

碳纤维负载 Pd-TiO₂ 光催化材料的制备及表征

傅雅琴¹, 金旭东¹, 倪庆清²

(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. 信州大学, 日本 长野县 386-8567)

摘要: 以 PAN 基碳纤维为载体, 采用溶胶-凝胶法制备碳纤维负载 TiO₂ 的光催化材料 (TiO₂/CF), 用常温氧化-还原法在其表面沉积贵金属 Pd 粒子对其改性, 制备碳纤维负载 Pd-TiO₂ 的光催化材料 (Pd-TiO₂/CF)。XRD 分析表明: 采用溶胶-凝胶法在碳纤维表面形成了锐钛矿型 TiO₂。选择偶氮类染料酸性橙 II 作为光催化降解目标物, 用紫外吸收光谱分析等 TiO₂ 负载量的 TiO₂/CF, Pd-TiO₂/CF 和粉末型 TiO₂ 的光催化活性。结果表明: TiO₂ 在负载条件下光催化活性有所下降; Pd 粒子沉积可有效提高光催化活性; 对于酸性橙 II 溶液, Pd-TiO₂/CF 光催化活性较 TiO₂/CF、粉末型 TiO₂ 均有显著提高。

关键词: TiO₂; 钯; 光催化; 酸性橙 II

中图分类号: TQ342⁺.742

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)06-1075-04

TiO₂ 被认为是最有效和环境良好的光催化剂^[1,2], 并且已经被广泛应用于治理各种环境污染。由于粉末型 TiO₂ 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, 对于 TiO₂ 的负载化已经成为一个热点研究领域^[3,4]。而 TiO₂ 的负载化会由于表面积的增加, 遮光性等因素降低其催化性能。因此, 对粉末型 TiO₂ 进行负载的同时, 通过对 TiO₂ 进行改性来提高光催化活性引起了人们广泛的关注^[5]。如今, 普遍采用的改性方法有: 贵金属沉积^[6], 半导体复合^[7,8], 金属离子掺杂^[8]等, 但工艺条件要求较高, 影响其实际使用。

在本研究中, 选用力学性能优良、与 TiO₂ 有良好协同效应的碳纤维为载体, 采用溶胶-凝胶法制备碳纤维负载的 TiO₂ 光催化材料 (TiO₂/CF)。并提出用常温氧化-还原法在 TiO₂/CF 表面沉积贵金属 Pd 进行改性的方法, 制备碳纤维负载 Pd-TiO₂ 的光催化复合材料 (Pd-TiO₂/CF)。常温氧化-还原法反应条件温和, 易于控制, 所需设备简单, 且能够在 TiO₂ 表面均匀地沉积被还原得到的 Pd 粒子。在此基础上, 通过光催化降解酸性橙 II 溶液, 探讨 TiO₂ 负载量的 TiO₂/CF、Pd-TiO₂/CF 及粉末型 TiO₂ 的催化活性, 研究碳纤维作为载体的可行性及 Pd 粒子改性对 TiO₂/CF 光催化活性的影响。

1 实验

实验用材料为: 直径 6.5 μm 的 PAN 基碳纤维, T300C, 日本东丽公司; 钛酸丁酯 ((C₄H₉O)₄Ti), 化学纯, 上海美兴化工有限公司; 冰乙酸 (CH₃COOH), 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司; 无水乙醇 (CH₃CH₂OH), 分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司; 氯化钯 (PdCl₂), 分析纯, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司; 氯化亚锡 (SnCl₂), 分析纯, 中国兴远化工试剂厂。

取钛酸丁酯:无水乙醇:冰醋酸:去离子水的质量比为 1:15:2:1, 在磁力搅拌作用下, 配成混合液。称取约 0.1 g/份表面经硝酸氧化处理的碳纤维, 浸渍于该混合液中 30 min, 取出晾干后置于恒温干燥箱中, 100 °C 烘干 15 min。重复以上操作, 涂覆 3 次。将经过涂覆的碳纤维置于箱式电阻炉中缓慢升温至 550 °C, 煅烧 2 h (通过实验优化后的温度和时间), 随炉冷却至室温。为了比较, 用相同的工艺制备 TiO₂ 粉末, 作为参照样。

取定量 PdCl₂ 及 SnCl₂, 加入去离子水和盐酸分别配制成一定浓度的 PdCl₂ 溶液 (通过实验优化后的浓度为 0.3 g/L) 和一定浓度的 SnCl₂ 溶液 (通过实验优化的浓度为 10 g/L)。选取 TiO₂/CF 样品浸渍于 150 mL 的 SnCl₂ 溶液 10 min 后取出晾干, 再浸渍于 50 mL PdCl₂ 溶液 5 min 后置于 70 °C 鼓风干燥箱中烘干。其原理如下:



收稿日期: 2009-06-06

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

作者简介: 傅雅琴, 女, 1965 年生, 博士, 教授, 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, 电话: 0571-86843607, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

取定量酸性橙 II 配制成 100 mg/L 酸性橙 II 溶液, 滴加盐酸调节 pH=3。取等 TiO₂ 负载量的 TiO₂/CF、Pd-TiO₂/CF 和与负载量相等的 TiO₂ 的粉末, 在相同条件下进行光催化反应, 考察其光催化活性。将试样分别浸渍于盛有 25 mL 酸性橙 II 溶液的试管中, 将各试管放置于紫外灯光学反应仪中, 进行紫外光照射。光照度为: 120 000~130 000 lx, 搅拌转速: 700 r/min, 光源距离 100 mm, 紫外灯高 77.7 mm, 冷阱外径 49.8 mm, 冷阱内径 21.7 mm。随光照时间从光反应仪中依次取出试管。对酸性橙 II 溶液进行吸光度测试。

2 结果和讨论

图 1 为采用溶胶-凝胶法, 在 550 °C 条件下煅烧 2 h 制备的 TiO₂/CF 试样的 XRD 图谱。图中出现了明显的 TiO₂ 锐钛矿相特征衍射峰, 说明在碳纤维表面形成了锐钛矿型的 TiO₂。

衍射线宽度与晶粒度的关系可由谢勒公式表示:

$$\beta = \frac{0.89 \lambda}{D \cos \theta} \quad (2)$$

式中, β 为半峰宽, 以弧度计; D 为晶粒直径; λ 为 X 射线波长; θ 是入射 X 射线与晶面的夹角。根据谢勒公式计算得 TiO₂/CF 表面负载的 TiO₂ 粒径 $D=25.3$ nm。

选用酸性橙 II 作为光催化降解对象研究试样的光催化活性。酸性橙 II 作为一种偶氮类酸性染料, 其分子式如图 2 所示。由图可知酸性橙 II 分子式中含有苯环, 萘环, N=N 结构。

图 3 所示为 100 mg/L 酸性橙 II 溶液分别在等 TiO₂ 负载量的 TiO₂/CF、Pd-TiO₂/CF 和粉末型 TiO₂ 光催化降解作用下的紫外吸收光谱。结合酸性橙 II 分子式可推测: $\lambda=309$ nm 的吸收峰对应苯环/萘环结构, $\lambda=484$ nm 的吸收峰对应 N=N 结构。

图 3 中的各主要吸收峰在光照过程中均有明显减弱。当光照时间达到 180 min 时, 图中各主要吸收峰均已趋于平坦。说明在此过程中, 酸性橙 II 分子中主要难降解结构被逐步催化降解, 3 种试样对于酸性橙 II 均具有良好的光催化效果。其中 Pd-TiO₂/CF 光催化降解作用下的酸性橙 II 溶液的紫外吸收峰减弱较图 3a, 图 3b 更为明显, 说明 Pd-TiO₂/CF 与其余两试样相比具有更高的光催化活性。

根据图 3 中的紫外吸收光谱, 由吸光度值 ($\lambda_{\max}=484$ nm) 计算溶液浓度, 进而对试样的催化活性做

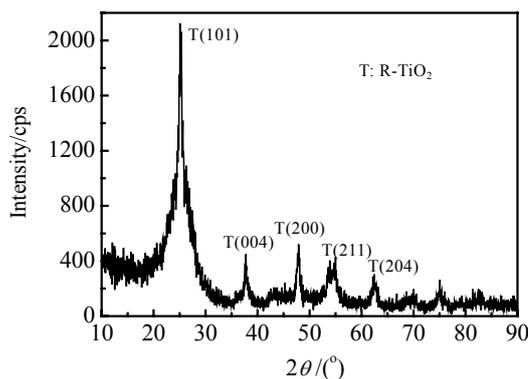


图 1 溶胶-凝胶法 550 °C 条件下制备 TiO₂/CF 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of sample TiO₂/CF prepared at 550 °C by sol-gel method

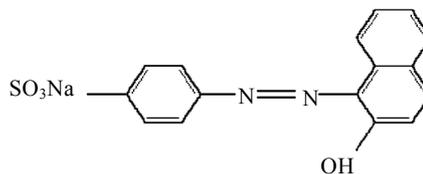


图 2 酸性橙 II 的分子式

Fig.2 Molecular structure of Acid orange II

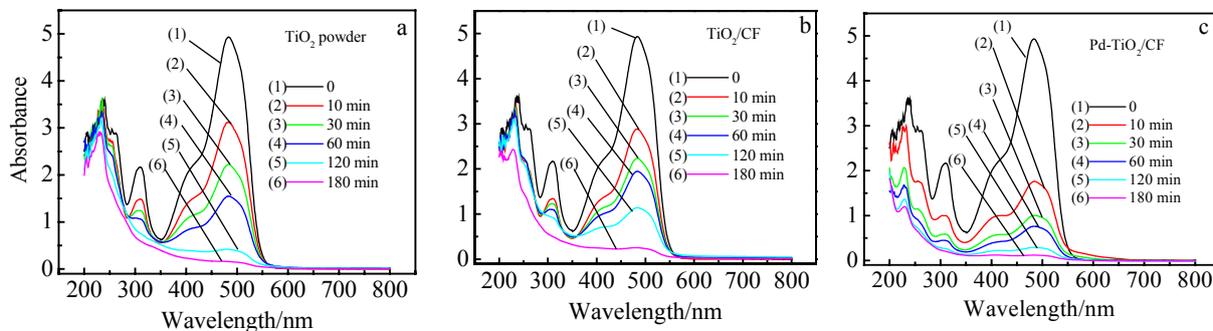


图 3 100 mg/L 酸性橙 II 溶液在不同试样光催化降解作用下的紫外吸收光谱

Fig.3 Ultraviolet absorption spectrum of 100 mg/L acid orange II under photocatalytic degradation by different samples: (a) TiO₂ powder, (b) TiO₂/CF, and (c) Pd-TiO₂/CF

出评价。公式如下所示:

$$C = C_0 \times A / A_0 \quad (3)$$

式中: C 为酸性橙 II 溶液浓度; C_0 为酸性橙 II 原溶液浓度; A 为酸性橙 II 溶液经降解后吸光度; A_0 为酸性橙 II 原溶液吸光度。

与粉末型 TiO₂ 相比, TiO₂/CF 试样表面 TiO₂ 薄膜由于比较致密、表面积较小, 减少了与试样表面接触的酸性橙 II 分子数量, 不利于光生载流子的生成及转移。同时, 由于碳纤维是非透光材料, 降低了透光性。因此, TiO₂ 经负载后, 其催化降解性能将会有不同程度的下降。

图 4 所示为 100 mg/L 酸性橙 II 溶液分别在 TiO₂/CF、TiO₂ 粉末和 Pd-TiO₂/CF 的光催化降解作用下的浓度变化曲线。从图中可以看出, 反应初期, 酸性橙 II 溶液在粉末型 TiO₂ 及 TiO₂/CF 催化降解作用下浓度均下降较快。光照 10 min 时, TiO₂/CF 作用下的溶液浓度下降至 58%, 甚至低于粉末型 TiO₂ 作用下的溶液浓度 63%。这是由于载体碳纤维的存在使 TiO₂/CF 整体的吸附性能优于粉末型 TiO₂。在反应初期, 除了 TiO₂/CF 对于酸性橙 II 分子的降解作用以外, 溶液中大量的酸性橙 II 被吸附于 TiO₂/CF 表面, 这种显著吸附作用加速了溶液整体浓度的降低。因此, 反应 10 min 时, TiO₂/CF 作用下的溶液浓度下降较粉末型 TiO₂ 更快。随着反应的进行, TiO₂/CF 表面吸附酸性橙 II 分子趋于饱和, 由试样吸附直接降低溶液浓度的作用基本消失。因此, 酸性橙 II 溶液的浓度变化主要取决于酸性橙 II 分子的催化降解。此时, 粉末型 TiO₂ 由于其较大的比表面积和良好的透光性而表现出更高的光催化活性。因此, 在随后的光照过程中, 粉末型 TiO₂ 作用下的溶液浓度下降略快于 TiO₂/CF 作用下的溶

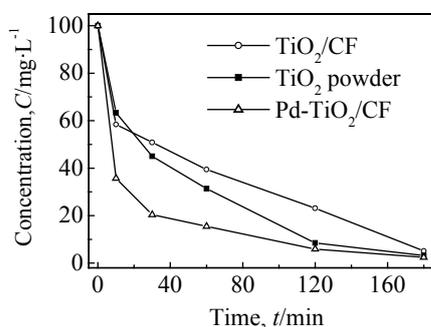


图 4 酸性橙 II 溶液在负载量相等的 TiO₂/CF、粉末型 TiO₂ 和 Pd-TiO₂/CF 光催化降解作用下的浓度变化

Fig.4 Evolution of Acid orange II concentration under the photocatalytic degradation by TiO₂/CF, powder TiO₂ and Pd-TiO₂/CF of equal load capacity

液。同时, 由于载体碳纤维良好的吸附性能有助于在试样表面富集酸性橙 II 分子, 从而提高催化降解速率^[9]。这种协同效应在一定程度上提高了 TiO₂/CF 试样整体的催化降解性能, 弥补了因负载使其表面积减少而降低的催化性能。由实验结果可知, TiO₂/CF 在对酸性橙 II 溶液的催化降解过程中表现出的光催化活性较粉末型 TiO₂ 虽然有所下降, 但仍接近于粉末型 TiO₂。这也显示出 PAN 基碳纤维作为催化剂载体的可行性。

Pd-TiO₂/CF 在催化降解 100 mg/L 酸性橙 II 溶液的整个过程中, 与等负载量的粉末型 TiO₂ 相比, 始终表现出更高的光催化活性。由图可知, 光照 10 min 时, Pd-TiO₂/CF 降解作用下的溶液浓度下降至 35.7 mg/L; TiO₂/CF 降解作用下的溶液浓度下降至 58.4 mg/L。前者的浓度下降明显大于后者。光照 180 min 时, 相应于改性前后试样的酸性橙 II 溶液浓度分别下降至 5.1 mg/L、2.4 mg/L。

根据酸性橙 II 溶液的吸光度变化计算脱色率, 公式如下:

$$W = (A_0 - A) / A_0 \times 100 \% \quad (4)$$

式中: W 为酸性橙 II 溶液脱色率; A_0 为酸性橙 II 原溶液吸光度; A 为酸性橙 II 溶液经降解后吸光度。

与 TiO₂/CF 相比, Pd-TiO₂/CF 降解作用下对 100 mg/L 酸性橙 II 溶液的脱色率在整个过程中均有所增加, 在光照 10 min 时的脱色率增幅达 54.7%; 光照 30 min 时, 增长幅度最大, 达到 62%。而后, 由于 Pd-TiO₂/CF 所处溶液的浓度降至较低水平, 增长幅度逐渐减小。光照 180 min, 增长幅度减小至 2.9%。

同样, 也可以计算与粉末型的 TiO₂ 相比, Pd-TiO₂/CF 作用下的溶液脱色率在整个过程中均高于粉末型的 TiO₂, 其中, 光照 30 min 时最大增长幅度达到 75%。

TiO₂/CF 经沉积 Pd 改性后, 其催化活性的提高可以由以下原因解释: N 型半导体 TiO₂ 的 Fermi 能级高于贵金属 Pd。在紫外光照射条件下, TiO₂ 将有电子从价带激发到导带, 同时在价带中产生空穴。由于 Pd 具有比 TiO₂ 更高的功函数, TiO₂ 导带上的光生电子将从功函数小的 TiO₂ 流向功函数大的贵金属 Pd。这一光生电子的流动使得 Pd 粒子表面获得多余的负电荷, 而在 TiO₂ 表面上则有多余的正电荷, TiO₂ 的能带向上弯曲, 在 Pd-TiO₂ 界面上形成 Schottky 能垒, 从而使电子-空穴对的再结合受到了抑制。随着光生电子流动过程的继续, TiO₂ 的 Fermi 能级降低, 而 Pd 的 Fermi 能级上升, 一直到二者的 Fermi 能级相等时为止。这种动态平衡, 随着贵金属 Pd 粒子上电子的消耗, Fermi

能级下降而被打破, TiO_2 的光生电子再次流向金属 Pd 粒子, 使 Fermi 能级重新达到平衡。这就使 TiO_2 产生的光生电子随着光催化反应的进行源源不断地流向贵金属 Pd 粒子, 从而降低光生电子-空穴对的复合几率, 有效提高 TiO_2 的光催化活性。

3 结 论

1) 通过溶胶-凝胶法在 CF 上可以负载锐钛矿型的 TiO_2 薄膜。在对于酸性橙 II 的降解过程中表现出的光催化活性较粉末型 TiO_2 虽然有所下降, 但由于载体碳纤维的协同作用, 其催化活性仍接近于粉末型 TiO_2 。显示碳纤维作为载体的可行性。

2) 通过室温氧化-还原法在 TiO_2/CF 表面沉积贵金属 Pd 粒子, 制备 Pd- TiO_2/CF , 对于酸性橙 II 溶液的脱色率较 TiO_2/CF 有明显提高, 最大增长幅度达到 62%, 说明 Pd 粒子沉积有效提高了 TiO_2/CF 的光催化活性。

3) 经过 Pd 粒子改性的 TiO_2/CF (Pd- TiO_2/CF) 对于酸性橙 II 的催化降解活性明显高于等负载量的粉末型 TiO_2 , 显示了其良好的催化活性。

参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238: 37
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2000, 1: 1
- [3] Zhang Jianping(张剑平), Sun Zhaomei(孙召梅) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2005, 20(5): 1243
- [4] El-sheikh A H, Newman A P, Al-daffae H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 187: 284
- [5] Shen Yi(沈毅), Ren Fujian(任富建), Liu Hongjuan(刘红娟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1841
- [6] Rupa A V, Manikandan D, Divakar D *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2007, 147: 906
- [7] Amama P B, Itoh K, Murabayashi M. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 4349
- [8] Vives S, Meunier C. *Ceramics International*[J], 2008, 34(1): 37
- [9] Huang Zhenghong(黄正宏), Xu Deping(许德平) *et al. New Carbon Materials* (新型碳材料)[J], 2004, 19(3): 229

Preparation and Characterization of Pd- TiO_2 Photocatalytic Materials Supported by Carbon Fibers

Fu Yaqin¹, Jin Xudong¹, Ni Qingqing²

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

(2. Shinshu University, Japan 386-8567)

Abstract: Carbon-fiber-supported TiO_2 photocatalytic material (TiO_2/CF) was prepared by sol-gel method with PAN-based carbon fibers as support. Then the TiO_2/CF was modified by depositing noble metal Pd particles on its surface by oxidation-redox method at room temperature to obtain carbon-fiber-supported Pd- TiO_2 photocatalytic material (Pd- TiO_2/CF). XRD analysis shows that TiO_2 of anatase was formed on the surface of carbon fibers by sol-gel method. Acid orange II of azo dyes was chosen as the target of photocatalytic degradation, and the photocatalytic activities of TiO_2/CF , Pd- TiO_2/CF and powder TiO_2 of equal load capacity were analyzed by UV absorption spectrum. The results indicate that the photocatalytic activity of powder TiO_2 decreased to some extent under the supported condition; Pd particle deposition increased photocatalytic activity efficiently; the Pd- TiO_2/CF has much higher photocatalytic activity for Acid orange II solution than TiO_2/CF and powder TiO_2 .

Key words: TiO_2 ; Pd; photocatalytic; Acid orange II

Corresponding author: Fu Yaqin, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China, Tel: 0086-571-86843607, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn