

石墨烯复合二氧化钛纳米纤维的制备及其去除油污的性能研究

金冠宇, 马玲, 潘超*

大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁 大连
Email: *panchao@dlou.edu.cn

收稿日期: 2020年11月24日; 录用日期: 2020年12月9日; 发布日期: 2020年12月16日

摘要

采用静电纺丝技术结合水合肼还原技术, 制备了还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)复合TiO₂纳米纤维膜光催化剂。通过FT-IR、XRD和SEM考察了复合纤维的微观形貌和结构特征。以水体中柴油为模拟污染物评估石墨烯复合TiO₂纳米纤维的光催化降解活性, 研究了多种参数对光催化性能的影响, 如石墨烯添加量、柴油浓度、溶液pH值等。结果表明: rGO对TiO₂纳米纤维的改性促进了水溶液中柴油的降解(99.8%的柴油去除率), 光降解过程符合伪一级动力学模型。

关键词

石墨烯, TiO₂, 纳米纤维膜, 柴油污染, 光催化

Preparation of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Composite Nanofibers for Removing Oil Pollution

Guanyu Jin, Ling Ma, Chao Pan*

College of Marine Science and Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian Liaoning
Email: *panchao@dlou.edu.cn

Received: Nov. 24th, 2020; accepted: Dec. 9th, 2020; published: Dec. 16th, 2020

Abstract

A reduced graphene oxide (rGO)/TiO₂ composite nanofibrous membrane photocatalyst was pre-

*通讯作者。

pared employing electrospinning technology combined with hydrazine hydrate chemical reduction technology. The composite nanofibrous morphology and structural were characterized using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform IR (FT-IR). The photocatalytic activity of rGO/TiO₂ nanofibers was evaluated in photodegradation of diesel oil. The effects of various parameters, such as rGO content, diesel oil concentration, and pH, were studied in a batch system. The results showed clearly showed that the modification of TiO₂ nanofibers by rGO enhanced the degradation of diesel oil from the aqueous solution (99.8% diesel oil removal), photodegradation processes fitted well with the pseudo-first-order kinetic model.

Keywords

rGO, TiO₂, Nanofibrous Membrane, Diesel Oil Pollution, Photocatalytic

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全世界每年有 500~1000 万吨的石油通过各种途径进入水体[1]。石油类污染物在进入水体后, 会在水面上形成厚度不一的油膜。油膜使得水面与大气隔绝, 这样空气中溶解氧就无法进入水中, 从而影响水体的自净能力, 使得水质恶化。水体中油类的存在会严重危害到水生生物的生存, 某些石油组分使得哺乳性动物和游离菌类对化学刺激的知觉失调, 并且阻碍水体生物间的化学信息传递而且石油挥发形成的有机蒸汽会扩散到大气中, 污染大气环境[2]。水体中油类的存在也会对人体健康产生重要的影响。针对石油污染的治理方法国内外学者进行了大量卓有成效的探索, 也取得了一些经验[3] [4] [5] [6] [7]。

目前国际上通行的治理及回收石油的技术、方法大概有物理处理法、化学处理法和生物处理法等, 上述各种方法在技术或经济上均具有一定的缺点, 传统的物理、化学法是将有机污染物从水相转移到了其他相, 所以存在着二次污染的可能性。而生物处理方法受理化及环境因子影响较大, 前期研究困难且费用昂贵, 毒性和安全性问题等, 难以推广应用。相比于上述几种方法, TiO₂ 光催化技术利用太阳能作能源, 通过紫外光激化由水分子引发出电子而产生 $\cdot\text{OH}$ 游离基的活性氧, $\cdot\text{OH}$ 游离基的反应性非常高, 可将达到催化剂表面的有机物质进行氧化分解, 最终变为无害的 CO₂ 和水。由于光催化的净化无需使用药剂, 处理过程没有二次污染, 无环境负担, 因此利用 TiO₂ 光催化剂来降解和处理污染物成为环境领域非常活跃的一个研究方向[8]。但 TiO₂ 所产生的光生电子和空穴容易发生复合, 导致光催化效率降低, 光催化效果不突出, 制约了 TiO₂ 在环境领域的应用, 而基于 TiO₂ 的改性研究是提高光催化效率的重要手段。王鑫等[9]以膨胀珍珠岩为载体制备了硼、氮共掺杂漂浮型 TiO₂ 光催化剂, 研究了对柴油的光降解性能, 结果表明 B-N-TiO₂/EP 对柴油的 9 h 降解率将近 50%。黄嘉瑜等[10]制备了可见光催化剂 Fe-N-TiO₂/FP-CTS 拟 Fe-N 共掺杂改性 TiO₂ 的漂浮型可见光催化剂用以降解溶解性柴油, 降解率达到 61.7%。

石墨烯具有高的比表面积(约 2630 m²/g)、优异的导热性能(3000 W/(m·K))、优良的导电率和易改性的表面化学[11] [12] [13]等特性, 这些特殊的物理化学性质可以有效地改善 TiO₂ 光催化剂在实际应用中存在量子效率低、带隙能高、比表面积小等问题。Zhai [14]等人利用水热法制备了石墨烯与 TiO₂ 的复合光催化剂, 该复合材料不仅能够很好地吸附有机染料, 还扩展了可见光响应范围。Zghab [15]等人利用溶胶-凝胶技术在室温条件下制备了石墨烯结合铜离子杂化 TiO₂ 纳米管光催化剂, 该复合材料进行紫外光照降解时, 在同等条件下明显优于 TiO₂ 纳米管的降解效率。

静电纺丝法作为制备连续、大比表面积和表面多孔结构纳米纤维的主要方法,具有设备简单、操作容易及高效等特点[16][17][18][19],而且静电纺丝制备的纳米纤维具有高孔隙率,直径小,可以更快地吸附油污。Zhu [20]等利用静电纺丝制备了 TiO_2 -石墨烯复合光催化剂,该复合材料光催化降解性能明显优于纯 TiO_2 。Dong [21]等人利用静电纺丝技术制备了石墨烯/ TiO_2 复合光催化剂,由于石墨烯的憎水性和金属氧化物的亲水性,可通过表面活性剂解决两者的不相容问题,所得的复合物在光催化降解甲基蓝方面比纯 TiO_2 纤维高出 2 倍。

本文采用静电纺丝技术制备自支撑 rGO 复合 TiO_2 纳米纤维膜并首次用于降解水体中的柴油污染。研究了 rGO 添加量、柴油浓度、溶液 pH 值对光催化降解柴油性能的影响,并得出了最佳反应条件,结果表明石墨烯的加入有力提升了光催化性能。其机理是:rGO 二维片层结构协同 TiO_2 纳米纤维一维结构组成的三维网络体系提升了光催化反应位点,加速反应进行,使得降解柴油效率更为彻底。

2. 试验

2.1. 试剂

钛酸丁酯, N, N 二甲基甲酰胺(DMF), 冰醋酸, 水合肼(80%), 氨水, 购于国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯, 使用前未经纯化。聚偏氟乙烯, 购于罗恩试剂有限公司。氧化石墨烯(GO), 去离子水, 实验室自制。柴油, 市售。

2.2. TiO_2 纳米纤维的制备

1) 量取 10 mL DMF 溶剂置于具塞锥形瓶中, 快速搅拌并滴加 2 mL 醋酸和 1.5 mL 钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)至完全分散。随后加入 2.38 g 聚偏氟乙烯(PVDF)颗粒, 制得浓度为 20%(wt)的 PVDF- $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 混合溶液。室温下磁力搅拌 2 h, 至溶液呈亮黄色澄清稳定。

2) 将上述电纺溶液加入到顶端连接 12 号不锈钢针头的 10 mL 玻璃注射器中, 注射器针头接 20 kv 高压, 铝箔收集屏接地。针头与收集屏距离为 18 cm, 推进器速度为 1 mL/h。 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 在空气中水解, 得到 TiO_2 /PVDF 纳米纤维膜。将纤维置于真空干燥器中恒温 70°C 干燥过夜, 待用。

3) 将预制的 TiO_2 /PVDF 纳米纤维膜放入管式炉中焙烧, N_2 为载气, 以 $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 500°C, 并在此温度下恒温 2 h, 得到 TiO_2 纳米纤维。

2.3. rGO/ TiO_2 复合纳米纤维的制备

1) 根据实验需要向浓度为 20%(wt)的 PVDF- $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 混合溶液加入不同配比的 GO (1%, 2%, 4%(wt)), 搅拌并超声分散 1 h, 得到电纺溶液。

2) 静电纺氧化石墨烯(GO)/ TiO_2 /PVDF 复合纳米纤维膜, 电纺过程同 2.2。

3) 水合肼还原 GO: 将 GO/ TiO_2 /PVDF 纳米纤维膜放在三口烧瓶中, 加入 100 mL 去离子水, 按 GO:水合肼:氨水质量比为 10:7:0.1, 90°C 回流 12 h。随后取出纤维膜, 用去离子水反复冲洗至溶液呈中性, 然后置于真空干燥器中恒温 70°C 干燥过夜, 备用。

4) 将干燥后的 rGO/ TiO_2 /PVDF 复合纳米纤维膜放入管式炉中焙烧, N_2 为载气, 以 $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 500°C, 并恒温 2 h, 得到 rGO/ TiO_2 复合纳米纤维。

根据 GO 的添加量, 样品标记为: GNTFs-1 (1%), GNTFs-2 (2%), GNTFs-4 (4%)。

2.4. 表征

样品形貌采用 QUANTA450 (美国 FEI 公司)型环境扫描电子显微镜表征。晶体衍射分析采用 XRD D/Max-RA 型(日本理学 Rigaku 公司)X-射线衍射仪测定, 2θ 测量范围 $0.5^\circ\sim 135^\circ$, 分辨率(半高宽) $\leq 0.07^\circ$

(20)。合成物化学结构的红外光谱用 WQF-510A 型(北京瑞利分析仪器有限公司)时间分辨红外光谱仪测定, 其分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 20 次, 扫描范围为 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。

2.5. 光催化实验

光催化降解反应在自制反应器中进行。用移液枪准确量取一定量的 0#柴油于水体中, 配置不同浓度的柴油分散液 20mL, 超声 30 min 至柴油均匀分散, 然后加入 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维催化剂 0.01 g, 避光充分吸附 10 min 后, 再放置于光催化反应器中, 以波长为 254 nm 的 18 W 的紫外灯为光源, 紫外光辐照光强为 0.60 mW/cm^2 , 磁力搅拌器 50 rpm/min 控制溶液对流速度。光照反应间隔一段时间取样, 离心机 10,000 rpm/min 离心, 吸取上清液。采用紫外-可见光谱仪(UV-1801, 北京瑞利分析仪器有限公司)测试柴油特征吸收峰 246 nm 处的吸光度值, 再根据朗伯-比尔定律计算柴油的降解率。

3. 结果和讨论

3.1. FT-IR 表征

图 1 为样品的 FTIR 图, 从氧化石墨烯(GO)的图谱中可以看出当石墨经过低温脱氧处理后, 在 1037 cm^{-1} (C-O), 1246 cm^{-1} (C-O-C), 1401 cm^{-1} (C-OH), 1580 cm^{-1} (C=C), 1719 cm^{-1} (C=O)处分别出现吸收峰, 表明了石墨被充分氧化。另外, 在 1009 与 840 cm^{-1} 处分别出现了 C-H 的面内外弯曲振动, 表明苯环基团被双取代, 而 890 cm^{-1} 处出现的吸收峰则为环氧基的振动吸收峰。从 rGO/TiO₂ 复合纤维的图谱中可以看出, 在 1719 cm^{-1} 处有吸收峰, 可见石墨烯与 TiO₂ 复合成功, 在 1580 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1009 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 都没有吸收峰, 表明氧化石墨在还原处理过程中被充分还原。

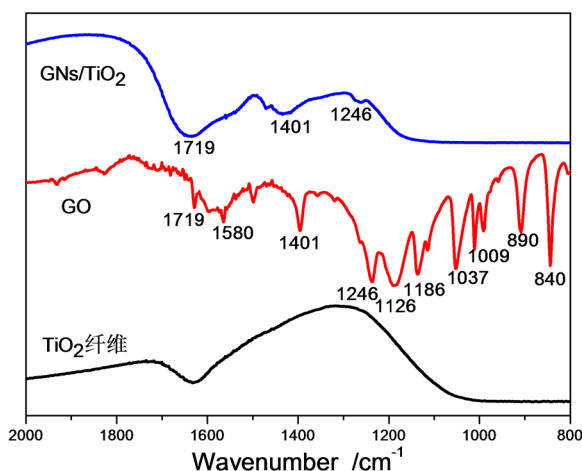


Figure 1. FT-IR spectra of TiO₂ nanofibers, GO, and rGO/TiO₂ composite nanofibers
图 1. TiO₂ 纤维、氧化石墨(GO)、rGO/TiO₂ 复合纳米纤维的 FTIR 光谱图

3.2. XRD 表征

为了进一步确定复合纳米纤维中 TiO₂ 的组成与结构, 实验中对 450°C 温度下焙烧得到的 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维进行了 XRD 表征, 并与不含 TiO₂ 的 GO 进行对比, 如图 2 所示。从图 2 XRD 衍射图中可以看出, 氧化石墨的层状结构的特征衍射峰(001)出现在 12° 左右, 层间距大约为 0.82 nm 左右(这与氧化石墨层间吸附的水量是有一定关系的)。混合物经过加热处理后, TiO₂ 的锐钛矿结构特征晶体峰出现(JCPDS No. 21-1272)。然而在 rGO 烯/TiO₂ 复合物中, 氧化石墨的层状特征峰(001)却消失了(图 2(b))。这种现象可能由于 TiO₂ 与 rGO 之间的相互作用, 导致 2θ 为 $20\sim 30^{\circ}$ 度之间的石墨结构特征峰弱化。

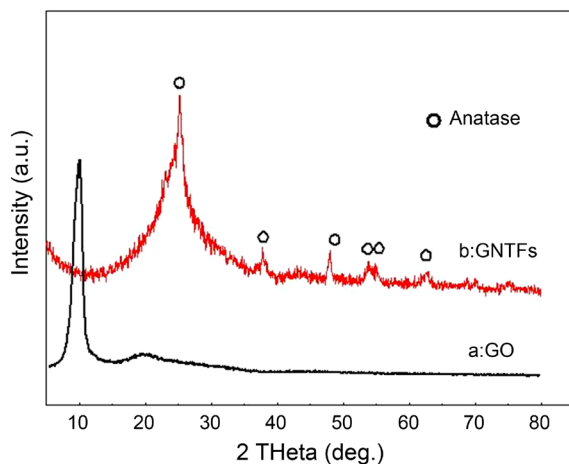


Figure 2. XRD pattern of rGO/TiO₂ sample
图 2. rGO/TiO₂ 样品 XRD 衍射图谱

3.3. SEM 表征

实验中考察了 GO 添加量对电纺纤维形貌的影响, 结果如图 3 所示, 箭头所指为 GO 的片层结构。从图中可以看出, GO 添加量为 1% 和 2% 时, 纤维平直, 表面光滑, 直径均匀且粗细没有受到添加量的增加而影响。当添加量增加到 4% 时, 纤维直径变得不均匀且明显变细, 相同视野面积内, GO 的数量相比于 1% 和 2% 有所增加。

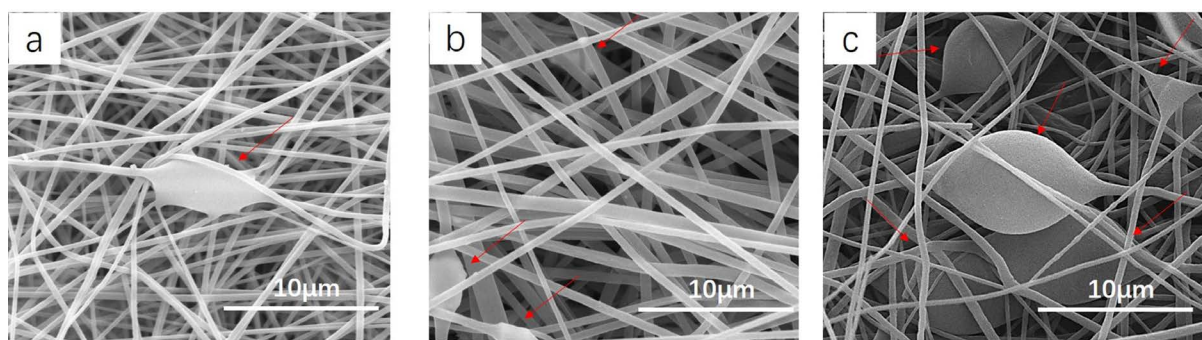


Figure 3. SEM images of the composite nanofibers with different GO content. (a) 1%; (b) 2%; (c) 4%
图 3. GO 含量对复合纳米纤维影响 SEM 图。(a) 1%; (b) 2%; (c) 4%

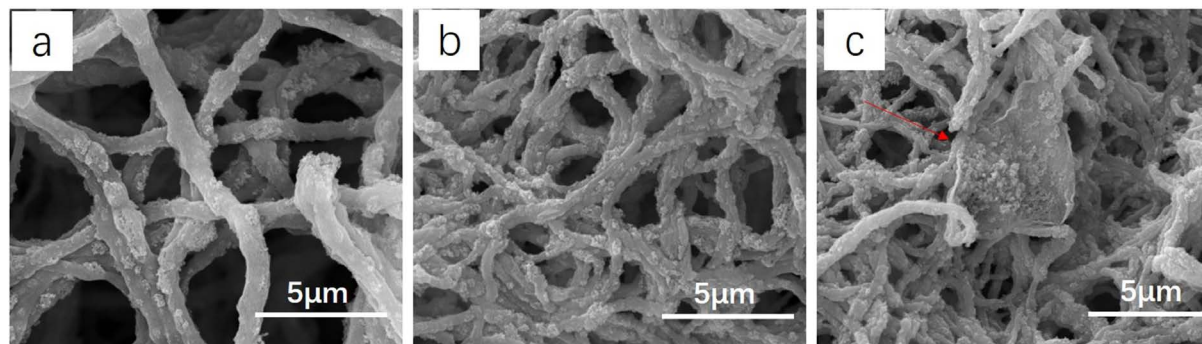


Figure 4. SEM images of the rGO/TiO₂ nanofibers after annealing with different rGO content. (a) GNTFs-1; (b) GNTFs-2; (c) GNTFs-4
图 4. rGO 与 TiO₂ 不同配比复合纤维焙烧后 SEM 图。(a) GNTFs-1; (b) GNTFs-2; (c) GNTFs-4

纤维经 450℃ 焙烧后, 不同配比的石墨烯/TiO₂ 纤维呈现出不同的形貌, 如图 4 所示。从图中可以看出焙烧后, TiO₂ 纳米纤维表面粗糙, 表面分布着颗粒状的次级结构, 纤维之间构成了三维网络通透结构, 对比纤维中不同石墨烯的加入量, 可以看出石墨烯在复合纤维中含量对 TiO₂ 纤维形貌没有明显影响。这种粗糙的三维次生多孔结构非常有利于增大纤维的比表面积, 从而提高污染物分子与 TiO₂ 接触面积, 进而增多催化反应位点, 提高催化效率。

3.4. 光催化性能评测

1) 石墨烯含量对光催化降解柴油效果的影响

实验选取柴油初始浓度为 $C_0 = 7.5 \text{ mg/mL}$ 的模拟污染水体 20 mL, PH = 7.0, 加入不同石墨烯含量的复合纳米纤维各 10 mg, 进行光催化实验, 结果如图 5 所示。

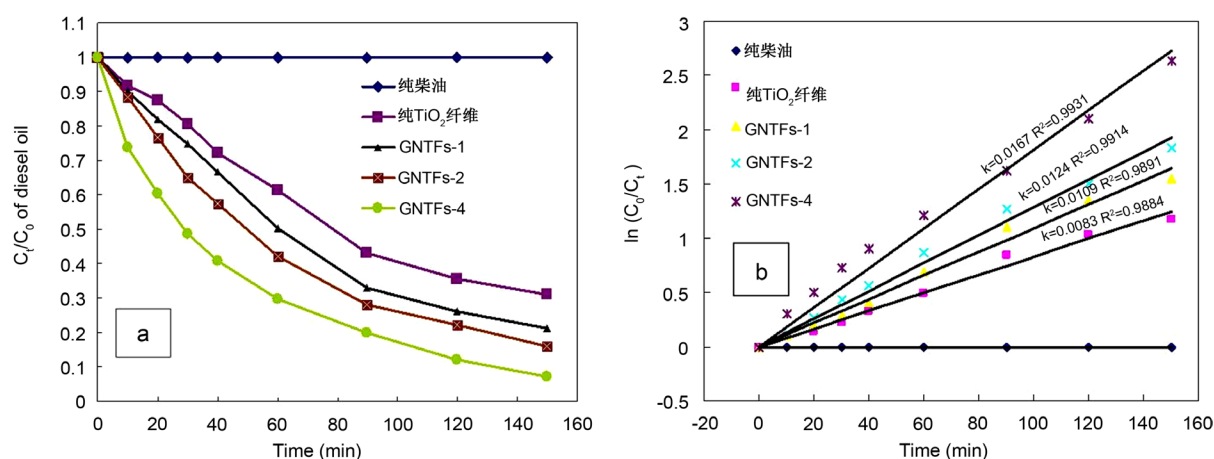


Figure 5. (a) Photocatalytic activities of diesel oil under different rGO content for rGO/TiO₂ nanofibers; (b) Plots of diesel oil concentrations vs. irradiation time

图 5. (a) 不同石墨烯含量光催化降解柴油的降解曲线; (b) $\ln(C_0/C_t)$ 对时间的变化曲线

从图 5(a)中可以看出, 当无催化剂时, 柴油的浓度基本没有变化, 这说明它自身在紫外灯照射下不能降解。而另外三种催化剂, 在 150 min 的光照时间内, 均表现出一定的光催化活性, 其活性增强顺序为纯 TiO₂ 纳米纤维、GNTFs-1、GNTFs-2、GNTFs-4, 相应的降解效率分别为 65%、80%、85%、95%。很明显 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维催化效果要远远好于纯 TiO₂ 纳米纤维, 且随着石墨烯含量的增加, 光催化性能有所提升。这可能是由于三方面原因: 其一, 石墨烯是优秀的电子捕获剂, 能快速捕获光激发 TiO₂ 产生的光生电子并阻止电子回到导带上, 将电子-空穴对快速有效地分离开来, 有效提高了 TiO₂ 的量子效率; 其二, 石墨烯的巨大比表面积可有效吸附柴油分子, 并通过 π - π 键作用将柴油分子固定于表面, 使得 TiO₂ 颗粒与柴油分子有更好的接触, 提高界面反应效率, 从而加速催化剂对柴油的降解速率。其三, 三维纤维网络交互式的开放空间, 极大的促进了柴油分子和 OH 自由基的扩散和迁移速率, 从而非常有利于光催化降解效率的提高。

为了从动力学上验证上述推论, 我们采用 Lanmuir-Hinshelwood 动力学模型计算了降解柴油的伪一级反应速率:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \quad (1)$$

C_0 是柴油初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), t 是光照时间 (min), k 是反应速率常数 (min^{-1}), K 是吸附系数 ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), k' 是伪一级反应速率常数。从图 5(b)可知纯 TiO₂ 纳米纤维、GNTFs-1、GNTFs-2、GNTFs-4 的石墨烯/TiO₂

复合纳米纤维的动力学反应速率分别为 8.3×10^{-3} 、 1.09×10^{-2} 、 1.24×10^{-2} 和 $1.67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，这说明 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维降解速度在动力学上具有比纯 TiO₂ 纳米纤维有显著的提高，且 GNTFs-4 的降解效率最好，与实验结果相吻合。

2) 柴油浓度对 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维光催化效果的影响

实验选取不同柴油初始浓度的模拟污染水体各 20 mL，PH = 7.0，分别加入 GNTFs-4 复合纳米纤维 10 mg，进行光催化实验，实验结果如图 6 所示。

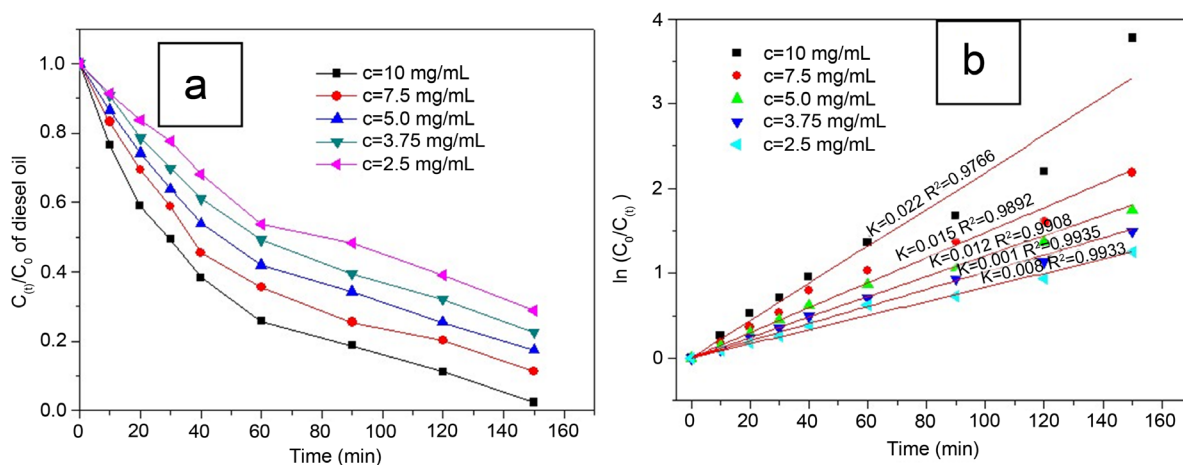


Figure 6. (a) Degradation rates of diesel oil at different intervals in the presence of rGO/TiO₂ samples with different diesel oil concentration; (b) Plots of diesel oil concentrations vs. irradiation time

图 6. (a) 不同柴油浓度 rGO/TiO₂ 样品的光催化降解曲线；(b) $\ln(C_0/C_t)$ 对时间的变化曲线

从图 6(a)中可以看出，随着柴油初始浓度的增大，柴油的降解速率和降解效率也逐渐增大。初始柴油的浓度越高，其降解过程中产生的中间物也多，降解速率也就较快，当浓度达到 10.0 mg/mL 时，柴油的降解率为 98.2%。这是由于在光催化反应过程中，由于中间产物 $\cdot\text{OH}$ 的寿命比较短，所以反应只能在 $\cdot\text{OH}$ 产生的地方或附近发生，因此初始柴油浓度越高就越能够增加 $\cdot\text{OH}$ 与有机物的碰撞几率，从而导致油污去除率的增加。

从动力学上验证上述推论，采用 Lanmuir-Hinsheiwood 动力学模型计算了降解柴油的伪一级反应速率。从图 6(b)可知柴油浓度为 2.5、3.75、5.0、7.5、10.0 mg/mL 的动力学反应速率分别为 6.0×10^{-3} 、 1.1×10^{-2} 、 1.5×10^{-2} 、 1.7×10^{-2} 和 $1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，这说明 rGO/TiO₂ 催化剂在柴油浓度为 10.0 mg/mL 时降解速度最快。

3) pH 值对处理油污染水体效果的影响

配置不同 pH 值的浓度为 10.0 mg/mL 的模拟油污染水体 20 mL，分别加入 GNTFs-4 复合纳米纤维 10 mg，进行光催化实验，实验结果如图 7 所示。

由图 7(a)可知，光催化体系中溶液 pH 值的变化对污染物的去除率有很大的影响。当光催化反应体系的 pH 在 3.0~6.0 之间变化时，柴油的去除率随着 pH 的增加而增加。当 pH = 6.0 时，油污去除率最高，达到 99.8%。而在 pH 值在 6.0~8.0 变化时，柴油的去除率随着 pH 的增加而降低。这是由于 TiO₂ 在水中的等电点(电荷为零的点)为 pH = 6.25，与 rGO 复合过程中，并没有改变这一性质。当溶液 pH 值较低时，rGO/TiO₂ 复合纳米纤维表面质子化，带正电荷，有利于光生电子向表面迁移，促进光催化反应速率。在碱性条件下，rGO/TiO₂ 复合纳米纤维表面富集 OH⁻ 而带负电荷，排斥阴离子构型的柴油分子，使得吸附接触机会下降，对光催化反应不利。因此，rGO/TiO₂ 复合纳米纤维去除油污水体的最佳 pH 值为 6.0。

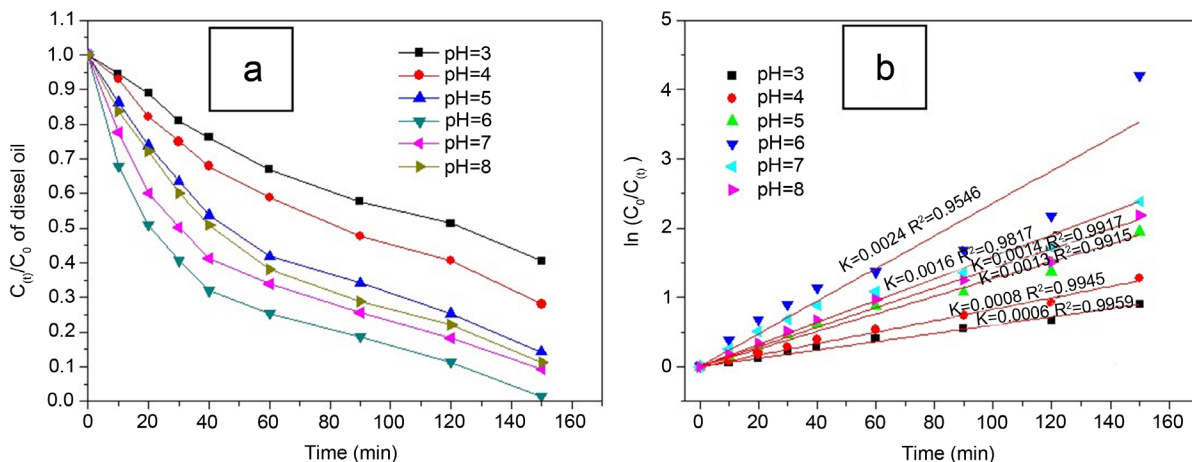


Figure 7. (a) Different values of pH photocatalytic degradation of diesel curve; (b) Plots of diesel oil concentrations vs. irradiation time

图 7. (a) 不同 pH 值光催化降解柴油曲线; (b) $\ln(C_t/C_0)$ 对时间的变化曲线

从动力学上验证上述推论, 采用 Lanmuir-Hinsheiwood 动力学模型计算了降解柴油的伪一级反应速率。从图 7(b)可知 pH 值为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 的动力学反应速率分别为 7.0×10^{-3} 、 8.0×10^{-3} 、 1.1×10^{-2} 、 1.8×10^{-2} 、 1.24×10^{-2} 和 $1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 这说明 TiO_2 在 pH 值为 6.0 时对柴油的降解速度最高。

3.5. rGO/TiO₂ 复合纳米纤维的光催化原理

从上述实验可以证实 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维光催化剂可有效处理海水油污。其原理可分为两个过程: 第一阶段: 油污分子在石墨烯表面的吸附。由于石墨烯巨大的比表面积, 油污分子在溶液中迅速吸附并聚集在石墨烯的表面。第一阶段: 油污分子在 rGO-TiO₂ 复合异质体系下的光催化降解。吸附在石墨烯表面的油污分子, 在纳米 TiO₂ 光催化的作用下, 被分解为中间产物, 小分子和 CO₂, H₂O。降解过程如图 8-9 所示。

在光催化反应中, TiO₂ 在紫外光照射下, 其价带上的电子受激跃迁到导带上, 产生电子-空穴(e⁻+h⁺)。由于石墨烯是优秀的电子捕获剂, 能迅速捕获电子并阻止其回到导带上, 将电子-空穴迅速有效地分离开来。石墨烯具有很强的电子传导性, 能迅速将电子转移到溶液中溶解的氧分子上生成超氧自由基(O₂⁻); 同时, TiO₂ 价带上的空穴能与表面吸附的水分子反应生成羟基自由基(·OH)。空穴、O₂⁻、·OH 这些活性基团具有很强的氧化性, 能氧化分解污染物(1-5)。

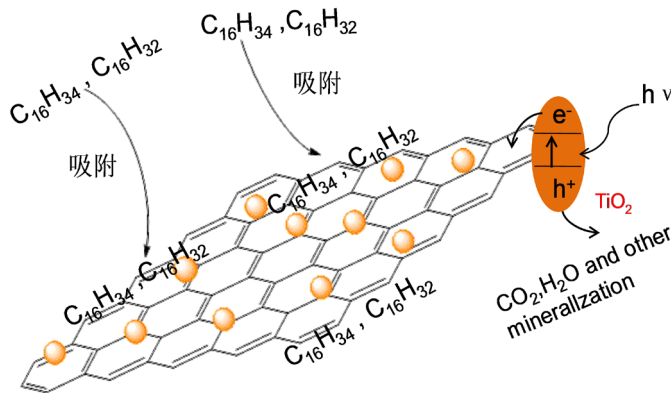


Figure 8. Schematic structure of the rGO/TiO₂ composite illustrating adsorption of oil on graphene sheets, and the role of graphene during the photocatalytic degradation of oil

图 8. rGO/TiO₂ 复合纳米纤维光催化降解油污过程示意图

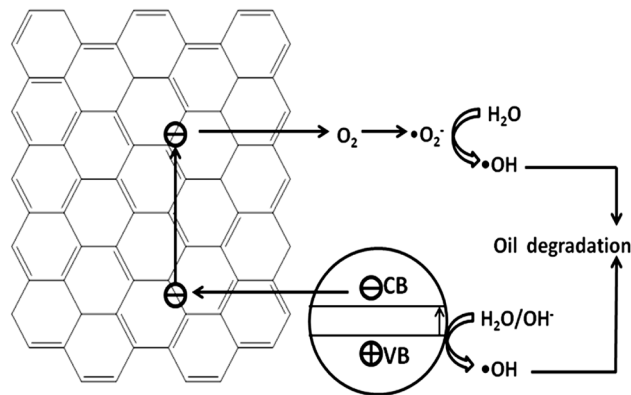
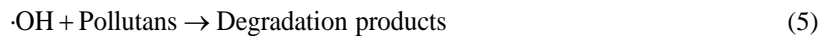
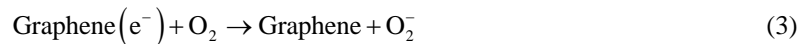
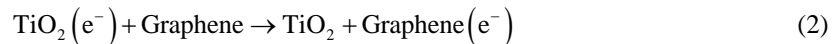


Figure 9. Illustration of high photocatalytic activity of the rGO/TiO₂ composite for the degradation of oil under UV light irradiation

图 9. rGO/TiO₂ 复合纳米纤维在紫外光照射下光催化降解油污机理图



4. 结论

结合静电纺丝技术、水合肼和热还原技术成功地制备了三维多孔 rGO/TiO₂ 复合纳米纤维膜。采用柴油作为石油污染水体的模拟物考察了 rGO/TiO₂ 光催化剂的降解效果。结果表明, rGO 对 TiO₂ 纳米纤维的改性促进了水溶液中柴油的降解效率, 当石墨烯含量为 4% (GNTFs-4) 时, 柴油初始浓度为 10.0 mg/mL, pH 值为 6.0, 光催化时间 150 min 时, 柴油去除率高达 99.8%, 远好于文献报道的降解效率[9] [10]。由此可见, rGO/TiO₂ 纳米纤维复合光催化剂具有优异的光催化降解柴油性能, 有望将来用于大面积水体污染治理。

基金项目

辽宁省自然科学基金(批准号: 2019-ZD-0734), 辽宁省教育厅基金(批准号: L201617), 辽宁省海洋与渔业厅基金(批准号: 201726), 大连海洋大学“湛蓝学者”基金。

参考文献

- [1] Chen, J.H., Di, Z.J., Shi, J., Shu, Y.Q., Wan, Z., Song, L. and Zhang, W.P. (2020) Marine Oil Spill Pollution Causes and Governance: A Case Study of Sanchi Tanker Collision and Explosion. *Journal of Cleaner Production*, **273**, Article ID: 122978. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122978>
- [2] Huang, X.C., Yi, J.J., Chen, Y., Zhu, X.M. and Dai, Z.Y. (2020) Adaptive Agent Tracking Approach for Oil Contamination in Water Environments. *International Journal of Advanced Robotic Systems*, **17**, 1-18. <https://doi.org/10.1177/1729881420940217>
- [3] 李大雁, 黄沈发, 叶春梅, 王敏, 吴健. 石油污染对海洋生态系统影响的研究进展[J]. 上海环境科学, 2020, 39(4): 149-156.
- [4] 戴书剑, 廖长君, 梁家宇. 石油污染土壤修复技术探析[J]. 当代化工研究, 2020(9): 16-17.
- [5] 梁嘉玲, 陈敏, 唐蓝, 高国赋, 魏宝阳, 欧小明. 微生物治理海洋石油污染研究进展[J]. 现代农业科技, 2020(3):

- 175-177, 183.
- [6] Oh, Y.S. (2001) Effects of Nutrients on Crude Oil Biodegradation in the Upper Intertidal Zone. *Marine Pollution Bulletin*, **42**, 1367-1372. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00166-7)
- [7] 吴云英, 于晓彩, 金晓杰, 尚晓琳, 季秋忆, 张健. 碳纳米管和纳米二氧化钛复合光催化剂处理海洋柴油污染的研究[J]. *海洋技术学报*, 2015, 34(5): 104-108.
- [8] 季秋忆, 于晓彩, 张健, 聂志伟, 杨夯, 易森. 可见光下利用 $ZrO_2(Er^{3+})/TiO_2$ 光催化降解海水中柴油污染[J]. *材料导报*, 2017, 31(S1): 368-373.
- [9] 王鑫, 王学江, 王伟, 张晶, 赵建夫. 漂浮型 B、N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及柴油降解性能[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1757-1762.
- [10] 黄嘉瑜, 王学江, 卜云洁, 张晶, 马荣荣, 赵建夫. 漂浮型可见光催化剂 Fe-N- TiO_2 /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(9): 4223-4227.
- [11] 孙增慧. 纳米光催化剂在石油污染土壤修复中的研究[J]. *资源节约与环保*, 2018(10): 81-82.
- [12] Rajeshwara, K., Osugib, M., Chanmanec, W., et al. (2008) Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, **9**, 171-192. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001>
- [13] NovoseLov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [14] Zhai, Q.Q., Bo, T. and Hu, G.X. (2011) High Photoactive and Visible-Light Responsive Graphene/Titanate Nanotubes Photocatalysts; Preparation and Characterization. *Journal of Hazardous Materials*, **19**, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.012>
- [15] Zghab, E., Hamandi, M., Dappozze, F., Kochkar, H., Saïd Zina, M., Guillard, C. and Berhault, G. (2020) Influence of Graphene and Copper on the Photocatalytic Response of TiO_2 Nanotubes. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **107**, Article ID: 104847. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104847>
- [16] Wei, W., Li, M.J. and Hu, Y.H. (2019) Applications of 3D Potassium-Ion Pre-Intercalated Graphene for Perovskite and Dye-Sensitized Solar Cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 8743-8749. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00795>
- [17] SalehHudin, H.S., Mohamad, E.N., Mahadi, W.N.L. and Afifi, A.M. (2018) Multiple-Jet Electrospinning Methods for Nanofiber Processing: A Review. *Materials and Manufacturing Processes*, **33**, 479-498. <https://doi.org/10.1080/10426914.2017.1388523>
- [18] Wang, T., Gao, Y., Tang, T., Bian, H.Q., Zhang, Z.M., Xu, J.H., Xiao, H. and Chu, X. (2019) Preparation of Ordered TiO_2 Nanofibers/Nanotubes by Magnetic Field Assisted Electrospinning and the Study of Their Photocatalytic Properties. *Ceramics International*, **45**, 14404-14410. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.158>
- [19] Pan, C., Ge, L.Q. and Gu, Z.Z. (2007) Fabrication of Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Polyelectrolyte Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Composites Science and Technology*, **67**, 3271-3277. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.036>
- [20] Zhu, P.N., Sreekumaran, A.N., Peng, S.J., et al. (2012) Facile Fabrication of TiO_2 -Graphene Composite with Enhanced Photovoltaic and Photocatalytic Properties by Electrospinning. *ACS Applied Electronic Materials*, **1**, 951-960. <https://doi.org/10.1021/am201448p>
- [21] Seong, D.B., Son, Y.-R. and Park, S.-J. (2018) A Study of Reduced Graphene Oxide/Leaf-Shaped TiO_2 Nanofibers for Enhanced Photocatalytic Performance via Electrospinning. *Journal of Solid State Chemistry*, **266**, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.003>