

商用 TiO₂ 负载贵金属光催化剂的制备及其降解含染料废水的性能研究

孟奇^{1,2} 张英杰^{1,2} 董鹏^{1,2} 张义永^{1,2*}

(¹.陕西科技大学教育部轻化工助剂重点实验室, 西安 710021 ;

².陕西农产品加工技术研究院, 西安 710021)

摘要 三维孔状石墨烯气凝胶是一种理想的超级电容器电极材料。以氧化石墨烯为碳源, SiO₂ 为硅源, 使用一步水热法合成了高孔隙率的硅掺杂石墨烯气凝胶 (Si-GA)。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和傅里叶变换红外光谱等多种表征方法, 完整地揭示了 Si-GA 的形貌、晶体结构和化学组分。采用热重分析仪对样品进行热稳定性测试。结果表明, Si-GA 在浓度 1mol/L 的 KOH 电解液中展现出了超高的比电容 (348.5F/g, 1A/g) 和优异的循环稳定性, 这也说明 Si-GA 作为高性能超级电容器电极在能源领域具有广阔的应用前景。

关键词 石墨烯, 硅掺杂, 水热法, 电化学, 超级电容器

中图分类号 TQ152; TM53

文献标识码 A

文章编号

DOI

Preparation of noble metal supported on the commercial TiO₂ photocatalysts and their performance for the degradation of dye-containing wastewater

Meng Qi^{1,2} Zhang Yingjie^{1,2} Dong Peng^{1,2} Zhang Yiyong^{1,2}

(¹.Key laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021; ².Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021)

Abstract With the commercial TiO₂ (Macklin P25) as the support, M/TiO₂ (M = Ag, Au, Pd or Pt, the theoretical M weight percentage was 0.5 wt%, respectively) photocatalysts were prepared using the Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) or polyvinyl alcohol (PVA)-protected reduction methods. Physicochemical properties of the TiO₂ and M/TiO₂ samples were characterized by means of

X-ray powder diffraction (XRD), ultraviolet visible diffuse reflection spectroscopy (UV-Vis DRS), photoluminescence (PL) spectrum analysis technology, and their photocatalytic activities were evaluated for the removal of methyl orange (MO) under visible-light illumination. It is found that that the high visible-light-driven catalytic performance of the Pt/TiO₂ sample was associated with its pure anatase crystal phase, strong visible light absorption performance, low bandgap energy (2.89 eV) as well as low recombination rate of photogenerated electrons and holes.

Keywords commercial TiO₂, noble metal supported, visible-light-driven photocatalysis, organic dye degradation

收稿日期: 2019-06-12

修回日期: 2020-07-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51578557); 山西省重点研发计划项目-社会发展方面 (201903D321065); 山西省科技重大专项 (20181102004)

作者简介: 刘雁冰 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事粉煤灰的绿色高值化应用研究工作。

通讯作者: 刘付永 (1981-), 男, 副教授, 从事高分子复合材料及高分子材料流变学研究工作。E-mail: 123456@sxu.edu.cn。

自从 Honda 和 Fujishima 等^[1]发现 TiO₂ 具有光催化能力以来, 光催化技术受到广泛关注。TiO₂ 也因具有优异的化学稳定性、无毒、原料易得、高光催化活性等优点成为研究和应用最广泛的光催化材料, 在降解有机污染物方面占据主导地位^[2]。但是 TiO₂ 的带隙能 ($E_g = 3.0 \sim 3.2$ eV) 较宽, 只能吸收波长小于 380 nm 的紫外光 (约占太阳光光谱的 4%), 在可见光照射下没有活性, 对太阳光能的利用率很低^[3], 此外 TiO₂ 还存在光子利用率低、光生电子-空穴复合几率大等缺点。为了解决这些问题, 研究人员开发出一系列修饰改性技术, 主要包括光催化剂颗粒纳米化、多孔化、半导体复合、金属及非金属离子掺杂、贵金属负载等。

贵金属 (如 Ag、Au、Pd、Pt 等) 沉积在半导体表面改变了催化剂体系中的电子分布, 可有效地提高光催化活性^[4]。当贵金属和半导体相互接触时, 金属和半导体表面分别具有净的负电荷和正电荷, 在金属-半导体界面上形成肖特基势垒。电子被激发后向贵金属迁移时被肖特基势垒捕获, 光生电子和空穴有效分离, 空穴可自由扩散至半导体表面氧化有机物, 从而有效提高光催化活性。贵金属和半导体之间的表面等离子体效应拓宽了光催化剂的光响应范围, 增加了可见光吸收, 提高了光催化剂的光利用率。Murdoch 等^[5]制备了 Au/TiO₂ 光

催化剂,研究了金负载量和金纳米粒子粒径对光解水产氢活性的影响。Li 等^[6]制备了 Au/TiO₂ 光催化剂,发现在可见光照射下质量分数为 0.5 % 的 Au/TiO₂ 对亚甲基蓝 (MB) 水溶液的光降解表现出最高的活性。Zhong 等^[7]采用浸渍法制备了 Pd/TiO₂ 光催化剂,结果表明质量分数 0.25 % 的 Pd/TiO₂ 光催化剂对苯的催化氧化活性最高。Wu 等^[8]采用热浸渍法制备了 Pd/TiO₂ 光催化剂,研究表明在紫外光照射下,质量分数 0.05% 的 Pd/TiO₂ 光催化剂对 NO 转化表现出最高活性。尽管贵金属负载于 TiO₂ 的光催化应用报道较多,但使用商用 TiO₂ 分别负载 Ag、Au、Pd 或 Pt 贵金属并且应用于可见光降解含染料废水的研究仍很少。

为促进商用 TiO₂ 的应用,本研究以商用 TiO₂ (Macklin P25) 为载体,采用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙烯醇(PVA)保护的还原法制备了 M/TiO₂ (M 为 Ag、Au、Pd 或 Pt, M 理论质量分数均为 0.5%) 光催化剂^[9-10],以甲基橙(MO)溶液模拟含染料废水,考察 M/TiO₂ 光催化剂在可见光照射下对 MO 的催化降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯 (GO, 牌号为 TNGO-3, 1~2 层, 片层尺寸 1~5 μ m), 中国科学院成都有机化学有限公司; 对氯甲基苯乙烯 (VBC, 纯度 \geq 90%)、四正辛基溴化铵 (TOAB, 纯度 98%, Sigma Aldrich 试剂有限公司, VBC 使用前用质量分数 5% 的 NaOH 溶液洗涤 3 次去除阻聚剂; 无水乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、二氯甲烷 (DCM)、苯乙烯, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 4-叔丁基邻苯二酚 (TBC, 纯度 98%,)、PS (通用型 I, 一般注射成型用), Aladdin 试剂有限公司。

扫描电子显微镜 (SEM, Merlin 型), 德国 Zeiss 公司; X 射线光电子能谱仪 (XPS, 型号 AXIS ULTRA DLD), 日本 Kratos 公司; 热重分析仪 (TG, 型号 Discovery Series), 美国 TA 公司; 差示扫描量热仪 (DSC, 型号 Discovery Series 型), 美国 TA 公司; 配有全反射测试附件的傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 型号 Frontier 型), 美国 PerkinElmer 公司; X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance SS 型), 德国 Bruker 公司。

1.2 实验过程

FGO 的制备: 在去离子水中加入 GO 粉末, 在 100 W 的强度下超声 15 min 制备质量浓度为 1mg/mL 的 GO 分散液。取 400 mLGO 分散液加入三口烧瓶中,加入 4 g VBC、0.8 g TOAB 和 0.01 g TBC, 于 60 $^{\circ}$ C 搅拌回流反应 3h。反应结束后分离样品, 先使用去离子水再用乙醇清洗, 旋蒸浓缩后真空干燥。

PS-FGO 复合材料的制备：首先将质量浓度 4.5 mg/mL 的 FGO 分散在 100 mL DCM 溶液中，然后加入 9 g PS 搅拌 2h，得到 PS 分散液。取 2 mL、4 mL、6 mL、8 mL FGO 的 DCM 分散液，分别加入 20 mL PS 分散液中，搅拌 3 h 后再超声分散 1 h，充分振荡出气泡后将上述溶液加入到聚四氟乙烯磨具，于 60°C 挥发 72 h 彻底干燥，得到 PS-FGO 复合材料样品。根据 FGO 的添加量，复合材料样品分别记作 PS-0.5%FGO、PS-1.0%FGO、PS-1.5%FGO、PS-2.0%FGO（FGO 添加量均为质量分数）。

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察 FGO 及 PS-FGO 复合材料断面的形貌，扫描电压为 1 kV。采用 X 射线光电子能谱仪对 GO、FGO 的表面化学成分进行分析。采用热重分析仪测定复合材料的热稳定性，测试条件：样品质量为 5~10 mg，氮气气氛下加热至 700°C，升温速率 10°C/min。采用差示扫描量热仪测定复合材料的热性能，测试条件：样品质量为 5~10 mg，氮气气氛下加热至 250°C，保持 2min 去除热历史，以 10°C/min 的升温速率降至室温，接着以同样的速率升温至 220°C。采用配有全反射测试附件的傅里叶变换红外光谱仪进行扫描，扫描范围 650~4000 cm^{-1} ，扫描次数 10 次。采用 X 射线衍射仪进行扫描，扫描范围 5~40°，扫描速度 3(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 GO 和 FGO 的结构表征及性能研究

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 GO 和 FGO 的 FT-IR 谱图。从 GO 的 FT-IR 谱图可以看出，1044 cm^{-1} 、1225 cm^{-1} 、1383 cm^{-1} 、1620 cm^{-1} 、1719 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 C—O(H)、C—O(C)、O—C (=O)、C=C、C=O 振动峰。经过功能化修饰后，环氧碳氧键等官能团振动峰不变，FGO 在 823 cm^{-1} 处出现了苯环 1,4-二取代的 C—H 振动吸收峰，位于 1727 cm^{-1} 处羧基的振动吸收峰消失，在 1730 cm^{-1} 处出现了酯基的特征吸收峰。此外，FGO 在 2921 cm^{-1} 和 2948 cm^{-1} 处出现了亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰。这些特征峰的出现说明 VBC 上的对甲基苯乙烯基团通过共价的方式(酯基)成功接枝到 GO 的片层上

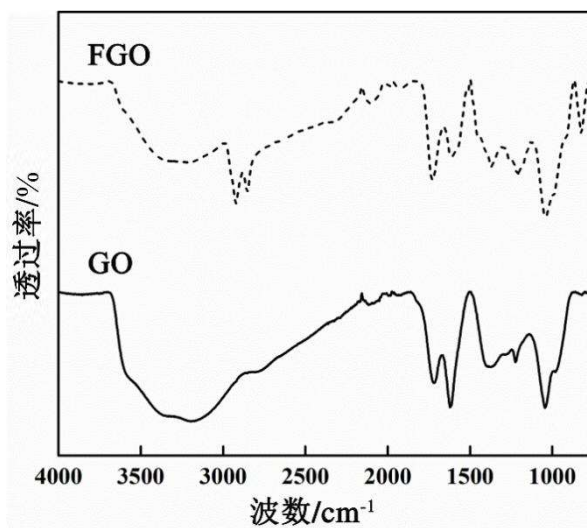


图1 GO 和 FGO 的 FT-IR 谱图

2.1.2 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱仪对 GO、FGO 的表面化学成分进行分析，结果表明 GO 中碳氧原子个数比为 2.33，FGO 中碳氧原子个数比为 2.97，明显大于 GO，说明对 GO 的功能化修饰带来了额外的碳原子数。图 2 为 GO 和 FGO 的 XPS 全谱图。从图可以看出，未出现 Cl 峰的信号，说明 FGO 中碳氧原子个数比的增大并非是反应过程中化学吸附 VBC 引起的。

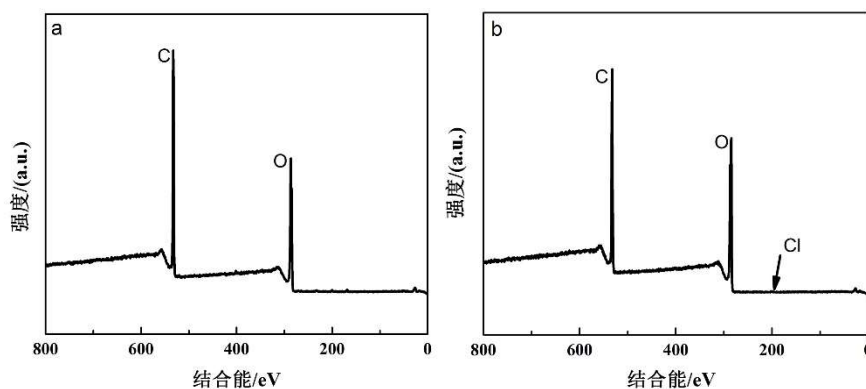


图2 GO(a)和 FGO(b)的 XPS 全谱图

进一步对 GO、FGO 的 C1s 峰进行了多曲线拟合，C1s 峰的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出，结合能 284.8 eV、286.5 eV、287.0 eV、288.2 eV 的特征曲线分别对应 GO 中 C(sp²)、C—OH、C—O—C（环氧基）、O—C=O 基团；经过功能化修饰后 FGO 中 C(sp²)位于 284.8 eV 处曲线的相对强度明显增强，说明功能化带来了额外的 C(sp²)，进一步证明通过共价结合的方式将 VBC 上的对甲基苯乙烯接枝到 GO 片层上。

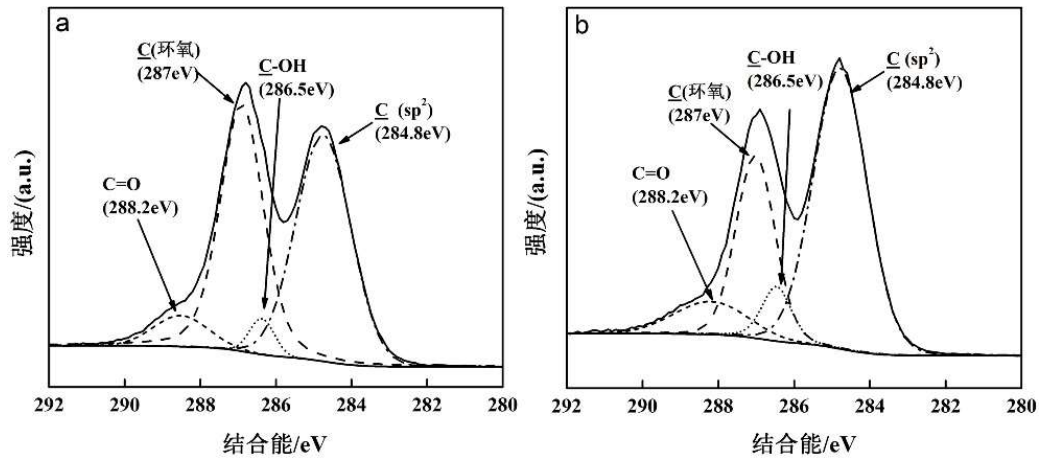


图3 GO(a)和 FGO(b)中 C1s 峰的 XPS 谱图

2.1.3 SEM 分析

图4为GO和FGO的SEM图。由图可以看出：修饰前后GO的二维尺寸未发生明显变化，GO的二维面积为 $\sim 2 \mu\text{m}^2$ ；功能化修饰之后FGO的片层尺寸仍为 $\sim 2 \mu\text{m}^2$ ，说明功能化修饰手段较为温和，不会造成GO尺寸的变化。

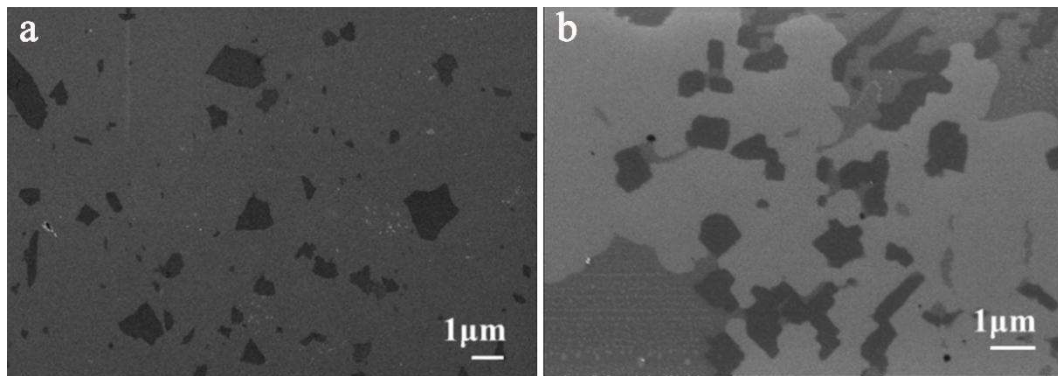


图4 GO(a)和 FGO(b)的 SEM 图

2.1.4 TG 分析

图5为GO和FGO的TG曲线图。从图可以看出：热解温度低于 100°C 时，GO失重主要由吸收的水分蒸发所致，失重量为10.2%；在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 区间的失重是由于GO表面的含氧官能团分解，失重量为39.1%。功能化修饰之后，热解温度低于 100°C 时，FGO失重主要由吸收的水分蒸发所致，失重量为7.6%；在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 区间的失重是FGO表面官能团的分解导致，失重量占FGO质量的45.7%。与GO相比，FGO在 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 区间失重量更大，这主要是表面接枝的对甲基苯乙烯造成的。在扣除所吸附水分的质量后，FGO上接枝的对甲基苯乙烯质量分数约为7%。

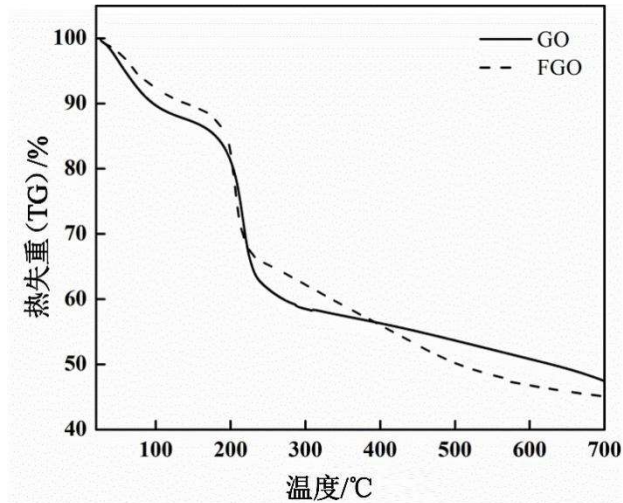


图5 GO和FGO的TG曲线图

2.1.5 FGO的分散性研究

GO的分散性对PS-FGO复合材料性能的提升具有重要影响，为此对FGO在不同溶剂中的分散性进行了表征，结果见图6。将质量浓度1mg/mL的FGO分散在水、乙醇、DMF、NMP、DCM、苯乙烯等常用溶剂中，超声振荡后静置72h。结果发现FGO不溶于水，在乙醇、DMF等有机溶剂中的分散性良好。FGO分散性能的改变主要是由于引入的甲基苯乙烯基团提高了其脂溶性，使其能够分散在多种有机溶剂中。



图6 FGO超声分散在水、乙醇、DMF、NMP、DCM、苯乙烯（由左往右）中静置72h的分散液图

2.2 PS-FGO复合材料的结构表征及性能研究

2.2.1 SEM分析

PS及FGO添加量不同的PS-FGO复合材料断面SEM图见图7。从图可以看出：纯PS断面[见图7(a)]较为光滑；而FGO添加量不同的PS-FGO复合材料的断面则充满了明显的褶皱（如箭头所示），这种粗糙的表面是由于石墨烯片层与PS基体的断裂强度不同导致的。从图7(b)-7(e)可以看出：石墨烯片层导致的褶皱均匀地分散在PS基体中，未出现明显的团

聚现象；FGO 添加量从 0.5% (wt, 质量分数, 下同) 增加到 2.0% 时, 复合材料褶皱结构的密度均匀增加, 并未出现褶皱局部富集的情况, 说明石墨烯片层在 PS 基体中分散性良好。

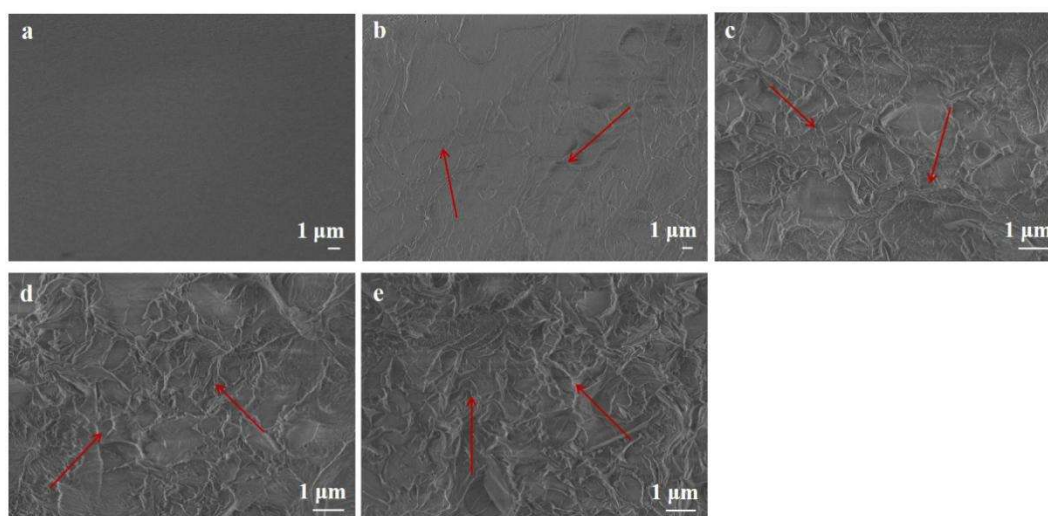


图 7 PS 及 FGO 添加量不同的 PS-FGO 复合材料断面 SEM 图

[(a) PS; (b) PS-0.5FGO; (c) PS-1.0FGO; (d) PS-1.5FGO; (e) PS-2.0FGO]

2.2.2 TG 分析

图 8 为 PS 及 FGO 添加量不同的 PS-FGO 复合材料的 TG 曲线图。从图可以看出复合材料的热分解过程主要分为 3 个阶段: 第 1 阶段热分解发生在 110~200°C, 主要是吸附水的失重, 失重量约为 1%; 第 2 阶段热分解发生在 210~460°C, 主要是高分子长链段的松弛断裂, 产物包括挥发性物质和低相对分子质量聚合物, 失重量达到 98%左右; 第 3 阶段热分解温度超过 460°C 时, 低相对分子质量的聚合片段进一步热解, 从而最终全部热降解^[13]。从图还可以看出: 纯 PS 的外推起始温度 (T_{ei}) 在 335.2°C, FGO 的添加对复合材料的热性能有明显的提升作用; FGO 添加量为 0.5% 时, 复合材料的 T_{ei} 提升了约 27°C, 随着 FGO 添加量的增加, 复合材料的热分解温度随之提高。当 FGO 添加量增加至 2.0% 时, 复合材料的 T_{ei} 可提高 51.7°C。石墨烯增强高分子复合材料热稳定性的因素是多方面的, 作为二维片层纳米填料, 石墨烯添加到聚合物基体后能够显著地降低气体渗透量, 抑制氧气、分解产物的迁移, 提高聚合物热稳定性^[14]。此外, 功能化修饰的石墨烯在有机溶剂中的分散性良好, 利用溶液插层法制备复合材料, 石墨烯可以很好地分散在复合材料基体中, 提高其与基体的界面结合强度, 从而有效抑制高分子链段的运动, 提高降解活化能, 增强复合材料的耐热稳定性。随着石墨烯含量的增加, 石墨烯片层对于复合材料基体的作用也会增强, 因此复合材料的热稳定也更加优异。

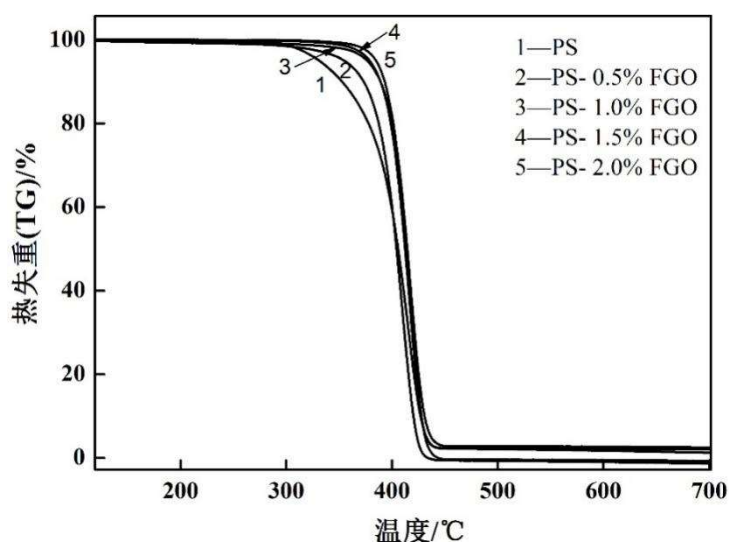


图8 PS 及 FGO 添加量不同的 PS-FGO 复合材料的 TG 曲线图

2.2.3 DSC 分析

T_g 常用来表征聚合物链段的运动，一般与纳米填料以及纳米复合材料的界面结构相关，纳米填料与聚合物基体的相互作用强度和性质可能会引起 T_g 的改变^[12]。由于片层与聚合物基体之间强烈的相互作用，石墨烯的添加通常会影晌高分子链段的运动，如在聚甲基丙烯酸甲酯中仅添加质量分数 0.05% 的功能化石墨烯，复合材料的 T_g 提高了 30°C^[15]。PS 及 FGO 添加量不同的 PS-FGO 复合材料的热性能参数见表 1，DSC 曲线图见图 9。结合表 1 和图 9 可知：PS 的 T_g 为 90.5°C；添加 FGO 后，由于 FGO 在 PS 基体中良好的分散性有效地抑制了 PS 分子链段的运动，因此 PS-FGO 复合材料的 T_g 明显提高。FGO 添加量为 0.5% 时，复合材料的 T_g 提高了 4.6°C 且复合材料的 T_g 随着 FGO 添加量的增加而提高；FGO 添加量为 2.0% 时，复合材料的 T_g 可提升至 101.3°C。

表 1 PS 及 FGP 添加量不同的 PS-FGO 复合材料的热性能参数

样品	$T_{ei}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
PS	335.2	90.5
PS-0.5%FGO	362.9	95.1
PS-1.0%FGO	373.3	98.3
PS-1.5%FGO	381.7	99.0
PS-2.0%FGO	386.9	101.3

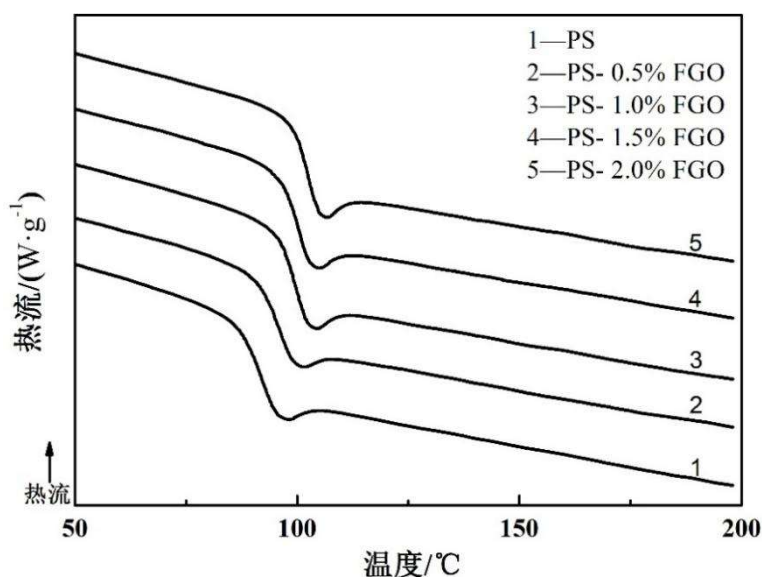


图9 PS及FGO添加量不同的PS-FGO复合材料的DSC曲线图

3 结论

以商用 TiO_2 (Macklin P25) 为载体, 采用 PVP 或 PVA 保护的还原法制备了 M/TiO_2 (M 为 Ag、Au、Pd 或 Pt, M 理论质量分数均为 0.5%) 光催化剂。结果表明, TiO_2 及 M/TiO_2 均具有纯的锐钛矿晶相, TiO_2 和 Ag/TiO_2 只在紫外光区有较强的光吸收, 制备的光催化剂样品带隙能在 2.74~3.13eV, 其中 Pt/TiO_2 带隙能为 2.89 eV, 具有可见光吸收性能好、带隙能低以及光生电子和空穴复合率最低的特点, 显示出最好的光催化活性: 可见光照射 1h 后, MO 溶液降解率达到 89.2%。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] Lazar M A, Daoud W A. Achieving selectivity in TiO_2 -based photocatalysis[J]. RSC Adv, 2013, 3: 4130-4140.
- [3] Li J, Hoffmann M W G, Shen H, et al. Enhanced photoelectrochemical activity of an excitonic staircase in $CdS@TiO_2$ and $CdS@anatase@rutile TiO_2$ heterostructures[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 20472-20476.
- [4] Li X H, Antonietti M. Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: functional mott-schottky heterojunctions for catalysis [J]. Chem Soc Rev, 2013, 42: 6593-6604.

- [5] Murdoch M, Waterhouse G I N, Nadeem M A, et al. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles [J]. *Nature Chem*, 2011, 3: 489-492.
- [6] Li X Z, Li F B. Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photo-catalysts toward visible photo-oxidation for water and wastewater treatment[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2381-2387.
- [7] Zhong J B, Lu Y, Jiang D W, et al. Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO₂ with the oxidation of gaseous benzene[J]. *J Hazard. Mater*, 2009, 168(2/3): 1632-1635.
- [8] Wu Z B, Sheng Z Y, Liu Y, et al. Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 164: 542-548.
- [9] Comotti M, Li W C, Spliethoff B, et al. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 917-924.
- [10] Zhang K F, Liu Y X, Deng J G, et al. Co-Pd/BiVO₄: high-performance photocatalysts for the degradation of phenol under visible light irradiation[J]. *Appl Catal B*, 2018, 224: 350-359.
- [11] Duan Y Y, Luo J M, Zhou S C, et al. TiO₂-supported Ag nanoclusters with enhanced visible light activity for the photocatalytic removal of NO[J]. *Appl Catal B*, 2018, 234: 206-212.
- [12] Pan H, Zhang Y W, Shenoy V B, et al. Ab initio study on a novel photocatalyst: functionalized graphitic carbon nitride nanotube [J]. *ACS Catal*, 2011, 1: 99-104.