

## 以酚醛树脂为碳源的碳改性 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化剂

陈立静, 王 婷, 陈 锋\*, 张金龙

华东理工大学精细化工研究所结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 上海 200237

**摘要:** 以合成的水溶性酚醛树脂 (PF) 和 TiO<sub>2</sub> 为原料, 在 N<sub>2</sub> 气氛下焙烧制备了碳改性 TiO<sub>2</sub> 催化剂 PF/TiO<sub>2</sub>, 并采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和紫外-可见漫反射吸收光谱对样品进行了表征. 结果表明, PF/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有和原料 TiO<sub>2</sub> 相同的晶相和形貌, 且在可见光区产生明显的吸收. 另外, 在样品表面存在 C<sub>n</sub>, C-OH(C-O-C) 和 C=O(COO) 物种, 表明其表面存在石墨 C 材料. 这证实沉积在 TiO<sub>2</sub> 表面的 PF 在焙烧过程中发生了碳化. 以甲基橙为模型污染物, 在可见光下评价了 PF/TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 发现 PF/TiO<sub>2</sub> 的光催化剂活性大大高于 TiO<sub>2</sub>. 当 PF 用量为 2% 时, PF/TiO<sub>2</sub> 中碳含量为 1.33%, 此时催化剂的可见光光催化活性最高.

**关键词:** 二氧化钛; 酚醛树脂; 碳改性; 光催化; 可见光

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

收稿日期: 2010-12-09. 接受日期: 2011-02-18.

\*通讯联系人. Tel/Fax: (021)64252062; E-mail: fengchen@ecust.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20777015); 中央高校基本科研业务费专项资金.

## Carbon-Modified TiO<sub>2</sub> Visible Light Photocatalyst Prepared Using Phenolic Resin as Carbon Source

CHEN Lijing, WANG Ting, CHEN Feng\*, ZHANG Jinlong

Key Laboratory for Advanced Materials and Institute of Fine Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

**Abstract:** A carbon-modified titanium dioxide photocatalyst, PF/TiO<sub>2</sub>, was prepared by calcining self-prepared phenolic resin (PF) and TiO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> atmosphere. The as-prepared PF/TiO<sub>2</sub> samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. PF/TiO<sub>2</sub> has similar crystal phase and morphology to raw TiO<sub>2</sub> and has significant absorption in the visible region. The XPS observed the presence of C<sub>n</sub>, C-OH(C-O-C), and C=O(COO) species, which confirms that there is graphite carbonaceous matter on the surface of PF/TiO<sub>2</sub>. During the calcination, the phenolic resin on the surface of PF/TiO<sub>2</sub> has been carbonized. The photocatalytic performance of PF/TiO<sub>2</sub> under visible light was evaluated by the degradation of methyl orange. The photocatalytic activity of PF/TiO<sub>2</sub> is greatly higher than that of bare TiO<sub>2</sub>. The PF dosage for preparing PF/TiO<sub>2</sub> with the highest visible light photocatalytic activity is 2%, corresponding to a carbonaceous matter content of 1.33% in PF/TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** titania; phenolic resin; carbon modification; photocatalysis; visible light

Received 9 December 2010. Accepted 18 February 2011.

\*Corresponding author. Tel/Fax: +86-21-64252062; E-mail: fengchen@ecust.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20777015) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

TiO<sub>2</sub> 作为一种化学性质稳定和无毒的高效光催化剂, 广泛应用于有机污染物降解、空气净化和消毒杀菌等领域中. 但是, 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度高达 3.20 eV, 只能被紫外光 (仅占太阳光的 3%~5%) 所激

发<sup>[1-3]</sup>. 因此, 开发具有可见光响应的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂成为目前光催化领域的一个重要课题.

金属和非金属元素掺杂可以赋予 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化活性<sup>[4-11]</sup>. 元素掺杂 (如 C, B, V, Cr 等) 可在带

隙中产生新的杂化能级,从而降低带隙宽度,实现TiO<sub>2</sub>对可见光的吸收.研究表明,较低浓度的金属掺杂只能实现有限的可见光吸收;而当掺杂浓度相对较高时,出现的金属离子多聚结构削弱了催化剂的紫外光催化性能.因此,非金属掺杂在近年来得到了更广泛的研究,其中碳掺杂备受关注<sup>[12-17]</sup>.然而,有关非金属元素,如碳进入TiO<sub>2</sub>晶格的机制目前仍不清楚.最近,碳元素晶格掺杂之外的另一种碳改性TiO<sub>2</sub>的机理逐渐为人们认识.文献[18-20]研究表明,TiO<sub>2</sub>粒子表面含C物种可通过光敏化实现可见光催化.本课题组<sup>[20]</sup>以葡萄糖为碳源,采用水热法制备了具有可见光光催化活性的C沉积TiO<sub>2</sub>(C/TiO<sub>2</sub>);结果表明,该催化剂中C元素并未进入TiO<sub>2</sub>晶格.Zhao等<sup>[19]</sup>则以糠醛为碳源,通过低温溶剂热反应碳化制得C/TiO<sub>2</sub>,发现是TiO<sub>2</sub>表面的而非掺杂的C物种赋予了其可见光光催化活性.Zabek等<sup>[21]</sup>还通过巧妙的工艺设计,将C改性TiO<sub>2</sub>表面的含芳烃有机C物种洗脱或再吸附,证实了C/TiO<sub>2</sub>的可见光光催化活性来自于这些表面吸附的有机C物种.

近来,高分子材料也常被用于光催化剂的可见光化改性.Zhang等<sup>[22]</sup>制备了一种芴-噻吩共聚物敏化的TiO<sub>2</sub>,并证实了聚合物和TiO<sub>2</sub>之间发生了电子转移过程.Li等<sup>[23]</sup>采用聚苯胺改性TiO<sub>2</sub>,发现改性后催化剂降解苯酚活性明显升高.水溶性酚醛树脂(PF)为线型结构,呈现高分散性,且不易被加热蒸发,经高温热处理可使其裂解直至炭化<sup>[24-26]</sup>.其特有的化学结构和大分子交联网状结构赋予它许多优良性能.另外,水溶性PF可通过其酚羟基有效化学吸附于TiO<sub>2</sub>表面并通过热处理强化.因此,本文采用自制的水溶性PF作碳源,对商品化TiO<sub>2</sub>(P25)进行改性,考察了可见光照射下该催化剂光催化降解甲基橙(MO)的反应动力学.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

参照文献[27]制备PF.将47 g苯酚,52.5 g甲醛水溶液(37%)和29 g的NaOH加入到三口烧瓶中,在搅拌下缓慢加热至65 °C,反应30 min,再升至95 °C反应45 min.将反应溶液倒入烧杯中冷却后,即得水溶性PF.

将一定量的PF溶于50 ml二次水中,加入1.0 g

的P25(德国Degussa公司),搅拌20 min后使用旋转蒸发装置蒸去水分,得到的粉末状固体研磨后,置于管式炉中在N<sub>2</sub>气氛下320 °C焙烧2 h,即得复合材料wPF/TiO<sub>2</sub>.其中w为PF的质量分数.N<sub>2</sub>吸附脱附等温线测试表明,TiO<sub>2</sub>,1% PF/TiO<sub>2</sub>,2% PF/TiO<sub>2</sub>,4% PF/TiO<sub>2</sub>和6% PF/TiO<sub>2</sub>样品的比表面积分别为39.2,40.3,43.8,44.2和42.0 m<sup>2</sup>/g.

### 1.2 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)分析采用日本Rigaku D/Max型X射线衍射仪.Cu K<sub>α</sub>线(λ=0.154 056 nm),Ni滤光片,管压40 kV,管流100 mA,扫描范围2θ=10°~80°,扫描速率10°/min.利用Rigaku TG8120型热重/差热分析仪对样品进行热重和差热分析(TG-DTA),采用α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为标准物,升温速率10 °C/min.紫外-可见漫反射吸收(DRS UV-Vis)谱在Unico UV-2450型紫外-可见分光光度计上测定,以BaSO<sub>4</sub>为参比,测量范围200~800 nm.X射线光电子能谱(XPS)在PHI 5000C ESCA System型X射线光电子能谱仪上进行,Al靶,电压14.0 kV,功率250 W.以C 1s(E<sub>b</sub>=284.6 eV)为基准进行校正,采用AugerScan 3.21软件进行数据处理.

### 1.3 催化剂的活性评价

玻璃试管以(100 ml)为反应器,以1000 W的碘钨灯(上海亚明)为光源,使用滤光片除去光源中的短波长(λ<420 nm)部分辐射.将70 mg光催化剂加入到70 ml的MO溶液(20 mg/L)中.光照前溶液在黑暗中磁力搅拌30 min以达到吸附-脱附平衡.光照过程中每隔1 h取样.将离心去除光催化剂粉末的上层清液置于紫外-可见分光光度计中测量λ=475 nm处的吸光度,从而得到MO降解率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PF/TiO<sub>2</sub>光催化剂的晶型和形貌

光催化剂的晶型和结晶度是影响其光催化活性的重要因素.图1为不同wPF/TiO<sub>2</sub>样品的XRD谱.由图可见,PF的加入及热处理(320 °C)并未改变P25的晶型,仍为锐钛矿和金红石的混合晶相.利用经验公式<sup>[28]</sup> $W_A = K_A / (K_A A_A + A_R)$ (A<sub>A</sub>指锐钛矿(101)峰的综合强度,A<sub>R</sub>指金红石(110)峰的综合强度)计算可知,混合晶相中两者晶相的比例并未发生明显变化.

图2为不同wPF/TiO<sub>2</sub>样品的SEM照片.可以看出,PF的加入并未明显改变TiO<sub>2</sub>的形貌,都表现为

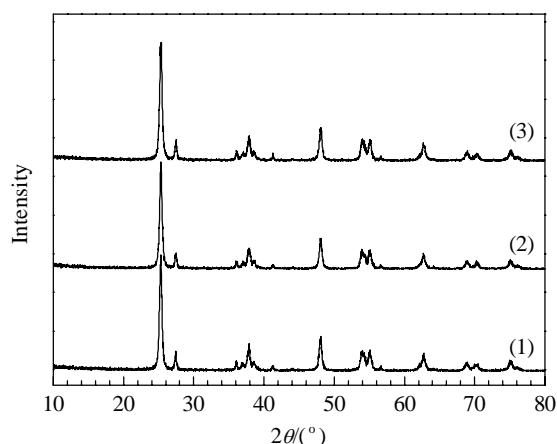


图1 不同 wPF/TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different wPF/TiO<sub>2</sub> samples. (1) TiO<sub>2</sub>; (2) 2% PF/TiO<sub>2</sub>; (3) 6% PF/TiO<sub>2</sub>.

尺度均一的纳米颗粒结构,但分散性略有改善.

## 2.2 PF/TiO<sub>2</sub> 中有机物的计量及化学状态

图3是不同 wPF/TiO<sub>2</sub> 样品的 TG 曲线. 可以看

出,PF 的加入使得 TiO<sub>2</sub> 样品在 220 °C 左右出现明显的失重,对应于 TiO<sub>2</sub> 表面 PF 的燃烧. 由 TG 结果算得 TiO<sub>2</sub>, 2% PF/TiO<sub>2</sub>, 4% PF/TiO<sub>2</sub> 和 6% PF/TiO<sub>2</sub> 样品表面的 C 含量分别为 0, 1.33%, 2.69% 和 2.51%. 随着 PF 量的增加,PF/TiO<sub>2</sub> 样品失重增加,即 TiO<sub>2</sub> 表面的 C 物种增加. 与 4% PF/TiO<sub>2</sub> 相比,6% PF/TiO<sub>2</sub> 样品表面的 C 含量略有减少. 结合复合催化剂的比表面积和暗吸附可知,表面碳质材料略微增加了催化剂的比表面积和吸附能力.

利用 XPS 可对 PF/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 C 和 Ti 元素的化学状态进行解析. 图 4 为 TiO<sub>2</sub> 和 2% PF/TiO<sub>2</sub> 样品的 XPS 谱. 由图可见, C 1s 的精细谱可以解卷积成 3 组峰. 其中位于 284.6 eV 处的峰归属于石墨碳 (C<sub>n</sub>); 286.4 和 288.4 eV 处峰分别归于 C-OH (或 C-O-C) 和 C=O (或 COO)<sup>[20]</sup>; 未能观察到 282 eV 处 C-Ti 的信号. 由图还可以看出, Ti 2p 精细谱由 458.4 eV (Ti 2p<sub>3/2</sub>) 和 464.4 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>) 两组信号组成. 与纯 TiO<sub>2</sub>

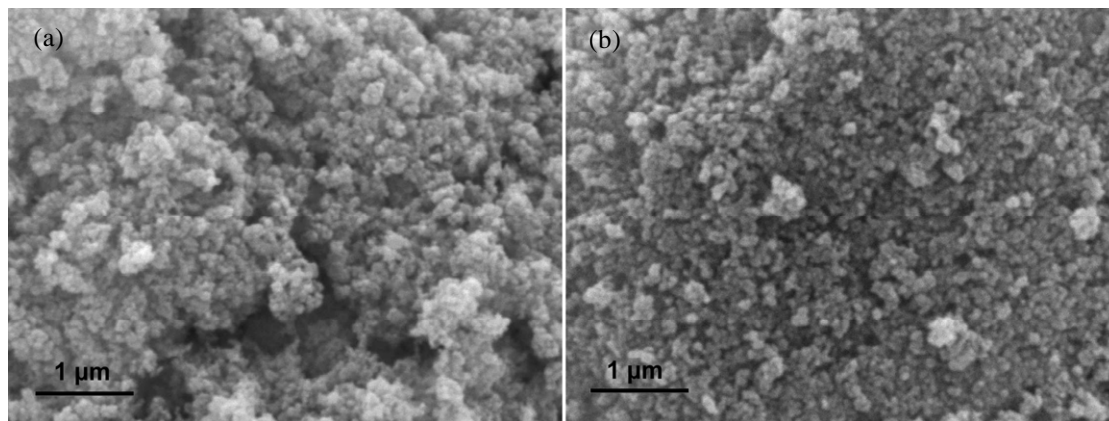


图2 不同 wPF/TiO<sub>2</sub> 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of different wPF/TiO<sub>2</sub> samples. (a) TiO<sub>2</sub>; (b) 2% PF/TiO<sub>2</sub>.

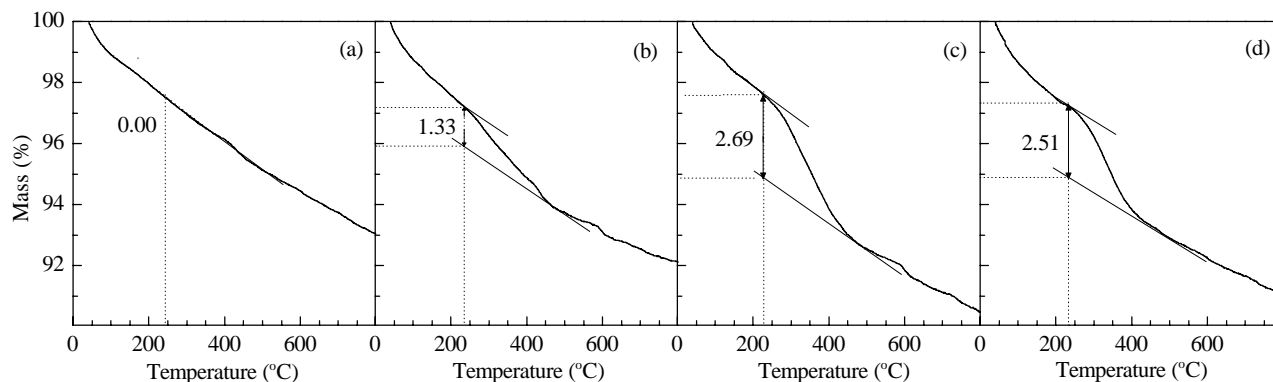


图3 不同 wPF/TiO<sub>2</sub> 样品的 TG 曲线

Fig. 3. TG curves of different wPF/TiO<sub>2</sub> samples. (a) TiO<sub>2</sub>; (b) 2% PF/TiO<sub>2</sub>; (c) 4% PF/TiO<sub>2</sub>; (d) 6% PF/TiO<sub>2</sub>.

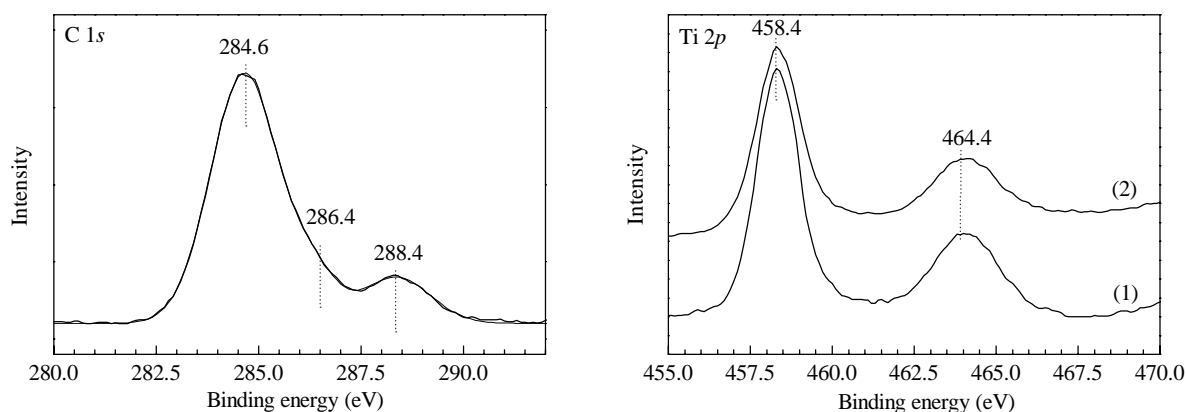
图 4 TiO<sub>2</sub> 和 2% PF/TiO<sub>2</sub> 样品的 XPS 谱

Fig. 4. XPS spectra of TiO<sub>2</sub> (1) and 2% PF/TiO<sub>2</sub> (2) samples.

相比, 结合能未发生任何位移. 这说明有机物主要以石墨碳或以羟基碳和羰基碳吸附沉积在 TiO<sub>2</sub> 表面. 由于既未观察到 Ti 2p 结合能的位移<sup>[29]</sup>, 也未观察到 C–Ti 信号, 故可以认为 PF 对 TiO<sub>2</sub> 的改性并未导致 C 元素的晶格掺杂. 经 320 °C 在 N<sub>2</sub> 气氛下焙烧, PF/TiO<sub>2</sub> 中的 PF 脱水碳化形成最终的 C 改性 TiO<sub>2</sub> 复合物. 也就是说, 最终的 PF/TiO<sub>2</sub> 样品实际上是 C 改性 TiO<sub>2</sub> 催化剂.

### 2.3 PF/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的可见光催化活性

图 5 为不同 *w*PF/TiO<sub>2</sub> 样品的 DRS 光谱. 可以看出, PF/TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光区域有明显的吸收, 且随着 PF 量的增加, 光催化剂在可见光区域的吸收显著增加. 基于此, 本文考察了 PF/TiO<sub>2</sub> 样品的可见光催化活性.

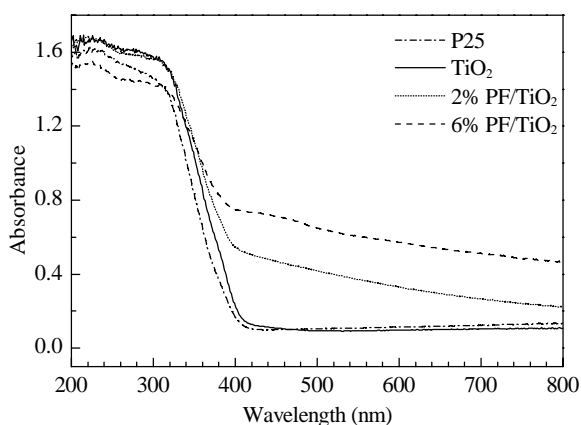
图 5 PF/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 DRS UV-Vis 谱

Fig. 5. DRS UV-Vis spectra of different *w*PF/TiO<sub>2</sub> samples.

图 6 为不同 *w*PF/TiO<sub>2</sub> 样品上 MO 的吸附及可见

光下降解反应性能. 可以看出, *w* 值较低 ( $\leq 2\%$ ) 时, MO 吸附率为 10%~15%; 而 *w* 值较高 ( $\geq 4\%$ ) 时, 催化剂对 MO 的吸附率有所升高 (为 18% 左右). 这可能是由于样品表面的碳质材料对 MO 的吸附较强所致. 还可以看出, 随着 *w* 值的增加, PF/TiO<sub>2</sub> 催化剂的可见光催化活性逐渐升高. 其中 2% PF/TiO<sub>2</sub> 样品的活性最高, 反应 5 h 时 MO 降解率约 60%. 进一步增加 *w* 值, 4% PF/TiO<sub>2</sub> 和 6% PF/TiO<sub>2</sub> 样品上可见光照 5 h 后 MO 的降解率分别降至 45% 和 40%. 尽管高的 PF 负载量有利于 MO 的吸附, 但同时也占据了 TiO<sub>2</sub> 表面的活性反应位, 不利于电子和表面吸附氧之间的反应, 故催化剂的光催化活性降低.

PF 通过化学吸附与 TiO<sub>2</sub> 相结合, 经过 320 °C 热处理后, PF 中酚羟基等含氧极性基团会进一步和表面钛羟基缩合形成强的化学键, 自身在 N<sub>2</sub> 保护下脱水发生碳化形成石墨类的大  $\pi$  电子共轭结构<sup>[24–26]</sup>. 通过化学键与 TiO<sub>2</sub> 结合的 PF 内部存在大  $\pi$  电子共轭结构, 使其能够吸收可见光. 在可见光照射下, 共轭结构的  $\pi$  电子受激跃迁, 受激电子借助于共轭体系和 TiO<sub>2</sub> 之间强的化学作用注入 TiO<sub>2</sub> 的导带, 进而有利于可见光催化的反应<sup>[30]</sup>. 这也就是说, 在 PF/TiO<sub>2</sub> 表面沉积的石墨碳物种通过光致敏化作用将电子转移到 TiO<sub>2</sub> 的导带, 从而提高了 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的光催化活性<sup>[20]</sup>.

## 3 结论

以水溶性 PF 为改性剂, 制备了 C 改性的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂. PF 的加入并未改变 TiO<sub>2</sub> 的晶相和形貌, 且

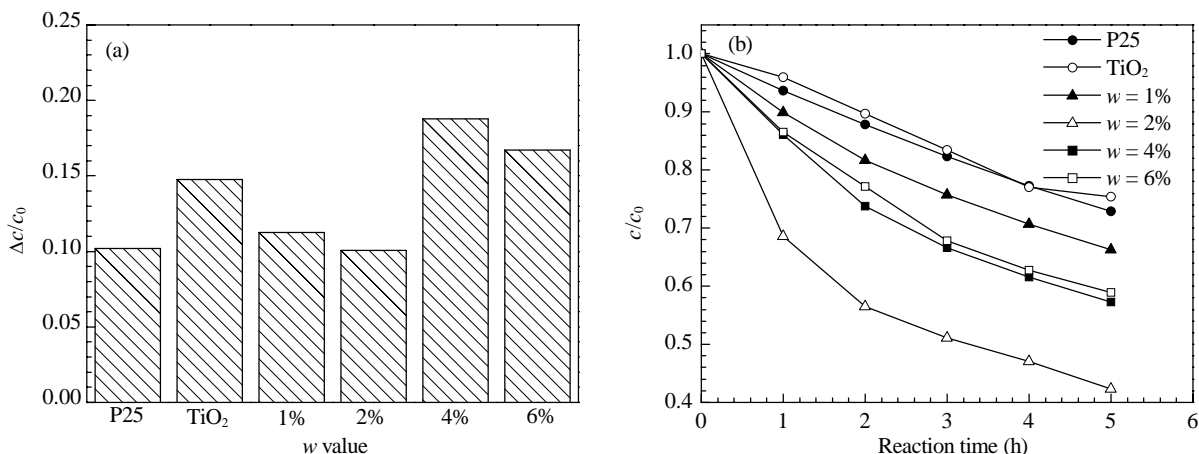


图 6 不同  $w$ PF/TiO<sub>2</sub> 样品对 MO 的吸附及可见光下的降解反应性能

Fig. 6. Adsorption (a) and visible-light photocatalytic degradation (b) of MO over different  $w$ PF/TiO<sub>2</sub> samples. Reaction conditions: [MO] = 20 mg/L, [PF/TiO<sub>2</sub>] = 1 g/L,  $\lambda > 420$  nm.

在可见光区产生明显的吸收; C 物种以石墨形式沉积在 TiO<sub>2</sub> 表面, 而未进入 TiO<sub>2</sub> 晶格。当 PF 用量为 2% 时, PF/TiO<sub>2</sub> 中 C 含量为 1.33%, 此时催化剂具有最高的可见光催化活性。TiO<sub>2</sub> 表面沉积的石墨类碳物种在可见光照射下受激, 并通过敏化作用将电子转移到 TiO<sub>2</sub> 导带, 从而提高了 TiO<sub>2</sub> 的催化活性。

### 参 考 文 献

- Cong Y, Zhang J L, Chen F, Anpo M. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 697
- Cong Y, Zhang J L, Chen F, Anpo M, He D N. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 10618
- Xing M Y, Zhang J L, Chen F. *Appl Catal B*, 2009, **89**: 563
- 陈恩伟, 银董红, 宋慧娟, 龚黎明, 喻宁亚. 催化学报 (Chen E W, Yin D H, Song H J, Gong L M, Yu N Y. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 344
- Li Q, Easter N J, Shang J K. *Environ Sci Technol*, 2009, **43**: 1534
- 黄翠英, 张澜萃, 李晓辉. 催化学报 (Huang C Y, Zhang L C, Li X H. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 163
- 董芳, 杨冬梅, 张敏, 杨建军. 催化学报 (Dong F, Yang D M, Zhang M, Yang J J. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 958
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**: 269
- Yu J C, Ho W, Yu J, Yip H, Wong P K, Zhao J C. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 2175
- Liu G, Zhao Y N, Sun C H, Li F, Lu G Q, Cheng H M. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 4516
- Huang Y, Ho W, Lee S, Zhang L Z, Li G S, Yu J C. *Langmuir*, 2008, **24**: 3510
- Yin S, Komatsu M, Zhang Q W, Saito F, Sato T. *J Mater Sci*, 2007, **42**: 2399
- Xu C K, Killmeyer R, Gray M L, Khan S U M. *Appl Catal B*, 2006, **64**: 312
- Ren W J, Ai Z H, Jia F L, Zhang L Z, Fan X X, Zou Z G. *Appl Catal B*, 2007, **69**: 138
- Lin L, Lin W, Zhu Y X, Zhao B Y, Xie Y C, He Y, Zhu Y F. *J Mol Catal A*, 2005, **236**: 46
- Treschev S Y, Chou P W, Tseng Y H, Wang J B, Perevedentseva E V, Cheng C L. *Appl Catal B*, 2008, **79**: 8
- Li Y Z, Hwang D S, Lee N H, Kim S J. *Chem Phys Lett*, 2005, **404**: 25
- Mitoraj D, Kisch H. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 9975
- Zhao L, Chen X F, Wang X C, Zhang Y J, Wei W, Sun Y H, Antonietti M, Titirici M M. *Adv Mater*, 2010, **22**: 3317
- Zhong J, Chen F, Zhang J L. *J Phys Chem C*, 2009, **114**: 933
- Zabek P, Eberl J, Kisch H. *Photochem Photobiol Sci*, 2009, **8**: 264
- Zhang D D, Qiu R L, Song L, Eric B, Mo Y Q, Huang X F. *J Hazard Mater*, 2009, **163**: 843
- Li X Y, Wang D S, Cheng G X, Luo Q Z, An J, Wang Y H. *Appl Catal B*, 2008, **81**: 267
- KO T H, Kuo W S, Chang Y H. *J Appl Polymer Sci*, 2001, **81**: 1084
- Jiang H Y, Wang J G, Wu S Q, Wang B S, Wang Z Z. *Carbon*, 2010, **48**: 352
- Wang J G, Jiang H Y, Jiang N. *Thermochim Acta*, 2009, **496**: 136
- 李和平. 胶黏剂生产原理与技术. 北京: 化学工业出版社, 2009. 176
- Zhang H Z, Banfield J F. *J Phys Chem B*, 2000, **104**: 3481
- Song Z, Hrbek J, Osgood R. *Nano Lett*, 2005, **5**: 1327
- 苏碧桃, 常玥, 张力, 陈慧, 苏致兴. 高等学校化学学报 (Shu B T, Chang Y, Zhang L, Chen H, Shu Zh X. *Chem J Chin Univ*), 2003, **24**: 892