

CdS/TiO₂ 纳米管可见光催化剂的制备、表征及光催化活性

周 强^{1,2}, 苑宝玲^{1,*}, 许东兴^{1,2}, 付明来³

¹华侨大学土木工程学院, 福建厦门 361020

²福州大学土木工程学院, 福建福州 350108

³中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 福建厦门 361021

摘要: 以纳米颗粒 TiO₂ (P25) 为原料, 采用水热合成法制备了具有锐钛矿晶型的 TiO₂ 纳米管 (TNTs), 考察了水热反应温度和焙烧温度对 TNTs 形貌和结构的影响. 以具有双官能团结构的有机分子 2-巯基丙酸为偶联剂, 采用原位合成和在线组装的方法将 CdS 量子点 (QDs) 负载于 TNTs 上, 制得了 CdS/TNTs 可见光催化剂, 研究了 2-巯基丙酸浓度对 CdS 负载量和 CdS/TNTs 光催化活性的影响. 结果表明, 在水热温度为 150 °C, 焙烧温度为 400 °C 的条件下, 可制得管径为 8~10 nm, 管壁为 2~3 nm, 管长为数百纳米的锐钛矿型 TNTs. 经 CdS QDs 修饰后, TNTs 的吸收阈值拓展至 580 nm, 在模拟可见光照射下, CdS/TNTs 表现出优异的光催化降解罗丹明 B 性能.

关键词: 二氧化钛; 纳米管; 光催化剂; 硫化镉; 量子点; 罗丹明 B; 2-巯基丙酸; 降解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-12-05. 接受日期: 2012-01-05.

*通讯联系人. 电话: 18906015873; 传真: (0592)6162780; 电子信箱: blyuan@hqu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (50978059, 51178117); 华侨大学高层次人才科研启动基金 (11BS434).

Synthesis, Characterization and Photocatalytic Performance of CdS/TiO₂ Nanotube photocatalyst

ZHOU Qiang^{1,2}, YUAN Baoling^{1,*}, XU Dongxing^{1,2}, FU Minglai³

¹College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361020, Fujian, China

²College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China

³Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, Fujian, China

Abstract: A typical hydrothermal synthesis was employed to prepare titania nanotubes (TNTs) with anatase crystal structure using P25 as a raw material. The effects of hydrothermal reaction temperature, calcination temperature on the morphology and crystal structure of TNTs were investigated. CdS quantum dots (QDs) formed in situ were assembled onto the surfaces of TNTs to form CdS/TNTs nanocomposite photocatalyst by using bifunctional organic linker, thiolactic acid. The effects of thiolactic acid concentration on the loading amount of CdS QDs and photoactivity of CdS/TNTs nanocomposite were also studied. The results indicated that when the hydrothermal reaction and calcination temperatures were 150 and 400 °C, respectively, TNTs have anatase crystal structure with following unique properties, an average diameter of about 8–10 nm, the length of several hundred nanometers with uniform inner and outer diameter along the length direction, tube wall with multilayer structure of about 2–3 nm. After modification with CdS QDs, the absorption of CdS/TNTs nanocomposite in visible light area was enhanced greatly, compared with that of TNTs. The absorption edge of CdS/TNTs was extended to 580 nm. The CdS/TNTs exhibited excellent photocatalytic performance for RhB degradation under visible light irradiation simulated by halogen tungsten lamp.

Key words: titania; nanotube; photocatalyst; cadmium sulfide; quantum dot; rhodamine B; 2-thiolactic acid; degradation

Received 5 December 2011. Accepted 5 January 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-18906015873; Fax: +86-592-6162780; E-mail: blyuan@hqu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (50978059, 51178117) and the Start-up Foundation of

High-Talent Research Project from Huaqiao University (11BS434).

TiO₂ 纳米管 (TNTs) 是纳米 TiO₂ 一种特殊的存在形式, 其比表面积更大, 离子交换和吸附能力更强, 因而具有更好的光催化性能及光电转换效率. 与 TiO₂ 颗粒一样, TNTs 仍然是宽禁带半导体材料, 禁带宽度约为 3.2 eV^[1,2]; 它仅能吸收利用占太阳光 3%~5% 的紫外光, 对可见光的利用效率较低, 因而限制了其广泛应用. 因此, 对 TNTs 进行改性处理, 拓展其对可见光响应范围, 增加对太阳光的利用效率, 显得尤为重要.

目前, TiO₂ 光催化剂的改性方法很多^[3-6]; 相对于传统的改性方法, 窄禁带半导体量子点 (QDs), 如 CdS^[7-9], CdSe^[10,11], PbS^[12] 等修饰处理 TiO₂, 通过控制负载量子点的尺寸, 可调控催化剂吸收不同波长范围的光^[13]. 而且两种半导体材料的复合克服了单一半导体使用的缺陷; 不同禁带宽度的半导体间的协同效应, 增强了催化剂的光稳定性, 降低了光生电子-空穴对的复合率, 提高了光催化效率^[14].

人们已采用离子交换和沉积^[15]、离子交换及通入 H₂S 气体^[16]、四氢呋喃中采用 S 粉和 CdCl₂ 反应^[17]、水浴化学沉积^[18] 等手段, 将 CdS 量子点负载到 TNTs 上, 合成了具有较高活性的催化剂. 但是, 采用上述方法负载 CdS QDs 时, 大都破坏纳米管, 且出现量子点分布不均匀等问题, 因而不能有效地提高纳米管的催化活性. 因此, 将 QDs 有效地负载到 TNTs 表面, 形成结构稳定、高催化活性的纳米复合材料, 仍具有一定的挑战性. 本文以廉价的双官能团有机分子 2-巯基丙酸为偶联剂, 原位合成组装 CdS/TNTs 可见光催化剂, 以避免 CdS QDs 的团聚; 重点研究了合成 TNTs 的影响因素和 2-巯基丙酸浓度对光催化剂性能的影响, 并利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 和紫外-可见光谱 (UV-Vis DRS) 等方法对催化剂进行表征.

1 实验部分

1.1 CdS/TNTs 的制备

将 0.5 g 的 P25 与 30 ml 的 NaOH 溶液 (10 mol/L) 充分混合, 转移到 50 ml 内衬聚四氟乙烯不锈钢反应釜内, 在 150 °C 反应 24 h. 自然冷却至室温, 分离出固体产物, 用蒸馏水洗涤至中性. 将所得

固体浸到 500 ml 的 HCl 溶液 (0.1 mol/L) 中, 酸化 2 h 后, 用蒸馏水洗涤至中性; 将产物置于鼓风干燥箱中, 在 90 °C 干燥 10 h, 自然冷却至室温, 并在 400 °C 焙烧 2 h, 冷却后研磨, 制得 TNTs 粉末.

将 0.25 g 的 TNTs 与 25 ml 的 2-巯基丙酸溶液 (2.0 mol/L) 混合, 搅拌 24 h, 并于 50 °C 干燥 10 h. 加入 25 ml 的 Cd(NO₃)₂ 溶液 (0.2 mol/L), 磁力搅拌 12 h, 然后用蒸馏水洗去多余的 Cd²⁺. 加入 25 ml 的 Na₂S 溶液 (0.5 mol/L), 磁力搅拌 12 h, 用蒸馏水洗去多余离子; 在 80 °C 干燥 10 h, 自然冷却至室温, 即得 CdS/TNTs 可见光催化剂.

1.2 催化剂的表征

采用日本 Hitachi S-4800 型场发射 SEM 观察样品的表面形貌. 采用配备的 Genesis XM2 型 X 射线探测能谱仪 (EDX) 进行元素分析. 用 JEM-2010 型高分辨 TEM 观察纳米管和负载量子点的形貌和结构特征, 工作电压 200 kV. 采用荷兰帕纳科公司 X'Pert ProX 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相. Cu K_α 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描步长 0.02°/s, 扫描范围 2θ = 20°~80°. 用配备有积分球的日本 Shimadzu UV-2450 型紫外可见分光光度计测定样品的漫反射吸收光谱, 扫描范围 200~800 nm.

1.3 催化剂的评价

以 RhB 水溶液 (10 mg/L) 为目标污染物, 以 500 W 的卤钨灯为光源, 借助组合滤光片获得 420~800 nm 的可见光, 测定样品的可见光催化活性. 催化剂用量 0.5 g/L. 在暗室反应阶段, 将催化剂和染料溶液在避光条件下搅拌 1 h, 以保证染料在催化剂表面上的吸附达平衡, 然后进行光照. 每隔一定时间取混合液 2 ml, 离心后取 1.5 ml 上清液, 稀释一倍, 用紫外-可见分光光度计测其吸光度.

2 结果与讨论

2.1 水热反应温度对 P25 样品形态结构的影响

图 1 为 P25 及其在不同水热温度反应 24 h 后的 SEM 照片. 可以看出, P25 纳米颗粒基本为球形, 颗粒大小均匀, 粒径为 25 nm 左右. 当水热反应温度为 70 °C 时, 球形纳米颗粒开始剥离分层, 产生纳米薄片; 在 90 °C 时, 样品为纳米薄片和纳米纤维状

混合形态, 表明纳米薄片开始向一维的纳米纤维或纳米管转化; 至 110 °C 时, 纳米薄片大量转化为直径约为 10 nm, 长度为几百纳米的一维纳米纤维或者纳米管结构. 与较低温度制备的纳米管相比, 当水热反应温度升至 150 °C 时, 纳米颗粒已完全转化为纳米管结构, 且形态结构清晰, 有所增加, 管径变

化不大. 这与 Seo 等^[19]的结果基本一致.

2.2 焙烧温度对 TNTs 形态结构和晶型的影响

图 2 为 TNTs 及其经不同温度焙烧后的 TEM 照片. 可以看出, 当焙烧温度低于 400 °C 时, TNTs 均能保持较好的管状形态; 在 500 °C 时, 样品的管状结构大都遭到破坏, 原来的长直管发生塌陷, 已见

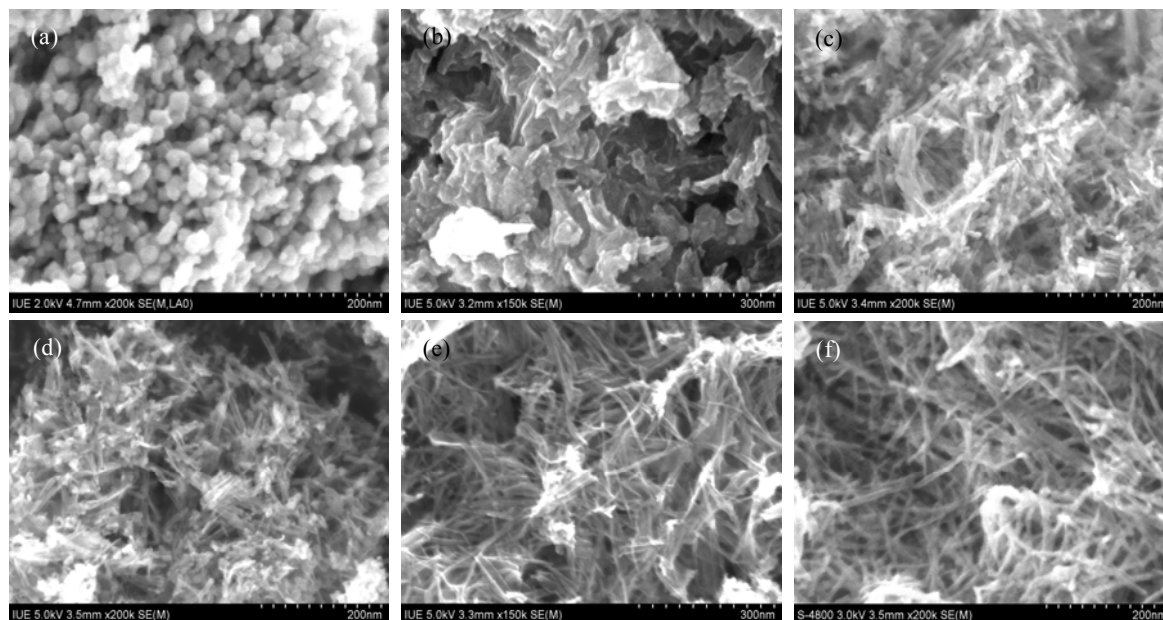


图 1 P25 及其在不同水热温度反应 24 h 后的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of P25 and its samples treated at different hydrothermal temperatures for 24 h. (a) P25; (b) 70 °C; (c) 90 °C; (d) 110 °C; (e) 130 °C; (f) 150 °C.

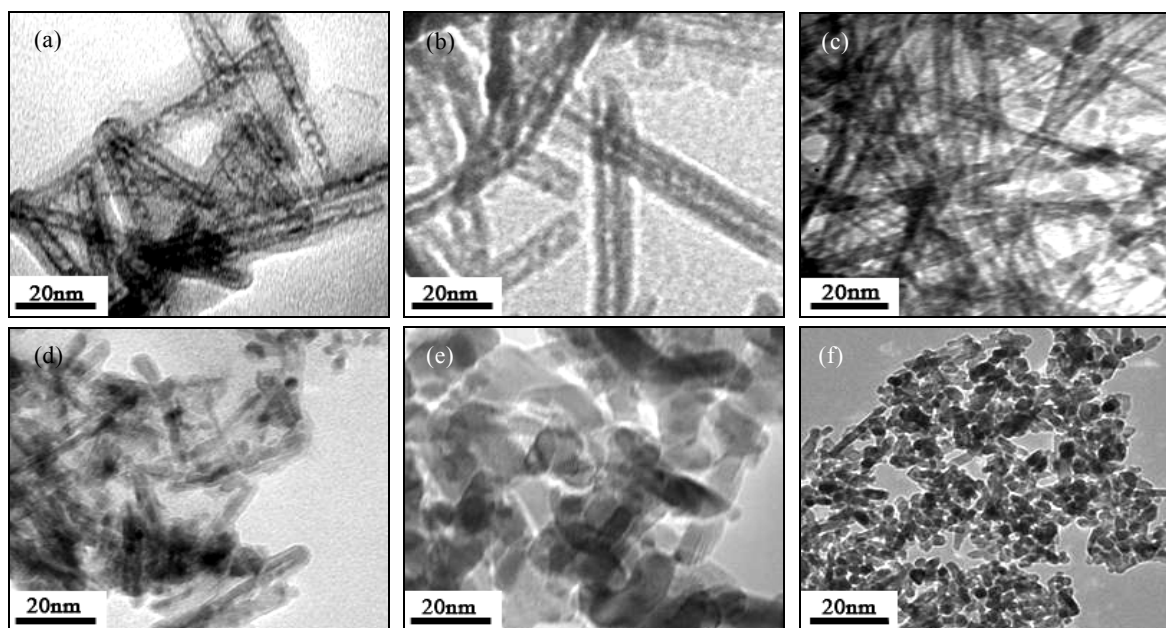


图 2 不同温度焙烧后 TNTs 的 TEM 照片

Fig. 2. TEM images of TNTs and their samples calcined at different temperatures. (a) TNTs; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 500 °C; (e) 600 °C; (f) 700 °C. TNTs—titania nanotubes.

不到纳米管的空腔,为纳米管和纳米棒的混合物;至 600 °C 时,纳米管发生塌陷并烧结在一起,管状结构被完全破坏,呈纳米棒形态;当焙烧温度上升至 700 °C 时,纳米棒进一步转化为纳米颗粒,呈现不规则的颗粒形态。

图 3 为 TNTs 及其经不同温度焙烧后的 XRD 谱。由图可见,焙烧前 TNTs 为无定形结构,主要为 H₂Ti₃O₇^[20] 和 H_xTi_{2-x/4}□_{x/4}O₄ (x = 0.75, □ = vacancy)^[21] 等钛酸盐类物质。当 TNTs 在 300 °C 焙烧时,纳米管开始由无定形结构转变为锐钛矿晶型,但并不明显,主要发生钛酸盐的脱水反应;至 400 °C 时,出现典型的锐钛矿 TiO₂ 的衍射峰,此时钛酸盐产物可能进一步发生脱水反应生成 TiO₂^[22]。随着焙烧温度的进一步提高,锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰增强,表明纳米管的结晶度升高;直至 700 °C 时,样品仍保持为锐钛矿型晶型。综合考虑,TNTs 于 400 °C 下焙烧为宜。

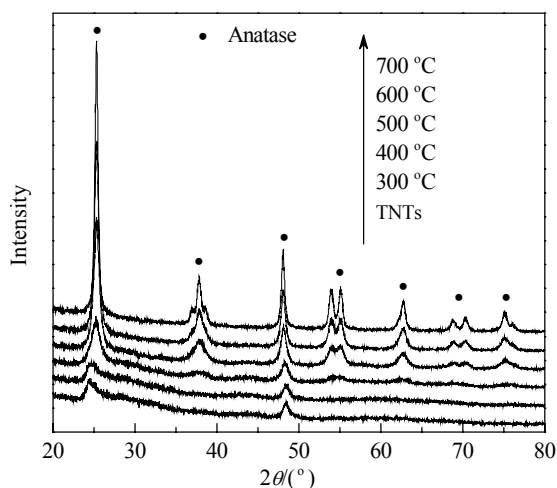


图 3 TNTs 及其经不同温度焙烧后的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of TNTs and their samples calcined at different temperatures

2.3 2-巯基丙酸浓度对 CdS 负载量影响

图 4 为 2-巯基丙酸浓度对 CdS/TNTs 中 CdS 负载量及光催化活性的影响。可以看出,当 2-巯基丙酸浓度为 0.1 mol/L 时,CdS 负载量 (Cd/Ti 质量比) 为 0.124;至 0.3 mol/L 时增至 0.41 左右;继续增至 0.9 mol/L 时,CdS 含量没有明显增加。当 2-巯基丙酸浓度为 1.2 mol/L 时,CdS 负载量较 0.9 mol/L 时增加了 1 倍,Cd/Ti 质量比为 1.11;随着 2-巯基丙酸

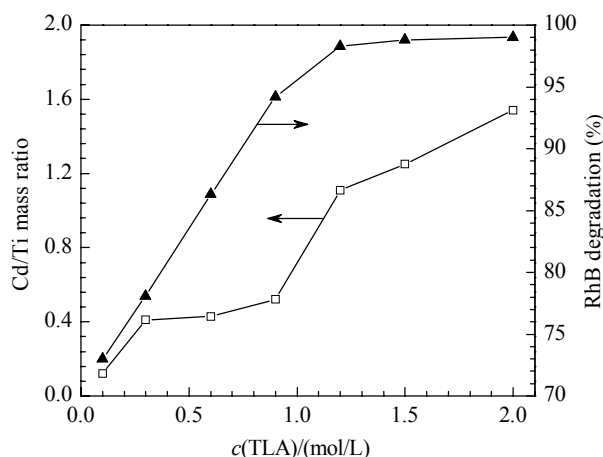


图 4 2-巯基丙酸浓度对 CdS/TNTs 中 CdS 负载量及光催化活性的影响

Fig. 4. The effects of 2-thiolactic acid (TLA) concentration on CdS loading and photocatalytic activity of CdS/TNTs.

浓度的继续增加,CdS 负载量增加的速度趋于缓慢,至 2.0 mol/L 时,Cd/Ti 比增至 1.53 左右。可见,随着 2-巯基丙酸浓度的增加,CdS 负载量逐渐增加。当 2-巯基丙酸浓度为 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 和 2.0 mol/L 时,CdS/TNTs 样品上 RhB 降解率分别达到 73%, 78.1%, 86.3%, 94.2%, 98.3%, 98.8% 和 99%。从光催化的效果来看,随着 2-巯基丙酸浓度的增加,CdS/TNTs 的光催化活性逐渐提高;当超过 1.2 mol/L 时,样品活性提高幅度不大。因此,本文选用 2.0 mol/L 的 2-巯基丙酸水溶液来制备 CdS/TNTs 催化剂。

2.4 CdS/TNTs 样品的形貌

图 5 是 CdS/TNTs 的 SEM 照片和元素组成谱。由图可见,经 2-巯基丙酸预处理和负载 CdS 后,TNTs 仍保持了完整的管状结构形态;同时,样品中除含有 Ti, O, S 和 Cd 外,未检测到其它杂质。

图 6 是 CdS/TNTs 的 TEM 照片。可以看出,TNTs 沿管长方向具有均匀的内径和外径,管径为 8~10 nm,管壁为 2~3 nm,管长为数百纳米。负载 CdS QDs 后,TNTs 的形态结构保持完整,CdS 均匀负载到 TNTs 表面,粒径约为 8 nm。由高分辨 TEM 照片可见,TNTs 暴露出来的晶面晶格条纹宽度为 0.35 nm,对应于锐钛矿相 TiO₂(101) 晶面(见 I 区);CdS 暴露出来的晶面晶格条纹宽度为 0.34 nm,对应于闪锌矿相 CdS(111) 晶面(见 II 区)。

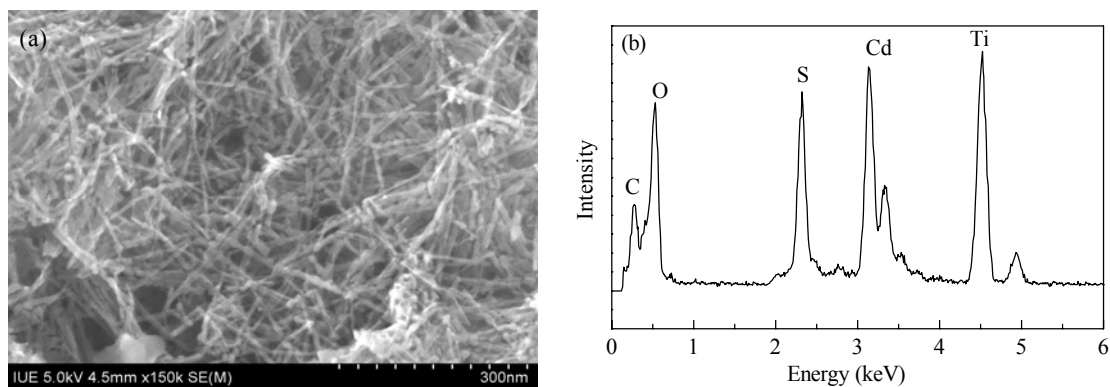


图 5 CdS/TNTs 的 SEM 照片和元素组成谱

Fig. 5. SEM image (a) and EDX spectrum (b) of CdS/TNTs.

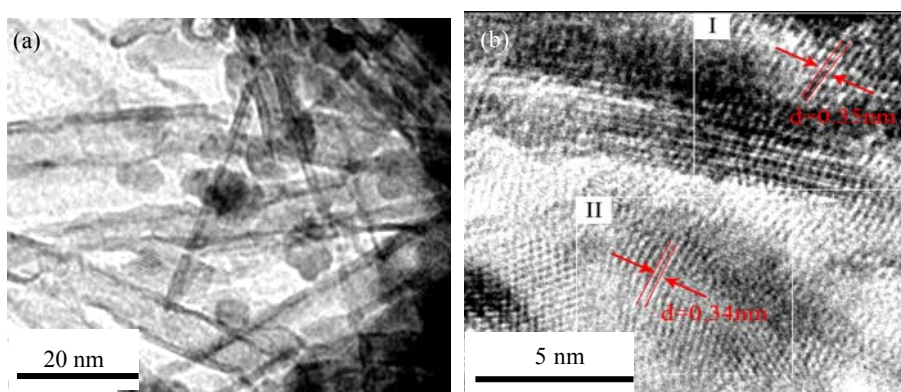


图 6 CdS/TNTs 的 TEM 照片

Fig. 6. TEM images of CdS/TNTs. (a) TEM; (b) HRTEM.

2.5 XRD 结果

图 7 为 TNTs 和 CdS/TNTs 的 XRD 谱. 由图可见, TNTs 在 $2\theta = 25.3, 36.9, 48.1, 53.9$ 和 62.7° 处出现衍射峰, 分别对应于锐钛矿相 TiO_2 (101), (103), (200), (105) 和 (204) 晶面的衍射 (JCPDS 01-083-

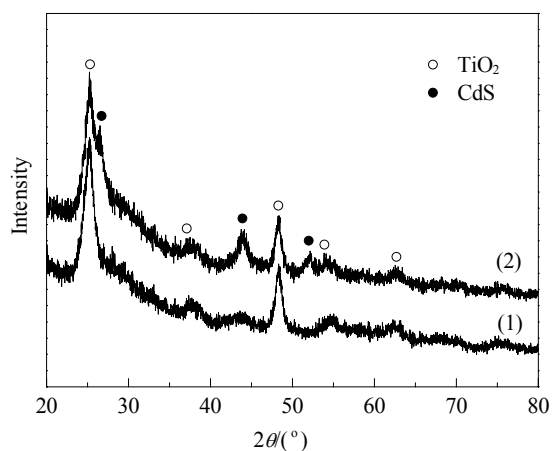


图 7 TNTs 和 CdS/TNTs 的 XRD 谱

Fig. 7. XRD patterns of TNTs and CdS/TNTs. (1) TNTs; (2) CdS/TNTs.

2243)^[23]. CdS/TNTs 样品于 $2\theta = 26.4, 43.9$ 和 52.0° 处分别出现对应于立方闪锌矿相 CdS (111), (220) 和 (311) 晶面的衍射峰 (JCPDS 01-089-0440)^[24]. 根据 Scherrer 公式算得 CdS 的平均粒径为 8.24 nm. 这与 TEM 结果基本一致.

2.6 UV-VisDRS 结果

图 8 为不同催化剂样品的 UV-Vis 谱. 可以看出, TNTs 与 P25 仅在紫外光区有较强的吸收, 光吸收阈值分别为 380 和 420 nm. 由公式 $E_g = 1239.8/\lambda$ 算得 TNTs 的能带间隙为 3.26 eV, 接近锐钛矿型 TiO_2 的禁带宽度 (3.24 eV). 由于 CdS QDs 对 TNTs 的修饰, CdS/TNTs 催化剂在可见光区域的吸收强度明显增强, 光吸收阈值拓展至 580 nm, 并在 400~500 nm 区域具有较强的可见光吸收.

2.7 催化剂的光催化活性

图 9 为不同催化剂样品在可见光下对 RhB 降解反应结果. 由图可见, 可见光照射 4h 后, 由于染料本身具有一定的光敏化作用, 空白样 RhB 的浓度

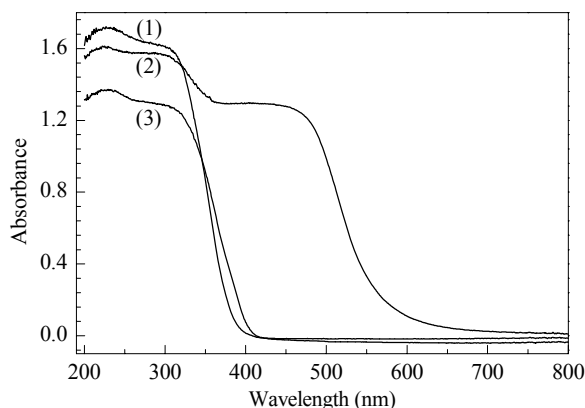


图 8 不同催化剂样品的 UV-Vis 谱

Fig. 8. UV-Vis spectra of different catalyst samples. (1) TNTs; (2) CdS/TNTs; (3) P25.

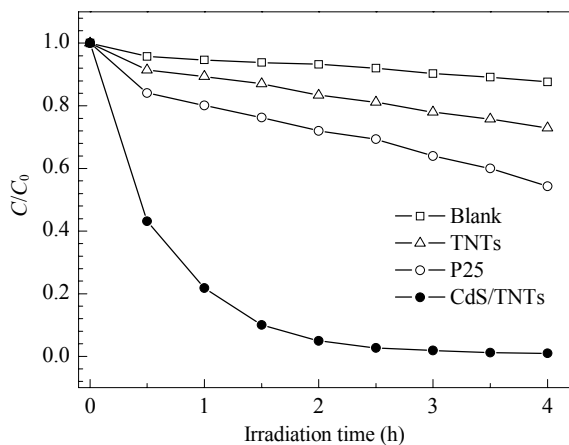


图 9 不同催化剂样品在可见光下对 RhB 的光催化降解活性

Fig. 9. Photocatalytic activity of different catalyst samples for RhB degradation under visible light.

稍微有降低. P25 结晶度高于 TNTs, 有利于光催化反应的进行, 因而催化活性更高, 二者对 RhB 脱色率分别为 45.7% 和 27.1%; 而 CdS/TNTs 上 RhB 脱色率达 99%.

经 CdS QDs 修饰的 TNTs 上形成 CdS/TNTs 异质结构材料, 当激发光源的光子能量 ≥ 3.2 eV 时, TiO₂ 的价带电子发生跃迁, 形成 $e^- - h^+$ 对, 部分在瞬间发生复合而湮灭, 少部分迁移到 TiO₂ 表面, 与 H₂O 和 O₂ 等发生氧化-还原反应, 产生超氧化物 (O₂⁻)、纯态氧 (¹O₂)、过氧化氢 (H₂O₂) 和羟基自由基 (\cdot OH) 等具有高活性的组分^[25], 最终将有机物矿化或氧化分解成小分子物质. 在可见光照射下, 光子能量不足以激发宽禁带的 TiO₂, 而窄禁带 CdS 则

有可能受到激发, 产生 $e^- - h^+$ 对. 由于 TiO₂ 的导带电位比 CdS 的高, 受激发的 CdS 产生的 e^- 迁移到 TiO₂ 的导带上, 而 h^+ 则会留在 CdS 价带上, 从而实现 e^- 和 h^+ 的分离, 抑制了 $e^- - h^+$ 对的复合. 由于 TNTs 本身具有的孔道结构以及 TiO₂ 和 CdS QDs 之间的电荷传递效应, 从而拓展了 TNTs 的光谱响应范围, 提高了量子效率和光催化活性.

3 结论

通过水热合成法制备出管径为 8~10 nm, 管壁为 2~3 nm, 管长为数百纳米的锐钛矿型 TNTs. 以具有双官能团结构的有机分子 2-巯基丙酸为偶联剂, 将原位合成的粒径约为 8 nm 的 CdS, 通过在位组装方式负载到 TNTs 表面, 制备了 CdS/TNTs 可见光催化剂. 该催化剂的光吸收阈值可扩展至 580 nm, 提高了 TiO₂ 对可见光甚至近红外线光的响应性能. 另外, 通过两种不同禁带宽度半导体材料间的协同效应, 增强了复合催化剂的光稳定性, 降低了光生电子-空穴对的复合率, 提高了光催化效率, 对 RhB 的脱色率达到 99%, 为 TiO₂ 光催化剂在可见光下的应用提供一种新的方法.

参 考 文 献

- 1 向全军, 余家国. 催化学报 (Xiang Q J, Yu J G. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 525
- 2 Li Q, Guo B D, Yu J G, Ran J R, Zhang B H, Yan H J, Gong J R. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 10878
- 3 Ines B, Bostjan J, Manca L, Dejan C, Danilo S. *Nanotechnology*, 2011, **22**: 085705
- 4 温艳媛, 丁昆明. 催化学报 (Wen Y Y, Ding H M. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 36
- 5 Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A. *J Phys D*, 2006, **39**: 2498
- 6 Meng Z D, Zhu L, Choi J-G, Park C-Y, Oh W-C. 催化学报 (*Chin J Catal*), 2011, **32**: 1457
- 7 Dibbell R S, Youker D G, Watson D F. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 18643
- 8 Jang J S, Choi S H, Kim D H, Jang J W, Lee K S, Lee J S. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 8990
- 9 Li C L, Yuan J A, Han B Y, Jiang L, Shangguan W F. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 7073
- 10 Robel I, Subramanian V, Kuno M, Kamat P V. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**: 2385
- 11 Ivan M-S, Sixto G, Thomas M, Francisco F-S, Tenesa L-V, Roberto G, Juan B. *Nanotechnology*, 2008, **19**: 424007
- 12 Ratanatawanate C, Tao Y, Balkus K J. *J Phys Chem C*, 2009, **113**: 10755

- 13 Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, Kuno M, Kamat P V. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 4007
- 14 Jang J S, Ji S M, Bae S W, Son H C, Lee J S. *J Photochem Photobiol A*, 2007, **188**: 112
- 15 Zhang Y J, Wu Y P, Wang Zh H, Hu Y R. *Rare Metal Mater Eng*, 2009, **38**: 1514
- 16 Hodos M, Horvath E, Haspel H, Kukovecz A, Konya Z, Kiricsi I. *Chem Phys Lett*, 2004, **399**: 512
- 17 Li H, Zhu B L, Feng Y F, Wang Sh R, Zhang Sh M, Huang W P. *J Solid State Chem*, 2007, **180**: 2136
- 18 Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 1124
- 19 Seo H-K, Kim G-S, Ansari S G, Kim Y-S, Shin H-S, Shim K-H, Suh E-K. *Sol Energ Mater Sol Cell*, 2008, **92**: 1533
- 20 Du G H, Chen Q, Che R C, Yuan Z Y, Peng L M. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**: 3702
- 21 Ma R Zh, Bando Y, Sasaki T. *Chem Phys Lett*, 2003, **380**: 577
- 22 Zhang M, Jin Zh Sh, Zhang J W, Guo X Y, Yang J J, Li W, Wang X D, Zhang Zh J. *J Mol Catal A*, 2004, **217**: 203
- 23 Khitrova V I, Bundule M F, Pinsker Z G. *Kristallografiya*, 1977, **22**: 1253
- 24 Rodic D, Spasojevic V, Bajorek A, Onnerud P. *J Magn Mater*, 1996, **152**: 159
- 25 Liu G M, Li X Zh, Zhao J C, Horikoshi S, Hidaka H. *J Mol Catal A*, 2000, **153**: 221