

水热法制备氧化石墨烯负载 TiO_2 的研究

林春玲¹ 焦小妮² 周 玲¹ 常木蓝¹ 刘明杰¹

(1.西安石油大学化学化工学院,西安 710065;

2.长庆油田分公司第四采气厂,西安 710021)

摘 要 通过水热反应采用氧化石墨烯和 TiCl_3 溶液制备 TiO_2 /石墨烯复合材料。实验研究了反应时间、反应温度对产率的影响。采用红外光谱、X 射线衍射、拉曼光谱、紫外-可见分光光度计、扫描电子显微镜、热重分析法等手段对 TiO_2 /氧化石墨烯复合材料的微观结构进行分析。结果表明:利用氧化石墨烯的氧化性与三氯化钛溶液制备出氧化石墨烯负载 TiO_2 的复合材料,复合材料具有良好的热稳定性和优良的光学性能。

关键词 氧化石墨烯,负载,水热合成法, TiO_2

Study on hydrothermal synthesis of graphene loaded titanium dioxide (GO/ TiO_2)

Lin Chunling¹ Jiao Xiaoni² Zhou Ling¹ Chang Mulan¹ Liu Mingjie¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering,Xi'an University of Petroleum,Xi'an 710065;

2.Fourth Gas Production Plant,Changqing Oilfield Branch,Xi'an 710021)

Abstract Composite (GO/ TiO_2) was prepared with graphene oxide and TiCl_3 solution by hydrothermal reaction.The time and temperature of reaction were determined through yield.The sample was analyzed by FT-IR spectroscopy,XRD,Ramans,UV-Vis,SEM and TGA.The results showed that it was prepared by oxidation of graphene oxide and titanium trichloride solution system,This (GO/ TiO_2) composite materials had good thermal stability.

Key words graphene oxide,loading,hydrothermal synthesis, TiO_2

近年来,能源和环境已经成为人类生存和发展所面临的两个关键问题。光催化降解环境污染物具有能耗低、反应条件温和和无二次污染等优点,是目前应用前景良好的环境污染深度治理的重要方法之一^[1]。 TiO_2 作为一种宽带隙半导体,被视为最好的光催化材料之一^[2]。但是, TiO_2 光生电子-空穴对的复合概率高且对可见光吸收率低,这些问题严重制约着 TiO_2 的实际应用^[3]。通过离子掺杂^[4-6]、贵金属的沉积^[7-8]、半导体光催化剂的复合^[9-10]、有机染料分子或者窄带隙半导体敏化以及表面还原处理等方法^[11-12],可对 TiO_2 半导体材料的表面进行改性。石墨烯是一种稳定的二维纳米材料,具有比表面积高、电子传递性能优异等特点,这些特点赋予了其良好的复合能力,将其与 TiO_2 光催化剂进行复合,可以制备出高性能的复合新材料^[13-14]。Williams 等^[15]首次报道了紫外线辅助光催化还原制备

还原态氧化石墨烯与 TiO_2 (RGO- TiO_2) 复合材料。而能使氧化石墨烯(GO)和 TiO_2 均匀混合并发生化学反应应用最为广泛的方法是溶胶-凝胶法。郑兴芳^[16]报道了水热法制备 GO 与 TiO_2 (P25 型) (RGO-P25) 复合材料,Yuan 等^[17]采用溶剂热法制备 GO- TiO_2 复合材料。研究者将 Pt、Ag 沉积在 GO- TiO_2 复合材料上^[18-19]。但是,这些方法仍然有很大的局限性。为了克服上述缺陷,本研究通过水热反应采用 GO 和 TiCl_3 溶液制备 TiO_2 /石墨烯复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂

无水乙醇(分析纯),利安隆博华(天津)医药化学有限公司; TiCl_3 (分析纯),国药集团化学试剂有限公司;壬基酚聚氧乙醚氧化铵(分析纯),天津开发

基金项目:国家自然科学基金(51402132);陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1612);国家级大学生科研训练计划项目(201610705027)

作者简介:林春玲(1973-),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为水处理与高分子材料应用。

区乐泰化工有限公司;氧化石墨烯(GO,试剂级),常州大学化学实验室;浓盐酸(优级纯),开封东大化工(集团)有限公司;硝酸(分析纯),四川西陇化工有限公司。

1.2 TiO_2 /石墨烯复合材料的制备

称取 100mL 100~150mg/L GO 放入三口烧瓶中,搅拌,在 40℃ 滴加 0.5mL 表面活性剂,加入 20mL TiCl_3 (15%~20%, wt, 质量分数,下同)溶液,反应 1h 后,倒入 150mL 水热反应釜中,在 180℃ 烘箱中保温 6h,自然冷却,过滤,洗涤,干燥,得到 TiO_2 /石墨烯复合材料。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-600 型,日本岛津股份有限公司)对 TiO_2 /石墨烯复合材料进行测试,阳极 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射线($\lambda=0.154056\text{nm}$)为辐射源,测试电压为 40kV,电流为 30mA,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10\sim90^\circ$,测试前应保证被测样品的干燥,测试前经充分研磨,约 2g;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700 型,美国热电公司)测定 TiO_2 /石墨烯复合材料的结构,测试前将 1~2mg 固体试样置于玛瑙研钵中,充分研磨,再加入 200mg KBr 粉末研细混合均匀,置于模具中,压片,其中 TiO_2 /石墨烯复合材料和 KBr 都应经干燥处理,研磨到粒度小于 $2\mu\text{m}$;采用拉曼光谱仪(RL, Renishaw 1000 型)对 TiO_2 /石墨烯复合材料进行测试,激发波长为 514nm;通过扫描电子显微镜及其辅助设备(SEM/EDS, JSM-6700F 型,日本 JEOL 公司)对 TiO_2 /石墨烯复合材料的表面形貌进行观察,并分析其成分;采用紫外分光光度计(UV-Vis, L6S 型,上海以电分析仪器有限公司)对 TiO_2 /石墨烯复合材料进行测试,扫描范围 200~500nm,扫描速率 1nm/s;采用同步热分析仪(TGA, TGA/DSC1 型,梅特勒公司,江苏科学器材有限公司进口)对 TiO_2 /石墨烯复合材料的热性能进行测试,温度范围 $25\sim1000^\circ\text{C}$,升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应时间和反应温度对 TiO_2 /石墨烯复合材料产率的影响

2.1.1 反应时间

称取 40mL 100mg/L 超声分散均匀的 GO 悬浮液、0.75mL TiCl_3 和 0.2mL 壬基酚聚氧乙烯醚化铵表面活性剂在 180℃ 下进行反应,考察反应时间(6、8、9、10、11 和 12h)对 TiO_2 /石墨烯复合材料

产率的影响,结果见表 1。由表可知,在一定范围内随着反应时间的增加, TiO_2 /石墨烯复合材料的产率不断增加。当反应时间达到 10h 时,其产率相对较高、继续增加反应时间, TiO_2 /石墨烯复合材料产率保持稳定。因此,确定最佳反应时间为 10h。

表 1 反应时间对 TiO_2 /石墨烯复合材料产率的影响

反应时间/h	6	8	9	10	11	12
产率/%	26.8	28.9	30.8	37.0	37.3	37.2

2.1.2 反应温度

称取 40mL 100mg/L 超声分散均匀的 GO 悬浮液、0.75mL TiCl_3 和 0.2mL 壬基酚聚氧乙烯醚化铵表面活性剂,反应 10h,考察反应温度(150、160 和 180℃)对 TiO_2 /石墨烯复合材料产率的影响,结果见表 2。由表可知,通过观察反应现象发现 180℃ 时, TiO_2 /石墨烯复合材料的产率较高。

表 2 反应温度对复合材料产率的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应现象
150	黑色聚团,白色沉淀
160	黑色沉淀,少量白色沉淀
180	黑色沉淀,无白色沉淀

2.2 XRD 分析

图 1 为 GO 和 TiO_2 /石墨烯复合材料的 XRD 谱图。由图可知,在 $2\theta=32^\circ$ 附近出现 1 个很尖很强的峰,即石墨面的衍射峰(001),这是因为 GO 的结构中含有大量缺陷和含氧基团,其空间排列既有纯石墨烯层面的规整又有含氧基团的环氧基与羟基,含氧基团的存在有利于 TiO_2 的负载。GO 负载了 TiO_2 之后,在 $2\theta=25^\circ$ 附近出现了很强的衍射峰,即锐钛型 TiO_2 的特征衍射峰(002),在 $2\theta=37^\circ$ 、 49° 、 55° 、 62° 、 68° 和 75° 附近又出现了分别对应于 TiO_2 (003)、(004)、(005)、(006)、(007) 和 (008) 晶面的衍射峰,而含氧基团和石墨面的峰明显消失。因此,GO 和溶液中的 TiCl_3 发生了氧化还原反应,将

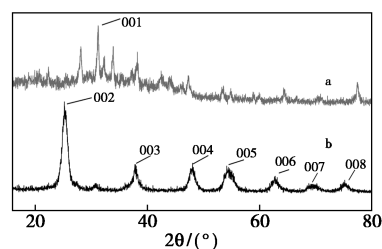


图 1 GO(a)和 TiO_2 /石墨烯复合材料(b)的 XRD 谱图

Ti³⁺ 氧化生成 TiO₂。同时,GO 的有序层状结构遭到破坏,形成了一部分 RGO。改善了 GO 的加工性能。

2.3 FT-IR 分析

图 2 为 GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 FT-IR 谱图。由图可知,GO 的片层上含有很多含氧官能团。3394cm⁻¹处为—OH 的伸缩振动吸收峰,1571 和 1616cm⁻¹处为未被氧化的石墨区的骨架震动峰,1062cm⁻¹处为 C—O—C 中 C—O 的伸缩振动峰。而 TiO₂/石墨烯复合材料中 GO 的主要含氧官能团的振动峰的强度都有明显减弱,说明 GO 在水热过程中发生了一定程度的还原。

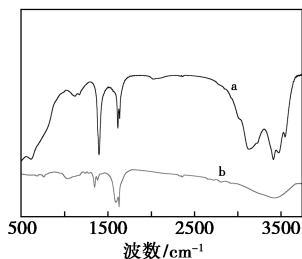


图 2 GO(a)和 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 FT-IR 谱图

2.4 RL 分析

图 3 为 GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 RL 谱图。由图可知,图中两条曲线均在 1348 和 1586cm⁻¹处有特征峰,这两个峰分别为 D 峰和 G 峰,峰强度比值(I_D/I_G)分别为 0.921 和 0.925。因此,TiO₂/石墨烯复合材料的 I_D/I_G 高于 GO,进一步说明在复合材料中 GO 中 sp² 杂化碳原子数比 sp³ 杂化碳原子数多。同时在图 3 曲线(b)中包含有 GO 的峰位,即复合产物中有未被还原的 GO。

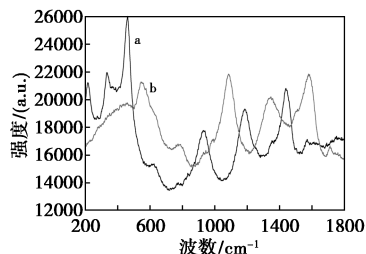


图 3 GO(a)和 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 RL 谱图

2.5 SEM 和 EDS 分析

图 4 为 GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 SEM 图。由图 4(b)可知,TiO₂/石墨烯复合材料中部分 RGO 以分散的片状形式存在,在部分 RGO 表面可以形成大量的球形颗粒。结合图 4(a)可以发现,GO 的加入有效抑制了 TiO₂ 颗粒的团聚,使 TiO₂

均匀分散在 GO 片层的表面。

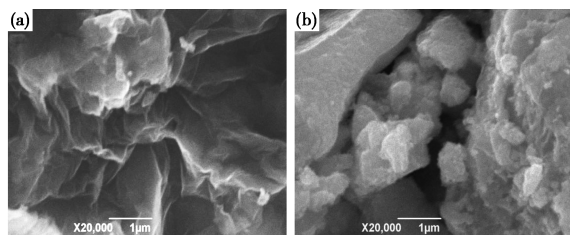


图 4 GO(a)和 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 SEM 图

图 5 为 GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 EDS 谱图。由图可知,TiO₂ 成功负载在 GO 上。

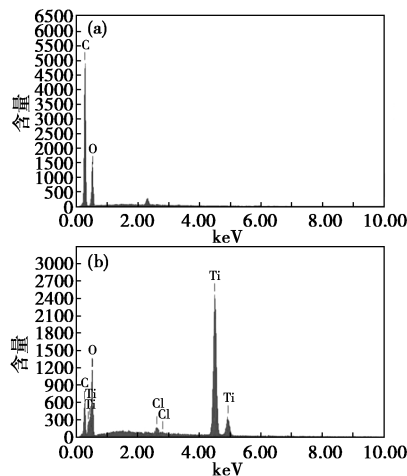


图 5 GO(a)和 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 EDS 谱图

2.6 UV-Vis 分析

图 6 为 GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 UV-Vis 谱图。由图可知,TiO₂/石墨烯复合材料的最大吸光强度在 240nm 处,GO 的最大吸收光强度在 235nm 处。因此,TiO₂/石墨烯复合材料比 GO 对光的响应能力强。

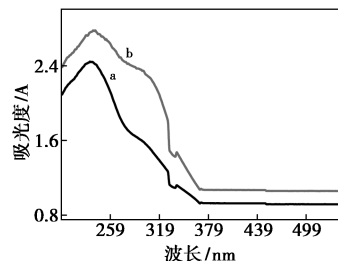


图 6 GO(a)和 TiO₂/石墨烯复合材料(b)的 UV-Vis 谱图

2.7 TGA 分析

GO 和 TiO₂/石墨烯复合材料的 TGA 曲线见图 7。由图可知,GO 在 25~300℃ 范围内失重很明显,这是 GO 中水分的损失。300℃ 以后,GO 中的官能团开始分解,继续升温到 600℃ 以后,GO 中的

碳骨架开始分解,进一步失重。相比之下, TiO_2 /石墨烯复合材料虽然随着温度的升高,质量一直在下降,但是变化不大,失重不明显,说明 TiO_2 /石墨烯复合材料的热稳定性比改性前的 GO 高。这可能是因为负载 TiO_2 的过程消耗了 GO 中的含氧官能团,使脱水过程和官能团分解难以进行。

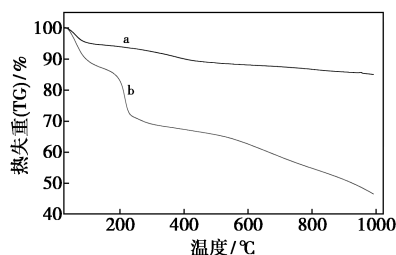


图 7 GO(a)和 TiO_2 /石墨烯复合材料(b)的 TGA 曲线图

3 结论

通过水热反应两步法制备了 TiO_2 /石墨烯复合材料,与传统方法相比,本方法无需对 GO 进行预处理。通过实验确定了最佳反应条件为:反应时间为 10h,反应温度为 180°C 。此时,石墨烯负载 TiO_2 的效果较好, TiO_2 /石墨烯复合材料的产率相对较高。通过表征分析发现,本实验所制备的 TiO_2 /石墨烯复合材料具有较好的热稳定性和优良的光学性能,可应用于光催化降解有机污染物,有望为光催化研究提供理论基础。

参考文献

- [1] 周锋,朱永法.氧化石墨烯-二氧化钛复合光催化剂制备及光催化性能增强[J].大连海事大学材料科学与工程系,2010,25(12):1-5.
- [2] 周建伟,王储备,褚亮亮,等. TiO_2 /石墨烯纳米复合材料制备及其光催化性能研究[J].人工晶体学报,2013,42(4):762-767.
- [3] Shao Y, Xu K, Chen Q L, et al. Photocatalytic degradation over TiO_2 nanotubes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(5): 433-436.
- [4] 王昭,毛峰,黄祥平. TiO_2 负载石墨烯复合材料的制备及其光催化性能[J].材料科学与工程学报,2011,29(2):267-273.
- [5] Zhao W R, Xi H P, Liao Q W. Cu-doped titania nanotubes for visible-light photocatalytic mineralization of toluene[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(10): 2232-2238.
- [6] Long M, Cong, Li X K, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of partially reduced graphene oxide/ TiO_2 composite[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(6): 1344-1350.
- [7] Kumar S G, Devi L G. Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light, selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(46): 13211-13241.
- [8] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [9] Lee J S, You K H, Park C B. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene[J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 108-1088.
- [10] Liu X X, Wang X P, Wang L J. Research progress of graphene[J]. Materials Review, 2011, 25(12): 92-96.
- [11] Shervedani R K, Amini A. Novel graphene-gold hybrid nanostructures constructed via sulfur modified graphene preparation and characterization by surface and electrochemical techniques[J]. Electrochimica Acta, 2014, 121(15): 376-385.
- [12] 徐云帆.氧化石墨烯-二氧化钛改性超滤膜的研究[J].绿色科技,2017(12):57-60.
- [13] Tapas K L, Saswata B, Ananta K M, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [14] Zhu Yanfeng, Du Ronggui, Li Jing, et al. Photogenerated cathodic protection properties of a TiO_2 nanowire film prepared by a hydrothermal method[J]. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, 2010, 26(9): 2349-2353.
- [15] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO_2 -graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [16] 郑兴芳.水热法制备纳米氧化物的研究进展[J].临沂师范学院化学化工学院,2009,41(8):9-11.
- [17] Yuan Aihua, Wang Ping, Pan Li, et al. Bi_2S_3 Nanoflowers and nanorods synthesized by solvothermal method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(3): 559-562.
- [18] 付宏祥,吕功煊,李新勇,等.重金属离子的光催化还原研究进展[J].感光科学与光化学,1995,13(4):325-333.
- [19] Zhang Hongzhong, Xiao Youguo, Wang Minghua, et al. Introduction to preparation of TiO_2 nanocomposite membranes with both photocatalysis and separation[J]. New Chain Ical Materials, 2010, 38(3): 7-9.

收稿日期:2017-03-06