

CC/PANI/TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能

陈凤华¹, 石向东¹, 梁妮妮¹, 杨茂森¹, 陈庆涛¹, 姜利英², 张永辉¹

(1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

(2. 郑州轻工业大学 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 先采用原位聚合的方法在碳布上生长聚苯胺, 然后利用溶剂热法在制备的碳布/聚苯胺 (CC/PANI) 复合材料上水解钛酸四丁酯, 成功制备了 CC/PANI/TiO₂ 复合材料, 并通过 SEM、XRD、UV、FTIR、XPS 等手段对复合材料进行了形貌和结构表征。罗丹明 B (RhB) 的光催化降解实验结果表明, CC/PANI/TiO₂ 复合材料具有比 TiO₂ 更优异的吸附-光催化降解活性。光致发光光谱、瞬态光电流响应和电化学阻抗谱表明, 光催化活性提高的原因是由于 CC/PANI/TiO₂ 复合材料更有效地促进了电子-空穴对的分离和电子转移效率, 抑制了光生载流子的复合。活性物质捕捉实验证实, •OH 和 •O₂ 是复合材料光催化降解 RhB 过程中的主要活性物质。此外, CC/PANI/TiO₂ 复合材料简便的分离工艺和较好的循环使用稳定性, 进一步显示了其在污水处理领域中的良好应用前景。

关键词: 碳布; 聚苯胺; 二氧化钛; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3627-07

印染行业是工业废水排放的主要源头之一, 印染废水中残留的染料分子毒性较大, 给生态环境和人们的身体健康带来了严重的危害。光催化降解技术可以直接利用太阳能将水中的染色剂氧化分解成无机物, 具有清洁、高效、彻底和无二次污染的优点, 引起了科学家们的广泛关注^[1]。

光催化技术的核心是半导体光催化剂的制备。TiO₂ 是最常用的光催化半导体材料之一, 但是 TiO₂ 的禁带宽度大, 量子效率低, 只能吸收占太阳光约 5% 的紫外光, 光生电子空穴复合率高, 同时粉末状催化剂又不易分离循环使用, 这些因素均限制了其在环境领域中的应用前景^[2,3]。为了改善 TiO₂ 光催化剂的上述不足, 拓宽其可见光吸收区范围, 进一步提高其光催化降解性能, 研究者们采用多种方法对其进行了改性, 文献报道较多的是利用 Au、Ag、Pd 等贵金属元素^[4-6], 稀土元素^[7-9]和以 C、N、P 等非金属元素^[10-12]为代表的掺杂型 TiO₂ 光催化材料的制备, 以及将具有代表性的 Bi 基^[13,14]、Ag 基^[15-17]等可见光型的光催化剂与 TiO₂ 进行复合形成异质结, 均不同程度地提高了 TiO₂ 的光催化效率, 拓宽了其光谱吸收范围。此外, 制备负载型的光催化复合材料, 改善催化剂的吸附性能, 提高催化剂与污染物的接触面积, 改善粉体催化剂难分离的问题, 也是进一步提高催化效率行之有效

的方法^[18,19]。

具有 p 型半导体特征的聚苯胺 (PANI) 是一种环境稳定性好、导电性可调、制备方便、成本较低的导电聚合物, 在整个可见光区都有吸收, 本身受到光照后能分离出电子, 具有一定的光降解性, 同时 PANI 可以通过 π - π 作用或静电作用吸附含有芳香环结构或带负电荷的有机分子, 被证明是半导体材料良好的载体^[20-22]。碳布 (carbon cloth, CC) 耐腐蚀性强, 比表面积大, 具有优良的导电性和透光率, 加之良好的稳定性和易分离特性, CC 也已成为了较好的吸附和光催化剂的担载体^[23,24], 但是关于碳布作为光催化材料载体的文献报道却很有限。

在本研究中, 以 CC 为基底材料, 在其上面依次沉积 PANI 和光催化半导体材料 TiO₂, 制备 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料, 以期提高 TiO₂ 的光催化降解性能, 同时解决粉末光催化剂回收难的问题。

1 实验

1.1 实验试剂

碳布 CC, 型号为 WOS1002, 购于台湾碳能科技公司。苯胺 (纯度 99.5%), 钛酸四丁酯 (Ti(C₄H₉O)₄, 纯度 99%), 二乙烯三胺 (DETA, 纯度 99%) 购于 Sigma-aldrich 公司, 过硫酸铵、异丙醇、无水乙醇、

收稿日期: 2021-01-24

基金项目: 国家自然科学基金 (21671179, 62073299); 河南省科技厅科技攻关计划 (202102210045)

作者简介: 陈凤华, 女, 1982 年生, 博士, 副教授, 郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002, E-mail: phenix@zzuli.edu.cn

盐酸、硝酸等所用试剂均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。硫酸钠(Na_2SO_4)，铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)和亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)购于天津市风船化学试剂科技有限公司；氯化钾(KCl)购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料的制备

1.2.1 CC 的活化

根据文献报道^[25,26]，硝酸氧化碳布具有刻蚀扩孔的作用，可以增加碳纤维的表面粗糙程度，有利于提高锚固效应，增加碳纤维表面含氧官能团的含量，提高浸润性。故利用硝酸对碳布进行活化处理，具体过程如下：将 2 cm×2 cm 的碳布依次置入丙酮，乙醇和水中分别超声清洗 20 min，用去离子水清洗 3 遍后将其放入盛有 25 mL 3 mol/L HNO_3 溶液的反应釜内，120 °C 水热反应 2 h，反应结束并冷至室温后，将 CC 取出并用蒸馏水冲洗数遍后烘干待用。

1.2.2 CC/PANI 复合材料的制备

将处理过的 CC 放入含有 10 mL H_2O 、300 μL 蒸馏过的苯胺和 830 μL 浓 HCl 的烧杯内浸泡 24 h，然后加入 0.18 g 过硫酸铵于 5 °C 下反应 3 h，反应结束后，水洗 CC 至溶液中无绿色的聚苯胺出现，得到 CC/PANI 复合材料。

1.2.3 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料的制备

向 30 mL 异丙醇中依次加入 60 μL 的二乙烯三胺(ETA)和 200 μL 的钛酸丁酯，溶液混合均匀后转移至高压水热合成反应釜中，并放入一片预先制备好的 CC/PANI，于 200 °C 反应 24 h 后，取出反应后的碳布材料，用蒸馏水冲洗数遍后晾干即得到 CC/PANI/TiO₂ 复合材料。

1.3 材料的结构和形貌表征

样品的形貌及元素分布采用日本 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM)和附带的 EDS 进行表征。采用 RIGAKU D/max 2500 型 X 射线衍射仪测试样品的晶型结构，测试电压为 40 kV，电流为 20 mA，扫描速率为 2 °/min，采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.15405$ nm)。采用德国 Bruker TENSOR27 红外光谱仪对样品进行 FTIR 光谱分析。XPS 光电子能谱采用美国 Thermo ESCALAB 250Xi 型测试仪进行测试，单色 Al $\text{K}\alpha$ ($h\nu=1486.6$ eV)，功率 150 W，500 μm 束斑，结合能以 C_{1s} 284.8 校准。采用 LabRam HR 800 型共聚焦显微镜拉曼光谱仪进行拉曼光谱测试，激发光波长为 532 nm。在日本 Hitachi U-3900H 型紫外可见光谱仪和 F-4600 型荧光光谱仪上进行紫外光谱和荧光光谱的测试。

1.4 光催化性能测试

光催化降解实验在自制装置中进行。取 10 mg 所

制备的 CC/PANI/TiO₂ 复合材料放入 50 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B(RhB)溶液中，在暗处磁力搅拌 30 min 使体系达到吸附平衡，然后置于 500 W 紫外-可见光下进行光降解反应，光源距离液面约 15 cm，每隔一定时间取溶液样品一次，用 UV-Vis 光谱实时检测 RhB 的光催化降解进程。

1.5 电化学性能测试

光电化学测量使用传统的三电极电池系统和 CHI 660D 电化学工作站完成。CC，CC/PANI/TiO₂ 和 TiO₂ 依次为工作电极，同时，铂电极和饱和 Ag/AgCl 电极作为对电极和参比电极。工作中使用高压氙气短弧灯(Phillips 500 W Xe 灯)以紫外-可见光照射工作电极。相对于饱和甘汞电极(SCE)，在 0.1 mol/L 的硫酸钠(Na_2SO_4)电解质中测量光电流($I-t$)。电化学阻抗谱(EIS)在 0.1 mol/L 的氯化钾(KCl)，5 mmol/L 的铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)和 5 mmol/L 的亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)组成的电解质溶液中测得。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

以碳布(carbon cloth, CC)为基底材料，先采用原位聚合的方法在碳布上负载聚苯胺(PANI)，然后以异丙醇(isopropyl alcohol, IPA)为溶剂，利用 DETA 提供的碱性环境，在溶剂热条件下，促使钛酸丁酯的水解、聚合，从而在制备的碳布/聚苯胺(CC/PANI)复合材料上生成 TiO₂，得到 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料。具体实验流程图如图 1 所示。

图 2 分别为不同放大倍数下 CC/PANI(图 2a~2c)和 CC/PANI/TiO₂ 复合材料(图 2d~2f)的 SEM 形貌。从图 2a~2c 可以看出 PANI 已经完全覆盖在 CC 表面，并且分布均匀，PANI 呈片状的二维结构。溶剂热反应后，碳布纤维表面看起来更加粗糙(图 2d~2f)，与 CC/PANI 相比呈现一定的扭曲。结合 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的 EDS 面扫描(图 2g)可以证明，CC/PANI 复合材料

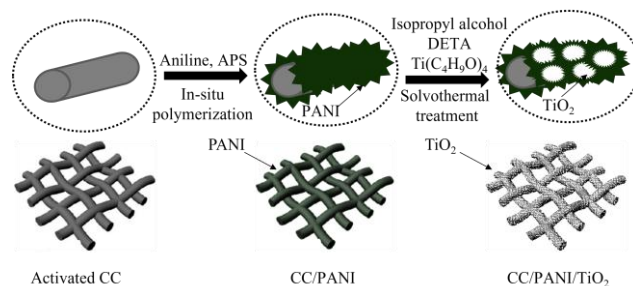


图 1 合成 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料的实验流程图
Fig.1 Experimental flow chart of synthesis of CC/PANI/TiO₂ composite photocatalytic material

上成功负载了 TiO₂ 纳米材料, 其形貌也为片状的二维结构(图 2f)。

2.2 XRD 图谱表征

图 3 是 CC、CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 的 XRD 图谱。从 CC 的 XRD 图谱中可以明显地看到, 2θ 位于 25.5° 和 43.6° 处石墨化碳的特征峰, 碳布上负载 PANI 后在 2θ=20.5° 处出现了微弱的聚苯胺衍射峰^[27], 聚苯胺的衍射峰强度很低, 表明 CC 上成功聚合的 PANI 具有非晶态结构。CC/PANI 上进一步负载 TiO₂ 后, CC/PANI/TiO₂ 的 XRD 图谱中出现了 2θ 位于 25.9° (与碳布的衍射峰重叠), 37.8° 和 48.1° 处对应于锐钛矿 TiO₂ (101), (004) 和 (200) 晶面的衍射峰, 但是由于碳布 C 含量较高, CC/PANI/TiO₂ 的 XRD 图谱中 TiO₂ 衍射峰的强度比碳布的峰强度明显弱很多。

2.3 Raman 光谱分析

图 4 是所制备的 CC, TiO₂, CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 的拉曼光谱。在碳布的拉曼图谱中, 位于 1345 与 1589 cm⁻¹ 处的峰分别为碳材料的 D 带(A_{1g}) 峰和 G 带 (E_{2g}) 峰。前者源于碳材料中的缺陷

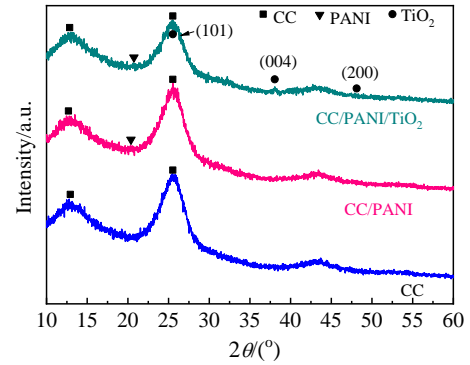


图 3 CC, CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of CC, CC/PANI, and CC/PANI/TiO₂ composites

结构, 后者体现了碳材料的石墨化程度, 通过计算可得碳布的 I_D/I_G=1.03, 说明活化后的碳布缺陷程度相对比较高, 有利于电子的传输。负载上聚苯胺后, 在保留原来的碳布的拉曼特征峰的同时, CC/PANI 复合材料在 1160, 1213, 1416, 1483 和 1590 cm⁻¹ 处出现了聚苯胺的拉曼特征峰。通过对比 CC/PANI, TiO₂ 和 CC/PANI/TiO₂ 的拉曼图谱, 可以很明显看到 CC/PANI/TiO₂ 复合材料中碳布和聚苯胺的特征拉曼峰及位于 143, 396, 516 和 635 cm⁻¹ 处 TiO₂ 的拉曼特征峰, 表明了 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化材料的成功制备。

2.4 复合材料的 FTIR 分析

图 5 为 CC, CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 的 FTIR 图谱。通过与 CC 的红外光谱(图 5 中 a)进行比较, CC/PANI 的红外光谱图(图 5 中 b)中可以明显看出 PANI 在 1567, 1485, 1303, 1138 和 810 cm⁻¹ 处的特征吸收峰, 它们分别归属于掺杂态聚苯胺分子结构中醌式结构 N=Q=N 的伸缩振动吸收峰, 苯式结构 N-B-N 的特征吸收振动峰,

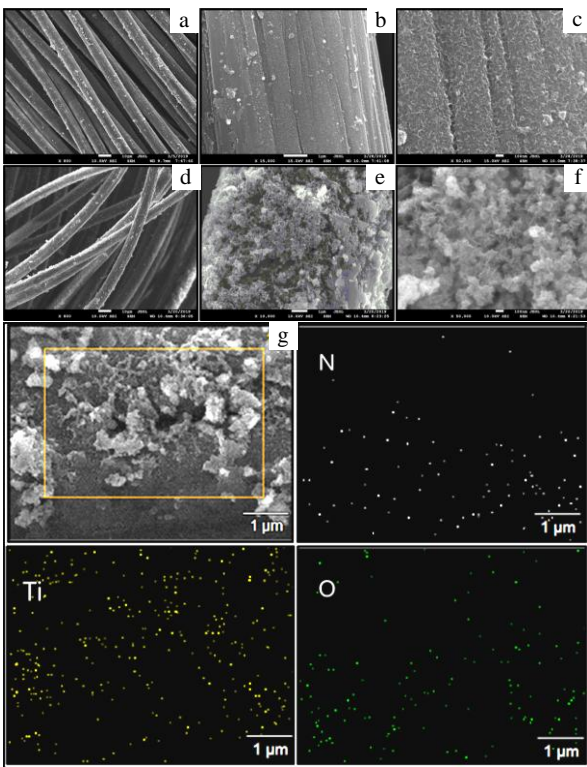


图 2 CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 的 SEM 形貌; 对应于 CC/PANI/TiO₂ 中 N、Ti、O 元素的 EDS 面扫描
Fig.2 SEM morphologies of the prepared CC/PANI (a-c) and CC/PANI/TiO₂ (d-f); SEM morphology (g) of the prepared CC/PANI/TiO₂ and EDS mappings of the N, Ti and O element

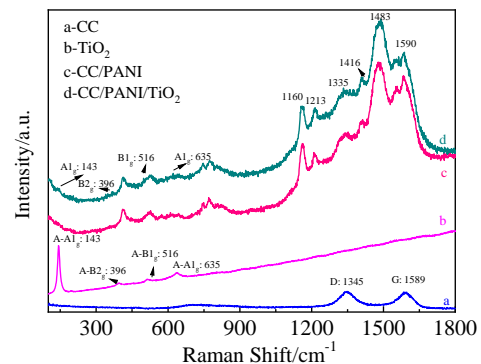


图 4 CC, TiO₂, CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的拉曼光谱
Fig.4 Raman spectra of CC, TiO₂, CC/PANI and CC/PANI/TiO₂ composites

芳香胺 Ar-N 的吸收振动峰和苯环的面内及面外弯曲振动特征吸收峰。图 5 中 c 给出的 CC/PANI/TiO₂ 的 FTIR 图谱中,除了含有掺杂态聚苯胺的特征吸收峰外,在 683 cm⁻¹ 处出现了 Ti-O-Ti 的特征峰,进一步表明在 CC/PANI 上成功负载了 TiO₂ 光催化剂。

2.5 复合材料的 XPS 分析

图 6a 是所制备的 CC/PANI/TiO₂ 的 XPS 全谱图。从图中可以看出,所制备的 CC/PANI/TiO₂ 复合材料表面元素主要为 C, N, Cl, Ti 和 O 5 种元素。其中, C 1s 的 XPS 高分辨谱图(图 6b)中 284.8 eV 处的峰来源于碳布及 PANI 中的 C-C 键和 C=C 官能团, 285.4 eV 处的峰对应于 PANI 中的 C-N 键和 C=N 的特征峰,而位于 289.5 eV 处比较弱的 C 1s 峰来源于活化的碳布; N 1s 的 XPS 高分辨谱图(图 6c)包含 3 个源于聚苯胺中不同化学环境的 N 峰,它们分别是 -N=(399.2 eV), -NH-(400.1 eV)和 N⁺(400.9 eV); Ti 2p 的 2 个 XPS 特征峰结合能分别位于 E_B=459.0 eV (Ti 2p_{3/2}) 和 E_B=464.8 eV (Ti 2p_{1/2}) (图 6d); 复合材料中 Cl 元素来源于聚苯胺的 HCl 掺杂,其 Cl 2p 的 XPS 高分辨谱图如图 6e 所示,可知 Cl 2p 由位于 E_B=198.6 eV 和 E_B=200.3 eV 处的 Cl 2p_{3/2} 和 Cl 2p_{1/2} 组成。

2.6 复合材料的吸附-光催化降解性能

图 7a 显示了 CC/PANI/TiO₂ 和纯 TiO₂ 的吸附-光催化降解 RhB 过程中的染料浓度和时间的关系图。从图中可以看出,黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡

时, CC/PANI/TiO₂ 复合材料可以吸附约 14.5% 的 RhB 分子,未负载的 TiO₂ 对 RhB 的吸附率仅为 3.1%。紫外-可见光照射 120 min 后, CC/PANI/TiO₂ 对 RhB 的降解去除率为 96.5%,显著高于未负载的 TiO₂ 的光催化降解 RhB 的效率(80.5%)。紫外光谱中 RhB 的吸收峰强度与其浓度成正比,由此模拟出反应物浓度与时间的函数关系,得出了反应的动力学常数,如图 7b 所示。TiO₂ 和 CC/PANI/TiO₂ 光催化降解 RhB 的反应均为一级动力学反应,速率常数 *K* 分别为 0.0143 和 0.0260 min⁻¹,以上结果均说明了将 TiO₂ 负载在 CC/PANI 上显著提高了其吸附-光催化降解性能。

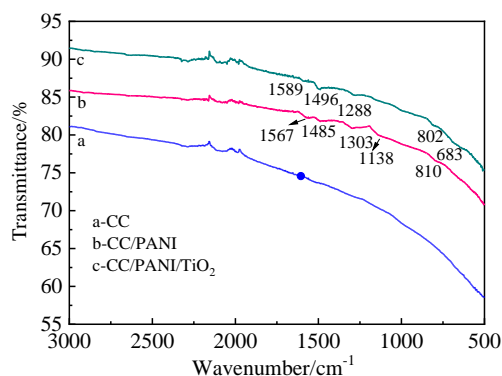


图 5 CC, CC/PANI 和 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的红外光谱
Fig.5 FTIR spectra of CC, CC/PANI, and CC/PANI/TiO₂ composites

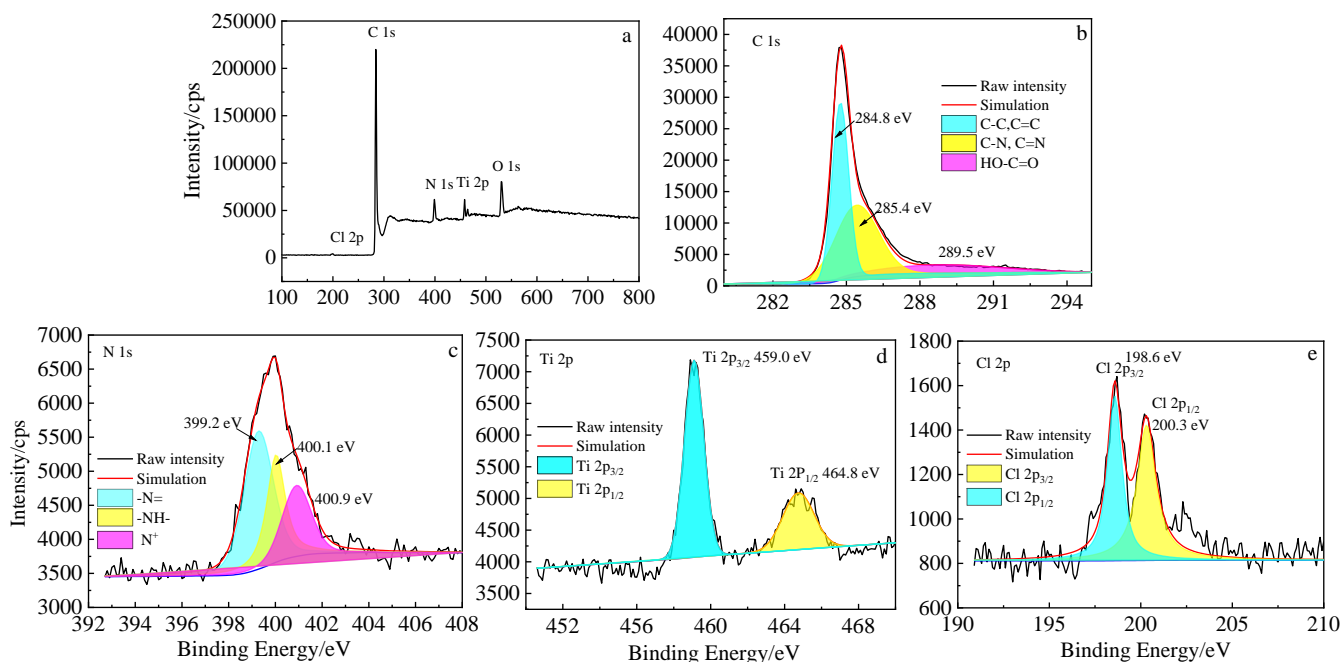


图 6 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的 XPS 总图和 C 1s、N 1s、Ti 2p 和 Cl 2p 的 XPS 高分辨图

Fig.6 XPS survey (a) and the corresponding high-resolution XPS spectra of C 1s (b), N 1s (c), Ti 2p (d) and Cl 2p (e) of the CC/PANI/TiO₂ composites

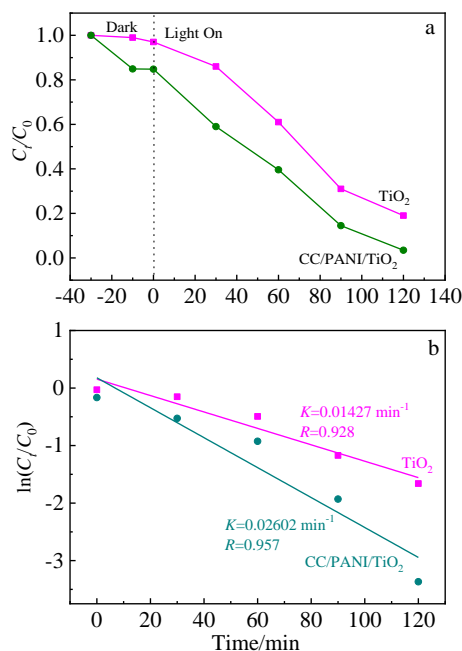


图 7 CC/PANI/TiO₂ 和 TiO₂ 光催化降解 RhB 浓度随光照时间的变化曲线和 $\ln(C_t/C_0)$ - t 的线性关系

Fig.7 Variation of RhB concentration as a function of irradiation time (with the time of light on set as 0) for CC/PANI/TiO₂ and TiO₂ photocatalyst (C_t is the RhB concentration at time t , and C_0 is that in the initial solution) (a) and plots of $\ln(C_t/C_0)$ versus reaction time (b)

2.7 复合材料的荧光性能

光致发光光谱 (PL) 是研究光生载流子复合率的有效方法, PL 光谱发光强度反映了电子-空穴对的复合重组效率。一般来说, PL 光谱发射峰强度越低, 光生电子与空穴的重组率越低, 进而说明光催化剂的光催化活性越高^[28]。图 8 是所制备的 CC/PANI/TiO₂ 复合光催化剂和 TiO₂ 的 PL 光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=366 \text{ nm}$), 从图中可以明显看出, 2 个样品在 460 nm 处出现了发光峰, 但是 CC/PANI/TiO₂ 复合催化剂的发射峰强度比 TiO₂ 的强度弱很多, 说明复合材料的光生电荷复合率较低, 表明 TiO₂ 负载在 PANI 和碳布上后, 可以加快光生载流子迁移率, 减缓了光生电子-空穴的重组复合, 进而提高了催化剂的光催化活性。

2.8 复合材料的电化学性能

为了进一步研究 CC/PANI/TiO₂ 复合催化剂表现出优异光催化活性的原因, 使用光电流 ($i-t$) 和电化学阻抗 (EIS) 评估了所制备的光催化剂产生和转移光生载流子的能力。从图 9a 所给出的 TiO₂, CC 和 CC/PANI/TiO₂ 的瞬态光电流响应曲线可以看出, CC/PANI/TiO₂ 的光电流密度明显高于纯 TiO₂ 和 CC, 表现出更有效的电子空

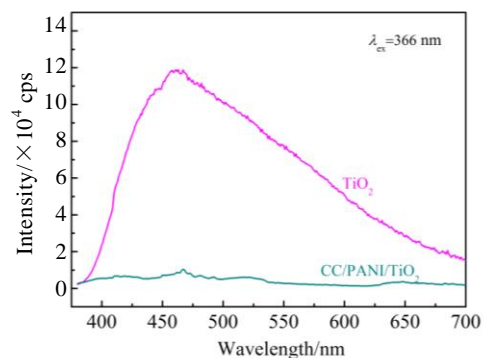


图 8 CC/PANI/TiO₂ 和 TiO₂ 的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=366 \text{ nm}$)

Fig.8 Photoluminescence (PL) spectra of the CC/PANI/TiO₂ and TiO₂ photocatalysts ($\lambda_{\text{ex}}=366 \text{ nm}$)

穴分离和更快的电荷转移, 表明该纳米复合材料最有利于光催化降解反应^[29]。图 9b 是 TiO₂, CC 和 CC/PANI/TiO₂ 在光照下的 EIS 曲线。通常来说, EIS 曲线圆弧半径越小, 表明电荷的转移电阻越低, 且电荷转移速率越快^[30]。由图 9b 可以得出, 在碳布 (CC) 上负载 PANI 和 TiO₂ 后, 圆弧半径与 CC 和 TiO₂ 相比明显减小, 这意味着光生载流子在 CC/PANI/TiO₂ 复合材料的电荷转移电阻较小, 表明 CC/PANI/TiO₂ 复合材料能够提高光生载流子的转移和传输效率, 有助于增强光催化活性。

2.9 光催化降解中活性物质的确定

通过活性物质的捕获实验来研究复合材料在光催化降解过程中的活性物质。采用异丙醇 (isopropyl alcohol, IPA), 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na) 和对苯醌 (p-benzoquinone, BZQ) 分别作为 $\cdot\text{OH}$, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的自由基清除剂^[31,32], 研究 CC/PANI/TiO₂ 复合材料光催化降解 RhB 过程中的主要活性物种。从图 10 可以得出, 在引入对苯醌和异丙醇后, CC/PANI/TiO₂ 复合材料的光催化活性大大降低, 显然, $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对 RhB 的降解起主要作用。而加入 EDTA-2Na 后, 对 RhB 降解过程的影响较小, 说明 h^+ 参与了光催化反应过程。因此, RhB 降解过程中的主要活性物质是 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

2.10 复合材料的光催化循环稳定性

光催化剂的循环稳定性在其实际应用中也有着十分重要的作用。由于碳布的存在, 当光催化反应结束后, 布条状的 CC/PANI/TiO₂ 光催化剂可以很方便地用镊子从溶液中取出, 用去离子水浸洗几遍便可接着用于下一次光催化循环。如图 11 所示, 催化剂重复使用 6 次后, 其光催化降解速率因为 TiO₂ 的少量脱落而只减少了约 13.69%, 说明该催化剂具有很好的稳定性和回收再使用能力。

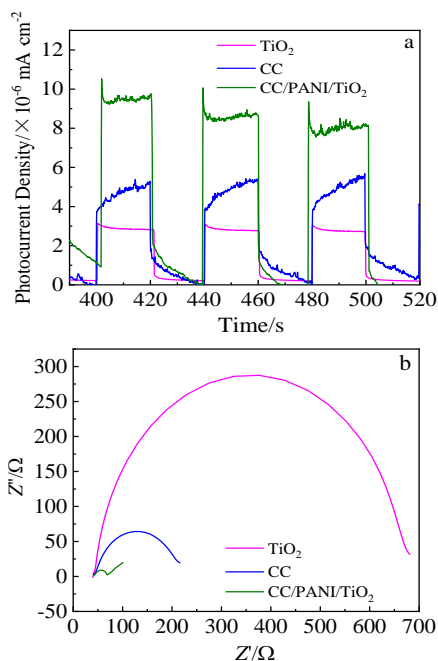


图 9 TiO₂, CC 和 CC/PANI/TiO₂ 的瞬态光电流响应图和电化学阻抗谱

Fig.9 Transient photocurrent response (a) and electrochemical impedance spectra (b) of TiO₂, CC, and CC/PANI/TiO₂

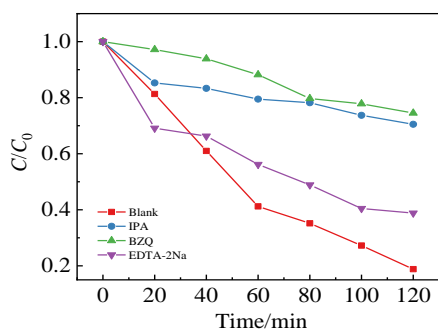


图 10 添加不同牺牲剂时 CC/PANI/TiO₂ 复合材料对 RhB 的降解性能

Fig.10 Photodegradation of RhB over CC/PANI/TiO₂ composites in the presence of different scavengers

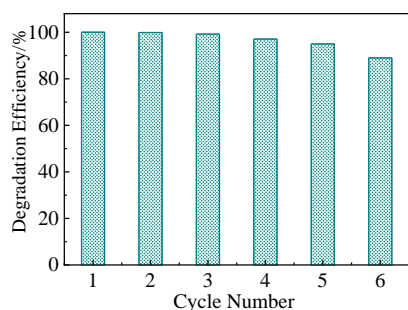


图 11 CC/PANI/TiO₂ 的光催化降解 RhB 效率与循环使用次数的关系

Fig.11 Relationship between the degradation efficiency and cycle numbers of the CC/PANI/TiO₂ catalyst on the RhB solution

3 结 论

- 1) 通过原位聚合和溶剂热法可以制备 CC/PANI/TiO₂ 复合材料。
- 2) 该复合材料具有比 TiO₂ 更优异的吸附-光催化降解活性。
- 3) 光催化活性提高的原因是由于 CC/PANI/TiO₂ 复合材料更有效地促进了电子-空穴对的分离和电子转移效率，抑制了光生载流子的复合。
- 4) CC/PANI/TiO₂ 复合材料在光催化降解 RhB 过程中的主要活性物质是 •OH 和 •O₂⁻。
- 5) CC/PANI/TiO₂ 复合材料简便的分离工艺和较好的循环使用稳定性，都显示了其在污水处理领域中的良好应用前景。

参考文献 References

[1] Li Jing(李 静). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019

[2] Sun Qinghong(孙庆宏), Dong Hongying(董红英), Chen Xiaodong(陈晓东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 669

[3] Li Yuejun(李跃军), Cao Tiejing(曹铁平), Mei Zemin(梅泽民) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2019, 35(1): 82

[4] Lou Huihui(娄慧慧), Wang Jichao(王吉超), Wang Xiuting(王秀婷) *et al. Journal of Henan Institute of Science and Technology, Natural Science Edition*(河南科技学院学报, 自然科学版)[J], 2019, 47(1): 74

[5] Kamimura Sunao, Miyazaki Takeshi, Zhang Ming *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 180: 255

[6] Chen Shaofeng, Li Jianping, Qian Kun *et al. Nano Research*[J], 2010, 3(4): 244

[7] Long Xiaoyi, Xie Yu, Chen Jinyin *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2019, 14(8): 7832

[8] Zhao Yue(赵 玥), Li Hexiao(李和肖). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2019, 48(3): 539

[9] Chen Zishang, Liang Xiaoping, Zhu Shuangyuan *et al. Ferroelectrics*[J], 2018, 522(1): 136

[10] Wang Fei(王 飞), Zhang Rongbin(张荣斌), Li Yuan(李 远) *et al. Chinese Journal of Environmental Engineering*(环境工程学报)[J], 2020, 14(10): 2624

[11] Liu Faqiang(刘发强), Xia Peibei(夏培蓓), Li Yumei(李玉梅) *et al. Yunnan Chemical Technology*(云南化工)[J], 2020, 47(3): 33

[12] Li Junye(李俊叶), Liu Shuang(刘 爽), Ji Zhiwen(季志文).

- Experimental Technology and Management*(实验技术与管理)[J], 2020, 37(4): 91
- [13] Obregón Sergio, Zhang Yunfan, Colón Gerardo. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2016, 184: 96
- [14] Liu Yi(刘义), Li Haibin(李海斌). *Natural Science Journal of Harbin Normal University*(哈尔滨师范大学自然科学学报)[J], 2018, 34(5): 47
- [15] Li Ping(李平), Zhang Xiaoxian(张孝贤), Si Ying(斯颖) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2020, 36(3): 566
- [16] Tong Qin(童琴), Dong Yamei(董亚梅), Yan Liang(严良) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2017, 32(6): 637
- [17] Wang Penghua, Tang Yuxin, Dong Zhili et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(15): 4718
- [18] Pang Qiuhu, Liao Guangfu, Hu Xiaoyu et al. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2019, 34(2): 219
- [19] Wang Danjun(王丹军), Shen Huidong(申会东), Fu Mengxi(付梦溪) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2018, 34(1): 73
- [20] Ouyang Like, Wang Yuan, Zhang Ping et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2020, 59(25): 11 743
- [21] Xie Aijuan, Zhou Xingmeng, Zhou Wenting et al. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 189: 215
- [22] Liu Li, Ding Lan, Liu Yongguang et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 201: 92
- [23] Zhao Qinger(赵情儿). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019
- [24] Liu Yuan, Wang Wenguang, Si Mingzhi et al. *Chem Cat Chem*[J], 2019, 11(3): 1017
- [25] Sun Mujin(孙慕瑾), Da Youxian(笪有仙), Zhang Zhiqian(张志谦). *Synthetic Fiber in China*(合成纤维)[J], 1988, 1: 15
- [26] Xu Jiamin(许嘉敏), Li Jun(李军). *Polymeric Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程)[J], 1990, 1(1): 66
- [27] Bogdanovic Una, Pasti Igor, Ciric-Marjanovic Gordana et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(51): 28 393
- [28] Wei Kai, Li Kexin, Yan Liushui et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2018, 222: 88
- [29] Cui Wenquan, An Weijia, Liu Li et al. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2014, 280: 417
- [30] Wen Xiaojun, Niu Chenggang, Zhang Lei et al. *Journal of Catalysis*[J], 2018, 358: 141
- [31] Wang Xiaoping, Tang Yuxin, Chen Zhong et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(43): 23 149
- [32] Wang Desong, Duan Yandong, Luo Qingzhi et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(11): 4847

Synthesis of CC/PANI/TiO₂ Composite Material and Its Photocatalytic Performance

Chen Fenghua¹, Shi Xiangdong¹, Liang Weiwei¹, Yang Maosen¹, Chen Qingtao¹, Jiang Liying², Zhang Yonghui¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(2. College of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Polyaniline was firstly grown on carbon cloth by in-situ polymerization. The final composite material of CC/PANI/TiO₂ was then synthesized via solvothermal method, during which the tetrabutyl titanate was hydrolyzed to form TiO₂ nanosheets on the carbon cloth/polyaniline (CC/PANI) composite material. The synthesized photocatalysts were characterized using SEM, XRD, UV, FTIR, XPS and so on. The photocatalytic degradation performances of RhB over the prepared CC/PANI/TiO₂ and the pure TiO₂ were compared. The results indicate that CC/PANI/TiO₂ composite material has better photocatalytic activity than TiO₂ under UV-vis irradiation. PL, transient photocurrent response and EIS curves verify that the reasons for such enhanced photocatalytic activity are the accelerated mobility of photogenerated carriers and the lower recombination rate of photogenerated electrons and holes. The capture of active pieces experiments indicates that the free •OH radicals and •O₂⁻ radicals are the main active oxidizing species involved in the RhB photoreaction process of CC/PANI/TiO₂. Besides these important results, the easy separation and good regeneration property of the prepared CC/PANI/TiO₂ photocatalyst further endow its good application prospects in the field of sewage treatment.

Key words: carbon cloth; polyaniline; titanium dioxide; photocatalysis

Corresponding author: Chen Fenghua, Ph. D., Associate Professor, College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, P. R. China, E-mail: phenix@zzuli.edu.cn