

# 石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合物的制备及其光催化性能

吕 慧, 陈爱平, 孙秀丽, 唐 骏, 李春忠

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

**摘 要:** 首先通过溶剂热法, 在石墨烯表面负载掺杂镍的纳米二氧化钛膜, 制备石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub> 复合材料; 然后以掺杂的镍为催化剂, 采用化学气相沉积法, 原位生长碳纳米管(CNTs), 得到石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合材料。通过 XRD、SEM、TEM、拉曼等方法对制备样品的晶型、微观形貌等进行了表征, 考察了样品在紫外光及可见光下对甲基橙的光催化降解性能。结果表明: 石墨烯和 CNTs 的加入使得 Ni/TiO<sub>2</sub>、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合物的光催化活性依次提高, 并且石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合物中石墨烯含量越多时, 所得复合物的光催化降解性能越好。石墨烯含量最大的石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 样品, 在紫外光下对甲基橙的降解率达到 98%, 在可见光下的光催化降解效率比掺杂镍 TiO<sub>2</sub> 提高了 3.5 倍。

**关 键 词:** 石墨烯; 碳纳米管; 二氧化钛; 光催化

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

## Synthesis of Graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs Composites and Photocatalytic Activities

LÜ Hui, CHEN Ai-Ping, SUN Xiu-Li, TANG Jun, LI Chun-Zhong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanoparticles doped with nickel were coated on graphene by solvo-thermal method. Then the CNTs were grown by *in-situ* chemical vapor deposition using nickel as catalyst. Finally, the graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs nanocomposites was obtained. The prepared graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs nanocomposite photocatalyst was characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope and Raman spectra. The photocatalytic activities of the samples were investigated by the photocatalytic degradation of methyl orange under UV and visible light. The results indicated that the photocatalytic activities increased from Ni/TiO<sub>2</sub>, graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>, to graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs by the addition of graphene and CNTs. And the photocatalytic activities of graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs increased with the graphene amount increase. For the sample graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs with the highest graphene content, its photocatalytic degradation of MO under UV irradiation reached 98%, and its photocatalytic degradation of MO under visible light irradiation was 3.5 fold higher than that of sample Ni/TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** graphene; CNTs; TiO<sub>2</sub>; photocatalysis

二氧化钛具有光化学性质稳定、无毒和成本低廉等优点, 广泛应用于太阳能电池、光催化和传感

等领域<sup>[1-2]</sup>, 但纯二氧化钛光催化剂存在吸附能力差、不能吸收利用可见光和光生载流子易复合等

收稿日期: 2013-12-23; 收到修改稿日期: 2014-03-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(2020619); 交叉学科与重大项目培育基金(wd1313009)

National Natural Science Foundation of China (2020619); Interdisciplinary and Major Project Foster Funds (wd1313009)

作者简介: 吕 慧(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: lv\_hui\_1987@yeah.net

通讯作者: 陈爱平, 教授. E-mail: apchen@ecust.edu.cn

不足<sup>[3]</sup>。对  $\text{TiO}_2$  的改性方法由简单的一元体系<sup>[4-5]</sup>发展到二元<sup>[6-7]</sup>和三元等多元复合体系<sup>[8-9]</sup>, 改性体系比纯二氧化钛在光吸收性能、光电转化效率和电子空穴分离效率等方面都有不同程度的改善。具体改性措施包括对  $\text{TiO}_2$  进行金属或非金属元素掺杂<sup>[10-11]</sup>、表面贵金属沉积<sup>[12]</sup>、与 CNTs<sup>[13-14]</sup>或石墨烯复合<sup>[15]</sup>、与其它半导体的复合<sup>[16-17]</sup>等。石墨烯是由碳原子组成的二维结构, 以其优异的电、热和机械性能<sup>[18-20]</sup>而受到广泛关注和研究。石墨烯与金属氧化物(如  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等)的复合材料在光催化<sup>[21-22]</sup>和储能<sup>[23, 24]</sup>等领域具有广泛的应用前景。

碳纳米管(CNTs)同样具有优异的导电能力和大的比表面积, CNTs 通过与石墨烯和半导体氧化物形成的三维网络结构, 能有效地增加多元复合光催化剂的表面积, 在空间上形成多渠道的电子传递通道, 促进光生载流子的分离。已有一些关于石墨烯/ $\text{TiO}_2$ /CNTs 复合光催化剂的文献报道, 制备方法大都是先将石墨烯与 CNTs 超声混合后再负载  $\text{TiO}_2$ <sup>[8]</sup>, 这种物理混合方法很难保证石墨烯与 CNTs 之间结合牢固, 从而影响石墨烯/ $\text{TiO}_2$ /CNTs 复合光催化剂的结构稳定性和三维网络结构的形成<sup>[25]</sup>。 $\text{TiO}_2$  中掺杂的镍, 不仅起到过渡金属元素掺杂改性的作用<sup>[26]</sup>, 而且还可作为生长 CNTs 的催化剂<sup>[27]</sup>。本工作设计并制备了石墨烯/ $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 多元复合结构。

## 1 实验方法

### 1.1 样品的制备

#### 1.1.1 氧化石墨烯的制备

采用 Modified-Hummers 方法制备氧化石墨烯(GO)<sup>[28]</sup>。具体步骤为: 称取 2.0 g 石墨粉和 2.0 g 硝酸钠, 在三口烧瓶中混合均匀, 在冰水浴和搅拌下逐滴加入 96.0 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15 min 后缓慢加入 12.0 g 高锰酸钾, 冰水浴中继续搅拌 90 min; 然后, 将烧瓶转至油浴, 50℃保温 2 h 后, 缓慢滴加 3.0 mL 浓  $\text{HNO}_3$ , 50℃继续保温 2 h, 形成深棕色悬浮液。向其中缓慢加入 80.0 mL 去离子水, 升温至 90℃, 搅拌 30 min, 逐滴加入 10.0 mL 30%的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 悬浮液变为金黄色, 停止加热, 继续搅拌 10 min, 并超声处理 1 h; 最后, 分别用 30wt%的盐酸和去离子水洗涤至中性, 离心分离得到的沉降物 60℃烘干, 即可得到氧化石墨烯。用去离子水配成 5.0 mg/mL 的氧化石墨烯悬浮液备用。

#### 1.1.2 掺杂镍的 $\text{TiO}_2$ /石墨烯的制备

用三个烧杯分别取固含量为 2.2、11.0 和 55.0 mg

的氧化石墨烯悬浮液, 置于烘箱中烘干后, 加入到 3.0 mL 去离子水、30.0 mL 无水乙醇和 20.0 mL 冰醋酸的混合液中, 超声分散 1 h; 然后向三份 GO 悬浮液中都加入 2.5 mL 钛酸四丁酯和 0.106 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 常温搅拌 30 min 后, 超声处理 1 h。

将上述制备的均匀悬浮液转移到 100 mL 内衬四氟乙烯的水热反应釜中, 升至 200℃, 保温 24 h, 进行溶剂热反应; 然后自然冷却至室温, 将产物用无水乙醇洗涤至中性后离心分离。得到的黑色固体在 60℃下干燥后, 放入管式炉中, 在氩气保护下 500℃焙烧 30 min, 得到石墨烯/ $\text{Ni/TiO}_2$  复合材料(GT)。依照氧化石墨烯的添加量, 样品分别标记为: 2.2GT、11GT 和 55GT。

#### 1.1.3 石墨烯/ $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 的制备

将制备的镍掺杂  $\text{TiO}_2$ /石墨烯粉末置于石英舟中, 并放入管式炉。向炉中通入 Ar 气(0.4 L/h)作为保护气体, 并以 5 °C/min 的速度升至 550 °C, 然后以 30 mL/min 的速度通入乙炔气体 10 min, CVD 法原位生长 CNTs。反应结束后在 Ar 气氛中自然冷却至室温, 得到石墨烯/ $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 复合材料(GTC)。根据石墨烯的添加量分别标记为: 2.2GTC、11GTC 和 55GTC。

#### 1.1.4 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni/TiO}_2$ 及 $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 对比样的制备

作为与石墨烯/ $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 复合材料的参比物, 分别制备了  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ni/TiO}_2$  和  $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs 复合材料。

将 2.5 mL 钛酸四丁酯、3.0 mL 去离子水、30.0 mL 乙醇和 20.0 mL 冰醋酸混合搅拌 30 min, 得到的混合溶液倒入 100 mL 反应釜中, 200℃溶剂热反应 24 h; 将产物用无水乙醇洗涤至中性后离心分离, 得到的白色固体在 60℃下干燥后, 放入管式炉中, 在氩气保护下 500℃焙烧 30 min, 制备得到  $\text{TiO}_2$ 。

将 2.5 mL 钛酸四丁酯、3.0 mL 去离子水、30.0 mL 乙醇、20.0 mL 冰醋酸和 0.106 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合搅拌 30 min, 然后按上述相同步骤制备出  $\text{Ni/TiO}_2$  (记为 NT)。

先按上述步骤制备  $\text{Ni/TiO}_2$ , 然后采用化学气相沉积生长 CNTs, 即可得到  $\text{Ni/TiO}_2$ /CNTs(记为 NTC)。

### 1.2 催化剂的表征

采用场发射扫描电镜(日本电子 JEOL JSM-6700F 型)和透射电子显微镜(日本电子 JEOL JSM)观察样品的结构和形貌; 采用日本 Rigaku D/Max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪分析样品的晶相结构(石墨单色  $\text{CuK}\alpha$  靶,  $\lambda=0.15406$  nm); 利用 Renishaw

Iuvia ReFl 型拉曼光谱仪分析 CNTs 的结构, 波长 514.5 nm。应用 UV-Vis Spectrophotometer (美国 VarianCary500)测试样品的光吸收性能。

### 1.3 光催化性能测试

以甲基橙水溶液的降解为模型反应, 评价制备样品的光催化活性。取 100 mL 浓度为 30.0 mg/L 的甲基橙水溶液至 150 mL 的石英烧杯中, 滴加适量盐酸将溶液 pH 调节至 3.0, 加入 0.05 g 催化剂粉末, 调节烧杯与光源距离为 10 cm, 避光搅拌 1 h, 使光催化剂样品的表面达到吸附-脱附平衡后进行光催化反应。紫外光源选用 150 W 的高压汞灯(主波长  $\lambda$  为 365 nm), 可见光源选用 1000 W 的氙灯, 将其置于循环冷却水套中, 并用滤光片滤去波长低于 420 nm 以下的紫外光。开灯反应后, 每隔一定时间抽取 3 mL 甲基橙溶液, 高速离心分离后采用紫外分光光度计 (Unico UV-2102 型)测定溶液在主吸收波长( $\lambda = 503$  nm)处的吸光度。甲基橙溶液避光搅拌 1 h 后的浓度记为  $C_0$ , 光催化反应过程中所取样品的浓度记为  $C$ ; 甲基橙溶液的降解效率表示为  $C/C_0$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶相分析

图 1 为不同样品的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 掺杂镍的二氧化钛晶型均为锐钛矿型, 并且在 550°C 下 CVD 原位生长 CNTs 过程中没有发生 TiO<sub>2</sub> 晶型转变。 $2\theta$  为 5°处为氧化石墨烯的峰, 而在溶剂热反应后, 各样品中 GO 的峰消失, 这应该是在溶剂热过程中, 有机溶剂可能成为氧化石墨烯的还原剂, 并且由超临界的水形成的 H<sup>+</sup>也可与 GO 表面的含氧基团结合形成水等小分子从其表面脱离, 从而将 GO 还原为石墨烯<sup>[29]</sup>。虽然石墨烯的衍射峰与  $2\theta$  为 25°处锐钛矿二氧化钛的主峰重合, 看不到单独石墨烯的峰, 但是可以看出石墨烯含量越多时, 此峰越强, 说明石墨烯对此衍射峰峰强度有所贡献, 表明石墨烯成功地与样品复合。比较 NT 和 NTC 可见, 掺杂镍的二氧化钛 NT 中没有观察到金属镍衍射峰和其它含镍物质的衍射峰, 推测此时一部分 Ni<sup>2+</sup>在溶剂热过程中扩散到 TiO<sub>2</sub> 晶体中产生杂质能级, 另一部分以高分散的氧化镍形式或无定型状态存在, 因此 XRD 中没有检测到含镍物质的衍射峰。经过 CVD 后, 氧化镍被还原成金属镍, 于是在 NTC 中出现了金属镍衍射峰, 还原生成的金属镍成为碳纳米管生长的催化活性中心。比较 55GT、11GT 和 2.2GT 可以看出, 石墨烯量较少的 11GT 和 2.2GT 中

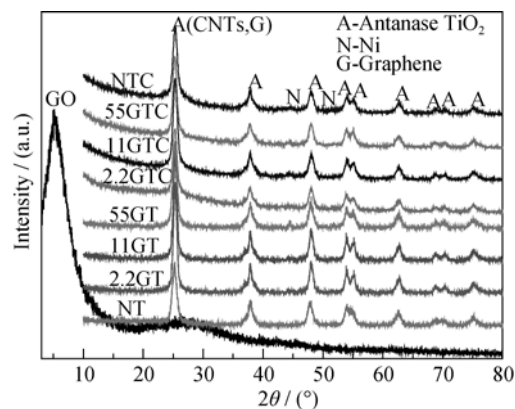


图 1 氧化石墨烯、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs、Ni/TiO<sub>2</sub> 及 Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of GO, graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>, graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs, Ni/TiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs

没有金属镍的峰, 说明在这两个样品中, 一部分镍应该同样以高分散的氧化镍形式存在, 在 CVD 过程中, NiO 被还原为金属镍而成为生长 CNTs 的催化剂; 55GT 中出现金属镍的峰, 说明存在金属形态的镍, 这可能是由于溶剂热反应条件下, 石墨烯起到还原剂的作用, 石墨烯越多, 体系环境的还原性越强, 氧化镍越易被还原成金属镍。

### 2.2 形貌分析

图 2 示出了 TiO<sub>2</sub> 在石墨烯上的负载情况及 CNTs 的生长状况。从图 2(a)可以看出, 石墨烯具有明显的片层结构, TiO<sub>2</sub> 均匀负载在石墨烯表面。从图 2(b)可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分布均匀, 平均粒径在 16 nm 左右。

图 3 是不同石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 样品的 SEM 照片, 从图中可以看出, CNTs 生长在石墨烯表面负载的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒上。对比各图可以看出, 不同样品中生长的 CNTs 量和形态不同。随着石墨烯量的增加, CNTs 的量明显增多, 这是由于随着石墨烯量

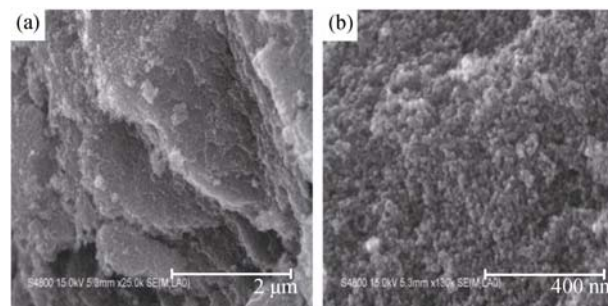
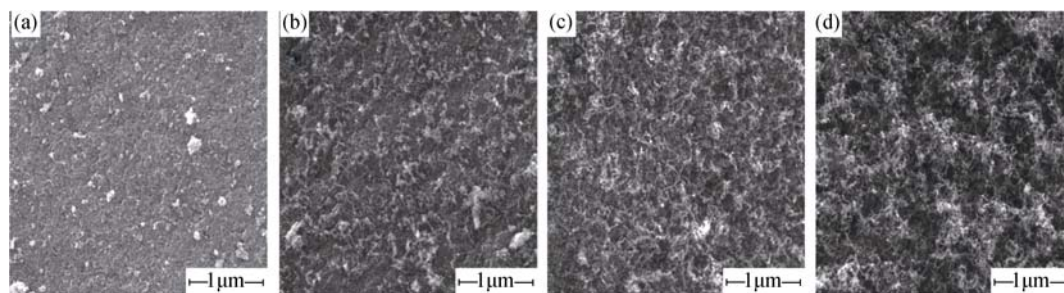


图 2 负载 Ni/TiO<sub>2</sub> 的石墨烯片层(a)和石墨烯上的 TiO<sub>2</sub> 颗粒(b)的 SEM 照片

Fig. 2 FESEM images of graphene lamella loaded with TiO<sub>2</sub> (a) and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the graphene (b)

图 3 不同石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 样品的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of the different graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs samples  
(a) Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs; (b) 2.2GTC; (c) 11GTC; (d) 55GTC

增加, Ni/TiO<sub>2</sub> 能更好地分散在石墨烯层间表面, 暴露在表面的 Ni 催化活性中心越多, 越有助于生长 CNTs。由前述 XRD 分析可知, 样品中石墨烯较少或没有石墨烯时, 镍元素以高分散氧化镍的形式存在, 溶剂热过程中不易还原成金属态镍, 而在 55GT 中镍元素以金属镍的形式存在, 这些金属态镍是碳纳米管生长的优良催化活性中心, 所以生成的 CNTs 多并且管径较大。

图 4 为不同样品的透射电镜照片。如图 4(a)所示, 石墨烯呈片状, 表面有褶皱。从图 4(b)可以明显观察到 TiO<sub>2</sub> 的晶格, 且 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒中存在大量介孔, 这有利于增大 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的比表面积, 改善光催化性能。从图 4(c)和(d)可以看出, 大量 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒堆叠在一起, 负载于片状石墨烯上, 与 TiO<sub>2</sub> 颗粒接触的石墨烯作为良好的光生电子导体, 使光生电子及时导出, 抑制了载流子的复合。从图 4(d)和(e)可见, 以掺杂在 TiO<sub>2</sub> 内的金属镍为催化活性中心, CVD 法原位生长的 CNTs 穿插于 TiO<sub>2</sub> 颗粒间, 这样石墨烯和碳纳米管一起为光生电子的导出提供了一种三维网络有效途径。

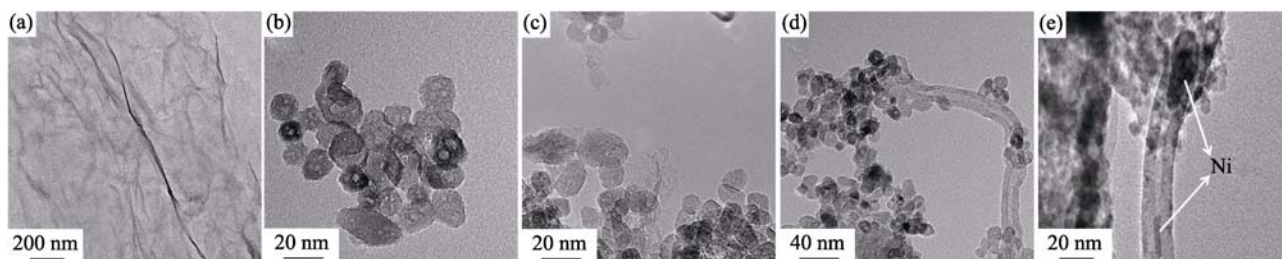
### 2.3 Raman 光谱分析

图 5 为石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub> 在 CVD 原位生长 CNTs 前后的拉曼谱图。由图 5 可以看出, 在 146、197、393、518 和 639 cm<sup>-1</sup> 处的峰对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 结构的拉曼振动峰, 没有观察到金红石拉曼峰, 这与

XRD 的分析结果一致。图中 D 峰与 G 峰的强度比值  $I_D/I_G$  可以用来表征石墨烯和 CNTs 的石墨化程度, 该值越小, 表示石墨化程度越高, 导电性能越好, 能更好地将光生电子导出。与 GO 相比, GT 的石墨化程度有所提高, 这是由于在溶剂热反应过程中, GO 上的含氧基团大多被去除, 形成了石墨结构更完整的石墨烯。比较 55GTC、11GTC、2.2GTC 可以看到, 石墨烯含量越多, 石墨化程度越高, CNTs 结构越完整, 这与图 3 显示的碳纳米管生长的结果一致。

### 2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱分析

图 6 为不同样品的紫外-可见光吸收光谱, 由图可以看出, Ni/TiO<sub>2</sub> 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, 光吸收曲线出现明显红移, 可能是由于一部分 Ni<sup>2+</sup> 在溶剂热过程中扩散到 TiO<sub>2</sub> 晶体中产生杂质能级, 且当杂质能级处于禁带之中时, 能够吸收波长较长的可见光。从 300 nm 紫外光区到可见光区, GT 的光吸收明显高于 Ni/TiO<sub>2</sub>, 表明石墨烯的加入使样品的光吸收强度明显提高。比较 2.2GT、11GT 和 55GT 的光吸收可知, 石墨烯的含量越多, 可见光的吸收强度越大, 证明了石墨烯的加入使样品的光吸收强度明显提高。原位生长 CNTs 后的 55GTC, 光吸收强度又高于 55GT, 不仅对紫外光有很好的吸收性能, 也可以很好地吸收可见光, 由此可见, CNTs 的引入使石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 表现出可见-紫外全光谱的吸收特性。

图 4 石墨烯(a)、Ni/TiO<sub>2</sub>(b)、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>(c)和石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs(d, e)的 TEM 照片Fig. 4 TEM images of (a) graphene, (b) Ni/TiO<sub>2</sub>, (c) graphene/Ni/TiO<sub>2</sub> and (d, e) graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs



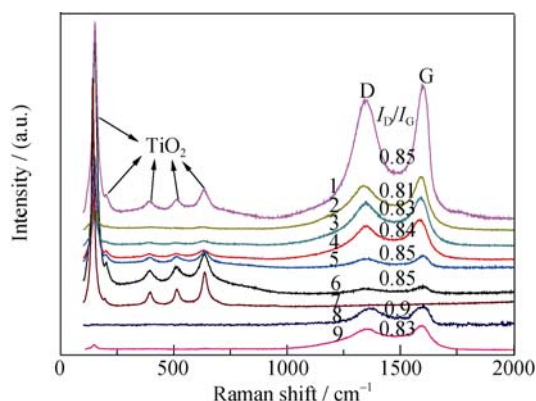


图 5 石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub> 在 CVD 原位生长 CNTs 前后的 Raman 图谱

Fig. 5 Raman spectra of the graphene/Ni/TiO<sub>2</sub> samples before and after *in-situ* growing CNTs by CVD

(1) 55-GT; (2) 55-GTC; (3) 11-GTC; (4) 2.2-GTC; (5) 11-GT; (6) 2.2-GT; (7) NT; (8) GO; (9) NTC

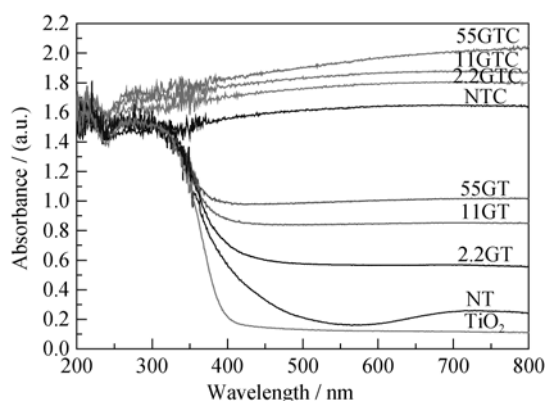


图 6 TiO<sub>2</sub>、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>、石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs、Ni/TiO<sub>2</sub> 及 Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 的紫外-可见吸收光谱图

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of TiO<sub>2</sub>, graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>, graphene/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs, Ni/TiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs

## 2.5 光催化性能的评价

图 7 为不同样品对甲基橙的光催化降解曲线。从图 7(a)可以看出, 通过与石墨烯复合得到的样品

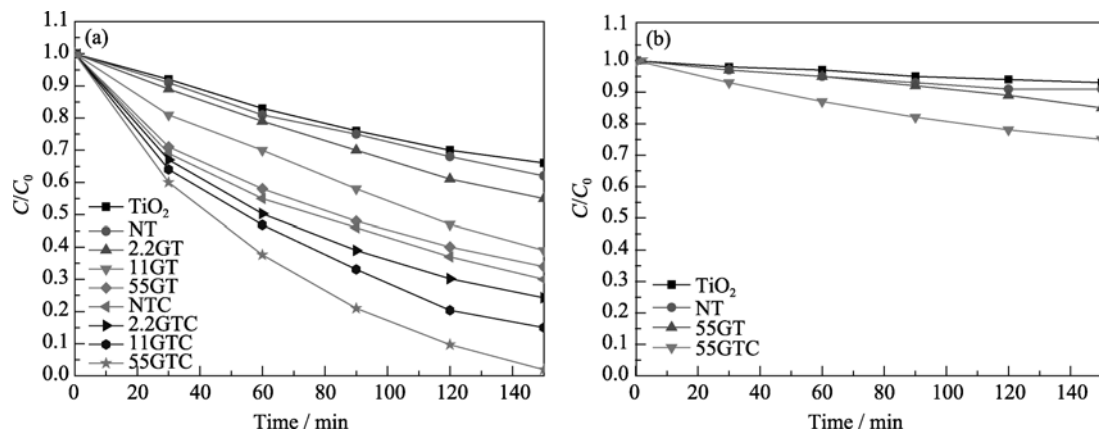


图 7 不同样品的紫外光(a)和可见光(b)光催化降解甲基橙曲线

Fig. 7 Photocatalytic degradation of different samples on MO under UV (a) and visible light (b) irradiation

GT 较掺镍的 TiO<sub>2</sub> 的降解能力有显著提高, 且 55GT 的降解能力比 11GT 和 2.2GT 高。这是由于石墨烯具有优异的导电性, 能够使负载的 TiO<sub>2</sub> 上产生的光生电子及时导出; 而且石墨烯具有很高的比表面积, 从而增大与甲基橙溶液的接触面积, 使石墨烯/TiO<sub>2</sub> 的光催化性能提高。另外, 溶剂热过程中还原生成的金属镍, 也可以起到类似沉积贵金属的传导电子的作用。随着石墨烯的增加, 原来堆叠在一起的 TiO<sub>2</sub> 分散开来, 使更多的 TiO<sub>2</sub> 与石墨烯接触, 更有利于光生电子的导出, 所以 55GT 表现出较高的光催化活性。150 min 时 Ni/TiO<sub>2</sub> 光催化剂的降解率为 38%, 使用石墨烯作载体后制备的石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂(55GT)的降解率为 66%, 生长 CNTs 后制备的石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合物(55GTC)的光催化性能得到了进一步的改善, 降解率提高到 98%。化学气相沉积法制备的 CNTs 穿插生长在 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒间, 为光生电子提供了除石墨烯外的另一种三维网络传递通道, 增大了 TiO<sub>2</sub> 与导电材料的接触几率, 使光生电子-空穴分离的概率增大, 从而使光催化效率得到进一步提高。

比较 55GTC、11GTC 和 2.2GTC 降解曲线发现, 它们的光催化性能依次降低, 这是由于三者的 CNTs 依次减少, 石墨化程度依次降低, 碳管的导电性也随之依次降低, 从而导致 55GTC 的催化活性优于其他样品。

图 7(b)为可见光下样品对甲基橙的降解曲线, 55GTC 的降解率比 Ni/TiO<sub>2</sub> 提高了 3.5 倍。由图 6 可知, Ni/TiO<sub>2</sub> 在可见光区有一定的吸收, 因此可见光下 Ni/TiO<sub>2</sub> 表现出一定的降解作用。当 TiO<sub>2</sub> 与石墨烯和碳纳米管复合时, 表现出紫外-可见全光谱的吸收特征, 加上石墨烯和 CNTs 的加入能使光催化剂上光生电子更好地导出, 促进光生电子-空穴的分离, 因此 55GTC 具有较高的可见光光催化活性。

### 3 结论

1) 提出了一种制备石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 三维网络结构的新思路: 采用溶剂热法制备了石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>, 然后以其中的镍为催化剂, 利用化学气相沉积法在石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>上原位生长 CNTs, 制备出石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 复合材料。

2) 石墨烯作为载体负载 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 为光生电子的传导提供了一种有效途径; 以 Ni 为催化活性中心原位生长的 CNTs 穿插于 TiO<sub>2</sub> 颗粒间, 与石墨烯形成三维网络结构, 进一步促进了光生电子的传导, 降低光生电子-空穴的复合几率, 提高 TiO<sub>2</sub> 光催化活性。

3) 紫外光下石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 对甲基橙的降解率达到了 98%; 可见光下, 石墨烯/Ni/TiO<sub>2</sub>/CNTs 的光催化降解效率比掺镍 TiO<sub>2</sub> 提高了 3.5 倍。

### 参考文献:

- [1] DONG XIANG, TAO JIE, LI YING-YING, *et al.* Oriented single crystalline TiO<sub>2</sub> nano-pillar arrays directly grown on titanium substrate in tetramethylammonium hydroxide solution. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(8): 2532–2538.
- [2] CHEN XIAO-BO, SAMUEL S MAO. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(7): 2891–2959.
- [3] GAI YAN-QIN, LI JING-BO, LI SHU-SHEN, *et al.* Design of narrow-gap TiO<sub>2</sub>: a passivated codoping approach for enhanced photoelectrochemical activity. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(3): 036402–1–4.
- [4] FUJISHIMA A. HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [5] ZHANG QING-HONG, GAO LIAN, GUO JING-KUN, *et al.* Photocatalytic activity of nanosized TiO<sub>2</sub>. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(3): 556–560.
- [6] HIROYUKI FUJII, MICHITAKA OHTAKI, KOICHI EGUCHI, *et al.* Preparation and photocatalytic activities of a semiconductor composite of CdS embedded in a TiO<sub>2</sub> gel as a stable oxide semiconducting matrix. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1998, **129**(1): 61–68.
- [7] CAO FEI-FEI, GUO YU-GUO, ZHENG SHU-FA, *et al.* Symbiotic coaxial nanocables: facile synthesis and an efficient and elegant morphological solution to the lithium storage problem. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(5): 1908–1914.
- [8] SHEN LAI-FA, ZHANG XIAO-GANG, LI HONG-SEN, *et al.* Design and tailoring of a three-dimensional TiO<sub>2</sub>-graphene-carbon nanotube nanocomposite for fast lithium storage. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**(24): 3096–3101.
- [9] MING-YU YEN, MIN-CHIEN HSIAO, SHU-HANG LIAO, *et al.* Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 2011, **49**(11): 3597–3606.
- [10] LIU WEN-XIU, MA JING, QU XIAO-GUANG, *et al.* Hydrothermal synthesis of (Fe, N) co-doped TiO<sub>2</sub> powders and their photocatalytic properties under visible light irradiation. *Res. Chem. Intermed.*, 2009, **35**(3): 321–328.
- [11] FRANCK TESSIER, CORDT ZOLLFRANK, NAHUM TRAVITZKY, *et al.* Nitrogen-substituted TiO<sub>2</sub>: investigation on the photocatalytic activity in the visible light range. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(22): 6110–6116.
- [12] YU WEI-WEI, ZHANG QING-HONG, SHI GUO-YING, *et al.* Preparation of Pt-loaded TiO<sub>2</sub> nanotubes/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 747–752.
- [13] ERIK R MORALES, MATHEWS N R, DAVID REYES-CORONADO, *et al.* Physical properties of the CNT: TiO<sub>2</sub> thin films prepared by Sol-Gel dip coating. *Solar Energy*, 2012, **86**(4): 1037–1044.
- [14] MA LEI, CHEN AI-PING, LU JIN-DONG, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of CNT/Fe-Ni/TiO<sub>2</sub> by fluidized bed-chemical vapor deposition method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(1): 33–37.
- [15] YONG-YE LIANG, HAI-LIANG WANG, HERNAN SANCHEZ CASALONGUE, *et al.* TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Res.*, 2010, **3**(10): 701–705.
- [16] WANG CHANG-HUA, SHAO CHANG-LU, ZHANG XIN-TONG, *et al.* SnO<sub>2</sub> nanostructures-TiO<sub>2</sub> nanofibers heterostructures: controlled fabrication and high photocatalytic properties. *Inorg. Chem.*, 2009, **48**(15): 7261–7268.
- [17] QIU YONG-LIANG, CHEN HONG-LING, XU NAN-PING. Preparation of CdS/TiO<sub>2</sub> by hydrothermal method and its photocatalytic activity. *CIESC Journal*, 2005, **56**(7): 1338–1342.
- [18] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306**(5696): 666–669.
- [19] YANG KAI, ZHANG SHUAI, ZHANG GUO-XIN, *et al.* Graphene in mice: ultrahigh *in vivo* tumor uptake and efficient photothermal therapy. *Nano Lett.*, 2010, **10**(9): 3318–3323.
- [20] CLAIRE BERGER, SONG ZHI-MIN, WU XIAO-SONG, *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, **312**(5777): 1191–1196.
- [21] LUO QIU-PING, YU XIAO-YUN, LEI BING-XIN, *et al.* Reduced graphene oxide-hierarchical ZnO hollow sphere composites with enhanced photocurrent and photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(14): 8111–8117.
- [22] SANJAYA D PERERA, RUPERTO G MARIANO, KHIEM VU, *et al.* Hydrothermal synthesis of graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *ACS Catal.*, 2012, **2**(6): 949–956.
- [23] YU ZHEN-JUN, WANG YAN-LI, DENG HONG-GUI, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of SnO<sub>2</sub>/graphene anode material for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(5): 515–520.
- [24] ZHOU GUANG-MIN, WANG DA-WEI, YIN LI-CHANG, *et al.* Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS Nano*, 2012, **6**(4): 3214–3223.
- [25] SU QI, LIANG YAN-YU, FENG XIN-LIANG, *et al.* Towards free-standing graphene/carbon nanotube composite films via acetylene-assisted thermolysis of organocobalt functionalized graphene sheets. *Chem. Commu.*, 2010, **46**: 8279–8281.
- [26] DONG GANG, ZHU QI-ZHONG, LIU QING-JU. Preparation and photocatalytic property of Ni-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Journal of Functional Materials*, 2012, **43**(3): 294–298.
- [27] ZHANG LI-LI, XIONG ZHI-GANG, ZHAO X S. Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with carbon nanotubes for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation. *ACS Nano*, 2010, **4**(11): 7030–7036.
- [28] SANJAYA D PERERA, RUPERTO G MARIANO, KHIEM VU, *et al.* Hydrothermal synthesis of Graphene-TiO<sub>2</sub> nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(6): 949–956.
- [29] PEI SONG-FENG, CHENG HUI-MING. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012, **50**(9): 3210–3228.