

MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的制备、表征及其光催化活性

汪圣尧¹ 陈海波¹ 戴珂² 石炜¹

1.华中农业大学理学院,武汉 430070; 2.华中农业大学资源与环境学院,武汉 430070

摘要 以水热法制备 8 种 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料,通过 XRD、SEM、Raman、BET、FTIR 等方法对复合材料进行表征。以罗丹明 B 为降解目标物,考察 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料在不同光源辐照下的光催化活性以及 MWCNTs 的管径和管长对复合材料光催化活性的影响。结果表明:MWCNTs 与 TiO₂ 结合紧密,TiO₂ 微粒均匀分散在 MWCNTs 上,引入 MWCNTs 能提高 TiO₂ 的比表面积,且不会改变 TiO₂ 的锐钛矿晶相。光催化过程中,MWCNTs 的引入抑制复合材料中光生载流子复合,进而提高复合材料的光催化效率。紫外光辐照下,MWCNTs 的引入对 TiO₂ 光催化活性有显著提高;而在可见光辐照下,管长较短的 MWCNTs 与 TiO₂ 复合后表现出更好的光催化活性,且 MWCNTs(SM4)-TiO₂ 表现出最佳的可见光催化活性,主要由复合材料在紫外光与可见光辐照下不同的光催化反应机制所致。

关键词 光催化;多壁碳纳米管;二氧化钛;光催化降解;纳米复合材料

中图分类号 O 643.36 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)05-0070-06

随着农药的广泛使用,残留农药及其代谢物对农田土壤的污染逐渐引起人们的重视。这类农药及其代谢物可能通过农作物吸收,经由食物链进入生态环境乃至人体富集,从而造成严重的后果。由于农药大部分为有机物,因此,高效降解有机污染物对土壤农药残留的污染治理具有积极意义。光催化是一种新型的环境污染治理技术,其中 TiO₂ 材料具有高效、无毒、无二次污染、成本低廉的特点,且对结构相对复杂的有机物具备良好的光催化降解能力,是应用最为广泛的光催化剂^[1]。由于 TiO₂ 的能量带隙较宽(3.2 eV),仅能吸收波长小于 387 nm 的紫外光,而紫外光仅占太阳光光谱的 5%。因此,TiO₂ 对太阳光的利用效率较低。此外,TiO₂ 光量子产率不高,受光激发产生的光生电子易与空穴复合,限制了 TiO₂ 材料的光催化效率。针对上述问题,研究人员开展了大量研究(包括在 TiO₂ 表面进行贵金属沉积、复合半导体、掺杂离子、光敏化、表面还原处理、探索新型催化剂等),用以提高 TiO₂ 的光催化活性^[2-4]。碳纳米管(CNTs)材料自发现以来,因其特殊的物理和化学特性(如较好的化学稳定性、大的比表面积、极佳的机械性能和光学性能)受到了研究

者的青睐。近年来,通过引入 CNTs 来拓展 TiO₂ 的光响应范围,进而提高复合材料光催化活性的研究已经在理论和实验上取得了进展^[5-6]。Dai 等^[7]通过水热法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)/TiO₂ 纳米复合材料,并研究了其在可见光辐照下的产氢性能。研究表明,CNTs-TiO₂ 复合材料在紫外光和可见光辐照下降解有机物苯^[8]。上述研究说明 CNTs 与 TiO₂ 的复合能够提高 TiO₂ 的光催化性能,但关于 CNTs 的管径、管长等是否会影响光催化性能的研究则鲜见报道^[9]。笔者通过水热法制备不同管径和管长的 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料,通过 XRD、Raman、SEM、BET 等方法,以有机物罗丹明 B 作为光催化降解有机农药分子性能的评价物,结合在不同光源下复合材料光催化降解罗丹明 B 的性能差异,考察管径和管长对复合材料光催化降解有机污染物性能的影响,探讨在不同光源辐照下 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光催化降解反应机制。

1 材料与方法

1.1 仪器及材料

1)仪器。36 W 紫外灯,广州三晟环保科技有限公司

收稿日期:2014-12-25

基金项目:中央高校基本科研业务费专项(2662015PY047);高等学校博士学科点专项(20100146110004)

汪圣尧,博士研究生。研究方向:纳米材料及光催化。E-mail: wangshengyao1225@163.com

通信作者:石炜,博士,讲师。研究方向:有机合成及催化。E-mail: shiwei@mail.hzau.edu.cn

公司;500 W 卤钨灯,上海亚明灯泡厂;紫外-可见光分光光度计,2450 型,日本 SHIMADZU 公司;X-射线粉末衍射仪,D8 型,德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜,S-4800 型,日本 HITACHI 公司;比表面及孔径分析仪,F-Sorb 3400 型,北京金埃谱科技有限公司;红外光谱仪,FTIR-8201PC 型,美国 Nicolet 公司;拉曼光谱,inVia 型,英国 Renishaw 公司。

2)试剂。多壁碳纳米管,MWCNTs,中国科学院成都有机化学有限公司;浓硝酸(分析纯)、硫酸钛(化学纯)、十六烷基三甲基溴化铵(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;罗丹明 B(RhB,Rhodamine B),分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司;所用水

均为去离子水。

1.2 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的制备

往稀硝酸溶液中加入一定质量的 MWCNTs (参数见表 1),持续加热、搅拌 2 h。使用去离子水洗涤至溶液呈中性后,烘干得到羧基功能化的 MWCNTs。在羧基化的 MWCNTs 中加入一定量的 Ti(SO₄)₂ 和 CTAB(Ti(SO₄)₂:CTAB:H₂O=1:0.12:100,质量比),混合均匀后加入水热反应釜中 100 ℃反应 72 h。反应结束冷却至室温后用饱和 NaCl 溶液离子交换反应 24 h,洗涤、干燥得到的产品在 400 ℃煅烧 2 h。冷却后碾碎即可获得 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料。

表 1 多壁碳纳米管的参数规格¹⁾

Table 1 The features specifications of MWCNTs

样品参数 Samples parameter	M1	M2	M3	M4	SM1	SM2	SM3	SM4
直径/nm Diameter	<8	10~20	20~30	>50	<8	10~20	30~50	>50
长度/μm Length	30	30	30	30	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0	0.5~2.0

1)M:多壁碳纳米管 Multi-wall carbon nanotubes; SM:短多壁碳纳米管 Short multi-wall carbon nanotubes.

1.3 光催化性能评价

光催化性能评价在自制光催化反应器中进行,将 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料 50 mg 加入罗丹明 B 水溶液(10⁻⁵ mg/L)中,在避光条件下磁力搅拌 15 min,使得罗丹明 B 达到吸附-脱附平衡,在不同类型的光源(紫外光,λ≤380 nm;可见光,λ≥420 nm)下光照一定时间后取出一定量反应液,离心取上清液,利用紫外-可见光分光光度计在 553 nm 处测定吸光度变化,通过罗丹明 B 质量浓度变化进而

计算降解效率。

2 结果与分析

2.1 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的晶体结构表征

由图 1 可知,TiO₂ 及所有的复合材料光催化剂均为锐钛矿相,说明 MWCNTs 的复合未改变 TiO₂ 的晶相。XRD 图谱中仅有 TiO₂ 的衍射峰,均未发现 MWCNTs 衍射峰,原因可能是功能化的 MWCNTs 均匀分散在复合材料中,且被 TiO₂ 包裹,从而

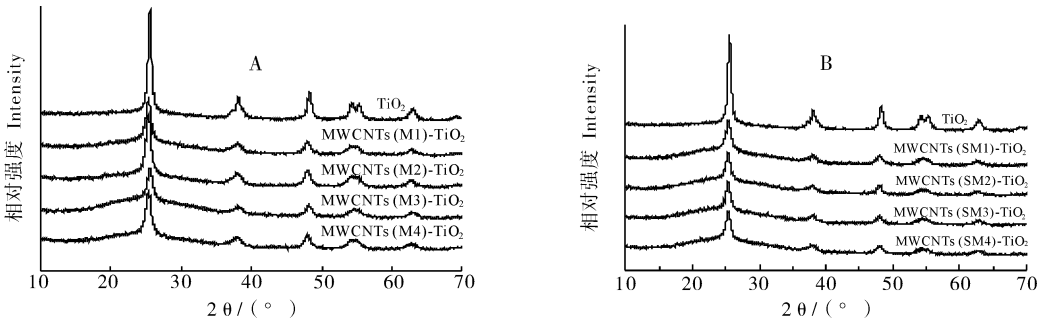


图 1 TiO₂,M 系列的 MWCNTs-TiO₂ (A)和 SM 系列 MWCNTs-TiO₂ (B)的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of TiO₂, 2.5% M-MWCNTs-TiO₂ nanocomposites (A) and 2.5% SM-MWCNTs-TiO₂ (B)未被检测到^[10]。

纳米材料的晶粒尺寸大小对光催化活性具有重要的影响,晶粒尺寸越小,其光催化活性越强。晶粒尺寸的大小可以通过德拜-谢乐公式进行计算: $d = 0.89 \lambda / \beta \cos \theta$ 。其中,λ 为入射 X 光源波长,d 为平均粒径,β 为 XRD 图谱中最强衍射峰的半峰宽,θ 为衍射角。计算结果表明,纯 TiO₂ 的晶粒尺寸为 18.2 nm,而 M1、M2、M3、M4、SM1、SM2、SM3 和 SM4 等 8 种 MWCNTs 分别与 TiO₂ 复合后的晶粒尺寸分别为 12.3、12.6、12.4、12.5、11.9、12.1、12.8 和 12.7 nm。不同规格的 MWCNTs 与 TiO₂ 复合后,TiO₂ 平均晶粒尺寸减小。由图 2A 可知,MWCNTs 与

TiO₂ 之间具有紧密的结合,MWCNTs 分散在 TiO₂ 中,并被 TiO₂ 包裹,复合材料的平均粒径在 60 nm 左右。从图 2B 可知,TiO₂ 的颗粒表面较为粗糙,粗糙的表面有利于吸附 O₂ 和有机物在表面进行反应^[11]。

光催化剂的表面积越大,对有机污染物的吸附

能力则更强^[12]。由表 2 可知,随着 MWCNTs 管径增大,相应的复合材料比表面积也增加。因此,MWCNTs 的管径越大,其复合材料吸附有机物的量也愈大。SM 系列 MWCNTs-TiO₂ 的比表面积均要大于 M 系列 MWCNTs-TiO₂。因此,SM 系列 MWCNTs 的复合材料吸附有机物的量愈大。

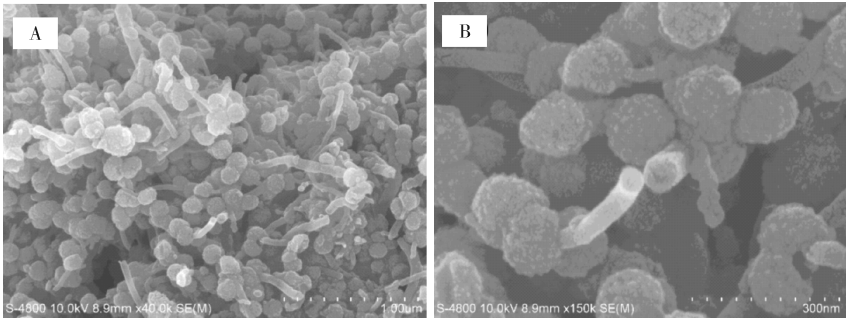


图 2 2.5%碳纳米管的 MWCNTs (SM4)-TiO₂ 纳米复合材料的 SEM 图

Fig.2 SEM micrographs of 2.5% MWCNTs (SM4)-TiO₂ nanocomposites

表 2 不同规格 MWCNTs-TiO₂ 的比表面积

Table 2 Specific surface area of different MWCNTs-TiO₂ nanocomposites

样品参数 Samples parameter	M1	M2	M3	M4	SM1	SM2	SM3	SM4
比表面积/(m ² /g) Special surface area	7.7	12.9	16.9	17.1	20.9	32.0	49.4	49.9
饱和吸附量/mL Adsorption quantity	1.70	2.97	3.89	3.93	4.81	7.36	11.38	11.47

2.2 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光学性能表征

由图 3A 可知,1 000~1 250 cm⁻¹ 处的吸收带为 C-O 的吸收峰,507 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 Ti-O-Ti 的特征吸收峰,而在 400~1 000 cm⁻¹ 吸收带的

峰则是锐钛矿 TiO₂ 的特征吸收。1 500 cm⁻¹ 以及 1 670 cm⁻¹ 处的特征吸收峰分别为 C=C 以及 C=O 的伸缩振动峰^[13]。相比纯 TiO₂,MWCNTs-TiO₂ 中的锐钛矿相吸收峰更宽更强,且出现了一定的红移。

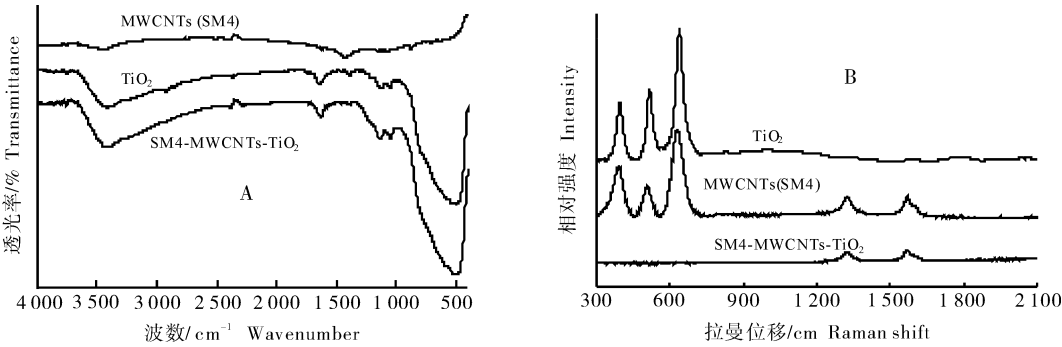
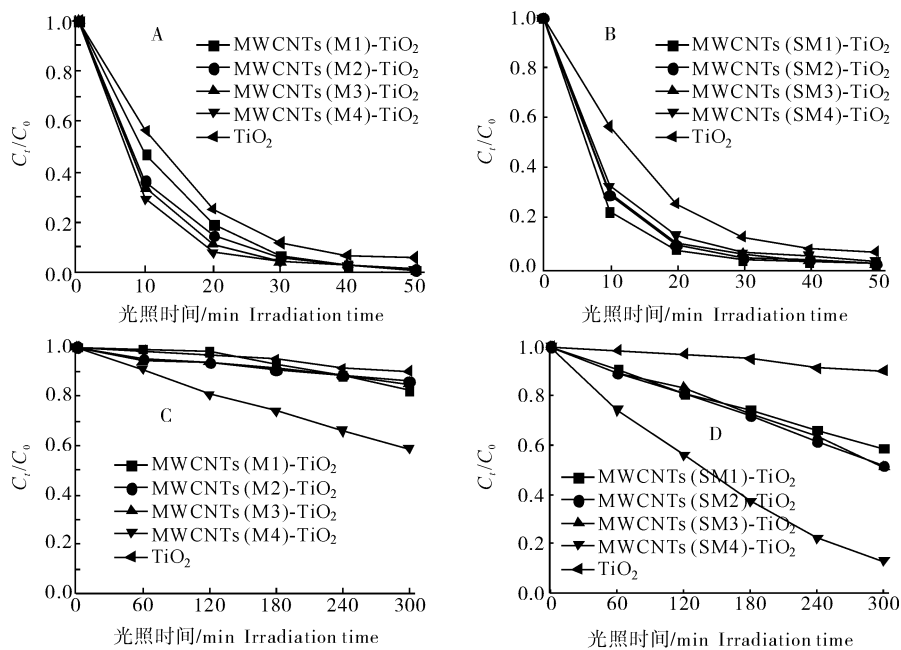


图 3 TiO₂,MWCNTs(SM4)和 2.5%碳纳米管的 MWCNTs(SM4)-TiO₂ 的红外(A)及拉曼(B)光谱

Fig.3 FTIR (A) and Raman (B) spectra of TiO₂,MWCNTs (SM4),and 2.5% MWCNTs (SM4)-TiO₂ nanocomposites

由图 3B 可知,399、517、638 cm⁻¹ 处的特征峰分别代表锐钛矿相 TiO₂ 的 B_{1g}、A_{1g}、E_g 的振动模式。图 3B 中未见板钛矿以及金红石的特征吸收峰,说明复合催化剂中 TiO₂ 主要以锐钛矿形式存在。与纯 TiO₂ 相比,MWCNT(SM4)-TiO₂ 中锐钛矿 TiO₂ 的峰强降低,表明 TiO₂ 的晶格振动以及结晶度都有所降低。

由图 4A,B 可知,制备的 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光催化性能均好于纯 TiO₂ 的性能,较短管长的 SM 系列 MWCNTs-TiO₂ 对罗丹明 B 的降解速率均较快,且降解速率相差并不大。由图 4C,D 可知,与紫外光照射效果相似,制备的 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光催化性能均好于纯 TiO₂ 的性能。但较短管长的 SM 系列 MWCNTs



A,B:紫外光 UV light irradiation; C,D:可见光 Visible light irradiation.

图 4 M 和 SM 系列 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料降解罗丹明 B 效果

Fig.4 The photocatalytic degradation rates of RhB with M-MWCNTs-TiO₂ and SM-MWCNTs-TiO₂ nanocomposites

复合材料对罗丹明 B 的降解速率明显提高,且 MWCNTs(SM4)-TiO₂ 显著高于其他 MWCNTs-TiO₂ 复合材料。

为进一步考察复合 MWCNTs-TiO₂ 材料在太阳光条件下对罗丹明 B 的实际降解效果,在温度 (20 ± 0.5) °C,光照时间为 13:00-14:30,平均光强为 (50 ± 1) mW/cm² 条件下,比较不同规格复合材料对罗丹明 B 的降解效果。从图 5 可知,太阳光降解实验结果与模拟可见光照下的实验结果基本一致。

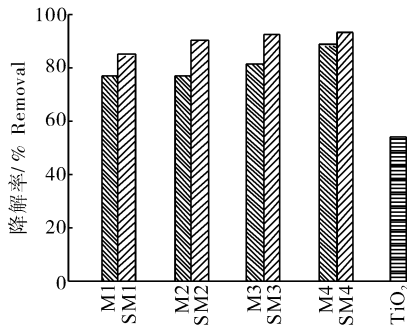


图 5 太阳光辐照下 MWCNTs-TiO₂ 复合材料降解 RhB 效果

Fig.5 The photocatalytic degradation of RhB with MWCNTs-TiO₂ nanocomposites under sunlight irradiation

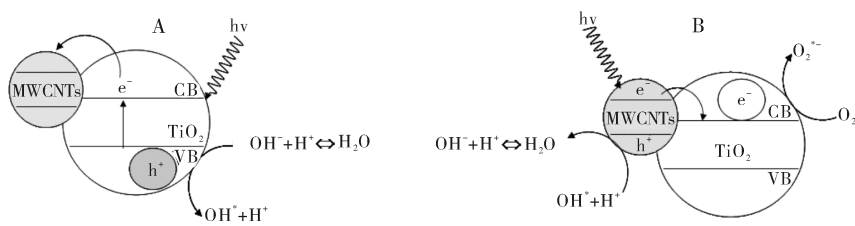
2.3 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光催化降解机制

根据以上实验结果,推测在多种光辐照下复合

材料的不同反应机制。在紫外光辐照下(图 6A), MWCNTs 能快速转移 TiO₂ 纳米粒子产生的光生电子,减小了 TiO₂ 中光生载流子的复合。这个过程中电子的转移能力的强弱是影响光催化效率的主要因素,因此,管长较短的 SM 系列 MWCNTs 与 TiO₂ 复合时具有较好的光催化降解效率。在可见光辐照下(图 6B), TiO₂ 纳米粒子不能被可见光激发,而 MWCNTs 的电子则可被激发并传递到 TiO₂ 的导带上^[14]。传递到 TiO₂ 导带上的电子与溶解氧反应产生 $\cdot O_2^-$ 。 $\cdot O_2^-$ 被认为是光催化降解有机污染物反应中的主要活性物种,因此, $\cdot O_2^-$ 的产生促进了光催化降解反应的进行。比表面积较大的 SM 系列 MWCNTs 能产生大量的光生载流子,且产生的光生载流子氧化还原能力更强,因此,在可见光照时, MWCNTs (SM4)-TiO₂ 具有最好的降解效果^[15]。

3 讨论

与纯 TiO₂ 相比,碳纳米管的复合有效抑制了 TiO₂ 的生长,较小尺寸的 TiO₂ 产生光生电子和空穴容易迁移至材料表面发生反应^[16]。在红外光谱中,620 cm⁻¹处 Ti-O-C 的伸缩振动峰证实引入的 MWCNTs 与 TiO₂ 存在化学键合作用。复合物中化学键合有利于电子传递^[17]。在拉曼图谱中,



A: 紫外光 UV light irradiation; B: 可见光 Visible light irradiation.

图 6 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合材料的光催化机制

Fig.6 Schematic illustration of photocatalytic mechanism of MWCNTs-TiO₂ nanocomposites

1 350 cm⁻¹ 处的峰为 MWCNTs(SM4) 中的无定形碳的特征峰, 称为 D 峰, 而在 1 584 cm⁻¹ 处的特征峰则为石墨碳的特征峰, 称为 G 峰^[18]。一般采用 I_D/I_G (即 D 峰与 G 峰强度之比) 评价碳纳米管的石墨化程度。实验结果显示, 纯 MWCNTs(SM4) 以及 MWCNT(SM4)-TiO₂ 中 I_D/I_G 分别为 0.26 和 0.62, 说明经过酸预处理及水热反应并没有破坏 MWCNTs 的石墨化结构, 使得 MWCNTs 依然保持着特殊的电学性质。此外, 与 MWCNTs(SM4) 相比, MWCNTs(SM4)-TiO₂ 中的石墨化程度有所降低, 这可能是由于 MWCNTs 在活化过程或水热过程中被功能化, 产生了更多的无定形碳。从拉曼光谱中也可以发现, 与纯的 MWCNTs(SM4) 相比, MWCNTs(SM4)-TiO₂ 中 MWCNTs(SM4) 的峰强度降低, 这是由于 MWCNTs 的峰强度与 MWCNTs 的浓度呈正相关^[19]。

紫外光辐照降解实验表明, 较短管长的碳纳米管(SM 系列) 进行复合时具有较好的光催化活性。这是由于 MWCNTs 长度越短, 对光生载流子的转移效果越好, 降低了光生载流子的复合几率, 因此, 提高了复合材料的光催化活性^[20]。值得注意的是, 在管长较长的 M 系列 MWCNTs 与 TiO₂ 复合降解罗丹明 B 时, 管径较大的复合材料具有较高的光催化活性, 这是因为电子在长管长的 MWCNTs 中迁移能力较弱, 此时光催化作用增强主要由材料的吸附能力决定。比表面积分析表明, MWCNTs 管径与比表面积成正比关系, 因此, 具有较大比表面积 MWCNTs(M4)-TiO₂ 更有利于罗丹明 B 的吸附, 复合材料的光催化性能也得到提高。在可见光辐照下, MWCNTs(SM4)-TiO₂ 对罗丹明 B 的降解速率显著提高。这是由于在可见光照射时, TiO₂ 价带上的电子无法被可见光激发至导带, 而 MWCNTs 的 HOMO 轨道上电子则可以被可见光激发至 LUMO

轨道。TiO₂ 导带上的电子来自于 MWCNTs 的 LUMO。MWCNTs(SM4) 因具有较大的比表面积, 能激发产生更多的光致电子, 且 TiO₂ 粒子在其表面的分散性较好, 因此, 光催化降解罗丹明 B 的能力增加^[21]。在太阳光照下, MWCNTs(SM4)-TiO₂ 光催化剂具有最好的降解效果。这是因为太阳光中紫外光仅占 5%, 所以 MWCNTs-TiO₂ 纳米复合光催化剂降解罗丹明 B 的作用机制与模拟可见光条件下的降解机制相仿。

参 考 文 献

- [1] MILLS A, HUNTE S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 1997, 108: 1-35.
- [2] PARAMASIVAM I, MACAK J, SCHMUKI P. Photocatalytic activity of TiO₂ nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles[J]. Electrochemistry Communications, 2008(10): 71-75.
- [3] 康勤书, 汪圣尧, 陈浩, 等. (010) 晶面暴露的 Bi₂MoO₆ 纳米片对土霉素和四环素的可见光催化降解[J]. 华中农业大学学报, 2014, 33(5): 67-72.
- [4] MMARTYANOV I N, UMA S, RODRIGUES S, et al. Structural defects cause TiO₂-based photocatalysts to be active in visible light[J]. Chemical Communications, 2004(21): 2476-2477.
- [5] 陈海波, 戴珂, 陈浩. 碳纳米管-二氧化钛光催化降解普萘洛尔[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 34-38.
- [6] 陈海波. 碳纳米管-二氧化钛纳米复合材料的制备及其光催化降解 PPCPs 的研究[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2011.
- [7] DAI K, ZHANG X H, PENG T Y. Multiwalled carbon nanotube-TiO₂ nanocomposite for visible-light-induced photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Nanomaterials, 2014(1): 1-8.
- [8] FUGETSU B, SATOH S, LIN Y B, et al. Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(24): 6890-6896.

- [9] YEN C Y, LIN Y F, HUNG C H, et al. The Effects of synthesis procedures on the morphology and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ nanocomposites [J]. Nanotechnology, 2008, 19(4): 219-230.
- [10] OH W C, JUNG A R, KO W B. Characterization and relative photonic efficiencies of a new nanocarbon/TiO₂ composite photocatalyst designed for organic dye decomposition and bactericidal activity [J]. Materials Science and Engineering: C, 2009 (4): 1338-1347.
- [11] JIANG G, LIN Z, ZHU L, et al. Preparation and photoelectrocatalytic properties of titania/carbon nanotube composite films [J]. Carbon, 2010, 48(12): 3369-3375.
- [12] SERP P, CORRIAS M, KALCK P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 253(3): 337-358.
- [13] HO W, YU J C. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO₂ spheres with visible light photocatalytic activity [J]. Chemical Communications, 2006, 10(10): 1115-1117.
- [14] WANG W, SERP P, KALCK P, et al. Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 235(1/2): 194-199.
- [15] VIJAYAN B K, DIMITRIJEVIC N M, GRAY K A, et al. Coupling titania nanotubes and carbon nanotubes to create photocatalytic nanocomposites [J]. Acs Catalysis, 2012, 2(2): 223-229.
- [16] PENG T, ZHAO D, DAI K, et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(11): 4947-4952.
- [17] ZHU Y, ZHANG L, GAO C, et al. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(16): 4049-4054.
- [18] HIURA H, EBBESEN T, TANGAKI K, et al. Raman studies of carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 202(6): 509-512.
- [19] YU Y, YU J C, YU J G, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ by using carbon nanotubes [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 289(2): 186-196.
- [20] LIU F, BAO M, WANG K L, et al. Determination of the small band gap of carbon nanotubes using the ambipolar random telegraph signal [J]. Nano Letters, 2005, 5(7): 1333-1336.
- [21] CHEN C W, LEE M H, CLARK S. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field [J]. Nanotechnology, 2004, 15(12): 1837-1843.

Preparation and characterization of MWCNTs-TiO₂ nanocomposites and its photocatalytic activity

WANG Sheng-yao¹ CHEN Hai-bo¹ DAI Ke² SHI Wei¹

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-TiO₂ hybrid was prepared with hydrothermal method and characterized with X-ray diffraction, electron microscopy, N₂-adsorption analysis, Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The photocatalytic activity of MWCNT-TiO₂ hybrid under different light resources and the effects of the tube length were studied by photocatalytically degrading RhB. The results showed that the MWCNTs were evenly coated with TiO₂ nanoparticles. There was an intimate contact between the MWCNTs and TiO₂. The introduction of the MWCNTs provided MWCNTs-TiO₂ hybrid with visible light-induced photoactivity and a large surface area. The lifetime of photogenerated electron/hole which can enhance the photocatalytic activity was prolonged. MWCNTs-TiO₂ hybrid with long length MW had higher degradation efficiency under UV lights irradiation than that with short length MW. MWCNTs (SM4) -TiO₂ with a short length CNTs had the best photocatalytic activity under visible lights irradiation due to the different mechanisms of photocatalysis.

Key words photocatalysis; MWCNTs; TiO₂; photocatalytic degradation; nanocomposites