

氧化石墨烯对亚甲基蓝的可见光催化降解

刘洋洋¹ 顾宝珊^{1*} 郑艳银^{1,2} 梁东明¹ 杨培燕¹ 张启富¹

(1.中国钢研科技集团有限公司先进金属材料涂镀国家工程实验室,北京 100081;

2.河北科技大学材料科学与工程学院,石家庄 050000)

摘 要 用改良的 Hummers 法制得了氧化石墨烯,对其微观形貌、成分和结构进行了表征,并使用亚甲基蓝溶液测试其光催化效率。通过 SEM、TEM、Raman 分析表明,得到的是少层氧化石墨烯,碳氧原子数比在 3:1 左右。荧光共聚焦光谱显示,所得到的氧化石墨烯在 420~700nm 的光波谱范围内都有特征吸收峰。氧化石墨烯能够迅速吸附亚甲基蓝分子,然后对其进行光催化降解,在亚甲基蓝浓度为 40mg/L、氧化石墨烯浓度为 10mg/L 时,降解率能达到 40%。之后,初步探究了氧化石墨烯的光催化机理。

关键词 氧化石墨烯,亚甲基蓝,可见光催化,羟基自由基

Degradation of methylene blue by graphene oxide under visible-light irradiation

Liu Yangyang¹ Gu Baoshan¹ Zheng Yanyin^{1,2} Liang Dongming¹ Yang Peiyan¹ Zhang Qifu¹

(1.New Metallurgy High-Tech Group Co.,Ltd.,Beijing 100081;2.School of Materials Science and Engineering,Hebei University of Science & Technology,Shijiazhuang 050000)

Abstract The graphene oxide was prepared by modified Hummer method. Its microstructure, composition and structure were characterized and the photocatalytic efficiency was tested using methylene blue solution. SEM, TEM and Raman analysis showed that few layer graphene oxide was obtained, and the ratio of carbon to oxygen was about 3:1. Fluorescence confocal spectroscopy showed that the dispersion of graphene oxide had characteristic absorption peaks in the range of 420~700nm. It was found that the methylene blue molecule was rapidly adsorbed then degraded by the graphene oxide under visible light. The degradation efficiency could reach 40% when the catalyst concentration was 10mg/L and the concentration of methylene blue was 40mg/L. Its photocatalytic mechanism was also discussed then.

Key words graphene oxide, methylene blue, visible-light catalysis, hydroxyl radical

近年来,水资源短缺对人类社会发展的制约越发明显^[1],调查显示,目前我国地表水只有 39.9% 达到了可供人类生活饮用的水质标准^[2]。严峻的水污染形势催生了各种水处理技术。1972 年,Fujishima 和 Honda 的研究表明,TiO₂ 的光催化作用能够将水分解成氢气和氧气^[3],半导体光催化处理污水技术开始进入人们的视野。目前光催化剂的材料主要是 ZnO^[4-6] 和 TiO₂^[6-11],还有 SnO₂^[10] 和 Cu₂O^[12] 等。根据文献,ZnO 的禁带宽度为 3.2eV, TiO₂ 为 3.2eV, SnO₂ 为 3.5eV,它们所需激发光波长均在紫外区域^[11],对于无杂化 ZnO 和 TiO₂ 光催化效率的研究也多集中在紫外光领域^[4-8,10]。但在水处理过程中,光催化剂的用量远远大于有机污染

物的含量^[5,8],制约了它在实际工程领域的应用。

作为一种新兴材料,石墨烯具有很多独特的物理化学性能。在光催化处理污染物领域,石墨烯因其超高的载流子迁移率以及共轭的 π - π 结构等电学特性,被广泛应用到半导体光催化技术中。最新研究表明,以 ZnO、TiO₂ 为主要成分,以还原氧化石墨烯(rGO)为骨架的材料,在可见光下具有催化效果^[13-19]。这是因为一方面氧化石墨烯(GO)共轭结构的存在延缓了电子-空穴对的复合,另一方面可能是 GO 的费米能级较低,使整体结构的吸收光谱扩展到可见光领域。但是相比单一的金属氧化物半导体,与 GO 的复合使成本大大提高。

在外加条件相同的情况下,光催化材料的禁带

作者简介:刘洋洋(1991-),男,硕士研究生,主要从事石墨烯材料研究。

联系人:顾宝珊,博士,教授。

宽度决定了价带电子能否成功跃迁。石墨烯具有优秀的导电性,而 GO 属于半导体,并且禁带宽度随着氧化程度的不同而变化,处于 $2.4 \sim 4.3\text{eV}$ 之间^[20-21];对应的本征吸收波长限则为 $288 \sim 516\text{nm}$,在可见光下可能具有光催化效果。GO 在水中具有良好的分散性,相比金属氧化物,其与有机物的接触面积大大增加,因而催化能力可能更强^[14],并且制备成本也低于与金属氧化物的复合材料,更具有工业价值。目前虽然有证据表明 GO 具有光催化分解水的能力^[20-21],但单独使用作为光催化剂催化降解有机物的研究还没有报道。

在本研究中,本课题组制作得到 GO,并对其进行了表征;然后使用亚甲基蓝(MB)溶液研究了 GO 可见光谱范围(光照波长大于 380nm)内的光催化降解效果,并探究了其可能的作用原理。

1 实验部分

1.1 试剂

二甲基亚砜(DMSO,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;MB(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;鳞片石墨(500 目)、硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、双氧水和稀盐酸均为分析纯,均来自北京化工厂。

1.2 仪器

分析天平(YP-B2003),上海光正医疗仪器有限公司;反应釜(GDXH—50-30+200),上海科兴仪器有限公司;超声波分散器(LC-1500),宁波立诚仪器有限公司;台式高速离心机(TG1850-WS),上海卢湘仪离心机仪器有限公司;分光光度计(722s),上海菁华科技仪器有限公司;LED 全光谱光源(YS-366000E20);扫描电镜及能谱仪(Quanta-650FEG),广州贝拓仪器设备有限公司;透射电镜(JEM-2100F),日本电子株式会社;超分辨率荧光显微镜(Nikon N-SIM/STORM),国祥贸易股份有限公司;Raman 光谱仪(K-Sens-532),上海复享光学股份有限公司。

1.3 GO 及其分散液的准备

使用改良的 Hummer 法^[22]制作 GO:将 2g 鳞片石墨和 2g 硝酸钠加入 100mL 浓硫酸中,在 0°C 下搅拌;之后缓慢加入 12g 高锰酸钾,继续搅拌 90min;之后升温到 40°C 继续搅拌 2h,缓慢加入 80mL 去离子水和 10mL 30%(wt,质量分数,下同)的双氧水,搅拌 10min 后取出。

将得到的 GO 用去离子水洗涤,分离干燥,再分散于水中,得到浓度为 5mg/mL 的 GO 水溶液,记为 M-05。

1.4 样品分析

使用型号为 Quanta-650FEG 扫描电镜(SEM)、JEM-2100F(HR)透射电镜(TEM)和 Quanta-650FEG 能谱仪(EDAX)进行 GO 的微观形貌和成分分析。用 Nikon N-SIM/STORM 超分辨率荧光显微镜对 GO 进行 405nm 波长激光扫描,研究其光学吸收特性。使用 K-Sens-532 Raman 光谱仪测得 GO 的 Raman 光谱,对其进行结构分析。

1.5 光催化实验

通过降解 MB 溶液来评估 GO 的光催化效率,本研究中所有 MB 溶液浓度均为 40mg/L 。实验开始时,在溶液中加入 1mL M-05,调整 GO 浓度为 10mg/L ,振荡混匀。将该实验体系置于黑色实验箱中,保证不受外界光源的干扰,实验体系与光源的距离保持约 30cm ,温度约为 $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 。先将实验体系在黑暗中静置 min,之后光照,每隔一定时间将体系中的液体振荡混匀,取出 6mL 溶液,离心除去光催化剂后进行测试。用 722s 型分光光度计在 664nm 波长(实验测得 MB 在波长为 664nm 的光照下有最大吸收峰)光照下确定 MB 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 GO 的表征分析

2.1.1 SEM 与 EDAX 分析

图 1 为 GO 和鳞片石墨的 SEM 图。由图 1 可以看出,鳞片石墨呈片层结构(图 1b),片层表面很平整,并堆积在一起。GO 也是层状结构(图 1a),但片层上有典型的石墨烯褶皱和卷曲。

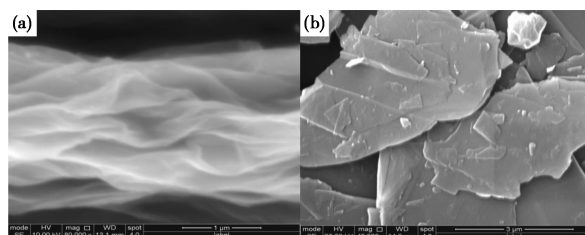


图 1 GO(a)和鳞片石墨(b)的 SEM 图

表 1 是 GO 的 EDAX 分析结果,计算得出 C 和 O 的质量比约为 $1.97:1$,原子含量比约为 $2.63:1$,可见所制得的 GO 有较多的含氧官能团。

表 1 GO 的 EDAX 分析结果

元素	C	O	Au
质量分数/%	63.24	32.05	4.71
数量分数/%	72.20	27.47	0.33

2.1.2 TEM 分析

采用放大倍数更高的 TEM 分析 GO 的形貌

(图2)。图2中显示GO片层为带有褶皱的薄纱状,可以看出经过Hummers法氧化剥离,层与层之间已经脱离,在水中分散良好,层数很少。在这种情况下由于热力学原因,片层会自然出现褶皱,这是石墨烯基本结构的典型特征。

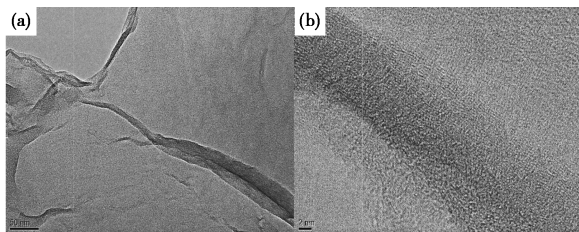


图2 在50000(a)和500000(b)倍数下GO的TEM图

2.1.3 Raman 光谱分析

图3是制备的GO样品M-05和rGO的Raman谱图。由图可见,GO在 1350cm^{-1} 附近有D峰, 1583cm^{-1} 左右的是G峰,在 2700cm^{-1} 处有不明明显的2D峰;并且 I_D/I_G 比值约为0.875,显示其存在较多的缺陷,2D峰很小,表明所制得的GO氧化程度较高^[23-24]。将GO家用微波炉在800W功率下微波处理15s得到rGO,其 I_D/I_G 比值约为0.537,2D峰也很明显,说明其氧化程度较低,即被还原的程度较高。

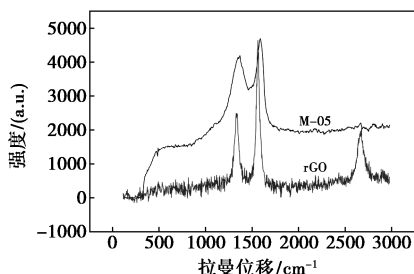


图3 GO和rGO的拉曼谱图

2.1.4 荧光共聚焦激发光谱分析

图4为制备的GO样品M-05的荧光共聚焦激发光谱图。本荧光共聚焦激发光谱分析是用405nm波长的激光扫描GO,GO在激光照射下被激发而发光,测量激发光的能量后得到谱图,谱图反

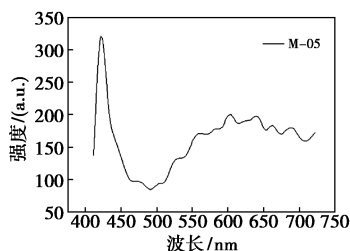


图4 GO的荧光共聚焦激发光谱图

应出该物质在相应波长激光的光致发光能力。从图4中可以看出,实验得到的GO在425nm处有一个强的发射峰,在500~700nm光波之间也有很多强度不一的发射峰。GO在这一区间的发射峰的分布与其不同氧化程度密切相关。

2.2 GO 光催化效果研究

利用MB溶液来检验GO的光催化效果,结果见图5—图8。

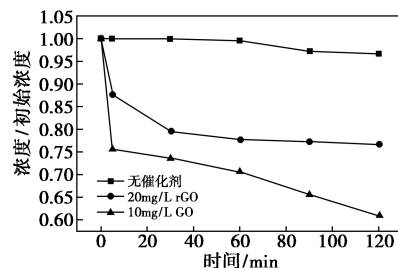


图5 不同条件下MB的光降解曲线图

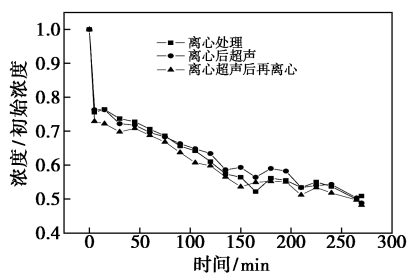


图6 10mg/L GO经离心-超声-离心的光降解曲线图

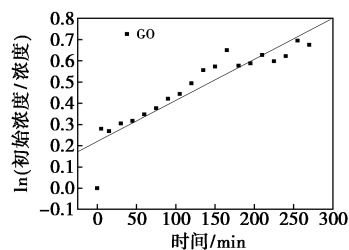


图7 GO降解的反应动力学曲线图

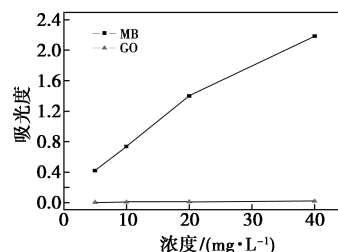


图8 不同浓度的GO和MB在664nm波长光线下的吸光度曲线图

图5显示了在2h的可见光照射下MB的自降解及加入rGO和GO后的光降解测试结果。从图中可以看出,加入GO的2h内,MB浓度有大幅度

的下降,达到了 39%;而 rGO 对 MB 的降解效率明显低于 GO,只有 22%,且在 30min 后 MB 浓度变化很小,推测是由于 rGO 被还原的部分不具有光催化效果,可能仅体现吸附效应。没有添加催化剂的一组浓度下降幅度只有约 5%,证明另外两组 MB 浓度的降低确实是加入催化剂所致。

图 5 中,加入 GO 的一组,MB 的浓度在最初 5min 有一个断崖式的下降,之后则按照一定的速率缓慢下降。开始阶段的 5min 反应体系是在暗处,因此 MB 浓度的下降主要是催化剂起到了吸附作用。每间隔 15min 进行一次测试,取样后进行离心-超声-再离心处理,超声阶段的功率是 250W,时间是 8min。以浓度为 10mg/L 的 GO 为例,各阶段的效果对比如图 6 所示。从图 6 中可以看出,3 种处理方式测量得到的曲线虽然不完全重合,但互有交叉,且每个时间点对应的 3 个数值差距很小。说明 GO 对 MB 的吸附不会影响到实验结果。有研究显示^[25],GO 对于 MB 的吸附曲线和时间的关系几乎是一条直线,即在 5min 内吸附作用已经完成,不会对后续降解作用产生影响。

在 5min 之后,溶液的吸光度呈缓慢下降的趋势。图 7 是依据 Langmuir-Hinshelwood 公式得到的加入 10mg/L GO 后反应的动力学曲线,可以看出在经过吸附阶段后,GO 对未吸附的 MB 的光催化降解基本遵循准一级反应动力学公式,反应速率常数为 $1.93 \times 10^{-3} / \text{min}$ 。推测这个阶段的反应分成两个部分,即吸附在 GO 片层上的 MB 分子的分解以及未被吸附的 MB 分子的分解,前者无法通过吸光度的改变来判断,后者符合准一级反应动力学,和 ZnO、TiO₂ 催化降解污染物相似。

由于 GO 在水中能形成良好的分散液,为了避免其在确定 MB 吸光度时产生干扰,测定了不同浓度 GO 在 664nm 光线下的吸光度,如图 8 所示。可以看出在 664nm 波长光照下,相对同浓度的 MB,GO 的吸光度数值很小,(以浓度为 20mg/L 的 GO 为例,实验用 MB 的吸光度是 2.201, $0.009 / 2.201 = 0.00409$,不足 1%)因而溶于水中的 GO 对 MB 浓度测定的影响可以忽略。

2.3 GO 光催化原理分析

DMSO 可以与羟基自由基反应,常被用来测定自由基含量。本实验用其作为羟基自由基捕获剂,验证 GO 的光催化机理,效果如图 9 所示。

由图 9 可以看出,在最初阶段,MB 浓度下降程度不变;而在后续反应阶段中,DMSO 的加入抑制

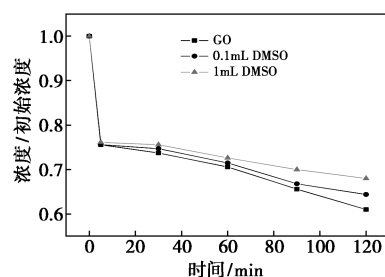


图 9 DMSO 作用下 MB 降解曲线图

了 MB 的分解,抑制作用的强度与 DMSO 的浓度成正比相关。这证明在初始 5min 内 GO 发挥了吸附作用;之后 MB 浓度的持续降低并不是吸附的结果,而是加入 GO 后水中产生了羟基自由基,对 MB 分子产生了降解作用。所以当加入作为自由基捕获剂的 DMSO 后,羟基自由基含量下降,降解效果随之下降。图 10 为 GO 光催化降解 MB 示意图。

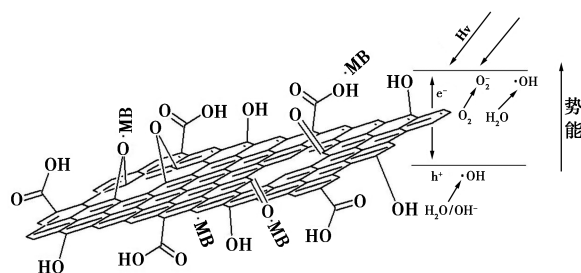
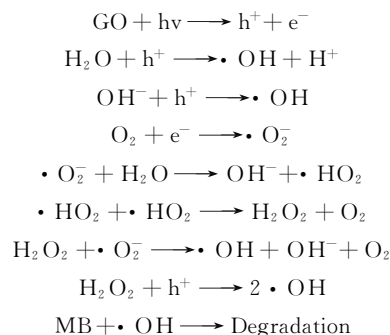


图 10 GO 光催化降解 MB 示意图

在光照下,GO 吸收光子能量,光催化机理可以用下面的反应式解释。



GO 作为光催化剂降解 MB 的原理和金属氧化物材料基本一致,都是材料吸收光子后,电子跃迁,产生光生电子-空穴对。空穴与 H₂O 和 OH⁻ 反应产生羟基自由基,光生电子则结合水中的氧生成过氧化物,最终也产生羟基自由基。但相较于 ZnO、TiO₂,由于含氧基团的存在,一方面,GO 的禁带宽度可以更小^[20-21],本征吸收波长限也就更大,在可见光下也可以完成对染料的光催化降解。另一方面,含氧基团对 MB 分子也有很强的吸附作用,催化产生的羟基自由基可以更快产生作用。并且石墨烯

本身所具有的共轭 π 键结构促进了电子传输,从而抑制光生电子-空穴对的复合,提升了反应速率。

3 结论

用改良的 Hummers 法制备了 GO:

(1)表征分析表明,得到的材料是少层 GO,在可见光谱范围内有特征吸收峰。

(2)在可见光谱范围内用 GO 处理 MB 溶液,GO 首先发挥吸附作用,随后表现出光催化降解作用。在 MB 浓度为 40mg/L、GO 浓度为 10mg/L 时,2h 后对 MB 降解率能达到 40%。

(3)在可见光作用下,GO 在溶液中对 MB 的降解符合羟基自由基光催化机理。

参考文献

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades[J]. *Nature*, 2008, 452(7185): 301-10.
- [2] Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. 2016 Report on the state of environment in China [R/OL]. Beijing Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, 2017.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37.
- [4] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(14): 2664-2672.
- [5] Pinna M V, Pusino A. Direct and indirect photolysis of cyhalofop in aqueous systems[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 817-821.
- [6] Marinho B A, de Liz M V, Lopes Tiburtius E R, et al. TiO₂ and ZnO mediated photocatalytic degradation of E2 and EE2 estrogens[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences Official Journal of the European Photochemistry Association & the European Society for Photobiology*, 2013, 12(4): 678-83.
- [7] An W J, Wang W N, Ramalingam B, et al. Enhanced water photolysis with Pt metal nanoparticles on single crystal TiO₂ surfaces[J]. *Langmuir*, 2012, 28(19): 7528-7534.
- [8] Xu J, Teng F, Xu C, et al. Unique anatase TiO₂ twinning crystals formed by high-energy {001} facets and the improved photocatalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 13011-13020.
- [9] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 125(33): 331-349.
- [10] Vinodgopal K, Kamat P V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 841-5.
- [11] Tobiska W K. Developments in modeling solar 2000 VUV irradiances associated with the atmosphere and ionosphere[J]. *Spacewx Com*, 2004.
- [12] Yang L X. High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ p-n heterojunction network catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7641-6.
- [13] Morawski A W, Kusiak-Nejman E, Wanag A, et al. Photocatalytic degradation of acetic acid in the presence of visible light-active TiO₂-reduced graphene oxide photocatalysts[J]. *Catalysis Today*, 2017, 280: 108-113.
- [14] Beura R, Thangadurai P. Structural, optical and photocatalytic properties of graphene-ZnO nanocomposites for varied compositions[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2017, 102: 168-177.
- [15] Parameshwari R, Jothivenkatachalam K, Banks C E, et al. Acid-free co-operative self-assembly of graphene-ZnO nanocomposites and its defect mediated visible light photocatalytic activities[J]. *Physica B Condensed Matter*, 2017, 506: 32-41.
- [16] Lee J E, Khoa N T, Kim S W, et al. Fabrication of Au/GO/ZnO composite nanostructures with excellent photocatalytic performance[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 164: 29-35.
- [17] Pawar R C, Lee C S. Single-step sensitization of reduced graphene oxide sheets and CdS nanoparticles on ZnO nanorods as visible-light photocatalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 144(1): 57-65.
- [18] Sun H, Liu S, Liu S, et al. A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅, in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 146(3): 162-168.
- [19] 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.
- [20] Yeh T F, Syu J M, Cheng C, et al. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(14): 2255-2262.
- [21] Yeh T F, Chan F F, Hsieh C T, et al. Graphite oxide with different oxygenated levels for hydrogen and oxygen production from water under illumination; the band positions of graphite oxide[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(45): 22587-22597.
- [22] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [23] Su C Y, Lu A Y, Xu Y, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(3): 2332-9.
- [24] Lei Y, Chen F, Luo Y, et al. Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2014, 593(6): 122-127.
- [25] Zhang W, Zhou C, Zhou W, et al. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2011, 87(1): 86-90.

收稿日期: 2017-11-01