

文章编号:0253-9721(2011)04-0023-06

二氧化钛/碳纤维多孔薄膜的制备及其催化性能

朱曜峰¹, 王 艳², 傅雅琴¹

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310018;

2. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要 以聚乙二醇(PEG)为制孔剂,通过溶胶凝胶浸渍涂覆法和烧结法将二氧化钛(TiO_2)负载于经表面修饰的碳纤维(CF)上,制备多孔 TiO_2/CF 光催化材料。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X 射线衍射仪(XRD)表征材料的形貌和晶型结构,研究 TiO_2/CF 光催化材料对甲基橙溶液的吸附性能,并以质量浓度为 80 mg/L 的甲基橙溶液为目标降解物,测试材料在紫外光照下的催化性能。结果表明:PEG 制孔剂对得到的 TiO_2/CF 光催化材料表面形态和 TiO_2 晶型结构有明显的影响;多孔 TiO_2/CF 光催化材料对偶氮类甲基橙染料的吸附符合准二级动力学方程,且吸附量随 PEG 分子质量的增大而增加;PEG 分子质量为 2 000 时,可得到具有良好催化效果的多孔 TiO_2/CF 材料。

关键词 二氧化钛薄膜; 多孔; 碳纤维; 光催化; 甲基橙

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

Preparation and photocatalytic performances of TiO_2 /carbon fiber porous film

ZHU Yaofeng¹, WANG Yan², FU Yaqin¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Faculty of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Porous titanium dioxide /carbon fiber (TiO_2/CF) photocatalytic material was prepared by loading titanium dioxide on the surface of carbon fiber through the sol-gel dip-coating technology and sinter method using polyethylene glycol (PEG) as a pore-foaming agent. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were utilized to characterize the morphology and crystal structure of the material. The adsorption of methyl orange on TiO_2/CF was studied, and its photocatalytic property under UV irradiation was tested with methyl orange (MO, 80 mg/L) as a degradation object. It was revealed that the morphology and crystal structure of TiO_2/CF were remarkably influenced by the PEG pore-foaming agent. The adsorption kinetic process of TiO_2/CF to methyl orange solution fitted very well with the pseudo-second-order kinetic equation, and the adsorption capacity of TiO_2/CF increased with the increase of PEG molecules. The porous TiO_2/CF obtained using PEG 2000 displayed excellent catalytic performance.

Key words titanium dioxide film; porous; carbon fiber; photocatalytic; methyl orange

随着工业的迅猛发展,自然环境受到了严重的破坏,特别是水污染和空气污染日趋严重,因此,国

内外学者正在寻求一种合适的处理方法来净化各种有毒有害物质。多孔碳质类材料具有较大的比表面

收稿日期:2010-03-20 修回日期:2010-11-03

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(Y406310);长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)

作者简介:朱曜峰(1984—),男,硕士。研究方向为纺织复合材料及先进复合技术。傅雅琴,通信作者, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn。

积及良好的吸附性能而成为吸附剂材料,被广泛应用于污水处理及室内空气净化^[1],但是这些吸附剂材料对污染物的去除只是将污染物从受污染相转移至吸附材料中,最终使材料达到吸附饱和状态^[1],而重复使用吸附材料则需对使用过的材料进行再生处理。近年来发现,锐钛矿型二氧化钛(TiO_2)具有良好的光催化活性并可无选择性地降解多种有机污染物^[1],是一种具有深度氧化作用的多相光催化材料,但是只有当有机物附着在 TiO_2 表面才能被有效降解,然而 TiO_2 本身具有的吸附性能较差,从而影响了 TiO_2 对污染物的降解速率^[1]。

采用多孔碳质类材料负载 TiO_2 光催化剂能有效降解有机污染物,在解决碳质类材料易达到吸附饱和和不足的同时,还解决了粉体 TiO_2 难回收的问题^[1];但多孔碳质类材料力学性能较差,且负载 TiO_2 薄膜后其吸附性能有所弱化,从而影响其协同效应^[1]。目前,有学者研究在玻璃基体^[1]、不锈钢基体^[1]上制备 TiO_2 多孔薄膜,以提高薄膜的比表面积,但这些基体自身没有吸附性能。聚丙烯腈(PAN)基碳纤维不但具有良好的柔性和力学强度、较大的比表面积和吸附性能,且将 TiO_2 负载于其表面,有利于增强 TiO_2 与碳纤维之间的协同效应。为此,本文在课题组前期研究 TiO_2/CF 光催化材料的基础上,进一步发挥碳纤维的吸附性能,提高 TiO_2/CF 的催化活性,以聚乙二醇(PEG)为制孔剂,制备多孔 TiO_2/CF 光催化材料,并对其吸附性、光催化活性等进行研究。

1 试 验

1.1 试验材料

直径为 $5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ 的PAN基碳纤维,T300C,日本东丽公司生产;钛酸丁酯、65%~68%的浓硝酸(CP,无锡市展望化工试剂有限公司);冰乙酸、无水乙醇(AR,上海申翔化学试剂有限公司);聚乙二醇(分子质量为800、2 000、4 000,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 TiO_2 多孔薄膜的制备

以钛酸丁酯为前驱体,乙醇为溶剂,配制 TiO_2 溶胶。具体步骤如下:在69 mL的乙醇中加入2.9 mL的冰乙酸,混合均匀后缓慢倒入17.08 mL的钛酸丁酯,并加入2~3滴乙酰丙酮,搅拌1 h,然后再将1 mL水与10 mL乙醇的混合溶液缓慢滴加到上

述溶液中,滴加时间控制在60 min左右,制得淡黄色透明溶胶备用。将1 g不同分子质量的PEG($M_n = 800、2\ 000、4\ 000$)加入溶胶中,80℃水浴回流1 h^[8],制得改性的钛溶胶备用。

将碳纤维剪成0.1 g/束的试样若干份,在115℃油浴中用浓硝酸氧化处理4 h,得到表面氧化处理后的碳纤维^[1](以下所指碳纤维均为硝酸氧化处理后的碳纤维)。将碳纤维浸渍于溶胶中,10 min后匀速从溶胶中提拉,并在自然条件下晾干,最后放入电阻炉中,氮气氛围600℃退火,升温速率为2℃/min,保温时间为2 h。将未添加PEG的 TiO_2/CF 记作PEG0- TiO_2/CF ,添加PEG制备的 TiO_2/CF ,根据PEG分子质量不同分别记作PEG800- TiO_2/CF 、PEG2000- TiO_2/CF 、PEG4000- TiO_2/CF 。另外,4种不同的溶胶经烘箱80℃干燥制得干凝胶粉末,在氮气氛围中经电阻炉600℃退火,制得PEG0- TiO_2 粉体、PEG M_n - TiO_2 粉体。

1.3 形态和物相分析

采用场发射扫描电子显微镜(S-4800型)表征多孔 TiO_2/CF 光催化材料表面形貌。用D8-Discover型X射线衍射仪(Cu-K α , $\lambda = 0.154\ 056\ 2\ \text{nm}$)对样品进行XRD物相分析,管电压为40 kV,管电流为35 mA,扫描速度为5(°)/min。

1.4 吸附性能表征

分别取碳纤维及 TiO_2/CF 试样2 g放入结晶皿中,将20 mg/L的甲基橙500 mL倒入结晶皿中,在30℃恒温水浴下避光搅拌,间隔一定时间取一次样,直至吸附平衡。通过紫外可见分光光度计(U-3310)测量甲基橙残留量。试样对甲基橙的吸附量按下式计算:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

式中: q_t 为吸附量,mg/g; C_0 和 C_t 分别为甲基橙溶液的初始质量浓度和吸附时间为 t 时刻的质量浓度,mg/L; V 为溶液的体积,L; W 为试样的质量,g。

1.5 光催化活性测试

选择甲基橙(pH值为3.0)作为目标降解物,采用XPA型光反应仪进行光解反应,以500 W高压汞灯为光源,在Pyrex试管中反应,光照后的降解液经高速离心分离,取出上清液,通过U-3310紫外分光光度计测其吸光度,表征材料的催化性能。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2/CF 光催化材料表面形貌

图1(a)为 $\text{PEG0-TiO}_2/\text{CF}$ 薄膜的表面形貌图。从图中可看到,薄膜表面非常致密,且无张裂现象;图1(b)、(c)、(d)分别为 $\text{PEG800-TiO}_2/\text{CF}$ 、 $\text{PEG2000-TiO}_2/\text{CF}$ 、 $\text{PEG4000-TiO}_2/\text{CF}$ 的表面形貌图。从图中可看到,添加 PEG 后薄膜表面

均形成了纳米级的微孔结构。随着添加 PEG 分子质量的变大,其薄膜表面孔的尺寸在变大。 $\text{PEG800-TiO}_2/\text{CF}$ 和 $\text{PEG2000-TiO}_2/\text{CF}$ 材料表面均较为平整,且无张裂现象。而 $\text{PEG4000-TiO}_2/\text{CF}$ 的表面则较为粗糙。这可能是由于分子质量较大,在热处理过程中大分子 PEG 逃逸使薄膜受到较大的张力,从而使薄膜表面粗糙松散,薄膜表面部分孔与孔之间形成连接从而导致大孔结构的形成。

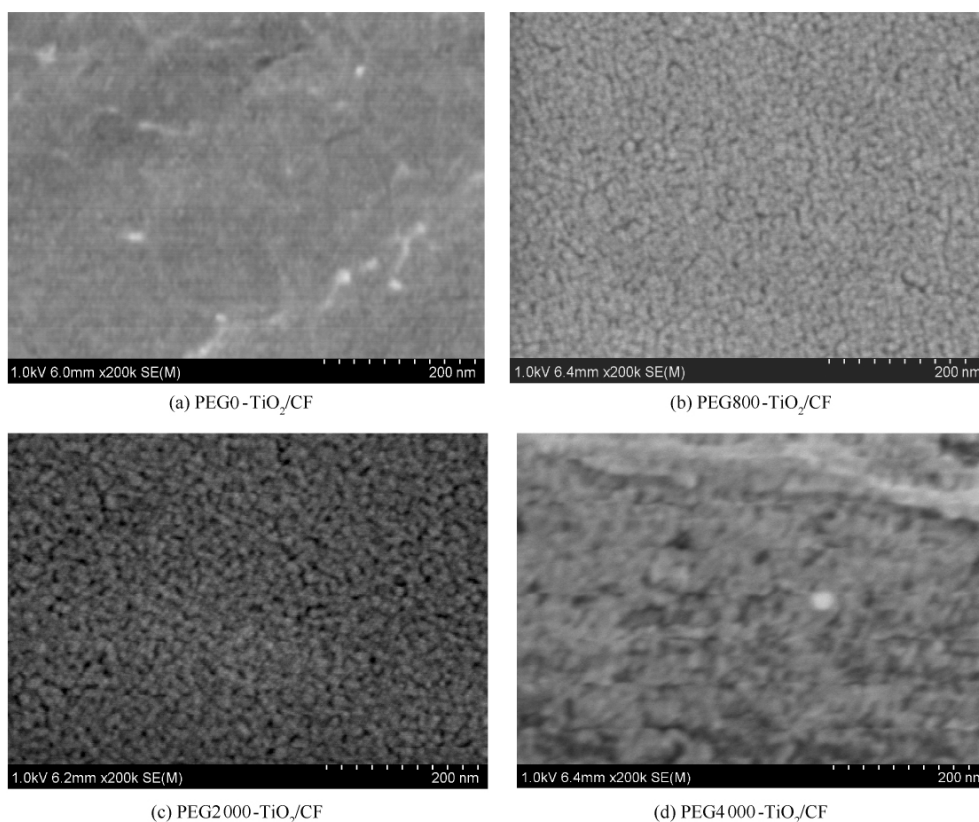


图1 添加 PEG 前后 TiO_2/CF 薄膜表面形貌图

Fig. 1 FE-SEM surface micrographs of TiO_2/CF thin films without PEG and with PGE

2.2 TiO_2 晶相分析

由于薄膜的信号太弱,采用与薄膜相同组分的干凝胶,在与薄膜相同的热处理条件下制得 TiO_2 粉体,对其晶相进行分析。图2示出添加 PEG 制孔剂前后 TiO_2 粉体的 XRD 图谱。从图中可知,4 种样品均为完善的锐钛矿型 TiO_2 (与 JCPDS NO. 21-4272 标准样相符),添加 PEG 制孔剂后, TiO_2 的衍射峰 (101) 向高角度偏移。这可能是由于 PEG 在高温退火过程中逸出,致使 TiO_2 晶粒产生晶格缺陷,引起衍射峰向高角度微弱偏移^[10]。

另外,与未改性的 TiO_2 粉末相比,添加 PEG 制

孔剂后得到的 TiO_2 粉末其衍射峰明显得到了宽化,这表明 PEG 的添加抑制了 TiO_2 晶粒的长大,与文献 [1] 的结果一致。

采用 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ (式中 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$; β 为半峰宽; θ 为衍射角),通过 TiO_2 (101) 衍射峰计算晶粒尺寸可得, PEG0-TiO_2 、 PEG800-TiO_2 、 PEG2000-TiO_2 和 PEG4000-TiO_2 的尺寸分别为 15.2、11.58、11.66、11.68 nm,表明 PEG 的添加使 TiO_2 的晶粒尺寸明显减小。当粒子尺寸减小到一定值时,禁带宽度增大,能隙变宽,最终引起量子尺寸效应,有利于改善 TiO_2 的光催化活性^[12]。

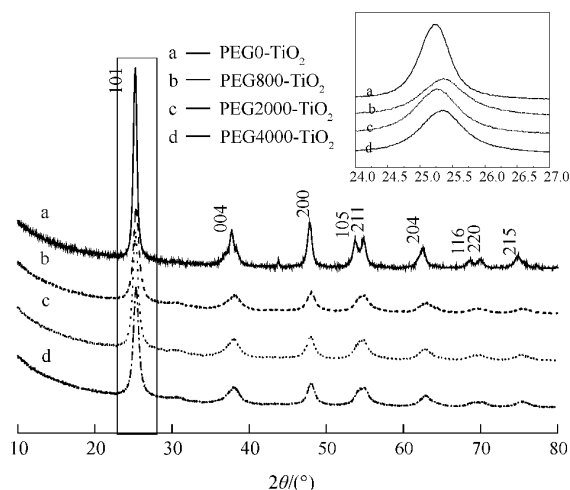
图 2 添加 PEG 制孔剂前后 TiO_2 粉体 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of synthesized PEG- TiO_2 and unmodified TiO_2

2.3 材料的吸附性能

2.3.1 PEG 制孔剂对 TiO_2/CF 吸附性能的影响

添加不同分子质量的 PEG 制孔剂得到的多孔 TiO_2/CF 光催化材料对甲基橙的吸附曲线如图 3 所示。从图可看到,在吸附开始后的 3 h 内,甲基橙溶液在各试样的吸附作用下,质量浓度都有较大幅度的下降,随着吸附时间的延长,质量浓度下降速度变慢,逐渐达到吸附饱和状态。从图中还可看到,碳纤维表面负载 TiO_2 后,明显影响了碳纤维对染料的吸附性能。碳纤维达到吸附平衡时,溶液质量浓度下降至 12.5 mg/L 左右,而 PEG0- TiO_2/CF 、PEG800- TiO_2/CF 、PEG2000- TiO_2/CF 、PEG4000- TiO_2/CF 达到吸附平衡时,溶液质量浓度分别下降为 16.8、

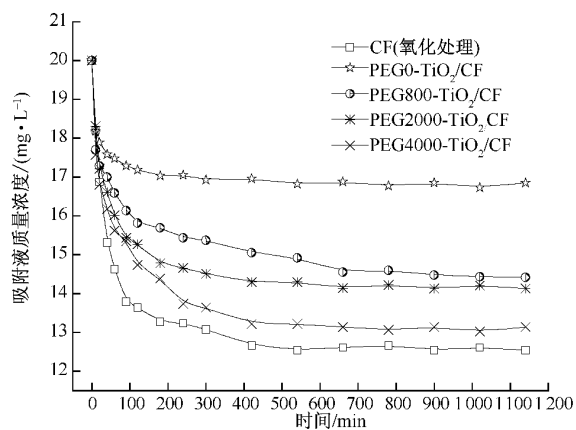


图 3 CF 和 TiO_2/CF 对甲基橙染料
吸附的浓度变化曲线

Fig. 3 Concentration curves of CF and TiO_2/CF
to methyl orange

14.4、14.1、13.1 mg/L。该结果表明,PEG800- TiO_2/CF 、PEG2000- TiO_2/CF 、PEG4000- TiO_2/CF 的吸附性能均要比 PEG0- TiO_2/CF 的好,并且随 PEG 分子质量的增大,其吸附性能逐渐提高。从 FE-SEM 分析可知,PEG0- TiO_2/CF 表面为致密均匀的薄膜,从而抑制了碳纤维对染料的吸附作用,添加 PEG 后制备的薄膜,在表面形成多孔结构,并且随分子质量的增加,多孔结构也逐渐增大。多孔结构的形成使材料的吸附位点增加,促使材料吸附性能提高。

2.3.2 TiO_2/CF 的吸附动力学分析

各样品对甲基橙(MO)的吸附动力学曲线如图 4 所示。碳纤维对 MO 的平衡吸附容量为 1.863 mg/g,而 PEG0- TiO_2/CF 、PEG800- TiO_2/CF 、PEG2000- TiO_2/CF 、PEG4000- TiO_2/CF 对 MO 的平衡吸附容量分别为 0.787、1.395、1.468、1.715 mg/g。随薄膜孔结构的变大, TiO_2/CF 的吸附容量逐渐增大,吸附速率加快,且达到吸附平衡的时间延长。

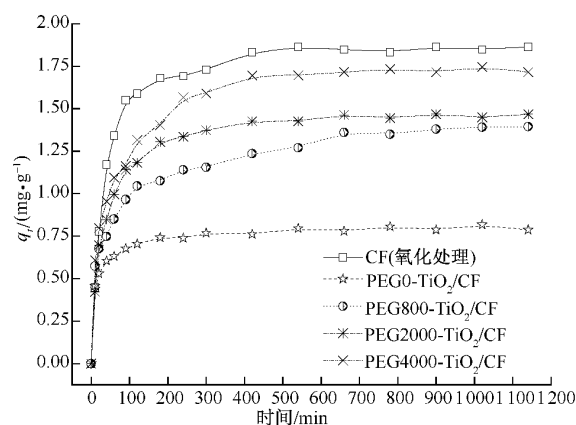
图 4 CF 及 TiO_2/CF 对甲基橙染料的吸附动力学曲线

Fig. 4 Adsorption dynamic curves of CF and TiO_2/CF to methyl orange

分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程分析 CF 及 TiO_2/CF 对 MO 的吸附过程。其 Lagergren 准一级动力学方程为

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (2)$$

式中: k_1 为吸附速率常数,1/min; q_e 为平衡吸附量,mg/g; q_t 为 t 时刻的吸附量,mg/g。 k_1 由 $\lg(q_e - q_t)$ 与 t 拟合曲线的斜率计算得到,见图 5。准一级动力学方程相关参数见表 1。

试验数据表明, $\lg(q_e - q_t)$ 与 t 之间线性关系较差,线性相关系数为 $0.835 < R^2 < 0.958$,因此 CF 及 TiO_2/CF 对 MO 的吸附不符合准一级动力学模型。

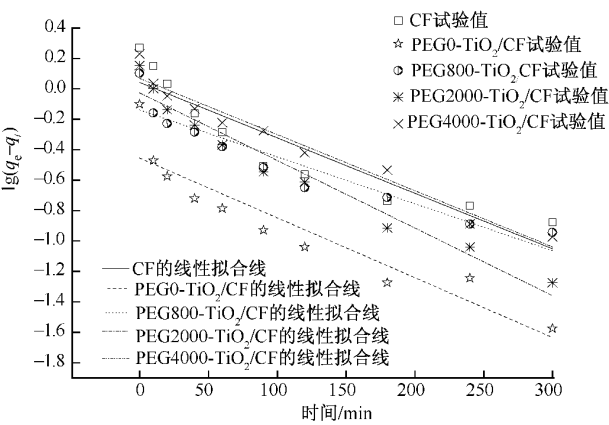


图 5 CF 及 TiO₂/CF 对 MO 吸附的准一级动力学曲线

Fig. 5 Pseudo-first-order kinetics for adsorption of MO on CF and TiO₂/CF

为此,采用准二级动力学方程分析材料吸附的全过程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (3)$$

式中 k_2 为二级动力学吸附常数, $g/(mg \cdot min^{-1})$ 。 t/q_t 对 t 的线性拟合曲线如图 6 所示。由图可计算得

到 q_e 和 k_2 ,准二级动力学方程相关参数如表 1 所示。

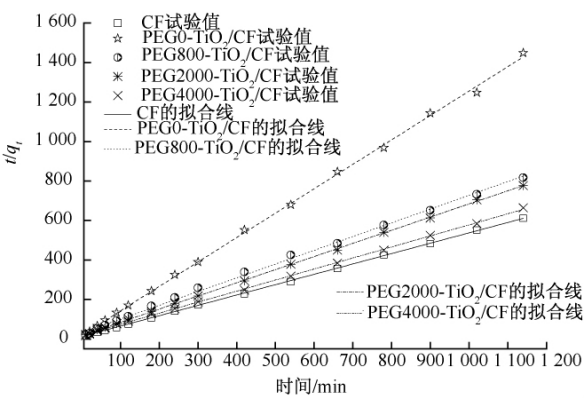


图 6 CF 及 TiO₂/CF 对 MO 吸附的准二级动力学曲线

Fig. 6 Pseudo-second-order kinetics for adsorption of MO on CF and TiO₂/CF

分析计算结果表明,CF 及 TiO₂/CF 对 MO 吸附的 t/q_t 和 t 之间具有良好的线性关系,线性相关系数 $R^2 > 0.998$,且线性拟合计算得到的 q_e 与试验值 q_e 基本一致,因此可认为,试样对 MO 的吸附过程符合准二级动力学方程。

表 1 准一级动力学方程及准二级动力学方程拟合参数值

Tab. 1 Pseudo-first-order kinetic equation and pseudo-second-order kinetic equation parameter values

样品	$q_{e,exp} / (mg \cdot g^{-1})$	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		$q_{e,cal} / (mg \cdot g^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$q_{e,cal} / (mg \cdot g^{-1})$	$k_2 / (g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
CF(氧化处理)	1.863	1.104	0.008	0.835	1.907	0.021	0.999
PEG0-TiO ₂ /CF	0.787	0.351	0.009	0.857	0.809	0.079	0.999
PEG800-TiO ₂ /CF	1.395	0.728	0.007	0.881	1.437	0.015	0.998
PEG2000-TiO ₂ /CF	1.468	0.942	0.010	0.954	1.503	0.024	0.999
PEG4000-TiO ₂ /CF	1.715	1.173	0.008	0.958	1.789	0.016	0.999

2.4 TiO₂/CF 薄膜的光催化活性

分别在 5 支装有 25 mL、初始质量浓度为 80 mg/L 的甲基橙溶液的 50 mL Pyrex 试管中加入 1 束 TiO₂/CF (0.1 g/束),定时取 1 支试管,测试其催化降解情况,结果如图 7 所示。

从图中可看出,TiO₂/CF 在前 15 min 对甲基橙的去除速度较快,随后去除速度相对缓慢。与碳纤维避光吸附曲线对照可知,前 15 min 对染料去除主要以吸附为主,并且很快达到了吸附动态平衡,之后染料质量浓度的下降主要是染料分子被催化降解所致。另外还可看到,经光照催化 1.5 h 后,PEG2000-TiO₂/CF 表现出最佳的催化效果,而 PEG0-TiO₂/CF 催化效果最差。这一方面是由于添加 PEG 制孔剂后薄膜表面形成多孔结构,合适的多

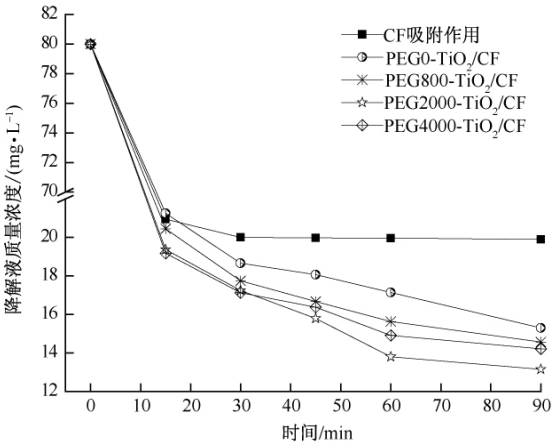


图 7 TiO₂/CF 光催化降解甲基橙性能

Fig. 7 TiO₂/CF photocatalytic degradation of methyl orange solution

孔结构有利于提高薄膜的比表面积,增加催化活性位点;另一方面从得到的材料微观形态可看出,与 PEG800-TiO₂/CF 相比,PEG2000-TiO₂/CF 孔径有所增大,与 PEG4000-TiO₂/CF 相比,PEG2000-TiO₂/CF 的微孔分布更均匀。

3 结 论

1) 添加 PEG 制孔剂可制备多孔的 TiO₂/CF 光催化材料,PEG 分子质量的大小对所得材料的表面形态有明显的影响;添加 PEG 制孔剂制备的二氧化钛晶粒尺寸比未添加 PEG 制孔剂的有所减小。

2) 多孔 TiO₂/CF 光催化材料对偶氮类甲基橙染料具有良好的吸附性能,并且吸附量随制孔剂 PEG 分子质量的增大而增加;对甲基橙染料的吸附符合准二级动力学方程。

3) 多孔 TiO₂ 薄膜的形成使碳纤维载体与二氧化钛薄膜间形成良好的协同效应,从而提高材料的催化活性,当 PEG 分子质量为 2 000 时,可得到具有良好催化效果的多孔 TiO₂/CF 光催化材料。 FZXB

参考文献:

- [1] DANESHVAR N, ABER S, KHANI A, et al. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1/2): 47-51.
- [2] XU D, HUANG Z H, KANG F, et al. Effect of heat treatment on adsorption performance and photocatalytic activity of TiO₂-mounted activated carbon cloths [J]. *Catalysis Today*, 2008, 139(1/2): 64-68.
- [3] ZHANG W, HE Y, QI Q. Synthesize of porous TiO₂ thin film of photocatalyst by charged microemulsion templating [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(2/3): 508-515.
- [4] SOHRABI M R, GHAVAMI M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1235-1239.
- [5] YUAN R, GUAN R, LIU P, et al. Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO₂ loaded on activated carbon fibers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 293(1-3): 80-86.
- [6] ZHAO X, ZHAO Q, YU J, et al. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(12/13): 1424-1430.
- [7] CHEN Y, LUNSFORD S, DIONYSIOU D D. Photocatalytic activity and electrochemical response of titania film with macro/mesoporous texture [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(21): 7930-7936.
- [8] ARCONADA N, DUR A, SU S, et al. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86(1/2): 1-7.
- [9] 金旭东, 傅雅琴, 倪庆清. 碳纤维表面的氧化处理对其负载 TiO₂ 的影响 [J]. *纺织学报*, 2007, 28(12): 1-4.
JIN Xudong, FU Yaqin, NI Qingqing. Effect of surface oxidation of carbon fiber on its TiO₂ support [J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(12): 1-4.
- [10] SUN W, ZHANG S, LIU Z, et al. Studies on the enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt/PEG-modified TiO₂ photocatalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(4): 1112-1117.
- [11] CHEN Y, LUNSFORD S, DIONYSIOU D D. Photocatalytic activity and electrochemical response of titania film with macro/mesoporous texture [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(21): 7930-7936.
- [12] BOSCH F, AYRAL A, ALBOUY P A, et al. A simple route for low-temperature synthesis of mesoporous and nanocrystalline anatase thin films [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(12): 2463-2468.