

TiO₂-石墨烯光催化剂: 制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响

耿静漪^{1,2} 朱新生^{*,1} 杜玉扣^{*,2}

(¹ 苏州大学纺织与服装工程学院, 苏州 215123)

(² 苏州大学化学化工学院, 苏州 215123)

摘要: 利用溶胶-凝胶法原位制备了二氧化钛/石墨烯(TiO₂-GE)复合光催化剂,研究了纯 TiO₂ 以及不同方法制备的 TiO₂-GE 复合光催化剂对亚甲基蓝及罗丹明 B 光催化降解性能。结果表明,石墨烯的引入提高了 TiO₂ 的光催化活性,这主要是得益于石墨烯优异的电子传输性能及较好吸附特性。不同方法制备 TiO₂-GE 复合催化剂的光催化活性也存在较大差别。原位制备的 TiO₂-GE 复合光催化剂表现出最佳的光催化活性。

关键词: 溶胶-凝胶法; TiO₂-GE; 光催化活性

中图分类号: O643.3; O643.36; TQ132.4⁺1; TB331

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0357-05

TiO₂-Graphene Photocatalyst: Preparation and Effect of the Introduction of Graphene on Photocatalytic Performance

GENG Jing-Yi^{1,2} ZHU Xin-Sheng^{*,1} DU Yu-Kou^{*,2}

(¹College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(²College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Titania/graphene (TiO₂-GE) composite photocatalyst has been *in-situ* synthesized by sol-gel method. The photocatalytic performance of pure TiO₂ and TiO₂-GE composite obtained by different methods has been investigated using the photodegradation of methylthionine chloride and rhodamine B as model reactions. The results show that the photocatalytic activity of TiO₂-GE composite is much higher than that of pure TiO₂ due to rapid electronic transmission and the good adsorption of GE. Additionally, the as-prepared TiO₂-GE composites obtained with different preparation methods have different activities in the photodegradation of methylthionine chloride and rhodamine B. The TiO₂-GE composite synthesized by *in-situ* sol-gel method shows the highest photocatalytic activity.

Key words: sol-gel; TiO₂-GE; photocatalytic activity

石墨烯(graphene, GE)是唯一存在二维自由态的原子晶体^[1-5],它是构筑零维富勒烯、一维碳纳米管、三维体相石墨等 *sp*² 杂化碳的基本结构单元。石墨烯具有极大的比表面积和较低的生产成本等优异的性能,非常适合于开发高性能的复合材料。Yoo 等^[6-7]研究了石墨烯及其与 CNTs、C₆₀ 和 SnO₂ 复合材料应用于锂离子二次电池负极材料中的性能,表明石墨

烯的加入可大大提高锂离子电池负极材料的比容量和循环稳定性。Kong 等^[8]通过真空抽滤石墨烯悬浮液,将石墨烯薄片附着在石英基片上,然后将基片浸入 HAuCl₄ 水溶液中,合成了 Au/GE 复合物,通过循环操作得到了石墨烯和 Au 纳米粒子交替逐层叠加的复合物,该方法无需还原剂即可还原 Au³⁺,负电性的石墨烯起到了还原剂的作用。Luechinger 等^[9]不使

收稿日期:2011-09-14。收修改稿日期:2011-10-27。

国家自然科学基金(No.51073114)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duyk@suda.edu.cn, Tel: (0512)65880361

用表面活性剂, 直接以石墨烯作为分散剂包裹在 Co 表面, 然后与聚合物(PMMA PEO)复合, 得到了 GE/Co/聚合物复合材料。该材料同时具备金属与聚合物的优异性能, 为石墨烯的应用提供了新的途径。

TiO₂ 具有氧化能力强、降解完全和可以重复使用等优点, 在污水处理^[10-11]、光电转换^[12]、清洁材料的制备^[13]等方面备受关注。但 TiO₂ 的带隙较宽(约 3.2 eV), 只能在波长小于 378 nm 的紫外区显示光化学活性, 对太阳能的利用率小于 10%, 同时其光生电子和空穴容易发生复合, 从而降低光催化效率低。因此, 如何提高 TiO₂ 光催化活性是研究其光催化技术实用的关键。由于光激发 TiO₂ 产生的电子空穴对极易复合, 所以利用石墨烯独特的电子传输特性降低光生载流子的复合, 从而提高 TiO₂ 光催化效率是当前这一领域的一个研究热点。

Kamat 等^[14]将氧化石墨粉末加入 TiO₂ 胶体分散液中超声, 得到氧化石墨烯包裹 TiO₂ 纳米粒子的悬浮液, 在氮气的保护下用紫外光照射悬浮液, 得到 TiO₂/GE 复合材料。该课题组^[15]首次合成了以石墨烯为载体的多组分催化体系, 他们首先通过光激发将电子从 TiO₂ 转至氧化石墨烯片上, 部分电子用于氧化石墨烯的还原, 其余的电子储存在还原后的石墨烯片上; 然后向石墨烯悬浮液引入 AgNO₃, 储存在石墨烯片上的电子将 Ag⁺还原成 Ag, 从而合成了 TiO₂ 和 Ag 处于分离位置的二维 TiO₂/Ag/GE 三元体系。Wang 等^[16]报道了通过阴离子表面活性剂提高石墨烯片的稳定性, 并促进金属氧化物在石墨烯片上自组装生长的方法。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, 同时, 表面活性剂也为无机纳米粒子的成核和生长控制提供了分子模板。该小组以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂, 通过混合不同比例的改性的石墨烯片和 TiCl₄, 分别合成了金红石型(Rutile)和锐钛矿型(Anatase)TiO₂ 与石墨烯的复合物。所得复合材料在锂离子电池(LIB)中显示出良好的充放电能力。张晓艳等^[17]先利用还原氧化石墨制备石墨烯, 然后在此基础上采用溶胶/凝胶法制备出了 TiO₂/石墨烯复合材料, 并研究了该材料的光催化分解水产氢活性。Zhang 等^[18]使用水热法一步合成 TiO₂(P25)/GE 复合材料, 研究发现由于石墨烯的引入, 该复合材料不仅能够很好地吸附有机染料, 而且还拓展了可见光响应范围, 能够有效分离光生电子和空穴。张琼等^[19]采用氧化石墨和硫酸钛作为初始反应物, 在低

温下(<100 °C)制备得到了纳米级的氧化钛-氧化石墨烯插层复合材料。研究表明, 该插层复合材料对甲基橙溶液进行紫外光催化降解时, 其降解效率达到 $\eta=1.16 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (该复合材料 1 min 内对甲基橙的降解效率), 明显优于同等条件下 P25 粉的降解率 ($\eta=0.51 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)。以上研究表明石墨烯是很有潜力的光催化剂载体。

本工作采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂、TiO₂-GE-1 及 TiO₂-GE-2 3 种光催化剂, 以其通过对亚甲基蓝及罗丹明 B 的光催化降解能力来评价这 3 种催化剂的光催化性能, 讨论了 GE 的加入对二氧化钛光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 氧化石墨的制备

采用 Hummer 氧化法合成氧化石墨。典型的制备过程如下: 冰浴条件下, 分别将 1 g 石墨与 0.5 g 硝酸钠加入 24 mL、浓度为 95% 的冰硫酸(先把硫酸放在冰块中冷却)中, 强力搅拌 30 min 后, 再缓慢加入 3 g 高锰酸钾, 搅拌成糊状。然后缓慢加入 30 mL 去离子水, 继续搅拌 1 d 至液体变黄。然后向黄色液体中缓慢加入一定量 30% 过氧化氢溶液, 液体变成淡黄色。对该混合物进行抽滤, 并用 5% 的盐酸洗涤多次, 烘干所得固体, 该固体即为氧化石墨。

1.1.2 氧化石墨烯溶液的制备

取 3 mg(m_0)上述方法制得的固体氧化石墨, 加入到 20 mL 去离子水中, 超声剥离 2.5 h 后, 高速离心去除不溶物, 得到的上层清液即为氧化石墨烯溶液。烘干残留物, 称重为 m_1 , 根据公式 $c=(m_0-m_1)/V$, 就可以计算出配制的氧化石墨烯溶液的浓度。

1.1.3 石墨烯溶液的制备

取一定量的氧化石墨烯溶液, 在不断搅拌下加入适量的硼氢化钠, 反应完全后, 高速离心除去不溶物, 得到的上层清液即为石墨烯溶液。烘干残留物并称重, 计算出配制的石墨烯溶液的浓度。

1.1.4 三种光催化剂的制备

纳米 TiO₂ 的制备: 将 1 mL 钛酸四正丁酯溶于 20 mL 异丙醇中, 混合均匀后, 搅拌条件下将混合液缓慢滴入到 10 mL 去离子水中, 制得乳白色的凝胶。把得到的乳白色凝胶放在烘箱中烘干后, 去离子水清洗, 再烘干, 放入马弗炉中, 在 450 °C 下焙烧 2.5 h, 自然冷却后, 即可得到纳米 TiO₂ 粉末。

TiO₂-GE-1 的制备:将 1 mL 钛酸四正丁酯溶于 20 mL 异丙醇中,混合均匀后,搅拌条件下将混合液缓慢滴加到 10 mL 配制好的浓度为 0.022 mg·mL⁻¹ 的石墨烯溶液中,可以得到微微发灰的凝胶。把制得的灰白色凝胶放在烘箱中烘干后,去离子水清洗,再烘干,放入马弗炉中,在 450 °C 下焙烧 2.5 h,自然冷却后,即可得到 TiO₂-GE-1。

TiO₂-GE-2 的制备:将 1 mL 钛酸四正丁酯溶于 20 mL 异丙醇中,混合均匀后,搅拌条件下将混合液缓慢滴入到 10 mL 配制好的浓度为 0.022 mg·mL⁻¹ 的氧化石墨烯溶液中,可以得到微微发黄的凝胶,把制得的发黄凝胶放在烘箱中烘干后,去离子水清洗,再烘干,放入马弗炉中,在 450 °C 下焙烧 2.5 h,自然冷却后,再加入 10 mL 去离子水中,搅拌均匀后,加入 0.25 g 硼氢化钠,持续搅拌 30 min,然后烘干,去离子水清洗,再烘干,即可得到 TiO₂-GE-2。

1.2 光催化剂对次甲基蓝及罗丹明 B 的光降解

将 50 mL 实验室自制的恒温容器连接上超级恒温槽,设定温度为 20 °C,恒温容器中加入 40 mL $c=2.0 \times 10^{-5}$ mol·mL⁻¹ 罗丹明 B 水溶液和一定量的光

催化剂,容器需盖石英玻璃防止溶液挥发,在黑暗中共搅拌 30 min。距离恒温容器上方 20 cm 处放置 100 W 高压汞灯(365 nm)。在紫外光照下,每隔 1 h 取 1 次样,反应共进行 5 h,用紫外可见分光光度计分析溶液最大吸收波长(554 nm)处吸光度的变化,以此计算罗丹明 B 的降解率。次甲基蓝的光催化降解试验方法同上。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的 TEM 表征

图 1 是 GE(A)、TiO₂-GE-1(B)及 TiO₂-GE-2(C)的 TEM 照片,从图 1A 可以看出,薄纱似的物质就是片状的石墨烯,形成了较大的二维平面结构,有望成为染料分子吸附和电子的传输平台。图 1B、C 中,分布在薄纱上,颜色较深的点、片状物质是 TiO₂,TiO₂ 的纳米微粒分布在碳载体上,更倾向于褶皱和边缘的地方,中间片状结构上很少。这是由于还原后的石墨烯边缘还存在少量羧基官能团,TiO₂ 倾向于边缘的官能团牢牢结合,导致沿边缘和褶皱上观察到的 TiO₂ 粒子比基面上多。

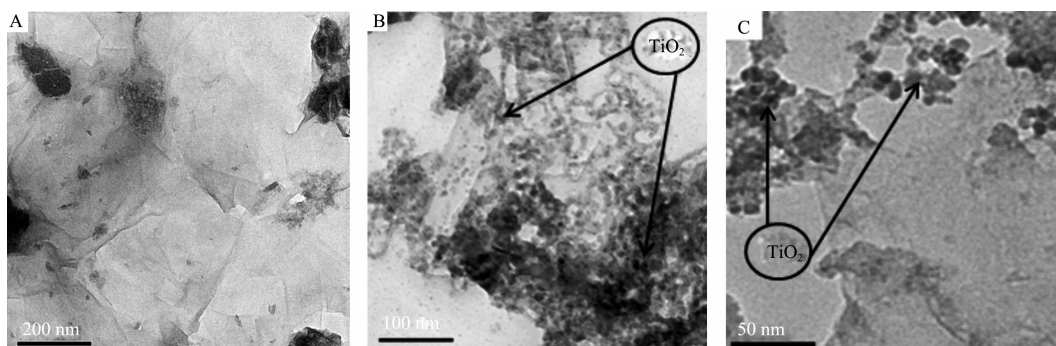


图 1 GE (A)、TiO₂-GE-1 (B)及 TiO₂-GE-2 (C)的 TEM 照片
Fig.1 TEM images of GE (A)、TiO₂-GE-1 (B) and TiO₂-GE-2 (C)

2.2 光催化剂的 XRD

图 2 为 TiO₂、TiO₂-GE-1 及 TiO₂-GE-2 样品的 XRD 图,从图 2 可以看出,在 $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 62.7^\circ$ 处衍射峰可归属于锐钛矿(101)、(004)、(200)、(105)及(204)晶面的衍射峰,比较 3 个样品的衍射图可以看出,所有样品中的二氧化钛主要以锐钛矿晶型存在。也就是说 GE 作为载体的存在并没有影响二氧化钛的晶型及结构。

2.3 光催化剂的光催化活性

TiO₂、TiO₂-GE-1 及 TiO₂-GE-2 催化剂的光催化活性,是根据在相同紫外光照射下罗丹明 B 及次甲基蓝的光降解的百分率来评价的。

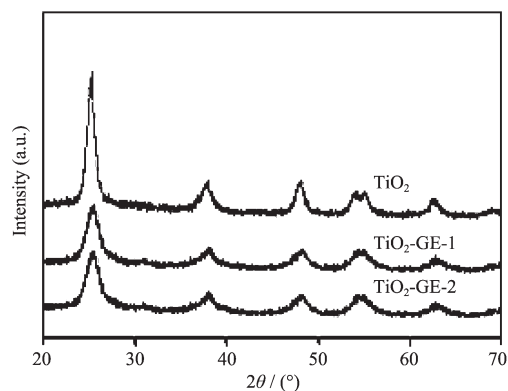


图 2 TiO₂、TiO₂-GE-1 及 TiO₂-GE-2 样品的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of TiO₂, TiO₂-GE-1 and TiO₂-GE-2

图 3 表示的是 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 及 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 3 种催化剂分别对罗丹明 B 降解程度, 降解时间为 5 h, 每隔 1 h 测 1 次吸光度, 并换算成浓度比, 以便以后分析数据。研究表明, 通过 5 h 降解反应后, 加入 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 的反应液中的罗丹明 B 降解率最高, 降解了 81%; 加入 TiO_2 的反应液中的罗丹明 B 降解率最低, 只降解了 31%; 加入 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 的反应液中的罗丹明 B 降解率居中, 降解了 52%。

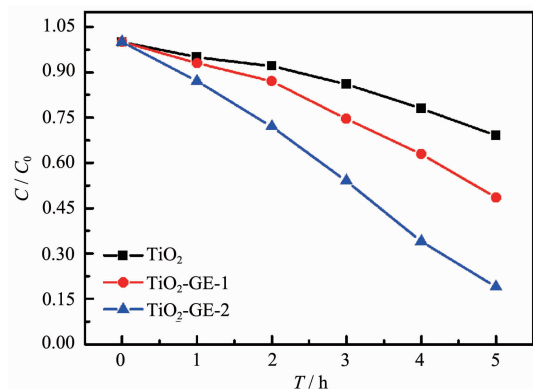


图 3 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 及 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 催化降解罗丹明 B 的降解曲线

Fig.3 Catalytic degradation curves for rhodamine B over TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ and $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$

图 4 表示的是 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 及 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 3 种催化剂分别对亚甲基蓝降解的实验结果, 降解时间为 5 h, 每隔 1 h 测 1 次亚甲基蓝溶液的吸光度, 并换算成浓度比, 以便数据分析。与罗丹明 B 降解结果类似, 通过 5 h 降解反应后, 加入 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 的反应液中的亚甲基蓝降解率最高, 降解了 91%; 加入 TiO_2 的反应液中的罗丹明 B 降解率最低, 只降解了 34%; 加入 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 的反应液中的罗丹明 B 降

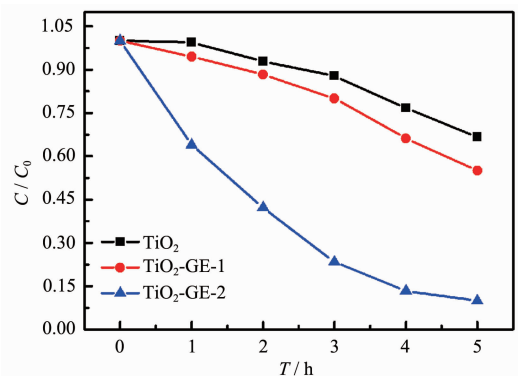


图 4 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 及 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 催化降解亚甲基蓝的降解曲线

Fig.4 Catalytic degradation curves for methylene blue over TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ and $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$

解率居中, 降解了 45%。

2.4 GE 对 TiO_2 光催化剂的光催化活性的影响

石墨烯在光降解染料的过程中所起的作用主要有两点^[18,20-21]: (1) 石墨烯的一个重要作用是吸附, 染料分子和石墨烯通过 $\pi\text{-}\pi$ 键的相互作用, 染料分子可以更容易从溶液中直接吸附到催化剂的表面, 直到吸附解吸平衡。紫外光照射下, TiO_2 光生载流子可以很容易地转移到附近染料上并参与氧化还原反应。由于染料分解, 打破吸附平衡, 更多的染料会从溶液中转移到界面并随后通过一系列的氧化还原反应被分解成二氧化碳、水和其他无机物。(2) 石墨烯的另一个重要作用是电子接受和转运。石墨烯充当 TiO_2 受光激发的电子的接收器, 由于它高的导电性能, 确保电子高速的传输, 因此电子的分离就很容易实现。由于它的二维 $\pi\text{-}\pi$ 共轭结构, 在 TiO_2 -石墨烯系统中, 二氧化钛活性电子可以通过渗流机理从导带转移到石墨烯上。因此, 在 $\text{TiO}_2\text{-GE}$ 复合催化剂里, 石墨烯作为 TiO_2 生成电子的受体有效抑制了电荷的复合, 让更多的电荷载体, 形成反应物种且促进染料的降解。因此, 电荷载体的快速传输可以实现而且随后电荷会有效分离, 复合材料里石墨烯的电子接受和传输性能都可有助于抑制电荷复合, 从而实现更高的光催化率。此外, 由于石墨烯巨大的二维平面结构, 为染料的吸附和电荷的传输提供了一个有利的平台。所以 $\text{TiO}_2\text{-GE}$ 复合制成的催化剂具有比 TiO_2 高的光降解速率和更好的催化效果, 表现出更佳的光催化性能。

同样是 $\text{TiO}_2\text{-GE}$ 复合制得的催化剂, 为什么 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 的催化性能比 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 更好? 文献^[18]研究表明, 通过对比 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-GE}$ 复合制成的催化剂(通过水热还原法制成的)的红外光谱谱图, 发现纯 TiO_2 的粉末在 690 cm^{-1} 周围出现一个低频峰, 对应于 Ti-O-Ti 键振动。然而, 所制备的 $\text{TiO}_2\text{-GE}$ 复合制成的催化剂(通过水热还原法制成的)的不超 $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰比纯 TiO_2 相应峰强的而且向高波数移动。此峰可以被看作是一个 Ti-O-Ti 振动和 Ti-O-C 振动 (798 cm^{-1}) 的组合。对比 $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$, $\text{TiO}_2\text{-GE-1}$ 是直接把 TiO_2 通过凝胶法负载到石墨烯上, 只是简单地混合, 而 $\text{TiO}_2\text{-GE-2}$ 是把 TiO_2 通过凝胶法负载到氧化石墨烯上, 再用硼氢化钠还原。在还原的过程中, 有着保留下来的羧酸官能团的氧化石墨烯, 牢牢地与 TiO_2 纳米粒子的表面羟基相互作用, 最终形成了 Ti-O-C 化学键。由于 TiO_2 -

GE-2 的还原过程中产生了 Ti-O-C 键, 增强了 TiO₂-GE 之间的电子传输作用, 这使 TiO₂-GE-2 催化剂的性能比 TiO₂-GE-1 有一定程度的提高。

3 结 论

综合三种光催化剂对罗丹明 B 及亚甲基蓝的光催化降解结果, 与纯 TiO₂ 相比, GE 的加入, 对 TiO₂ 的光催化性能有一定的促进作用。更有意义的是, TiO₂ 先负载到氧化石墨烯上后, 再还原所得到的 TiO₂-GE-2 具有更好的光催化活性。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. *Science*, **2004**, **306**(5696):666-669
- [2] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. *Nature*, **2007**, **446**:60-63
- [3] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**, **6**:183-191
- [4] Geim A K. *Science*, **2009**, **324**(5934):1530-1534
- [5] Brumfiel G. *Nature*, **2009**, **458**:390-391
- [6] Yoo E J, Kim J, Hosono E, et al. *Nano Lett.*, **2008**, **8**(8): 2277-2282
- [7] Paek S M, Yoo E J, Honma I. *Nano Lett.*, **2009**, **9**(1):72-75
- [8] Kong B S, Geng J X, Jung H T. *Chem. Commun.*, **2009**, **45**(1):2174-2176
- [9] Luechinger N A, Booth N, Heness G, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**(16):3044-3049
- [10] Ao C H, Lee S C, Yu J Z, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**, **54**(1): 41-50
- [11] YANG Ping(杨平), WU Zun-Yi(吴遵义), HUA Nan-Ping(华南平) et al. *Petrochemical Technology*(Shiyou Huagong), **2004**, **33**(5):464-466
- [12] Sharma G D, Sharma S K and Roy M S. *Mater. Sci. Eng. B*, **2003**, **100**:13-17
- [13] Bekbölet M, Lindner M, Weichgrebe D, et al. *Solar Energy*, **1996**, **56**(5):455-469
- [14] Williams G, Seger B, Kamat P V. *ACS Nano*, **2008**, **2**(7):1487-1491
- [15] Lightcap I V, Kosel T H, Kamat P V. *Nano Lett.*, **2010**, **10**(2):577-583
- [16] Wang D, Choi D, Li J, et al. *ACS Nano*, **2009**, **3**(4):907-914
- [17] ZHANG Xiao-Yan(张晓艳), LI Hao-Peng(李浩鹏), CUI Xiao-Li(崔晓莉). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):1903-1907
- [18] Zhang H, Lü X J, Li Y M, et al. *ACS Nano*, **2010**, **4**(1):380-386
- [19] ZHANG Qiong(张琼), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), CHEN Xiao-Gang(陈小刚), et al. *Chinese Science Bulletin (Kexue Tongbao)*, **2010**, **55**(7):620-628
- [20] Liu Q, Liu Z F, Zhang X Y, et al. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, **19**(6):894-904
- [21] Wang X, Zhi L J, Müllen K. *Nano Lett.* **2008**, **8**(1):323-327