

氧化石墨烯二氧化钛复合材料的制备与表征

赖 奇 彭富昌 马 莹 崔 晏

(攀枝花学院钒钛学院,四川 攀枝花 617000)

摘 要:以氧化石墨烯和工业钛液为原料,采用水热合成方法制备了氧化石墨烯二氧化钛复合材料。复合材料的外观形貌用扫描电镜(SEM)进行分析。材料基团结构用红外光谱(IR)和X射线衍射(XRD)进行分析。光催化性能用紫外可见光谱(UV-vis)仪进行分析。结果发现氧化石墨烯加入使二氧化钛形态由球粒状变化为片层结构基础上带孔洞结构的球状颗粒。XRD分析表明氧化石墨烯加入有利于锐钛型二氧化钛生成。在一定范围内,随氧化石墨烯用量的增加,复合材料的光催化性能提升,表明氧化石墨烯的加入有利于光吸收。

关键词:氧化石墨烯二氧化钛复合材料;氧化石墨烯;工业钛液;制备;表征

中图分类号:TF823 ,TQ621 文献标志码:A 文章编号:1004-7638(2018)06-0055-04

DOI:10.7513/j.issn.1004-7638.2018.06.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Preparation and Characterizations of Graphene Oxide/Titanium Dioxide Composite Materials

Lai Qi ,Peng Fuchang ,Ma Ying ,Cui Yan

(College of Vanadium and Titanium ,Panzhihua University ,Panzhihua 617000 ,Sichuan ,China)

Abstract: Graphene oxide/titanium dioxide ($\text{TiO}_2\text{-GO}$) composites were prepared by hydrothermal synthesis method using graphene oxide and industrial titanium liquid as raw materials. The microstructure , functional groups and phases ,photocatalytic properties of the composites were analyzed by scanning electron microscope (SEM) ,infrared spectroscopy (IR) and X-ray diffraction (XRD) ,ultraviolet visible spectroscopy (UV-vis) ,respectively. The results show that the addition of graphene oxide changes the shape of titanium dioxide ,from spherical particles to porous spherical particles based on lamellar structure. Addition of graphene oxide is beneficial to the formation of anatase titanium dioxide. The photocatalytic properties of the composites increase with increase of the graphene oxide addition in a certain range ,indicating that the addition of graphene oxide favors the light absorption.

Key words: graphene oxide/titanium dioxide composites ,graphene oxide ,industrial titanium liquid ,synthesis ,characterizations

0 引言

石墨烯因其优良的导电性和高透光率而得到了独特的研究^[1-2]。研究认为石墨烯对 TiO_2 光催化活性有优良的促进作用^[3],其原因在于石墨烯表面与 TiO_2 晶粒间存在交互作用^[4-5],石墨烯上的介孔二

氧化钛可使石墨烯的比表面积有所降低^[6]。合理的设想是认为石墨烯具有完美的二维碳结构具有较大的平面表面 TiO_2 长大。根据二氧化钛与石墨烯的相互作用,选择合适的制备方法是关键内容之一。然而,石墨烯基二氧化钛光催化剂一般采用昂贵的原料或复杂的工艺制备,这在工业化生产中是不现

收稿日期:2018-05-29

作者简介:赖 奇(1976—)男,四川攀枝花人,博士,教授,主要从事材料利用研究,E-mail: pzhilaiqi@163.com。

实的。目前我国 TiO_2 的工业生产以硫酸法为主,技术相对成熟。同时, TiO_2 和氧化石墨烯制备方法均以硫酸为反应剂,这样复合材料制备方法和产品的兼容性会较好。因此,从实用角度考虑,以工业钛液为原料制备氧化石墨烯二氧化钛(TiO_2 -GO) 复合材料有较大意义。此外 TiO_2 -GO 光催化剂的水热方法制备可能获得不同的结构。因此笔者以工业钛液为原料通过 TiO_2 -GO 的水热制备硫酸化的 TiO_2 -GO 并对其结构进行表征,然后通过亚甲基蓝的光催化试验评价其光催化活性。

1 试验

1.1 氧化石墨烯制备

水热法制备 TiO_2 -GO 复合材料的制备过程如下:称取 Hummers 法制备的氧化石墨^[7] 160 mg 于 200 mL 烧杯中,配入 100 mL 超纯水,使用超声破碎机破碎 30 min 后,使用离心机于 4 000 r/min 条件下离心 10 min,取出上层清液,即获得 1.6 mg/mL 的氧化石墨烯(GO) 溶液。再将 GO 溶液分别配制成 0.8、0.4、0.2、0.1 mg/mL 的 GO 溶液。将工业钛液加热到 90 °C,然后在 30 min 内滴加到已加热至沸腾的 GO 溶液中。量取 60 mL 水解液转移到内衬耐腐蚀材料的密闭高压釜中。按一定的升温速度加热,待高压釜达到所需的温度值,在设定的反应温度下进行水热反应。水热反应完成后卸压,打开高压釜体,取出其中悬浮液。将悬浮液洗涤、真空抽滤,滤饼在 80 °C 条件下干燥 24 h,然后研成粉末。粉末在 450 °C 温度下进行煅烧,其升温过程按 1 °C/min 的升温速度升至煅烧温度,再保温 2 h,最终得到氧化石墨烯二氧化钛(TiO_2 -GO) 复合材料。

1.2 分析测试

材料外观形貌用扫描电镜(SEM, Model S4800, Hitachi) 进行分析。材料基团结构用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380) 进行分析。光催化性能用紫外可见光谱仪(UV-vis) 进行分析。样品结构用 X 射线衍射仪(XRD, Model (D8 ADVANCE)) 进行分析。

1.3 光催化性能

光催化性能通过降解亚甲基蓝为目标进行评价。试验操作过程是:取 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液 300 mL 和 0.1 g 材料样品放入同一容器中并超声 10 min,然后置入石英催化反应器中,通空气吹扫 10 min。移取 5~8 mL 溶液样品用离心机离心取得上层溶液,上层溶液用分光光度计测出吸光度。接通

紫外光开始光催化反应。持续通光 2 h,每 10 min 从石英催化反应器中取一次溶液样品,离心后通过分光光度计测定溶液样品吸光度。根据朗伯-比尔定律获得亚甲基蓝的降解率。

2 结果分析与讨论

2.1 石墨烯二氧化钛复合材料的形貌分析

采用扫描电镜对水热合成的 TiO_2 -GO 复合材料外观进行观察,结果如图 1 所示。从图 1 观察到氧化石墨烯的形貌为不规则的片状,其尺寸约在 1~10 μm 。之前的试验证实其厚度为 1~10 nm^[7]。这一尺寸和厚度范围使之能够作为 TiO_2 沉积的载体。

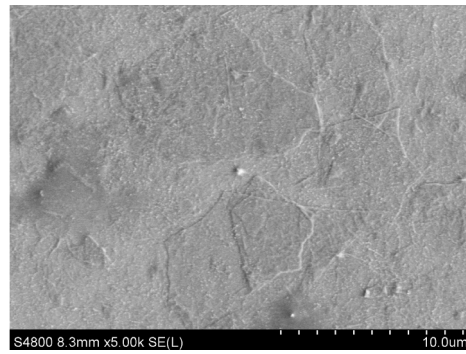


图 1 氧化石墨烯的 SEM 图
Fig.1 SEM of graphene oxide

图 2 为有无石墨烯复合的 TiO_2 样品的外形。从图 2 可以看出, TiO_2 样品材料样品颗粒并不均匀, TiO_2 颗粒中晶粒结构较细并呈球状外形。而复合材料 TiO_2 -GO 样品的颗粒更粗大,带有明显的片层结构并存在较多孔洞结构。这表明氧化石墨烯的存在可能使 TiO_2 形成层状结构基础上的 TiO_2 晶粒。从图中未能观察到 GO 片层,其原因可能是 GO 片层在水热反应环境下,在制备过程中被破碎成面积尺寸更小的片层,并处于复合材料中间而不能被观测。

2.2 石墨烯二氧化钛复合材料的光谱分析

采用 XRD 对不同氧化石墨烯(GO) 溶液浓度下的氧化石墨烯二氧化钛(TiO_2 -GO) 复合材料结构进行分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,不同氧化石墨烯溶液浓度下的 TiO_2 -GO 复合材料具有相似的锐钛型二氧化钛 X 射线衍射图谱(21-1272)。复合光催化剂的峰值 25.3°、37.8°、48.0°、53.4°、55.1° 和 62.7° 的值对应于锐钛矿二氧化钛(101)、(004)、

(200) ,(105) ,(211) 和(204) 的晶面。TiO₂-GO 复合材料样品中没有观察到碳材料的衍射峰。其原因是 GO 的浓度过低而不能被 XRD 检测到; 同时 GO 的峰在 25.3°附近被锐钛矿型二氧化钛的强吸收峰

遮盖^[5]。同时 ,GO 加入量为 0.2 mg/mL 的二氧化钛锐钛矿特征在 37.8°附近更为明显 ,表明 GO 加入量可能存在较优值 ,即能使二氧化钛的锐钛型特征更为充分。

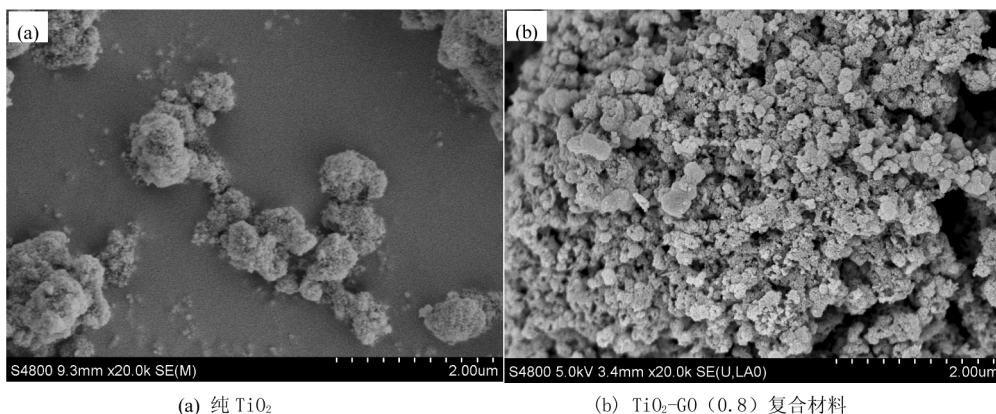


图 2 光催化材料 SEM 图
Fig.2 SEM of (a) pure TiO₂ and (b) TiO₂-GO(0.8) composite

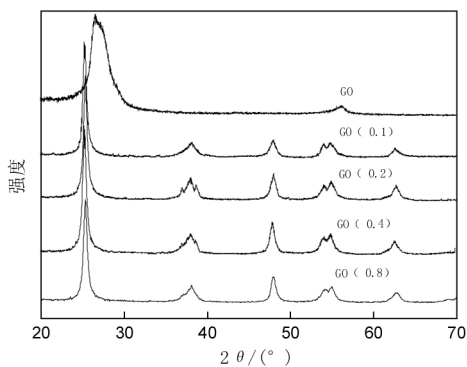


图 3 不同 GO 用量时的 TiO₂-GO 的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of TiO₂-GO composites with different mass ratios of GO

2.3 石墨烯二氧化钛复合材料光谱分析

图 4 为不同氧化石墨烯用量的 TiO₂-GO 复合材料的红外光谱。由图 4 可知 ,GO 的红外光谱与 TiO₂-GO 复合材料的红外光谱图有明显区别。GO 的红外光谱在 4 500 cm⁻¹有大的吸收峰 ,表明其氧化基团明显。而复合材料在此位置没有吸收峰 ,表明 GO 的基团对复合材料的基团影响不大。TiO₂-GO 复合材料的基团主要集中于波数 1 630、1 140 cm⁻¹和 1 040、500 cm⁻¹位置。其中在 1 140 cm⁻¹和 1 040 cm⁻¹位置不同 GO 用量的复合材料有一定区别 ,即随着氧化石墨烯用量增加 ,1 040

cm⁻¹位置的光谱吸收峰强度逐渐减弱。因该波数位置对应硫酸在 TiO₂ 晶体中的吸收峰 ,因此该区别可能表明晶体中硫酸化程度随氧化石墨烯用量增加而减少。

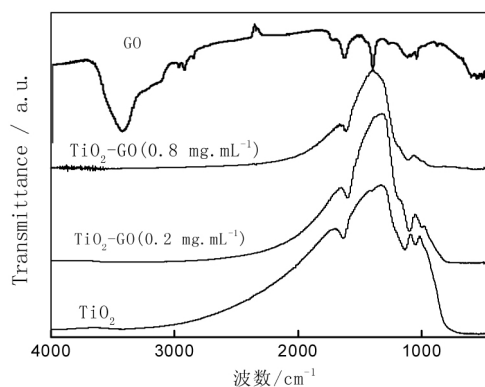


图 4 不同 GO 用量的 TiO₂-GO 复合材料的红外光谱
Fig.4 FT-IR spectra of TiO₂-GO composites with different mass ratios of GO

图 5 为不同氧化石墨烯用量的 TiO₂ 复合材料的紫外—可见光吸收光谱对比。可以看出 ,GO 在 230 nm 处有强吸收峰。而当 GO 掺入后 ,复合材料在 300~400 nm 也有吸收峰。而掺入量越多 ,吸收峰越接近于石墨烯。其中 ,掺 0.4 mg/mL 和 0.6 mg/mL 氧化石墨烯的复合材料的吸收谱线与掺 0.1 mg/mL 与 0.2 mg/mL 氧化石墨烯的复合材料相比

有明显不同。掺 0.4 mg/mL 与 0.6 mg/mL 的样品紫外—可见光谱出现波峰明显。表明随着 GO 掺入量的增加,吸收峰更深入可见光区,复合材料的能带带隙在逐渐变小。这有利于复合材料吸收更多的可见光线。对掺 0.4 mg/mL 与 0.6 mg/mL GO 样品来看,掺 0.4 mg/mL GO 样品吸光度深入到可见光区已与 0.6 mg/mL GO 样品相当。表明随着 GO 掺入量可能存在较优值。

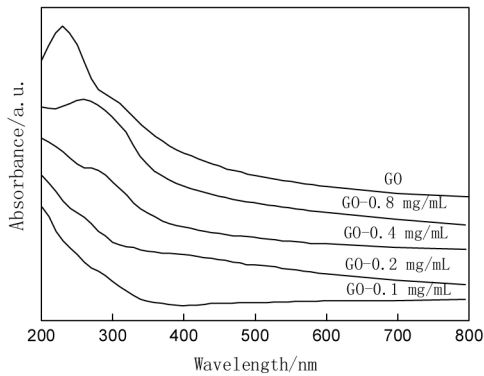


图 5 不同 GO 用量制得的 TiO₂-GO 的紫外可见光吸收光谱
Fig.5 UV-vis spectra of TiO₂-GO composites with different mass ratios of GO

图 6 为不同氧化石墨烯用量的 TiO₂ 复合材料的光催化性能的影响对比。由图 6 可知,0.4、0.2、0.1 mg/mL 对二氧化钛光催化改性效果较明显。而加入 0.8 mg/mL 氧化石墨烯则使二氧化钛的光催化效果变差。因此,加入 0.1、0.2、0.4 mg/mL 氧化石

墨烯后的二氧化钛都比未加入氧化石墨烯的二氧化钛光催化性能好。结果表明,在一定范围内复合材料的光催化性能可获得提高。氧化石墨烯对二氧化钛光催化效果有一定的改善作用。

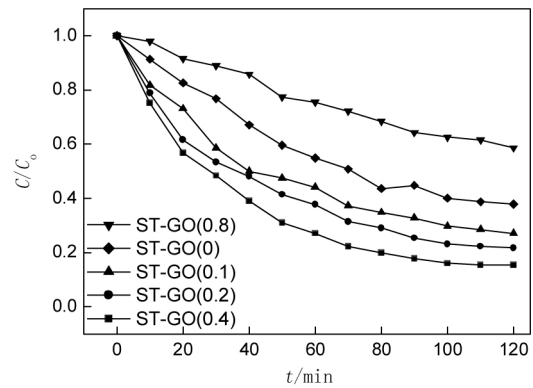


图 6 不同 GO 用量对 TiO₂ 光催化性能的影响
Fig.6 Photocatalytic degradation properties of TiO₂-GO composites with different mass ratios of GO

3 结论

水热合成制备二氧化钛氧化石墨烯复合材料。对其性能进行了测试分析研究,结论如下:氧化石墨烯加入使二氧化钛形态由球粒状变化为片层结构基础的球状颗粒。氧化石墨烯加入有利于锐钛型二氧化钛生成。在一定范围内,随氧化石墨烯用量的增加,复合材料的光催化性能提升,表明氧化石墨烯的加入有利于光催化性能提升。

参考文献

[1] Shah S A S M ,Kan Zhang ,Park R A *et al.* Single-step solvothermal synthesis of mesoporous Ag-TiO₂-reduced graphene oxide ternary composites with enhanced photocatalytic activity [J]. *Nanoscale* 2013 5(11) : 5093-5101.

[2] Khalid N R ,Ahmeda E ,Hong Zhanglian *et al.* Synthesis and photocatalytic prop-erties of visible light responsive La/TiO₂-gra-phene composites [J]. *Appl.Surf.Sci.* 2012 263: 254-259.

[3] Concha-Guzmán M O ,Menchaca-Campos C ,Uruchurtu J *et al.* Bilayer electrodes of TiO₂-GO: Influence of the interfacial prop-erties on the electroreduction of graphene oxide [J]. *J.Solid State Electr* 2015 ,19(6) : 1849-1857.

[4] Nguyen-Phan T-D ,Pham V H ,Shin E W *et al.* The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites [J]. *Chemical Engineering Journal* 2011 ,170 (1) : 226-232.

[5] Kuang D ,Brillet J ,Chen P *et al.* Application of highly ordered TiO₂ nanotube arrays in flexible dye-sen-sitized solar cells [J]. *ACS Nano* 2008 2: 1113-1116.

[6] Liu M ,Zhao G ,Tang Y *et al.* A simple ,stable and picomole level lead sensor fabricated on dna-based carbon hybridized TiO₂ nanotube arrays [J]. *Environmental Science & Technology* 2010 44 (11) : 4241-4246.

[7] Lai Q ,Zhu S F ,Luo X P *et al.* Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides [J]. *AIP Advances* 2012 318: 713-716.