

金红石 TiO_2 -CNTs 粉体的制备及光催化性能

张文波,王升高,徐开伟,柳 毅,许结林,汪建华

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用微波等离子体技术,对钛铁矿进行了还原并获得金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体.通过 XRD 和 SEM 分析了不同制备条件对产物的影响,研究了不同条件下制备的复合粉体对甲基橙光降解效率.结果表明,该方法制备出的复合粉体在可见光和紫外光下都具有较强的光催化效果,纳米碳管的结构和含量对光催化效率有较强的影响.

关键词:微波等离子体;光催化;二氧化钛;纳米碳管;钛铁矿

中图分类号:X505

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.10.012

0 引 言

二氧化钛具有优异的光催化性能,其在光照条件下可以催化分解有机污染物,有效地对水相、气相中的污染物进行有效地净化^[1,2].二氧化钛的三种型态中,锐钛矿光催化效率最高,金红石次之,如何提高金红石相二氧化钛光催化效率已成为近年来科研工作者的研究热点^[3-8].

Yawen Wang^[3]采用气相法制备出金红石纳米棒,研究发现其优异的光催化性能是由于金红石纳米棒具有窄禁带宽度、大比表面积和较高的结晶度等特性.李璐^[4]研究了天然金红石光催化苯酚的性能,发现其在日光条件下光催化性能略低于 P25 型 TiO_2 ,通过 X 射线发现晶格中的 V、Fe 等杂质可能是提高其可见光催化活性的主要原因.R. Poblete^[5]以钛铁矿为原料,用酸侵蚀的方法制备出铁和 TiO_2 的复合粉体,发现 Fe 在 TiO_2 晶格中以三价形式形成一些含氧活性基团(FeOOH),该基团可以有效地提高光催化性能.罗永松^[6]采用溶胶凝胶法制备了不同型态 TiO_2 /纳米碳管复合粉体,并研究了其光催化性能,发现当制备出金红石-短纳米碳管后,在 TiO_2 外表面及和短纳米碳管接触的内表面形成一层耗尽层,在内外皆产生电子空穴对,其光催化性能优于纯锐钛矿.

基于他人的研究,本文以廉价钛铁矿为原料,采用微波等离子体化学气相沉积方法制备出含铁的金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体,讨论了微波处

理时间对复合粉体的结构影响,将制得的复合粉体用于光催化降解甲基橙性能的研究.

1 实验部分

1.1 金红石型 TiO_2 粉体的制备

将钛铁矿进行球磨,降低粒径至 $5\sim 10\ \mu\text{m}$.取适量的钛铁精矿粉末置入微波等离子体化学气相沉积装置中,维持反应气压 $5.5\ \text{kPa}$,加载 $600\ \text{W}$ 功率,等离子体处理时间为 $10\sim 70\ \text{min}$.实验前后记录样品的重量,以计算生长出的纳米碳管的含量.采用日本电子株式会社 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜对样品表面形貌进行表征,用 XD-5A 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析.

1.2 光催化性能的研究

称取 $20\ \text{mg}$ 制得的粉体在置入 $100\ \text{mL}$ 甲基橙溶液(MO)中,其橙浓度为 $40\ \text{mg/L}$ 中.在常温常压下静置至吸附平衡后,置于 $15\ \text{W}$ 紫外光源和可见光下光照,进行光催化反应.反应一定时间后取样,离心分离,取适量上层澄清液,采用 T6 型紫外可见分光光度计测定甲基橙浓度,测定波长为 $365\ \text{nm}$.对比实验采用购买的 P25 型光催化剂和用溶胶凝胶法制备的纯金红石型 TiO_2 .

2 实验结果及讨论

2.1 金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体的制备

图 1 为钛铁精矿还原产物的 XRD 图.钛铁矿

收稿日期:2011-09-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072140);湖北省高等学校优秀中青年团队项目、湖北省教育厅科学研究重大项目(Z200715001 和 T201004);武汉市学科带头人计划(201150530151).

作者简介:张文波(1987-),男,安徽合肥人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料的制备及应用.

指导老师:王升高,男,博士,教授.研究方向:低温等离子体技术及其应用.

在氢气等离子体中裂解形成铁和金红石,甲烷在等离子体中裂解成活性碳粒子,活性碳粒子以铁为催化剂在铁的表面生长出纳米碳管。随着反应的进行,钛铁矿的含量降低,金红石和纳米碳管的含量显著增加,当反应时间达到 50 min 后,钛铁矿相消失。继续增加反应时间,则大量的纳米碳管生成,反应时间直接影响到金红石-纳米碳管复合粉体的结构及含量。

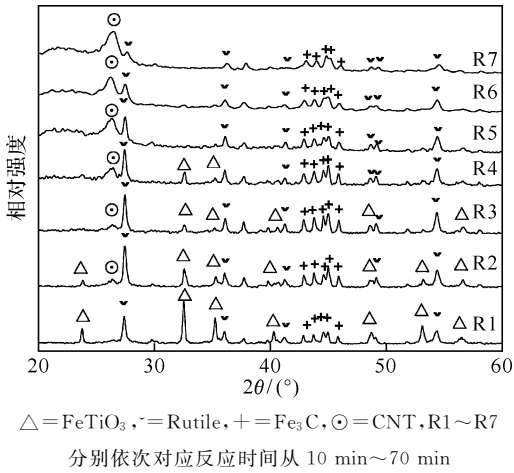


图 1 还原产物的 XRD

Fig. 1 The XRD patterns of the reduction product

2.2 金红石型 TiO₂-CNTs 复合粉体的光催化性能

在紫外光下,不同条件下制得的复合粉体在吸附平衡后,甲基橙溶液的降解率如图 2 所示。从图中可以看出,在 600 W 功率下,反应 50 min 后制得的复合粉体的降解率最高。这一方面是由于反应 50 min 时,钛铁矿几乎完全被还原成 TiO₂,大量的 TiO₂ 生成增加了光催化的效率。此外,生长出的纳米碳管使甲基橙吸附在颗粒表面,TiO₂ 在光照条件下电离出的电子和空穴能在纳米碳管表面迅速的将甲基橙氧化,优化了光催化的效果。另一方面,当反应超过 50 min 后,大量的纳米碳管形成,由于其团聚相互缠绕,管壁之间接触面积增大,增加电离出的电子和空穴复合的几率,使光催化效率降低^[9]。通过样品的增重,和化学反应质量守恒,计算可得最优催化效率状态下的纳米碳管和金红石型 TiO₂ 含量比例约为1:1。

图 3 分别为 P25、纯金红石型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂-CNTs 复合粉体在紫外光和可见光下的光催化效率曲线。在紫外光照射下,纯金红石型 TiO₂ 的光催化效率最弱,通过微波功率 600 W、反应时间 50 min 所获得的复合粉体的催化效率与 P25 纳米 TiO₂ 粉末催化效率相当,降解率均达到 45% 以上。而在可见光下,P25 纳米 TiO₂ 粉末的催化效率不稳定,而 TiO₂-CNTs 复合粉体在光照 300

min 后,仍能达到 30%。

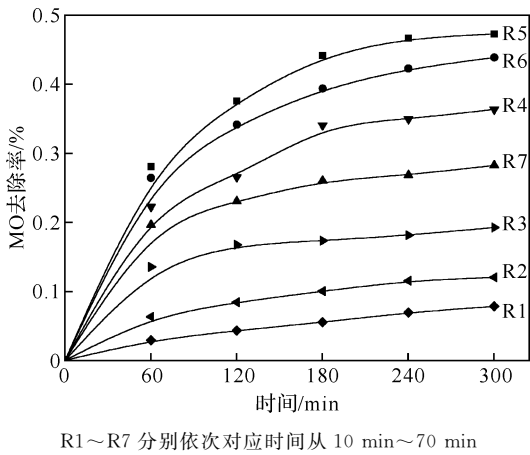


图 2 不同条件下反应产物的光催化活性

Fig. 2 The removal of MO by different products

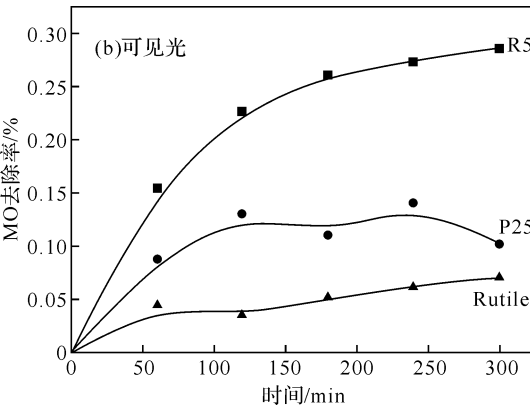
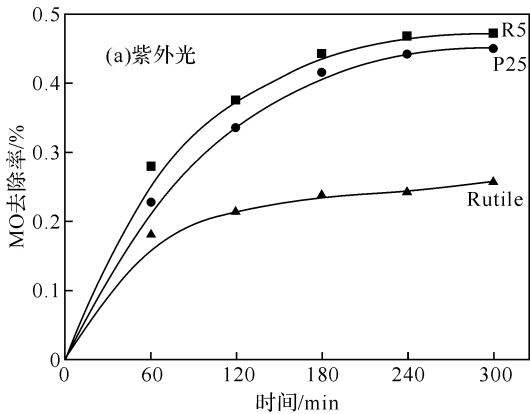


图 3 紫外光和可见光下光催化活性比较

Fig. 3 The removal of MO by different catalyst in UV and VIS

2.3 复合粉体形貌观察

图 4 为 600 W 条件下反应 50 min 和 70 min 的金红石型 TiO₂-CNTs 复合粉体 SEM 照片。图中白色点状颗粒为铁颗粒,甲烷裂解的活性碳粒子以铁颗粒为催化剂生长出纳米碳管。当反应 50 min 时生长出较蓬松的纳米碳管,管径较均匀。当反应 70 min 后,大量的纳米碳管出现,并且相互缠绕,管壁接触更加紧密,促进了管壁上电子和空穴的复合。

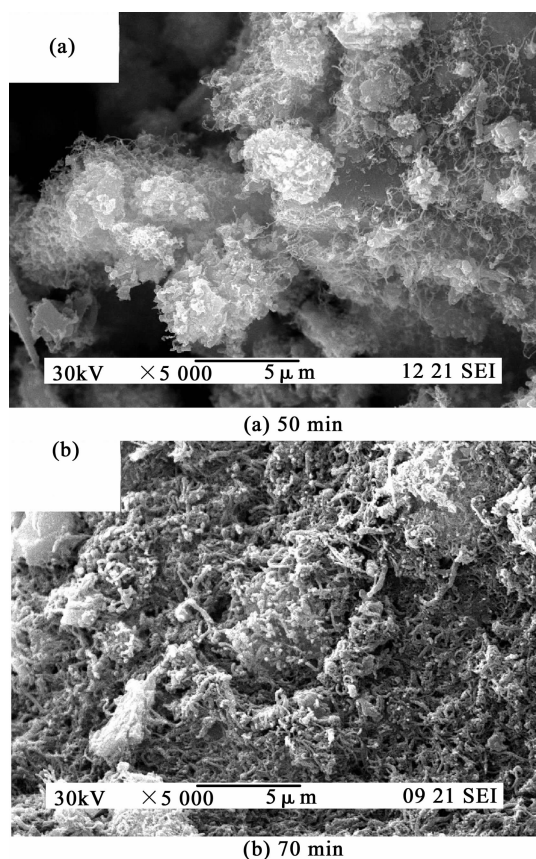


图 4 不同条件下制备出复合粉体的 SEM 照片

Fig. 4 The SEM patterns of different reduction conditions

研究表明, TiO_2 的结构及负载情况直接影响到其光催化效率, 结合本实验结果, 复合粉体在紫外光和可见光下都有高的光催化效率的原因可能是^[10-12]: **a.** 纳米碳管具有较高的比表面积, 将有机物聚集在纳米碳管的表面, 降低的电子、空穴的传输距离和复合率; **b.** 适量纳米碳管的在粉体中提供了类似空间网络的结构, 可以提高电子、空穴的传输效率; **c.** 复合粉体中还有变价元素铁, 铁的掺入可以降低禁带宽度, 并抑制电子空穴的复合, 使 TiO_2 的光谱响应范围向可见光偏移。

3 结 语

采用微波等离子体还原钛铁矿, 并制备出具有优异光催化性能的金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体。

a. 微波处理钛铁矿时间长短直接影响到 TiO_2 -CNTs 复合粉体的结构和性能。在微波处理 50 min 后获得的 TiO_2 -CNTs 复合粉体的光降解效率最优, 该状态下的金红石和纳米碳管的比例

约为 1:1。

b. 在紫外光下, 金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体具有和 P25 纳米 TiO_2 粉末相当的光催化性能。在可见光下, P25 纳米 TiO_2 粉末光催化效率不稳定, 而制备出的金红石型 TiO_2 -CNTs 复合粉体在光照 30 min 后达到 30% 的降解率。

参考文献:

- [1] 周真一. TiO_2 光催化剂的研究进展及其应用[J]. 山东陶瓷, 2010, 33(3): 17-19.
- [2] 郭树梁. 纳米二氧化钛的性能研究及其在环保领域的应用[J]. 广西纺织科技, 2010, 39(3): 31-33.
- [3] Yawen Wang, Lizhi Zhang, Kejian Deng, et al. Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO_2 Nanorod superstructures [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 2709-2714.
- [4] 李璐, 传秀云, 路线春, 等. 紫外光及日光下天然金红石光催化降解苯酚的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29(5): 569-576.
- [5] Poblete R, Ota E, Vilches LF, et al. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO_2 and Fe [J]. Appl Catal B, 2011, 102: 172-179.
- [6] 罗永松, 夏晓红, 方涛, 等. TiO_2 /碳纳米短管复合粉体的制备及光催化性能的研究[J]. 化工新型材料, 2006, 34(8): 36-39.
- [7] 张鹏, 贾立山, 李清彪, 等. 金红石相对含量对混晶纳米 TiO_2 光催化分解水制氢的影响[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1473-1482.
- [8] Naoyuki Mukaihata, Hideo Matsui, Tetsuro Kawahara, et al. SiO_x ultrathin layer coverage effect on the (photo)catalytic activities of rutile TiO_2 [J]. J Phys Chem C, 2008, 112: 8702-8707.
- [9] 李维学, 吴中立, 崔永福, 等. SWCNT 掺杂改性对纳米 TiO_2 光催化的影响[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 478-480.
- [10] 吴俊明, 姚俊杰, 杨汉培, 等. 纳米二氧化钛/碳纳米管复合催化剂光催化性能及碳纳米管组分的作用[J]. 化学学报, 2010, 14(68): 1349-1356.
- [11] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米 TiO_2 光催化剂负载技术研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(2): 47-58.
- [12] 胡晓洪, 安太成, 张茂林, 等. 不同炭材料负载纳米二氧化钛催化降解甲基橙的研究[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(12): 21-24.

(下转第 60 页)