

TiO₂-GO 复合光催化剂的制备及其 对硝基酚类污染物的降解性能

勾明雷¹ 段欣瑞¹ 袁云霞² 牛青山¹

(1.河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471023;2.河南科技大学食品与生物工程学院,洛阳 471023)

摘 要 采用水热法制备了二氧化钛-氧化石墨烯(TiO₂-GO)复合光催化剂,采用 X 射线多晶粉末衍射和扫描电镜对其性质进行了表征,并以对硝基酚为目标污染物,考察了复合光催化剂在可见光和紫外光照射下的降解性能。结果表明:GO 掺杂既能提高 TiO₂ 颗粒的分散度,增加其比表面积,又能降低光生电子与空穴的复合几率,提高光催化活性。另外,GO 掺杂还将 TiO₂ 的光响应范围拓展至了可见光区域。

关键词 二氧化钛,氧化石墨烯,光催化,对硝基酚

Synthesis of TiO₂-GO composite photocatalyst and its degradation performance for nitrophenol

Gou Minglei¹ Duan Xinrui¹ Yuan Yunxia² Niu Qingshan¹

(1.School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023; 2.College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract TiO₂-GO composite photocatalyst was synthesized by hydrothermal method, and XRD and SEM were employed to analyze its properties. Taking p-nitrophenol as a target pollutant, the degradation performances of TiO₂-GO were investigated under visible and ultraviolet light, respectively. The results showed that introduction of GO increased the dispersion and specific surface area of TiO₂, as well as reducing the photogenerated electron-hole pair recombination rate, thus improving the photocatalytic activity. In addition, the spectral response of TiO₂ was also enlarged to visible range under doping with GO.

Key words titanium dioxide, graphene oxide, photocatalysis, nitrophenol

硝基酚类化合物是一种人工合成的难降解有机物,广泛应用于橡胶、火药、防腐剂、杀虫剂、色素和染料等工业^[1-2]。这类物质具有“致癌、致畸和致突变性”的特点,对生物活性体能产生强烈的毒性,已被美国环保局(USEPA)列为优先控制的污染物,明确规定在自然界水体中的浓度要控制在 10×10^{-6} 以下^[3]。

光催化降解有机污染物是近年来新兴的方法之一,与生化处理方法相比,具有降解率高、成本低、无二次污染等优点^[4-5]。二氧化钛(TiO₂)是目前为止研究最为广泛的一种半导体光催化剂,它价格低廉、氧化能力强、光催化活性高、无毒无害^[6-8]。但 TiO₂ 具有较宽的禁带带隙($E_g = 3.2 \text{ eV}$),只有在紫外光

照射下才具有明显的催化活性,另外被紫外光激发的光生载流子很容易发生复合,量子效率较低,这些都成为制约其性能发挥的主要因素^[9-10]。对 TiO₂ 进行掺杂改性是提高其催化性能的有效方法^[11]。氧化石墨烯(GO)具有良好的电荷流动性、较高的比表面积和导热性^[12-14],将 GO 掺杂在 TiO₂ 中,可大大增加 TiO₂ 的比表面积和活性位点,进而增加光生电子与空穴的分离程度,提高其光催化活性^[15-16]。GO 的碳原子能够与 TiO₂ 的钛原子进行杂化,有效降低 TiO₂ 的带隙能,将 TiO₂ 的光响应范围拓展至可见光区域^[17]。

本研究采用水热法制备了 TiO₂-GO 复合光催化剂,采用 X 射线多晶粉末衍射和扫描电镜对其性

基金项目:河南省科技攻关基金(182102310795);河南科技大学博士科研基金(13480049)

作者简介:勾明雷(1984-),男,博士,副教授,主要研究方向为非均相催化及绿色工艺。

质进行了表征,并以对硝基酚为目标污染物,考察了复合光催化剂分别在可见光和紫外光照射下的降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂

石墨粉、浓硫酸(98%)、磷酸(85%)、过氧化氢(30%)、高锰酸钾、无水乙醇、无水乙酸、钛酸四丁酯、对硝基酚,均为分析纯试剂,使用前未作任何处理。

1.2 TiO₂-GO 复合光催化剂的制备

以石墨粉为原料,采用改进的 Hummers 法^[18]制备 GO。在 0℃ 冰浴中,将 30mL 98% 浓硫酸、1g 石墨粉和 4g KMnO₄ 固体混合,搅拌 2h;将混合物加入到聚四氟乙烯水热反应釜中,在 80℃ 下反应 1h;反应结束后,将混合物倒入 500mL 烧杯,此时溶液为土黄色,加入 150mL 去离子水,再滴加 3~5mL 30% 过氧化氢溶液,搅拌 1h;静置陈化,弃去上层清液,剩余混合物用 5% 稀 HCl 溶液和去离子水反复洗涤至中性;最后在超声清洗器中分散 40min,放入培养皿中冷冻干燥,即可得 GO 粉末。

称取 100mg GO 粉末,加入 150mL 去离子水,超声分散 2h;量取 15mL 钛酸四丁酯,缓慢滴加到上述混合液中,滴加过程中不断搅拌;将混合液倒入聚四氟水热反应釜,在 180℃ 下反应 10h;用无水乙醇和去离子水反复洗涤至中性,过滤,60℃ 下干燥 24h,即可得到 TiO₂-GO 复合光催化剂。

1.3 TiO₂-GO 复合光催化剂的降解性能测定

以对硝基酚为目标污染物,采用氙灯光源系统(CEL-HXUV300 型,北京中教金源科技有限公司),分别在可见光和紫外光下对 TiO₂-GO 复合光催化剂的降解性能进行测试,并与 TiO₂ 作对比,光源工作电压 14V,工作电流 15A。

称取 0.09g 对硝基酚,加入 200mL 去离子水充分溶解,置于石英反应器中;称取一定量催化剂,加入到石英反应器中,遮光条件下搅拌 24h,使对硝基酚在催化剂表面达到吸附平衡;取少量溶液,在 $\lambda = 376\text{nm}$ 测定其吸光度值,记为 A_0 ;调整光源为可见光或紫外光,照射整个反应系统,每隔 1h 取出少量溶液,测定其吸光度值,记为 A_t (t 为反应时间)。根据式(1)计算对硝基酚的降解率。

$$\text{降解率 } \eta(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Burx D8A 型,德国

布鲁克公司)对样品的物相结构进行测试,Cu 靶, $k\alpha$ 射线($\lambda = 0.1541\text{nm}$),电压 40kV,电流 30mA,扫描范围 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$,扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$;使用扫描电镜(SEM, JSM-5610LV 型,日本 JEOL 公司)对样品的形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂-GO 复合光催化剂的表征分析

催化剂的晶相结构是决定其活性的主要因素,采用 XRD 对 TiO₂ 及 TiO₂-GO 的晶相结构进行了表征,结果见图 1。由图可知,两种物质具有相似的特征衍射峰,都属于锐钛矿型结构(JCPDS-PDF: 89-4921)^[19]。主要特征衍射峰 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.7° 、 48.0° 、 53.9° 、 54.9° 、 62.8° 、 69.1° 、 70.3° 、 75.2° 、 82.9° ,分别对应锐钛矿型晶体的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)、(224)晶面。TiO₂ 的特征衍射峰强度较 TiO₂-GO 高,说明 GO 掺杂使得 TiO₂ 的结晶度和规整度有所下降。XRD 谱图中没有发现 GO 组分的特征衍射峰,这是因为 GO 的加入量较小,低于仪器检测限。

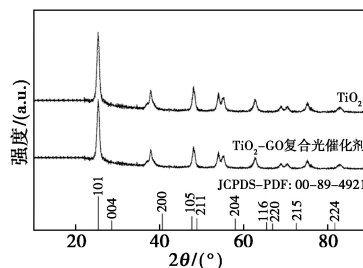


图 1 TiO₂ 及 TiO₂-GO 复合光催化剂的 XRD 谱图

催化剂的晶粒大小也是影响其活性的因素,一般来说晶粒越小,其相应比表面积越大,催化活性越高^[20]。根据 XRD 谱图,通过 Scherrer 公式(式 2)对 TiO₂ 及 TiO₂-GO 晶粒大小进行了计算。取 $K = 0.89$, $\lambda = 0.1541\text{nm}$,根据 $2\theta = 25.3^\circ$ 处衍射峰的半高宽,计算得到 TiO₂ 和 TiO₂-GO 的晶粒大小分别为 14.0nm 和 13.4nm。

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

式中, d_{hkl} 为晶体在 hkl 方向的体平均厚度, nm; K 为常数; λ 为 X 射线波长, nm; β 为衍射峰半高宽, 弧度; θ 为衍射角, ($^\circ$)。

图 2 为 TiO₂ 及 TiO₂-GO 复合光催化剂的 SEM 图。由图可见, TiO₂ 及 TiO₂-GO 复合光催化剂的表面比较粗糙,颗粒之间很容易发生团聚,形成

各种不规则形状的大块固体。与 TiO_2 相比, TiO_2 -GO 颗粒之间的团聚现象有所改善, 分散程度提高, 颗粒大小比较均匀, 这可能是因为 GO 具有良好的导电性, 使得颗粒之间静电作用力减弱。

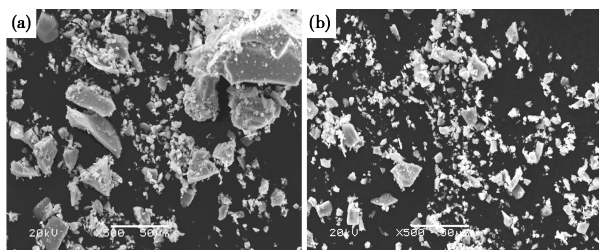


图 2 TiO_2 (a) 及 TiO_2 -GO 复合光催化剂 (b) 的 SEM 图

2.2 TiO_2 -GO 复合光催化剂催化降解对硝基酚

硝基酚类化合物是一种人工合成的难降解有机物, 工业生产过程中会产生大量的有机废水, 对环境造成严重危害。本实验以对硝基酚为目标污染物, 以 TiO_2 -GO 复合物为光催化剂, 分别在可见光和紫外光下考察了催化剂的降解性能, 结果见图 3。

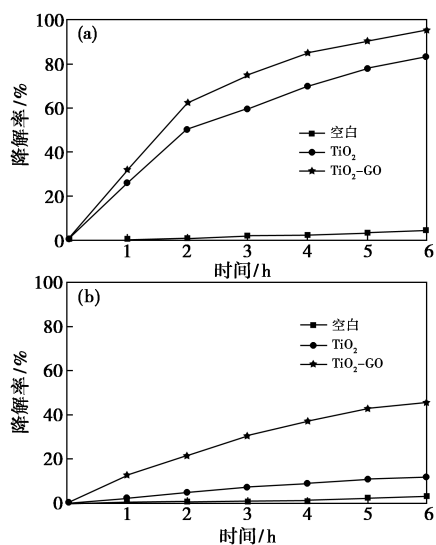


图 3 TiO_2 及 TiO_2 -GO 复合光催化剂在紫外光 (a) 和可见光 (b) 照射下对对硝基酚的降解性能变化趋势图

(反应条件: 200 mL 45 mg/L 对硝基酚溶液, 催化剂 0.05 g, 温度 25℃, pH=7)

由图可知, 无论在可见光还是在紫外光照射下, 空白实验 (不添加任何催化剂) 中对硝基酚的降解率都较低 (<3%), 说明对硝基酚在自然光照射条件下很难自行发生降解。在紫外光下, TiO_2 和 TiO_2 -GO 复合光催化剂的初始降解率相似, 对硝基酚的降解速率都较快, 随后逐渐变慢, 这是因为随着反应的进行, 对硝基酚的浓度逐渐下降, 光催化反应速率也随之逐渐降低; 反应 6 h 后, TiO_2 -GO 复合光催化

剂的降解率可达到 100%, 而 TiO_2 的降解率只有 83% 左右, 这可能是因为 TiO_2 -GO 复合光催化剂颗粒的分散程度更高, 颗粒大小更均匀, 比表面积更大, 更有利于对硝基酚在催化剂表面发生吸附, 进而发生降解。另外, GO 具有良好的导电性, 可以快速导出光生电子, 降低光生电子与空穴的复合几率, 提高 TiO_2 的量子效率和光催化活性。

在可见光条件下, TiO_2 的初始降解速率较慢, 反应 6 h 后的降解率只有 12% 左右, 这是因为 TiO_2 具有较宽的禁带带隙, 只有在紫外光照射下才具有明显的催化活性。 TiO_2 -GO 复合光催化剂的初始降解速率明显高于 TiO_2 , 反应 6 h 后, TiO_2 -GO 复合光催化剂的降解率可达 42% 左右, 说明 TiO_2 -GO 复合光催化剂在可见光下具有更高的相应值, GO 掺杂使得 TiO_2 的光响应范围拓展至了可见光区域。

3 结论

采用水热法制备了 TiO_2 -GO 复合光催化剂。由 XRD 分析可知, TiO_2 -GO 复合光催化剂属于锐钛矿型结构, 只是 GO 掺杂使得 TiO_2 的结晶度和规整度有所下降; 由 SEM 分析可知, TiO_2 颗粒之间很容易发生团聚, 形成不规则的大块固体, 但是由于 GO 具有良好的导电性, 降低了颗粒之间静电作用力, 使得 TiO_2 -GO 颗粒之间的团聚现象有所改善, 分散程度提高; 在紫外光下照射 6 h, TiO_2 -GO 复合光催化剂的降解率可达 100%, 高于 TiO_2 (83%), 这是因为 GO 掺杂既能提高 TiO_2 颗粒的分散度, 增加其比表面积, 又能降低光生电子与空穴的复合几率; 在可见光下照射 6 h 时, TiO_2 -GO 复合光催化剂的降解率可达 42%, 而 TiO_2 的降解率只有 12%, 说明 GO 掺杂将 TiO_2 的光响应范围拓展至了可见光区域。

参考文献

- [1] Karim K, Gupta S K. Effects of alternative carbon sources on biological transformation of nitrophenols[J]. Biodegradation, 2002, 13(5): 353-360.
- [2] Takahashi K, Hojo H, Aoyama H, et al. Comparative studies on the spermatotoxic effects of dinoseb and its structurally related chemicals[J]. Reproductive Toxicology, 2004, 18(4): 581-588.
- [3] Uberoi V, Bhattacharya S K. Toxicity and degradability of nitrophenol in anaerobic systems[J]. Water Environment Research, 1997, 69(2): 146-156.

- [4] 陈崧哲,张彭义,祝万鹏,等.可见光响应光催化剂研究进展[J].化学进展,2004,16(4):613-619.
- [5] 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, 331-349.
- [6] Yan X, Jia L, Guo X, et al. Synthesis and photocatalytic activities of chlorinedoped TiO₂ pillared montmorillonite [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 14(3): 278-283.
- [7] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties and applications[J]. Advanced Materials, 2006, 18(21): 2807-2824.
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [9] Cao G X, Li Y G, Zhang Q H, et al. Self-supporting La- and F-codoped TiO₂ with high durability for continuous flow visible light photocatalysis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(5): 1252-1255.
- [10] Yin L, Zhao M, Hu H, et al. Synthesis of grapheme/tourmaline/TiO₂ composites with enhanced activity for photocatalytic degradation of 2-propanol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(8): 1307-1314.
- [11] 王家恒, 宫长伟, 付现凯, 等. TiO₂ 光催化剂的掺杂改性及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(1): 15-18.
- [12] 万臣, 彭同江, 孙红娟, 等. 不同氧化程度氧化石墨烯的制备及湿敏性能研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(5): 915-921.
- [13] Cui Y, Kundalwal S I, Kumar S. Gas barrier performance of grapheme/polymer nanocomposites[J]. Carbon, 2016, 98: 313-333.
- [14] Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6027-6053.
- [15] 武小满, 刘永建. GO 复合的混晶 TiO₂ 的光催化性能[J]. 现代化工, 2018, 38(1): 121-124.
- [16] Wang P, Wang J, Wang X F, et al. One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2013, 132: 452-459.
- [17] Chen C, Cai W, Long M, et al. Synthesis of visible-light responsive grapheme oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction[J]. ACS Nano, 2010, 4(11): 6425-6432.
- [18] Chen J, Yao B, Li C, et al. An improved hummers methods for eco-friendly synthesis of grapheme oxide[J]. Carbon, 2013, 64(11): 225-229.
- [19] Stefik M, Lee J, Wiesner U. Nanostructured carbon-crystalline titania composites from microphase separation of poly(ethylene oxide-b-acrylonitrile) and titania sols[J]. Chemical Communications, 2009(18): 2532-2534.
- [20] Bashir S, Wahab A K, Idriss H. Synergism and photocatalytic water splitting to hydrogen over M/TiO₂ catalysts: effect of initial particle size of TiO₂ [J]. Catalysis Today, 2015, 240: 242-247.

收稿日期: 2018-06-21

(上接第 110 页)

- [12] Zhang Z, Kuijer R, Bulstra S K, et al. The in vivo and in vitro degradation behavior of poly(trimethylene carbonate)[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1741-1748.
- [13] Sachlos E, Czernuszka J T. Making tissue engineering scaffolds work. Review: the application of solid freeform fabrication technology to the production of tissue engineering scaffolds[J]. European Cells and Materials, 2003, 5: 29-40.
- [14] Karp J M, Shoichet M S, Davies J E. Bone formation on two-dimensional poly(D, L-lactide-co-glycolide) (PLGA) films and three-dimensional PLGA tissue engineering scaffolds in vitro[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2003, 64(2): 388-396.
- [15] Sun H, Mei L, Song C, et al. The in vivo degradation, absorption and excretion of PCL-based implant[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1735-1740.
- [16] Yang L, Meng S, Liu D H, et al. Potential biodegradable implants from ϵ -caprolactone and D, L-Lactide copolymers: synthesis, properties, and in vivo degradation [J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2014, 19(5): 422-440.
- [17] Yang L Q, Yang D, Guan Y M, et al. Random copolymers based on trimethylene carbonate and ϵ -caprolactone for implant applications: synthesis and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5): 3714-3720.
- [18] Yang L, Li J, Meng S, et al. The in vitro and in vivo degradation behavior of poly(trimethylene carbonate-co- ϵ -caprolactone) implants[J]. Polymer, 2014, 55(20): 5111-5124.
- [19] Albertsson A C, Eklund M. In vitro degradation of poly(trimethylene carbonate), poly(trimethylene carbonate-co-caprolactone), and poly(adipic anhydride) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 57(1): 87-103.

收稿日期: 2018-06-27

修稿日期: 2018-08-17