

# 石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$ 磁性纳米复合材料的光催化性能研究

陈芳 赵国平 莫尊理

(西北师范大学化学化工学院, 兰州 730070)

**摘要:** 利用石墨烯纳米(GNs)片作为载体,将钛酸四正丁酯包裹 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的微乳液通过搅拌和超声负载于其表面或镶嵌于其二维结构的片层间,制备 $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 磁性复合光催化材料。通过FTIR、SEM、TEM、EDX、XRD、VSM等手段对样品进行了表征,并对其光催化机理进行了分析。测试结果表明, $\text{TiO}_2$ 含量对复合材料的光催化性能有显著影响,对对硝基苯酚和罗丹明B的光催化降解率最高分别可达96.0%和98.3%。

**关键词:** 石墨烯; 磁性;  $\text{TiO}_2$ ; 复合材料; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2016)12-2795-06

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.12.013

## Study on the Photocatalytic Performance of Graphene/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$ Magnetic Nanocomposites

CHEN Fang, ZHAO Guo-ping, MO Zun-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

**Abstract:** Micro-emulsion solution of TNBT coated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles was stirred and loaded on the surface of graphene(GNs) carrier, and further embedded in its lamellae by means of ultrasonic, forming a kind of Graphene/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  photocatalytic nanocomposites. The structure, morphology and properties of the composites were characterized by scanning FTIR, SEM, EDM, TEM, XRD, VSM. The results show that the content of  $\text{TiO}_2$  has a significant effect on the photocatalytic properties of the composites. The photocatalytic degradation rate to p-nitrophenol and Rhodamine B were 96% and 98.3%, respectively. The photocatalytic mechanism of the material was analyzed according to its structure and properties.

**Key words:** graphene; magnetism;  $\text{TiO}_2$ ; composite material; photocatalysis

## 1 引言

近几年,针对光催化领域的研究逐步增加,尤其是利用光催化降解废水中的有机污染物这一课题受到了研究人员的广泛关注。如何制备稳定性高、催化效率好的光催化材料在研究中十分重要。 $\text{TiO}_2$ 作为一种廉价易制备的材料,已被广泛用于光催化降解领域,并在室内空气净化、污水处理、光催化还原 $\text{CO}_2$ 和光催化制氢等领域具有重要的应用价值<sup>[1]</sup>。然而,由于其禁带宽度对 $\text{TiO}_2$ 光催化活性的限制较大(锐钛矿相 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度为3.2 eV,金红石相 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度为3.0 eV),所以只能被波长在380 nm以下的紫外光所激发<sup>[2]</sup>。另外,当 $\text{TiO}_2$ 光催化剂受到太阳光辐射时,被光所激发生成的电子-空穴对在其内部迅速复合而没有

基金项目: 国家自然科学基金(51262027); 甘肃省科技支撑计划项目(1104GKCA019); 甘肃省自然科学基金项目(1010RJZA023)

作者简介: 陈芳(1982-),女,甘肃省人,博士。

通讯作者: 莫尊理,教授。

迅速迁移到表面,这是限制其光催化活性的另一个因素。因此,合成能带宽度较窄,且能有效抑制光生电子-空穴复合的  $\text{TiO}_2$  纳米复合光催化剂是一个具有挑战性的课题<sup>[3]</sup>。现在,已经有了许多方法来实现这一目的,例如:在  $\text{TiO}_2$  中掺入金属氧化物、贵金属纳米颗粒、碳基纳米材料等制备  $\text{TiO}_2$  复合材料,通过合成一系列  $\text{TiO}_2$  复合材料来达到人们所期望的光催化效果和降解效率。

石墨烯是一种新型的单原子层二维结构碳纳米材料,具有优异的导电性,并且是良好的电子受体,同时具有较大的比表面积,良好的吸附能力<sup>[4]</sup>。由于具有独特的二维结构和优异的力学性能,因此石墨烯是一种良好的载体材料<sup>[5]</sup>。基于石墨烯的各种优点,将石墨烯引入到光催化领域,与光催化材料复合,恰好可以弥补催化材料的缺点<sup>[6]</sup>。

现在已经研究出了多种制备具有优异光催化性能的石墨烯/ $\text{TiO}_2$  复合材料的方法和提高其光催化效率的途径。目前,制备这种复合材料方法仍有很大的改进空间。首先,当前石墨烯/ $\text{TiO}_2$  复合材料制备方法比较复杂,副产物较多。其次,反应中所使用的部分钛源价格昂贵,还有部分具有易水解、难保存等缺点。另一方面,与石墨烯复合后, $\text{TiO}_2$  复合催化材料的光催化效率在一定程度上得到了有效提高,但是还远远没有达到人们预期的效果,光催化效率仍有较大的提升空间;而且复合材料在光催化降解后,重复利用率低。本文通过首次尝试将钛酸四正丁酯包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子形成微乳液,再结合超声辅助作用,同步在石墨烯片层间负载  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒,制成一种兼具光催化性能和可重复利用性的纳米复合材料。

## 2 实验

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒的制备

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。将得到的乳白色凝胶放在烘箱中烘干后再用去离子水清洗三次,再烘干,重新置入马弗炉中,在 450 °C 下焙烧 2.5 h,自然冷却后,即可得到  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒。

### 2.2 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$ 复合材料的制备

称取 100 mg 石墨烯加入到 20 mL 乙二醇中超声,再称取一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒加入到 50 mL 乙二醇中超声 30 min,在超声过程中加入 21 mL 钛酸四正丁酯继续超声 60 min,然后将 2 种溶液混合再超声 30 min。取 5 mL 乙酸稀释至 20 mL,在 60 °C 加热并机械搅拌混合液,将乙酸溶液逐滴加入混合液中,加完后继续搅拌 3 h。混合液冷却之后用磁铁分离,利用无水乙醇经超声处理反复洗涤几次,在 60 °C 真空干燥 12 h 后得到 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  (S1:  $\text{TiO}_2$  wt% = 50%) 复合材料。GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  (S2:  $\text{TiO}_2$  wt% = 67%) 和 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  (S3:  $\text{TiO}_2$  wt% = 75%) 的制备方法同上。

### 2.3 样品表征

通过溴化钾压片法采用 EQUINOX55 型红外光谱仪进行红外光谱表征,测试范围 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ 。采用日本理学公司生产的 D/Max-2400 型射线衍射分析仪( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ) 分析样品组成和晶型,管电压为 40 kV,扫描范围为 5° ~ 80°,步速为 10°/min。采用德国 ZEISS 公司 ULTRA PLUS 热发射场射扫描电镜观察样品的表面形貌、结构和粒径大小。所用 TEM 采用日本 JEOL 公司生产,型号为 JEM-2100,控制加速电压 200 kV 下,利用微栅支撑制样后检测材料的形貌及复合材料中各单元相分散状态和复合结构。采用 XPA-7 型光催化反应器进行催化性能测试,用 100W 水银灯作为 UV 光源,并通过循环水将反应体系的温度保持在室温。磁测量在 Model 6000 PPMS 磁强计上进行,测量 4.2 ~ 295 K 温度范围内的零场磁化率  $\chi_{AC}$  随温度的变化,所加驱动场为 10 A/m,频率为 300 Hz,在此温度范围内几个不同点测量等温磁化曲线,所加外场 0 ~  $8 \times 10^5 \text{ A/m}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与形貌分析

图 1 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , GNs, GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , GNs/ $\text{TiO}_2$  和 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  纳米复合材料的红外光谱图。从图 1 中可以看到,位于 575  $\text{cm}^{-1}$  的峰是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 Fe-O 振动吸收峰,位于 1741  $\text{cm}^{-1}$ 、1623  $\text{cm}^{-1}$  的峰分别归于石墨

烯中未被完全还原的  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}=\text{C}$  的特征吸收峰,从石墨烯的吸收峰可以看出,氧化石墨片层上的氧原子是无法被彻底还原,这与其它文献报道相符<sup>[1]</sup>。 $\text{TiO}_2$  的红外吸收图谱中,在  $480 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  范围的峰是  $\text{TiO}_2$  中  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  的伸缩振动峰,而在  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$  图谱中, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  的振动伸缩峰有所偏移,这种偏移的出现,可能是在制备过程中,由于  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒取代了石墨烯上的含氧官能团,形成了  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  键所引起,从而导致红外吸收光谱的偏移。这说明反应过程中, $\text{TiO}_2$  纳米粒子并不是全部以自组装的形式附着在石墨烯上面,有部分的  $\text{TiO}_2$  颗粒与石墨烯之间形成了化学键合,这种微弱的  $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$  键的存在导致了红移发生。在  $3411 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{O}-\text{H}$  的振动伸缩峰的吸收强度明显减弱但未完全消失,说明反应后,氧化石墨中的  $\text{O}-\text{H}$  大部分已经被还原移除,但是不完全,仍然有小部分的  $\text{O}-\text{H}$  存在;在  $1731 \text{ cm}^{-1}$   $\text{COOH}$  含氧官能团也有一定程度上的减弱,意味着氧化石墨烯中的羧基被还原移除,说明在  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$  中仍然存在少量的羧基;在  $1052 \text{ cm}^{-1}$  处的含氧官能团  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  有明显的减弱,几乎已经被还原移除;在  $1624 \text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{C}$  的伸缩振动峰变化不大,说明反应过程中  $\text{C}=\text{C}$  并未受到影响<sup>[8]</sup>。综上,从复合材料及各组分的红外谱图对照分析可以看出,氧化石墨基本得以完全还原,且复合材料含有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  的特征吸收峰,表明  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  纳米复合材料制备成功<sup>[9,10]</sup>。

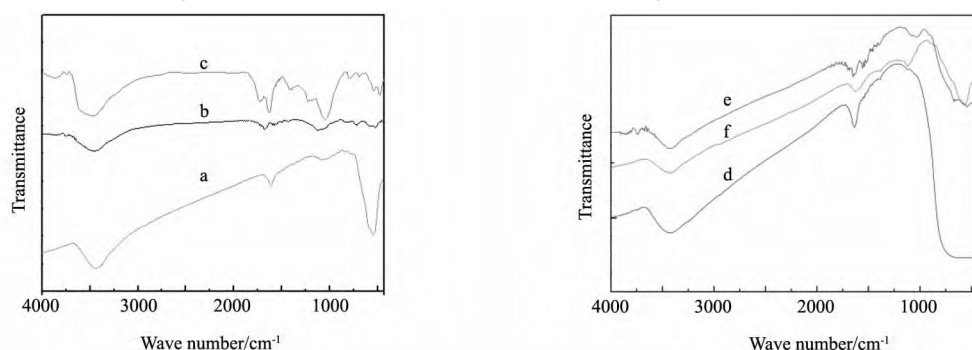


图 1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) ,GNs (b) ,GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c) , $\text{TiO}_2$  (d) ,GNs/ $\text{TiO}_2$  (e) ,GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  (f) 纳米复合材料的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) ,GNs (b) ,GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c) , $\text{TiO}_2$  (d) ,GNs/ $\text{TiO}_2$  (e) ,GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  (f) nanocomposites

图 2 为石墨烯 (a) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b) , $\text{TiO}_2$  (c) 和  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  纳米复合材料 (d) 的 XRD 图谱。从图 2 (a) 中可以看出,在  $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$  之间出现了无定型峰,这是石墨烯的特征峰<sup>[11]</sup>。在  $2\theta = 30.5^\circ, 35.6^\circ, 43.5^\circ, 55.8^\circ, 63.3^\circ$  处为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (311) , (400) , (422) , (511) , (440) 晶面的特征衍射峰,图 2 (c) 中  $2\theta$  位于  $25.3^\circ, 38.1^\circ, 47.9^\circ, 53.7^\circ, 54.9^\circ$  和  $63.1^\circ$  处出现的强峰是  $\text{TiO}_2$  的 (101) , (004) , (200) , (105) , (211) 和 (204) 晶面的特征衍射峰。从图 2 (d) 磁响应  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  纳米复合材料与各物质 XRD 图对比分析可以看出,该复合材料中各物质为共存状态。

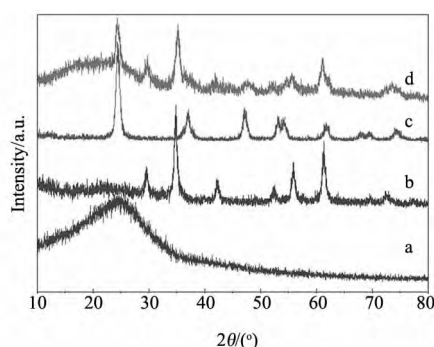


图 2 GNs 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  , $\text{TiO}_2$  和  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of GNs , $\text{Fe}_3\text{O}_4$  , $\text{TiO}_2$  and  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

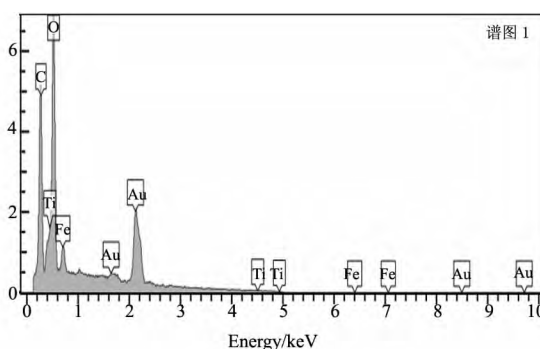


图 3  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S2) 纳米复合材料的 EDX 谱图

Fig. 3 EDX spectra of  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S2) nanocomposites

用 EDX 对磁性复合催化材料的组成进行表征,图 3 中显示复合材料由 C、Ti、O、Fe 组成,而且各种元素的衍射峰比较明显,其中 C 主要来自石墨烯,O 来自  $\text{TiO}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ,Ti 和 Fe 分别来自  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ,在图中

出现了 Au 的衍射峰,这是由于在制备 SEM 样品时在样品表面喷金。通过 EDX 进一步证实成功制备了石墨烯/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合催化材料。

图 4 为复合材料的电镜分析图。图 4a 为石墨烯的扫描电镜图。从图中可以看出,我们所制备的石墨烯的片层较薄,且中间有明显褶皱。图 4b 为复合材料的扫描电镜图,可以看出石墨烯发生了卷曲,并且石墨烯褶皱间和表面堆积着许多  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒,部分颗粒镶嵌在石墨烯层之间,构成了石墨烯层-金属氧化物层相互间隔的层状复合结构。图 4c 和图 4d 分别为相应复合材料的透射和高分辨透射电镜图,可以看出复合材料中  $\text{TiO}_2$  颗粒粒径大小在 15~30 nm 之间, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒粒径大小在 20~40 nm 之间。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{TiO}_2$  颗粒均匀地分布在石墨烯表面以及片层之间,这种金属氧化物颗粒与石墨烯之间的相互作用使得层与层之间更加牢固整齐,区别于石墨烯膜的杂乱无章堆积而成的片层多孔结构<sup>[12]</sup>。从图中还可以看出,不同层数石墨烯的分界点,这也表明采用钛酸四正丁酯包裹  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的微乳液共沉淀法,是制备  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  磁性纳米复合催化材料的有效途径。

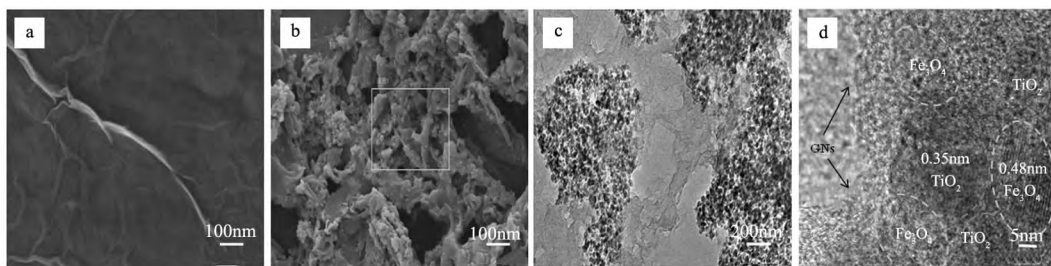


图 4 (a) GNs 的 SEM 图 (b)  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合材料的 SEM 图 (c)  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合材料的 TEM (c) 及 HRTEM 图 (d)

Fig. 4 SEM image of GNs (a) and  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanocomposites (b). TEM (c) and HRTEM (d) image of  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanocomposites. The interplanar space of  $\text{TiO}_2$  is 0.48 nm and 0.35 nm, respectively

### 3.2 复合材料的磁性分析

为了研究复合材料的磁性,我们利用振动样品磁强计(VSM)在室温条件下测量了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒和  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 磁性纳米复合材料的饱和磁滞曲线,如图 5 所示,两种样品都表现出了超顺磁性<sup>[13]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒和  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 磁性纳米复合材料的饱和磁化强度分别为 69.37 emu/g 和 23.79 emu/g。随着复合材料中  $\text{TiO}_2$  含量的增加, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的含量减少,磁性复合催化材料的饱和磁化强度也减小。这表明复合材料具有良好的磁性,因此复合材料在外加磁场作用下可被回收和重复利用。

### 3.3 复合材料的光催化性能及重复性测试

为了研究复合材料中  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的含量对复合材料光催化性能的影响,分别测试了  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$ , 三种  $\text{TiO}_2$  含量不同的  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合材料( $\text{TiO}_2$  wt%: S1 = 50%, S2 = 67%, S3 = 75%) 对对硝基苯酚和罗丹明 B 的光催化降解率,实验结果与无催化剂时有机污染物自身的降解做了对比,分别如图 6 (a) 和 (b) 所示。

从图 6 中可以看出:在经过 20 min 的暗反应吸附之后, $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S1),  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S2),  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 五种催化材料对对硝基苯酚的吸附率分别为: 4.8%, 20.8%, 19.7%, 16.1%, 15.8%; 经过 20 min 的吸附之后,五种催化材料对罗丹明 B 的吸附率分别为: 6.7%, 33.2%, 28.2%, 24.2%, 21.7%; 由于  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$  复合材料中石墨

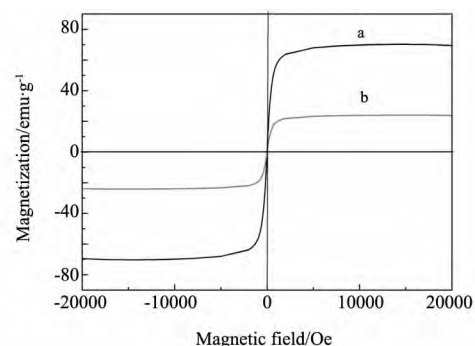


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) 和  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) (b) 的磁滞曲线图

Fig. 5 The magnetization curves images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3)

烯的含量比  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合材料中石墨烯的含量高,因此  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$  复合材料对对硝基苯酚和罗丹明 B 的吸附率均高于  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  复合材料<sup>[1]</sup>。

在经过 120 min 的光催化降解之后,五种催化材料对对硝基苯酚的光催化降解率分别为: 71.9%、84.2%、85.2%、90.2%、96.0%; 在 120 min 的光催化降解之后,五种催化材料对罗丹明 B 的光催化降解率分别为: 70.7%、79.5%、85.3%、92.7%、98.3%; 从光催化实验结果可以看出,  $\text{TiO}_2$  颗粒与石墨烯和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒复合之后,磁性复合材料的光催化性能要比纯的  $\text{TiO}_2$  颗粒和  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$  复合材料的催化活性高,而且随着复合材料中  $\text{TiO}_2$  的含量从 50% 增加到 75%,复合材料的光催化性能增强; 但是其催化降解率的增长速率随着  $\text{TiO}_2$  含量的增加而变小,在 120 min 之后,对硝基苯酚和罗丹明 B 自身的降解分别为 20.2% 和 19.5%。 $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 对对硝基苯酚和罗丹明 B 的光催化降解率分别达到了 96.0% 和 98.3%,由此说明磁性复合催化材料的催化性能有了较大幅度的提高。同时,我们前期的研究还表明,复合材料的光催化性能与 P25 相比,也有明显优势<sup>[15]</sup>。由于复合材料具有良好的磁性,饱和磁化强度为 23.79 emu/g,并且催化性能良好<sup>[16]</sup>。因此,磁性复合催化材料既可以光催化降解水中的污染物,还可在外加磁场下磁性回收并重复利用。

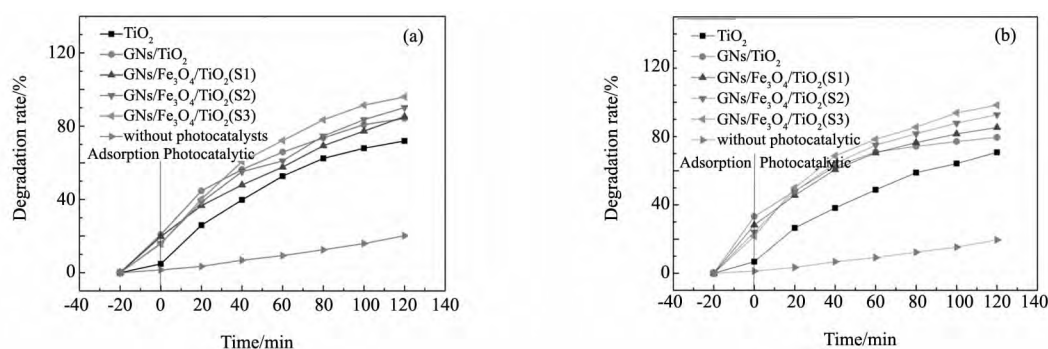


图 6  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S1, S2, S3) 对对硝基苯酚 (a) 和罗丹明 B (b) 的光催化降解率

Fig. 6 Photodegradation of p-nitrophenol (a) and rhodamine B (b) with different materials ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S1, S2, S3))

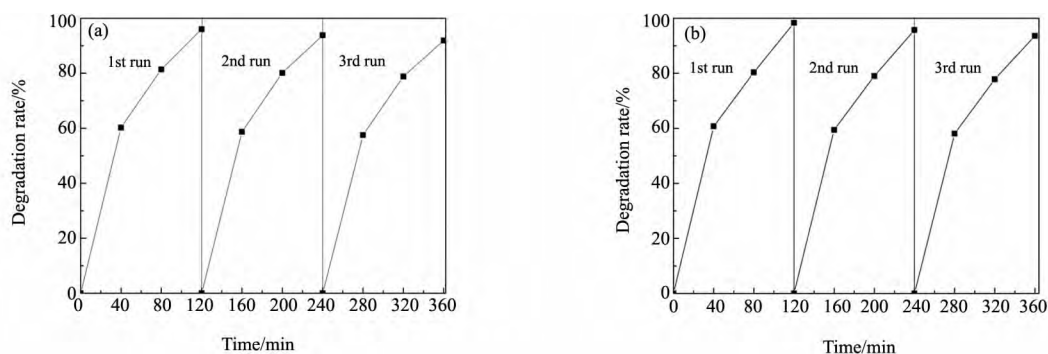


图 7 磁性  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 复合材料光催化降解对硝基苯酚 (a) 和罗丹明 B (b) 的重复利用性测试

Fig. 7 The reusability of  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) nanocomposites to degrade the p-nitrophenol (a) and rhodamine B (b)

在磁性复合材料光催化降解污染物之后,通过外加磁场对  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 复合材料进行吸附、洗涤和干燥回收,在此基础上进行重复光催化降解实验。实验结果表明,经过 3 次重复使用之后,磁性  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  (S3) 复合材料对对硝基苯酚和罗丹明 B 的光催化降解率分别为 91.9% 和 93.6%,如图 7 所示。这表明复合材料的稳定性好,重复利用率高,可以通过外加磁场磁性回收并循环利用,既能节约资源又能降解污染物,在光催化降解污水中污染物实际应用方面具有很大的应用前景。

### 3.4 磁性复合材料的光催化机理研究

图 8 是  $\text{GNs}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  磁性复合材料光催化降解有机污染物的简单机理图,从光催化实验可以看出,

GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  复合材料在降解对硝基苯酚和罗丹明 B 时表现出比纯  $\text{TiO}_2$  更优异的吸附性能和可见光催化活性。

其原因可能为以下三个方面: (1) 通过将  $\text{TiO}_2$  引入石墨烯中形成复合材料的办法来减小了  $\text{TiO}_2$  的带隙宽度, 从而使材料能够被可见光激发, 进一步提高催化剂的吸光能力; (2)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒本身具有优良的导电特性, 而且石墨烯具有二维共轭结构, 也具有优良的导电性, 因此二者均可以作为良好的电子受体材料, 形成复合材料后可以使材料的导电能力进一步提高。在 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  磁性复合材料中, 在电子受到光激发从导带转移到石墨烯表面之后,  $\text{TiO}_2$  材料上就会出现较多的活性位点, 这样就能够大幅度提高  $\text{TiO}_2$  降解有机物的效率。在光催化反应中, 复合物中的石墨烯和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的作用是接受和快速传递光生电子, 从而使电荷快速运输并有效分离<sup>[1-3]</sup>, 减少并抑制了光生电子和空穴的复合, 从而提高了复合材料的光催化效率; (3) 石墨烯较大的平面结构有利于物质流通, 可使降解后的物质快速脱附, 保证了光催化反应的持续进行<sup>[4,5]</sup>。因此, GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  复合材料的光催化活性比 GNs/ $\text{TiO}_2$  复合材料和纯  $\text{TiO}_2$  更高。

## 4 结 论

采用包裹有  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的乳液, 在搅拌和超声的共同作用下同步将  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒成功镶嵌于石墨烯层状载体之中, 制成了一种新的 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  磁性复合催化材料。该磁性复合材料制备过程, 避免了对金属颗粒进行改性和在前驱体中再分散等步骤, 因而制备程序得以简化, 使制备时间显著缩短。通过光催化测试发现, 这种磁性复合催化材料对对硝基苯酚和罗丹明 B 具有良好的光催化性能, 对硝基苯酚和罗丹明 B 的降解率分别达到 96.0% 和 98.3%, 且该材料可通过磁分离回收后反复使用, 有利于未来推向工业化生产, 在光催化领域和实际生活中具有十分广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Liu B, Huang Y J, Wen Y, et al. Highly Dispersive {001} Facets-exposed Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  on High Quality Graphene as a High Performance Photocatalyst [J]. *J. Mater. Chem.* 2012, **22**: 7484-7491.
- [2] Xing M, Qiu B, Li X, et al.  $\text{TiO}_2$ /Graphene Composites with Excellent Performance in Photocatalysis [M]. *Nanostructured Photocatalysts*. Springer International Publishing 2016.
- [3] Malekshoar G, Pal K, He Q, et al. Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Phenol with Coupled Graphene-Based Titanium Dioxide and Zinc Oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, **53**.
- [4] Fan X H, Fu L A, Li N. Iron-Catalyzed N-Alkylation Using  $\pi$ -Activated Ethers as Electrophiles [J]. *Chem. Inform.* 2013, **11**(31): 2147-2153.
- [5] Liu J H, Yang R, Li S M. Preparation and Application of Efficient  $\text{TiO}_2$ /ACFs Photocatalyst [J]. *J. Environ. Sci.* 2006, **18**(5): 979-981.
- [6] Linley S, Liu Y Y, Ptacek C J, et al. Recyclable Graphene Oxide-Supported Titanium Dioxide Photocatalysts with Tunable Properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, **6**(7): 4658-4668.
- [7] Pan X, Zhao Y, Liu S, et al. Comparing Graphene- $\text{TiO}_2$  Nanowire and Graphene- $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Composite Photocatalysts [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2012, **4**(8): 3944-3950.
- [8] Linley S, Liu Y Y, Ptacek C J, et al. Recyclable Graphene Oxide-Supported Titanium Dioxide Photocatalysts with Tunable Properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2014, **6**(7): 4658-4668.
- [9] Sergio Morales-Torres, Luisa M. Pastrana-Martínez, José L. Figueiredo. Design of Graphene-based  $\text{TiO}_2$ , Photocatalysts—a Review [J]. *Environmental Science & Pollution Research International* 2012, **19**(9): 3676-3687.
- [10] Wu H, Shi F, Wang X, et al. Synthesis, Crystal Structures, Antioxidant Activities and DNA-binding Studies of Two Manganese(II) Complexes with 1,3-bis(1-ethylbenzimidazol-2-yl)-2-oxopropane Ligands [J]. *Transition Metal Chemistry* 2014, **39**(3): 261-270.

(下转第 2806 页)

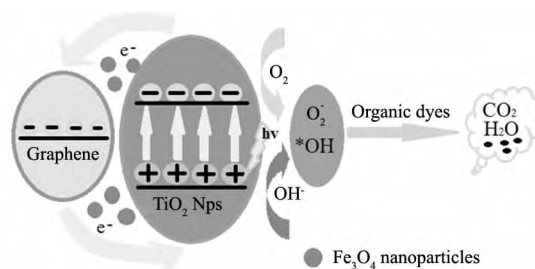


图 8 GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  磁性复合材料光催化降解有机污染物的简单机理图

Fig. 8 The simplified mechanism for the enhanced photocatalytic activity of GNs/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\text{TiO}_2$  nanocomposites

- [11] Last J T. Infrared-absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials[J]. *Physical Review*, 1957, **105**(6): 1740.
- [12] Yu P, Cui B, Shi Q. Preparation and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Powders and Ceramics by Sol-gel Process Using Oleic Acid as Surfactant[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2008, **473**(1-2): 34-41.
- [13] Muthumani P, Meera R, Devi P, et al. Chemical Investigation of Toddalia Asiatica Lin. and Cardiospermum Halicacabum Lin[J]. *International Journal of Drug Formulation and Research*, 2010, **1**(3): 224-239.
- [14] Mukundan T, Hans-Werner S. Synthesis and Properties of Novel Derivatives of 1,3,5-Tris(diarylamino) benzenes for Electroluminescent Devices[J]. *Advanced Materials*, 1998, **10**(3): 219-223.
- [15] 曹春娥, 顾幸勇, 王艳香, 等. 无机材料测试技术[M]. 江西: 江西高校出版社, 2011: 324-325.

(上接第2800页)

- [11] Dong W K, Sun Y X, Dong X Y, et al. Zinc(II) and Copper(II) Complexes Containing Asymmetrical Salamo-type ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Spectroscopic Behaviors[J]. *Journal of Coordination Chemistry* 2013 **66**(18): 3291-3304.
- [12] Cao Y C, Fu Z, Wei W, et al. Reduced Graphene Oxide Supported Titanium Dioxide Nanomaterials for the Photocatalysis with Long Cycling Life[J]. *Applied Surface Science* 2015 **355**: 1289-1294.
- [13] Mo Z, Zhang C, Guo R, et al. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Using Controlled Ammonia Vapor Diffusion under Ultrasonic Irradiation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011 **50**(6): 3534-3539.
- [14] Li W, Liu H, Xu J, et al. Regioselective Biomimetic Oxidative Cyclization Strategy for the Synthesis of Aryldihydronaphthalene Lignans[J]. *European Journal of Organic Chemistry* 2014 **2014**(16): 3475-3482.
- [15] Wang Y, Mo Z, Zhang P, et al. Synthesis of Flower-like TiO<sub>2</sub>, Microsphere/Graphene Composite for Removal of Organic Dye from Water[J]. *Materials & Design* 2016 **99**: 378-388.
- [16] Jo W K, Kang H J. Titanium Dioxide-graphene Oxide Composites with Different Ratios Supported by Pyrex Tube for Photocatalysis of Toxic Aromatic Vapors[J]. *Powder Technology* 2013 **250**(12): 115-121.

## · 信 息 ·

### 电工所制备出锂硫电池新型多级次石墨烯基碳硫正极材料

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2016.12.015

日前,中国科学院电工研究所研究员马衍伟团队设计开发出一种具有多级次微观结构的新型石墨烯-多孔碳球复合纳米材料。该碳复合材料兼具石墨烯纳米片和多孔碳纳米球的优点,具有 3182 m<sup>2</sup>/g 的超高比表面积和 1.93 cm<sup>3</sup>/g 的大孔隙率。基于这种碳纳米材料,电工所制备出了高性能锂硫电池正极。

从微观结构来看,这种碳复合材料以石墨烯纳米片作为骨架,表面分散附着直径约为 200 nm 的碳球,其内部含有主要为 1~3 nm 的多级次介微纳米多孔结构,共同构成多级次的碳-碳复合纳米结构。由于超高的比表面积和孔隙率,制备的碳硫复合正极即使在大的硫负载率(74.5%)下,仍可发挥 1250 mAh/g 的比容量(0.2 C)。循环充放电 100 次后,仍可保持 916 mAh/g 的比容量。在 2 C 电流下循环充放电 450 次,容量保持率约为 98%。这表明该研究提出的零维 & 二维多级次复合纳米结构设计,发挥了石墨烯和多孔碳球的协同效应,有效地分散、限域硫正极,提高了电化学活性、避免了硫的穿梭效应,为开发高容量、长循环性能锂硫电池以及其它储能器件提供了新的思路。

(来源:中国科学院电工研究所)