

Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的制备 及光催化性能研究

梁红莲¹ 任 萍¹ 徐慧娟¹ 李桂花¹ 王春平² 毕广萍³

(1.廊坊师范学院化学与材料科学学院,廊坊 065000;2.河北枣强中学,衡水 053000;
3.廊坊市产品质量监督检验所,廊坊 065000)

摘 要 通过溶胶-凝胶法制备了 Ag/碳纳米管-TiO₂ 复合光催化剂,利用 X 射线衍射、扫描电镜、紫外-可见漫反射和 X 射线光电子能谱对复合光催化剂进行了表征,并考察了复合材料对亚甲基蓝溶液、亚甲基绿溶液、1,9-二甲基亚甲基蓝的光催化降解性能。结果表明:煅烧温度为 400℃,Ag 含量为 0.8%,碳纳米管含量为 10%的复合光催化剂在普通节能日光灯照射下对初始浓度为 20mg/L 的 3 种染料分子溶液的降解效果最好,分别达到为 90.35%、80.16%和 96.85%,其降解率接近氙灯下的降解率。光催化机理研究得出空穴(h⁺)是光催化降解 3 种染料分子的主要活性物种。

关键词 Ag,碳纳米管,TiO₂,溶胶-凝胶法,光催化性能

Preparation and performance of Ag/CNT-TiO₂ photocatalyst

Liang Honglian¹ Ren Ping¹ Xu Huijuan¹ Li Guihua¹ Wang Chunping² Bi Guangping³

(1.Faculty of Chemistry and Material Science,Langfang Teachers University,Langfang 065000;
2.Hebei Zaoqiang Senior Middle School,Hengshui 053000;
3.Langfang City Product Quality Supervision and Inspection Institute,Langfang 065000)

Abstract Ag/carbonnanotube (CNT)-TiO₂ photocatalysts were prepared by using sol-gel method. X-ray diffraction(XRD),scanning electron microscope(SEM),UV-visible diffuse-reflectance spectrum(UV-Vis DRS) and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) were used to characterize the photocatalysts. The photocatalysis tests of Ag/CNT-TiO₂ for methylene blue solution, methylene green solution and 1,9-dimethyl methylene blue solution were investigated. The results shown that Ag/CNT-TiO₂ with 0.8% Ag,10% CNT and calcination temperature 400℃ had a very high photocatalytic activity for three solution under fluorescent lamp. The photocatalysis degradation rates were 90.35%,80.16% and 96.85%, respectively, which approached the degradation rates under xenon lamp. The results of the experiments indicated that the main active substance in the reaction of three dye molecules was hole(h⁺).

Key words silver, carbonnanotube, titanium dioxide, sol-gel method, catalytic performance

环境污染已成为当今社会经济发展面临的重大问题,利用太阳光进行光催化降解污染物是解决环境污染的有效途径之一。在光催化材料中,纳米 TiO₂ 由于具有安全无毒、光催化活性高、化学稳定性好、成本低、无二次污染等优良性能,被认为是比较理想的光催化材料^[1-3]。然而 TiO₂ 具有较宽的带隙能,导致其只在紫外光范围有光催化效果,存在光响应区间窄和光生电子-空穴易复合的缺点,限制了其在社会生活和工业生产中的应用。因此,对纳

米 TiO₂ 进行改性研究并制备出高活性、高光响应性的纳米 TiO₂ 催化剂,是当前光催化领域研究的热点之一。

目前,对 TiO₂ 进行修饰改性的方法主要有:贵金属沉积^[4-5]、染料敏化^[6]、金属离子掺杂^[7-8]、聚合物修饰^[9]和非金属掺杂^[10]。国内外的一些课题组已经相继报道了单一掺杂改性的纳米 TiO₂ 光催化材料制备和机理的研究工作,所制备的光催化剂在可见光区均有一定的光催化活性。最新研究表明,

基金项目:廊坊市科技局自筹经费项目(2016011042);河北省高等学校科学技术研究项目(z2018007)

作者简介:梁红莲(1982-),女,硕士,讲师,主要从事有机-无机复合材料的制备及其性能研究。

采用离子、非离子或阴、阳离子共掺杂^[11-13]法可以进一步提高 TiO₂ 催化剂的光吸收范围和催化活性。本工作通过溶胶-凝胶法和光还原沉积法制备了 Ag/碳纳米管-TiO₂ 复合光催化剂,考察了催化剂对亚甲基蓝溶液、亚甲基绿溶液、1,9-二甲基亚甲基蓝溶液的光催化降解性能,并对其机理进行初步探究。本工作将提供一种制备新型、高效催化剂的方法,将其应用于有机染料废水的降解,能兼顾节能和环保两方面。

1 实验部分

1.1 试剂

碳纳米管(纯度>95%),深圳纳米港有限公司;钛酸四丁酯、聚乙烯吡咯烷酮、AgNO₃、亚甲基蓝、亚甲基绿、1,9-二甲基亚甲基蓝等均为分析纯,市售。

1.2 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的制备

室温下,将 5mL 酞酸丁酯加入至 30mL 无水乙醇中磁力搅拌得 A 液;在 15mL 无水乙醇中加入一定量纯化的碳纳米管^[13],超声分散 0.5h 后,加入 0.5mL 浓盐酸和 5mL 蒸馏水得 B 液。搅拌下,将 B 液缓慢滴加至 A 液中,滴加完毕后,继续搅拌 0.5h,陈化得凝胶。80℃ 烘干 2h,不同的温度下煅烧,即得碳纳米管-TiO₂ 光催化剂。

同法,在 A 液中加入浓度为 0.1mol/L 的 AgNO₃ 溶液,即得不同组成的 Ag/碳纳米管-纳米 TiO₂ 复合光催化剂。

1.3 结构与性能表征

采用 X 射线单晶衍射仪(XRD,TD-3000 型,辽宁丹东仪器厂)和场发射扫描电镜(SEM,JSM-7500F 型,日本日本电子株式会社)对 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的晶体结构、表面形貌进行表征;采用紫外-可见光光度计(UV-Vis DRS,UV-2550 型,日本岛津公司)测定催化剂的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS);采用 X 光电子能谱仪(XPS,Kratos Axis Supra 型,日本岛津公司)对催化剂的表面元素及离子价态进行分析。

1.4 性能测定

量取浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝、亚甲基绿、1,9-二甲基亚甲基蓝溶液各 150mL,加入 Ag/碳纳米管-TiO₂ 催化剂 50mg,磁力搅拌 1h 后避光放置 12h 至吸附-脱附平衡。将上述悬浊液置于普通日光灯光源或者氙灯下照射,光源距离液面 10cm。每

隔一定时间取反应溶液,用分光光度计(722E 型)分别在波长为 664nm、589nm、647nm 下测定溶液的吸光度,按式(1)计算复合材料对 3 种染料溶液的降解率(%)。

$$\text{降解率} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,A₀ 为初始吸光度;A 为降解后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 400℃ 煅烧的商品 TiO₂(P25)和 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的 XRD 谱图。由图可见,P25 和 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂在 2θ 为 25.42°、38.07°、47.28°和 55.24°等处都有典型的衍射峰,对应于锐钛矿型(101)、(004)、(200)和(105)晶面。Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂除了锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰之外,在 2θ 为 26.2°处的衍射峰对应碳纳米管的(002)晶面,2θ 为 38.4°、41.8°和 76.3°分别出现了立方晶型碳化钛的(111)、(200)和(222)晶面细微衍射峰。另外,图中并没有发现 Ag 的特征衍射峰,这可能是由于 Ag 在复合光催化剂中的含量比较低所致。

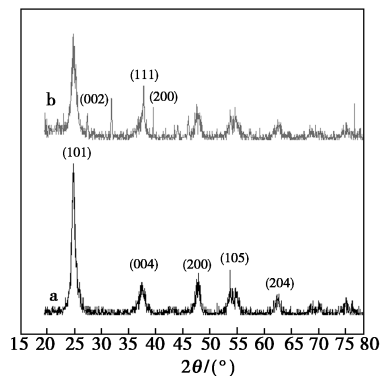


图 1 纳米 TiO₂(a)和 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂(b)的 XRD 谱图

2.2 微观形貌

图 2 为 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的 SEM 图

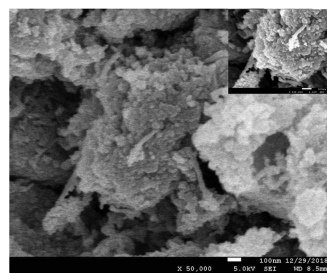


图 2 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的 SEM 图
(插图为局部放大图)

图。由图可见,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂中的TiO₂ 颗粒呈现颗粒状,且略有团聚,柱状的碳纳米管与TiO₂ 成功复合。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图3为商品P25、碳纳米管-TiO₂ 和Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的UV-Vis DRS谱图。由图可见,与P25相比,碳纳米管-TiO₂ 光催化剂和Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂均发生明显的红移,在400~600nm可见光波段的可见光吸收进一步加强,且Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的效果尤为明显,运用切线外延法推测其吸收边带约为480nm左右。这可能是因为碳纳米管具有极高的电子迁移率和电导率,能够有效地改善TiO₂ 的电子环境,当TiO₂ 被激发后,碳纳米管同时具备接受并传输光生电子的功能,从而抑制了电子和空穴对的再结合^[14-15];而贵金属Ag则是优良的电子捕获剂,光激发至TiO₂ 的电子可以迁移至银的费米能级上,复合光催化剂就可以有效地捕获光生电子^[16-17]。碳纳米管与金属Ag的协同作用使得TiO₂ 对可见光的吸收增强,带隙能降低,光催化活性增强。

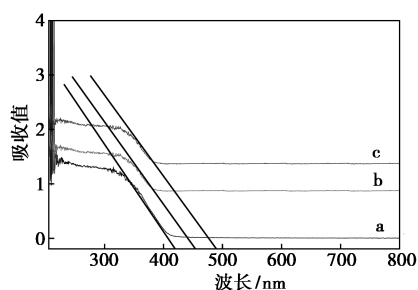


图3 P25(a)、碳纳米管-TiO₂(b)和Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂(c)的U-Vis DRS谱图

2.4 XPS 分析

图4为Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的XPS谱图。由图可见,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的表面主要由Ti、O、C、Ag这4种元素组成。其Ti 2p轨道Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}的结合能分别为458.8eV和464.6eV,表明Ti元素主要以Ti⁴⁺形式存在。另外,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂在O1s轨道的结合能源于Ti—O键,C—O键的结合能源于碳纳米管中的C—OH键,而结合能为534.2eV处的峰对应于光催化剂表面所吸附的水中氧。Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂在C1s轨道的结合能源于碳纳米管中的C=C、C—C、C—O和O=C—O等

官能团。Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的Ag 3d轨道分别由Ag 3d_{5/2}和Ag 3d_{3/2}轨道组成,Ag以零价和二价形式存在于复合催化剂中^[18-19]。

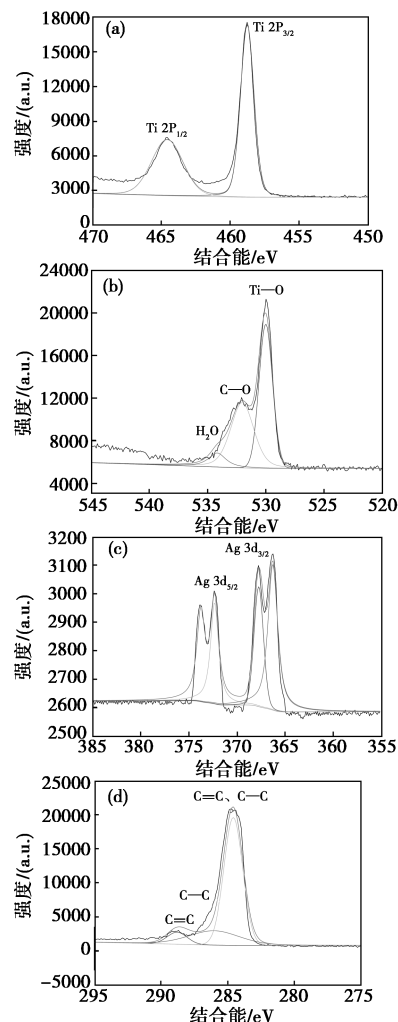


图4 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂的XPS谱图
[(a)Ti 2p;(b)O 1s;(c)Ag 3d;(d)C 1s]

2.5 各因素对Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂降解效果的影响

2.5.1 煅烧温度

将制备的Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂在300~700℃的马弗炉里煅烧,然后分别对亚甲基蓝溶液、亚甲基绿溶液和1,9-二甲基亚甲基蓝溶液进行降解实验,结果见图5。由图可见,400℃下煅烧的Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂对3种溶液的降解率均达到最大值,分别82.62%、75.24%和87.16%。这是因为,在400℃时TiO₂ 以单一的锐钛矿相存在,消除了部分晶面缺陷,结晶度较好。而煅烧温度进一步升高后,少量碳纳米管的炭化使Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂催化活性减弱。

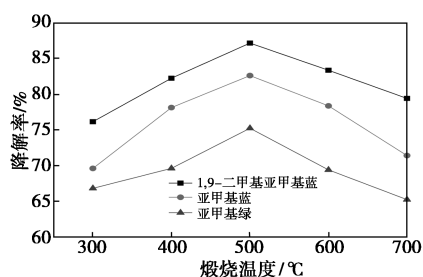


图 5 煅烧温度对 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂降解效果的影响

2.5.2 碳纳米管含量

在 3 种染料溶液中分别加入 400℃煅烧且碳纳米管含量不同的 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂,光照降解 1h,计算降解率,结果见图 6。由图可知,当 Ag 含量固定为 0.8%,碳纳米管含量为 10%时,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂对 3 种染料分子的降解率分别达到 90.35%、80.16%和 96.85%。碳纳米管是电子的良导体,能够有序地导出电子,且有一定的比表面积,有利于 TiO₂ 的分散和反应物的吸附。因此,添加适当的碳纳米管能显著地提高 TiO₂ 的催化活性。但碳纳米管含量过大,会增大电子的碰撞几率,使电子与空穴对复合机会增加,催化活性降低;且碳纳米管颜色为黑色,对光的散射和吸收作用增强,降低了催化剂中 TiO₂ 对光的吸收,使催化活性下降。

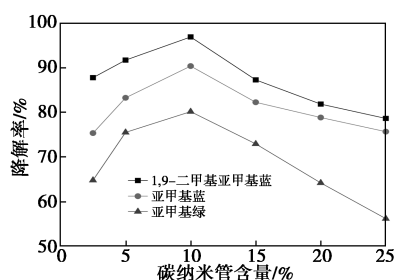


图 6 碳纳米管含量对 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂降解效果的影响

2.5.3 不同光源、不同催化剂的光催化结果分析

不同催化剂在普通节能日光灯和氙灯下的催化结果见表 1 和表 2。由表 1 和 2 可知:(1)不同类型催化剂的活性大小顺序为:Ag/碳纳米管-TiO₂>碳纳米管-TiO₂>P25;(2)3 种催化剂在两种光源下对 3 种染料的降解效果为 1,9-二甲基亚甲基蓝>亚甲基蓝>亚甲基绿;(3)制备的 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂在普通节能灯下对 3 种染料的降解率已经接近氙灯光源下的降解率,因此拓展了光谱响应范围,提高了对光的利用率。

表 1 不同催化剂在普通节能日光灯下催化结果比较

降解率/%	催化剂		
	亚甲基蓝	亚甲基绿	1,9-二甲基亚甲基蓝
P25	70.56	60.15	75.69
CNS/TiO ₂	82.36	71.37	82.54
Ag/CNS/TiO ₂	90.35	80.16	96.85

表 2 不同催化剂在氙灯下催化结果比较

降解率/%	催化剂		
	亚甲基蓝	亚甲基绿	1,9-二甲基亚甲基蓝
P25	74.39	65.29	80.75
CNS/TiO ₂	89.36	75.28	86.93
Ag/CNS/TiO ₂	93.58	82.32	98.12

2.6 机理探讨

研究表明:TiO₂ 降解有机染料分子的活性物种主要有光生电子(e⁻)、光生空穴(h⁺)、超氧自由基(O₂⁻)和羟基自由基(·OH)。本工作采用 AgNO₃ 作为电子捕获剂,叔丁醇作为·OH 捕获剂,双氧水作为空穴电子结合抑制剂,碘化钾作为空穴捕获剂,对苯醌作为 O₂⁻ 捕获剂,对 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化降解活性物质进行验证。

实验发现,(1)向 3 种溶液中加入光生空穴捕获剂碘化钾时,降解率均明显降低。与不加任何捕获剂相比,光催化降解 60min,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂对 3 种染料分子的降解率由 90.35%、80.16%、96.85%降至 64.29%、52.68%、72.61%。这说明光生空穴(h⁺)是 Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂降解 3 种染料分子的活性物种。(2)加入电子捕获剂硝酸银时,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂对 3 种染料分子的降解率均明显升高,表明光生电子(e⁻)不是降解 3 种染料分子的活性物种。(3)加入·OH 捕获剂叔丁醇时,Ag/碳纳米管-TiO₂ 光催化剂对亚甲基蓝、1,9-二甲基亚甲基蓝溶液染料分子的降解率均降低,而对亚甲基绿的降解率明显升高,表明·OH 只是降解亚甲基蓝和 1,9-二甲基亚甲基蓝溶液的活性物种。(4)加入 O₂⁻ 捕获剂对苯醌时,仅使 1,9-二甲基亚甲基蓝溶液的降解率由 96.85%降至 92.54%,降低了 4.31%,而亚甲基蓝、亚甲基绿溶液的降解率升高,这说明 O₂⁻ 仅在 1,9-二甲基亚甲基蓝溶液的降解过程起作用,但不是主要作用。

由光催化降解机理实验结果分析得出 Ag/碳

米管-TiO₂光催化剂降解3种溶液的差别主要来源于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。根据文献[20-24]报道,N-脱氨基过程可能是光催化氧化降解亚甲基蓝类染料分子最重要的一步,随后亚甲基蓝类染料分子环结构的发色团才逐步被打开。1,9-二甲基亚甲基蓝中的甲基作为电子供体,能增加芳环上电子云的密度,降低了N-氨基的电负性,促进 $\cdot\text{OH}$ 基团对染料分子的攻击,降解率与甲基蓝相比增大,而亚甲基绿中的硝基为吸电子基团,降低了芳环上电子云的密度,反应难度变大,且孤电子对可能与催化剂络合,导致催化剂失效,降解率降低。

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了Ag/碳纳米管-TiO₂光催化剂。结果表明,Ag增强了Ag/碳纳米管-TiO₂光催化剂对可见光的吸收;同时碳纳米管与TiO₂形成C—Ti键提高了界面电荷传输效率,使光生电子和空穴有效分离。在最佳条件下,Ag/碳纳米管-TiO₂光催化剂在普通节能灯下对1,9-二甲基亚甲基蓝、亚甲基蓝、亚甲基绿的降解率均接近在氙灯光源下的光催化降解率。光催化机理研究实验表明空穴(h^+)是光催化降解3种染料分子的主要活性物种。制备的新型、高效光催化剂在废水处理、医药及功能材料等领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Liang Y, Qiao B, Wang T J, et al. Effects of porous films on the light reflectivity of pigmentary titanium dioxide particles [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 581-587.
- [2] 刘阳龙, 郑玉婴, 曹宁宇, 等. 铁铜共掺杂的TiO₂空心微球的制备及光催化活性[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(7): 1492-1499.
- [3] 曾杰生, 王瑞彬, 何蕾. TiO₂光催化剂改性的研究进程[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(3): 27-33.
- [4] Yan Z, Li B, Yang D, et al. Pt nanowire electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(8): 1471-1481.
- [5] Jiang C X, Hu Y X, Dong G W. Bias-determined Cu₂O and Cu growth on TiO₂ surface and their photoelectrochemical properties [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2014, 30(10): 1867-1875.
- [6] 汪婕, 计亚军, 邓亚磊, 等. CdTe/CdS共敏化TiO₂电极材料的制备与光电性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(2): 255-262.
- [7] 石中亮, 郭满, 王林军, 等. 铁和铜共掺杂纳米二氧化钛光催化剂的制备、表征及其光催化活性[J]. *化学物理学报*, 2016, 29(2): 199-204.
- [8] 李跃军, 曹铁平, 梅泽民, 等. Ce掺杂Bi₂MoO₆/TiO₂纳米纤维异质结的制备及可见光催化性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(4): 1974-1981.
- [9] Li H Y, Chen Z Q, Wang H Q. Inverse opaline structure titania photonic crystals by functionally modified colloidal crystals templating [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2007, 25(2): 217-220.
- [10] 丛野, 秦云, 李轩科, 等. 二氧化钛涂覆多壁碳纳米管的制备及可见光催化活性[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(6): 1509-1515.
- [11] 谢一飞, 方莹, 李镇. 金属非金属共掺杂TiO₂纳米管的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(1): 133-135.
- [12] 姜凌霄, 李可心, 颜流水, 等. Ag(Au)/石墨烯-TiO₂复合光催化剂的制备及其模拟太阳光光催化性能[J]. *催化学报*, 2012, 33(12): 1974-1981.
- [13] Wang T, Mang X, Liu G. In situ synthesis of ordered mesoporous co-doped TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity and selectivity for the reduction of CO₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(18): 9491-9501.
- [14] Haldorai Y, Hwang S K, Gopalan A I. Direct electrochemistry of cytochrome c immobilized on titanium nitride/multi-walled carbon nanotube composite for amperometric nitrite biosensor [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 79: 543-552.
- [15] 王环颖, 李文军, 常志东, 等. 非共价修饰碳纳米管/二氧化钛复合材料的合成及性能[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(2): 269-275.
- [16] Jafari-kian A, Karimi L, Davodiroknabadi A. Producing colored cotton fabrics with functional properties by combining silver nanoparticles with nano titanium dioxide [J]. *Cellulose*, 2017, 24(7): 3083-3094.
- [17] 李爱昌, 王丽娜, 范红显. Ag改性TiO₂/SnO₂纳米薄膜及光催化降解甲基橙的性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 511-516.
- [18] 孙林林, 刘重阳, 李金择, 等. 聚邻苯二胺修饰AgCl/g-C₃N₄纳米片复合光催化剂的制备及性能[J]. *催化学报*, 2019, 40(1): 90-104.
- [19] 王岩, 赵辉, 焦淑红. 不同形貌银负载TiO₂的制备及其光催化性能研究[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(10): 1269-1274.
- [20] An Z, Zhuo Y, Xu C, et al. Influence of the TiO₂ crystalline phase of MnO_x/TiO₂ catalysts for NO oxidation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(1): 120-126.
- [21] 蒋晶晶, 龙明策, 吴德勇, 等. 氟改性纳米TiO₂的制备及其光催化降解甲基橙机理[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(5): 1149-1156.
- [22] 傅遍红, 李增霞, 郭淑慧, 等. g-C₃N₄/TiO₂对亚甲基蓝光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(14): 14071-14076.
- [23] 徐晓虹, 叶芬, 徐笑阳, 等. Y³⁺掺杂纳米TiO₂光催化机理研究[J]. *陶瓷学报*, 2015, 36(2): 127-131.
- [24] 于智清, 王逊, 田昂, 等. Ni离子掺杂锐钛矿相TiO₂体系的第一性原理研究[J]. *无机化学学报*, 2016, 33(1): 41-48.