

文章编号: 1001-3555 (2012)05-0442-07

# 板式纳米碳纤维负载二氧化钛光催化复合材料的 制备及降解甲基橙的研究

因 博, 龙东辉, 徐 伟, 许 胜, 乔文明<sup>1)</sup>, 凌立成  
(华东理工大学 化学反应工程国家重点实验室, 上海 200237)

**摘 要:** 以板式纳米碳纤维为载体, 采用酸性氧化法对载体进行预处理之后, 使用钛酸异丙酯为钛源, 高温水热法制备了二氧化钛/纳米碳纤维复合光催化剂, 并考察了其对于甲基橙的光催化去除能力及循环反应性能. 复合材料中二氧化钛含量通过改变前驱体组成进行调节. 材料的结构性能通过氮气吸附、X 射线衍射 (XRD)、能谱分析仪 (EDS)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、热重分析仪 (TG-DSC) 等测试技术进行了表征. 结果表明, 锐钛矿型的二氧化钛以纳米颗粒形式均匀分散在纳米碳纤维表面, 从而形成了高度分散的二氧化钛/碳纤维纳米复合材料. 另外, 复合系统中中孔吸附作用的存在, 与纳米二氧化钛的光催化产生协同作用, 增强了复合材料在紫外光照射下对于水溶液中甲基橙的去除能力. 在光照射下反应 120 min 时, 不同负载量样品对甲基橙的去除率最高可达 80.1%, 不同煅烧温度样品最高可达 79.2%. 此外, 光催化剂有着良好重复利用性能, 3 次循环反应后对甲基橙去除率仍可保持 80.0%.

**关 键 词:** 板式纳米碳纤维; 二氧化钛; 复合材料; 光催化降解; 循环性能

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

近年来, 由于二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 光催化剂有着高活性、强氧化电位以及化学稳定性等优点, 被广泛应用于太阳能转化以及环境污染治理等领域<sup>[1-3]</sup>. 然而, 由于二氧化钛相对较宽的禁带宽度以及较高的光激发电荷载流子复合速率, 其光反应效率受到了很大程度的限制. 将炭与二氧化钛掺杂或者将二氧化钛与炭材料复合制备复合催化剂后, 具有增加催化剂比表面积、增强电子界面效应、增加催化剂稳定性, 甚至产生可见光响应性等优点, 从而显著提高光催化反应效果, 所以此类复合材料逐渐吸引了科学界的注意力<sup>[4-6]</sup>.

近来研究集中在通过与纳米结构碳材料复合将二氧化钛进行改性, 例如碳纳米管 (Carbon nanotubes)<sup>[7-9]</sup> 和石墨烯 (Grapheme)<sup>[10-11]</sup>. 碳纳米纤维 (CNF) 是一种新型碳材料, 由于其有着良好的中孔结构, 较高的比表面积以及有序可控的微观纳米结构, 因此被认为是传统碳质载体材料良好的替代材料之一<sup>[12]</sup>. 近年来, 作为催化剂载体纳米碳纤维已经表现出了独特的性质<sup>[13]</sup>, 碳纳米纤维的微观排列结构中, 纤维表面可提供丰富的适合活性金

属小颗粒附着的边缘位点<sup>[12]</sup>, 这使其具备作为良好催化剂载体的条件.

根据炭层排列方向纳米碳纤维通常被分为 3 种类型: 炭层排列垂直于纤维轴的板式纳米碳纤维 (Platelet Carbon Nanofiber), 炭层排列与纤维轴存在一定角度的鱼骨式纳米碳纤维 (Fishbone Carbon Nanofiber) 以及炭层平行于纤维轴的管式纳米碳纤维 (Tubular Carbon Nanofiber), 碳纤维炭层的排列方式对于负载在其表面的金属催化剂活性有着极大的影响<sup>[14-18]</sup>, 根据之前的报道, 板式纳米碳纤维其炭层排列取向与纤维轴呈  $90^\circ$  夹角, 这种排列方式相比于其它两种纳米碳纤维的炭层排列方式可以使边缘原子充分暴露, 具有最大边缘对基面原子比例, 从而促进反应过程中激发电子的传输<sup>[19]</sup>, 同时可以为许多光电催化材料提供良好载体环境<sup>[20-21]</sup>. 然而, 之前有人报道将催化剂活性纳米颗粒均匀分布在纳米纤维表面会比传统碳材料更有难度, 纳米纤维的自身结构以及表面化学性能都对制备过程中催化剂颗粒的分布有着显著的影响<sup>[22]</sup>.

首先采用酸性氧化对板式纳米碳纤维进行预处

收稿日期: 2012-07-31; 修回日期: 2012-09-17.

作者简介: 因 博, 男, 1985 年生, 山西太原人, 博士研究生. E-mail: yb@mail.ecust.edu.cn

1) 通讯联系人, 乔文明. Fax: +86-21-64253730, E-mail: qiaowm@ecust.edu.cn

理,之后采用高温水热合成法制备 TiO<sub>2</sub>/PCNF 复合材料.对复合材料结构特征、形貌等进行了表征,并以甲基橙为探针,对复合材料光催化性能进行了评价.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

1.1.1 样品预处理 称取适量原料 PCNF,浸入浓盐酸与浓硝酸(体积比 HCl:HNO<sub>3</sub> = 3:1)混合溶液,在 70 °C 恒温水浴环境下,超声浸渍 5 h,酸化处理完成后将样品离心分离(8 000 r/min),使用去离子水将样品反复洗至 pH 接近 7,放入鼓风烘箱(50 °C)内烘干待用.

1.1.2 TiO<sub>2</sub>/PCNF 制备 称取预处理完成的 PCNF 0.1 g,缓慢滴加 80 mL 异丙醇(IPA, 99.7%,上海凌峰化学试剂有限公司)后常温下超声处理 10 min,滴加 0.06 mL 二乙烯三胺(DETA, 98%,上海凌峰化学试剂有限公司)并温和搅拌 2 min,磁力搅拌下滴加适量前驱体反应物钛酸异丙酯(TIP, Aladdin Chemistry Co Ltd),将混合物转移入容积 100 mL 水热反应釜中,200 °C 条件下反应 24 h 后取出并冷却至室温,沉淀物离心分离后使用无水乙醇彻底洗涤,放入鼓风烘箱(60 °C)12 h 烘干,将样品放入管式高温电阻炉中(升温速率 1 °C/min),空气中煅烧 2 h,冷却后可得到样品 TiO<sub>2</sub>/PCNF.

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/PCNF 样品表征

利用美国康塔公司生产的 Quadrasorb SI-MP 吸附仪,以 N<sub>2</sub> 为吸附介质,77 K 条件下测定样品孔结构参数.测试前样品 200 °C 真空环境下脱气 12 h,采用 BET 法测定比表面积,总孔孔容 V<sub>t</sub> 由相对压力 P/P<sub>0</sub> = 0.985 时测得,孔径分布通过脱附数据由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法得到;元素分析采用美国 EDAX 公司成产 Falion60s 能谱仪测试;热重分析在美国 TA 公司生产的 SDT Q-600 综合热分析仪上进行,在 100 mL/min 空气流速条件下升温至 700 °C,升温速率 10 °C/min;利用日本理学电机株式会社生产 Rigaku D/max 2550V 全自动多晶 X 射线衍射仪进行物相分析,Cu 靶射线,电流 20 mA,电压 40 kV,扫描范围 10° ~ 80°;微观形貌采用日本 HITACHI 公司生产 S-4800 扫描电子显微镜与日本 JEOL 公司生产 JEM2100 透射电子显微镜进行观测;有机反应物降解前后吸光度采用中国普析通用公司生产 T6 紫外-可见分光光度计测定.

### 1.3 光催化性能测试

采用有机物甲基橙水溶液(100 mg/L)作为探针研究样品光催化性能,反应时样品加入(1 g/L)特制石英反应器置于高强度氙灯(PLS-SXE300UV, CERMAX, 美国)垂直照射下,反应液面距光源 5 cm,经过滤光片过滤后光波长为 220 ~ 400 nm.反应过程中甲基橙溶液的浓度变化通过紫外-可见分光光度计(T6, PERSEE, 中国)进行测定,测定波长设定为 465 nm.

光降解反应结束后对催化剂样品进行回收、洗涤,再次循环反应,以考察样品稳定性以及重复使用性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 孔结构分析

N<sub>2</sub> 吸脱附曲线如图 1 所示,所有曲线均表现出典型的 IV 型吸脱附曲线特征,特征迟滞回线表明了样品均以中孔结构为主<sup>[23]</sup>.根据 BJH 法计算可得 PCNF 孔径分布以 3 ~ 4 nm 为主,表 1 为样品孔结构参数.由表 1 可知,样品比表面积、孔容均随着样品 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加而降低,这是由于 TiO<sub>2</sub> 颗粒生长并附着于 PCNF 表面后,由于少量颗粒的团聚与聚集,阻塞了载体表面部分孔隙结构,从而降低了比表面积与孔容,而 TiO<sub>2</sub> 负载量越大,被阻塞的孔越多,其比表面积与孔容也越小.

表 1 样品孔结构参数

Table 1 Parameters of porosity for PCNF and TiO<sub>2</sub>/PCNF composites

Samples	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> · g)	V <sub>t</sub> /(cm <sup>3</sup> · g)
PCNF	246	0.96
20% TiO <sub>2</sub> /PCNF	202	0.69
40% TiO <sub>2</sub> /PCNF	153	0.51
60% TiO <sub>2</sub> /PCNF	111	0.323
80% TiO <sub>2</sub> /PCNF	87	0.21

S<sub>BET</sub>: BET surface area; V<sub>t</sub>: Total pore volume

### 2.2 热失重分析

复合催化剂中 TiO<sub>2</sub> 含量通过热失重分析进行测定,图 2 为样品随着温度变化时的质量变化曲线.根据样品最大失重速率时的温度,可以得到复合催化剂样品的燃烧点<sup>[24]</sup>温度约为 610 ~ 630 °C,

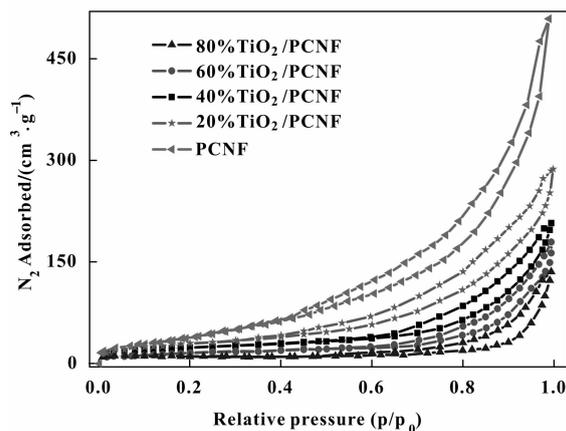


图1 样品氮气吸脱附曲线

Fig. 1  $N_2$  adsorption/desorption isotherms of PCNF and  $TiO_2/PCNF$  composites

然而载体 PCNF 的燃烧点可以高达  $660\text{ }^\circ\text{C}$ ，这是由于复合催化剂表面存在金属氧化物，在高温反应过程中，产生氧原子从而带来氧化反应活性位点促进了燃烧反应的发生。此外，从图 2 可以看出最终制备得到的复合催化剂中  $TiO_2$  与载体 PCNF 的质量比与理论值十分吻合。

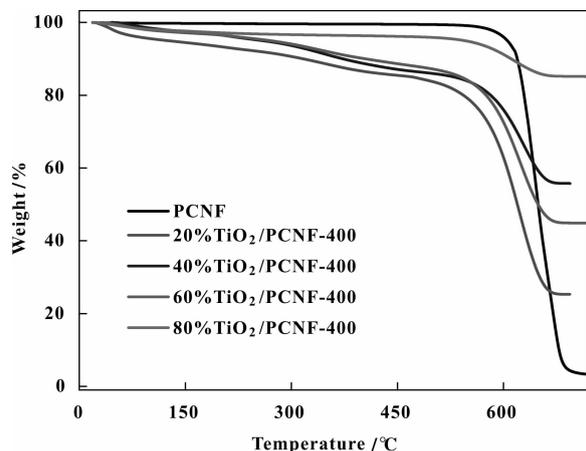


图2 样品热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of PCNF and  $TiO_2/PCNF$  composites

### 2.3 XRD 分析

图 3 为不同煅烧温度下制备样品的 XRD 图谱，由图可知，煅烧温度较低时，只可以观察到较为明显的石墨宽峰，而随着煅烧温度的逐渐升高， $TiO_2$  峰变得明显和尖锐。一般来说<sup>[25]</sup>锐钛矿型  $TiO_2$  具有更好的光催化降解效果，而随着煅烧温度的升高， $TiO_2$  晶型会从锐钛矿型逐步向金红石型发生转变，而由图 3 中可以看出，在煅烧温度达到  $500\text{ }^\circ\text{C}$

时样品并未出现明显的金红石晶型的  $TiO_2$  特征峰，这是由于制备过程中  $TiO_2$  颗粒均匀而稳定的结合于 PCNF 表面， $TiO_2/PCNF$  有着较强的热力学稳定性，其较高的界面能抑制了高温煅烧时  $TiO_2$  的晶型转变。另外，通过谢勒方程计算<sup>[26]</sup>可得  $TiO_2$  颗粒大小为  $10\text{ nm}$  左右。

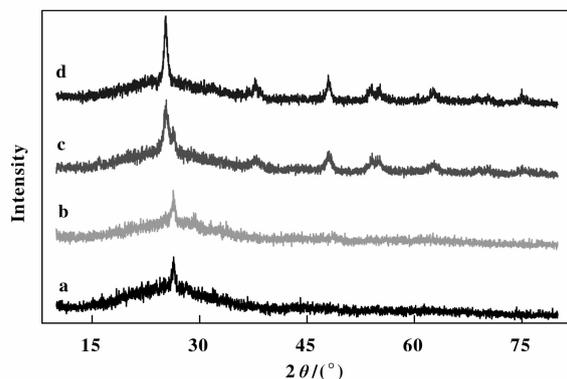


图3 样品 XRD 曲线

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (a)  $TiO_2/PCNF-200$ , (b)  $TiO_2/PCNF-300$ , (c)  $TiO_2/PCNF-400$ , (d)  $TiO_2/PCNF-500$ 

### 2.4 微观形貌分析

图 4 为各样品微观表面形貌，4(a)图可以看出原料 PCNF 具有板式炭层排列结构，其炭层排列与纤维轴生长方向垂直，由图可得 PCNF 纤维直径约为  $100\text{ 至 }150\text{ nm}$  之间，作为催化剂载体其表面的层状结构有利于二氧化钛颗粒的附着与聚集，同时可以为反应提供充足的接触面积。由 4(b)图可知，经过酸性预处理之后的载体具有良好的附着性能， $TiO_2$  可以均匀包覆在 PCNF 表面，并未形成大量裸露的载体表面，同时可得附着在载体表面的  $TiO_2$  颗粒尺寸约为  $10\text{ ~ }20\text{ nm}$ 。而纯  $TiO_2$  粉末样品中  $TiO_2$  颗粒尺寸在  $30\text{ nm}$  以上，这表明载体 PCNF 的存在有效抑制了反应过程中  $TiO_2$  颗粒的团聚与生长。图中并未发现大量散落的  $TiO_2$  颗粒，这表明由载体 PCNF 交叉堆叠所形成的网架结构，充分附着了  $TiO_2$  并对其起到了支撑作用，从而保证了反应过程中反应物与催化剂的充分、长时接触，有效提高反应效率。4(c)图可知样品表面仅存在 Ti、O、C 元素，表明制备过程中 PCNF 表面有效生长了  $TiO_2$  组分而并未生成其它杂质化合物，同时根据元素含量分析结果得到  $TiO_2$  含量为  $81\%$ ，与之前热失重分析结果十分吻合。

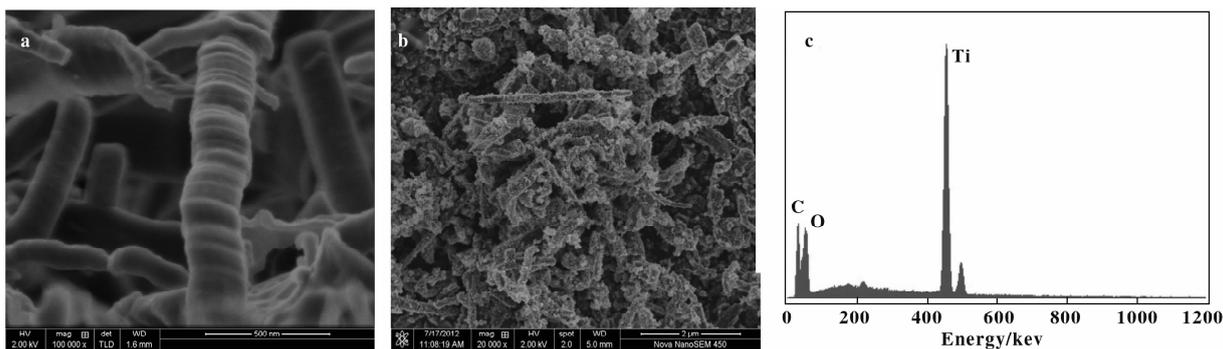


图4 样品 SEM 图片

Fig. 4 SEM images of (a) PCNF, (b)  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ , (c) EDS spectrum of 80%  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 

图5为样品透射电子显微镜图片,图5(a)可以看出PCNF具有十分明显且完整的板式层状结构,其炭层生长方向与纤维轴呈垂直角,同时由图可得PCNF直径约为150 nm,这与之前扫描电子显微镜图片相吻合.5(b)为 $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 复合催化剂透射电镜图片,可以看到 $\text{TiO}_2$ 颗粒均匀包覆在载体表面,且颗粒尺寸均一,表明载体的存在有效促进了催化剂颗粒分散,抑制其团聚与聚集,从而增加了反应界面以及反应物与催化剂组分接触几率,

提高反应效率.通过计算可得 $\text{TiO}_2$ 颗粒尺寸为10 nm左右,这与之前XRD测试结果相吻合.5(c)为 $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 样品高分辨倍数下TEM图片,可以观察到 $\text{TiO}_2$ 颗粒具有多晶晶格结构,其衍射环也反映了其多晶结构的特点,此外根据载体与 $\text{TiO}_2$ 颗粒间不同结构可以观察到复合材料的复合边界.根据图5(c),计算可得 $\text{TiO}_2$ 晶面间距为0.333 nm,从而推算出其晶面(110),此结果与XRD结果相吻合.

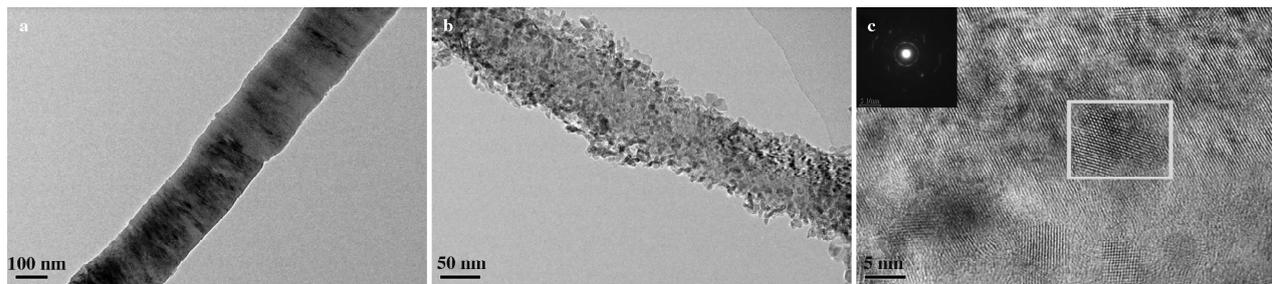


图5 样品 TEM 图片

Fig. 5 TEM images of (a) PCNF, (b)  $\text{TiO}_2$ , (c, d)  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 

## 2.5 复合催化剂光降解活性评价

图6为系列 $\text{TiO}_2$ 担载量催化剂样品对甲基橙去除率变化曲线,图6(a)为紫外光照下120 min反应时间内甲基橙去除曲线,图6(b)为暗反应条件下甲基橙去除率变化曲线.由图可以看出,随着样品中 $\text{TiO}_2$ 含量的增加,对于甲基橙去除率逐渐增加,在紫外光照条件下20%  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ -400、40%  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ -400、60%  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ -400以及80%  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ -400的甲基橙去除率分别可达到20.1%、59.5%、60.3%和80.1%,而据图6(b)可知,暗反应条件下样品对于甲基橙去除率最高仅

为12%左右,表明紫外光照射使得样品对甲基橙去除率产生较大程度增加.结合之前 $\text{N}_2$ 吸脱附测试结果可知,PCNF具有一定比表面积与孔容,在负载 $\text{TiO}_2$ 后,其比表面积与孔容并减少,但是根据文献[27]报道,通常材料孔径为被吸附物1.7~3倍时,其吸附效果为最佳.甲基橙分子约为1.5 nm左右,由于复合催化剂孔径分布以3~4 nm为主,所以样品对于甲基橙有一定的吸附去除效果.暗反应条件下样品去除甲基橙为物理吸附,与紫外光下反应结果对比可证明光催化降解的存在及其效果.

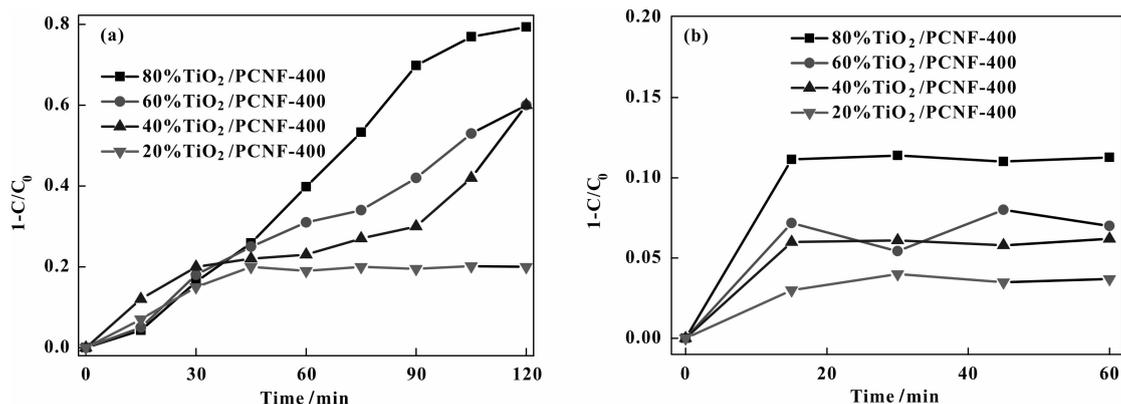


图6 不同担载量  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$  样品对甲基橙去除率曲线

Fig. 6 Degradation of MO over composites with series  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$  ratio, (a) UV Irradiation and (b) in dark started at 0 min

图7为系列煅烧温度催化剂样品对甲基橙去除率变化曲线,由图可知随着制备过程中煅烧温度的升高,样品对甲基橙去除率逐渐增加,当煅烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品在反应时间120 min内对甲基橙去除率可以达到79.2%。结合前述XRD结果可知,随着煅烧温度升高样品逐渐形成更加完美的锐钛矿晶型,根据文献报道<sup>[25]</sup>锐钛矿晶型 $\text{TiO}_2$ 具有更好的光催化降解活性,当煅烧温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品并未产生较好锐钛矿晶型 $\text{TiO}_2$ 颗粒,当温度高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时高活性 $\text{TiO}_2$ 颗粒逐渐形成,对于甲基橙去除率有明显提升。

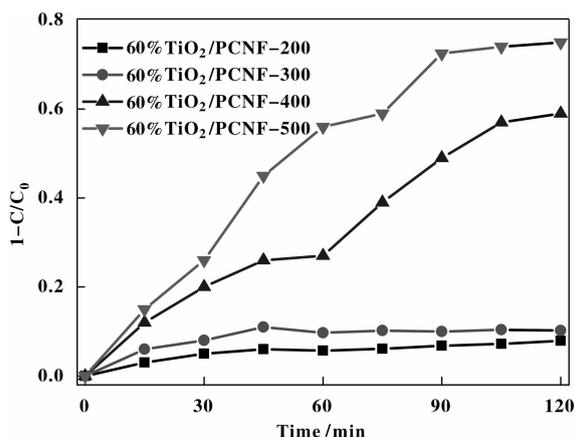


图7 不同煅烧温度  $\text{TiO}_2/\text{PCNF}$  甲基橙去除率曲线

Fig. 7 Degradation of MO over composites with series calcination temperature, UV irradiation started at 0 min

图8为 $80\% \text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 样品进行光降解反应前后甲基橙溶液对比图,由图可以直观、清晰地看出经过反应之后,原本呈现深橙黄色的甲基橙溶液颜色几乎褪去,与纯净水颜色非常接近,这表明

$\text{TiO}_2/\text{PCNF}$ 对于水溶性有机物甲基橙的去除十分有效。

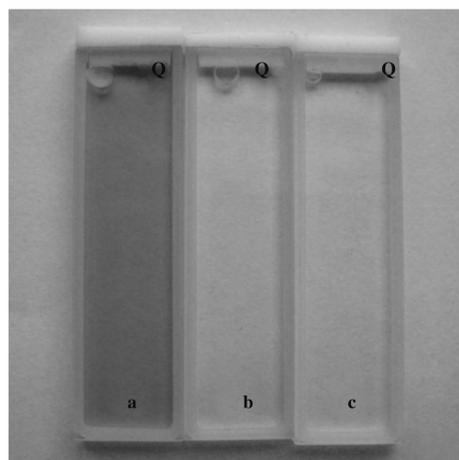


图8 甲基橙溶液光催化评价反应前后对比图

Fig. 8 Picture of MO solution before and after the reaction  
(a) MO solution before reaction; (b) MO solution after reaction;  
(c) Purified water

## 2.6 复合催化剂循环反应性能评价

图9为 $80\% \text{TiO}_2/\text{PCNF}-400$ 复合催化剂在紫外光照下,3次循环反应过程中甲基橙去除率变化曲线。由图可得3次循环反应中120 min对于甲基橙去除率分别为80.1%、80.2%和80.0%,表明经过3次反应后样品对于甲基橙去除率并未降低,且仍保持了较高的反应速率。由于制备过程中,前驱体在高温水热反应中生成 $\text{TiO}_2$ 颗粒与经过预处理的载体表面大量活性官能团以化学键形式结合而非简单物理附着,故我们制备的复合催化剂具有较好的稳定性, $\text{TiO}_2$ 颗粒不会在反应过程中由于强烈搅拌

等因素从载体上脱落,使其在重复循环使用中仍能保持较高的反应活性.

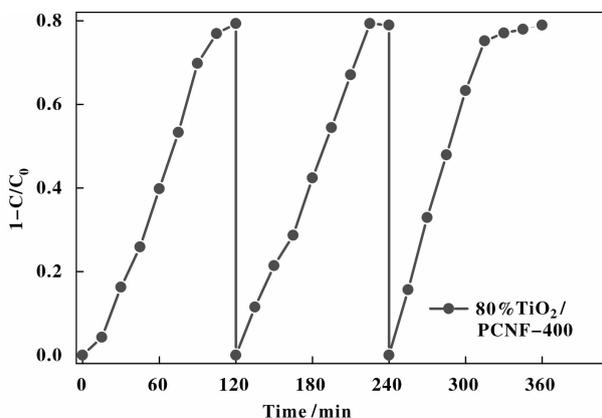


图9 TiO<sub>2</sub>/PCNF 样品循环去除甲基橙性能曲线

Fig.9 Recycle of TiO<sub>2</sub>/PCNF under UV irradiation

### 3 结 论

**3.1** 采用高温水热法制备的 TiO<sub>2</sub>/PCNF 复合材料作为光催化剂可有效去除水溶液中甲基橙成分,复合材料具有吸附-光催化双功能去除效果,其对甲基橙去除率随着 TiO<sub>2</sub> 担载量增加而上升,在焙烧温度 400 °C 所制样品中 80% TiO<sub>2</sub>/PCNF 对甲基橙去除率 120 min 时可达 80.1%。样品对甲基橙去除率随着制备过程中煅烧温度升高而提升,对于相同担载量的样品,当煅烧温度达到 500 °C 时,60% TiO<sub>2</sub> 担载量样品对甲基橙去除率可达 79.2%。

**3.2** TiO<sub>2</sub> 以颗粒形式均匀包覆于载体 PCNF 表面,载体 PCNF 比表面积与孔容随复合材料 TiO<sub>2</sub> 担载量增加而减少,其表面 TiO<sub>2</sub> 颗粒为多晶结构,其晶粒大小约为 10 nm,晶型均为锐钛型。

**3.3** TiO<sub>2</sub>/PCNF 复合光催化剂在循环反应去除甲基橙过程中可保持相对较高的去除率,3 次循环反应结束后的甲基橙去除率仍能达到 80.0%。

#### 参考文献:

[1] Ikezawa S, Homyara, *et al.* Applications of TiO<sub>2</sub> film for environmental purification deposited by controlled electron beam-excited plasma [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **386** (2): 173-176

[2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, **238** (5358): 37-38

[3] Gratzel M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*,

2001, **414**(6861): 338-344

[4] Min S, Xiaomei Y. Design of micro-payment system based on RFID technology [C]. In: *Signal Processing, 2006 8th International Conference on*; 2006. 16-20

[5] Khan SUM, Al-Shahry M, *et al.* Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub> [J]. *Science*, 2002, **297**(5590): 2243-2245

[6] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(40): 4908-4911

[7] Yu H, Quan X, Chen S, *et al.* TiO<sub>2</sub> multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays and their charge separation capability [J]. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**(35): 12987-12991

[8] Woan K, Pyrgiotakis G, *et al.* Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21** (21): 2233-2239

[9] Yao Y, Li G, *et al.* Photoreactive TiO<sub>2</sub>/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**(13): 4952-4957

[10] Liang Y, Wang H, *et al.* T TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials [J]. *Nano. Res.*, 2010, **3**(10): 701-705

[11] Yali W, Yuxing W, *et al.* Optimization of structure parameters for the head of the anti-flood spiral pile [C]. In: *Information Engineering (ICIE), 2010 WASE International Conference on*: 14-15 Aug. 2010: 179-183

[12] Serp P, Corrias M, *et al.* Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. *Appl Catal A-Gen.*, 2003, **253** (2): 337-358

[13] Zhou J, Sui Z, *et al.* Palladium catalysts supported on fishbone carbon nanofibers from different carbon sources [J]. *Chin. J. Catal.*, 2008, **29**(11): 1107-1112

[14] Baker RTK, Rodriguez N, *et al.* Platinum/graphite nanofiber catalysts of various structure: characterization and catalytic properties [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, **108** (38): 14348-14355

[15] Ma J, Park C, *et al.* Characteristics of copper particles supported on various types of graphite nanofibers [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, **105**(48): 11994-12002

[16] Park C, Baker RTK; Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 2. the influence of the nanofiber structure [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 1998, **102** (26): 5168-5177

[17] Zhao T J, Chen D, *et al.* The effect of graphitic platelet orientation on the properties of carbon nanofiber supported Pd catalysts prepared by ion exchange [J]. *Top.*

- Catal.*, 2007, **45**(1): 87-91
- [18] Chesnokov V V, Prosvirin I P, *et al.* Effect of the structure of carbon nanofibers on the state of an active component and on the catalytic properties of Pd/C catalysts in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Kinet. Catal.*, 2002, **43**(6): 838-846
- [19] Li Z, Cui X, *et al.* Effects of microstructure of carbon nanofibers for amperometric detection of hydrogen peroxide [J]. *Anal. Chim. Acta.*, 2007, **597**(2): 238-244
- [20] Baker S E, Colavita P E, *et al.* Functionalized vertically aligned carbon nanofibers as scaffolds for immobilization and electrochemical detection of redox-active proteins [J]. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(18): 4415-4422
- [21] Kong K J, Choi Y, *et al.* Investigation of metal/carbon-related materials for fuel cell applications by electronic structure calculations [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, **26**(5/7): 1207-1210
- [22] Kvande I, Briskeby S, *et al.* On the preparation methods for carbon nanofiber-supported Pt catalysts [J]. *Top. Catal.*, 2007, **45**(1): 81-85
- [23] Yang Q-H, Hou P-X, *et al.* Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Phys. Chem. Lett.*, 2001, **345**(1/2): 18-24
- [24] Gao B, Chen GZ, *et al.* Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO<sub>2</sub>) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal., B.*, 2009, **89**(3/4): 503-509
- [25] Zhang Hui (张慧), HongBo-chen (陈鸿博). 纳米 TiO<sub>2</sub> 混晶的形成及其对光催化性能的影响 [J]. *Mol. Catal. (China) 分子催化*, 2006, **20**(3): 249-254
- [26] A. Mills S L H. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1997, **108**(1): 1-35
- [27] Pelekani C, Snoeyink V L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size [J]. *Water. Res.*, 1999, **33**(5): 1209-1219

## Preparation of TiO<sub>2</sub>/Platelet Carbon Nanofiber Nanocomposites and Their Photocatalytic Performance for Degradation of Methyl Orange

YIN Bo, LONG Dong-hui, XU Wei, XU Sheng, QIAO Wen-ming<sup>1)</sup>, LING Li-cheng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Platelet nanofibers (PCNF) pretreated by acidity oxidation treatment was employed as supports to prepare TiO<sub>2</sub>/PCNF nanocomposites by a hydrothermal process with titanium (IV) isopropoxide as the precursor, its photocatalysis activity and recycle property were investigated. The TiO<sub>2</sub> content of photocatalysts was turned by changing the precursor. The pure PCNF and the composites were characterized by Nitrogen adsorption, XRD, TG-DSC, SEM and Energy disperse spectroscopy, and TEM. The results showed that anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles could be highly dispersed on the surface of fibers, leading to the formation of high performance photocatalysts for degradation of methyl orange (MO) under UV irradiation. The MC promoted the dispersion of TiO<sub>2</sub> in composite system and induced synergistic effects of adsorption and photocatalytic degradation on the removal of MO. The highest MO remove rate could reach as high as 80.1% in 120 min for different TiO<sub>2</sub> content samples and 79.2% for different temperature under UV irradiation. After three cycle reaction, the MO remove rate could still reach 80.0%.

**Key words:** platelet carbon nanofiber; TiO<sub>2</sub>; composites; photocatalytic degradation; kinetics