

# 石墨烯薄膜修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极制备及性能

程修文, 刘惠玲, 王 璞, 陈清华, 张 健

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

**摘 要:** 为提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的可见光催化活性, 采用阳极氧化法制备了高度有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 利用阳极电化学沉积构筑了石墨烯薄膜修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极, 并利用扫描电子显微镜、X-射线光电子能谱及紫外-可见漫反射光谱对其表面形貌、组成结构及光吸收性能进行表征。结果表明: 石墨烯有效地修饰在 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面, 且以透明薄膜形式存在。此外, 石墨烯薄膜修饰显著拓展了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的可见光响应范围。以甲基蓝为探针分子, 考察了阳极沉积电压及沉积时间对所制备石墨烯薄膜/TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极光催化性能的影响。结果表明: 阳极沉积电压为 +0.8 V、沉积时间为 10 min 时, 制备的石墨烯薄膜/TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极对甲基蓝的光催化降解效果最佳。模拟太阳光光照 120 min 对甲基蓝的降解率为 65.9%, 是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极的 1.35 倍。

**关键词:** 石墨烯薄膜/TiO<sub>2</sub> 纳米管; 光电极; 光催化; 甲基蓝

中图分类号: O643; O644; O649

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)06-0030-04

## Preparation and performance of graphene film decorated TiO<sub>2</sub> nano-tubes photoelectrode

CHENG Xiuwen, LIU Huiling, WANG Pu, CHEN Qinghua, ZHANG Jian

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

**Abstract:** To improve the visible light photocatalytic (PC) activity of TiO<sub>2</sub> photocatalyst, the well-aligned TiO<sub>2</sub> nano-tubes (TiO<sub>2</sub> NTs) were in-situ grown by anodization of Ti foils, and the graphene film was anodic electrodeposited onto the aforementioned TiO<sub>2</sub> NTs to constructed graphene film decorated TiO<sub>2</sub> NTs (GF/TiO<sub>2</sub> NTs) photoelectrode. Apparent morphology, surface composition and light absorption ability of the resulting photoelectrodes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-visible light diffuse reflection spectroscopy (UV-vis DRS). It was found that the graphene were successfully decorated onto the surface of TiO<sub>2</sub> NTs electrode, and existed as the transparent film. In addition, the light absorption of GF/TiO<sub>2</sub> NTs photoelectrode was greatly red-shifted to visible light region. Furthermore, the methyl blue (MB) was served as the probing molecules, and the effects of deposition voltage and deposition time on the PC performances were mainly investigated. It was found that when the deposition voltage and applied time were +0.8 V and 10 min, respectively, the optimal photodecomposition of MB could be obtained. Under the simulated sunlight irradiation within 120 min, the 65.9% degradation rate of MB could be achieved, which was 1.35 time larger than that of pristine TiO<sub>2</sub> NTs photoelectrode.

**Keywords:** GF/TiO<sub>2</sub> NTs; photoelectrode; photocatalysis; methyl blue

在众多的半导体家族中, TiO<sub>2</sub> 以价格低廉、性

质稳定、抗光和化学腐蚀、催化活性高等众多优点成为使用最为广泛的光触媒<sup>[1]</sup>。然而也存在一定缺陷<sup>[2-4]</sup>: TiO<sub>2</sub> 属于宽带隙半导体, 带隙能为 3.0~3.2 eV (锐钛矿为 3.2 eV, 金红石为 3.0 eV), 只能响应波长小于 387 nm 的紫外光, 而紫外光仅占太阳光谱中的 2%~4%; TiO<sub>2</sub> 体系内因较高的光生电子-空穴复合机率显著降低了量子产率及光催化活性, 进而限制了其实际应用; 虽然粉体 TiO<sub>2</sub> 具有较

收稿日期: 2013-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51178138); 国家创新团队资助项目(51121062); 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)资助项目(2010DX03, QA201416).

作者简介: 程修文(1984—), 男, 博士研究生;  
刘惠玲(1964—), 女, 教授, 博士生导师.

通信作者: 刘惠玲, hlliu2002@163.com.

高的光催化活性,但存在着分离回收困难、难重复利用等缺点.因此,如何有效地提高 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的使用寿命与光生载流子的分离效率及对太阳光的利用率成为当前研究的热点.

新型的一维纳米结构如纳米线、纳米带及纳米管等由于具有较高的表面与体积比及独特的尺寸效应和良好的光吸收性能有效地解决了上述难题<sup>[5-6]</sup>.为了进一步提高催化剂对绿色能源“太阳光”的利用率,对一维 TiO<sub>2</sub> 纳米结构进行了大量的改性工作.主要表现在半导体复合、染料光敏化、贵金属沉积及元素掺杂等.sp<sup>2</sup> 杂化的二维石墨烯因其独特的电学、机械学及热学性质而受到越来越多的关注.设计和开发 TiO<sub>2</sub> 光催化剂与石墨烯的复合材料可以同时调控材料的电子传递性能、光吸收性能、化学稳定性能与光催化性能<sup>[7-8]</sup>,从而具有良好的应用前景.本研究首先利用阳极氧化法在 Ti 箔上原位生成 TiO<sub>2</sub> 纳米管,再利用阳极电化学沉积构筑了石墨烯薄膜/TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极,重点考察了阳极沉积电位及沉积时间对石墨烯薄膜/TiO<sub>2</sub> 纳米管光电极光催化性能的影响.并结合 SEM、XPS 及 DRS 测试对其结构及形态进行了分析,初步探讨了还原石墨烯修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化活性提高的机制.

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

钛箔(纯度>95%)购自长沙力元新材料公司和上海利九精密合金有限公司.丙酮、氢氟酸、硝酸、无水乙醇、氟化铵、丙三醇、硫酸、五氧化二磷、高锰酸钾、过硫酸钾、双氧水、盐酸、水合肼及甲基蓝等均为国药集团分析纯化学试剂,实验用水为去离子水.

### 1.2 石墨烯的制备

氧化石墨烯根据 Xu 等<sup>[9]</sup>的方法制备.为获得石墨烯,首先将氧化石墨烯置于水合肼中处理 30 min,再用 0.1 mol·L<sup>-1</sup>的 HCl 与去离子水反复冲洗,最后将所得样品在 80 °C 烘箱中真空干燥,待用.

### 1.3 GF/TiO<sub>2</sub> NTs 光电极的制备

利用阳极氧化法在金属钛箔(有效面积为 40 mm×10 mm×0.5 mm)上原位氧化生成 TiO<sub>2</sub> NTs 光电极<sup>[10]</sup>.氧化之前,钛箔依次经过丙酮、无水乙醇及去离子水超声清洗除油 10 min,然后在混酸 V(HF):V(HNO<sub>3</sub>):V(H<sub>2</sub>O)=1:4:5 中化学抛光 30 s,最后用大量去离子水将表面的残油与酸冲洗干净,105 °C 烘干待用.在 40 °C 恒温水浴中,Ti 箔为阳极,Pt 片为阴极,0.5%(质量

分数)氟化铵和 60%(体积分数)丙三醇的水溶液电解液中进行阳极氧化.直流电压为 20 V,反应时间为 2 h.待反应完成后,将所得无定型的 TiO<sub>2</sub> NTs 光电极用去离子水反复冲洗,然后置于 105 °C 烘箱中干燥 4 h,最后于马弗炉中 500 °C 退火处理 2 h,即得到 TiO<sub>2</sub> NTs 光电极.

石墨烯薄膜修饰的 TiO<sub>2</sub> NTs (GF/TiO<sub>2</sub> NTs) 光电极采用阳极电化学沉积的方法制备.电化学沉积过程中以 100 mg·L<sup>-1</sup>的石墨烯水溶液与 0.5 mol·L<sup>-1</sup>硫酸钠的混合液为沉积液,以上述制得的纯 TiO<sub>2</sub> NTs 电极为阳极,Pt 片为阴极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.在一定电压下电沉积一定时间后取出,用大量去离子水反复冲洗干净,最后于 70 °C 下真空干燥 4 h 即可得到石墨烯薄膜修饰的 TiO<sub>2</sub> NTs 光电极.

### 1.4 表征

采用美国康泰公司生产的 Quanta 200F 扫描电子显微镜(SEM)对光电极进行表面形貌观察.X-射线光电子能谱(XPS)测试在美国物理电子公司生产的 PHI-5700 上进行,X 射线源采用 AlK<sub>α</sub>(hν=1486.6 eV)射线,以仪器污染碳 C1s(结合能为 284.6 eV)作能量校正.紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)测试在 UV-2550 上进行,以 BaSO<sub>4</sub> 作参比校正.

### 1.5 光催化活性测试

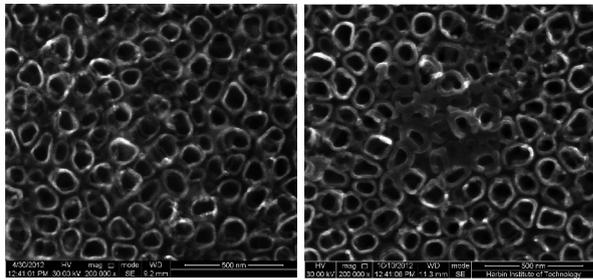
以甲基蓝(MB)的液相光催化降解来评估 GF/TiO<sub>2</sub> NTs 光电极的光催化性能,降解中间产物没有检测.光催化反应在自制的光反应装置中进行,且整个过程中均采用自制的空气曝气器向溶液中充加空气,流量为 0.5 L·min<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>.将 GF/TiO<sub>2</sub> NTs 垂直置于 80 mL 5 mg·L<sup>-1</sup>的 MB 溶液中避光搅拌 30 min,待吸附-脱附平衡后,开启氙光源(35 W)开始计时,每隔 20 min 取样一次,利用紫外-可见分光光度计在 600 nm 处的特征吸收峰值检测 MB 的质量浓度,去除率通过  $(\rho_0 - \rho_t)/\rho_0$  计算,其中  $\rho_0$  和  $\rho_t$  分别为原始的和 t 时间 MB 的质量浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为纯 TiO<sub>2</sub> NTs 和 GF/TiO<sub>2</sub> NTs 光电极的 SEM 图.由图 1(a)可见,纯 TiO<sub>2</sub> NTs 管径为 120 nm,管壁为 20 nm.由图 1(b)可以看出,阳极电化学沉积石墨烯并没有使 TiO<sub>2</sub> NTs 光电极的表面形貌发生明显变化.但是,GF/TiO<sub>2</sub> NTs 表面出现了表面平滑且透明的石墨烯薄膜,分布不均

匀.这种不均匀性主要是由于  $\text{TiO}_2$  NTs 表面各处的缺陷不一样,  $\text{TiO}_2$  NTs 管口沉积的石墨烯层数不一致引起的<sup>[12]</sup>.



(a) 纯  $\text{TiO}_2$  NTs (b)  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs

图1 光电极的 SEM

## 2.2 XPS 分析

采用 XPS 进一步确定  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极中石墨烯的表面价态,结果如图 2 所示.从  $\text{C}1s$  精细 XPS 图可以看出,  $\text{C}1s$  出现了 4 个吸收峰,其中 284.6 eV 处的吸收峰为  $\text{sp}^2$  杂化的  $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{H}$  键,而另外 3 个结合能分别在 286.7、287.4 和 288.9 eV 处的特征峰则为  $\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  与  $\text{O}-\text{C}=\text{OH}$  的特征吸收,这表明采用阳极电化学沉积法成功将石墨烯修饰在  $\text{TiO}_2$  NTs 光电极表面<sup>[13]</sup>.有文献指出<sup>[7-8]</sup>,石墨烯可以有效促进光生载流子的流动与转移,从而抑制光生电子-空穴对的复合,延长光生载流子的生命周期,从而显著提高  $\text{TiO}_2$  NTs 的光催化活性.

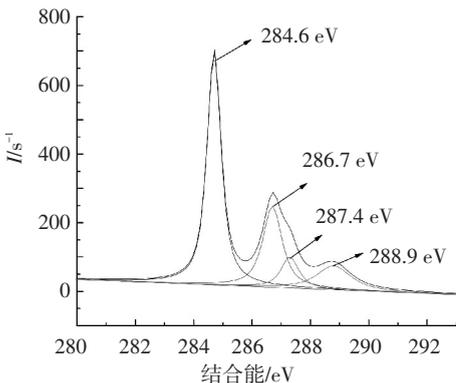


图2  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极中  $\text{C}1s$  的 XPS

## 2.3 UV-vis DRS 分析

为考察石墨烯薄膜沉积前后  $\text{TiO}_2$  NTs 光电极对光吸收性能的影响,进行紫外-可见漫反射光谱测试,结果如图 3 所示.可以看出,纯  $\text{TiO}_2$  NTs 光电极在紫外光区有较强的吸收,这主要是由其自身能带结构特性引起的<sup>[14]</sup>.然而,当电化学沉积石墨烯薄膜后,  $\text{TiO}_2$  NTs 不仅在紫外光区有增强的光吸收性能,在可见光区也有明显的光吸收,这主要是修饰的石墨烯薄膜引起的.由此可以判断对  $\text{TiO}_2$  NTs 进行表面修饰石墨烯增强了紫外光的吸收,还拓展了其可见光的吸收.良好的可

见光吸收性能预示着  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极将具有良好的太阳光催化活性.

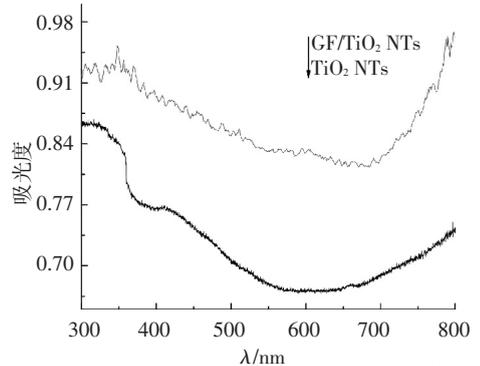


图3 纯  $\text{TiO}_2$  NTs 和  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极的紫外-可见漫反射光谱

## 2.4 沉积时间的影响

图 4 为 +0.8 V 时不同沉积时间下制备的  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极对 MB 降解率的影响.可以看出,暗吸附 30 min 对 MB 的去除率仅为 1.6% 左右.此外,随着阳极电化学沉积时间的延长,MB 降解率逐渐升高.当沉积时间为 10 min 时,  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极对 MB 的降解率最佳,模拟太阳光下光照 120 min 对 MB 的降解率达 65.9%.进一步延长沉积时间,MB 的降解率反而降低.这主要是因为沉积时间过短,在  $\text{TiO}_2$  NTs 光电极上修饰的石墨烯薄膜过少,光生电子向石墨烯转移被肖特基 (Schottky) 势垒所俘获的数量较少<sup>[15]</sup>,大部分光生电子-空穴发生复合,从而光催化效率较低;而沉积时间过长,在  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极中石墨烯薄膜的片层较厚,阻碍了  $\text{TiO}_2$  NTs 对光的吸收,降低了光生电子-空穴对的产生量.同时,当  $\text{TiO}_2$  NTs 光电极表面上沉积的石墨烯薄膜过厚时,会严重阻碍  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 上光生电子空穴对的传递,从而降低光催化活性.

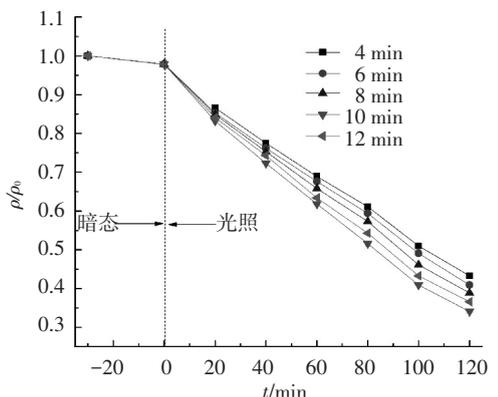


图4 +0.8 V 时不同沉积时间对甲基蓝降解率的影响

## 2.5 沉积电压的影响

图 5 为 10 min 时不同阳极沉积电压下所制备的  $\text{GF}/\text{TiO}_2$  NTs 光电极对 MB 降解率的影响.可以看出,光照 120 min,纯  $\text{TiO}_2$  NTs 对 MB 的降解率仅

为48.7%。而TiO<sub>2</sub> NTs经过表面修饰石墨烯薄膜后,光催化活性显著增强。随着沉积电压的升高,GF/TiO<sub>2</sub> NTs光电极的光催化活性逐渐升高。当沉积电压为+0.8 V时,GF/TiO<sub>2</sub> NTs光电极对MB的降解率最佳。模拟太阳光下光照120 min对MB的降解率达65.9%。进一步提高阳极沉积电压,MB的降解率反而降低。这主要是由于沉积电压过大导致沉积的石墨烯薄膜过厚,这与Liu等<sup>[16]</sup>的结果一致。过厚的石墨烯薄膜覆盖在TiO<sub>2</sub> NTs表面严重影响了其对光的吸收,从而导致产生的光生电子-空穴对减少,最终导致光催化活性的下降。

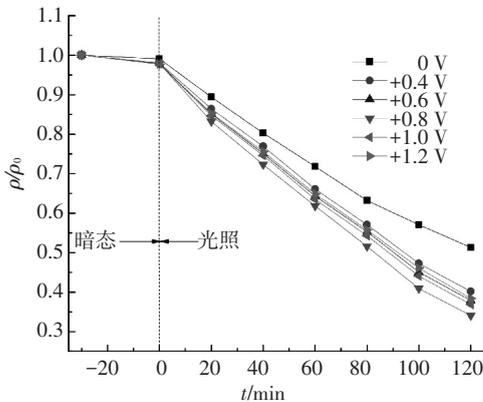


图5 10 min时不同沉积电压对甲基蓝降解率的影响

### 3 结论

1) 采用阳极氧化法在金属Ti箔上原位生成TiO<sub>2</sub>纳米管,再利用阳极电化学沉积法成功制备了石墨烯薄膜修饰的TiO<sub>2</sub>纳米管光电极。

2) SEM及XPS结果表明,石墨烯有效地修饰在TiO<sub>2</sub> NTs表面,且以薄膜形式存在。DRS分析结果表明,石墨烯薄膜修饰显著提高了TiO<sub>2</sub> NTs光电极的光吸收性能。

3) 当阳极沉积电压为+0.8 V、沉积时间为10 min时,对甲基蓝的光催化降解效果最佳。模拟太阳光下光照120 min对甲基蓝的降解率可达65.9%,是纯TiO<sub>2</sub> NTs光电极的1.35倍。

### 参考文献

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photocatalysis of wastewater at a semiconducting electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.

[2] LINSEBIGLER A L, LU G Q, YATES J T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 735-758.

[3] CHENG X W, LIU H L, CHEN Q H, et al. Preparation and characterization of palladium nano-crystallite decorated TiO<sub>2</sub> nano-tubes photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic efficiency for degradation

of diclofenac [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 254/255: 141-148.

- [4] HOFFMAN M R, MARTIN S T, CHIO W Y, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95: 69-96.
- [5] SHIN K, SEOK S, IM S H, et al. CdS or CdSe decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays from spray pyrolysis deposition: use in photoelectrochemical cells [J]. *Chemical Communication*, 2010, 46: 2385-2387.
- [6] WANG J, ZHANG W D. Modification of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays by graphite-like C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high visible light photoelectrochemical activity [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 71: 10-16.
- [7] YUN J H, WONG R J, NG Y H, et al. Combined electrophoretic deposition-anodization method to fabricate reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanotube films [J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 8164-8172.
- [8] SONG P, ZHANG X Y, SUN M X, et al. Graphene oxide modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: enhanced visible light photoelectrochemical properties [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 1800-1804.
- [9] XU Y R, BAI H, LU G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2008, 130: 5856-5857.
- [10] CHENG X W, LIU H L, CHEN Q H, et al. Comparative study of photocatalytic performance on different TiO<sub>2</sub> nano-tubes arrays [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 566: 120-124.
- [11] CHENG X W, LIU H L, CHEN Q H, et al. Construction of N, S codoped TiO<sub>2</sub> NCs decorated TiO<sub>2</sub> nano-tube array photoelectrode and its enhanced visible light photocatalytic mechanism [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 103: 134-142.
- [12] 万斌, 陈鸣波, 周细应, 等. Ag/TiO<sub>2</sub>纳米管的制备及其光催化性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 11 (38): 2012-2016.
- [13] AKHAVAN O, ABDOLAHAD M, ESFANDIAR A, et al. Photodegradation of graphene oxide sheets by TiO<sub>2</sub> nanoparticles after a photocatalytic reduction [J]. *Journal of Physics Chemistry C*, 2010, 114: 12955.
- [14] CHENG X W, YU X J, XING Z P. One-step synthesis of visible active C-N-S-tridoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst from biomolecule cystine [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 7644-7650.
- [15] O' HAYRE R, NANU M, SCHOONMAN J, et al. Mott-schottky and charge transport analysis of nanoporous titanium dioxide films in air [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 4809-4814.
- [16] LIU C B, TENG Y R, LIU R H, et al. Fabrication of graphene films on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photocatalytic application [J]. *Carbon*, 2011, 49: 5312-5320.