

GO 复合的混晶 TiO₂ 的光催化性能

武小满*, 刘永建

(许昌学院化学化工学院, 河南 许昌 461000)

摘要:利用溶胶-凝胶法原位制备氧化石墨烯复合的 TiO₂ (简称 GO/TiO₂), 通过扫描电镜、X 射线衍射、紫外-可见漫反射吸收光谱和亚甲基蓝的降解对制备过程中的影响因素进行了分析。结果表明, 当 $m(\text{氧化石墨烯}) : m(\text{TiO}_2)$ 为 1.05%、焙烧温度为 450℃ 时, 催化剂的活性最高, 紫外光照 4 h 后, 亚甲基蓝基本降解完全。GO 的掺入降低了锐钛矿相向金红石相的转变温度。1.05% GO/TiO₂ 为混晶结构, 主要以板钛-锐钛矿相存在, 并含少量金红石相, 平均晶粒约为 9.8 nm, 颗粒分布较为均匀。少量 GO 的复合明显增强了 TiO₂ 的光响应性能。

关键词: GO/TiO₂; 溶胶-凝胶法; 混晶; 光催化

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0121-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.028

Photocatalytic performance of GO/TiO₂ composite with mixed crystal structure

WU Xiao-man*, LIU Yong-jian

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China)

Abstract: Graphene oxide/titanium dioxide (GO/TiO₂) composite with mixed crystal structure is prepared in situ by the sol-gel method. The influence factors in the preparation process are investigated by means of SEM, XRD, UV-Vis absorption spectroscopy and the degradation of methylene blue. The results show that the GO/TiO₂ composite has the highest catalytic activity when $m(\text{GO}) : m(\text{TiO}_2)$ is 1.05% and the calcination temperature is 450℃. With the presence of the prepared GO/TiO₂ composite, methylene blue has completely degraded after it has been irradiated by ultraviolet for four hours. The transition temperature from anatase phase to rutile phase has been reduced because of incorporating GO. The 1.05% GO/TiO₂ has a mixed crystal structure, which is mainly existed in brookite-anatase phase, containing a small amount of rutile phase. The average size of crystal grain is about 9.8 nm and the particle diameters distribute uniformly. The light response performance of TiO₂ is obviously enhanced through compositing with a small amount of GO.

Key words: GO/TiO₂; sol-gel method; mixed crystal; photocatalytic

TiO₂ 具有良好的化学稳定性、成本低以及可直接利用太阳光等优点, 在光电转换、化学合成以及光催化降解环境污染物等方面具有广阔的应用前景^[1]。但 TiO₂ 激发后产生的空穴和电子容易复合, 导致光催化活性下降。为此, 人们对 TiO₂ 进行改性, 其中碳是很好的一种掺杂源, 他会影响 TiO₂ 晶粒在高温下的烧结和相变, 可作为光敏化剂拓展催化剂的吸收光谱^[2-3]。

氧化石墨烯与石墨烯的结构大体相同, 只是在层碳原子构成的二维空间无限延伸的基面上连接有大量含氧基团。与石墨烯相比, 氧化石墨烯具有更加优异的性能。其中氧化石墨烯复合材料的发展十分迅速^[4]。

TiO₂ 的各种晶相的活性次序为 AT>RT>BT^[5]。但也有研究表明, 混晶型 TiO₂ 的光催化活性优

于单晶结构^[6-7]。混晶结构中锐钛-金红石研究较多, 但板钛矿近年来受到了广泛的重视, 有理论研究认为, 3 种晶相中板钛矿在 Femi 能级附近的 DOS (density of states) 值最高, 因而板钛矿可能具有最高的光催化效率^[8-9]。另有研究表明, 板钛矿型 TiO₂ 的光催化性质与锐钛矿型 TiO₂ 相近, 也可用于光催化和环境治理等领域。

笔者采用 hummers 法自制氧化石墨烯, 利用溶胶-凝胶法原位制备 GO 复合的混晶 TiO₂ 复合催化剂, 探讨晶相形貌、粒径及光响应范围对光催化降解性能的影响。

1 实验部分

1.1 GO 的制备 (hummers 法^[10])

取 250 mL 反应瓶, 在冰水浴中加 2 g 石墨粉、

1 g NaNO_3 固体,磁力搅拌均匀后加 98 mL 浓硫酸,再逐渐加 6 g 高锰酸钾;20 min 后,转移溶液至 35℃ 恒温水浴中;24 h 后,再转移至冰水浴中,加 120 mL 蒸馏水和 5 mL H_2O_2 ,溶液变为亮黄色。先用 5% HCl 溶液离心洗涤上述溶液至 BaCl_2 溶液检测不出 SO_4^{2-} ,再用蒸馏水洗涤至上层离心液为透明清液。将产物移入真空干燥箱中常温干燥数天,超声配制 10 mg/mL 的氧化石墨烯分散液。

1.2 GO/ TiO_2 的制备

在标有 1、2、3、4 号的 250 mL 的烧杯中各加入一定量的钛酸丁酯和无水乙醇的混合液,再分别加入 2、6、10、14、18、22 mL 上述 10 mg/mL 的石墨烯分散液,混合均匀后再加 5% 的 HCl 溶液,得浅黑色溶胶,静置后得浅黑色凝胶,陈化数日。将陈化后的产品离心洗涤至上层为无色清液,干燥后在不同温度下焙烧,研磨备用。

1.3 GO/ TiO_2 复合物的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司生产)分析样品的晶相和组成($\text{CuK}\alpha$ 射线,石墨单色器,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA);利用扫描电子显微镜(SEM, EVO-LS 15 型,德国卡尔蔡司生产)对样品的形貌进行观察;样品的光吸收性能在紫外-可见光谱仪(UV-Vis DRS, Cary 5000 型,美国安捷伦生产)上进行。

1.4 光催化性能测试

取 50 mL 10 mg/L 亚甲基蓝溶液,加适量 GO/ TiO_2 ,室温搅拌条件下,避光吸附 30 min。开启紫外灯(30 W,主波长 253.7 nm),每隔 1 h 取 1 次样,上层清液用可见分光光度计(T22S 型)测其在最大吸收波长(664 nm)处的吸光度。降解率为:

$$\eta = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\%$$

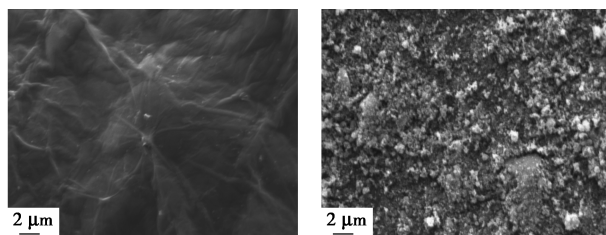
式中: A_0 为避光吸附后的吸光度; A_t 为光照 t 时间

后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 结构与性能表征

GO 及 GO/ TiO_2 复合物的 SEM 图如图 1 所示,氧化石墨烯的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 1(a) 可以看出,GO 为均匀的薄层状结构,片层的长厚比很大,表面不平整,有褶皱,预示其有较大的比表面积。由图 2 可以看出, $2\theta = 10.3^\circ$ 、 19.3° 处的衍射峰对应 GO 的特征峰,此外,还可观察到几处很弱的衍射峰。这一方面是由于仍有少量石墨未氧化;另一方面,Hummers 法合成的氧化石墨烯至少存在有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ 等官能团。氧化石墨烯虽然被充分干燥,但仍然存在水分子,很容易与上述水分子形成氢键,导致有弱杂质峰出现。反之,由于 GO 表面的官能团大大增加了其亲水性,有利于与其他材料的复合。



(a) GO (b) GO/ TiO_2
图 1 样品的 SEM 图像

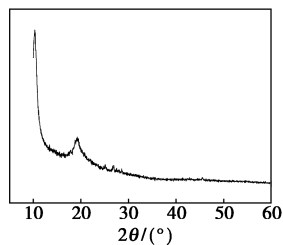


图 2 氧化石墨烯的 XRD 谱图

水回用。

参考文献

(上接第 120 页)

(1) 在运行期间该组合工艺对 COD 和 NH_4^+-N 去除效果好且稳定,出水满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。

(2) 组合工艺中采用 $\text{HRT} = 36$ h 的水莎草湿地对 TN 的去除效果较好,出水满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。

(3) 组合工艺具有较高的抗 TP 冲击负荷,在运行期间,基本能保证出水达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准。

(4) 组合工艺对浊度去除率高,出水可考虑中

[1] 邵林广,丁德才.小城镇污水处理的现状与展望[J].工业安全与环保,2008,34(8):25-26.

[2] 孙亮.村镇污水处理应体制先行[OL].www.chinajsb.cn,2011.

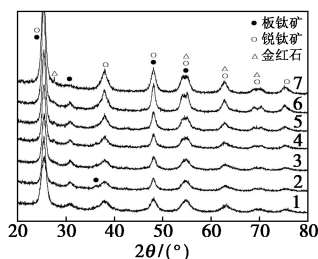
[3] Justin M Z, Vrhovsek D, Stuhlbacher A, et al. Treatment of wastewater in hybrid constructed wetland from the production of vinegar and packaging of detergents[J]. Sciencedirect, 2009, 246: 100-109.

[4] 胡世琴.人工湿地不同植被净化污水效果及其氮磷累积研究[J].水土保持研究,2017,(1):200-206.

[5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法:第四版[M].北京:中国环境科学出版社,2002. ■

由图1(b)可以看出,GO/TiO₂复合物呈不规则颗粒分布,整体分散较为均匀。

450℃焙烧温度下,不同GO复合比样品的XRD谱图如图3所示。由图3可以看出,单纯TiO₂为混晶结构,主要以锐钛矿相(Anatase)存在,还存在少量的板钛矿相(Brookite)。随着GO复合比的升高,逐渐观察到微弱的金红石相(Rutile)衍射峰,GO质量分数增至1.63%时,金红石相明显增多。结果表明,复合GO后,TiO₂逐渐由板钛-锐钛混晶向板钛-锐钛-金红石混晶转变。或者说,GO的掺入降低了锐钛矿相向金红石相的转变温度。



1—0; 2—0.15%; 3—0.45%; 4—0.75%; 5—1.05%;
6—1.34%; 7—1.63%

图3 不同GO复合比GO/TiO₂的XRD谱图

由衍射图结合谢乐公式可得:

$$D = 0.89\lambda / B \cos \theta$$

式中: D 为平均晶粒大小,nm; λ 为K系特征谱波长Cu-K,0.15406 nm; B 是衍射峰的半峰宽,单位为弧度; θ 为衍射角。

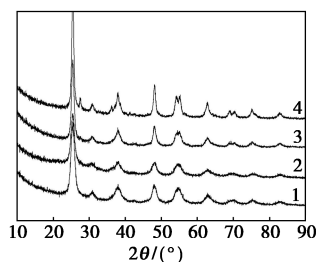
以衍射角 $2\theta = 48.2^\circ$ 为准,计算不同GO质量分数下GO/TiO₂中TiO₂的平均晶粒粒径如表1所示。

表1 不同GO质量分数下TiO₂的平均晶粒粒径

GO质量分数/%	0	0.15	0.45	0.75	1.05	1.34	1.63
ZnO的平均晶粒粒径/nm	7.3	9.2	9.0	9.6	9.8	10.6	7.9

由表1可以看出,与单纯TiO₂相比,复合GO后TiO₂的平均晶粒粒径略微增大后又减小,在GO质量分数为1.34%时最大。这与混晶中不同晶相的晶粒大小和质量分数有关。有研究表明^[5],锐钛矿型TiO₂具有最小的晶粒尺寸,其次为金红石相,而板钛矿型TiO₂具有最大的晶粒尺寸。由图3可以看出,复合GO后板钛矿相的质量分数略有增加,且金红石的质量分数也逐渐增加,导致晶粒粒径增加,而GO质量分数达到1.63%后,金红石的质量分数明显增加,同时板钛矿明显减小,又导致晶粒粒径减小,与上述研究结果基本一致。

不同焙烧温度所得GO/TiO₂的XRD图谱如图4所示。由图4可以看出,450℃焙烧所得样品主要为板钛-锐钛矿混晶,并含有微量的金红石相;而当温度升至500℃时,金红石相质量分数明显增加,混晶变为板钛-锐钛-金红石型。结合焙烧温度450℃时催化剂的活性最高,说明了存在微量的金红石相对GO/TiO₂的光催化活性有促进作用,而金红石相过多时催化活性降低。由表2可以看出,随着焙烧温度的升高,晶粒逐渐变大,这也是导致500℃时催化活性降低的一个主要原因。



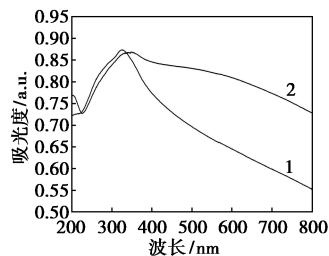
1—350℃; 2—400℃; 3—450℃; 4—500℃

图4 不同焙烧温度GO/TiO₂的XRD谱图

表2 不同焙烧温度下TiO₂的平均晶粒粒径

焙烧温度/℃	350	400	450	500
ZnO的平均晶粒粒径/nm	6.7	6.6	9.8	14.3

相同制备条件下,TiO₂与GO质量分数为1.05%的GO/TiO₂的紫外-可见吸收光谱图如图5所示。由图5可以看出,TiO₂与GO/TiO₂在200~700 nm范围内均具有较强的吸收峰,在紫外光区(225~340 nm)GO/TiO₂与TiO₂吸收能力相当,340 nm之后,GO/TiO₂复合物对光的吸收显著强于单纯TiO₂,尤其是在400 nm后的可见光区,说明复合少量GO明显改善了TiO₂的光响应性能,这是由于GO是良好的光电子受体,可及时转移TiO₂在吸收能量后发生光电效应产生的电子,降低光生电子-空穴的复合率,提高载流子的生成速率。与本实验组之前的实验结果相似^[11]。



1—TiO₂; 2—GO/TiO₂

图5 TiO₂和GO/TiO₂的UV-Vis吸收光谱图

2.2 光催化活性

不同 GO 质量分数的 GO/TiO₂ 在紫外光下照射 4 h 对亚甲基蓝的光降解活性如图 6 所示。

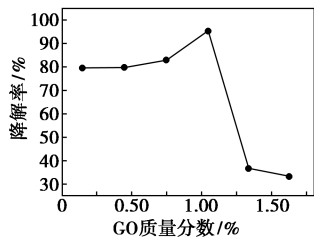


图 6 GO 质量分数对亚甲基蓝降解率的影响

由图 6 可以看出,GO 质量分数从 0.15% 增加到 1.63%,催化剂的活性先逐渐升高后快速下降,当 GO 质量分数为 1.05% 时,催化剂的活性最高,约为 95.3%,当 GO 质量分数继续增加时,催化剂的活性反而降低。值得注意的是,GO 质量分数比较低时,GO/TiO₂ 的光催化性能相比单纯 TiO₂ (82%) 反而略有降低。结合 XRD 的表征结果,可能与复合 GO 前后混晶组成及含量不同有关。

Sun 等^[12]认为,当纳米 TiO₂ 的尺寸一致时,相邻锐钛矿颗粒的带隙值相同,没有驱使光生空穴迁移的动力,此时,光生电子-空穴的复合率高,光催化活性较低。当锐钛矿 TiO₂ 中混合少量其他相时,由于带隙值不同,光生空穴发生迁移,使光催化活性进一步提高。当其他相质量分数超出一定范围,混晶 TiO₂ 中光生空穴的迁移受到限制。GO 质量分数为 1.05% 时主要为板钛-锐钛矿混晶,并含有微量的金红石相,即混晶的组成有一个最佳的配比。

焙烧温度对亚甲基蓝降解率的影响如图 7 所示。

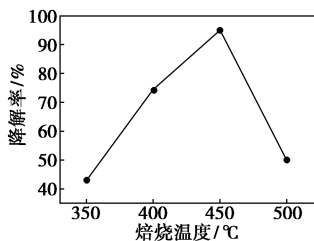


图 7 焙烧温度对亚甲基蓝降解率的影响

由图 7 可以看出,在最佳质量分数下,当焙烧温度为 350°C,光催化活性很低。随着焙烧温度升高,对亚甲基蓝的降解率快速升高;而当焙烧温度超过 450°C 时,催化剂的活性又极速下降。与图 4 的表征结果相一致。

3 结论

采用溶胶-凝胶法原位制备得到 GO 复合的混晶 TiO₂ 复合催化剂。最佳 GO 质量分数为 1.05%,焙烧温度为 450°C,紫外光照射 4 h 后,1.05% GO/TiO₂ 对亚甲基蓝的降解率达到 95.3%。XRD 和 UV-Vis 吸收结果表明,TiO₂ 的活性相主要为板钛-锐钛矿混晶,并含有少量金红石。少量 GO 的复合明显增强了其光响应性能,延长了电子与空穴的复合时间,从而提高了其光催化性能。SEM 分析表明,氧化石墨烯为表面不平整的、带有褶皱的层状结构。GO/TiO₂ 复合物呈不规则颗粒分布,整体分散较为均匀。

参考文献

- [1] 傅深娜,吴明珠,刘克建,等.纳米 TiO₂ 光催化降解环境中有机污染物研究进展[J].化工新型材料,2014,42(11):232-234.
- [2] Janus M, Inagaki M, Tryba B, et al. Carbon-modified TiO₂ photocatalyst by ethanol carbonization[J]. Appl Catal B, 2006, (63): 272-276.
- [3] Lettmann C, Hildenbrand K, Kisch H, et al. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke containing titanium dioxide photocatalyst[J]. Appl Catal B, 2001, 32(4): 215-227.
- [4] 张伟丽,程珍琪,张玉红,等.氧化石墨烯复合材料的种类及性能研究进展[J].胶体与聚合物,2016,34(1):29-31.
- [5] 刘松翠,吕康乐,邓克俭,等.三种不同晶型二氧化钛的制备及光催化性能研究[J].影像科学与光化学,2008,26(2):138-147.
- [6] Tang Y Q, Hao R, Fu Y, et al. Carbon quantum dot/mixed crystal TiO₂ composites via a hydrogenation process: An efficient photocatalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. RSC Adv, 2016, 6: 96803-96808.
- [7] Wang Y W, Zhang L Z, Deng K J, et al. Low temperature synthesis and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorod superstructures[J]. J Phy Chem C, 2007, 111(6): 2709-2714.
- [8] Xu J L, Wu S F, Jin J P, et al. Preparation of brookite TiO₂ nanoparticles with small sizes and the improved photovoltaic performance of brookite-based dye-sensitized solar cells[J]. Nanoscale, 2016, 8: 18771-18781.
- [9] Zhao B, Chen F, Huang Q W, et al. Brookite TiO₂ nanoflowers[J]. Chem Commun, 2009, 34: 5115-5117.
- [10] Li W K, Yang Y J. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor[J]. J Solid State Electrochem, 2014, 18: 1621-1626.
- [11] 武小满,刘杰. ZnO/GO 复合物的光催化性能研究[J].化工新型材料,2015,43(1):87-89.
- [12] Sun B, Vorontsov A V, Smirniotis P G. Role of platinum deposited on TiO₂ in phenol photocatalytic Oxidation[J]. Langmuir, 2003, 19(8): 3151-3156. ■