

新型介孔碳-氧化钛纳米复合材料的制备及协同效应

朱育丹, 沈晶晶, 陆小华

(南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要:以介孔氧化钛 MTiO_2 为钛源, 葡萄糖为碳源, 在 500 °C 的 N_2 保护下合成新型介孔碳-氧化钛纳米复合材料(CMT)。采用 X 射线衍射、热重和低温 N_2 物理吸附方法对 CMT 的结构进行表征, 同时以甲基橙为目标污染物评价 CMT 的吸附性能和光催化降解性能。结果表明: 随着碳含量的增加, CMT 的吸附性增强, 但过量的碳会使 CMT 的光催化性能下降。当碳含量为 2% 时, 纳米复合材料(003CMT)呈现高结晶度的锐钛晶型, 生成的碳分散在 MTiO_2 内、外壁面, 比表面积为 $69.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径为 9.69 nm ; 紫外光催化降解能力超过原有的 MTiO_2 的, 说明通过调整碳含量可以让 CMT 发挥碳的吸附和介孔 TiO_2 光催化的协同效应, 提高其光催化性能。

关键词: 碳; 介孔氧化钛; 吸附; 光催化

中图分类号: O643

文献标志码: A

Preparation and synergy effect of novel mesoporous carbon-titania nanocomposites

ZHU Yu-dan, SHEN Jing-jing, LU Xiao-hua

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering,

Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Using mesoporous titania (MTiO_2) as titanium source and glucose as carbon precursor, the novel mesoporous carbon-titania nanocomposite (CMT) was synthesized at 500 °C under N_2 atmosphere. The structure properties of nanocomposites were characterized by X-ray diffractometry, thermogravimetry and low temperature N_2 physical adsorption experiment. The adsorptive and UV photocatalytic properties of CMT were evaluated by decolorization of methyl orange. The results show that, with increasing the carbon content, the adsorptive performance of the nanocomposite increases while the UV photocatalytic performance decreases. When the carbon content is 2%, the nanocomposite (003CMT) presents high crystalline anatase phase and the carbon obtained by the pyrolysis of glucose is well dispersed on the wall of MTiO_2 with specific surface area of $69.8 \text{ m}^2/\text{g}$, pore volume of $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ and pore size of 9.69 nm . The photocatalytic performance of 003CMT is higher than that of MTiO_2 , indicating that 003CMT can exert the synergy effect of the absorption of carbon and photocatalytic degradation of MTiO_2 .

Key words: carbon; mesoporous TiO_2 ; absorption; photocatalysis

TiO_2 由于化学性质稳定, 且能从根本上完全降解有机污染物, 被认为是环境友好型光催化剂^[1-2], 然而 TiO_2 的光催化活性还没有达到工业化的要求, 有待于进一步改善。近年来, 大量的工作围绕 TiO_2 基复合材料光催化活性的提高而展开。黄正宏等^[3]指出碳材料

与 TiO_2 复合后, 碳在复合物中起到多方面的作用, 不仅可以富集目标污染物、捕获中间产物、抑制水蒸气和其他组分对光催化降解的影响, 还可以抑制热处理时 TiO_2 相变和晶粒长大。正是由于碳可以提高 TiO_2 的光催化性能, 各种形式的碳和 TiO_2 的复合物相继

被制备出来^[4-7]。

不同的碳源物质被选择与 TiO₂ 复合后,再将碳前驱体碳化得到碳和 TiO₂ 的复合物。TRYBA 等^[8]以聚乙烯醇(PVA)为碳源包裹锐钛矿型 TiO₂ 颗粒,该种碳包覆 TiO₂ 颗粒不仅可以有效抑制高温下锐钛矿相向金红石相的转变,还可提高光催化效果。林莉等^[9]以蔗糖为碳源,表面包裹 TiO₂ 颗粒,再碳化得到复合物。研究表明,当碳含量较高时,紫外光降解罗丹明 B 的活性很高;当碳含量较低时,在可见光照射下,光催化降解亚甲基蓝和罗丹明 B 的活性都高。TSUMURA 等^[10]用羧基丙基纤维素的甲醇溶液为碳源包裹 TiO₂ 颗粒,然后在 N₂ 保护下 700 °C 高温焙烧、碳化也可以制备碳包覆 TiO₂ 的复合材料。大量研究表明,碳源物质碳化再包覆在 TiO₂ 颗粒外表面得到的复合材料比表面积大,吸附性好,高温下能抑制光催化剂从锐钛矿相向金红石相的转变。随着纳米技术的发展,介孔 TiO₂ 由于具有较高的比表面积和独特的孔道结构,越来越受到关注。最近,LEE 等^[11]已经证实,在高温热处理条件下,介孔氧化物孔壁上生成的碳足以充当刚强支柱,阻止介孔结构的坍塌。如果能将碳源物质引入到 TiO₂ 的介孔结构中,有望能更好地发挥 TiO₂ 和碳材料的协同作用。

本文作者以介孔 TiO₂ 为钛源,以廉价的葡萄糖为碳源,在 500 °C 的 N₂ 保护下合成新型介孔碳-氧化钛纳米复合材料,并对该复合物的结构和性能进行考察。

1 实验

1.1 介孔碳-氧化钛纳米复合材料的制备

分别称取 2 g 根据文献^[12]自制的介孔 TiO₂,记为 MTiO₂,分别浸渍在 10 mmol/L 和 3 mmol/L 2 种不同浓度的葡萄糖溶液中,搅拌混合均匀后置于 100 °C 烘箱中烘 10 h。烘干的样品由最初的白色变为黄褐色,分别放入 2 个石英舟,在管式炉中于 N₂ 气氛保护下以 5 °C/min 的速度升至 500 °C 再焙烧 2 h,得到介孔碳-TiO₂ 纳米复合材料,记为 CMT 系列样品。1 mmol/L 和 3 mmol/L 葡萄糖碳源得到的样品分别命名为 01CMT 和 003CMT。

1.2 结构表征

采用德国 BRUKER 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定晶体结构,Cu 靶 K α 射线($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$),电流 40 kV,扫描范围 10°~60°,扫描步长 0.05°;采用德国耐驰(Netzsch)公司生产的综合热分析仪 TG209F3

进行热重分析,氧气气氛,升温速度为 10 °C/min;比表面积、孔径分布和孔容采用美国生产的 ASAP2000 Micromeritics 比表面孔隙吸附测定仪。

1.3 吸附和光催化性能评价

以甲基橙作为目标研究对象,采用 XPA- 型夹套式光化学反应器进行吸附性能和光催化降解活性的测定。所有的吸附平衡实验都在暗室条件下进行。量取 500 mL 10 mg/L 的甲基橙溶液置于反应器中,开启搅拌装置,加入 0.25 g 催化剂样品,用孔径为 0.22 μm 的滤膜过滤除去催化剂。30 min 后达到完全吸附平衡,打开 300 W 的中压汞灯,每隔 3 min 取一次样,滤膜过滤后所得的溶液用 UV-vis 分光光度计(PerkinElmer Instruments, Lambda 35 型)测定在最大吸收波长为 465 nm 处的吸光度,根据 Beer 定律计算脱色率。为了比较 CMT 样品的光催化活性,在同样的实验条件下对 MTiO₂ 也进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相结构表征

MTiO₂、01CMT 和 003CMT 的 XRD 谱见图 1 所示。从图 1 可以看出,CMT 的 XRD 谱与 MTiO₂ 的类似,在 2θ 为 25°、38°和 48°附近的特征衍射峰分别对应于(101)、(004)和(200)晶面的衍射,对应 TiO₂ 的锐钛矿晶型。在复合物的 XRD 谱上,没有看到碳的衍射峰,说明碳含量微小。在其他文献报道的碳-氧化钛复合物上也发现类似的现象^[13-14],说明与碳复合后的样品仍然保持良好的介孔 TiO₂ 晶型结构,经过 500 °C 的焙烧反应后,并没有发生晶型的转变,只不过衍

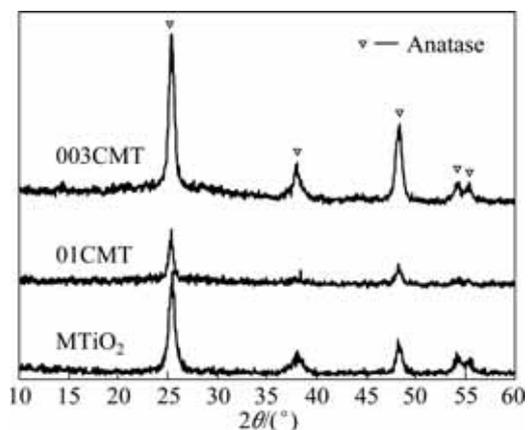


图 1 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

射峰的强度有些差别, 衍射峰强度随着含碳量的增加而降低, 说明虽然烧结反应有利于颗粒的长大, 但是由于碳的生成抑制高温烧结下介孔 TiO₂ 晶粒的团聚生长, 影响复合材料的结晶度。01CMT 样品中碳含量最高, 结晶度低于 MTiO₂ 的; 003CMT 样品的含碳量最少, 少量的碳抵挡不了高温焙烧带来的颗粒生长, 所以导致该样品的结晶度高于原料 MTiO₂ 的。

2.2 热重分析

热重分析是研究物体质量随温度变化的重要方法, 碳可以在氧气气氛下燃烧掉。借助这一特性, 利用热重来检测复合物 CMT 中的碳含量^[15], 对所制备的 01CMT 和 003CMT 样品进行热重分析, 如图 2 所示。在室温至 200 时, 质量损失很少, 主要是由于吸附水的脱附释放引起的; 在 200~500 , 样品都有很大的质量损失, 该质量损失归因于葡萄糖热解产生的碳的氧化作用, 样品中含碳量随着浸渍过程中葡萄糖浓度的增加而增加, 所以碳含量不难控制, 通过增高或降低葡萄糖的浓度来调节复合在介孔 TiO₂ 上碳的厚度, 2 个复合样品中 003CMT 碳含量为 2%, 01CMT 碳含量为 6.2%。

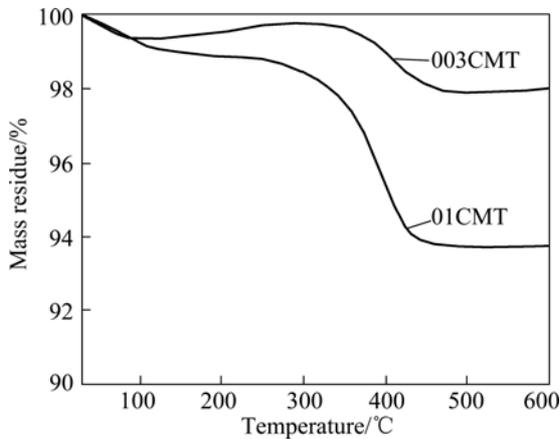


图 2 样品的热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric curves of samples

2.3 孔结构表征

图 3(a)所示为 MTiO₂、01CMT 和 003CMT 样品的 N₂ 气象中的吸附-脱附等温线。三者的等温吸附曲线类似, 如在高压区可以看到明显的吸附滞后环, 根据 IUPAC 的定义, 为典型的第 Ⅳ 类等温线^[16]。吸附量在低压区缓慢增加, MTiO₂ 滞后环的开始相对压力发生在 0.66 附近, 碳复合后, 滞后环的开始相对压力向低压区域移动, 说明孔结构数据发生了变化。表 1 所列为样品的比表面积、孔容和孔径。从列于表 1 的数据

可以看出, 相比于 MTiO₂、01CMT 和 003CMT 的 BET 比表面积和孔容略微减小, 表明葡萄糖前驱体渗透到介孔 TiO₂ 的内外, 生成的碳以薄层的方式分散在孔壁上, 较均匀地修饰了孔的内、外表面, 维持了介孔 TiO₂ 的比表面积。碳层厚度随着前驱体葡萄糖浓度的增加而逐渐增加, CMT 样品的比表面积随着碳层厚度的减小而增加, 003CMT 样品的比表面积最接近于原料 MTiO₂ 的。

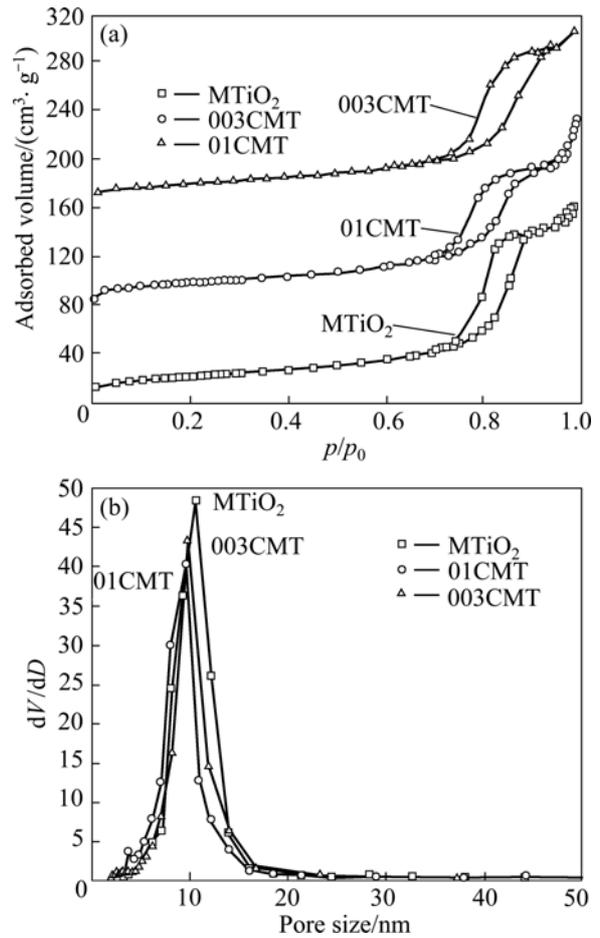


图 3 不同样品的孔结构分析数据

Fig.3 Pore structures of MTiO₂, 01CMT and 003CMT: (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms; (b) Pore size distribution curves

表 1 样品的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Surface areas, pore volumes and pore diameters of samples

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{BJH}/nm
MTiO ₂	73.08	0.25	10.57
003CMT	69.80	0.22	9.69
01CMT	63.62	0.22	9.55

不同样品的孔径分布曲线如图 3(b)所示。其中： V 表示脱附的体积； D 表示孔径； p 表示脱附压力。由 BJH 方程计算得到的孔径数据列于表 1，其中 MTiO_2 的最大孔径为 10.57 nm，经过碳复合后，003CMT 和 01CMT 的孔径减小为 9.69 nm 和 9.55 nm。随着碳含量的增加，孔径逐渐减小，归因于原料 MTiO_2 的孔里生成了碳。孔径减小的幅度不是很大，说明经过焙烧反应后，生成的碳均匀分散在介孔的内、外壁表面，形成均匀覆盖的薄碳层，而不是以颗粒堆积的方式存在，没有造成介孔的堵塞。

2.4 吸附和光催化性能

甲基橙是一种典型的有机污染物，在光化学反应器中通过检测对甲基橙溶液的脱色率来评价催化剂的活性。图 4(a)所示为不同葡萄糖浓度生成的 CMT 样品的吸附曲线。考察在黑暗条件下 CMT 对甲基橙分子的吸附性能。其中： ρ_0 表示溶液的初始浓度； ρ 表示溶液在测量时间下的即时浓度。由图 4(a)可以看出，3 种样品的吸附平衡基本在 10 min 的短时间内完成，10 min 后对有机污染物基本不再吸收。 MTiO_2 、003CMT 和 01CMT 的饱和吸附率分别为 10%、33% 和 67%。说明 MTiO_2 复合碳以后，复合物的吸附能力比原来的 MTiO_2 吸附能力增强，且随着复合物含碳量的增加，样品吸附的甲基橙量也在增加，01CMT 样品的含碳量最多，吸附的甲基橙含量最高。经过黑暗条件下 30 min 的搅拌，甲基橙达到吸附平衡后，打开紫外灯对 MTiO_2 、01CMT 和 003CMT 样品进行光催化降解实验，如图 4(b)所示，并在相同条件下进行不加催化剂的空白对比实验。结果表明，空白实验对甲基橙几乎无明显光解作用，这就排除了染料自降解的因素，其他 3 种样品的降解都是由于 TiO_2 的光催化特性造成的。从降解曲线可以看出，3 个样品的降解能力由强到弱排序为 003CMT、 MTiO_2 和 01CMT。对于 CMT 来说，随着碳含量的减少，复合样品的光催化能力提高。当碳含量为 2% 时，003CMT 的光催化降解能力超过原有的 MTiO_2 ，但是如果含碳量过高会影响复合物的光催化性能。

通过上述性能的评价实验可以看出，要想能够更好地发挥碳和氧化钛的协同作用，提高复合物的光催化活性，调节复合物的碳含量是很重要的。由 CMT 结构表征可知，葡萄糖的碳化产物分散在 MTiO_2 内、外壁面。这层碳有利于吸附溶液中的甲基橙分子，使其富集在催化剂的周围，有利于形成高浓度的甲基橙环境，便于进一步的光催化降解。在紫外光的辐射下，氧化钛产生具有氧化性的光生孔穴，氧化降解吸附的

甲基橙分子。但是如果表面的碳含量较大，如 01CMT，由于过量碳的遮盖减少紫外线接触 TiO_2 表面的机会，最终影响光催化性能。换句话说，微量的碳分散在 MTiO_2 孔壁内外有助于发挥碳吸附和 MTiO_2 的光催化的协同效应，提高光催化性能。

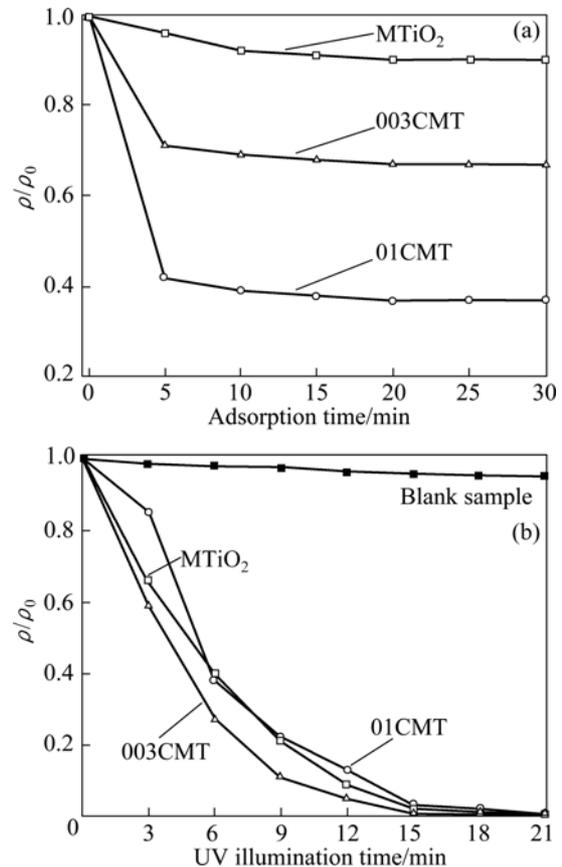


图 4 不同样品的甲基橙降解的变化

Fig.4 Variations of methyl orange degradation ratios with time for various samples under stirring without (a) and with (b) UV illumination

3 结论

1) 碳前驱体葡萄糖分子通过液相浸渍法渗透到 MTiO_2 的孔道中，在 N_2 的保护下进行焙烧，生成的碳以薄层的形式分散在 MTiO_2 的内、外壁，没有堵塞介孔，而是较均匀地分散在 MTiO_2 孔的内、外表面，维持了原料的比表面积，且产物 CMT 仍是锐钛矿相。

2) CMT 碳含量越高，催化剂的吸附作用越强，但过量碳的遮盖减少紫外线接触 TiO_2 表面的机会，进而降低光催化活性。微量的碳分散在 TiO_2 有助于发挥碳吸附和 TiO_2 的光催化的协同效应，提高光催化性能。

3) MTiO_2 和碳表现较好协同效应的样品为 003CMT, 其碳含量为 2%, 比表面积为 $69.8 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径为 9.69 nm , 光催化降解能力超过 MTiO_2 的。

REFERENCES

- [1] DIEBOLD U. The surface science of titanium dioxide[J]. Surface Science Reports, 2003, 48(5/8): 53–229.
- [2] THOMPSON T L, YATES J, JOHN T. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 new photochemical processes[J]. Chem Rev, 2006, 106(10): 4428–4453.
- [3] 黄正宏, 许德平, 康飞宇, 郝吉明. 炭与 TiO_2 光催化剂的复合及协同作用研究进展[J]. 新型炭材料, 2004, 19(3): 229–238. HUANG Zheng-hong, XU De-ping, KANG Fei-yu, HAO Ji-ming. Recent development of the preparation and of a C/ TiO_2 composite photocatalyst[J]. New Carbon Materials, 2004, 19(3): 229–238.
- [4] AO Y H, FU D G. Low temperature preparation of anatase TiO_2 -activated carbon composite film[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(13): 4001–4006.
- [5] TSUMURA T, KOJITANI N, IZUMI I, IWASHITA N M, INAGAKI M. Carbon coating of anatase-type TiO_2 and photoactivity[J]. J Mater Chem, 2002, 12(5): 1391–1396.
- [6] INAGAKI M, HIROSE Y, MATSUNAGA T, TSUMURA T, TOYODA M. Carbon coating of anatase-type TiO_2 through their precipitation in PVA aqueous solution[J]. Carbon, 2003, 41(13): 2619–2624.
- [7] 肖义, 党利琴, 安丽珍, 白士英, 雷志斌. 中孔石墨碳负载复合材料光催化降解罗丹明 B 和苯酚[J]. 催化学报, 2008, 29(1): 31–36. XIAO Yi, DANG Li-qin, AN Li-zhen, BAI Shi-ying, LEI Zhi-bin. Photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol by TiO_2 loaded on mesoporous graphitic carbon[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(1): 31–36.
- [8] TRYBA B, MORAWSKI A W, TSUMURA T, TOYODA M, INAGAKI M. Hybridization of adsorptivity with photocatalytic activity-carbon-coated anatase[J]. J Photochem and Photobio A, 2004, 167(2/3): 127–135.
- [9] 林莉, 周毅, 朱月香, 谢有畅. 碳含量对 C/ TiO_2 复合材料光催化活性的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(1): 45–49. LIN Li, ZHOU Yi, ZHU Yue-xiang, XIE you-chang. Effect of carbon content on photocatalytic activity of C/ TiO_2 composite[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(1): 45–49.
- [10] TSUMURA T, KOJITANI N, UMEMURAB H, TOYODAB M, INAGAKI M. Composites between photoactive anatase-type TiO_2 and adsorptive carbon[J]. Appl Surf Sci, 2002, 196(1/4): 429–436.
- [11] LEE J, YOON S, OH S M, SHIN C H, HYEON T. Development of a new mesoporous carbon using an HMS aluminosilicate template[J]. Adv Mater, 2000, 12(5): 359–362.
- [12] HE M, LU X H, FENG X, YU L, YANG Z H. A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium dititanate[J]. Chem Commun, 2004, 19: 2203–2204.
- [13] QIAN X F, WAN Y, WEN Y L, JIA N Q, LI H X, ZHAO D Y. Synthesis of ordered mesoporous crystalline carbon-anatase composites with high titania contents[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 328(2): 367–373.
- [14] de ALMEIDA C, ZARBIN A J G. Hollow porous carbon microspheres obtained by the pyrolysis of TiO_2 /poly(furfuryl alcohol) composite precursors[J]. Carbon, 2006, 44(14): 2869–2876.
- [15] LIU R L, REN Y J, SHI Y F, ZHANG F, ZHANG L J, TU B, ZHAO D Y. Controlled synthesis of ordered mesoporous C- TiO_2 nanocomposites with crystalline titania frameworks from organic-inorganic-amphiphilic coassembly[J]. Chem Mater, 2008, 20(3): 1140–1146.
- [16] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, MOSCOU L, PIEROTTI R A, ROUQUEROL J, SIEMIENIEWSKA T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Appl Chem, 1985, 57(4): 603–619.

(编辑 杨华)