

# 广东工业大学研究生课程考试试卷封面

学院： 轻工化工学院

专业： 化学工程

姓名： 简健明

学号： 2111406069

考试科目： 现代催化表征技术

学生类别： 硕士

题号	分数
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
合计	
平时成绩	
总评成绩	

考试时间： 第\_\_\_周星期\_\_\_

( 年 月 日)

开课单位： 轻工化工学院

开课学期： 年 春季

任课教师： 李永峰

说明： 1. 以上左栏学生填写，右栏老师填写；  
2. 学位课考试的答题均写在答题纸上，考查课若无课堂考试可不用答题纸，但仍应填写此页封面；  
3. 平时成绩根据任课教师所写的课程教学大纲规定评定；  
4. 任课教师评完分后从网上录入成绩，再打印成绩单一式两份连同试卷、答题纸交教务员保管（保管四年）。

## 年度《现代催化表征技术》课程考核题目

针对具体催化反应课题，在简单介绍课题背景和现状后，重点对该课题中用到的催化表征技术进行综合对比分析，并阐述这些表征技术在该课题中对催化剂的制备工艺、表观形貌、内部结构和催化性能等研究中的应用。

- 要求：
- a. 按照科技论文书写规范进行撰写，论文排版格式和图标格式必须规范；
  - b. 论文字数不少于 5000 字；
  - c. 引用参考文献数不少于 3 篇，并附在论文最后；
  - d. 需提交论文电子版和纸质版。纸质版用 A4 纸打印，并按试卷封面、考题要求和课程小论文顺序装订后上交。
  - e. 还需提交课程论文汇报 PPT 的电子版和纸质版，纸质版用 A4 纸打印，每页 6 张幻灯片，附在课程小论文后面。

# 石墨烯气凝胶负载纳米线氧化钨高效可见光催化

## 摘要

使用一维的氧化钨纳米线和二维的还原氧化石墨烯通过简便的方法可自组装成轻巧、具有三维多孔结构的气凝胶。本文分别对还原氧化石墨烯、氧化钨 ( $W_{18}O_{49}$ )、石墨烯气凝胶负载纳米线氧化钨( $W_{18}O_{49}$ -RGO)进行表征分析。采用若丹明 B、活性黑 39、活性黄 145、弱酸性黑 BR、甲基橙、弱酸性黄 G 六种不同的有机染料在可见光的条件下对  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的光催化降解性能进行检测。与  $W_{18}O_{49}$  纳米线相比,  $W_{18}O_{49}$ -RGO 气凝胶的光催化活性有了显著的提高。不仅如此,  $W_{18}O_{49}$ -RGO 气凝胶在循环使用 30 次后依然保持着活性。通过加入空穴和自由基捕获剂进行光催化机理的研究, 其结果说明  $W_{18}O_{49}$ -RGO 气凝胶中所产生空穴在可见光光催化过程中起着关键的作用。

关键词: 石墨烯 气凝胶  $W_{18}O_{49}$  纳米线 可见光催化

## Abstract

A light, 3-D, porous aerogel was fabricated by way of a simple approach from 1-D tungsten oxide nanowires and 2-D reduced graphene oxide sheets. The as-prepared graphene oxide, tungsten oxide nanowires, an tungsten oxide-reduced graphene oxide ( $W_{18}O_{49}$ -RGO) aerogel were characterised. The photocatalytic activities of as-prepared aerogel under visible light irradiation were investigated through the degradation of six different organic dyes including Rhodamine B, reactive black 39, reactive yellow 145, weak acid black BR, methyl orange, and weak acid yellow G. In comparison with the pure  $W_{18}O_{49}$  nanowires, the prepared  $W_{18}O_{49}$ -RGO aerogel had significantly improved photocatalytic efficiency. Also, the photocatalysis of  $W_{18}O_{49}$ -RGO aerogel maintained its efficiency after 30 cycles for each of the six dyes. The photocatalytic mechanism was studied by adding hole and radical scavengers: the results confirmed that the holes generated in  $W_{18}O_{49}$ -RGO aerogel played a key role in the visible light photocatalytic process.

Key words: grapheme aerogel  $W_{18}O_{49}$  photocatalysis

# 一、 背景介绍

## 1.1 研究意义

各种有机染料已经广泛应用于制革业、造纸业、纺织业等。在染色过程结束后，过量的染料不仅会造成浪费，处理不当直接排放后还是对环境和人类造成极大的危害。因此，如何除去废水中剩余的染料受到了研究人员的关注，同时也提出了一系列解决办法，如：溶剂萃取、化学氧化、催化降解、生物降解、吸附等。在这些方法中，通过半导体光催化降解有机染料纯化废水得到了广泛的研究。目前，TiO<sub>2</sub> 因其 3.2eV 的能隙，成功地用于光催化降解染料，并且已经得到了极广泛的报道。然而其需要在紫外光条件下才有催化活性，紫外光只占自然光中的 4%~5%，这就限制了其实际应用。所以，开发可见光条件下的光催化剂是目前该领域上的热点。

近年来，氧化钨类物质 (WO<sub>3-x</sub>, 0 ≤ x ≤ 1) 因其 2.4~3.0eV 的能隙和独特的物化性质吸引了研究人员的注意。其中有报道认为 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 有着特殊的结构，有在可见光条件下作为光催化剂的潜质。

石墨烯(Graphene)是继 1991 年在日本 NEC 公司实验室工作的专家饭岛发现的碳纳米管 (Carbonnanotubes, 简称为 CNTs)和 1985 年由英国和美国的三位科学家 HarryK、RichardS 和 RpbertC 发现的富勒烯(Fullerene, 即 C60)后, 被发现的另一种新型碳材料。2004 年英国曼切斯特大学的 AndreG 和 KostyaN 两位科学家成功制备出由碳原子构成的单层片状结构的石墨烯, 因此两位科学家荣获 2010 年诺贝尔物理学奖。从此, 石墨烯受到了世界各地科学家的广泛关注, 成为物理、化学以及材料学等领域的热点研究方向。

基于石墨烯和氧化石墨的一些优异的性质, 近年来, 将其与纳米材料结合后表现许多出乎意料的性能, 特别一些研究表明, 其在电化学、光电学领域, 如光催化、储能材料, 有着应用潜质。

石墨烯是目前已知最薄的材料, 厚度仅有 0.335nm。其 C-C 键仅为 0.142nm, 石墨烯中的每个碳原子与其它 3 个碳原子通过强 σ 键相连<sup>[4]</sup>, C-C 键(sp<sup>2</sup>)使其成为已知最为牢固的料之一。它比钻石还坚硬, 强度比钢铁高 100 倍。石墨烯内部的碳原子之间的连接很柔韧, 当施加外力于石墨烯时, 碳原子面会弯曲变形, 使得碳原子不必重排以适应外力, 从而保持结构的高稳定性。

常用的化合物半导体, 比如 GaAs、AlGaAs、InGaAs 等, 它们的吸收带一般被限制在可见光和近红外波段, 由于石墨烯导带和价带相交的零带隙独特结构, 理论上石墨烯对任何

波长都有吸收作用。另外，当入射光的强度超过某一临界值时，石墨烯对其的吸收会达到饱和。

## 1.2 光催化过程和基本原理

光催化过程和基本原理可认为分为 5 步骤<sup>[1]</sup>,如图 1.1 所示,第一步:半导体吸收光;第二步:半导体产生光生电子和空穴;第三步:光生电子和空穴的在半导体体相或表面愈合、或者光生电子和空穴分离。第四步:光生电子和空穴迁移到表面;第五步:光生电子和空穴与反应物接触并发生反应。

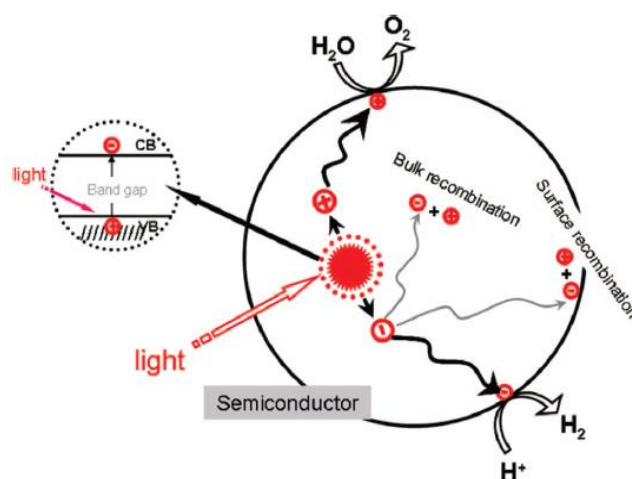


图 1.1: Processes in photocatalytic water splitting

从上述过程可以得到结论:要想提高光催化效果可以从两方面考虑:1、光催化剂应具有合适宽度的能隙,既使可见光条件下便能激发电子和空穴,且所激发的电子和空穴又要具备足够的还原和氧化能力。以水分解制备氢气和氧气为例,图 1.2<sup>[2]</sup>展示出常见半导体化合物的能带结构与水分解电位的对应关系 (PH=0)。要使  $H^+$  能够被还原,导带最低能级应高于  $0eV$ ,要使  $H_2O$  氧化成  $O_2$ ,价带最高能级必须低于  $1.23eV$ 。

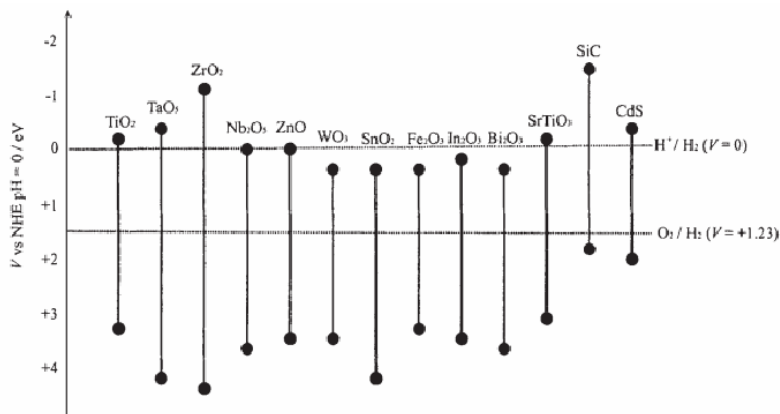


图 1.2: 各种半导体化合物的能带结构同水分解电位的对应关系 (pH=0)

2、光生电子和空穴应该有效地分开以避免复合。图 1.3<sup>[3]</sup>、1.4<sup>[4]</sup>是其中两种有效避免电子和空穴复合的策略。在图 1.3 中，可见光可激发 CdS 价带上的电子至其导带，由于 TiO<sub>2</sub> 导带能级略低，CdS 导带上电子便迁移至 TiO<sub>2</sub> 导带上而由于电子浓度梯度或能级差，TiO<sub>2</sub> 导带上电子则不容易回到 CdS 导带，而产生的 CdS 空穴则依然留 CdS 上，这便实现了空穴和电子的有效分离，提高了光催化效率。

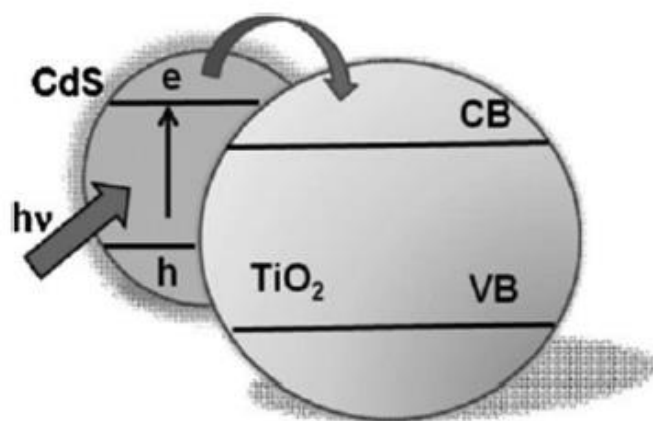


图 1.3: CdS/TiO<sub>2</sub> 半导体可见光激发下电子迁移过程

图 1.4 的分离原理基本与 1.3 类似，不同的是接受电子的 Pt 和光生电子激发者 CdS 不必直接接触，而是通过 CdSe 传导电子。

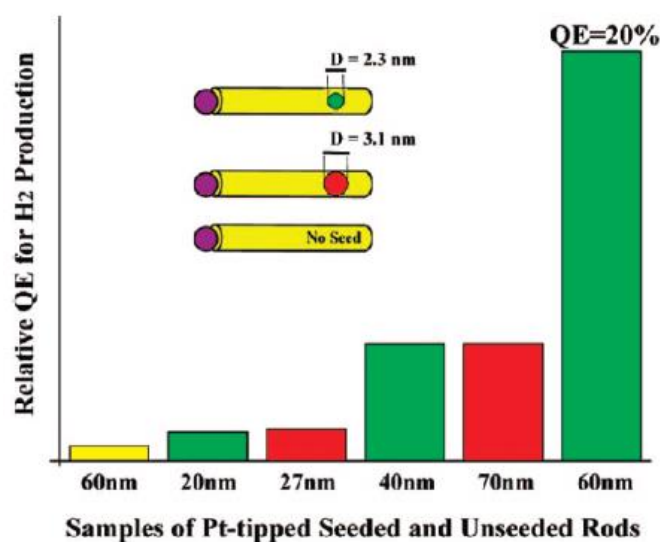


图 1.4: CdSe(黄), CdS(绿、红), Pt (紫) 组装图

## 二、 制备方法

原料：石墨粉末（2500 目，纯度 99.8%）购于国药控股化学试剂公司（中国上海）；

$\text{H}_2\text{SO}_4$ （纯度 98%）； $\text{KMnO}_4$ ； $\text{NaNO}_3$ ； $\text{H}_2\text{O}_2$ ；(30% W/W)；全程使用去离子水；

### 2.1 氧化石墨烯的制备

氧化石墨（GO）的制备采用改进的 Hummers 法，简要阐述如下：1g 鳞状石墨与 1g 硝酸钠研磨混合 15min。所得的混合固体转移至 250mL 的夹套反应器中，加入 25mL 浓硫酸 50℃ 下搅拌反应 2h。然后反应液冷却至 0℃，此条件下缓慢加入 4g $\text{KMnO}_4$ ，然后升温至 35℃ 持续搅拌反应 15h。反应结束后缓慢加入 5mL30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  直至出现土黄色分散液。最后离心分离，用 1mol/L 的 HCL 洗两次，然后用大量的水洗涤，离心处理后保存。

### 2.2 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的制备

150mg $\text{WCl}_6$  分散于 50ml 的无水乙醇中，混合溶液转移至 100mL 聚四氟乙烯材质的高压锅中 200℃ 反应 12h。水热反应结束后，使其自然冷却至室温。所得的产物通过离心和纯水重复洗涤，然后 60℃ 真空干燥。 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  纳米线在水中分散时呈象牙白色。

### 2.3 石墨烯气凝胶负载 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米线的制备

3mL 的  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  分散液（10mg/mL）加入到 2mL 的 GO（1.5mg/mL）水溶液中，超声处理 4h 以获得均匀的悬浮液。然后将悬浮液直接在柱型坩埚中冷冻干燥 2 天，所得的  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -GO 泡沫在 90℃，肼蒸汽中进行还原反应 24h，然后在 80℃ 下真空干燥 24h。



### 三、 结果和讨论

#### 3.1 XDR、Raman spectra 分析

GO 和  $W_{18}O_{49}$ -RGO 气凝胶的 XRD 和拉曼光谱如图 2.1 所示, 在  $2\theta$  为  $12.1^\circ$  处为 GO 的 (001) 晶面, 可计算出 GO 的层间间距为 0.73nm, 而石墨的层间间距为 0.34nm, 证实了石墨确实被氧化。  $2\theta=23^\circ$  一些小峰属于  $W_{18}O_{49}$ , 出峰位置标准卡片相对应。对于  $W_{18}O_{49}$ -RGO, GO 峰的消失说明 GO 结构被破坏以及 GO 被还原成 RGO。图 2.1(b)中, D 带和 G 带分别代表  $sp^3$  和  $sp^2$  杂化下的 C,RGO 的  $I_D/I_G$  为 0.94, 小于 GO 的 1.04, 说明还原确实还原成功了。另外图 (c) 是属于 W-O-W 的峰, 反映了 W 的存在形式。

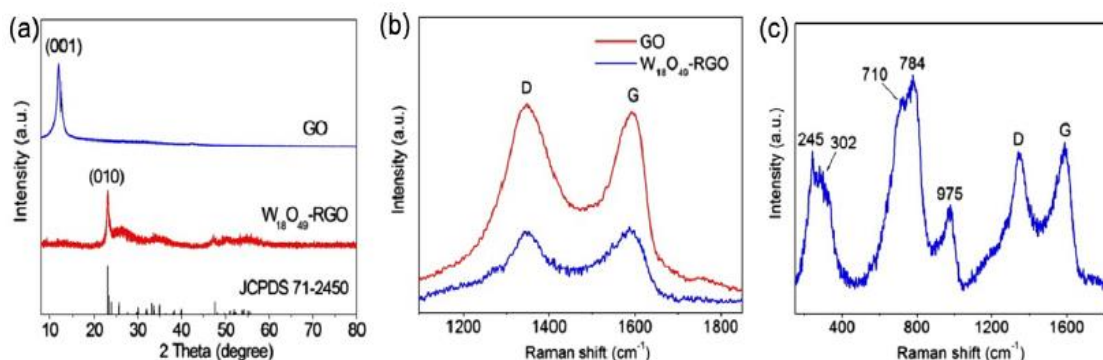


图 3.1: (a)GO、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 的 XRD (b) GO、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 关于 C 的拉曼光谱比较 (c)  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的拉曼光谱

#### 3.2 XPS、TGA 分析

GO 和  $W_{18}O_{49}$ -RGO 气凝胶的 XRD 和拉曼光谱如图 2.2 所示,图(a)是 GO、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 的 XPS 图, 反映了各种元素的结合能位置, 图 (b) 是 GO 关于 C 的窄扫描, 通过峰的分形处理得到 4 个峰, 其中位于 284.6eV 的属于 C-C 单键, 286.6eV 的是 C-O 键, 以及较弱的峰 287.6eV、288.9eV 分别为 C=O 和 O-C=O, 而与 RGO 对应位置的峰对比可以发现, C-C 的峰得到增强成为最强峰, 而 C-O 及相关的碳氧峰均变弱, 这说明了 GO 在肼蒸汽中得到了还原, 符合实验的事实和目的。

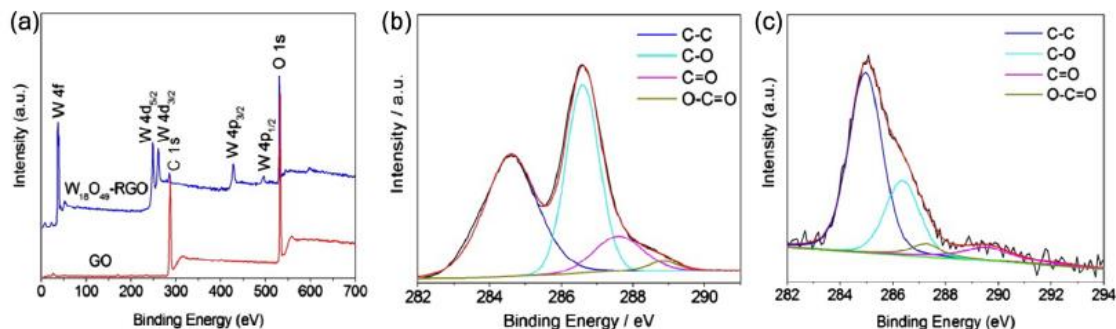


图 3.2 (a) GO、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 的 XPS (b) GO 关于 C 的 XPS (c)  $W_{18}O_{49}$ -RGO 关于 C 的 XPS

另外,图 3.3(d)是  $W_{18}O_{49}$ -RGO 关于 W 的 XPS 窄扫描,其中结合能为 36.5eV 和 38.6eV 属于  $W^{6+}$ , 35.5 和 37.2eV 的则属于  $W^{5+}$ , 这表明  $W_{18}O_{49}$  是以非化学计量的形式存在的。图(e)是关于氧的 XPS, 同理, 经分形处理后得到 531.2eV 处的峰, 归属于 W-O-W, 而其余的峰笔者认为归属于吸附水的 O-H 或者 C-O 键。图 3.3 (f) 是 GO 及  $W_{18}O_{49}$ -RGO 在空气氛围下的热重分析, 关于 RGO, 在  $\leq 200^{\circ}C$  存在轻微的质量, 说明在 GO 还原过程中含氧官能团已基本被除去。200~400 $^{\circ}C$ , 是一个主要的质量损失, 来自于网状结构的分解毁坏及少量残留含氧官能团移除。最后 500~700 $^{\circ}C$  是 RGO 上碳的彻底分解燃烧。而  $W_{18}O_{49}$ -RGO, 20~100 $^{\circ}C$  的质量损失归属于吸附水。200~450 $^{\circ}C$  少量的质量损失是由  $W_{18}O_{49}$  向  $WO_3$  晶型转变 (质量增加) 和吸附水脱去 (质量损失) 造成的。450~700 $^{\circ}C$  时 RGO 分解燃烧, 剩余质量属于  $WO_3$ 。

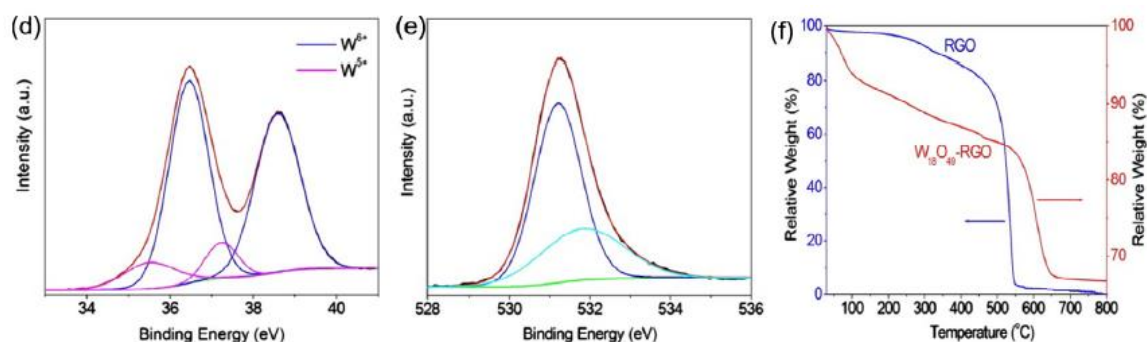


图 3.3 (d) (e) 分别为  $W_{18}O_{49}$ -RGO 钨和氧的 XPS 窄扫描;(f)为 RGO、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 的 TGA 分析

### 3.3 机械性能研究

催化剂的机械强度对催化剂的实际应用具有深刻的意义。当相当于其自身质量 7246 倍 -50g 卸载后,  $W_{18}O_{49}$ -RGO 依然能回复其初始尺寸, 说明  $W_{18}O_{49}$ -RGO 具有良好的机械性能。

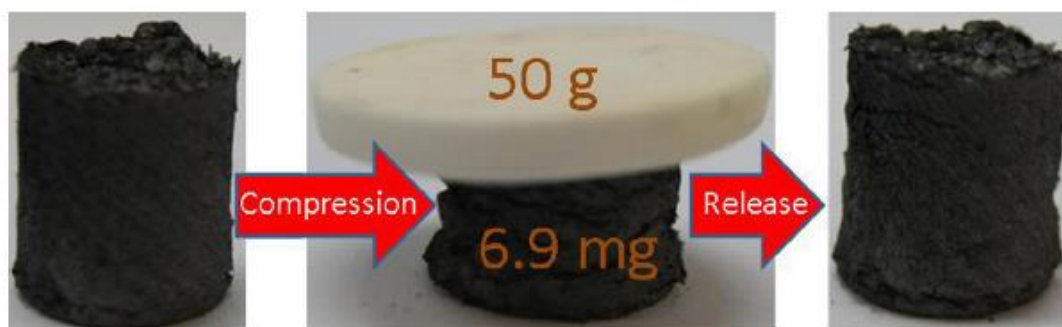


图 3.4: 石墨烯气凝胶的负载与卸载

### 3.4 SEM,TEM

从  $W_{18}O_{49}$  的 SEM 和 TEM 分析 (图 3.5 (a) (b) (c)) 可以看到其呈纳米线状, 进一步从图 (e) 可以得知  $W_{18}O_{49}$  具有有序排列的晶体结构, 从高分辨率 TEM 可以推测  $W_{18}O_{49}$  列之间的间距为 0.374nm。图 3.6 (a) (b) 为 GO 的 AFM 图, 图(a)表明 GO 的薄层结构, 图(b)说明其厚度为 0.8nm, 这与 GO 的 XRD 表征, 根据布拉格公式计算得到的间距  $d=0.73nm$  相吻合。图 (c) 是 GO 的 TEM 图, 由于存在静电作用, 其表面有凝聚重叠。

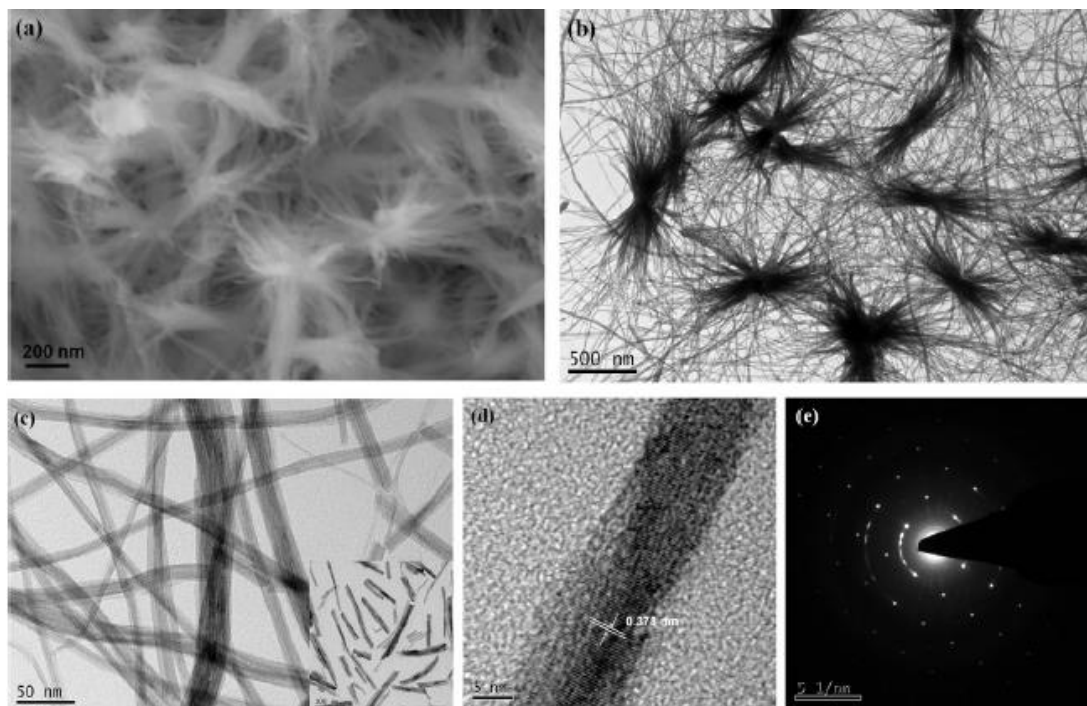


图 3.5 (a) (b) (c) (d) 分别为  $W_{18}O_{49}$  的 SEM、TEM、TEM 及 HRTEM 图; (e) 为  $W_{18}O_{49}$  衍射模式 TEM

由图 3.6 (d) 可以看出  $W_{18}O_{49}$  在 RGO 上均匀分散, 结合图 (e) 可知  $W_{18}O_{49}$  分散在 RGO 的表面或提相中。

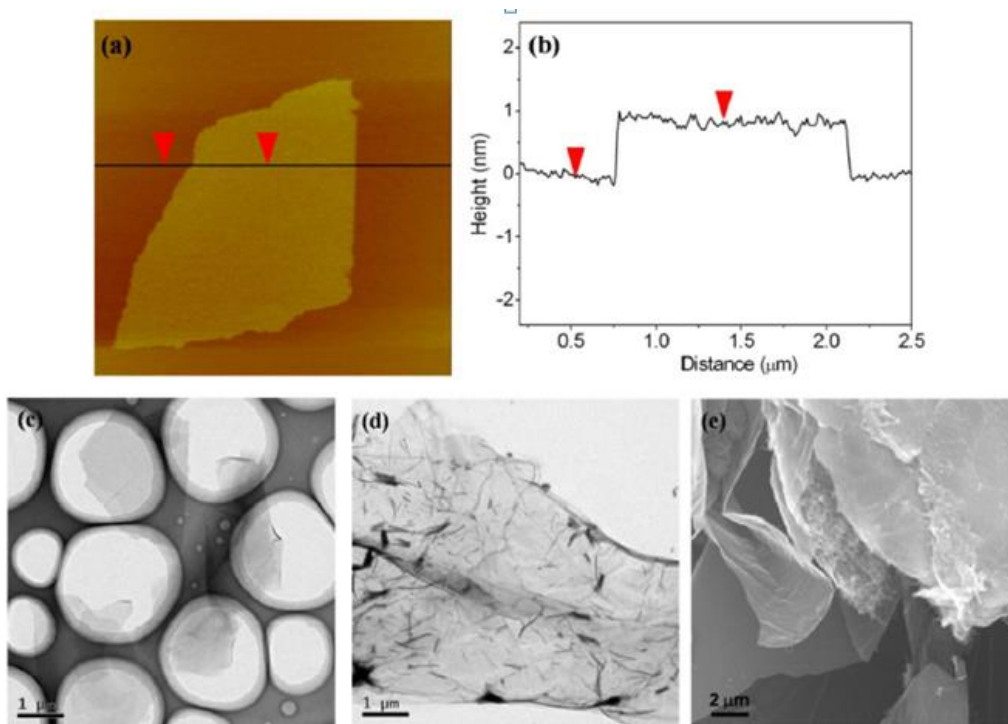


图 3.6 (a) (b) 为 GO 的 AFM 图；(c) GO 的 TEM 图；(d) (e) 分别为  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的 TEM 和 SEM

### 3.5 吸附脱附分析和孔径大小分布

$W_{18}O_{49}$ -RGO 对  $N_2$  的吸附脱附曲线如图 3.7 (a) 所示，属于第四类吸附曲线，应为介孔结构，吸附和脱附曲线存在滞后环。在高压处，应该出现平台的地方却陡直上升，说明除了介孔以外，还有大孔的存在，从图(b)的孔径分布曲线也得到了验证。孔径大小在 2nm~266nm 范围内，但主要分布在 2~30nm，平均孔径为 14,1nm。

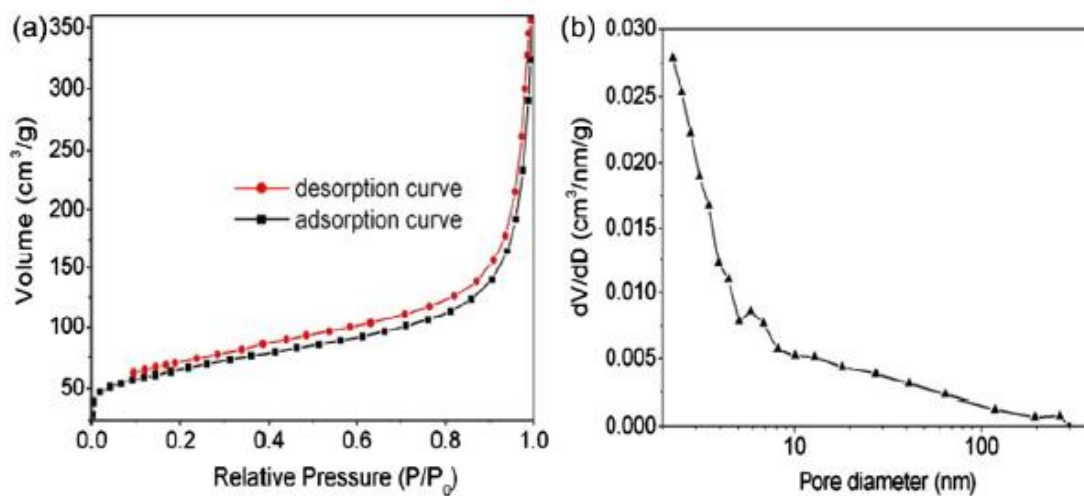


图 3.7 (a)  $W_{18}O_{49}$ -RGO 对  $N_2$  的吸附脱附曲线；(b)为  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的孔径分布曲线。

## 四、催化性能表征

### 4.1 对有机染料的催化降解效果

对  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的实际催化效果进行考察, 结果如图 4.1 (c) 所示, 在 25min 内, 考察  $W_{18}O_{49}$ -RGO 对 6 种常见的有机染料 (其分子结构见图(a)) 的降解率。其中对 AY 的降解效果最差, 也达到了 86.5% 以上, 而对 RY 的降解效果最好, 超过 99.3%。此结果表明  $W_{18}O_{49}$ -RGO 普遍对有机染料有较突出的光催化降解效果, 其本质是有机染料的氧化分解。

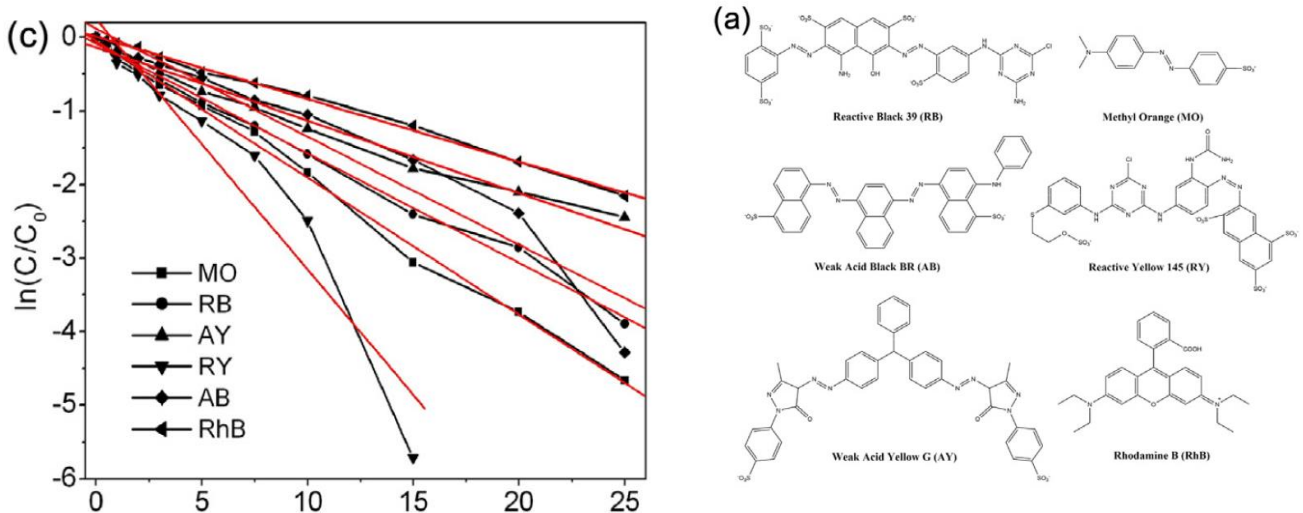


图 4.1: (c) 六种染料降解量与反应时间的关系; (a) 六种有机染料分子结构式

$\ln(C/C_0)$	X%
-2	86.5
-3	95.0
-4	98.2
-5	99.3

为了进一步探究 RGO 作为载体的效果, 设计了对比实验。分别考察 RGO、 $W_{18}O_{49}$  以及  $W_{18}O_{49}$ -RGO 对 MO 的光催化效果。结果如图 4.2 所示空白组和单独的 RGO 对 MO 没有降解效果。单独的  $W_{18}O_{49}$  25min 后对 MO 的降解率约为 90%, 而  $W_{18}O_{49}$ -RGO 在同样的时间内降解率则达到了 99.3%, 不仅如此, 从小插图的动力学常数可以定量看出二者在降解速率上的差异。此结果, 与许多 RGO 相关材料的报道一致, 充分说明了 RGO 与  $W_{18}O_{49}$  存在着协同作用, 大大地提升了效果, 而不是简单结合。

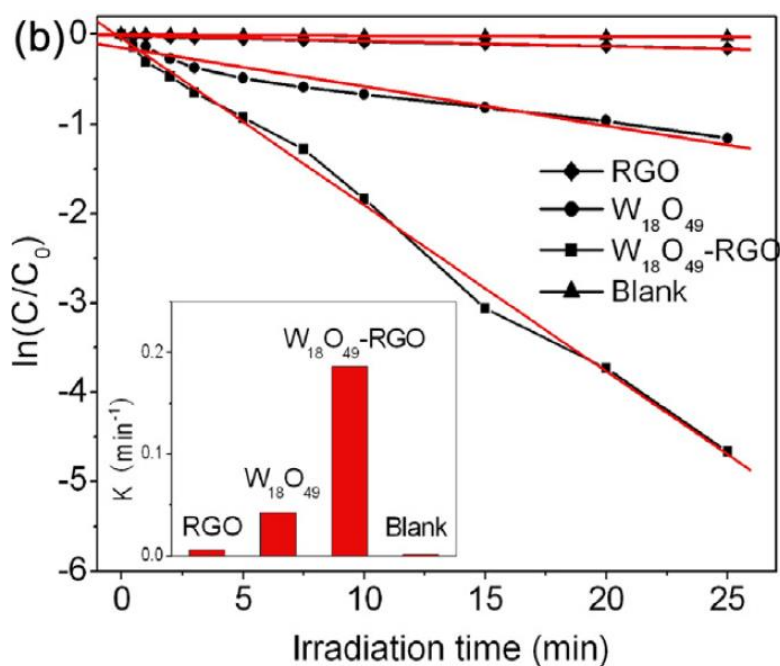


图 4.2 RGO、 $W_{18}O_{49}$  以及  $W_{18}O_{49}$ -RGO 对 MO 的光催化效果

#### 4.2 循环使用效果测试

催化剂的寿命和稳定性关乎其实际应用的潜力。本文还对  $W_{18}O_{49}$ -RGO 的循环使用效果进行探究，在不进行活性恢复的处理，循环使用 10 次，催化活性基本没有下降，循环使用 30 次后，活性还能保持 80% 以上，明显优于目前同类型光催化剂。

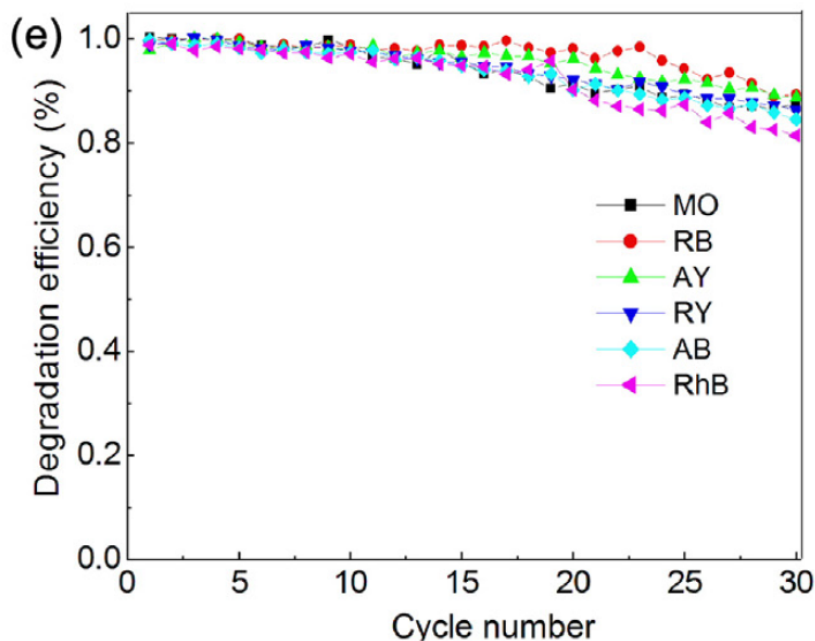


图 4.3 六种有机染料循环催化降解 30 次活性测试

## 五、 结论

- 1、 通过一个简便的方法，成功制备出石墨烯气凝胶且在其上均匀分散地负载  $W_{18}O_{49}$  纳米线。
- 2、 分别对 GO、 $W_{18}O_{49}$ 、 $W_{18}O_{49}$ -RGO 的结构和形态进行表征，可以发现， $W_{18}O_{49}$  可以很好地分散在 RGO 上。
- 3、 使用六种常见的有机染料对  $W_{18}O_{49}$ -RGO 进行光催化降解性能的考查，在 25min 后，降解率可以达到 99% 以上。
- 4、 实验证明，以 RGO 为载体， $W_{18}O_{49}$  光降解效果明显提高，其中的原理可能是 RGO 促进了光生空穴和电子的分离，防止他们的复合，从而提高了量子效率。另外，也有报道认为石墨烯可以增大对光的吸收波长范围，从而提高了光的利用率。
- 5、  $W_{18}O_{49}$ -RGO 循环使用 10 次，催化活性基本没有下降，循环使用 30 次后，活性还能保持 80% 以上，优于目前同类型大多数的光催化剂。

## 参考文献

- [1] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Chem. ReV. 1995, 95, 735.
- [2] A. Mills, S. L. Hunte. An overview of semiconductor photocatalysis Photochemistry and Photobiology A: Chemistry[J]. 1997, 108: 1-35.
- [3] Baker, D. R.; Kamat, P. V. AdV. Funct. Mater. 2009, 19, 805.
- [4] Amirav, L.; Alivisatos, A. P. J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 1051.
- [5] Xiubing Li 1, Siwei Yang 1, Jing Sun.et al. Tungsten oxide nanowire-reduced graphene oxide aerogel for high-efficiency visible light photocatalysis[J]. Carbon 78 (2014) 38-48.