

TiO₂ 纳米线(管)-石墨烯的制备方法和应用现状

关恩昊 岳红彦* 高鑫 王宝 王婉秋 王钊 宋姗姗 张宏杰

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要 二氧化钛(TiO₂)纳米线(管)是一种具有较大比表面积的一维纳米材料,具有优秀的可逆容量、高化学稳定性和良好的赝电容特性,能降低光生电子-空穴对的复合率,并作为电子定向移动的通道。石墨烯是一种碳原子以 sp² 杂化形成的只有一个原子厚度的二维材料,具有超高的物理和力学性能。将石墨烯与 TiO₂ 纳米线(管)复合,可以同时发挥这两种材料的性能优势,在锂离子电池、超级电容器和光催化等领域应用广泛。综述了 TiO₂ 纳米线(管)-石墨烯的制备方法及其应用现状,并对其应用前景进行了展望。

关键词 TiO₂, 石墨烯, 复合材料, 制备方法, 应用

Preparation and application of TiO₂ nanowire (tube)-graphene

Guan Enhao Yue Hongyan Gao Xin Wang Bao Wang Wanqiu Wang Zhao
Song Shanshan Zhang Hongjie

(School of Materials Science and Technology, Harbin University of Science and
Technology, Harbin 150040)

Abstract TiO₂ nanowire (tube) is one-dimensional nanomaterial with large specific surface area. It has excellent reversible capacity, high chemical stability and good pseudocapacitive characteristics. At the same time, it can reduce the recombination rate of photogenerated electron-hole pairs and it can be used as the channel for electron directional movement. Graphene is a two dimensional material formed by the hybridization of sp² atoms with only one atom thickness. It has high physical and mechanical properties. TiO₂ nanowire (tube)-graphene was prepared by combining graphene with TiO₂ nanowire (tube), which can take the performance advantage of two materials, and widely used in lithium ion batteries, supercapacitors and photocatalysis. The preparation methods and the applications of TiO₂ nanowire-graphene were reviewed.

Key words TiO₂, graphene, composite, preparation method, application

二氧化钛(TiO₂)是一种典型的过渡金属氧化物,具有自然丰度大、成本低、无毒、可逆容量高、赝电容性能好和光催化效率高等优点。其形貌主要有纳米颗粒、纳米线(管)、纳米带和纳米墙等。其中, TiO₂ 纳米线(管)是一种一维结构的纳米材料,同零维材料相比具有更大的比表面积,并且由于结构的特殊性,可以作为电子传输的直接通道,提高电荷传输的效率^[1]。TiO₂ 拥有优秀的可逆容量,高化学稳定性和体积膨胀小的优点,是作为锂离子电池正极的理想材料^[2]。TiO₂ 还具有赝电容特性^[3],有效提高了超级电容器的比电容^[4]。在众多半导体光催化

剂中, TiO₂ 由于无毒,化学性质稳定,对有机物降解范围广,是最具前景的光催化剂^[5]。但是由于 TiO₂ 电导率低,限制了其在锂离子电池和超级电容器中的应用,且 TiO₂ 作为光催化剂^[6]时面临光生电子-空穴对复合率高^[7]的问题。因此,如何有效地提高 TiO₂ 的电导率以及降低光生电子-空穴对的复合率,对该材料应用在锂离子电池、超级电容器和光催化等领域具有重要意义。

石墨烯是一种仅有单原子厚度的二维层状结构材料,其中碳原子为 sp² 杂化^[8]。石墨烯具有许多优良的物理和机械性能:如良好的热传导性、电子传

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(LC2015020);国家留学人员科技活动项目(2015192);哈尔滨市科技创新人才基金(2016RAQXJ185);哈尔滨理工大学青年拔尖人才项目(201604)

作者简介: 关恩昊(1993-),男,硕士,研究方向为纳米材料及应用。

联系人: 岳红彦(1978-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为新型能源存储材料和纳米传感器。

导性和机械性能等^[9]。在与其他材料复合后,可有效提高电导率。近年来,石墨烯及其复合材料在锂离子电池、超级电容器和光催化等领域得到了广泛的关注及应用。

将石墨烯与 TiO_2 复合后,不仅保留了 TiO_2 优点,同时提高了 TiO_2 的电导率,降低了光生电子-空穴对的复合率,有效发挥了两种材料的优势。综述了 TiO_2 纳米线(管)-石墨烯的制备方法和其在锂电池、超级电容器和光催化等领域的应用现状。

1 TiO_2 纳米线(管)-石墨烯的制备

1.1 TiO_2 纳米线(管)的制备方法

制备 TiO_2 纳米线(管)的方法主要有:水热法、阳极氧化法和模板法。

水热法^[10]是通过酞酸四丁酯和异丙醇等有机物为原料以一定温度条件下,在氢氧化钠(NaOH)碱液中水解合成或者直接通过 TiO_2 纳米颗粒以一定温度条件下,合成 TiO_2 纳米线或纳米管。该方法操作简单,可大量制备,但需要在高温、高压和强碱的严格条件下制备。

阳极氧化法^[11]是钛箔在无机电解液或含氟离子的有机电解液中通过阳极氧化的方法在箔片表面合成纳米阵列,该方法制备的 TiO_2 纳米管的形貌可人为控制,阵列结构高度有序,与基底结合牢固,不易脱落。

模板法^[12]是将 TiO_2 的纳米结构单元组装到氧化铝模板的孔洞中来制备一维 TiO_2 纳米材料,该方法为早期制备 TiO_2 纳米管的方法,成本较高,产量低,且工艺复杂。

1.2 石墨烯的制备方法

石墨烯的制备方法很多,最常用的有机械剥离法、化学气相沉积法和氧化还原法。

机械剥离法^[13]是最先制备出石墨烯的方法,即通过反复剥离石墨得到层数较少的石墨,然后对这些层数较少石墨继续剥离最终得到层数极少或只有单层的石墨烯。

化学气相沉积法^[14]制备石墨烯是以甲烷等含碳化合物为碳源在铜、镍等金属基体上,通过高温将碳源分解,采用强迫冷却的方式最终在基底上形成石墨烯。

氧化还原法^[15]是最广泛的一种方法,它主要包括氧化过程和还原过程两步。氧化过程是采用 Hummer's 法^[16]制得氧化石墨烯(GO),然后通过再还原过程中采用各种还原法得到性能优异的还原

氧化石墨烯(RGO)。GO 是石墨烯经过氧化得到的产物,其表面官能团丰富,活性位点多,亲水性好。但是由于经过了氧化,使得石墨烯表面结构发生扭曲改变,导电性下降。因此,可以通过还原 GO 去掉部分表面官能团,得到 RGO。还原方法主要有:化学还原法、电化学还原法以及热还原法。化学还原法主要包含还原剂还原法和酸碱还原法。电化学还原法是采用电化学的方法去除掉 GO 表面的含氧官能团,从而达到获得 RGO 的目的。热还原法是通过高温使得含氧官能团分解成 CO 或 CO_2 气体,并且在生成气体的同时由于压力增大使得片层膨胀,在还原的同时达到了分离片层的目的,获得了 RGO。

1.3 TiO_2 纳米线(管)-石墨烯的制备方法

TiO_2 纳米线(管)-石墨烯结合的最常用方法主要有两种:水热法和电化学法。

水热法^[17]是将 GO 与钛源在中性或碱性的溶液中,高温高压的条件下,使得钛源生成 TiO_2 纳米线(管),同时 GO 还原为 RGO 并与 TiO_2 纳米线(管)复合。其中钛源主要有三氯化钛(TiCl_3)、四氯化钛(TiCl_4)、钛酸四丁酯和 TiO_2 纳米颗粒。溶液主要是乙醇或者 NaOH , 氢氧化钾(KOH)强碱溶液。采用水热法制备,过程简单,成本较低,适用于大批量生产,也是最常用的方法。

电化学法^[18]首先采用阳极氧化法制备出 TiO_2 纳米管阵列,然后在三电极体系下,将石墨烯加入到以氟化铵(NH_4F),硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 和丙三醇的混合溶液为电解液,进行一定次数的循环伏安,即可得到石墨烯修饰的 TiO_2 纳米管。电化学法制备出的产物纯度高,可用于制造精密器件,但是生产成本高,不适用于工业生产。

2 TiO_2 纳米线(管)-石墨烯的应用

2.1 锂离子电池领域的应用

TiO_2 可以与锂离子(Li^+)通过一种独特的嵌入/脱嵌机理发生反应,使得材料具有杰出的可逆容量,高的化学和热稳定性。但是 TiO_2 较低的电导率又限制了其性能的发挥。因此,科研人员通过改变其结构,尤其是一维结构,并与电导率较高的石墨烯复合。

Li 等^[19]将石墨粉末和 TiO_2 纳米颗粒混合后,在碱液中通过水热反应生成产物后,与尿素混合,在 400°C 煅烧,制得氮掺杂的 TiO_2 纳米管-石墨烯。该材料制成锂离子电池正极,在 0.1A/g 条件下,电容

量可以达到 369mAh/g,具有优异的放电容量。

Zhen 等^[20]采用三氯化钛(TiCl₃)和氟化钠(NaF)加入到 NaOH 溶液中,在水热条件下生成中间产物,接着将中间产物和 GO 加入到 HCl 再进行水热反应,最后获得 TiO₂ 纳米线-RGO。将该材料制成锂离子电池的电极,在 200mA/g 的电流密度下循环 1000 次后,电容量仍有 235mAh/g。

Zhen 等^[21]采用 TiCl₃ 在 NaOH 碱液中进行水热反应生成中间产物后,洗至中性,然后在 HCl 酸性环境中再次进行水热,最后得到介孔墙结构的 TiO₂ 生长在 RGO 表面。用该方法合成的材料具有高的比表面积(990307m²/g),以及优秀的可逆容量,在 1.2C 循环 400 次条件下电容量可以达到 260mAh/g,5C 条件下循环 400 次电容量仍有 180mAh/g。

2.2 超级电容器领域的应用

TiO₂ 自然丰度高,成本低,是制备超级电容器电极材料的热门之选。

Xiang 等^[22]将 GO 和 TiO₂ 纳米带在乙醇溶液中混合,以乙醇为还原剂,采用水热反应制得 TiO₂ 纳米带-RGO 复合材料,当 RGO 与 TiO₂ 纳米带质量配合比为 7:3,电流密度为 0.125A/g 条件下比电容可以达到 225F/g,而相同配合比条件下 RGO 与 TiO₂ 颗粒复合制得的材料比电容仅为 62.8F/g,这说明纳米带结构对性能提升更高,电子或离子在这种纳米带结构中传输速度更快,有效提高了 TiO₂ 赝电容性能的发挥。

Ramados 等^[23]采用旋涂法将 RGO 沉积在 FTO 玻璃上,然后通过水热法在 RGO 表面生长 TiO₂ 纳米棒,最后再将 RGO 旋涂法涂覆在 TiO₂ 纳米棒表面。该方法制成了 RGO-TiO₂ 纳米棒-RGO 复合材料,其最大比电容达到 114.5F/g,并且在 200mV/s 循环伏安 4000 次后,仍能保留初始电容的 85%,它的结构为 TiO₂ 纳米棒阵列垂直沉积在 RGO 表面,然后在纳米棒阵列上方再沉积一层 RGO,这种结构有效促进了离子扩散和电子的传输,进而促进了氧化还原反应的进行,使得该材料在多次循环后,其电容仍保留 85%。

2.3 光催化领域的应用

在众多半导体光催化氧化剂中,TiO₂ 是最具开发前景的光催化剂。然而由于光生电子-空穴对极易复合,影响了其光催化活性,因此研究人员将其与石墨烯复合来改善这一缺点。

Pan 等^[24]将 GO 和 TiO₂ 纳米线混合后,用乙

醇作为还原剂,采用水热反应获得 TiO₂ 纳米线-RGO 复合材料。采用同样方法加入 TiO₂ 纳米颗粒可获得 TiO₂ 纳米颗粒-RGO 复合材料。但是相比于 TiO₂ 纳米颗粒与石墨烯复合,以 TiO₂ 纳米线与石墨烯复合制得的复合材料在光催化效果上更好,仅需要 10min 就可以吸收亚甲基蓝(MB)超过 90%,而 TiO₂ 纳米颗粒需要吸收的时间超过 40min,这是因为 TiO₂ 纳米颗粒容易团聚,在 RGO 表面分散均匀,大部分都分散在 RGO 的褶皱处,而 TiO₂ 纳米线由于是一维结构,因此不易分散在褶皱处,而是均匀分散在 RGO 整个表面,所以光催化性能更好。

Perera 等^[17]通过将不同质量的 GO 与 TiO₂ 纳米颗粒在碱液混合,进行水热反应,使得 TiO₂ 纳米颗粒转换为直径为 9nm 的 TiO₂ 纳米管附着在 RGO 表面。当产物中 RGO 含量为 10%(wt,质量分数,下同)条件下,在紫外线和可见光范围内的光催化效果达到最好,相比与纯 TiO₂ 纳米管的催化效率提高了 3 倍,这是因为 RGO 包覆在 TiO₂ 纳米管表面,有效的减少了光生电子-空穴对的复合。

Zhang 等^[25]将 GO 与 TiO₂ 纳米粉末(P25)混合后,在乙醇溶液作为还原剂的条件下,通过水热反应合成产物。该产物作为催化剂在对亚甲基蓝的降解过程中,在紫外光照射 1h 后其降解率达到 85%,而纯 P25 制成的催化剂在紫外光照射 1h 后仍有 75%的染料剩余,这同样是因为 RGO 减少了 TiO₂ 光生电子-空穴对的复合率,从而提高了光催化性能。

3 结论

TiO₂ 纳米线(管)具有优秀的可逆容量,赝电容特性以及良好的光催化特性和结构的特殊性。石墨烯具有电导率高,比面积大等性能,将二者结合起来可以充分利用其协同效应,该材料在锂离子电池、超级电容器和光催化等领域应用广泛。水热法制备 TiO₂ 纳米线(管)-石墨烯材料相对简便,形貌可控,是最广泛、最常用的方法。因此,探索更多的制备方法以及探索合适的复合配合比,充分发挥该材料的性能是科研工作者需要不断挑战和努力的方向。

参考文献

- [1] Sher Shah M S, Park A R, Zhang K, et al. Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Applied Ma-

- terials & Interfaces, 2012, 8(4): 3893-3901.
- [2] Ramadoss A, Kim S J. Improved activity of a graphene-TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor[J]. Carbon, 2013(63): 434-445.
- [3] Dong X, Wang X, Wang J, et al. Synthesis of a MnO₂-graphene foam hybrid with controlled MnO₂ particle shape and its use as a supercapacitor electrode [J]. Carbon, 2012, 50(13): 4865-4870.
- [4] Goriparti S, Miele E, Prato M, et al. Direct synthesis of carbon-doped TiO₂-bronze nanowires as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(45): 25139-25146.
- [5] Long M, Qin Y, Chen C, et al. Origin of visible light photocatalytic activity of reduced graphene oxide/TiO₂ by in situ hydrothermal growth of undergrown TiO₂ with graphene oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(32): 16734-16741.
- [6] Chen J Z, Ko W Y, Yen Y C, et al. Hydrothermally processed TiO₂ nanowire electrodes with antireflective and electrochromic properties[J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 6633-6639.
- [7] Yun J H, Hahn C, Liu B, et al. Photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowire arrays: a study of the dependence on length and atomic layer deposition coating [J]. ACS Nano, 2012, 6(6): 5060-5069.
- [8] Zhang Y, Tang Z R, Fu X, et al. TiO₂-graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂-graphene truly different from other TiO₂-carbon composite materials? [J]. ACS Nano, 2010, 12(4): 7303-7314.
- [9] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. Nature Materials, 2007, 9(6): 652-654.
- [10] Jyoti D, Mohan D. Growth and performance of TiO₂ nanotubes on anatase blocking layer in dye-sensitized solar cells [J]. Progress in Nanotechnology & Nanomaterials, 2014(3): 57-63.
- [11] Ji H M, Lu H X, Ma D F, et al. Preparation and hydrogen gas sensitive characteristics of highly ordered titania nanotube arrays[J]. Science Bulletin, 2008, 53(9): 1352-1357.
- [12] Yoon J H, Jang S R, Vittal R, et al. TiO₂ nanorods as additive to TiO₂ film for improvement in the performance of dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2006, 180(1): 184-188.
- [13] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [14] Huang Y, Dong X, Shi Y, et al. Nanoelectronic biosensors based on CVD grown graphene[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1485-1488.
- [15] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M, et al. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(5): 270-274.
- [16] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1342.
- [17] Perera S D, Mariano R G, Vu K, et al. Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(6): 949-956.
- [18] Ge M Z, Li S H, Huang J Y, et al. TiO₂ nanotube arrays loaded with reduced graphene oxide films: facile hybridization and promising photocatalytic application[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 3(7): 3491-3499.
- [19] Li W, Wang F, Feng S, et al. Sol-gel design strategy for ultra-dispersed TiO₂ nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(49): 18300-18303.
- [20] Zhen M, Zhu X, Zhang X, et al. Reduced graphene oxide-supported TiO₂ fiber bundles with mesostructures as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemistry, 2015, 41(21): 14454-14459.
- [21] Zhen M, Sun M, Gao G, et al. Synthesis of mesoporous wall-structured TiO₂ on reduced graphene oxide nanosheets with high rate performance for lithium-ion batteries[J]. Chemistry, 2015, 21(14): 5317-5322.
- [22] Xiang C, Li M, Zhi M, et al. Reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for supercapacitor electrodes: shape and coupling effects[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 36(22): 19161-19167.
- [23] Ramadoss A, Kim G S, Kim S J. Fabrication of reduced graphene oxide/TiO₂ nanorod/reduced graphene oxide hybrid nanostructures as electrode materials for supercapacitor applications[J]. Crystengcomm, 2013, 47(15): 10222-10229.
- [24] Pan X, Zhao Y, Liu S, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 3944-3950.
- [25] Zhang H, Lv X, Li Y, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 380-386.

收稿日期: 2017-05-25

修稿日期: 2018-06-09