

TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂的制备及性能研究

刘乃亮 连欣巧 姚秉华 魏婷婷 靳盼盼

(西安理工大学理学院, 西安 710054)

摘 要 以硫酸钛为钛源、抗坏血酸为还原剂,以氧化石墨烯(GO)表面活性基团为结合位点,采用一步水热法还原得到二氧化钛/还原氧化石墨烯(TiO₂/RGO)纳米复合光催化剂。扫描电子显微镜分析表明 TiO₂ 为球状颗粒,尺寸为 80~100nm,均匀分布在透明薄纱状 RGO 表面和层间。比表面积(BET)和紫外-可见光漫反射(UV-Vis)测试表明,TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂的禁带宽度为 3.02eV,比表面积为 101m²/g,平均孔径为 6.61nm,对光的吸收由纯 TiO₂ 的 384nm 扩展到 410nm,具有较好的可见光响应性。亚甲基蓝(MB)光催化降解实验表明,在光照 120min 时 MB 的降解率可以达到 97.8%,重复使用 5 次后,催化降解能力仍保持在 95.2%。TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂具有可见光响应能力,高催化活性和稳定性,原因是 RGO 作为 TiO₂ 的载体为电子和空穴提供了迁移通道,有效地防止了电子空穴对复合。

关键词 二氧化钛,还原氧化石墨烯,一步水热法,光催化降解,亚甲基蓝

Preparation and characterization of TiO₂/RGO nanocomposite photocatalyst

Liu Nailiang Lian Xinqiao Yao Binghua Wei Tingting Jin Panpan

(School of Science,Xi'an University of Technology,Xi'an 710054)

Abstract The TiO₂/RGO nanocomposite photocatalyst was synthesized by one-step hydrothermal reduction with titanium sulfate as titanium source,ascorbic acid as reducing agent and GO as template.The SEM scanning showed that TiO₂ was spherical with a size of 80~100nm and distributed uniformly on the transparent RGO surface and interface.The measurements of BET and UV-Vis illustrated that the band gap of TiO₂/RGO was 3.02eV,the specific surface area was 101m²/g,the average pore size was 6.61nm,and the absorption of light increased from 384nm of pure TiO₂ to 410nm.The photocatalytic degradation test of MB showed that the degradation rate of MB could reach 97.8% after 120 minutes,and the catalytic degradation ability remained at 95.2% after five times repeating.The experimental results shown that the TiO₂/RGO had the ability of visible light response,high catalytic activity and stability.The reason was that RGO as the carrier template of TiO₂ provided a migration channel for electron and hole,which effectively prevented the electron hole from recombination.

Key words TiO₂,RGO,one-step hydrothermal process,photocatalytic degradation,methylene blue

随着工业化进程的发展,含有机污染物废水愈来愈严重地危害着自然环境和人类健康^[1]。半导体光催化材料对于降解水体有机污染物具有独特的优势,在催化降解过程中,半导体光催化剂能够在太阳光下激发出电子-空穴对^[2],在水体中通过与有机污染物发生一系列复杂反应,通过反应得到的活性物质使有机物降解为对环境无害的小分子^[3]。二氧化钛(TiO₂)是最常用的半导体光催化材料,其禁带宽度为 3.2eV,可以在紫外光下激发。但是,在可见光照射下几乎无催化效果,而且 TiO₂ 还存在比表面

积小、电子-空穴对容易复合等缺点^[4],从而限制了 TiO₂ 在光催化降解领域的应用。因此,如何制备光响应范围宽,光催化性能高,结构稳定性好的 TiO₂ 改性材料是光催化研究的关键。

目前,对 TiO₂ 进行改性的方法主要有金属沉积、异相耦合、染料敏化、元素掺杂、纳米复合等^[5-7]。其中,纳米复合材料对于抑制电子-空穴对的复合,提高载流子的空间传导效率具有很大的优势^[8]。其原理是窄禁带的可见光响应催化材料和宽禁带半导体形成异质结,在体系被光激发后,利用“窗口效应”

基金项目:陕西省自然科学基金(2018KW-054、2017JQ5039);陕西省大学生创新创业训练计划(201808065);西安理工大学科技创新计划(2014CX025、109-400211203)

作者简介:刘乃亮(1982-),男,讲师,主要研究方向为功能复合材料制备。

将产生的光生电子由光催化材料的导带流向半导体的导带,从而起到分离光生电子和空穴的作用。石墨烯作为单原子层二维纳米片层结构材料,是目前已知的载流子迁移率最高的材料,其载流子迁移率为传统半导体硅材料的数十至上百倍,且其迁移率基本与温度无关。将石墨烯与 TiO_2 材料复合,可以减少半导体材料光生电子-空穴对的复合,有效提高 TiO_2 的可见光催化活性^[9-11]。

本研究以硫酸钛为钛源,以抗坏血酸为还原剂,以氧化石墨烯(GO)为载体,采用条件温和、反应容易控制的一步水热法还原合成 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂。通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、紫外-可见光漫反射和比表面积(BET)等方法对其结构和形貌进行表征与分析,并以亚甲基蓝(MB)为模型降解物,探讨 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂的可见光催化效果,以期为 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂用于自然环境中含有机污染物废水的快速净化提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉、高锰酸钾、双氧水、硫酸钛,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸,北京化工厂;硝酸钠,西安化学试剂厂;无水乙醇,天津天力化学试剂有限公司;抗坏血酸,河南领航化工产品有限公司;MB,天津化学试剂厂。实验所用试剂均为分析纯,所用水为二次去离子蒸馏水。

高压反应釜,南京瑞尼克科技发展有限公司;X 射线衍射仪(XRD,XRD-6100 型),日本岛津;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,FTIR-890 型),日本岛津;扫描电子显微镜(SEM,Tescan VTGA 3 SBH 型),日本电子株式会社;紫外-可见光漫反射分光光度计(UV-Vis,TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;光催化反应装置,自制。

1.2 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂的合成

采用改进 Hummers 法制备 GO^[12]:冰浴条件下将 50mL 浓硫酸缓慢加入三口烧瓶中,加入 1g 硝酸钠搅拌至溶解,待体系温度稳定后加入 2g 天然石墨,搅拌至均匀,分多次加入 6g 高锰酸钾。继续搅拌 2h 后,升温至 35℃ 搅拌至黏稠状,缓慢加入 90mL 去离子水,随后升温至 98℃ 并保温 30min,再加入 250mL 去离子水和 15mL 双氧水,停止反应,趁热过滤反应液,用稀盐酸、去离子水分别洗涤直至洗液为中性,将产物于 60℃ 干燥 24h 得到棕黄色粉

末状 GO 样品。

称取 0.1g 的 GO 粉末溶于 50mL 乙醇中,超声分散均匀后待用。将 0.48g 硫酸钛溶于 20mL 无水乙醇中,在超声条件下,量取 7.2mL 的 GO 乙醇溶液逐滴加入硫酸钛无水乙醇溶液中,加入 0.72g 抗坏血酸,超声 30min 得到连续均匀的棕色溶液,将此溶液转移至高压反应釜(填充率约为 80%),于 180℃ 保温反应 9h,待反应釜自然冷却至室温后,将反应产物离心分离,用去离子水和无水乙醇分别洗涤产物至洗液为中性,于 60℃ 烘箱中干燥 24h,得到土黄色固体粉末,即制得 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂样品。

1.3 光催化性能测试

采用自制光催化反应装置,以配有循环冷却水的圆柱形耐热石英管为反应器(容积 100mL,长度 22.0cm,直径 2.0cm),底部插入通气管,四周避光,将 150W 汞灯放置在反应器中心作为光源。实验时在反应器内将光催化剂分散于 MB 溶液中,在无光照条件下通气 30min,待降解液达到吸附-脱附平衡,开启光源并计时,取样点距离光源 10cm,每隔 20min 取一次样,离心分离后取上层清液,用紫外-可见光漫反射分光光度计测定其吸光度(波长 $\lambda = 664\text{nm}$),以 MB 降解率评价光催化剂的催化活性。降解率计算方法见式(1):

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

式中, D 为降解率,%; C_0 为降解液在反应体系中达到吸附-脱附平衡时的吸光度值; C_t 为反应时间为 t 时降解液的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为天然石墨、GO、纯 TiO_2 及 TiO_2/RGO 的 XRD 谱图。从天然石墨的 XRD 谱图可以看出,在衍射角 $2\theta = 26.4^\circ$ 处出现强而尖锐的衍射峰,对应于 002 晶面, $2\theta = 54.6^\circ$ 处的小峰对应 004 晶面,呈现出典型的天然石墨衍射峰,根据布拉格方程通过计算得到晶面间距为 0.338nm。从 GO 的 XRD 谱图可以看出,天然石墨的特征峰消失,取而代之的是 $2\theta = 11.5^\circ$ 处的峰型较宽的 GO 特征衍射峰。晶面间距由原来的 0.338nm 转变为 0.773nm,这是由于石墨被氧化后层间插入了含氧官能团,说明在酸性条件下,石墨原料被充分氧化,这些含氧基团为 TiO_2 与 GO 的复合提供了活性位点。从纯 TiO_2 的 XRD 谱图可以看出,各衍射峰与锐钛矿型 TiO_2

的标准卡(JCPDS No. 65-5714)一致,其中 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.2^\circ, 53.9^\circ, 55.6^\circ, 62.7^\circ, 75.5^\circ$ 处的衍射峰分别对应锐钛矿型 TiO₂ 的 101、004、200、105、211、204 和 215 晶面。从 TiO₂/RGO 的 XRD 谱图可以发现,GO 在 $2\theta = 11.5^\circ$ 处的衍射峰消失,说明 GO 与 TiO₂ 复合过程中含氧官能团被还原,形成了还原石墨烯(RGO)结构^[13]。RGO 在 $2\theta = 26.4^\circ$ 处的特征峰与锐钛矿型 TiO₂ 在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处衍射峰叠加,强度提高。此外,TiO₂/RGO 与纯 TiO₂ 具有相同的衍射峰,表明水热法制备的 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂并没有改变 TiO₂ 的晶型,仍为锐钛矿型结构。

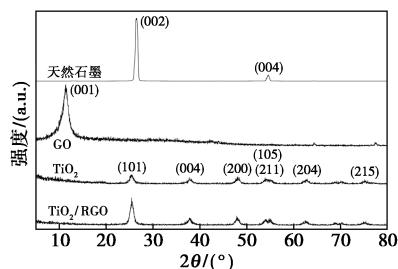


图 1 天然石墨、GO、纯 TiO₂ 及 TiO₂/RGO 的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

图 2 为天然石墨、GO、纯 TiO₂ 及 TiO₂/RGO 的 FT-IR 谱图。由天然石墨的 FT-IR 谱图可知:天然石墨的结构较为简单,在 1720cm^{-1} 处出现羰基的 C=O 的伸缩振动吸收峰;在 1620cm^{-1} 处出现石墨烯片层中骨架 C=C 伸缩振动吸收峰;在 1404cm^{-1} 处出现 O—H 的扭曲振动吸收峰^[14];在 1050cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动吸收峰^[11]。从 GO 的 FT-IR 谱图可以看出: 1720cm^{-1} 处出现了 C=O 的振动吸收峰, 1620cm^{-1} 处的 C=C 振动吸收峰和 1050cm^{-1} 处的 C—O 振动吸收峰明显加强。此外,在 3420cm^{-1} 处出现 GO 结构中的羟基、羧基和残留水分中—OH 的振动吸收峰。说明天然石墨经过氧化之后成为带有一—OH, —COOH 和 C—O—C 等结构的 GO。从纯 TiO₂ 的 FT-IR 谱图可以看出: $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处出现了 TiO₂ 的特征吸收带,该吸收带为 Ti—O—Ti 骨架的伸缩振动^[15];由于 TiO₂ 表面活性较高,易吸水,所以在 3420cm^{-1} 附近出现—OH 的伸缩振动吸收峰, 1632cm^{-1} 处出现—OH 的弯曲振动吸收峰。从 TiO₂/RGO 的 FT-IR 谱图可以看出:在 3420cm^{-1} 和 1632cm^{-1} 处出现—OH 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,并且峰强度提高,说明材料中的一—OH 发生了反应,结构改

变;在 1404cm^{-1} 处出现了 GO 结构中 C—OH 基团中特有的 O—H 的扭曲振动吸收峰;在 $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处出现了 TiO₂ 结构中 Ti—O—Ti 的特征吸收带。FT-IR 表征结果表明,通过一步水热法成功合成了 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂。

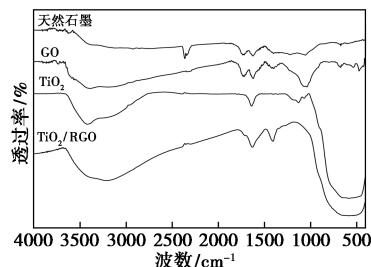


图 2 天然石墨、GO、纯 TiO₂ 和 TiO₂/RGO 的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

图 3 为天然石墨、GO、纯 TiO₂ 和 TiO₂/RGO 的 SEM 图。由图 3(a)可以看出,天然石墨呈光滑的薄片状,片层宽度约为 $500\mu\text{m}$,片层厚度约为 $10\mu\text{m}$ 。经过氧化后制备的 GO 见图 3(b),由图可见 GO 尺寸缩小,仍呈现出较小的片层状。这是由于 GO 层间存在范德华力,片层发生堆叠。但是石墨经过深层氧化后发生了明显的层间分离现象,石墨片层被撑开,GO 呈现出粗糙的片层结构,片层宽度约为 $10\mu\text{m}$,片层厚度约为 500nm 。由图 3(c)可以看出,TiO₂ 颗粒呈均匀的球状结构,尺寸为 $80\sim 100\text{nm}$ 。从图 3(d)可以看出,RGO 为透明薄纱状,呈现出典型的单层 RGO 结构,一步水热法合成的 TiO₂ 以球状颗粒的形式均匀地分布在 RGO 表面和层间。TiO₂ 颗粒具有空间阻隔作用,阻碍临近的 RGO 片层发生团聚,使 TiO₂/RGO 纳米复合光催

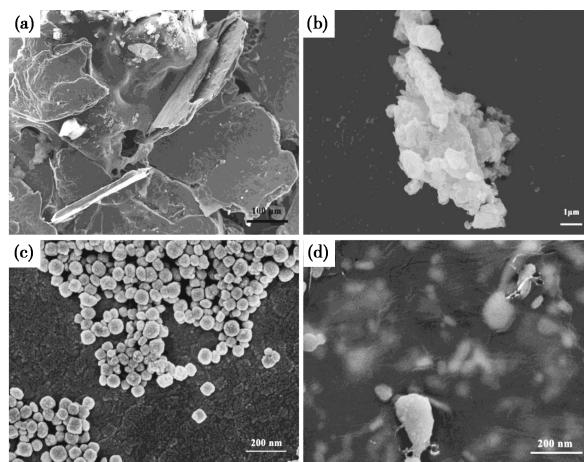


图 3 天然石墨(a)、GO(b)、TiO₂(c)和 TiO₂/RGO(d)的 SEM 图

剂拥有更大的比表面积。SEM 分析结果表明, RGO 作为纳米复合光催化剂的载体, 拥有较大的比表面积, GO 表面原有的活性点位有利于 TiO_2 颗粒的分散与生长, 形成了 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂。

2.4 UV-Vis 分析

图 4 为纯 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 UV-Vis 谱图。由图可以看出, TiO_2 和 TiO_2/RGO 在波长 200~400nm 范围内吸收较强, 纯 TiO_2 的吸收边带在 384nm 处, 而 TiO_2/RGO 的吸收边带发生一定程度的红移, 扩展到 410nm 处, 说明 TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂中 RGO 作为 TiO_2 的载流子载体, 可以拓展 TiO_2 在可见光区的响应范围。

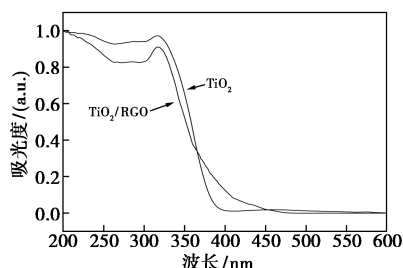


图 4 纯 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 UV-Vis 谱图

根据 Tauc 公式^[16], 半导体禁带宽度与紫外-可见光吸收系数之间的关系为:

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中, α 为半导体的吸光系数; h 为普朗克常数; ν 为光子频率, Hz; K 为常数; $h\nu$ 为光子能量, eV; E_g 为样品的禁带宽度, eV。

根据公式(2)得到的 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图见图 5, 将曲线的线性部分外延至与横坐标轴相交, 得到纯 TiO_2 和 TiO_2/RGO 的禁带宽度分别为 3.22eV 和 3.02eV。表明 TiO_2 负载在 RGO 片层结构上以后, 其禁带宽度减小, 可以有效提高其对可见光的吸收特性。

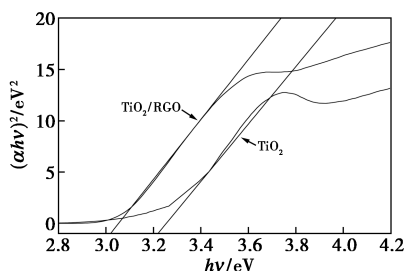


图 5 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系曲线图

2.5 BET 分析

光催化剂的催化活性与催化剂粒径和比表面密

切相关。图 6 为 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图(见插图)。由图可见, 2 种光催化材料的吸附-脱附等温线均形成 H_3 型滞后环, 说明孔型为狭缝孔。由图中数据计算得到 TiO_2 的比表面为 $28.7\text{m}^2/\text{g}$, 而 TiO_2/RGO 的比表面为 $101\text{m}^2/\text{g}$ 。由孔径分布图可知, TiO_2 平均孔径为 6.71nm , TiO_2/RGO 平均孔径为 6.61nm 。BET 测试结果表明, TiO_2/RGO 的比表面积大, 平均孔径小。原因是 RGO 片层结构比表面积大, TiO_2 颗粒负载在 RGO 表面具有更好的吸附性能, 因而有利于光催化活性的提高。

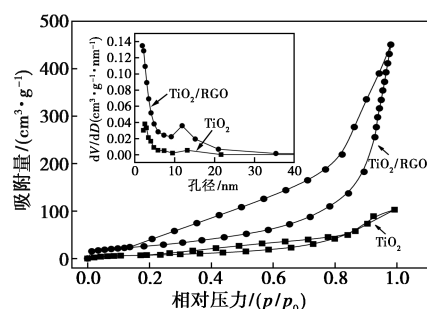


图 6 TiO_2 和 TiO_2/RGO 样品的 N_2 吸附-脱附等温线图及孔径分布图

2.6 光催化性能研究

为考察 RGO 负载 TiO_2 对光催化效果的影响, 在高压汞灯照射下, 采用 TiO_2 和 TiO_2/RGO 催化降解 MB, 2 种催化剂对 MB 降解的影响见图 7。由图可知: 在 TiO_2 和 TiO_2/RGO 的光催化作用下, MB 降解率均随着光照时间的延长出现不同程度的提高; TiO_2/RGO 纳米复合光催化剂对 MB 的降解率明显高于纯 TiO_2 光催化剂。相同条件下, 纯 TiO_2

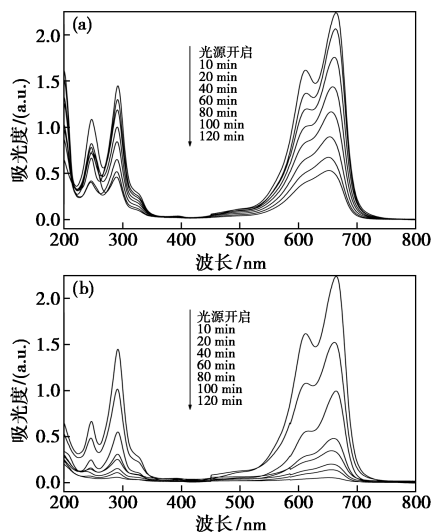


图 7 纯 TiO_2 (a) 及 TiO_2/RGO (b) 对 MB 降解的影响

光催化剂对 MB 的降解率随着光照时间缓慢增加,光照时间为 120min 时 MB 降解率为 75.9%;而 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂对 MB 的降解率随光照时间延长增加较快,光照时间为 120min 时 MB 降解率为 97.8%。测试结果表明,TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂对有机物 MB 的催化速率和催化效果高于纯 TiO₂ 光催化剂。原因是 TiO₂ 在光照条件下产生电子和空穴,RGO 作为 TiO₂ 的载体具有大的比表面积和载流子运输能力,更好地发挥了分离光生电子和空穴的作用。

2.7 光催化稳定性研究

为研究 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂的稳定性,每次使用之后对溶液进行过滤,收集催化降解后的 TiO₂/RGO 样品,并用去离子水反复冲洗至洗液为中性,将水洗后样品于 60℃ 干燥 24h,作为下一次光催化降解催化剂。图 8 为 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂在高压汞灯照射下对质量浓度 15mg/L 的 MB 溶液降解曲线图。由图可以看出,重复使用 5 次之后 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂对 MB 的催化效果稍有降低,由 97.8% 降至 95.2%,但仍保持较高水平,说明 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂在重复使用过程中,具有较高的光催化活性和优异的催化稳定性。

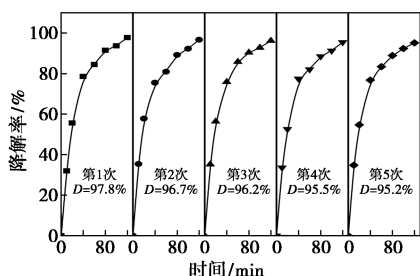


图 8 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂对质量浓度 15mg/L 的 MB 溶液的降解曲线图

3 结论

采用一步水热法合成了 TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂,TiO₂ 在 RGO 片层活性点位处生长,通过空间阻隔作用减少 RGO 片层团聚,使 RGO/TiO₂ 纳米复合光催化剂拥有比纯 TiO₂ 更大的比表面积。TiO₂ 在光照条件下产生电子和空穴,RGO 作为载体使电子和空穴运输到更远的距离,更有效地防止电子和空穴的复合。TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂的禁带宽度为 3.02eV,比表面积为 101m²/g,平均孔径为 6.61nm,对光的吸收由纯 TiO₂ 的 384nm 扩展到 410nm,具有较好的可见光

响应性。重复使用 5 次后,TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂催化降解能力仍保持在 95% 以上,具有较高的光催化活性和催化稳定性。TiO₂/RGO 纳米复合光催化剂可用于自然环境含有机污染物污水的快速高效净化处理。

参考文献

- [1] 褚伟伟,卢真真,岳燕丽,等.石墨烯/氧化石墨烯及其复合材料在污水处理中的应用研究进展[J].化工新型材料,2018,46(2):217-221.
- [2] Malato S, Fernandez-Ibanez P, Maldonado M I, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends[J]. Catalysis Today, 2009, 147(1):1-59.
- [3] 梁伟,莫伟彬.半导体光催化氧化技术的研究进展[J].化工新型材料,2009,37(3):18-20.
- [4] Diesen V, Jonsson M. Effects of O₂ and H₂O₂ on TiO₂ photocatalytic efficiency quantified by formaldehyde formation from tris(hydroxymethyl) aminomethane[J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2016, 16(16):16-22.
- [5] 傅深娜,吴明珠,刘克建,等.纳米 TiO₂ 光催化降解环境中有机污染物研究进展[J].化工新型材料,2014,42(11):232-234.
- [6] Yang C, Dong W, Cui G, et al. Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO₂ nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO₂ with PoPD[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):3973-3984.
- [7] 李林,冯杨阳,黄琼,等. TiO₂ 基光催化剂开发及在环境治理中应用[J].化工新型材料,2016,44(11):232-234.
- [8] Park H, Park Y, Kim W, et al. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental application [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review, 2013, 15:1-20.
- [9] Chang H K, Bo H K, Kap S Y. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis[J]. Carbon, 2012, 50(7):2472-2481.
- [10] 杭智军,韩生,于娜,等.石墨烯基复合材料在光催化中的应用[J].化工新型材料,2015,43(7):200-202.
- [11] Hua L Y, Wei H T, Zhang Y M, et al. TiO₂/carbon paper composite materials with hierarchically porous structure for photocatalysis[J]. Materials Letters, 2014, 119(15):88-91.
- [12] 刘乃亮,庞波,理莎莎,等. BiVO₄/rGO 的水热控制合成及其光催化性能研究[J].功能材料,2017,48(10):10077-10081.
- [13] Chong S W, Lain C W, Hamid S B A. Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent[J]. Ceramics International, 2015, 41(8):9505-9513.
- [14] 龚水水,光善仪,柯福佑,等.红外光谱法氧化石墨烯羧基官能团含量的测定[J].中国测试,2016,42(4):38-44.
- [15] 苏文悦,傅贤智,魏可镁,等. TiO₂ 光催化剂的光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2001,21(1):32-34.
- [16] Cheng H, Ying L, Qin Z, et al. Visible photocatalytic activity and photoelectrochemical behavior of TiO₂ nanoparticlles modified with metal containing hydroxyl group[J]. Ceramics International, 2014, 40(15):7093-7098.

收稿日期:2018-07-13

修稿日期:2019-08-20