



全国中文核心期刊  
中国科技核心期刊

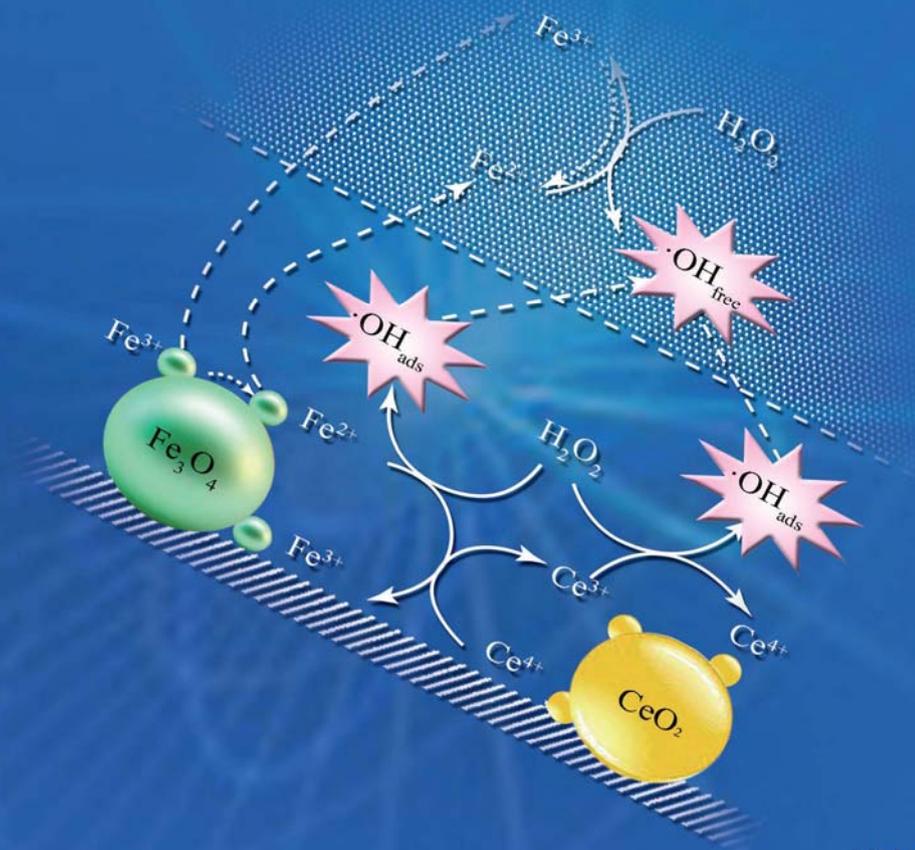
# 环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering

## 封面文章

磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用

展思辉, 张宇, 朱丹丹, 等, 2016, 10(1): 1-11



中国科学院  
生态环境研究中心

主办



科学出版社

出版

Vol. 10 No. 1

2016.1

## 目次

### 综 述

磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒的制备及在水处理中的应用 ..... 展思辉 张宇 朱丹丹 邱明英 于雯超 史强 (1)

### 水 污 染 防 治

人工湿地对水产养殖废水典型污染物的去除 ..... 黄翔峰 王坤 陈国鑫 陆丽君 刘佳 (12)

选矿废水中黄药的生化处理 ..... 夏丽娟 胡学伟 张雅琳 靳松望 王亚冰 (21)

增强型中空纤维膜生物反应器处理污水 ..... 赵微 肖长发 权全 胡晓宇 环国兰 (27)

TEMPO 氧化微晶纤维素和马来酸酐接枝微晶纤维素的制备及对 Cu<sup>2+</sup> 的吸附 ..... 杨阳 王一宁 潘远凤 肖惠宁 (33)

利用活性氧分子消除污水中的 COD ..... 白敏蔚 毛首蕾 李超群 周建纲 (38)

污水颗粒尺寸分布对深度过滤中雌激素去除的影响 ..... 胡碧波 阳春 刘达 (43)

于桥水库溶解性有机碳分布特征及三卤甲烷的生成势 ..... 牛志广 魏晓婷 张颖 (48)

不同 pH 下纳米级天然黄铁矿对水中 ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的去除规律 ..... 丁峰 钱天伟 丁庆伟 赵东叶 崔晋艳 王莉霄 (55)

聚酰胺小球负载 *Comamonas* sp. (bdq06) 生物降解水中的喹啉 ..... 蔺烧 陈瑜 郭树君 邵德武 耿直 霍明昕 刘志强 朱遂一 (60)

草酸改性柚子皮对废水中镉离子的吸附性能 ..... 毛艳丽 康海彦 吴俊峰 (65)

合肥城郊典型排水沟渠沉积物磷形态及其释放风险 ..... 唐文坤 李如忠 钱靖 金菊良 常笑 (73)

新型缓释碳源的制备及其性能 ..... 王润众 郝瑞霞 赵文莉 (81)

乳液电纺纤维膜固定化漆酶及其对水中酚类污染物的降解 ..... 袁钰 代云容 宋永会 于彩虹 (88)

螺蚌和沉水植物搭配对微污染水体的净化作用 ..... 李雪娟 和树庄 常学秀 谭福广 申意 陆福田 侯文通 (95)

HRT 和 SRT 对 AO 工艺去除四环素及耐药菌的影响 ..... 郑宇 黄满红 陈亮 徐奇 (103)

对乙酰氨基磺酰氯生产废水的 UASB 处理及硫酸盐的影响 ..... 李伟成 张红 戚伟康 牛启桂 刘宇宇 李玉友 高迎新 (110)

炼化污水的厌氧生物预处理技术 ..... 王宇 许双双 阎光绪 王庆宏 李敏 马文峰 马静园 郭绍辉 (115)

多胺改性 PGMA-DAAM 树脂的合成及对 Pb<sup>2+</sup> 的吸附性能 ..... 杨迎霞 宋明超 陶子元 刘春萍 (121)

光催化剂磷酸钾的制备及结构表征 ..... 刘天成 黄家卫 王天丽 唐光阳 贾丽娟 王博涛 王红斌 (127)

重庆市加油站周边浅层地下水中石油烃污染调查与特征分析 ..... 赵丽 张韵 郭劲松 张丹 邓春光 (131)

太湖地区典型降雨水稻田径流污染物输出特点及相关性分析 ..... 陈育超 李阳 于海明 乔斌 孙井梅 (137)

铁屑耦合生物麦饭石的 PRB 系统修复含铬酸根与硝酸根地下水 ..... 狄军贞 朱志涛 戴男男 江富 (145)

山核桃加工废水的成分测定与分析 ..... 张贝贝 刘文洪 李俊峰 叶志青 (150)

煤基活性炭的改性及其对含铜废水的吸附性能 ..... 吕游 刘树根 谢容生 宁平 谷俊杰 (157)

以养殖固体废弃物发酵产物为碳源的 SND 系统的脱氮除磷效果 ..... 成小婷 罗国芝 李丽 谭洪新 (163)

石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合物的制备及其光催化性能 ..... 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

剩余污泥对活性黑和酸性大红混合染料的吸附 ..... 王春英 黄平清 黄晓霞 刘茹 (175)

狭叶香蒲活性炭对 Cd<sup>2+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 的吸附及机理分析 ..... 舒艳 李科林 宋金凤 李冰 汤春芳 (181)

催化湿式氧化法处理垃圾渗滤液 ..... 蔡先明 秦侠 张丽 崔红蕊 (189)

印染废水中氮硫形态转化和去除效率 ..... 王学华 李蕾 刁新星 王浩 (194)

反硝化生物滤池用于再生水脱氮效能及动力学研究 ..... 唐海 高建峰 杨碧印 赵建树 张金松 (199)

TiO<sub>2</sub> 光催化耦合 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 体系对硝基苯酚的降解性能及动力学 ..... 唐海 沙俊鹏 颜酉斌 蔡昌凤 王军刚 (205)

铁碳微电解/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水 ..... 殷旭东 李德豪 毛玉凤 朱越平 刘正辉 (212)

生化-Fenton 氧化联合工艺处理石化净化水的回用 ..... 王泳超 李玉平 陈娟 (217)

模拟优化模型在地下水监测布井中的应用 ..... 熊锋 苏婧 翟秋敏 孙源媛 吴超 姜永海 席北斗 (223)

活性炭负载 CuO 催化过硫酸盐去除活性艳红 X-3B 染料 ..... 王宇轩 王应军 方明珠 (230)

生物接触氧化法应急处理原水突发性藻类污染 ..... 许骆 罗建中 邓俊强 刘敏强 (237)

次氯酸钠降解水中萘普生的效果 ..... 纪夏玲 吕文英 李富华 陈平 李若白 范斯娜 姚琨 张祥丹 刘国光 (243)

### 大 气 污 染 防 治

活性炭纤维负载功能化离子液体的脱硫性能 ..... 王建英 张丽喆 穆惠英 陈莹 胡永琪 (248)

滤袋式膜生物反应器净化二甲苯 ..... 徐孟孟 陈效 蒋轶锋 吴成强 (257)

电极配置对多针-板脉冲等离子体反应器放电特性的影响 ..... 董冰岩 周海金 施志勇 黄芸伟 丁奇岷 王晖 (262)

油茶果壳炭对油烟的吸附性能 .....	刘超 廖雷 覃爱苗	周江喜 彭娟(267)
防止中小型锅炉脱硫除尘一体化系统中引风机积灰振动的研究 .....		吕太 贺培叶(272)
程序升温脱附法测定活性炭上酯类有机物的脱附活化能 .....	任爱玲 孟少左 田森	张丁超 韩梦非(277)
大流量低浓度 VOCs 气体二次吸附浓缩净化技术开发 .....		
.....	苟志萌 李照海 何娇 羌宁 覃兰雪	徐素玮 曹熠(283)
挥发性有机物生物增溶性能及效果 .....		王国惠 许亚楠 李慧敏(289)
制备条件对锰氧化物 SCR 脱硝性能的影响 .....	刘育松 高凤雨 唐晓龙 易红宏	赵顺征 曹雨萌(295)

## 固体废物处置

水泥回转窑共处置含砷污泥 .....	熊正为 朱雷 杨博豪 魏清伟 陆森(301)	
进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响 .....	王光远 李文哲 李 雷 蔡康妮 王忠江(306)	
城市污泥过热蒸汽薄层干燥初始段凝结特性 .....	张绪坤 孙瑞晨 王学成 温祥东 吴起 邢普(311)	
家电报废量预测模型与安徽省实例分析 .....	刘志峰 张雅堃 黄海涛 薛亚琼 王玲(317)	
药渣与煤共热解动力学模型及逸出气红外特性分析 .....	刘宝宣 蒋旭光 吕国钧 王飞 池涌 严建华(323)	
温度对热水解预处理高含固污泥特性的影响 .....	程瑶 韩芸 卓杨 代璐 彭党聪(330)	
疏浚底泥固化改性资源化利用技术 .....		武博然 柴晓利(335)
利用旋转炉热解城市污泥的产物特性 .....	王学涛 张兴宇 徐斌 兰维娟(343)	
次氯酸钠氧化废轮胎胶粉对改性沥青性能的影响 .....		
.....	于凯 张琛 王欢 张楠 陆宇鹏 李彤彤 李沁宇 刘双喜(350)	
聚乙烯醇/超细羽绒粒子共混膜的制备及其染料吸附动力学 .....		
.....	陈凤翔 谢文雅 董兵海 王世敏 赵丽 许祖勋 万丽(355)	
以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛 .....	周慧云 徐婷婷 陈彦广 解聪浩 宋华(360)	
核桃壳骨架构建剂对污泥脱水性能的影响 .....	董凌霄 丁绍兰 谢林花 蔡丽 杨慧佳(365)	
巢湖蓝藻酸提取液提高玉米秸秆的酶解效率 .....	吴玉杰 王进 崔康平 洪天求 岳正波(370)	
稻壳基高比表面积介孔活性炭的制备与表征 .....	薛广钊 侯贵华 乔仁静 董鹏玉 张勤芳(375)	
改性油菜秸秆对 Co(II) 的吸附 .....		汪洋 吴纓(379)
化工污泥轻质填料的制备及其应用 .....	俞敏洁 胡俊 孙婧 李溪 徐炎华(385)	
不同碱剂对污泥与餐厨垃圾联合厌氧发酵产氢余物产甲烷的影响 .....	郑育毅 林鸿 林志龙 罗鸿信 刘常青(393)	
废弃 LCD 面板金属钢的超声协同浸出 .....	庄绪宁 李英顺 杨义晨 胡冰倩 赵颖璠(399)	
脉冲电场在污泥处理中的应用 .....	姜俊杰 梁美生 李伟 裴旭倩(405)	

## 土壤污染防治

外源铅在不同类型土壤的形态转化 .....		宋波 曾炜铨(410)
荧光假单胞菌产铁载体对油菜吸收砂基和水基中镉的影响 .....	晋银佳 刘文 朱跃 王丰吉(415)	
再生水灌溉区土壤对头孢噻肟的吸附特征 .....	虞敏达 张媛 张慧 檀文炳 高如泰 席北斗 杨津津(421)	
化学氧化法治理焦化厂 PAHs 污染土壤 .....	杨勇 张蒋维 陈恺 李忠博 李洪旺 牛静 王瑜瑜(427)	
循环流化床燃煤固硫灰改良云南红粘土 .....	李勇辉 王群英 邓庆德 景文斌 张石华(432)	

## 生态修复工程

不同沉水植物组配对北大港水库水体净化效果的影响 .....	常素云 吴涛 赵静静(439)
生态修复工程对城市内河水体细菌多样性的影响 .....	唐方园 张秋芳 周阳靖 陈力行 徐继荣 程军蕊(445)
组合型生态浮床处理农家乐污水 .....	王郑 崔康平 许为义 孟蓉 孙鹏 陈鸿汉(455)
微宇宙法研究环境因子对南方典型梯级水库群藻类生长的影响 .....	周利 朱嘉成 朱佳 高静思(461)

## 环境生物技术

水葫芦多环芳烃含量及其与脂肪含量的关系 .....	杨海燕 郭金鹏 卢少勇 曲洁婷 贾九敏(467)
金鱼藻对不同扰动方式下悬浮物的生理响应 .....	张翠英 王丽萍 万蕾 张后虎(473)
以不同底物和苯胺为燃料的微生物燃料电池的产电特性 .....	佟海龙 黄力群 何燕 刘解答 刘承鸿 于荆(480)
含固率和电极间距对牛粪发酵产电性能的影响 .....	王成显 张艺臻 吴淑娜 张小梅 沈建国 丁仕林 辛言君(485)

## 工程实例

城镇污水处理厂的综合绩效评价 .....	魏亮 陈滢 刘敏 翟宇超(490)
膜工艺在电镀废水处理工程中的应用 .....	夏仙兵 蔡邦肖 缪佳 林建平 倪政(495)

## 环境监测与评价

SPE-HPLC 法检测环境水样中的痕量三氯卡班 .....	朱开杭 曾庆玲 沈春花 周真明 李飞(503)
--------------------------------	-------------------------

# 石墨烯/TiO<sub>2</sub> 复合物的制备及其光催化性能

张宏忠<sup>1,2</sup> 秦小青<sup>1</sup> 王明花<sup>1,2\*</sup>

(1. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 郑州 450001; 2. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 郑州 450000)

**摘要** 为拓展二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)在可见光区的光响应范围,在140℃水热条件下制备了不同氧化石墨烯含量的石墨烯/二氧化钛(RGO/TiO<sub>2</sub>)复合材料。利用X-射线粉末衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等对材料进行了表征。以甲基橙为目标污染物,研究了在模拟太阳光和紫外光照下TiO<sub>2</sub>和RGO/TiO<sub>2</sub>对甲基橙的光催化降解性能。结果表明,TiO<sub>2</sub>和GO复合后,TiO<sub>2</sub>由原来单一的金红石型转变为金红石型和锐钛矿型并存,出现了混晶效应;在模拟太阳光的条件下,复合材料的催化活性均高于TiO<sub>2</sub>本身;光照4h后80mg氧化石墨烯添加量制备的复合材料对甲基橙的光催化降解率达到69.58%,是TiO<sub>2</sub>的1.65倍;在紫外光照1.5h时,复合材料对甲基橙的降解率达到了70%。由此可知,石墨烯的存在能够促进TiO<sub>2</sub>半导体中电子和空穴的有效分离,显著提高了TiO<sub>2</sub>光催化剂对可见光的响应。

**关键词** 纳米TiO<sub>2</sub> 氧化石墨烯 水热法 光催化 甲基橙

中图分类号 0643.3 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)01-0169-06

## Preparation and photocatalytic performance of RGO/TiO<sub>2</sub> nano-composite material

Zhang Hongzhong<sup>1,2</sup> Qin Xiaoqing<sup>1</sup> Wang Minghua<sup>1,2</sup>

(1. School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Henan Province Zhengzhou 450000, China)

**Abstract** Hydro-thermal method was adopted to prepare RGO/TiO<sub>2</sub> composite photocatalyst materials with various addition of graphite oxide under 140℃ in order to expand titanium dioxide's response to visible light. The materials were characterized by X ray diffractometry, scanning electron microscope etc. The activities of these photocatalysts were evaluated by photodegradation of methyl-orange irradiated under simulated sunlight and UV light. The results indicated that TiO<sub>2</sub>'s single anatase phase turned into anatase-rutile mixed phase after TiO<sub>2</sub> and GO complex. The photocatalytic activities of nanocomposites were better than those of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with simulated sunlight irradiating. The photocatalytic degradation efficiency of the the nanocomposites degradation rate reached 69.58%, 1.65 times as much as pure TiO<sub>2</sub>. Photodegradation rates of RGO/TiO<sub>2</sub> composites for methyl orange under UV light irradiation reached 70% when radiated 1.5 hours. It could be seen that the exist of reduced graphene oxide nanosheets can improve the efficiency of TiO<sub>2</sub> response to visible light by promoting the effective separation of electron-hole pair in TiO<sub>2</sub>, and it significantly improved the TiO<sub>2</sub> photocatalyst respond to visible light.

**Key words** titanium dioxide; graphite oxide; photocatalysis; hydrothermal method

随着工业化进程的加快污水排放量日益增多,在众多污水处理方法中,光催化技术兼具能源消耗低、反应条件温和可控、不会引起二次污染等优点,被认为是最具有应用价值的污水处理方法<sup>[1,2]</sup>。纳米TiO<sub>2</sub>作为一种集廉价高效、无毒无害优点于一身的光催化剂,已被广泛应用于降解有机污染物的领域里<sup>[3]</sup>。然而,TiO<sub>2</sub>自身是一种宽带隙的半导体,只能吸收太阳光中不到4%的紫外光,此外,TiO<sub>2</sub>还存在着载流子极容易发生复合的问题,材料自身的缺陷阻碍了其作为光催化材料的实际应用<sup>[4,5]</sup>。近年来,人们专注对TiO<sub>2</sub>光催化剂方面的改性研

究,主要有半导体光催化剂的复合<sup>[6,7]</sup>、催化剂表面贵金属的沉积<sup>[8,9]</sup>、催化剂的离子掺杂<sup>[10]</sup>、形成中孔结构以及光敏性<sup>[11]</sup>等。也有许多关于新型碳材料的报道,比如石墨烯<sup>[12]</sup>、碳纳米管<sup>[13]</sup>、富勒烯<sup>[14]</sup>等

基金项目:河南省高校科技创新人才计划支持计划(2013HASTIT031);

郑州轻工业学院校内基金资助项目(2013XJJ002)

收稿日期:2014-09-16; 修订日期:2015-01-06

作者简介:张宏忠(1968-),男,博士,教授,主要从事环保及三废综合利用等方向的研究。E-mail:zhz@zzuli.edu.cn

\* 通讯联系人: E-mail: wangminghua@zzuli.edu.cn

与光催化剂掺杂形成复合材料,用来增强了材料对有机污染物的光催化性能。刘辉等<sup>[4]</sup>采用采用水解技术制备了石墨烯/二氧化钛复合光催化剂。研究表明,在可见光激发下因石墨烯共轭结构中  $sp^2$  杂化碳共振增强,复合光催化剂在可见光区具有较高的吸收强度。邓玲娟等<sup>[15]</sup>以氧化石墨和商业用  $TiO_2$  为前驱物,在  $150^\circ C$  水热条件下制备了二氧化钛/石墨烯复合物,以亚甲基蓝溶液模拟染料废水,研究了二氧化钛/石墨烯复合物在紫外光及可见光下的光催化效果。结果表明,复合物的光催化性能较商业用的二氧化钛有较大提高。耿静漪等<sup>[16]</sup>利用溶胶凝胶法原位制备了二氧化钛/石墨烯复合光催化剂研究了纯以及不同方法制备的复合光催化剂对亚甲基蓝及罗丹明 B 光催化降解性能,研究表明,通过 5 h 降解反应后,加入  $TiO_2$ -GE-2 的反应液中的罗丹明 B 降解率最高降解了 81% 加入  $TiO_2$  的反应液中的罗丹明 B 降解率最低只降解了 31% 加入  $TiO_2$ -GE-2 的反应液中的罗丹明 B 降解率居中降解了 52%。石墨烯具有较高的电子传输速率的特性,可以及时转移由  $TiO_2$  光激发产生的电子,从而降低  $TiO_2$  光生电子-空穴复合等问题。

本研究针对  $TiO_2$  存在带隙较宽,电子空穴分离效果较差等问题,通过掺杂石墨烯以拓展  $TiO_2$  对可见光的响应,促进了  $TiO_2$  半导体中电子和空穴的分离,提高了  $TiO_2$  的光催化效率。以 Hummers 氧化法制备氧化石墨,采用冷冻干燥和细胞粉碎技术制备了具有立体结构和较高的比表面积石墨烯,这大大增加了  $TiO_2$  在其表面的吸附量,促进了  $TiO_2$  半导体中电子和空穴的分离;以水热法制备了  $TiO_2$  和 (RGO/ $TiO_2$ ) 复合材料并对其表征。以甲基橙为目标污染物,研究了  $TiO_2$  和 (RGO/ $TiO_2$ ) 在模拟太阳光和紫外光照条件下对甲基橙的光催化降解性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

钛酸丁酯、石墨粉、硫酸铵、高锰酸钾等均为分析纯,甲基橙为化学纯,实验用水为去离子水。X-射线衍射仪 (D8 Advance 型),购于德国布鲁克公司;场发射扫描电镜 (JEM-2100),购于日本电子株式会社;紫外可见分光光度计 (UV-4802),购于上海尤尼柯科仪器有限公司。

### 1.2 GO 的制备

采用改良的 Hummers 法制备氧化石墨:将水热

反应釜、30 mL 浓硫酸、1 g 石墨粉、4 g 高锰酸钾在  $0^\circ C$  下冷冻 2 h。将冷冻处理后的原料加入水热反应釜中  $80^\circ C$  反应 1 h。取出反应釜,将釜中的混合物倒入烧杯中,此时溶液为土黄色。加入 150 mL 水搅拌,并滴加 3~5 mL  $H_2O_2$ ,溶液变为金黄色。搅拌 1 h 后静止,弃去上清液,产物用 5% 的盐酸和去离子水洗涂至 pH = 7,最后将产品在超声波细胞粉碎机中剥离 40 min,放入培养皿里冷冻干燥,取出研磨成粉。

### 1.3 RGO/ $TiO_2$ 复合材料的制备

分别将不同量的氧化石墨 (20、40 和 80 mg) 加入 40 mL 乙醇中超声波振荡 1 h,再加入 20 mL 盐酸和 10 mL 去离子水继续超声振荡 1 h;然后加入 0.36 g 硫酸铵搅拌 5 min;再缓慢滴加 4.0 mL 钛酸丁酯后搅拌 3 h;之后将所得混合溶液移入水热反应釜,置于鼓风干燥箱中  $140^\circ C$  下恒温反应 24 h;反应结束后,将反应最终产物用乙醇和去离子水洗涂至中性,于  $60^\circ C$  烘干,得到复合光催化剂 20 mg RGO/ $TiO_2$ 、40 mg RGO/ $TiO_2$ 、80 mg RGO/ $TiO_2$ 。作为对比,二氧化钛的制备的条件和方法同上。

### 1.4 光催化降解的甲基橙实验

取不同氧化石墨添加量制备的 RGO/ $TiO_2$  复合材料和纯  $TiO_2$  纳米材料各 0.08 g 放入烧杯中,加入 80 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液,超声 5 min 使催化剂在溶液中分散均匀,避光搅拌 0.5 h 以达到吸附-脱附平衡。以氙灯作为激发光源模拟太阳光,调整光强为  $100\text{ mW/cm}^2$ ,光源与液体表面的中心距为 8.5 cm。在  $25^\circ$  反应条件下,每次间隔 30 min 取出一定量的溶液,用  $0.22\ \mu\text{m}$  滤膜滤除催化剂,在 467.8 nm 处测其吸光度。根据不同时间段测出的吸光度,对照甲基橙的标准曲线,即可计算出样品的降解率。

紫外光照条件下降解甲基橙的实验,光强调整为  $7\text{ mW/cm}^2$ ,其余的实验条件不变。

$$W = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中:  $C_0$  为甲基橙的初始浓度;  $C_t$  为  $t$  时刻甲基橙的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析 (XRD)

由图 1 (A) 可知  $2\theta = 26.5^\circ$  对应石墨的 (002)<sup>[17]</sup> 面特征峰,由布拉格公式可以计算出石墨层之间的距离为 0.34 nm。由图 1 (B) (a) 可知,在  $2\theta = 11.0^\circ$  处出现了对应氧化石墨层状结构 (001)

面的特征衍射峰,而  $2\theta = 26.5^\circ$  的衍射峰没有出现,对应石墨的(002)面特征峰消失,这表明石墨发生了化学反应转化为了氧化石墨,根据布拉格公式可以计算出氧化石墨的片层间距为 0.80 nm。由图 1(B)(b)可知,在  $2\theta = 27.3^\circ$ 、 $36.0^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 、 $44.0^\circ$ 、 $54.3^\circ$ 、 $56.6^\circ$ 、 $62.7^\circ$  和  $69.8^\circ$  处的衍射峰,分别属于金红石矿(110)、(101)、(111)、(210)、(211)、(220)、(002)和(112)<sup>[18,19]</sup>晶面的衍射峰,由此可推测样品为金红石矿。和 TiO<sub>2</sub> 的谱线相比,复合材料的峰位置有明显变化。由图 1(B)(c)可知,在  $2\theta = 25.3^\circ$ 、 $68.8^\circ$  附近还出现了分别对应于锐钛矿 TiO<sub>2</sub>(101)、(116)晶面的衍射峰。TiO<sub>2</sub> 逐渐从金红石相转变为锐钛矿相,生成的 TiO<sub>2</sub> 是一种混晶,同时还可以看出材料复合之后,氧化石墨(001)面的特征峰消失了,这说明氧化石墨烯还原生成了石墨烯。另外,RGO 位于  $2\theta = 25^\circ$  处对应的(002)晶面的衍射峰被新生成的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 在  $2\theta = 25.3^\circ$  处强而尖锐的(101)晶面的衍射峰掩盖住了。

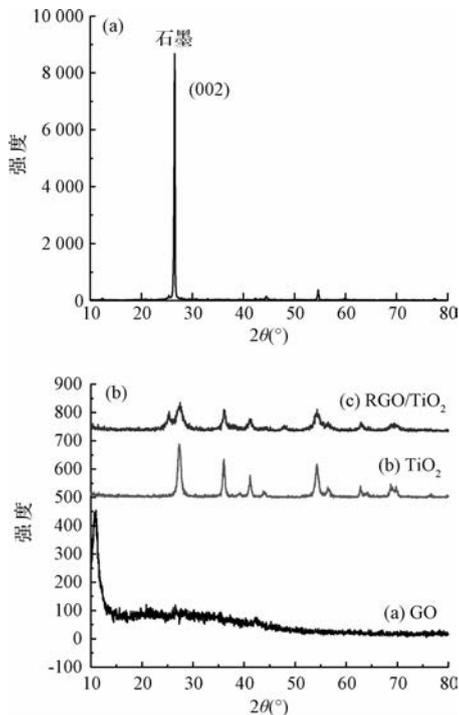


图 1 石墨、GO、TiO<sub>2</sub>、RGO/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectrum of graphite, GO, TiO<sub>2</sub>, RGO/TiO<sub>2</sub>

## 2.2 SEM 分析

由图 2(a)可以看出,由于含氧官能团的引入造成氧化石墨结构疏松,层间距变大,边缘部分因为氧化作用发生了卷曲呈褶皱状态。由于剥离的不彻底,片层结构和褶皱层状结构依然相互叠加在一起。

由图 2(b)可以看出,TiO<sub>2</sub> 颗粒团聚现象比较严重。由图 2(c)可以清楚地看到石墨烯薄如纱的层状结构,TiO<sub>2</sub> 粒子均匀地分布在石墨烯的片层上,石墨烯的引入大大减轻了 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的团聚现象。

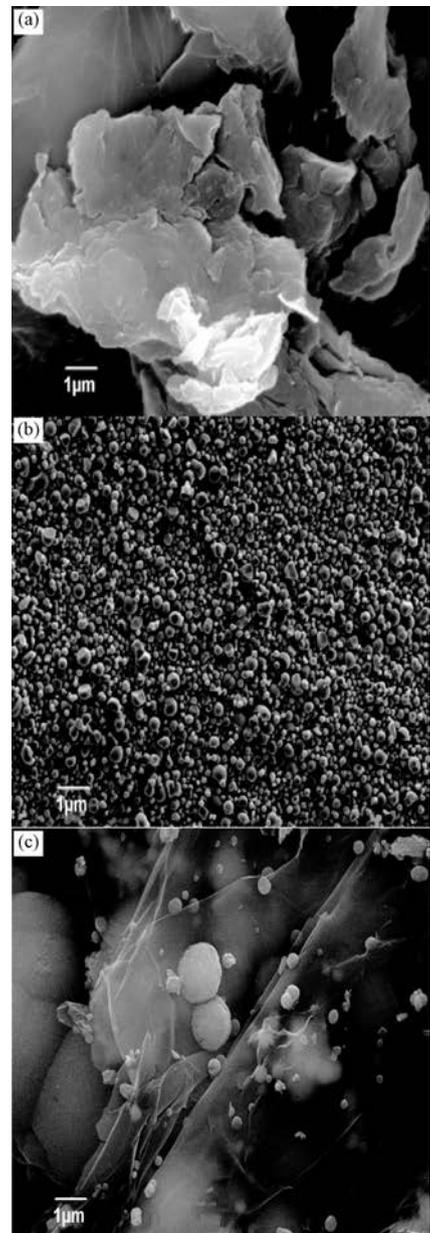


图 2 GO(a)、TiO<sub>2</sub>(b)、RGO/TiO<sub>2</sub>(c) 的 SEM

Fig. 2 SEM images of GO, TiO<sub>2</sub>, RGO/TiO<sub>2</sub>

## 2.3 TEM 分析

由图 3(a)可以看出 GO 氧化还原后获得单层的石墨烯,TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分散在石墨烯表面,粒径平均在 150 nm 左右。从图 3(b)可以清楚地看出晶格条纹,测得的局部条纹间隔是 0.35 nm,对应于 TiO<sub>2</sub> 的(101)晶面,这验证了 XRD 分析结果。

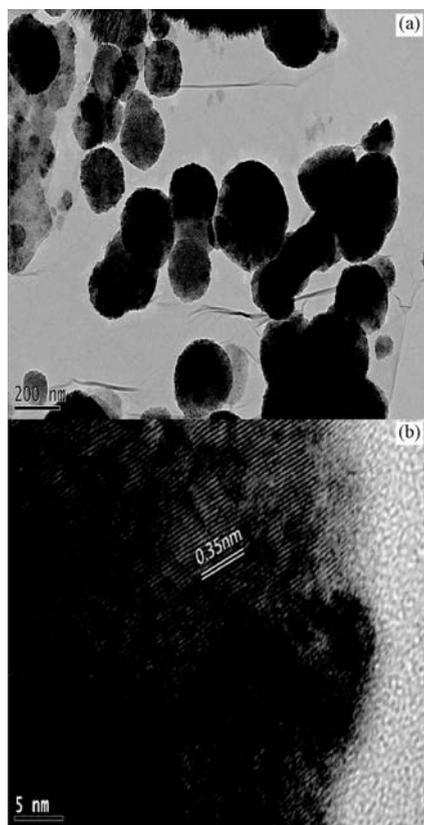


图3 RGO/TiO<sub>2</sub>的EM(a)和HRTEM(b)照片

Fig.3 TEM images and HRTEM image of RGO/TiO<sub>2</sub>

## 2.4 X射线能谱分析

由图4(a)可知,能谱图中显示有Ti 2s、Ti 2p、Ti 3p、O 1s和C 1s的特征峰。图4(b)是Ti 2p的XPS结果,位于459.3 eV和465.2 eV处出现2个峰,分别对应于Ti 2p<sub>1/2</sub>和Ti 2p<sub>3/2</sub>。谱带中心结合能459.3 eV对应于Ti<sup>4+</sup>氧化钛,其结合能比标准的458.7 eV大,表明样品酸性增加,更有利于有机污染物吸附在TiO<sub>2</sub>表面<sup>[20]</sup>。图4(c)是O 1s的XPS结果,其中位于530.1 eV和531.5 eV的峰分别是由Ti—O键和表面吸附水的一OH所引起。532.5 eV的峰对应于C—O键中的O,533 eV的峰对应的是化学吸附O,图D是C 1s的XPS结果,284.8、286.5、288.03和288.7 eV对应峰分别归属于污染碳(仪器校准)、C—O、C=O、O—C=O,其中C—O、C=O、O—C=O峰都很弱,表明样品的还原度很高,286.5 eV处C—O键的存在,证实了C原子取代了TiO<sub>2</sub>晶格中的Ti原子形成了Ti—O—C键<sup>[21]</sup>。

## 2.5 紫外-可见漫反射光谱分析

图5是140℃水热反应24 h条件下制备的纯

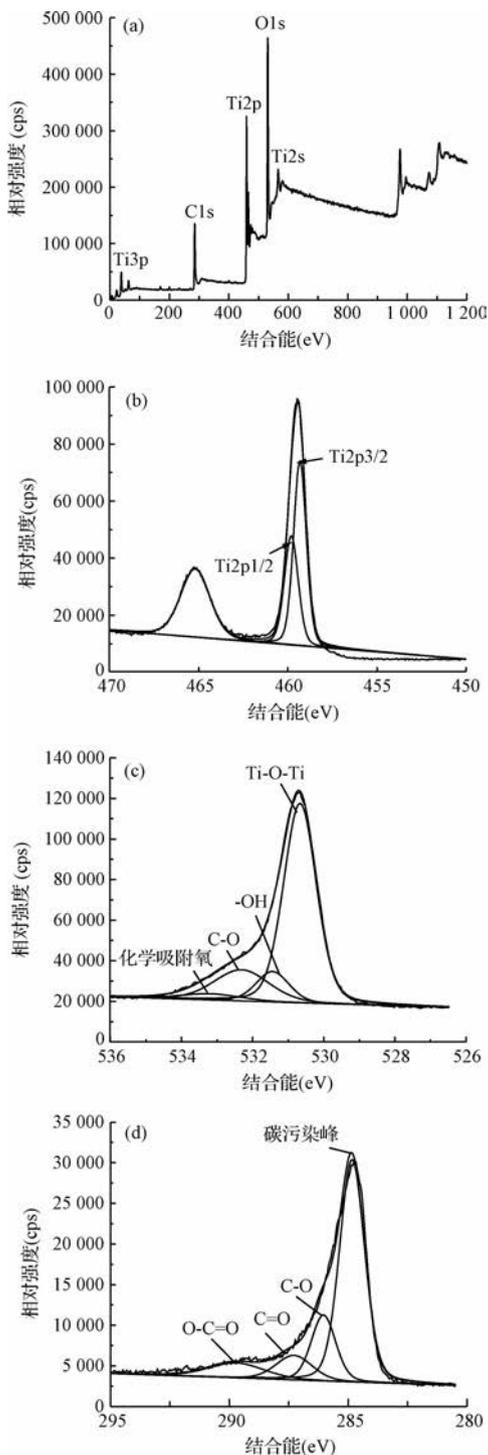


图4 RGO/TiO<sub>2</sub>全元素、O 1s、Ti 2p、C 1s的XPS谱图

Fig.4 XPS spectra of O 1s, Ti 2p, C 1s election and all-element of RGO/TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub>和添加80 mg氧化石墨制备的RGO/TiO<sub>2</sub>复合材料的紫外可见漫反射光谱。可以图5(a)看出,纯TiO<sub>2</sub>的初始吸收边缘在约410 nm波长处,利用公式 $E_g = 1240/\lambda$ 计算其禁带宽度为3.0 eV,与文献报道

的金红石相 TiO<sub>2</sub> 的本征带隙一致。由图 5(b) 看出, RGO/TiO<sub>2</sub> 初始吸收边缘在约 482 nm 波长处, 其禁带宽度约为 2.57 eV。结合 XPS 结果可知, Ti—O—C 键的形成使 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度变窄、吸收波长红移, 相同光照条件下光吸收系数增加, 影响了 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 增强其在可见光区的光催化活性。

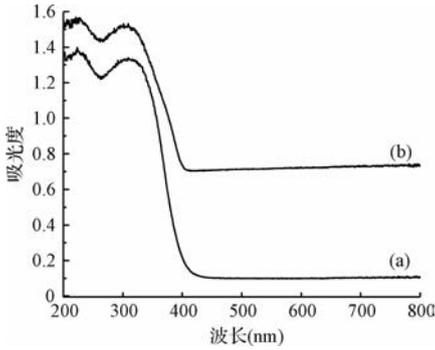


图 5 TiO<sub>2</sub> (a)、RGO/TiO<sub>2</sub> (b) 固体紫外漫反射光谱

Fig. 5 UV-Vis diffuse-reflectance absorbance spectra of TiO<sub>2</sub>, RGO/TiO<sub>2</sub>

## 2.6 光催化降解甲基橙性能分析

图 6 是在模拟太阳光条件下纯 TiO<sub>2</sub> 以及不同氧化石墨烯添加量制备的 RGO/TiO<sub>2</sub> 复合材料对甲基橙的催化降解曲线。由图 6 可知, 在无光催化剂加入的条件下, 甲基橙自身吸收可见光发生敏化降解的效率非常低, 因此在本实验中可以基本忽略其自身降解反应的影响。由图可知, 不同氧化石墨烯添加量的 RGO/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂在模拟太阳光下的光催化活性均高于 TiO<sub>2</sub>, 且随着氧化石墨烯添加量的增加, 复合材料对甲基橙的降解率也在增加; 当氧化

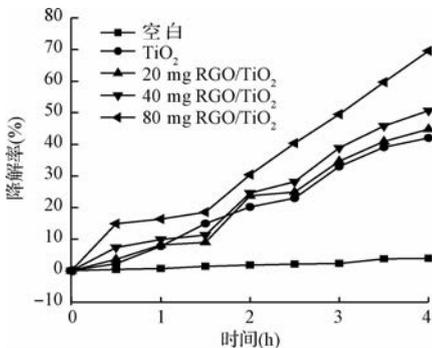


图 6 TiO<sub>2</sub> 和不同氧化石墨烯添加量制备的 RGO/TiO<sub>2</sub> 在模拟太阳光下对甲基橙的降解率

Fig. 6 Photodegradation rates for methyl orange over TiO<sub>2</sub> and RGO/TiO<sub>2</sub> with various addition of graphite oxide under simulated sunlight

石墨烯添加量为 80 mg 光照 4 h 后, 复合材料对甲基橙的光催化降解率可达 69.58%, 是纯 TiO<sub>2</sub> 的 1.65 倍。这表明, 还原氧化石墨烯的存在有效地提高了催化剂对可见光的响应程度。图 7 是在紫外光照下, TiO<sub>2</sub> 和氧化石墨烯添加量为 80 mg 时 RGO/TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解曲线。由该图可知, 复合材料在紫外光照下对甲基橙的降解率高于纯 TiO<sub>2</sub>; 在光照 1.5 h 时, RGO/TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解率达到了 70%; 在光照 3 h 时, 甲基橙基本降解完全。主要原因可能是在紫外光照下 TiO<sub>2</sub> 光生电子数量大大增加, 同时石墨烯的存在又有效地促进了光生电子和空穴的分离, 从而提高了 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。

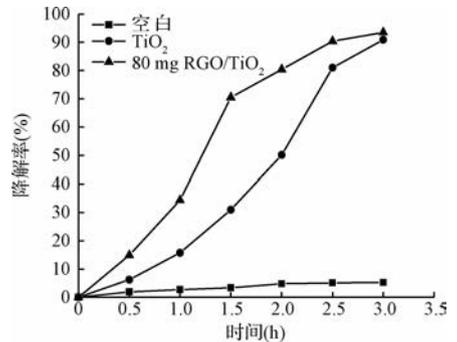


图 7 TiO<sub>2</sub> 和 RGO/TiO<sub>2</sub> 在紫外光下对甲基橙的光降解率

Fig. 7 Photodegradation rates for methyl orange over TiO<sub>2</sub> and RGO/TiO<sub>2</sub> under UV light irradiation

## 3 结论

以 Hummers 氧化法制备了氧化石墨烯 GO, 在 140℃ 水热条件下制备了不同氧化石墨烯含量的 TiO<sub>2</sub> 和石墨烯/二氧化钛 (RGO/TiO<sub>2</sub>) 复合材料。由 XRD 的表征结果可知, TiO<sub>2</sub> 和 GO 复合之后, 二氧化钛逐渐从金红石相转变为锐钛矿相, 生成的 TiO<sub>2</sub> 是一种混晶; 由 TEM 的表征结果可知, TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀分散在石墨烯表面, 粒径平均在 150 nm 左右。由 XPS 的表征结果可知, GO 和 TiO<sub>2</sub> 复合后, C 原子取代了 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 Ti 原子形成了 Ti—O—C 键; 在模拟太阳光条件下, RGO/TiO<sub>2</sub> 复合材料的光催化活性比纯 TiO<sub>2</sub> 有显著的提高, 光照 4 h 后复合材料对甲基橙的光催化降解率可达 69.58% 是纯 TiO<sub>2</sub> 的 1.65 倍; 在光照 1.5 h 时, RGO/TiO<sub>2</sub> 对甲基橙的降解率达到了 70%, 在光照 3 h 时, 甲基橙基本降解完全。

## 参考文献

[1] 徐东芝, 王美婷, 盖莹, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备, 改性

- 及应用研究. 山东陶瓷, **2013**, 36(5):26-28
- Xu Dongzhi, Wang Meiting, Gai Ying, et al. The preparation, modification and development research of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. Shangdong Ceramics, **2013**, 36(5):26-28 (in Chinese)
- [2] 陈小娟. 纳米二氧化钛对水体微型生物影响研究进展. 环境科学与技术, **2013**, 36(9):81-87
- Chen Xiaojuan. Advance in effects of Nano-TiO<sub>2</sub> on aquatic microbial organisms. Environmental Science & Technology, **2013**, 36(9):81-87 (in Chinese)
- [3] Cong Ye, Zhang Jinlong, Chen Feng, et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalyst with high visible light activity. The Journal of Physical Chemistry C, **2007**, 111(19):6976-6982
- [4] 刘辉, 董晓楠, 孙超超. 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究. 陕西科技大学学报, **2013**, 31(1):23-28
- Liu Hui, Dong Xiaonan, Sun Chaochao. Preparation and photoactivity of graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts under visible light irradiation. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, **2013**, 31(1):23-28 (in Chinese)
- [5] 李静, 周仕林, 张章堂. TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合光催化剂的制备及其吸附与光催化降解性能. 水资源与水工程学报, **2013**, 24(3):102-104
- Li Jing, Zhou Shilin, Zhang Zhangtang. Preparation of TiO<sub>2</sub>/graphene composite photocatalyst and its adsorptive and photocatalytic performance. Journal of Water Resources & Water Engineering, **2013**, 24(3):102-104 (in Chinese)
- [6] Sun Zhenshi, Chen Yingxu, Ke Qiang, et al. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposite. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2002**, 149(1-3):169-174
- [7] Rossetto E., Petkowicz D. I., Dos Santos J. H. Z., et al. Bentonites impregnated with TiO<sub>2</sub> for photodegradation of methylene blue. Applied Clay Science, **2010**, 48(4):602-606
- [8] Xu Huang, Feng Mengna, Liu Xiaobo. The interfacial effect of TiO<sub>2</sub>-Ag core-shell micro-nanowires on poly(arylene ether nitrile). Polymer International, **2014**, 63(7):1324-1331
- [9] Buso D., Pacifico J., Martucci A., et al. Gold-nanoparticle-doped TiO<sub>2</sub> semiconductor thin films: Optical characterization. Advanced Functional Materials, **2007**, 17(3):347-354
- [10] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science, **2001**, 293(5528):269-271
- [11] Nakano Y., Morikawa T., Ohwaki T., et al. Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO<sub>2</sub> films. Chemical Physics, **2007**, 339(1-3):20-26
- [12] Tan L. L., Chai S. P., Mohamed A. R. Synthesis and applications of graphene-based TiO<sub>2</sub> photocatalysts. ChemSusChem, **2012**, 5(10):1868-1882
- [13] Xu Yijun, Zhuang Yangbin, Fu Xianzhi. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping carbon nanotubes: A case study on degradation of benzene and methyl orange. The Journal of Physical Chemistry C, **2010**, 114(6):2669-2676
- [14] Yang Minquan, Zhang Nan, Xu Yijun. Synthesis of fullerene-, carbon nanotube- and graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts for selective oxidation: A comparative study. ACS Applied Materials & Interfaces, **2013**, 5(3):1156-1164
- [15] 邓玲娟, 古元梓, 徐维霞, 等. 二氧化钛-石墨烯复合物的制备及其光催化性质. 应用化学, **2012**, 29(8):942-947
- Deng Lingjuan, Gu Yuanzi, Xu Weixia, et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene composite for using as a photocatalyst. Chinese Journal Of Applied Chemistry, **2012**, 29(8):942-947 (in Chinese)
- [16] 耿静漪, 朱新生, 杜玉扣. TiO<sub>2</sub>-石墨烯光催化剂: 制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响. 无机化学学报, **2012**, 28(2):357-361
- Geng Jingyi, Zhu Xinsheng, Du Yukou. TiO<sub>2</sub>-Graphene photocatalyst: Preparation and effect of the introduction of graphene on photocatalytic performance. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **2012**, 28(2):357-361 (in Chinese)
- [17] 龙梅, 丛野, 李轩科, 等. 部分还原氧化石墨烯/二氧化钛复合材料的水热合成及其光催化活性. 物理化学学报, **2013**, 29(6):1344-1350
- Long Mei, Cong Ye, Li Xuanke, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of partially reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> composite. Acta Physico-Chimica Sinica, **2013**, 29(6):1344-1350 (in Chinese)
- [18] Deivanayaki S., Ponnuswamy V., Mariappan R., et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO<sub>2</sub> composites by chemical oxidative method. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, **2013**, 124(12):1089-1091
- [19] Nguyen-Phan T. D., Pham V. H., Shin E. W., et al. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. Chemical Engineering Journal, **2011**, 170(1):226-232
- [20] 宁成云, 李丹, 郑华德, 等. 纯钛表面二氧化钛纳米管阵列结构特征的研究. 稀有金属材料与工程, **2010**, 39(增刊1):350-352
- Ning Chengyun, Li Dan, Zheng Huade, et al. Research on microstructure characteristics of titania nanotube arrays on pure titanium surface. Rare Metal Materials And Engineering, **2010**, 39(S1):350-352 (in Chinese)
- [21] 李宜东, 刘晓红, 韩喜江, 等. TiO<sub>2</sub>/石墨烯复合材料的水热法合成与光催化性能. 哈尔滨工业大学学报, **2013**, 45(3):76-79
- Li Xuandong, Liu Xiaohong, Han Xijiang, et al. Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/graphene composite. Journal of Harbin Institute of Technology, **2013**, 45(3):76-79 (in Chinese)