碳纤维负载 Pd-TiO_2 光催化材料的制备及表征

傅雅琴[1]，金旭东[1]，倪庆清[2]

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，浙江 杭州 310018)

(2. 信州大学，日本 长野县 386-8567)

摘 要：以 PAN 基碳纤维为载体，采用溶胶-凝胶法制备碳纤维负载 TiO_2 的光催化材料（TiO_2/CF），用常温氧化-还原法在其表面沉积贵金属 Pd 粒子对其改性，制备碳纤维负载 Pd-TiO_2 的光催化材料（Pd-TiO_2/CF）。XRD 分析表明：采用溶胶-凝胶法在碳纤维表面形成了锐钛矿型 TiO_2。选择偶氮类染料酸性橙 II 作为光催化降解目标物，用紫外吸收光谱分析等 TiO_2 负载量的 TiO_2/CF，Pd-TiO_2/CF 和粉末型 TiO_2 的光催化活性。结果表明：TiO_2 在负载条件下光催化活性有所下降；Pd 粒子沉积可有效提高光催化活性；对于酸性橙 II 溶液，Pd-TiO_2/CF 光催化活性较 TiO_2/CF、粉末型 TiO_2 均有显著提高。

关键词：TiO_2；钯；光催化；酸性橙 II

中图法分类号：$TQ342^+.742$ **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2010)06-1075-04

TiO_2 被认为是最有效和环境良好的光催化剂[1,2]，并且已经被广泛应用于治理各种环境污染。由于粉末型 TiO_2 催化剂存在着粉末难以回收、在空气中易于飞散、在水中易于凝聚等缺点，对于 TiO_2 的负载化已经成为一个热点研究领域[3,4]。而 TiO_2 的负载化会由于表面积的减少，遮光性等因素降低其催化性能。因此，对粉末型 TiO_2 进行负载的同时，通过对 TiO_2 进行改性来提光催化活性引起了人们广泛的关注[5]。如今，普遍采用的改性方法有：贵金属沉积[6]，半导体复合[7,8]，金属离子掺杂[8]等，但工艺条件要求较高，影响其实际使用。

在本研究中，选用力学性能优良、与 TiO_2 有良好协同效应的碳纤维为载体，采用溶胶-凝胶法制备碳纤维负载的 TiO_2 光催化材料（TiO_2/CF）。并提出用常温氧化-还原法在 TiO_2/CF 表面沉积贵金属 Pd 进行改性的方法，制备碳纤维负载 Pd-TiO_2 的光催化复合材料（Pd-TiO_2/CF）。常温氧化-还原法反应条件温和，易于控制，所需设备简单，且能够在 TiO_2 表面均匀地沉积被还原得到的 Pd 粒子。在此基础上，通过光催化降解酸性橙 II 溶液，探讨 TiO_2 负载量的 TiO_2/CF、Pd-TiO_2/CF 及粉末型 TiO_2 的催化活性，研究碳纤维作为载体的可行性及 Pd 粒子改性对 TiO_2/CF 光催化活性的影响。

1 实 验

实验用材料为：直径 6.5 μm 的 PAN 基碳纤维，T300C，日本东丽公司；钛酸丁酯（$(C_4H_9O)_4Ti$），化学纯，上海美兴化工有限公司；冰乙酸（CH_3COOH），分析纯，无锡市展望化工试剂有限公司；无水乙醇（CH_3CH_2OH），分析纯，无锡市展望化工试剂有限公司；氯化钯（$PdCl_2$），分析纯，中国医药（集团）上海化学试剂公司；氯化亚锡（$SnCl_2$），分析纯，中国兴远化工试剂厂。

取钛酸丁酯:无水乙醇:冰醋酸:去离子水的质量比为 1:15:2:1，在磁力搅拌作用下，配成混合液。称取约 0.1 g/份表面经硝酸氧化处理的碳纤维，浸渍于该混合液中 30 min，取出晾干后置于恒温干燥箱中，100 ℃烘干 15 min。重复以上操作，涂覆 3 次。将经过涂覆的碳纤维置于箱式电阻炉中缓慢升温至 550 ℃，煅烧 2 h（通过实验优化后的温度和时间），随炉冷却至室温。为了比较，用相同的工艺制备 TiO_2 粉末，作为参照样。

取定量 $PdCl_2$ 及 $SnCl_2$，加入去离子水和盐酸分别配制成一定浓度的 $PdCl_2$ 溶液（通过实验优化后的浓度为 0.3 g/L）和一定浓度的 $SnCl_2$ 溶液（通过实验优化的浓度为 10 g/L）。选取 TiO_2/CF 样品浸渍于 150 mL 的 $SnCl_2$ 溶液 10 min 后取出晾干，再浸渍于 50 mL $PdCl_2$ 溶液 5 min 后置于 70 ℃鼓风干燥箱中烘干。其原理如下：

$$PdCl_2+SnCl_2 = Pd+SnCl_4 \quad (1)$$

收稿日期：2009-06-06

基金项目：长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0654)；浙江省自然科学基金资助项目(Y406310)

作者简介：傅雅琴，女，1965 年生，博士，教授，浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室，浙江 杭州 310018，电话：0571-86843607，E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

万方数据

取定量酸性橙 II 配制成 100 mg/L 酸性橙 II 溶液，滴加盐酸调节 pH=3。取等 TiO_2 负载量的 TiO_2/CF、Pd-TiO_2/CF 和与负载量相等的 TiO_2 的粉末，在相同条件下进行光催化反应，考察其光催化活性。将试样分别浸渍于盛放有 25 mL 酸性橙 II 溶液的试管中，将各试管放置于紫外灯光学反应仪中，进行紫外光照射。光照度为: 120 000~130 000l x，搅拌转速：700 r/min，光源距离 100 mm，紫外灯高 77.7 mm，冷阱外径 49.8 mm，冷阱内径 21.7 mm。随光照时间从光反应仪中依次取出试管。对酸性橙 II 溶液进行吸光度测试。

2 结果和讨论

图 1 为采用溶胶-凝胶法，在 550 ℃条件下煅烧 2 h 制备的 TiO_2/CF 试样的 XRD 图谱。图中出现了明显的 TiO_2 锐钛矿相特征衍射峰，说明在碳纤维表面形成了锐钛矿型的 TiO_2。

衍射线宽度与晶粒度的关系可由谢勒公式表示：

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{D\cos\theta} \quad (2)$$

式中，β 为半峰宽，以弧度计；D 为晶粒直径；λ 为 X 射线波长；θ 是入射 X 射线与晶面的夹角。根据谢勒公式计算得 TiO_2/CF 表面负载的 TiO_2 粒径 D=25.3 nm。

选用酸性橙 II 作为光催化降解对象研究试样的光催化活性。酸性橙 II 作为一种偶氮类酸性染料，其分子式如图 2 所示。由图可知酸性橙 II 分子式中含有苯环，萘环，N=N 结构。

图 3 所示为 100 mg/L 酸性橙 II 溶液分别在等 TiO_2 负载量的 TiO_2/CF、Pd-TiO_2/CF 和粉末型 TiO_2 光催化降解作用下的紫外吸收光谱。结合酸性橙 II 分子式可推测：λ=309 nm 的吸收峰对应苯环/萘环结构，λ=484 nm 的吸收峰对应 N=N 结构。

图 3 中的各主要吸收峰在光照过程中均有明显减弱。当光照时间达到 180 min 时，图中各主要吸收峰均已趋于平坦。说明在此过程中，酸性橙 II 分子中主要难降解结构被逐步催化降解，3 种试样对于酸性橙 II 均具有良好的光催化效果。其中 Pd-TiO_2/CF 光催化降解作用下的酸性橙 II 溶液的紫外吸收峰减弱较图 3a，图 3b 更为明显，说明 Pd-TiO_2/CF 与其余两试样相比具有更高的光催化活性。

根据图 3 中的紫外吸收光谱，由吸光度值（λ_{max}=484 nm）计算溶液浓度，进而对试样的催化活性做

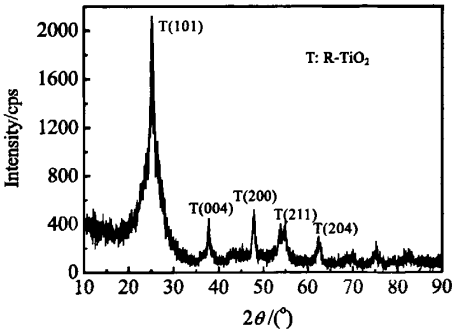


图1 溶胶-凝胶法550 ℃条件下制备TiO_2/CF的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample TiO_2/CF prepared at 550 ℃ by sol-gel method

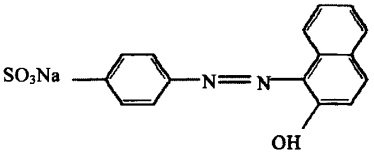


图 2 酸性橙 II 的分子式

Fig.2 Molecular structure of Acid orange II

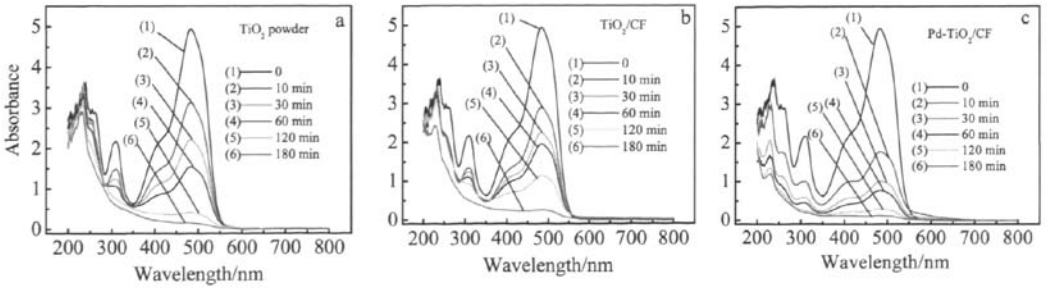


图 3 100 mg/L 酸性橙 II 溶液在不同试样光催化降解作用下的紫外吸收光谱

Fig.3 Ultraviolet absorption spectrum of 100 mg/L acid orange II under photocatalytic degradation by different samples: (a) TiO_2 powder, (b) TiO_2/CF, and (c) Pd-TiO_2/CF

万方数据

出评价。公式如下所示：

$$C = C_0 \times A / A_0 \quad (3)$$

式中：C 为酸性橙 II 溶液浓度；C_0 为酸性橙 II 原溶液浓度；A 为酸性橙 II 溶液经降解后吸光度；A_0 为酸性橙 II 原溶液吸光度。

与粉末型 TiO_2 相比，TiO_2/CF 试样表面 TiO_2 薄膜由于比较致密、表面积较小，减少了与试样表面接触的酸性橙 II 分子数量，不利于光生载流子的生成及转移。同时，由于碳纤维是非透光材料，降低了透光性。因此，TiO_2 经负载后，其催化降解性能将会有不同程度的下降。

图 4 所示为 100 mg/L 酸性橙 II 溶液分别在 TiO_2/CF、TiO_2 粉末和 Pd-TiO_2/CF 的光催化降解作用下的浓度变化曲线。从图中可以看出，反应初期，酸性橙 II 溶液在粉末型 TiO_2 及 TiO_2/CF 催化降解作用下浓度均下降较快。光照 10 min 时，TiO_2/CF 作用下的溶液浓度下降至 58%，甚至低于粉末型 TiO_2 作用下的溶液浓度 63%。这是由于载体碳纤维的存在使 TiO_2/CF 整体的吸附性能优于粉末型 TiO_2。在反应初期，除了 TiO_2/CF 对于酸性橙 II 分子的降解作用以外，溶液中大量的酸性橙 II 被吸附于 TiO_2/CF 表面，这种显著吸附作用加速了溶液整体浓度的降低。因此，反应 10 min 时，TiO_2 /CF 作用下的溶液浓度下降较粉末型 TiO_2 更快。随着反应的进行，TiO_2/CF 表面吸附酸性橙 II 分子趋于饱和，由试样吸附直接降低溶液浓度的作用基本消失。因此，酸性橙 II 溶液的浓度变化主要取决于酸性橙 II 分子的催化降解。此时，粉末型 TiO_2 由于其较大的比表面积和良好的透光性而表现出更高的光催化活性。因此，在随后的光照过程中，粉末型 TiO_2 作用下的溶液浓度下降略快于 TiO_2/CF 作用下的溶液。同时，由于载体碳纤维良好的吸附性能有助于在试样表面富集酸性橙 II 分子，从而提高催化降解速率[9]。这种协同效应在一定程度上提高了 TiO_2/CF 试样整体的催化降解性能，弥补了因负载使其表面积减少而降低的催化性能。由实验结果可知，TiO_2/CF 在对酸性橙 II 溶液的催化降解过程中表现出的光催化活性较粉末型 TiO_2 虽然有所下降，但仍接近于粉末型 TiO_2。这也显示出 PAN 基碳纤维作为催化剂载体的可行性。

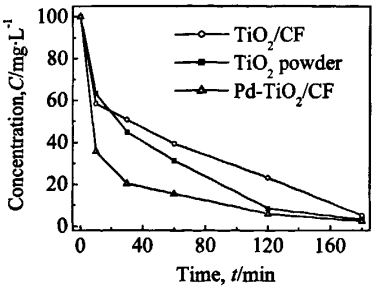


图 4　酸性橙 II 溶液在负载量相等的 TiO_2/CF、粉末型 TiO_2 和 Pd-TiO_2/CF 光催化降解作用下的浓度变化

Fig.4　Evolution of Acid orange II concentration under the photocatalytic degradation by TiO_2/CF, powder TiO_2 and Pb- TiO_2/CF of equal load capacity

Pd-TiO_2/CF 在催化降解 100 mg/L 酸性橙 II 溶液的整个过程中，与等负载量的粉末型 TiO_2 相比，始终表现出更高的光催化活性。由图可知，光照 10 min 时，Pd-TiO_2/CF 降解作用下的溶液浓度下降至 35.7 mg/L；TiO_2/CF 降解作用下的溶液浓度下降至 58.4 mg/L。前者的浓度下降明显大于后者。光照 180 min 时，相应于改性前后试样的酸性橙 II 溶液浓度分别下降至 5.1 mg/L、2.4 mg/L。

根据酸性橙 II 溶液的吸光度变化计算脱色率，公式如下：

$$W = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (4)$$

式中：W 为酸性橙 II 溶液脱色率；A_0 为酸性橙 II 原溶液吸光度；A 为酸性橙 II 溶液经降解后吸光度。

与 TiO_2/CF 相比，Pd-TiO_2/CF 降解作用下对 100 mg/L 酸性橙 II 溶液的脱色率在整个过程中均有所增加，在光照 10 min 时的脱色率增幅达 54.7%；光照 30 min 时，增长幅度最大，达到 62%。而后，由于 Pd-TiO_2/CF 所处溶液的浓度降至较低水平，增长幅度逐渐减小。光照 180 min，增长幅度减小至 2.9%。

同样，也可以计算与粉末型的 TiO_2 相比，Pd-TiO_2/CF作用下的溶液脱色率在整个过程中均高于粉末型的TiO_2，其中，光照30 min时最大增长幅度达到75%。

TiO_2/CF 经沉积 Pd 改性后，其催化活性的提高可以由以下原因解释：N 型半导体 TiO_2 的 Fermi 能级高于贵金属 Pd。在紫外光照射条件下，TiO_2 将有电子从价带激发到导带，同时在价带中产生空穴。由于 Pd 具有比 TiO_2 更高的功函数，TiO_2 导带上的光生电子将从功函数小的 TiO_2 流向功函数大的贵金属 Pd。这一光生电子的流动使得 Pd 粒子表面获得多余的负电荷，而在 TiO_2 表面上则有多余的正电荷，TiO_2 的能带向上弯曲，在 Pd-TiO_2 界面上形成 Schottky 能垒，从而使电子-空穴对的再结合受到了抑制。随着光生电子流动过程的继续，TiO_2 的 Fermi 能级降低，而 Pd 的 Fermi 能级上升，一直到二者的 Fermi 能级相等时为止。这种动态平衡，随着贵金属 Pd 粒子上电子的消耗，Fermi

万方数据

能级下降而被打破，TiO_2 的光生电子再次流向金属 Pd 粒子，使 Fermi 能级重新达到平衡。这就使 TiO_2 产生的光生电子随着光催化反应的进行源源不断地流向贵金属 Pd 粒子，从而降低光生电子-空穴对的复合几率，有效提高 TiO_2 的光催化活性。

3 结 论

1) 通过溶胶-凝胶法在 CF 上可以负载锐钛矿型的 TiO_2 薄膜。在对于酸性橙 II 的降解过程中表现出的光催化活性较粉末型 TiO_2 虽然有所下降，但由于载体碳纤维的协同作用，其催化活性仍接近于粉末型 TiO_2。显示碳纤维作为载体的可行性。

2) 通过室温氧化-还原法在 TiO_2/CF 表面沉积贵金属 Pd 粒子，制备 Pd-TiO_2/CF，对于酸性橙 II 溶液的脱色率较 TiO_2/CF 有明显提高，最大增长幅度达到 62%，说明 Pd 粒子沉积有效提高了 TiO_2/CF 的光催化活性。

3) 经过 Pd 粒子改性的 TiO_2/CF（Pd-TiO_2/CF）对于酸性橙 II 的催化降解活性明显高于等负载量的粉末型 TiO_2，显示了其良好的催化活性。

参考文献 References

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238: 37

[2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2000, 1: 1

[3] Zhang Jianping(张剑平), Sun Zhaomei(孙召梅) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2005, 20(5): 1243

[4] El-sheikh A H, Newman A P, Al-daffaee H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 187: 284

[5] Shen Yi (沈 毅), Ren Fujian(任富建), Liu Hongjuan(刘红娟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1841

[6] Rupa A V, Manikandan D, Divakar D *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2007, 147: 906

[7] Amama P B, Itoh K, Murabayashi M. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 4349

[8] Vives S, Meunier C. *Ceramics International*[J], 2008, 34(1): 37

[9] Huang Zhenghong (黄正宏), Xu Deping(许德平) *et al. New Carbon Materials* (新型碳材料)[J], 2004, 19(3): 229

Preparation and Characterization of Pd-TiO_2 Photocatalytic Materials Supported by Carbon Fibers

Fu Yaqin[1], Jin Xudong[1], Ni Qingqing[2]

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(2. Shinshu University, Japan 386-8567)

Abstract: Carbon-fiber-supported TiO_2 photocatalytic material (TiO_2/CF) was prepared by sol-gel method with PAN-based carbon fibers as support. Then the TiO_2/CF was modified by depositing noble metal Pd particles on its surface by oxidation-redox method at room temperature to obtain carbon-fiber-supported Pd-TiO_2 photocatalytic material (Pd-TiO_2/CF). XRD analysis shows that TiO_2 of anatase was formed on the surface of carbon fibers by sol-gel method. Acid orange II of azo dyes was chosen as the target of photocatalytic degradation, and the photocatalytic activities of TiO_2/CF, Pd-TiO_2/CF and powder TiO_2 of equal load capacity were analyzed by UV absorption spectrum. The results indicate that the photocatalytic activity of powder TiO_2 decreased to some extent under the supported condition; Pd particle deposition increased photocatalytic activity efficiently; the Pd-TiO_2/CF has much higher photocatalytic activity for Acid orange II solution than TiO_2/CF and powder TiO_2.

Key words: TiO_2; Pd; photocatalytic; Acid orange II

Corresponding author: Fu Yaqin, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, P. R. China, Tel: 0086-571-86843607, E-mail: fyq01@zstu.edu.cn

万方数据