

厚度可控的碳氮层状修饰 3DOM-TiO₂ 及其光催化性能

周 满^{1,2} 张亚康¹ 陈敬文¹ 李忠玉^{2,3}

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.常州大学先进催化与绿色制造协同创新中心,常州 213164;
3.常州大学环境与安全工程学院,常州 213164)

摘 要 以盐酸多巴胺为碳/氮前驱体,成功制备了层状碳氮(NC)修饰的三维有序大孔二氧化钛(NC/3DOM-TiO₂)的新型复合结构。实验通过调节前驱体的浓度,首次实现了对 3DOM-TiO₂ 表面 NC 层厚度的可控负载。与空白 3DOM-TiO₂ 相比,NC/3DOM-TiO₂ 复合材料在可见光照射下具有更高的光催化活性,并筛选出了合理的 NC 厚度范围。

关键词 3DOM-TiO₂,碳氮修饰,光催化,可控合成

Thickness-controlled synthesis of NC layer modified 3DOM-TiO₂ for enhanced visible light photocatalysis

Zhou Man^{1,2} Zhang Yakang¹ Chen Jingwen¹ Li Zhongyu^{2,3}

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;
2.Advance Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center,Changzhou 213164;
3.School of Environmental and Safety Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract A novel structure of nitrogen doped carbon (NC) modified three-dimensional ordered macroporous titanium dioxide (NC/3DOM-TiO₂) was constructed by using dopamine hydrochloride as the carbon/nitrogen source. By adjusting the concentration of this organic precursor,the thickness of NC layers could be well loaded and controlled. Compared with pure 3DOM-TiO₂,the photocatalytic activities of NC/3DOM-TiO₂ were much higher under visible-light irradiation.Based on the characterization results,a possible mechanism of enhanced photocatalysis was proposed.

Key words 3DOM-TiO₂,carbon nitrogen doping,photocatalysis,controlled synthesis

近年来,基于 TiO₂ 材料的光催化剂由于在紫外线照射下生物毒性低,成本低,光催化活性近年来,基于 TiO₂ 材料的系列光催化剂由于在紫外线照射下生物毒性较低,成本相对低廉,光催化活性高而被认为是最为理想的光催化材料之一^[1-3]。TiO₂ 的材料具有多种不同的结构形式,例如球状^[4]、管状^[5]、薄膜^[6]等,其中三维有序大孔 TiO₂ (3DOM-TiO₂)材料具有三维互通、稳定且高度有序的三维大孔结构。由于具有独特的大孔结构,3DOM-TiO₂ 材料在多个领域表现出优异的性能。

3DOM-TiO₂ 中有两种孔结构:第一种是通过去除微球模板形成的“外部孔”;另一个孔结构被认为是 TiO₂ 内外孔壁中的连接“窗口”^[7]。由于这种

特殊的孔结构,相对于传统的颗粒形态 TiO₂,具有三维有序大孔结构的 3DOM-TiO₂ 表现出优异的光催化活性^[8-9]。在过去几年中,研究人员针对孔径尺寸与光催化活性之间的关系进行了相关研究。基于本课题组的研究工作^[10],对面向光降解过程的 3DOM-TiO₂ 材料筛选了最佳连接窗口尺寸。然而,由于 TiO₂ 的带隙能过大(~3.2eV),通常情况下,TiO₂ 材料只能在紫外光辐照下表现出光催化活性。这极大地限制了传统 TiO₂ 材料的应用^[11-12]。更进一步地,由于光生电子和空穴的易复合特性,TiO₂ 材料的量子产率较低^[13]。作为一种新型 TiO₂ 结构,3DOM-TiO₂ 也面临着同样的科学问题。因此,围绕 3DOM-TiO₂ 的改性工作具有实际

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21805015);江苏省自然科学基金(BK20180962)

作者简介:周满(1987-),男,博士,讲师,主要研究方向为纳米材料。

意义。

另一方面,碳基材料改性的快速发展为光催化研究带来了新的活力^[14-16]。负载在 TiO_2 上的碳基材料不仅可以视为异质结,而且还可同时具有多种其他功能性。例如,增加表面吸附位点,增强催化反应的活性位,提供电子受体和传输通道等。研究人员将石墨烯^[17]、碳纤维^[18]、富勒烯^[19]和碳量子点^[20]与 3DOM- TiO_2 结合,利用碳材料的良好电子传输性能以及强大的界面催化能力,提升了碳修饰 3DOM- TiO_2 材料的整体光催化活性。例如,Stein 课题组^[21]以 P123 为碳源,合成了具有多孔结构的 3DOM- TiO_2/C 复合材料。Li 课题组^[22]报道了一种以蔗糖为碳源的 3DOM- TiO_2/C 材料,独特的孔结构使其在 100 次循环后仍能以 $\text{C}/2$ 的速率提供超过 170mAh/g 的稳定容量。为了进一步提高 TiO_2 的光催化活性,研究人员除了利用碳基材料以外,还着眼于氮掺杂材料。例如,Smirniotis 课题组^[23]研究发现,一步法合成 N 掺杂的 TiO_2 ,可以显著增强可见光光催化作用。为了提升 TiO_2 的储锂容量及稳定性,Liu 等^[24]报道了 TiO_2 表面包覆氮掺杂碳材料, 100mA/g 条件下的比容量为 480mAh/g ,且循环稳定性出众。Gu 课题组^[25]制备的 $\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 杂化物在光降解和光催化发展方面均具有很好的前景。

本研究从 3DOM- TiO_2 表面碳氮材料构筑角度出发,利用盐酸多巴胺(PDA)作为前驱体溶液,成功制备了一种新型的厚度可控碳氮层状修饰的 3DOM- TiO_2 复合材料。通过多巴胺盐酸盐负载量的调控,可以实现材料厚度的控制。并对一系列 NC/3DOM- TiO_2 进行了光催化性能测试,以筛选出合适的负载比例。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯基吡咯烷酮(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;钛酸四丁酯(TBOT,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;苯乙烯(St,分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS,分析纯),江苏强盛功能化学股份有限公司;乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,国药集团化学试剂有限公司;冰醋酸(分析纯),上海申博化工有限公司;盐酸多巴胺,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三羟基甲基氨基甲烷(Tris),上海阿拉丁生化科

技有限公司。

X 射线衍射仪(XRD,D/max2500PC 型),日本理学株式会社;场发射扫描电镜(SEM,SUPRA55 型),德国 Zeiss 公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2100 型),日本电子株式会社;紫外-可见光谱仪(UV-Vis,UV-3600 型),日本岛津公司;红外光谱仪(FT-IR,FTS-3000 型),美国 Digilab 公司。

1.2 聚苯乙烯(PS)晶胶模板的合成

通过乳液聚合合成了单分散 PS 微球胶体颗粒(平均粒径为 $1\mu\text{m}$):将 0.11g PS 和 0.3g 过硫酸铵溶解在 16mL 苯乙烯和 24mL 去离子水中,混合均匀,并超声处理 5min ;然后加入 200mL 乙醇并将溶液转移到烧瓶中,油浴 70°C 搅拌 15h ;反应结束后,将产物用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 遍,在 40°C 下进行蒸发自组装 72h ,得到直径 $1\mu\text{m}$ 致密堆积的 PS 晶胶模板。

1.3 3DOM- TiO_2 的制备

称取 34mL 乙醇、 34mL 盐酸、 2mL 乙酸、 20mL TBOT 和 2mL 去离子水充分溶解在烧杯中,得到前驱体溶液;将上述自组装好的 PS 晶胶模板浸入到钛的前驱体溶液中 1h ;然后抽滤除去多余的 TBOT 溶液,再真空 50°C 下干燥 1h ,移入管式炉于 500°C 空气中煅烧 6h ,得到 3DOM- TiO_2 样品。

1.4 不同厚度 NC/3DOM- TiO_2 的制备

通过搅拌浸渍法制备了一系列 NC/3DOM- TiO_2 复合材料。首先,将 1.21g Tris 试剂溶解于 1L 去离子水中,用稀盐酸将溶液的 pH 调至 7.8 并搅拌 1h 得到 Tris 缓冲溶液;随后,分别将 5mg 、 50mg 和 100mg 的盐酸多巴胺溶解于 200mL Tris 缓冲溶液中形成前驱体溶液;称取 3 组每组 0.5g 3DOM- TiO_2 ,加入上述不同浓度盐酸多巴胺溶液中浸泡 30min ,确保盐酸多巴胺溶液充分渗入达到饱和的浸渍吸附平衡;最后离心收集所得的 PDA/3DOM- TiO_2 产物,干燥后在 N_2 中于 450°C 下煅烧 3h ,最终获得 NC/3DOM- TiO_2 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

图 1 为系列 NC/3DOM TiO_2 的 XRD 谱图。由图可知,在 $2\theta = 25.2^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 54.1° 、 55.2° 和 62.7° 分别对应于锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面,所制备的 3DOM- TiO_2 的 XRD 谱图与标准卡片一致(JCPDS

Card No 21-1272)。除此之外,图中在 $2\theta=22^\circ$ 处观察到了碳的特征衍射峰(JCPDS No. 50-0926)。XRD 分析结果表明,NC/3DOM-TiO₂ 制备成功。 $2\theta=22^\circ$ 处出峰强度较弱主要是因为碳氮层的负载均为内部空腔表面,且负载量总体较低。

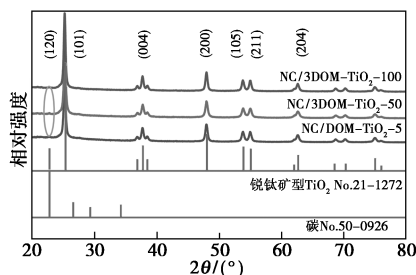


图 1 不同碳氮层厚度修饰的 NC/3DOM-TiO₂ 材料 XRD 谱图

图 2 是不同碳前驱体浓度下制备 NC/3DOM-TiO₂ 的 SEM 图。由图可见,当样品浸渍到溶解 5mg 盐酸多巴胺[图 2(a)]时,3DOM-TiO₂ 出现层状、粗糙的内表面形貌,且连接窗口出现失圆[图 2(a)箭头所示],这可能是由于碳氮层在窗口边缘外生长造成的。随着前驱体浓度的增加,3DOM-TiO₂ 表面碳氮层厚度逐渐增加,层状结构更为明显[图 2(b)箭头所示],甚至局部区域的碳氮层已经将

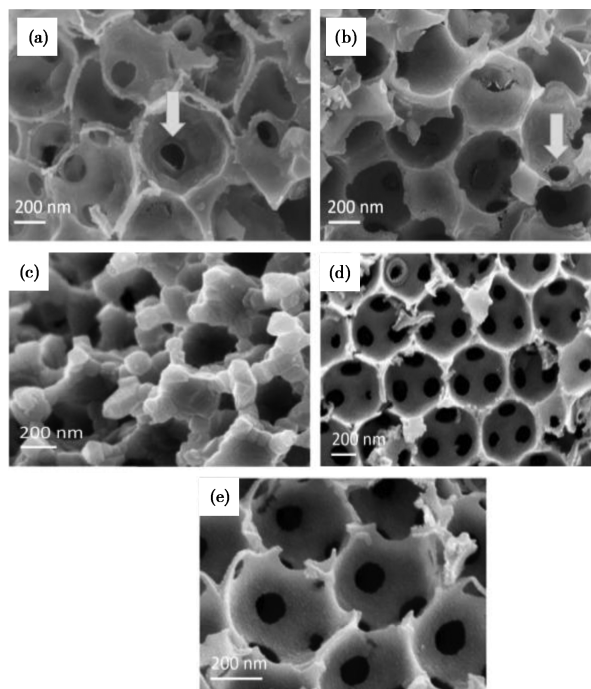


图 2 不同碳氮层厚度修饰的 NC/3DOM-TiO₂ 材料 SEM 图

[(a) NC/3DOM-TiO₂-5; (b) NC/3DOM-TiO₂-50;
(c) NC/3DOM-TiO₂-100; (d) 空白 3DOM-TiO₂, ×45000;
(e) 空白 3DOM-TiO₂, ×60000]

连接窗口完全覆盖。当浸渍到溶解 100mg 盐酸多巴胺时[图 2(c)],所得 NC/3DOM-TiO₂-100 已经无法观察到完整的三维有序大孔结构,推测主要原因是高浓度的盐酸多巴胺溶液在碳化过程中不仅覆盖了连接窗口,而且填充了内部空腔体积,因而破坏了三骨架整体形貌。未浸渍碳前驱体溶液的空白 3DOM-TiO₂[图 2(d)、(e)]呈现规整排列的骨架结构,且内表面较为光滑。综合以上分析结果,表明通过对盐酸多巴胺的碳化,能够在 3DOM-TiO₂ 内表面实现碳氮层的修饰,并且基于对前驱体浓度的调控,完成了对 NC/3DOM-TiO₂ 碳氮层厚度的调控。

2.2 性能测试分析

图 3 为不同碳氮层厚度的 NC/3DOM-TiO₂ 的 UV-Vis 谱图,由图 3(a)可见,NC/3DOM-TiO₂ 的吸收边长约 400nm。对于半导体催化剂而言,带隙宽度可以通过公式(1)计算。

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

式中, α 为摩尔吸收系数, $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; h 为普朗克常数, $6.62 \times 10^{-34} \text{ J/s}$; ν 为光的频率, Hz ; E_g 为带隙宽度, eV ; A 为固定常数。 n 的值由半导体上电子转移特点决定。

对于 NC/3DOM-TiO₂, $n=4$, 即 $(Ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 成对应线性关系,能用于估算 E_g 。由图 3(b)可知, NC/3DOM-TiO₂-5、NC/3DOM-TiO₂-50 和 NC/3DOM-TiO₂-100 的带隙能分别为 2.78eV、2.54eV 和 2.17eV。显然, NC/3DOM-TiO₂-100 在整个测试波长范围内具有逐渐增强的光吸收。以上现象说明带隙能越低,越容易被可见光激发。

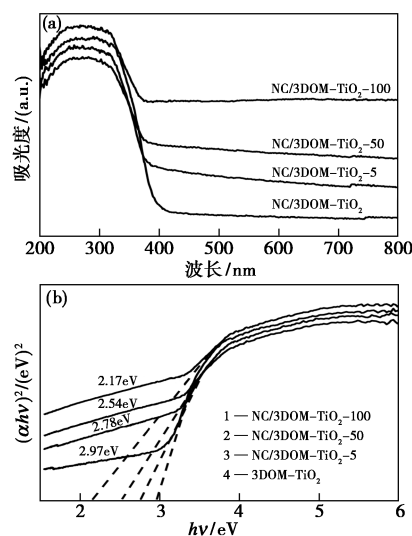


图 3 不同碳氮层厚度修饰的 NC/3DOM-TiO₂ 材料的 UV-Vis 谱图(a)和带隙宽度谱图(b)

称取 25mg 光催化剂,加入 25mg/L 亚甲基蓝(MB)溶液,暗反应 60min 达到吸附解吸平衡后,在带有滤光片的 1000W 汞灯照射下进行光催化反应,每隔 5min 用滴管抽取 3mL 反应液,放入高速离心机离心 4min,利用紫外可见分光光度计检测 MB 光降解后浓度。在可见光条件下,以 MB 作为模拟污染物进行降解,实验结果见图 4(a)。由图可见,空白 3DOM-TiO₂ 在可见光下的降解能力有限。相对应地,NC/3DOM-TiO₂-5 和 NC/3DOM-TiO₂-50 的光催化效果明显更好,其中 NC/3DOM-TiO₂-5 在 40min 时能够降解为初始浓度的 8%。而随着负载量的进一步增大,NC/3DOM-TiO₂-100 的光催化性能出现了明显的下降。以上结果表明,虽然碳氮层厚度的增加能够增大可见光吸收能力,但是厚度过大的碳氮修饰层对于 3DOM-TiO₂ 的催化性能提升幅度反而下降,这是由于厚碳氮层阻碍了 TiO₂ 表面的光子激发,从而影响了整体光催化活性。

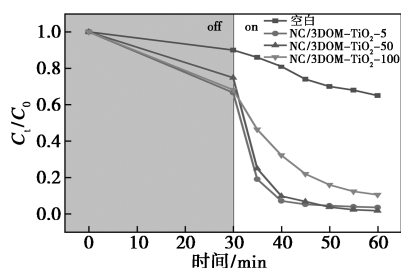


图 4 不同碳氮层厚度修饰的 NC/3DOM-TiO₂ 材料对 MB 染料的光降解速率图

为了探索催化剂的稳定性,对 NC/3DOM-TiO₂-5 进行了循环性能测试,循环光催化实验的条件保持与第一次相同,实验结果见图 5。由图可见,经过 4 个周期的重复光催化反应,NC/3DOM-TiO₂-5 对 MB 的光催化降解稳定性较好,第 4 个周期在反应 40min 后仍可达到 90% 以上。

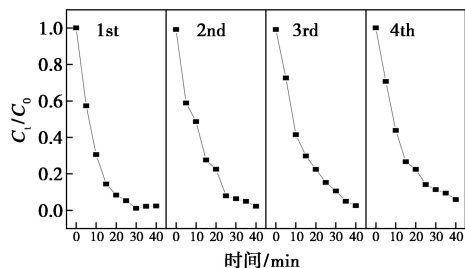


图 5 NC/3DOM-TiO₂-5 的光催化循环性能测试图

3 结论

采用盐酸多巴胺溶液作为碳氮前驱体,成功制

备出不同厚度碳氮层状修饰的 NC/3DOM-TiO₂ 催化剂。通过对碳氮层厚度的对比发现,相对较低的碳氮层覆盖有利于复合光催化剂性能的提升,而过厚的碳氮层对半导体光催化性能的抑制作用更大,这对于 3DOM 类材料的后续表面修饰提供了有益的参考。

参考文献

- [1] Tanveer M, Gokce T G, Abbas G, et al. Photocatalytic degradation of ibuprofen in water using TiO₂ and ZnO under artificial UV and solar irradiation [J]. Water Environment Research, 2019, 91(10): 822-829.
- [2] Li W F, Yang X H, Zhao H Y, et al. Synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites offering highly enhanced photocatalytic activity [J]. J Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(11): 7089-7096.
- [3] Schneider J, Matsuoka M, Zhang J L, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(19): 9919-9986.
- [4] Chang J, Sheng W C, Cheng L, et al. C-doped hollow TiO₂ spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity [J]. Applied Catalysis B: Environment, 2015, 165: 715-722.
- [5] Roy P, Berger S, Schmuki P, et al. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2011, 50(13): 2904-2939.
- [6] Tang Y B, Lee C S, Xu J, et al. Incorporation of graphenes in nanostructured TiO₂ films via molecular grafting for dye-sensitized solar cell application [J]. ACS Nano, 2010, 4(6): 3482-3488.
- [7] Wang X H, Li X T. Macroporous TiO₂ encapsulated Au@Pd bimetal nanoparticles for photocatalytic oxidation of alcohols in water under visible-light [J]. RSC Advances, 2016, 6: 107233-107238.
- [8] Zhang W J, Zhang X Z, Shen Y H, et al. A nitrogen-doped carbon dot-sensitized TiO₂ inverse opal film: preparation Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(9): 638-644.
- [9] Stein A, Wilson B E, Rudisill S G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials—chemical applications of inverse opals [J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(7): 2763-2803.
- [10] Zhou M, Hou C J, Jin J, et al. Controlling the size of connecting windows in three-dimensionally ordered macroporous TiO₂ for enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(14): 11972-11981.

- [11] Henderson M A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis[J]. Surface Science Reports, 2011, 66(6): 185-297.
- [12] Liu X, Hong H J, Ye Y, et al. Synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites for efficient adsorption and photodegradation of herbicides[J]. Water Air Soil Pollut, 2016, 227(21): 1-8.
- [13] Zhao X J, Lan L, Mao M Y, et al. Significant improvement in photocatalytic activity by forming homojunction between anatase TiO₂ nanosheets and anatase TiO₂ nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2019, 490(1): 283-292.
- [14] Yang J J, Li Q, Li J, et al. Enhanced visible light activity on direct contact Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalyst[J]. Applied Surface Science, 2017, 391: 184-193.
- [15] Miotello A, Kothari D C, Dashora A, et al. Copper and Nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168: 333-341.
- [16] Jaiswala R, Patel N, Yadava M, et al. Efficient Co-B-codoped TiO₂ photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183: 242-253.
- [17] Yadav H M, Kim J S. Solvothermal synthesis of anatase TiO₂-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 123-129.
- [18] Li M, Lu B, Guo Y P, et al. Synergetic effect between adsorption and photodegradation nanostructured TiO₂/activated carbon fiber felt porous composites for toluene removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333: 88-98.
- [19] Huang J H, Lee K C, Cho E C, et al. Fullerene C₇₀ decorated TiO₂ nanowires for visible-light-responsive photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 355: 536-546.
- [20] Zhao Z H, Xia Y, Hao P, et al. Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt hetero structure and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation[J]. Nano Energy, 2015, 11: 419-427.
- [21] Mukherjee A, Stein A, Rudisill S G, et al. Control of TiO₂ grain size and positioning in three-dimensionally ordered macroporous TiO₂/C composite anodes for lithium ion batteries[J]. Inorganic Chemistry, 2014, 53(2): 1100-1112.
- [22] Li S, Zhao D F, Zhao X S, et al. Macroporous TiO₂/carbon composites prepared via a simple soaking process[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(9): 1069-1074.
- [23] Smirniotis P G, Damma D, Boningari T, et al. Single-step rapid aerosol synthesis of N-doped TiO₂ for enhanced visible light photocatalytic activity[J]. Catalysis Communications, 2018, 113: 1-5.
- [24] Liu H J, Zhang S, Chen Y L, et al. Rational design of TiO₂@nitrogen-doped carbon coaxial nanotubes as anode for advanced lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 1018-1025.
- [25] Gu W L, Lu F X, Wang C, et al. Face-to-face interfacial assembly of ultrathin g-C₃N₄ and anatase TiO₂ nanosheets for enhanced solar photocatalytic activity[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9(34): 28674-28684.

收稿日期: 2019-11-22

(上接第 56 页)

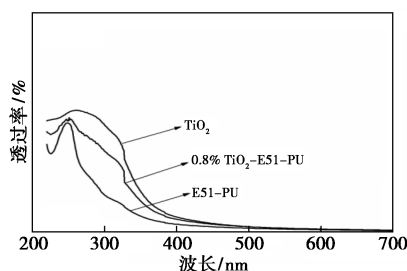


图 6 E51 涂膜、E51-PU 涂膜和 0.8% TiO₂-E51-PU 涂膜的 UV-Vis 谱图

更强的紫外吸收能力和更宽的吸收带,这种强而宽的紫外吸收是由纳米 TiO₂ 引起的^[6]。0.8% TiO₂-E51-PU 涂膜具有较强的紫外吸收能力,可使涂膜表面产生强活性基团,从而使涂料具有抗紫外、抗老化的功能。

3 结论

油酸改性纳米 TiO₂ 表面的羟基与异氰酸酯基

团、聚醚和 E51 等发生逐步聚合反应,得到性能优异的 TiO₂-E51-PU。实验发现,TiO₂-E51-PU 涂膜稳定性能好、硬度高、耐水性能和力学性能强,抗紫外和抗老化性能亦有明显提高。

参考文献

- [1] Han K, Zhao Z H, Zheng X, et al. The sol-gel preparation of ZnO/silica core-shell composites and hollow silica structure[J]. Materials Letters, 2007, 61: 363-368.
- [2] 李娜. 纳米粒子的改性及其在涂料中的应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
- [3] 刘幸一. 二氧化钛复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [4] 万冰华, 费敬银, 高文娟. 纳米粒子表面改性研究[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(4): 98-104.
- [5] 何跃, 郝明洋, 张纯, 等. 聚丙烯/无机纳米粒子复合材料的发泡行为[J]. 高分子通报, 2016(4): 80-87.
- [6] 段东方. 纳米 TiO₂ 的制备及对外墙涂料表面改性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.

收稿日期: 2018-06-03