

RGO-PEI-TiO₂ 纳米线复合催化剂的制备及性能研究

苏 策 白玲玲 李思良 李冠斌 张红博 常开善

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨,以硫酸钛为钛源采用水热法制备了还原氧化石墨烯(RGO)-聚乙烯亚胺(PEI)-二氧化钛(TiO₂)纳米线复合催化剂(RGO-PEI-TiO₂),通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)对 RGO-PEI-TiO₂ 的形貌、结构和光催化活性进行了表征。研究表明:在 RGO-PEI-TiO₂ 复合催化剂中 TiO₂ 纳米线负载在石墨烯的表面,大部分的 TiO₂ 纳米线生长的直径大小比较均匀,具有很好的分散性;在紫外光激发,降解 5h 条件下,RGO-PEI-TiO₂ 对甲基橙的降解率达到 100%,PEI 的加入很好的降低了石墨烯的团聚,有助于电子的传递,提高了电子转移到 TiO₂ 的速率,抑制了 TiO₂ 半导体光生电子与空穴的复合,增强了 RGO-PEI-TiO₂ 对甲基橙的降解功能。

关键词 石墨烯,二氧化钛,纳米线,水热法

Preparation and characterization of RGO-PEI-TiO₂ nanowire composite catalyst

Su Ce Bai Lingling Li Siliang Li Guanbing Zhang Hongbo Chang Kaishan

(College of Petro-Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract The modified hummers method was used to prepare graphite oxide, and the reduced graphene oxide (RGO)-polyethyleneimine (PEI)-titanium dioxide (TiO₂) nanowire composite catalyst (RGO-PEI-TiO₂) was prepared by hydrothermal method using titanium sulfate as the titanium source. The morphology, structure and photocatalytic activity of RGO-PEI-TiO₂ were characterized by SEM, TEM, XPS and UV-Vis. The results showed that TiO₂ nanowires were supported on the surface of graphene in RGO-PEI-TiO₂ composite. Most of TiO₂ nanowires grew in a uniform diameter and had good dispersion. Under ultraviolet excitation and degradation time was 5h, the degradation rate of methyl orange by RGO-PEI-TiO₂ was 100%. The addition of PEI can reduce the agglomeration of graphene, contributed to electron transfer, increased the rate of electron transfer to TiO₂, and inhibited the rate. The recombination of photogenerated electrons and holes of TiO₂ semiconductor enhanced the degradation of methyl orange.

Key words graphene, titanium dioxide, nanowire, hydrothermal method

近年来,随着科技的飞速发展,解决环境污染问题已成为全球关注的话题。光催化降解技术作为一种无二次污染的方法,备受关注^[1]。二氧化钛(TiO₂)是一种 n 型半导体光催化剂,具有化学稳定性好、无毒性、抗腐蚀性、抗菌、超亲水性和低成本成为最理性的光催化剂^[2-3]。尤其在处理气体与液体污染领域特别突出^[4],但从其光催化效率看,还存在光生载流子复合率高、光能利用率低等不足^[5]。为提高光催化效率,必须采取措施有效抑制光生载流子的复合。近年来,为了进一步提高 TiO₂ 的光催化性能,科研人员进行了很多探索。TiO₂ 纳米线具有较高、较快的光激发电子-空穴分离速率,导致光量子效率升高,大大提

高了光催化效率。另有研究发现,半导体材料与 TiO₂ 复合也可以提高光生载流子分离效率及光吸收率,达到提高 TiO₂ 光催化效率的目的^[6]。

石墨烯具有优越的电子传递性能,不仅可以很好的提高光催化体系中光生载流子的分离和传输速率,抑制光生电子空穴对的复合,还可以提高目标污染物在催化剂表面的吸附能力^[7-9]。采用水热法制备还原氧化石墨烯(RGO)-聚乙烯亚胺(PEI)-二氧化钛(TiO₂)纳米线复合催化剂(RGO-PEI-TiO₂)^[10],水热过程中 TiO₂ 纳米线生成与氧化石墨还原同时发生,得到的 TiO₂ 纳米线负载在石墨烯的表层,具有较高的催化活性。

基金项目:国家自然科学基金(21462025)

作者简介:苏策(1972-),男,博士,主要从事有机合成与催化的研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉, Acros 公司; PEI(分子量 20000), 西亚试剂有限公司; 硫酸钛、硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、双氧水, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 水(二次蒸馏水), 阿拉丁化学试剂有限公司。

磁力搅拌器(JB-3 型), 江苏澳华有限公司; 真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司; 超声波仪(VGT-1990QT 型), 深圳市固特宏业机械设备有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F 型), 日本电子 JEOL 株式会社; 透射电子显微镜(TEM, H7650 型), 日本日立公司; 紫外可见分光光度计(UV-Vis, UV-1700 型), 日本岛津公司; X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI-5702 型), 菲利普公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨: 称取 0.5g 石墨粉和 0.5g 硝酸钠的固体混合物, 加入到适量的浓硫酸中, 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)冰水浴磁力搅拌一段时间, 温度不高于 20℃^[11], 分次加入 3g 高锰酸钾, 控制反应温度不超过 35℃, 继续搅拌 60min, 缓慢加入一定量的去离子水, 继续搅拌 30min 后, 加入适量双氧水, 搅拌至无气泡产生, 使溶液呈亮黄色, 趁热过滤, 洗涤, 采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)60℃干燥, 即制得氧化石墨, 备用。

1.2.2 RGO-PEI-TiO₂ 的制备

称取 4mL 氧化石墨(30mg/mL)于 50mL 的梨形瓶中并加入 20mL 二次蒸馏水, 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)磁力搅拌 20min, 采用超声波仪(VGT-1990QT 型, 深圳市固特宏业机械设备有限公司)超声 1h 后, 加入一定量的 PEI^[12], 采用磁力搅拌器(JB-3 型, 江苏澳华有限公司)磁力搅拌 20min, 超声 1h 后, 再加入硫酸钛依次超声、搅拌 2h 直到形成浅灰色均相悬浮液, 将得到的混合溶液采用聚四氟乙烯内衬高压釜(KH-50 型, 50mL, 上海凌科实业发展有限公司)在温度为 180℃ 条件下水热作用 3h, 冷却至室温, 过滤, 用去离子水洗涤固体产物, 最后将产物采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司)60℃干燥 6h, 即制得 RGO-PEI-TiO₂ 复合材料。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F 型, 日

本电子 JEOL 株式会社)对样品的形貌进行观察。采用透射电子显微镜(TEM, H7650 型, 日本日立公司)对样品的晶粒结构进行测试。采用紫外可见分光光度计(UV-Vis, UV-1700 型, 日本岛津公司)对样品的吸光度进行测试。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI-5702 型, 菲利普公司)对样品的结合能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

RGO-PEI-TiO₂ 的 SEM 图见图 1。从图可以看出, RGO-PEI-TiO₂ 中 TiO₂ 纳米线很好的负载在石墨烯的表面, 这有利于提高 TiO₂ 纳米线的光催化活性, TiO₂ 纳米线呈线状形式, 直径大小比较均匀一致, 并且有的纳米线穿梭在不同的石墨烯之间, TiO₂ 纳米线表面比较光滑, 石墨烯出现褶皱, 并且有部分包裹着 TiO₂ 纳米线, 这有助于提高电子转移到 TiO₂ 的速率, 此外 TiO₂ 纳米线负载在石墨烯的表面, 有利于增加光催化反应中的活性位点, 从而提升光催化效果。



图 1 RGO-PEI-TiO₂ 的 SEM 图

2.2 TEM 分析

RGO-PEI-TiO₂ 的 TEM 图见图 2。从图可以看出, RGO-PEI-TiO₂ 中 TiO₂ 纳米线在石墨烯表面有很好的分散性, 大部分的 TiO₂ 纳米线生长的直径大小比较均匀, TiO₂ 纳米线的直径 20~70nm, TiO₂ 纳米线负载在石墨烯的表面, 有助于提高电子转移到 TiO₂ 的速率, TiO₂ 在 RGO 表面以晶体的状态生长且晶粒发育良好。

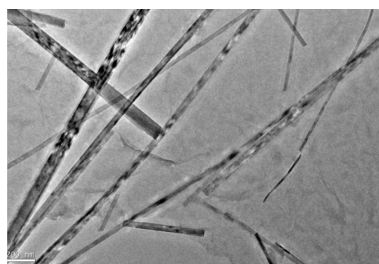


图 2 RGO-PEI-TiO₂ 的 TEM 图

2.3 XPS 分析

RGO-PEI-TiO₂ 的 XPS 谱图见图 3。从图可以看出,459.0eV(2p_{3/2})和 464.8eV(2p_{1/2})的峰是 TiO₂ 中 Ti—O 的特征峰, $\Delta E_n = E_n(\text{Ti } 2p_{1/2}) - E_n(\text{Ti } 2p_{3/2}) = 5.8\text{eV}$, 与 Ti⁴⁺ 的结合能一致^[13], 同时在 455.1eV(2p_{3/2})和 461.2eV(2p_{1/2})的峰可归属为 RGO-TiO₂ 中 C 代替 O 生成的 Ti—C 的特征峰, 说明 TiO₂ 以化学键的形式与石墨烯相连^[14], 在 532.3eV 的峰是 TiO₂ 纳米线表面上 Ti—OH 的特征峰和 RGO-TiO₂ 中 Ti—O—C 的特征峰^[14], 531.3eV 的峰是石墨烯表面上 C—OH 的特征峰^[15], 在 530.7eV 的峰是 C=O 和 O=C—OH 的特征峰, 在 534.1eV 的峰是 C—O 的特征峰, 说明氧化石墨的还原不是很彻底。

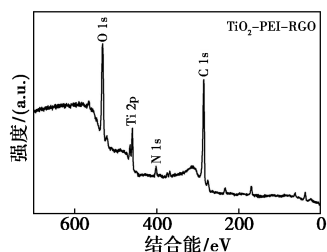


图 3 RGO-PEI-TiO₂ 的 XPS 谱图

2.4 催化剂活性分析

以甲基橙为降解底物, 测定 TiO₂-PEI-RGO、TiO₂-RGO 和 TiO₂ 降解前后的吸光度来评价催化剂的性能。紫外光激发下催化降解甲基橙的催化活性曲线见图 4。从图可以看出, 以 TiO₂ 作为参照来对比紫外光激发下其他 2 种催化剂的活性, 随着降解时间的延长, TiO₂-PEI-RGO、TiO₂-RGO 和 TiO₂ 对甲基橙的降解率呈快速增长态势, 其中 TiO₂-PEI-RGO 表现出最高的催化活性, 在降解 5h 条件下, TiO₂-PEI-RGO 将甲基橙基本降解完全, 对甲基橙的降解率达到 100%, TiO₂-PEI-RGO 的催化活性较 TiO₂-RGO 好, 说明 PEI 的加入, 降低了石墨烯的团聚, 对催化剂的活性有一定的提高。

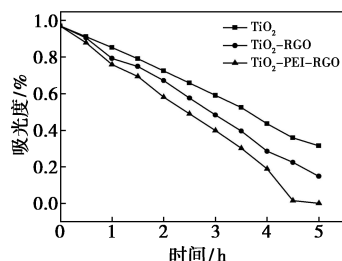


图 4 紫外光激发下催化降解甲基橙的催化活性曲线图

3 结论

采用改进的 Hummers 法和水热法, 以硫酸钛为钛源, 采用一种温和的方法制得 RGO-PEI-TiO₂ 复合催化剂。研究结果表明: RGO-PEI-TiO₂ 具有 TiO₂ 线形生长良好、大小均匀一致和分散性好的特点, 在紫外光激发, 降解 5h 条件下, RGO-PEI-TiO₂ 对甲基橙的降解率达到 100%。石墨烯作为催化反应中光生电子的转移通道, 明显提高了电子转移到 TiO₂ 的速率, 而 PEI 的加入在很大程度上降低了石墨烯的团聚, 提高了电子转移的速率, 提升了催化剂的催化活性。

参考文献

- [1] 陈拥军, 韦秋芳, 掺铁二氧化钛纳米线的合成及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(2): 192-196.
- [2] 王勇. 二氧化钛纳米线的水热法制备与温度对其晶型的影响[J]. 中国教育技术装备, 2010(24): 140-141.
- [3] 杜军, 石佳光, 黄晶晶, 等. 金属掺杂的二氧化钛纳米线的研究进展[J]. 材料导报 A(综述篇), 2012, 26(2): 20-24.
- [4] 朱涛, 刘爱云, 张建芹, 等. 二氧化钛纳米线的制备及其光学性能研究[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(4): 20-23.
- [5] 石晓敏, 马颖, 白石, 等. CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ 复合纳米线制备及表征[J]. 北京工业大学学报, 2015, 41(12): 1891-1896.
- [6] 万李, 冯嘉猷. Cd/TiO₂ 复合半导体薄膜的制备及其光催化性能[J]. 环境科学研究, 2009, 22(1): 95-98.
- [7] 王昭, 毛峰, 黄祥平, 等. TiO₂/石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(2): 267-271.
- [8] 戴博琳, 陶红, 宋晓峰, 等. 不同形态二氧化钛-石墨烯复合材料的表征及光催化性能研究[J]. 理化检验-化学分析, 2016, 52(2): 129-135.
- [9] 裴福云, 徐慎刚, 刘应良, 等. 染料敏化二氧化钛-石墨烯杂化材料光催化水分解制氢[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 3062-3069.
- [10] 郑兴芳. 水热法制备纳米氧化物的研究进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(8): 9-11.
- [11] 马文石, 周俊文, 程顺喜. 石墨烯的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(4): 719-722.
- [12] 李冲, 贾丽萍, 马荣娜, 等. 聚乙烯胺功能化石墨烯修饰电极同时测定抗坏血酸、多巴胺、尿酸和色氨酸[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1282-1290.
- [13] Zhang H Y, Ji T H, Li L L, et al. Preparation and characterization of room-temperature ferromagnetic Ni-doped TiO₂ nanobelts[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2008, 24(4): 607-611.
- [14] 张新亚, 宋子健, 周府治, 等. 氟氮共掺杂二氧化钛/还原氧化石墨烯复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 919-925.
- [15] 张延霖, 吴宏海, 蔡文娟. 高活性碳氮共掺杂二氧化钛纳米线的制备与应用[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2015, 47(3): 39-44.

收稿日期: 2017-06-06

修稿日期: 2018-07-23