

石墨烯-纳米二氧化钛复合材料的绿色制备及性能研究

刘雯雯, 柴涛*, 兰树仁, 张新宇

(中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051)

摘要:以鳞片石墨为原料,胆酸钠为表面活性剂,采用物理法高速剪切制备石墨烯(GR)。以自制的石墨烯与纳米二氧化钛(TiO_2)为原料,采用简单搅拌、超声处理、水热反应3种不同的方法制备石墨烯-二氧化钛(GR- TiO_2)复合材料。采用拉曼光谱、扫描电镜、紫外可见吸收光谱、傅里叶变换红外光谱对样品进行分析表征。模拟紫外光和太阳光,分别研究复合材料对甲基橙的降解能力。结果表明,通过高速剪切制备的石墨烯的质量浓度为0.059 mg/mL,缺陷较小且层数大部分为2层。3种复合材料相比,在紫外光下GR- TiO_2 (超声)的效果最好,比 TiO_2 提高23.08%;在太阳光下GR- TiO_2 (水热)的效果最好,比 TiO_2 提高42.67%。与传统方法相比,直接用石墨烯制备GR- TiO_2 复合材料的方法简单且绿色环保。

关键词:剪切剥离;石墨烯;二氧化钛;光催化;绿色

中图分类号:TQ050.4;X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)03-0186-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.040

Green preparation of graphene-nano TiO_2 composites and study on their properties

LIU Wen-wen, CHAI Tao*, LAN Shu-ren, ZHANG Xin-yu

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Graphene (GR) is prepared by high-speed physical shearing method using flake graphite as raw material and sodium cholate as surfactant. Graphene-titanium dioxide (GR- TiO_2) composites are prepared from self-made graphene and nano-titanium dioxide (TiO_2) using three different methods such as simple stirring, ultrasonication and hydrothermal reaction, respectively. The samples are characterized by Raman, scanning electron microscopy, UV-visible absorption spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The degradation ability of the composite samples to methyl orange is studied through simulating ultraviolet light and sunlight, respectively. The results show that the concentration of the graphene prepared by high-speed shearing method is $0.059 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, the obtained graphene has few defects and exhibits 2 layers mostly. Among three composite materials prepared by different methods, GR- TiO_2 prepared by ultrasonication has the best effect under ultraviolet light, which is 23.08% higher than TiO_2 ; and GR- TiO_2 (hydrothermal) shows the best degradation effect to methyl orange under sunlight, which is 42.67% higher than that by TiO_2 . Compared with the conventional method, the direct use of graphene to prepare GR- TiO_2 composites is simple and environmentally friendly.

Key words: shear stripping; graphene; titanium dioxide; photocatalytic; environmentally friendly

光催化是近年来发展起来的一种可以直接利用太阳光催化降解水或空气中的有机污染物并且将太阳光能转化为化学能加以利用的绿色低碳技术^[1]。其反应过程温和、操作简便、高效节能、可减少二次污染,但是这些光催化剂存在太阳能利用率低和光催化中产生的电子和空穴易于复合的缺陷,影响光催化效率。石墨烯的理论比表面积高达 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$,特别是在室温下具有较高的电子迁移率: $10000 \sim 50000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[2],并且透光率好、化学稳定性高。将石墨烯与光催化剂复合可制备复合光催化材料,提高光催化效率^[3]。

目前国内外GR- TiO_2 复合材料以石墨烯的前驱体氧化石墨烯和二氧化钛的前驱体钛源经过一系

列的氧化还原反应制备而成^[4]。所用药品数量多、步骤繁琐、耗时长且需要用到强酸强碱,不但腐蚀性强且后续的废液很难处理。笔者在鳞片石墨分散液中加入胆酸钠表面活性剂,通过高速剪切制备出含少量官能团的少层石墨烯;直接使用GR与纳米 TiO_2 复合,通过3种不同的方法制备GR- TiO_2 复合材料。采用纯GR与纳米 TiO_2 直接反应制备复合材料,不但制备方法绿色环保,还减少了制备时长。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

鳞片石墨(80 μm , 青岛)、胆酸钠(NAC, sigma)、纳米二氧化钛(5~10 μm , 阿拉丁)、异丙醇

收稿日期:2019-11-22;修回日期:2020-01-07

作者简介:刘雯雯(1994-),女,硕士研究生,研究方向为废水处理,1440430328@qq.com;柴涛(1968-),女,博士,教授,硕士生导师,研究方向为废水处理及含能材料的制备研究等,通讯联系人,1375684860@qq.com。

(色谱级)、去离子水(自制)。

高剪切分散乳化机(FM30D)、KQ-250DE 数控超声波清洗器、721 分光光度计、台式大容量高速离心机、电子天平、真空抽滤泵、FB71L 防爆干燥箱。

1.2 GR 分散液的制备

GR 分散液参照文献[5]中所述的方法进行制备:称取 4.5 g 鳞片石墨和 1.5 g 胆酸钠分散在 300 mL 的去离子水中,低温超声 30 min 得到均匀的分散液;使用转子直径 27.6 mm 的剪切乳化机进行剪切剥离,转速为 9 000 r/min,时间为 1 h;静置 24 h 后离心得到石墨烯分散液。

1.3 GR-TiO₂ 复合材料的制备

分别取 50 mL GR 分散液,加入 20 mg 纳米 TiO₂,采用 3 种方法制备 GR-TiO₂ 复合材料:一是搅拌 5 min,真空抽滤冷冻干燥得到 GR-TiO₂(搅拌);二是超声处理 60 min,真空抽滤冷冻干燥得到 GR-TiO₂(超声);三是放入水热反应釜,150℃ 下反应 6 h,然后冷却至室温,真空抽滤冷冻干燥得到复合样品 GR-TiO₂(水热)。

1.4 光催化降解甲基橙

各取 8 mg TiO₂、GR-TiO₂(搅拌)、GR-TiO₂(超声)、GR-TiO₂(水热),分别加入配置好的 10 mg/L 的 50 mL 甲基橙水溶液,先在避光条件下磁力搅拌 1 h 使溶液颜色至不变,即 TiO₂ 吸附达到饱和;然后置于自制的紫外反应系统中(低压汞灯下)和太阳光下开始进行降解试验。

根据不同时间得到的吸光度对照甲基橙标准曲线得到甲基橙的质量浓度 C_2 ,计算其降解率:

$$\eta = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100\%$$

其中: η 为甲基橙溶液降解率; C_1 为吸附饱和时甲基橙溶液质量浓度,mg/L; C_2 为某时刻甲基橙溶液的质量浓度,mg/L。

绘制不同时间下的甲基橙降解曲线。

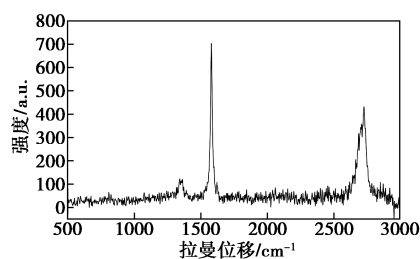
2 结果与讨论

2.1 材料表征

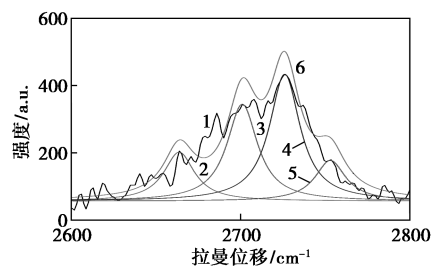
2.1.1 拉曼光谱分析

石墨烯的拉曼光谱图及 2D 峰的洛伦兹拟合图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,GR 出现 3 个特征峰分别为位于 1 341.1 cm^{-1} 处的 D 峰、1 579.5 cm^{-1} 处的 G 峰以及 2 725.9 cm^{-1} 处的 2D 峰^[6]。D 峰是由远离布里渊区中心的晶格运动引起的,反映了 GR 的无序度,一般用 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 表征碳质材



(a) 石墨烯的拉曼光谱图



(b) 2D 峰的洛伦兹拟合图

1—石墨烯原始 2D 峰;2—拟合分峰 1;3—拟合分峰 2;
4—拟合分峰 3;5—拟合分峰 4;6—累积拟合峰

图 1 石墨烯的拉曼光谱图及 2D 峰的洛伦兹拟合图

料的缺陷水平和杂质含量^[7-8]。 $I_D/I_G = 0.175$ 表明该 GR 的缺陷较小,制备的 GR 的品质较好。通过与文献[9]中报道的 GR 的 2D 峰的峰形进行对比,并且对 2D 峰进行洛伦兹函数拟合^[10],通过拟合峰的数目、形状与 GR 的标准拟合图对比分析,确定 GR 的层数为 2 层。

2.1.2 SEM 分析

石墨烯及不同方法制备的 GR-TiO₂ 的 SEM 图如图 2 所示。

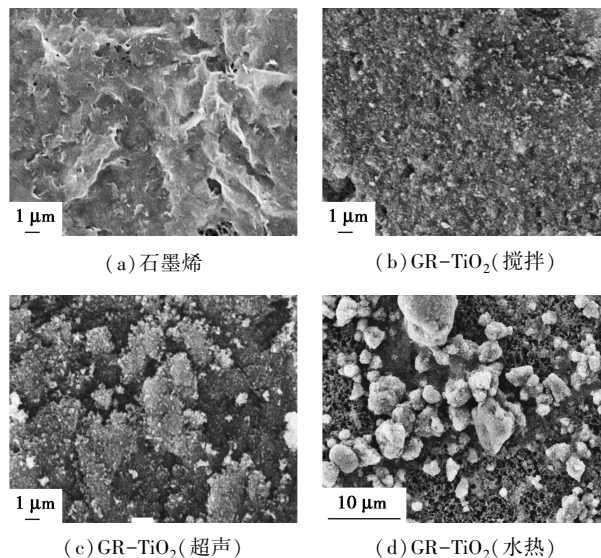
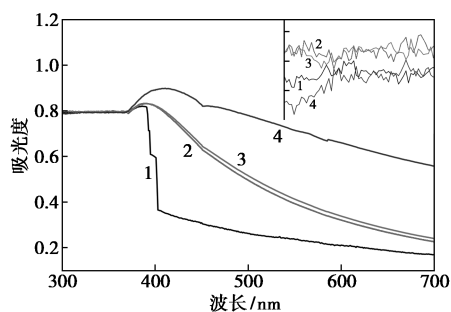


图 2 石墨烯及不同方法制备的 GR-TiO₂ 的 SEM 图

由图 2(a)中可以看出,GR 很薄,表明制备的复合物中 GR 层数较少,其尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 以下,大都堆叠起来,各平面上均存在不同程度的褶皱,呈现出轻薄聚拢的纱状形貌,边缘各处存在一定卷曲;从图 2(b)中可以看出,GR 和 TiO_2 呈现一种杂乱无章的状态,简单地堆积在一起;从图 2(c)中可以看到,石墨烯表面分布着许多 TiO_2 的颗粒,证明纳米 TiO_2 粒子成功地与 GR 复合;从图 2(d)中可以看出,通过水热法合成的 GR-TiO_2 没有化学反应只有简单的热胀冷缩的物理作用,复合材料是一种呈均匀分散的球形团聚体,这种分散结构在实际的光催化降解反应中可起到协同吸附作用,加速光催化降解甲基橙的进程,提高光催化降解的效率。

2.1.3 紫外可见吸收光谱分析

TiO_2 及不同方法制备的 GR-TiO_2 的紫外-可见吸收光谱图如图 3 所示。



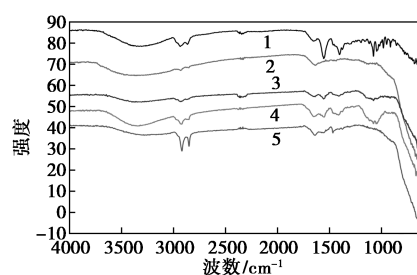
1— TiO_2 ; 2— GR-TiO_2 (超声); 3— GR-TiO_2 (搅拌);
4— GR-TiO_2 (水热)

图 3 TiO_2 及不同方法制备的 GR-TiO_2 的紫外-可见吸收光谱图

由图 3 可以看出,在紫外区间, TiO_2 和复合样品的差异相差不是很大,但从放大后的紫外区间图可以看到 GR-TiO_2 (超声)光吸收效果更好。在可见光区间, TiO_2 的光吸收非常低,而复合了 GR 的 TiO_2 材料在此区间的光吸收大大提高,说明石墨烯的存在将复合材料的光谱响应范围拓展至可见光区,提高了对可见光的利用率,其中 GR-TiO_2 (水热)的光吸收最好。3 个复合材料与 TiO_2 的吸收边相比明显红移,这主要是因为石墨烯中富集 sp^2 杂化碳,光催化过程中,由于 sp^2 杂化碳形成的 σ 键更易极化,因而有很大的拉曼截面。此外,在采用可见光激发时, π 态会发生共振增强,从而提高其在可见光区的吸收强度^[11]。

2.1.4 红外分析

GR-TiO_2 及不同方法制备的 GR-TiO_2 的红外光谱如图 4 所示。



1—GR; 2— TiO_2 ; 3— GR-TiO_2 (搅拌); 4— GR-TiO_2 (超声);
5— GR-TiO_2 (水热)

图 4 GR、 TiO_2 及不同方法制备的 GR-TiO_2 的红外光谱图

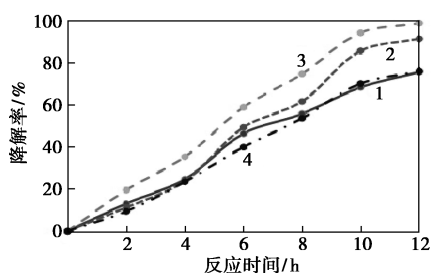
从图 4 中谱线 1 可以看出, $353\ \text{cm}^{-1}$ 处为 GR 吸附的水吸收峰, 2935 、 $2866\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为饱和 C—H 的伸缩振动峰, 1555 、 $1404\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰为 GR 芳环 C=C 骨架振动峰, $1077\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为 C—O—C 的不对称伸缩振动峰。说明制备的 GR 含有少量含氧基团。从图 4 中谱线 2 可以看出,位于 3360 、 $1635\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰为吸附在 TiO_2 表面的水吸收峰,在 $800\sim 600\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰为 TiO_2 中的 Ti—O 键振动峰。从图 4 中谱线 3、谱线 4 可以看出,两者的峰的位置相差不大,只有强弱不同,并且与 TiO_2 和 GR 的红外谱图相似,说明复合后石墨烯与 TiO_2 之间存在相互作用,成功复合且没有新官能团的产生。

图 4 中谱线 5 与谱线 1、谱线 2 相比,饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰强度增加,说明水热反应过程中分子振动活跃,对称性变低,因为红外吸收峰的强度取决于分子振动时偶极矩的变化,而偶极矩与分子结构的对称性有关。振动的对称性越低,振动中分子偶极矩变化越大,峰强度也就越大^[12]。C—O—C 的不对称伸缩振动峰消失,说明 GR 上的少量含氧官能团在水热过程中被还原。复合材料中 GR 无含氧官能团,导电性变得更好,这是 GR-TiO_2 (水热)的紫外可见光谱中吸光度明显高于 GR-TiO_2 (搅拌)和 GR-TiO_2 (超声)的原因。

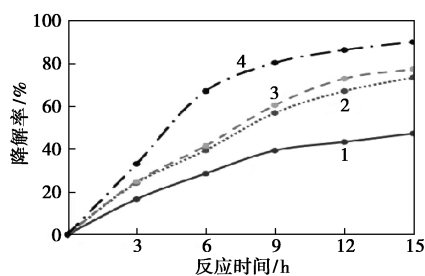
2.2 光催化降解甲基橙

紫外光和太阳光下 TiO_2 及 3 种产物对甲基橙的降解率曲线如图 5 所示。

从图 5(a)中可以看出,4 个样品的光降解甲基橙溶液的能力依次为: GR-TiO_2 (超声) $>$ GR-TiO_2 (搅拌) $>$ GR-TiO_2 (水热) $>$ TiO_2 。在紫外光照 12 h 后, GR-TiO_2 (超声)去除率为 98.4%, GR-TiO_2 (搅拌)去除率为 91.12%, GR-TiO_2 (水热)去除率为 75.63%, TiO_2 的去除率为 75.32%。从图 6(b)中可



(a) 紫外光



(b) 太阳光

1—TiO₂; 2—GR-TiO₂(搅拌); 3—GR-TiO₂(超声);
4—GR-TiO₂(水热)

图5 紫外光和太阳光下TiO₂及3种产物对甲基橙的降解率曲线

可以看出,4个样品的降解能力依次为:GR-TiO₂(水热)>GR-TiO₂(超声)>GR-TiO₂(搅拌)>TiO₂。太阳光照15h后,去除率分别为89.86%、77.15%、73.27%、47.19%。无论是在紫外光还是太阳光下,有GR掺杂的TiO₂的降解效率明显高于纯TiO₂,说明GR增强了TiO₂的光催化降解能力。而且在紫外区GR-TiO₂(超声)的效果最好,太阳光下GR-TiO₂(水热)更为有效。这是由于石墨烯拥有极大的比表面积,吸附性能强,甲基橙于石墨烯表面附着,使其更易被TiO₂降解,从而提高降解效率。另外,在紫外光下,通过与石墨烯复合,利用石墨烯优良的导电性,将产生的光生电子快速运输出去,抑制电子-空穴对的复合,提高了TiO₂的光催化性能。在太阳光下,不但有紫外光还有可见光,石墨烯和TiO₂的复合将光谱响应范围拓展至可见光区(见图3),对太阳光的利用率提高,因此比纯TiO₂有着更好地光催化性能。

3种GR-TiO₂的光降解效果不同,GR-TiO₂(水热)的在太阳光下的效果比前两者更好,原因是水热反应过程中石墨烯上的少量含氧基团被还原,且在热胀冷缩的过程中石墨烯成蓬松球形团聚体[见图2(d)],二氧化钛较少团聚,两者复合的更均匀;而GR-TiO₂(水热)在紫外光区的效果不好,主要是紫外光下光过饱和使光催化剂分解等原因造成。

3 结论

(1)采用物理法高速剪切成功制备了少层石墨烯,且含氧基团较少,此制备方法简单且绿色环保。

(2)与传统方法相比,直接使用GR与TiO₂制备GR-TiO₂复合材料,成本低、操作简单、绿色环保,可实现规模生产。

(3)在光响应方面,不同方法复合的GR-TiO₂将光谱响应范围拓展至可见光区,对可见光的吸收显著增强,提高了对可见光的利用率。其中,水热的方法更好。

(4)采用GR和TiO₂制备GR-TiO₂复合材料,可以直接利用太阳光降解污染物,节能减耗,有着良好的应用前景。

参考文献

- [1] Wu Jiang, Ren Jianxing, Pan Weiguon, *et al.* Photo-catalytic control technologies of flue gas pollutants II foundations of photocatalytic [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press and Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019.
- [2] Geim A K. Graphene: Status and prospects [J]. *Science*, 2009, 324: 1530-1535.
- [3] Lee J S, You K H, Park C B. Highly photoactive, low bandgap TiO₂ nanoparticles wrapped by graphene [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(8): 1084-1088.
- [4] 刘芳, 樊丰涛, 吕玉翠, 等. 石墨烯/TiO₂ 复合材料光催化降解有机污染物的研究进展 [J]. *化工学报*, 2016, 67(5): 1635-1643.
- [5] Dong-Wook Shin, Matthew D Barnes, Kieran Walsh, *et al.* A new facile route to flexible and semi-transparent electrodes based on water exfoliated graphene and their single-electrode triboelectric nanogenerator [J]. *Wiley-VCH*, 2018, 30(39): 1-7.
- [6] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. *J Chem Phys*, 2003, 53(3): 1126-1130.
- [7] Yang H, Hernandez Y, Schlierf A, *et al.* A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt [J]. *Carbon*, 2013, 53: 357-365.
- [8] Gen K, Hideyuki I, Akira I. Raman spectra of graphite edge planes [J]. *Carbon*, 1988, 4: 565-571.
- [9] Lotya Mustafa, King Paul J, Khan Umar, *et al.* High-concentration surfactant-stabilized graphene dispersions [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3155-3162.
- [10] Ni Z H, Wang Y Y, Yu T, *et al.* Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. *Nano Research*, 2008, 1(4): 273-291.
- [11] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 213-218.
- [12] 阎昊岚, 程雅青, 王凯礼, 等. 烷基环己基异硫氰酸液晶材料太赫兹波吸收 [J]. *物理学报*, 2019, 116102: 1-8. ■