

单斜与锐钛矿双晶相 TiO_2 /MWNTs 复合材料的 制备及其可见光光催化活性

沈水发* 畅敏杰 车荣峰 潘海波 陈耐生

(福州大学化学化工学院,福州 350108)

摘要:以超强耐酸碱的表面活性剂-丁基封端脂肪醇聚氧乙烯醚作为晶型调节剂,利用钛酸丁酯和氢氧化钠的水热反应制备了单斜相与锐钛矿相双晶相 TiO_2 /多壁碳纳米管 (简称 MWNTs) 复合材料,并考察了复合材料的可见光光催化活性。结果显示:MWNTs 的加入可调控 TiO_2 的晶相组成,增强 TiO_2 的光催化活性,其中含 5% MWNTs 的样品具有较高的催化降解效率;随煅烧温度的升高,样品的光催化活性大幅提升。其机理归因于(1) 促进单斜相和锐钛矿相双晶相结构的形成;(2) 碳纳米管优良的导电作用及碳纳米管/ TiO_2 间的异质结效应;(3) 高温下碳纳米管分解产生的碳元素掺杂作用。

关键字: 双晶相 TiO_2 ; 单斜; 锐钛矿; MWNTs; 光催化; 可见光

中图分类号: O614.51[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)11-2327-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.369

Preparation of Bi-crystalline (Monocline and Anatase) TiO_2 /MWNTs Composite and Its Photocatalytic Activity under Visible Light Irradiation

SHEN Shui-Fa* CHANG Min-Jie CHE Rong-Feng PAN Hai-Bo CHEN Nai-Sheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: A bi-crystalline (monocline and anatase) titanium dioxide/multi-walled carbon nanotubes (TiO_2 /MWNTs) composite was prepared through the hydrothermal reaction of tetrabutyl titanate and sodium hydroxide with butyl end-capped fatty alcohol ethoxylates as phase regulator, and its photocatalytic property under visible light irradiation was investigated. The results show: the adding of MWNTs can affect crystalline phase and improve the photocatalytic activity of TiO_2 , the product with 5% MWNTs exhibits the greatest photocatalytic degradation rate; the photocatalytic activity of the products greatly increases with the increase of calcination temperature. The effect of doping MWNTs originates from (1) facilitating the formation of bi-crystalline phase with monocline and anatase, and (2) excellent conductivity of MWNTs, or (3) the carbon doping effect rooting in the breaking down of MWNTs under higher temperature.

Key words: bi-crystalline TiO_2 ; monocline; anatase; MWNTs; photocatalysis; visible light

0 引 言

单斜相 TiO_2 ^[1-2](简称 $\text{TiO}_2(\text{B})$)是 TiO_2 常见的 4 种晶相之一, $\text{TiO}_2(\text{B})$ 具有良好的光催化性能^[3-5],如

Wang 等^[3]通过溶剂热法合成了比表面积高达 $484 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米粉体,紫外光光催化降解甲基橙的活性及稳定性均远高于商用 P25 粉体。相比较单晶相的 TiO_2 而言,双晶相的 TiO_2 有更好的光催

收稿日期:2013-04-11。收修改稿日期:2013-07-20。

国家自然科学基金(No.21101028)、福建省自然科学基金(No.2012J01204, No.2012J0102)、福建省教育厅(No. JK2012002)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: sfshen@fzu.edu.cn

化活性^[6-8],这是由于两种晶相的费米能级不同,相界面间形成 Schottky 势垒,有利于光生电子-空穴对的有效分离,另外由于两相均匀混杂、紧密接触, TiO₂ 粒子内部电子空穴对的分离效率显著提高,因而光催化活性大大提高。如 Kuo 等^[9]通过水热法制备了 TiO₂(B),经 400 °C 煅烧得到锐钛矿与单斜相的双晶相结构,其掺杂 1wt% Pt 的样品比同样掺杂 1wt% Pt 的 P25 样品在紫外光辐照条件下催化乙醇产 H₂ 量要高出 20%;李锦丽等^[7]应用水热法制备了 TiO₂ 纳米带,经 600 °C 焙烧得到锐钛矿/TiO₂(B)双晶相纳米带复合物,与 500 °C 煅烧(产物为单相 TiO₂(B))和 800 °C 煅烧(产物为锐钛矿单相)相比,该双晶材料对 CO₂ 加氢甲烷化具有更好的光催化活性。目前应用最广的 TiO₂ 光催化剂 Degussa P25 即为锐钛矿相中掺杂少量金红石相(20%)的混晶结构。

在 TiO₂ 中掺入少量的碳纳米管,利用两种材料间的能级差异和碳纳米管优良的一维导电性,可促进光生电子-空穴对的有效分离,抑制二者的复合,从而提高材料的光催化活性。如 Wang^[9]等制备了 TiO₂/MWNTs 复合材料,可见光辐照下降解氯苯酚,发现复合材料的降解速率与纯 TiO₂ 相比提高了 3 倍。

迄今制备的 TiO₂/碳纳米管复合材料^[9-14]中, TiO₂ 晶相一般限于锐钛矿相,尚未见锐钛矿相与单斜相的双晶结构 TiO₂ 与碳纳米管形成的复合材料方面的研究报道。本文采用水热法制备了单斜与锐钛矿双晶相 TiO₂/MWNTs 复合材料,考察了制备条件对产物晶相组成和光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 双晶相 TiO₂/MWNTs 复合材料的制备

实验所用试剂均为分析纯,水为去离子水。钛酸丁酯(简称 TBOT)和 NaOH 购自国药集团化学试剂有限公司,丁基封端脂肪醇聚氧乙烯醚(简称 SAA) 购自河南道纯化工技术有限公司, MWNTs 购置深圳市纳米港有限公司,其规格为管长 1~2 μm,管径 10~20 nm。

制备方法与文献^[15]相似,典型过程为:将一定量的表面活性剂 SAA 与 48 mL 10 mol·L⁻¹ 的 NaOH 混合,搅拌 1 h 后,加入一定量的 MWNTs,超声 30 min,然后在剧烈搅拌下加入 7 mL 钛酸丁酯,继续搅拌 3 h 后,转入 100 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在 180 °C 下保温 24 h。自然冷却后,

抽滤,用蒸馏水洗至 pH 稳定在 7~8 之间,再用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 浸洗数次后,于 80 °C 下真空干燥,最后置于马弗炉中在 400 °C 下煅烧 4 h。

符号约定: *R* 为表面活性剂 SAA 与 TBOT 的物质的量百分比, *Y* 为 MWNTs 与 TBOT 的物质的量百分比。

1.2 样品的物理化学性质表征

热分析在 Netzsch STA449C 型热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析仪上进行测试,空气为载气,流速为 20 mL·min⁻¹,温度扫描范围为 35~800 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹,差热分析的参比物为 α-Al₂O₃。物相分析在 Rigaku D/max-3c 型 X-射线粉末衍射仪上进行, Cu Kα 射线(λ=1.540 6 nm),管流 15 mA,管压 30 kV,扫描速度 0.2°·s⁻¹。采用 PE-983G 型红外光谱仪进行红外吸收光谱表征, KBr 压片。比表面积的测定在 Quantachrome Autosorb-1C-TCD 全自动比表面和孔径分布分析仪上进行,样品先在 150 °C 下脱气 1 h,然后在液氮温度下进行 N₂ 吸附测定,以 He 为载气,用 BET 方程计算样品的比表面积;形貌观察在 FEI nano SEM232 型和 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜上表征,用导电胶将样品粉末固定于铜台上,然后用真空蒸发法喷一层金膜。

1.3 光催化活性评价

以罗丹明 B 为目标物来考察所制备样品的光催化性能。室温下将 50 mL 浓度为 10 μmol·L⁻¹ 的罗丹明 B 水溶液和 0.05 g 样品加入带平面光窗口的 100 mL 石英瓶中,于暗处搅拌 2 h,使其达到吸附平衡。然后在北京纽比特科技有限公司的 HSX-UV300 型光催化氙灯光源(利用滤光片除去红外和紫外部分)照射下,进行可见光光催化实验,每隔 20 min 取样,以 10 000 r·min⁻¹ 转速离心使固液分离,取上清液,通过紫外-可见光谱仪测定溶液最大吸收波长处(λ_{max}=450 nm)的吸光度 *A*,采用下式计算罗丹明 B 的降解率(*D*):

$$D=(1-c_t/c_0)\times 100\%=(1-A_t/A_0)\times 100\%$$

式中 *A*₀: 光照前罗丹明 B 溶液吸光度;

A_t: 光照时间为 *t* 时刻罗丹明 B 溶液吸光度;

*c*₀: 罗丹明 B 溶液的起始浓度, μmol·L⁻¹;

c_t: *t* 时刻罗丹明 B 溶液的浓度, μmol·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 是表面活性剂加入量 *R*=5%, MWNTs 掺杂

量 $Y=5\%$ 制得的未煅烧样品的 TG-DSC 谱。TG 曲线显示样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 前一直处于失重过程中,其中室温~ $180\text{ }^\circ\text{C}$ 区间失重较明显,此阶段对应物理吸附水、结晶水以及表面活性剂的脱除; $180\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 间也有较大的失重 (约 10%),DSC 曲线在 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 处有一吸热峰,从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 开始出现强而宽的放热峰,再根

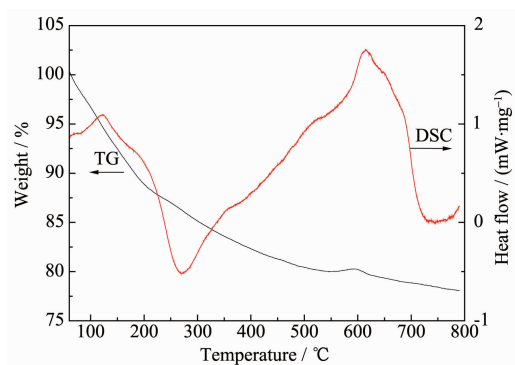
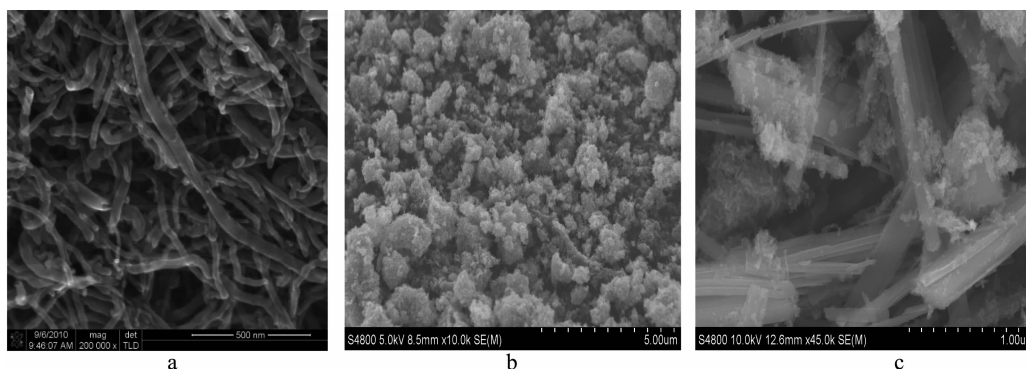


图 1 掺杂 5% MWNTs 的样品的 TG-DSC 谱

Fig.1 TG-DSC curves for the sample with 5% MWNTs



a: MWNTs; b: uncalcined sample doped with 8% MWNTs; c: doped with 8% MWNTs and calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$

图 2 碳纳米管及复合材料的 SEM 图

Fig.2 SEM image of MWNTs and composite

2.3 XRD 表征

单斜相的 TiO_2 可通过钛酸丁酯与浓的强碱的水热反应制备。我们之前的研究表明^[15],通过改变表面活性剂的加入量可以调控产物的晶相组成,随着表面活性剂量的增多,产物逐渐由单斜相向锐钛矿相过渡。本研究在加入碳纳米管的情况下得到相似的结果,不同的是过渡点提前,且双晶结构中单斜相的含量增多。图 3 是 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品的 XRD 图,从图中可以明显看出,经 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, $R=35\%$ 的样品(曲线 d)呈单一锐钛矿相结构, $R=5\%$ 的样品(曲线 b)呈锐钛矿-单斜相双晶相结构。而在不加碳纳米管的情况下,至 $R=10\%$ 方出现双晶结构,且锐钛矿占主要成分^[15]。通过对比两相峰强的变化情况,

据 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的样品呈灰黑色,而 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧样品呈灰白色等现象分析,此失重区间对应于钛酸脱水、 TiO_2 晶化、碳纳米管的氧化分解。文献^[16]指出所用碳纳米管到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 才开始分解,说明 TiO_2 可明显促进 MWNTs 的热分解,若要制备含碳纳米管的复合材料,煅烧温度应控制 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以内。

2.2 SEM 分析

图 2 是未处理的 MWNTs 以及复合材料的扫描电镜图,其中 a,b,c 分别是 MWNTs、未煅烧的掺杂 8% MWNTs 的样品和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的掺杂 8% MWNTs 的样品。从图 2(a)中可以看出碳纳米管呈缠绕状,而从图 2(b)中很难观察到明显的管状物,只见细颗粒的团聚体,这是由于碳纳米管掺入量较少,加之在浓的强碱中又因氧化刻蚀作用被切短并缠绕成团,被裹在钛酸团聚体内而难以观察到。从图 2(c)中可以看出,煅烧处理使粉末状的钛酸转变成带状或片层状的 TiO_2 。

可以看出,在碳纳米管存在的情况下,双晶结构中单斜相的含量有所增多。说明碳纳米管对产物的晶相组成有影响。通过对比图中的曲线 a,b,c 也可以看出这一点,在表面活性剂加入量 $R=5\%$ 的情况下,碳纳米管掺杂量 Y 不同的样品呈现不同的晶相组成,掺杂量 2% 和 8% 的样品基本呈单斜相,而碳纳米管掺杂量为 5% 的样品则呈双晶结构。与表面活性剂 SAA 促进锐钛矿的形成机制^[15]相似,反应中加入的碳纳米管受 NaOH 的刻蚀作用变短后,能与 Na^+ 共同穿插于钛酸盐层与层之间,支撑层状结构使其不坍塌,并抑制层状钛酸盐的脱水缩合,从而促进锐钛矿相的形成,使产物由单纯的单斜相过渡到单斜相-锐钛矿相双晶结构。但碳纳米管加入量

过多时,因趋于缠绕成团,反而不利于发挥支撑作用,因而锐钛矿相的相对含量减小。图 4 显示 500 °C 煅烧后样品的晶相组成基本不变。

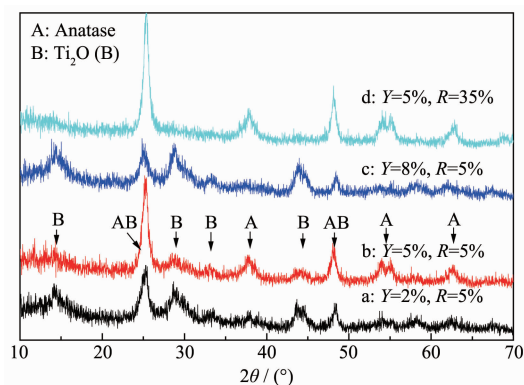


图 3 400 °C 煅烧的样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of samples calcined at 400 °C

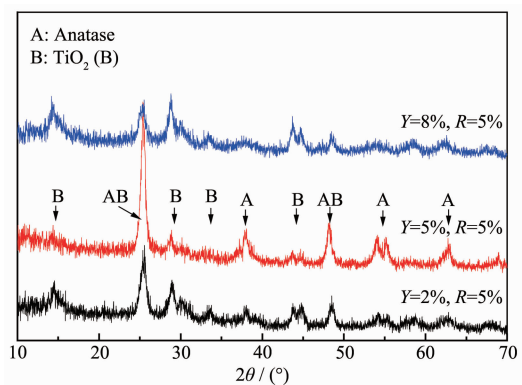


图 4 500 °C 煅烧的样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of samples calcined at 500 °C

2.4 红外谱图分析

图 5 为加入不同量的碳纳米管以及表面活性剂,400 °C 煅烧所得样品的 IR 谱图。由文献^[15]可知 600~1 000 cm^{-1} 处的 2 个吸收峰为单斜相特有的 Ti-O 键的吸收峰。从图 5 中可以看出当表面活性剂添加量 $R=5\%$, 碳纳米管含量 Y 分别为 0% 和 5%

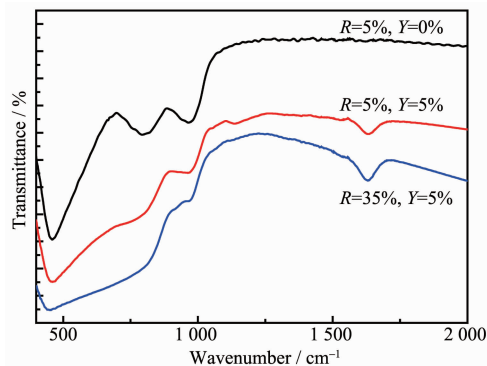


图 5 400 °C 煅烧的样品的 IR 谱

Fig.5 IR spectra of samples calcined at 400 °C

时,600~1 000 cm^{-1} 处虽然都有单斜相特有的 Ti-O 吸收峰,但 $Y=5\%$ 的样品较弱,因为不加入碳纳米管时所得样品呈单斜相^[15],加入 5% 碳纳米管时得到单斜相-锐钛矿相双晶结构;当碳纳米管掺杂量 5%,表面活性剂添加量增大到 35% 时,单斜相特有的 Ti-O 键吸收峰基本消失,样品呈单一锐钛矿结构。这与 XRD 分析得到的结论吻合。

2.5 氮气吸附-脱附分析

图 6 是表面活性剂加入量 $R=5\%$, 碳纳米管掺杂量不同,400 °C 煅烧所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线,表 1 是对应的比表面积计算结果。图 6 显示制备的样品具有介孔特征,从表 1 数据可以看出随着碳纳米管掺杂量的增大,样品比表面积呈现增加趋势,尤其是掺杂量从 2% 增加至 5% 时,比表面积呈现骤增趋势。虽然碳纳米管含量会影响样品的晶相组成,但单纯晶相组成的变化不至于引起这么大的表面积变化,样品比表面积的增加应主要是碳纳米管含量增加所致,碳纳米管本身就具有很大的比表面积,而它对前驱体钛酸盐层状结构的支撑作用也有利于产物表面积的提高。图 7 是碳纳米管掺杂量为 5%, 表面活性剂加入量不同,400 °C 煅烧所得

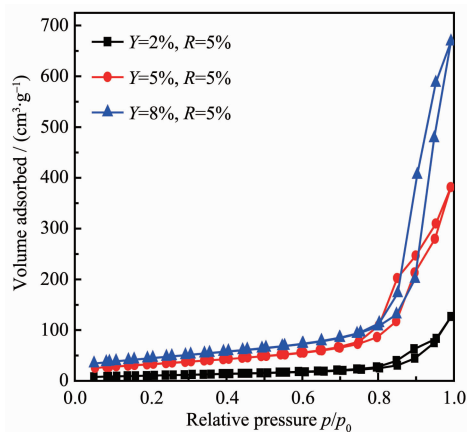


图 6 不同碳管含量所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.6 N_2 adsorption-desorption isotherms of samples with different amounts of MWNTs

表 1 不同碳纳米管含量所得样品的比表面积

Table 1 Surface area of samples obtained with different amounts of MWNTs

Y	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
0	31.65
2%	37.42
5%	117.6
8%	159.4

样品的 N_2 吸附-脱附等温线,表 2 是相应的比表面积计算结果。可以看出,随着表面活性剂量的增加,样品的比表面积呈增大趋势,但加入过多的表面活性剂时,比表面积反而降低。这是由于表面活性剂利用憎水基团吸附在碳纳米管表面形成亲水基团朝外的吸附层,改善了碳纳米管的亲水性,同时吸附层的空间位阻作用减弱了碳纳米管的聚集,因此,适量的表面活性剂有助于碳纳米管的分散,从而有利于产物比表面积的增大。当表面活性剂的浓度过高时,会形成胶束争夺碳纳米管表面的表面活性剂,降低了碳纳米管的分散性,使产物表面积下降^[17]。

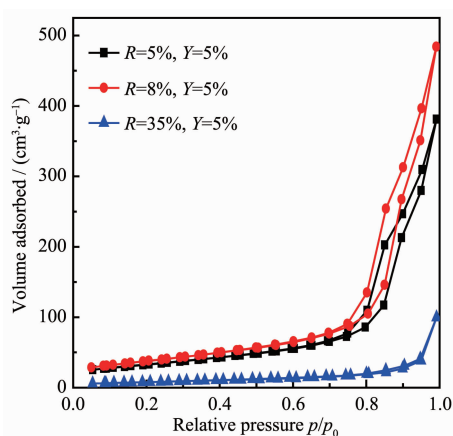


图 7 不同表面活性剂量所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.7 N_2 adsorption-desorption isotherms of samples with different amounts of surfactant

表 2 不同表面活性剂量所得样品的比表面积

Table 2 Surface area of samples obtained with different amount of surfactant

R	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
5%	117.6
8%	135.8
35%	28.67

2.6 光催化性能测试

图 8 是 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧所得样品的光催化降解曲线图,其中 a,b,c,d 对应样品的表面活性剂加入量均为 5%。比较 a,b,c,d 可以看出,碳纳米管掺杂量为 5% 的样品具有较高的催化效率,这与该样品具有单斜相与锐钛矿相双晶结构、而其它样品基本呈现单一的单斜相(如前分析)有关。双晶相结构的相界面间可形成 Schottky 势垒,加之两相均匀混杂、紧密接触,非常有利于光生电子空穴对的有效分

离,从而使双晶材料的光催化活性大大提高。从图中曲线 c,e(碳纳米管掺杂量均为 5%,但表面活性剂加入量不同)的对比也可以看出混晶结构的形成有利于材料光催化活性的提高,可以看出, $R=5\%$ (曲线 c,双晶结构)的样品 100 min 的降解率比 $R=35\%$ (曲线 e,单一锐钛矿晶相)的大将近 1 倍。后者的光催化活性低也与其比表面积较小有关。图 9 显示的是煅烧温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 的样品的光催化降解曲线,将其与图 8 比较可以看出,随煅烧温度的升高,碳纳米管掺杂量不同的样品的降解效率均呈现增加趋势,尤以碳纳米管含量 2% 和 8% 的样品增加效果最为明显。Khan^[18]利用钛箔在天然气焰中的热解,通过控制燃烧条件,制备了碳掺杂的 TiO_2 薄膜,分析表明, TiO_2 晶格中的部分氧原子被碳原子取代,使禁带宽度从 3.0 eV 减小至 2.32 eV,吸收带边红移至 535 nm,材料的可见光区响应得到拓宽。前面的 XRD 分析显示煅烧温度提高到 500 $^{\circ}\text{C}$ 后,产物的晶相组成并未发生太大的变化,而热分析及 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品颜色显示 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后碳纳米管已完全

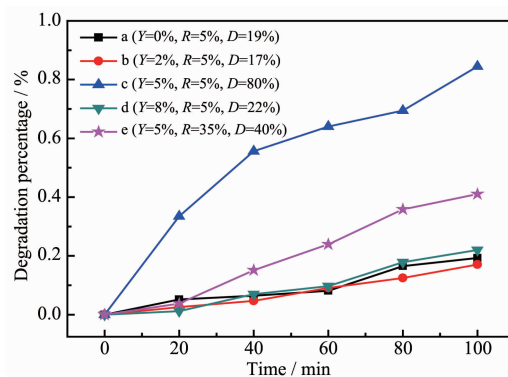


图 8 400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品的可见光光催化降解曲线

Fig.8 Visible light photocatalytic degradation curves of the samples calcined at 400 $^{\circ}\text{C}$

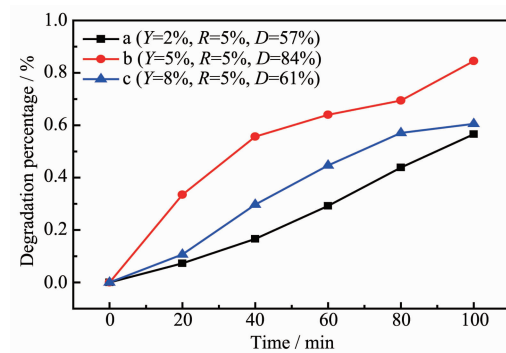


图 9 500 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的样品的可见光光催化降解曲线

Fig.9 Visible light photocatalytic degradation curves of the samples calcined at 500 $^{\circ}\text{C}$

分解。碳纳米管加入量 2% 和 8% 的样品经 500 °C 煅烧后可见光光催化活性显著提高 (450 °C 煅烧提高不明显, 文中未给出数据), 我们推测是碳纳米管被破坏后以碳元素的形式掺杂入 TiO_2 中, 取代晶格中的氧(即 C^{4+} 掺杂), 减小了 TiO_2 的禁带宽度, 拓宽了材料的可见光区响应, 从而提高了可见光光催化活性。

3 结 论

本文以超强耐酸碱的表面活性剂-丁基封端脂肪醇聚氧乙烯醚作为晶型调节剂, 利用浓的强碱条件下的水热反应制备了双晶相 $\text{TiO}_2/\text{MWNTs}$ 复合材料, 考察了表面活性剂和碳纳米管加入量、煅烧温度等因素对产物晶相以及可见光光催化活性的影响。结论如下:

(1) 表面活性剂和碳纳米管的加入量都会影响产物的晶相组成, 碳纳米管的加入有利于单斜相与锐钛矿相双晶相结构的获得, 其良好的一维导电性以及 TiO_2 的能级差异也有利于减少光生电子和空穴的复合, 因而对提高材料的光催化活性非常有利, 碳纳米管掺杂量为 5% 的样品具有较好的光催化活性。

(2) 随煅烧温度升高(500 °C 以上), 掺杂碳纳米管的样品的光催化活性大幅提升, 这得益于碳纳米管的热分解产生的碳元素掺杂作用, 碳对晶格氧的取代降低了材料的禁带宽度, 拓宽了材料的可见光区响应。

参考文献:

- [1] Marchand R, Brohan L, Tournoux M. *Mater. Res. Bull.*, **1980**, **15**(8):1129-1133
- [2] Banfield J F, Veblen D R, Smith D J. *Am. Mineral.*, **1991**, **76**:343-353
- [3] Wang P, Xie T F, Wang D J, et al. *Colloid Interface Sci.*, **2010**, **350**:417-420
- [4] Ashok K C, Zhang Q, Seung Y C, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **93**:368-375
- [5] Dong W J, Cogbill A, Tian Z R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(34):16819-16822
- [6] Kuo H L, Kuo C Y, Liu C H, et al. *Catal. Lett.*, **2007**, **113**:7-12
- [7] LI Jin-Li(李锦丽), FU Ning(付宁), LÜ Gong-Xuan(吕功煊). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(12):2175-2181
- [8] Yang D J, Liu H W, Zheng Z F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:17885-17893
- [9] Wang W D, Serp P, Kalck P, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **235**(1-2):194-199
- [10] Ou Y, Lin J D, Fang S M, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, **429**(1-3):199-203
- [11] Yu Y, Yu J C, Yu J G, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2005**, **289**:186-196
- [12] Liu B, Zeng H C. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(8):2711-2718
- [13] Chen M L, Zhang F J, Oh W C, et al. *New Carbon Mater.*, **2009**, **24**(2):159-166
- [14] WANG Qing(汪青), SHANG Jing(尚静), ZHAO Feng-Wei(赵凤伟), et al. *J. Mol. Catal. (Fenzi Cuihua)*, **2010**, **24**(6):537-541
- [15] SHEN Shui-Fa(沈水发), CHANG Min-Jie(畅敏杰), CHEN Nai-Sheng(陈耐生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(6):1109-1104
- [16] CHANG Min-Jie(畅敏杰). *Thesis for the Master Degree of Fuzhou University*(福州大学硕士学位论文). **2012**.
- [17] CHENG Hui-Ming(成会明). *Carbon Nanotubes: Synthesis, Microstructure, Properties and Applications*(纳米碳管:制备、结构、物性及应用). Beijing:Chemical Industry Press, **2002**.
- [18] Khan S U M, Al-Shahry M, William B I J. *Science*, **2002**, **297**(5590):2243-2245