

水热体系下二氧化钛与氧化石墨烯复合纳米晶的合成*

杨俊松¹, 张 晖¹, 王 腾², 张胜义²

(1. 蚌埠医学院公共课程部化学教研室, 安徽 蚌埠 233000;

2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘 要: 200 °C下四方结构的二氧化钛(TiO₂)与氧化石墨烯(GO)复合纳米晶在一个装有适量钛酸四丁酯、无水乙醇、氧化石墨烯和蒸馏水的密闭的水热釜中加热12 h后被制备。X射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等一系列分析仪器被运用来揭示二氧化钛与氧化石墨烯复合纳米晶是由粒径大约160 nm的四方结构的二氧化钛纳米晶与氧化石墨烯复合而成,通过紫外吸收对其光学性能进行了必要的测试。

关键词: 二氧化钛; 氧化石墨烯; 复合纳米晶; 水热

中图分类号: O611.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)01-0074-04

Synthesis of TiO₂/graphene Oxide Composite Nanocrystals in Hydrothermal System

YANG Junsong¹, ZHANG Hui¹, WANG Teng², ZHANG Shengyi²

(1. Teaching and Research Office of Chemistry, Department of Public Course,

Bengbu Medical College, Bengbu 233000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: TiO₂/graphene oxide nanocrystals with tetragonal structure were synthesized at 200 °C in a closed vessel consisting of an appropriate amount of the mixture solution containing Ti(OC₄H₉)₄ and absolute ethanol, graphene oxide and distilled water for 12 h. The results of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) indicated that TiO₂/graphene oxide nanocrystal was made up of tetragonal structure TiO₂ with diameter less than 160 nm and graphene oxide. The UV measurement result indicated that the TiO₂/graphene oxide composite nanocrystal had a potential photoelectrochemical conversion property.

Key words: TiO₂; graphene oxide; composite nanocrystal; hydrothermal

基于持续增长的能源需求, 环境友好的新能源一直以来被人类追求和研究。作为可再生的洁净的能源, 太阳能是最具前途的新能源。在众多的选择中, 对于太阳辐射的开发, 由于没有其它能源能比太阳提供的120 000 TW更多能量的事实, 使得太阳能异常突出地成为最可行的选择。因此, 收集太阳能的太阳能电池备受关注, 各式各样的这类电池

均被研究。二氧化钛作为非常重要的半导体材料, 已经被广泛研究用于太阳能电池的构造^[1-4]。遗憾的是, 二氧化钛的宽能带隙只能吸收紫外光(UV), 而无法转换可见光, 使得光电转换率很低。为了提高二氧化钛的光电子性能, 各种材料被广泛研究作为光敏剂与二氧化钛复合。因为光敏剂能帮助二氧化钛吸收可见光, 所以它们对于增强太阳能

* 收稿日期: 2012-06-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20875001); 安徽省教育厅资助项目(KJ2011Z247)

作者简介: 杨俊松(1975年生), 男, 讲师; E-mail: cacfrw@163.com

电池内二氧化钛光电转换的能力是非常重要的^[5]。最近发现的氧化石墨烯作为二维 (2D) sp^2 碳原子网络, 因其独特的电子结构和量子现象, 引起了普遍的关注。极高的载流子迁移率、适应机械加工、光学透明、化学稳定性使得氧化石墨烯有机会成为高性能电子器件^[6]。本文描述了四方结构的二氧化钛与氧化石墨烯复合纳米晶的合成。与其他最近报道的合成方法相比^[7-8], 本合成方法更为简单方便, 是典型的一步法合成。水热体系下, 在聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中二氧化钛与氧化石墨烯复合纳米晶被制备, 其结构被相关仪器分析, 得到了有趣的结果, 对其光学性能也进行了初步检测。

1 实验部分

在实验中, 所有的化学试剂均是 AR, 使用前未进行进一步纯化, 去离子水被使用。氧化石墨烯是用天然石墨通过改良的休莫尔法制的。首先称取石墨 (1.0 g)、 $NaNO_3$ (1.0 g)、浓硫酸 (46 mL) 在冰浴下搅拌混合在一起。在混合溶液中加入 4.5 g $KMnO_4$ 后, 在 35 °C 下搅拌 30 min, 然后用 300 mL 去离子水稀释。最后, 混合溶液在 98 °C 下搅拌 1 h, 直到混合溶液的颜色由棕变黄。在残留的 $KMnO_4$ 被 10 mL $\varphi = 30\%$ H_2O_2 除去后, 黄色沉淀被离心分离和反复洗涤。为了纯化, 得到的固体产物被充分分散在去离子水中进行超声波洗涤。用这种方法, 在残留的石墨沉淀去除后, 获得稳定的氧化石墨烯的胶体溶液。首先, 加 0.010 7 g 钛酸四丁酯于 1.917 6 g 无水乙醇得到溶液 A。加 2.747 2 g 1 mg/mL 配制好的氧化石墨烯溶液于 15 mL 去离子水得到溶液 B。当溶液 A 在搅拌下加入溶液 B, 得到氢氧化钛溶胶。一个典型的反应中, 在超声分散 15 min 后, 混合物被加入聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中。然后, 反应釜被密闭在自生压力下, 200 °C 下加热 12 h。反应结束后, 自然冷却至室温。反应产物经分离、洗涤、烘干, 待用。

分析测试仪器: 扫描电子显微镜 (SEM, X650, 日立, 10 kV); X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku D/max-RA, 石墨单色片 $Cu K\alpha_1$ 发射, $\lambda = 0.154 06$ nm, 电压 40 kV, 电流 40 mA); 透射电子显微镜 (TEM, JEOL-2100, 加速电压 200 kV); 傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet MAGNA-IR 750); 紫外分光计 (UV-3600, 日本)。

2 结果和讨论

复合纳米晶的形貌被通过透射电子显微镜进行

研究。照片显示复合颗粒是由包覆了一层低对比材料的固体颗粒组成。固体颗粒的粒径小于 200 nm。固体颗粒尺寸略有差异, 但大部分都被包覆起来, 形成复合材料。三维包覆结构通过调整透射电子显微镜铜网格栅来确认, 图像没有改变。众所周知, TiO_2 的密度远大于氧化石墨烯的密度。结合 X 射线粉末衍射的数据, 可以断定制备的复合颗粒是由氧化石墨烯包覆的 TiO_2 纳米晶。图 1 (a) 显示有大量的 TiO_2 与氧化石墨烯复合纳米晶被制备, 图 1 (b) 是图 1 (a) 的放大图像, 可以看到清晰的复合结构。图 1 (c) 是样品的扫描电子显微镜照片, 也可以观察到大量的 TiO_2 与氧化石墨烯复合纳米晶的存在。参照 X 射线粉末衍射的数据, 还可以观察到颗粒四方晶系的结构。图 2 是样品的 X 射线粉末衍射图谱, 与标准 X 射线粉末衍射 PDF 卡片比较, 图 2 的谱图与 JCPDS (83-2243) 文件的谱图一致, 可以判断包覆的 TiO_2 颗粒是锐钛矿四方晶系结构。

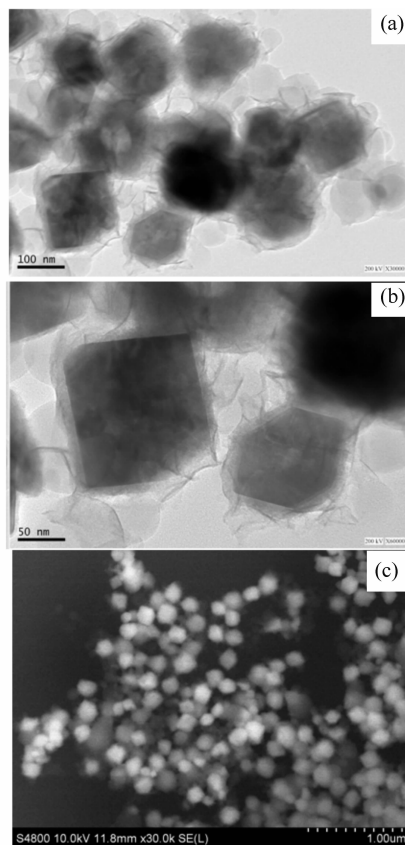


图 1 TiO_2 与氧化石墨烯复合纳米晶的透射电子显微镜照片 (a, b); TiO_2 与氧化石墨烯复合纳米晶的扫描电子显微镜照片 (c)

Fig. 1 TEM images of TiO_2 /graphene oxide nanocrystals (a, b); SEM images of TiO_2 /graphene oxide nanocrystals (c)

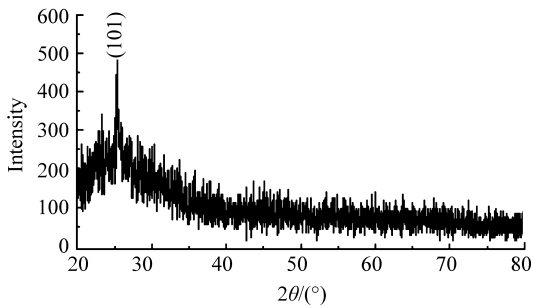


图2 TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的X射线粉末衍射谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of the TiO₂/graphene oxide nanocrystal

图3显示了TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的傅立叶变换红外吸收光谱图。数据揭示sp²和sp³杂化的C—C, C=C和C—H键的共存, 2 926和1 397 cm⁻¹对应于与氢键合的sp³杂化的碳原子, 1 397 cm⁻¹和611 cm⁻¹对应于C=C和C=C—H键, 1 634 cm⁻¹对应于C=O键的存在, 3 438 cm⁻¹对应于O—H键。这些吸收峰证明了TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的结构。而单独存在TiO₂纳米晶是不可能出现这些碳元素化学键的吸收峰, 复合材料的优点也就在于此。

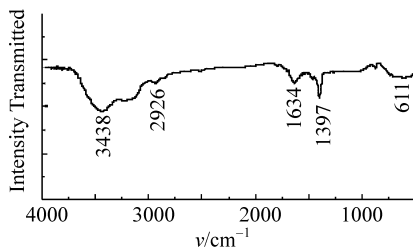


图3 TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的傅立叶变换红外吸收光谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of the TiO₂/graphene oxide nanocrystals

对于TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的光学性质进行了初步探索, 通过紫外分光光度计对其光学性能进行了测试。TiO₂的紫外吸收是因为能带与能带之间或者能带与空穴之间的电子传输引起的, 图4所示是TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的紫外吸收谱图。TiO₂纳米晶在380 nm处会出现一个吸收峰, 而如图4所示, TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的紫外吸收峰明显向红外区域偏移(红移), 说明复合的结果使得TiO₂价电子能带降低了, 体现

了TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的潜在应用前景。

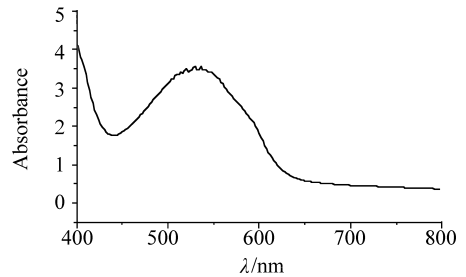


图4 TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的紫外吸收谱图

Fig. 4 UV-vis absorption spectrum of TiO₂/graphene oxide nanocrystals

3 结 论

本文介绍了一种新型材料TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的合成方法, 并通过透射电子显微镜、X射线粉末衍射、扫描电子显微镜等一系列测试手段对其进行必要的表征, 对测试结果进行了分析讨论。最后, 对所合成的TiO₂与氧化石墨烯复合纳米晶的光学性能进行了初步探索, 反映其一定的应用方向。

参考文献:

- [1] THIMSEN E, RASTGAR N, BISWAS P. Nanostructured TiO₂ films with controlled morphology synthesized in a single step process: performance of dye-sensitized solar cells and photo watersplitting[J]. J Phys Chem C, 2008, 112:4134 - 4140.
- [2] LEE K M, HSU C Y, CHIU W H, et al. Dyesensitized solar cells with amicro-porous TiO₂ electrode and gel polymer electrolytes prepared by in situ cross-link reaction [J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93:2003 - 2007.
- [3] SHARMA G D, SURESH P, ROY M S, et al. Effect of surface modification of TiO₂ on the photovoltaic performance of the quasi solid state dye sensitized solar cells using a benzothiadiazole-based dye [J]. J Power Sources, 2010, 195:3011 - 3016.
- [4] SUDHAGER P, JUNG J H, PARK S, et al. Selfassembled CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanospheroidal solar cells: structural and charge transport analysis [J]. Electrochim Acta, 2009, 55:113 - 117.
- [5] LEE J C, KIM T G, LEE W, et al. Growth of CdS nano-rodcoated TiO₂ nanowires on conductive glass for photo-voltaic applications[J]. Cryst Growth Des, 2009, 9: 4519 - 4523.

- hydrosilylation of ketones at room temperature[J]. *Organic Letters*, 2008, 10(14): 2979 – 2982.
- [7] 任玲玲, 何静, EVANS D G, 等. 谷氨酸柱撑水滑石超分子结构层柱材料的插层组装[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(1): 169 – 173.
- [8] COSTA F R, SATAPATHY B K, WAGENKNECHT U, et al. Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg-Allayered double hydroxide (LDH) nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 2140-2152.
- [9] DAS J, PATRA B S, BALIARSINGH N, et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 32: 252 – 260.
- [10] AHMET N A, BIRGÜL ZK A, ABIDIN T. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 98: 1 – 5.
- [11] YU J J, TAO Y X, LIU C C, et al. Novel no trapping catalysts derived from Co – Mg/X – Al (X = Fe, Mn, Zr, La) hydrotalcite-like compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (4): 1399 – 1404.
- [12] SHARMA S K, KUSHWAHA P K, SRIVASTAVE V K, et al. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (14): 4856 – 4865
- [13] 马家玉, 李志宝. Ca-Al 水滑石的制备及其在铝酸钠溶液中的脱硅 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(5): 577 – 584.
- [14] 吴健松, 肖应凯, 罗肖丽, 等. 规则镁铝水滑石超分子的组装及其结构分析 [J]. *化学通报*, 2009, 72(11): 1003 – 1007.
- [15] 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型 [J]. *中国科学: 技术科学*, 1998, 28(1): 37 – 45.
- [16] 张学华, 罗豪甦, 仲维卓. 负离子配位多面体生长基元模型及其在晶体生长中的应用 [J]. *中国科学: 技术科学*, 2004, 34(3): 241 – 253.
- [17] LAGALY G, MECHING O, PENNER D. Colloidal magnesium aluminum hydroxide and heterocoagulation with a clay mineral. I. properties of Colloidal magnesium aluminum hydroxide [J]. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 1090 – 1096.
- [18] 田明原, 施尔畏, 元如林, 等. 铝氢氧化物和氧化物晶粒的热液法制备及其形成机理 [J]. *中国科学: 技术科学*, 1998, 28(2): 113 – 118.
- [19] WU J S, XIAO Y K, WANG J Y, et al. The growth mechanism of hydrotalcite crystal [J]. *Sci China: Tech Sci*, 2012, 55(4): 872 – 878.
- [20] WU J S, XIAO Y K, LIU Y P, et al. Synthesis and structural analysis of a regular Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compound [J]. *Turk J Chem*, 2011, 35(6): 881 – 891.
- [21] 吴健松, 肖应凯, 梁海群. 改进的水热法在无机非金属材料制备中的应用 [J]. *化学通报*, 2012, 75(4): 306 – 311.

(上接第 76 页)

- [6] CHEN F, QING Q, XIA J, et al. Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9908 – 9909.
- [7] PAN X, ZHAO Y, LIU S, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3944 – 3950.
- [8] WANG W S, WANG D H, QU W G, et al. Large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 581 – 585.