

文章编号:1674-9669(2019)05-0075-10 DOI:10.13264/j.cnki.ysjksx.2019.05.012

引文格式:杜瑞安,马小帅,张萌迪,等.多壁碳纳米管/TiO₂复合材料的合成及其光催化性能研究[J].有色金属科学与工程,2019,10(5):75-84.

多壁碳纳米管 / TiO₂ 复合材料的合成 及其光催化性能

杜瑞安, 马小帅, 张萌迪, 陈范云, 余长林

(江西理工大学材料冶金化学学部,江西 赣州 341000)

摘 要: TiO₂ 被广泛应用于环境污染治理、新能源转换以及传感器等领域.通过负载导电材料复合(碳纳米管)拓宽纳米 TiO₂ 的光谱响应范围,提高光生电子-空穴对分离效率,是有效提高 TiO₂ 光催化性能的研究手段.以多壁碳纳米管和钛酸异丙酯为原料,采用溶胶-凝胶法合成碳纳米管负载的 TiO₂ 光催化剂.利用 X 射线单晶粉末衍射(XRD)、比表面积(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、激光拉曼(Raman)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)等对催化剂进行表征.通过在 365 nm 紫外光照射下,光催化降解亚甲基蓝来研究不同含量碳纳米管负载对 TiO₂ 光催化活性的影响.结果表明,负载 2%碳纳米管的 TiO₂ 光催化效果有明显提高,对亚甲基蓝的降解率达 90.6%.碳纳米管负载后,样品的比表面积增大,可见光吸收能力和光电流强度增强,光生电子寿命增长.同时,碳纳米管与 TiO₂ 构建了紧密的界面接触关系引起 Ti-O 键的缩短而有利于光生电子和空穴的分离从而产生大量 h⁺、·OH 和超氧自由基等活性基团,能有效提高光催化性能.

关键词: 二氧化钛;溶胶-凝胶法;碳纳米管;负载;光催化

中图分类号: O643.3;TG146 **文献标志码:** A

Synthesis of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites and their photocatalytic performance

DU Ruian, MA Xiaoshuai, ZHANG Mengdi, CHEN Fanyun, YU Changlin

(Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: TiO₂ is widely used in environmental pollution management, new energy conversion and sensors, etc. Broadening the spectral response range of nano-TiO₂ proves to be an effective research method to improve the photocatalytic performance of TiO₂ as the separation efficiency of electron-positron pair photoproduction can improve a lot. In this paper, multi-walled carbon nanotubes and isopropyl titanate are used as raw materials to synthesize TiO₂ photocatalyst supported on carbon nanotubes by sol-gel method. The catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman and ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum (UV-vis DRS), etc. The photocatalytic degradation of methylene blue by 365 nm ultraviolet irradiation is observed to study the effect of different contents of TiO₂ loaded on carbon nanotubes on the photocatalytic activity of TiO₂. The experimental results show that the photocatalytic effect of TiO₂ has improves a lot when 2% TiO₂ is loaded on the carbon nanotube and its degradation rate of methylene blue reaches 90.6 %. After carbon nanotubes are loaded with TiO₂, their specific surface area, absorption

收稿日期:2019-04-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21567008,21707055);江西理工大学清江拔尖人才支持计划资助项目;江西省 5511 科技创新人才计划资助项目(20165BCB18014);江西省主要学科学术带头人资助项目(20172BCB22018);江西省自然科学基金资助项目(20161BAB203090)

通信作者:余长林(1974-),男,教授,主要从事纳米催化材料研究与光催化技术及其应用,E-mail:yuchanglinjx@163.com.

capacity of visible light, photocurrent intensity, the lifetime of photogenerated electrons all increase. At the same time, the close interfacial contact between carbon nanotubes and TiO_2 causes the shortening of Ti-O bonds, which facilitates the separation of photogenerated electrons and holes, producing a large number of active groups such as h^+ , $\cdot\text{OH}$ and super-oxygen free radicals that can effectively improve the photocatalytic properties of TiO_2 .

Keywords: TiO_2 ; sol-gel method; carbon nanotube; loaded; photocatalysis

在过去的几十年中,二氧化钛由于其优异的物理和化学稳定性、低成本、无毒性而备受关注^[1-3],特别是在新能源材料领域得到了广泛应用^[4,5].例如能量转换^[6]、能量储存^[7]、有机污染物光降解^[8,9]等.然而,低劣的电导率、快的电子空穴复合速率和有限的光响应严重阻碍了其在实际应用中的性能^[10].为了提高 TiO_2 的光催化性能,科研人员开发了多种方法,包括半导体异质结^[11]、表面改性^[12]、贵金属负载^[13]、过渡金属离子负载^[14]等,都可以较好地解决 TiO_2 的缺点.

具有良好导电性的碳材料如碳纳米管、石墨烯等作为复合材料已经有过不少报道^[15,16].碳纳米管的引入可以带来一定的潜在优势.第 1,碳纳米管的高导电性可以提供电子的电子通道,从而增加电子湮灭长度,防止电子-空穴对的复合^[17].第 2,由于碳纳米管中 sp^2 共轭双键和独特的二维结构使得其拥有了独特的电子特性,其中大 π 键上 $2p_z$ 方向电子垂直于界面,类似石墨烯的网络结构^[18].第 3,在 TiO_2 晶格中引入杂质能级,可以拓宽 TiO_2 可见光吸收范围,加速光生电子-空穴对的分离效率,从而提高 TiO_2 的光催化活性^[19].由于碳纳米管/ TiO_2 复合材料独特的光学和电化学性质,对电子捐赠或接受较为敏感^[20],使得其可用于环境治理等应用.为了提高碳纳米管/ TiO_2 复合材料在实际应用中的价值,可以通过各种改性方法,来提高光催化活性.例如,福州大学的徐艺军团队^[21]采用简单浸渍法制备了碳纳米管/ TiO_2 纳米复合光催化剂,首次应用于苯的气相降解,并取得良好效果.李洋等^[22]通过改善碳纳米管的电子导电性和增强碳纳米管与 TiO_2 的界面接触的方法,合理地制备了高活性的碳纳米管/ TiO_2 纳米复合材料,并成功将其运用于染料敏化电池上.张毅等^[23]将多壁碳纳米管作为原料,经过表面预处理使碳纳米管表面氧化成膜,然后利用原子沉积法,将纳米二氧化钛沉积在碳纳米管上面,并探究了二氧化钛的成核机理.此外,Radek Zouzelka 等^[24]将碳纳米管/ TiO_2 复合材料制备成多孔功能薄膜,并对降解的 4-氯酚水溶液进行了光催化性能测试的实验研究,实验表明,当 0.6% 的碳纳米管负载 TiO_2 光催化剂后,对 4-氯酚的降解效果达到 96%,远高于 P25.

通过简单溶胶-凝胶法一步合成了碳纳米管/ TiO_2 纳米复合光催化剂,详细考察了碳纳米管负载

的量对纳米 TiO_2 光催化活性的影响,同时也对其结构和形貌及光催化机理进行了分析探究.

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用药品均为分析纯,使用前没有经过进一步纯化:钛酸异丙酯(AR,山东省鲁科化工有限责任公司)、无水乙醇(AR,西陇化工股份有限公司)、高纯羟基化多壁碳纳米管,质量分数>95%,长度 50~100 nm (北京博宇高科新材料技术有限公司)、亚甲基蓝(AR,上海展云化工有限公司)、无水硫酸钠(AR,武汉强松精细化学品有限公司).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 纳米 TiO_2 的合成

实验采用溶胶-凝胶法合成纳米 TiO_2 ,具体步骤如下:量取 17 mL 的无水乙醇于烧杯中,加入 50 μL 的钛酸异丙酯(TTIP),剧烈搅拌 1 h 后,每隔 5 min 滴加 300 μL 去离子水,滴加 10 次共 50 min(少量多次加入去离子水可以使 TTIP 缓慢水解).打开加热开关,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下持续搅拌,直至溶液呈现凝胶状态.将产品洗涤过滤置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,研磨后的产品即为白色纳米 TiO_2 粉末.为了增强其结晶性能,将样品放入马弗炉 400 $^{\circ}\text{C}$ 空气中煅烧 4 h.

1.2.2 碳纳米管/ TiO_2 复合材料的合成

用同样的方法合成碳纳米管/ TiO_2 复合材料,具体步骤如下:量取 17 mL 的无水乙醇于 5 个烧杯中,分别加入 0.5 mg、1 mg、1.5 mg、2 mg、4 mg (对应复合材料中的含量为 0.5%、1%、1.5%、2%、4%,质量百分数)的多壁碳纳米管,超声分散 1 h,待碳纳米管分散均匀,加入 50 μL 的钛酸异丙酯(TTIP),剧烈搅拌 1 h 后,每隔 5 min 滴加 300 μL 去离子水,滴加 10 次共 50 min.打开加热开关,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下持续搅拌,直至溶液呈现凝胶状态.将产品洗涤过滤置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,研磨后的产品即为灰色碳纳米管/ TiO_2 复合材料.为了增强其结晶性能,将样品放入马弗炉 400 $^{\circ}\text{C}$ 空气中煅烧 4 h.

1.3 催化剂的表征

所制备样品采用扫描电镜(FEI Model MLA650F)进行形貌观测分析,傅立叶变换红外光谱采用型号为

NICOLET-470 的红外光谱仪在 4 000~450 cm⁻¹ 频率范围进行分析,分辨率为 4 cm⁻¹.通过 X 射线衍射仪(Bruker D8-Advance)使用单色 Cu K α 辐射(0.154 18 nm)进行 X 射线衍射分析.催化剂的比表面积采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 物理吸附分析仪测得,结合 BET 方程计算催化剂的比表面积.拉曼光谱采用英国雷尼绍公司 in Via 型激光拉曼进行测试分析,紫外可见漫反射光谱采用紫外-可见漫反射(PerkinElmer Lambda 950)测试分析,所有样品的紫外可见吸收光谱在 UV-2550 型紫外可见分光光度计上测得.光电流测试采用 CHI660D 电化学工作站进行分析,以铂电极、标准甘汞电极和样品作为对电极、参考电极和工作电极.以 0.1 mol/L 硫酸钠溶液为电解液.工作电极的制备是将 0.01 g 催化剂分散到 0.4 mL 无水乙醇中,超声分散 30 min,然后取 20 μ L 悬浮液滴在 FTO 玻璃上作工作电极.可见光光源采用光强约为 100 mW/cm² 的 500 W 氙灯(PLS-SXE300)来测试样品光电流.

1.4 光催化性能测试

以亚甲基蓝作为光催化降解对象,考察所制备光催化剂的催化活性.在活性测试中,将一定浓度的亚甲基蓝溶液(2.7×10^{-5} mol/L, 25 mL)和少量光催化剂(TiO₂ 和碳纳米管/TiO₂ 复合材料, 15 mg)共同置于 30 mL 的石英烧杯中,在剧烈搅拌下,将光反应容器暴露于由 12 W 紫外灯产生的紫外光中(主波峰位于 365 nm 处,紫外灯位于容器 30 cm 处).反应开始前,将光反应容器在黑暗条件下保持 40 min,整个光催化过程中,不存在其他光源的照射.使用紫外-可见分光光度计每隔 20 min 取样分析光催化剂的光降解活性.在光降解过程中,分散液的 pH 值保持在 7,温度保持在 20 $^{\circ}$ C 左右.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和比表面积分析

通过 XRD 分析技术来分析样品的晶相和结晶度.图 1 所示为不同负载量的碳纳米管/TiO₂ 复合材料的 XRD 图,从图 1 中可以观察到,在 $2\theta=25.32^{\circ}$ 、 37.87° 、 48.12° 、 53.94° 、 55.10° 和 62.77° 处的特征峰,分别对应于锐钛矿型 TiO₂(JCPDS;01-073-1764)的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面^[6],在图 1 中未出现杂质衍射峰,表明溶胶凝胶法制备的锐钛矿型 TiO₂ 纯度较高.当负载不同比例的碳纳米管

后,随着负载比例的增大,复合材料在 25.32° 处的峰强度减弱,说明碳纳米管的引入能降低样品的结晶度.所制备样品的 BET 比表面积如表 1 所列.随着碳纳米管负载量的增大,复合材料的晶粒尺寸和比表面积逐渐增大,当负载量为 2 % 时,样品比表面积达到最大值,继续增加碳纳米管负载量到 4 %,样品的比表面积稍微减少,这说明适量碳纳米管的存在有利于提高复合材料的比表面积,而当碳纳米管超过一定量后,容易破坏二氧化钛原本的形貌和孔隙结构,使得复合材料的孔径减小.

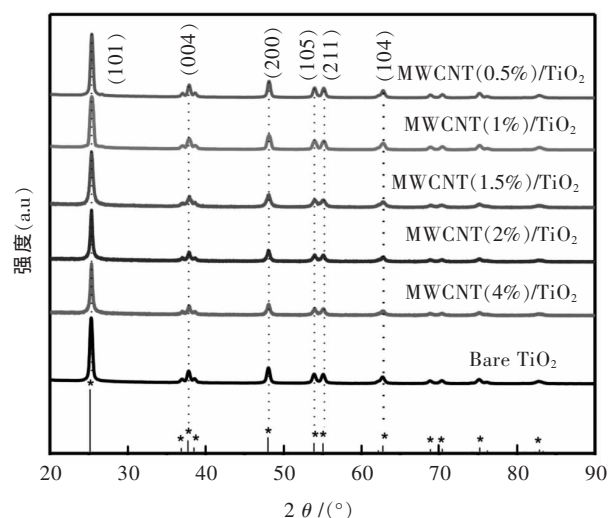


图 1 不同比例碳纳米管负载的 TiO₂ 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO₂, MWCNT(4%)/TiO₂, MWCNT(2%)/TiO₂, MWCNT(1.5%)/TiO₂, MWCNT(1%)/TiO₂, MWCNT(0.5%)/TiO₂ samples

表 1 样品的比表面积

Table 1 Specific surface areas of the prepared samples

样品	比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)
Bare TiO ₂	52.34
MWCNT(0.5%)/TiO ₂	74.78
MWCNT(1%)/TiO ₂	81.15
MWCNT(1.5%)/TiO ₂	93.28
MWCNT(2%)/TiO ₂	96.81
MWCNT(4%)/TiO ₂	90.53

2.2 形貌分析

通过扫描电镜分析制备样品的形貌.图 2(a)所示为采用溶胶-凝胶法合成的 TiO₂ 的扫描电镜图(图 2(a)和图 2(b)中 D 值分别表示颗粒粒径和碳管

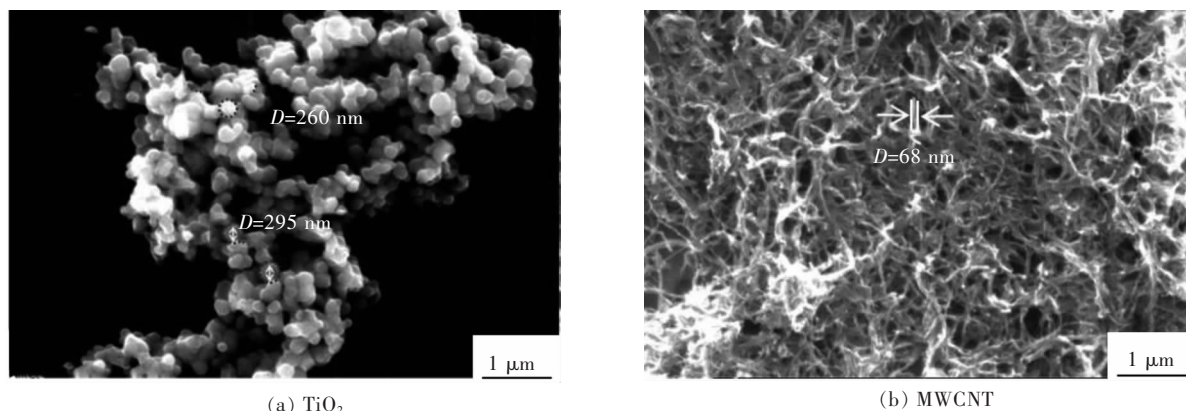


图 2 纳米 TiO_2 和多壁碳纳米管的扫描电镜图像
Fig. 2 The SEM images of TiO_2 and MWCNT

直径长度)。从图 2(a)中分析得,溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 粒子颗粒大小均匀的纳米球,颗粒粒径为 200~300 nm。图 2(b)为多壁碳纳米管的扫描电镜图,可以清晰观察到,大量管状结构的碳纳米管相互交织在一起,构建出良好的三维导电网络框架, TiO_2 在碳纳米管(直径约 50~100 nm)上生长可以有效增大复合材料的比表面积,为光催化反应提供大量的光催化活性

位点,从而有效提高光催化性能^[25,26]。

图 3 所示为不同含量碳纳米管负载的 TiO_2 样品 SEM 图。 TiO_2 在碳纳米管上成核生长,使得 2 种材料构建出紧密的界面接触关系,有利于将光激发产生的光生电子转移到碳纳米管上,实现光生电子和空穴的快速分离。图 3(a)为多壁碳纳米管负载量为 4% 的复合材料,从图 3(a)中我们可以清楚地看到碳纳米管

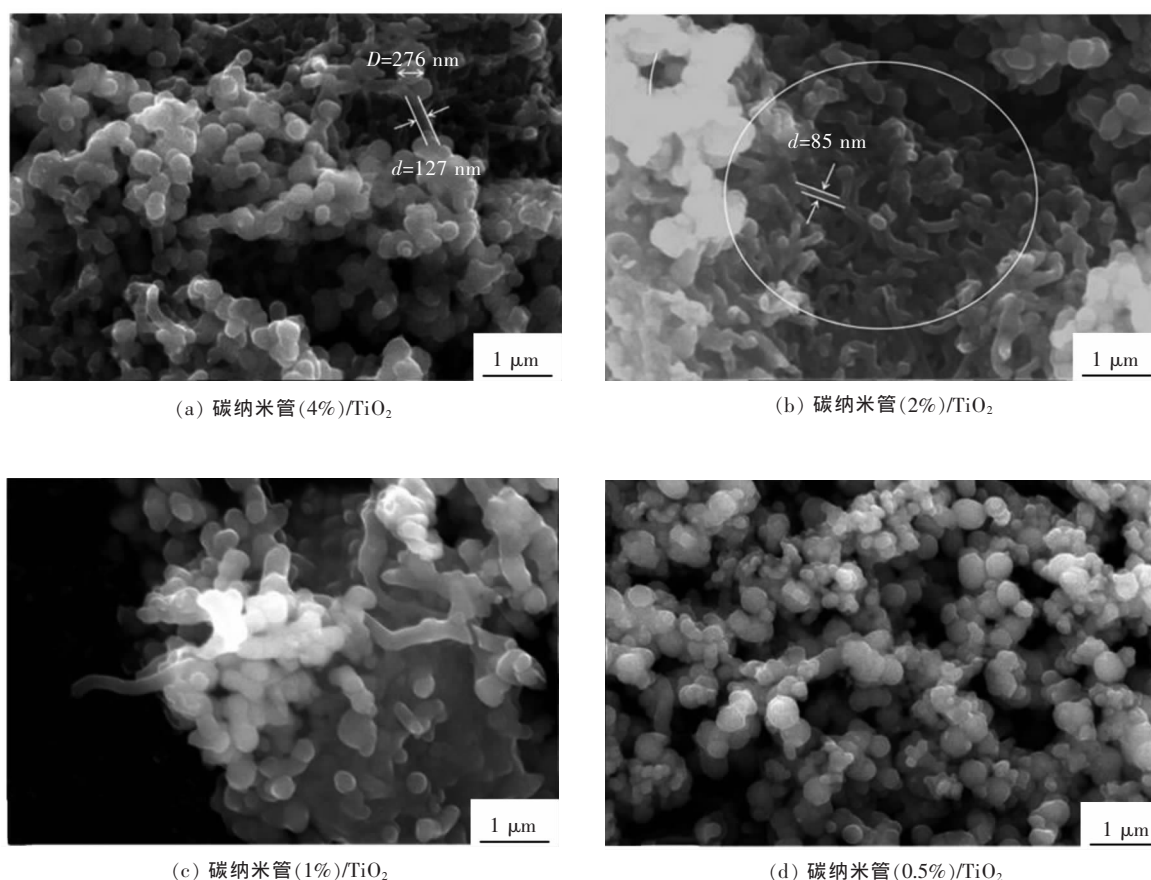


图 3 不同含量碳纳米管负载的 TiO_2 样品 SEM 像

Fig. 3 The SEM images of samples: MWCNT(4%)/ TiO_2 (a), MWCNT(2%)/ TiO_2 (b), MWCNT(1%)/ TiO_2 (c), MWCNT(0.5%)/ TiO_2 (d)

和二氧化钛紧密地生长在一起,并且引入碳纳米管后 TiO₂ 的形貌未发生改变,TiO₂ 纳米球的颗粒粒径约为 300 nm.对碳纳米管的横截面宽度测量后发现,复合材料中碳管比多壁碳纳米管更粗,这是由于部分 TiO₂ 纳米颗粒在碳纳米管上成核、生长并包裹所致.图 3(b)~图 3(d)分别为碳纳米管负载的量为 2%、1%、0.5%的复合材料,从图 3 中可以观察到,当减少碳纳米管负载的量后,复合材料中管状结构明显减少,TiO₂ 更加容易发生团聚导致比表面积减小,这说明负载适量的碳纳米管可以提高 TiO₂ 的分散度和比表面积.

2.3 表面特性

利用傅里叶红外光谱可以对碳纳米管/TiO₂ 复合材料进行分子结构的鉴定.图 4 所示为不同含量碳纳米管负载 TiO₂ 的傅里叶红外光谱图,对于 TiO₂,550 cm⁻¹ 附近的吸收带属于 TiO₂ 的 Ti-O-Ti 键和 Ti-O 键的伸缩振动峰.在 1 630 cm⁻¹ 处存在的一个小的吸收峰,是 TiO₂ 表面的 O-H 键弯曲振动引起.在 3 500 cm⁻¹ 附近的吸收带是由于样品表面吸附的水分子中-OH 基团振动引起,我们将其称之为“水峰”^[27].对于负载不同比例碳纳米管的复合材料,在 550 cm⁻¹ 附近也存在 Ti-O-Ti 键和 Ti-O 键的伸缩振动峰,在 1 630 cm⁻¹ 处附近存在的一个小吸收峰,同属于 TiO₂ 表面 O-H 弯曲振动峰^[28].此外,负载碳纳米管后,在 1 400 cm⁻¹ 处的振动峰增强,是由 C-O 键的伸缩振动所引起,纯 TiO₂ 中并不存在 C-O 键,这说明碳纳米管与二氧化钛以化学键的形式相连接,再次验证了 SEM 中碳纳米管与二氧化钛构建了紧密的界面接触关系.

图 5 所示为样品的拉曼光谱图,如图 5(a)所示,在 144 cm⁻¹、195 cm⁻¹、394 cm⁻¹、513 cm⁻¹ 和 637 cm⁻¹ 处的振动峰,分别从属于锐钛矿型 TiO₂ 的 Eg(144)、Eg(198)、B_{1g}(398)、A_{1g}(515)和 Eg(640)的特征峰^[29],拉曼表征证明本实验合成的 TiO₂ 基复合材料均为锐钛矿型 TiO₂.图 5(b)中可以观察到除 TiO₂ 外所有样品在 1 310 cm⁻¹、1 595 cm⁻¹ 和 2 612 cm⁻¹ 处均具有吸收峰,其中在 1 310 cm⁻¹ 处的吸收峰为碳纳米管的 D 带,是 sp³ 杂化碳原子结构中 C-C 键扭曲振动引起的,表现为碳纳米管的结构缺陷;在 1 595 cm⁻¹ 处的吸收峰为碳纳米管的 G 带,是 sp² 杂化碳原子结构中的 C-C 键振动引起,D 带与 G 带的峰强比值表示碳纳米管微观结构的石墨化程度^[30],随着碳纳米管质量分数的增大,样品的石墨化程度越高.在负载多壁碳纳米管后,在 144 cm⁻¹ 处的 Ti-O 键振动峰发生不同程度的偏移,根据拉曼位移和键长之间的关系^[31]:

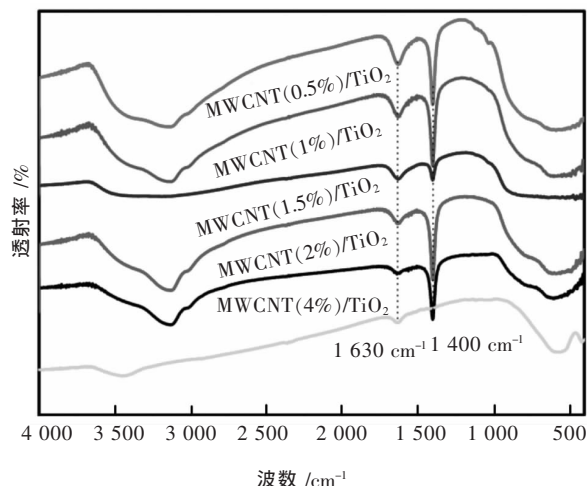
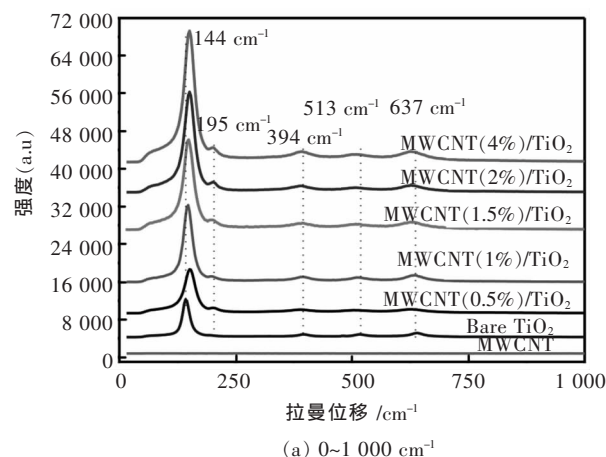
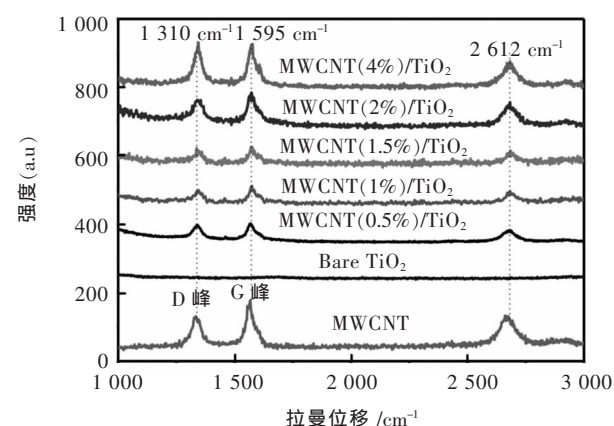


图 4 不同比例碳纳米管负载 (4%、2%、1.5%、1%、0.5%) 的 TiO₂ 样品的 FT-IR 光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of TiO₂, MWCNT(4%)/TiO₂, MWCNT(2%)/TiO₂, MWCNT(1.5%)/TiO₂, MWCNT(1%)/TiO₂, MWCNT(0.5%)/TiO₂ samples



(a) 0~1 000 cm⁻¹



(b) 1 000~3 000 cm⁻¹

图 5 不同样品的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of the samples: (a) 0~1 000 cm⁻¹; (b) 1000~3000 cm⁻¹

$\nu = 21349 \times \exp(-0.19176 R_{M-O})$ (其中 ν 为拉曼振动频率,单位为 cm⁻¹; R 为金属原子和氧原子之间的 M-O 键

长,单位为 nm),得到负载多壁碳纳米管后各样品的 Ti-O 键长度变化如表 2 所列.通过计算可知,负载多壁碳纳米管后,Ti-O 键的键长缩短,表明碳纳米管与二氧化钛构建出紧密的界面接触关系,有利于光生电子沿 Ti-O 键向碳纳米管迁移,进一步验证了 SEM 和 FT-IR 中的分析.

表 2 样品的 Ti-O 键的键长
Table 2 Ti-O bond length of samples

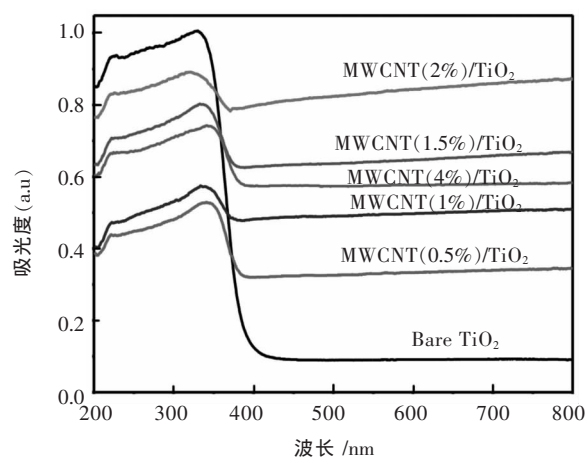
样品	拉曼位移 /cm ⁻¹	Ti-O 长度 /nm	键长的缩短(Δ nm) {相对于 TiO ₂ }
Bare TiO ₂	144	0.261 9	0
MWCNT(0.5%)/TiO ₂	147	0.261 0	0.000 9
MWCNT(1%)/TiO ₂	148	0.260 6	0.010 3
MWCNT(1.5%)/TiO ₂	150	0.260 0	0.010 9
MWCNT(2%)/TiO ₂	151	0.259 7	0.020 2
MWCNT(4%)/TiO ₂	150	0.260 0	0.010 9

2.4 光吸收性能分析

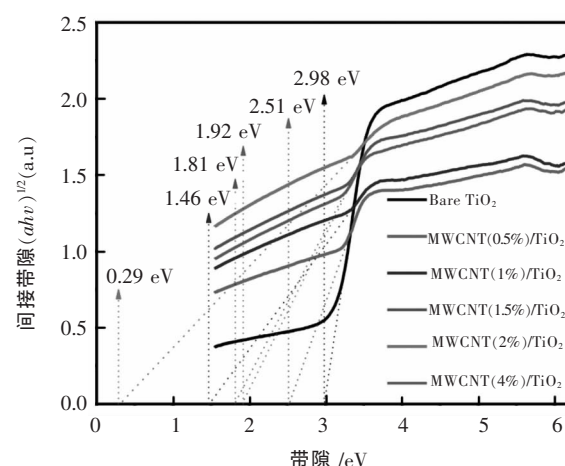
图 6(a)为 TiO₂ 及碳纳米管/TiO₂ 样品的 UV-vis DRS 图.可以看出 TiO₂ 最大吸收波长为 400 nm 且对紫外光区域拥有强吸收.当负载碳纳米管后,样品的最大吸收边发生红移并极大地增强了可见光的吸收,随着碳纳米管负载比例的提高,碳纳米管/TiO₂ 复合材料对可见光的吸收先增强再减弱,MWCNT(2%)/TiO₂ 达到最强的可见光吸收.图 6(b)为样品的间接带隙图,当负载碳纳米管后,复合材料的带隙宽度会减小,且 MWCNT(2%)/TiO₂ 具有最小的光学带隙(见表 3).

2.5 电化学测试

运用电化学测试可以评价光催化剂的光电转换效率和电荷转移性能,从而揭示光生电荷和空穴在光催化剂上的动态特性.其中,较强的光电流强度说明催化剂具有优异的光吸收能力,而较小的交流阻抗表明催化剂表面光生电子-空穴对拥有更高的分离效率.由图 7(a)所示,负载碳纳米管后,样品的光电流强度增大,表明样品的可见光响应能力和吸收能力得到提升,这与 DRS 分析结果相一致.随着碳纳米管负载比例的提高光电流强度也随之增强,且 MWCNT(2.0%)/TiO₂ 的光电流强度(4.46 mA/cm²)最强,为 TiO₂ 的光电流(0.96 mA/cm²)强度的 4.64 倍.图 7(b)表明,负载碳纳米管后,较小的 EIS 圆弧反映了光生电子和空



(a) 制备样品的 UV-vis DRS



(b) 样品的间接带隙

图 6 制备样品的 UV-vis DRS 及样品的间接带隙

Fig. 6 The UV-vis DRS of prepared sample ; The indirect band gap of prepared sample

表 3 制备样品的间接带隙

Table 3 The indirect band gaps for preparing samples

样品	带隙 /eV
Bare TiO ₂	2.98
MWCNT(0.5%)/TiO ₂	2.51
MWCNT(1%)/TiO ₂	1.46
MWCNT(1.5%)/TiO ₂	1.81
MWCNT(2%)/TiO ₂	0.29
MWCNT(4%)/TiO ₂	1.92

穴在工作电极和反应介质之间具有较小的界面阻力,表现出更高的光生电子和空穴的分离效率和转移效率.碳纳米管负载量越大,圆弧半径越小,说明碳纳米

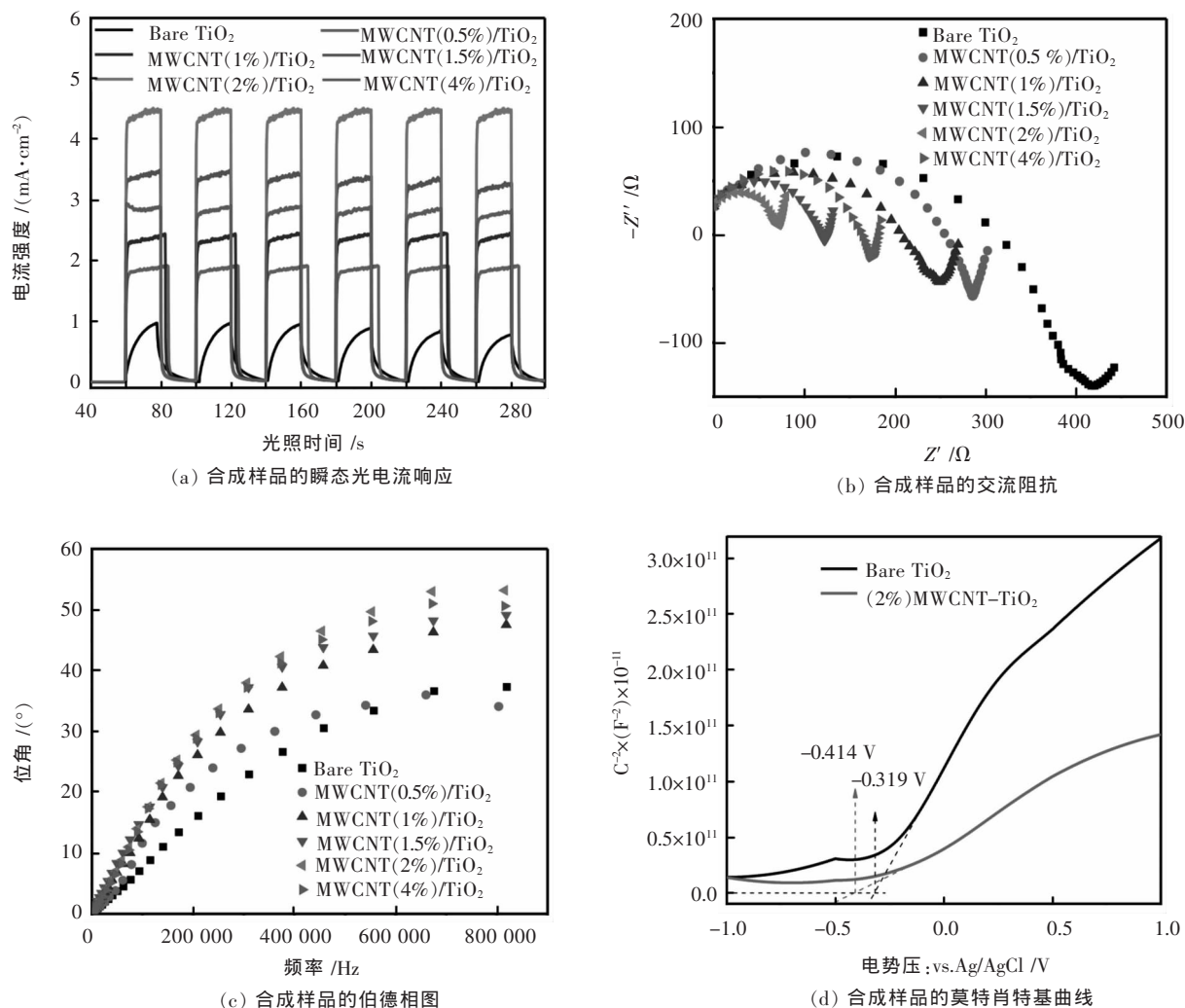


图 7 样品的光电化学测量

Fig. 7 Photoelectrochemical measurements of samples: (a) Transient photocurrent response of synthesized samples; (b) EIS Nyquist plots of prepared samples; (c) Bode-phase of the obtained samples; (d) Mott-Schottky plots the obtained samples

管负载 TiO₂ 后能有效提高光生电子和空穴的分离效率,有利于提高光催化性能。

运用伯德相图揭示光生电子的寿命,由图 7(c)表明,随着碳纳米管负载量提高,样品的中频半圆峰值(f_{\max})往低频率迁移,电子寿命(τ)增加,光生电子迁移加快。根据中频半圆峰值与电子寿命之间的关系 $\tau=1/(2\pi f_{\max})$ ^[32],计算得到样品的电子寿命(τ)如表 4 所列。其中 MWCNT(2%)/TiO₂ 的电子寿命(0.52 μ s)最长,为 TiO₂ 电子寿命(0.34 μ s) 的 1.52 倍,较长的电子寿命使得光生电子与溶液中的分子氧有较长的反应时间,生成大量的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),参与光催化降解有机污染物。图 7(d)表明,MWCNT(2%)/TiO₂ 和 TiO₂ 的切线斜率均为正,表明所制备样品均为 n 型半导体。MWCNT(2%)/TiO₂ 的平带电位比 TiO₂ 的平带电位更负,说明碳纳米管负载后,能有效分离光激发

表 4 样品的电子寿命

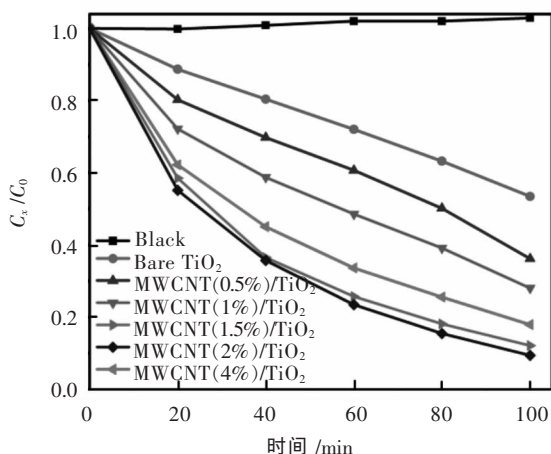
Table 4 The electronic lifetimes (τ) of the synthesized samples

样品	f_{\max}/Hz	$\tau/\mu\text{s}$
Bare TiO ₂	458 407	0.34
MWCNT(0.5%)/TiO ₂	442 203	0.36
MWCNT(1%)/TiO ₂	372 634	0.42
MWCNT(1.5%)/TiO ₂	309 655	0.51
MWCNT(2%)/TiO ₂	305 065	0.52
MWCNT(4%)/TiO ₂	316 719	0.50

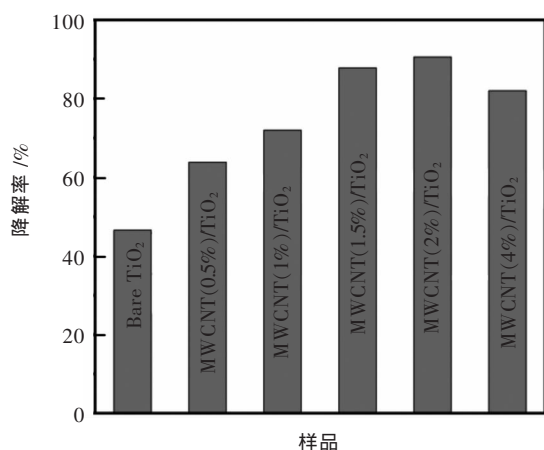
TiO_2 产生的光生电子,使光生电子大量聚集在碳纳米管上导致 $\text{MWCNT}(2\%)/\text{TiO}_2$ 的平带电位更负,这与 Raman 分析中 $\text{Ti}-\text{O}$ 的键长缩短有利于光生电子的分离的结论一致。

2.6 光催化性能测试

各样品的光催化性能通过在紫外光下降解亚甲基蓝来评价。图 8(a) 为样品在紫外光的照射下亚甲基蓝溶液浓度 (C_t/C_0) 与光照时间 t 的变化曲线。其中暗反应说明亚甲基蓝溶液在没有光照的情况下相对稳定。当光照 100 min 后,负载 2% 碳纳米管的复合材料光催化活性最高,对亚甲基蓝的降解率达 90.6%。含量为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2% 和 4% 碳纳米管负载量的复合材料对亚甲基蓝的降解率分别为 47.8%、63.7%、72.5%、88.1%、90.6% 和 81.3%。如图 8(b) 所示,



(a) 各样品降解亚甲基蓝光催化性能比较



(b) 在 100 min 时各样品的降解率

图 8 光催化活性测试

Fig. 8 (a) Comparisons of the photocatalytic degradation of methyl blue of the different photocatalysts; (b) The histogram of the degradation rate of different photocatalysts at 100 min

随着碳纳米管负载量的提高,碳纳米管/ TiO_2 复合材料对亚甲基蓝降解率与负载量呈线性关系,这表明适当的碳纳米管负载的 TiO_2 可以提高原 TiO_2 的光催化活性,且 $\text{MWCNT}(2\%)/\text{TiO}_2$ 具有较优的光催化性能、最强的可见光吸收能力,最强的光电流响应和最长的光生电子寿命。

2.7 光催化机理分析

纳米 TiO_2 及其复合材料广泛应用于光电催化、电池、生物等研究领域,为了使其在材料应用中得到更好的发展,对其光催化性能机理进行研究。众所周知, TiO_2 属于宽带半导体,只能吸收占太阳光 4% 的紫外光^[33]。当纳米 TiO_2 在光照条件下,能产生光生电子和空穴,但产生的光生电子和空穴极易发生复合,两个缺陷极大地制约了 TiO_2 的进一步应用。如图 9 所示,当碳纳米管负载 TiO_2 后, TiO_2 表面产生的光生电子能快速转移到碳纳米管上,有效地抑制光生电子-空穴对的复合,光生电子和空穴分别与溶解氧和水发生反应生成大量活性自由基,提高材料的光催化活性^[34]。羟基化的碳纳米管表面拥有大量含氧基团,可以为 TiO_2 纳米粒子的原位生长提供了大量成核位点,使得石墨烯和 TiO_2 纳米颗粒可以有效地进行化学键相连。纳米 TiO_2 作为光催化剂降解有机物时的具体反应历程如式(1)~式(4):光激发半导体产生光生电子(e^-)和空穴(h^+),光生电子转移到碳纳米管使溶液中的分子氧发生反应生成超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),留在价带上的空穴则与 H_2O 发生反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),在 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 的强氧化还原作用下将亚甲基蓝分解成 CO_2 和 H_2O 。

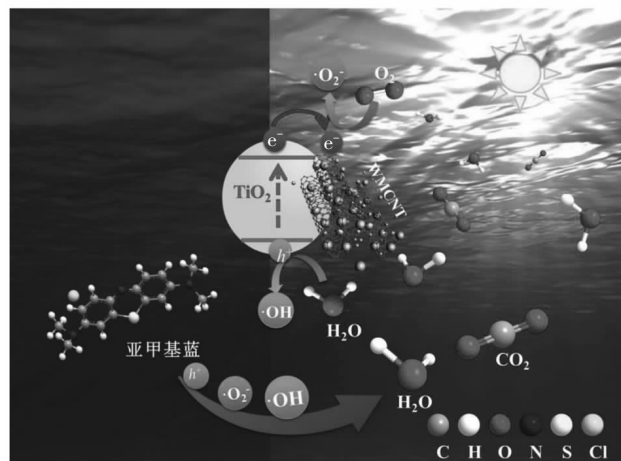
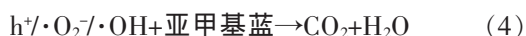


图 9 碳纳米管/ TiO_2 光催剂的光催化反应机理

Fig. 9 Schematic photocatalytic reaction mechanism of the MWCNT/ TiO_2 photocatalyst



3 结 论

光催化剂通过转化太阳能来降解有机污染物,减少了能源的消耗.TiO₂ 作为光催化剂为应用最广泛的商业化催化剂,研究其性质和特征可以使其得到更广泛的应用.本文采用溶胶-凝胶法合成了碳纳米管/TiO₂ 复合光催化剂,有效提高了碳纳米管/TiO₂ 催化剂的光催化活性,具体结论如下:

1)使用简单的溶胶-凝胶法成功制备出 TiO₂ 和碳纳米管/TiO₂ 复合光催化剂.

2)借助 X 射线粉末衍射(XRD)、比表面积(SEM)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱分析(FT-IR)、激光拉曼(Raman)等表征测试来对碳纳米管/TiO₂ 复合材料进行形貌结构分析.并成功构建出二者的界面接触,使得 Ti-O 键的键长缩短,有利于光生电子-空穴对的分离.

3)紫外可见漫反射(UV-vis DRS)和电化学测试结果表明:碳纳米管负载 TiO₂ 可以有效地增强 TiO₂ 的可见光响应和光吸收能力,具体表现为:MWCNT(2.0%)/TiO₂ 光电流强度(4.46 mA/cm²)为 TiO₂ 光电流(0.96 mA/cm²)强度的 4.64 倍,MWCNT(2%)/TiO₂ 的电子寿命(0.52 μs)为 TiO₂ 电子寿命(0.34 μs)的 1.52 倍.

4)负载碳纳米管后,样品的比表面积的增大,光生电子寿命增长,光催化性能显著提高,MWCNT(2.0%)/TiO₂ 具有较优的光催化效果,100 min 内对亚甲基蓝的降解率达到 90.6%.

参考文献:

- [1] HUSSAIN H, TOCCI G, WOOLCOT T, et al. Structure of a model TiO₂ photocatalytic interface[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(4): 461-468.
- [2] SCHNEIDER J, MATSUOKA M, TAKEUCHI M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [3] 苏娟,陈接胜. 二氧化钛多孔材料及其性能研究进展[J]. *应用化学*, 2018, 35(9): 1126-1132.
- [4] HWANG J Y, MYUNG S T, LEE J H, et al. Ultrafast sodium storage in anatase TiO₂ nanoparticles embedded on carbon nanotubes[J]. *Nano Energy*, 2015, 16(17): 218-226.
- [5] 余长林,周晚琴,操芳芳,等. 室温下超声波辐照制备介孔结构的 TiO₂ 及其光催化性能[J]. *声学学报*, 2012, 37(4): 393-400.
- [6] PENG G, WU J, WU S, et al. Perovskite solar cells based on bottom-fused TiO₂ nanocones[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4):1520-1530.
- [7] WU Y, LIU X, YANG Z, et al. Energy storage: nitrogen-doped ordered mesoporous anatase TiO₂ nanofibers as anode materials for high performance sodium-ion batteries [J]. *Small*, 2016, 12(26): 3474-3474.
- [8] ZHANG Q, UCHAKER E, CANDELARIA S L, et al. Nanomaterials for energy conversion and storage[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 3127-3171.
- [9] ZHOU W, WANG Y, ZHANG L, et al. Anatase TiO₂ hollow nanospheres with ultrathin shell exhibit superior Lithium storage property [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10(7): 5942-5949.
- [10] 余长林,杨凯. 异质结构的复合光催化材料的研究新进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2010, 1(6): 16-21.
- [11] YAO X, CHEN L, LIU M, et al. Rational design of Si/TiO₂ heterojunction photocatalysts: transfer matrix method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221(28): 70-76.
- [12] 肖颖冠,孙孝东,李霖昱,等. 碳-氮共改性中空二氧化钛光催化剂的同步合成及其高效的光催化行为和循环稳定性研究(英文)[J]. *催化学报*, 2019(5): 765-775.
- [13] PANTA R, RUANGPORNVISUTI V. Adsorption of hydrogen molecule on noble metal doped on oxygen-vacancy defect of anatase TiO₂ (101) surface: Periodic DFT study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 19106-19113.
- [14] GAO L, LI Y, REN J, et al. Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping: Realizing efficient photocatalytic overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202(9): 127-133.
- [15] 魏龙福,余长林. 石墨烯/半导体复合光催化剂的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, 4(3): 34-39.
- [16] 田坚,刘珍,魏龙福,等. 可见光驱动的核心结构 Ag₂S@Ag₂CO₃ 催化剂及其对污染物的降解性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(6): 23-35.
- [17] 陈越,何大伟,王永生,等. 水热法制备二氧化钛纳米管/石墨烯复合光催化剂及其光催化性能[J]. *发光学报*, 2019, 40(2): 177-182.
- [18] ZHANG R, ZHANG Y, WEI F. Horizontally aligned carbon nanotube arrays: growth mechanism, controlled synthesis, characterization, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(12): 3661-3715.
- [19] 张曼莹,邬艳君,刘姿钲,等. 纳米银修饰介孔二氧化钛及其可见光下光催化抗菌性能的研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(11): 77-81.
- [20] ZHANG H, LV X, LI Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. *ACS Nano*, 2009, 4(1): 380-386.
- [21] XU Y J, ZHUANG Y, FU X. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping carbon nanotubes: a case study on degradation of benzene and methyl orange [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(6): 2669-2676.

- [22] YANG L, LEUNG W F. Electrospun TiO_2 nanorods with carbon nanotubes for efficient electron collection in dye-sensitized solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(12): 1792–1795.
- [23] ZHANG Y, GUERRA NUNÑEZ C, UTKE I, et al. Understanding and controlling nucleation and growth of TiO_2 deposited on multiwalled carbon nanotubes by atomic layer deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(6): 3379–3387.
- [24] ZOUZELKA R, KUSUMAWATI Y, REMZOVA M, et al. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube- TiO_2 composite layers for pollutant degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317(13): 52–59.
- [25] 薛霜霜, 何洪波, 吴榛, 等. 研磨-焙烧法制备 BiOI/BiOBr 异质结光催化剂及其光催化性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 86–93.
- [26] GAO B, CHEN G Z, PUMA G L. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO_2) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3): 503–509.
- [27] RASHID M, MONDAL P K, Q USMANI S, et al. Graphite oxide modified TiO_2 composite: an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue[J]. *Journal of Industrial Research & Technology*, 2015, 3(2): 72–78.
- [28] SAGADEVAN S, PAL K, KOTEESWARI P, et al. Synthesis and characterization of $\text{TiO}_2/\text{graphene oxide}$ nanocomposite[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 9(5): 1–7.
- [29] ZHANG J, LI M, FENG Z, et al. UV Raman spectroscopic study on TiO_2 . I. Phase transformation at the surface and in the bulk[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(2): 927–935.
- [30] PANG L X, ZHOU D, QI Z M, et al. Structure-property relationships of low sintering temperature scheelite-structured $(1-x)\text{BiVO}_{4-x}\text{LaNbO}_4$ microwave dielectric ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(10): 2695–2701.
- [31] RUI Y, XIONG H, SU B, et al. Liquid-liquid interface assisted synthesis of SnO_2 nanorods with tunable length for enhanced performance in dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 227(12): 49–60.
- [32] GAO Y, HU M, MI B. Membrane surface modification with TiO_2 -graphene oxide for enhanced photocatalytic performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 455(18): 349–356.
- [33] ZHANG L L, XIONG Z, ZHAO X S. Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with carbon nanotubes for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(11): 7030–7036.
- [34] 昂源, 贺奎, 董全霄, 等. 锌掺杂二氧化钛的制备及其催化降解亚甲基蓝[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(1): 360–364.