

文章编号:2095-0411(2017)06-0048-07

石墨烯修饰的 TiO_2 光催化剂性能研究

唐 波,周鹏飞,吴东伟

(常州大学 石油工程学院,江苏 常州 213016)

摘要:石墨烯修饰的二氧化钛复合光催化剂已经引起科学界的广泛关注,如何提高其光催化性能更是成为一个研究热点。为了充分发挥石墨烯的作用,提高光催化剂性能,本研究同时采用氧化还原法制备的石墨烯纳米片和化学气相沉积法制备的三维网状石墨烯对二氧化钛进行改性。通过优化石墨烯纳米片表面官能团含量以及 2 种石墨烯的含量,提升复合光催化剂的活性。在紫外光照射条件下,其分解甲基橙的速率常数达到 $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。采用红外光谱,X 射线光电子能谱和电子顺磁共振谱等手段对样品进行表征,证明石墨烯和二氧化钛之间存在协同作用。另外,该复合光催化剂具有良好的稳定性和长使用寿命。

关键词:光催化剂; TiO_2 ;石墨烯;表面官能团

中图分类号:TB 332

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.007

Photocatalytic Performance of Graphene Modified TiO_2

TANG Bo, ZHOU Pengfei, WU Dongwei

(School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Graphene modified TiO_2 composite photocatalysts have drawn increasing attention, and how to improve the resulting photocatalytic performance becomes a hot issue. In order to achieve the full potential of the modifier, the reduced graphene oxide (RGO) and three-dimensional graphene network (3DGN, prepared by chemical vapor deposition method) are adopted to modify TiO_2 . After optimizing the residual amount of surface functional group of the RGO and mass fractions of the RGO and 3DGN, the decomposition rate constant of methyl orange reaches $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ under UV-light irradiation. A synergy between the graphene and TiO_2 is proved by using IR, XPS and EPR spectra. Moreover, the composite photocatalyst displays a well stability and long lifetime.

Key words: photocatalyst; TiO_2 ; graphene; surface functional groups

石墨烯修饰的 TiO_2 复合光催化剂具有良好的光催化活性,已经逐渐成为光催化领域的一个研究热点^[1-3]。在紫外光照射条件下,石墨烯良好的电学性能可以抑制 TiO_2 中光生电子-空穴对的重新复合,

收稿日期:2017-06-21。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51506012);江苏省自然科学基金资助项目(BK20150266)。

作者简介:唐波(1983—),男,江西南昌人,博士,讲师,主要从事石墨烯基复合能源材料研究。E-mail: tangbo@cczu.edu.cn

延长光生电子寿命;而在可见光照射下,石墨烯充当光敏化剂(零带隙电子结构),赋予复合光催化剂良好的可见光活性^[3-5]。另外,石墨烯的大比表面积有助于提高光催化剂对污染物的吸附能力。Zhang等^[6]报道了石墨烯-TiO₂复合光催化剂在紫外光照射条件下降解罗丹明的速率比纯TiO₂大幅提高。Chen等^[7]报道了石墨烯-TiO₂复合光催化剂具有良好的可见光活性。本课题组进一步对石墨烯-TiO₂复合光催化剂的催化机理进行了研究,发现目前普遍采用的石墨烯纳米片(RGO,化学氧化还原法制备)的不连续结构及高缺陷密度是石墨烯-TiO₂复合光催化剂性能进一步提高的主要阻碍^[8-10]。

为了解决上述问题,课题组采用化学气相沉积法制备的高质量且结构连续的三维网状石墨烯(3DGN)替代RGO修饰TiO₂,产物的光催化性能得到了进一步提高^[11]。但是由于完美的3DGN中碳原子都是以sp²轨道杂化的,无论是与TiO₂的结合还是对污染物的吸附都难以形成稳定的化学键。进一步研究发现3DGN的表面缺陷可以成为污染物的化学活性吸附位,并且同时实现光生电子在石墨烯基础面和TiO₂之间的输运。但是,实现3DGN表面缺陷密度的调控需要对衬底的降温速率以及碳前驱气体流量进行繁琐的控制,不适合大规模生产^[12]。另一方面,RGO可以通过表面官能团实现与TiO₂及污染物的化学结合,并且RGO表面官能团的总量可以方便地通过调节还原时间来控制。如果能同时利用3DGN和RGO的优点对TiO₂进行修饰,将进一步提升复合光催化剂的性能。

在本研究中,3DGN和RGO被同时采用与TiO₂结合,3DGN的连续结构为光生电子提供了快速输运网络和存储空间,同时其巨大的比表面积有利于在催化剂表面吸附更多的污染物分子。RGO的加入则能显著改善3DGN与TiO₂以及污染物分子界面处的化学接触。另外,通过优化RGO的表面官能团数量,实现RGO,3DGN和TiO₂之间的协同作用,优化产物的光催化性能。

1 实验制备和测试方法

1.1 实验原料和实验制备

甲基橙、氨水、十二烷基苯磺酸钠和TiO₂纳米颗粒购买于阿拉丁公司。泡沫镍从浩博公司购买(中国深圳),比表面积为500m²·g⁻¹,所有溶液及样品清洗均采用去离子水。RGO和3DGN的制备方法在以前的研究中已经详细报道^[12-14]。复合光催化剂的制备过程如下:将一定质量的3DGN浸入50mL(质量分数为25%)氨水溶液,再加入50mg的RGO和TiO₂混合物。然后将上述混合物放入反应釜中,在110℃条件下反应10h。反应完成后用去离子水将复合光催化剂清洗2次,然后在80℃的干燥箱中干燥2h。

1.2 测试仪器及方法

采用500W氙灯(购买于上海蓝盛设备有限公司)和滤波器件进行光催化实验。采用甲基橙作为模拟污染物,典型的实验过程如下:取5mg复合光催化剂加入50mL质量浓度为10mg·L⁻¹的甲基橙溶液中,经过超声和搅拌处理达到吸附平衡后将溶液置于催化灯下方。每间隔10min取出2mL的溶液,溶液中剩余甲基橙的浓度采用紫外分光光度计(UV-721型,购买于青岛明博环保科技有限公司)进行测定。拉曼光谱用于决定三维网状石墨烯的层数(Raman, Horiba Jobin Yvon, France, 532nm)。样品形貌使用扫描电子显微镜和透射电子显微镜进行观察(SEM, FEI Sirion 200 at 5kV; TEM, JEM-2100F, 20kV)。红外光谱用于记录化学键的形成(IR Prestige-21 system)。X射线衍射光电子能谱用于测试碳元素的价态(XPS, RBD upgraded PHI-5000C ESCA system)。采用电子顺磁共振仪对光照条件下强氧化自由基的产生进行监控(EPR, EPR-8, Bruker BioSpin Corp, Germany)。

2 结果和讨论

图 1(a)~图 1(d)分别是本征 TiO_2 , 3DGN, 3DGN- TiO_2 和 3DGN-RGO- TiO_2 的 SEM 图片。可以看到本征 TiO_2 颗粒的平均尺寸约为 40 nm, 并且在与石墨烯结合后其平均尺寸保持不变, 表明 3DGN 巨大的比表面积能抑制 TiO_2 在水热反应过程中的聚团行为。本征 3DGN 表面明显的褶皱是由石墨烯和泡沫镍衬底热膨胀系数的差异所引起, 这些褶皱对污染物的吸附和 TiO_2 颗粒的载入具有重要意义。另外, RGO 分布在 3DGN 的表面, 为改善界面处的电子输运提供了前提条件。为了进一步观察石墨烯和 TiO_2 之间的结合, 3DGN-RGO- TiO_2 材料的 TEM 和 HRTEM 用来观察材料的界面, 见图 1(e) 和图 1(f)。在高倍率放大倍数下, 图中 0.35 nm 的晶格间距对应于 TiO_2 的 (101) 晶面。

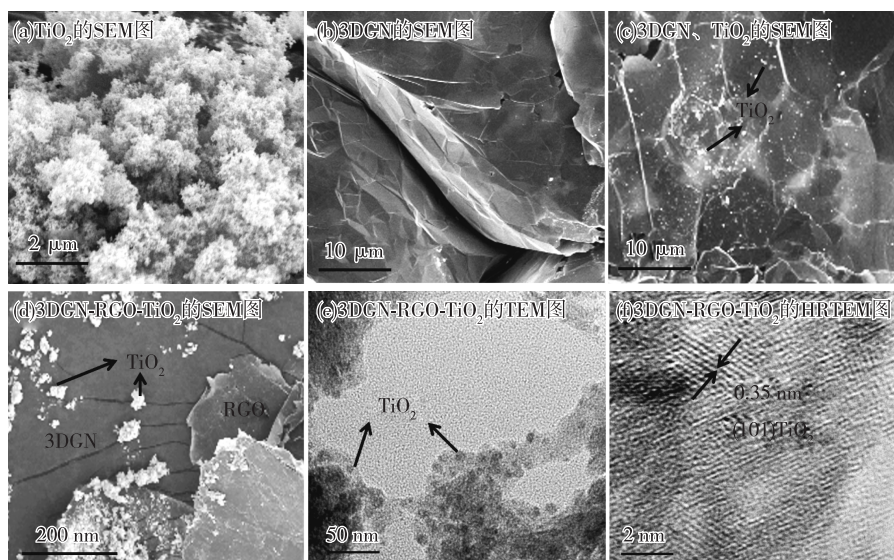


图 1 TiO_2 , 三维网状石墨烯和复合光催化剂的扫描电子显微镜以及透射电子显微镜照片

加入 RGO 的目的是为了利用其表面官能团实现 3DGN 与 TiO_2 及污染物分子之间的紧密结合, 但是 RGO 的高缺陷密度同时会对光生电子寿命产生负面影响。因此有必要对 RGO 的质量进行优化。作为一种非破坏性的测试手段, 拉曼光谱被广泛应用于测试分析石墨烯的各种物理性能, 包括石墨烯的厚度, 平均尺寸以及缺陷密度等^[13]。其中, 3 个明显的指纹峰包括 D, G 和 2D 峰出现在 RGO 样品的拉曼曲线中。其中 D 峰是由缺陷引起的, 因此对于高质量的 3DGN 样品, 这个峰几乎消失了。2D 峰是 D 峰的二阶峰, 但是它的存在却和缺陷无关, 是由双声子共振引起的^[13]。另外, G 峰是由石墨类材料在布里渊区中心 E_{2g} 对称群振动所引起。根据 D 峰和 G 峰的积分强度之比, 可以计算 RGO 的平均尺寸(缺陷密度), 具体公式为^[14]

$$L_a = \frac{43.5}{R} = 43.5 \times \frac{I_G}{I_D} \quad (1)$$

根据课题组原先的报道, 中等官能团含量的 RGO 样品对提高 TiO_2 光催化性能的效果最为明显。因为适量的 RGO 表面官能团能发挥连接石墨烯片和 TiO_2 的作用, 改善两者界面处的化学接触, 提高光生电子在两者之间的转移效率。根据图 2 结果计算, 所采用的 RGO 的缺陷密度为 $1.35 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

图 3(a) 展示了紫外光照射条件下各种光催化剂降解污染物的表现。可以看到复合光催化剂的活性远远胜过本征 TiO_2 。其中, RGO 和 3DGN 共同修饰的 TiO_2 表现出最佳活性, 甲基橙的降解速率达到 $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 分别比采用 RGO 和 3DGN 单独修饰的 TiO_2 的降解速率快 15% 和 31%。而在可

见光照射条件下,本征 TiO₂ 几乎不能降解甲基橙,这是因为本征 TiO₂ 的带隙达到 3.2 eV,对可见光没有响应^[15]。而所有的复合光催化剂都展示出良好的可见光活性,这是因为无论是 RGO 还是 3DGN,在复合光催化剂中都能充当光敏化剂。从甲基橙的降解曲线可以看到,3DGN-TiO₂ 和 RGO-3DGN-TiO₂ 两种光催化剂在可见光照射下的表现相当,表明额外添加的 RGO 并不能进一步提高复合光催化剂的可见光活性。加入 RGO 的目的是为了改善 3DGN 和 TiO₂ 界面处的接触,而在紫外光照射时,3DGN 的作用是充当光生电子的

储存仓库,可以抑制 TiO₂ 中光生电子-空穴对的重新复合,提高光生电子的利用效率。因此,可以推断 RGO 应该是负载在 3DGN 表面,而不是被 TiO₂ 所包裹,这个结论和 SEM 图相一致。而在可见光照射下,加入 RGO 对复合光催化剂性能的影响却不大。这是因为可见光照射时,光生电子的起源是石墨烯,光生电子必须由石墨烯注入 TiO₂ 的导带才能产生能降解污染物所必须的强氧化自由基(羟基自由基和超氧阴离子)。由于石墨烯的费米能级能量低于 TiO₂ 的导带,因此在两者的界面处存在一个肖特基势垒,阻碍光生电子的输运。根据课题组最近的研究^[9],这个肖特基势垒的高度是一定的,而宽度则由石墨烯的厚度决定,因此石墨烯的厚度将决定光生电子从石墨烯注入 TiO₂ 的概率。由于没有对本研究中所采用的 RGO 的厚度进行控制,因此加入 RGO 前后对电子隧穿概率的影响并不明显,故其对复合光催化性能也没有显著影响。

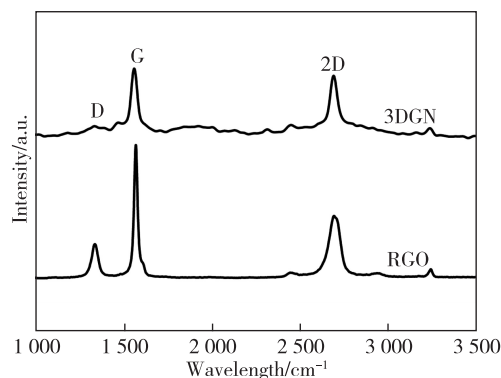


图2 2种石墨烯的拉曼光谱

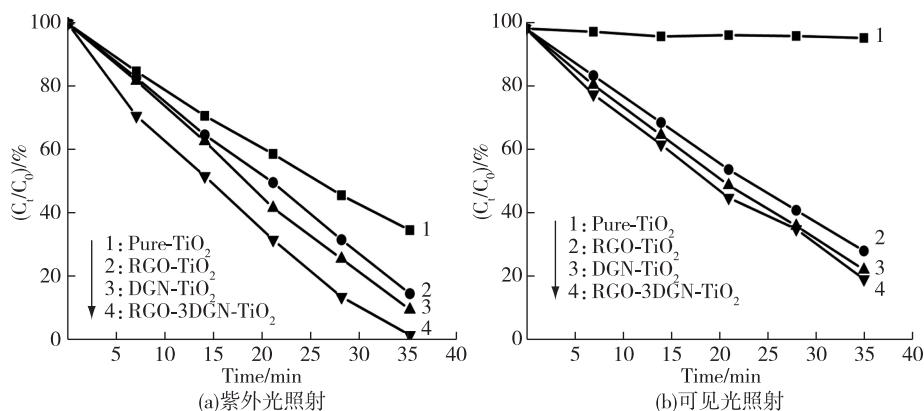


图3 各种光催化剂降解污染物表现

为了进一步证明这个观点,采用 IR, XPS 和 EPR 对样品进行测试。图 4 展示了不同样品的 IR 曲线。对于本征 TiO₂, 低频吸收峰 1 000 cm⁻¹ 是由于 Ti—O—Ti 振动所引起,而高频吸收峰从 3 000 到 3 700 cm⁻¹ 是源自表面吸附水中的一 OH 键的振动^[6,16]。对于石墨烯而言,1 600 cm⁻¹ 处的特征峰是由六角蜂巢结构的碳原子环的振动所引发的^[17]。可以看到,加入 RGO 后在约 800 cm⁻¹ 处出现一个新的信号峰,表明化学键的形成。根据前人的研究,这个键对应于 Ti—O—C^[18],表明石墨烯和 TiO₂ 可以通过 RGO 的表面官能团形成一个紧密的化学连接,为电子在石墨烯和 TiO₂ 之间的传输提供前提条件。

为了进一步优化所采用的 RGO 表面官能团的数量,通过改变还原时间调控 RGO 的还原程度。还原前后 RGO 的 XPS 曲线如图 5 所示。图 5(a)是未经过还原的样品,可以看到对应于零价元素碳的信

号位于 284.8 eV, 而对应于 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 官能团中碳原子的信号峰在 288.7 eV^[19]。经过仔细的拟合, 发现在 287.4 eV 和 285.9 eV 处还有 2 个属于 $\text{C}-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的信号^[20]。经过 6 h 的还原反应, 零价元素碳的比例由反应前的 47% 增加到 91% (图 5(b))。为了证实 RGO 表面官能团总量的重要意义, 将这些不同还原程度的 RGO 与 TiO_2 进行结合, 发现经过 6 h 还原后的 RGO 表面官能团的总量对提高复合催化剂的性能最为有效。图 6(a) 展示了不同光催化剂在紫外光照射条件下羟基自由基的 EPR 曲线。可以看到所有样品都展示出相似的信号, 但是本征 TiO_2 所对应的信号强度最弱, 这是因为其较高的光生电子-空穴复合率所导致。在所有的复合光催化剂中, 采用 RGO 和 3DGN 共同修饰的复合光催化剂展示了最大的信号强度, 表明优化表面官能团总量后, RGO 显著的正面影响。图 6(b) 显示了可见光照射下的情况, 可以看到本征 TiO_2 没有可见光活性, 而单独采用 3DGN 和同时采用 RGO 和 3DGN 所得到的样品的信号强度几乎一样, 这与光催化降解实验结果一致。

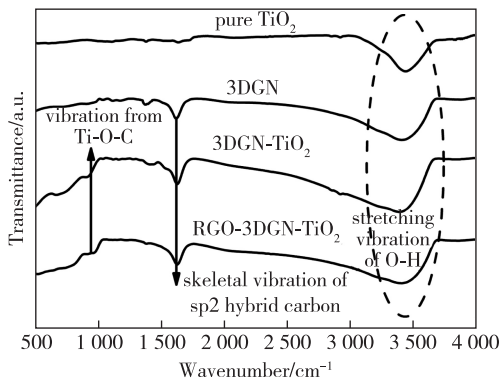


图 4 各种光催化剂的红外光谱

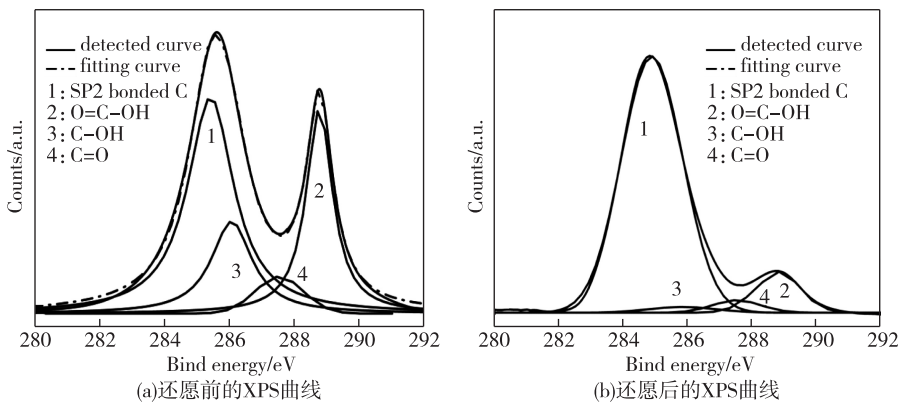


图 5 还原过程前后碳元素的 XPS 曲线

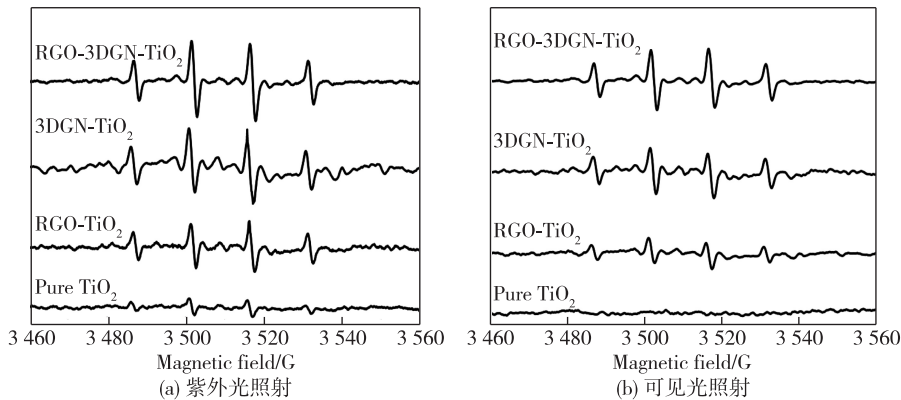


图 6 不同光催化剂产生强氧化基团的数量

为了进一步优化复合光催化剂中 RGO 和 3DGN 的质量分数, 对石墨烯不同质量的样品进行了的

光催化实验。其中,3DGN的质量分数为7%,RGO的质量分数为3%时(还原时间为6h),所得到的复合光催化剂表现出最佳催化性能,表明RGO,3DGN和TiO₂之间的协同效应得到满足。进一步地,光催化剂的稳定性对其实际应用具有重要意义,因此对复合光催化剂的稳定性也进行了测试。可以看到(图7),在使用20次之后其催化性能没有明显下降,表明此复合光催化剂具有高稳定性和长使用寿命。

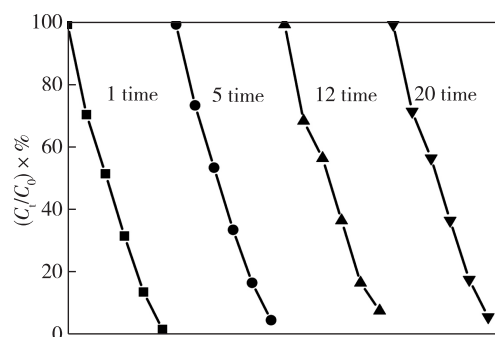


图7 复合光催化剂的稳定性表现

3 结 论

同时采用RGO和3DGN对TiO₂进行修饰。在复合光催化剂中,3DGN主要起到光生电子储存库的作用,抑制光生电子-空穴对的重新复合。而RGO则发挥桥梁作用,改善石墨烯基础面和TiO₂在界面处的接触,提高电子输运能力。经过研究发现:

1)RGO的还原程度与复合光催化剂的性能紧密相关,这是因为其表面官能团一方面能改善界面处的接触,另一方面同时降低石墨烯的本征高电导率。通过研究发现6h是优化的还原时间。

2)RGO的加入可以显著提高复合光催化剂在紫外光照射条件下的光催化表现,但是对其可见光性能的影响却不明显。因为在可见光照射下,肖特基势垒的宽度是由石墨烯的厚度决定,来自RGO表面官能团的影响几乎可以忽略。

3)RGO和3DGN共同修饰的TiO₂复合光催化剂展示了良好的稳定性和长使用寿命,表明此复合光催化剂具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1]瞿娟,黄荣荣,赖梨芳,等. TiO₂光催化降解甲基橙性能的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2009 (1):18-22.
- [2]KHAN S, SHAHRY M A, INGLER W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified *n*-TiO₂ [J]. Science, 2002, 297:2243-2245.
- [3]SAKTHIVEL S, KISCH H. Daylight photocatalysis by carbon modified titanium dioxide [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42:4908-4911.
- [4]ZHANG Y H, TANG Z R, FU X Z, et al. TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-Graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? [J]. ACS Nano, 2010(4):7303-7314.
- [5]ZHANG X Y, LI H P, CUI X L, et al. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20:2801-2806.
- [6]ZHANG H, YU X J, LI Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2010(4):380-386.
- [7]CHEN C, CAI W M, LONG M C, et al. Synthesis of visible-light responsive graphene oxide/TiO₂ composites with p/n heterojunction [J]. ACS Nano, 2010(4):6425-6432.
- [8]ZHAI Q Q, TANG B, HU G X. High photoactive and visible-light responsive graphene/titanate nanotubes photocatalysts: Preparation and characterization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 198:78-86.
- [9]HU G X, TANG B. Photocatalytic mechanism of graphene/titanate nanotubes photocatalyst under visible-light irradi-

- ation [J]. Material of Chemical Physics, 2013, 138:608-614.
- [10] IWABUCHI A, CHOO C, TANAKA K. Titania nanoparticles prepared with pulsed laser ablation of rutile single crystals in water [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108:10863-10871.
- [11] SUN Y F, WANG X B, TANG B, et al. Three-dimensional graphene networks modified photocatalyst with high performance under visible light irradiation [J]. Materials Letters, 2017, 189:54-57.
- [12] TANG B, HU G X. Preparation of few layers three-dimensional graphene networks by CVD for energy storage application [J]. Chemical Vapor Deposition, 2014, 20:14-22.
- [13] TANG B, HU G X, GAO H Y. Raman spectroscopic characterization of graphene [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2010, 45:369-407.
- [14] TANG B, GAO H Y, HU G X. Growth mechanism and influences from kinetic factors on carbon materials with Cu and silica substrates during atmospheric pressure chemical vapour deposition [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117:25175-25184.
- [15] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293:269-271.
- [16] NEUMANN B, BOGDANOFF P, TRIBUTSCH B, et al. Electrochemical mass spectroscopic and surface photovoltage studies of catalytic water photooxidation by undoped and carbon-doped titania [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109:16579-16586.
- [17] XIAO Q, ZHANG J, XIAO C, et al. Solar photocatalytic degradation of methylene blue in carbon-doped TiO_2 nanoparticles suspension [J]. Solar Energy, 2008, 82:706-713.
- [18] POUILLEAU J, DEVILLIERS D, GROULT H P. Surface of a titanium-based ceramic electrode material by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32:5645-5651.
- [19] SAHOO P K, PANIGRAHY B, BAHADUR D. Facile synthesis of reduced graphene oxide/Pt-Ni nanocatalysts; their magnetic and catalytic properties [J]. RCS Advances, 2014(4):48563-48571.
- [20] CHEN C, CAI W M, LONG M C, et al. Template free sol-gel preparation and characterization of free-standing visible light responsive C, N-modified porous monolithic TiO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178:560-565.

(责任编辑:李艳)