

技术理论

石墨烯/二氧化钛基多元复合材料光催化机理与进展

杨佳奇 方武 卢爱红 李文娟 郭菲

(苏州经贸职业技术学院 215000)

摘要: 半导体光催化材料是光催化材料的重要组成部分, 在制备氢气、处理水污染、氧化还原二氧化碳和促进光化学反应方面都起着重要作用。在目前人类应用的各种类型的半导体光催化材料中, 二氧化钛由于其价格低廉、无毒无害、光催化活性优良等优势, 得到了广泛应用。而在半导体光催化材料的进一步发展中, 以二氧化钛为基础融入石墨烯物质聚合而成的石墨烯/二氧化钛基多元复合材料在光催化性能方面得到了进一步的提升, 在人类工业发展中得到越来越广泛的应用。本文中, 将系统研究石墨烯材料对二氧化钛材料的促进机理, 并梳理目前有关于石墨烯/二氧化钛基多元复合材料的设计进展, 为光催化材料的进一步发展提供一定的理论参考依据。

关键词: 石墨烯; 二氧化钛; 光催化; 多元复合材料

传统的二氧化钛光催化材料在实际应用的过程中, 在展现其优势的态势, 也暴露出一定的问题。二氧化硅光催化材料的光催化效率相对较低, 这一问题使得这一光催化材料的进一步发展出现了一定的阻碍。为解决二氧化钛光催化材料在实应用中出现的问题, 一些工程师在二氧化钛中加入了石墨烯物质, 形成石墨烯/二氧化钛基多元复合材料, 这种材料的光催化效果较之传统的二氧化钛光催化材料, 有了十分显著的效果。之后的工业发展中, 在石墨烯/二氧化钛基多元复合材料的基础上, 又加入了其他的成分, 由此出现了以二氧化钛为基础的三元或多元的光催化材料体系, 促进了这种材料光催化性能的进一步提高, 为人类社会工业活动的开展提供了更多的帮助。

1. 石墨烯对二氧化钛光催化材料的具体促进机理

通过将石墨烯材料与二氧化钛进入结合, 能够进一步提升原本的二氧化钛材料的光催化性能, 而随着科技水平的不断提升, 以石墨烯/二氧化钛作为基础, 融入其他材料的多元复合光催化材料开始被设计出来, 在工作活动中得到应用, 而这些新材料的融入, 使得二氧化钛材料的光催化性能得到了更进一步的提升。关于石墨烯材料对二氧化钛光催化性能的具体促进机理, 主要有以下几个方面:

1.1 实现了二氧化钛材料导电性的优化

通过对石墨烯材料的微观观察, 能够发现石墨烯材料呈现出层片状结构, 而从维度角度进行分类, 石墨烯材料是一种二维的材料, 而石墨烯材料的层片状结构, 能够让电子在材料内容进行更高效率的传输。而二氧化钛材料本身是一种半导体, 自身导电性能相对比较有限, 光激发的电子很难在二氧化钛材料内部进行高效率的传输转移, 电子在到达材料表面之前就会被材料内部的空穴捕获, 从而使材料表面能够参与反应的电荷出现下降, 进而使材料的光催化性能受到削弱。而石墨烯材料的加入, 其层片状的内部结构为二氧化钛材料内部的电子传输提供了另外的通道, 让更多的电子传输到材料表面, 参与反应, 以此提升二氧化钛材料的光催化性能^[1]。

1.2 提高二氧化钛的光利用率

每一种物质的响应光谱是不同的, 这也是我们这个缤纷多彩的重要原因。二氧化钛材料的响应光谱在紫外光区, 而在太阳光的光谱中, 紫外线在其中只占据4%的比例, 这说明二氧化钛材料并不具备特别高的光利用率。而石墨烯材料作为一种零能级半导体, 这种材料与二氧化钛材料的结合, 能够对原本二氧化钛材料内容带隙结构加以调整, 从而实现材料光利用率的进一步提升, 进而提升材料的光催化性能^[2]。

1.3 材料半导体异质结结构的形成

当石墨烯材料与二氧化钛或是其他类型的光催化辅助材料结合时, 会在材料内部形成两种物质分界的界面。而当材料内部两种物质结合的界面足够紧密时, 不同的物质之间就会彼此之间形成影响, 由此就出现了一种特殊的结构——半导体异质结。当材料内部出现电子的传输与转移时, 必须通过这些形成的半导体异质结, 而在二氧化钛材料中融入石墨烯物质, 所形成的半导体异质结的结构有利于材料内部的电子转移, 而这, 能够促进二氧化钛材料光催化性能的进一步提升^[3]。

1.4 对材料结构尺寸的优化调整

前文中提到。石墨烯物质的内部组织结构呈现出层片状。并且, 这些结构的厚度极小, 已经达到了纳米的级别。在此情况下, 材料的小尺寸效应将会被进一步的放大。材料的光催化反应更多的集中于材料的表面, 在内部几乎见不到光催化反应的出现, 因而, 材料的表面积, 就成为影响材料光催化性能的关键因素。而由于石墨烯材料自身出现的小尺寸效应, 在与二氧化钛材料相互结合时, 可以为二氧化钛提供更大的比表面积和多孔结构。这不仅为光催化反应提供了更多的场所, 也有助于吸附反应物, 使反应物向光催化材料方向聚集, 促进氧化还原反应^[4]。

2. 石墨烯对二氧化钛光催化材料的优化设计进展

在石墨烯/二氧化钛基多元复合材料的实际应用中, 虽然这种材料较之以往所使用的二氧化钛光催化材料在性能上有大幅度的提升。但是, 人们在工业活动中对

这一材料进行更充分的应用,对这种材料的光催化性能进行了更进一步的优化。为此,人们以石墨烯/二氧化钛多元复合材料作为基础,在材料中加入其他的物质,实现了材料光催化性能的更进一步的提升。关于这方面的具体进展,如下所示:

2.1 贵金属表面等离子体共振协同作用的进展

通过将石墨烯/二氧化钛基复合材料与其他种类的贵金属进行融合,能够有效的利用这些贵金属物质表面存在的等离子体共振效应,使得原本材料的光催化性能得到更进一步提升。对于这一点,Alamelu 等人在研究中,尝试性的对原有的光催化材料作改性处理,在实际的操作过程中,研究人员们使用了通用性较强的水热法,通过这一方法制备了一批浓度系数上存在一定差异的石墨烯/二氧化钛基复合材料^[5]。除此之外,在研究过程中,研究人员还使用多元醇还原法制备了一定数量的纳米金物质。在研究过程中发现,当金物质的纳米颗粒负载量出现增加的情况下,所制备的复合材料的能带宽度会随之出现减小的情况,此外,材料内部的电子重合率也会由此出现降低的情况。在这一研究中,研究人员具体使用甲基橙、罗丹明 B 以及对硝基苯酚用来做污染物的代替品,对研究中制得的各种浓度的复合材料开展光催化性能的测试。在测试过程中发现,当石墨烯 / 二氧化钛基纳米复合材料与研究中所制备的纳米金物质融合之后,材料表面开始出现协同作用,材料的光催化性能较之原本的材料有很大幅度的增加。而当使用阳光对材料表面进行照射时,材料中的纳米金物质表面的等离子体共振作用开始现象,进而引起材料的光激发现象,实现了对材料内部电荷的精确分离,而这些从材料中分离出去的带电粒子会通过材料中含有的纳米金物质转移传输,并由此进入到材料中二氧化钛物质的导带。而这些电以及材料中纳米金物质表面的等离子体所激发出的电子都会转移到材料内部的磺化石墨烯物质的表面上,这种物质有着相对比较突出的电荷迁移性能,能够让材料内部的电子进行更为高效的转移。而复合材料本身光催化性能的进一步提升,很大程度上是源自材料内部不同物质之间的电子传输效率的提升。使得材料自身对于太阳光的利用效率得到了进一步的提升。除此之外,石墨烯物质本身的结构特性也能够进一步提升材料内部电部的传输效率,让材料中更多的电子移动到材料的表面,以提升材光催化性能。而在融合的不同物质的共同作用下,材料电子移动传输效率能够得到更进一步的提升,光催化性能也能够由此实现更进一步的提升^[6]。

2.2 金属粒子与材料中原本物质杂化协同作用的进展

二氧化钛材料本身就是一种由金属元素构成的化合物,而当其他金属与二氧化钛材料进行结合时,会引发材料中二氧化钛物质与新融入的金属物质的杂化,能够使材料的光催化性能得到更进一步的提升。不同金属元素粒子的杂化作用,能够使二氧化钛物质的电子态发生一定的改变,并由此形成物质内部的晶体缺陷,除此之

外,不同金属元素粒子的杂化反应,也会使得材料中二氧化钛物质的相变受到抑制,以此方式来避免材料中的二氧化钛物质合成对光催化反应会有一定阻碍的同素异构体的形成^[7]。对于这一方面的研究,Khan 等人在研究中使用钼元素粒子作为与材料中的二氧化钛物质的杂化粒子,分析金属杂化对于原本材料光催化性能产生的具体影响。在具体的研究中,研究人员通过在原本的材料红加入钼元素,得到了杂化钼的石墨烯 / 二氧化钛基纳米复合材料。在材料制备的过程中,为了使杂化后的钼元素能够在材料中更为均匀的分布,研究人员具体使用了溶胶凝胶法,真正实现了这一点。通过对研究结果的进一步分析,发现当材料中不含有钼元素,金属杂化反应未出现的情况下,材料中的二氧化钛物质的相态呈现出多元化的态势。而在在原本的材料中加入钼元素,进而引发了材料内部的金属杂化反应之后,材料中二氧化钛物质的相态已经变得极为单一,这一想想充分证明了钼元素的加入引发的材料内部的金属杂化反应对于材料中二氧化钛物质的相变有着显著的抑制作用。而在研究中,研究人员在此基础上在值得的材料进行了更为深入的观察,发现材料中的石墨烯物质表面出现了一些特别的缺陷,,而材料中的钼元素在材料中的形态也发生了一定的改变,与原本材料融合之后,钼作为杂化剂呈现 Mo^{6+}/Mo^{5+} 的电子态。钼元素的加入引发了材料内部的杂化反应,使得原本材料能够吸收的光谱开始逐渐向可见光区进行扩展,使得材料能够更充分的利用太阳光,实现了材料光催化反应率的进一步提升。而在针对新材料的性能测试中,这种新材料也取得了令人满意的表现,光催化性能较原本的材料有很大的提升^[8]。

2.3 硒化物与石墨烯/二氧化钛基纳米复合材料的协同作用的进展

硒化物是目前人类工业活动中应用比较广烦的一种助光催化剂,尤其是硒化物家族中的硒化镉,对于石墨烯/二氧化钛体系带隙有着极为突出的调节作用^[9]。针对这一问题,Ma 等人开展了深入的研究,在研究过程中,研究人员专门制备了新型的复合材料。在这种材料的制备过程中,研究人员使用层状二氧化钛纳米片与石墨烯片作为基础,以硒化镉物质作为具体融合的新物质,设计出一种全新的材料。通过对这种新材料的微观观察能够发现,这种材料的内部结构呈现出高度的二维化特征,并且材料结构有着极为鲜明的层次。在对这一材料开展进一步的性能测试的过程中,能够发现融入硒元素物质与材料中原本的石墨烯物质产生了协同作用,材料内部电子移动的通路要更为顺畅。与同体积的为融入硒元素的材料相比较,有更多的电子移动到了材料的表面,材料的光催化性能由此得到了更进一步的提升^[10]。

结束语:二氧化钛在人类工作活动中的应用,主要是针对对工业活动中污染问题的防治,以及其他一些工业生产领域。作为一种光催化材料,这种材料的应用历史极为悠久,时至今日,这种材料的应用时间已经长达几十年。进一步提升二氧化钛材料的光催化性能,能够

促进相关商业化产品的具体使用性能,使得工业活动中的生产效率得到更充分的提升,创造出更为巨大的经济价值。因此,与之相关的问题陈恒为一项重点的课题,各种新的研究成果也在不断的涌现,推动了相关工业领域的进一步发展。本文中对这些研究成果进行了进一步的梳理,希望能够为之后相关问题的研究以及工业生产的进步提供一定的帮助。

参考文献:

[1]齐宇,陈发旺,孙任辉,孙少凡,韩瑞炎,杨凯.贵金属负载氧化石墨烯二氧化钛光催化消除甲硫醇三甲胺性能探究[J/OL].环境化学:1-8[2022-11-07].

[2]常薇,雷超,罗杰,王涤非,杜燕萍,刘斌.二氧化钛/石墨烯气凝胶的制备及光催化性能[J/OL].西安工程大学学报:1-6[2022-11-07].

[3]代名欣. 石墨烯-氮掺杂二氧化钛/泡沫镍复合膜制备及其光电氧化协同降解有机废水研究[D].长春工业大学,2022.

[4]王英刚,卢曦,宗芳,李研.石墨烯二氧化钛复合材料对水中苯酚的光催化去除[J].沈阳大学学报(自然科学

版),2022,34(02):100-105.

[5]芦颖,朱志强,赖黎明.还原氧化石墨烯/二氧化钛复合材料在光催化领域中的应用[J].中国科技信息,2022(08):98-99.

[6]郭天帅. 基于钉掺杂 TiO₂ 催化剂制备及其光催化产氢性能研究[D].辽宁大学,2022.

[7]侯笑笑. 二氧化钛/石墨烯/多巴胺复合膜的制备及光催化降解 VOCs 性能研究[D].中北大学,2022.

[8]温玉鑫,鲍利红,凌嘉雯.染料敏化二氧化钛/石墨烯复合材料的光催化性能[J].印染,2021,47(12):7-12.

[9]康凯.石墨烯/二氧化钛修饰的光催化基板在工业 VOCs 降解中的应用研究[J].环境科技,2021,34(06):41-44.

[10]朱世从. 两种氧化物/石墨烯量子点/介孔二氧化钛光催化剂的制备及其在光催化苯乙烯环氧化反应中的应用[D].淮北师范大学,2021.

基金项目:2021年江苏省“双创博士”项目(JSSCBS20210810);未来网络科研基金项目(FNSRFP-2021-YB-59);苏州经贸职业技术学院发展专项基金项目(YJ-ZK2106)。