

新型光催化复合膜 $\text{TiO}_2/\text{GR}/\text{PDA}$ 的制备及性能研究

侯笑笑, 柴涛*, 田楠, 刘悦

(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

摘要:采用绿色工艺制备石墨烯 (GR), 以聚多巴胺 (PDA) 为黏合剂、混合纤维素滤膜 (MCE) 为基体, 借助真空辅助抽滤法制备二氧化钛/石墨烯/多巴胺复合膜 (TP-G/MCE)。研究了不同质量分数 GR 的 TP-G 的性能, 考察了丙酮熏蒸透明化膜的柔韧性及对负载牢固度的影响等。结果表明, 经丙酮蒸气渗透后, 白色多孔的 MCE 膜变成透明 TP-G 膜, 具有优异的柔韧性与负载牢固性。与 TiO_2 相比, TP-G 发生了明显红移, TP-8.0% G 膜的光催化降解甲基橙的降解率为 81.84%, 经过 3 次光催化降解循环后降解率为 80%。

关键词:剥离石墨烯; 二氧化钛-石墨烯-多巴胺薄膜; 光催化; 透明薄膜

中图分类号: TQ050.4; X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)02-0188-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.038

Preparation and performance of $\text{TiO}_2/\text{GR}/\text{PDA}$, a novel photocatalytic composite membrane

HOU Xiao-xiao, CHAI Tao*, TIAN Nan, LIU Yue

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Graphene (GR) is prepared via a clean process, and titanium dioxide/graphene/dopamine composite membrane (TP-G/MCE) are prepared through vacuum-assisted filtration by using polydopamine (PDA) as binder and mixed cellulose filter membrane (MCE) as the substrate. The properties of TP-G membranes with different GR fractions are investigated, such as the flexibility of acetone fumigated transparent membranes (TP-G) and the effect on the loading firmness. It is shown that after being fumigated by acetone vapor, the white and porous MCE membranes change into transparent TP-G film, with excellent flexibility and load solidity. Compared with TiO_2 , TP-G has a significant red shift. The photocatalytic degradation rate of methyl orange by TP-8.0% G film is 81.84%, which is 80% after the film has been used for three cycles, presenting good degradation efficiency and repeatability.

Key words: exfoliated graphene; titanium dioxide/graphene/dopamine membrane; photocatalysis; transparent film

半导体光催化技术是一种先进的三级处理技术,是最有效的环境修复技术之一^[1]。 TiO_2 是广泛应用的催化材料, TiO_2 粉体易团聚、难循环利用、易造成二次污染,因此将光催化剂固定在基底上是一种有效的解决方案^[2],但是,将 TiO_2 制成膜又存在负载牢固度差、载体不透明、整体不透光、膜不具柔韧性等问题,给环境治理带来不便。此外, TiO_2 因为光激发载流子的快速复合和低量子效率,光催化活性在实际应用中受到限制,作为一种 n 型宽带隙半导体,只有太阳光谱约 3% 的高能蓝光和紫外光光子才能激发电子至导带,限制了太阳能作为主要能源的使用^[3]。

石墨烯及其衍生物由于其独特的结构、化学、光

学和电荷转移性质,作为光催化应用的潜在载体和催化剂材料具有相当大的吸引力^[4]。聚多巴胺 (PDA) 含有大量的半醌和醌,由多巴胺 (DA) 在弱碱性下自聚形成^[5],光催化体系中的 PDA 可以通过 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,加快光诱导电子转移速率^[6-7],PDA 对几乎所有类型的表面都具有优异的黏附性^[8]。

Oh 等^[9]通过 PDA 连接 TiO_2 和 RGO 形成三元复合光催化剂,其光催化活性比 P25 效率更高。Yu 等^[10]以醋酸纤维素膜为支撑层,真空抽滤制备了 RGO/PDA/ TiO_2 纳米线复合材料 (NWC) 光催化膜,其对污染物的分离和降解具有显著的效果和良好的稳定性。

收稿日期:2021-09-08;修回日期:2021-12-06

作者简介:侯笑笑(1996-),女,硕士研究生,研究方向为光催化技术、光催化降解 VOCs,380440859@qq.com;柴涛(1968-),女,博士,教授,研究方向为废水处理及含能材料的制备研究等,通讯联系人,1375684860@qq.com。

基于石墨烯-光催化剂复合材料体系大部分以 GO 作为前驱体,而 GO 的结构缺陷多且制备过程污染严重。笔者采用液相剥离法制备石墨烯 (GR),并以混合纤维素膜 (MCE) 为支撑载体,通过真空辅助过滤制备 GR/PDA/TiO₂ (TP-G) 光催化膜,并利用丙酮熏蒸使膜变得透明。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

鳞片石墨 (80 μm, 青岛)、胆酸钠 (NAC, sigma)、TiO₂ (分析纯, 5~10 nm)、盐酸多巴胺 (分析纯, sigma)、三羟甲基氨基甲烷 (Tris, 分析纯, sigma)、混合纤维素滤膜 (MCE, 0.22 μm)、丙酮 (分析纯)、甲基橙 (MO, 分析纯)。

高剪切分散乳化机 (FM30D)、KQ-250DE 数控超声波清洗器、721 分光光度计、高速离心机、真空抽滤泵、磁力搅拌器。

1.2 石墨烯的制备

石墨烯的制备方法参照文献 [11], 取鳞片石墨与胆酸钠分散至去离子水中, 采用高速剪切法制备石墨烯分散液 (GR)。

1.3 TP-G/MCE 膜的制备

取不同量的 GR 分散液与一定量的 TiO₂ 分散液混合超声 50 min, 加入盐酸多巴胺溶液 (pH 8.5), 超声 30 min 使其混合均匀, 搅拌 4 h, 使多巴胺充分聚合。用真空抽滤泵抽滤至混合纤维素滤膜 (MCE) 上, 将薄膜固定并用相同量丙酮蒸汽热熏 0.5 min, 此时混合纤维素膜变得透明, 得到含有不同质量分数 GR 的 TP-G 系列薄膜。

1.4 光催化活性

以甲基橙 (MO) 水溶液进行静态条件下的光降解实验, 光源为低压汞灯 ($\lambda = 254 \text{ nm}$)。

1.5 粘附性及牢固性检测

将制备的 TP-G/MCE 薄膜与 TP-G 膜浸入溶液 48 h, 取出烘干称重。将 TP-G/MCE 薄膜与 TP-G 膜折叠并固定在直径为 2.7 cm 的曲面上, 观察膜的牢固性与柔韧性。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

将剥离的石墨烯和制备的系列薄膜进行 SEM 分析, 结果如图 1 所示。

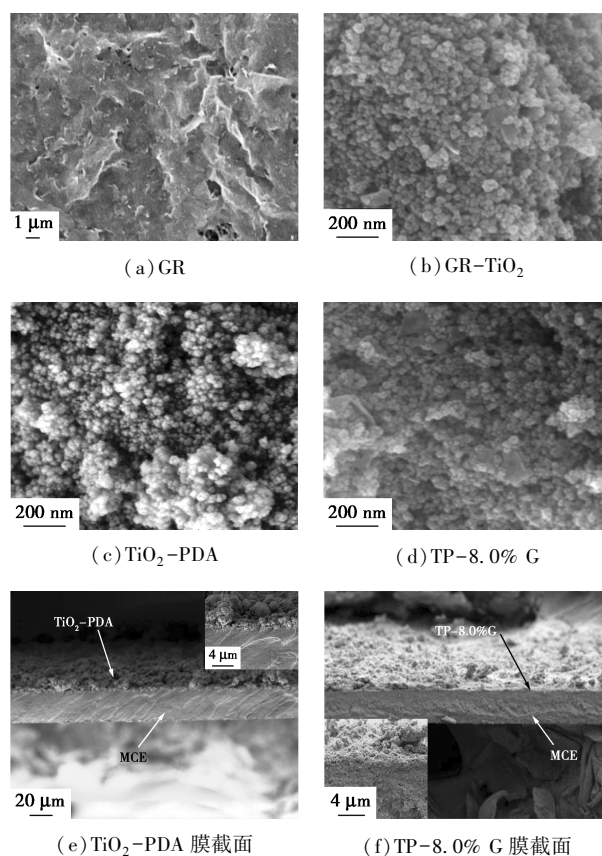
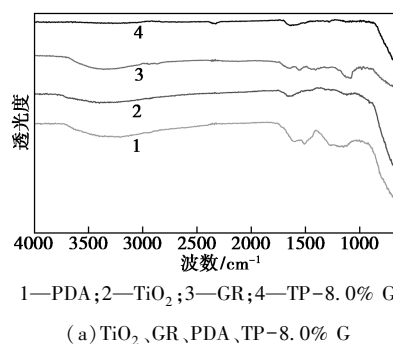


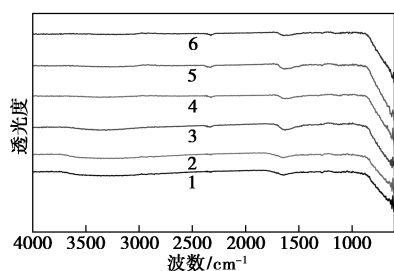
图 1 不同样品的 SEM 图

从图 1(a) 中可以看出, 所制备的 GR 很薄, 呈现出轻薄聚拢的纱状形貌, 边缘各处存在一定卷曲; 从图 1(b) 中可以看出, GR 表面分布着许多 TiO₂ 的颗粒, GR 边缘处存在褶皱; 从图 1(c) 中可以看出, TiO₂ 被 PDA 包覆, TiO₂ 杂化纳米粒子出现团聚现象; 从图 1(d) 中可以看出, TiO₂ 与 PDA 附着在 GR 上, GR 边缘处仍有卷曲的褶皱存在。从图 1(e) 和图 1(f) 中可以看出, 薄膜厚度在 2 μm 以下, 表面粗糙, 有利于提高比表面积及膜单位质量的活性位点。

2.2 红外光谱分析

对不同样品进行红外光谱测试, 结果如图 2 所示。EDS 能谱元素分析结果如表 1 所示。





1—TiO₂-PDA; 2—TP-0.8% G; 3—TP-4.0% G;
4—TP-8% G; 5—TP-16% G; 6—TP-20% G
(b) 系列薄膜

图 2 TiO₂、GR、PDA、TP-% G 及制备的系列薄膜的红外光谱图

表 1 EDS 能谱元素分析 质量分数/%

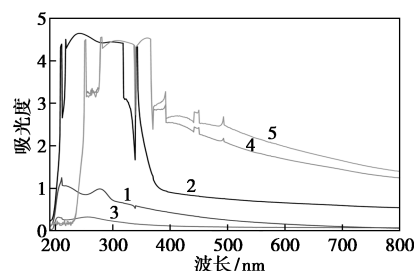
TiO ₂ -PDA			TP-8.0% G		
C	N	Ti	C	N	Ti
8.71	17.57	73.72	15.04	24.53	60.43

由图 2 中可以看出, 1 000 cm⁻¹ 以下的 TiO₂ 特征峰归因于 Ti—O—Ti 键的振动, 3 600~3 000 cm⁻¹ 处的吸收峰是—OH 的伸缩振动, 纯 PDA 在 3 600~3 000 cm⁻¹ 处的吸收峰是—NH 的伸缩振动, 而在 1 516 cm⁻¹ 和 1 617 cm⁻¹ 处的吸收峰为芳环的骨架振动峰, 被认为是多巴胺自聚组装过程中所产生的吡啶结构的特征峰^[12]。GR 在 3 600~3 000 cm⁻¹ 处为—OH 的伸缩振动, 2 940 cm⁻¹ 附近的峰是饱和 C—H 键的伸缩振动峰, 1 560~1 600 cm⁻¹ 附近是芳环 C=C 骨架振动峰, 1 086 cm⁻¹ 处的峰是 C—O—C 的不对称伸缩振动峰。TiO₂-PDA 杂化纳米粒子在 1 419 cm⁻¹ 处出现了—CH—的伸缩振动峰, 在 1 636 cm⁻¹ 处的 N—H 的变形振动, 证明了 TiO₂-PDA 杂化纳米粒子内 PDA 的存在。

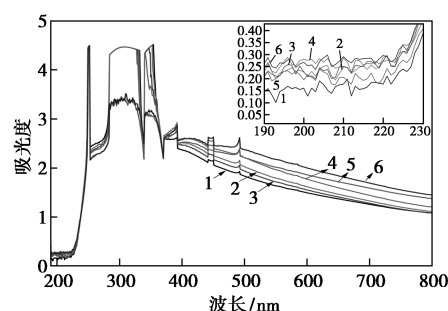
TP-G 系列复合材料在 1 627 cm⁻¹ 处有 N—H 的变形振动, GR 的 C—O—C 不对称伸缩振动峰消失, 说明 GR 上少量的含氧官能团被 PDA 还原。同时, 在 2 940 cm⁻¹ 及在 1 400 cm⁻¹ 附近的—CH 吸收峰消失说明三者复合成功。对比掺入不同质量分数的 GR, 其谱线并无明显差异, 与 TP-0.8% G 相比, 随着 GR 质量分数的增高, 在 2 300 cm⁻¹ 附近略有一吸收峰增强, 这是由于 GR 与 PDA 之间反应产生了一C≡N 键。此外, 由表 1 可知, GR 的加入, C、N 和 Ti 元素组成分别从 8.71% 至 15.04%、17.57% 至 24.53% 和 73.72% 至 60.43% 发生显著变化。复合成分元素间产生了键合, 有利于负载的牢固度。

2.3 紫外-可见吸收光谱

不同样品的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示。



1—PDA; 2—TiO₂; 3—GR; 4—TiO₂-PDA; 5—TP-8.0% G
(a) 纳米 TiO₂、GR、PDA、TiO₂-PDA、TP-8.0% G



1—TiO₂-PDA; 2—TP-0.8% G; 3—TP-4.0% G;
4—TP-8% G; 5—TP-16% G; 6—TP-20% G
(b) TiO₂-PDA 及添加不同质量分数 GR 后 TP-G 系列膜

图 3 各样品的紫外-可见吸收光谱

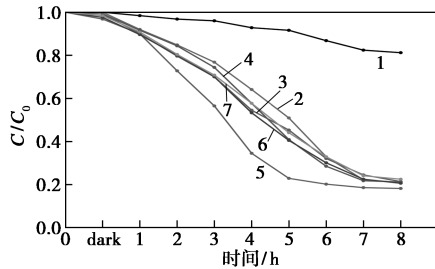
由图 3 中可以看出, TiO₂ 在紫外光区处呈现出强特征吸收, 而 TiO₂-PDA、TP-G 在可见光区呈现强烈、宽的背景吸收, 吸收边缘相对 TiO₂ 红移, 而且带隙能量相对降低。因此, 可以更有效地利用太阳能, 并且光催化活性有望得到增强。

聚多巴胺是黑色素的主要成分, 对可见光和紫外光具有单调的宽带吸收能力, 其具有强的紫外吸收特性, 归因于多巴胺色素和多巴吡啶, 在可见光至近红外区域的明显吸收由多巴胺随后的自聚过程促成的^[13]。TP-G 复合材料与纯 TiO₂ 相比, 可以屏蔽 250 nm 波长下的紫外光, 但同时作为高效光吸收剂也拓宽了纯二氧化钛对紫外光和可见光的吸收。与 TiO₂-PDA 相比, 添加 GR 后的复合材料在可见光区的吸收略有增强, 如图 4(b) 所示。这是由于 GR 表面缺陷密度较低, GR 与 TiO₂ 复合后形成 Ti—C 或 Ti—O—C 掺杂化学键, 引入了掺杂能级, 可降低 TiO₂ 材料的禁带宽度, 进而扩展光响应范围^[14]。

2.4 光催化效果分析

紫外光催化降解甲基橙的效果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, TP-G 系列膜降解 MO 8 h 后的效果差距不大, 但在前 6 h 可以明显看出 TP-8.0% G

的降解程度更高,在6 h时降解率达到79.85%,且在前6 h添加GR后的降解率高于不加GR的TiO₂-PDA。



1—MO;2—TiO₂-PDA;3—TP-0.8% G;4—TP-4.0% G;
5—TP-8% G;6—TP-16% G;7—TP-20% G

图4 紫外光催化降解甲基橙

这是由于GR拥有极大的比表面积,增强了对有机污染物的吸附,GR可以通过充当电子受体即通过快速捕获半导体导带中的光生电子来提高许多光催化半导体的效率,并有助于光催化中电子-空穴对的成功分离。石墨烯还充当电子转运体,促进光激发载流子向较低费米能级的迁移。TiO₂复合材料光催化活性的增强是由于TiO₂和GR之间的协同作用。Ti与GR之间以Ti—O—C形式形成键增强催化活性^[15-18]。

TP-8.0% G膜的3次循环光催化活性如图5所示。由图5中可以看出,3次循环后,MO的降解曲线基本保持不变,降解率仍保持在80%。表明TP-8.0% G膜具有较高的光催化活性和重复性。

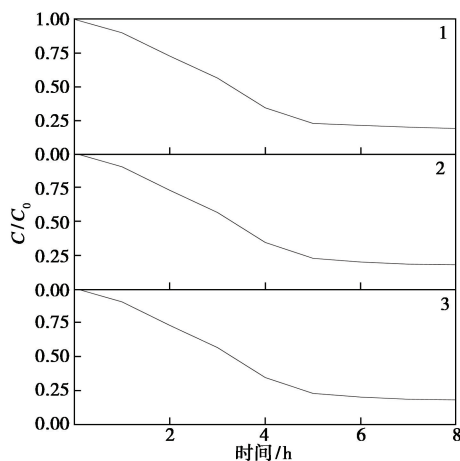


图5 TP-8.0% G膜的3次循环光催化活性

2.5 TP-G/MCE膜与TP-G膜性能比较

浸泡48 h前后TP-G/MCE膜与TP-G膜的负载量与损失量如表2所示。由表2可知,经丙酮透明化处理后的TP-G损失更少,具有良好的粘结实

果,这是由于当丙酮蒸汽渗透时,MCE膜变得黏稠,使其孔隙熔化^[19],并具有更强的粘结效果。添加GR后的粘结效果更优,这是由于GR与PDA作用产生新的键合,增强牢固程度。

表2 浸泡48 h前后TP-G/MCE膜与TP-G膜的负载量与损失量对比

	负载量/mg	损失量/mg
TP-0% G/MCE	5.7	3.3
TP-0.8% G/MCE	6.8	2.0
TP-4.0% G/MCE	7.9	2.2
TP-8.0% G/MCE	9.1	1.8
TP-16% G/MCE	7.4	2.7
TP-20% G/MCE	8.5	1.9
TP-0% G	8.8	1.8
TP-0.8% G	8.6	1.3
TP-4.0% G	8.3	1.6
TP-8.0% G	8.6	1.2
TP-16% G	9.2	1.1
TP-20% G	10.8	1.5

TP-G/MCE膜与TP-G膜柔韧性比较结果如图6所示。

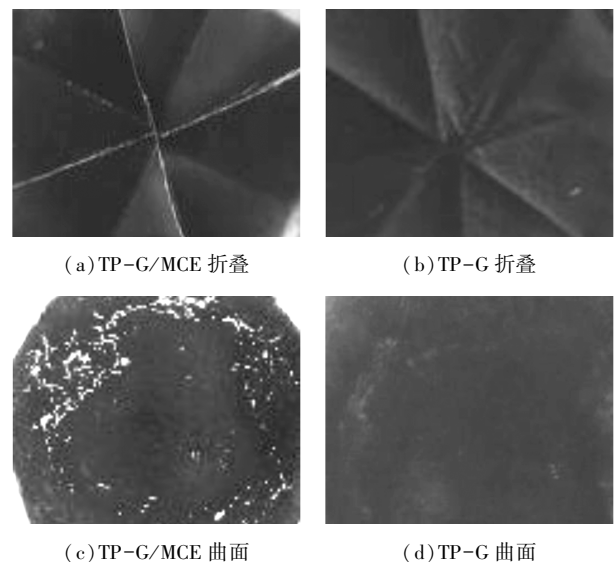


图6 TP-G/MCE膜与TP-G膜柔韧性比较

由图6中可以看出,TP-G/MCE膜与TP-G膜固定在曲面上,TP-G/MCE膜上负载物脱落严重,而TP-G膜负载牢固且柔性很好。未经丙酮处理的MCE膜经折叠后出现断裂,折痕明显,MCE膜较脆,而丙酮处理后,膜很牢固且柔韧性良好。

3 结论

通过液相高速剪切法制备 GR, 采用 PDA 结合 GR 和 TiO₂ 并通过真空辅助过滤成功制备了 TP-G/MCE 系列复合膜, 并用丙酮蒸汽处理得到 TP-G 系列复合膜。

(1) 经丙酮蒸气渗透后, TP-G 膜透明, 柔韧性及负载牢固优异。

(2) 新型复合膜紫外-可见光吸收谱带整体红移, 光催化效率明显优于 P25, TP-8.0% G 的降解效果最佳, 在低压汞灯 8 h 照射后降解率达到 81.84%。经过 3 次光催化降解循环, 膜的降解率仍有 80%, 有较高的光催化活性和重复性。

(3) 与 TiO₂-PDA 相比, TP-G 薄膜在添加 GR 后, 在 2 300 cm⁻¹ 处有新键—C≡N 产生, 提高了膜的牢固程度。

(4) 与传统方法相比, TiO₂-GR-PDA 新型复合膜制备工艺简单、成本低、绿色环保, 在环保领域具有更广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Xueshan Li Q W Y Z. Green synthesis and photo-catalytic performances for ZnO-reduced graphene oxide nanocomposites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 411: 69-75.
- [2] Yin B, Wang J, Xu W, *et al.* Preparation of TiO₂/mesoporous carbon composites and their photocatalytic performance for methyl orange degradation[J]. New Carbon Materials, 2013, 28(1): 47-54.
- [3] Stan M S, Badea M A, Pircalabioru G G, *et al.* Designing cotton fibers impregnated with photocatalytic graphene oxide/Fe, N-doped TiO₂ particles as prospective industrial self-cleaning and biocompatible textiles[J]. Materials Science and Engineering; C, 2019, 94: 318-332.
- [4] Kuang P, Sayed M, Fan J, *et al.* 3D graphene-based H₂-production photocatalyst and electrocatalyst[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(14): 1903802.
- [5] Bernsmann F, Ball V, Addiego F, *et al.* Dopamine-melanin film deposition depends on the used oxidant and buffer solution[J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2819-2825.
- [6] Chen F, Xing Y, Wang Z, *et al.* Nanoscale polydopamine (PDA) meets π - π interactions: An interface-directed coassembly approach for mesoporous nanoparticles[J]. Langmuir, 2016, 32(46): 12119-12128.
- [7] Xie A, Zhang K, Wu F, *et al.* Polydopamine nanofilms as visible light-harvesting interfaces for palladium nanocrystal catalyzed coupling reactions[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(6): 1764-1771.
- [8] 潘兵. 基于聚多巴胺的超疏水通用制备方法研究-潘兵[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2014.
- [9] 朱武青, 全海燕, 彭叔森, 等. 基于天然贻贝仿生制备聚多巴胺改性石墨烯基功能材料及其水体环境修复应用研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(11): 11009-11021.
- [10] Yu Z, Zeng H, Min X, *et al.* High-performance composite photocatalytic membrane based on titanium dioxide nanowire/graphene oxide for water treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137(12): 48488.
- [11] 张新宇, 刘雯雯, 柴涛, 等. 石墨烯-纳米二氧化钛复合材料的绿色制备及性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(3): 186-189.
- [12] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, *et al.* Elucidating the structure of poly(dopamine)[J]. Langmuir, 2012, 28(15): 6428-6435.
- [13] Meredith P, Sarna T. The physical and chemical properties of eumelanin[J]. Pigment Cell Research, 2006, 19(6): 572-594.
- [14] Remzova R Z Y K, E J R T P. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO₂ composite layers for pollutant degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 317: 52-59.
- [15] Kumar K Y, Saini H, Pandiarajan D, *et al.* Controllable synthesis of TiO₂ chemically bonded graphene for photocatalytic hydrogen evolution and dye degradation[J]. Catalysis Today, 2020, 340: 170-177.
- [16] Yunfei Sun X W B T. Three-dimensional graphene networks modified photocatalyst with high performance under visible-light irradiation[J]. Materials Letters, 2016, 189: 54-57.
- [17] Li J, Tang W, Liu G, *et al.* Reduced graphene oxide modified platinum catalysts for the oxidation of volatile organic compounds[J]. Catalysis Today, 2016, 278: 203-208.
- [18] Wang Z, Song G, Xu J, *et al.* Electrospun titania fibers by incorporating graphene/Ag hybrids for the improved visible-light photocatalysis[J]. Frontiers of Materials Science, 2018, 12(4): 379-391.
- [19] Burdett G J, Rood A P. Membrane-filter, direct-transfer technique for the analysis of asbestos fibers or other inorganic particles by transmission electron microscopy[J]. Environmental Science & Technology, 1983, 17(11): 643-648. ■