

TiO₂/石墨烯复合材料的合成及光催化分解水产氢活性

张晓艳 李浩鹏 崔晓莉*

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 利用石墨粉根据 Hummers 氧化法制得氧化石墨, 并进一步还原得到石墨烯。采用溶胶-凝胶法以钛酸四丁酯和石墨烯为起始材料制备了二氧化钛(TiO₂)和石墨烯的复合光催化材料。研究了该复合材料在紫外-可见光以及可见光条件下的光催化分解水制氢活性。结果表明, 紫外-可见光照射下, TiO₂/石墨烯复合光催化材料的光催化分解水产氢速率为 8.6 μmol·h⁻¹, 远大于同条件下商业 P25 的产氢速率(4.5 μmol·h⁻¹), 光解水产氢活性提高了近 2 倍; 可见光下光照 3 h, TiO₂/石墨烯复合材料的光催化分解水产氢量约为 0.2 μmol。

关键词: 石墨烯; 二氧化钛; 光解水; 产氢

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1903-05

Preparation and Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of TiO₂/Graphene Sheets Composite

ZHANG Xiao-Yan LI Hao-Peng CUI Xiao-Li*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Graphene sheets (GSs) were prepared by reduction of graphite oxide (GO), which was obtained from oxidation of graphite powder by Hummers' method. The composite of titanium dioxide/graphene sheets (TiO₂/GSs) was synthesized using tetrabutyl titanate and GSs as the starting materials by a sol-gel method. The photocatalytic activity for hydrogen evolution of TiO₂/GSs was evaluated from water photo-splitting under ultraviolet-visible (UV-Vis) and visible light illumination, respectively. The results showed that the as-prepared TiO₂/GSs composite exhibited a hydrogen evolution rate of 8.6 μmol·h⁻¹ under UV-Vis light irradiation, nearly two times larger than that of P25 (4.5 μmol·h⁻¹). Total hydrogen amount about 0.2 μmol was observed within 3 h under visible light illumination for the as-prepared TiO₂/GSs composite.

Key words: graphene; TiO₂; water photo-splitting; hydrogen production

TiO₂ 因其稳定、对环境无污染的特性而成为最佳的光催化材料之一。TiO₂ 是一种宽带隙半导体(3.2 eV, anatase), 只吸收紫外光, 而紫外光在太阳光中只占很少一部分, 所以改善 TiO₂ 半导体材料在可见光区域的吸收可提高其光催化活性。掺杂是提高 TiO₂ 在可见光区域的吸收以及光催化活性的有效途径之一。其中, 非金属掺杂如 C^[1-5]、N^[6-11]、S^[12,13] 等的掺杂均有报道, 这些掺杂离子进入锐钛矿型 TiO₂

晶格, 占据氧位置, 或成为间隙离子, 降低带隙宽度, 或形成杂质能级, 使掺杂后 TiO₂ 的光吸收扩展至可见光区域^[14]。影响 TiO₂ 光催化活性的另一个重要因素是光生电子-空穴的复合, 由于光激发 TiO₂ 产生的电子空穴对极易复合, 所以降低光生载流子的复合也可以提高 TiO₂ 光催化效率。研究发现, 半导体材料(如 CdS^[15-19])等与 TiO₂ 复合也可以提高光生载流子分离效率及光吸收率, 从而提高 TiO₂ 光催

收稿日期: 2009-07-28。收修改稿日期: 2009-09-15。

国家高技术研究发展计划(863)(No.2006AA05Z121)、国家自然科学基金(No.20673028)及上海市重点学科建设(No.B113)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:xiaolicui@fudan.edu.cn

第一作者: 张晓艳, 女, 27岁, 博士研究生; 研究方向: 光催化材料的制备与性能。

化效率。

碳纳米管由于其独特的电子传输特性,使得其与 TiO_2 复合材料的光催化活性研究成为一个热点研究课题^[20-22]。在前面的工作中,我们研究了多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nano tubes, MWCNTs)/ TiO_2 纳米复合薄膜的光电化学性能,及 MWCNTs 对 CdS/TiO_2 光催化剂光解水制氢活性的影响。研究表明 MWCNTs 可以充当电子传递的“导线”^[23],降低光生电子空穴的复合几率,从而增大复合电极的光电流及 TiO_2 复合光催化剂的光电活性^[24,25]。

石墨烯(Graphene)是近年来被发现的二维碳原子晶体,具有比碳纳米管更为优异的电学性质,以及良好的导电性和化学稳定性^[26,27],这使得其可以成为比碳纳米管更好的电子或空穴传递的多功能材料。近年来,利用石墨烯独特的电学性质对一些材料进行修饰以及制备性能更好的复合新材料是当前的研究热点。Paek 等^[28]合成了石墨烯- SnO_2 复合材料,发现石墨烯能够起到电子传递通道的作用,从而提高了复合材料的电化学性能。Seger 等^[29]以石墨烯为载体材料获得了高分散的石墨烯-Pt 纳米复合材料。对该复合材料的电催化性能研究表明,石墨烯还是一种有效的载体材料。

本工作采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 与石墨烯复合光催化材料,初步研究了该复合材料在紫外-可见光和可见光条件下的光解水产氢活性,并与商业 P25 的光催化活性进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

P25 (德国 Degussa 化学公司), 石墨粉(graphite powder,C.P., 国药集团化学试剂有限公司), $NaNO_3$ (A.R., 国药集团化学试剂有限公司), $KMnO_4$ (A.R., 上海化学试剂有限公司), $NaBH_4$ (A.R., 国药集团化学试剂有限公司), 钛酸四丁酯 (tetrabutyl titanate, TBOT,C.P., 国药化学试剂有限公司), 冰醋酸(glacial HAc,A.R., 上海化学试剂有限公司), Na_2S (A.R., 上海凌峰化学试剂有限公司), Na_2SO_3 (A.R., 上海青析化工科技有限公司)。实验用水为去离子水。主要仪器有 Bruker D/8 高级 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 40 kV, 40 mA)、Philips XL30 型扫描电子显微镜、日本电子公司的 JEOL JEM 2011 型透射电子显微镜、Cary 50 型紫外-可见光度计、氘灯(500 W, 北京畅拓科技有限公司)、International Light 的 1L1400A 型测光仪以

及 GC7900 型气相色谱仪 (上海天美科学仪器有限公司,TCD 检测器,5A 分子筛)。

1.2 氧化石墨(graphite oxide, GO)乙醇溶液的制备

以石墨粉为原材料,通过 Hummers 氧化法^[30]制得氧化石墨。具体步骤如图 1a 路线所示。将一定量的石墨粉和 $NaNO_3$ 在搅拌下缓慢加到 0 ℃ 的浓硫酸(concentrated H_2SO_4)中,搅拌均匀得到溶液 A。将一定量的 $KMnO_4$ 在搅拌下缓慢加入 A 溶液中,在 35 ℃ 下反应 30 min,然后缓慢加入一定量的去离子水稀释,过程中保持溶液不沸腾。再用 30% H_2O_2 中和未反应的 $KMnO_4$ 。最后用去离子水洗 4 遍。将得到的滤饼烘箱中 100 ℃ 干燥,备用。称取 0.117 g 所制得的 GO,溶于 200 mL 无水乙醇(EtOH),超声 30 min,得到棕黑色悬浮溶液,标记为 GO/EtOH。

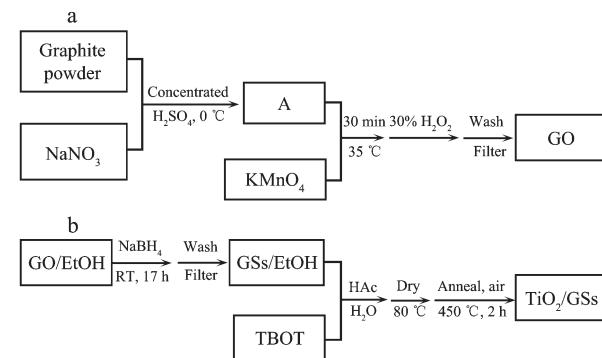


图 1 氧化石墨, 石墨烯以及 TiO_2 /GSs 复合光催化材料的制备路线

Fig.1 Preparation routes for GO, GSs and TiO_2 /GSs composite

1.3 TiO_2 /石墨烯(GSs)复合光催化材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 /GSs 复合光催化材料,合成路线如图 1b 所示。在 GO/EtOH 悬浮液中加入 0.230 g $NaBH_4$ ^[31],室温搅拌 17 h,用无水乙醇洗涤 2 次,过滤。将得到的滤饼用 50 mL 无水乙醇溶解,即得到 GSs 的无水乙醇溶液,标记为 GSs/EtOH。将 10 mL 钛酸四丁酯逐滴加入 GSs/EtOH 溶液中,搅拌 24 h,使钛酸四丁酯分子充分分散在含有羧基等官能团^[32]的 GSs 表面,再加入 5 mL 冰醋酸,继续搅拌 6 h 后加入 2 mL 去离子水,再搅拌 3 d。然后将所得的溶胶水浴 80 ℃ 烘干,将得到的粉末在 450 ℃ 空气氛下焙烧 2 h,得到的样品即为 TiO_2 /GSs 复合光催化剂。样品经研磨后待用。

1.4 光催化分解水制氢实验

1.4.1 紫外-可见光光分解水制氢实验

光催化分解水产氢实验在自制的石英反应瓶

中进行。准确称取 0.1 g 催化剂放入 360 mL 石英瓶中, 加入 200 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂S 和 0.04 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₃ 的混合溶液。实验所采用光源为 500 W 的氘灯(紫外-可见光, 辐射照度为 150 mW·cm⁻²)。样品先超声 15 min, 然后通 N₂ 吹扫 30 min, 再置于光源下开始光催化反应。在磁力搅拌下连续光照 2 h, 每 20 min 从石英反应瓶中采集一次气体样品, 通过气相色谱进行 H₂ 含量的定量分析, N₂ 做载气。

1.4.2 可见光光解水制氢实验

将 1.4.1 中的紫外-可见光通过光学滤光片滤掉紫外光得到波长大于 400 nm 的可见光, 辐射照度为 50 mW·cm⁻²。重复 1.4.1 的步骤对样品进行可见光照射下光解水制氢活性的评价。

2 结果与讨论

2.1 样品的晶相结构分析

利用石墨粉根据 Hummers 法可制得氧化石

墨^[30]。图 2(A)为原料石墨粉(a)以及所制得的氧化石墨(b)的 XRD 图。由图 2(A-a)可以看出, 石墨粉的 XRD 图在 26.4° 处出现了(002)的特征衍射峰。经氧化后, 石墨的(002)的特征衍射峰消失, 在 12.5° 处出现了 GO(图 2(A-b))的(001)的特征衍射峰。这表明石墨粉几乎全部被氧化成 GO。图 2(B)为 GSs(a)和 TiO₂/GSs(b)复合光催化剂的 XRD 图。由图 2(B-a)可以看出, 经 GO 还原得到的 GSs 在 26° 附近出现了(002)的宽衍射峰, 为典型的石墨结构, 说明在还原过程中出现再次石墨化现象, 与文献报导的一致^[30,31]。图 2(B-b)是 TiO₂/GSs 复合光催化剂的 XRD 图, 对照 PDF 卡片可看出, 所制得的 TiO₂/GSs 复合材料中的 TiO₂ 为锐钛矿晶型, 在 25.3° 出现锐钛矿 TiO₂ 的(101)晶面衍射峰。同时, 在 TiO₂/GSs 复合光催化剂的 XRD 图中没有出现 GSs 的衍射峰, 这可能是由于衍射峰重叠的原因, 文献中也有这方面的报导^[33]。为避免衍射峰重叠的影响, 由锐钛矿型 TiO₂ 的(200)晶面衍射峰, 根据谢乐公式计算出 TiO₂ 的平均粒径为 11 nm。

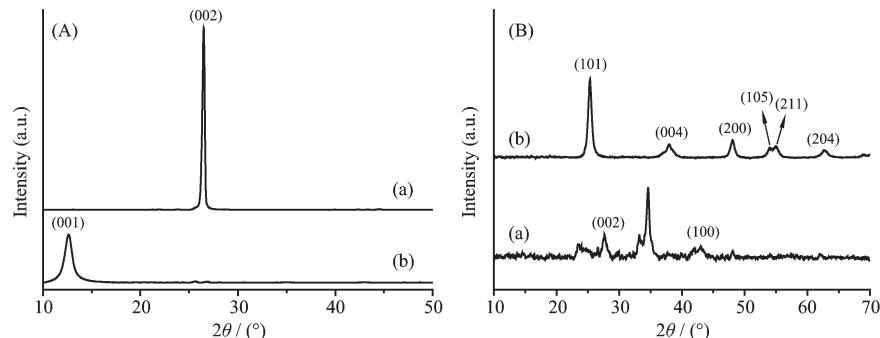


图 2 石墨粉(A-a), 氧化石墨(A-b)以及石墨烯(B-a)和 TiO₂/GSs (B-b)的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of graphite powder (A-a), GO (A-b), GSs (B-a) and TiO₂/GSs (B-b)

2.2 样品的微观形貌分析

图 3 分别为所制得的氧化石墨(a)和石墨烯(b)的扫描电镜照片以及 TiO₂/GSs 光催化复合材料(c)的透射电镜照片。由图 3(a)和(b)可以看出, 氧化石墨经还原后得到的石墨烯片层变厚, 可能是由于还原

过程中再石墨化造成的, 与 XRD 结果吻合。图中不平整的、具有一定层状结构的褶皱的片状分别为氧化石墨和石墨烯, 与文献报导的相符^[28,34,35]。由图 3(c)可以看出, TiO₂/GSs 形成的复合材料中, TiO₂ 为纳米级球形颗粒, 粒径在 11 nm 左右, 与 XRD 结果一

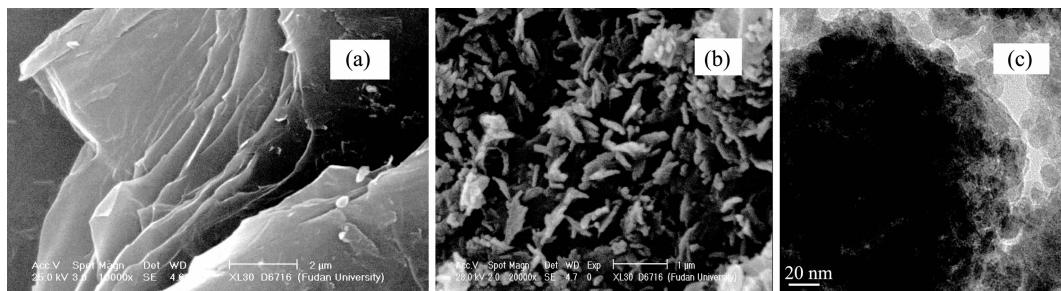


图 3 氧化石墨 (a)和石墨烯 (b)的扫描电镜图以及 TiO₂/GSs (c)的透射电镜照片

Fig.3 SEM images of GO (a) and GSs (b) and TEM image of TiO₂/GSs composite (c)

致。图 3(c)中看不出明显的石墨烯片,表明 TiO_2 纳米颗粒与石墨烯较好的复合在一起,有利于光生电子空穴对的分离。

2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

图 4 为 P25(a)以及 TiO_2/GSs 复合材料(b)的紫外-可见漫反射谱。由图可以看出, TiO_2/GSs 复合光催化剂较 P25 在可见光区域有明显吸收,但吸收边几乎没变。由此可以看出石墨烯和 TiO_2 复合后并没有降低 TiO_2 半导体的带隙。石墨烯属于碳材料的一种, TiO_2/GSs 复合光催化剂在可见光区域的吸收也可能是由于复合材料中的石墨烯引起的^[36]。

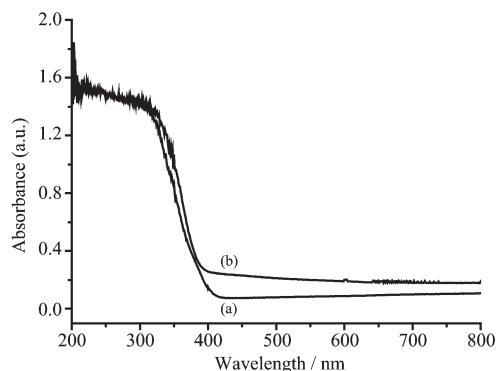


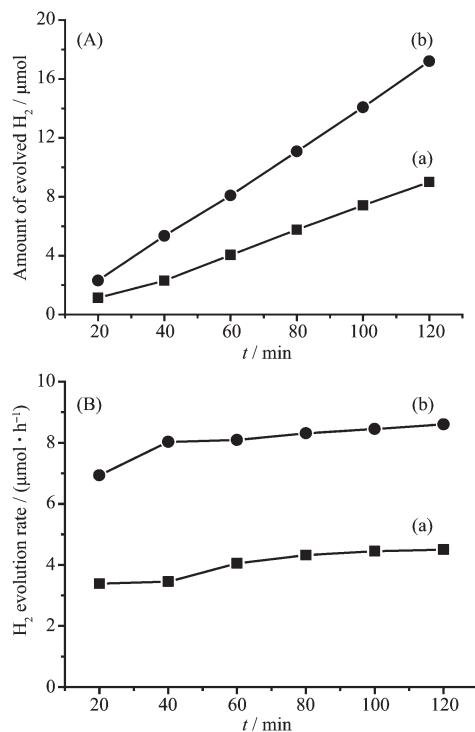
图 4 P25 (a) 和 TiO_2/GSs (b) 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.4 UV-Vis DRS of P25 (a) and TiO_2/GSs composite (b)

2.4 TiO_2/GSs 复合材料的光催化分解水制氢性能

对 TiO_2/GSs 复合材料的光催化制氢特性进行了初步研究, 图 5(A)为样品在紫外-可见光照射下光解水产氢量随照射时间的变化曲线。由图 5(A)可以看出, 随着照射时间的延长, 光催化分解水的产氢量逐渐增大。光照 2 h TiO_2/GSs 光催化分解水的产氢量达到 17.2 μmol , 远大于 P25 的产氢量(9.0 μmol)。图 5(B)为样品光催化分解水产氢速率随时间的变化曲线。由图 5(B)可以看出, TiO_2/GSs 的光解水产氢速率为 8.6 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, P25 的光催化分解水产氢速率为 4.5 $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$, 且随着光照时间的延长, TiO_2/GSs 的光解水产氢速率几乎不变, 说明 TiO_2/GSs 在光照 2 h 内具有良好的稳定性。以上结果表明, 石墨烯在 TiO_2/GSs 复合材料中可以很好的抑制光生电子-空穴对的复合, 提高电子传导到光催化剂表面的速率, 从而显著地提高复合材料的光催化分解水产氢活性。

紫外-可见漫反射谱分析表明 TiO_2/GSs 复合光催化剂在可见光区域有吸收, 但 TiO_2/GSs 光催化剂在可见光下光照 3 h 的产氢量仅约为 0.2 μmol 。这



(A) Amount of evolved H_2 over time; (B) H_2 evolution rate over time

图 5 紫外-可见光照射下, P25 (a) 及 TiO_2/GSs 复合光催化剂(b)的光解水产氢活性

Fig.5 Photocatalytic H_2 evolution of P25 (a) and TiO_2/GSs composite photocatalyst (b) under UV-Vis light irradiation (Irradiance: 150 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)

可能是由于 TiO_2/GSs 复合材料中, 石墨烯的引入提高了电子的传导以及电子-空穴对的分离, 没有改变 TiO_2 的禁带宽度; 而 TiO_2/GSs 复合光催化剂在可见光区域的吸收可能源于复合材料中的 C。深入的研究还在进行中。

3 结 论

我们的实验初步证实了石墨烯的引入有利于提高 TiO_2 的光催化分解水制氢活性。在紫外-可见光照射下, TiO_2/GSs 复合光催化剂的光解水产氢活性是 P25 的光解水制氢活性的近两倍。复合材料中的石墨烯可以传导光照 TiO_2 产生的电子, 提高电子空穴对的分离效率, 从而提高紫外-可见光下 TiO_2/GSs 复合材料的光解水制氢活性。紫外-可见漫反射谱分析表明, 该复合材料在可见光区域有一定的光吸收, 但在可见光照射下的光解水制氢活性较差。更深入的研究正在进行中。

参考文献:

- [1] Park J H, Kim S, Bard A J. *Nano Lett.*, **2006**,*6*(1):24~28
- [2] Xu C K, Killmeyer R, Gray M L, et al. *Electrochim. Commun.*, **2006**,*8*:1650~1654
- [3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, **2002**,*297*:2243~2245
- [4] ZHU Lei(朱 蕾), CUI Xiao-Li(崔晓莉), SHEN Jie(沈 杰), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,*23*(11):1662~1666
- [5] Cui X L, Gu H J, Lu J, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, **2007**,*7*:3140~3145
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,*293*(5528):269~271
- [7] Ao Y H, Xu J J, Fu D G, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,*167*(1~3):413~417
- [8] Dong F, Zhao W R, Wu Z B, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,*162*:763~770
- [9] Cui X L, Ma M, Zhang W, et al. *Electrochim. Commun.*, **2008**,*10*(3):367~371
- [10] YU Zhi-Yong(余志勇), ZHANG Wei(张 维), MA Ming(马 明), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,*25*(01):35~40
- [11] ZHANG Xiao-Yan(张晓艳), CUI Xiao-Li(崔晓莉). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**,*25*(9):1829~1834
- [12] Tang X H, Li D Y. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,*112*(14):5405~5409
- [13] Ho W, Yu J C, Lee S. *J. Solid State Chem.*, **2006**,*179*:1171~1176
- [14] ZHOU Xue-Feng(周雪峰), LIU Chang(刘 畅), HE Ming(何 明), et al. *Petrochem. Tech.(Shiyou Huagong)*, **2004**,*33*(12):1191~1197
- [15] Shangguan W F, Yoshida A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,*106*:12227~12230
- [16] Jang J S, Choi S H, Park H, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, **2006**,*6*:3642~3646
- [17] So W W, Kim K J, Moon S J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**,*29*:229~234
- [18] Kim J C, Choi J, Lee Y B, et al. *Chem. Commun.*, **2006**,*48*:5024~5026
- [19] Guo Y G, Hu J S, Liang H P, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,*15*:196~202
- [20] Hernadi K, Ljubovic E, Seo J W, et al. *Acta Mater.*, **2003**,*51*:1447~1452
- [21] Huang Q, Gao L. *J. Mater. Chem.*, **2003**,*13*:1517~1519
- [22] Wang W D, Serp P, Kalck P, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2005**,*235*:194~199
- [23] Kongkanand A, Domínguez R M, Kamat P V. *Nano Lett.*, **2007**,*7*(3):676~680
- [24] ZHANG Wei(张 维), CUI Xiao-Li(崔晓莉), JIANG Zhi-Yu(江志裕). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**,*24*(11):1975~1980
- [25] ZHANG Wei(张 维), CUI Xiao-Li(崔晓莉), JIANG Zhi-Yu(江志裕). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2008**,*66*:867~873
- [26] YANG Yong-Gang(杨永岗), CHEN Cheng-Meng(陈成猛), WEN Yue-Fang(温月芳), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2008**,*23*(3):193~200
- [27] HUANG Gui-Rong(黄桂荣), CHEN Jian(陈 建). *Carbon Techniques(Tansu Jishu)*, **2009**,*28*(1):35~39
- [28] Paek S M, Yoo E J, Honma I. *Nano Lett.*, **2009**,*9*(1):72~75
- [29] Seger B, Kamat P V. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,*113*(19):7990~7995
- [30] Hummers W S, Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**,*80*:1339~1339
- [31] Bourlinos A B, Gournis D, Petridis D, et al. *Langmuir*, **2003**,*19*(15):6050~6055
- [32] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**,*45*:1558~1565
- [33] Wang D H, Choi D W, Li J, et al. *ACS Nano.*, **2009**,*3*(4):907~914
- [34] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,*19*(18):4396~4404
- [35] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,*11*(3):771~778
- [36] Zhang L W, Fu H B, Zhu Y F. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**,*18*:2180~2189