

文章编号: 0253-9721(2007)12-0001-04

# 碳纤维表面的氧化处理对其负载 $\text{TiO}_2$ 的影响

金旭东<sup>1</sup>, 傅雅琴<sup>1</sup>, 倪庆清<sup>2</sup>

(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. 日本信州大学, 日本 上田市 386-8567)

**摘要** 以聚丙烯腈基碳纤维作为  $\text{TiO}_2$  的载体制备光催化材料, 用质量分数为 65% ~ 68% 的硝酸(115 °C)对碳纤维表面进行氧化处理, 采用浸渍法对碳纤维进行  $\text{TiO}_2$  负载。研究碳纤维表面的氧化处理对其负载  $\text{TiO}_2$  的影响。利用扫描电子显微镜和超声波清洗仪等对材料的表面形态、 $\text{TiO}_2$  的负载牢度等进行观察和分析。结果表明: 随着对碳纤维氧化处理时间的增加, 其对  $\text{TiO}_2$  的原始负载率、超声波清洗后的负载率等均有提高的趋势; 以对碳纤维进行 4 h 左右的表面氧化处理后, 负载  $\text{TiO}_2$  的效果为好。

**关键词** 碳纤维;  $\text{TiO}_2$ ; 氧化处理; 负载

中图分类号: TQ342.742 文献标识码: A

## Effect of surface oxidation of carbon fibers on its $\text{TiO}_2$ support

JIN Xudong<sup>1</sup>, FU Yaqin<sup>1</sup>, NI Qingqing<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Shinshu University, Ueda 386-8567, Japan)

**Abstract** The photocatalytic materials were synthesized with PAN-based carbon fibers as the support of  $\text{TiO}_2$ . The carbon fibers were oxidized in 65%—68% nitric acid (115 °C), and the  $\text{TiO}_2$  was supported on carbon fibers by the method of immersion. The effect of surface oxidation of carbon fibers on its  $\text{TiO}_2$  support was studied. The surface of samples was observed by SEM and the bond strength between carbon fibers and  $\text{TiO}_2$  support was evaluated by ultrasonic vibration. The results suggested: the ratios of  $\text{TiO}_2$  support both before and after ultrasonic wash increased with oxidation time. For overall consideration of factors in the treatment, it is indicated that when carbon fibers is oxidized for 4 h the better effect of  $\text{TiO}_2$  support can be obtained.

**Key words** carbon fiber; titanium dioxide; oxidation treatment; support

自 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现  $\text{TiO}_2$  电极在光照条件可以使水发生光催化氧化还原反应以来,  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂在处理各种有机污染物上得到广泛的应用和研究; 但由于粉末型  $\text{TiO}_2$  催化剂存在着粉末难以回收, 在空气中易于飞散, 在水中易于凝聚等缺点, 限制了其使用范围, 因此, 需要有合适的载体。目前常用的载体主要有: 1) 硅质材料, 包括玻璃类和陶瓷类<sup>[2]</sup>, 但玻璃中的钠离子会渗入光催化剂层, 降低催化活性<sup>[3]</sup>; 2) 金属类, 如镍

片、铝片、不锈钢等<sup>[4]</sup>, 但不锈钢基体中铁的扩散影响  $\text{TiO}_2$  的晶型<sup>[4]</sup>; 3) 炭类材料, 该类材料对  $\text{TiO}_2$  的光催化活性有良好的协同效应<sup>[5]</sup>, 但目前的研究主要集中在颗粒的活性炭和活性炭纤维上<sup>[6-7]</sup>。而以颗粒的活性炭为载体制备的复合体仍存在着回收困难等问题; 以活性炭和活性炭纤维为载体的复合体均还存在着高温烧结时孔结构的破坏和与  $\text{TiO}_2$  的结合强度低等问题。为了提高结合强度, 有不少学者采用黏结剂<sup>[7]</sup>, 但由于黏结剂是高分子材料<sup>[7]</sup>,

收稿日期: 2007-03-22 修回日期: 2007-06-04

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: 金旭东(1982-), 男, 硕士生。研究方向为复合材料。傅雅琴, 通讯作者, E-mail: fuyaqin@yahoo.com.cn.

在光照条件下, 也容易被光催化分解, 使  $\text{TiO}_2$  粒子脱落; 另外, 活性碳纤维的强度很低, 对使用的寿命也有一定的影响。为此, 本文探索用强度高, 纤度细, 柔软性好的聚丙烯腈 (PAN) 基碳纤维为载体负载  $\text{TiO}_2$ , 为了在不使用黏结剂的条件下, 使碳纤维与  $\text{TiO}_2$  有良好的结合性能, 采用硝酸对碳纤维进行氧化处理, 使碳纤维表面产生羧基等各种含氧极性基团<sup>[8]</sup>, 并且通过硝酸的氧化作用对碳纤维的表面进行刻蚀, 研究碳纤维表面的氧化处理对其负载  $\text{TiO}_2$  的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

直径为  $6.5 \mu\text{m}$  的 PAN 基碳纤维, T300C, 日本东丽公司; 气相法二氧化钛 P25, 德国-德固沙 (Degussa) 公司; 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) (质量分数为 65% ~ 68%), 分析纯, 杭州汇普化工仪器有限公司; 无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 分析纯, 杭州汇普化工仪器有限公司; 丙酮 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ ), 分析纯, 杭州汇普化工仪器有限公司。

### 1.2 碳纤维表面处理

将碳纤维制成约 0.8 g 的试样若干份, 在  $60^\circ\text{C}$  条件下用丙酮冷凝回流 15 min。

将经过丙酮处理的碳纤维 (约 6.5 g) 置于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 65% ~ 68% 硝酸 160 mL。在冷凝回流条件下,  $115^\circ\text{C}$  油浴加热, 进行硝酸氧化处理。以 2 h 为时间间隔, 分别处理 0、2、4、6、8、10 h。氧化处理完成后, 用去离子水对碳纤维进行反复清洗, 以去除残留的酸液与氧化副产物。

### 1.3 碳纤维负载 $\text{TiO}_2$ 制样

以含有体积分数为 5% 的乙醇水溶液为溶剂, 将纳米  $\text{TiO}_2$  配制质量分数为 5% 的  $\text{TiO}_2$  溶液。使用超声波分散仪对所配制溶液进行超声波振荡 3 h, 使纳米  $\text{TiO}_2$  粒子分散均匀。

将经过不同时间处理的碳纤维分别浸渍于  $\text{TiO}_2$  溶液中, 1 h 后取出, 悬挂晾干。转移至箱式电炉,  $300^\circ\text{C}$  焙烘 2 h。

### 1.4 分析测试

将经过氧化处理的碳纤维在  $200^\circ\text{C}$  条件下烘 2 h, 称取其干重。待这些碳纤维负载后再次称取其干重。将负载后的碳纤维浸泡于清水中, 用超声波分散仪以 55 kHz 对其清洗 10 min, 取出, 用去离子水

反复冲洗, 烘干后, 称取干重。

对各次称取的碳纤维干重进行分析, 计算碳纤维的  $\text{TiO}_2$  负载率  $K_1$ , 超声波清洗后  $\text{TiO}_2$  负载损失率  $L$  和负载率  $K_2$ , 分别见式 (1) ~ (3)。

$$K_1 = \frac{W_1 - W_0}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$L = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{W_2 - W_0}{W_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $W_0$  为氧化处理后碳纤维的干重;  $W_1$  为负载  $\text{TiO}_2$  后的碳纤维干重;  $W_2$  为负载  $\text{TiO}_2$  后的碳纤维经超声波清洗后的干重。

用扫描电子显微镜 (DXS-10A 型) 对样品表面形态进行观察。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 氧化处理对碳纤维表面形态的影响

图 1(a) 示出未经处理的 PAN 基碳纤维表面形态, 其表面分布有浅而窄的沿纤维轴向平行排列的沟槽纹理。这是由碳纤维在生产过程中的原丝遗留下来的<sup>[9]</sup>。图 1(b) 示出经过硝酸 4 h 氧化处理后所观察到的 PAN 基碳纤维表面形态, 其表面受到了强烈的刻蚀作用, 形貌发生了明显的改变, 所分布的轴向沟槽明显加宽加深, 增大了碳纤维的比表面积, 表面粗糙度也有明显的提高。图 1(c) 示出经过 8 h 处理后的 PAN 基碳纤维表面形态, 碳纤维表面轴向沟槽的分布变得不均匀, 同时碳纤维表面粗糙度也比 4 h 处理的有所下降。这是由于氧化刻蚀作用随着处理时间的延长而逐步加强, 使得碳纤维局部表面发生剥离现象<sup>[10]</sup>。

### 2.2 氧化处理对碳纤维负载 $\text{TiO}_2$ 的影响

#### 2.2.1 氧化处理时间对 $\text{TiO}_2$ 负载率的影响

不同时间氧化后的碳纤维经过浸渍处理后焙烘制得试样, 其对  $\text{TiO}_2$  的负载率变化如图 2 所示。可以看出: 随着氧化处理时间的增加,  $\text{TiO}_2$  负载率有增加的趋势; 0 ~ 4 h 范围内, 增加量明显, 8 h 处理的碳纤维比 6 h 处理的碳纤维对  $\text{TiO}_2$  的负载率有所下降, 但 10 h 后又有提高。这主要是由于 8 h 处理后, 碳纤维的表面发生了剥离, 使表面的粗糙度等有所下降, 而随着氧化时间的进一步延长, 被剥离出的新表层又进一步被氧化刻蚀, 表面的粗糙度又有所增

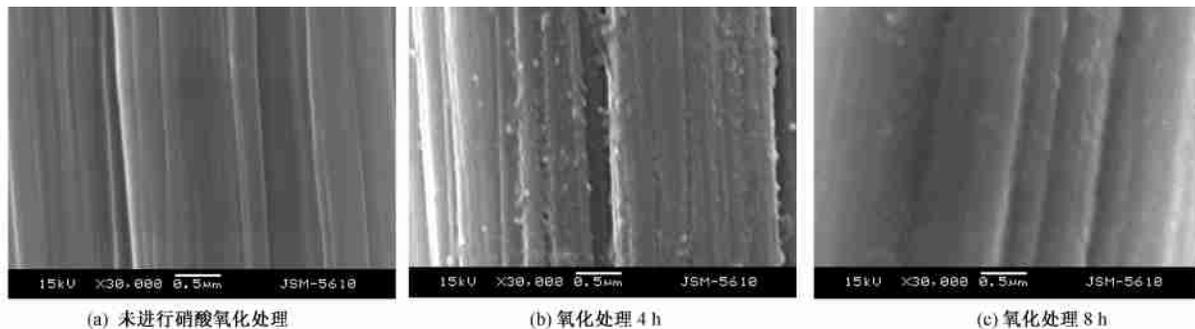


图 1 氧化处理不同时间后碳纤维的表面形态

Fig. 1 SEM images of the surface of carbon fiber oxidized for 0 h (a), 4 h (b) and 8 h (c)

加,从而使经过 10 h 氧化处理的碳纤维的 TiO<sub>2</sub> 负载率又有所增加。

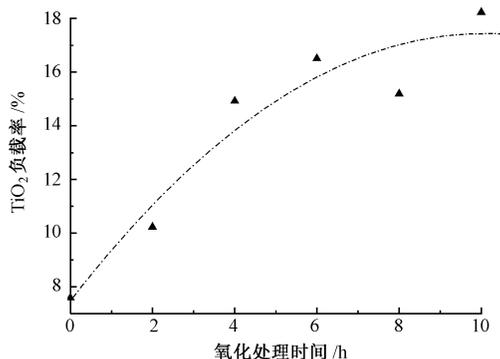


图 2 氧化处理时间对 TiO<sub>2</sub> 负载率的影响

Fig. 2 Effect of different oxidation time of carbon fibers on its ratio of TiO<sub>2</sub> support

### 2.2.2 氧化处理时间对 TiO<sub>2</sub> 负载牢度的影响

由于试样是在浸渍后直接焙烘制得的,因此,不可避免地产生部分 TiO<sub>2</sub> 堆积在试样的表面。为此,对其进行超声波清洗,将堆积在试样表面或结合力较弱的 TiO<sub>2</sub> 颗粒去除掉。经超声波清洗后样品的 TiO<sub>2</sub> 负载率和负载损失率如图 3 所示。

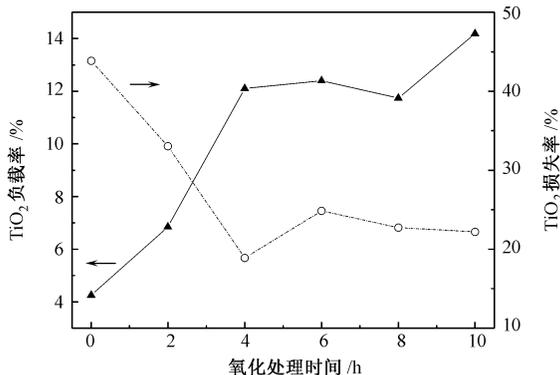


图 3 超声波清洗后样品的 TiO<sub>2</sub> 负载率和损失率

Fig. 3 Sample's ratio of TiO<sub>2</sub> support and the percentage loss of TiO<sub>2</sub> support after ultrasonic vibration

从图 3 可以看出: 未经过氧化处理的碳纤维, 其 TiO<sub>2</sub> 的负载损失率很大, 达到 43.9%; 清洗后 TiO<sub>2</sub> 的负载率仅为 4.3%。这主要是由于未经过氧化处理的碳纤维表面缺乏活性基团, 表面的粗糙度较小, 使 TiO<sub>2</sub> 与碳纤维的结合力较弱, 从而使其经超声波清洗后的负载量很小。随着氧化处理时间的增加, 超声波清洗后的负载损失率减少, 负载量增加, 但 0~4 h 的范围内变化明显, 而 4 h 后的变化趋于缓慢。这是由于当氧化处理时间为 2 h 时, 碳纤维表面受到轻微的刻蚀作用, 表面形貌变化较小。随着氧化处理时间的增长, 碳纤维表面的刻蚀作用逐渐加强。当氧化时间达到 4 h 时, 碳纤维表面刻蚀作用明显, 分布的轴向沟槽明显加宽加深, 在增大碳纤维比表面积的同时也提高了碳纤维的表面粗糙度, 有利于 TiO<sub>2</sub> 粒子在其表面的均匀分布, 获得厚度均匀的 TiO<sub>2</sub> 覆盖层, 更好地发挥表面形貌与含氧极性基团对结合牢度的增强作用。随着氧化刻蚀作用的进一步加强, 其表面局部发生剥离现象, 使表面极性基团和凹坑的分布产生不均匀, 在覆盖层的某些区域厚度过大, 使得处于覆盖层这些区域中的部分 TiO<sub>2</sub> 粒子与碳纤维表面距离过大, 从而导致经 6~10 h 氧化处理的碳纤维其超声波清洗后的负载损失率比 4 h 处理的有所增加。

图 4 为经过 4 h 氧化处理的碳纤维表面负载 TiO<sub>2</sub> 粒子后的电镜照片。可以看出, TiO<sub>2</sub> 粒子分布均匀, TiO<sub>2</sub> 覆盖层的厚度也基本均匀, 显示了良好的负载效果。

虽然从实验数据看, 氧化处理 10 h 后的碳纤维负载 TiO<sub>2</sub> 的量比氧化处理 4 h 的要大, 但由于处理时间越长, 对碳纤维的质量损失、强力损失越大。综合考虑强度、光催化性能等各因素后认为, 以对碳纤维进行 4 h 的表面氧化处理其负载 TiO<sub>2</sub> 的效果为好。

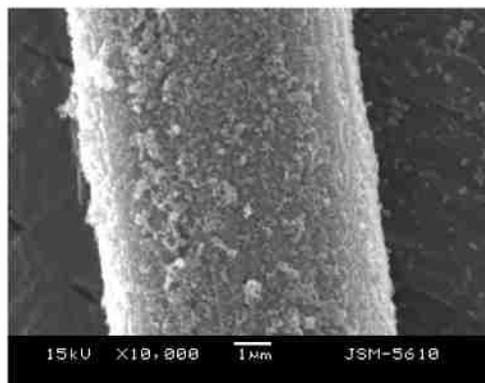


图 4 氧化处理 4 h 的碳纤维负载  $\text{TiO}_2$  后的表面形态

Fig. 4 SEM image of the surface of  $\text{TiO}_2$  supported on carbon fiber oxidized for 4 h

### 3 结 论

碳纤维经过  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , 质量分数为  $65\% \sim 68\%$  的硝酸氧化处理后, 可以明显提高其对  $\text{TiO}_2$  的负载率和负载牢度。随着对碳纤维氧化处理时间的增加, 其对  $\text{TiO}_2$  的原始负载率、超声波清洗后的负载率等均有提高的趋势, 但氧化处理 4 h 后, 其超声波清洗后的负载率提高缓慢, 综合考虑各因素后认为, 以对碳纤维表面进行 4 h 左右的氧化处理后负载  $\text{TiO}_2$  的效果为好。

FZXB

### 参考文献:

- [ 1 ] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [ J ]. Nature, 1972, 238: 37—38.
- [ 2 ] Grieken R, Aguado J, López-Muñoz M J, et al. Synthesis of size-controlled silica-supported  $\text{TiO}_2$  photocatalysts [ J ]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 2002, 148: 315—322.
- [ 3 ] Kumar A, Jain A K. Photophysics and photochemistry of colloidal CdS- $\text{TiO}_2$  coupled semiconductors: photocatalytic oxidation of indole [ J ]. J Mol Catal A: Chemical, 2001, 165: 265—273.
- [ 4 ] 朱永法, 李巍, 何保, 等. 不锈钢金属网上  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜光催化剂的研究 [ J ]. 高等学校化学学报, 2003, 24: 465—468.
- [ 5 ] 黄正宏, 许德平, 康飞宇, 等. 炭与  $\text{TiO}_2$  光催化剂的复合及协同作用研究进展 [ J ]. 新型碳材料, 2004, 19: 229—238.
- [ 6 ] Matos J, Laine J, Hermann J M, et al. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation [ J ]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70: 461—469.
- [ 7 ] Nozawa M, Tanigawa K, Hosomi M, et al. Removal and decomposition of malodorants by using titanium dioxide photocatalyst supported on fiber activated carbon [ J ]. Water Science & Technology, 2001, 44(9): 127—133.
- [ 8 ] 盛恩宏, 凌小燕. 碳纤维的硝酸氧化及表面化学分析 [ J ]. 化学世界, 2001, 42: 65—67.
- [ 9 ] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用 [ M ]. 北京: 科学出版社, 1984: 301.
- [ 10 ] 董卫国. 高性能纤维表面处理技术 [ J ]. 山东纺织科技, 2001(6): 44—46.