

多形貌二氧化钛/石墨烯复合材料的制备及光催化性能研究

郭田辉, 张守臣*

(大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116024)

摘要:为改善二氧化钛纳米材料在光催化降解废水有机物方面存在光生载流子复合率快等问题,基于石墨烯超高的电子迁移率,可控制备了二氧化钛/石墨烯复合材料,探究了二氧化钛形貌、石墨烯的掺杂对光催化性能的影响以及石墨烯的加入对二氧化钛形貌结构的影响。结果表明,石墨烯的掺杂提高了复合材料的吸附性能,花状二氧化钛/石墨烯、棒状二氧化钛/石墨烯表现出良好的光催化性能。

关键词:二氧化钛;石墨烯;形貌理论;光催化降解;亚甲基蓝

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.03.037

Preparation of multiform titanium dioxide/graphene composites and study on their photocatalytic properties

GUO Tian-hui, ZHANG Shou-chen*

(Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Photo-generated electronic-holes are easy to recombine when titanium dioxide (TiO_2) nano-materials are used in photocatalysis degradation of organic pollutants in wastewater. In order to solve this problem, graphene (GO), which has good conductivity, is used to prepare TiO_2/GO composites. The experiments are carried out to study the effect of the morphology of TiO_2 and the dosage of GO on the photocatalytic performance of the composites, and the effect of GO on the morphology of TiO_2 . It is shown that the addition of GO improves the adsorption performance of the composites. Flower like and rod like TiO_2/GO composites have the best photocatalytic performance.

Key words: titanium dioxide; graphene; morphology theory; photocatalysis degradation; methylene blue

TiO_2 作为应用最广泛的半导体光催化剂,具有廉价易得、抗腐蚀、化学稳定性强、无二次污染等优点^[1]。但是, TiO_2 光催化剂存在光谱响应范围窄、光生电子-空穴易复合、可见光利用率低等问题^[2],极大地限制了其在实际生产生活中的应用。石墨烯(GO)是一种碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的二维蜂窝状单层纳米材料^[3],独特的结构使GO具有优异的导电性、较高的比表面积以及良好的光学透光性^[4],可有效抑制 TiO_2 中光生电子-空穴对的复合,从而可以提高 TiO_2 的光催化量子效率。

笔者以改进的 Hummers 氧化法制备 $\text{GO}^{[5]}$,以不同形貌二氧化钛为钛源,可控制备 GO/TiO_2 复合材料,并对产物晶型结构、形貌、官能团和光催化性能进行了表征与评价。

1 材料与试剂

1.1 材料

无水乙醇,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;去离子水,大连理工大学生产;二氧化钛,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;石墨粉,AR,沈阳新兴试剂厂生产。

1.2 仪器与试剂

电子分析天平,常州万泰天平仪器有限公司生产;超声波清洗机,鼎泰(湖北)生化科技设备制造有限公司生产;磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司生产;恒温干燥箱,龙口市先科仪器公司生产;X 射线衍射,日本岛津生产;紫外分光光度计,日本分光生产;光催化反应仪,南京胥江机电厂生产;傅里叶红

收稿日期:2019-04-11;修回日期:2020-01-11

作者简介:郭田辉(1994-),女,硕士研究生;张守臣(1962-),男,本科,副教授,研究方向为新型材料及新型催化剂、化学工艺及设备,通讯联系人,zhangsc62@163.com。

外光谱仪,日本 JASCO 公司生产。

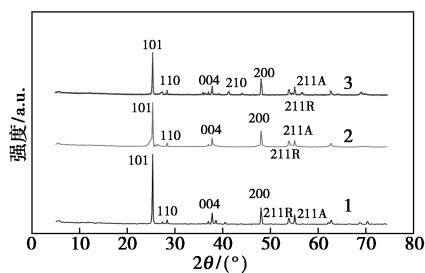
2 TiO₂/GO 复合催化剂的制备

以石墨粉为原料,采用改进的 Hummers 法制备 GO,备用。分别制备了棒状、球状、花状 3 种形貌的 TiO₂ 纳米粒子。以棒状 TiO₂/GO(质量比为 5%)为例,首先将 40 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇混合溶解后,向其中加入 0.25 g 石墨烯微波超声 20 min,再向其中加入 1 g 棒状 TiO₂,磁力搅拌 30 min,混合均匀后将溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜于 180℃ 水热 12 h。反应结束后真空抽滤后用去离子水、无水乙醇洗涤数次,80℃ 下干燥 3 h 制得棒状 TiO₂/GO(TNws/GO)样品。采用同样的制备方法得到球状 TiO₂/GO(sph/GO)和花状 TiO₂/GO(FlO/GO)催化剂样品。

3 结果与分析

3.1 催化剂的 XRD 分析

不同形貌 TiO₂/GO 的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—TNws/GO;2—sph/GO;3—FlO/GO

图 1 不同形貌 TiO₂/GO 的 XRD 图谱

由图 1 中可以看出,不同形貌 TiO₂/GO 在 (101)、(004)、(200)、(211) 等晶面对应于锐钛矿 TiO₂, (110)、(211) 等对应于金红石 TiO₂,表明不同形貌 TiO₂/GO 复合材料均为 TiO₂ 锐钛矿金红石混晶结构^[6]。TNws/GO 在 (101) 处峰尖锐,说明 GO 的加入不影响晶体的生长,TiO₂ 的晶格结构整体仍呈现锐钛矿结构。FlO/GO 在衍射角 44.406° 处出现 (210) 晶面。

3.2 催化剂的电镜分析

3 种形貌 TiO₂ 的扫描电镜图如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出,棒状 TiO₂ 的长度在 10~15 μm 之间,平均直径为 0.1~0.5 μm,表面洁净,棒状均匀。由图 2(b) 可以看出,球状 TiO₂ 的直径在 0.5 μm 左右,均匀性较好,球体表面光滑。由图 2(c) 可以看出,零维 TiO₂ 纳米粒子以随机无定向的

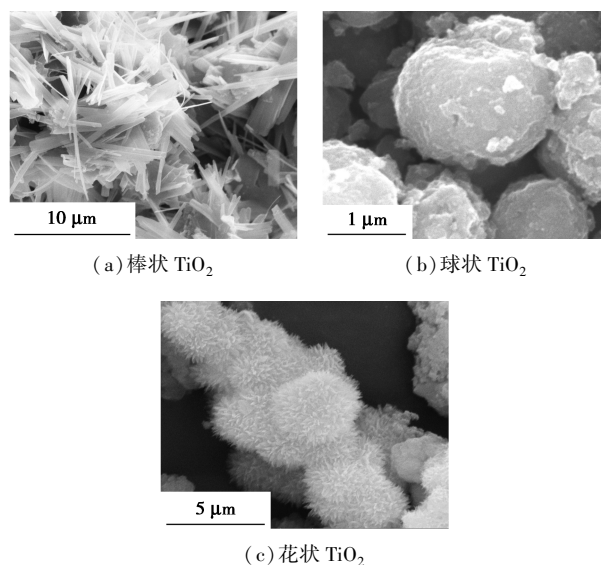


图 2 不同形貌 TiO₂ 的扫描电镜图

方式自组装成三维结构,在晶核表面向外延伸出大量针状触角,形貌成放射状。

3 种形貌 TiO₂ 与 GO 复合后的电镜照片如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出,GO 为典型的层状结构,TiO₂ 纳米棒与 GO 复合均匀,占据了 GO 的大部分表面积,且并没有明显的团聚,TiO₂ 纳米棒的长度大约为 400 nm,宽度为 6 nm。且 TiO₂ 纳米棒和 GO 边界明显,GO 包覆着 TiO₂ 纳米棒,由于片层之间的强相互作用,GO 片层有趋向于卷曲为石墨的趋势^[7],但是由于 GO 和 TiO₂ 粒子的强相互作用克服 GO 片层之间的相互作用,因此 TiO₂ 粒子均匀生长在 GO 片层上。由图 3(b) 可以看出,TiO₂ 纳米球周围丝连着 GO,TiO₂ 仍呈均匀的球状结构,GO 的

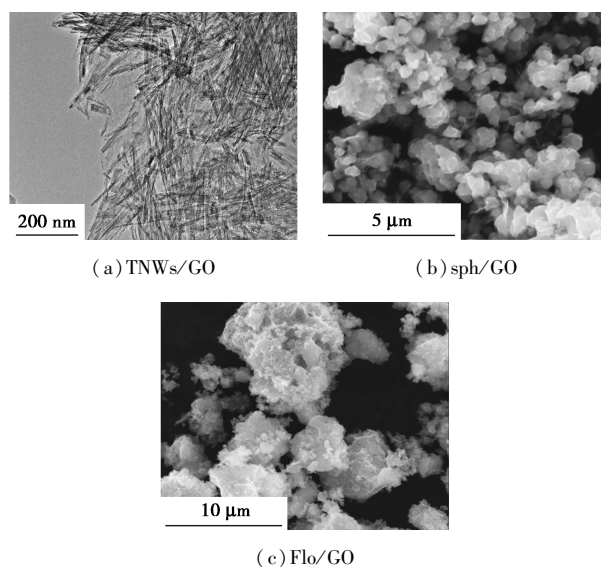
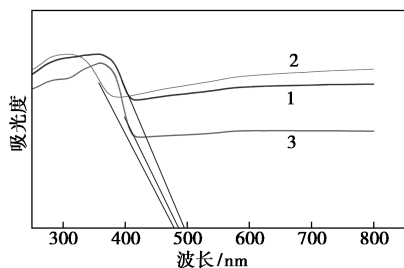


图 3 不同形貌 TiO₂/GO 电镜图

加入对 TiO₂ 的形貌无影响。由图 3(c) 可以看出,花状 TiO₂ 和 GO 疏松膨胀,GO 的加入改变了花状 TiO₂ 的形貌结构,GO 填充在针状触角的间隙,因此在 XRD 图中出现新的衍射峰(210),TiO₂ 的表面具有丰富的孔道结构。

3.3 催化剂的紫外可见漫反射分析

不用形貌 TiO₂/GO 复合材料的 UV-Vis 漫反射吸收光谱图如图 4 所示。



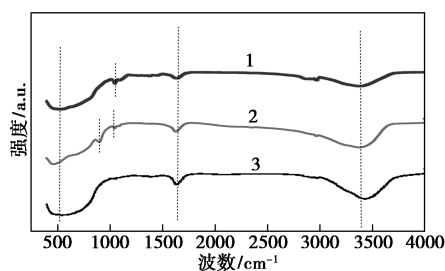
1—TNWs/GO;2—sph/GO;3—Flo/GO

图 4 不同形貌 TiO₂/GO 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

从图 4 中可以看出,复合材料的吸收波长大小分别为:sph/GO(478.73 nm) < Flo/GO(487.10 nm) < TNWs/GO(497.18 nm)。复合材料吸收波长最大扩展到 497 nm 区域,扩大了 TiO₂ 的光利用率。根据普朗克定律计算得各复合材料的带隙能为:Flo/GO(2.54 eV)、sph/GO(2.59 eV)、TNWs/GO(2.49 eV),带隙能相比 TiO₂ 减小了 27%^[8]。

3.4 催化剂的红外光谱分析

不同形貌 TiO₂/GO 的红外吸收光谱如图 5 所示。



1—TNWs/GO;2—sph/GO;3—Flo/GO

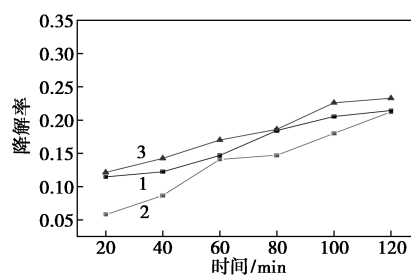
图 5 不同形貌 TiO₂/GO 的红外吸收光谱

从图 5 中可以看出,复合材料在 500 cm⁻¹ 为 Ti—O—Ti 的振动,1 622 cm⁻¹ 为—OH 弯曲振动,3 206 cm⁻¹ 为—OH 伸缩振动^[9],并且 TNWs/GO 在 1 622,3 206 cm⁻¹ 等处衍射峰强度减弱,因为电子更多在径向传导,导致—OH 作用力减弱。sph/GO 在 1 220 cm⁻¹ (C—O) 处出现新的衍射峰,TNWs/GO 在

1 069 cm⁻¹ (C=O—O—H) 存在衍射峰,表明 GO 和 TiO₂ 并不是简单的物理吸附,他们之间存在化学键。

3.5 催化剂光催化性能测试

不同形貌 TiO₂/GO 对亚甲基蓝的吸附性能曲线如图 6 所示。

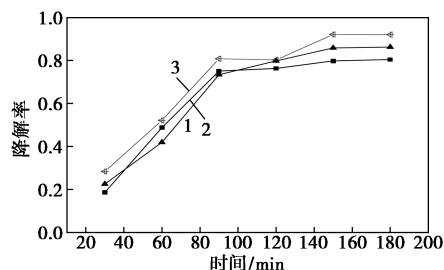


1—TNWs/GO;2—sph/GO;3—Flo/GO

图 6 不同形貌 TiO₂/GO 对亚甲基蓝的吸附性能曲线

由图 6 中可以看出,Flo/GO 在暗吸附的 120 min 中均表现出较优异的光催化性能,在暗吸附 20 min 时,降解率达到 12% 左右,最终对亚甲基蓝的降解率达到 20%。这是由于 Flo/GO 复合材料在形貌结构上呈现蓬松状,具有丰富的孔道结构,有利于有机染料分子亚甲基蓝吸附在其表面。TNWs/GO 在暗吸附开始阶段降解率在 11%,在后续的暗吸附过程中,由于棒状 TiO₂ 均匀地平铺在 GO 表面,GO 呈片层状,比表面积会增大。sph/GO 在开始阶段降解率仅为 6% 左右,可能与在形貌结构上 GO 丝连着 TiO₂ 粒子有关,GO 堆积比较严重。因此在暗吸附过程,比表面积及形貌结构是影响光催化性能的主要因素。

不同形貌 TiO₂/GO 复合材料在紫外光下的光催化曲线如图 7 所示。



1—TNWs/GO;2—sph/GO;3—Flo/GO

图 7 不同形貌 TiO₂/GO 对亚甲基蓝的紫外光催化性能曲线

由图 7 可以看出,各形貌复合材料的降解趋势相同,在暗吸附 30 min 阶段降解率达到 20%,随后

在 300 W 汞灯下对亚甲基蓝的最终降解率基本相同,达到 90%左右。对比暗吸附性能曲线,说明 TiO_2 在紫外光的照射下激发出电子空穴才是使得亚甲基蓝降解的真正原因。

不同形貌 TiO_2/GO 对亚甲基蓝的可见光催化性能曲线如图 8 所示。

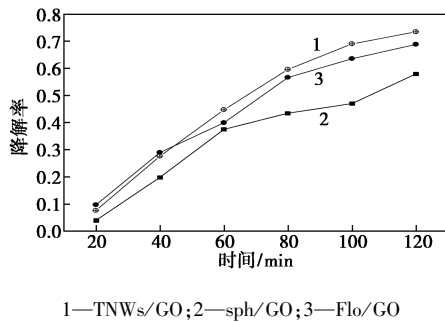


图 8 不同形貌 TiO_2/GO 对亚甲基蓝的可见光催化性能曲线

由图 8 中可以看出,复合材料在可见光下对亚甲基蓝的降解率可达到 70%,Flo/GO 在暗吸附阶段对亚甲基蓝的降解率最大,可见光催化阶段 TNWs/GO 光催化性能最好,这是由于棒状 TiO_2 在与 GO 复合后仍保持棒状结构,电子在径向自由传导,利于电子空穴的分离,从而延长电子寿命,光催化性能更好。

4 结论

水热法制备了 TiO_2/GO 复合催化剂,石墨烯的加入增大了复合材料的比表面积,提高了材料的吸附性能。对不同形貌 TiO_2/GO 复合材料进行不同光源下的光催化性能测试。由于花状 TiO_2 的蓬松

状结构提供了更多的比表面积和活性吸附位点,有利于紫外光下降解亚甲基蓝,紫外光下表现出更好的光催化活性。而棒状 TiO_2 由于产生的电子在径向自由传导,降低光生载流子复合率,在可见光下光催化性能最强,因此 TiO_2 的形貌也会影响复合材料光催化性能。

参考文献

- [1] Tryk D A, Fujishima A, Zhang X. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena [J]. *Surface Science Reports*, 2008, 63 (12): 515-582.
- [2] 杨志广,冯丽,吴亚楠. TiO_2 光催化剂表面改性研究进展 [J]. *应用化工*, 2015, (2): 340-343.
- [3] 聂仁峰. 石墨烯基材料的制备及其在多相催化中的应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [4] Wang L, Lu X, Lei S, et al. Graphene-based polyaniline nanocomposites: Preparation, properties and applications [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 2(13): 4491-4509.
- [5] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [6] 张亚男. 石墨烯/二氧化钛复合材料的制备及光催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- [7] 张青红,高澜. 制备均一形貌的长二氧化钛纳米管 [J]. *化学学报*, 2002, 60(8): 1439-1444.
- [8] Muhammad Sohail, Haoliang Xue, Qingze Jiao. Synthesis of well-dispersed TiO_2 @ reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 90: 125-130.
- [9] Sanjaya D Perera, Ruperto G Mariano, Khiem Vu, et al. Hydrothermal synthesis of graphene- TiO_2 nanotube composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *ACS Catalytic*, 2012, 2: 949-956. ■
- [10] (上接第 171 页)
- [11] 乔南利,杨忆新,刘清龙,等. 载体物化性质对锰铈催化剂 NH_3 -SCR 脱硝性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 733-742.
- [12] 李文姝. 紫外光激活过氧化氢产生羟基自由基的方法 [J]. *居舍*, 2018, (1): 178.
- [13] Tong Ling Tan, Chin Wei Lai, Sok Lai Hong, et al. New insights into the photocatalytic endocrine disruptors dimethyl phthalate esters degradation by UV/MWCNTs- TiO_2 nanocomposites [J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 2018, 364: 177-189.
- [14] Gang Wang, Qinghua Chen, Yanjun Xin, et al. Construction of graphene- WO_3/TiO_2 nanotube array photoelectrodes and its enhanced performance for photocatalytic degradation of dimethyl phthalate [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1903-1913.
- [15] 吴楚萍,尹平河,赵玲,等. TiO_2 /浮石光催化降解水中邻苯二甲酸二甲酯 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18(4): 1223-1226.
- [16] 曾得福,张静,冯婧,等. $\text{Cu}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 去除水中盐酸四环素及动力学研究 [J]. *化工环保*, 2018, 38(6): 651-656.
- [17] Jing W, Li D Q, Li J, et al. Liu. Photodegradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV- TiO_2 in aqueous solution: Operational parameters and kinetic analysis [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 15(5): 969-976.
- [18] Wang Gang, Chen Qinghua, Liu Yongping, et al. In situ synthesis of graphene/ WO_3 co-decorated TiO_2 nanotube array photoelectrodes with enhanced photocatalytic activity and degradation mechanism for dimethyl phthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 322-332.
- [19] 刘青,陈成,陈泓哲,等. 邻苯二甲酸二甲酯的紫外光- H_2O_2 降解机制研究 [J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2670-2676. ■