DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.04.007

石墨烯/TiO_2 复合材料光催化降解模拟染料废水的研究*

邓燕萍[1] 杨 达[1] 乔洪舰[1] 蓝惠霞[1]** 张 恒[2]

(1. 青岛科技大学环境与安全工程学院,山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042)

摘要: 采用石墨烯/TiO_2 复合材料对染料废水进行光催化降解. 研究染料废水初始 pH 值、初始浓度、催化剂的加入量、不同系列染料(罗丹明 B(rhodamine B,RhB)、亚甲基蓝(methylene blue,MB)、甲基橙(methyl orange,MO))对石墨烯/TiO_2 光催化性能的影响,结果表明石墨烯/TiO_2 光催化降解染料废水的最佳条件: 溶液初始 pH 值为 6,染料废水初始浓度为 25 mg/L,石墨烯/TiO_2 为 3 g/L,且 60 min 内罗丹明 B 溶液完全脱色.

关键词: 石墨烯/TiO_2 复合材料; 光催化降解; 染料废水

中图分类号: X703

近年来,对于染料废水的处理主要还是通过一些传统的方法,例如物理法、化学法等,但这些方法往往处理效率低且价格昂贵. 为此,寻找经济实用的新型处理方法将具有一定应用价值. 目前研究表明,通过半导体氧化物光催化处理染料废水是可行的. 以二氧化钛(TiO_2)为典型的光催化剂为代表,其具有稳定、无毒、廉价、电子传输效率高等优势,倍受研究者的青睐[1-2]. 但是从利用太阳光的效率来看,TiO_2 等半导体氧化物还存在以下几个弊端[3-5]:(1)半导体的光吸收波长范围狭窄,只有在紫外区有吸收,太阳光利用率低;(2)光生载流子的复合率很高,导致量子效率较低;(3)回收困难. 这些都制约了半导体氧化物在实际中的应用. 针对这些弊端,很多研究人员采用贵金属与半导体氧化物复合[6-7],半导体与半导体氧化物的复合[8-9],过渡金属离子掺杂[10-11],非金属离子掺杂[12-13]等方法来试图解决,但是只能在一定程度提高半导体氧化物的光催化活性,离大规模生产和应用还有一段距离.

石墨烯是近年来被发现的二维碳原子晶体,具有优异的电化学性质,以及良好的导电性和电子传递能力[14]. 因此可用石墨烯和半导体氧化物进行复合,在界面形成电子的相互作用,通过石墨烯的特性来弥补半导体氧化物的缺点,从而克服上述限制光催化效率的问题[15].

在光催化反应中,即使有良好的催化剂存在,如反应条件不合适,也无法取得良好的效果. 影响光催化反应的条件有溶液 pH 值、初始浓度、催化剂的加入量、染料种类等. 目前对这些条件的影响进行系统研究比较少,因此本文主要采用石墨烯/TiO_2 复合材料作为光催化剂,在可见光照射下研究溶液 pH 值、初始浓度、催化剂加入量和不同系列染料对光催化效果的影响,以期为实际应用提供运行参数.

1 实验材料与方法

1.1 石墨烯/TiO_2 复合材料

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯[16],然后利用水合肼还原获得石墨烯. 采用超声复合法获得石墨烯/TiO_2 光催化剂.

1.2 光催化实验装置

采用自制的可见光催化反应器进行实验,实验装置见图 1,上方为模拟太阳光的 500 W 全波长氙灯,反应器置于磁力搅拌器上. 反应器为双层结构,外层通冷凝水,以便尽量减小温度变化对实验造成的影响.

收稿日期: 2018-08-27

* 山东省自然科学基金(ZR2017MC032); 青岛科技大学校级大学生创新训练计划项目(201810426226)

** 通信作者: lanhuixia@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

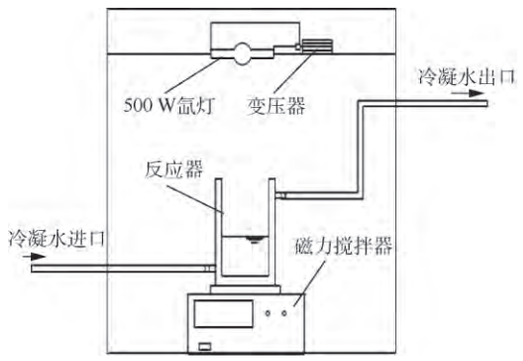


图 1　实验装置

1.3　实验方法

溶液初始 pH 值对降解效果的影响: 取 6 份 10 mg/L的 RhB 溶液(初始 pH 6) 100 mL 于 250 mL 的锥形瓶中,用 1 + 9 盐酸溶液(体积比)和 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 到 2、4、6、8、10、12,再分别加入 0.3 g 石墨烯/TiO_2 复合光催化剂进行可见光催化降解实验. 光催化降解实验开始前,将 RhB 溶液和石墨烯/TiO_2 复合材料混合并在暗态条件下搅拌 30 min 达到吸附平衡. 然后通冷凝水,打开氙灯,进行光催化降解反应,每隔 20 min 取一次样,每次取样约 10 mL,再在 2 500 r/min 的离心机里离心分离 10 min,进行吸光度的测定和吸收光谱的扫描.

以有机污染物的浓度作为横坐标,以吸光度为纵坐标,得到一条标准曲线方程. 实验以去离子水为参比,在有机污染物最大吸收波长下进行吸光度的测定,然后将测得的吸光度带入该有机污染物的标准曲线而得到溶液的浓度,然后利用公式计算去除率: 去除率 = $(C_0 - C)/C_0$(式中: C_0、C 分别为处理前后有机污染物的浓度,mg/L)

溶液初始浓度、光催化剂加入量、不同染料对于光催化降解效果的影响实验方法,所考察的参数取 4 个量,即 pH 值、溶液初始浓度、光催化剂加入量以及染料种类. 研究某一参数对降解效果的影响时,固定其它参数,只变化研究参数,其它实验方法同 pH 值.

2　实验结果与讨论

2.1　溶液初始 pH 值对降解效果的影响

不同 pH 值下,RhB 溶液在石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的作用下进行光催化降解实验,溶液初始 pH 值对光催化性能的影响如图 2 所示.

由图 2 可以看出,在溶液初始 pH 6 时,石墨烯/TiO_2 可见光催化降解效果最好,在光照 1 h 后去除率能够达到 99.08%,而当初始 pH 值为 2、4、8、10、12 时,光照 2 h 后去除率分别为 88.11%、96.98%、95.89%、89.01%、87.12%,说明 pH 值过高过低都不利于光催化反应的进行.

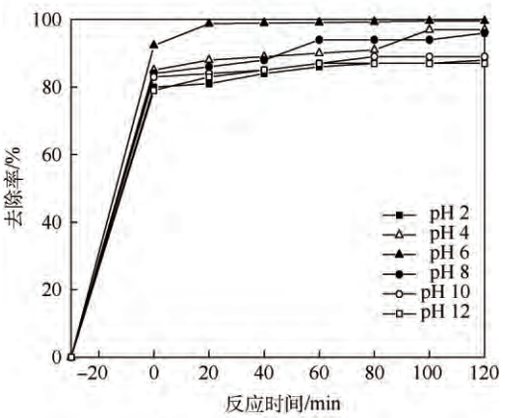


图 2　溶液初始 pH 值对光催化反应的影响

研究表明 pH 值对光催化的影响主要是对催化剂的等电点及表面性质产生了影响. TiO_2 在水中的等电点大约为 6.8[17],当 pH 值小于 6.8 时,TiO_2 粒子携带正电荷,水化的 TiO_2 表面存在的功能基 $TiOH^{2+}$ 形成速率加快,TiO_2 更易吸附氧气分子,降低了电子空穴对的复合,提高了可见光催化性能. 然而,由于 RhB 溶液本身是阳离子型染料,若 pH 值降到强酸性,会导致纳米 TiO_2 携带正电荷过多而使其对染料的吸附力下降,最终导致处理效果不佳. 当 pH 值过大时,催化剂表面会因富集 OH^- 而带负电荷,易产生团聚现象,影响可见光催化反应. 另外根据能斯特方程[18],pH 值越高其价带和导带能级位置上移,使空穴的氧化能力降低,不利于光催化氧化反应的进行,最后选取 pH 6 为最佳条件.

2.2　溶液初始浓度对降解效果的影响

溶液浓度也是影响可见光催化性能的重要因素,浓度不同,染料废水的降解效果也不同. 因此,选用不同初始浓度下,RhB 溶液在石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的作用下进行光催化降解实验,溶液初始浓度对光催化性能的影响如图 3 所示.

由图 3 可以看出,在光照时间为 1 h 左右时,初始浓度为 5、10、15、20、25 mg/L 的 RhB 溶液的去除率分别是 100%、99.08%、96.90%、96.79%、90.34%. 说明在一定浓度范围内,RhB 溶液的初

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

始浓度越大,相同时间内石墨烯/TiO_2 对 RhB 的去除率越低,且达到平衡所需要的时间越长. 实验进行 2 h 后,去除率都可达 99% 以上,染料已基本被完全催化降解,说明了石墨烯/TiO_2 在一定染料浓度范围内,在可见光下都有很好的光催化降解效率.

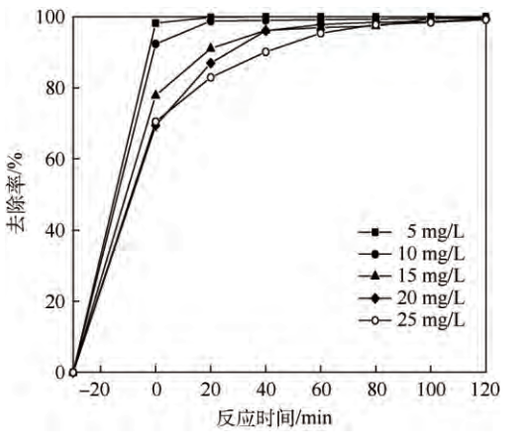


图 3 溶液初始浓度对光催化反应的影响

研究表明,OH·自由基是光催化降解过程中的关键物质,石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的浓度是一定的,因此在单位时间内产生的 OH·自由基也是一定的,而随着 RhB 初始浓度的增加,石墨烯/TiO_2 可见光去除 RhB 的效率会受到一定的影响. 综合考虑,溶液合适的浓度为 10 mg/L.

2.3 光催化剂加入量对降解效果的影响

为了找到最适宜的光催化剂投加量,减少不必要的浪费,研究催化剂的加入量是非常有必要的. 因此,在其它条件一致的前提下,加入不同量的催化剂进行光催化实验,不同催化剂加入量对光催化反应的影响如图 4.

由图 4 可以看出,随着石墨烯/TiO_2 催化剂加入量的增加,可见光催化降解速率增加. 在催化剂加入量为 0.1 ~ 0.3 g 之间,随着复合光催化剂加入量的增加,可见光下对于 RhB 的去除效果是递增的,分别是 96.86%、98.62%、99.55%,这说明适当增加用量能够激发更多的活性粒子,产生更多的氧化自由基,从而有利于可见光催化性能的提高. 而当催化剂用量增加到 0.4、0.5g 时,这两者的催化降解曲线基本重合. 这是因为加入的石墨烯/TiO_2 加入量达到一定程度,复合光催化剂与溶液的接触面积将达到饱和,更多活性位点起的作用就不那么明显了[9]. 另外,石墨烯/TiO_2 加入量过多,会使粒子产生的散射现象加重,造成屏蔽效应,对光的吸收造成阻碍,反而会最终影响光催化活性. 因此,综合效率和经济两个角度考虑,石墨烯/TiO_2 加入量取 3 g/L 较为合适.

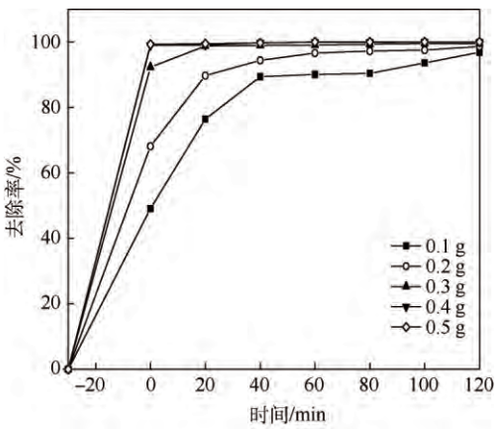


图 4 催化剂加入量对光催化反应的影响

2.4 不同染料对于光催化降解效果的影响

为了研究所制备的复合光催化剂降解不同有机染料的光催化性能,选取罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO) 3 种有机染料作为降解体系. 3 种有机染料 RhB、MB、MO 特征吸收波长分别为 554、664、464 nm. 3 g/L 石墨烯/TiO_2 可见光下 1 h 后对 3 种染料的光催化降解效果如图 5 所示.

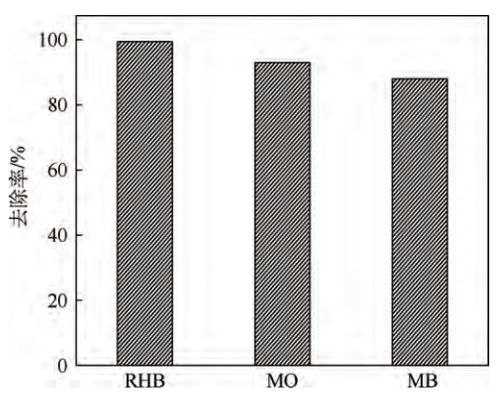


图 5 石墨烯/TiO_2 对 3 种染料 RhB、MB、MO 的降解效果

从图 5 可以看出,在 1 h 后,3 g/L 的石墨烯/TiO_2 样品降解罗丹明 B(RhB)、亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO) 3 种有机染料的效率分别为 98%、88.2% 和 93.5%,说明制备的石墨烯/TiO_2 样品在可见光下,不仅对阳离子染料 RhB 和 MB 有很好的降解效果,而且对阴离子染料 MO 也有不错的降解效果. 但是 3 种染料在 pH 6 时,其降解效率也存在一定的差别,而 TiO_2 的等电点为 6.8 左右,pH 值低

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

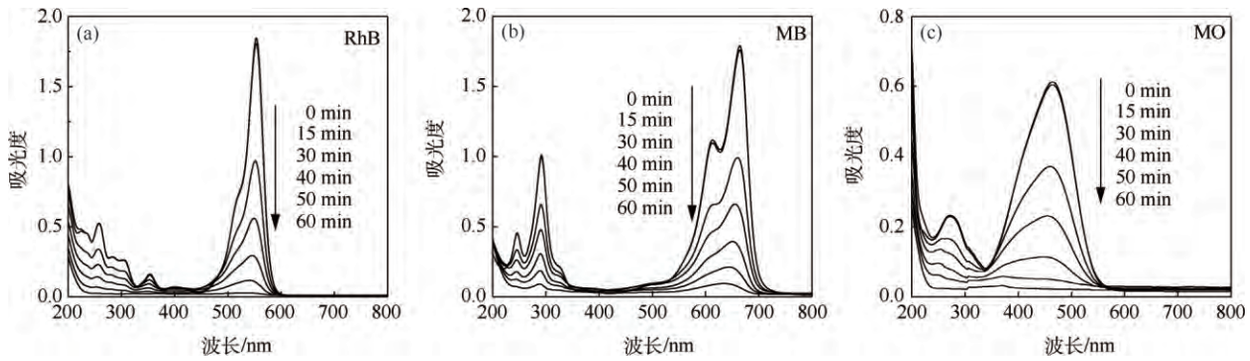


图 6　不同时间下石墨烯/TiO_2 降解 RhB、MB、MO 的紫外-可见吸收光谱

于等电点时对石墨烯/TiO_2 降解亚甲基蓝和甲基橙都有一定的抑制作用. 图 6(a) ~(c) **为** 3 g/L **石墨烯/TiO_2 在** 60 min **内的不同时间对** RhB、MB、MO **降解的紫外-可见吸收光谱,随着时间的延长,不同染料的特征吸收峰不断降低,最终消失,并且在降解过程中并未出现其它的特征吸收峰,说明有机染料在可见光照射下被石墨烯/TiO_2 降解,有机染料最终被降解为 CO_2 和 H_2O,还有一些无机盐,如 NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-.**

3　结　论

石墨烯/TiO_2 光催化降解染料废水的最佳条件为染料废水初始 pH 6,**初始浓度为** 10 mg/L,**石墨烯/TiO_2 加入量取** 3 g/L. **在最佳条件下,**60 min **内可以实现** 25 mg/L RhB **溶液完全脱色,并且石墨烯/TiO_2 对阳离子染料** MB **和阴离子染料** MO **也有很好的降解效果,且降解最终产物为 NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-、CO_2 和 H_2O 等小分子物质.**

参 考 文 献

[1] CHONG M N, JIN B, CHOW C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review [J]. Water Research, 2010, 44(10): 2997 – 3027.

[2] FU M, LI Y L, WU S W, et al. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2011, 258(4): 1587 – 1591.

[3] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 782 – 796.

[4] BURDA C, LOU Y B, CHEN X B, et al. Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles [J]. Nano Letters, 2003, 3(8): 1049 – 1051.

[5] JUSTICIA I, ORDEJÓN P, CANTO G, et al. Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis [J]. Advanced Materials, 2002, 14(19): 1399 – 1402.

[6] LI P, WEI Z, WU T, et al. Au-ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(15): 5660 – 5663.

[7] ZHANG H, WANG G, CHEN D, et al. Tuning photoelectrochemical performances of Ag-TiO_2 nanocomposites via reduction/oxidation of Ag [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(20): 6543 – 6549.

[8] YANG C M, CHEN P W, LIU C J, et al. Effect of ZnO/TiO_2 nanorods fabricated using the electrospinning method in Y-Ba-Cu-O single grain bulk superconductors [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2017, 27(4): 1 – 4.

[9] FENG W J, LIN L Y, LI H J, et al. Heterojunction structure ZnO/TiO_2 anorods with enhanced photoelectrochemical properties [J]. Key Engineering Materials Trans Tech Publications, 2017, 726: 333 – 337.

[10] WU J H, SONG Y J, HAN B N, et al. Synthesis and characterization of UV upconversion material Y_2SiO_5: Pr^{3+}, Li^+/TiO_2 with enhanced the photocatalytic properties under a xenon lamp [J]. RSC Advances, 2015, 5(61): 49356 – 49362.

[11] 黄涛,张国亮,王玲,等. 以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理 [J]. 催化学报, 2011, 32(3): 508 – 512.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[12] GAN Q, FENG G, LIU X, et al. Self-assembly of mesoporous Bi-S-TiO_2 composites for degradation of industrial dinitrotoluene solution under UV light [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(10): 9585 - 9593.
[13] THAN L D, LUONG N S, NGO V D, et al. Highly visible light activity of nitrogen doped TiO_2 prepared by Sol-Gel approach [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(1): 158 - 166.
[14] 黄桂荣,陈建. 石墨烯的合成与应用 [J]. 碳素技术, 2009, 28(1): 35 - 39.
[15] LEE J S, YOU K H, PARK C B. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene [J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1084 - 1088.
[16] 陈芊, 楚英豪. Hummers 法制备氧化石墨烯 [J]. 四川化工, 2016, 19(2): 14 - 16.
[17] 刘姝,陈冰,李利,等. 水中常见阴离子对光催化的影响 [J]. 中国科技纵横, 2014(11): 17.
[18] ZHANG W C, CALDAROLA M, PRADHAN B, et al. Gold nanorod enhanced fluorescence enables single-molecule electrochemistry of methylene blue [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(13): 3566 - 3569.
[19] ABANADES S, FLAMANT G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides [J]. Solar Energy, 2006, 80(12): 1611 - 1623.

The Study of Photocatalytic Degradation of Simulated Wastewater by Graphene/TiO_2 Composites

DENG Yanping[1] YANG Da[1] QIAO Hongjian[1] LAN Huixia[1] ZHANG Heng[2]

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042;
2. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042)

Abstract: Graphene/TiO_2 composites were used for photocatalytic degradation of dye wastewater. The effects of initial pH, initial concentration of dye wastewater, the amount of catalyst and different dyes (rhodamine B (RhB), methylene blue (MB), methyl orange (MO)) on the photocatalytic properties of graphene/TiO_2 were studied. The results showed that the optimum conditions for photocatalytic degradation of graphene/TiO_2 dye wastewater were the initial pH value of the solution was 6, the initial concentration of dye wastewater was 25 mg/L, graphene/TiO_2 was 3 g/L, and RhB was completely decolorized within 60 minutes.

Keywords: graphene/TiO_2 composites; photocatalytic degradation; dye wastewater

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net