

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.09.015

基于 TiO_2 /石墨烯的光催化材料降解腐殖酸

王 轶^{1,2}, 陈 卫^{1,2}, 耿楠楠²

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098;

2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 针对水热法制备的氮掺杂 TiO_2 /还原氧化石墨烯纳米颗粒 (NTG) 分离回收性及稳定性差的问题, 采用电化学法制备了氮掺杂 TiO_2 纳米管/还原氧化石墨烯复合膜 (ENTG), 并通过场发射扫描电镜 (FESEM) 等表征其特性。结果表明, ENTG 中纳米管阵列的管径约为 167 nm、管长约为 6 μm , TiO_2 晶型为锐钛矿相, 氮以间隙掺杂形式进入 TiO_2 晶格。不同光催化剂 (TiO_2 纳米管 TNT、氮掺杂 TiO_2 纳米管 N/TNT、NTG、ENTG) 对腐殖酸 (HA) 的去除效果表明, 当 HA 浓度较低时, 4 种光催化剂去除 HA 的过程均符合准一级动力学模型; 无论在紫外光区还是可见光区, ENTG 的光催化性能均优于其他 3 种催化剂, 且在可见光区去除 HA 的效果更好。另外, 光催化重复试验结果表明, ENTG 分离回收方便且催化稳定性较好, 在饮用水处理领域具有较大的应用潜能。

关键词: TiO_2 /石墨烯; 光催化; 腐殖酸; 电化学法; 氮掺杂

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)09-0083-06

Degradation of Humic Acid by TiO_2 /Graphene Photocatalytic Materials

WANG Yi^{1,2}, CHEN Wei^{1,2}, GENG Nan-nan²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: To solve the problems of difficult to recycle and poor stability of nitrogen-doped TiO_2 /reduced graphene oxide nanoparticles (NTG) via hydrothermal method, nitrogen-doped TiO_2 nanotubes/reduced graphene oxide composite film (ENTG) was prepared by electrochemical method, and the properties of the material were characterized by FESEM, XRD and XPS. The diameter of TiO_2 nanotube (TNT) in ENTG was approximately 167 nm, and its length was about 6 μm . The crystal form of TiO_2 was anatase, and nitrogen entered the TiO_2 lattice in the form of interstitial doping. The photodegradation of humic acid (HA) by different catalysts (TNT, N/TNT, NTG and ENTG) was explored. When HA concentration was low, the degradation processes of HA by the four photocatalysts all conformed to the quasi-first-order kinetic model. No matter in ultraviolet region or visible region, ENTG exhibited better photocatalytic performance than the other three catalysts, and the removal performance of HA in the visible region was better. Furthermore, the photocatalytic degradation repetitive test indicated that the separation and recovery of ENTG were convenient and the catalytic stability was good. ENTG is a

promising photocatalyst in the field of drinking water treatment.

Key words: $\text{TiO}_2/\text{graphene}$; photocatalysis; humic acid; electrochemical method; nitrogen-doped

近年来,我国江河湖泊水源水中有机物的种类和数量均呈增长趋势^[1]。水中有机物会与游离态金属离子形成溶解性络合物,从而提高去除难度,还会在管网输水过程中腐蚀管道、增加微生物在管网中再度繁殖的概率^[2]。腐殖酸(HA)是地表水溶解性有机物的主要组分之一,且HA中所含官能团包含了其他有机物具有的绝大多数官能团,因此常被视为水体中有机物的替代物。

采用吸附、臭氧氧化、膜过滤等技术可在一定程度上去除水中HA,但均有一定缺陷。光催化高级氧化技术以光激发半导体生成 $\cdot\text{OH}$ 降解有机物,具有反应彻底、高效、无二次污染等优点^[3]。 TiO_2 是一种化学稳定性好、催化活性高、耐腐蚀的光催化剂^[4],相较于 TiO_2 纳米颗粒, TiO_2 纳米管(TNT)具有较大的比表面积和较强的吸附性能^[5]。石墨烯(GR)具有较高的电子迁移率,将其与 TiO_2 复合能降低电子-空穴的无效复合率,提升材料的光催化性能^[6]。还原氧化石墨烯(rGO)由氧化石墨烯(GO)还原得到,其性质介于GR与GO之间^[7]。N掺杂改性 TiO_2 可降低材料带隙能并可有效拓宽 TiO_2 的光响应范围^[8]。

目前, TiO_2/rGO 的制备方法主要有水热法和电化学法。水热法以水为溶剂,以GO和 TiO_2 或 TiO_2 前驱体为溶质,置于高温、高压密闭反应釜中制得 TiO_2/rGO 纳米颗粒,所得材料具有晶体粒径小、粒度分布均匀等优点,但水热反应釜内反应速率不易控制,且纳米颗粒难以分离回收^[9]。电化学法采用三电极(或两电极)电解池,以GO水溶液为电解液、TNT为工作电极、Pt为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极制备 TiO_2/rGO 复合膜,所得材料由于以钛基底作为支撑,因而回收性能良好^[10]。

Ye等^[11]采用水热法制备氮掺杂 TiO_2/rGO 纳米颗粒(NTG),对HA的降解性能良好,但分离回收性和稳定性较差。为解决上述问题,笔者采用电化学法制备氮掺杂TNT/rGO复合膜(ENTG),并对其特性进行表征,同时结合动力学模型分析ENTG对HA的去除效果,利用光催化重复试验探讨ENTG的分离回收性和稳定性。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

试验仪器包括直流稳压电源、电解槽、电子天平、箱式电阻炉、超声波清洗机、紫外-可见分光光度计、磁力搅拌器。

1.2 ENTG的制备

采用三步电化学法(一步阳极氧化法+两步电化学沉积法)制备ENTG,试验装置如图1所示。

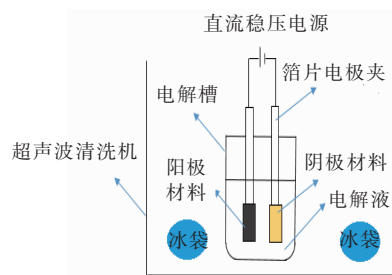


图1 ENTG制备装置示意

Fig.1 Schematic diagram of ENTG preparation set-up

TNT的制备:采用阳极氧化法制备TNT。将钛片分别在丙酮、异丙醇和甲醇溶液中超声清洗,室温干燥10 min后取出备用。以钛片为阳极、石墨箔片为阴极、50 mL NaF(0.138 mol/L)和 H_3PO_4 (0.5 mol/L)的混合液为电解液,另加10 mL乙二醇以增加纳米管长度,使其不易断裂^[12]。两电极的间距为3 cm,用恒压装置氧化阳极,氧化电压为20 V,30 min后取出钛片,用去离子水清洗后自然干燥10 min得到TNT。

氮掺杂TNT(N/TNT)的制备:以TNT为阴极、石墨箔片为阳极、0.2 mol/L的 NH_4Cl (50 mL)为电解液,电极间距保持不变,电压调为5 V,采用电化学法沉积1 h,制得无定型N/TNT,随后将其置于箱式电阻炉中,以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至500 $^{\circ}\text{C}$ 并煅烧2 h,自然冷却后取出,得到定型的N/TNT^[13]。

ENTG的制备:以定型的N/TNT为阴极、石墨箔片为阳极、1 mg/mL的GO溶液(50 mL)为电解液,电压调为20 V,采用电化学法沉积30 min,用去离子水清洗后自然干燥10 min,得到ENTG^[10]。

1.3 ENTG的表征

采用场发射扫描电镜(FESEM)表征ENTG的

表观形貌,晶型通过X射线衍射仪(XRD)测定,元素种类及价态通过X射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。

1.4 试验方法

向烧杯中加入30 mg/L的HA并置于磁力搅拌器上,分别加入一定量的光催化剂,先进行1 h避光处理以达到吸附-解吸平衡。将400 nm截止滤光片放于烧杯上,随后分别用200 W紫外灯和500 W氙灯从烧杯上部照射,反应时间为120 min,每隔20 min用紫外-可见分光光度计测定溶液吸光度。此外,通过冷凝水控制反应体系的温度为25℃。

2 结果与讨论

2.1 ENTG的表征

2.1.1 FESEM分析

图2为ENTG的表观形貌。可以看出,纳米管的平均管径约为167 nm,平均长度约为6 μm。图2(a)显示N/TNT表面覆盖着一层rGO薄膜,可见rGO和纳米管交叠排列的结构,但不够均匀,这可能是由于N/TNT在煅烧时受热不均匀所致。N/TNT中部受热较两侧更均匀,形成较为稳定、有序的介孔层结构并产生更多活性位点,使rGO在纳米管阵列表面更好地发挥吸附作用,因此致使rGO与N/TNT纳米管阵列结合更为牢固^[10]。

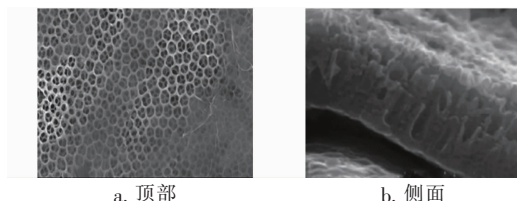


图2 ENTG的表观形貌

Fig. 2 Surface morphology of ENTG

2.1.2 XRD分析

图3为不同光催化剂的XRD图谱。可以看出,TNT的峰面与锐钛矿相TiO₂(JCPDS 21-2172)较为符合。采用电化学法将TNT、NH₄Cl与GO复合后,N/TNT和ENTG的衍射峰位置均与TNT类似,表明在电化学沉积过程中TiO₂的晶体结构未受到破坏,N掺杂及GO复合均未改变TiO₂的晶型。另外,在2θ为10°~12°范围内并未出现代表GO的衍射峰,可能是由于GO含量相对于TNT少、且在电化学沉积过程中GO表面的含氧官能团被部分还原为rGO所致^[14]。

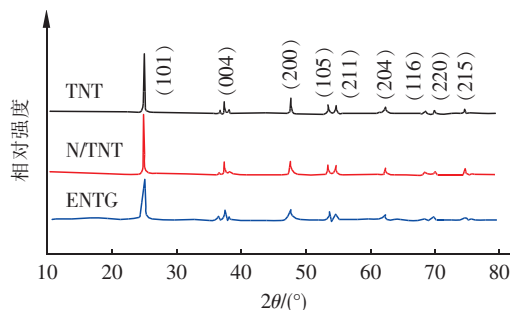
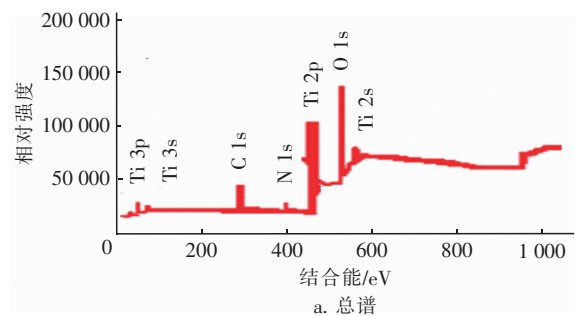


图3 不同光催化剂的XRD图谱

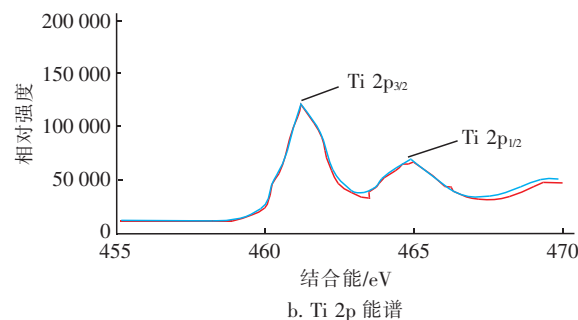
Fig. 3 XRD patterns of TNT, N/TNT and ENTG

2.1.3 XPS分析

图4为ENTG的XPS能谱。可知,ENTG主要由Ti、O、C和N元素组成。Ti 2p_{3/2}和Ti 2p_{1/2}的结合能分别为461.3和464.7 eV,表明Ti的化合价未改变,仍为+4价,原因可能是N掺杂量较低,不足以改变Ti的价态^[11]。C 1s的主要结合能为284.4 eV,对应GO中的C=C键,另外也出现了C=N、C=O、C—N和C—O键。其中,碳氮键的形成表明N元素已成功掺杂到GO中^[15]。N的峰由间隙N(398.24 eV)和石墨N(401.9 eV)组成。Di Valentin等^[16]指出,氮元素有取代掺杂和间隙掺杂两种形式,400 eV附近及以上的峰均属于间隙N掺杂,其相较取代掺杂是一种较优的掺杂形式。无定型的N/TNT经煅烧以后,部分N以间隙掺杂形式进入TiO₂晶格中,形成N—Ti—O杂化网络,增大了N/TNT的有效比表面积并拓宽了光响应范围。



a. 总谱



b. Ti 2p 能谱

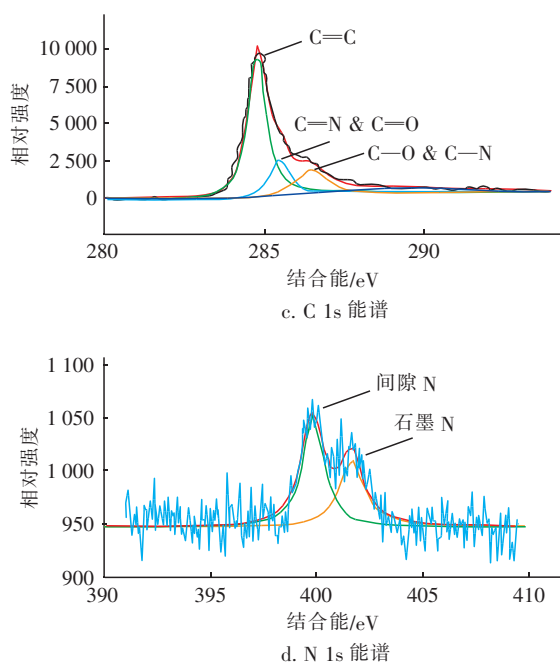


图4 ENTG的XPS能谱

Fig. 4 XPS spectra of ENTG

2.2 ENTG对HA的去除效果

天然水体中HA的浓度范围在20~30 mg/L之间,pH值通常为6~9。本试验中,当HA浓度为30 mg/L,pH值为7、光催化剂投加量为1.0 g/L时,在避光、紫外灯、氙灯条件下进行光降解试验,比较不同光催化剂对HA的去除效果,结果见图5。从图5(a)可知,避光条件下不同光催化剂对HA的去除效果差异较小,NTG和ENTG对HA的去除率略高于TNT和N/TNT,主要原因是前两者复合了具有优良吸附性能的GO。但是,GO在复合材料中占比很小,对HA去除率的增加效果不明显。图5(b)和图5(c)表明,N/TNT、NTG和ENTG在可见光下的光催化性能明显优于在紫外光下的光催化性能,氮掺杂对材料在紫外区的光催化性能影响较小,但在可见光下影响较大,主要原因是N掺杂降低了TNT的带隙能,提升了复合材料在可见区的光响应范围^[17]。

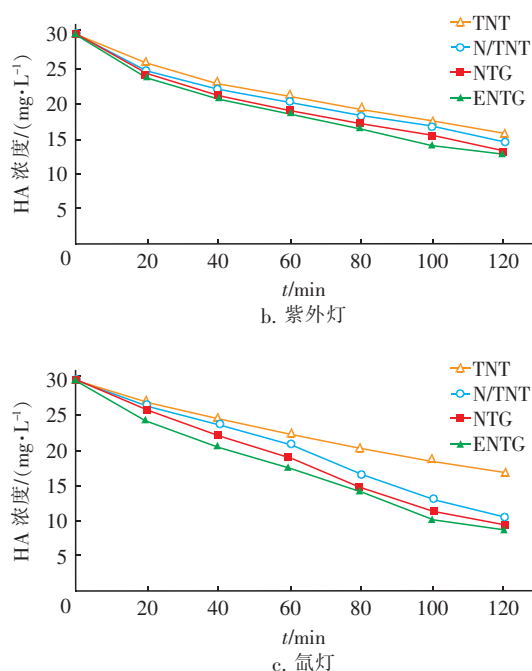
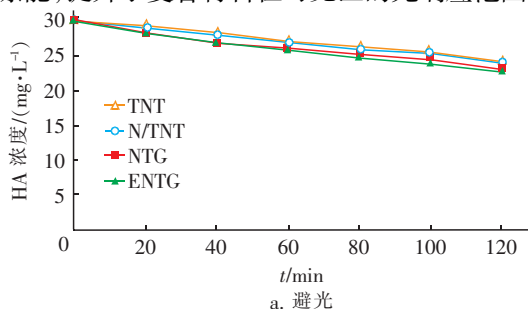


图5 不同光催化剂对HA的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of HA by different photocatalysts

另外,在紫外区和可见区,ENTG对HA的去除率相较于课题组先前制备的NTG分别提高了1.97%和4.2%,这是由于本试验制备的ENTG为复合膜,相较于NTG增大了光催化剂与HA接触的有效表面积,提升了复合材料的光催化性能。

Langmuir-Hinshelwood动力学理论常被用于光催化动力学研究,其微分表达式见式(1)。

$$r = -\frac{dc_t}{dt} = \frac{k_r K c_t}{1 + K c_t} \quad (1)$$

根据Langmuir吸附理论和质量作用定理^[18],当单一组分反应物在催化剂表面浓度较低或吸附较弱(即 $K c_t \ll 1$)时,光催化反应属于一级反应,令 $k = k_r K$,此时式(1)可简化为式(2)。

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (2)$$

式中: k_r 为一级反应速率常数, min^{-1} ;K为反应物在催化剂上的吸附常数; c_0 为反应物初始浓度,mg/L; c_t 为反应物在t时刻的浓度,mg/L; k 为准一级反应速率常数, min^{-1} ;t为反应时间,min。

由于HA初始浓度($c_0 = 30 \text{ mg/L}$)较小,故光降解反应符合准一级动力学模型。依据式(2)拟合试验数据,模拟不同光催化剂去除HA的动力学模型,结果见图6。可以看出, $\ln(c_0/c_t)$ 与时间的线性关系良好。当光源为紫外灯时,TNT、N/TNT、NTG、

ENTG 光催化剂去除 HA 的 k 值分别为 0.005 89、0.007 03、0.009 82、0.017 32 min⁻¹;当光源为氙灯时,相应的 k 值分别为 0.004 77、0.017 34、0.016 14、0.019 68 min⁻¹。各组试验数据与准一级动力学模型的拟合度均较高(R^2 在 0.993 ~ 0.999 之间)。ENTG 在可见光下的 k 值高于其在紫外光下的 k 值,表明其在可见光下表现出更优的光催化性能。另外,无论光源是紫外灯还是氙灯,ENTG 的 k 值均大于其他 3 种催化剂的,说明 ENTG 的光催化性能优于其他 3 种催化剂。

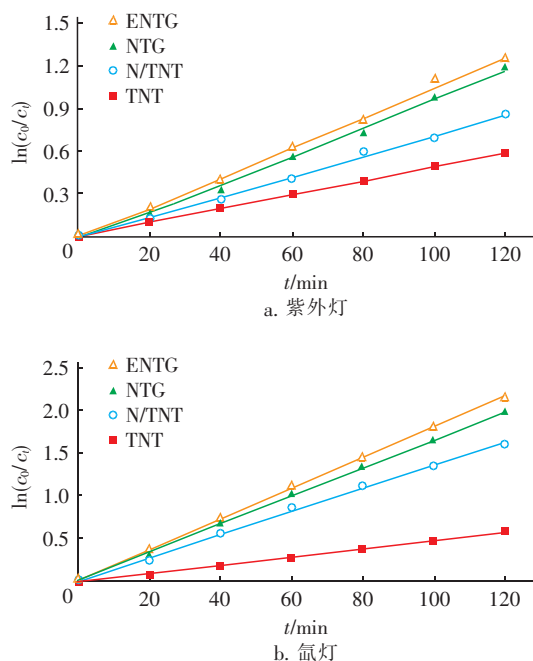


图6 不同光催化剂去除 HA 的动力学模型

Fig. 6 Kinetic model of HA removal by different photocatalysts

2.3 ENTG 的分离回收性及稳定性

为了更好地模拟饮用水源水并分析 ENTG 在实际水处理中的应用潜能,采用自来水代替去离子水配制 HA 溶液,以考察 ENTG 和 NTG 的分离回收性(光源为氙灯)和稳定性(光源为紫外灯)。试验过程中,采用离心、干燥等方式对 HA 溶液中的 NTG 纳米颗粒进行分离回收。在 HA 初始浓度为 30 mg/L、ENTG 和 NTG 的投加量均为 1.0 g/L、pH 值为 7 条件下,进行 10 次光催化重复试验,NTG 的回收率分别为 98.8%、94.6%、92.3%、85.2%、78.6%、72.6%、67.0%、61.8%、57.1%、52.7%,ENTG 的回收率分别为 99.2%、98.6%、97.5%、96.0%、95.2%、94.6%、93.1%、92.8%、91.1%、90.4%。

可见,重复 10 次试验后,NTG 回收率仅为 52.7%,原因是 NTG 纳米颗粒的粒径小,难以从溶液中分离。尽管采用离心方式有一定帮助,但只适用于规模较小的试验。相比之下,ENTG 的回收率较高,这是由于 ENTG 为复合膜结构,且以钛基底材料作为支撑,可回收性较高。

不同光催化剂的稳定性试验结果表明,经过 10 次重复试验后,ENTG 对 HA 的去除率仅由 87.0% 下降至 83.8%,而 NTG 对 HA 的去除率由 80.9% 下降至 60.7%,可见 ENTG 具有更高的稳定性。ENTG 对 HA 去除率的小幅下降可归结于两点:一是在分离回收过程中损失了部分 ENTG;二是在光降解过程中,ENTG 表面的一些活性位点被 HA 分子占据,使光催化性能下降^[19]。

3 结论

① 基于三步电化学法制备了 ENTG 复合膜,其纳米管阵列的管径约为 167 nm、管长约为 6 μm, TiO₂ 晶型为锐钛矿相,氮以间隙掺杂形式进入 TiO₂ 晶格,提升了复合材料的光催化性能。

② 当 HA 浓度较低时,ENTG 光降解 HA 的过程符合准一级动力学模型,无论在紫外光还是可见光照射下,ENTG 的光催化性能均优于 TNT、N/TNT 和 NTG,且在可见光下对 HA 的去除效果更好。

③ 相较于 NTG 纳米颗粒,ENTG 的分离回收性和稳定性均显著提高,水处理应用潜能较大。

参考文献:

- [1] Qu J H, Wang H C, Wang K J, et al. Municipal wastewater treatment in China: Development history and future perspectives[J]. Front Environ Sci Eng, 2019, 13 (6): 88.
- [2] Jeong C H, Macheek E J, Shakeri M, et al. The impact of iodinated X-ray contrast agents on formation and toxicity of disinfection by-products in drinking water [J]. J Environ Sci, 2017, 58: 173 - 182.
- [3] Liu H L, Ma Y P, Chen J Y, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of VOCs by CO₂-assisted synthesized mesoporous carbon confined mixed-phase TiO₂ nanocomposites derived from MOFs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 337 - 346.
- [4] Yang L, Bai X, Shi J, et al. Quasi-full-visible-light absorption by D35-TiO₂/g-C₃N₄ for synergistic persulfate

- activation towards efficient photodegradation of micropollutants [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 256: 117759.
- [5] 胡亚微, 王晓芳, 柯钰. TiO_2 纳米管阵列的制备及光催化活性[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(1): 63 – 67, 73.
Hu Yawei, Wang Xiaofang, Ke Yu. Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 nanotubular arrays [J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2018, 36(1): 63 – 67, 73 (in Chinese).
- [6] Yuan G W, Lin D J, Wang Y, *et al.* Proton-assisted growth of ultra-flat graphene films [J]. Nature, 2020. DOI: 10. 1038/s41586-019-1870-3.
- [7] 胡新军, 胡勇, 谢文玲, 等. ZnS/还原氧化石墨烯复合材料的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(1): 207 – 212.
Hu Xinjun, Hu Yong, Xie Wenling, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of ZnS/reduced graphene oxide composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(1): 207 – 212 (in Chinese).
- [8] Liu C, Zhang L Q, Liu R, *et al.* Hydrothermal synthesis of N-doped TiO_2 nanowires and N-doped graphene heterostructures with enhanced photocatalytic properties [J]. Journal of Alloys and Compound, 2016, 656: 24 – 32.
- [9] Anjusree G S, Nair A S, Nair S V, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of TiO_2 /graphene nanocomposites for enhanced visible light photocatalysis and photovoltaics [J]. RSC Advances, 2013, 3 (31): 12933 – 12938.
- [10] Xian J J, Li D Z, Chen J, *et al.* A large-area smooth graphene film on a TiO_2 nanotube array via a one-step electrochemical process [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(15): 5187 – 5192.
- [11] Ye T, Chen W, Xu H, *et al.* Preparation of TiO_2 /graphene composite with appropriate N-doping ratio for humic acid removal [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(1): 613 – 625.
- [12] Lopez E C R, Ocon J D, Perez J V. Synthesis of silver-doped titanium dioxide nanotubes by single-step anodization for enhanced photodegradation of acid orange 52 [J]. Materials Science Forum, 2019, 950: 149 – 153.
- [13] 刘海津, 刘国光, 侯泽华, 等. 电化学方法制备掺杂二氧化钛纳米管阵列[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 723 – 727.
Liu Haijin, Liu Guoguang, Hou Zehua, *et al.* Preparation of doped titania nanotube arrays by an electrochemical method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(4): 723 – 727 (in Chinese).
- [14] Geng N N, Chen W, Xu H, *et al.* Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -N-GO sonocatalyst and using for humic acid removal with the assist of ultrasound [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019. DOI: 10. 1016/j. mssp. 2019. 104593.
- [15] Luo L X, Fu C H, Yang F, *et al.* Composition-graded Cu – Pd nanospheres with Ir-doped surfaces on N-doped porous graphene for highly efficient ethanol electro-oxidation in alkaline media [J]. ACS Catalysis, 2019. DOI: 10. 1021/acscatal. 9b05292.
- [16] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A, *et al.* Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO_2 powders by EPR spectroscopy and DFT calculations [J]. J Phys Chem B, 2005, 109(23): 11414 – 11419.
- [17] Liu Y L, Wang S P, Xu S G, *et al.* Evident improvement of nitrogen-doped graphene on visible light photocatalytic activity of N- TiO_2 /N-graphene nanocomposites [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 65: 27 – 35.
- [18] Nie M H, Yang Y, Zhang Z J, *et al.* Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution [J]. Chem Eng J, 2014, 246: 373 – 382.
- [19] Geng N N, Chen W, Xu H, *et al.* A sono-photocatalyst for humic acid removal from water: Operational parameters, kinetics and mechanism [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 57: 242 – 252.



作者简介: 王轶(1995 –), 男, 浙江杭州人, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理理论与技术。

E – mail: wangyi0331@hhu.edu.cn

收稿日期: 2020 – 02 – 04