

文章编号:2095-0411(2015)03-0061-05

C/TiO₂ 光催化剂的合成及其活性评价

莫剑臣,董如林,张汉平,姜 苏,陈智栋,金长春

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:在水-醇体系中,以钛酸四正丁酯(TBOT)及葡萄糖、蔗糖或淀粉分别作为 Ti 及 C 的前驱体,通过水热过程制备了一系列 C/TiO₂ 光催化剂。FE-SEM 和 TEM 结果表明水热过程中所形成的 TiO₂ 晶粒被包覆在前驱体所形成的 C 中,其尺寸约 10 nm。电化学分析结果表明,C 的引入抑制了 TiO₂ 光生电子-空穴对的复合几率。与纯 TiO₂ 纳米粒子相比,C/TiO₂ 显示了对亚甲基蓝光催化降解具有良好的催化活性。

关键词:葡萄糖;蔗糖;淀粉;C/TiO₂ 光催化剂;电化学;光催化活性

中图分类号:O 643.36

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2015.03.012

Preparation and Activity Evaluation of C/TiO₂ Photocatalyst

MO Jianchen,DONG Rulin,ZHANG Hanping,JIANG Su,CHEN Zhidong,JIN Changchun

(School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of C/TiO₂ photocatalyst were prepared in a water-ethanol system through hydrothermal process,using tetrabutyl titanate,glucose,sucrose or starch as Ti and C precursor respectively.FE-SEM and TEM results show that TiO₂ crystalline particles formed by the hydrothermal process are about 10 nm and are embeded in carbon which is derived from C precursor.The electrochemical analysis indicates that the introduction of carbon suppressed the recombination of photo-induced electron-hole pairs.The C/TiO₂ photocatalysts showed significant improvement in activity for the degradation of methylene blue compared with pure TiO₂ particles.

Key words: glucose;sucrose;starch;C/TiO₂ photocatalyst;electrochemistry;photocatalytic activity

纳米 TiO₂ 光催化剂在紫外光的照射下能降解环境中有机污染物,其光催化作用机理在于半导体 TiO₂ 在紫外光的照射下价带中的电子跃迁至导带,形成分离的电子-空穴对。然而 TiO₂ 光生电子-空穴对极易复合,使得其光催化效率大大降低,因此抑制电子-空穴对的复合是提高其光催化活性的关键。针对 TiO₂ 光催化剂的改性方法有:采用石墨烯^[1-3]或者 SiO₂^[4]与 TiO₂ 的复合;还有使用 C、N、S 元素

等进行掺杂。碳掺杂的 TiO₂ 复合材料由于能够提高催化剂表面对有机污染物的吸附及提高 TiO₂ 的电导率的两大优点而倍受关注^[5-10]。本文以葡萄糖、蔗糖或淀粉作为碳源,通过水热合成法来制备了 C/TiO₂ 光催化剂,与纯 TiO₂ 相比,C/TiO₂ 对于亚甲基蓝的光催化降解反应显示了较高的光催化活性。

收稿日期:2015-01-07。

基金项目:国家自然科学基金项目(51273027)。

作者简介:莫剑臣(1990—),男,江苏淮安人,硕士生。通讯联系人:董如林(1967—),E-mail:jsdongrl@163.com

1 实验部分

1.1 主要仪器

日本理学 DMax2500 X-射线衍射仪(XRD);日本电子株式会社 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM);美国 Nicolet 公司 PROTÉGÉ 460 傅立叶红外光谱仪(FT-IR);德国蔡司公司 SUPRA55 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM);30W 紫外石英灯,无锡市长江医疗器械有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海圣欣科学仪器有限公司;箱式电阻炉,常州奥联科技有限公司;LK98B2 电化学工作站,天津兰立科化学电阻高技术公司;VersaSTAT3(V³)恒电位/恒电流仪,阿美特克科学仪器部;上海精密科学仪器有限公司 721 分光光度计(16C14);美国康塔仪器公司 Uv-mini 1240 紫外-可见分光光度计。

1.2 主要试剂

钛酸四正丁酯(TBOT, $\geq 98.0\%$),亚甲基蓝(MB, $C_{16}H_{18}N_3 \cdot 3H_2O$, 以干品计 $\geq 82.0\%$),国药集团化学试剂有限公司;乙醇(C_2H_6O , $\geq 99.7\%$),上海振兴化工一厂;乙酰丙酮(ACAC, $\geq 99.0\%$),葡萄糖($C_6H_{12}O_6$, $\geq 99.0\%$),蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$, $\geq 99.0\%$),环己烷(C_6H_{12} , $\geq 99.5\%$),江苏强盛化工有限公司;淀粉($(C_6H_{10}O_5)_n$),上海凌峰化学试剂有限公司;导电玻璃(厚度 2.2mm,透光率 $>90\%$,方阻 14 Ω),日本板硝子(NSG)公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 C/TiO₂ 复合粒子的制备

在 2.5mL 的 TBOT 中加入 1mL 的 ACAC,反应 15min 后,加入 1mL 环己烷、20mL 乙醇及 20mL 蒸馏水,搅拌均匀后形成透明的 TBOT 溶液。称取一定量的碳源(葡萄糖、蔗糖或淀粉)加入到 20mL 的蒸馏水中,将此溶液加入到上述 TBOT 溶液中,搅拌 1h 形成微乳体系。TBOT 与葡萄糖或蔗糖的物质的量比为 1:1,对于淀粉称取其质量 1.18g。将上述 TBOT 溶液转入到反应釜中,在 150℃ 下,水热反应 12h,葡萄糖、蔗糖或淀粉作为前驱体得到的产品分别标记为 P₁、P₂ 及 P₃。采用同样方法制备的纯 TiO₂ 光催化剂记为 P₀。所制备的光催化剂顺次用蒸馏水和无水乙醇洗涤,然后将离心后的样品分散于无水乙醇中。用滴管取 1 滴含样品

的乙醇分散液到铜网或载玻片上,室温干燥后分别用于 TEM 及 FE-SEM 分析。取一定量的复合粒子在 100℃ 烘箱中烘干,得到的粉体样品用于 XRD、FT-IR 分析。分别取样品一份经 500℃ 煅烧 30min,热处理后的样品标记为 P₀'—P₃'。

1.3.2 C/TiO₂ 复合粒子的电化学性能测试

采用刮胶法在 4cm×1cm 的导电玻璃上制得 1cm×1cm 的工作电极薄膜。将各工作电极薄膜于 100℃ 条件下处理 30min。样品的循环伏安特性与电化学阻抗谱分别在电化学工作站及恒电位/恒电流仪上进行测试。以所制备的 C/TiO₂ 薄膜为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为对电极。电解质溶液为 0.05mmol/L 的 K₃Fe(CN)₆ 及 0.05mmol/L 的 K₄Fe(CN)₆ 混合水溶液。另外,电解质溶液中还使用了 4mmol/L 的 KCl 作为支持电解质。循环伏安特性测试时,扫描速率为 20mV/s;交流阻抗测试时使用的频率范围为 1MHz~0.1Hz,交流信号的振幅为 10mV。所有电化学测试均在室温下进行。

1.3.3 C/TiO₂ 复合粒子的光催化性能测试

在 100mL 的烧杯中加入 40mL、5mg/L 的 MB 溶液和 10mg 纯 TiO₂ 或 C/TiO₂ 光催化剂,在室温 20℃ 及避光条件下进行吸附实验,定时测定 MB 溶液的透光率。待吸附达到平衡后,将样品移至紫外灯下照射,光源距液面 10cm。每隔 20min 测定一次 MB 溶液的透光率变化。

2 结果与讨论

2.1 C/TiO₂ 的 FE-SEM 分析

图 1 列出了 P₀ 样品的 TEM 图和 P₁、P₂ 及 P₃ 样品的 FE-SEM 图。在水热体系中,环己烷与水的相容性较差,在乙醇的存在下,环己烷以微小的质点分散在体系中,作为钛源的 TBOT 络合物则分散于大量的环己烷分散质点中,整个体系类似于 O/W 型微乳液。该体系 pH 约为 3。在水热条件下,各分散的油相质点中的 TBOT 在油/水界面发生水解—缩聚反应,酸性条件下,醇盐水解后通常生成线型的聚合物,其成核速率非常小,因此分散的油相质点中一旦形成晶核,相对快速的生长速率促使了微小油相质点内钛源以单晶核生长的模式来完成整个晶化过程。所以反应生成的 TiO₂ 晶粒尺寸约 10nm,并分布均匀(图 1(a))。在合成 C/TiO₂ 的水热体系中,作为碳源前驱体的葡萄糖,蔗糖或淀粉与 TBOT 反应而连接到 TBOT 分子上。经 TBOT 的

凝胶化及晶化过程和碳源前驱体的进一步碳化过程最终转化为 C/TiO₂ 复合粒子。从图 1(b)—图 1(d) 的 FE-SEM 照片中可以看出 TiO₂ 粒子为 C 所包

埋,由此所观察到的粒子尺寸与纯 TiO₂ 相比较,约为 20~50nm。其中 P₃ 样品粒子尺寸较小,其原因可能是淀粉碳化后形成的 C 较少。

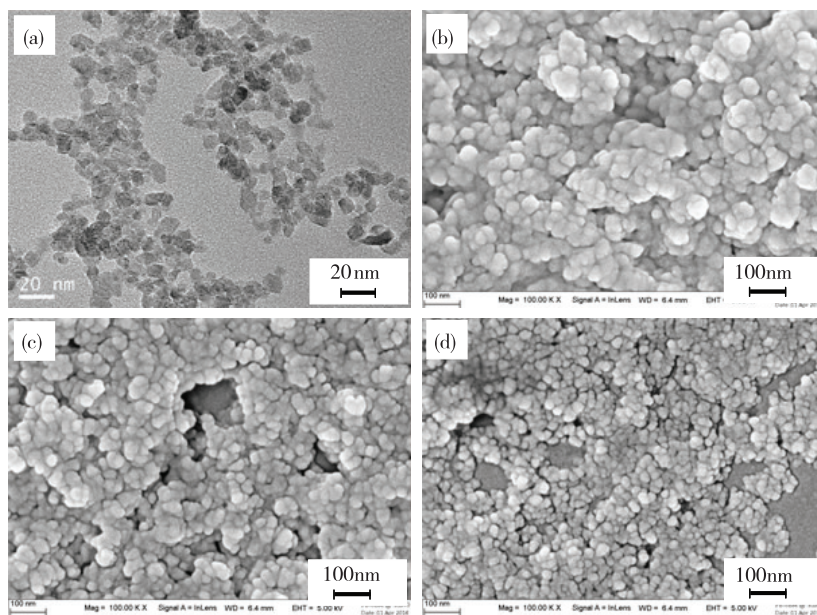


图 1 P₀ (a) 的 TEM 照片和 P₁ (b)、P₂ (c) 和 P₃ (d) 的 FE-SEM 照片

Fig.1 TEM images of P₀ (a) and FE-SEM images of P₁ (b), P₂ (c) and P₃ (d)

2.2 C/TiO₂ 的 TEM 分析

图 2 是 P₁ 样品的 TEM 照片,尺寸在 10nm 左右的 TiO₂ 纳米粒子被碳所包覆,0.35nm 的晶格线间距代表了锐钛矿 TiO₂ 的(101)晶面。从 TEM 照片中可以看出经过碳包覆后的复合粒子尺寸较纯 TiO₂ 的晶粒尺寸有了明显的提高,这与 C/TiO₂ 复合粒子的 FE-SEM 观察结果相一致。

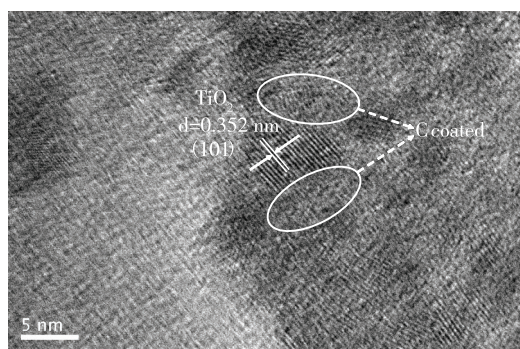


图 2 P₁ 样品的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of P₁

2.3 C/TiO₂ 的 XRD 分析

图 3 为 P₁—P₃ 样品煅烧前后的 XRD 图谱,6 个样品的 XRD 图谱上的特征峰经与标准 XRD 图谱

(PDFNo21-1272) 对照,均被鉴定为锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰。 2θ 在 25.3°、37.9°、48.1°、54.0°、62.7° 处的衍射峰对应为锐钛矿 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)晶面。由 scherrer 公式估算的晶粒的直径分别为 10.9、8.7、9.3nm,煅烧后晶粒直径分别增大到 14.1、14.3、10.9nm,这表明碳的包覆有效抑制了水热过程中的晶粒生长。在热处理过程中,包覆的 C 被氧化为 CO₂,缺少了 C 的隔离作用,TiO₂ 的晶粒生长尺寸增大。

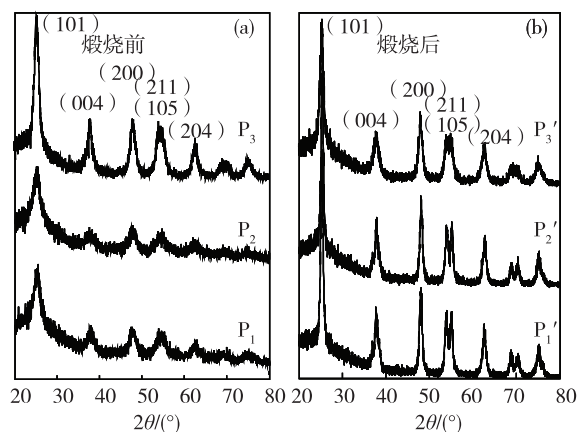


图 3 P₁—P₃ 和 P₁'—P₃' 样品的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of P₁—P₃ and P₁'—P₃'

2.4 C/TiO₂ 的 FT-IR 分析

图 4 为 P₁ 与 P₁' 样品的 FT-IR 谱图。P₁ 样品中 3 310 cm⁻¹ 处的峰对应于羟基的伸缩振动峰; 2 918 cm⁻¹ 处的峰为 -CH₃、-CH₂- 的伸缩振动峰; 1 674 cm⁻¹ 处为羟基的弯曲振动峰; 1 230 cm⁻¹ 处为 C-O 键的伸缩振动峰; 949 cm⁻¹ 处为 Ti-O-C 的伸缩振动峰; 最后在 528 cm⁻¹ 处为 Ti-O-Ti 的伸缩振动峰, 样品煅烧后除了 Ti-O-Ti 的伸缩振动峰及羟基的伸缩振动峰以外, 其他峰均已消失, 这表明热处理前光催化剂中含有 C, 并且有部分 C 掺杂到 TiO₂ 中。热处理后, 样品的 C 被氧化脱除。

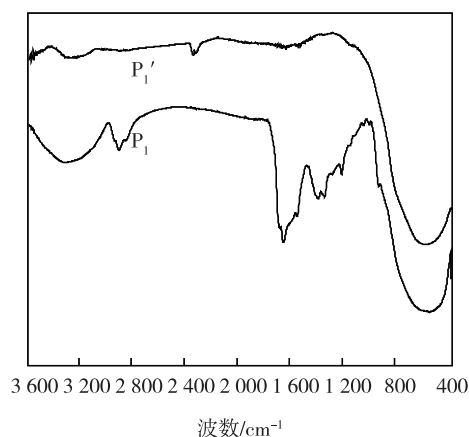


图 4 P₁ 和 P₁' 样品的 FT-IR 图谱

Fig.4 FT-IR patterns of P₁ and P₁'

2.5 C/TiO₂ 的电化学性能分析

图 5 为 P₀—P₃ 样品的循环伏安曲线, 由图可知, 掺杂碳的复合粒子的循环伏安电流密度要比纯 TiO₂ 粒子的电流密度大, 表明 TiO₂ 在掺杂碳之后, 一方面, 产生的电子进入碳元素, 空穴留在 TiO₂ 中, 电子与空穴被限制在两个不同的物相中, 抑制了电子-空穴对的复合, 提高了氧化-还原峰电流。另一方面, 掺杂了碳之后提高了光催化剂的吸附能力, 同样也提高了峰电流。

图 6 为 P₀—P₃ 样品的电化学阻抗谱, 图中各半圆的半径大小对应着各电极电荷转移阻力的大小, 阻抗谱的圆弧半径越小, 表明电子-空穴对的分离效果越好。样品 P₁—P₃ 较 P₀ 样品有着较小的圆弧半径, 说明掺杂碳之后降低工作电极上固体界面层及固液间电子传输的电阻, 并且能提高电子-空穴对的分离效率, 这与循环伏安结果相一致。

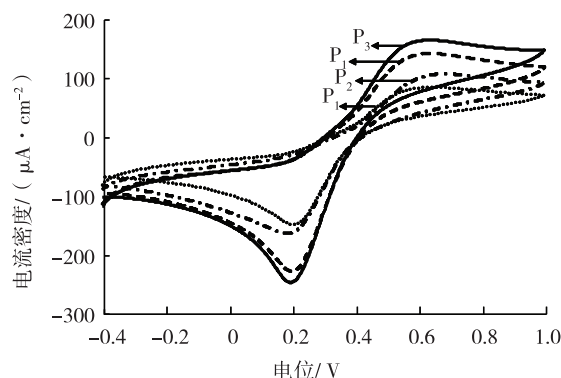


图 5 P₀—P₃ 样品的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of P₀—P₃

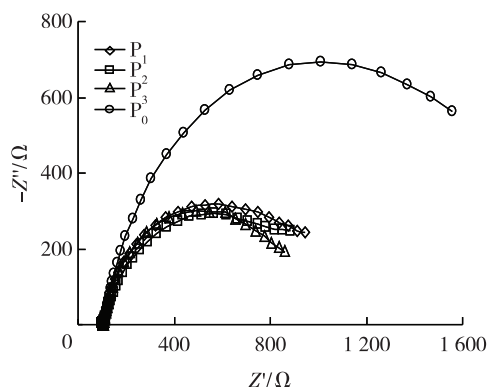


图 6 P₀—P₃ 样品的交流阻抗谱

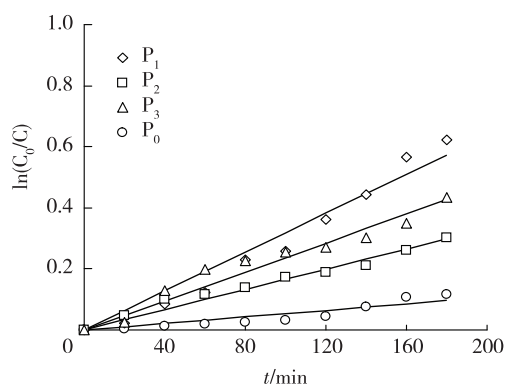
Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of P₀—P₃

2.6 C/TiO₂ 的光催化性能测试

图 7 表示 P₀—P₃ 样品对亚甲基蓝的光催化降解效果, 图中各样品相应的亚甲基蓝浓度变化 $\ln(C_0/C)$ 与紫外光照时间 t 之间有着良好的线性关系。表明了 P₀—P₃ 样品对亚甲基蓝的光催化反应为一级反应。图中各拟合直线的斜率即为各样品相应的光催化反应速率常数 K 。C/TiO₂ 较纯 TiO₂ 拥有较高的光催化反应活性, 归因于 C 的掺杂提高了光催化剂的电子-空穴对的分离效率及对亚甲基蓝的吸附能力。

3 结 论

以葡萄糖、蔗糖及淀粉分别作为 C 源前驱体, 通过水热过程合成了一系列 C/TiO₂ 光催化剂。3 种前驱体在水热条件下均能派生为 C, 水热过程中形成的锐钛矿 TiO₂ 晶粒为 C 所包埋, 部分 C 与 TiO₂ 形成了化学键的结合。TiO₂ 晶粒之间的 C 抑制了 TiO₂ 晶粒的生长。C 的掺杂提高电子-空穴对

图7 P₀—P₃样品的光催化降解曲线Fig.7 Photocatalytic degradation curve of P₀—P₃

的分离效率,因此各 C/TiO₂ 与纯 TiO₂ 相比,光催化剂均显示了较高的光催化活性。

参考文献:

- [1] 董如林,莫剑臣,张汉平,等.二氧化钛/氧化石墨烯复合光催化剂的合成[J].化工进展,2014,33(3):679-684.
- [2] DU J, LAI X Y, YANG N L, et al. Hierarchically ordered macro-mesoporous TiO₂-graphene composite films: Improved mass transfer, reduced charge recombination, and their enhanced photocatalytic activities[J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 590-596.
- [3] PAN X, ZHAO Y, LIU S. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. Applied Material Interfaces, 2012, 4(8): 3944-3950.
- [4] 陈仕祥.微乳液法制备纳米 TiO₂/SiO₂ 及其光催化性能[J].化工进展,2012,31(5):1052.
- [5] DONG F, GUO S, WANG H Q, et al. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of C-Doped TiO₂ nanomaterials prepared by a green synthetic approach[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(27): 13285 - 13292.
- [6] WANG H Q, WU Z B, LIU Y. A simple two-step template approach for preparing carbon-doped mesoporous TiO₂ hollow microspheres[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13317 - 13324.
- [7] LI B B, ZHAO Z B, GAO F, et al. Mesoporous microspheres composed of carbon-coated TiO₂ nanocrystals with exposed {0 0 1} facets for improved visible light photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 958 - 964.
- [8] YUN S M, PALANIVELU K, KIM Y H. Preparation and characterization of carbon covered TiO₂ using sucrose for solar photo-degradation[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14: 667-671.
- [9] PARAYIL S K, KIBOMBO S H, WU C M, et al. Enhanced photocatalytic water splitting activity of carbon-modified TiO₂ composite materials synthesized by a green synthetic approach[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(10): 8257-8267.
- [10] LIN Y T, WENG C H, LIN Y H, et al. Effect of C content and calcination temperature on the photocatalytic activity of C-doped TiO₂ catalyst[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 116: 114-123.

(责任编辑:殷丽莉)