

二氧化钛/碳纳米管复合光催化剂的制备及性能研究*

王 志, 李星辉

(沈阳航空航天大学安全工程学院, 辽宁沈阳 110136)

摘 要:以钛酸丁酯和多壁碳纳米管为原料, 采用溶胶-凝胶法原位合成了二氧化钛/碳纳米管复合光催化剂。以甲基橙为目标降解物, 研究了紫外光照射下不同碳纳米管含量对二氧化钛光催化降解性能的影响。运用 X 射线衍射和紫外-可见漫反射谱研究了光催化剂的晶型结构和吸光性能。结果表明: 适量的碳纳米管能够有效提高二氧化钛的光催化活性, 但过多将导致其活性降低; 原位添加的碳纳米管没有影响二氧化钛的晶型结构, 但会抑制其晶粒的生长; 引入碳纳米管后二氧化钛在吸收边带发生了明显红移, 增强了对可见光的吸收能力。

关键词:二氧化钛; 碳纳米管; 复合材料; 光催化降解

中图分类号: TQ134.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2017)02-0075-03

Research on preparation and properties of TiO₂/CNTs composite photocatalysts

Wang Zhi, Li Xinghui

(School of Safety Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: TiO₂/CNTs (Carbon nanotubes) composite photocatalysts were synthesized in-suit via sol-gel method with butyl titanate and multi walled carbon nanotubes as raw materials. The effects of the different amounts of carbon nanotubes on the photocatalytic properties of titanium dioxide were studied by the degradation of methyl orange solution under the light of mercury lamp. The crystal structure and optical absorption properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Results showed that suitable amounts of carbon nanotubes could improve the photocatalytic activity of TiO₂, but excessive carbon nanotubes will results in the decrease of its activity. In-suit addition of carbon nanotubes had no effect on crystal structure of TiO₂ but inhibited the growth of its crystal grains. The absorption of TiO₂ sideband was redshifted after the introduction of carbon nanotubes, which increased the absorption of visible light.

Key words: titania; carbon nanotube; composite material; photocatalytic degradation

如何利用二氧化钛(TiO₂)光催化降解水或空气中的有机污染物正受到越来越多的关注^[1-3]。然而单一光催化剂存在比表面积小、光能利用率低、净化效率不高的问题, 限制了其工业应用。人们尝试将吸附材料与二氧化钛复合, 利用吸附与光催化的协同作用来提高净化效率^[4-7]。

相对于活性炭等宏观吸附材料, 碳纳米管具有更大的比表面积和更优的吸附性能, 并且其纳米级尺度可以实现复合催化剂的原位合成, 因此被认为是一种理想的吸附材料和催化剂载体。Y. Yao 等^[8]将碳纳米管与二氧化钛复合, 紫外光下苯酚的降解速率为纯二氧化钛的 2.6 倍。吴俊明等^[9]采用溶胶-凝胶及低温水热法分别合成二氧化钛/碳纳米管复合催化剂, 分析了不同工艺对催化剂活性的影响。丛野等^[10]采用熔盐法制备碳化钛涂覆的碳纳米管中间体, 通过控制氧化获得了二氧化钛涂覆的碳纳米管复合光催化剂。上述研究表明, 与碳纳米管复合后, 二氧化钛的光催化活性均得到了一定程度的改善,

但提高效果与其工艺参数密切相关, 碳纳米管的影响规律和协同作用机制尚未取得共识, 有必要开展进一步的系统研究。

笔者通过溶胶-凝胶方法原位制备了以碳纳米管为载体和分散相的二氧化钛/碳纳米管复合光催化剂, 采用 X 射线衍射、紫外-可见漫反射吸收光谱对样品做了表征, 通过对甲基橙的光催化降解实验, 考察了复合光催化剂在紫外光条件下的光催化活性, 探讨了碳纳米管对复合光催化剂活性的影响机制。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂: 钛酸丁酯(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 多壁碳纳米管(直径 30~50 nm, 长度为 0.5~2 μm, 纯度 95%, 中国科学院成都化学有限公司); 无水乙醇(AR); 甲基橙(AR, 天津市化学试剂研究所); 无水乙醇、硝酸、冰醋酸(国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯)。

仪器: BL-GHX-V 型光化学反应仪、GL21M 型

* 基金项目: 辽宁省科学事业公益研究基金项目(GY2014-C-005)。

高速冷冻离心机、UV-2601 型紫外可见分光光度计、SB-4200 型超声波清洗机、SX-G4012 型节能箱式电炉。

1.2 复合光催化剂的制备

将 20 mL 无水乙醇与 3 mL 钛酸丁酯混合,超声分散 10 min 得到 A 溶液。10 mL 无水乙醇、15 mL 冰醋酸和 3 mL 的去离子水,超声分散 10 min 得到 B 溶液。在 A 溶液中分别加入 0、15、25、35 mg 多壁碳纳米管,同时将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中,超声分散 1 h 后在 50 °C 的恒温水浴锅中凝胶 5~6 h,80 °C 下恒温干燥 8 h,取出研磨成粉末状,放入箱式电炉内 450 °C 下恒温 120 min,得到黑色的复合光催化剂粉体,样品分别标记为 S0、S1、S2 和 S3。

1.3 性能测试与表征

应用 X'Pert Pro 型全自动 X 射线粉末衍射仪对样品进行 XRD 测试,确定样品的物相组成及晶粒尺寸[Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,靶电压为 40 kV,靶电流为 40 mA, $2\theta=5\sim90^\circ$,扫描速度 $0.1(^{\circ})/\text{s}$]。

采用 V550 型紫外-可见分光光度计对样品进行紫外-可见光光谱分析测试,仪器波长范围为 190~800 nm。

通过降解甲基橙来表征材料的净化性能。将测试样品加入质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液中,放入光化学反应仪中,磁力搅拌 40 min,使其达到吸附平衡。再将加入样品的溶液在 500 W 汞灯(紫外光)下照射,反应过程中进行磁力搅拌使粉体在溶液中分布均匀,每隔 40 min 从加入光催化粉体的溶液中取样 2 mL,加入 8 mL 去离子水稀释,在高速冷冻离心机内以 20 000 r/min 转速对样品进行离心沉降,以此来消除光样品粉体对测试的影响。最后吸取上层清液,用分光光度计测量样品在 465 nm 波长处的吸光值变化,以此来确定甲基橙溶液的浓度变化。

2 结果和讨论

2.1 光催化活性分析

将 30 mg 样品放入 30 mL 甲基橙溶液中,在 500 W 汞灯下反应 240 min,每 40 min 取样一次,测试甲基橙溶液在紫外光照射下降解率,结果见图 1。由图 1 可知,S0 样品(纯二氧化钛)的降解率随时间缓慢升高,在 160 min 后趋于稳定,最高降解率为 30%。随着碳纳米管的加入,甲基橙的降解率开始升高。掺入 15 mg 碳纳米管的样品 S1 降解率为 44%,掺入 25 mg 碳纳米管的样品 S2 的降解率最高,

160 min 后达到 92%。此后,随碳纳米管含量的进一步增加,复合催化剂的活性下降。分析认为,过量的碳纳米管易发生团聚而导致分散不均,同时也将遮挡催化剂的光吸收或造成光量子的散射损失^[9]。

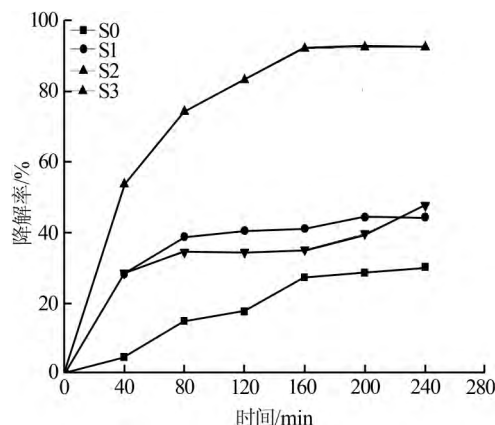


图 1 不同样品对甲基橙溶液降解率的变化曲线

为了分析复合光催化剂的降解机制,选取样品 S2 进行汞灯照射和无光环境下的降解对比实验,结果如图 2 所示。由图 2 可见,无光条件下 S2 样品对甲基橙几乎没有降解作用,降解率的无规则波动主要源于甲基橙在催化剂上的吸附和脱附。汞灯照射下,降解率随时间增加迅速提高,最终降解率可达 92%。这表明甲基橙的降解主要归功于紫外线下催化剂的光催化降解作用,吸附作用并不显著。因此可以认为,复合材料体系中的碳纳米管主要是通过改善二氧化钛的光催化性能从而实现了甲基橙的高降解率,而不是源于碳纳米管自身的吸附性能。

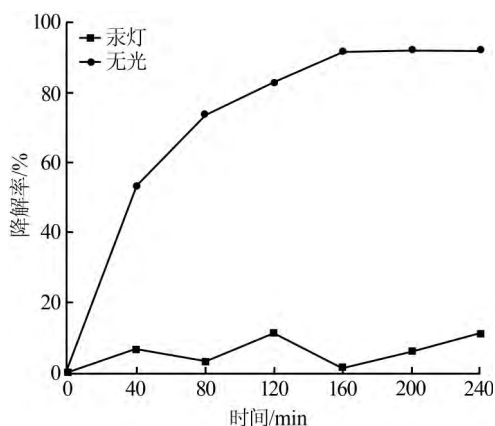


图 2 不同光照条件下 S2 样品对甲基橙的降解曲线

2.2 催化剂表征

图 3 是样品的 XRD 谱图。由图 3 可见,样品 S0 在 20~70°区间有 6 个特征衍射峰,依次为 25.3、37.8、48.1、53.9、55.1、62.8°,分别对应锐钛矿型(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面的衍射峰。

S1、S2 和 S3 均在相同位置出现了类似的衍射峰, 即锐钛矿型衍射峰。Scherrer 公式计算表明 S0 晶粒粒径为 18.52 nm, 掺入碳纳米管后 S1、S2 和 S3 的晶粒尺寸分别减小为 15.12、16.11、15.76 nm。这表明在溶解-凝胶法中原位添加碳纳米管, 并没有影响二氧化钛的锐钛矿晶型结构, 但在一定程度上抑制晶粒的生长, 使其晶粒变小, 这对提高其光催化活性具有促进作用。

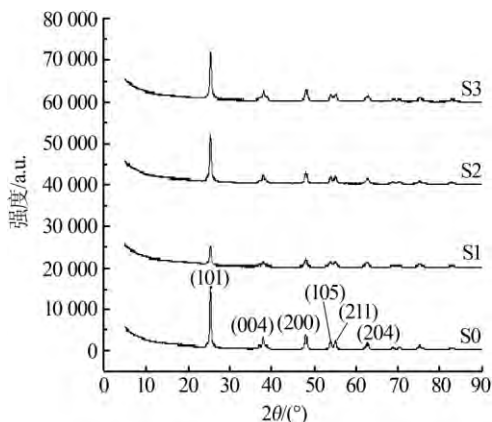


图 3 样品的 XRD 谱图

图 4 是样品的 UV-Vis 谱图。由图 4 可见, 样品 S0 的吸收范围主要在小 400 nm 的紫外光范围内, 而复合光催化剂 S0 除了在紫外光区的光吸收能力显著增强外, 在 400~700 nm 的可见光范围内也表现出了较强的光吸收能力。运用切线外延法推测的纯二氧化钛的吸收边带约为 416 nm, 而复合光催化剂的吸收边带红移至约 525 nm, 表明由于碳纳米管复合作用, 二氧化钛的禁带宽度明显变窄, 这将有助于提高催化剂的光吸收和宽化催化剂的光响应范围, 改进催化剂的光催化性能^[9,11-12]。

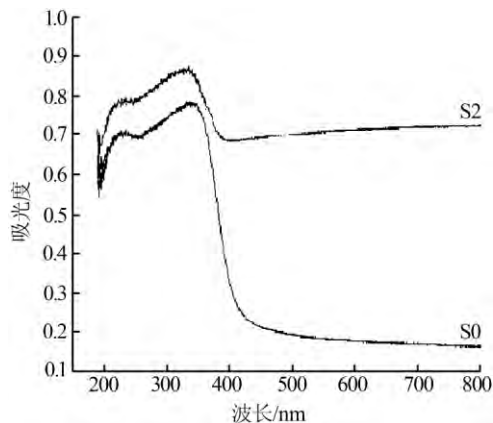


图 4 样品的 UV-Vis 谱图

3 结论

通过溶胶-凝胶方法制备了碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂。结果表明: 碳纳米管的原位添加不会改变二氧化钛的晶型结构, 但促进其晶粒变小, 同时吸收边带红移, 提高了对可见光的吸收能力。甲基橙紫外光降解实验表明, 添加适量的碳纳米管可有效提高二氧化钛的光催化活性, 这为克服单一光催化剂净化效率低的技术瓶颈提供了一个有效途径。

参考文献:

- [1] Hodgson A T, Destailats H, Sullivan D P, et al. Performance of ultra-violet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications[J]. Indoor Air, 2007, 17: 305-346.
- [2] 张宏忠, 秦小青, 王明花. 聚吡咯/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(11): 75-78.
- [3] 樊雪敏, 白春华, 李光辉, 等. 纳米二氧化钛光催化剂共掺杂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2016, 48(10): 7-10.
- [4] 孙剑. 吸附-光催化联用去除室内挥发性有机物[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2068-2076.
- [5] 卢幼琴, 袁建军, 徐晓龙, 等. 炭基光催化材料的应用进展[J]. 化工新型材料, 2010, 43(10): 215-217.
- [6] Wang X J, Liu Y F, Hu Z H, et al. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbon of different porosities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 1061-1067.
- [7] Shi J W, Zheng J T, Wu P, et al. Immobilization of TiO₂ films on activated carbon fiber and their photocatalytic degradation properties for dye compounds with different molecular size[J]. Catalysis communications, 2008, 9(9): 1846-1850.
- [8] Yao Y, Li G, Custion S, et al. Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: Synthesis and reactivity[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(13): 4952-4957.
- [9] 吴俊明, 姚俊杰, 杨汉培, 等. 纳米二氧化钛/碳纳米管复合光催化剂光催化性能及碳纳米管组分的作用[J]. 化学学报, 2010, 68(14): 1349-1356.
- [10] 丛野, 秦云, 李轩科, 等. 二氧化钛涂覆多壁碳纳米管的制备及可见光催化活性[J]. 物理化学学报, 2011, 27(6): 1509-1515.
- [11] 王环颖, 李文军, 常志东, 等. 非共价修饰碳纳米管/二氧化钛复合材料的合成及性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(2): 269-275.
- [12] Min Y L, Zhang F J, Zhao W, et al. Hydrothermal synthesis of nano-sized bismuth niobate and enhanced photocatalytic by coupling of grapheme sheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 215-222.

收稿日期: 2016-08-25

作者简介: 王志(1973—), 男, 博士, 教授, 主要从事光催化净化材料方面的研究。

联系方式: zhiwang@sau.edu.cn