

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项 目 申 报 表

项目名称	石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜的制备及其光催化性能研究			
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入学年份
王晨	201439110301	无机非金属材料工程	女	2014 年
邓永琪	201639160311	无机非金属材料工程	女	2016 年
王雅兰	201439110305	无机非金属材料工程	女	2014 年
黄移	201639160312	无机非金属材料工程	男	2016 年
杨尚泽	201439110328	无机非金属材料工程	男	2014 年
指导教师	陈传盛	职称	副教授	
项目所属一级学科	材料科学与工程	项目科类(理科/文科)	理科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <p>项目负责人王晨，长沙理工大学材料科学与工程学院无机非金属材料专业 2014 级学生，兴趣爱好广泛，成绩优秀，对材料科学研究有着极高的热情和兴趣。自 2015 年 6 月以来，一直参与指导教师陈传盛博士课题组的科研工作，在纳米材料的制备、光催化材料等方面积累了很好的理论基础和丰富的经验，掌握了一定的实验技能和理论知识，具有较好的科研能力和创新能力。目前，主持人参与发表科研论文如下：Weiwei Yu, Tianguai Liu, Shiyi Cao, <u>Chen Wang</u>, Chuansheng Chen. Constructing MnO₂/single crystalline ZnO nanorod hybrids with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. Journal of Solid State Chemistry, 2016, 239: 131–138.</p>				

指导教师承担科研课题情况

陈传盛: 1972年10月, 博士(后), 副教授, 硕士生导师。2006年毕业于湖南大学材料科学与工程学院, 获材料物理与化学专业博士学位, 现在长沙理工大学材料科学与工程学院工作, 主要从事光电催化材料、环保节能材料和路面纳米材料的制备及其应用研究。指导学生获得湖南省第二届大学生创新实验成果展“十佳”论文、“挑战杯”湖南省大学生课外学术科技作品竞赛湖南省二等奖等科研奖励。目前承担的课题如下:

(1) 湖南省科技计划重点项目子课题, 2016SK2021、烟花爆竹污染预防与安全控制关键技术研究、2016/08-2018/08、15万元、在研、主持。

(2) 公路养护技术国家工程实验室重点课题, kfj140106、耐久型碳纳米管/环氧沥青路面材料的设计及性能研究、2015/01-2017/12、3万元、在研、主持。

(3) 水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室开放课题, 基于有机污水处理碳纳米多孔催化材料的制备及其性能研究、2015/01-2016/12、1万元、在研、主持。

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

1 研究目的

量子点纳米材料具有特殊的结构和优异性能, 在光电催化材料、纳米器件等领域显示出巨大作用, 因而成为材料科学技术和纳米材料研究领域的热点。量子点粒径小, 表面积大, 表面活性高, 用其改性光催化剂将作为电子供体给半导体注入电子, 起到光敏化作用, 拓宽光谱响应范围, 提高太阳光的利用率。同时, 量子点也将作为受体转移电子, 分离光生电子作用, 使得电子-空穴对易于分离, 降低光生电子-空穴对的复合, 从而提高光催化效率。

石墨烯具有特殊的结构和优异的性能, 是纳米催化剂的理想载体之一。目前, 用石墨烯作为载体, 能加速 TiO_2 纳米催化剂中光生电子-空穴对的分离, 改善纳米颗粒的分散, 显著提高纳米催化剂的光催化性能, 在污水处理和环境保护和太阳能电池中展示很好的作用。然而, 在实际污水处理中, 石墨烯/氧化钛复合催化剂仍然面临光谱响应范围窄、催化效率低和催化稳定性差等问题, 且在污水处理中难回收和重复利用率低, 且需要光照射, 使用成本高。

为了提高石墨烯/氧化钛复合材料的光催化效率和解决纳米催化材料在污水

处理中回收难的问题，本项目首先利用 WO_3 量子点的特殊性质改性，拓宽石墨烯/氧化钛复合材料的光谱响应范围和光存储能力，降低光生电子-空穴对的复合几率，提高其光催化效率；在此基础上，通过设计制备出比表面积大、效率高、结构稳定的石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜，解决纳米光催化剂在污水处理中难回收的问题，促进石墨烯/氧化钛基催化材料在污水处理中的实际应用。这为新型光催化材料的设计和合成提供一种新的思路，将有效地推动光催化氧化技术在污水处理和太阳能电池等领域中的应用，为解决制约人类社会发展的能源危机和环境问题提供一种有效的方法。

2 研究内容

(1) 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料的制备和性能研究

- ① 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料的制备工艺研究；
- ② 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料形貌和结构研究；
- ③ 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料的光催化性能研究。

(2) 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜的研究

- ① 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜的制备工艺研究；
- ② 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜的形貌和结构研究；
- ③ 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜的光催化性能研究；

(3) 氧化钨量子点增强石墨烯/氧化钛多孔薄膜光催化性能的机制研究。

3 解决的主要问题

(1) **解决石墨烯/氧化钛基催化材料在污水处理实际应用中难回收的问题。**将氧化钨量子点改性的石墨烯/氧化钛基催化材料做成多孔薄膜，并用二氧化硅作为粘合剂，提高石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜的机械性能和结构稳定性，增强石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜的光催化稳定性。

(2) **拓宽石墨烯/氧化钛基复合材料的光谱响应范围和提高其光催化效率。**利用氧化钨量子点的能带窄和优异的性能，构建石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点异质结复合结构，提高石墨烯/氧化钛基复合材料对太阳光的吸收，同时利用量子点的比表面积大、催化活性高，以及氧化钨量子点的电子能级与氧化钛形成能级差，降低光生电子和空穴对的复合，提高石墨烯/氧化钛基多孔薄膜的光催化效率。

国内外研究现状和发展动态

石墨烯是具有优异的力学、电学和热学等性能^[1]，是纳米催化剂的理想载体之一。石墨烯巨大的比表面积(理论计算值达 $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)有利于纳米材料分散，阻止纳米材料团聚，增大比表面积；石墨烯片含有大量未成对可自由移动电子，具有较大的电子存储能量，能捕获和传导光激发电子，妨碍或阻止催化剂中光激发电子和空穴对的复合以及促进电子-空穴对发生光生作用；石墨烯片上缺陷处碳原子与催化剂发生键合作用，能拓宽光谱响应范围和提高催化活性。因此，石墨烯被广泛地用来提高 TiO_2 纳米材料的光催化性能^[2-4]。

近年来，科研工作者通过表面改性、半导体复合、贵金属敏化和催化剂载体复合等手段^[5,6]，已开发出系列高效、可见光响应的石墨烯/氧化钛基光催化材料，大大提高了太阳光能的利用效率，降低由于必须采用紫外照射带来的成本增加和运行风险，有利于石墨烯/氧化钛基光催化材料进入实际应用。然而，现有的高效可见光光催化材料在失去外界光源的能量供应之后将不能产生电子-空穴对，从而无法生成活性基团，其反应活性迅速丧失，也无法继续对环境中的污染物进行处理；另外，现开发的高效石墨烯/氧化钛基光催化材料在污水处理中很难回收，易造成二次污染等问题，大大限制其实际使用，也会增加其使用成本。鉴于这些原因，开发具有储能、可重复利用的石墨烯/氧化钛基光催化材料极为重要。

目前，解决石墨烯/氧化钛基复合催化材料回收难的方法有以下几种：(1) 通过与磁性材料结合获得具有磁性的石墨烯/氧化钛基光催化材料，有利于解决石墨烯/氧化钛基纳米材料的回收问题^[7]。(2) 将石墨烯/氧化钛基催化材料做成纳米薄膜，促进了石墨烯/氧化钛基光催化材料在污水处理中的回收^[8]。尽管这些方法有一定的成效，但还存在一些问题。例如，制备的磁性光催化材料在污水处理中容易失去磁性，造成水体的二次污染；将纳米材料制成纳米薄膜，大大降低了催化剂与污染物之间的接触，质量传递效率低，从而大大降低了光催化效率。因此，在石墨烯/氧化钛基催化材料复合体系的组装、微观结构设计、复合体系中各组元的构效关系等方面还需要深入的实验和理论研究，还有许多新的性能、新的现象、新的理论需要去发现和建立。

量子点粒径小，比表面积大，拥有很高的催化活性，且由于其粒径小和特殊的电子结构，导致其类似于贵金属纳米颗粒，能起到敏化作用，提高催化剂的光

谱响应范围；具有分离电子作用：因为量子点尺寸小，表面缺陷多，容易被捕获光生激子，并将作为受体转移电子，从而使得光生电子-空穴对易于分离；具有上转换作用：量子点将吸收长波长而发出短波长，提高太阳光的利用率和光催化效率。近年来，量子点纳米材料在太阳光电(PV)、光催化剂、光传感器以及其他光电组件的输出量等方面显示出重要的作用，因而引起了世界各国科学工作者的极大兴趣^[9]。特别是苏州大学康振辉教授团队制备的碳纳米点-氮化碳(C₃N₄)纳米复合物可以利用太阳能实现高效的完全分解水，催化活性 200 天保持不变^[10]。

为了获得高效、太阳光利用率高的石墨烯/氧化钛基可见光催化材料，及解决纳米催化剂在污水处理中难回收问题，本项目拟利用氧化钨量子点改性石墨烯/氧化钛基光催化材料，利用氧化钨量子点比表面大、催化活性高，提高石墨烯/氧化钛基光催化材料的光谱响应范围，降低光生电子-空穴对的复合，从而提高光催化效率。在此基础上，本项目将石墨烯/氧化钛基量子点光催化材料设计成多孔薄膜，增加薄膜材料在污水处理中的质量传递效率，提高催化材料的光催化效率，以及解决纳米催化剂在污水处理中难回收等瓶颈问题，从而推动石墨烯/氧化钛基光催化材料在污水处理和环境保护等领域的应用。

参考文献

- [1] 朱宏伟. 石墨烯:结构、制备方法与性能表征. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [2] Sha J., Zhao N., Liu E., et al. In situ synthesis of ultrathin 2-D TiO₂ with high energy facets on graphene oxide for enhancing photocatalytic activity[J]. Carbon, 2014, 68: 352-359.
- [3] Kim H.I., Kim S., Kang J.K., et al. Graphene oxide embedded into TiO₂ nanofiber: Effective hybrid photocatalyst for solar conversion[J]. Journal of catalysis, 2014, 309: 49-57.
- [4] Gao P., Li A., Sun D.D., et al. Effects of various TiO₂ nanostructures and graphene oxide on photocatalytic activity of TiO₂[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 279: 96-104.
- [5] Tan L.L., Ong W.J., Chai S.P., et al. Noble metal modified reduced graphene oxide/TiO₂ ternary nanostructures for efficient visible-light-driven photoreduction of carbon dioxide into methane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 251-259..
- [6] Yuan W., Li J., Wang L., et al. Nanocomposite of N-doped TiO₂ nanorods and graphene as an effective electrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(24): 21978-21985.
- [7] Yang X., Chen W., Huang J., et al. Rapid degradation of methylene blue in a novel

heterogeneous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{rGO}@\text{TiO}_2$ -catalyzed photo-Fenton system[J]. Scientific reports, 2015, 5: 10632.

[8] Gao Y., Hu M., Mi B. Membrane surface modification with TiO_2 -graphene oxide for enhanced photocatalytic performance[J]. Journal of membrane science, 2014, 455: 349-356.

[9] Michelle D. Regulacio and Ming-Yong Han. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. Acc. Chem. Res., 2016, 49 (3): 511-519.

[10] Liu J, Liu Y, Liu N, Han Y, Zhang X, Huang H, Lifshitz Y, Lee ST, Zhong J, Kang Z. Metal-Free Efficient Photocatalyst for Stable Visible Water Splitting via a Two-Electron Pathway[J]. Science, 2015, 347: 970-974.

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

自 2015 年下学期以来，课题组主持人王晨一直参与指导教师课题组的研究工作，在石墨烯基复合材料制备、结构和形貌表征方面拥有较好的基础，熟悉了石墨烯及其复合材料的制备方法，掌握了催化剂光催化性能的基本评判方法，参与 2014 级材料学专业研究生于伟伟主持的校级研究生创新实验项目《三维石墨烯/硫化钨纳米片/氧化锌基复合催化剂的制备和性能研究》工作，在光催化研究领域积累了较好的研究基础。目前，主持人参与在国外 SCI 期刊上发表科研论文 1 篇。

另外，项目组前期查阅了相关文献与资料，熟悉了石墨烯、氧化钨量子点、石墨烯/氧化锌复合材料的制备方法，以及掌握了溶胶-凝胶法制备石墨烯/氧化钛复合催化剂的方法和工艺。

项目的创新点和特色

本项目在探究石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料的基础上，构建石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔复合薄膜，研究复合体系的组装、微观结构设计、复合体系中各组元的构效关系等对石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔复合薄膜性能的影响，获得高效、稳定的新型污水处理催化剂，解决石墨烯基复合催化剂在污水处理中难回收和活性低的问题。相关研究在国内外还未见报道，本项目瞄准这一国际前沿，具有基础性和前瞻性，兼具重要的理论意义和广泛的应用前景。

(1) **构建石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合异质结，提高光催化效率和拓宽其光谱响应范围。**量子点纳米材料具有比表面积大、活性高等特点，用其改性有

利于提高石墨烯/氧化钛复合催化剂的催化活性。另外，利用氧化钨量子点的特殊能带结构和拥有储存光生电子的特性，能够实现快速分离光生电子和空穴，提高光催化效率及实现光催化能力的延续，使其在少光或者无光下进行长时间催化降解有机污染物。

(2) 将石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合催化剂设计成多孔薄膜。用氧化硅原位改性，增强石墨烯/氧化钛量子点多孔薄膜的机械性能，提高多孔薄膜在水溶液中的稳定性，从而解决纳米催化剂在污水处理中难回收的问题。

项目的技术路线及预期成果

1 技术路线

本项目利用氧化钨量子点改性，提高石墨烯/氧化钛多孔材料对太阳光的利用率和光催化效率；在探索石墨烯/氧化钛多孔薄膜制备的基础上，获得去污效率高、能存储光生电子的石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜；最后，通过优化和提升，获得强吸附、高效新型污水处理材料，在其总体技术路线如图 1 所示。其主要研究思路如下：

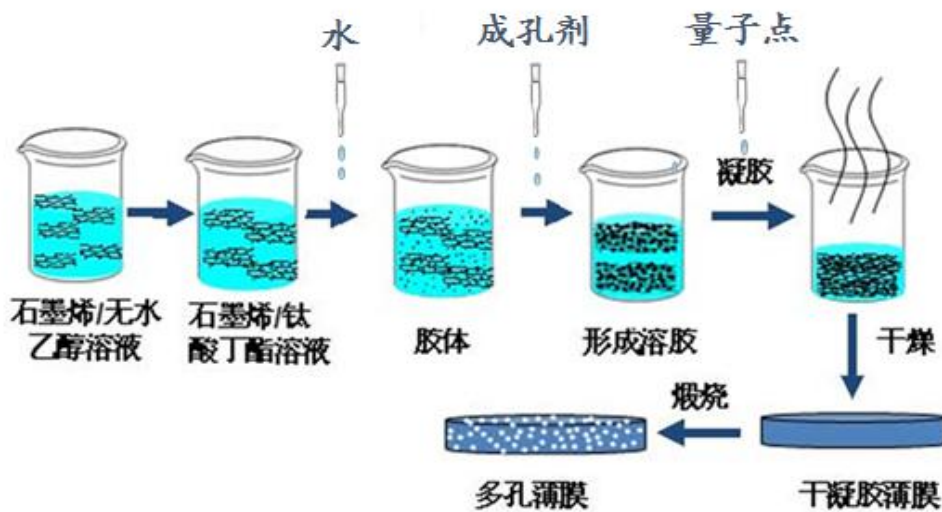


图 1 石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜的制备技术路线图

① 制备充足的石墨烯和氧化钨量子点，为后续的实验提供条件。

② 石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料的制备和性能测试。研究制备工艺参数、各组分含量对石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点复合材料结构和性能的影响，具体工艺流程图如图 2 所示。

使用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射仪等研究石墨烯含量、各组元的比例、制备工艺条件等因素对表面结构、复合物相的成分等的影响。

利用红外光谱、拉曼光谱、XPS 等手段研究制备工艺、石墨烯、各组元的比例、致孔剂等对复合材料的微观结构、界面性质的影响。

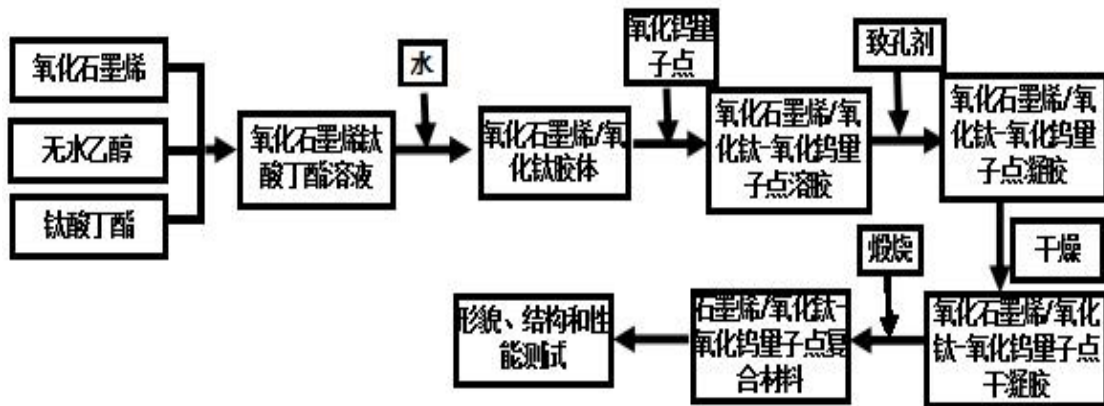


图 2 石墨烯/氧化钛-氧化镉量子点复合材料的制备流程图

③ 石墨烯/氧化钛-氧化镉量子点多孔薄膜的制备。研究制备工艺、氧化镉量子点含量等对多孔薄膜结构和性能的影响，其制备工艺流程图如图 3 所示。

利用荧光光谱、紫外可见漫反射光谱和紫外分光光度计分析多孔薄膜对可见光的吸收、光学特性和光谱响应范围。

研究多孔薄膜对有机污染物的光催化性能，以及分析多孔薄膜光催化性能的循环稳定性。

研究多孔薄膜的电化学性能，探讨制备工艺、各组分比例等对电化学性能的影响；

根据测试结果分析氧化镉量子点的增强机理。

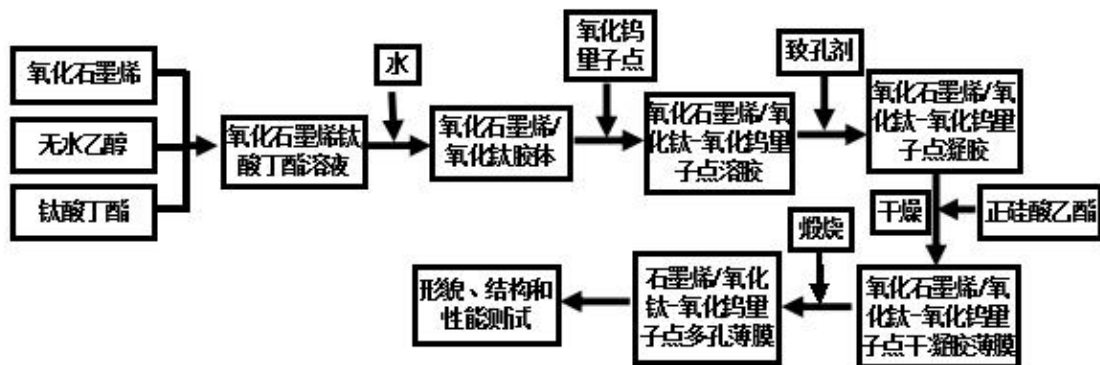


图 3 石墨烯/氧化钛-氧化镉量子点多孔薄膜的制备流程图

2 项目的可行性

① 量子点能提高石墨烯/氧化钛复合材料光催化性能

研究表明，量子点粒径小，表面积大，表面活性高，能起到光敏化作用，拓宽催化剂的光谱响应范围，提高太阳光的利用率。同时，量子点也能捕获光生激

子，加速光生电子-空穴的分离，提高光催化效率[Science, 2015, 347: 970-974.]。

② 氧化硅能提高石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜的稳定性

利用石墨烯/TiO₂胶体中存在水分，能与正硅酸乙酯溶液形成溶剂互换。在互换过程中，少量的正硅酸乙酯会与水发生水解，生成氧化硅并保留在石墨烯/TiO₂胶体中。由于氧化硅具有很好的粘结性能，能有效增强石墨烯/TiO₂基多孔催化材料的稳定性，这已在制备碳纳米管/TiO₂气凝胶中得到验证[中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1998-2004]。氧化硅具有很强的粘合性能，能固化石墨烯/TiO₂胶体，提高力学性能。

③ 构建石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点异质结能提高催化活性

理论研究表明，WO₃的禁带宽度约为 2.7 eV，能吸收部分可见光，且 WO₃价带电位为 3.44 eV，导电电位为 0.74 eV；TiO₂的禁带宽度约为 3.2 eV，其价带和导带电位分别为 2.91 eV 和 -0.29 eV。由于 WO₃的价带低于 TiO₂的价带，而导带高于 TiO₂的导带，所以在紫外光照射下，TiO₂导带上的光生电子很容易转移到 WO₃的导带，WO₃价带的空穴也会转移到 TiO₂的价带；受可见光照射时，WO₃价带中的空穴也会迁移到 TiO₂价带，这大大地阻止了光生电子和空穴的复合，异质结光生电子和空穴转移情况如图 4 所示。实验研究发现，WO₃不仅能提高 TiO₂和 ZnO 等催化剂的光催化活性及其拓宽其光谱响应范围，而且 WO₃对光生电子具有很强的俘获能力，实现在无光情况下仍具有很好光催化性能(Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150-151: 354-362)。

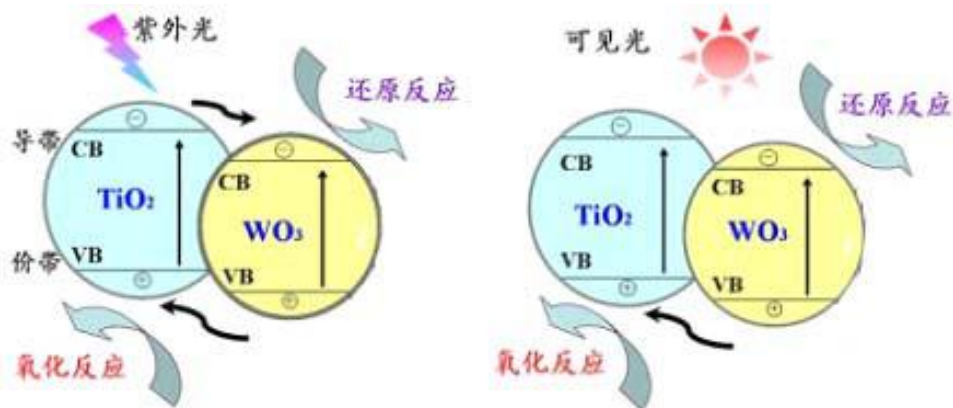


图 4 紫外光(左)和可见光(右)下异质结中光生电子和空穴转移示意图

④ 团队具有较好的研究基础

自 2015 年 6 月以来，项目主持人王晨一直参与指导教师陈传盛博士课题组的科研工作，一直从事石墨烯/氧化钛基和石墨烯/氧化锌基光催化材料的制备和性能研究，在纳米材料的制备、光催化材料等方面积累了很好的理论基础和丰富

的经验，已熟悉了光催化材料形貌、结构和光催化性能的测试方法和表征手段，已参与在国外 SCI 期刊上发表论文 1 篇。

课题组成员是由三个大三和两个大一新生组成的一个科研团队，完全能保持实验的连续性，直至顺利完成项目。

鉴于此，本项目的研究方案和技术路线完全可行，项目团队具有较好的研究基础和连续性，因此完全可以完成本项目的研究。

3 预期研究成果

- ① 获得污水净化效率高、强稳定性的石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔复合薄膜；
- ② 以学生第一作者发表科研论文 1-2 篇；
- ③ 相关研究成果参与科技作品系列竞赛。

年度目标和工作内容（分年度写）

1 年度目标

- ① 2016.10-2016.12 准备材料；
- ② 2017.01-2017.06 石墨烯/氧化钛基-氧化钨量子点多孔材料的制备及其表征；
- ③ 2017.07-2017.12 改性石墨烯/氧化钛-氧化钨量子点多孔薄膜的制备和表征；
- ④ 2018.01-2018.06 实验总结，完成 1-2 篇科研论文。

2 工作内容

- ① 2016.10-2016.12
查阅文献，制定实验方案，制备氧化钨量子点和石墨烯，准备充足的原材料
- ② 2017.01-2017.12 石墨烯/氧化钛基多孔材料的制备及其表征
探讨制备工艺、各组分的量等对石墨烯氧化钛基多孔材料结构、形貌和性能的影响。
- ③ 2017.07-2017.12 石墨烯/氧化钛基多孔材料的制备及其表征
探讨制备工艺、氧化钨量子点对石墨烯/氧化钛基多孔材料结构、形貌和性能的影响。
- ④ 2018.01-2018.06 实验总结，完善数据，完成 1-2 篇科研论文。

指导教师意见

该项目利用氧化钨量子点改性石墨烯/氧化钛基催化材料，获得高效、可见光响应的石墨烯/氧化钛基量子点多孔薄膜，解决纳米催化剂在污水处理中难回收、光响应范围窄和效率低等瓶颈问题。该项目的研究领域属于国际前沿，在理论、方法、观点上新颖性强，有重要的理论和实际应用意义。课题组成员具有较好的研究基础，研究方案和方法可行，完全可达到预期研究目标。建议给予资助。

签字：

日期：