

TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂的制备及光催化性能

王瑞萌, 刘辉, 李洁, 冉廷

(中南大学, 湖南长沙 410083)

摘要: 以改进的 Hummers 法制备的氧化石墨烯为原料, 采用共沉淀法获得磁性的石墨烯-Fe₃O₄ 载体, 进而采用水热法制备出 TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂。借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 及固体紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS) 对产物进行表征, 并通过在紫外光和可见光下对亚甲基蓝的降解来评价复合光催化剂的催化性能及稳定性能。结果表明, TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂对亚甲基蓝的光催化降解符合拟一级动力学模型。该复合催化剂在紫外光和可见光下均具有较好的光催化性能, 且催化活性均高于纯 TiO₂。石墨烯由于担当了载体和电子受体, 增强了 TiO₂ 在可见光区域的吸收, 能有效提高对目标污染物的光催化降解活性, 同时通过添加磁性 Fe₃O₄, 进一步提高了其回收再利用性。

关键词: 二氧化钛; 石墨烯; 磁性; 光催化

中图分类号: O643.36; O614.41[†]1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2444-05

随着印染工业的迅速发展, 染料废水已成为当前水体污染主要的污染源之一。光催化降解水体污染物是目前材料科学及环境工程科研人员关注的热点之一。二氧化钛是一种成本低和环境友好的半导体材料, 因其具有稳定的化学性质、较好的耐酸碱性等特性, 而备受关注^[1-3]。锐钛矿型 TiO₂ 的禁带宽度大约是 3.2 eV, 故它在可见光和近红外区利用太阳能的效率相对较低。另外, 光生电子和空穴复合几率很高, 导致 TiO₂ 光生载流子利用效率低^[4,5]。对 TiO₂ 进行掺杂、修饰、复合来拓宽 TiO₂ 的禁带宽度, 从而可以改善 TiO₂ 半导体材料的光催化活性^[6-9]。石墨烯是一种由碳原子堆积构成的二维晶体材料, 在力、热、电、光等方面都具有优异的性能, 石墨烯具有极大的比表面积和较低的生产成本, 非常适合于开发高性能的复合材料^[10-13]。以石墨烯片层为基体负载锐钛矿型二氧化钛纳米颗粒, 能提供大的比表面积, 为光催化反应提供场所, 同时, 优异的导电性可大大提高光生电子和空穴的传输速率, 解决复合率高的问题, 从而大大提高光催化效率^[14-16]。由于分离过程复杂, 单独的纳米 TiO₂ 很难在水溶液中重复使用。因此很有必要开发一种容易回收的光催化材料。本实验以改进的 Hummers 法由廉价的石墨制备得到氧化石墨烯, 并在此基础上通过共沉淀法制备得到磁性石墨烯材

料, 进而采用水热法以钛酸四丁酯为钛源制备得到 TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂, 并考察其对亚甲基蓝的光催化性能。

1 实验

试剂: 钛酸四丁酯、异丙醇、石墨、浓硫酸、浓盐酸、高锰酸钾、过硫酸钾、五氧化二磷、六水合氯化铁、七水合硫酸亚铁、氨水、亚甲基蓝均为分析纯。

仪器: 78-1 型磁力加热搅拌器; TG16-WS 型台式高速离心机; 100mL 水热釜; 紫外光、可见光催化反应装置均为实验室自制。

氧化石墨烯 (GO) 的制备: 首先将过硫酸钾和五氧化二磷溶解到浓硫酸中, 加入石墨后 80℃ 水浴 4.5 h, 抽滤洗涤至滤饼中性, 室温下干燥得到预氧化的石墨。预氧化的石墨加入浓硫酸中, 冰浴下缓慢加入高锰酸钾保持冰浴 10 min, 转入 35℃ 水浴反应 2 h, 转入冰浴滴加蒸馏水继续反应 2 h, 反应结束后用质量分数为 30% 的 H₂O₂ 反应掉过量的高锰酸钾。然后分别用稀盐酸溶液和蒸馏水洗涤, 得到氧化石墨烯悬浮液, 将其离心至溶液 pH 为中性, 得到氧化石墨烯 (GO) 悬浮液。

石墨烯-Fe₃O₄ (G-F) 磁性材料的制备: 向三口烧瓶中加入 0.75 mg mL⁻¹ 的氧化石墨烯悬浮液 100 mL,

收稿日期: 2015-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (21376271); 教育部留学归国人员科研启动基金

作者简介: 王瑞萌, 女, 1990 年生, 硕士, 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083, 电话: 0731-88879616, E-mail: 1037769312@qq.com

将 0.8745 g FeCl₃·6H₂O 与 1.797 g 的 FeSO₄·7H₂O (n FeCl₃·6H₂O: n FeSO₄·7H₂O =1:2)加入烧瓶中超声 30 min 溶解。将混合物固定在 60 °C 的水浴装置下, 逐滴加入氨水使最终混合物的 pH 值为 10~11。搅拌反应 2 h。待反应结束后抽滤洗涤, 用蒸馏水洗涤滤饼至中性后, 再用无水乙醇洗涤 3 次。50 °C 真空干燥, 将产品标记为 G-F。

TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ (T/G-F) 催化剂的制备: 首先将 5 mL 钛酸四丁酯 (Ti(BuO)₄), 逐滴加入 55 mL 异丙醇中, 磁力搅拌 30 min; 然后逐滴加入 25 mL 蒸馏水, 称取 160 mg G-F 加入到上述溶液中, 超声 2 h, 转入 100 mL 水热釜中, 80 °C 恒温反应 20 h, 待反应釜冷却后, 将釜内液体抽滤并用蒸馏水、乙醇洗涤、真空干燥, 收集颗粒, 研磨样品并收集, 标号 T/G-F。将 160 mg G-F 换作 10 mg GO 重复上述实验步骤制备对比样 TiO₂/GE。

样品表征: 样品晶型结构用 PHOENTX60 型 X 射线衍射分析仪检测, 测定条件为: Cu K α (λ = 0.154 06 nm), 靶电压 40 kV, 靶电流 250 mA, 扫描范围 5°~80°, 步长 0.02°。样品形貌用 KYKY-2008 型扫描电镜观察。样品 UV-vis DRS 光谱特征用 UV-2550 型岛津紫外可见分光光度计测定, 纯 BaSO₄ 作基线, 扫描范围 200~800 nm。

光催化活性测试: 取 0.1 g 样品加到 100 mL 的 10 mg/L 的亚甲基蓝 (MB) 溶液中。在避光条件下超声分散后, 在黑暗中搅拌 30 min, 以使其达到吸附-解吸平衡。光催化降解装置为实验室搭建, 光源距离溶液表面 20 cm, 每间隔 20 min 取出少量降解液, 离心 5 min, 取上清液, 用 752 N 型紫外可见分光光度计测定亚甲基蓝的吸光度。从实验所得标准曲线中得到对应的浓度, 计算出亚甲基蓝的降解率:

$$W = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, W 为降解率, C_0 为 MB 的初始浓度, C_t 为光照反应一定时间后溶液中的 MB 浓度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为氧化石墨烯 (GO) 的 XRD 图谱。图 2 为 TiO₂/GE 和 T/G-F 的 XRD 图谱。图 2 中谱线 a 的 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.0° 、 53.9° 及 62.7° 处的衍射峰可归属于锐钛矿 TiO₂ (101)、(004)、(200)、(105) 及 (204) 晶面的衍射峰, 与锐钛矿型 TiO₂ 的 PDF 卡片吻合, 尖锐的峰形表明水解法制得的样品结晶性能良好且具有较纯的锐钛矿相。通过与标准卡片

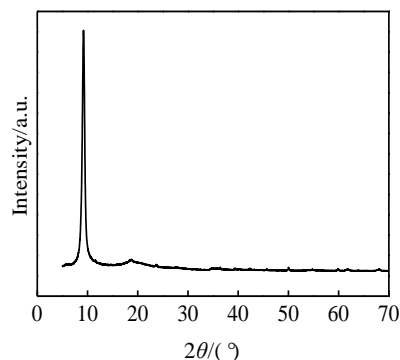


图 1 氧化石墨烯 (GO) 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of graphene oxide (GO)

(PDF No. 75 0449)对比, 图 2 中谱线 b 的各晶面间距值 d 及主要的特征峰与立方晶系的 Fe₃O₄ 图像吻合。从图中 $2\theta=35.5^\circ$ 处可以清晰看到强而尖锐衍射峰, 由此可知 Fe₃O₄ 具有很高的结晶度。 $2\theta=30.2^\circ$ 、 35.5° 、 43.2° 、 53.6° 、 57.1° 和 62.7° 处的衍射峰分别对应立方晶系 Fe₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 处的衍射峰。观察图 2 TiO₂/GE 及 T/G-F 的 XRD 图谱发现, 二者都没有氧化石墨烯的特征吸收峰, 推测在反应过程中碳原子上的含氧官能团被脱除, 氧化石墨烯还原成石墨烯。

2.2 SEM/EDS 分析

图 3 为 T/G-F 三元复合材料的 SEM 照片。从图中可以清晰看到, T/G-F 颗粒较大, 是分散较均一的松散类不规则球状颗粒。这是因为 TiO₂ 作为间隔物能够有效地阻止氧化石墨烯片层间的相互作用, 从而促进片层间的分散和剥离。大量包覆着 Fe₃O₄ 的纳米 TiO₂ 粒子生长在石墨烯表面, 并形成具有一定厚度的致密膜层。因为石墨烯具有很大的比表面积而能吸附相当多的有机物, 从而使石墨烯表面聚集的有机物被 TiO₂ 快速降解, 进而达到提高光催化效率的目的。

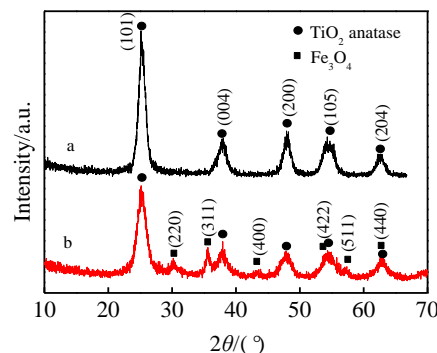


图 2 TiO₂/GE 与 T/G-F 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiO₂/GE (a) and T/G-F (b)

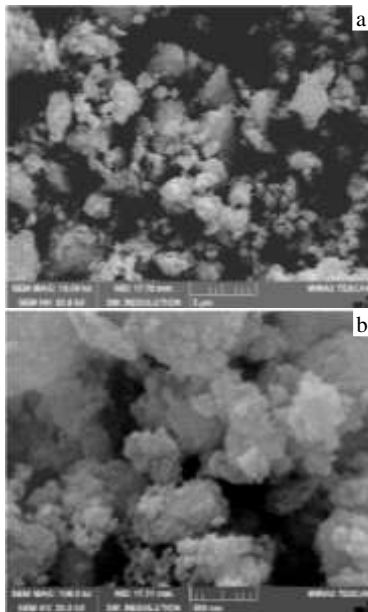


图 3 T/G-F 的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of T/G-F

图 4 为 T/G-F 三元复合材料的 SEM 像和 EDS 元素的映射。SEM 像显示出 Fe₃O₄/TiO₂ 核壳纳米颗粒负载在堆叠的石墨烯片上，其中粗颗粒是由于 TiO₂ 覆盖在 Fe₃O₄ 上造成的。图 4 中的 EDS 能谱显示在合成的 T/G-F 三元复合材料中存在 C、O、Ti 和 Fe 元素，可以推断出已经成功地合成了 T/G-F 三元复合光催化剂，且 TiO₂ 包覆着 Fe₃O₄ 复合在石墨烯上。

2.3 UV-vis DRS 分析

以 TiO₂ 为参比，进行紫外可见漫反射分析，并将测定结果进行 Kubelka-Munk 变换，分析 TiO₂ 及 T/G-F 的禁带宽度。TiO₂ 对光的吸收是一个直接跃迁的过程，其在边带附近的吸收符合以下公式^[17]：

$$(Ah\nu)^{0.5} = A_0(h\nu - E_g) \tag{2}$$

式中，A 为吸光度，h 为普朗克常数，ν 为光的频率，

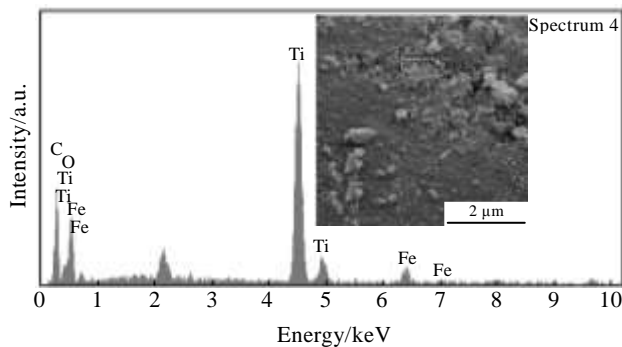


图 4 T/G-F 的 SEM 照片及 EDS 元素分析
Fig.4 SEM image and EDS element analysis of T/G-F

A_0 为常数， E_g 为禁带宽度。对 $(Ah\nu)^{0.5} - h\nu$ 做曲线图，光谱吸收边的切线延长线在 X 轴的截距，即为 E_g 的值。图 5 为 TiO₂ 及 T/G-F 的 UV-Vis DRS 光谱图。从图 5 可以看出，纯 TiO₂ 的初始吸收边约在 390 nm 波长处，只在紫外光区吸收，在可见光区域没有明显的吸收；而 TiO₂/GE 二元复合材料和 T/G-F 三元复合材料在可见光区域对光的吸收明显增强，且二者的初始吸收边分别在 560 和 570 nm 波长处，向可见光区发生了明显红移。Fe₃O₄ 的加入对催化剂的光吸收影响不大。实验表明，石墨烯的存在有利于提高 TiO₂ 对可见光的响应，从而增强其可见光光催化活性，提高催化剂对可见光的利用率。从图 6 可以看出，TiO₂ 的禁带宽度 E_g 为 3.2 eV，与文献[6]报道一致，TiO₂/GE 二元复合材料的禁带宽度 E_g 为 2.2eV，T/G-F 三元复合材料的禁带宽度 E_g 为 2.1 eV。说明制备的 T/G-F 三元复合材料在可见光区有较良好的吸收。

2.4 光催化活性

光催化降解 MB 反应属于 Langmuir-Hinshelwood 一级动力学反应^[18]。本实验中光催化降解 MB 的反应速率常数可根据以下方程式求出：

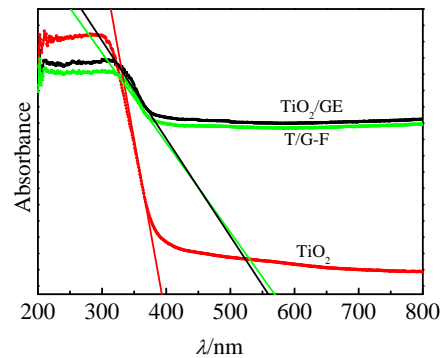


图 5 TiO₂、TiO₂/GE 及 T/G-F 的 UV-Vis DRS 光谱图
Fig.5 UV-Vis DRS spectra of TiO₂, TiO₂/GE and T/G-F

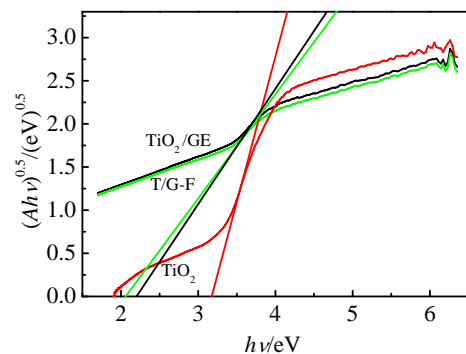


图 6 TiO₂、TiO₂/GE 及 T/G-F 的禁带宽度分析
Fig.6 Forbidden band width of TiO₂, TiO₂/GE and T/G-F

$$k = -\frac{1}{t} \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \quad (3)$$

式中, k 为反应速率常数 (min^{-1}); C_0 和 C_t 分别表示时间为 0 和 t 时的 MB 的浓度 (mg/L)。

图 7 是 TiO₂、TiO₂/GE 及 T/G-F 在紫外光下对 MB 的降解曲线图。由图可以看出, 在没有光催化剂的条件下, MB 溶液自身吸收紫外光而发生降解的降解率很低, 因此基本可以忽略其自身的光催化降解产生的影响。光催化剂在光照前经过 30 min 的暗吸附处理, 三者的吸附效率分别为 7%, 17.6% 和 15.7%, 可以看出, 整个降解过程吸附并非主导。由一级动力学得到三者的反应速率常数分别为 0.0110、0.0238、0.0237 min^{-1} , 三者光照 120 min 对 MB 的降解率分别为 71.7%、95.5%、94.7%。通过比较反应速率常数, 添加石墨烯的 TiO₂ 的光催化降解效率比纯 TiO₂ 提高了 1 倍, 由此表明, 添加的石墨烯能有效提高催化剂的光催化效率。添加 Fe₃O₄ 的三元复合材料 T/G-F 与二元复合材料的光催化降解效率几乎一样, 表明加入少量的 Fe₃O₄ 时, 并不会影响其催化效果, 主要用于回收利用。

图 8 为 T/G-F 在紫外光下对 MB 重复降解 4 次的

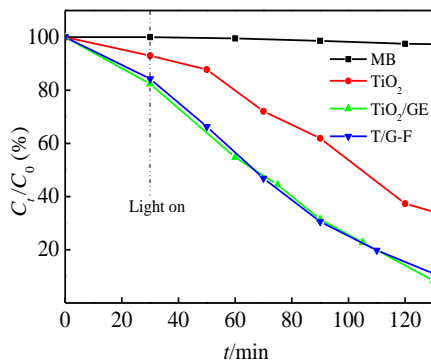


图 7 TiO₂、TiO₂/GE 及 T/G-F 的降解曲线

Fig.7 Degradation curves of TiO₂, TiO₂/GE and T/G-F

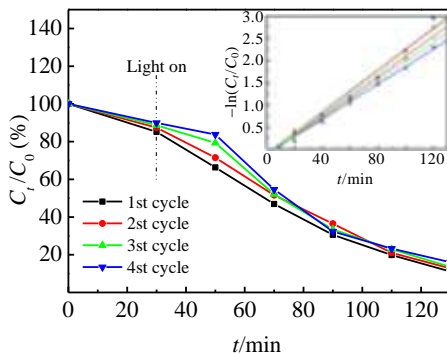


图 8 T/G-F 重复利用的降解曲线

Fig.8 Degradation curves of re-used T/G-F

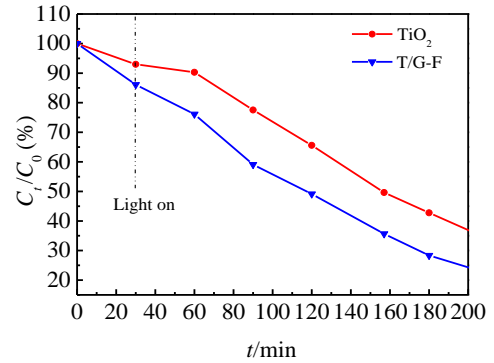


图 9 TiO₂ 和 T/G-F 在可见光下的降解曲线

Fig.9 Degradation curves of TiO₂ and T/G-F under visible light

降解曲线图, 每次降解完全后用磁铁将 T/G-F 分离出来用于下一次降解。从图 8 中可知, 反应速率随着重复利用的次数增加并没有明显降低, 经过 4 次降解循环后, 降解效果依然很明显。

图 9 为可见光照射下, 纯 TiO₂ 和 T/G-F 三元复合光催化剂对亚甲基蓝的降解曲线。通过比较反应速率常数, 三元复合材料的降解效果比纯 TiO₂ 提高了 0.8 倍, 这与在紫外光照下结果一致。

3 结 论

1) 经过两步简单的制备工艺可以制备出 TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂。与纯 TiO₂ 相比, GE 的加入, 对 TiO₂ 的光催化性能有很强的促进作用, Fe₃O₄ 的加入使催化剂更易回收再利用。

2) T/G-F 的禁带宽度为 2.0 eV (在可见光范围内), 因此在可见光下对亚甲基蓝也有明显的降解作用。

3) 制备的 TiO₂/石墨烯-Fe₃O₄ 磁性三元复合光催化剂稳定性好, 多次重复使用仍能保持很高的光催化活性。

参考文献 References

[1] Legrini O Oliveros, Oliveros E, Braun A M. *Chem Rev*[J], 1993, 93: 671
 [2] Fox M A, Dulay M T. *Chem Rev*[J], 1993, 93: 341
 [3] Hagfeldt A, Gratzel M. *Chem Rev*[J], 1995, 95(1): 49
 [4] Zhang Junmin (张俊敏), Xi Lihe (奚丽荷). *Materials Review (材料导报)*[J], 2007(5): 92
 [5] Huang Su (黄 苏). *Materials Review (材料导报)*[J], 2009(7): 28
 [6] Xin B F, Jing L Q, Ren Z Y *et al. Phys Chem B*[J], 2005, 109(23): 2805
 [7] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M. *Water Research*[J],

- 2004, 38(13): 3001
- [8] Shen Yuesong(沈岳松), Wang Jialei(王家雷), Zhu Shemin(祝社民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 814
- [9] Liu Haijin(刘海津), Liu Guoguang(刘国光), Hou Zehua(侯泽华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 723
- [10] Pan X L, Fan Z L, Chen W *et al. Nat Mater*[J], 2007, 6(7): 507
- [11] Boukhalov D W, Katsnelson M I, Lichtenstein A I. *Phys Rev B*[J], 2008, 77: 35
- [12] Zhang H, Fu Q, Yao Y X *et al. Langmuir*[J], 2008, 24(19): 10 874
- [13] Zhang J, Liu X, Blume R *et al. Science*[J], 2008, 322(5898) : 73
- [14] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4(12): 7303
- [15] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*[J], 2008, 2(7): 1487
- [16] Wang Zhao (王 昭), Mao Feng (毛 峰), Huang Xiangping (黄祥平) *et al. Journal of Materials Science and Engineering* (材料科学与工程学报)[J], 2011, 29(2): 267
- [17] Zhang L, Chen D R, Jiao X L. *Phys Chem B*[J], 2006, 110: 2668
- [18] Fu Yongsheng, Sun Xiaoqiang, Wang Xin. *Mater Chem Phys* [J], 2011, 131: 325

Synthesis and Photocatalytic Property of TiO₂/Graphene-Fe₃O₄ Magnetic Ternary Composite Photocatalyst

Wang Ruimeng, Liu Hui, Li Jie, Ran Ting

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Graphene oxide was prepared as raw material by an improved Hummers method. Then graphene-Fe₃O₄ magnetic carrier was obtained by a co-precipitation method, and finally TiO₂/graphene-Fe₃O₄ magnetic ternary composite photocatalyst was synthesized by a hydrothermal method. The properties of products were characterized by XRD, SEM, and UV-Vis DRS. Photocatalytic activity and stability of the resulting catalyst was evaluated by the degradation of methylene blue solution under visible and UV light. Results show that the degradation reaction accords with the first-order kinetic model. The composite catalyst has better photocatalytic activity than pure TiO₂ in the UV and visible light. As a support and an electron acceptor, graphene enhances the band edge absorption of TiO₂ in the visible light region, so it can effectively increase the photocatalytic activity of TiO₂. At the same time magnetic Fe₃O₄ is added to improve its recyclability.

Key words: titanium dioxide; graphene; magnetic property; photocatalysis

Corresponding author: Liu Hui, Ph. D., Associate Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88879616, E-mail: liuhui@csu.edu.cn