



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102600823 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 201210111103.6

(22) 申请日 2012.04.17

(73) 专利权人 聊城大学

地址 252059 山东省聊城市东昌府区湖南路
1号

(72) 发明人 蒲锡鹏 张大凤 高岩岩

(51) Int. Cl.

B01J 21/18(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 1/32(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102160995 A, 2011.08.24, 实施例 1-4.

WO 2011/132036 A1, 2011.10.27, 实施例
1-4.

CN 102350335 A, 2012.02.15, 实施例 1-3.

CN 102350334 A, 2012.02.15, 实施例 1-8.

审查员 张磊

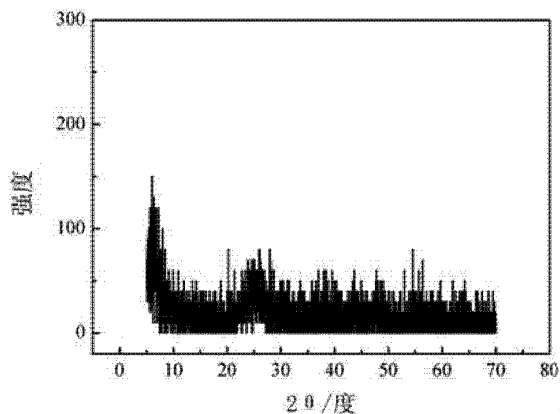
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法, 包括配制前驱体溶液以及将驱体溶液加热搅拌等步骤。本发明具有如下有益效果: 过程中简单, 易于实施, 可以减少引入杂质的机会, 从而不会影响产品的纯度。制备过程温和, 不需要特殊气氛保护, 所需设备简单, 反应速度快, 适于大规模生产。通过微波加热即可以还原氧化石墨烯, 避免使用有毒的还原剂。



1. 一种石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法,其特征是,包括如下步骤:

(1) 配制前驱体溶液:配制溶液 A:在冰水浴中,将适量钛酸四丁酯慢慢加入异丙醇中制得溶液 A;配制溶液 B:将适量氧化石墨烯加入到去离子水和异丙醇的混合溶液中制得溶液 B;将溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 中得到混合溶液;加入适量的稀硝酸和尿素至上述混合溶液中,即得前驱体溶液,硝酸用量为钛酸四丁酯质量的 0.1-0.16 倍,尿素的用量为钛酸四丁酯质量的 0.2-0.3 倍,氧化石墨烯用量为钛酸四丁酯质量的 0.2-0.5 倍;

(2) 将前驱体溶液加热搅拌,蒸至胶状,然后用微波设备处理,即得具有优异光催化性能的石墨烯 / 二氧化钛复合材料,所用微波设备功率为 0.7-1.2kW,处理时间为 20-32 分钟。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)制备溶液 A 时控制钛酸四丁酯终浓度为 0.1-0.4g/mL。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,控制钛酸四丁酯终浓度为 0.2-0.3g/mL。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征是,控制钛酸四丁酯终浓度为 0.25g/mL。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)制备溶液 B 时去离子水和异丙醇的体积比为 1:8-1:15。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征是,去离子水和异丙醇的体积比为 1:10-1:13。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征是,去离子水和异丙醇的体积比为 1:12。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)制备的溶液 B 中氧化石墨烯浓度为 0.02-0.1g/mL。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征是,氧化石墨烯浓度为 0.04-0.06g/mL。

10. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征是,氧化石墨烯浓度为 0.05g/mL。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)氧化石墨烯用量为钛酸四丁酯质量的 0.3-0.4 倍。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法,其特征是,氧化石墨烯用量为钛酸四丁酯质量的 0.35 倍。

13. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)中所用稀硝酸的质量浓度为 30-45%。

14. 根据权利要求 13 所述的制备方法,其特征是,稀硝酸的质量浓度为 35-40%。

15. 根据权利要求 13 所述的制备方法,其特征是,稀硝酸的质量浓度为 37%。

16. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)硝酸用量为钛酸四丁酯质量的 0.14 倍。

17. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征是,步骤(1)尿素的用量为钛酸四丁酯质量的 0.29 倍。

一种石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化功能材料无机合成技术领域,尤其是涉及一种石墨烯 / 二氧化钛复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 石墨烯由于其优异的光、电性能,已经得到了广泛关注。并且,它可以作为性能增强相与其它化合物进行复合,制备出性能特异的复合材料。通过将石墨烯与半导体纳米材料复合,当材料被光照射时,光生电子可以注入到石墨烯中,有效防止光生电子和空穴的复合,从而提高光催化效率,显著提高光催化材料的性能。可以用于太阳能、锂电池电极材料和污水处理等领域。

[0003] 二氧化钛(TiO_2)是一种半导体材料,由于其无毒、成本低等优点,被广泛研究、用于污水处理、太阳能电池等领域。将 TiO_2 和石墨烯复合所得复合材料是一类性能优异的光催化材料。目前所报导的制备方法,有水热、溶剂热等方法。制备过程中一般先将氧化石墨烯采用肼等还原剂进行还原,然后再与 TiO_2 复合,但是所采用的还原剂一般都具有一定毒性,不绿色不环保。另外,所需设备复杂,制备时间长、生产效率低、成本高等缺点,不易于工业化生产。

[0004] 申请公布号 CN 102125837 A (申请号 201110004738.1) 的中国专利文献公开了一种金属-石墨烯-二氧化钛纳米管阵列光催化剂及其制备和应用方法,通过把石墨烯和金属作为二氧化钛光生电子的共同载体而降低其光生电子和空穴的复合率,通过石墨烯对有机污染物的吸附性能,从而最终提高催化剂对有机污染物的降解效率。申请公布号 CN 102160995 A (申请号 201110054018.6) 的中国专利文献公开了一种光催化剂技术领域的纳米金属氧化物 / 石墨烯复合光催化剂的制备方法,通过将氧化石墨烯超声分散于二氧化钛光催化活性物质前驱体溶液中得到复合物,将复合物经水合肼溶液还原后真空干燥焙烧得到所述催化剂。申请公布号 CN 101947441 A (申请号 201010274706.9) 的中国专利文献公开了一种通过石墨烯与半导体光催化材料复合的石墨烯复合光催化剂及其制备方法和用途。该石墨烯复合光催化剂,是一种具表面异质结结构的复合光催化材料,其组成包括石墨烯层片和石墨烯层片包裹的半导体光催化剂。申请公布号 CN 102350334 A (申请号 201110225465.3) 的中国专利文献公开了一种石墨烯 / 介孔二氧化钛可见光催化剂及其制备方法,是将氧化石墨烯加入到冰醋酸中,超声分散得到氧化石墨烯的分散液;在氧化石墨烯的分散液中加入钛源,通过水热法一步原位制备出石墨烯 / 介孔二氧化钛纳米复合可见光催化剂。

[0005] 上述文献公开的技术存在所需合成时间长、制备步骤多、需要有毒还原剂等缺陷或不足。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明要解决的技术问题是提供一种石墨烯 / TiO_2 复合材

料的制备方法。该方法,制备时间短,操作简单,具有能耗少、制备效率高的优点;所得石墨烯/TiO₂复合材料具有优异的光催化降解性能,可以广泛应用于污水处理等环保领域。

[0007] 本发明提出了一种微波辅助燃烧方法,通过微波加热,不仅可以制备出 TiO₂,同时可以通过微波快速将氧化石墨烯还原为石墨烯,从而快速、大量制备石墨烯/TiO₂复合材料。采用该方法制备的石墨烯/TiO₂复合材料对有机染料具有优异的光催化降解性能。

[0008] 一种石墨烯/二氧化钛复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0009] (1) 配制前驱体溶液:配制溶液 A:在冰水浴中,将钛酸四丁酯慢慢加入异丙醇中制得溶液 A;配制溶液 B:将适量氧化石墨烯加入到去离子水和异丙醇的混合溶液中制得溶液 B;将溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 中得到混合溶液;加入适量的稀硝酸和尿素至上述混合溶液中,即得前驱体溶液;

[0010] (2) 将驱体溶液加热搅拌,蒸至胶状,然后用微波设备处理,即得具有优异光催化性能的石墨烯/二氧化钛复合材料。

[0011] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)制备溶液 A 时控制钛酸四丁酯终浓度为 0.1-0.4 g/mL (优选 0.2-0.3 g/mL,更优选 0.25 g/mL)。

[0012] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)制备溶液 B 时去离子水和异丙醇的体积比为 1:8-1:15 (优选的体积比为 1:10-1:13,更优选 1:12)。

[0013] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)制备的溶液 B 中氧化石墨烯浓度为 0.02-0.1 g/mL (优选 0.04-0.06 g/mL,更优选 0.05 g/mL)。

[0014] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)将溶液 B 滴加到溶液 A 中时,使氧化石墨烯含量为钛酸四丁酯质量的 0.2-0.5 倍(优选氧化石墨烯含量为钛酸四丁酯质量的 0.3-0.4 倍,更优选氧化石墨烯含量为钛酸四丁酯质量的 0.35 倍)。

[0015] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)中所用稀硝酸的质量浓度为 30-45% (优选 35-40%,更优选 37%)。

[0016] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)中稀硝酸的用量:其中所含硝酸质量(纯 HNO₃)为钛酸四丁酯质量的 0.1-0.16 倍(优选 0.14 倍)

[0017] 前面所述的制备方法,优选的方案是,步骤(1)中尿素的用量:质量为钛酸四丁酯质量的 0.2-0.3 倍(优选 0.29 倍)。

[0018] 前面所述的制备方法,优选的方案是,所用微波设备功率为 0.7-1.2 kW。

[0019] 前面所述的制备方法,优选的方案是,微波设备处理时间为 20-32 分钟。

[0020] 本发明一种石墨烯/TiO₂复合材料的制备方法,包括如下步骤:(1)配制前驱体溶液:配制溶液 A,在冰水浴中,将钛酸四丁酯慢慢加入异丙醇中,浓度为 0.1-0.4 g/mL。配制溶液 B,将适量用 Hummers 法制备的氧化石墨烯加入到去离子水和异丙醇的混合溶液中,其中去离子水和异丙醇的体积比为 1:8-1:15,得到溶液中氧化石墨烯的浓度为 0.02-0.1 g/mL;然后,将适量的溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 中,使氧化石墨烯质量为钛酸四丁酯质量的 0.2-0.5 倍;最后,加入适量的稀硝酸(37%)和尿素至上述混合溶液中,加入的量为:稀硝酸中硝酸含量为钛酸四丁酯质量的 0.1-0.16 倍,尿素质量为钛酸四丁酯质量的 0.29 倍;即得前驱体溶液。(2)将驱体溶液加热搅拌,将溶液蒸至胶状,然后用功率为 0.7-1.2 kW 的微波设备处理 20-32 分钟,即得具有优异光催化性能的石墨烯/二氧化钛复合材料。

[0021] 本发明过程简单,易于实施,可以减少引入杂质的机会;其制备过程所需设备简

单,反应速度快,更适于大规模生产。

[0022] 除此之外,本发明还具有如下有益效果:

[0023] (1) 过程中简单,易于实施,可以减少引入杂质的机会,从而不会影响产品的纯度。

[0024] (2) 制备过程温和,不需要特殊气氛保护,所需设备简单,反应速度快,适于大规模生产。

[0025] (3) 所得石墨烯 /TiO₂ 复合材料具有优异的光催化降解性能,可以广泛应用于污水处理等环保领域。

[0026] (4) 通过微波加热即可以还原氧化石墨烯,避免使用有毒的还原剂。

附图说明

[0027] 图 1 是实施例 1 所制备的石墨烯 /TiO₂ 复合材料的 X 射线粉末衍射图谱;

[0028] 图 2 是实施例 1 所制备的石墨烯 /TiO₂ 复合材料,在紫外照射下对甲基橙的光催化效果图。

具体实施方式

[0029] 为了显示本发明的实质性特点和显著进步,用下列非限定性实施例进一步说明实施方式及效果。

[0030] 实施例 1

[0031] 一种石墨烯 /TiO₂ 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0032] (1) 配制石墨烯 /TiO₂ 复合材料前驱体溶液:配制溶液 A,在冰水浴中,将 1 g 钛酸四丁酯慢慢加入 10 mL 异丙醇中,浓度为 0.1 g/mL。配制溶液 B,将 0.2 g 用 Hummers 法制备的氧化石墨烯加入到 1.3 mL 去离子水和 10.4 mL 异丙醇的混合液中。将所得到的溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 后,加入 0.4 mL 的稀硝酸(37%)和 0.29 g 尿素至上述混合溶液中,即得前驱体溶液。

[0033] (2) 将驱体溶液加热搅拌,将溶液蒸至胶状,然后用功率为 0.7 kW 的微波炉中处理 32 分钟,即得具有优异光催化性能的石墨烯 / 二氧化钛复合材料。

[0034] 经 X 射线衍射表征该复合物中的 TiO₂ 为锐钛型,如图 1 所示。图 2 给出了实例 1 所制备复合材料在紫外光照射下的催化剂对甲基橙的催化效果图。结果表明,经 60 分钟紫外光照射,25 mg 催化剂可以将 100 mL 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液完全降解,说明所得催化剂具有优异的光催化性能。

[0035] 实施例 2

[0036] 一种石墨烯 /TiO₂ 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0037] (1) 配制石墨烯 /TiO₂ 复合材料前驱体溶液:配制溶液 A,在冰水浴中,将 2 g 钛酸四丁酯慢慢加入 5 mL 异丙醇中,浓度为 0.4 g/mL。配制溶液 B,将 0.7 g 用 Hummers 法制备的氧化石墨烯加入到 2.0 mL 去离子水和 15.6 mL 异丙醇的混合液中。将所得到的溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 中后,加入 0.8 mL 的稀硝酸(37%)和 0.58 g 尿素至上述混合溶液中,即得前驱体溶液。

[0038] (2) 将驱体溶液加热搅拌,将溶液蒸至胶状,然后用功率为 1.2 kW 的微波炉中处理 20 分钟,即得具有优异光催化性能的石墨烯 / 二氧化钛复合材料。

[0039] 实施例 3

[0040] 一种石墨烯 /TiO₂ 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0041] (1)配制石墨烯 /TiO₂ 复合材料前驱体溶液:配制溶液 A,在冰水浴中,将 2 g 钛酸四丁酯慢慢加入 5 mL 异丙醇中,浓度为 0.4 g/mL。配制溶液 B,将 0.82 g 氧化石墨烯(用 Hummers 法制备)加入到 0.3 mL 去离子水和 4.4 mL 异丙醇的混合液中。将所得到的溶液 B 边搅拌边滴加到溶液 A 后,加入 0.8 mL 的稀硝酸(37%)和 0.58 g 尿素至上述混合溶液中,即得前驱体溶液。

[0042] (2)将驱体溶液加热搅拌,将溶液蒸至胶状,然后用功率为 0.9 kW 的微波炉中处理 25 分钟,即得具有优异光催化性能的石墨烯 / 二氧化钛复合材料。

[0043] 显然,本发明的上述实施例仅为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述举例的基础上还可以做其他不同形式的变化或变动。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

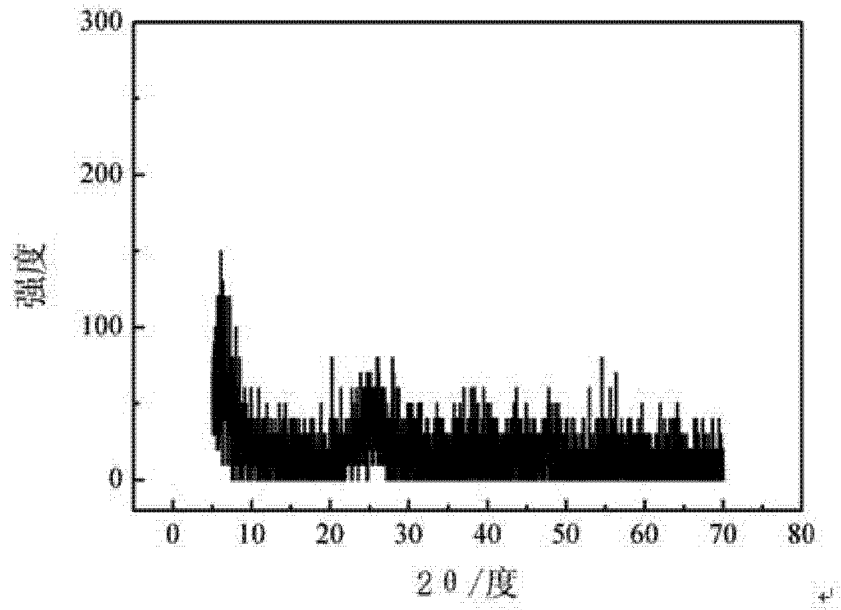


图 1

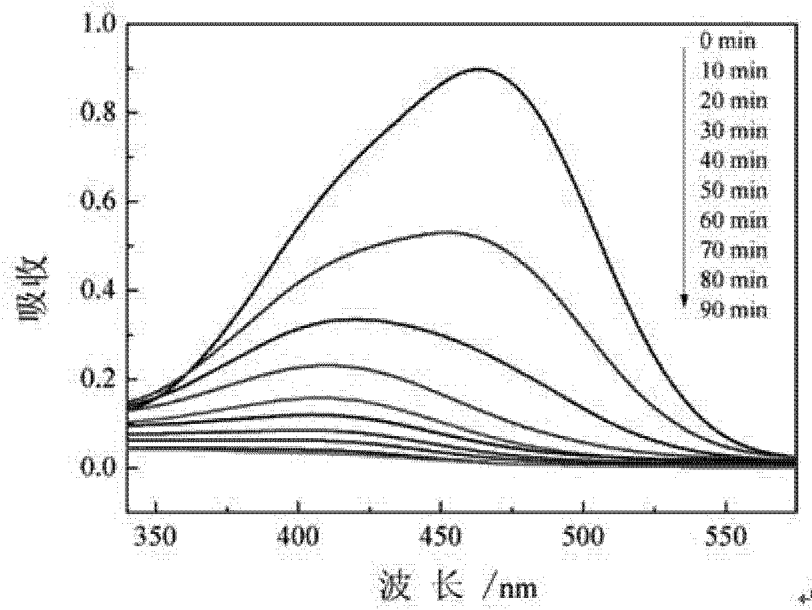


图 2