



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104815637 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201510153765.3

(22)申请日 2015.04.02

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104815637 A

(43)申请公布日 2015.08.05

(73)专利权人 西北师范大学  
地址 730070 甘肃省兰州市安宁区安宁东  
路967号

(72)发明人 莫尊理 王雅雯 郭瑞斌 缙浩  
张平 胡葱葱 魏晓娇 陈芳

(74)专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心  
62100  
代理人 张英荷

(51)Int.Cl.  
B01J 21/18(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102755885 A,2012.10.31,全文.  
周国江等.PVP辅助水热法制备Fe2O3/石墨  
烯纳米复合材料.《黑龙江科技大学学报》.2014,

第24卷(第1期),第70-74页.

Ting Hu et al..Poly(N-vinylpyrrolidone)-Decorated Reduced Graphene Oxide with ZnO Grown In Situ as a Cathode Buffer Layer for Polymer Solar Cells.《Chem. Eur. J.》.2014,第20卷第17178-17184页.

Rajesh Kumar et al..Hydrothermal synthesis of a uniformly dispersed hybrid graphene-TiO2 nanostructure for optical and enhanced electrochemical applications.《RSC Adv.》.2014,第5卷第7112-7120页.

Gregory Lui et al..Graphene-wrapped hierarchical TiO2 nanoflower composites with enhanced photocatalytic performance.《J. Mater. Chem. A》.2013,第1卷第12255-12262页.

审查员 张艳稳

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称  
水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合  
材料的方法

(57)摘要

本发明公开了通过水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,属于复合材料技术领域。本发明以氧化石墨和钛盐为前驱体,以低碳醇和水的混合溶剂为介质,以表面活性剂为软模板剂,先将氧化石墨进行功能化修饰,随后加入钛盐的酸溶液,搅拌使钛离子络合在功能化的氧化石墨烯上,最后加入反应釜中进行水热反应,一步制得了石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。该材料中直径为15~35nm的金红石相的二氧化钛纳米棒组装成花状结构负载于石墨烯的表面,通过石墨烯相互连接,这种结构具有高的比表面积,可促进电子在材料上的传输,因此,在光催化、太阳能电池、气敏传感器等领域具有很好

的应用前景。

1. 水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,是以低碳醇和水的混合溶剂为介质,以表面活性剂为修饰剂,先将氧化石墨进行功能化修饰,随后加入钛盐的酸溶液,搅拌使钛离子络合在功能化的氧化石墨烯上,最后加入反应釜中进行水热反应,得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料;具体工艺为:将氧化石墨超声分散于低碳醇和水的混合溶剂中,再加入表面活性剂搅拌1~2h;然后加入钛盐的酸溶液继续搅拌2~3h,最后置于反应釜中,于120~180℃反应12~24h,过滤,洗涤,于50℃真空干燥,得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料;氧化石墨与表面活性剂的质量比为1:3~1:10;氧化石墨与钛盐的质量比为10:1~20:1。

2. 如权利要求1所述水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,其特征在于:所述钛盐为异丙醇钛或钛酸四丁酯,钛盐的酸溶液为浓盐酸溶液。

3. 如权利要求1所述水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,其特征在于:所述表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮或十六烷基三甲基溴化铵。

4. 如权利要求1所述水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,其特征在于:所述低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇。

5. 如权利要求1所述水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,其特征在于:所述低碳醇和水的混合溶剂中,低碳醇与水的体积比为1:1~5:1。

## 水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,涉及石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备方法,尤其涉及一种以氧化石墨和钛盐为前驱体,通过水热法制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法。

### 背景技术

[0002] 众所周知,材料的性能与一些几何因素如形貌、尺寸、晶体结构等有着紧密的关系。因此,控制合成具有明确形貌的无机材料就成为了当今材料化学领域的一个研究热点。其中,由纳米结构单元组成的微米结构,如纳米棒、纳米片或纳米线组装而成的多级纳米/微米结构,由于其在具备纳米材料的优点—表面效应和量子尺寸效应的同时还避免了纳米材料易团聚、稳定性不好等缺点,从而使得这类材料的制备和性能开发在材料领域备受关注。

[0003] 二氧化钛因化学性质稳定、耐酸碱性好、无毒、来源丰富且成本低等优点,被认为是目前研究最广泛的半导体金属氧化物材料之一。基于其功能特征,二氧化钛的性能开发已涉及到光催化、太阳能电池、气体传感器、超级电容器等诸多领域。如何让二氧化钛在实际应用中展现出高性能,科研工作者们也做了大量的研究。其中,合成具有高比表面积和多活性位点的纳米/微米结构二氧化钛是解决此问题的方法之一。如Zhu等人[ACS Appl.Mater.Interfaces 2011, 3, 3448-3453]通过一步水热法合成了由二氧化钛纳米片组成的花状结构,发现该材料的光催化性能要远高于商业卖的P25。Sun等人[J.Am.Chem.Soc.2011,133, 19314-19317]以表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵为模板通过水热法合成了由纳米棒组成的三维树枝状金红石二氧化钛并研究其电化学性能发现,该二氧化钛相比于锐钛矿型二氧化钛颗粒有较高的充/放电电容值和较好的循环稳定性。此外,研究者们发现向二氧化钛中引入其他组分单元形成复合材料也可提高性能、拓宽应用领域。

[0004] 石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构。这种独特的结构使石墨烯表现出了许多优异的性能。如石墨烯理论比表面积高达 $2630\text{m}^2/\text{g}$ ,具有良好的导热性和高速的电子迁移率。石墨烯与二氧化钛形成的复合材料,不仅利用石墨烯优异的电子传导能力加快了二氧化钛光致电子和空穴的分离,同时还可利用其大的比表面积增加了材料的吸附性能,从而提高了材料的光催化性能和光电转化效率。

[0005] 目前,石墨烯与其他三维金属氧化物如氧化镍、二氧化锰、氧化锌等复合材料的研究已有报道,且均展现出了优异的性能,但往往是以石墨烯和金属盐为前驱体制备,成本高,且难以使花状结构与石墨烯之间较好的复合。石墨烯/三维二氧化钛复合材料制备的研究还相对较少。如Liu等人[J. Mater. Chem. A, 2013, 1,12255-12262]以花状二氧化钛和氧化石墨为前驱体制备得到了石墨烯/花状二氧化钛复合材料,发现其光催化效率是P25的3.4倍。但其制备过程也要两步以上,工艺复杂。因此,寻找一种工艺简单、形貌可控度高、低成本且绿色环保的制备方法就显得尤为重要。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有技术中存在的问题,提供了一种以氧化石墨和钛盐为前驱体,通过水热法一步制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法。

### [0007] 一、复合材料的制备

[0008] 本发明制备石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的方法,是以低碳醇和水的混合溶剂为介质,以表面活性剂为修饰剂,先将氧化石墨进行功能化修饰,随后加入钛盐的酸溶液,搅拌使钛离子络合在功能化的氧化石墨烯上,最后加入反应釜中进行水热反应,得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。

[0009] 其具体制备工艺为:将氧化石墨超声分散于低碳醇和水的混合溶剂中,再加入表面活性剂搅拌1~2h;然后加入钛盐的酸溶液继续搅拌2~3h,最后置于反应釜中,于120~180℃反应12~24h,过滤,洗涤,50℃真空干燥,得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。

[0010] 所述钛盐为异丙醇钛或钛酸四丁酯,钛盐的酸溶液为浓盐酸溶液。

[0011] 氧化石墨与钛盐的质量比为10:1~20:1。

[0012] 表面活性剂为聚乙烯吡咯烷酮或十六烷基三甲基溴化铵;氧化石墨与表面活性剂的质量比为1:3~1:10。

[0013] 低碳醇(甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇等)和水的混合溶剂中,低碳醇与水的体积比为1:1~5:1,优选1:1。

### [0014] 二、复合材料的结构和形貌

[0015] 下面通过X射线衍射分析、扫描电镜分析、热重分析、BET分析对本发明制备的石墨烯负载花状二氧化钛复合材料的结构和形貌进行分析说明。

#### [0016] 1、X射线衍射分析

[0017] 图1为本发明制备石墨烯/花状二氧化钛复合材料的X射线衍射图。从图中呈现的特征衍射峰可以看出,所制备的复合材料有完整的结晶状态。其中 $2\theta$ 角为 $27.3^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $39.2^\circ$ 、 $41.0^\circ$ 、 $43.9^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $56.4^\circ$ 、 $62.9^\circ$ 、 $69.0^\circ$ 和 $69.8^\circ$ 处出现的衍射峰与金红石相二氧化钛的标准卡片JCPDS:21-1276相一致,表明复合材料中二氧化钛的晶相为金红石。在 $2\theta=24.5^\circ$ 处衍射峰是石墨烯的002晶面特征衍射峰,表明氧化石墨已被还原为了石墨烯。综上所述可以看出所制备的材料是由金红石相二氧化钛和石墨烯复合而成。

#### [0018] 2、扫描电镜分析

[0019] 图2是在150℃、pvp浓度为8mg/ml、反应时间为24h制得的产物的不同放大倍数下的扫描电镜(SEM)图。图2(a)是放大20000倍的SEM图,图2(b)是复合材料放大50000倍的SEM图。从图2(a)和2(b)可以看出,由长约300~400 nm,直径约15~35nm的二氧化钛纳米棒组成的花状结构均匀负载在层数较少的石墨烯表面上,且直径约为1~1.5um的花状结构间通过石墨烯相互连接,并未出现堆叠团聚现象。

#### [0020] 3、热重分析

[0021] 图3为石墨烯/花状二氧化钛复合材料的热重图。图中30~200℃间出现的质量损失为复合材料中残留水分和有机溶剂的蒸发所引起的。200~500℃为表面有机物及石墨烯上残留的有机官能团分解失重。500℃以后是碳骨架的分解引起的失重。

#### [0022] 4、BET分析

[0023] 图4中分别为不加氧化石墨时制备得到的花状二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )与石墨烯/花状二氧化钛复合材料( $\text{G}/\text{TiO}_2$ )的氮气吸附脱附等温线图(BET)。两种材料都呈现出了IV型等温线,在偏向高的相对压力时呈现出H3型滞后回线,表明有大于50nm的空隙存在。相同条件制得的花状二氧化钛的BET比表面积为 $124.4\text{m}^2/\text{g}$ ,而石墨烯/花状二氧化钛复合材料的BET比表面积与之相比却有所减小,为 $93.5\text{m}^2/\text{g}$ ,这主要是由于石墨烯的包覆作用所造成的,但也远比文献中所报道过的石墨烯与花状二氧化钛、花状氧化锌、花状氧化锰的比表面积要大得多。这一特点使得该材料在催化剂载体、环保领域都显示出了巨大的应用前景。

[0024] 本发明相对于现有技术具有以下优点:

[0025] 1、本发明以氧化石墨和钛盐为原料,通过一步水热法制得了二维石墨烯/三维花状二氧化钛的复合材料,相比于其他制备石墨烯和三维结构金属氧化物复合材料的方法,成本较低、工艺更加简单、反应条件温和、无污染、易于大规模生产;

[0026] 2、本发明在制备过程中加入了表面活性剂作为软模板剂,能够引导二氧化钛花状结构生长在石墨烯的两侧,对获得稳定、规整的花状结构有重要作用。此外,还可以通过调整氧化石墨和钛盐的质量比控制材料的整体相貌;

[0027] 3、本发明在水热过程中氧化石墨烯的还原和二氧化钛花状结构的生长同时进行,花状结构在石墨烯层间的生长会抑制其层间的 $\pi$ - $\pi$ 吸附,保证石墨烯有好的质量;而石墨烯又可连接二氧化钛花状结构,使材料组分间形成相互连通的整体,可促进电子在材料上的传输。

## 附图说明

[0028] 图1为本发明制备的石墨烯/花状二氧化钛复合材料的X射线衍射图。

[0029] 图2为本发明制备的石墨烯/花状二氧化钛复合材料的扫描电镜图。

[0030] 图3为本发明制备的石墨烯/花状二氧化钛复合材料的热重图。

[0031] 图4为本发明制备的石墨烯/花状二氧化钛复合材料的氮气吸附脱附等温线图。

## 具体实施方式

[0032] 下面通过具体实例对本发明石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备、结构、形貌等作进一步说明。

[0033] 实施例1

[0034] (1)氧化石墨的制备:称取1.5g鳞片石墨与4.5g高锰酸钾混合后加入180mL到硫酸和磷酸的混酸溶液中(体积比9:1),在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 下搅拌反应1h后,升温至 $50^\circ\text{C}$ 继续反应12h。反应结束后冷却至室温,将反应产物缓慢倒入含有10mL双氧水的冰水中,静置,倒去上清液后,抽滤,用5%的盐酸来充分洗涤滤饼,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ ,随后用去离子水和乙醇交替洗涤至中性,于 $50^\circ\text{C}$ 真空干燥12~24h即得所需要的氧化石墨。

[0035] (2)石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备:称取8mg氧化石墨加入到20ml乙二醇和20ml水的混合溶液中,超声10~24h;待氧化石墨超声均匀后,向其中加入5ml浓度为8mg/ml的聚乙烯吡咯烷酮水溶液中搅拌1h;量取0.5ml异丙醇钛滴加到10ml浓盐酸中,搅拌混合均匀后逐滴加入到上述氧化石墨的溶液中,继续搅拌2h;然后加入到100ml聚四氟乙烯反应釜中, $150^\circ\text{C}$ 反应24h,冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥即得到石墨烯负载花状二氧化钛复合

材料。产物中石墨烯和二氧化钛复合效果较好,尺寸分布较窄,约为1~1.5um的花状结构位于石墨烯层间,形成了三维立体结构,成花率高达99%。

[0036] 实施例2

[0037] (1)氧化石墨的制备同实例1。

[0038] (2)石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备:称取12mg氧化石墨加入到30ml丙醇和10ml水的混合溶液中,超声10~24h。待氧化石墨超声均匀后,向其中加入5ml浓度为8mg/ml的聚乙烯吡咯烷酮水溶液中,搅拌1h。量取0.5ml异丙醇钛滴加到5ml浓盐酸中,搅拌混合均匀后逐滴加入到上述氧化石墨的溶液中,继续搅拌2h。然后液加入到100ml聚四氟乙烯反应釜中,150℃反应24h,冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥即得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。产物中石墨烯呈平铺状,而花状结构的二氧化钛尺寸分布略微增大,直径约为1~2um的花状结构均匀的生长在石墨烯的表面上,而构成花状结构的纳米棒的直径约为16nm。

[0039] 实施例3

[0040] (1)氧化石墨的制备同实例1。

[0041] (2)石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备:称取8mg氧化石墨加入到20ml乙二醇和20ml水的混合溶液中,超声10~24h;待氧化石墨超声均匀后,向其中加入5ml浓度为8mg/ml的十六烷基三甲基溴化铵水溶液中,搅拌1h;量取0.5ml异丙醇钛滴加到5ml浓盐酸中,搅拌混合均匀后逐滴加入到氧化石墨的醇水溶液中,继续搅拌2h,然后加入到100ml聚四氟乙烯反应釜中,180℃反应20h,冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥即得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。表征发现,该复合材料中直径约为3~4um的花状二氧化钛是由直径为35nm,长约680nm的纳米棒构成,均匀的分散在石墨烯层间。

[0042] 实施例4

[0043] (1)氧化石墨的制备同实例1。

[0044] (2)石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备:称取8mg氧化石墨加入到20ml乙二醇和20ml水的混合溶液中,超声10~24h;待氧化石墨超声均匀后,向其中加入5ml浓度为8mg/ml的聚乙烯吡咯烷酮水溶液中,搅拌1h。量取0.5ml异丙醇钛滴加到10ml浓盐酸中,搅拌混合均匀后逐滴加入到上述氧化石墨的溶液中,继续搅拌2h;然后加入到100ml聚四氟乙烯反应釜中,150℃反应12h,冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥即得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。产物中由直径约25nm,长约300nm的射线状的纳米棒组成的800nm~1.2um的花状结构插层分布在石墨烯层间。

[0045] 实施例5

[0046] (1)氧化石墨的制备同实例1。

[0047] (2)石墨烯/花状二氧化钛复合材料的制备:称取8mg氧化石墨加入到20ml甲醇和20ml水的混合溶液中,超声10~24h;待氧化石墨超声均匀后,向其中加入5ml浓度为8mg/ml的聚乙烯吡咯烷酮水溶液中,搅拌1h。量取0.5ml钛酸四丁酯滴加到10ml浓盐酸中,搅拌混合均匀后逐滴加入到上述氧化石墨的溶液中,继续搅拌2h;然后加入到100ml聚四氟乙烯反应釜中,150℃反应24h,冷却至室温后,过滤、洗涤、干燥即得到石墨烯负载花状二氧化钛复合材料。产物中直径约3~4um的花状结构均匀分布在石墨烯层间。

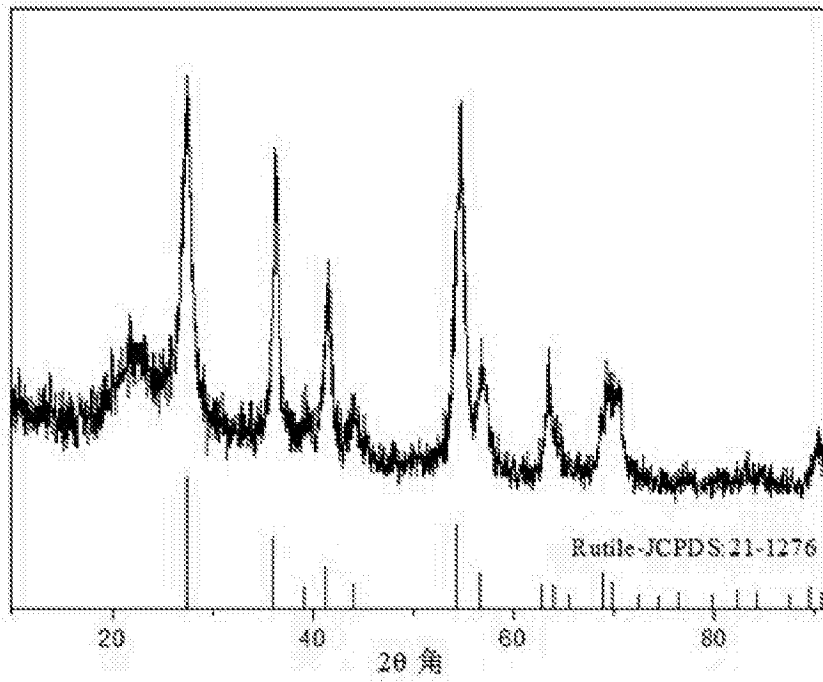


图1

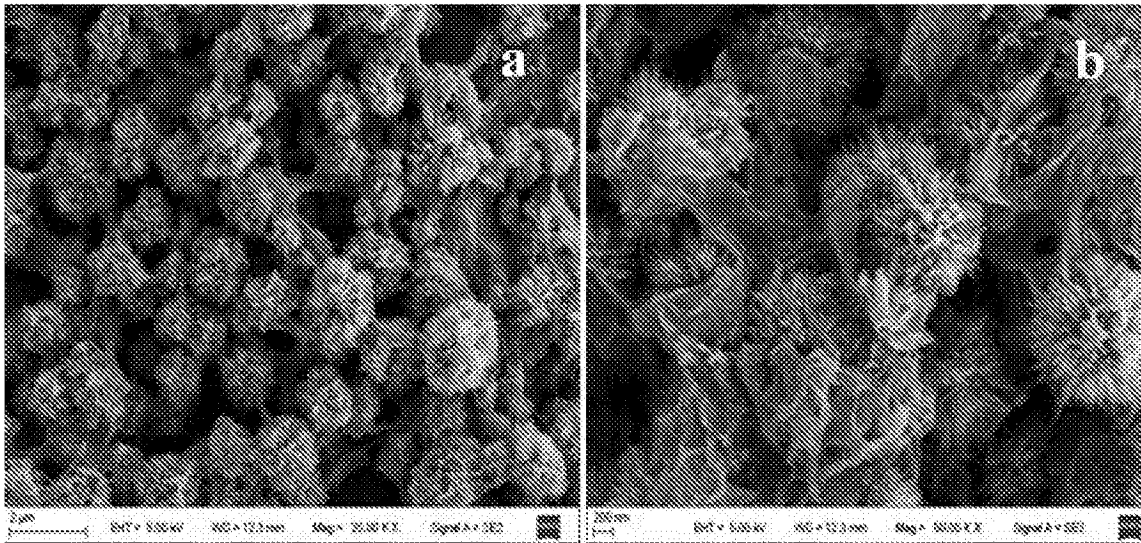


图2

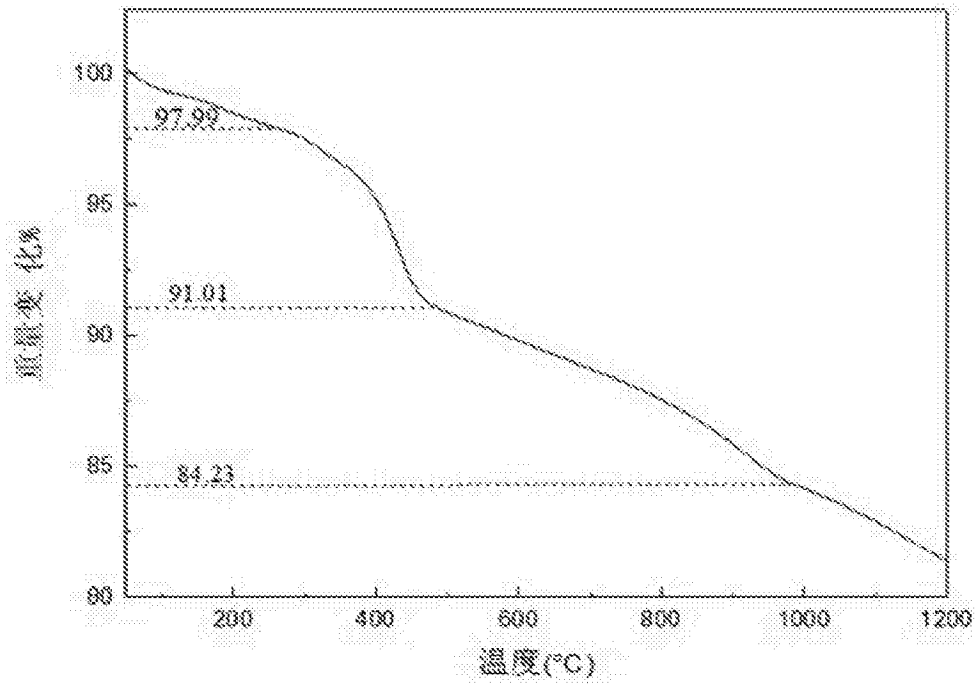


图3

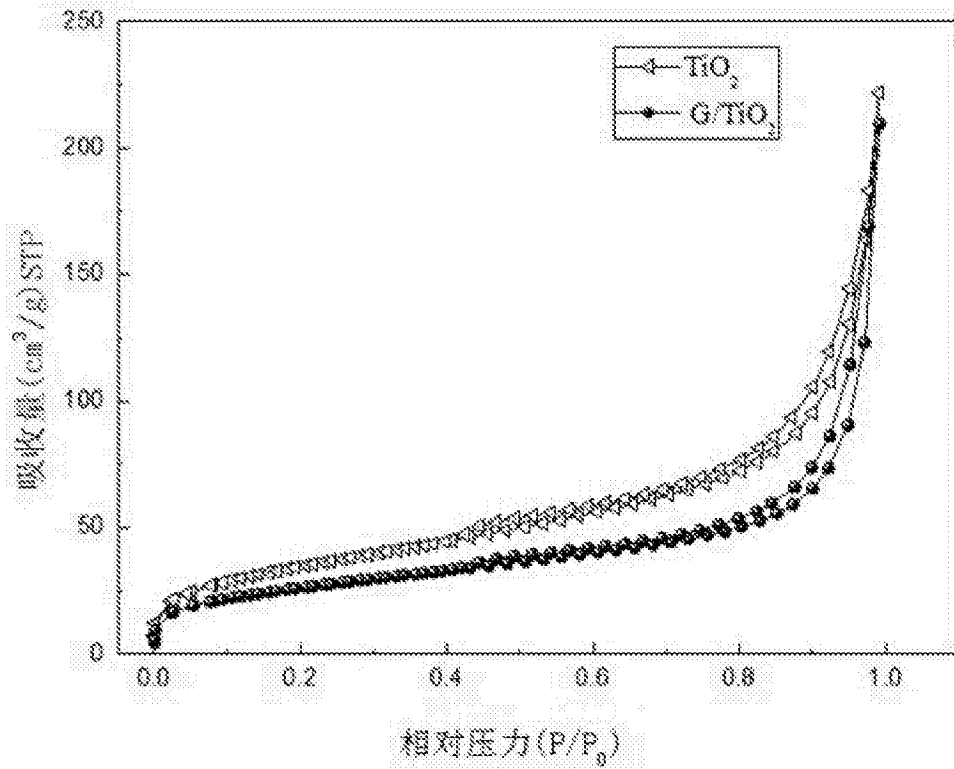


图4