

还原氧化石墨烯@TiO₂ 纳米复合材料的制备及光催化性能研究

黄丹椿^{1,2} 李磊^{1,2} 姜磊³ 刘臻³ 顾健^{1,2} 陶博文^{1,2}

(1.航天化学动力技术重点实验室,襄阳 441003;2.湖北航天化学技术研究所,襄阳 441003;
3.襄阳三沃航天薄膜材料有限公司,襄阳 441003)

摘要 采用液相自组装-高温还原法,以纳米 TiO₂ 和氧化石墨烯(GO)为原料,制备得到了还原氧化石墨烯@纳米 TiO₂ (rGO@TiO₂)复合材料。利用 X 射线衍射、红外吸收光谱、扫描电子显微镜及能谱分析和拉曼光谱对样品的晶体结构、表面形貌、元素组成进行了表征;采用接触角测试对样品的疏水性进行了评价;以染料亚甲基蓝为目标降解物,以紫外光为光源,对 rGO@TiO₂ 的光催化活性进行了评价。结果表明:该方法成功制备出 rGO@TiO₂ 复合材料,且复合材料中 rGO 很好地吸附在 TiO₂ 表面;rGO@TiO₂ 表现出一定的疏水性,水接触角可达 129.4°;而且 rGO@TiO₂ 对亚甲基蓝具有很好的光降解作用,10min 内的降解率达到 75.9%。

关键词 还原氧化石墨烯@TiO₂ 纳米复合材料,催化剂,污染,疏水性

Synthesis and photocatalytic performance of rGO@TiO₂ nanocomposite

Huang Danchun^{1,2} Li Lei^{1,2} Jiang Lei³ Liu Liu³ Gu Jian^{1,2} Tao Bowen^{1,2}

(1.Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory,Xiangyang 441003;
2.Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology,Xiangyang 441003;
3.Xiangyang Sunvalor Aerospace Films Company Limited,Xiangyang 441003)

Abstract Reduced graphene oxide @ TiO₂ (rGO @ TiO₂) nanocomposite was prepared by nano-TiO₂ and graphene oxide (GO) via a solution self-assembly method and a high-temperature reduction process. The as-prepared rGO@TiO₂ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman spectra. The results revealed that the nano-TiO₂ was successfully adsorbed on graphene sheets and the GO was efficiently reduced to rGO. Water contact angle was tested to measure hydrophobicity changes from TiO₂ to rGO@TiO₂. The results shown that rGO@TiO₂ had higher hydrophobicity than TiO₂, as the water contact angle was increased to 129.4° when TiO₂ was coated with rGO. Furthermore, the photocatalytic property of obtained rGO@TiO₂ was investigated by degrading the methylene blue solution under UV irradiation. After 10min under UV irradiation, the degradation rate of methylene blue with rGO@TiO₂ was 75.9%, indicating that rGO@TiO₂ nanocomposite could be a promising additive for accelerating the photocatalytic degradation of methylene blue.

Key words rGO@TiO₂ nano composite, catalyst, pollution, hydrophobicity

海洋污染^[1-4]是影响船舶性能的重要因素,为了解决这一问题,防污材料得到了广泛研究。最初的海洋防污技术主要是采用沥青、柏油、石蜡、及含重金属、三氧化二砷等有毒涂料来防止海洋生物在船底的附着^[5-8]。自上世纪 60 年代中期开始,三丁基锡(TBT)^[9]防污剂由于其持久有效的防污作用而被广泛使用,成为最主要的防污材料,但之后很多研

究表明其毒性在生物体内的富集对各种海洋生物包括一些非目标性的海洋生物都会造成较大的损伤。随着环保意识的增强,由于 TBT 的高毒性及对海洋环境的巨大副作用,许多国家和政府开始限制其使用^[10],自此无毒、高效、性质稳定的防污材料^[11-13]逐渐成为研究的热点。光催化材料由于能够利用光照降解污染物,而本身并不向环境中释放有毒有害

物质,成为防污材料的优选,得到了大量的关注。

纳米 TiO₂ 是一种备受青睐的纳米材料,具有优越的化学稳定性、耐磨耐刮擦性及无毒性等,成为海洋防污涂料中用途最多的颜料之一;而且纳米 TiO₂ 具有一定的光催化活性,在光照条件下可生成具有强氧化性及分解能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧离子自由基(O_2^-)和双氧水(H_2O_2),不仅具有较强的广谱抗菌活性,而且可以防止幼虫附着、分解内毒素等有机物,是一种极具潜力的绿色、低成本防污添加剂^[14-16],在海洋防污、废水处理、杀菌、空气净化和紫外屏蔽等领域都有着广阔的应用前景。但是纳米 TiO₂ 禁带宽度较宽(锐钛矿为 3.2 eV,金红石为 3.0 eV),且光生电子、空穴复合率高,使得光利用率低,而且纳米 TiO₂ 表面存在大量羟基,极性高,难以在防污树脂基材中分散,严重影响其在海洋防污涂料中的广泛应用。石墨烯^[17-19]是一种由碳原子紧密堆积而成的、具有蜂窝状结构的二维碳材料,自发现以来,在基础科学和材料应用等领域得到了广泛的研究。大量研究表明,石墨烯由于具有优异的导电性能和较大的比表面积,使其可作为性能优异的催化剂载体,提高催化剂的光催化性能^[20-25]。而且,石墨烯自身具有一定的防污防腐性能,小分子石墨烯具有优异的屏蔽性能,能阻隔氧气、水分子等腐蚀因子到达金属基材表面,被认为是已知最薄的防污防腐材料。因而还原氧化石墨烯@纳米 TiO₂ (rGO@TiO₂) 复合材料被认为具有超越纳米-TiO₂ 的光催化性能,并兼具石墨烯的防污防腐性能,具有重要的研究意义和广阔的应用前景。

本研究将结合 TiO₂ 和石墨烯各自的优势,拟通过液相自组装-高温还原法制备 rGO@TiO₂ 纳米复合材料,提高复合材料的综合性能;采用 X 射线衍射、红外光谱、拉曼光谱以及扫描电镜-能谱对其结构和形貌进行表征,进行接触角测试评价复合材料的疏水性,并以亚甲基蓝为目标污染物,探讨其光催化性能,为其在海洋防污涂料中的应用奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

TiO₂ (分析纯);氧化石墨烯(GO, 99.9%);异丙醇(分析纯);乙醇(分析纯);亚甲基蓝(分析纯);蒸馏水。

磁力搅拌器(JK-MSH-PRO-4B 型),上海精学科学仪器有限公司;超声波清洗器(TYD-D600 型),

北京泰元达创工业设备有限公司;X 射线衍射仪(XRD, Dmax-rA 型),日本 Rigaku 公司;扫描电子显微镜(SEM, QUANTA 650 型),美国 FEI 公司;显微激光拉曼光谱仪(RL, LabRAM Aramis 型),法国 HJY 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, EQuinox 55 型),德国 Bruker 公司;紫外可见分光光度计(Lambda 900 型),美国 PKL 公司;接触角测量仪(FM40Mk2 型),德国 KRÜSS 公司。

1.2 还原氧化石墨烯@TiO₂ (rGO@TiO₂) 纳米复合材料的制备

采用液相自组装法制备 rGO@TiO₂ 复合材料,具体流程为:称取一定量的纳米 TiO₂ 粉末,超声分散在异丙醇溶剂中,然后将提前超声好的 GO 分散液缓慢滴加至上述 TiO₂ 分散液中,搅拌 2h,使其自然沉降,用乙醇洗涤,干燥得 GO@TiO₂ 复合材料,最后通过高温真空还原手段对上述复合物进行还原,得到 rGO@TiO₂ 纳米复合材料。

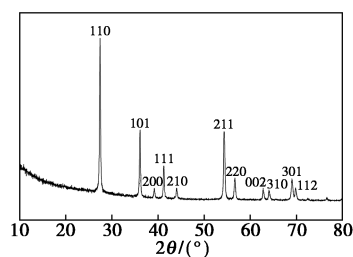
1.3 光催化活性测试

以亚甲基蓝为目标污染物来考察 rGO@TiO₂ 的光催化活性,并与纯 TiO₂ 进行比较,具体流程为:首先配制一定浓度的亚甲基蓝溶液 A,并测其紫外可见吸收曲线;然后取一定量的溶液 A,并加入一定量的纳米 TiO₂ 粉末,记为溶液 B;再取相同量的溶液 A,并加入与 TiO₂ 等质量的 rGO@TiO₂ 复合物,记为溶液 C;将溶液 B 和溶液 C 超声一段时间后用紫外灯照射,隔一段时间后取样,离心取上层亚甲基蓝溶液测其紫外可见吸收曲线。

2 结果与讨论

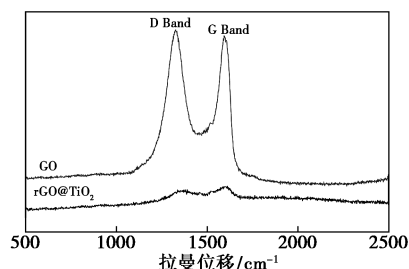
2.1 XRD 分析

图 1 为 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 谱图。由图可见,rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 谱图与金红石型 TiO₂ 具有较好的对应关系(PDF 65-1119 卡片), $2\theta=27.50^\circ, 36.12^\circ, 39.26^\circ, 41.31^\circ, 44.05^\circ, 54.32^\circ, 56.50^\circ, 62.66^\circ, 64.04^\circ, 69.07^\circ, 69.79^\circ$ 处的衍射峰分别对应金红石型 TiO₂ 的(1 1 0)、(1 0 1)、(2 0 0)、(1 1 1)、(2 1 0)、(2 1 1)、(2 2 0)、(0 0 2)、(3 1 0)、(3 0 1)和(1 1 2)晶面。这与原料金红石相对应,表明该方法制备的 rGO@TiO₂ 纳米复合材料不会改变原料 TiO₂ 的晶型,具有较好的稳定性。另外,图中没有出现 GO 的衍射峰,表明 GO 在高温真空条件下得到了有效还原;而且也没有出现 rGO 衍射峰,这主要是因为复合材料中 rGO 的含量很少。

图 1 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 XRD 谱图

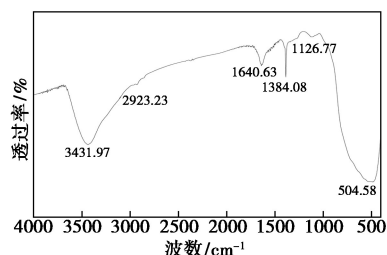
2.2 RL 分析

图 2 为 rGO@TiO₂ 纳米复合材料和 GO 的 RL 谱图。由图可见, rGO@TiO₂ 与 GO 均出现了石墨烯的特征峰, 即 sp^2 杂化碳的结构性缺陷引起的 D 峰和 sp^2 杂化碳的面内伸缩振动引起的 G 峰^[26], 说明 rGO@TiO₂ 纳米复合材料中 rGO 很好地吸附在 TiO₂ 表面。GO 的 PL 谱图中, 常用 D 峰与 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 表征石墨烯片层结构的混乱度^[27-29]。由图还可见, GO 的 $I_D/I_G = 1.03$, rGO@TiO₂ 的 $I_D/I_G = 0.91$, I_D/I_G 值明显降低说明石墨烯中缺陷减少, 表明 GO 得到了有效还原。

图 2 rGO@TiO₂ 纳米复合材料和 GO 的 RL 谱图

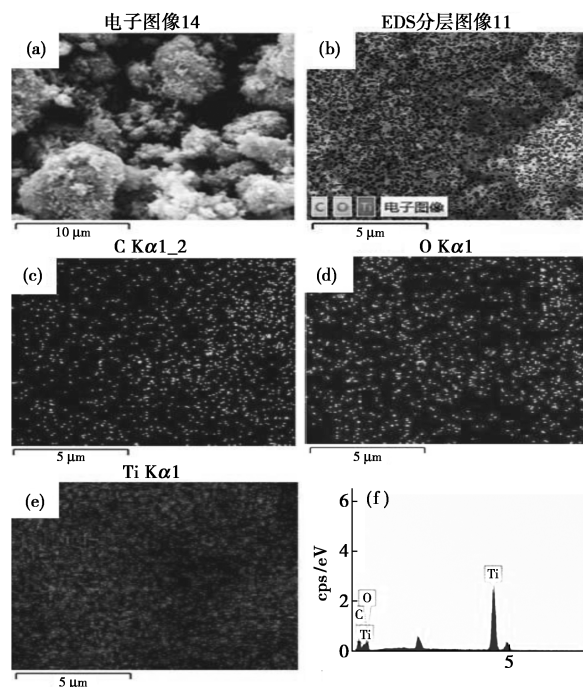
2.3 FT-IR 分析

图 3 为 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 FT-IR 谱图。由图可知, 500~700 cm⁻¹ 处强吸收的宽峰对应于 Ti—O 键的振动吸收峰, 1384 cm⁻¹ 处属于 —C—H 的吸收峰, 3431 cm⁻¹ 和 1640 cm⁻¹ 处分别为羟基的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 2923 cm⁻¹ 处为甲基、亚甲基的伸缩振动峰, 1126 cm⁻¹ 处为 C—O 键的吸收峰。另外, FT-IR 谱图中只出现了少量较弱的有机基团以及含氧官能团的吸收峰, 表明 GO 中大量含氧基团都被去除, 与之前 RL 谱图对应。

图 3 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 FT-IR 谱图

2.4 SEM-EDS 分析

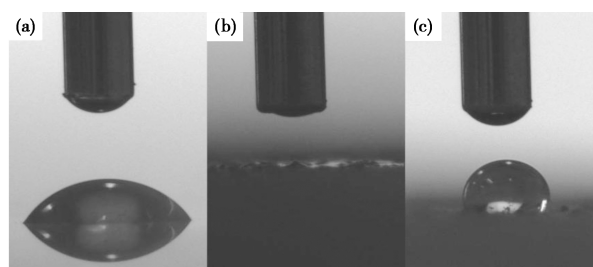
图 4 为 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 SEM-EDS 图。由图 4(a) 可见, rGO 吸附在 TiO₂ 表面。由图 4(b—e) 可见, C 元素、Ti 元素和 O 氧元素分布均匀, 其中 C 主要来自于 rGO, O 和 Ti 则主要来自 TiO₂, 而产物中只含有这 3 种元素, 说明该方法成功制备出了纯净的 rGO@TiO₂ 纳米复合材料。

图 4 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的 SEM-EDS 图

[(a) SEM; (b) EDS 分层图; (c) C 元素; (d) O 元素; (e) Ti 元素; (f) 元素含量]

2.5 接触角分析

将 rGO@TiO₂ 粉末采用双面胶带粘连法制备平整药片, 进行接触角测试, 并与原料纯 TiO₂ 进行比较。结果见图 5。由图可见, 纯 TiO₂ 表面完全浸润, 而制备的 rGO@TiO₂ 纳米复合材料则表现为疏水性, 接触角约为 129.4°。

图 5 光盘基底 (a)、TiO₂ (b) 和 rGO@TiO₂ (c) 纳米复合材料的水接触角示意图

TiO₂ 颗粒表面存在大量的羟基, 这使其表现出强烈的亲水性, 因而接触角测试结果表现为完全浸

润;GO 包覆 TiO₂ 后,GO 表面的一OH、—COOH 等含氧基团与 TiO₂ 表面的一OH 结合,而 GO 表面剩余的含氧基团又在高温真空环境下被还原,使 rGO@TiO₂ 纳米复合材料表面的极性基团大量减少,表现出一定的疏水性。因而 TiO₂ 通过 rGO 表面改性后,其在非极性溶剂中的分散性将得到有效提高。

2.6 光催化活性分析

光催化活性是根据在相同的紫外光照射下亚甲基蓝的降解率进行评价的。实验发现,分别加入 TiO₂ 和 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的亚甲基蓝溶液在紫外光下照射 10min 后,加入 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的溶液颜色浅于加入 TiO₂ 的溶液,说明此时加入 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的亚甲基蓝溶液比加入 TiO₂ 的溶液浓度低,以此类推,rGO@TiO₂ 纳米复合材料对亚甲基蓝溶液的降解率比 TiO₂ 高。将经过一定时间的紫外光照射后的亚甲基蓝溶液进行吸光度测试,结果见图 6。由图可见,经过 10min 紫外光照射后,加入 TiO₂ 的亚甲基蓝溶液的吸光度由 2.2061 降到 0.9100,对亚甲基蓝的降解率为 53.5%;而加入 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的亚甲基蓝溶液的吸光度降至 0.3711,对亚甲基蓝的降解率达到 75.9%;包覆石墨烯后,TiO₂ 对亚甲基蓝的降解率提高了 41.9%。经过 50min 照射后,加入 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的亚甲基蓝的吸光度比加入 TiO₂ 的仍然要低很多。

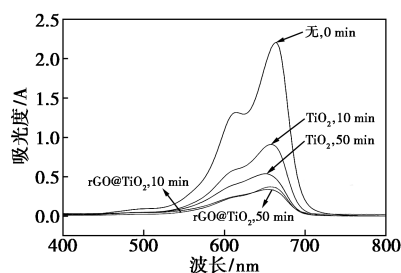


图6 不同催化剂以及紫外光照射时间下亚甲基蓝的吸光度变化趋势图

金红石相 TiO₂ 是一种 n 型半导体材料,其光催化机理与锐钛矿类似,即当其受到能量大于自身禁带宽度(3.0eV)的光照射时,可以吸收能量高于其禁带宽度的短波光辐射,产生电子跃迁,价带电子(VB)被激发到导带(CB),形成空穴-电子对,并将能量传递到周围介质,诱发光化学反应,具有光催化能力^[30-31]。

石墨烯具有独特的二维结构和优异的电学性能,通常作为良好的基底材料和电子受体应用于光

催化领域。当石墨烯与 TiO₂ 复合后,由于石墨烯的能级略低于 TiO₂ 的导带,TiO₂ 产生的光生电子能够通过石墨烯迅速转移,从而有效抑制电子-空穴对的复合,增强了 TiO₂ 的反应活性。另外,石墨烯还具有大的比表面积和强的吸附能力,能够有效地吸附污染物,进一步提高其降解能力。因而,rGO@TiO₂ 纳米复合材料对亚甲基蓝的降解率要高于纯 TiO₂。

3 结论

采用液相自组装-高温还原法成功制备了 rGO@TiO₂ 纳米复合材料,rGO 的加入使 TiO₂ 的紫外光催化活性得到了较大的改善,rGO@TiO₂ 纳米复合材料对亚甲基蓝具有很好的光降解作用,10min 内的降解率达到 75.9%,比纯 TiO₂ 高 41.9%;另外 rGO 的加入使 TiO₂ 由亲水表面变成了 rGO@TiO₂ 纳米复合材料的疏水表面,接触角增大到 129.4°,大大提高了其在非极性溶剂或基体中的分散性,为其在海洋防污涂层中的均匀分散奠定了一定的基础。

参考文献

- [1] Piola R F, Dafforn K A, Johnston E L. The influence of anti-fouling practices on marine invasions[J]. *Biofouling*, 2009, 25(7): 633-644.
- [2] Maréchal J P, Hellio C. Challenges for the development of new non-toxic antifouling solutions[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(11): 4623-4637.
- [3] Schultz M P, Bendick J A, Holm E R, et al. Economic impact of biofouling on a naval surface ship[J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 87-98.
- [4] Schultz M P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering[J]. *Biofouling*, 2007, 23(5): 331-341.
- [5] Yebra D M, Kiil S, Dam-Johansen K. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(2): 75-104.
- [6] Dafforn K A, Lewis J A, Johnston E L. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(3): 453-465.
- [7] Young G H, Seagren G W, Zehner J C. Antifouling paints[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1945, 37(5): 461-464.
- [8] Young G H, Peter G, Pittsburgh, antifouling paint: US2287218[P]. 1942-6-23.
- [9] Freiman A. Coating composition: US3845005[P]. 1974-10-29.
- [10] Evans S M, Leksono T, McKinnell P D. Tributyltin pollution: a

- diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints[J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, 30(1): 14-21.
- [11] Karen W. Skin clean dolphins[J]. Smart Materials Bulletin, 2002, 2002(12): 7.
- [12] Efimenko K, Finlay J, Callow M E, et al. Development and testing of hierarchically wrinkled coatings for marine antifouling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(5): 1031-1040.
- [13] Pang H, Gao F, Lu Q. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide[J]. Chemical Communications, 2009, 9(9): 1076-1078.
- [14] Hu W, Yin J, Deng B, et al. Application of nano TiO₂ modified hollow fiber membranes in algal membrane bioreactors for high-density algae cultivation and wastewater polishing[J]. Bioresource Technology, 2015, 193: 135-141.
- [15] Chow K L, Yu B M, Jin S Z, et al. Characterizing the optimal operation of photocatalytic degradation of BDE-209 by nano-sized TiO₂ [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(9): 1670-1678.
- [16] Yamada N, Suzumura M, Koiwa F, et al. Differences in elimination efficiencies of Escherichia coli in freshwater and seawater as a result of TiO₂ photocatalysis[J]. Water Research, 2013, 47(8): 2770-2776.
- [17] Chen S, Yeoh W, Liu Q, et al. Chemical-free synthesis of grapheme-carbon nanotube hybrid materials for reversible lithium storage in lithium-ion batteries[J]. Carbon, 2012, 50(12): 4557-4565.
- [18] Yu G, Hu L, Liu N, et al. Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping[J]. Nano Letters, 2011, 11(10): 4438-4442.
- [19] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [20] Peining Z, Nair A S, Shengjie P, et al. Facile fabrication of TiO₂-graphene composite with enhanced photovoltaic and photocatalytic properties by electrospinning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 581-585.
- [21] Jiang B, Tian C, Zhou W, et al. In situ growth of TiO₂ in inter-layers of expanded graphite for the fabrication of TiO₂-graphene with enhanced photocatalytic activity[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(30): 8379-8387.
- [22] Chang K, Chen W. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries[J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 4720-4728.
- [23] Huang J, Fu K, Deng X, et al. Fabrication of TiO₂ nanosheet arrays/graphene/Cu₂O composite structure for enhanced photocatalytic activities [J]. Nanoscale Research Letters, 2017, 12(1): 310.
- [24] Dubale A, Su W N, Tamirat A, et al. The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(43): 18383-18397.
- [25] Xiang D, Huang Z H, Shen W C, et al. Preparation and electrochemical performance of a CuO/graphene composite[J]. New Carbon Materials, 2013, 28(3): 172-177.
- [26] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [27] Wang Z, Luan D, Li C M, et al. Engineering nonspherical hollow structures with complex interiors by template-engaged redox etching[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(45): 16271-16277.
- [28] Li N, Xiao Y, Hu C, et al. Microwave-assisted synthesis of dual-conducting Cu₂O @ Cu-graphene system with improved electrochemical performance as anode material for lithium batteries[J]. Chemistry-an Asian Journal, 2013, 8(9): 1960-1965.
- [29] Yang L, Li Z, Jiang H, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of bisphenol A over mesh of TiO₂/graphene/Cu₂O[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 183: 75-85.
- [30] Sun S, Meng G, Zhang G, et al. Controlled growth and optical properties of one-dimensional ZnO nanostructures on SnO₂ nanobelts[J]. Crystal growth & design, 2007, 7(10): 1988-1991.
- [31] Liu G, Zhao Y, Sun C, et al. Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂[J]. Angewandte Chemie, 2008, 47(24): 4516-4520.

收稿日期: 2019-02-17

(上接第 241 页)

- [14] Li L, Hutter T, Steiner U, et al. Single molecule SERS and detection of biomolecules with a single gold nanoparticle on a mirror junction[J]. Analyst, 2013, 138(16): 4574-4578.
- [15] Han C Q, Yao Y, Wang W, et al. Rapid and sensitive detection of sodium saccharin in soft drinks by silver nanorod array sers substrates[J]. Sens Actuators, 2017, 251: 272-279.
- [16] Liu K K, Tadepalli S, Tian L, et al. Size-dependent surface enhanced Raman scattering activity of plasmonic nanorattles[J]. Chemistry of Materials, 2015, 15: 5261-5270.
- [17] Cañamares M V, Chenal C, Birke R L, et al. DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20295-20300.
- [18] Joo S, Han S, Han H, et al. Adsorption and stability of phthalic acid on a colloidal silver surface: surface-enhanced Raman scattering study[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2015, 31(3): 145-150.
- [19] Du L P, Ma L J, Qiao Y, et al. Determination of phthalate esters in teas and tea infusions by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chem, 2016, 197: 1200-1206.

收稿日期: 2019-11-19

修稿日期: 2020-01-07