

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.08.014

碳化温度对 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维光催化性能的影响

吴金焱, 王芳芳, 徐思峻, 郝露, 徐山青

(南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 通过静电纺丝和高温碳化制备了 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维, 研究了碳化温度对纳米纤维光催化性能的影响。通过 SEM、BET、FTIR、XRD 和 UV-Vis 对纳米纤维的形貌、晶型、成分和光催化性能进行了观察和分析。研究表明, 碳化对纳米纤维的表面形貌有显著的影响; 随着碳化温度的升高, 纳米纤维的比表面积随之增加, 碳化温度对纳米纤维中 TiO₂ 的晶型也有显著影响; 当碳化温度为 500℃ 时, 纳米纤维光催化性能最佳。

关键词: 碳化; 温度; 二氧化钛; 碳纳米管; 稀土 La³⁺; 光催化性能; 纳米纤维

中图分类号: TQ340.64

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)08-0048-04

Effect of calcination temperature on photocatalytic performance of CNTs/La³⁺ doped with TiO₂ nanofibers

WU Jinyao, WANG Fangfang, XU Sijun, HAO Lu, XU Shanqing

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: The TiO₂ nanofibers doped with La³⁺ and CNTs are prepared by electrospinning and high-temperature calcination. The research is carried on the relation between calcination temperature and photocatalytic properties. The morphology, crystal structure, composition of nanofibers and photocatalytic properties are observed and analyzed by SEM, BET, FTIR, XRD and UV-Vis. The results show that calcination has a significant effect on the surface morphology of nanofibers. With the increase of calcination temperature, the specific surface area of nanofibers is also increased. The calcination temperature has a significant effect on the crystal structure form of TiO₂ in nanofibers. The photocatalytic performance of nanofibers is the best when the calcination temperature is 500℃.

Key words: carbonization; temperature; TiO₂; CNTs; rare earth La³⁺; photocatalytic performance; nanofiber

随着印染废水的大量排放, 水体被严重污染, 人类健康受到威胁, 因此, 印染废水的处理受到了社会的广泛关注^[1]。近年来, 废水处理中的高级氧化技术越来越被重视^[2]。高级氧化是指在氧化过程中有大量羟基自由基参与的深度化学氧化过程, 包括超临界水氧化法、超声波氧化法、臭氧氧化法、光催化氧化法等^[2-3], 其中光催化氧化法在处理印染废水时效果显著。光催化剂 TiO₂ 因价廉易得, 化学性质稳定, 无毒且活性高等优点而备受关注^[4]。但 TiO₂ 也存在对可见光利用率低, 光量子产率低和粉末状易团聚等缺点。本文通过静电纺丝法和高温碳化法制备 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维 (CLTN), 利用碳纳米管做载体将 TiO₂ 均匀分布在纳米纤维上, 以期解决 TiO₂ 粉末易团聚的问题, 通过稀土镧掺杂提高了 TiO₂ 对可见光的利用率和光量子产率^[5-10]。葛鑫等人^[11]的研究表明, 随着煅烧温度的提高, TiO₂ 的光催化活性随之降低。沈

楠等人^[12]的研究表明, 当煅烧温度为 450℃ ~ 600℃ 时, TiO₂ 为锐钛矿型, 在 700℃ 时是金红石型, 不同晶型的 TiO₂ 光催化性能不同。本文主要研究碳化温度对 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维光催化性能的影响。

1 试验

1.1 试剂和仪器

N-N-二甲基甲酰胺 (DMF) 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司制; 钛酸四正丁酯 [Ti(OC₄H₉)₄], 分析纯, 翁江化学试剂有限公司制; 六水硝酸镧 [La(NO₃)₃·6H₂O], 国药集团化学试剂有限公司制; 多壁碳纳米管 (CNTs), 内径 5 ~ 10 nm, 外径 10 ~ 30 nm, 纯度 > 95%, 苏州环球有限公司制; 聚丙烯腈 (PAN) 粉末, 分子量约为 6.0 × 10⁴, 英国 Courtaulds 公司制; 亚甲基蓝指示剂, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司制。

BS124S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司产; H01-3 型恒温磁力搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司产; GSL1600X 型真空管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司产; WZS-50F6 型静电纺丝简易装置-双道微量注射泵, 浙江史密斯医学仪器有限公司产; DZF-6021 型真空干燥箱, 上海一恒科技

收稿日期: 2018-05-31

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51703098); 国家自然科学基金青年基金项目 (51403106)

作者简介: 吴金焱 (1993—), 男, 硕士生, 主要从事光催化材料的研究。

通信作者: 徐山青。E-mail: xu.sq@ntu.edu.cn。

有限公司产。

1.2 CNTs/La³⁺共掺杂 TiO₂ 纳米纤维前驱体的制备

室温条件下称取 1.8 g PAN、0.2 g CNTs、0.6 g Ti(OC₄H₉)₄ 和 0.15 g La(NO₃)₃·6H₂O, 溶解于 18 g DMF 中, 置于恒温磁力搅拌器中密闭搅拌 4 h, 制得质量分数为 10% 的溶液。将混合溶液加入 20 mL 的试管中, 置于自制的静电纺丝装置上, 喷丝头与接收装置之间的距离为 18 cm, 在直流电压 20 kV、纺丝溶液喂给速率 1.6 mL/h、环境温度 25℃~28℃、相对湿度 40% 的条件下进行静电纺丝, 纺丝时间为 8 h, 得到同组分的 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维前驱体 (CLTNP)。将制得的纳米纤维前驱体 (CLTNP) 置于真空管式炉中恒速升温, 并在 265℃ 下进行预氧化。然后在氮气的保护下, 分别设定碳化温度为 400℃、500℃、600℃、700℃, 最终得到不同碳化温度下的 CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 纳米纤维 (CLTN)。

1.3 TiO₂ 纳米纤维对亚甲基蓝水溶液的光催化降解

配置不同浓度的亚甲基蓝水溶液, 绘制亚甲基蓝吸光度标准曲线。取 50 mL 质量浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝溶液 4 份, 先分别向 4 份亚甲基蓝溶液中加入 0.1 g 的不同碳化温度下制备的纳米纤维, 待纳米纤维在亚甲基蓝溶液中沉入底部, 再将已经加入纳米纤维的亚甲基蓝溶液置于暗室中使纳米纤维达到吸附平衡。然后在可见光下进行光催化反应, 每过 1 h, 取正在催化降解的亚甲基蓝溶液的上层清液。利用紫外分光光度计进行吸光度测试, 得到催化后溶液中亚甲基蓝的吸光度, 根据朗伯比尔定律, 通过计算得到降解后亚甲基蓝的浓度。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

图 1 和图 2 分别为纳米纤维前驱体和纳米纤维的 SEM 图谱。

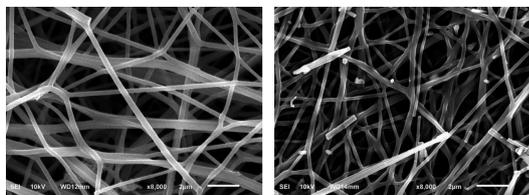


图 1 纳米纤维前驱体 (CLTNP) 图 2 纳米纤维 (CLTN)

对比两张 SEM 图谱可以发现, 碳化前后纤维直径范围是 140~200 nm。有少部分纤维直径较大, 这是因为在静电纺丝过程中, 电荷斥力过大, 射流不稳, 这也

造成了纳米纤维前驱体中部分纤维断裂的现象。对比图 1 和图 2 可以发现, 经过高温碳化后纳米纤维直径变小, 这是因为纳米纤维前驱体在碳化过程中成纤基体聚丙烯腈发生了分解, 聚丙烯腈在高温碳化过程中发生脱氢环化。同时纳米纤维表面比纳米纤维前驱体粗糙, 这也是聚丙烯腈分解造成的。

2.2 比表面积分析

图 3 为不同碳化温度时纳米纤维比表面积测试图。

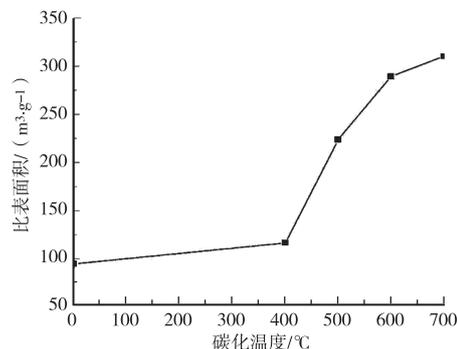


图 3 不同碳化温度下纳米纤维 (CLTN) 的比表面积

由图 3 可见, 碳化温度在 0~300℃ 时, 比表面积的变化不明显; 碳化温度在 400℃~600℃ 时, 比表面积明显增加; 碳化温度在 600℃~700℃ 时, 比表面积的增加有变缓的趋势。总体来说, 随着碳化温度的升高, 纳米纤维的比表面积逐渐增大, 400℃~700℃ 时, 比表面积的增长速率逐渐变小。这是因为纳米纤维前驱体中成纤基体聚丙烯腈受热分解, 纳米纤维表面孔隙增多。表面孔隙的增多会增加纳米纤维的吸附性能, 使溶液中的亚甲基蓝富集浓缩在纳米纤维周围^[13], 产生吸附-催化协同作用, 促进纳米纤维光催化降解亚甲基蓝。

2.3 红外分析

分别对纳米纤维前驱体经 400℃、500℃、600℃、700℃ 碳化后的纳米纤维进行红外光谱测试, 测试结果见图 4。

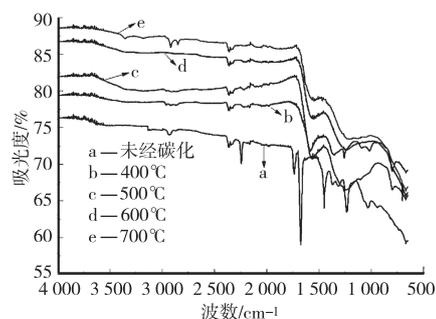


图 4 不同碳化温度下纳米纤维的红外光谱

如图 4 所示, 光谱 a 在 2240 cm⁻¹ 处的振动峰是腈基-C≡N 的特征峰^[14], 但在光谱 b、c、d、e 中却没有该

特征峰,表明聚丙烯腈中的腈基-C≡N已经断裂,形成了-C-N,所以光谱b、c、d、e在1580 cm⁻¹处出现了明显-C-N的振动峰^[15],而在光谱a中没有出现。纳米纤维前驱体在碳纤维颜色由浅变深直至变为吸收一切可见光的黑色,也是腈基-C≡N变为-C-N造成的^[16-17]。此外,纳米纤维前驱体颜色变为黑色也有利于其在光催化降解中对可见光的吸收。光谱a在1440 cm⁻¹处的振动峰是亚甲基-CH₂的弯曲振动峰,但是在经历高温碳化后有机物分解,亚甲基消失,所以光谱b、c、d、e在1440 cm⁻¹处没有振动峰^[18]。这可以表明聚丙烯腈完全脱氢环化,也表明了钛酸四丁酯[Ti(OC₄H₉)₄]已经分解形成TiO₂。光谱a在1040 cm⁻¹处的振动峰是Ti-O-C的振动峰,对比和联系光谱b和c在786 cm⁻¹处Ti-O-Ti的振动峰,可以分析得到纳米纤维中锐钛矿型TiO₂开始形成,但光谱d、e在786 cm⁻¹处的振动峰消失,是由于TiO₂晶型发生变化导致的。

2.4 XRD 分析

分别对纳米纤维前驱体经400℃、500℃、600℃、700℃碳化后的纳米纤维进行X射线单晶衍射测试,见图5。

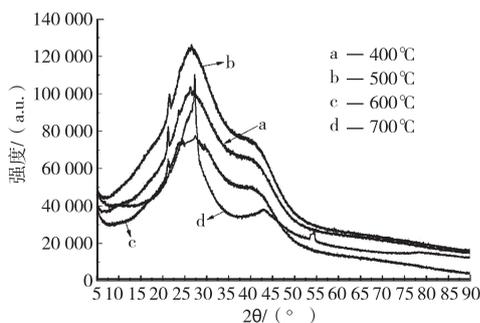


图5 不同碳化温度时纳米纤维XRD图谱

图5中的光谱a和b在2θ=25.5°处是锐钛矿型TiO₂的衍射峰,光谱c、d在2θ=27.4°处是金红石型TiO₂的衍射峰,在2θ=26°处是石墨微晶结构的衍射峰。根据各光谱对应峰的强度,可以分析得出,纳米纤维前驱体在碳化中聚丙烯腈石墨化,形成石墨微晶结构^[18-20]。在碳化温度为400℃时,纳米纤维中的TiO₂逐渐形成锐钛矿晶型;在碳化温度为500℃时,纳米纤维中的TiO₂已完全形成锐钛矿型。所以光谱b在2θ=25.5°的衍射峰强度要高于光谱a。随着碳化温度上升至600℃,纳米纤维中的TiO₂晶型由锐钛矿型向金红石型转变,所以光谱c的峰减弱,并在2θ=27.4°处有微弱的衍射峰。当碳化温度上升至700℃

时,纳米纤维中的TiO₂完全转变为金红石型,所以光谱b在2θ=27.4°处的衍射峰更加尖锐,表明此时金红石的TiO₂结晶良好。

2.5 光催化性能分析

不同碳化温度时纳米纤维的光催化降解图见图6。

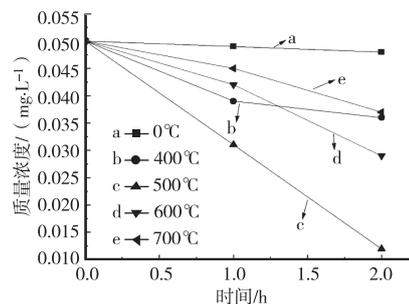


图6 不同碳化温度纳米纤维的光催化降解图

对比图6中的a、b、c、d、e 5条曲线,可以看出碳化温度为0℃,即纳米纤维前驱体放入亚甲基蓝溶液2h后亚甲基蓝的浓度变化很小,因为此时纳米纤维前驱体只具备吸附能力,没有光催化降解能力。当碳化温度为500℃时,纳米纤维的光催化降解性能最佳。这是因为随着碳化温度的升高,纳米纤维的比表面积增加,给电子-空穴的复合提供了更多的空间位置,从而降低光量子效率。而且在碳化温度为400℃时,TiO₂还未形成锐钛矿型,锐钛矿型的TiO₂是在碳化温度为500℃时形成的。而随着温度的继续升高,TiO₂又向催化活性较低的金红石型转变,所以当碳化温度为500℃时,纳米纤维的光催化性能最佳。

3 结 语

利用静电纺丝的方法制备CNTs/La³⁺共掺杂的TiO₂纳米纤维前驱体,再采用不同温度的碳化得到纳米纤维。经过SEM、BET、FTIR、XRD和光催化性能测试分析,结论为:碳化会使纳米纤维的纤维直径变小,纤维表面粗糙,颜色变深,孔隙变大;纳米纤维比表面积会随着碳化温度的升高而增大;碳化温度会改变TiO₂的晶型,当碳化温度由400℃升高至700℃时,TiO₂的晶型从锐钛矿型转变为金红石型;当碳化温度为500℃时,CNTs/La³⁺共掺杂的TiO₂纳米纤维的光催化性能最优。



参考文献:

- [1] BEAUMONT J J, SEDMAN R M, REYNOLDS S D, et al. Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water[J]. *Epidemiology*, 2008, 19(1): 12-23.
- [2] 周明华, 吴祖成, 汪大翠. 电化学高级氧化工艺降解有毒难生化有

- 机废水[J].化学反应工程与工艺,2001(3):263-271.
- [3] 徐乐瑾.SrTiO₃/CeO₂ 光催化剂的制备及其对偶氮染料的降解[D].浙江:浙江工业大学,2008.
- [4] KAMAT P V.TiO₂ nanostructures:Recent physical chemistry advances[J].Journal of Physical Chemistry C,2012,116(22):11849-11851.
- [5] WU G S,WANG J P,THOMAS F,et al.Synthesis of f-doped flower-like TiO₂ nanostructures with high photoelectrochemical activity[J].Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids,2008,24(7):3503.
- [6] WANG E,HE T,ZHAO L,et al.Improved visible light photocatalytic activity of titania doped with tin and nitrogen[J].Journal of Materials Chemistry,2010,21(1):144-150.
- [7] 申国栋,郭晓玲,冯亚明,等.碳纤维基 N-TiO₂ 复合材料的制备及可见光催化性能研究[J].上海纺织科技,2016(8):49-52.
- [8] 王芳芳,郝露,徐山青,等.CNTs/La³⁺ 共掺杂 TiO₂ 光催化纳米纤维的形貌及性能研究[J].上海纺织科技,2015(12):9-12.
- [9] 曹平,申祚飞.光催化纳米二氧化钛在净化领域中的应用进展[J].洁净与空调技术,2006(2):21-24.
- [10] HASHIMOTO K,IRIE H,FUJISHIMA A.TiO₂ photocatalysis:A historical over view and future prospects[J].Japanese Journal of Applied Physics,2005,44(12):8269-8285.
- [11] 葛鑫,李碧静,胡静,等.焙烧温度对二氧化钛催化性能的影响[J].化学工程,2011,39(11):61-65.
- [12] 沈楠,李川,贾青竹,等.不同煅烧温度制备 TiO₂ 及光解 2-氯苯甲酸[J].环境工程,2015,33(1):154-158.
- [13] 罗利军.具有吸附/光催化协同功能的二氧化钛复合光催化剂的制备及去除双酚 A 的研究[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- [14] CHIU S J,CHENG W H.Promotional effect of copper (II) chloride on the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate)[J].Journal of Analytical & Applied Pyrolysis,2000,56(2):131-143.
- [15] HOLLAND B J,HAY J N.The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-fourier transform infrared spectroscopy[J].Polymer,2002,43(6):1835-1847.
- [16] VARMA S P,LAL B B,SRIVASTAVA N K.IR studies on preoxidized PAN fibres[J].Carbon,1976,14(4):207-209.
- [17] 季敏霞.PAN 原丝在预氧化和碳化过程中微观结构的演变[D].济南:山东大学,2009.
- [18] 黎承前.木质素-聚丙烯腈纳米纤维的制备工艺及应用研究[J].广州:华南理工大学,2015.
- [19] 张晓艳,李浩鹏,崔晓莉.TiO₂/石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性[J].无机化学学报,2009,25(11):1903-1907.
- [20] 张朋,郭建生.纳米 TiO₂/SiO₂ 复合氧化物的制备及其性能研究[J].上海纺织科技,2015(12):31-35.

—————
 (上接第 37 页)

- [3] XUE C H,JIA S T,ZHANG J,et al.Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization[J].Thin Solid Films,2009,517(16):4593-4598.
- [4] CHXE A I.Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization hydrophobization[J].Science and Technology of Advanced Materials,2008,9(3).
- [5] KHALILABAD M S,YAZDANSHENAS M E.Superhydrophobic antibacterial cotton textiles[J].Journal of Colloid and Interface Science,2010,351(1):293-298.
- [6] ZHAO Y,TANG Y,WANG X,et al.Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy[J].Applied Surface Science,2010,256(22):6736-6742.
- [7] LI S H,LI H J,WANG X B,et al.Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes[J].The Journal of Physical Chemistry B,2002,106(36):9274-9276.
- [8] XU B,CAI Z.Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification[J].Applied Surface Science,2008,254(18):5899-5904.
- [9] DOH T,SPANOS C G,RIDLEY P,et al.Pulsed plasma deposition of super-hydrophobic nanospheres[J].Chemistry of Materials,2002,14(11):4566-4571.
- [10] JIANG L,ZHAO Y,ZHAI J.A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J].Angewandte Chemie International Edition,2004,43(33):4338-4341.
- [11] KAZIM A,EREN S,CLEVA O,et al.Tunable, superhydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning[J].Angewandte Chemie International Edition,2004,43(39):5210-5213.
- [12] LIN J Y,CAI Y,WANG X F,et al.Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf[J].Nanoscale,2011,3(3):1258-1262.
- [13] 王丽芳,赵勇,江雷,等.静电纺丝制备超疏水 TiO₂ 纳米纤维网膜[J].高等学校化学学报,2009,30(4):731-734.
- [14] FAKHRALI A,EBADI S V,GHAREHAGHAJI A A,et al.Analysis of twist level and take-up speed impact on the tensile properties of PVA/PA6 hybrid nanofiber yarns[J].E-Polymers,2016,16(2):125-135.
- [15] ZHOU Y M,HE J X,WANG H B,et al.Carbon nanofiber yarns fabricated from co-electrospun nanofibers[J].Materials & Design,2016(95):591-598.

—————
 欢迎征订《纺织检测与标准》

E-mail: fzjcybz@163.com

联系电话:021-55210011-376