

表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂制备及催化活性研究

王环颖^{1,2}, 李文军^{2*}, 常志东², 周花蕾², 郭会超^{1,2}

1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083
2. 北京科技大学应用科学学院化学系, 北京 100083

摘要 采用溶胶-凝胶法在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)修饰的碳纳米管表面均匀沉积纳米级二氧化钛粒子制得复合光催化剂。采用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射仪(XRD)、紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)和X射线光电子能谱仪(XPS)等手段对复合光催化剂进行表征。结果表明,二氧化钛粒子是呈球形、团聚,随机沉积在未修饰碳纳米管任意表面,甚至部分碳纳米管表面是完全裸露的。经PVP修饰后的碳纳米管,二氧化钛纳米粒子均匀沉积在碳纳米管表面,二氧化钛为纯锐钛矿晶体结构,没有金红石和板钛矿相。表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂在紫外光照射下降解亚甲基蓝,相比纯的二氧化钛和碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂,具有非常高的催化活性。

关键词 碳纳米管; 二氧化钛; 聚乙烯吡咯烷酮; 表面修饰; 复合光催化剂

中图分类号: O614.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2529-04

引言

纳米材料二氧化钛(TiO_2)以其化学性质稳定、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等优势,在环境污染物治理领域展现出广阔的应用前景,已成为公认的理想光催化材料^[1,2]。然而二氧化钛内在物理特性限制其只能吸收紫外线,利用光子的总体效率低下,电子-空穴容易复合,催化活性差。碳纳米管/二氧化钛涂层(CNTs/TiO_2)耦合能够显示协同效应,引起了研究者注意^[3-6]。研究者已将 CNTs/TiO_2 涂层广泛应用于化学、物理、材料等领域^[7-11]。二氧化钛与碳纳米管(CNTs)耦合显示出的协同效应,是一个可以增强整体效率的光催化过程。碳纳米管是一种具有特殊结构的一维量子材料,由于拥有特殊的比表面积、孔隙结构和一定的吸附性能,从而可以提高其表面有机物的浓度;碳纳米管还是电的良导体,可以充当电子传递的导线,收集二氧化钛纳米粒子的光生电子,降低光生电子-空穴复合几率。

CNTs/TiO_2 复合光催化剂制备方法有二氧化钛和碳纳米管机械混合法^[7]、静电纺丝沉积^[12,13]法、化学气相沉积法^[9]和电泳沉积法^[14]等。但上述方法需要特殊设备,很难定量复合物组分间的比例。溶胶-凝胶法是简便常用的合成方法^[15,16],Chen等^[15]利用不同钛源通过该法合成了 $\text{CNTs}/$

TiO_2 复合光催化剂降解亚甲基蓝,An等^[16]以 CNTs/TiO_2 分解苯酚,催化效果都高于纯二氧化钛。但是碳纳米管由于其纳米尺寸导致大的比表面积、高的表面能,易缠绕团聚、分散性不好。通过传统溶胶-凝胶制备 CNTs/TiO_2 有明显的非同质性,二氧化钛粒子团聚不能均匀沉积在碳纳米管表面,裸露的碳纳米管导致光子散射和吸收,催化活性的提高受到限制^[17],通过对碳纳米管表面修饰可以更好解决这个问题^[18]。

我们研究制备了一种新的表面修饰碳纳米管/二氧化钛($\text{smCNTs}/\text{TiO}_2$)纳米复合光催化剂,表面修饰碳纳米管与二氧化钛重量比分别为0.05,0.10,0.20。二氧化钛纳米粒子均匀负载在PVP修饰的碳纳米管表面。利用其对碱性染料亚甲基蓝的降解,评价复合光催化剂的催化活性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, AR); 异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, AR); 硝酸(HNO_3 , AR); 亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ AR); 聚乙烯吡咯烷酮 k30(德国进口,北京试剂厂分装)。

透射电子显微镜(TEM)观察复合光催化剂的微观形貌:

收稿日期: 2010-07-15, 修订日期: 2010-10-12

基金项目: 国家重大基础研究发展规划(973计划)项目(2007CB714305)和国家自然科学基金项目(20876157)资助

作者简介: 王环颖,女,1971年生,博士研究生 e-mail: wanghy127@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: wjli@sas.ustb.edu.cn

适量的样品分散在乙醇溶液中(50%, 体积比)超声处理 10 min 滴于铜网表面, 所用仪器为 JEM1011 型(日本电子); 样品的 X 射线衍射分析在日本岛津公司 D/MAX-RB 型衍射仪(XRD)进行; 粉体的电子结合能采用美国 PE 公司 PH5400 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)探测, Mg $K\alpha$ 为激发源; 用北京谱析通用 TU-1901 型紫外-可见(UV-Vis)分光光度计测量样品的光吸收特性。

1.2 表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂制备

1.2.1 碳纳米管制备

制备: 化学气相沉积法^[19]。

1.2.2 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂制备

表面修饰: 为避免碳纳米管所含金属离子对二氧化钛催化活性的影响, 对碳纳米管进行纯化处理^[20], 然后称量一定质量纯化后的碳纳米管加入 12 mg · L⁻¹ PVP 溶液中制备悬浮液, 利用超声波分散 12 h, 采用 200 nm 醋酸纤维膜过滤, 用乙醇溶液反复洗涤, 在 100 °C 烘干。

所制备的表面修饰碳纳米管分散在 20 mL 乙醇溶液搅拌 30 min 至混合制备悬浮液(溶液一)。一定数量异丙醇钛滴入 15 mL 乙醇和硝酸混合液(pH 2), 搅拌 60 min, 形成清液(溶液二)。室温下溶液一逐滴滴入溶液二, 强力搅拌 60 min, 悬浮液离心分离, 用乙醇清洗离心三个连续的周期。最后的沉淀 500 °C 焙烧 30 min, 获得结晶 TiO₂ 的纳米复合光催化剂。

1.3 表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂的催化活性测试

复合光催化剂的光催化活性能通过在紫外光照射下催化降解亚甲基蓝(MB)评价。将 100 mg 光催化剂样品加到初始浓度为 50 mg · L⁻¹ 200 mL MB 水溶液中制备成悬浮液, 在暗光条件下搅拌 30 min 以达到吸附平衡, 此时 MB 浓度为光催化反应的初始浓度。该反应设置 24 W 紫外灯(最大照射波长 $\lambda=287$ nm)照射, 位于距离反应体系上方 10 cm。开启光源, 反应在耐热循环搅拌容器进行了 6 h, 间隔 30 min 取样, 离心后过滤除去催化剂, MB 浓度用 UV-Vis 分光光度计在 610 nm 处测定; 事先做一个 MB 浓度标准曲线, 通过标准曲线读出不同降解阶段的浓度, 计算亚甲基蓝的降解率, 并以此评价催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂的透射电镜图

图 1(a) 是未修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂 TEM 图。图像显示碳纳米管的管状结构与二氧化钛涂层之间表面接枝, 确认了二氧化钛和碳纳米管之间的紧密接触。二氧化钛粒子随机团聚在碳纳米管表面任意部分, 有的碳纳米管表面甚至完全裸露。

图 1(b), (c), (d) 是表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂的透射电镜图像, 表面修饰后碳纳米管与二氧化钛的重量比分别为 0.20, 0.10, 0.05。随着二氧化钛溶胶浓度的增加, 在碳纳米管表面沉积的纳米粒子数量也随之增加。图 1(d) 所示二氧化钛粒子完全均匀负载在碳纳米管的所有

的表面。据报道由于碳纳米管离域大 π 键的存在, 与 PVP 分子中羰基形成 $\pi-\pi$ 共轭, 影响 PVP 电子发生转移, 碳纳米管与 PVP 之间发生了相互作用, 导致 PVP 包裹在碳纳米管的表面, 形成核-层结构^[21]。同时 PVP 是两亲聚合物, 具有特殊结构, PVP 羰基中的氧与二氧化钛粒子的化学作用, 以及聚合物长链的空间位阻效应, 从而稳定分散二氧化钛粒子, 促使二氧化钛均匀沉积在碳纳米管表面^[23]。

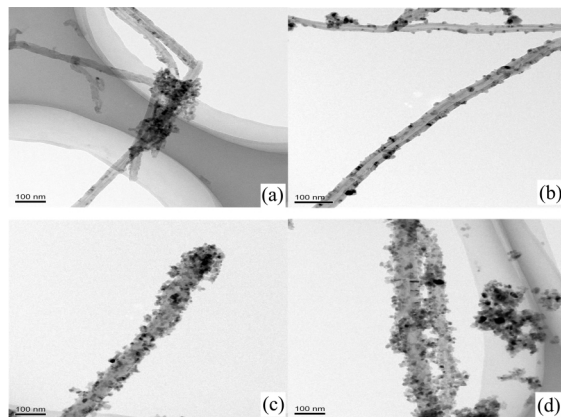


Fig 1 TEM of several composite photocatalysts

(a): CNTs/TiO₂; (b): 0.20smCNTs/TiO₂;

(c): 0.10smCNTs/TiO₂; (d): 0.05smCNTs/TiO₂

2.2 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂 XPS 谱图

图 2 显示了(a) smCNTs/TiO₂, (b) CNTs/TiO₂, 的 XPS 能谱。在 0~1 200 eV 范围, 两个样品都分别在(284.6 ± 0.2), (459 ± 0.2) 和 (530 ± 0.2) eV 左右出现了 C(1s), Ti(2p) 和 O(1s) 电子结合能峰。(459 ± 0.2) eV 对应于 TiO₂ (Ti⁴⁺) 的 2p 的结合能, 这表明样品中 Ti 为 +4 价。此外, 结合 O(1s) 分析, 可知 CNTs/TiO₂ 和 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂中的 Ti 以 TiO₂ 形式存在。在图 2a 中出现了 400.1 eV 电子结合能峰, 这是 PVP 引入碳纳米管表面的 N(1s) 电子结合能峰。而在图 2b 没有该峰。从而证明 PVP 成功地对碳纳米管进行了表面修饰。

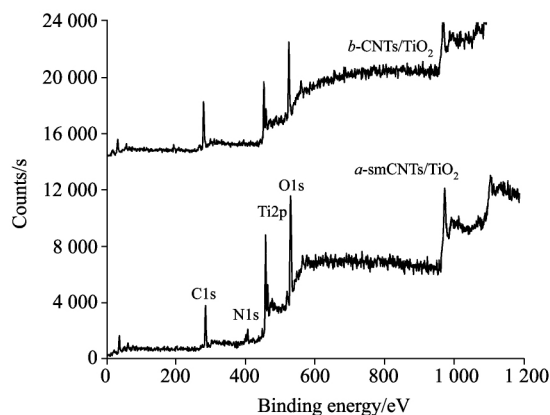


Fig 2 XPS of a CNTs/TiO₂ and b smCNTs/TiO₂

2.3 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂的 XRD 谱图

图 3 为 0.05smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂与碳纳米管 XRD 谱图。谱图 3a 中 2θ 为 26.3 处是碳纳米管的最强峰,

对应(002)衍射峰。引入 TiO₂ 后, CNT/TiO₂ 样品的 XRD 图出现了明显变化(图 3b), 在 2θ 为 25.3 处为 TiO₂ 锐钛矿主峰相同的位置, 出现了二氧化钛的锐钛矿相特征峰, 但是碳纳米管的(002)衍射峰由于与 TiO₂(101)峰交迭无法显现。

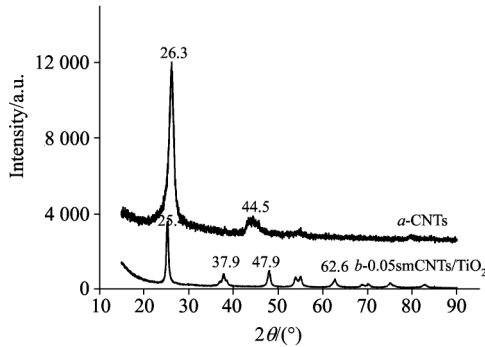


Fig 3 XRD of a CNTs and b 0.05smCNTs/TiO₂

从谱图 4 可知 a—d 样品皆形成二氧化钛纯锐钛矿晶体。实验条件下复合光催化剂的 XRD 谱图未观察到碳纳米管的特征峰(样品 b—d), 这可能是因为碳纳米管在 2θ=26.0 特征衍射峰被二氧化钛的锐钛矿相 2θ=25.4 所掩盖, 同时碳纳米管在 2θ=43.4 特征衍射峰太弱所致, 另外碳纳米管和二氧化钛之间的重量比相差比较大有关。观察所有复合催化剂可知, 随着 smCNTs/TiO₂ 组分比例不同, 峰的宽度随碳纳米管存在比例的增加而逐步扩大, 如图 4d 重量比为 0.20 时, smCNTs/TiO₂ 的谱图。结合复合光催化剂的 b-dTEM 图, 表明二氧化钛均匀沉积在 PVP 修饰的碳纳米管表面。

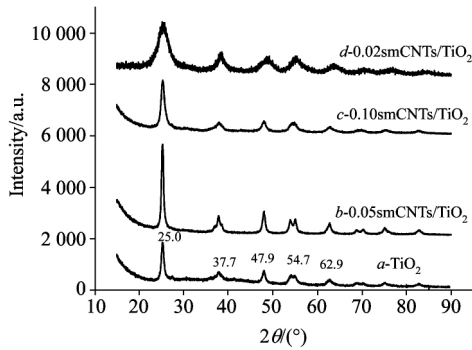


Fig 4 XRD of several composite photocatalysts

2.4 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂的光催化降解实验

由图 5 可以观察到在紫外光照射下 smCNTs/TiO₂ 对亚甲基蓝的降解效率明显高于纯的二氧化钛和 CNTs/TiO₂。在紫外光照射时间为 120 min 时纯的二氧化钛的对亚甲基蓝分解效率为 41.4%, CNTs/TiO₂ 复合光催化剂对亚甲基蓝分解效率为 50.9%。0.50smCNTs/TiO₂, 0.10smCNTs/TiO₂ 和 0.20smCNTs/TiO₂ 对亚甲基蓝的分解效率分别为 75.2%, 79.4% 和 56.1%。

0.10CNTs/TiO₂ 复合光催化剂催化效率高于纯二氧化钛约 18%。主要因为: (1) 由于碳纳米管是电子的良导体, 可以有序地导出电子, 降低 CNTs/TiO₂ 复合光催化剂的电子

积累, 从而降低空穴-电子对的复合几率, 提高催化活性。表明碳纳米管不仅起到分散剂作用, 而且碳纳米管和二氧化钛之间存在协同效应。碳纳米管和二氧化钛半导体之间电子转移同样可以在其他复合光催化剂的光电流增强实验中观察到^[22]。(2) 碳纳米管具有特殊的比表面积, 孔隙结构和一定的吸附性能, 为反应物质提供了一个更高的吸附能力。

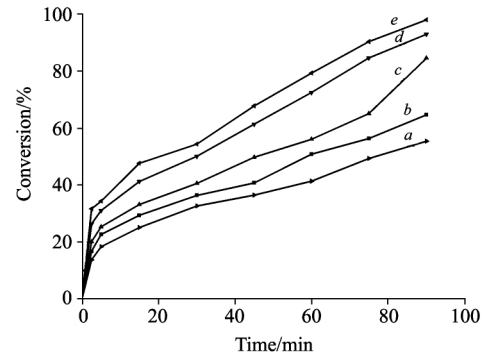


Fig 5 Degradation curves of methylene blue in the presence of several composite photocatalysts

a: TiO₂; b: 0.10CNTs/TiO₂; c: 0.20smCNTs/TiO₂; d: 0.05smCNTs/TiO₂; e: 0.10smCNTs/TiO₂

smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂催化活性高于未表面修饰 CNTs/TiO₂ 的复合光催化剂。表面修饰 smCNTs/TiO₂ 复合光催化剂的催化活性, 可以明显提高 10%~38%, 这是因为: (1) 由于碳纳米管不易溶于水, 使用前一般要进行修饰及功能化, 最常见的是用混酸处理以引入—COOH, —CO 和—OH 等活性官能团。混酸处理通常会破坏管壁碳原子的 sp² 杂化, 从而破坏或降低碳纳米管固有的性能。本文使用表面修饰剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。PVP 的作用主要有两方面: 一是功能化碳纳米管, 改善其亲水性及分散性; 二是增强碳纳米管与二氧化钛的界面结合强度, 并可能形成了异质结, 提高电子的迁移率, 减少电子-空穴对复合, 提高催化活性。(2) 二氧化钛是 n 型半导体, 然而, 在通过修饰的碳纳米管表面, 光生电子可以自由流动, 接近其表面, 可能有较低的费米能级, 而这就使得过剩的二氧化钛中的价带迁移到表面和反应。因此, 有效的 TiO₂ 为 p 型半导体。修饰后碳纳米管能够提供大量的空间给二氧化钛和支持表面积, 从而更快地得到氧化还原反应。smCNTs/TiO₂ 降解亚甲基蓝催化活性最佳重量比是 0.05~0.20, smCNTs/TiO₂ 重量比高于 0.20 时, 催化活性反而很低, 主要是因为碳纳米管含量过高时也会降低复合催化剂对光的吸收。

3 结 论

在本文中通过将 PVP 成功引入碳纳米管表面, PVP 包裹在碳纳米管表面形成核-壳结构, 二氧化钛粒子均匀沉积在碳纳米管表面制备了半导体涂层-碳纳米管复合光催化剂。碳纳米管的表面状态是获得纳米级二氧化钛微粒均匀沉积的主要因素, 可避免氧化钛粒子聚集成团。对碱性染料亚甲基蓝的光降解实验表明, smCNTs/TiO₂ 光催化剂相比纯的二

氧化钛和未表面修饰 CNTs/TiO₂ 表现出更高催化效率。这 治理及清洁能源生产提供了一条新的途径。
种新的纳米复合光催化剂, 为光催化技术的应用和环境污染

References

- [1] LI Hai-long, ZHU Di, LIU Ran-ran(李海龙, 朱 地, 刘冉冉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(3): 767.
- [2] Hu Y, Yuan C W. Journal of Crystal Growth, 2005, 274: 563.
- [3] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 6292.
- [4] Kong J, Chapline M G, Dai H. J. Adv. Mater., 2001, 13: 1384.
- [5] Connell O M, Boul P, Ericson L M, et al. Chem. Phys. Lett., 2001, 342: 265.
- [6] Wang W, Serp P P, Kalck J L. Appl. Catal. B: Environ., 2005, 56: 305.
- [7] Yu Y, Yu J C, Chan C Y, et al. Appl. Catal. B: Environ., 2005, 61: 1.
- [8] Ahmmad Y B, Kusumoto S, Somekawa M. Catal. Commun., 2008, 9: 1410.
- [9] Xia X H, Jia Z J, Yu Y, et al. Carbon., 2007, 45: 717.
- [10] Lee T Y, Alegaonkar P S, Yoo J B. Thin. Solid Films, 2007, 515: 5131.
- [11] Sanchez M, Guirado R, Rinco M E. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2007, 18: 1131.
- [12] Hu G, Meng X, Feng X, et al. J. Mater. Sci., 2007, 42: 7162.
- [13] Aryal S, Kim C K, Kim K W, et al. Mater. Sci. Eng. C, 2008, 28: 75.
- [14] Cho J, Schaab S, Roether J A, et al. J. Nanopart. Res., 2008, 10: 99.
- [15] Chen M L, Zhang F J, Won C O. New Carbon Materials, 2009, 24(2): 159.
- [16] An G M, Ma W H, Sun Z Y. Carbon., 2007, 45: 1795.
- [17] Wang W, Serp P, Kalck P, et al. Appl. Catal. B: Environ., 2005, 56: 305.
- [18] Yang M H, LIANG Tao, Peng Y C. Acta Phys. Chim. Sin., 2007, 23(2): 145.
- [19] Valerie C M, Michael S S, Erik H H, et al. Nano. Lett., 2003, 10(3): 1379.
- [20] WANG Huan-ying, LI Wen-jun, CHANG Zhi-dong(王环颖, 李文军, 常志东). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2011, 27(2): 269.
- [21] Singla M L, Muhamed S M, Manish K. Journal of Luminescence, 2009, 129: 434.
- [22] Banerjee S, Wong S S. Nano Lett., 2002, 2: 195.

Preparation and Catalytic Activity of Surface-Modification CNTs/TiO₂ Composite Photocatalysts

WANG Huan-ying^{1,2}, LI Wen-jun^{2*}, CHANG Zhi-dong², ZHOU Hua-lei², GUO Hui-chao^{1,2}

1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

Abstract A novel kind of carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) composite photocatalyst was prepared by a modified sol-gel method in which the nanoscaled TiO₂ particles were uniformly deposited on the CNTs modified with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). The composites were characterized by a range of analytical techniques including high resolution transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show the successful covering of the CNTs with PVP, forming core-shell structure. The nanoscaled TiO₂ particles were uniformly deposited on the surface of CNTs reducing the bare CNTs which avoid losing the absorption and scattering of photons. The combination of CNTs and TiO₂ particles imply the enhanced interactions between the CNTs and TiO₂ interface which possibly becomes heterojunction. The composites become mesoporous crystalline TiO₂ (anatase) clusters after annealing at 500 °C, and the surface area increases obviously. The photocatalytic activities of surface modification CNTs/TiO₂ (smCNTs/TiO₂) composites are extremely enhanced from the results of the photodegradation of methylene blue (MB).

Keywords CNTs; TiO₂; Surface modification; PVP; Composite photocatalysts

* Corresponding author

(Received Jul. 15, 2010; accepted Oct. 12, 2010)