

碳化纳米纤维负载 TiO_2 的制备及其光催化性能研究

闫爱丽¹, 王 晟¹, 俞 焯², 王 駒¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江宁波维科精华人丰家纺有限公司, 宁波 315821)

摘 要: 以 Te 纳米线为模板, 葡萄糖为碳源, 硫酸氧钛为钛源, 采用两步水热法, 通过煅烧制备出碳化纳米纤维负载 TiO_2 光催化剂。采用 SEM、TEM、EDS、XRD、TG 等测试方法对其形貌、结构、晶型、负载量进行表征。 TiO_2 的负载量是通过调节硫酸氧钛的添加量来控制, 并以甲基橙为目标污染物, 探索 TiO_2 的负载量对光降解甲基橙性能的影响。实验结果表明: 随着硫酸氧钛添加量的增加, TiO_2 负载量先增大, 当添加量高于 20 mL 后负载量几乎不变; 碳化纳米纤维负载 TiO_2 光催化剂对甲基橙的光降解随着负载量升高先逐渐增大然后趋于稳定, 且负载量在 57.63% 时降解甲基橙效果最好。

关键词: 水热法; 碳化纤维; TiO_2 ; 光催化

中图分类号: O649.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 01-0008-06

0 引 言

光催化技术是一种新兴的绿色水处理技术^[1], 其具有能耗低、反应条件温和、能矿化绝大多数有机物和消除重金属离子污染等优点^[2]。而纳米 TiO_2 是一种自身氧化还原性强、化学稳定性好、光照后不发生光腐蚀、耐酸碱性强、反应速度快、降解效率高、无二次污染的新型光催化剂^[3], 由于价格低以及使用安全等优点得到越来越多的关注。目前纳米 TiO_2 广泛应用于处理和降解废水、空气中有机污染物环境治理方面, 被称作“环境友好型”光催化剂^[4-9]。

虽然纳米 TiO_2 的应用化研究在其被发现几十年来从未中断过, 但在产业化研究中, 通常最容易给研究者们带来困扰的问题就是纳米 TiO_2 分散性差、光催化后难分离回收、易团聚失活。大量研究表明, 将纳米 TiO_2 负载到尺寸较大且性质稳定的载体上是有效解决催化剂分离回收的途径之一, 同时纳米粒子的催化活性还容易得到保留。而将纳米

TiO_2 负载到适宜的载体上有两方面作用, 一是增大其粒径, 利用催化剂粒径的大小来实现分离; 二是与载体的性质相互协同, 如多孔性、吸附性等^[2]。例如, Puma 等^[10]制备的活性炭负载的 TiO_2 催化剂具有很强的吸附性, 因此能够表现出很高的催化活性。Vigil 等^[11]以不锈钢为载体用沉积法成功制备与基底结合良好的 TiO_2 薄膜。董业硕等^[2]以 MCM-41 为载体采用溶胶-凝胶法、孔道原位水解法制备微米级负载型 TiO_2 催化剂来降解酸性红 B。Aal 等^[12]采用水热法在钢板上负载 ZnO 制备 TiO_2 复合膜降解氯酚等等。但上述这些方法都是物理负载法, 虽然利用其大比表面积, 暂时性地将纳米催化剂吸附于其表面, 但是随着光催化反应的进行, 很快, 催化剂会从载体脱落, 最终不可避免地仍会造成催化剂流失等二次污染问题。

另一方面, 硫酸氧钛是工业上传统硫酸法制备纳米 TiO_2 时的反应中间产物, 价格便宜, 节约成本。有研究表明: 在一个高温、高压反应环境, 硫酸

收稿日期: 2016-01-21 网络出版日期: 2016-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(51372227, 51471153); 浙江省自然科学基金项目(LY14E020011, 2015C33008); 浙江理工大学“521 人才工程”项目。

作者简介: 闫爱丽(1989-), 女, 河南驻马店人, 硕士研究生, 主要从事纳米催化剂方面的研究。

通信作者: 王 駒, E-mail: taotao571@hotmail.com

氧钛能够被分解成 TiO_2 并形成具有一定粒度和结晶形态的晶粒。而且制备的纳米 TiO_2 具有发育完整、粒径分布窄、分散性好等特点^[13-17]。

为了克服纳米粒子催化剂难于回收,容易造成二次污染的问题。使用价廉硫酸氧钛为前驱体,Te 纳米线为模板,葡萄糖为碳源,通过水热法制备通过碳层固定的负载型 TiO_2 ,并通过光降解甲基橙^[18-21]研究其光催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP,阿拉丁试剂),亚碲酸钠(Na_2TeO_3 ,阿拉丁),水合肼(AR 天津市永大化学试剂有限公司),氨水(AR 杭州龙山精细化工有限公司),硫酸氧钛(TiOSO_4 ,阿拉丁试剂),丙酮(AR 华东医药股份有限公司),葡萄糖(DG,AR 国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(AR 杭州高晶精细化工有限公司),超纯水(H_2O MILLI-Q),盐酸(HCl ,AR 上海三鹰化学试剂有限公司),双氧水(H_2O_2 ,AR 杭州高晶精细化工有限公司),甲基橙(上海三爱思试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

XPA-2 光催化反应仪(南京胥江机电厂,500 W 紫外灯),水热反应釜(山东龙兴集团),高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂),电热恒温鼓风干燥箱(上海精密实验设备有限公司),管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),LGJ-10 真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技有限公司)。

1.3 表征方法

采用 JEM-2010 (HR)透射电子显微镜(日本电子公司)对纳米 TiO_2 的尺寸进行测定;用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,Hitachi)对纳米 TiO_2 的表面形貌进行观察;INGA-Energy 200 电子能谱(EDS,英国 Oxford 公司)对刻蚀 Te 后的碳化纳米纤维负载 TiO_2 的元素进行测试;用 Bruker D8X 射线衍射(XRD)对制备过程中不同阶段的样品晶型进行测定;用 PYRIS-1 热重分析(TG,美国 PERKIN-ELMER 公司)对纳米 TiO_2 的负载量进行测试;用 Lambda 900 紫外-可见分光光度计(UV/VIS/NIR Spectrometer,Perkin Elmer instruments)对碳化纳米纤维负载 TiO_2 进行光催化性能测试。

1.4 碳化纳米纤维负载 TiO_2 光催化剂的制备

Te 纳米线(Te NWs)的制备:称取 1.430 g PVP、0.127 g Na_2TeO_3 、50 mL 去离子水完全溶解后,加入 2.5 mL 水合肼和 4.8 mL 氨水,混合均匀后转入反应釜中,在 180 °C 下水热 3 h,之后冷却至室温,用适量丙酮沉淀,获得 Te NWs。

Te 纳米线包碳(Te NWs@C)的制备:将制备得到的一定量的 Te NWs 加入 50 mL DG 溶液(0.5 M),搅拌均匀。之后将混合物倒入水热釜中,在 180 °C 水热 10 h,获得 Te NWs@C 复合物。

Te@C 负载 TiO_2 (Te NWs@C- TiO_2)的制备:向 Te NWs@C 的反应釜中分别加入 5、10、15、20、25 mL 一定浓度的 TiOSO_4 溶液,搅拌均匀。180 °C 水热 5 h,反应结束后水洗醇洗,获得 Te NWs@C- TiO_2 复合物。

Te NWs@C- TiO_2 复合物放入管式炉,在 500 °C 惰性氛围煅烧 2 小时后,在室温下使用酸性双氧水溶液刻蚀 Te NWs,80 °C 烘干,得到碳化纳米纤维负载 TiO_2 (CNFs- TiO_2)复合材料。

此处,将加入不同前驱体量所获得的产物分别命名为:5-CNFs- TiO_2 ,10-CNFs- TiO_2 ,15-CNFs- TiO_2 ,20-CNFs- TiO_2 ,25-CNFs- TiO_2 。

1.5 碳化纳米纤维负载 TiO_2 催化剂光降解甲基橙

采用紫外光催化降解甲基橙溶液,以甲基橙溶液降解的速率来评价不同负载量的 CNFs- TiO_2 催化剂的紫外光催化活性。光催化降解使用的甲基橙溶液的浓度为 5.0×10^{-5} mol/L,用 500 W 紫外灯作为反应光源。将 5 mg 催化剂加入 10 mL 甲基橙溶液(5.0×10^{-5} mol/L)中,在暗处搅拌 30 min,使混合物溶液均匀分散,并达到吸附、脱附平衡。在紫外灯光照下进行光催化降解,在反应过程中每隔一定时间进行取样,离心得到上清液,并使用紫外-可见分光光度计测上清液的吸光度。进行过光催化反应的催化剂洗涤、过滤、干燥,重复光催化实验,来测试制备的 CNFs- TiO_2 催化剂的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 制备与表征

2.1.1 水热法制备 CNFs- TiO_2 的反应机理

采用多步水热法,以 DG 为碳源, TiOSO_4 为钛源,获得 CNFs- TiO_2 复合物。其反应机理如图 1 所示。

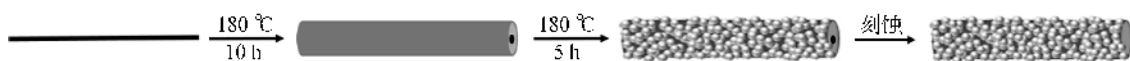
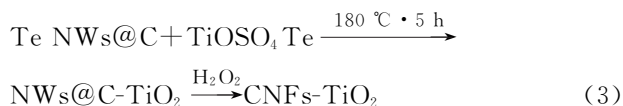
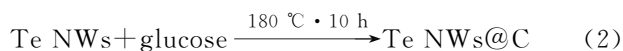
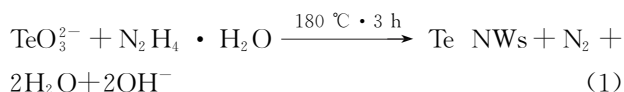


图 1 碳化纳米纤维负载 TiO_2 的机理图



在一定温度下, TeO_3^{2-} 和 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 易发生氧化还原生成模板 Te NWs, 如方程(1)所示; 葡萄糖水解碳化, 形成一层纳米有机碳层包覆在 Te NWs 表面^[22], 如方程(2)所示; 由于有机碳层表面含有丰富的一OH 以及 C=O 官能团, 因此, 对于后期 TiO_2 的负载起到了吸附, 固定, 原位还原的重要作用。吸附在有机碳层表面的 TiOSO_4 , 由于性质不稳定, 在水热的条件下, 分解成具有一定粒度和结晶形态的 TiO_2 , 获得固定型 Te NWs@C- TiO_2 复合物, 如方程(3)所。后经 500°C 惰性气体氛围煅烧使锐钛矿 TiO_2 结晶性更完善, 有机碳层变成 CNFs。用酸性双氧水刻蚀 Te NWs, 最后获得 CNFs- TiO_2 复合物的过程如图 1 所示。

2.1.2 扫描(FE-SEM)及透射电镜(TEM)

图 2 为负载量为 57.63% 的 CNFs- TiO_2 催化剂光降解甲基橙效果最好的 SEM 和 TEM 图。图 2(a)是直径约为 7 nm 分布均一, 具有高长径比的一维 Te NWs。图 2(b)为细 Te NWs 水热法外面包覆碳层, 直径为 30 nm, 无规则分布, 表面光滑。

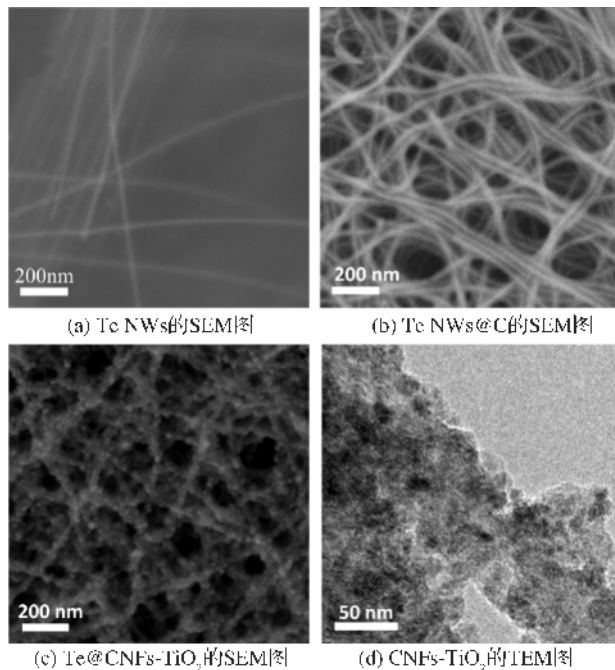


图 2 制备过程中不同阶段样品(负载量 57.63%)的扫描和透射电镜图

图 2(c)可以看出, TiO_2 粒子均匀的长满 Te NWs@CNFs 表面, 并且一维纳米线相互交织形成三维网状结构。从图 2(d)中可以清晰地看出, Te NWs 被完全刻蚀后没有出现坍塌, TiO_2 粒子仍规整的负载在碳化纳米纤维上, 几乎没有出现团聚。

2.1.3 能谱(EDS)分析

图 3 是刻蚀 Te 线后负载量为 57.63% 的 CNFs- TiO_2 催化剂的 X 射线能谱(EDS)图。EDS 测定结果表明, CNFs- TiO_2 复合物不含其它杂质, 同时由于 Te NWs 被完全刻蚀后 CNFs 变成空心, 这一点有利于碳纤维吸附目标污染物, 从而促进 TiO_2 粒子进行光降解。

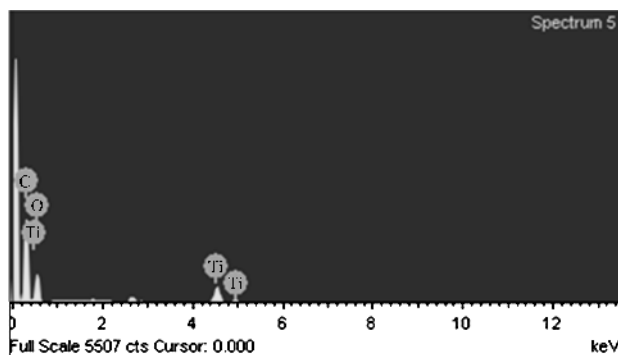


图 3 刻蚀 Te 后负载量 57.63% 的 CNFs- TiO_2 催化剂 EDS 图谱

2.1.4 X 射线衍射(XRD)分析

图 4 是样品制备过程中不同阶段中间产物的 X 射线多晶粉末衍射图谱。由图 4 可以看出, Te NWs 所有的特征峰与它的三方晶系的标准峰基本是对应一致的, 所以制备的 Te NWs 是三方晶系。Te NWs@C 的特征峰与 Te NWs 的标准峰有所偏移, 有可能是在水热过程中, Te NWs 热稳定性差部分被氧化。Te NWs@C- TiO_2 的 XRD 仅显示出 TiO_2 锐钛矿在(101)晶面的特征峰, 其它位置没有明显的特征峰, 说明煅烧前 TiO_2 粒子的结晶性差。在 500°C 氩气氛围下煅烧 2 h 后, TiO_2 的特征峰增多, 特征峰 2θ 值分别为 25.28° 、 37.80° 、 48.05° 、 55.06° 、 62.89° , 与之分别对应 TiO_2 锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(211)、(204)晶面。各个衍射峰与锐钛矿标准峰一致, 煅烧后图中的衍射峰升高且尖锐, 说明锐钛矿的结晶性提高。此外出现 Te NWs 的特征峰, 可能因为煅烧前 TiO_2 的结晶性差而且含 Te 量少所以 Te NWs 的特征峰可能被 TiO_2 遮住。CNFs- TiO_2 的 XRD 图谱可以看出 Te NWs 的特征峰消失, 而 TiO_2 的锐钛矿衍射峰变宽, 可能是相邻晶面的特征峰相互重叠导致。

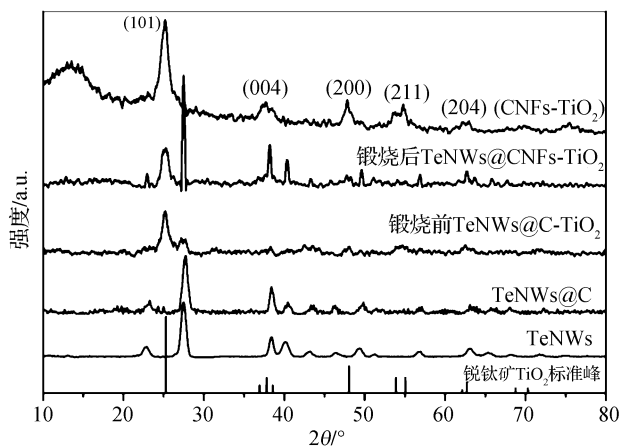


图 4 制备过程中不同阶段样品的 X 射线衍射光谱图

2.2 调控 TiO_2 负载量

图 5 为不同负载量的 CNFs- TiO_2 的扫描电镜图。前驱体 TiOSO_4 的添加量由 5 mL 增加到 10 mL, 负载量由 35.37% 增至 46.19%, 说明 Te NWs@C 表面负载的 TiO_2 粒子逐渐增加, 由图 5(a) 和图 5(b) 可以看出 Te NWs@C 的表面 TiO_2 粒子数增多但仍未长满; 当加入 15 mL TiOSO_4 时由图 5(c) 可以看出 CNFs 上长满 TiO_2 粒子, 且形貌规整, 尺寸均匀且无团聚。由图 5(d-e) 图可以看出有大量 TiO_2 粒子相互团聚, 形貌变得杂乱。图 5(f) 可以明显看出 TiOSO_4 的添加量从 5 mL 增至 20 mL 时负载量几乎呈线性增加, 继续增加 TiOSO_4 时负载量几乎没有变化, 说明加入 20 mL TiOSO_4 时 TiO_2 的负载量已经达到最大。

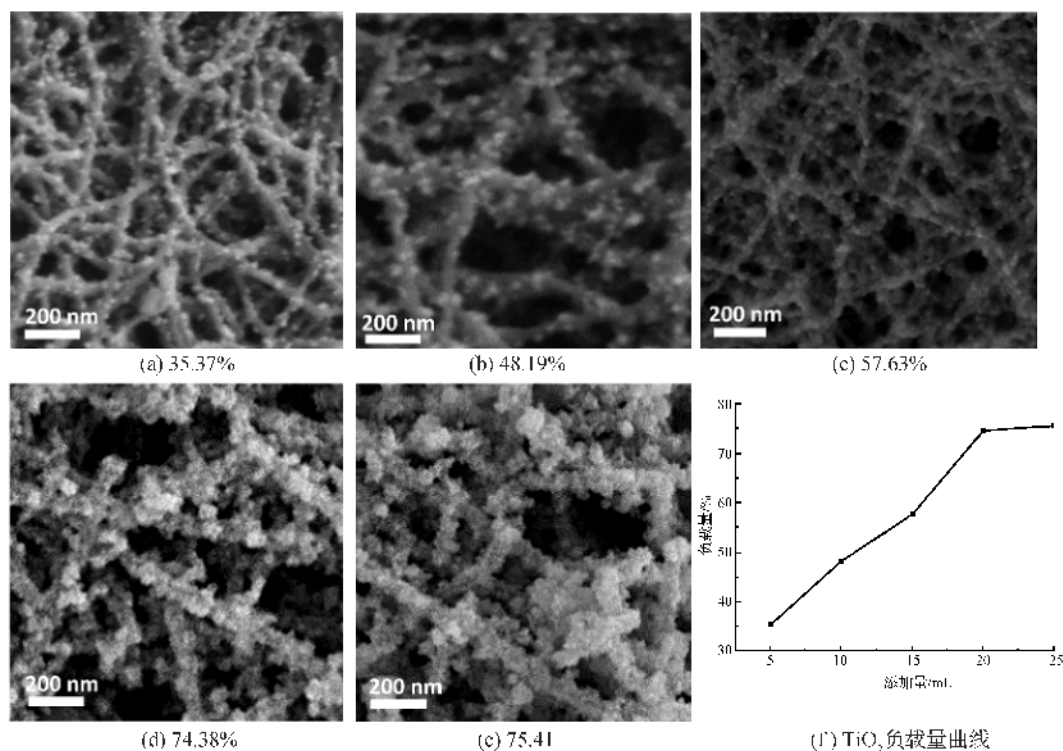


图 5 不同负载量的 CNFs- TiO_2 的扫描电镜图

2.3 CNFs- TiO_2 光催化性能测试及分析

图 6 是不同负载量的 CNFs- TiO_2 紫外光催化降解甲基橙。负载量由 35.37% 增至 57.63% 时, 由图 6 中曲线的斜率可以看出降解甲基橙的速率显著增加, 而且降解后溶液的吸光度从 0.221 降至 0.026, 接近完全降解。这是因为负载的 TiO_2 粒子增加, 可暴露更多的活性表面, 催化剂活性升高, 降解效率提高。但当负载量由 57.63% 增至 75.41% 时, 降解速率没有明显改变, 溶液的吸光度最后为 0.028 几乎没有变化。究其原因, 前驱体的添加量

增加到 20 mL 时, 明显看到在碳纳米纤维上 TiO_2 粒子大量团聚。当负载量为 57.63% 与纯 TiO_2 相比时降解速率明显提高, 而且降解程度明显提高, 由 0.125 提高至完全降解。碳纤维的吸附对光降解的影响可以忽略不计。复合材料的光催化性能之所以并没有随着 TiO_2 前驱体添加量增加而呈现线性上升趋势, 这是因为 CNFs 的比表面积是一定的, 随着 TiO_2 粒子数量逐渐增加, 达到最大铺展。之后逐渐在 CNFs 上造成堆叠团聚, 这样造成活性面相互遮挡造成其光催化活性不能继续提高。因此, 直径 30

nm 的 CNFs 具有一个合适的 TiO_2 负载量 57.63%, 而这个负载量下, 材料的光催化活性是最高的。

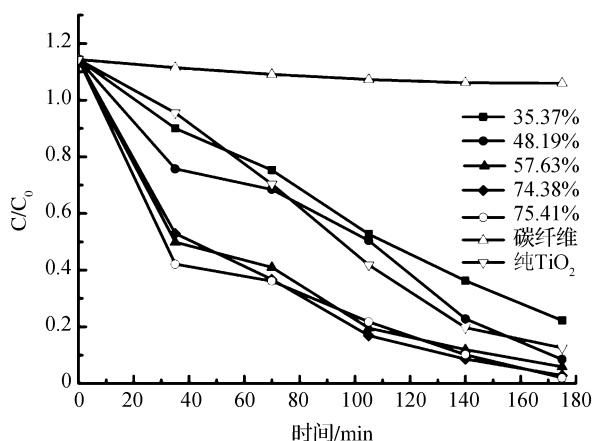


图 6 不同负载量的 CNFs- TiO_2 的光催化性能

2.4 CNFs- TiO_2 循环稳定性分析

图 7 是负载量为 57.63% 的 CNFs- TiO_2 催化剂的光催化活性进行了循环性测试。由图 7 可以看出, 在相同条件下, 经过四次循环, CNFs- TiO_2 催化剂仍有较高的降解速率, 说明 CNFs- TiO_2 的光催化活性变化不大。同时也说明纳米 TiO_2 颗粒能够稳定存在于 CNFs 表面, 不会随着反应进行而剥离。

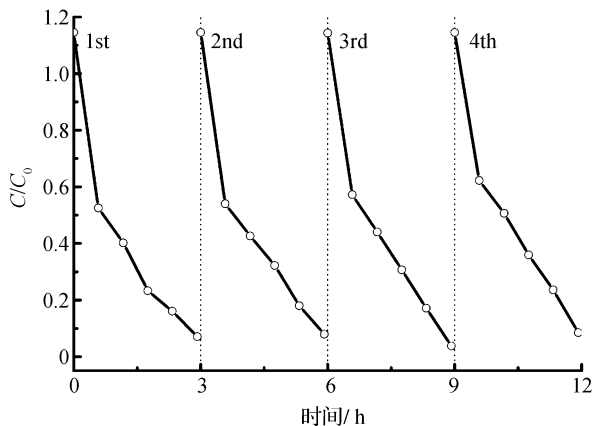


图 7 57.63% 负载量的 CNFs- TiO_2 的光催化稳定性

3 结论

以 TiOSO_4 作为前驱体用两步水热法制备了具有紫外光响应的固定负载型 TiO_2 催化剂, 并对其光催化性能进行研究。结果显示制备得到的 CNFs- TiO_2 催化剂均为锐钛矿型, 而且特征峰高而尖锐说明它的晶型好、结晶度高, 所以催化剂的活性高。用 CNFs- TiO_2 催化剂光降解浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 甲基橙溶液, 结果表明 TiO_2 负载量为 57.63% 的催化剂光降解甲基橙效果最好。并且通过循环实验分析知 CNFs- TiO_2 具有较高的光催化稳定性。

参考文献:

- [1] PALMISANO G, AUGUGLIARO V, PAGLIARO M, et al. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry[J]. Chemical Communications, 2007 (33): 3425-3437.
- [2] 董业硕. 微米级负载型 TiO_2 催化剂的制备及其光催化降解特性[D]. 天津: 天津城建大学, 2012: 1-38.
- [3] 田维, 张洪林, 蒋林时. 纳米 TiO_2 光催化材料的制备及研究进展[J]. 四川有色金属, 2007(4): 15-20.
- [4] 沈毅, 张青龙, 吴国友, 等. 纳米 TiO_2 光催化材料研究新进展[J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(4): 39-43.
- [5] 贺飞, 唐怀军. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-58.
- [6] 廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载化的研究进展[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 17-24.
- [7] KIM S, HWANG S J, CHOI W. Visible light active platinum-ion-doped TiO_2 photocatalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(51): 24260-24267.
- [8] 王积森, 冯忠彬, 孙金全, 等. 纳米 TiO_2 的光催化机理及其影响因素分析[J]. 微纳电子技术, 2008, 45(1): 28-32.
- [9] 田维, 张洪林, 蒋林时. 纳米 TiO_2 光催化材料的制备及研究进展[J]. 四川有色金属, 2007(4): 15-20.
- [10] PUMA G L, BONO A, KRISHNAIAH D, et al. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2): 209-219.
- [11] VIGIL E, DIXON D, HAMILTON J W J, et al. Deposition of TiO_2 thin films on steel using a microwave activated chemical bath[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(23): 3614-3617.
- [12] AAL A A, BARAKAT M A, MOHAMED R M. Electrophoretic Zn- TiO_2 -ZnO nanocomposite coating films for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(15): 4577-4583.
- [13] 王俊尉, 谷晋川, 黄健盛, 等. 纳米二氧化钛制备技术的发展[J]. 矿业快报, 2007, 22(11): 9-13.
- [14] 包春磊, 符新, 王江, 等. 锐钛矿型纳米二氧化钛的制备方法及其在抗菌材料中的应用[J]. 热带农业科学, 2003, 23(6): 68-74.
- [15] 魏绍东, 王玉倩. 以硫酸氧钛为原料制备纳米二氧化钛[J]. 无机盐工业, 2006, 38(2): 6-9.
- [16] 戴智铭, 陈爱平. TiOSO_4 热水解法制备超细 TiO_2 粉末光催化剂[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(2): 14-17.
- [17] LIU B, KHARE A, AYDIL E S. TiO_2 -B/anatase core-shell heterojunction nanowires for photocatalysis[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11):

- 4444-4450.
- [18] JIANG X, WANG T. Influence of preparation method on morphology and photocatalysis activity of nanostructured TiO_2 [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(12): 4441-4446.
- [19] DAS R, SARKAR S, CHAKRABORTY S, et al. Remediation of antiseptic components in wastewater by photocatalysis using TiO_2 nanoparticles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(8): 3012-3020.
- [20] 张音波. TiO_2 光催化降解甲基橙的试验及机理研究[D]. 广东:广东工业大学环境工程学院, 2002: 1-47.
- [21] 邓沁, 肖新颜, 廖东亮, 等. TiO_2 薄膜光催化降解甲基橙反应动力学研究[J]. 精细化工, 2004, 20(12): 721-723
- [22] LIANG H W, WANG L, CHEN P Y, et al. Carbonaceous nanofiber membranes for selective filtration and separation of nanoparticles[J]. Advanced Materials, 2010, 22(42): 4691-4695.

Preparation of TiO_2 Loaded by Carbon Nanofiber and Investigation of Its Photocatalytic Performance

YAN Aili¹, WANG Sheng¹, YU Ye², WANG Tao¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Ningbo Weike Jinghua Renfeng Home Textile Co., Ltd., Ningbo 315821, China)

Abstract: TiO_2 photocatalyst loaded by carbon nanofiber was prepared with two-step hydrothermal method and calcination process by using Te nanowires as template material, glucose as carbon source and titanium oxysulfate as Ti precursor. The morphology, structure, crystal form and loading capacity of TiO_2 photocatalyst were characterized by SEM, TEM, EDS, XRD and TG, respectively. The loading capacity of TiO_2 was controlled by adjusting the additive amount of titanyl sulfate. In addition, methyl orange was used as the target pollutant to explore the effect of loading capacity of TiO_2 on photodegradation of methyl orange. The experimental results indicate the loading capacity of TiO_2 first increased as the increase of additive amount of titanyl sulfate. When the additive amount exceeded 20mL, the loading capacity almost remained unchanged. Photodegradation of methyl orange by TiO_2 photocatalyst loaded by carbon nanofiber gradually increased as the increase of loading capacity and then tended to be stable. Besides, the methyl orange degradation effect was the best when the loading capacity was 57.63 %.

Key words: hydrothermal method; carbon nanofiber; TiO_2 ; photocatalysis

(责任编辑: 唐志荣)