

TiO₂/石墨烯复合光催化剂的制备及其 吸附与光催化降解性能

李 静^{1a}, 周仕林^{1b}, 张章堂²

(1. 上海理工大学 a. 环境与建筑学院; b. 理学院 上海 200093; 2. 台湾宜兰大学 环境工程系, 宜兰 260)

摘 要: 近年来, 利用石墨烯独特的电学性质及高比表面积对一些材料进行修饰, 制备性能更好的复合新材料成为材料学研究热点。本研究利用氧化还原法制备石墨烯, 并进一步采用水热法制备 TiO₂/石墨烯 (GN) 纳米复合光催化剂。采用 TEM, XRD, BET, UV-Vis DRS 等对所制备的纳米复合材料进行表征。实验研究表明: 随着石墨烯含量的增加, 制备的复合材料光响应区域扩大, 比表面积增加。研究证明 TiO₂/石墨烯对亚甲基蓝 (MB) 有更好的吸附及光催化降解效果。经计算, 在室温下, pH=8 时, P25-10% GN 对 MB 的饱和吸附量为 50 mg/g。

关键词: 石墨烯; TiO₂; 光催化剂; 吸附; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2013)03-0102-03

Preparation of TiO₂/graphene composite photocatalyst and its adsorptive and photocatalytic performance

LI Jing^{1a}, ZHOU Shilin^{1b}, ZHANG Zhangtang²

(1a. School of Environment and Architecture; 1b. college of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Department of Environmental Engineering, National I-Lan University, I-Lan 260, Taiwan, China)

Abstract: In recent years, graphene has become a research focus because of its unique electrical properties and high specific surface area. In this study, graphene was prepared by the oxidation-reduction method, and then TiO₂/graphene (GN) composite photocatalyst was prepared by hydrothermal method. The composite was characterized by TEM, XRD, BET, UV-Vis DRS. The experiment showed that with the increase of graphene ratio, the light absorption region of the composite expanded into visible region, and its surface area increased. The TiO₂/graphene has better adsorption and photocatalytic degradation efficiency for methylene blue (MB). The saturated adsorption capacity of P25-10% GN for MB is 50mg/g at pH 8 and room temperature.

Key words: graphene; TiO₂; photocatalyst; adsorption; photocatalytic; methylene blue

我国是世界上染料生产和消费的第一大国, 目前我国各种染料产量已达 90 万 t, 染料产量占世界的 60% 左右。染料广泛应用于纺织, 印染, 化妆品等行业, 产生了大量的染料废水。染料废水的成分复杂, 且染料本身及其代谢中间产物会对微生物产生毒害作用, 使得传统的生物处理法受到限制^[1]。自从 20 世纪 80 年代, TiO₂ 光催化降解技术便被应用于水体有毒污染物的处理。但是单纯 TiO₂ 的带隙为 3.2 eV, 只能吸收利用紫外光 (只占不到 4% 的太阳光能) 的光能^[2]。研究表明将 TiO₂ 与碳材料如活性炭^[3], 碳纳米管^[4], 富勒烯^[5] 等结合, 可以降低光生电子-空

穴对的复合几率, 提高 TiO₂ 的光催化性能。2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Geim 研究组发现石墨烯以来, 石墨烯就以其优异的电学性能 (室温下较高的电子迁移率 15000 cm²/(V·s)、热学性能 (导热性能 3000 W/(m·K)、高比表面积 (理论比表面积 2600 m²/g) 等特性受到各学界的广泛关注^[6]。石墨烯是一种二维的碳材料, 如此优异的特性使得石墨烯成为目前广泛追捧的一个载体材料, 利用石墨烯制备复合光催化剂^[7-9] 的研究屡见不鲜。

石墨烯的合成方法有氧化还原法、微机械剥离法、溶剂热法、化学气相沉积法、外延生长法等^[6]。

收稿日期: 2013-01-07; 修回日期: 2013-01-25

基金项目: 上海市科委部分地方院校能力建设项目 (11430502100); 台湾宜兰大学行政院国家科学委员会计划 (NSC 100-2622-E-197-008-CC3)

作者简介: 李 静 (1987-), 女, 河北保定人, 硕士研究生, 主要研究方向: 环保材料。

通讯作者: 周仕林 (1962-), 女, 湖南长沙人, 副教授, 硕士, 主要研究方向: 环保材料。

本研究采用 Hummers 氧化法制备氧化石墨并采用超声分散制备氧化石墨烯分散液,加入 P25 后进行水热反应,在水热过程中同时完成氧化石墨烯的还原和 P25 的负载^[8]。探讨了不同石墨烯添加量的 TiO₂/GN 对于 MB 的吸附与光降解作用。实验结果表明,石墨烯的添加可以有效的提高复合材料的比表面积,并使材料的可见光响应增加。

1 试验方案

1.1 实验试剂

98% 浓硫酸,高锰酸钾,硝酸钠,30% 过氧化氢,天然鳞片石墨(325 目,ACROS),Degussa P25(商业 TiO₂,ACROS),盐酸,NaOH,MB(Methylene Blue,台湾永光化学公司)。

1.2 仪器与参数

复合材料的表面形貌采用穿透式电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, JEOL, JEM-2000FXII)进行观测。采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction apparatus, XRD, Rigaku Ultima IV)对材料的晶型进行测试,测试条件:电压 40 kV, Cu K α : $\lambda = 1.5414$ 。采用氮气等温吸附-脱附比表面积测定仪(ASAP2020)对材料的比表面积进行测试,脱气温度为 150℃。吸附及光催化实验中所取水样中残留染料浓度采用紫外-可见分光光度计(Ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-vis, Hitachi, U 3900)进行定量分析。

1.3 TiO₂/GN 复合材料的制备

采用改良 Hummers 法制备氧化石墨。将所制备的氧化石墨加入去离子水中,进行超声分散,制备成浓度约 1 mg/mL 的氧化石墨烯分散液(GO),分别加入不同量的 P25 到 200 mL 氧化石墨烯分散液中,搅拌均匀,然后放入水热釜中,120℃ 保温 3 h。

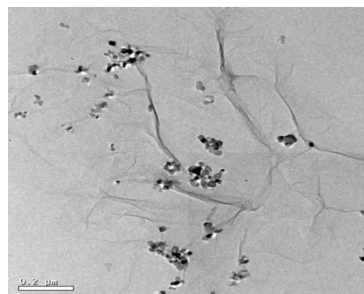


图1 P25-10% GN 的 TEM 图

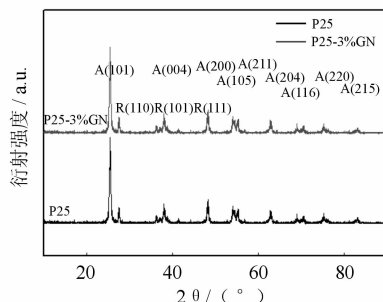


图2 P25, P25-3% GN 的 XRD 图

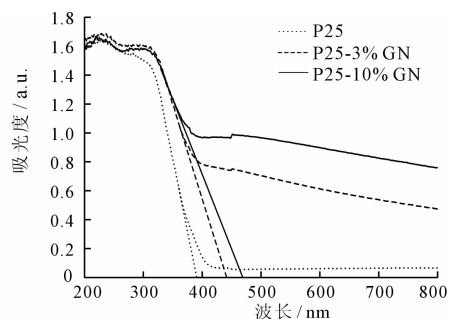


图3 P25 和 P25-GN 的 UV-Vis DRS 图谱

图4 为氮气等温吸附-脱附曲线(常温常压下)。TiO₂/石墨烯的吸附-脱附曲线为 H1 型迟滞回线。经 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面

保温完毕后,将反应液离心,并用去离子水充分洗涤所得固体沉淀,50℃ 烘干即可得到不同石墨烯(GN)含量的 TiO₂/GN 复合材料。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

由 TEM 照片(图1)可以看出经过水热反应之后得到的 P25-10% GN 复合材料中存在褶皱状的石墨烯及颗粒状的 TiO₂。TiO₂ 比较均匀的分布在石墨烯的表面,颗粒大小约为 5~15 nm。这与复合材料的 XRD 图中存在 TiO₂ 的特征衍射峰是相符合的。

P25-3% GN 的 XRD 图如图2所示。通过与 TiO₂ 的 XRD 标准图谱比对可以看出经过水热反应之后,TiO₂ 晶型并没有发生变化,仍然主要存在为锐钛矿相(25.3°, 37.8°, 48.0°, 55.1°)与少量的金红石相。由于石墨烯的衍射峰在 26°附近^[11],且添加量少,石墨烯的衍射峰极为微弱,并且与锐钛矿 25.3°的衍射峰相重叠,导致在 XRD 图中无法看到石墨烯的衍射峰。然而 12.5°左右并没有出现氧化石墨烯的(001)衍射峰^[11],说明了通过水热反应之后氧化石墨烯被还原成了石墨烯。

从 UV-vis 图谱(图3)中可以看出 TiO₂/石墨烯比单纯 TiO₂ 的吸收区域存在 50~80 nm 的红移,且经过转换的 Kubelka-Munk 方程式计算可知,P25-3% GN 的带隙值为 2.81 eV, P25-10% GN 的带隙值为 2.63 eV,相较于 TiO₂ 的带隙计算值 3.17 eV(理论值 3.2 eV)有明显的降低。这是因为石墨烯与 TiO₂ 是以 Ti-O-C 的形式结合,形成了一个联合电子系统,有利于经光激发而跃迁的电子转移^[2]。且 TiO₂/石墨烯在 400~800 nm 的可见光区域内的吸收有明显增加,这说明石墨烯这种碳材料的加入有利于复合材料对可见光的吸收。

积算法可得,TiO₂ 的比表面积为 49.9 m²/g, P25-3% GN 的比表面积为 75.8 m²/g, P25-10% GN 为 85 m²/g。由此可知,石墨烯的加入有效的提高

了复合光催化材料的比表面积。

2.2 吸附及光催化实验

图 5 是用所制备的 TiO_2 /石墨烯对 MB 进行吸附试验。可以看出经过 0.5 ~ 1 h 吸附之后,复合材料达到吸附平衡。P25 - 3% GN 可以吸附去除 82% 的 MB, P25 - 10% GN 更能吸附高达 96% 的 MB。并且经过实验及计算得知, P25 - 10% GN 对 MB 的饱和吸附量为 50 mg/g。而单纯的 P25 只有 3% 左右的吸附效果。这与 BET 测试相符合, 石墨烯的加入增大了材料的比表面积, 同时石墨烯的二维大 π 键结构与染料之间形成共轭体系^[8], 可以有效的吸附

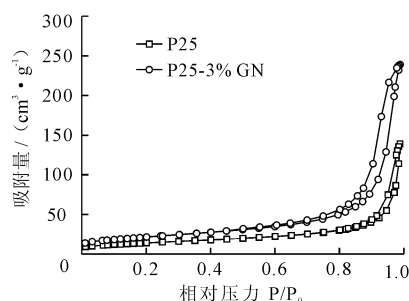


图 4 P25, P25 - 3% GN 的氮气
等温吸附 - 脱附图

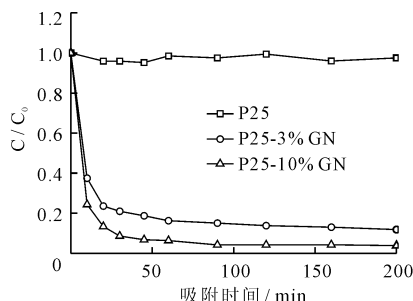


图 5 TiO_2 , P25 - GN 对 MB
的吸附效果图

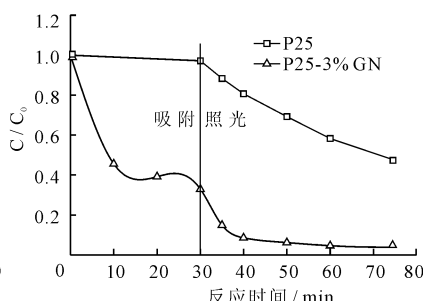


图 6 TiO_2 , P25 - 3% GN 对 MB 的
吸附及光降解效果图

3 结 语

通过水热法制备了不同 GN 含量的 TiO_2 /GN 复合材料, 随着石墨烯含量的增加, 复合材料的可见光响应增加, 带隙降低; 制备的复合材料比表面积增加, 对于染料的吸附效果明显增加。由实验结果得出对于 10 mg/L 的 MB 溶液, P25 - 3% GN 添加量为 0.4 g/L 时, 吸附 30 min 后, 去除率可以达到 67% 以上。采用功率为 8W 的 UV365 nm 光源对反应液进行光照 10 min 之后即可达到 90% 以上的去除率。研究证明 TiO_2 /石墨烯复合材料是一种高效率、低能耗的环保型光催化剂。

参考文献:

- [1] 张 倩. 利用自制纳米钛管进行光降解染料与内分泌干扰农药可行性研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2011.
- [2] Zhao Donglin, Sheng Guodong, Chen Changlun, et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@ TiO_2 dyade structure [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111/112: 303 - 308.
- [3] Ren Wenjie, Ai Zhihui, Jia Falong, et al. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon - doped crystalline TiO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 69: 138 - 144.
- [4] Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. Photocatalytic Carbon - Nanotube - TiO_2 Composites [J]. Advanced Materials,

污染物, 因而提高了材料对污染物的吸附能力。图 6 是利用 P25 和 P25 - 3% 对 MB 进行吸附及光催化降解实验, 可以看出 P25 - 3% GN 对于 MB 具有很好的吸附效果, 吸附 0.5 h 后基本达到了吸附平衡, 此时的吸附去除率达 67%, 复合材料的吸附性能比单纯的 TiO_2 有了很明显的提高。再采用 8W 的 UV365nm 光源进行光照后, 10 min 即可达到 90% 以上的去除率。而 10 min 光照后 TiO_2 对于 MB 的降解率只有 18%。对照材料的 UV - vis DRS 图谱可以看出添加石墨烯得到的复合材料对光的吸收利用效率增加, 这也有利于材料对染料的降解。

2009, 21: 2233 - 2239.

- [5] Meng Zeda, Zhu Lei, Choi J G, et al. Effect of Pt treated fullerene/ TiO_2 on the photocatalytic degradation of MO under visible light [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 7596 - 7603.
- [6] Guo Shaojun, Dong Shaoju. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40: 2644 - 2672.
- [7] Zhang Yanhui, Tang Zirong, Fu Xianzhi, et al. TiO_2 /graphene nanocomposites for gas - phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: Is TiO_2 /graphene truly different from other TiO_2 /carbon composite materials? [J]. ACS Nano. 2010, 4: 7303 - 7314.
- [8] Zhang Hao, Lü Xiaojun, Li Yueming, et al. P25 - graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano. 2010, 4(1): 380 - 386.
- [9] Liang Yongye, Wang Hailiang, Casalongue H S, et al. TiO_2 nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials [J]. Nano Research, 2010, 3(10): 701 - 705.
- [10] 傅 玲, 刘洪波, 邹艳红, 等. Hummers 法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究 [J]. 碳素, 2005(4): 10 - 14.
- [11] Zhu Yanwu, Stoller M D, Cai Weiwei, et al. Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets [J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 1227 - 1233.