DOI:10.19789/j.1004-9398.2019.01.007

石墨烯/TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能的研究*

毕耜静[1] 郭春乾[1] 康 乐[1] 周欣妹[1] 王晓宁[1] 蓝惠霞[1]** 张 恒[2,3]

(1.青岛科技大学环境与安全工程学院,山东 青岛 266042;
2.青岛科技大学海洋科学与生物工程学院,山东 青岛 266042;
3.广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室,广西 南宁 530004)

摘 要

利用超声法制备石墨烯/TiO_2 光催化复合材料,通过XRD、SEM、紫外漫反射对合成的系列样品进行表征,结合光催化降解罗丹明B(RhB)实验得出最佳复合条件:复合比例为1∶40,超声时间为60 min,复合温度为200 ℃.通过5次重复利用实验得出石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料具有可见光催化稳定性.通过对石墨烯/TiO_2 光致发光光谱和不同捕获剂存在下石墨烯/TiO_2 光催化降解染料实验的研究,表明在石墨烯/半导体氧化物可见光催化反应过程中·OH自由基起主要的光催化作用,空穴起辅助的催化作用.

关键词: TiO_2;石墨烯;复合材料;光催化
中图分类号: X703

近年来,利用半导体氧化物进行光催化研究迅速发展,二氧化钛(TiO_2)作为半导体氧化物的典型代表,具有无毒、稳定、廉价等优点,用 TiO_2 进行光催化降解污染物引起了人们的广泛关注[1].

一般来说 TiO_2 有两种晶型金红石和锐钛矿,其中锐钛矿光催化活性高[2],但是从利用太阳光的效率来看,TiO_2 等半导体氧化物还存在以下几个弊端[3-4]:(1)半导体的光吸收波长范围狭窄,只有在紫外区有吸收,太阳光利用率低;(2)光生载流子的复合率很高,导致量子效率较低;(3)回收困难.这些都制约了半导体氧化物在实际中的应用.关于以上问题的解决,科研工作者做了很多研究,包括贵金属与半导体氧化物复合[5],半导体与半导体氧化物的复合[6],过渡金属离子掺杂[7],非金属离子掺杂[8]等,研究发现通过这些手段,都能够在一定程度提高半导体氧化物的光催化活性,但是离大规模生产和应用还有一段距离.石墨烯是近年来被发现的二维碳原子晶体,具有优异的电化学性质,以及良好的导电性和化学稳定性[9],因此设想用石墨烯和半导体氧化物进行复合,在界面形成电子的相互作用,通过石墨烯的特性来弥补半导体氧化物光生电子和空穴的转移速度慢,二者复合率高的缺点,从而克服上述限制光催化效率的问题.石墨烯/TiO_2 复合材料被成功制备以来,石墨烯复合半导体氧化物成为近几年光催化领域的研究热点,并且已经取得很多不错的研究成果.但是仍然有许多的环节需要进一步的优化和研究.

本文利用超声法合成石墨烯/TiO_2 复合材料,探究最佳的复合条件,研究不同反应条件对石墨烯/TiO_2 光催化性能的影响,通过重复性实验探究石墨烯/TiO_2 的稳定性,并进一步得出石墨烯/TiO_2 光催化降解机理.

1 实验材料与方法

1.1 石墨烯/纳米 TiO_2 光催化剂的制备

采用Hummers法制备氧化石墨烯,然后利用水

收稿日期:2018-03-27
* 山东省自然科学基金(ZR2017MC032);广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室开放基金(KF201715);山东省科技重大专项(新兴产业)(2015ZDXX0403B03);青岛科技大学大学生创新创业训练计划校级项目(201710426130)
** 通信作者:lanhuixia@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合胼还原获得石墨烯.根据所需比例将石墨烯和 TiO_2 于250 mL 烧杯中,加 100 mL 水,剧烈搅拌2 h,经超声分散、加热烘干,获得复合光催化剂.

1.2　石墨烯/TiO_2 光催化剂的表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX-2500/PC,日本) 分析石墨烯/TiO_2 结构信息.利用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F,日本) 观察样品微观上的形貌特征,从而反映样品的表面结构及粒径大小.采用日本岛津公司生产的 UV-2600 紫外-可见漫反射光谱仪测定光催化剂的光响应波长,扫描范围为200~800 nm,以硫酸钡粉末作为参比.

1.3　光催化活性评价

光催化实验通过降解罗丹明 B(RhB) 溶液来实现.采用自制的可见光催化反应器进行实验,表征光催化剂催化降解性能,实验装置如图 1 所示,上方为模拟太阳光的 500 W 全波长氙灯,反应器置于磁力搅拌器上.反应器为双层结构,外层通冷凝水以尽量减小温度变化对实验造成的影响.在反应器中加入 100 mL 罗丹明 B(10 mg/L) 和石墨烯/TiO_2 复合催化剂,催化剂用量为 2 g/L,混合后在暗态条件下搅拌 30 min 达吸附平衡.采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1901 分光光度计,以去离子水为参比,在有机污染物最大吸收波长下进行吸光度的测定,利用公式计算去除率: 去除率 = $\frac{C_0-C}{C_0}\times100\%$ (式中: C_0、C 分别为处理前后有机污染物的浓度,mg/L) .

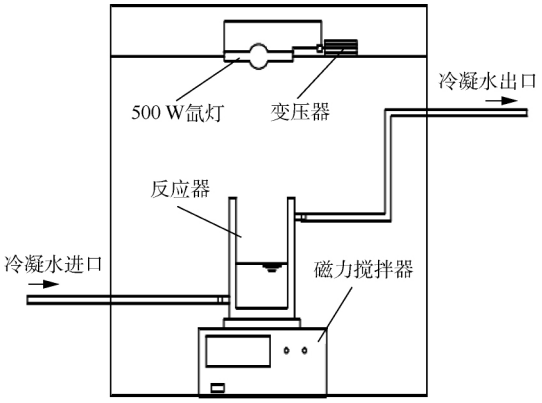


图 1　实验装置

2　结果与讨论

2.1　石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的最佳制备条件

2.1.1　石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的 XRD 表征

固定超声功率为 100 W,频率为 60 KHz,不同复合比例、不同超声时间、不同复合温度下制备的石墨烯/TiO_2 复合光催化剂的 XRD 表征如图 2 所示.

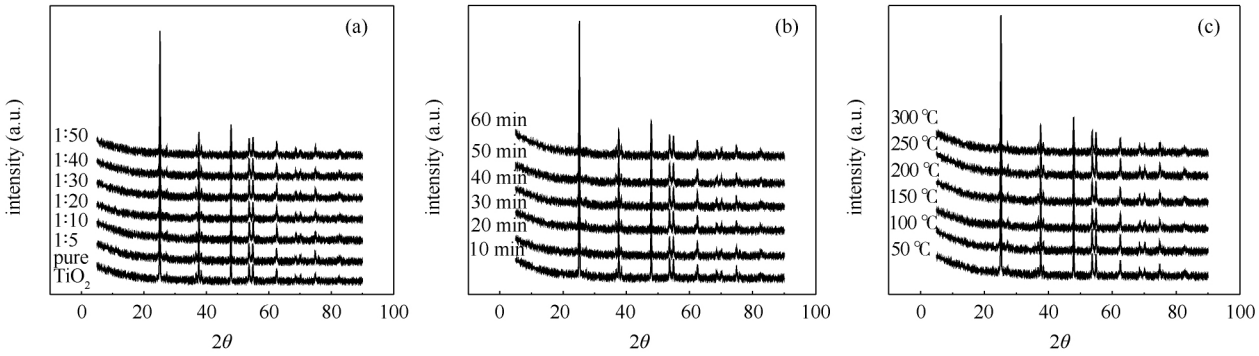


图 2　石墨烯/TiO_2 复合材料 XRD 谱图.(a) 不同复合比例; (b) 不同超声时间; (c) 不同复合温度

由图 2 可以看出,不同的复合比例、不同超声时间及不同复合温度下制备出的石墨烯/TiO_2 的 XRD 图与纯 TiO_2 基本一致,衍射峰的 2θ 值分别为 25.3°、37.9°、53.7°和 60°等,基本上表现为纯 TiO_2 的锐钛矿相,说明石墨烯的加入没有破坏 TiO_2 的结构.研究表明锐钛矿相比金红石相电子-空穴对的电位差更大,具有更强的氧化能力[10] ,并且锐钛矿型 TiO_2 表面吸附 H_2O、OH^-和 O_2,更容易形成自由基,有利于光催化反应的进行.随着超声时间的变化,衍射峰的强度有所差别,可以观察到,超声时间越长,石墨烯/TiO_2 所表现出的特征衍射峰强度越大,原因可能是复合材料处在超声环境中的时间越长,石墨烯/TiO_2 互相分散的越好,两者复合在一起的几率越大,制备得到的材料性能越好.而随着复合温度的增加,对于复合材料的结构几乎没有影响.

2.1.2　石墨烯/TiO_2 的 SEM 表征

不同复合比例、不同超声时间、不同复合温度下制备的石墨烯/TiO_2 的 SEM 表征如图 3 所示.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

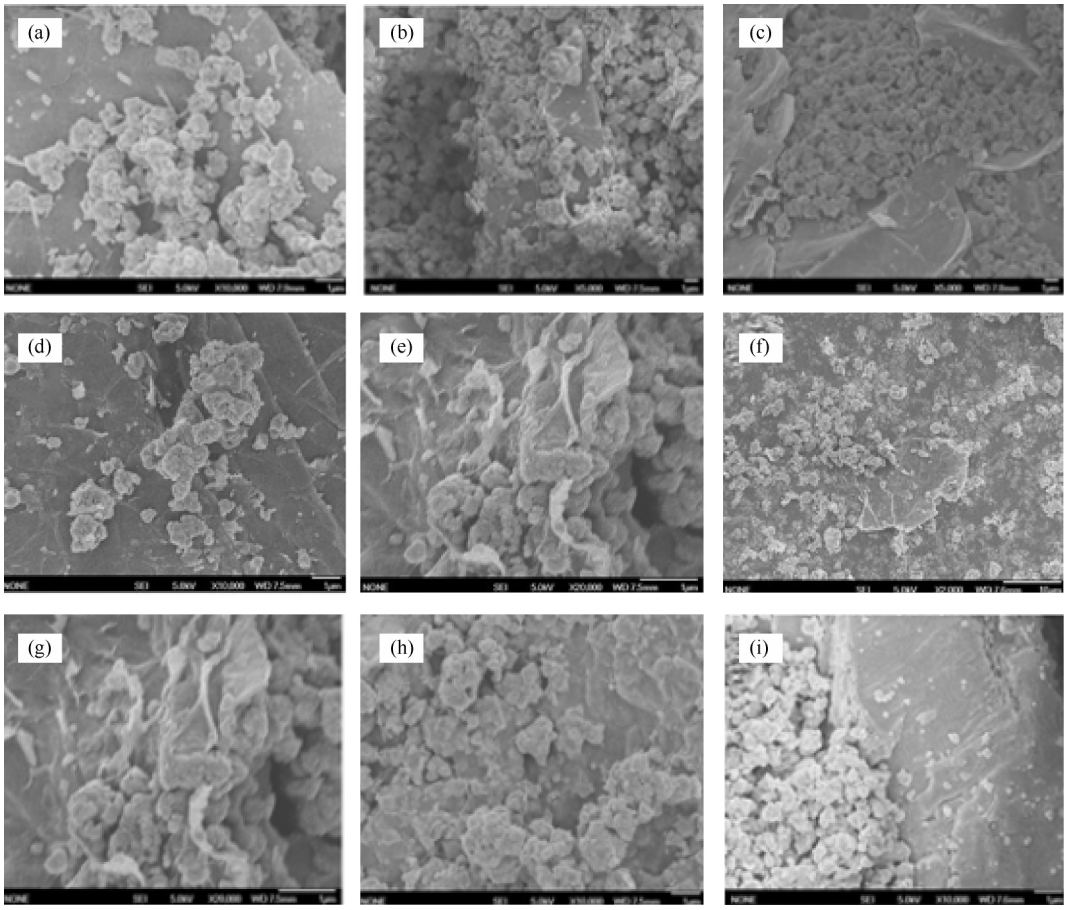


图 3 石墨烯/TiO_2 的 SEM 图.(a) 石墨烯/TiO_2 1∶10;(b) 石墨烯/TiO_2 1∶30;(c) 石墨烯/TiO_2 1∶50;(d) 超声 10 min;(e) 超声 30 min;(f) 超声 60 min;(g) 复合温度 50 ℃;(h) 复合温度 200 ℃;(i) 复合温度 300 ℃

由图 3(a-c) 可以看出,当石墨烯含量较小时,石墨烯并不能够提供足够的氧活性位点与 TiO_2 结合,许多的 TiO_2 粒子团聚在一起.随着石墨烯含量的增多,当石墨烯/TiO_2 复合比例达到 1∶30 的时候,可以观察到 TiO_2 的团聚现象改善,TiO_2 能够很好地附着在石墨烯的片层上,原因是随着石墨烯含量的增多,石墨烯还原性官能团增多,能够提供更多的还原性官能团与 TiO_2 活性位点结合,从而 TiO_2 颗粒之间就不容易团聚,TiO_2 能够更好地平铺在石墨烯表面.

由图 3(d-f) 可以看出,当超声时间为 10 min 时,可以观察到 TiO_2 在石墨烯表面分布不均匀,而随着超声时间的增加,TiO_2 会渐渐将石墨烯包裹起来,超声时间为 60 min 时,TiO_2 会慢慢地在石墨烯表面分散开来,并且从边缘部位深入到石墨烯的片层内部,可以观察到部分 TiO_2 粒子能够更好地附着在石墨烯片层上,可能是因为 TiO_2 粒子上表面·OH 随超声时间增加到 60 min 时可以与石墨烯片层上的还原性官能团发生相互作用,从而使 TiO_2 的氧活性位点能够更加充分地与石墨烯进行结合.

由图 3(g-i) 可以看出,复合温度从 50 ℃升高到 300 ℃,TiO_2 在石墨烯上的基本形貌不同,当温度在 50 ℃的时候,TiO_2 颗粒在石墨烯表面杂乱无章.而复合温度增加到 200 ℃时,TiO_2 能够和石墨烯表明紧密结合,且呈现均匀分布.随着温度进一步升高到 300 ℃,TiO_2 颗粒与石墨烯呈现分开状态,并且 TiO_2 互相堆积在一起,形成了一定程度的团聚.实验中所用的石墨烯是通过还原氧化石墨烯制备,氧化石墨烯的含氧官能团被还原,这些被还原的官能团可以与 TiO_2 以共价键进行结合,此外制备的石墨烯还含有少量的含氧官能团.在低温下,TiO_2 与石墨烯的还原性官能团不能有效地形成共价键结合[11],因此在石墨烯表面呈现堆积的状态.当温度升高到 200 ℃时,TiO_2 与石墨烯的还原性官能团能有效地形成共价键结合,在石墨烯表面呈现有规则的均匀分布状态.继续增加温度至 300 ℃,可能石墨烯表面的部分

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

还原性基团又被氧化,从而使还原性官能团数量减少,为 TiO_2 提供的化学吸附位点减少.

2.1.3　石墨烯/TiO_2 的紫外-可见漫反射表征

不同复合比例、不同超声时间、不同复合温度下制备的石墨烯/TiO_2 的紫外-可见漫反射吸收光谱图如图 4 所示.

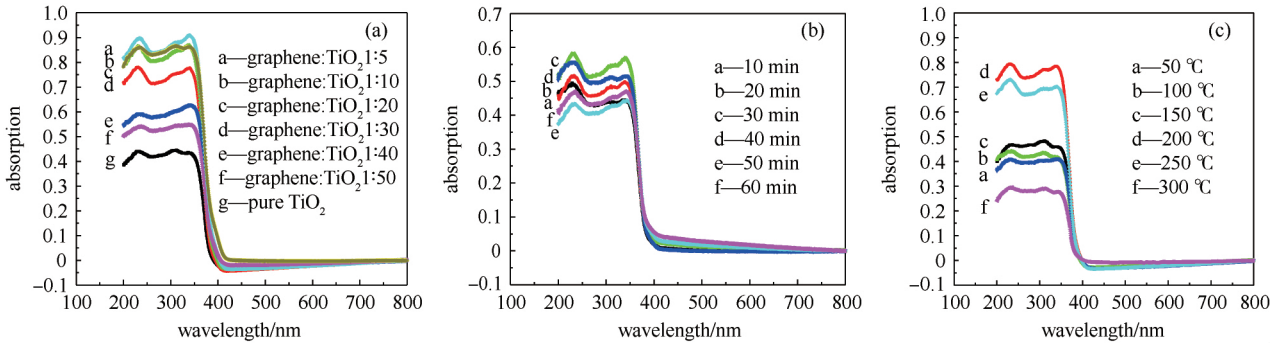


图 4　石墨烯/TiO_2 的紫外-可见漫反射吸收光谱图.(a) 不同复合比例; (b) 不同超声时间; (c) 不同复合温度

由图 4(a) 可见,相比于纯的 TiO_2,石墨烯的加入有利于 TiO_2 对可见光的吸收,并且随着石墨烯和 TiO_2 复合比例的增加,样品的吸收曲线会出现微小的红移.在波长大于 400 nm 的可见光区域,样品的光吸收能力随着石墨烯含量的增加逐渐提升,并且在 425 nm 附近出现吸收特征峰,原因是石墨烯含量的增加减少了可见光的反射[12],使得 TiO_2 对可见光的吸收范围增大了,从而可以提高可见光催化性能,另外石墨烯的加入使得 TiO_2 表面的电荷增加,这样石墨烯/TiO_2 在可见光下的激发更容易.因此,在给定复合比例范围内,石墨烯/TiO_2 复合比例从 1 ∶5 到 1 ∶30,石墨烯的加入都有利于 TiO_2 对可见光的吸收.

由图 4(b) 看出,不同超声时间下对应的石墨烯/TiO_2 都在 425 nm 左右处有特征峰,吸收区域能够拓展到可见光.在可见光区域,从超声 10 ~ 50 min 范围内,超声时间的变化对于石墨烯/TiO_2 光响应影响不大,但当超声时间增加到 60 min 时,石墨烯/TiO_2 在可见光区的吸收强度明显增强.

由图 4(c) 看出,复合温度为 50 ~ 250 ℃ 时,石墨烯/TiO_2 在可见光区的吸收曲线差别并不是很大,均在 425 nm 左右处有特征峰,并且光催化降解区域能够拓展到可见光.当温度为 200 ℃ 的时候,在 200 ~ 400 nm 范围内,石墨烯/TiO_2 的特征吸收值明显优于其它温度对应的材料; 当复合温度为 300 ℃ 时,它与其他几个复合温度是有较为明显的差异,推测原因是温度过高,破坏了石墨烯表面的含氧官能团,石墨烯不能和 TiO_2 形成紧密的结合,导致 TiO_2 的能带结构没有改善.

2.1.4　石墨烯/TiO_2 的降解性能

不同复合比例、不同超声时间、不同复合温度下制备的石墨烯/TiO_2 对 RhB 溶液的降解效果如图 5 所示.

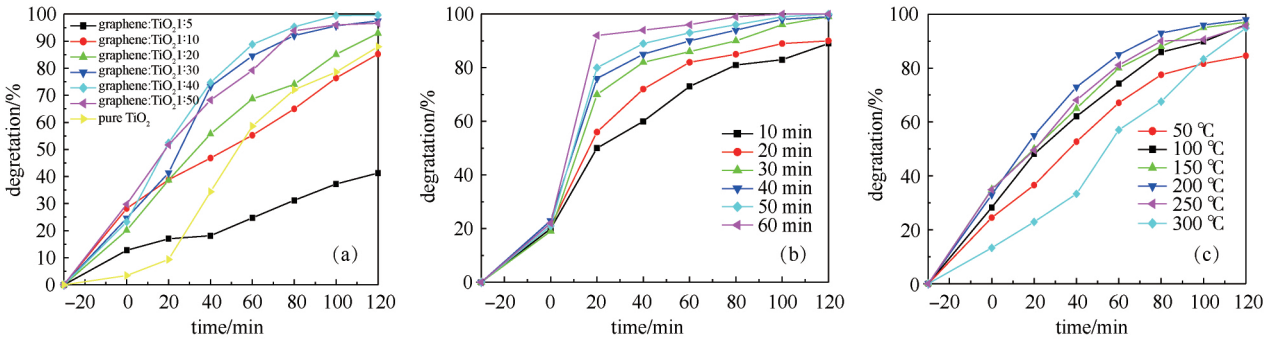


图 5　石墨烯/TiO_2 对 RhB 溶液光催化降解效果.(a) 不同复合比例; (b) 不同超声时间; (c) 不同复合温度

由图 5(a) 可以看出,经过 30 min 暗态吸附后,石墨烯/TiO_2 吸附性能较纯的 TiO_2 有所提高,因为石墨烯/TiO_2 对染料有一定的化学吸附.石墨烯/TiO_2 复合比例为 1 ∶30、1 ∶40、1 ∶50 时,复合材料对

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

于 RhB 染料的去除率变化曲线很接近,在 2 h 光照之后,1∶30 的去除率达 97.53%,1∶40 对 RhB 溶液的去除率可达 99.66%,1∶50 的去除率达 96.64%,而复合比例为 1∶5 时,最终的去除率仅仅为 41.27%,低于纯 TiO_2 的去除效果,原因可能是在一定复合比例范围内,随着石墨烯含量的增加,石墨烯可以实现电荷的快速运输和有效分离,从而使可见光激发 TiO_2 的电子,能够迅速通过石墨烯进行转移,有效地抑制电子和空穴的复合.

由图 5(b) 可以看出,经过 30 min 暗态吸附后,不同超声时间对应的石墨烯/TiO_2 暗态吸附效果几乎相同,大约在 20%左右.暗态吸附平衡后,随着超声时间的增加,石墨烯/TiO_2 光催化剂对于 RhB 的去除率越好,当超声时间为 60 min 时,石墨烯/TiO_2 对 RhB 的降解效果最理想,去除率可以达到 100%,而超声 10 min 下对应的复合材料对 RhB 的去除率只有 70%左右,原因是随着超声时间的延长,特别是超声时间达到 60 min 时,石墨烯和 TiO_2 在水溶液中的分散性越好,TiO_2 的氧活性位点能够更加充分地与石墨烯进行结合,但是随着超声时间进一步的延长,降解效率提高的并不明显.

由图 5(c) 可以看出,经过 30 min 的暗态吸附后,不同复合温度下制备的石墨烯/TiO_2 对 RhB 的吸附效果不同,其中 150~250 ℃下制备的复合材料的暗态吸附大约有 40%,是 300 ℃下吸附效率的 3 倍.暗态吸附平衡后,在可见光区域,随着复合温度的升高,石墨烯/TiO_2 对 RhB 去除率曲线基本上呈先上升后下降的趋势,复合温度为 200 ℃时对应的石墨烯/TiO_2,降解效果最好,当温度继续升高至 250 ℃,去除效果也没有明显地增强,甚至当复合温度为 300 ℃时,去除率出现较大幅度的下降,这与前面电镜、XRD 的表征结果也是相符的.出现上述现象的原因可能是 200 ℃是复合石墨烯/TiO_2 的最适温度,在 200 ℃下制备的石墨烯/TiO_2 复合材料具有优越的表面结构和形貌,有利于光催化反应的进行,而当温度过高过低会都会降低可见光催化反应.

进一步研究 3 g/L 的石墨烯/TiO_2 在不同时间下降解 RhB 的紫外-可见吸收光谱,结果如图 6 所示.由图 6 可以看出,随着时间的延长,RhB 染料的特征吸收峰不断降低,最终消失,并且在降解过程中并未出现其他的特征吸收峰,说明有机染料在可见光照射下被石墨烯/TiO_2 降解,最终产物为 CO_2 和 H_2O.

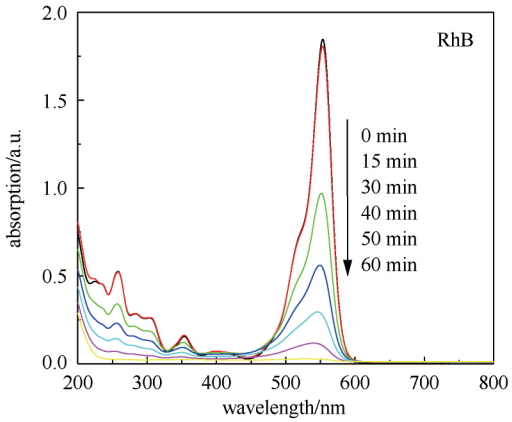


图 6 石墨烯/TiO_2 在不同时间下降解 RhB 的紫外-可见吸收光谱

2.2 石墨烯/TiO_2 重复利用实验

为了研究石墨烯/TiO_2 复合材料的稳定性,在可见光照射下,用 3 g/L 石墨烯/TiO_2 降解 10 mg/L RhB 溶液,进行了石墨烯/TiO_2 重复使用的降解实验,实验结果如图 7 所示.

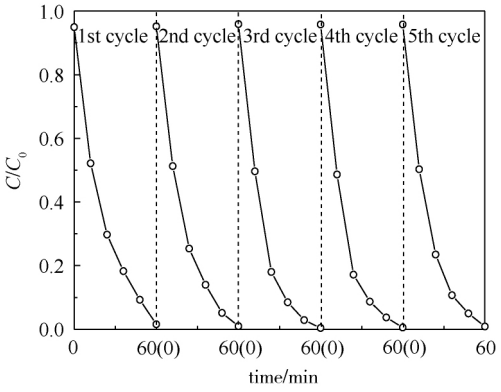


图 7 石墨烯/TiO_2 重复使用降解实验

由图 7 可以看出,3 g/L 石墨烯/TiO_2 可见光降解 RhB,经过 5 次重复使用,石墨烯/TiO_2 在 60 min 内仍然能够实现对有机染料 RhB 的完全降解,说明其石墨烯/TiO_2 光催化性能具有可持续性,为石墨烯/TiO_2 实际应用提供了依据.

2.3 石墨烯/TiO_2 复合材料光催化降解机理的研究

石墨烯/TiO_2 可见光下的光致发光光谱如图 8 所示.光致发光光谱能够反映光生电子与空穴的复合效率,光生电子与空穴的二次复合会产生荧光,研究表明,荧光强度越强,光生电子和空穴的复合率越高,光生载流子的寿命越短,反之,荧光强度越

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

弱,光生电子与空穴的复合率越低,光生载流子的寿命越长[13-14].从图 8 可以看出,石墨烯/TiO_2 的荧光强度比纯 TiO_2 的荧光强度低,这主要是因为石墨烯/TiO_2 光催化剂由于石墨烯具有电子传递的作用,光生电子可以很容易被转移到 TiO_2 表面,加速了光生电子和空穴的分离效率,与表面 O_2 结合形成羟基自由基,降低了电子与空穴的复合机会,从而使石墨烯/TiO_2 光催化性能增强.因此石墨烯的存在主要加强了光生电子和空穴的转移速度,降低了二者复合机会,解释了石墨烯复合 TiO_2 可见光催化降解性能提高的原因.

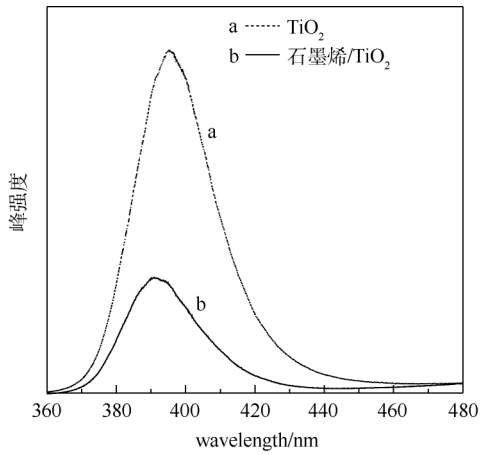


图 8　TiO_2 和石墨烯/TiO_2 的光致发光光谱

不同捕获剂存在下石墨烯/TiO_2 光催化降解 RhB 的效果如图 9 所示.研究表明,异丙醇作为活性自由物种·OH 的捕获剂[15],正丁醇作为光生电子的捕获剂[16],可用于研究光催化剂的降解机理,研究结果如图 9 所示.在不添加任何捕捉剂的情况下,石墨烯/TiO_2 在 120 min 可以实现 RhB 100%的降解,通过添加10 mM 异丙醇和 10 mM 正丁醇捕获剂后,石墨烯/TiO_2 降解 RhB 的性能明显降低.这是因为添加的异丙醇吸收·OH,溶液中缺少光催化反应的活性自由基,只剩下空穴起作用,使得可见光照射 120 min 时,石墨烯/TiO_2 对 RhB 的降解效率只有 40%; 当添加正丁醇捕获电子时,光催化降解可以依靠光生空穴和光生空穴转化的·OH 共同作用,使得石墨烯/TiO_2 可见光照射 120 min 时可降解 66%的 RhB.

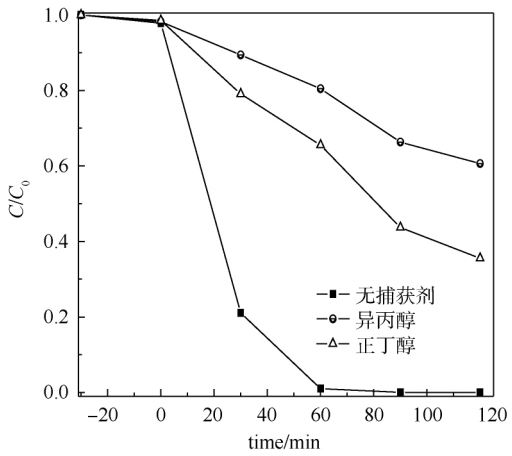


图 9　不同捕获剂存在下石墨烯/TiO_2 光催化降解 RhB 性能曲线

3　结　论

本研究结果显示:

(1) 制备了石墨烯/TiO_2 复合材料,通过 XRD、SEM、紫外漫反射等表征手段和不同复合条件下光催化降解实验的研究,得到石墨烯/TiO_2 的最佳制备条件: 复合比例为 1∶30,超声时间为 60 min,复合温度为 200 ℃,该条件下制备的石墨烯/TiO_2 对 RhB 有最优的降解效率.

(2) 石墨烯/TiO_2 材料经过 5 次重复利用后,仍然可以在 60 min 内对有机染料 RhB 完全降解.

(3) 通过 TiO_2 和石墨烯/TiO_2 的光致发光光谱比较得出石墨烯的存在主要加强了光生电子和空穴的转移速度,降低了二者复合机会,解释了石墨烯复合 TiO_2 可见光催化降解性能提高的原因.可见光催化降解 RhB 机理研究表明石墨烯的引入能够有效抑制光生电子-空穴对的重组,明显提高 TiO_2 在可见光下的光催化效率,在石墨烯/TiO_2 可见光催化反应过程中,·OH 自由基起主要的光催化作用.

参 考 文 献

[1] 卢维奇,赵黎明.纳米 TiO_2 改性可见光催化降解有机物研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(5):10-15.

[2] 习海玲,韩世同,左言军,等.TiO_2 光催化降解乙酰甲胺磷[J].环境化学,2008,27(5):559-564.

[3] BURDA C,LOU Y B,CHEN X B,et al.Enhanced nitrogen doping in TiO_2 nanoparticles[J].Nano Letters,2003,3(8):1049-1051.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[4] JUSTICIA I, ORDEJÓN P, CANTO G, et al. Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis [J]. Advanced Materials, 2002, 14(19): 1399-1402.

[5] LI P, WEI Z, WU T, et al. Au-ZnO hybrid nanopyramids and their photocatalytic properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(15): 5660.

[6] YANG C M, CHEN P W, LIU C J, et al. Effect of ZnO/TiO_2 nanorods fabricated using the electrospinning method in Y-Ba-Cu-O single grain bulk superconductors [J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2017, 27(4): 1-4.

[7] WU J H, SONG Y J, HAN B N, et al. Synthesis and characterization of UV upconversion material Y_2SiO_5: Pr^{3+}, Li^+/TiO_2 with enhanced the photocatalytic properties under a xenon lamp [J]. RSC Advances, 2015, 5(61): 49356-49362.

[8] GAN Q, FENG G Q, LIU X, et al. Self-assembly of mesoporous Bi-S-TiO_2 composites for degradation of industrial dinitrotoluene solution under UV light [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(10): 9585-9593.

[9] 黄桂荣, 陈建. 石墨烯的合成与应用 [J]. 碳素技术, 2009, 28(1): 35-39.

[10] XU H, ZHANG L Z. Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO_2 nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios [J]. The Journal of physical Chemistry C, 2009, 113(5): 1785-1790.

[11] TU W G, ZHOU Y, LIU Q, et al. An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO_2-graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO_2 into methane and ethane [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(14): 1743-1749.

[12] WILLIAMS G, SEGER B, KAMAT P V. TiO_2-graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide [J]. ACS nano, 2008, 2(7): 1487.

[13] LI W B, FENG C, DAI S Y, et al. Fabrication of sulfur-doped g-C_3N_4/Au/CdS Z-scheme photocatalyst to improve the photocatalytic performance under visible light [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 168: 465-471.

[14] BU Y Y, CHEN Z Y. Effect of oxygen-doped C_3N_4 on the separation capability of the photoinduced electron-hole pairs generated by O-C_3N_4@TiO_2 with quasi-shell-core nanostructure [J]. Electrochimica Acta, 2014, 144: 42-49.

[15] NISHINO H, HUANG C S, SHEA K J. Selective protein capture by epitope imprinting [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2006, 45(15): 2392.

[16] WANG H, REITZ R D, YAO M F, et al. Development of an *n*-heptane-*n*-butanol-PAH mechanism and its application for combustion and soot prediction [J]. Combustion and Flame, 2013, 160(3): 504-519.

Preparation of the Photocatalytic Material of Graphene/TiO_2 and Their Photocatalytic Performance

BI Sijing[1] GUO Chunqian[1] KANG Le[1] ZHOU Xinmei[1] WANG Xiaoning[1] LAN Huixia[1] ZHANG Heng[2,3]

(1. College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042;
2. College of Marine Science and Biological Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao Shandong 266042;
3. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Nanning Guangxi 530004)

Abstract

The graphene/TiO_2 photocatalytic composites were synthesized by ultrasonic method. The synthesized samples were characterized by XRD, SEM and UV diffuse reflection. The best compound condition of graphene/TiO_2 was obtained by photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) experiment: the composite ratio was 1 ∶40, the ultrasonic time was 60 min and the composite temperature was 200 ℃. It was found that graphene/TiO_2 composite material had visible light photocatalytic stability through five reuse experiments. Through the study of graphene/TiO_2 photoluminescence spectroscopy and different harvesting agents in the presence of graphene/TiO_2 photocatalytic degradation of dyes, it was shown that ·OH radicals play a major role in the photocatalytic reaction of graphene/semiconductor oxides and electron holes play an auxiliary role in the photocatalytic reaction.

Keywords: TiO_2; graphene; composite material; photocatalytic mechanism

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net