

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20150428.003

石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及光催化还原性能

黄冬根*, 莫壮洪, 全水清, 杨天资, 刘章斌, 刘苗

(南昌大学 资源环境与化工学院, 南昌 330031)

摘 要: 为探索超声辅助下利用紫外光及耦合热还原工艺制备 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的方法, 并对其在缺氧水体中的光催化还原特性进行研究, 首先, 以鳞片石墨为原料, 采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO), 进而通过超声/紫外光还原工艺制备了还原氧化石墨烯(RGO); 然后, 以钛酸丁酯和 RGO 为前驱物, 采用溶胶-凝胶法并在氮气保护下高温加热制备了 RGO/纳米 TiO₂ 复合光催化材料; 接着, 利用 FTIR、XRD、BET 及紫外-可见光谱等对 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料进行了结构性能表征; 最后, 以 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)为探针物, 研究了 RGO/纳米 TiO₂ 在缺氧水体中的光催化特性与 2,4-D 降解机制。结果表明: 采用低温氧化 Hummers 法制备的 GO 六碳环上生成的活性基团较少, 采用超声/紫外光还原工艺及耦合高温热还原工艺可使环状结构得到良好的修复; 所制备的 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料具有良好的 2,4-D 降解能力, 在缺氧状态下, 2,4-D 主要发生光催化还原反应, 脱除苯环上的氯, 产生氯酚、邻苯三酚及间苯三酚等中间产物, 部分 2,4-D 被氧化降解生成 CO₂ 和 H₂O。制备的 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料具有良好的光催化还原性能。

关键词: 石墨烯; 超声/紫外光还原; TiO₂; 复合材料; 光催化还原

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)01-0155-08

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO₂ 单晶电极可光分解水以来, 半导体光电催化技术已经引起人们的极大关注。具有不连续能带结构的 TiO₂ 在紫外光激发下, 处于价带上的电子(e⁻)被激发, 跃迁到导带, 从而分别在价带和导带上形成高活性的光生空穴(h⁺)和光生电子。但是光生电子复合时间在 10⁻⁶~10⁻⁹ s 范围内^[2], 导致量子化效率低。对 TiO₂ 表面结构进行改性, 延长光生电子的寿命是提高 TiO₂ 光催化活性的重要手段。

石墨烯是由苯六元环构成的二维原子晶体, 每个碳原子均为 sp² 杂化, 并贡献剩余的 1 个 p 轨道上的电子形成大 π 键, π 电子可以自由移动, 这赋予了石墨烯良好的导电性^[3]; 充分利用石墨烯的电子传输性能可以有效延长 TiO₂ 的光生电子与空穴复合时间, 提高量子效率^[4]。石墨烯的制备方法主要有剥离法、超声分散法、外延生长法、化学气相沉积法、溶剂热法及氧化还原法等^[5]。目前多采用

Hummers 法^[6]制备氧化石墨烯(Graphitic Oxide, GO)。石墨在某种条件下能与强氧化剂反应, 被氧化后得到的 GO 基本分子结构为 C 六边形, 但表面及边缘存在较多的羟基、羧基及环氧等基团, 再通过化学液相、光照、溶剂热、微波和高温热处理等还原方法处理 GO^[6-7], 还原表面的含氧官能团, 修复被破坏的共轭 π 键, 生成的还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO)的性质也愈来愈趋近于石墨烯。

在紫外光还原 GO 的研究中, 一般是将 GO 加入到 TiO₂ 的乙醇溶液中, 经水热反应^[8]或紫外光激发^[9], 以混合方式制备石墨烯/TiO₂ 复合材料^[10], 如 GO/TiO₂ 凝胶于 NH₃/Ar 气氛中在 500~800 °C 下煅烧, 可制备 RGO 和氮多重掺杂的 RGO/N-TiO₂ 复合材料, 这一复合材料在可见光区具有较高的光催化活性^[11]。鲜少有在超声辅助下, 利用紫外光还原技术把 GO 还原成 RGO 的文献报道。

收稿日期: 2015-02-13; 录用日期: 2015-04-02; 网络出版时间: 2015-04-28 16:47
网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150428.1647.003.html
基金项目: 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金(708058)
通讯作者: 黄冬根, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为环境友好材料及纳米功能材料等。 E-mail: dghuang1017@163.com

引用格式: 黄冬根, 莫壮洪, 全水清, 等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及光催化还原性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(1): 155-162.
HUANG D G, MO Z H, QUAN S Q, et al. Preparation and photocatalytic reduction performance of graphene/nano TiO₂ composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(1): 155-162 (in Chinese).

笔者首先以鳞片石墨为原料,通过低温氧化 Hummers 法制备 GO,再采用超声/紫外光还原工艺制备 RGO;然后,以钛酸丁酯和 RGO 为前驱物,采用溶胶-凝胶法并在氮气保护下高温加热制备 RGO/纳米 TiO₂ 复合光催化材料;最后,研究复合材料对 2,4-二氯苯氧乙酸 (Dichlorophenoxyacetic Acid, 2,4-D)微污染缺氧水体的光催化降解修复效果,并探索缺氧状态下 2,4-D 的降解动力学、机制及 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料在缺氧水体中的光催化氧化还原特性。

1 实验方法

1.1 制备方法

1.1.1 GO

首先,在搅拌条件下向 23 mL 浓 H₂SO₄ 中逐滴加入 1.0 g 鳞片石墨和 0.5 g NaNO₃,在 0 ℃ 下反应 1 h;然后,缓慢加入 0.3 g KMnO₄,先在 5~10 ℃ 温度范围内搅拌 2 h,再把温度升高到 30~35 ℃ 反应 1 h;随后,向反应液中缓慢加入 50 mL 去离子水,在 60~65 ℃ 的氧化温度下搅拌 2 h;接着,停止加热,先加入 140 mL 去离子水,再加入 3.0 mL H₂O₂ 浓度为 30wt% 的双氧水;最后,用去离子水清洗至无 SO₄²⁻ 后,超声分散、离心分离,经过真空浓缩和真空干燥后得 GO,标记为 GO-L。将氧化温度提升至 90~98 ℃,以相同的步骤制备出的 GO 标记为 GO-H。

1.1.2 RGO

首先,将一定量的 GO 加入到装有乙醇溶液的

玻璃反应器中并超声分散 1 h;然后,先用氮气吹扫 30 min,再于超声辅助条件下紫外灯照反应 16 h;最后,将反应液抽滤,清洗滤渣并真空干燥,得 RGO。

1.1.3 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料

采用改性的溶胶-凝胶法制备 RGO/纳米 TiO₂,RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的制备过程如图 1 所示。首先,将钛酸丁酯、无水乙醇和乙酸以 10:20:1 的体积比制备成 A 液,将水、浓硝酸和无水乙醇以 5:1:35 的体积比制备成 B 液;然后,先取一定量的 RGO 加入到 B 液中,再将 B 液加入到 A 液中;接着,陈化 48 h 生成凝胶体;随后,将凝胶先在 110 ℃ 下干燥,再于氮气保护下的管式炉中煅烧。升温程序设置为:先由 150 ℃ 升温至 200 ℃,升温速率为 0.5 ℃/min;再由 200 ℃ 升温至 450 ℃,升温速率为 1.0 ℃/min;最后于 450 ℃ 下恒温 3 h,得到灰黑色产品。通过改变 RGO 的用量,可得到一系列不同 RGO 质量分数的 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料,RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的制备参数如表 1 所示。

表 1 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的制备参数

Table 1 Preparation parameters of RGO/nanoTiO₂ composites

Composite	Additive amount	
	RGO/mg	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ /mL
1.0wt% RGO/nanoTiO ₂	23	10
1.5wt% RGO/nanoTiO ₂	35	10
2.0wt% RGO/nanoTiO ₂	46	10
3.0wt% RGO/nanoTiO ₂	69	10

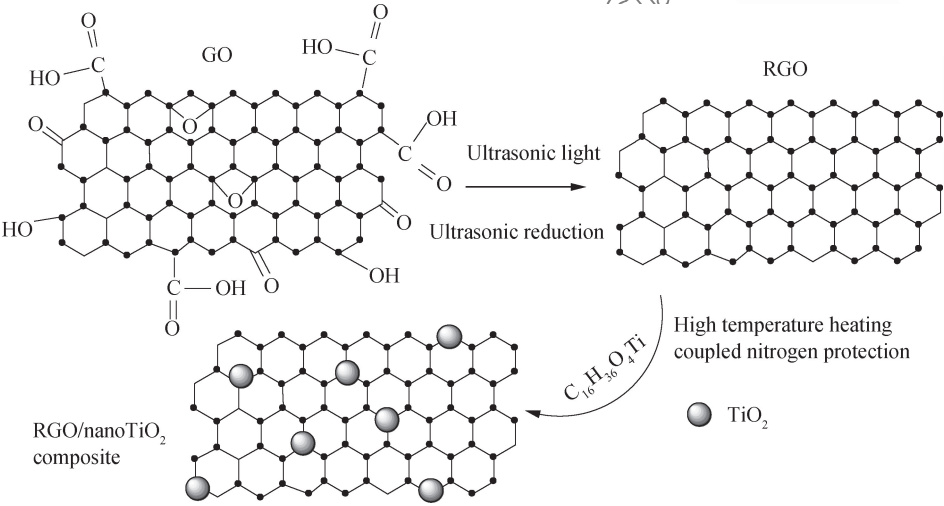


图 1 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的制备过程

Fig. 1 Preparation process of RGO/nanoTiO₂ composites

1.2 表征仪器

利用英国 Bede 公司的 DI SYSTEM 型 XRD、美国热电公司的 Nicolet 5700 型 FTIR、美国 Mercuritics 公司的 ASAP2010 型 BET 及北京普析公司的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计等对 TiO₂ 的晶型和粒径、GO 和 RGO 的表面官能团及 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的比表面积等进行表征。

1.3 缺氧水体中的光催化还原性能测试

首先, 将二次蒸馏水和甲醇以 20 : 1 的体积比混合, 配制 2,4-D 浓度为 50 mg/L 的 2,4-D 溶液; 然后, 向其中分别加入 1.2 g TiO₂ (P25) 和不同 RGO 含量的 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料粉末; 接着, 冲入氮气并持续 60 min, 以驱赶反应液中溶解的氧气, 形成缺氧体系, 并使 2,4-D 达到吸附平衡; 最后, 打开紫外灯并记录反应时间, 定时取样进行测试。

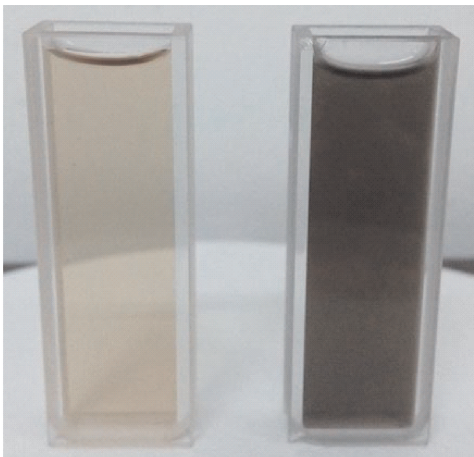
1.4 光催化还原性能表征

采用美国安捷伦公司的 Agilent 1200 型 HPLC、Agilent 6538 型 HPLC/MS/MS (Q-TOF System) 和瑞士万通公司的 IC-861 型离子色谱仪 (Ion Chromatograph, IC) 等对光催化降解后缺氧水体中 2,4-D 的中间产物进行表征。以美国哈希公司的 HQ30D53 型溶解氧测定仪测定反应液中溶解氧 (Dissolved Oxygen, DO) 的浓度。以中间产物及 2,4-D 浓度的降低幅度进行定性及定量分析, 从而探讨 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的光催化特性。

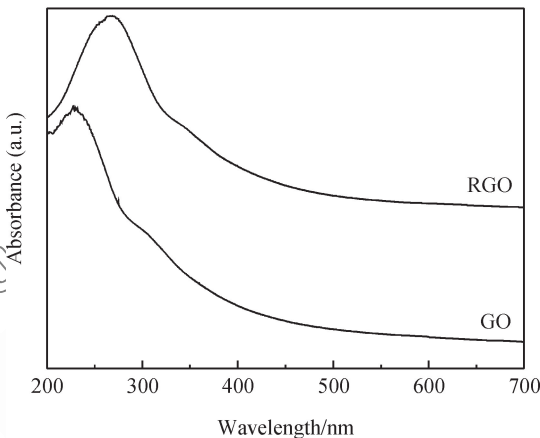
2 结果与讨论

2.1 超声/紫外光还原对结构的影响

图 2 为 GO 和 RGO 的分散液照片和紫外-可见光谱。由图 2(a) 可见, GO 经过超声分散后, 在水中具有良好的稳定性, 其溶液呈棕黄色; 而 RGO 分散液呈黑色, 为悬浮液。由图 2(b) 可见, GO 在 230 nm 附近有强吸收峰, 是由 GO 结构中 C—C 键的 $\pi-\pi^*$ 轨道电荷转移所产生的, 约在 300 nm 处弱吸收峰对应 C=O 键 $n-\pi^*$ 电子跃迁^[12]; RGO 在整个光谱区内的吸收强度较 GO 的明显增强, 吸收峰发生红移到约 270 nm 处, 这是由 RGO 中部分 sp^2 杂化的 C—C 共轭结构恢复^[9, 13]导致的, 表明通过超声/紫外光照还原工艺成功还原了 GO 表面的含氧官能团, 修复了被破坏的共轭 π 键。



(a) Photograph of dispersions



(b) Ultraviolet-visible spectroscopies

图 2 GO 和 RGO 的分散液照片和紫外-可见光谱

Fig. 2 Photograph of dispersions and ultraviolet-visible spectroscopies of GO and RGO

2.2 晶相及微结构

图 3 为 GO、RGO、TiO₂ 和 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的 XRD 谱图。可见, 鳞片石墨在两种温度下都能被氧化成 GO。GO-H 的特征峰向右偏移 ($2\theta = 11.6^\circ$), 且 GO-H 的 XRD 谱图中残留有石墨衍射峰 ($2\theta = 26.5^\circ$)。与之相比, GO-L 在 $2\theta = 9.8^\circ$ 处出现强衍射峰, 表明层间距增大, 晶粒尺寸变小; 这是因为在中温条件下插层进行的速度缓慢且均匀, 使含氧集团能更加充分地深度键入石墨层中, 从而提高了氧化程度。GO 经超声/紫外光还原后, 在 $2\theta = 24.7^\circ$ 附近出现较宽的衍射峰, 表明 GO 较好地转化为 RGO, GO 碳环上的含氧官能团大部分被还原。RGO/纳米 TiO₂ 凝胶在 N₂ 中经 450 °C 加热后, TiO₂ 将发生晶化, 在 2θ 为 25.1° 、 37.6° 、 47.7° 及 53.8° 等处产生明显的衍射峰, 与锐

钛型 TiO_2 的出峰情况一致, 根据 Scherrer 方程计算可知, TiO_2 的粒径在 20~40 nm 范围内。复合材料在 $2\theta = 24.7^\circ$ 附近的衍射峰不明显, 这可能是因为 RGO 的含量非常低, 衍射峰较弱, 被 $2\theta = 25.1^\circ$ 处的峰掩盖所致^[14]。热处理能使 GO 中未去除的含氧基团进一步以 H_2O 、 CO_2 和 CO 等气体的形式从层间逸出, 进而 sp^2 结构恢复, 生成了比表面积较高的 RGO^[15]。

图 4 为 GO、RGO、 TiO_2 和 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的 FTIR 谱图。与 GO-H 相比, GO-L 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近的 OH 吸收峰变得宽泛, $\text{C}=\text{O}$ ($1\,725\text{ cm}^{-1}$ 处)、 $\text{C}=\text{C}$ ($1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处)、 $\text{O}-\text{H}$ ($1\,396\text{ cm}^{-1}$ 处)、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ($1\,238\text{ cm}^{-1}$ 处) 和 $\text{C}-\text{O}$

($1\,024\text{ cm}^{-1}$ 处) 的吸收峰也明显增强; 这是因为高温条件下反应剧烈, 氧化剂迅速与石墨边缘生成很多基团, 造成空间阻碍, 使氧化剂难以进入石墨层间, 氧化不彻底。这与 XRD 谱图的分析结果一致。样品经过超声/紫外光还原后, GO 中 $3\,400$ 、 $1\,725$ 、 $1\,238$ 和 $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度明显减弱, 且在 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了的石墨烯特有的结构振动峰^[16], 说明产物中石墨稀的 π 键得以恢复。在 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的 FTIR 谱图中, 除出现了 $1\,629\text{ cm}^{-1}$ 处的震动峰外, 还在 580 cm^{-1} 附近出现了应于晶体 TiO_2 中 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 伸缩振动的吸收峰, 且对比 TiO_2 的 FTIR 谱图可知, 此吸收峰有所变宽; 这是由于 RGO 与 TiO_2 化学结合, 导致出现了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 振动, 说明 RGO 以 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 共价键的形式锚固在 RGO 片上^[9]。

2.3 比表面积

表 2 为 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的比表面积。可见, 当 RGO 含量从 0 增加至 $1.5\text{ wt}\%$ 时, 比表面积由 $85.7\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $186.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 但当 RGO 含量由 $1.5\text{ wt}\%$ 增至 $3.0\text{ wt}\%$ 时, 复合材料的比表面积却由 $186.5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $81.2\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为负载 RGO 可增加 RGO/纳米 TiO_2 复合材料内部孔隙的量及尺寸, 达到增大复合材料比表面积的目的; 但过量的 RGO 可能会堵塞内部孔隙, 使 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的比表面积降低^[17]。

表 2 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的比表面积
Table 2 Specific surface area of RGO/nano TiO_2 composites

RGO content/wt%	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	85.7
1.0	128.3
1.5	186.5
2.0	143.6
3.0	81.2

2.4 光催化性能

2.4.1 RGO 掺杂量的影响

图 5 为 2,4-D 浓度分析标准曲线及 TiO_2 、RGO/纳米 TiO_2 复合材料对 2,4-D 的降解率。可以看出, 与 TiO_2 相比, 所制备的 RGO/纳米 TiO_2 复合材料具有更高的光催化活性, 反应 10 h 后, 2,4-D 的降解率达 90% 以上, 而 TiO_2 的降解率仅为 80.73%; 这是由于 RGO 具有良好的电子传输性能, 掺杂 RGO 后, 延长了光生电子与空穴的复合

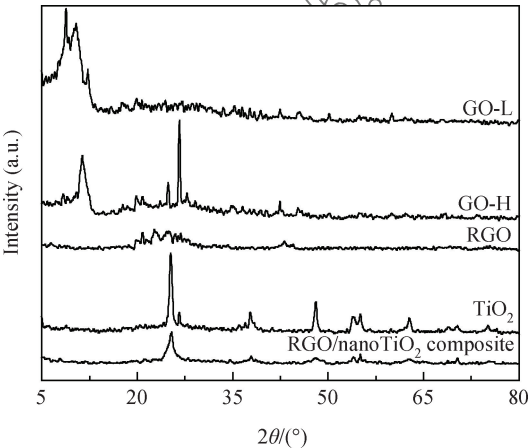


图 3 GO、RGO、 TiO_2 和 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of GO, RGO, TiO_2 and RGO/nano TiO_2 composite

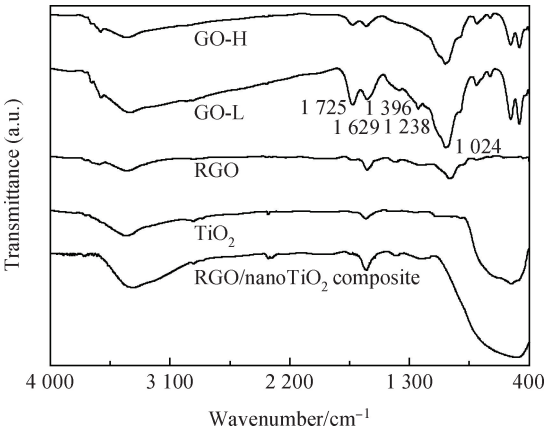
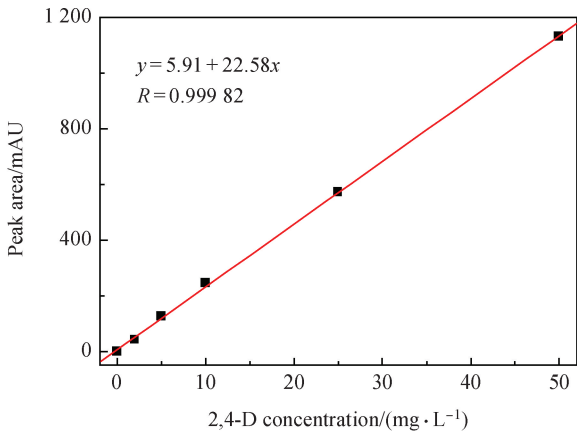
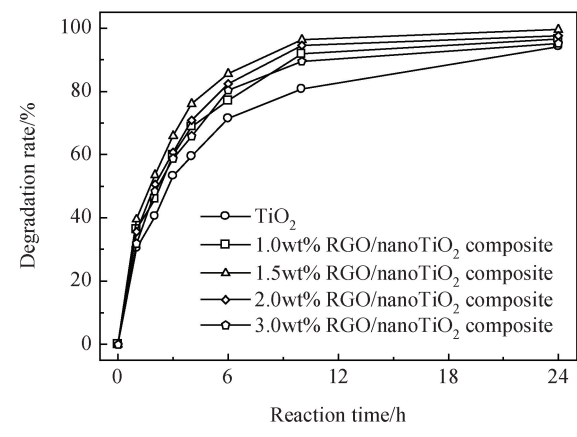


图 4 GO、RGO、 TiO_2 和 RGO/纳米 TiO_2 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectra of GO, RGO, TiO_2 and RGO/nano TiO_2 composite



(a) Standard curve of 2,4-D concentration analyses



(b) Degradation rates of TiO₂ and RGO/nanoTiO₂ composites for 2,4-D

图 5 2,4-D 浓度分析标准曲线及 TiO₂ RGO/纳米 TiO₂ 复合材料对 2,4-D 的降解率

Fig. 5 Standard curve of 2,4-D concentration analyses and degradation rates of TiO₂ and RGO/nanoTiO₂ composites for 2,4-D

时间, 提高了量子化效率。RGO 含量对 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的光催化性能有较大影响。当 RGO 含量为 1.5wt% 时, RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的光催化活性最高, 降解 10 h 后 2,4-D 的降解率达到 96.5%。在 TiO₂ 中掺杂 RGO 后, RGO 可以提高 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料对 2,4-D 的吸附性, 并改变电子的迁移途径, 提高量子化效率; 然而, 过多的 RGO 将影响光的分布, 导致 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料整体催化活性降低。

在反应过程中, DO 浓度的变化趋势相类似。1.5wt% RGO/纳米 TiO₂ 复合材料降解 2,4-D 过程中的 DO 浓度如图 6 所示。可见, 当反应时间为 1.5 h 时, DO 浓度从初始的 1.3 mg/L 降低到 0.5 mg/L, 而由图 5(b)推算可知, 反应时间为 1.5 h 时, 2,4-D 的浓度从 50 mg/L 降低到 30 mg/L, 降

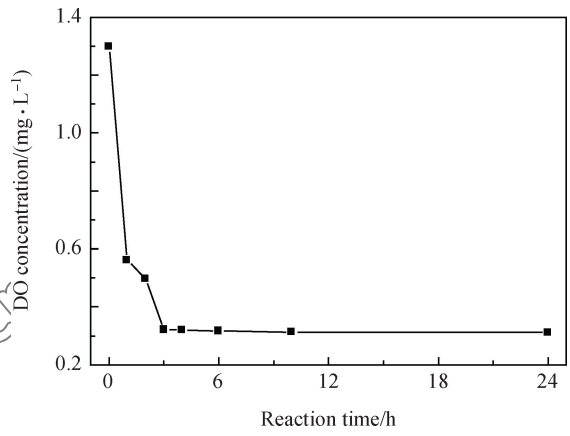


图 6 1.5wt% RGO/纳米 TiO₂ 复合材料降解 2,4-D 过程中的 DO 浓度

Fig. 6 DO concentration during degradation process of 1.5wt% RGO/nanoTiO₂ composite for 2,4-D

解率达 40%; 随后, DO 浓度维持在 0.32 ~ 0.33 mg/L 之间, 且由图 5(b)可知在这一时间段内每小时的平均降解率小于 25%。在 DO 浓度为 1.3 mg/L 的缺氧环境中, 光生电子通过 RGO 转移后, 一方面与水中微量的 DO 结合, 生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 使 2,4-D 发生氧化反应; 另一方面直接与 2,4-D 分子结合, 使 2,4-D 分子脱氯还原; 当缺氧水体中 DO 浓度小于 0.33 mg/L 时, 反应液中 DO 浓度维持不变, 电子不与 O₂ 结合, 而是直接攻击 2,4-D 分子, 使 2,4-D 分子脱氯还原。

2.4.2 产物、途径与机制

(1) 光催化降解 2,4-D 的产物与途径

以浓度为 1.2 g/L 的 1.5wt% RGO/纳米 TiO₂ 复合材料降解初始浓度为 50 mg/L 的 2,4-D 溶液, 反应 6 h 后的总离子色谱图如图 7 所示, 表 3 为 2,4-D 降解中间产物的 MS/MS 分析结果。可见, RGO/纳米 TiO₂ 复合材料光催化降解缺氧水体中 2,4-D 的主要中间产物有一氯苯酚、二氯苯酚及苯三酚等, 主要发生光催化还原反应, 同时也发生部

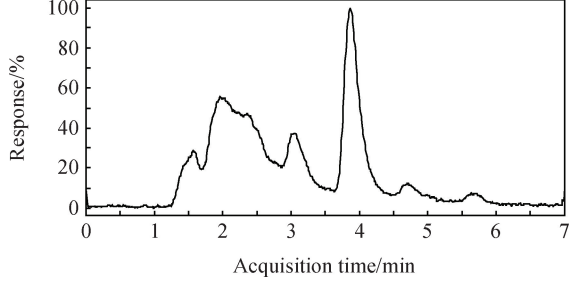


图 7 反应 6 h 后的总离子色谱图

Fig. 7 Total ions chromatogram after reaction for 6 h

表 3 2,4-D 降解中间产物的 MS/MS 分析结果
Table 3 MS/MS analysis results of 2,4-D degradation intermediate products

Mass-to-charge ratio	Peak time/min	Possible formula	Possible structural formula
142.994 4	1.36-1.47	C ₆ H ₅ ClO ₂	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1O</chem> <chem>Oc1ccc(Cl)cc1</chem>
126.015 2	1.36-1.47	C ₆ H ₆ O ₃	<chem>Oc1cc(O)c(O)cc1O</chem> <chem>Oc1cc(O)c(O)c(O)c1</chem>
197.800 0	1.59-2.53	C ₈ H ₇ ClO ₄	<chem>O=C(O)COc1ccc(Cl)cc1=O</chem> <chem>O=C(O)COc1cc(Cl)c(=O)cc1=O</chem>
160.958 0	2.72	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	<chem>Oc1ccc(Cl)cc1Cl</chem>
127.038 5	2.84	C ₆ H ₅ ClO	<chem>Oc1cc(Cl)ccc1</chem> <chem>Oc1ccccc1Cl</chem>
176.904 5	3.20	C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₂	<chem>Oc1cc(Cl)c(O)cc1Cl</chem> <chem>Oc1cc(Cl)c(O)ccc1Cl</chem>

分氧化反应(如生成了 2-氯苯二酚和 2,4-二氯苯二酚等)。最终降解的产物为多元酚、多元醇、CO₂ 及 H₂O 等。

图 8 为溶液中氯离子浓度的变化。可知,随着降解反应的进行,反应体系中氯离子的浓度逐渐升高,降解 10 h 时的氯离子浓度达 7.88 mg/L,此时氯离子的理论脱除率为 48.7%,而 10 h 时重铬酸钾法测得的化学需氧量实际降低量为 20.6%。

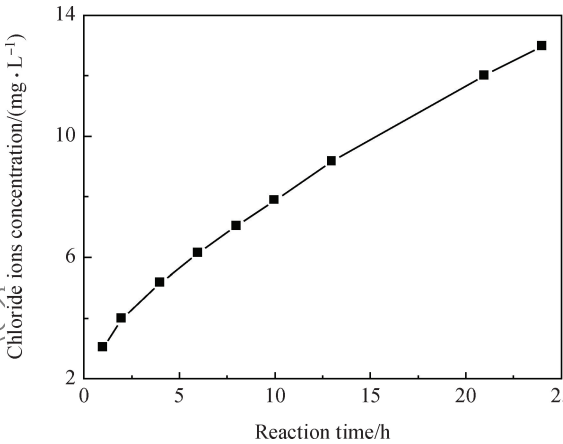


图 8 溶液中氯离子浓度的变化
Fig. 8 Changing of chloride ions concentration in solution

以中间产物的定性分析结果结合氯离子浓度的变化趋势、反应液化学需氧量的降低量等结果可以推断,当缺氧水体中 DO 初始浓度介于 1.2~1.3 mg/L 范围内且以 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料为光催化剂时,2,4-D 的降解以光催化还原脱氯为主,同时发生部分氧化反应。

(2) 光催化降解 2,4-D 的机制

TiO₂ 掺杂 RGO 后,RGO/纳米 TiO₂ 复合材料的比表面积增大,并且 RGO 表面大量的 π-π 共轭双键能很好地与 2,4-D 分子相互作用,提高了 RGO/纳米 TiO₂ 复合材料对 2,4-D 的吸附量^[18],催化剂表面吸附量越高,降解效果越好,适量掺杂 RGO 后,RGO/TiO₂ 复合材料的催化活性比纯 TiO₂ 的高。

在缺氧 2,4-D 水溶液中,RGO/纳米 TiO₂ 复合材料在紫外光的激发下,TiO₂ 产生电子和空穴,由于 RGO 具有高导电性能,成为光生电子的高流速通道,将 TiO₂ 光生载流子快速转移;同时,RGO 的二维共轭结构还能使一部分 TiO₂ 活性电子可以借助渗流机制从导带转移到 RGO 上,从而有效地抑制了电子-空穴复合,延长了光电子的寿命,使量子化效率得到提高,这部分电子直接供给 2,4-D 苯环上的氯,使氯发生光还原反应从苯环上脱除。在 DO 浓度低于 1.3 mg/L 但高于 0.33 mg/L 的情况下,水体中的 O₂ 分子捕获光生电子,生成 H₂O₂ 及 ·OH 自由基,使 2,4-D 氧化降解;当 DO 浓度低于 0.33 mg/L 时,水体中的 O₂ 分子不再与电子作用。溶液中的甲醇分子捕获空穴,降低了电子与空穴的结合量,提高了量子化效率。

3 结 论

(1) 中低温氧化 Hummers 法制备氧化石墨烯(Graphitic Oxide, GO)更有利于石墨插层氧化,能提高层间距并降低对反应条件的要求;通过超声/紫外光还原技术,可使碳环上的含氧基团被还原,碳的六元环状结构得到良好修复,制备出还原氧化石墨烯(Reduced Graphene Oxide, RGO);采用溶胶-凝胶法及耦合氮气保护 450 °C 高温加热工艺,可制得 RGO/纳米 TiO₂ 复合光催化材料, TiO₂ 粒子晶化为粒径介于 20~40 nm 范围内的锐钛矿型结构, RGO 的环状结构得到进一步修复。

(2) 制备的 RGO/纳米 TiO₂ 复合光催化材料具有良好的光催化性能,当 RGO 的含量为 1.5wt% 时, RGO/纳米 TiO₂ 复合材料具有最佳的光催化活性,反应 10 h 后,缺氧水体中的 2,4-二氯苯氧乙酸(Dichlorophenoxyacetic Acid, 2,4-D)的降解率达到 96.5%;当 DO 浓度小于 0.33 mg/L 时,水体中 O₂ 浓度维持不变,电子直接攻击 2,4-D,发生光催化还原脱氯反应,不再与水体中的 O₂ 分子结合生成 H₂O₂ 及 ·OH 自由基等,产生氯酚及苯三酚等中间产物,部分 2,4-D 被氧化降解生成 CO₂ 和 H₂O。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] HANNAPPEL T, BURFEINDT B, STORCK W. Measurement of ultrafast photoinduced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty electronic states in a colloidal anatase TiO₂ film[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(35): 6799-6802.
- [3] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [4] ANANDAN S, RAO T N, SATHISH M, et al. Superhydrophilic graphene-loaded TiO₂ thin film for self-cleaning applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5 (1): 207-212.
- [5] 任芳,朱光明,任鹏刚,等. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 263-272.
REN F, ZHU G M, REN P G, et al. The latest advances in preparation and application of nano graphene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 263-272 (in Chinese).
- [6] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958,

80(6): 1339.

- [7] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45 (7): 1558-1565.
- [8] LIANG Y Y, WANG H L, HERNAN S, et al. TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials[J]. *Nano Research*, 2010, 3(10): 701-705.
- [9] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO₂-graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(7): 1487-1491.
- [10] AKHAVAN O, GHADERI E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacterial in solar light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(47): 20214-20220.
- [11] YIN X, ZHANG H L, XU P, et al. Simultaneous N-doping of reduced graphene oxide and TiO₂ in the composite for visible light photodegradation of methylene blue with enhanced performance[J]. *RSC Advances*, 2013, 3 (40): 18474-18481.
- [12] LIU, MULLER M B, GILJE S, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(2): 101-105.
- [13] KOTOV N A, DEKANY I, FENDLER J H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states[J]. *Advance Materials*, 1996, 8(8): 637-641.
- [14] VINCENT C T, MATTHEW J X, YANG Y, et al. High-throughput solutions processing of large-scale graphene[J]. *Material Nanotechnology*, 2009, 4(1): 25-29.
- [15] CHOI S M, SEO M H, KIM H J, et al. Synthesis of surface-functionalized graphene nanosheets with high Pt-loadings and their applications to methanol electrooxidation[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 904-909.
- [16] ZHAI Q Q, BO T, HU G X. High photoactive and visible-light responsive graphene-titanate nanotubes photocatalysts: Preparation and characterization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 78-86.
- [17] 王思雨,谭欣,于涛,等. TiO₂-石墨烯(Gn)复合材料光催化降解 O₃ 研究[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(2): 325-330.
WANG S Y, TAN X, YU T, et al. Preparation of TiO₂/graphene composites materials for photocatalytic degradation of O₃[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(2): 325-330 (in Chinese).
- [18] 周琪,钟永辉,陈星,等. 石墨烯/纳米 TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 255-262.
ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Preparation and photocatalytic activity of graphene/nanoTiO₂ composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 255-262 (in Chinese).

Preparation and photocatalytic reduction performance of graphene/nanoTiO₂ composites

HUANG Donggen^{*}, MO Zhuanghong, QUAN Shuiqing,
YANG Tianzi, LIU Zhangbin, LIU Miao

(School of Resources Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: In order to explore the method of using ultraviolet light and coupled thermal reduction process to prepare RGO/nanoTiO₂ composites under the assistance of ultrasonic and investigate the photocatalytic reduction performance in the anoxic water, graphene oxide (GO) was prepared by improved Hummers method using flake graphite as raw material, and reduced graphene oxide (RGO) was prepared by ultrasonic/ultraviolet light reduction process firstly. Then, butyl titanate ester and RGO were used as precursors, RGO/nanoTiO₂ composite photocatalytic materials were prepared by the method of sol-gel and high temperature heating under nitrogen protection. After that, the structure and properties of RGO/nanoTiO₂ composites were characterized by FTIR, XRD, BET and ultraviolet-visible spectroscopy. Finally, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was used as probe, the photocatalytic properties of RGO/nanoTiO₂ composites in anoxic water and the degradation mechanics of 2,4-D were studied. The results show that less reactive groups are generated on six carbon ring of GO when adopting the Hummers method of low temperature oxidation, the rings structure can be well repaired by using ultrasonic/ultraviolet light reduction process and the coupled high temperature thermal reduction process. The prepared RGO/nanoTiO₂ composites have good performances of 2,4-D degradation, under the anoxic condition, 2,4-D mainly conducts photocatalytic reduction reaction, the chlorines on benzene ring are removed and produces middle products such as chlorophenol, pyrogallol, phloroglucinol and so on, part of the 2,4-D is oxydative degraded to generate CO₂ and H₂O. The obtained conclusions indicate that the prepared RGO/nanoTiO₂ composites have good photocatalytic reduction performances.

Keywords: graphene; ultrasonic/ultraviolet light reduction; TiO₂; composite; photocatalytic reduction