

掺氮氧化石墨烯二氧化钛复合材料的合成及其光催化活性

丁鹏, 鲁墨弘, 朱劼, 李明时*, 单玉华

(江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要:采用低温水热法,以四氯化钛为钛源,尿素为氮源,聚乙二醇(PEG-4000)为分散剂,在较低的水热温度下合成了分散氮掺杂纳米二氧化钛/氧化石墨烯(GO)复合材料,利用XRD、TEM、FT-IR、Raman对合成样品的晶型、形貌及结构进行了表征。以染料亚甲基蓝为目标降解物,以可见光为光源,对样品的光催化活性进行评价。结果表明,用水热法合成的高分散氮掺杂纳米二氧化钛/氧化石墨烯复合材料表现出良好的光催化活性。

关键词:聚乙二醇;氮掺杂纳米二氧化钛/氧化石墨烯;光催化;水热法

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0101-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.024

Preparation and photocatalytic activity of nitrogen-containing graphene oxide/TiO₂ composite materials

DING Peng, LU Mo-hong, ZHU Jie, LI Ming-shi*, SHAN Yu-hua

(Advanced catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The highly dispersed N-doped titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide composite material is prepared via a low temperature hydrothermal method, using four titanium chloride as the titanium source, urea as nitrogen source and polyethylene glycol (PEG-4000) as dispersant. XRD, TEM, FT-IR and Raman are used to characterize the crystal form, morphology and structure of the obtained composite material. The photocatalytic activity of the sample is evaluated through the decomposition of the methylene blue solution under visible light irradiation. The results show that the highly dispersed N-doped nano titanium dioxide/graphene oxide composite exhibits excellent photocatalytic activity.

Key words: polyethylene glycol; N-doped titanium dioxide nano particles/graphene oxide; photocatalysis; hydrothermal method

利用太阳能进行污染物光催化降解是目前广泛应用的环境污染治理的重要方法之一, TiO₂ 光催化剂仍是性能最好、研究最为深入和广泛的一种光催化剂^[1-2]。然而, TiO₂ 是一种宽带隙半导体, 只吸收紫外光, 而紫外光在太阳光中只占很少一部分, 而且其光生电子空穴容易复合, 导致其光量子效率低下, 光催化性能不突出。这些都限制了 TiO₂ 在光催化降解方面的应用^[3]。近年来, 对 TiO₂ 催化剂进行了广泛的改性研究, 其中包括催化剂表面贵金属的沉积; 半导体光催化剂的复合; 光催化剂的离子掺杂; 光敏化等^[4]。

石墨烯是一种由碳原子紧密堆积而成的、具有蜂窝状结构的二维材料, 其良好的导电性和稳定性备受材料学界的关注, 以石墨烯为载体的复合催化

剂虽然还处于研究的起步阶段, 但其优良的催化活性也越来越多地引起关注^[5], 如将石墨烯与 TiO₂ 复合可极大地提高光催化活性。这种无毒、高效且成本较低的复合催化剂在工业上具有良好的应用前景^[6]。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

四氯化钛、尿素、聚乙二醇-4000、亚甲基蓝、乙醇、氧化石墨烯分散液。恒温磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司生产; 紫外分光光度计, 752 型, 南京麒麟分析仪器有限公司生产; 台式高速离心机, H1850 型, 南京远拓科学仪器有限公司生产。

收稿日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21307009); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心资助项目(201601061058412427)

作者简介: 丁鹏(1991-), 男, 硕士, 研究方向为石墨烯基复合材料的合成及应用, 419353231@qq.com; 李明时(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事碳材料和应用催化研究, 硕士生导师, 通讯联系人, mingshili@cczu.edu.cn。

1.2 催化剂的制备

以 30 mL 水和一定量的乙醇为溶剂,在低温搅拌的条件下加入 1.384 g 四氯化钛、0.015 g PEG-4000、0.2 g 尿素,并加入超声分散好的 5 mg/mL 的 GO 分散液(改性 Hummers 法制备)^[7],搅拌 10 min,将溶液倒入聚四氟乙烯高压反应釜中,105℃ 水热晶化 6 h。之后将样品离心洗涤干燥,装入样品袋备用。

本实验中,制备了 4 组样品:1 号样(无尿素的纳米二氧化钛);2 号样(含有尿素的纳米二氧化钛);3 号样(无尿素的纳米二氧化钛与氧化石墨烯复合物);4 号样(含有尿素的纳米二氧化钛,之后加入 GO、PEG 二次水热)。取少许烘干样品研磨成粉末,装入自封袋用于 FT-IR 分析、XRD 测试及拉曼表征,取少量的粉末分散于乙醇中,用滴管移取少量液体滴在铜网上,待其自然风干后用于 TEM 观测。

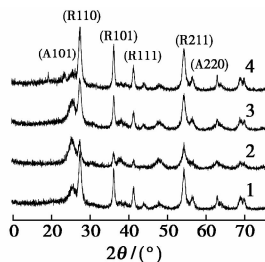
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 不同催化剂的 XRD 分析

不同催化剂 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,合成的 4 个催化剂为锐钛矿/金红石型混晶结构,2 θ 为 25.3、37.9、48.1、62.7° 处的衍射峰为锐钛矿的(101)、(104)、(200)、(204)晶面。2 θ 为 27.3、36.0° 处的衍射峰为金红石的(110)、(101) 2 个主峰^[8]。掺杂了尿素之后,形成的混晶型 TiO₂ 中锐钛矿比例进一步增大,锐钛矿/金红石比例差进一

步缩小,其中锐钛矿的晶粒尺寸在 8.8 nm 左右,而金红石的直径在 15.4 nm 左右。加入 GO 没有加入尿素的样品亦为混晶结构,图中并没有看到 GO 的衍射峰,主要有 2 个原因:一是 GO 的衍射峰与锐钛矿(101)衍射峰较为接近,所以 GO 的碳峰被(A101)峰所掩盖;二是由于复合物中 GO 的含量很少。



1—TiO₂; 2—N-TiO₂; 3—TiO₂/GO; 4—N-TiO₂/GO

图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 不同催化剂的透射电镜分析

4 组样品的 TEM 表征图如图 2 所示。由图(a)可以看出,样品非常稀疏地分散于铜网表面,TiO₂ 纳米粒子尺寸在 10 nm 左右。由如图(b)可以看出,TiO₂ 纳米粒子分布与未加尿素样品相比较为密集,且有少许纳米颗粒出现了团聚现象,TiO₂ 晶粒尺寸也在 10 nm 左右。由图 2(c)、图 2(d)可以看出,是否加入尿素对 TiO₂ 的分散有着较大的影响。图 2(c)与图 2(d)中 GO 呈折褶的棒状分布在体系中,这主要是由于经过超声分散后的 GO 剥落成了

(上接第 100 页)

- [10] 张延威,韩燕峰,刘讯,等. 紫拟青霉色素的提取[J]. 西南农业学报,2014,27(1):459-461.
- [11] Anastasiadis I A, Giannakou I O, Prophetou Athanasiadou D A, et al. The combined effect of the application of a biocontrol agent *Paecilomyces lilacinus*, with various practices for the control of root-knot nematodes[J]. Crop Protection, 2008, 27(3):352-361.
- [12] Elbandy M, Shinde P B, Hong J, et al. α -Pyrones and yellow pigments from the sponge-derived fungus *Paecilomyces lilacinus*[J]. Bull. Korean Chem Soc, 2009, 30(1):188-192.
- [13] Dong Qinglin, Wang Huarui, Xing Xiangying, et al. Identification and characterization of a special species of *Paecilomyces*[J]. Annals of Microbiology, 2012, 62(4):1587-1592.
- [14] Hughes E O, Gorham P R, Zehnder A. Toxicity of a unialgal culture of *Microcystis aeruginosa*[J]. Canadian Journal of Microbiology, 1958, 4(3):225-236.
- [15] Su W T, Tsou T Y, Liu H L. Response surface optimization of microbial prodigiosin production from *Serratia marcescens*[J]. Journal of

the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(2):217-222.

- [16] Suryawanshi R K, Patil C D, Borase H P, et al. Studies on production and biological potential of prodigiosin by *Serratia marcescens*[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2014, 173(5):1209-1221.
- [17] 董庆霖,陈博,邢向英,等. 一株蓝藻内生真菌的鉴定及其产物抑菌活性[J]. 化工学报, 2011, 62(6):1656-1661.
- [18] Chiu S W, Poon Y K. Submerged production of *Monascus* pigments[J]. Mycologia, 1993:214-218.
- [19] Im J K, Cho I H, Kim S K, et al. Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design[J]. Desalination, 2012, 285:306-314.
- [20] 童群义,高孔荣,周正宏. 红曲色素抑菌作用的研究[J]. 食品工业科技, 1997, 5(2):5-6.
- [21] 后家衡,叶砚,徐晓波,等. 红曲霉产色素发酵条件优化及抑菌性能的测定[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2009, 27(4):363-367. ■

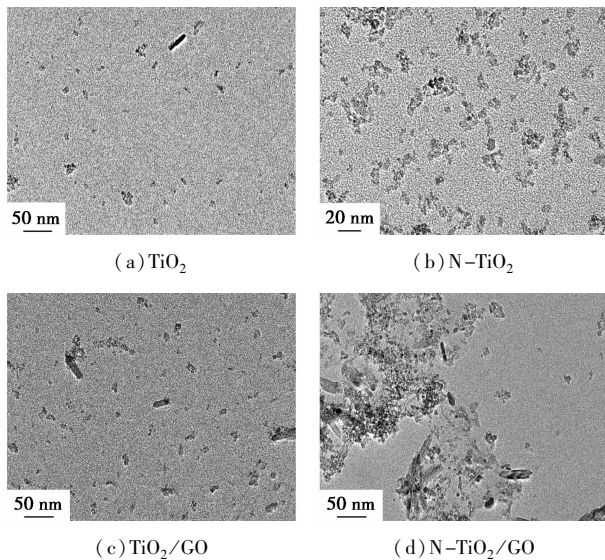


图2 不同催化剂的透射电镜图

较小尺寸,在水热过程中经过还原之后,部分生成了石墨烯而导致其产生疏水性,所以呈现出不规则的棒状分布,并与 TiO_2 混合在一起。4组样品中生成的 TiO_2 纳米粒子的尺寸较为接近,均为通过水热法对微乳体系进行陈化,得到了 TiO_2 纳米晶粒。是否加入尿素对样品中 TiO_2 纳米晶粒的分布状态有较大的影响。加入了尿素之后,整个体系中的 TiO_2 纳米粒子分散较为密集且有少许的团聚现象。GO 的加入则主要以超声剥离后的棒状形式掺杂在 TiO_2 中。

2.1.3 不同催化剂的 FT-IR 分析

不同样品的红外光谱图如图3所示。由图3可知,3 300、1 650 cm^{-1} 处分别为羟基的伸缩振动与自由水的弯曲振动,400 ~ 600 cm^{-1} 处的峰为 Ti—O—Ti 的振动峰。其中并没有看到掺加尿素之后的氮的相关吸收峰,主要由于氮的质量分数较少的缘故。2 900 cm^{-1} 左右的2处吸收峰为甲基、亚甲基的伸缩振动,1 200 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—O 键的吸收峰^[9]。这是由于 GO 的加入向体系中引进了一些有机基团及含氧官能团。N- TiO_2/GO 样品的振动峰

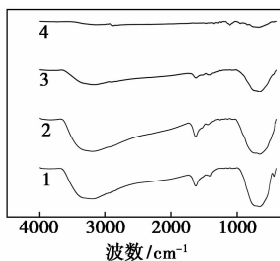
1— TiO_2 ; 2—N- TiO_2 ; 3— TiO_2/GO ; 4—N- TiO_2/GO

图3 不同催化剂的红外光谱图

较杂,其中 3 300 cm^{-1} 处为羟基振动峰,2 900 cm^{-1} 处为甲基、亚甲基的伸缩振动,1 200 cm^{-1} 处为 C—O 的伸缩振动,而 1 050 cm^{-1} 左右处为 C—N 的伸缩振动,可以看出样品中掺杂了氮元素,400 ~ 600 cm^{-1} 处的峰为 Ti—O—Ti 的伸缩振动^[10]。

2.1.4 不同催化剂的 Raman 分析

不同样品的拉曼光谱图如图4所示。由图4可知,143、400、630 cm^{-1} 左右处的峰为锐钛矿 TiO_2 的 Eg、B1g、Eg 振动模型。加入尿素之后,锐钛矿振动峰较为尖锐。这表明锐钛矿成份在体系中进一步加大,这与 XRD 的表征结果相一致。N- TiO_2/GO 的拉曼光谱如图5所示。由图5可知,在 N- TiO_2/GO 中,1 350 cm^{-1} 左右的峰为 GO 的 D 峰,D 峰为 GO 材料中的碳碳单键 sp^3 杂化产生的谷内散射峰。而 G 峰位于 1 650 cm^{-1} 处,代表碳碳双键 sp^2 杂化所产生的峰,这表明 GO 经水热处理后部分还原为石墨烯,而体系中还有许多的 sp^3 键存在,表明其中还有许多含氧官能团的存在^[11-12]。

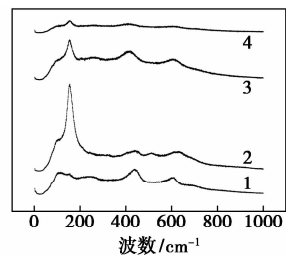
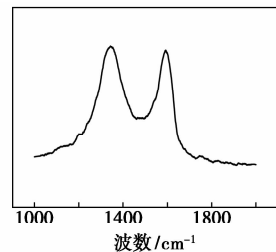
1— TiO_2 ; 2—N- TiO_2 ; 3— TiO_2/GO ; 4—N- TiO_2/GO

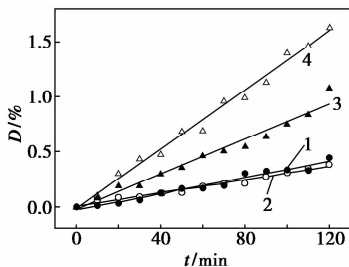
图4 不同催化剂的拉曼光谱图

图5 N- TiO_2/GO 的拉曼光谱图

2.2 不同光催化剂的光催化活性

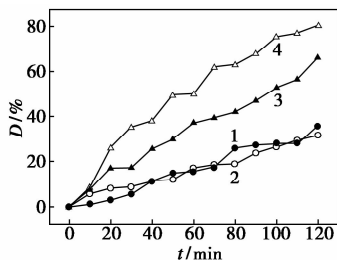
光催化剂的催化活性是根据在相同的可见光照射下亚甲基蓝的降解率进行评价,结果如图6、图7所示。4种催化剂对 100 mL 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液的降解时间为 2 h,每隔 10 min 测 1 次吸光度,并换算成浓度比,计算降解率 D 随时间的变化曲线。研究表明,N- TiO_2/GO 的光催化活性高于 N- TiO_2 ,可见 GO 的添加对光催化活性有较大影响,GO 的添加会产生强大的吸附作用,亚甲基蓝分子和 GO 通

过 $\pi - \pi$ 键相互作用,亚甲基蓝分子可以更加容易地吸附到催化剂表面,另外 GO 的加入可以起到半导体光敏剂的作用,使催化剂的费米能级向正方向偏移,对可见光的吸收增强^[13-15],由于 GO 优异的导电性能,使电子处于高速的运输状态,减少了电子和空穴的复合率,而 N 的掺杂对催化剂的活性影响随着 GO 的加入有明显提高^[16],这是由于 N 的掺杂明显地降低了催化剂的禁带宽度,使之对可见光的响应增强。



1—TiO₂; 2—N-TiO₂; 3—TiO₂/GO; 4—N-TiO₂/GO

图 6 不同催化剂降解亚甲基蓝的催化降解曲线



1—TiO₂; 2—N-TiO₂; 3—TiO₂/GO; 4—N-TiO₂/GO

图 7 不同催化剂对亚甲基蓝降解率的变化曲线

3 结论

采用低温水热法,一步合成了 N-TiO₂/GO 复合材料,GO 的加入对光催化活性有大的改善,光生电子在 GO 中快速传导,光生空穴对留在二氧化钛中,使电子-空穴对限制在不同的物相中,从而使复合催化剂催化性能提高,而 N 的掺杂使 TiO₂ 成了新的价带,降低了禁带宽度,大大提高了催化剂对可见光的响应。

参考文献

[1] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surface: Principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95: 735 - 758.
 [2] Xuan P, Yong Z, Shu L, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 3944 - 3950.

[3] Fabrizio S, Gul Z, Kaiwen H, et al. Tuning TiO₂ nanoparticle morphology in graphene-TiO₂ hybrids by graphene surface modification [J]. Nanoscale, 2014, 6(12): 6710 - 6719.
 [4] Yang M Q, Zhang N, Xu Y J. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube-, and graphene-TiO₂ nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: A comparative study[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2013, 5(3): 1156 - 1164.
 [5] Ping C, Zhi Y, Hong W, et al. TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2224 - 2230.
 [6] Shen J, Yu L, Li T, et al. One-pot polyelectrolyte assisted hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposite[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 133(1): 480 - 486.
 [7] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. Acs Nano, 2010, 4(8): 4806 - 4814.
 [8] Kim H I, Kim S, Kang J K, et al. Graphene oxide embedded into TiO₂ nanofiber: Effective hybrid photocatalyst for solar conversion [J]. Journal of Catalysis, 2014, 309(6): 49 - 57.
 [9] Dubey P K, Tiwari R S, Tripathi P, et al. Synthesis of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(29): 16282 - 16292.
 [10] Luisa M Pastrana-Martínez, Sergio Morales-Torres, Vlassis Likodimos, et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide-TiO₂ composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123 - 124: 241 - 256.
 [11] Rong X, Qiu F, Zhang C, et al. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation [J]. Ceramics International, 2014, 41(2): 2502 - 2511.
 [12] Fernandez-Ibanez P, Polo-Lopez M I, Malato S, et al. Solar photocatalytic disinfection of water using titanium dioxide graphene composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 261: 36 - 44.
 [13] Min Y L, Zhang F J, Zhao W, et al. Hydrothermal synthesis of nano-sized bismuth niobate and enhanced photocatalytic activity by coupling of graphene sheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209(20): 215 - 222.
 [14] Shu W, Liu Y, Peng Z, et al. Synthesis and photovoltaic performance of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticles composites by solvothermal method [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 563(3): 229 - 233.
 [15] Jiang G, Lin Z, Chen C, et al. TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. Carbon, 2011, 49(8): 2693 - 2701.
 [16] Min Y L, Zhang K, Zhao W, et al. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, s193 - 194(25): 203 - 210. ■