

3D 多级孔 rGO/TiO₂ 复合材料的构筑及其光催化性能研究

李翠霞, 孙会珍, 金海泽, 史晓, 李文生, 孔文慧

(兰州理工大学材料科学与工程学院, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 研究以聚苯乙烯(PS)微球为模板、氧化石墨烯(GO)和钛酸四丁酯(TBT)为原料, 采用溶胶-凝胶法, 利用 GO 与 PS 上的官能团和 TiO₂ 前驱体的多重配位反应, 制备了 3D 多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料。通过不同手段对样品的结构和形貌进行表征, 研究了 PS 添加量对 rGO/TiO₂ 复合材料晶体结构、微观形貌及光催化性能的影响。分别在模拟紫外光和可见光下, 以盐酸四环素(TTCH)为目标污染物对不同 PS 加入量制备的 3D 多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料的光催化性能进行评价, 并在模拟可见光下, 对 3D 多级孔 rGO/TiO₂(5wt%PS)复合材料进行了多次循环回收测试。结果表明: rGO/TiO₂(PS)复合材料具有 3D 多级孔块体结构, GO 作为基体的增强相通过 Ti-O-C 键保持多级孔刚性骨架结构的稳定。引入 PS 增大了 rGO/TiO₂(PS)复合材料的比表面积, 3D 多级孔 rGO/TiO₂(7wt% PS)复合材料对 TTCH 吸附效率最高, 而 3D 多级孔 rGO/TiO₂(5wt%PS)复合材料光催化活性和稳定性最高, 且经过 4 次循环回收测试, 其光催化效率仍达 81.02%; 模板剂 PS 的最佳引入量为 5wt%。

关键词: PS 模板; rGO/TiO₂; 3D 多级孔; 紫外光; 可见光

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A

Construction and Photocatalytic Performance of 3D Hierarchical Pore rGO/TiO₂ Composites

LI Cuixia, SUN Huizhen, JIN Haize, SHI Xiao, LI Wensheng, KONG Wenhui

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Utilizing polystyrene (PS) microspheres as templates, and graphene oxide (GO) and tetrabutyl titanate (TBT) as raw materials, 3D hierarchical pore rGO/TiO₂(PS) composites were fabricated by Sol-Gel method based on multiple coordination reactions. The structure and morphology of 3D hierarchical pore rGO/TiO₂(PS) composites were characterized, and the effects of PS addition on crystal structure, microscopic morphology and photocatalytic performance of rGO/TiO₂ composites were studied. Under simulate ultraviolet light and visible light irradiation, tetracycline hydrochloride (TTCH) using as the target pollutant, the photocatalytic performance of 3D hierarchical pore rGO/TiO₂(PS) composites prepared with different PS addition was evaluated. Under simulated visible light irradiation, the 3D hierarchical pore rGO/TiO₂(5wt%PS) composites were subjected to multiple recycling tests. The results show that the rGO/TiO₂(PS) composites have a 3D hierarchical pore bulk structure. As the reinforcing phase of matrix, GO keeps stability of multistage pore rigid skeleton structure through Ti-O-C bond. Furthermore, the introduction of PS increases the specific surface area of the rGO/TiO₂(PS) composites. The 3D hierarchical pore

收稿日期: 2020-11-30; 收到修改稿日期: 2021-04-13; 网络出版日期: 2021-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51764039) National Natural Science Foundation of China (51764039)

作者简介: 李翠霞(1972-), 女, 副教授. E-mail: licx2007@lut.cn

LI Cuixia(1972-), female, associate professor. E-mail: licx2007@lut.cn

rGO/TiO₂(7wt%PS) composite has the highest adsorption efficiency for TTCH, while the 3D hierarchical pore rGO/TiO₂(5wt%PS) composite has the highest photocatalytic activity and stability, which photocatalytic efficiency still reaches 81.02% after 4 cycles of recycling tests; the best addition amount of template PS is 5wt%.

Key words: PS template; rGO/TiO₂; 3D multistage aperture; ultraviolet light; visible light

TiO₂ 以其化学性质稳定、氧化性强、廉价、无毒且可重复利用等优点而被广泛应用于有机污水的光催化处理领域^[1-2]。但是 TiO₂ 无法有效利用太阳光的可见波段, 且光生电子-空穴对复合率较高, 这限制了其产业化应用^[3-4]。为了克服上述问题, 学者们通过负载、贵金属沉积、半导体复合以及非金属掺杂等手段对 TiO₂ 进行性能优化^[5-8]。石墨烯作为一种新型碳纳米材料, 以其比表面积大、导电性好等优点而被用于改善半导体材料的光催化性能^[9-10]。目前, 石墨烯的大规模生产主要通过还原改进 Hummers 法制备的氧化石墨烯(GO)来实现^[11]。GO 因表面含氧官能团(-OH、-COOH 等)对 TiO₂ 前驱体的定向吸附可以实现 TiO₂ 纳米颗粒在其表面的均匀负载。将 GO/TiO₂ 复合材料还原后即可获得光生电子-空穴对复合率低, 且具有一定可见光响应能力的还原氧化石墨烯(RGO)复合光催化剂。

RGO/TiO₂ 纳米颗粒在有机废水处理领域已经取得一系列重要成果^[12-14]。本课题组利用溶胶-凝胶法制备的介孔 RGO/TiO₂ 光催化剂在太阳光下降解性能突出^[15]。但实际应用过程中, 纳米级别的颗粒回收困难、损失率较高, 不利于重复使用和成本控制。而尺寸较大的纳米颗粒团聚体会导致光催化剂比表面积大幅下降, 屏蔽反应位点, 不利于光催化性能的充分发挥。因此, 如何设计和制备光催化性能突出且符合实际应用需求的光催化剂是亟待攻关的难题之一。

聚苯乙烯(PS)微球因球形度高、比表面积大、粒径均一而被广泛用作大孔模板剂^[16]。PS 微球表面含有-OH、-COOH、-NH、-CHO 等多种活性基团^[17], 将其引入到 rGO/TiO₂ 溶胶后, 基团配位反应有助于进一步提高 rGO/TiO₂ 前驱体配位络合物在 PS 微球周围的分散。因此, 通过多重配位有可能制备纳米颗粒分散均匀且具有梯度孔隙结构 3D 光催化剂。本工作采用溶胶-凝胶法, 利用 GO 与 PS 微球官能团与 TiO₂ 前驱体的多重配位反应, 制备了 TiO₂ 纳米颗粒均匀负载的 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 光催化剂。揭示了 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 光催化剂微观骨架结构的形成机理, 同时研究了 PS 微球的添加量对 rGO/TiO₂ 复合材料晶体结构、微观结构及光催化性能的影响。在紫外光和可见光下以 TTCH 为目标污

染物对复合材料的光催化性能进行评价。并通过循环回收实验, 评价了 3D 多级孔 rGO/TiO₂(5wt%PS) 复合材料在紫外光照射下的光催化活性和稳定性。

1 实验方法

1.1 原料

石墨鳞片(225 目, ~68 μm), 上海胶体化工厂; 柠檬酸(≥99.5%), 天津市风船化学试剂科技有限公司; 盐酸四环素, 上海宝曼生物科技有限公司; 硫酸(95%~98%)、硝酸(65%~68%), 天津市富起化工有限公司; 高锰酸钾, 北京化学试剂厂; 无水乙醇(≥99.7%)、过氧化氢(30%), 天津富宇精细化工有限公司; 苯乙烯, 天津大沽化工股份有限公司; 氢氧化钠, 山东佰仟化工有限公司; 甲基丙烯酸, 北京大田丰拓化学技术有限公司; 碳酸氢钠, 天津市祥瑞鑫化工科技有限公司; 过硫酸钾, 北京化学试剂厂。

1.2 材料制备

聚苯乙烯(PS)微球的制备: 配置一定浓度 NaOH 溶液洗涤苯乙烯, 蒸馏, 置于冰箱 4 °C 储藏; 将 10 mL 处理过的苯乙烯、1 mL 甲基丙烯酸、0.975 g 碳酸氢钠、90 mL 蒸馏水依次加入三口烧瓶并在常温下搅拌, 同时通入氮气; 搅拌 20 min 后, 将三口烧瓶置于 80 °C 恒温水浴中, 待稳定后加入 10 mL 含 0.1 g 过硫酸钾的引发剂溶液, 反应 6 h 停止; 将制备的 PS 微球用无水乙醇进行离心洗涤, 超声分散, 密封放置。

3D 多级孔 rGO/TiO₂(PS)的制备: 采用改进 Hummers 法制备 GO^[11], 经过一系列氧化反应制得 GO 水溶胶。将 3.5 g 柠檬酸(CA)加入 25 mL 无水乙醇中搅拌溶解; 取一定量 PS(占制备 TiO₂ 质量的 1%, 3%, 5%, 7%, 9%)分散于上述溶液后缓慢加入 5 mL 钛酸四丁酯, 继续搅拌 60 min, 滴加 1 mL 蒸馏水, 再持续搅拌 30 min 获得 TiO₂(PS)前驱体溶胶。将占 TiO₂ 质量 5%的 GO 水溶胶超声分散后与上述前驱体溶胶混合, 超声分散均匀即得 GO/TiO₂(PS)混合溶胶; 再将其陈化、干燥、研磨, 置于 400 °C 箱式炉中煅烧 3 h, 得到 GO/TiO₂(PS)复合材料。取 0.4 g GO/TiO₂(PS)复合材料加入 100 mL 无水乙醇中持续

搅拌, 经过高压汞灯照射还原 4 h 后干燥, 即可得到 rGO/TiO₂(PS) 复合材料。

1.3 材料表征

采用 D8/axs X 射线衍射仪分析样品结构和晶相, Cu K α 射线, 波长 $\lambda=0.1540$ nm; 采用 JSM-6701F 冷场发射型扫描电子显微镜和 TecnaiG2F20 透射电子显微镜表征样品形貌, 通过标尺统计多级孔材料的尺寸大小; 利用 ASAP2020 全自动比表面积及孔隙分析仪测定样品的比表面积及孔径分布; F97Pro 荧光分光光度计测定样品的量子产率; U-3900H 紫外-可见分光光度计测量样品的 UV-Vis 漫反射光谱 (UV-Vis DRS); PHI 5700 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪分析研究表面化学成分。

1.4 性能测试

1.4.1 盐酸四环素的降解测试

分别以 125 W 高压汞灯和 500 W 氙灯为光源, 20 mg/L 的盐酸四环素为目标污染物, 将 0.1 g (PS 添加量占 TiO₂ 质量的 1%, 3%, 5%, 7%, 9%) 的 rGO/TiO₂(PS) 光催化剂加到 100 mL 浓度为 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中, 暗室条件下搅拌 60 min, 使光催化剂与溶液达到良好的吸/脱附平衡。打开光源开始光催化降解实验, 每隔 20 min 取样, 离心处理后测量上清液的浓度, 计算光催化效率(公式(1))。每个实验在相同条件下重复三次。

$$\eta_d = \frac{C_{d0} - C_{dt}}{C_{d0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 η_d —降解率, %; C_{d0} —TTCH 初始浓度, mg/L; C_{dt} — t 时刻 TTCH 浓度, mg/L。

1.4.2 回收循环测试

将 0.1g rGO/TiO₂(5wt%PS) 加到 100 mL 浓度为 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中, 暗吸附 60 min 达到吸/脱附平衡。再将溶液置于氙灯下(插入($\lambda>420$ nm)截至滤光片滤掉紫外光)进行光催化降解, 120 min 时取样, 离心处理后取上清液, 利用紫外可见分光光度计测试 TTCH 溶液的浓度, 光催化效率计算公式同式(1)。收集离心沉淀及剩余光催化剂, 洗涤并干燥后重复进行上述光催化测试。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为 TiO₂ 及不同 PS 添加量 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 复合材料的 XRD 图谱, 可以看出, 不同 PS 添加量 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 复合材料与 TiO₂ 在

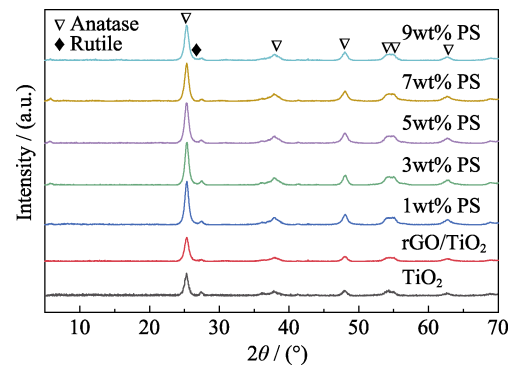


图 1 TiO₂ 及不同 PS 添加量 rGO/TiO₂(PS) 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of TiO₂ and rGO/TiO₂(PS) prepared with different PS additions

$2\theta=25.30^\circ$ 、 37.91° 、 47.98° 、 54.02° 、 55.04° 、 62.72° 处均出现了衍射峰, 分别对应锐钛矿相 TiO₂(JCPDS 89-4921)的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面。同时在 $2\theta=26^\circ$ 出现微弱的金红石(110)晶面衍射峰, 表明 TiO₂ 及 3D 多级孔 rGO/TiO₂ 复合材料均为由锐钛矿和金红石构成的混合晶型。经过紫外辐照还原, 引入 GO 的样品中并未在 $2\theta=10.3^\circ$ 处检测到 GO(001)晶面衍射峰, 这是由于光照 TiO₂ 产生的空穴被乙醇分子消耗产生乙氧基自由基和氢离子, 而光生电子则与 GO 表面的含氧官能团作用将 sp^3 杂化碳原子还原转变为 sp^2 杂化方式从而形成 rGO^[18-19]。

2.1.2 TEM 和 SEM 分析

图 2(a, b)分别为 PS 和 rGO/TiO₂ 的 TEM 照片, 由图可知, PS 球型度高且粒径均一, 其平均粒径约 200 nm; 纳米 TiO₂ 均匀分散在片层 GO 上^[20]。图 2(c)为 rGO/TiO₂(5wt%PS)复合材料的 SEM 照片, 插图为对应的 TEM 照片。SEM 照片显示样品具有 3D 大孔结构, 利用标尺测量两个相邻孔隙得到孔径大小约为 181~195 nm; TEM 照片与其结果一致, 结合 BET 可以得出该复合材料具有层状多级孔结构。EDX 元素映射(图 2(d))显示 rGO/TiO₂(5wt%PS)中的 Ti、O、C 元素分布均匀, 表明 TiO₂ 在每一层多级孔石墨烯片上均匀分布。

不加抑制剂的 TBT 水解产物缩合反应最终会导致 TiO₂ 颗粒尺寸增大, 从而影响 TiO₂ 光催化性能。引入含有 -COOH 和 -OH 的 CA 后, 其与 TBT 水解产物(TiO₂ precursor, TP)间的单齿配位反应所产生的络合物能够有效抑制缩合反应的过快进行, 且 CA 分子上未被占位的官能团能够与 GO 表面的官能团进一步发生配位, 这为 TiO₂ 纳米颗粒均匀负载在 GO 表面提供了基础^[21]。在此基础上引入同样含有丰富官能团的 PS 微球后, GO-CA-TP 络合物可以通过官能团配位均匀地分散在其周围。最终经过

煅烧以后, TiO_2 纳米颗粒均匀地分散在 GO 上下表面, 而 GO 作为基体的增强相穿插在 PS 微球烧失后的 3D 微结构中, 通过 Ti-O-C 键与 TiO_2 颗粒结合保持多级孔刚性骨架结构稳定, 其形成过程如图 3 所示。

2.1.3 BET 分析

图 4 为 rGO/TiO_2 和 3D 多级孔 $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 氮气吸附-脱附等温曲线, 证实二者的氮气吸附-脱附等温线均为具有 H_2 型迟滞回线的 IV 型曲线, 说明样品中存在狭缝孔结构^[22]。其中 rGO/TiO_2 比表面积为 $37.74 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径集中分布在 $2.62\sim 7.39 \text{ nm}$ 之间。

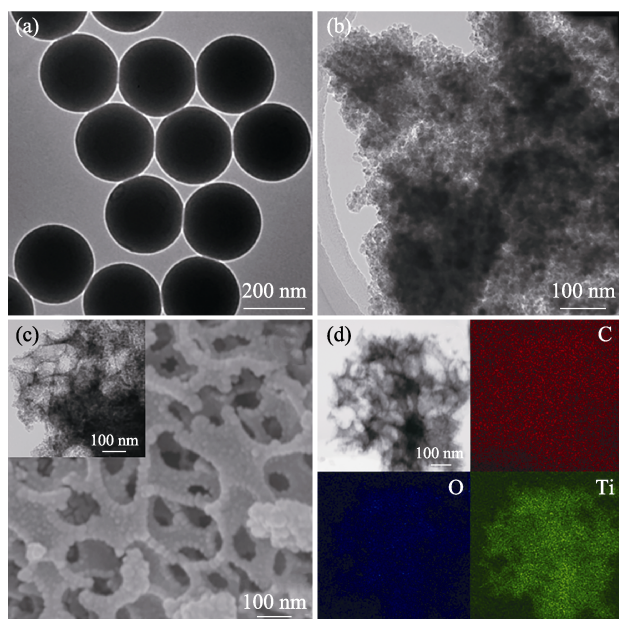


图 2 PS(a)和 rGO/TiO_2 (b)的 TEM 照片, $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 复合材料的 SEM 照片(c)(插图为对应 TEM 照片)及 $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 的 O, C 和 Ti 的 HADDF 图像和 EDS 面分布(d)
Fig. 2 TEM images of PS (a) and rGO/TiO_2 (b), SEM image (c) of $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ composite (inset displaying TEM image) and HADDF image and EDS mappings of O, C and Ti in $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ (d)

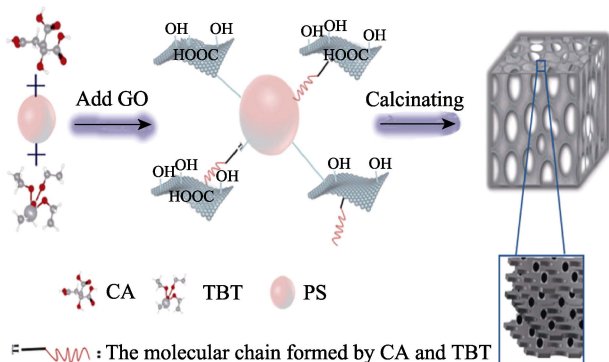


图 3 3D 多级孔 rGO/TiO_2 光催化剂的形成机理
Fig. 3 Formation mechanism of rGO/TiO_2 photocatalyst with 3D hierarchical pore

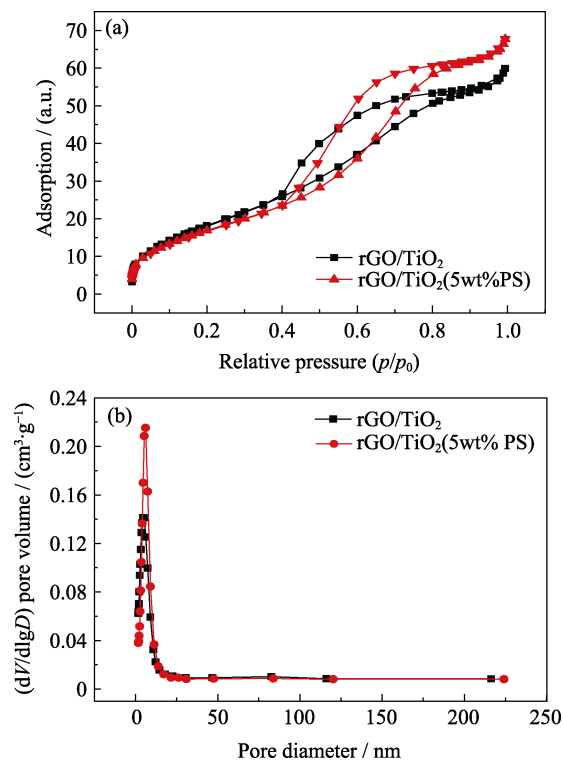


图 4 rGO/TiO_2 和 $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 的氮气吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution curves (b) of rGO/TiO_2 and $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$

而 $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 样品的比表面积为 $64.57 \text{ m}^2/\text{g}$, 比 rGO/TiO_2 样品增大了 71%, 其孔径集中分布在 $3.19\sim 9.08 \text{ nm}$ 之间。由于 CA 分子与 TP 形成的络合物存在位阻效应, 使其能够通过官能团配位在 GO 上下表面均匀分布, 经热处理后 CA 分子被分解或氧化排除, 使得 TiO_2 颗粒在 3D 微结构中相互搭接形成介孔结构。结合 TEM 和 SEM 的表征结果, TP、CA、GO、PS 微球间通过多重配位反应能够成功制备比表面积更高的 3D 多级孔 rGO/TiO_2 光催化剂, 为污染物吸附和降解提供更多的反应位点。

2.1.4 UV-Vis DRS 和 PL 分析

图 5(a)为 TiO_2 、 rGO/TiO_2 和 3D 多级孔 $\text{rGO}/\text{TiO}_2(5\text{wt}\%\text{PS})$ 复合材料的 UV-Vis DRS 测试结果, 三者的吸收边分别在 426 、 437 、 448 nm 左右, 表明引入 GO 和 PS 微球后复合材料的光吸收范围均较 TiO_2 出现了红移, 且在 rGO/TiO_2 基础上引入 PS 微球后红移效果更加显著^[23]。利用公式(2)计算三者的能带间隙, 证实 TiO_2 具有锐钛矿和金红石两种晶型^[24]; 引入 GO 后, rGO/TiO_2 复合材料的 E_g 为 2.63 eV , 表明配位反应使 TiO_2 与 rGO 复合后形成了 $-\text{Ti}-\text{O}-\text{C}-$ 键, TiO_2 的 $\text{O}(2p)$ 轨道与 rGO 的 $\text{C}(2p)$ 轨道发生杂化使得 TiO_2

带隙变窄^[25]; 而 3D 多级孔 rGO/TiO₂(5wt%PS)的 E_g 为 2.53 eV, 主要是由于 PS 本身含有 -COOH、-CHO 官能团, 热处理在 TiO₂ 中引入少量掺杂碳, 使其带隙进一步减小^[26] (图 5(b))。

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

式中, α 为吸光指数, h 为普朗克常数, ν 为频率, A 为常数, n 取 2。

半导体光催化剂在光照下产生光生电子和空穴, 部分电子与空穴复合并以荧光的形式释放出来, 因此, 荧光强度是光生电子-空穴复合率的直观反映^[27]。由图 5(c)可以看出, 相比于纯 TiO₂ 与 rGO/TiO₂, 引入 PS 微球后, rGO/TiO₂(PS)复合材料的荧光强度均有

所降低, 且随着 PS 引入量增加, 荧光发射强度呈先降低后增大的趋势, rGO/TiO₂(5wt%PS)复合材料的荧光强度最低, 表明其电子空穴分离效率最佳, 更有利于光催化反应的进行。这主要归因于 rGO/TiO₂ 前驱体中 PS 与 GO 上的官能团相互作用, 提高了 GO 的分散性, 加快了电子传输速率, 进而有效抑制了电子空穴的复合。

2.1.5 XPS 分析

用 XPS 研究了 rGO/TiO₂(5wt%PS)的化学状态。样品的全谱图如图 6(a)所示, 图中显示样品中含有 Ti、C、O 三种元素。图 6(b)为 O1s 的 XPS 图谱, 529.8、531.3 和 532.5 eV 的三个峰分别对应 Ti-O 键、C=O

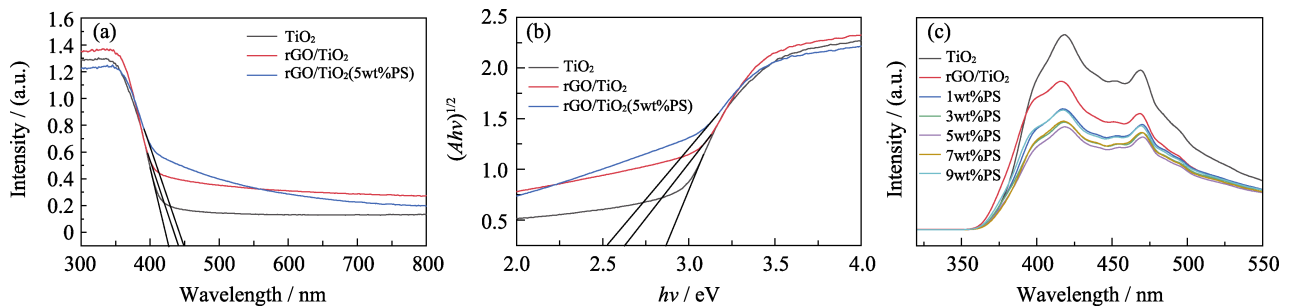


图 5 TiO₂、rGO/TiO₂ 和 rGO/TiO₂(5wt%PS)的紫外-可见漫反射光谱(a)及其禁带宽度(b); TiO₂ 和不同 PS 加入量制备的 rGO/TiO₂(PS)复合材料的荧光发射光谱(c)

Fig. 5 UV-visible diffuse reflection spectra (a) and band gap width (b) of TiO₂, rGO/TiO₂ and rGO/TiO₂(5wt%PS); fluorescence emission spectra of TiO₂ and rGO/TiO₂(PS) prepared with different PS additions (c)

Colorful images are available on website

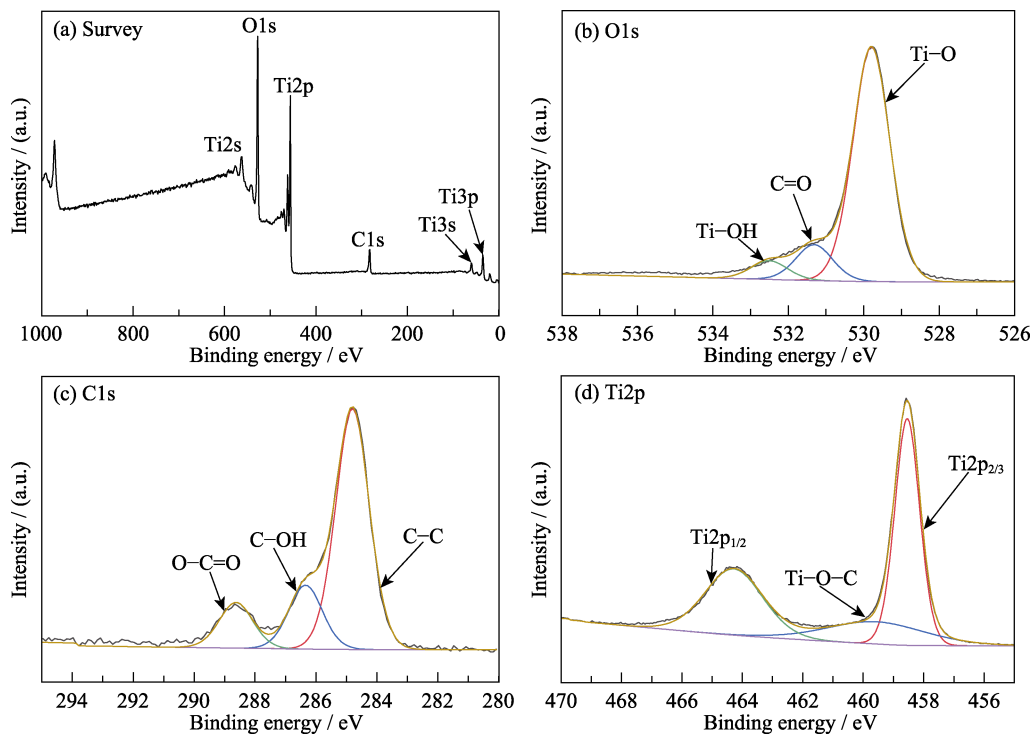


图 6 rGO/TiO₂(5wt%PS)样品的 XPS 能谱分析

Fig. 6 X-ray photoelectron spectra of rGO/TiO₂(5wt%PS)

(a) Full spectrum; (b) O1s; (c) C1s; (d) Ti2p

Colorful images are available on website

键和 Ti-OH 键。此外, 图 6(c) 显示 C1s 图谱在 284.8、286.3 和 288.6 eV 处出现三个主峰, 分别归因于 C-C、C-OH 和 O-C=O 基团。Ti2p 图谱(图 6(c)) 显示 458.6 和 464.3 eV 处的两个主峰归因于 Ti2p_{2/3}、Ti2p_{1/2}, 而 459.7 eV 处微弱的峰对应于由 rGO 与 TiO₂ 形成的 Ti-O-C 键。

2.2 性能测试

2.2.1 PS 加入量对吸附性能和光催化性能的影响

为了探讨 PS 加入量对 rGO/TiO₂(PS) 复合材料光催化活性的影响, 在模拟紫外光和可见光照射下研究了盐酸四环素的吸附和光催化降解性能。盐酸四环素表面主要含有三类官能团: 酚羟基、烯醇基及二甲氨基^[28], 这些官能团可随溶液 pH 的变化决定离子类型, 在弱碱性或中性条件下, 催化剂表面带负电荷, 污染物带正电荷, 它们之间存在静电吸附^[29-30], 吸附过程中由于光催化剂表面电荷密度大小而造成电荷饱和, 而表面电荷密度与光催化剂的比表面积直接相关。因此, 引入 PS 使得多级孔 rGO/TiO₂(PS) 复合材料的比表面积增大, 同时增大了光催化剂的表面电荷密度, 其对于污染物的吸附进一步提高, 促使光催化效率提升^[31]。

取 0.1 g 光催化剂分别加入 100 mL 浓度为 20 mg/L 的盐酸四环素溶液, 室温下在暗室中搅拌 60 min, 光催化剂的吸附性能如图 7(a) 所示。暗吸附 50 min 时已趋于平衡, rGO/TiO₂ 的吸附性能比 TiO₂ 高, 主要归因于引入 rGO 增大了光催化剂的比表面积, 为污染物提供了更多的附着位点; 且随着 PS 增加, 光催化剂的吸附率呈先上升后降低的变化趋势, PS 加入量为 7wt% 的 rGO/TiO₂(PS) 光催化剂吸附性能最好, 吸附效率为 34.72%, 对应的吸附容量为 6.944 mg/g, 而 PS 加入量为 5wt% 的 rGO/TiO₂(PS) 光催化剂的吸附性能次之。上述结果表明引入适量 PS 后形成的多级孔结构有助于提升吸附性能, 而引入过量 PS 会造成孔道结构塌陷, 反而降低吸

附性能。

吸附-脱附达到平衡后, 分别在模拟紫外光和可见光下照射 120 min, 光催化降解效率如图 7(b, c) 所示。光照 120 min 时, 随 PS 增加, 光催化降解呈先上升后降低的变化趋势, 当 PS 加入量为 5wt% 时, rGO/TiO₂(PS) 光催化剂在紫外光和可见光下的催化效率均达到最优, 分别为 94.8%、87.7%。显然, 加入适量 PS, rGO/TiO₂ 光催化剂由于比表面积增大、GO 分散性良好促使电子传输速率加快, 从而提高了其吸附性能和降解效率。而 PS 加入量为 7wt% 的 rGO/TiO₂(PS) 光催化剂的吸附性能最高, 但催化效率不是最佳, 可能是由于盐酸四环素吸附量较大, 降低了光催化剂对光子的吸收。

2.2.2 复合材料的循环稳定性和降解 TTCH 的反应动力学研究

除了光催化活性, 光催化剂的循环稳定性对于实际应用也非常重要。多级孔 rGO/TiO₂(PS) 复合材料在可见光下进行 4 次回收循环测试, 结果如图 8(a) 所示。经 4 次循环后, 多级孔 rGO/TiO₂ 光催化剂的活性没有明显下降, 盐酸四环素的降解率为 81.0%, 是第一次光催化降解率的 92.4%, 表明多级孔 rGO/TiO₂ 光催化剂具有较高的光催化稳定性, 有一定的实际应用价值。图 8(b) 为盐酸四环素降解反应 Langmuir-Hinshelwood 模型的一级反应动力学拟合曲线, 拟合公式如下:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (3)$$

C_0 —TTCH 初始浓度, mg/L; k —反应速率常数, min⁻¹; C —反应过程中 TTCH 初始浓度, mg/L。

研究表明, rGO/TiO₂ 和 rGO/TiO₂(5wt%PS) 光催化反应过程符合一级反应动力学, 其光催化反应速率常数分别为 0.012 和 0.014 min⁻¹, 表明引入 PS 可提高复合材料的光催化速率。

光催化降解盐酸四环素的机理如图 9 所示。

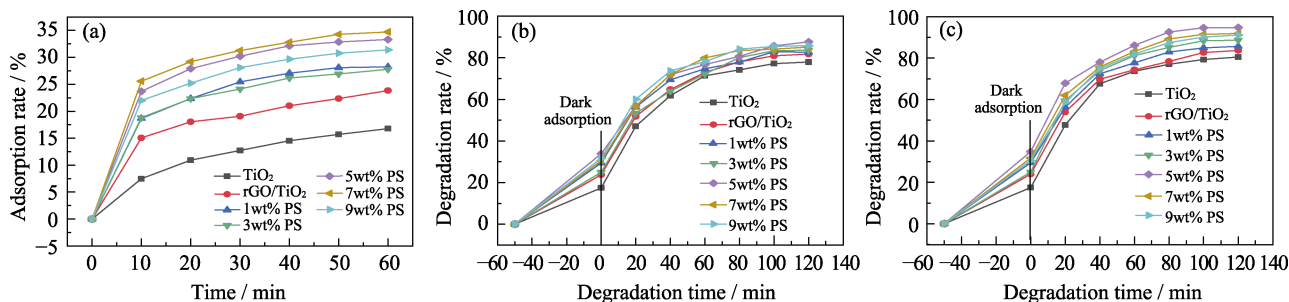


图 7 TiO₂ 及不同 PS 加入量制备的 rGO/TiO₂(PS) 复合材料的吸附率(a), 可见光(b)和紫外光(c)下的光催化效率

Fig. 7 Adsorption rate (a), photocatalytic efficiency under visible light (b) and ultraviolet light (c) irradiation of TiO₂ and rGO/TiO₂(PS) prepared with different PS additions

Colorful images are available on website

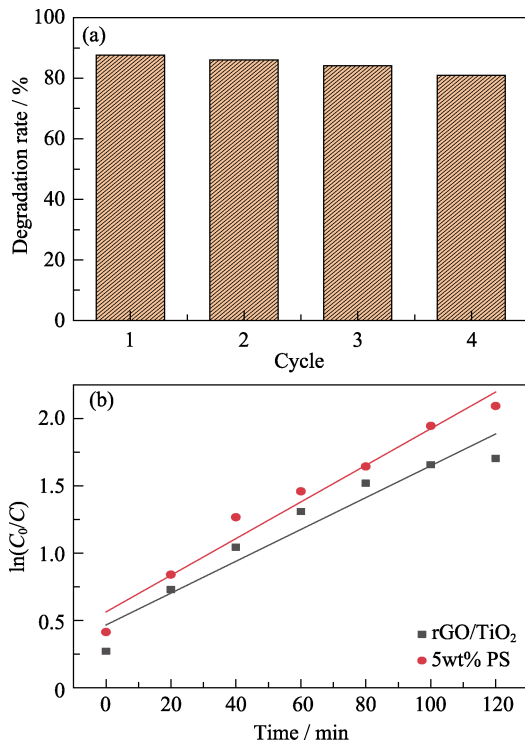


图 8 rGO/TiO₂(5wt%PS)样品回收循环测试(a), rGO/TiO₂和 rGO/TiO₂(5wt%PS)的光催化反应动力学拟合分析(b)
Fig. 8 Recycling test of rGO/TiO₂(5wt%PS) sample (a), and Kinetic fitting analysis of photocatalytic reaction of rGO/TiO₂ and rGO/TiO₂(5wt%PS) (b)

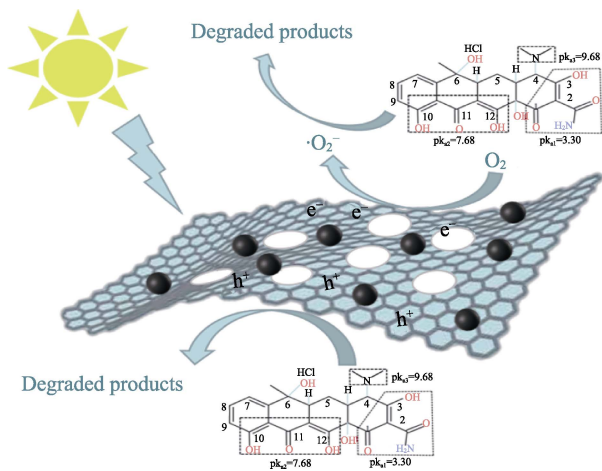


图 9 多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料光催化降解盐酸四环素的机理图
Fig. 9 Mechanism diagram of photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by hierarchical pore rGO/TiO₂(PS) composite material

rGO/TiO₂(PS)光催化剂被光照激发产生光生电子-空穴对, 石墨烯利用其电子传输特性转移光生电子, 致使电子空穴的复合率降低, 迁移至材料表面的电子将表面吸附的氧气还原为 $\cdot\text{O}_2^-$, 进而与盐酸四环素发生还原反应而将其降解, 空穴可直接氧化盐酸四环素^[32-33]。

3 结论

1)采用溶胶凝胶法, 以 PS 为模板剂, 成功制备了 3D 多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料。CA 与 TBT 的水解产物形成络合物抑制了 TiO₂ 晶粒的长大, 此外, CA 与 GO 及 PS 上的官能团发生配位反应改善了 TiO₂ 与 GO 的分散性, 经高温分解在样品中形成了多级孔结构。

2) PS 添加量为 7wt% 的多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料对 TTCH 的最佳吸附率为 34.72%, 而 PS 添加量为 5wt% 的多级孔 rGO/TiO₂(PS)复合材料对 TTCH 的光催化效果最好。

3)在紫外光和可见光下照射 120 min, 3D 多级孔 rGO/TiO₂(5wt%PS)复合材料对 TTCH 的光降解效率分别为 94.78%、87.67%, 这是由于 PS 提高了 rGO 片层与 TiO₂ 的分散性及复合材料比表面积增大增加了反应位点所致。

参考文献:

- [1] YANG X, CAO C, ERICKSON L, *et al.* Photo-catalytic degradation of rhodamine B on C-, S-, N-, and Fe-doped TiO₂ under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B Environmental*, 2009, **91(3/4)**: 657-662.
- [2] WANG X, DENG H, JIANG Z, *et al.* Photocatalytic reduction of Re (VII) on amorphous TiO₂/g-C₃N₄ derived from different N sources. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(12)**: 1340-1348.
- [3] QU R, LIU N, CHEN Y, *et al.* Morphology-Induced TiO₂ bandgap change for super rapid treatment of dye wastewater under visible light. *Advanced Materials Technologies*, 2017, **2**: 1700125-1-7.
- [4] MKHALID I A, FIERRO J L, MOHAMED R M, *et al.* Visible light driven photooxidation of imazapyr herbicide over highly efficient mesoporous Ag/Ag₂O-TiO₂ p-n heterojunction photocatalysts. *Ceramics International*, 2020, **46(16)**: 25822-25832.
- [5] CHANDRA R, MUKHOPADHYAY S, NATH M. TiO₂@ZIF-8: a novel approach of modifying micro-environment for enhanced photo-catalytic dye degradation and high usability of TiO₂ nanoparticles. *Materials Letters*, 2016, **164**: 571-574.
- [6] WANG X, XUAN X, WANG Y, *et al.* Nano-Au-modified TiO₂ grown on dendritic porous silica particles for enhanced CO₂ photoreduction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **310**: 110635.
- [7] BIAN H, ZHANG Z, XU X, *et al.* Photocatalytic activity of Ag/ZnO/AgO/TiO₂ composite. *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2020, **124**: 114236.
- [8] CAUDILLO-FLORES U, LARA-ROMERO J, ZÁRATE-MEDINA J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of MWCNT/TiO₂ heterojunction photocatalysts obtained by microwave assisted synthesis. *Catalysis Today*, 2016, **266**: 102-109.
- [9] XIANG Q J, CHENG B, YU J G, *et al.* Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(39)**: 11350-11366.
- [10] LI Q, LI X, WAGEH S, *et al.* CdS/graphene nanocomposite photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(14)**: 1500010.
- [11] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide.

- J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80(6)**: 1339.
- [12] JIN Y H, LI C M, ZHANG Y F. Preparation and visible-light driven photocatalytic activity of the rGO/TiO₂/BiOI heterostructure for methyl orange degradation. *New Carbon Materials*, 2020, **35(4)**: 394–400.
- [13] ZHANG L, QI H, ZHAO Y, *et al.* Au nanoparticle modified three-dimensional network PVA/RGO/TiO₂ composite for enhancing visible light photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 2019, **498**: 143855.
- [14] TOLOSANA-MORANCHEL Á, MANASSERO A, SATUF M L, *et al.* Influence of TiO₂-rGO optical properties on the photocatalytic activity and efficiency to photodegrade an emerging pollutant. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **246**: 1–11.
- [15] LI C, HU R, LU X, *et al.* Efficiency enhancement of photocatalytic degradation of tetracycline using reduced graphene oxide coordinated titania nanoplatelet. *Catalysis Today*, 2020, **350**: 171–183.
- [16] LI W, JIN Z G, LIU Z F, *et al.* Preparation of polystyrene spheres (PS) templates and ordered porous ZnO films by dip-coating. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(2)**: 473–480.
- [17] 李丝丝, 张红静, 周明, 等. 聚苯乙烯微球的功能化及其应用进展. *现代化工*, 2017, **37(5)**: 38–41.
- [18] LI W, ZUO Y, JIANG L, *et al.* Bi₂Ti₂O₇/TiO₂/RGO composite for the simulated sunlight-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **256**: 123650.
- [19] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2008, **2(7)**: 1487–1491.
- [20] 吴强红. rGO-TiO₂ 薄膜的制备及光催化性研究. 兰州:兰州理工大学硕士学位论文, 2016.
- [21] LI C X, JIN H Z, YANG Z Z, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of mesoporous RGO/TiO₂ composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(04)**: 357–364.
- [22] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution(IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, **87(9/10)**: 1051–1069.
- [23] QIAN S, PU S, ZHANG Y, *et al.* New insights on the enhanced non-hydroxyl radical contribution under copper promoted TiO₂/GO for the photodegradation of tetracycline hydrochloride. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, **100**: 99–109.
- [24] ANITHA B, KHADAR M A. Anatase-rutile phase transformation and photocatalysis in peroxide gel route prepared TiO₂ nanocrystals: role of defect states. *Solid State Sciences*, 2020, **108**: 106392.
- [25] WANG P, ZHAN S, XIA Y, *et al.* The fundamental role and mechanism of reduced graphene oxide in rGO/Pt-TiO₂ nanocomposite for high-performance photocatalytic water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **207**: 335–346.
- [26] ZHANG Y, CHEN J, HUA L, *et al.* High photocatalytic activity of hierarchical SiO₂@C-doped TiO₂ hollow spheres in UV and visible light towards degradation of Rhodamine B. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **340**: 309–318.
- [27] LI F B, LI X Z. Photocatalytic properties of gold/gold ion-modified titanium dioxide for wastewater treatment. *Applied Catalysis A: General*, 2002, **228(1/2)**: 15–27.
- [28] LI C X, HU R B, LU X F, *et al.* Efficiency enhancement of photocatalytic degradation of tetracycline using reduced graphene oxide coordinated titania nanoplatelet. *Catalysis Today*, 2020, **350(15)**: 171–183.
- [29] NASSEH N, BARIKBIN B, TAGHAVI L. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by FeNi₃/SiO₂/CuS magnetic nanocomposite under simulated solar irradiation: efficiency, stability, kinetic and pathway study. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, **20**: 10135.
- [30] ZHU Q, SUN Y, NA F, *et al.* Fabrication of CdS/titanium-oxo-cluster nanocomposites based on a Ti₃₂ framework with enhanced photocatalytic activity for tetracycline hydrochloride degradation under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 541–550.
- [31] HORNOS F, ESQUEMBRE R, GOMEZ J. Competitive inhibition of protein adsorption to silica surfaces by their coating with high density charge polyelectrolytes. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2020, **191**: 110993.
- [32] WU X, FU M, LU P, *et al.* Unique electronic structure of Mg/O co-decorated amorphous carbon nitride enhances the photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40(5)**: 776–785.
- [33] XU H Q, JIANG Y H, YANG X Y, *et al.* Fabricating carbon quantum dots doped ZnIn₂S₄ nanoflower composites with broad spectrum and enhanced photocatalytic tetracycline hydrochloride degradation. *Materials Research Bulletin*, 2018, **97**: 158–168.