

TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂的合成

薄振婷¹ 董如林^{1*} 王旭红² 张汉平¹ 陈智栋¹ 金长春¹

(1.常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,常州 213164;
2.常熟理工学院化学与材料工程学院,常熟 215500)

摘 要 以钛酸四正丁酯(TBOT)、氧化石墨烯、正硅酸四乙酯(TEOS)为原料,采用水热法合成了一系列二氧化钛(TiO₂)/二氧化硅(SiO₂)/石墨烯复合光催化剂,并对 TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂进行了表征。研究结果表明,随着 SiO₂ 用量的增大,TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂的比表面积及气孔直径增大,在石墨烯用量为 1%(wt,质量分数),SiO₂ 用量为 30%(摩尔百分数),10mg TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂在 80min 内对亚甲基蓝(MB)溶液(10mg/L,40mL)的光催化降解率达到 99.2%。

关键词 水热法,TiO₂,SiO₂,石墨烯,光催化

Preparation of TiO₂/SiO₂/graphene composite photocatalyst

Bo Zhenting¹ Dong Rulin¹ Wang Xuhong² Zhang Hanping¹
Chen Zhidong¹ Jin Changchun¹

(1.School of Petrochemical Engineering,Changzhou University,Jiangsu Key Laboratory of
Advanced Catalytic Materials and Technology,Changzhou 213164;2.School of
Chemistry and Materials Engineering,Changshu Institute of Technology,Changshu 215500)

Abstract A series of TiO₂/SiO₂/graphene composite photocatalysts were synthesized by hydrothermal method using tetrabutyl titanate (TBOT),graphene oxide and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as starting raw materials,and the synthesized composites were characterized.The experimental results indicated that the specific surface area and pore diameter of composite catalyst increased with the increase of molar fraction of SiO₂.When the fraction of graphene was 1wt% and that of SiO₂ was 30% (mole fraction),the degradation rate of MB solution (10mg/L,40mL) catalyzed by 10mg photocatalyst for 80min reached 99.2%.

Key words hydrothermal method,TiO₂,SiO₂,graphene,photocatalysis

半导体 TiO₂ 作为光催化剂可有效去除水或空气中的有机污染物^[1-3]。锐钛矿型 TiO₂ 的价带和导带之间的带隙为 3.2eV,当接受紫外光照射时,其价带中电子吸收光子的能量跃迁至导带形成光生电子(e⁻),同时在价带中形成空穴(h⁺)。跃迁至导带中的电子与氧反应产生超氧阴离子自由基(•O₂⁻),而价带中的空穴与吸附在催化剂表面的水(H₂O)或氢氧根离子(OH⁻)反应形成羟基自由基(•OH⁻),•OH⁻是光催化反应中的主要氧化活性种,具有强的氧化能力,能够将空气或水中的有机污染物分子降解为二氧化碳(CO₂)和 H₂O 等小分子。

但是形成的电子-空穴对容易再复合,而且 TiO₂ 的光催化活性还受到比表面积、晶粒尺寸等因素的影响。石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状新型碳材料,将石墨烯与 TiO₂ 复合后,可使光诱导的电子进入石墨烯相,达到抑制电子-空穴对复合的目的^[4-5]。SiO₂ 具有大的比表面积,作为催化剂载体可以大幅度提高催化剂对有机污染物的吸附富集能力^[6-8]。本研究通过一步水热法合成 TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂,利用石墨烯对电子-空穴复合的抑制作用和 SiO₂ 的高吸附性能及对 TiO₂ 晶粒的分散效果,提高 TiO₂ 的光催化活性。

基金项目:国家自然科学基金项目(51273027);江苏省绿色催化材料与技术实验室开放课题基金资助项目(BM2012110)

作者简介:薄振婷(1991-),女,硕士,从事无机功能材料的研究。

联系人:董如林(1967-),男,博士,研究员,主要从事无机功能材料的研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

钛酸四正丁酯(TBOT, $\geq 98.0\%$)、正硅酸乙酯(TEOS, 以 SiO_2 计 $\geq 28.4\%$)、上海凌峰化学试剂有限公司; 乙酰丙酮(ACAC, $\geq 99.0\%$)、江苏强盛功能化学股份有限公司; 无水乙醇($\geq 99.7\%$)、亚甲基蓝(MB, 以干品计 $\geq 82.0\%$)、国药集团化学试剂有限公司。氧化石墨烯, 实验室自制, 采用 Hummer 氧化法合成。

X-射线衍射仪(XRD, DMax2500 型), 日本理学公司; 高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型), 日本电子株式会社; 紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 756S 型), 上海棱光技术有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型), 上海精宏仪器设备有限公司; 热重分析仪(TG, TG-DTG6300 型), 上海市精密仪器科学有限公司; 全自动化比表面积分析仪(ASAP2010C 型), 美国 Micromeritics 公司; 紫外石英灯管(30W), 无锡市长江医疗机械有限公司。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯的合成

将 2 mL ACAC 加入到 5 mL TBOT 中, 搅拌反应 15 min 后得到 TBOT 的络合物; 将 TBOT 络合物缓慢分散到 40 mL 的蒸馏水中搅拌 30 min, 得到均匀黄色的 TBOT 络合物分散液; 依据样品中石墨烯用量(wt, 质量分数, 下同)记为 $x\%$, 将称量好的氧化石墨烯分散到 10 mL 蒸馏水中超声 15 min, 得到棕褐色氧化石墨烯分散液。在搅拌的情况下将氧化石墨烯分散液缓慢、匀速地分散到 TBOT 络合物分散液中。样品中 SiO_2 的用量(摩尔百分数, 下同)记为 $y\%$, 加入一定量 TEOS 和 1.7 mL 乙醇, 继续搅拌 30 min。将分散液转入反应釜中, 于 150°C 条件下反应 10 h。得到的样品经水和乙醇顺序洗涤后在 100°C 烘箱中干燥 2 h。依据 SiO_2 和石墨烯的不同用量将 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂标记为 TSG y/x 。

1.3 光催化性能测试

1.3.1 不同石墨烯用量催化剂的光催化性能测试

分别称取 10 mg 不同石墨烯用量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂, 分别加入到装有浓度为 20 mg/L, 体积为 40 mL 的 MB 溶液的烧杯中, 在黑暗环境中放置 4 h, 使吸附达到平衡。接着将烧杯移至紫外灯下, 烧杯中液面距离紫外灯距离为 10 cm。每次光照 20 min 后, 采用紫外可见分光光度计(UV-

Vis, 756S 型, 上海棱光技术有限公司)测量 MB 溶液的吸光度。

1.3.2 不同 SiO_2 用量催化剂的光催化性能测试

分别称取 10 mg 不同 SiO_2 用量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂, 分别加入到装有浓度为 10 mg/L, 体积为 40 mL 的 MB 溶液的烧杯中, 在黑暗环境中放置 4 h, 使光催化剂对 MB 的吸附达到平衡。接着将烧杯移至紫外灯下, 烧杯中液面距离紫外灯距离为 10 cm。每光照 20 min 后, 利用紫外可见分光光度计测量 MB 溶液的吸光度。MB 的降解率(η)按式(1)计算。

$$\eta = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 和 A_t 分别为光照开始及光照时间为 t 时, MB 溶液于波长 664 nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

因为氧化石墨烯表面含有丰富的羧基及羟基等功能团, 这些基团很容易与 TBOT 发生化学反应, 所以加入氧化石墨烯后, 体系中分散的 TBOT 和 TEOS 以分子的形式转移并吸附在氧化石墨烯的表面, 在水热条件下通过水解和缩聚反应最终形成 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合物(氧化石墨烯在水热条件下被还原为石墨烯)。

TSG30/1 的 TEM 图见图 1。从图可以看出, TiO_2 的晶粒均匀地分散在无定形的 SiO_2 中, 同时还可以观察到 TiO_2 与 SiO_2 的复合物附着在石墨烯片层上, 从嵌入的高倍率 TEM 图上可以观察到 TiO_2 的晶格线, 所测量的晶面间距 0.35 nm 与锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面相一致。

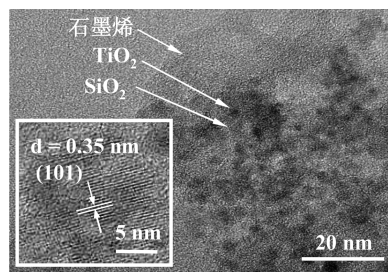


图 1 TSG30/1 的 TEM 图

2.2 XRD 分析

不同配合比的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出, 不同配合比的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /石墨烯复合光催化剂均在相同的 2θ 位置显示了特征峰, 这些特征峰均与标准锐钛矿 TiO_2 的衍射峰相吻合, 表明经水热法反应形成的

TiO₂ 属于锐钛矿型,没有检测到其他的特征衍射峰,表明产品中形成的 SiO₂ 为无定型 SiO₂;随着 SiO₂ 含量的增加,2θ=25.28°处的衍射峰[对应于(101)晶面]底端两侧隆起幅度增大,这表明了样品中 SiO₂ 的存在及含量的增加。石墨烯因其含量较小并且其前驱体氧化石墨烯片在水中分散性良好,所以在 XRD 谱图上没有出现相应的特征衍射峰。

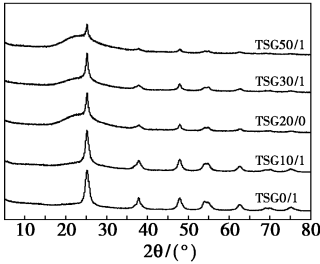


图 2 不同配合比的 TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂的 XRD 谱图

2.3 热性能分析

TSG30/1、TSG30/5 的 TG 曲线见图 3。从图可以看出,在室温至 800℃ 的升温过程中,TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂出现了三个阶段的质量损失过程,第一阶段是 100℃ 左右区域,相应的质量损失由样品物理吸附的水分挥发所引起;第二个阶段是 200~450℃ 区域,相应的质量损失表示样品中残留有机物的分解;另一个比较明显的质量损失在 450~600℃ 区域,相应的质量损失是由样品中石墨烯和一些碳化物的氧化引起;当温度达到 600℃ 以上时,TSG30/1、TSG30/5 的质量损失差基本恒定约 4%,这与实验设定的氧化石墨质量分数相一致。

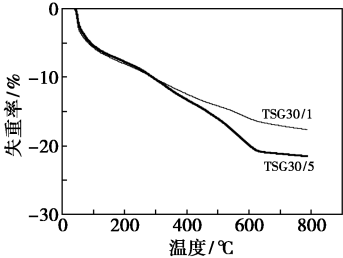


图 3 TSG30/1、TSG30/5 的 TG 曲线图

2.4 比表面积、气孔体积、气孔直径分析

TSG0/1、TSG20/1 和 TSG30/1 的比表面积、气孔体积、气孔直径见表 1。从表 1 可知,随着 SiO₂ 添加及其用量的增加,TSG0/1、TSG20/1 和 TSG30/1 的平均气孔直径先增大后减小;TSG30/1 的比表面积为 302.4m²/g,气孔体积为 0.3265cm³/g,气孔直径为 8.192nm。

表 1 TSG0/1、TSG20/1 和 TSG30/1 的比表面积、气孔体积、气孔直径

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	气孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	气孔直径/ nm
TSG0/1	211.0	0.1598	3.606
TSG20/1	350.1	0.3440	6.652
TSG30/1	302.4	0.3265	8.192

2.5 对 MB 溶液光催化降解效果分析

分别考察了复合光催化剂中石墨烯及 SiO₂ 用量对光催化降解效果的影响。在 SiO₂ 用量为 20% 相同的条件下,10mg 光催化剂 TSG20/0、TSG20/0.1、TSG20/0.5、TSG20/1 和 TSG20/2 在 80min 内对 MB 溶液(20mg/L,40mL)的光催化降解率分别为 15.1%、18.6%、20.9%、25.6%和 16.2%。这表明石墨烯的最佳用量为 1%。

在石墨烯用量为 1% 的相同的条件下,10mg 光催化剂 TSG0/1、TSG10/1、TSG20/1、TSG30/1 及 TSG50/1 在 80min 内对 MB 溶液(10mg/L,40mL)的光催化降解率分别为 24.3%、89.0%、89.6%、99.2%和 16.8%。TSG30/1 催化的 MB 溶液吸光度随光照射时间的变化见图 4。从图可以看出,TSG30/1 在 80min 内对 MB 溶液(10mg/L,40mL)的光催化降解率达到 99.2%。实验结果表明 SiO₂ 对 MB 的富集作用提高了 TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂的光催化降解效率。

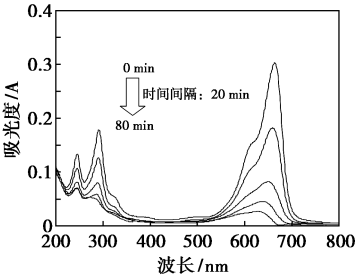


图 4 TSG30/1 催化的 MB 溶液吸光度随光照射时间的变化图

3 结论

以 TBOT 络合物的水性分散系为基础,通过加入 TEOS 及氧化石墨烯,然后经过 150℃,10h 的水热过程,合成了一系列锐钛矿型 TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂。研究结果表明:随着 SiO₂ 用量的增大,TiO₂/SiO₂/石墨烯复合光催化剂的比表面积及

(下转第 98 页)