

酞菁敏化混晶 TiO₂ 薄膜的低温制备及其 对罗丹明 B 的催化降解

杨 辉^{1,2}, 申乾宏¹, 高基伟^{1,2}

(1 浙江大学材料科学与工程学系, 浙江杭州 310027; 2 浙江大学绿色建材与应用技术工程研究中心, 浙江杭州 310027)

摘要:以四磺酸酞菁铜(CuPcTs)为敏化剂,采用溶胶-凝胶法制备了酞菁敏化的 TiO₂ 溶胶,经浸渍提拉成膜并室温晾干,制得 CuPcTs-TiO₂ 薄膜.采用 XRD,UV-Vis 和 SEM 等测试手段对薄膜样品进行了表征,并通过罗丹明 B 的降解考察了薄膜的可见光催化性能.结果表明,TiO₂ 为锐钛矿-板钛矿-金红石混晶结构,CuPcTs-TiO₂ 薄膜对罗丹明 B 降解具有较高的光催化活性.CuPcTs 敏化能有效提高 TiO₂ 的可见光催化活性,但过多的 CuPcTs 会使催化活性降低.在可见光照射条件下,罗丹明 B 主要是先脱乙基生成罗丹明,然后再逐步被分解.CuPcTs-TiO₂ 薄膜在经 2~3 次循环使用后,其光催化活性趋于稳定.CuPcTs 可牢固地负载于 TiO₂ 薄膜中,从而保证了 CuPcTs-TiO₂ 薄膜重复使用的稳定性.

关键词:四磺酸酞菁铜;敏化;二氧化钛;低温制备;罗丹明 B;降解;光催化;可见光

中图分类号:O643 文献标识码:A

Low-Temperature Preparation of Phthalocyanine-Sensitized Mischcrystal TiO₂ Film and Its Catalysis for Degradation of Rhodamine B

YANG Hui^{1,2*}, SHEN Qianhong¹, GAO Jiwei^{1,2}

(1 Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China;

2 Green Construction Materials and Applied Technology Engineering Research Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: Phthalocyanine-sensitized TiO₂ sol samples were prepared through a sol-gel method using copper(II) phthalocyanine tetrasulfonic acid (CuPcTs) as a sensitizer. Phthalocyanine-sensitized TiO₂ (CuPcTs-TiO₂) film samples were obtained from the as-prepared TiO₂ sol by a dip-coating technique at room temperature. XRD, UV-Vis, and SEM were adopted to characterize the samples, and the degradation of rhodamine B was employed as the model reaction to evaluate the photocatalytic activity of CuPcTs-TiO₂ film under the visible light. The results indicated that the TiO₂ film is composed of the anatase-brookite-rutile mischcrystal phase, and thus the CuPcTs-TiO₂ film samples have higher catalytic activity. The sensitization of CuPcTs can enhance visible-light catalytic activity of the TiO₂ film, but too much CuPcTs can decrease its catalytic activity. Under the visible light illumination, rhodamine B first turns into rhodamine *via* the *N*-de-ethylation, and the intermediate product is subsequently degraded. The catalytic activity of the CuPcTs-TiO₂ film samples becomes stable after being used 2-3 times. The preparation method is favorable for the firm loading of CuPcTs in TiO₂ film, and thus ensures the stability for repeated use of the CuPcTs-TiO₂ film.

Key words: copper(II) phthalocyanine tetrasulfonic acid; sensitization; titania; low-temperature preparation; rhodamine B; degradation; photocatalysis; visible light

收稿日期:2007-06-06. 第一作者:杨 辉,男,1962年生,教授,博士生导师.

联系人:杨 辉. Tel:(0571)87951408; Fax:(0571)87953054; E-mail:yanghui@zju.edu.cn.

基金来源:国家科技支撑计划项目(2006BAJ05B05);浙江省科技计划项目(2005C24005).

TiO₂ 因其较高的光催化活性、良好的物理化学特性,已成为当前最具有开发前景的绿色环保催化材料. 其中,薄膜型 TiO₂ 催化材料由于能解决粉体易聚集,难回收,光利用效率低等问题,受到了人们的关注^[1-2]. 然而,由于 TiO₂ 的禁带较宽,只有能量较高的紫外线才能激发其光催化活性,因此在应用过程中往往需要使用紫外光源. 额外配置的紫外灯以及紫外线对人体潜在的危害限制了 TiO₂ 光催化材料更为广泛的应用. 虽可考虑利用太阳光线,但紫外线只占其中的 4% 左右,光利用效率较低.

目前,主要是采用掺杂改性^[3-4]、复合半导体^[5]、贵金属沉积^[6]和染料敏化^[7-8]等手段,拓展 TiO₂ 的光激发响应波长,以提高 TiO₂ 光催化材料对可见光的利用效率. 在染料敏化方面,大多是依靠化学吸附或物理吸附将染料分子吸附在 TiO₂ 表面,因而存在表面染料在使用过程中易脱附、流失的问题. 同时,高温晶化处理也限制了 TiO₂ 薄膜在一些耐热性较差或不容易加热的基材上的应用. 因此,可见光响应型 TiO₂ 薄膜的低温制备对 TiO₂ 光催化材料的应用具有重要的意义. 此外,许多种类的有机染料用作敏化剂时,本身易被漂白而失活,因此敏化剂的稳定性也是染料敏化需要考虑的问题. 过渡金属酞菁及其衍生物具有较好的光稳定性,而且对蓝绿光有较强的吸收,对太阳光有较高的利用效率,因此在染料敏化中得到广泛的应用^[8-11].

在文献 [12] 研究低温制备锐钛矿型 TiO₂ 薄膜的基础上,本文以水溶性的四磺酞菁铜(CuPcTs)为敏化剂,制备了 CuPcTs-TiO₂ 溶胶,通过浸渍提拉成膜,室温下制得 CuPcTs-TiO₂ 薄膜,并考察了 CuPcTs-TiO₂ 薄膜对罗丹明 B 降解反应的可见光催化性能.

1 实验部分

1.1 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的制备

采用溶胶-凝胶法,按文献[12]方法制备 TiO₂ 溶胶. 其中, $m(\text{TBT}, \text{钛酸丁酯}): m(\text{H}_2\text{O}): m(\text{EtOH}): m(\text{HCl}) = 8:100:4:1$. 在 TiO₂ 溶胶(20 g)中分别加入 0.018, 0.036, 0.072 和 0.108 g 的 CuPcTs, 并在 80 °C 水浴中搅拌 8 h, 即制得 CuPcTs-TiO₂ 溶胶. 以普通载玻片为涂膜基底,预先在浓硫酸(5 g)与高锰酸钾(4 g)的混合水溶液(500 ml)中超声波振荡清洗 15 min, 再用去离子水清洗,烘干待用. 采用浸渍提拉法,将以上溶胶提拉

成膜(20 cm/min), 室温下晾干; 然后重复提拉 1 次, 晾干后即制得 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品. 在不添加 CuPcTs 的条件下, 采用相同的水浴处理和薄膜制备工艺, 即可制得纯 TiO₂ 薄膜样品.

1.2 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的表征

使用日本理学电机公司 D/max-rA 型 X 射线衍射仪测定 TiO₂ 溶胶的 XRD 谱, Cu K_α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$. 利用荷兰 FEI 公司 SIRION 型扫描电镜观测 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品的形貌. 采用日本 Hitachi 公司 U-4100 型紫外-可见分光光度计测定薄膜样品的 UV-Vis 谱.

1.3 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的催化活性评价

以罗丹明 B 的降解反应评价 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的可见光催化活性. 用紫外-可见分光光度计测定罗丹明 B 水溶液在光催化反应过程中的吸光度, 以确定薄膜的光催化活性. 具体测定方法详见文献 [12]. 其中光源为普通照明用日光灯(20 W). 罗丹明 B 水溶液(3 mg/L)的用量为 25 ml.

2 结果与讨论

2.1 CuPcTs-TiO₂ 的物相

由于 CuPcTs-TiO₂ 薄膜较薄, 且结晶度不高, 其 XRD 谱中无法测出 TiO₂ 的结晶衍射峰. 因此, 将少量 CuPcTs-TiO₂ 溶胶置于蒸发皿中室温下晾干, 研磨成粉末, 测其 XRD 谱. 图 1 为不同 CuPcTs-TiO₂ 溶胶样品的 XRD 谱. 可以看出, 纯 TiO₂ 粉末主要晶型为锐钛矿, 并含有少量的板钛矿和金红石

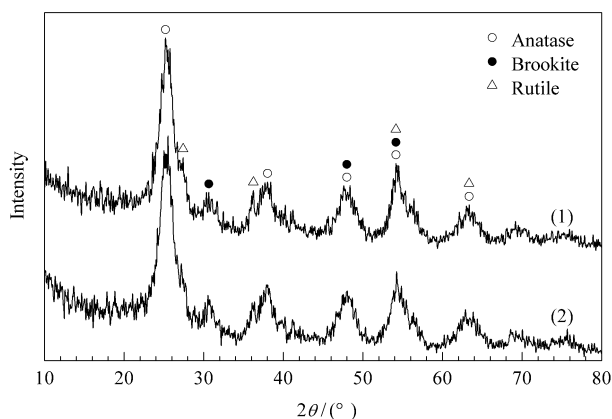


图 1 不同 CuPcTs-TiO₂ 溶胶样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different CuPcTs-TiO₂ sol samples
(1) CuPcTs-TiO₂(0, TiO₂); (2) CuPcTs-TiO₂(18)
(The numbers after the sample mean $m(\text{CuPcTs})/m(\text{TiO}_2) \times 10^4$ in CuPcTs-TiO₂ sol.)

晶相。这是由于制备体系中的钛酸丁酯水解较为完全,形成的水合钛离子会按照一定的规律进行排列,从而形成晶核,在液相中生长出 TiO_2 晶粒。因此,该溶胶室温下晾干即可获得结晶态的 TiO_2 ^[13,14]; 不过, XRD 衍射峰强度较低,并出现宽化现象,说明溶胶中的 TiO_2 结晶尚不完善,晶粒尺寸较小。还可以看出,少量 CuPcTs 的加入对 TiO_2 的晶型及衍射峰强度没有影响。

2.2 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 谱

图 2 为 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出, TiO_2 中掺入 CuPcTs 后,在 600~700 nm 的可见光范围内存在明显的 Q 带吸收, 690 和 615 nm 处分别对应于 CuPcTs 单体和聚集体的吸收^[15]。纯 TiO_2 薄膜在低于 400 nm 处存在吸收, 而 CuPcTs-TiO₂ 薄膜在此处的吸收强度随着 TiO_2 溶胶中 CuPcTs 量的增加而增强。这是由于 CuPcTs 在 300~400 nm 间存在 B 带吸收。还可以看出,未掺 CuPcTs 的纯 TiO_2 薄膜在约 500 nm 处有一较弱吸收峰。这可能是由于薄膜不均匀引起的“彩虹现象”所致。

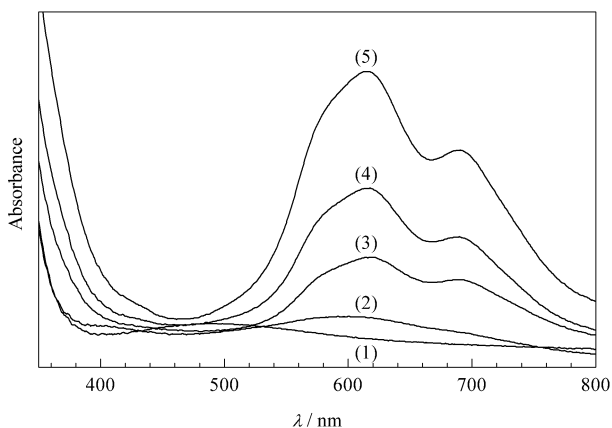


图 2 不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品的 UV-Vis 吸收光谱

Fig 2 UV-Vis absorption spectra of various CuPcTs-TiO₂ film samples

(1) TiO_2 , (2) CuPcTs-TiO₂(9), (3) CuPcTs-TiO₂(18), (4) CuPcTs-TiO₂(36), (5) CuPcTs-TiO₂(54)

2.3 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的催化性能

图 3 为不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品上罗丹明 B 溶液的降解反应曲线。可以看出,纯 TiO_2 薄膜在可见光照射下也能使罗丹明 B 发生降解。这可能是由于罗丹明 B 作为一种有色染料,能在可见光照射下通过自身对 TiO_2 的敏化作用产生降解^[16]。 TiO_2 负载 CuPcTs 后,能进一步提高薄膜对罗丹明 B 的降

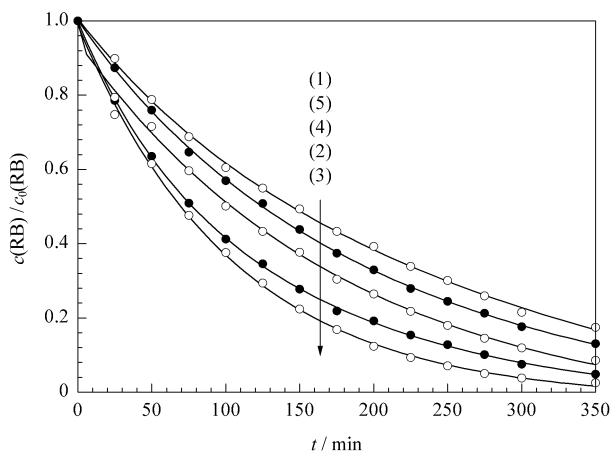


图 3 不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品上罗丹明 B 溶液的降解反应曲线

Fig 3 Reaction curves for degradation of rhodamine B solution over various CuPcTs-TiO₂ film samples

(1) TiO_2 , (2) CuPcTs-TiO₂(9), (3) CuPcTs-TiO₂(18), (4) CuPcTs-TiO₂(36), (5) CuPcTs-TiO₂(54)
(Reaction conditions: $V(\text{RB})=25 \text{ ml}$, $c_0(\text{RB})=3 \text{ mg/L}$, fluorescent lamp power 20 W. RB—rhodamine B.)

解速率。这是由于 CuPcTs 在可见光激发下,电子发生跃迁,且由于 CuPcTs 分子的最低空轨道(LUMO)的电位高于 TiO_2 的导带电位,故 CuPcTs 的光生电子会向 TiO_2 导带注入,并通过一系列化学作用产生具有较高氧化活性的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等基团,导致 TiO_2 在可见光照射下具有更高的催化降解活性^[8-10]。

考察了薄膜在暗场条件下对罗丹明 B 的吸附性能。图 4 为不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品吸附罗丹明 B 的 UV-Vis 吸收光谱。可以看出,罗丹明 B 溶

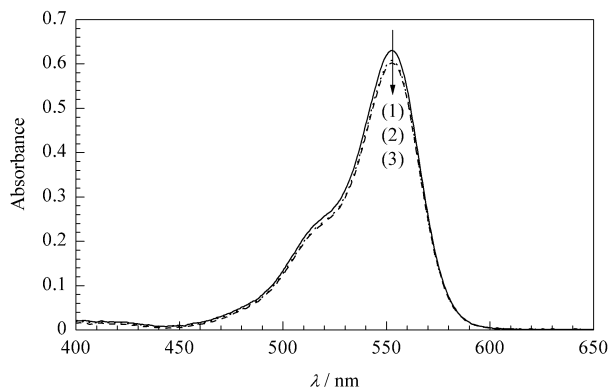


图 4 不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品吸附罗丹明 B 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig 4 UV-Vis absorption spectra of rhodamine B solution adsorbed on different CuPcTs-TiO₂ film samples

(1) Before adsorption, (2) After adsorption on TiO_2 , (3) After adsorption on CuPcTs-TiO₂(18)

液被 TiO₂ 和 CuPcTs-TiO₂ 薄膜吸附 200 min 之后, 其光吸收强度稍有降低, 而光谱曲线几乎重叠. 这表明两种薄膜对罗丹明 B 的吸附性能均不好, 且相差不多. 因此, 这可排除因薄膜吸附而导致罗丹明 B 溶液褪色的可能.

CuPcTs-TiO₂ 薄膜的光催化活性随着 CuPcTs 负载量的增加先升高, 后降低. 这是由于 TiO₂ 粒子表面过高的 CuPcTs 浓度会导致其激发态淬灭, 敏化效果减弱; 过多的 CuPcTs 还会占据 TiO₂ 薄膜表面的活性位, 导致光量子产率降低, 从而对 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的催化活性不利^[11, 17].

采用线性一级反应动力学方程对图 3 中各数据进行拟合, 各样品的反应动力学参数列于表 1. 可以看出, CuPcTs-TiO₂(18) 薄膜对罗丹明 B 溶液降解反应具有较高的表观速率常数, 罗丹明降解的半衰期为 69 min, 与纯 TiO₂ 薄膜相比, 光催化反应速率提高了 1 倍多.

表 1 不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品上罗丹明 B 光催化降解反应的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of photocatalytic degradation of rhodamine B over various CuPcTs-TiO₂ film samples

Sample	A	k/min^{-1}	R^2	$t_{1/2}/\text{min}$
TiO ₂	-0.01720	0.00498	0.99761	143
CuPcTs-TiO ₂ (9)	0.01865	0.00841	0.99828	80
CuPcTs-TiO ₂ (18)	-0.05540	0.01079	0.99797	69
CuPcTs-TiO ₂ (36)	-0.01037	0.00696	0.99782	101
CuPcTs-TiO ₂ (54)	-0.01787	0.00576	0.99895	123

A — Constant and k — Apparent rate constant in kinetic equation $\ln(c_0/c) = A + kt$; R — Regression coefficient; $t_{1/2}$ — Half life.

图 5 为 CuPcTs-TiO₂ 薄膜上罗丹明 B 溶液的 UV-Vis 吸收光谱. 可以看出, 光催化反应进行到一定时间后, 在 $\lambda = 500 \text{ nm}$ 处出现新峰, 同时伴随着 $\lambda = 550 \text{ nm}$ 处峰的强度减弱. 前者来自罗丹明, 它是由罗丹明 B 脱去乙基后产生的^[18]. 随着光照时间的延长, 罗丹明会进一步分解, 导致此吸收峰强度降低. 可见, 在可见光催化条件下, 罗丹明 B 主要是通过先生成罗丹明这一中间产物而逐步被分解.

图 6 为不同 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品在循环使用条件下的可见光催化活性. 可以看出, 无论是纯 TiO₂ 薄膜, 还是 CuPcTs-TiO₂(18) 薄膜, 其循环使用的光催化活性都比首次使用时低; 经 2~3 次循环使用后, 薄膜的光催化活性趋于稳定.

CuPcTs-TiO₂ 薄膜在循环使用前的 UV-Vis 吸收光谱(图略)结果表明, 使用 1 次后, 其 UV-Vis 谱

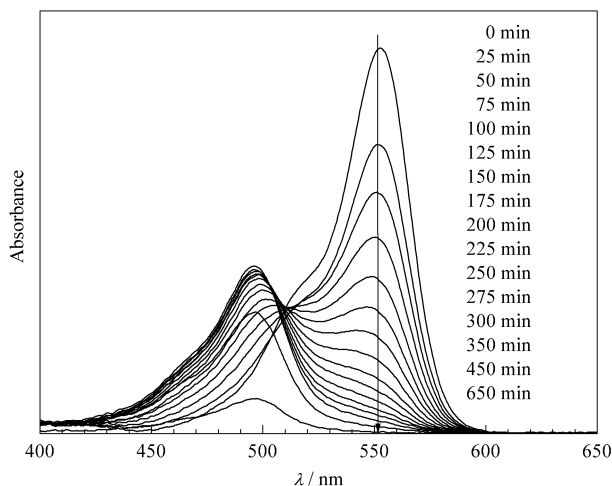


图 5 CuPcTs-TiO₂ 薄膜上罗丹明 B 溶液的 UV-Vis 吸收光谱

Fig 5 UV-Vis absorption spectra of rhodamine B solution over CuPcTs-TiO₂ film

(The reaction conditions are the same as in Fig 3.)

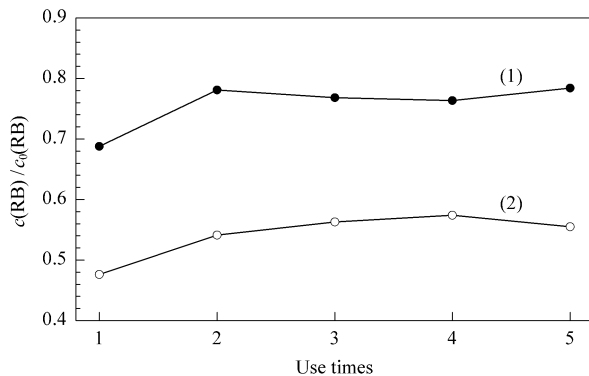


图 6 TiO₂ 和 CuPcTs-TiO₂ 薄膜样品在循环使用条件下的可见光催化活性

Fig 6 Visible-light catalytic activity of TiO₂ and CuPcTs-TiO₂ film samples under recycling use for degradation of rhodamine B

(1) TiO₂, (2) CuPcTs-TiO₂(18)

(The reaction conditions are the same as in Fig 3, but $t = 75 \text{ min}$.)

($\lambda = 500 \text{ nm}$) 的吸收强度显著增强, 而在后续的循环使用中, 其吸收光谱变化不大. 这主要是由于光催化反应的中间产物罗丹明在其表面发生吸附的缘故. 此外, CuPcTs-TiO₂ 薄膜第 1 次使用后, CuPcTs 的 Q 带吸收强度显著减弱. 这主要是由于部分沉积在薄膜表面的 CuPcTs 在反应过程中溶解到罗丹明 B 水溶液中, 导致吸收强度减弱. 由 CuPcTs-TiO₂ 薄膜的 SEM 照片(图略)也可以较为清晰地看到这一变化过程: 薄膜在使用前, 因有 CuPcTs 沉积, 表面较为密实; 经 5 次循环使用后, CuPcTs 因溶解而流失, 薄膜表面变得较为疏松. 因此, CuPcTs-TiO₂ 薄膜光催化活性的变化规律主要

是由以下两个因素决定:(1)中间产物或副产物在薄膜上的吸附和积累,导致其催化活性降低^[19];(2)CuPcTs的流失对其光催化活性会造成影响.由于多次循环后,薄膜上无论是中间产物,还是CuPcTs的负载量都达到了平衡,故其光催化活性趋于稳定.

2.4 CuPcTs-TiO₂ 的成膜机制

以上结果表明,CuPcTs在薄膜上具有良好的负载稳定性.这是由本文采用的制备方法决定的.传统上采用钛醇盐制备的TiO₂溶胶,主要通过抑制醇盐水解,使水解产物及部分未水解的醇盐分子间发生聚合而获得,大多是聚合物溶胶(化学溶胶),该溶胶中无固-液界面,是热力学稳定体系.本文中使用的TiO₂溶胶,系通过钛醇盐充分水解而制得,是具有固-液界面两相体系的粒子溶胶(物理溶胶)^[14].因此,将CuPcTs溶解于TiO₂溶胶,CuPcTs会在TiO₂胶粒表面发生吸附.

在溶胶提拉成膜后,湿膜中溶剂的蒸发使TiO₂胶粒浓度提高,由布朗运动引起的碰撞增加,加剧了胶粒间的聚集.TiO₂胶粒在相互接触后,其表面润湿的一层液膜将在表面张力作用下变形,导致颗粒靠拢,当两表面靠近到表面作用力场时,就会发生键合而粘附,在颗粒间形成颈状接触区,使得体系的表面积减小,表面能降低.同时,TiO₂胶粒通过羟基的缩合作用与载玻片发生键合,从而在载玻片表面形成由TiO₂胶粒组成的薄膜^[20].因此,吸附在胶粒表面的CuPcTs能均匀地负载于薄膜中.此外,在湿膜晾干过程中,伴随着胶粒的聚集,胶粒间会产生较小的孔隙.这些孔隙通过毛细管作用能增强对湿膜中水分的吸收,其中包含了相当数量的CuPcTs分子.待溶剂完全蒸发后,在获得TiO₂薄膜的同时,CuPcTs也随之附着在TiO₂薄膜的胶粒间.在此基础上重复涂膜,表层的TiO₂膜还可避免内层的CuPcTs发生溶解、流失.因此,所制备的CuPcTs-TiO₂薄膜,只存在沉积于其表面的少量CuPcTs的流失,绝大部分CuPcTs在薄膜上的负载较为牢固.

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了CuPcTs敏化的TiO₂溶胶,经浸渍提拉成膜后制成CuPcTs-TiO₂薄膜.CuPcTs负载能有效提高TiO₂薄膜的可见光催化活性,但过多的CuPcTs会使催化活性降低.在可见光催化条件下,罗丹明B主要通过先生成罗丹明中间

物而逐步被分解.CuPcTs在薄膜上具有良好的负载稳定性,有利于薄膜的循环使用.

参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J Photochem Photobiol C*, 2000, **1**(1): 1
- 2 Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(20): 4785
- 3 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**(5528): 269
- 4 Gracia F, Holgado J P, Caballero A, Gonzalez-Elipe A R. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(45): 17466
- 5 Miyauchi M, Nakajima A K, Watanabe T, Hashimoto K. *Chem Mater*, 2002, **14**(11): 4714
- 6 Lee J S, Choi W Y. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(14): 4026
- 7 Cherian S, Wamser C C. *J Phys Chem B*, 2000, **104**(15): 3624
- 8 Mele G, Ciccarella G, Vasapollo G, Garcia-Lopez E, Palmisano L, Schiavello M. *Appl Catal B*, 2002, **38**(4): 309
- 9 Ohmori Y, Itoh E, Miyairi K. *Thin Solid Films*, 2006, **499**(1/2): 369
- 10 Ranjit K T, Willner I, Bossmann S, Braun A. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(47): 9397
- 11 李晓佩, 陈锋, 张金龙. 催化学报(Li X P, Chen F, Zhang J L. *Chin J Catal*), 2007, **28**(3): 229
- 12 杨辉, 申乾宏, 高基伟. 催化学报(Yang H, Shen Q H, Gao J W. *Chin J Catal*), 2005, **26**(10): 839
- 13 方明, 高基伟, 申乾宏, 王平, 杨辉. 硅酸盐学报(Fang M, Gao J W, Shen Q H, Wang P, Yang H. *J Chin Ceram Soc*), 2006, **34**(4): 438
- 14 Gao J W, Shen Q H, Fang M, Wang P, Yang H. *Key Eng Mater*, 2007, **336-338**: 2350
- 15 Lvov Y M, Kamau G N, Zhou D L, Rusling J F. *J Colloid Interface Sci*, 1999, **212**(2): 570
- 16 Chatterjee D, Mahata A. *J Photochem Photobiol A*, 2002, **153**(1/3): 199
- 17 Ozoemena K, Kuznetsova N, Nyokong T. *J Photochem Photobiol A*, 2001, **139**(2/3): 217
- 18 Wu J M, Zhang T W. *J Photochem Photobiol A*, 2004, **162**(1): 171
- 19 Mills A, Crow M, Wang J S, Parkin I P, Boscher N. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(14): 5520
- 20 申乾宏, 蔡振钱, 高基伟, 杨辉. 催化学报(Shen Q H, Cai Zh Q, Gao J W, Yang H. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2): 153