2.2.2 催化剂在自然光照下光催化氧化处理罗丹明 B 及工业废水 图 5 为以 S<sub>5</sub> (叶绿素铜 30 mL) 为光催化剂, 自然光为光源, 罗丹明 B 溶液降解过程中的 UV - Vis 吸收光谱。可以看出, 在无催化剂时, 自然光下罗丹明 B 自身较稳定, 光照 2.5 h 降解率为 12.5%。有催化剂存在时, 自然光照下罗丹明的降解很快, 光照 0.5 h 后降解率可达 81.4%。随着光照时间的延长, 其在最大吸收波长 560 nm 处的强吸收峰强度不断减弱, 降解率增加, 但降解速率减小, 光照 2.0 h 罗丹明 B 的降解率为 91.4%, 其后继续延长光照时间则其光谱无明显变化。图 6 为以 S<sub>5</sub> (叶绿素铜 30 mL) 为光催化剂, 自然光为光源, 卷烟厂蒸叶废水降解过程中其 UV - Vis 吸收光谱随光照时间的变化情况。可以看出, 有催化剂存在时, 自然光照下废水在最初 2 h 内的降解很快, 其后随着光照时间的延长, 废水位于 250 ~ 400 nm 的吸收峰强度不断减弱, 说明废水中的有色污染物浓度不断降低, 但降解速率减小, 其光谱无明显变化。当光照时间延长到 5 h 时, 废水对光的吸收很弱, 颜色为淡黄色, 接近纯水, 异味消失, COD 测试结果表明, 废水的 COD 值由起始的 1186 mg/L 降低至 48.9 mg/L, 达到国家废水一级排放标准。

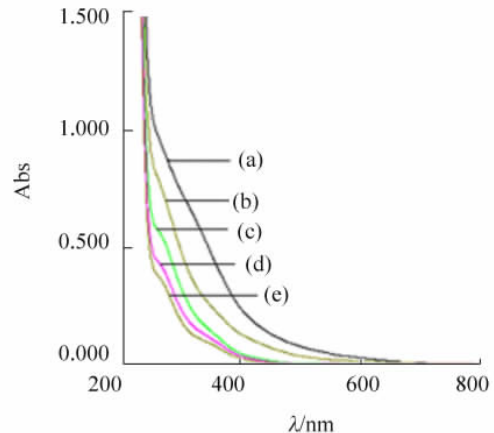


(a) 罗丹明 B 原液; (b) 罗丹明 B (无催化剂); (c) 0.5 h; (d) 1.0 h; (e) 2.0 h。

(a) Rhodamine B stocking solution; (b) irradiation 2 h without photocatalyst, and irradiation for different time in the presence of photocatalyst; (c) 0.5 h; (d) 1.0 h; (e) 2.0 h.

图 5 罗丹明 B 的 UV - vis 吸收光谱

Fig. 5 UV - Vis absorption spectrum of Rhodamine B solution



(a) 废水原液; (b) 废水 (无催化剂, 光照 5 h); 催化剂存在下光照不同时间: (c) 1.0 h; (d) 2 h; (e) 5 h。

(a) wastewater stocking solution; (b) wastewater irradiation 5 h without photocatalyst, and in the presence of photocatalyst irradiation for different time: (c) 1.0 h; (d) 2 h; (e) 5 h.

图 6 卷烟厂废水的 UV - vis 吸收光谱

Fig. 6 The absorption spectrum of a solution of wastewater

### 3 讨 论

采用溶胶 - 凝胶法合成了纯纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 在此基础上合成叶绿素铜敏化纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂。XRD 分析表明, 样品均为单一锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>; UV - Vis 吸收光谱分析表明, 叶绿素铜敏化能拓宽纳

米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光谱响应范围, 敏化后纳米  $\text{TiO}_2$  在可见光区对光有较强的响应。光催化实验表明, 适量叶绿素铜敏化能显著提高纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的光催化性能, 当叶绿素铜饱和溶液取 30 mL 时, 敏化纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化性能最好。以叶绿素敏化  $\text{TiO}_2$  为催化剂, 在自然光照下光催化处理卷烟厂蒸叶废水, 当光照时间延长到 5 h 时, 废水对光的吸收很弱, 颜色为淡黄色, 接近纯水, 异味消失, COD 测试结果表明, 废水的 COD 值由起始的 1186 mg/L 降低至 48.9 mg/L, 达到国家废水一级排放标准。

#### 参考文献:

- [1] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 49-68.
- [2] Linsebigler A L, Lu G Q, Jr J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: Principles, mechanisms and selected results [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 735-758.
- [3] Sun B, Reddy E P, Smirniotis P G. Visible light Cr(VI) reduction and organic chemical oxidation by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(16): 6251-6259.
- [4] Kyung H, Lee J, Choi W. Simultaneous and synergistic conversion of dyes and heavy metal ions in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions under visible-light illumination [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2376-2382.
- [5] Wang D J, Li D S, Guo L, et al. Template-free hydrothermal synthesis of novel three-dimensional dendritic CdS nanoarchitectures [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(15): 5984-5990.
- [6] Premkumar J. Development of super-hydrophilicity on nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  thin film surface by photoelectrochemical method under visible light [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(21): 3980-3981.
- [7] Kubacka A, Bachiller-Baeza B, Colon G, et al. W, N-Codoped  $\text{TiO}_2$ -anatase: A sunlight-operated catalyst for efficient and selective aromatic hydrocarbons photo-oxidation [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(20): 8553-8555.
- [8] Yang X F, Chen J, Gong L, et al. Cross-medal arrays of Ta-doped rutile titania [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(34): 12048-12049.
- [9] Yu J C, Yu J, Ho W, et al. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  powders [J]. *Chem. Mater*, 2002, 14(9): 3808-3816.
- [10] You M Y, Kim T G, Sung Y M. Synthesis of Cu-doped  $\text{TiO}_2$  nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(2): 983-987.
- [11] Li H X, Zhang X Y, Huo Y N, et al. Supercritical preparation of a highly active S-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for methylene blue mineralization [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(12): 4410-4414.
- [12] Zhang Y G, Ma L L, Li J L, et al. In situ fenton reagent generated from  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  composite film: A new way to utilize  $\text{TiO}_2$  under visible light irradiation [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(17): 6264-6269.
- [13] Zhao W, Ma W H, Chen C C, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with  $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{Bx}$  under visible irradiation [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(15): 4782-4783.
- [14] 钟超阳, 潘海波, 郭龙发, 等. 四磺基酞菁锌敏化  $\text{TiO}_2$  的原位自组装合成及可见光光催化 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(11): 2329-2332.
- [15] Tan B, Wu Y Y. Dye-sensitized solar cells based on anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticle/nanowire composites [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(32): 15932-15938.
- [16] Boettcher S W, Bartl M H, Hu J G, et al. Structural analysis of hybrid titania-based mesostructured composites [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(27): 9721-9730.
- [17] Bartl M H, Boettcher S W, Hu E L, et al. Dye-activated hybrid organic/inorganic mesostructured titania waveguides [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(35): 10826-10827.
- [18] Zhao W, Sun Y L, Castellano F N. Visible-light induced water detoxification catalyzed by PtII dye sensitized titania [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(39): 12566-12567.
- [19] Bae E Y. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/ $\text{TiO}_2$  under visible light [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(1): 147-150.