

# PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 复合材料的 制备和光催化性能研究

刘贺峰, 赵东风, 李石\*, 杜聪聪, 王永强

(中国石油大学(华东)化学工程学院环境与安全工程系, 山东 青岛 266580)

**摘要:**以钛酸四丁酯为钛源, 硝酸铁为铁源, 尿素为氮源, 采用溶胶-凝胶法合成了纳米级 TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub>。在此基础上, 采用原位氧化法, 用 PANI 对纳米级 TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub> 进一步修饰改性, 提高其光催化活性, 并与商业化的 P25 一起用于降解甲基橙模拟有机废水的研究。结果表明, PANI 修饰协同 Fe、N 元素掺杂能大幅度地提高二氧化钛的光催化活性, 表现出良好的协同效应, 使得模拟废水的降解率达 80% 以上。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; Fe-N 共掺; 聚苯胺; 光催化性能

**中图分类号:** TB39

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)03-0120-04

## Preparation of PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> composite material and its photocatalytic performance

LIU He-feng, ZHAO Dong-feng, LI Shi\*, DU Cong-cong, WANG Yong-qiang

(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> and Fe/N-TiO<sub>2</sub> are prepared by sol-gel method with tetrabutyl titanate as the titanium source, ferric nitrate as iron source and urea as nitrogen source. In order to enhance its photocatalytic activity, the nano-TiO<sub>2</sub> and Fe/N-TiO<sub>2</sub> are modified by *in situ* oxidation with PANI. The modified nano-TiO<sub>2</sub> and Fe/N-TiO<sub>2</sub> are used to degrade the ethyl orange simulated wastewater in combination with the commercial P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst. The results show that TiO<sub>2</sub> doped with Fe and N and modified by PANI shows the improved the photocatalytic activity. Their excellent synergy makes the simulated wastewater degradation rate as high as 80%.

**Key words:** TiO<sub>2</sub>; Fe-N doped; polyaniline; photocatalytic properties

21 世纪以来, 光催化技术作为一种理想的环境污染治理技术, 在水的净化、空气的净化、有毒有害物质的控制等方面展现了巨大的潜力和良好的应用前景。目前, 半导体光催化剂如 TiO<sub>2</sub>、CdS、ZnO、SnO<sub>2</sub> 等是研究较为广泛, 被认为最具工业化前景的光催化剂。尤其是 TiO<sub>2</sub> 类光催化材料, 由于其高活性、高稳定性、无毒无害、成本廉价等一系列优点而成为一种最倍受重视的光催化剂<sup>[1-3]</sup>。虽然对纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的研究已有几十年的历史, 但由于光生载流子的复合速率高, 量子产率低(约 4%), 可见光利用率低, 纳米颗粒易聚集、流失, 分离、回收困难等缺点限制了其在工业上的应用<sup>[4]</sup>。

研制量子产率高和太阳能利用率高是当前解决光催化技术中难题的重点和热点之一。随着对 TiO<sub>2</sub> 光催化剂掺杂改性的深入, 优良的导电性材料逐渐进入了人们的视野。在各种导电聚合物中, 聚

苯胺(PANI)具有良好的导电性能和优良的环境稳定性, 成为对 TiO<sub>2</sub> 敏化改性的理想材料<sup>[5-6]</sup>。笔者在自制纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒、Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒基础上, 利用 PANI 对样品进一步改性修饰, 并对各样品颗粒进行光催化性能测试和微观结构表征。研究表明, PANI 表面改性的 Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒在紫外光和可见光条件下, 均有良好的光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒和 Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的制备

室温下取一定量的钛酸四丁酯, 加入到 30 mL 无水乙醇中, 用磁力搅拌器搅拌 30 min, 混合均匀, 得到均匀透明溶液 A; 将无水乙醇、冰醋酸和蒸馏水按一定比例充分均匀混合, 得到溶液 B。在磁力搅拌下, 将溶液 B 缓慢滴加到溶液 A 中, 得到均匀透

收稿日期: 2014-10-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51202294); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(14CX06102A, R1404006A)

作者简介: 刘贺峰(1989-), 男, 硕士生, 研究方向为绿色光催化剂研发与应用, upc\_lhf@163.com; 赵东风(1968-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事大气污染与防治, 水污染的防治及回用等研究, zhaodf@vip.sina.com; 李石(1978-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多孔功能材料方面的研究, 通讯联系人, lishi19785460@163.com。

明的溶胶,陈化后得到凝胶并置于 80℃ 恒温真空干燥箱中烘干,得到干凝胶。将干凝胶研磨成粉末,置于箱式电阻炉中,400℃ 下恒温煅烧 2 h,自然冷却至室温,再次研磨,得到纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。

保持其他实验条件不变,在溶液 B 中添加一定量的硝酸铁和尿素,得到 Fe-N 共掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒<sup>[7-9]</sup>。

## 1.2 PANI/TiO<sub>2</sub> 颗粒和 PANI/Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的制备

将一定量的过硫酸铵加入到一定量盐酸溶液中,在剧烈搅拌的情况下,加入一定量的自制 TiO<sub>2</sub> 颗粒并缓慢加入定量的苯胺单体,滴加结束后反应体系继续反应数小时,整个反应在冰浴中完成。最后用乙醇洗涤样品数次以去除体系中部分低分子质量的 PANI,再用蒸馏水洗去溶液中残存的各盐酸、乙醇等杂质,低温干燥,研磨后得到 PANI 表面改性纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒。

保持其他实验条件不变,用自制 Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒取代纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒,得到 PANI 表面改性 Fe-N 共掺纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒<sup>[10-11]</sup>。

根据上述催化剂制备方法制备的催化剂如表 1 所示。

表 1 催化剂一览表

编号	催化剂	掺杂元素	表面改性
1	TiO <sub>2</sub>	—	—
2	2% PANI/TiO <sub>2</sub>	—	PANI
3	0.1% Fe-30% N-TiO <sub>2</sub>	Fe/N	—
4	2% PANI/0.1% Fe-30% N-TiO <sub>2</sub>	Fe/N	PANI

## 1.3 催化剂的表征

采用荷兰帕纳科 X'Pert Pro MPD 型多晶粉末 X-射线衍射仪对各试样进行物相分析,工作电流为 40 mA,工作电压为 40 kV。利用日立 S4800 型场发射扫描电子显微镜和日本电子 JEM-2100UHR 型透射电子显微镜观察各样品微观形貌结构。利用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2020-M 型比表面分析仪测定各样品的比表面积。

## 1.4 光催化性能测试

光催化反应在 SGY 多功能光化学反应仪上进行。

配制一定浓度的甲基橙水溶液 250 mL,为模拟污染物。同时加入适量纳米二氧化钛复合材料,磁力搅拌,分别在紫外光和可见光照射下考察其光催

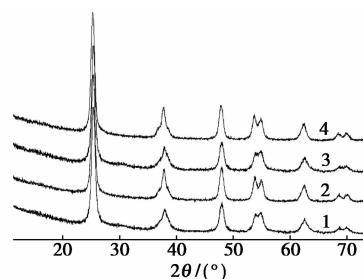
化活性。每隔 20 min 取 10 mL 反应液离心分离,取上层清液用 UV-260 紫外可见分光仪(岛津公司)测定溶液吸光度(甲基橙测定波长为 465 nm),溶液中模拟污染物的浓度变化采用相对吸光度值的变化来表征,即:  $C_t/C_0 = A_t/A_0$  ( $C_t$ 、 $A_t$  分别为  $t$  时刻溶液中模拟污染物的浓度和吸光度,  $C_0$ 、 $A_0$  分别为溶液中模拟污染物的初始浓度和吸光度)<sup>[12]</sup>,反应时间为 100 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构和表面形貌分析

#### 2.1.1 X 射线衍射分析

各样品的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—TiO<sub>2</sub>; 2—PANI/TiO<sub>2</sub>; 3—Fe-N-TiO<sub>2</sub>; 4—PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub>

图 1 各样品的 XRD 图谱

与 TiO<sub>2</sub> 的标准 XRD 图(见标准卡 JCPDS No. 89-4921 No. 21-1276)比较可知,各样品表现出结晶良好的锐钛矿晶型结构( $2\theta = 25.3^\circ$ )。Fe-N-TiO<sub>2</sub> 和 PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射谱图中特征峰均略微向左偏移,约为  $0.5^\circ$ ,说明 Fe<sup>3+</sup> 取代了 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti<sup>4+</sup><sup>[13-14]</sup>,但未出现 Fe、N 元素的特征峰,这是由于掺杂 Fe、N 元素的量很少或高度分散于晶格内部导致<sup>[15]</sup>。PANI/TiO<sub>2</sub> 和 PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 样品的 X 射线衍射谱图没有发现 PANI 的衍射峰,仅出现了锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰。这两方面的原因:一是 PANI 的本身的结晶性不高;二是 PANI 在 TiO<sub>2</sub> 表面高分散以及 PANI 被吸附到纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面,导致聚苯胺分子链受限,降低了聚苯胺结晶度所致。但两图谱中在  $36.8^\circ$  处均有弱峰出现, $54^\circ$  和  $55^\circ$  出峰值高。

通过 Scherer 公式  $D = Kl/(\beta \cos \theta)$  估算样品 TiO<sub>2</sub>、PANI/TiO<sub>2</sub>、Fe-N-TiO<sub>2</sub>、PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 的晶体粒度分别为 21.3、22.0、18.5、20.1 nm。比较发现,Fe、N 元素的掺杂可以抑制晶粒长大,这是因为高温下 Fe 或 N 进入 TiO<sub>2</sub> 晶格时会产生晶格畸变,影响 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长。PANI 包覆后粒径略有

增大<sup>[10]</sup>。

### 2.1.2 BET 分析

各样品的比表面积如表 2 所示。

表 2 催化剂比表面积一览表

编号	催化剂	BET 比 表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Langmuir 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
1	TiO <sub>2</sub>	77.3196	120.3977
2	2% PANI/TiO <sub>2</sub>	71.5875	115.6031
3	0.1% Fe-30% N-TiO <sub>2</sub>	124.1912	198.0430
4	2% PANI/0.1% Fe-30% N-TiO <sub>2</sub>	115.6716	185.9498

从表 2 看出, Fe-N-TiO<sub>2</sub> 的比表面积 (BET, 124.191 2  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 比 TiO<sub>2</sub> (BET, 77.319 6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 高; PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 的比表面积 (BET, 115.671 6  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 比 PANI/TiO<sub>2</sub> (BET, 71.587 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 高。而 PANI/TiO<sub>2</sub> 的比表面积比 TiO<sub>2</sub> 低; PANI/Fe-N-TiO<sub>2</sub> 的比表面积比 Fe-N-TiO<sub>2</sub> 低。比表面积的大小与晶粒尺寸有关, 与 XRD 粒径分析结果相符合。

### 2.1.3 SEM、TEM 分析

各样品的 SEM 照片如图 2 所示, 各样品的 TEM 照片如图 3 所示。

通过 SEM 和 TEM 观察制备样品的微观特征可以看出, 各样品尺寸均为纳米级别, 在形貌上与 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒相似, 均为球型或近球型。根据照片统计 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子平均粒径约为 20 nm 左右, 粒径大小与 Scherrer 公式计算结果相符合。

以 TiO<sub>2</sub> 和 PANI/TiO<sub>2</sub> 为例, 从图中可以看出两者在结构上没有明显差异, 但 PANI/TiO<sub>2</sub> 分散均匀,

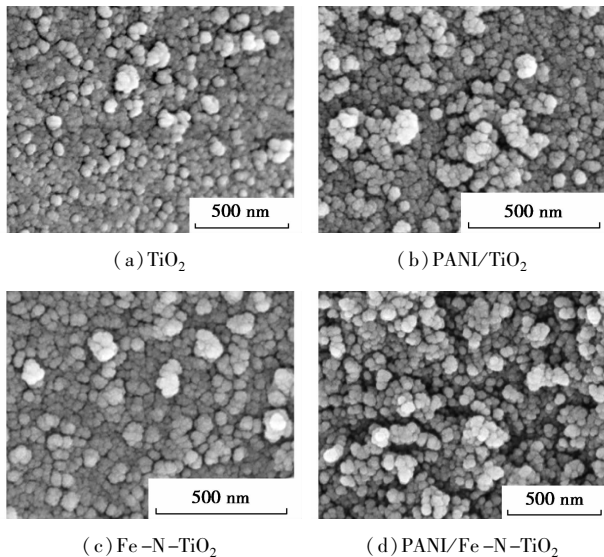


图 2 样品的 SEM 图

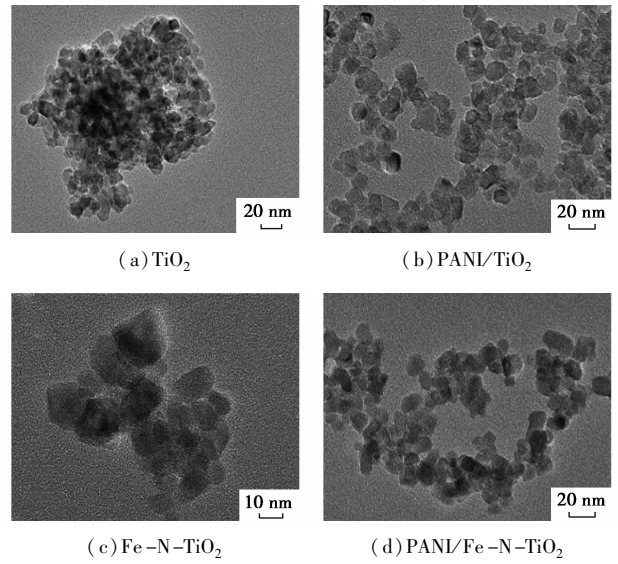


图 3 样品的 TEM 图

而 TiO<sub>2</sub> 团聚严重。TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒大小较均匀, 粒子表面能高, 表面活性大, 粒子很容易团聚。而 PANI/TiO<sub>2</sub> 由于纳米 TiO<sub>2</sub> 较强的表面效应, 使得苯胺在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒表面发生聚合, 形成了 PANI 包覆 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的结构壳-层结构。这种紧密接触的 PANI 与 TiO<sub>2</sub> 界面在有利于光生载流子的分离的同时对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的团聚产生两方面的影响: 一方面包覆在 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面的 PANI 高分子链起到空间位阻的作用, 阻碍了微粒间的团聚; 另一方面, 由于掺杂态的聚苯胺链上含有一定量的正电荷, 形成双电层, 双电层之间的排斥力抵消了粒子之间的相互吸引作用, 有利于微粒的分散。

### 2.2 光催化降解甲基橙

在紫外和可见光下各样品催化降解甲基橙溶液的速率如图 4 所示。

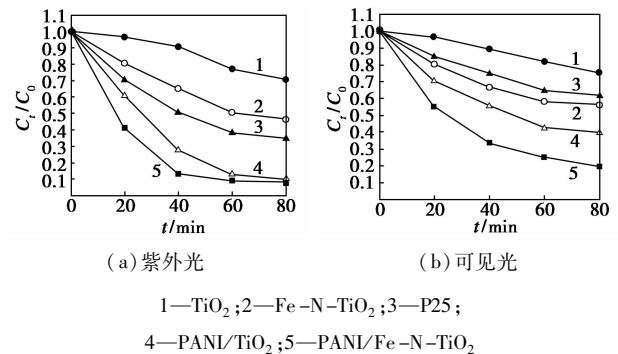


图 4 各样品催化降解甲基橙溶液的速率

由图 4 可知, 在紫外光下降解甲基橙溶液反应的光催化活性为 TiO<sub>2</sub> < Fe/N-TiO<sub>2</sub> < PANI-TiO<sub>2</sub> < PANI-Fe/N-TiO<sub>2</sub>; 在可见光条件下降解甲基橙溶

液反应的光催化活性为 TiO<sub>2</sub> < PANI-TiO<sub>2</sub> < Fe/N-TiO<sub>2</sub> < PANI-Fe/N-TiO<sub>2</sub>。

紫外光条件下,较高的电子-空穴的复合率为限制条件。可见光条件下,对可见光的吸收能力为限制条件。Fe/N-TiO<sub>2</sub> 和 PANI-TiO<sub>2</sub> 在不同条件下光催化活性的变化有两方面的原因:一是元素掺杂的影响。Fe、N 元素的掺杂可以并入 TiO<sub>2</sub> 晶格,取代了晶格中的 Ti 和 O 或处于晶格的间隙位置,形成掺杂能级,降低了带隙能,增强了对可见光的吸收能力<sup>[16-17]</sup>。少量 Fe 分散在二氧化钛的表面上作为电荷陷阱,延缓了电子-空穴的复合<sup>[18]</sup>;二是 PANI 包覆的影响,PANI 是空穴传输的良导体,PANI 提高了 TiO<sub>2</sub> 界面电荷转移能力,降低了光生电子和光生空穴的复合速率<sup>[5]</sup>。

PANI-Fe/N-TiO<sub>2</sub> 在紫外光和可见光条件下,在催化降解深度和催化降解速率方面均表现出良好的光催化活性,其光催化性能远高于商业化的 P25。其试样在紫外光下对甲基橙的降解率达到了 90%,在可见光下对甲基橙的降解率也达到了 80%。结果证明,适量 PANI 的包覆及适量 N 和 Fe 的掺杂表现出良好的协同效应<sup>[19]</sup>,能有效提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。

### 3 结语

PANI-Fe/N-TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub>、Fe/N-TiO<sub>2</sub> 和 PANI-TiO<sub>2</sub> 相比,表现出良好的光催化性能。PANI-Fe/N-TiO<sub>2</sub> 中 Fe、N、PANI 的最佳配比有待进一步实验确定。多相 TiO<sub>2</sub> 的制备及其机理的研究尚不明晰,将会是未来研究的热点内容。

### 参考文献

[1] Dagherir R, Drogui P, Robert D. Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(10): 3581-3599.

[2] Gupta S, Tripathi M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Chin Sci Bull*, 2011, 56(16): 1639-1657.

[3] Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, et al. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4): 2242-2250.

[4] 许建文,王继元,陈韶辉,等. 二氧化钛在催化领域的研究进展[J]. *现代化工*, 2011, (5): 21-24.

[5] Zhang H, Zong R, Zhao J, et al. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO<sub>2</sub> with PANI[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3803-3807.

[6] 胡伟,任冠杰,张见玲,等. 通过 RAFT 聚合制备经 GMA 偶联的 PMMA/TiO<sub>2</sub> 杂化纳米复合物[J]. *现代化工*, 2011, (4): 41-44.

[7] Chen L, Li H P, Zhang K, et al. Magnetic and optical properties of N-doped, Fe-doped and (N, Fe)-codoped anatase TiO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 608: 186-190.

[8] Yang G D, Jiang Z, Shi H H, et al. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(25): 5301-5309.

[9] Zhang K, Wang X D, Guo X L, et al. Preparation of highly visible light active Fe-N co-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> photocatalyst by fast sol-gel method[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(2): 2246-2255.

[10] Nabid M R, Golbabaee M, Moghaddam A B, et al. Polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Enzymatic synthesis and electrochemical properties[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2008, 3(10): 1117-1126.

[11] Cheng Y, An L, Zhao Z S, et al. Preparation of polyaniline/TiO<sub>2</sub> composite nanotubes for photodegradation of AZO Dyes[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2014, 29(3): 468-472.

[12] 李石. 三维有序大孔二氧化钛光催化降解有机废水研究[J]. *硅酸盐通报*, 2012, 31(4): 818-821.

[13] Izadyar S, Fatemi S. Fabrication of X zeolite based modified nano TiO<sub>2</sub> photocatalytic paper for removal of VOC pollutants under visible light[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(32): 10961-10968.

[14] Charanpahari A, Umare S S, Sasikala R. Effect of Ce, N and S multi-doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 282(0): 408-414.

[15] Wen L P, Liu B S, Zhao X J, et al. Synthesis, characterization, and photocatalysis of Fe-doped TiO<sub>2</sub>: A combined experimental and theoretical study[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 36: 1-10.

[16] Niu M, Cheng D, Cao D. Understanding photoelectrochemical properties of B-N codoped anatase TiO<sub>2</sub> for solar energy conversion[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(31): 15911-15917.

[17] Fisher M B, Keane D A, Fernández-Ibáñez P, et al. Nitrogen and copper doped solar light active TiO<sub>2</sub> photocatalysts for water decontamination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 130-131(0): 8-13.

[18] Zhou M, Yu J, Cheng B, et al. Preparation and photocatalytic activity of Fe-doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(1): 159-163.

[19] Li Z, Wang X, Jia L, et al. Synergistic effect in Fe/N co-doped anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface and the adsorption of di-, tri- and polyatomic gases: A DFT investigation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1061(0): 160-165. ■