

文章编号:1671-6833(2017)03-0001-05

rGO/ZnSn(OH)₆ 复合材料的合成及其光催化性能研究

卢红霞, 李雪雪, 雷 君, 赵天歌, 邵 刚

(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 SnCl_4 为主要原料, 采用水热法合成粒径分布均匀、平均粒径为 100~200 nm、分散性良好的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 微纳米立方体, 并对羟基锡酸锌进行酸化处理; 同时, 通过改进的 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO), 在低温条件下制备了 $\text{GO-ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合材料, 在紫外光照条件下光致还原 GO 得到还原氧化石墨烯(rGO), 最终得到 $\text{rGO-ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合材料. 利用 XRD、SEM、FT-IR、UV-Vis、PL 分析了材料的物相、微观结构以及光吸收性能, 并以亚甲基蓝为降解物质评价不同 GO 掺杂量对 $\text{rGO-ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合材料光催化性能的影响. 结果表明, 当 GO 的质量分数为 2.0% 时, $\text{rGO-ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合材料的降解效率达到最大值 93.2%, 降解速率常数 $k=0.026 \text{ min}^{-1}$, 分别是单一的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的 2 倍和 4.3 倍.

关键词: $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$; 低温溶液法; $\text{rGO-ZnSn}(\text{OH})_6$; 光催化性能

中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2016.06.016

0 引言

近年来发展起来的以微纳米半导体金属氧化物为催化剂的光催化技术, 显示了广阔的应用前景. 常见的半导体金属氧化物光催化剂有 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 和 CdS 等^[1], 然而羟基锡酸锌($\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, 简称 ZHS)作为一种新型的半导体光催化剂, 与氧化锌(ZnO)纳米棒^[2]的光催化性能相比具有明显的优势. 并且, 羟基锡酸锌大的禁带宽度^[3]决定了羟基锡酸锌光催化效率低和应用范围窄. 目前很多研究者们致力于对羟基锡酸锌进行改性, 例如, 以葡萄糖为碳源水热合成 $\text{C-ZnSn}(\text{OH})_6$ 纳米粉体^[4], 它具备相对较高的比表面积和结晶度, 且晶格间隙游离态碳元素的存在大大提高了光催化效率.

石墨烯是一种二维平面碳材料, 由于其高的比表面积、较高的电子迁移率、可变的表面官能团以及稳定的化学性能^[5]而备受研究者的关注. 氧化石墨烯表面有大量的官能团^[5]使得它容易与有机物结合反应, 还原后变成石墨烯. 在制备石墨烯的研究中, 普遍采用氧化还原法还原氧化石墨烯得到还原氧化石墨烯(rGO), rGO 是一类石墨烯物质, 与石墨烯的特点基本一致.

Wang 等^[6]在水热条件下加入表面活性剂合成了石墨烯基二氧化钛复合材料; 而 Zhang 等^[7]在不加入表面活性剂条件下利用水热法合成 P25/GR 复合材料; Reddy 等^[8]利用仿生方法将 rGO 嵌入在氧化锌纳米结构中, 有效提高了光催化效率. 然而, 探究一种简便、环保、高效地合成石墨烯基复合材料的方法是很有必要的.

笔者采用低温溶液法合成 rGO-ZHS 复合材料, 研究了工艺因素对物相、微观结构以及光吸收性能的影响, 并以亚甲基蓝为降解物质评价不同 GO 掺杂量对 rGO-ZHS 复合材料光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要实验原料

乙酸锌($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 氢氧化钠(NaOH , 分析纯); 结晶四氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯); 高锰酸钾(KMnO_4 , 分析纯); 五氧化二磷(P_2O_5 , 分析纯); 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 分析纯).

1.2 实验过程

1.2.1 ZHS 的制备

分别称取一定量的乙酸锌、氢氧化钠、结晶四氯化锡, 在搅拌下依次配制成均匀溶液 A、B、C 水

收稿日期:2016-07-05; 修订日期:2016-09-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51402264); 河南省科技厅基础研究项目(142300410099)

作者简介:卢红霞(1969—), 女, 河南新乡人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事先进陶瓷材料的研究, E-mail:luhx@zzu.edu.cn.

溶液,然后混合搅拌 30 min 后将反应液转移到聚四氟乙烯反应釜中,160 °C 条件下保温 16 h. 结束后洗涤沉淀,在真空干燥箱中 60 °C 下干燥 24 h.

1.2.2 利用改进的 Hummers 法制备 GO

(1) 鳞片石墨的预氧化. 量取 12 mL 浓硫酸加热到 90 °C,在搅拌下依次加入定量的 $K_2S_2O_8$ 、 P_2O_5 ,称取 3.0 g 鳞片石墨加入到混合液中. 在 90 °C 条件下反应 6 h,冷却到室温后,用去离子水稀释,静置后,用聚碳酸酯膜真空抽滤并洗涤,把预氧化后的石墨在 50 °C 真空干燥 24 h.

(2) 石墨的第二步氧化. 首先是低温阶段,量取 92 mL 的浓硫酸置于 0 °C 的冰水浴中,搅拌条件下缓慢依次加入定量预氧化后的鳞片石墨、 $NaNO_3$ 、 $KMnO_4$,持续搅拌 2 h. 中温阶段,反应液在 35 °C 恒温水浴中搅拌 2 h,随后滴加 160 mL 去离子水,持续搅拌 30 min. 高温阶段,反应液在 95 °C 水浴锅中,搅拌条件下反应 30 min. 结束后,将反应液转为室温搅拌,加入 400 mL 去离子水稀释,并滴加 15 mL H_2O_2 (质量分数 30%),持续搅拌 30 min,静置 24 h 后倒出上清液,用稀释的盐酸和去离子水洗涤至滤液的 pH 接近 7,将所得产物冷冻干燥 24 h.

1.2.3 低温溶液法合成 rGO-ZHS 复合材料

称取 1.43 g 制备好的羟基锡酸锌微纳米粉体分散于盐酸溶液中 (pH = 4). 将 GO 分散在水中配制成 1 mg/mL 悬浮液,并逐滴加入 ZHS 悬浮液,然后将所得悬浮液超声处理 30 min 后搅拌 4 h,然后静置 4 h,用去离子水过滤洗涤沉淀,冷冻干燥 12 h. 将得到的样品配制成乙醇悬浮液,在搅拌条件下利用紫外光照射光致还原 GO-ZHS,最终得到黑色粉末样品.

1.2.4 光催化性能测试

样品的光催化性能通过降解亚甲基蓝 (MB) 来表征,催化装置由紫外-可见光源 (Abet Technologies Inc., $\sim 150\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和紫外光滤波片组成 ($\lambda \geq 400\text{ nm}$),将 10 mg 催化剂样品加入到 40 mL 的 MB 溶液 (10 mg/L) 中,在室温条件下将悬浮液避光搅拌 30 min 以达到光催化剂和染料的吸附-脱附平衡,并对达到平衡后溶液的吸光度进行测试. 光降解过程中,每间隔 20 min 取 5 mL MB 溶液,在 8 000 r/min 下离心 5 min 后取上清液,利用紫外-可见分光光度计 (UV-1800 PC) 测定其吸光度,测试波长范围 300 ~ 800 nm. 催化剂对目标物质的降解率可以用来表示,如式 (1) 所示.

$$D = A/A_0. \quad (1)$$

式中: A 为亚甲基蓝溶液在 t 时刻的吸光度; A_0 为亚甲基蓝黑暗条件下吸附平衡后的吸光度.

1.3 表征方法

样品物相分析采用的是北京普析通用仪器有限公司的 XD-3 型 X 射线衍射仪, $Cu\ K\alpha$ 为射线源 ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$, 36 kV, 20 mA), 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$; 采用日本电子株式会社 JSM-T001F 扫描电子显微镜 (FE-SEM, Nova 230, FEI Company) 观察所得样品的微观形貌以及粒度分布; 紫外-可见漫反射吸收光谱采用紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-3600, Shimadzu) 测量, 积分球探测器, 以 $BaSO_4$ 白板作为对照样品, 测量波长范围为 200 ~ 800 nm; 红外分析采用的是美国 Thermo Fisher Scientific 公司的傅里叶变换红外光谱分析仪 (Nicolet iS10), 测试范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 荧光光谱分析采用天津港东科技有限公司生产的荧光分光光度计 (F-280), 采用氙灯作为光源.

2 结果与讨论

2.1 物相及微观形貌分析

氧化石墨的红外光谱如图 1 所示, 在 $3\,380\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰对应于结合水 O—H 键的伸缩振动, 在中频区 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 出现的峰是由羧基和羰基中共轭 $C=O$ 伸缩振动引起的, $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 处是氧化石墨中未破坏的共轭 $C=C$ 的伸缩振动峰, $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰是羧基上的 $C=O$ 伸缩振动, $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 处对应于环氧基上 $C-O$ 键振动吸收, $1\,056\text{ cm}^{-1}$ 处属于烷氧基上 $C-O$ 键^[9] 的吸收振动峰. 由此可见, 通过改进的 Hummers 法制备 GO 成功引入了羟基、羧基、环氧基等大量含氧活性基团, 这些含氧基团的存在使氧化石墨具有很好的亲水性.

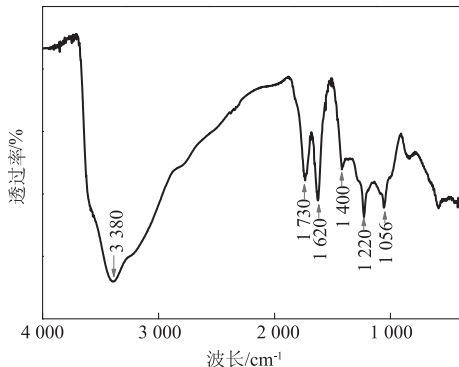


图 1 氧化石墨 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR pattern of GO

图 2(a)显示了所有的衍射峰与 ZHS 的特征衍射峰(JCPDS No. 20 - 1455)一致,说明与 rGO 复合后 ZHS 的内部晶体结构没有改变,但没有检测到 rGO 的特征衍射峰,可能的原因如下:①产物中 rGO 的含量比较少;②ZHS 纳米颗粒无规则的插入到 rGO 层间,导致 rGO 固有的层层堆垛结构被破坏^[10].

由图 2(b)样品的 FT-IR 光谱可以看出,rGO-ZHS 样品的 FT-IR 图谱中,在 1 176 cm⁻¹和 540 cm⁻¹处出现了 ZHS 特征吸收峰,分别对应于 Sn-OH 的弯曲振动、Sn-O 的伸缩振动,说明与 rGO 复合后的 ZHS 晶体结构并未发生改变.此外,rGO 的质量分数为 2.0% 的 rGO-ZHS 样品相比于 ZHS 在 1 637 cm⁻¹附近的吸收峰强度增大,这可能是由于与 rGO 复合后,样品中共轭 C=C 的伸缩振动峰的存在.

图 3(a)是未掺杂的 ZHS 微纳米粉体 SEM 图片,ZHS 呈规则的立方体,颗粒尺寸 100 nm 左右,粒径分布均匀,分散性较好.图 3(b)~3(f)为不同 GO 含量的 rGO-ZHS 样品 SEM 图,能明显观察到 ZHS 微纳米颗粒的形貌没有发生改变,样品 b 和 c 并未观察到明显的 rGO 纳米片层结构,这是由于 GO 掺杂量较少,rGO 纳米片包裹在 ZHS 微纳米颗粒团聚体内部,SEM 有限的分辨率难以直接观察到,然而当 GO 掺杂量增加到 2.0% (如图 3(d)),可观察到 ZHS 微纳米被负载到 rGO 纳米片层的边缘和平面上.复合材料的多层结构是由一层一层堆积起来,这种结构以厚度在 1~10 nm rGO 纳米片作为模板,而 ZHS 微纳米颗粒分

布在模板周围.

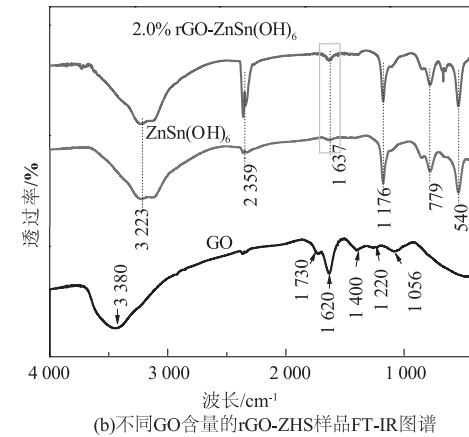
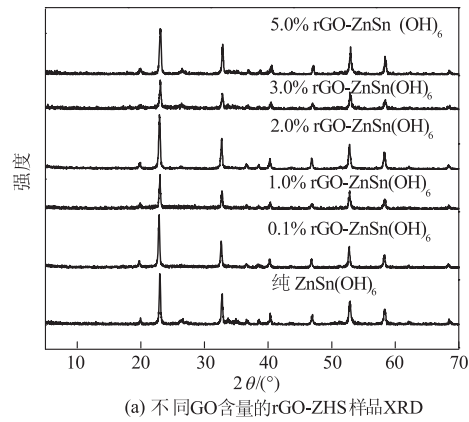


图 2 不同 GO 含量的 rGO-ZHS 样品 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig. 2 XRD patterns and FT-IR patterns of rGO-ZHS samples with different amounts of GO

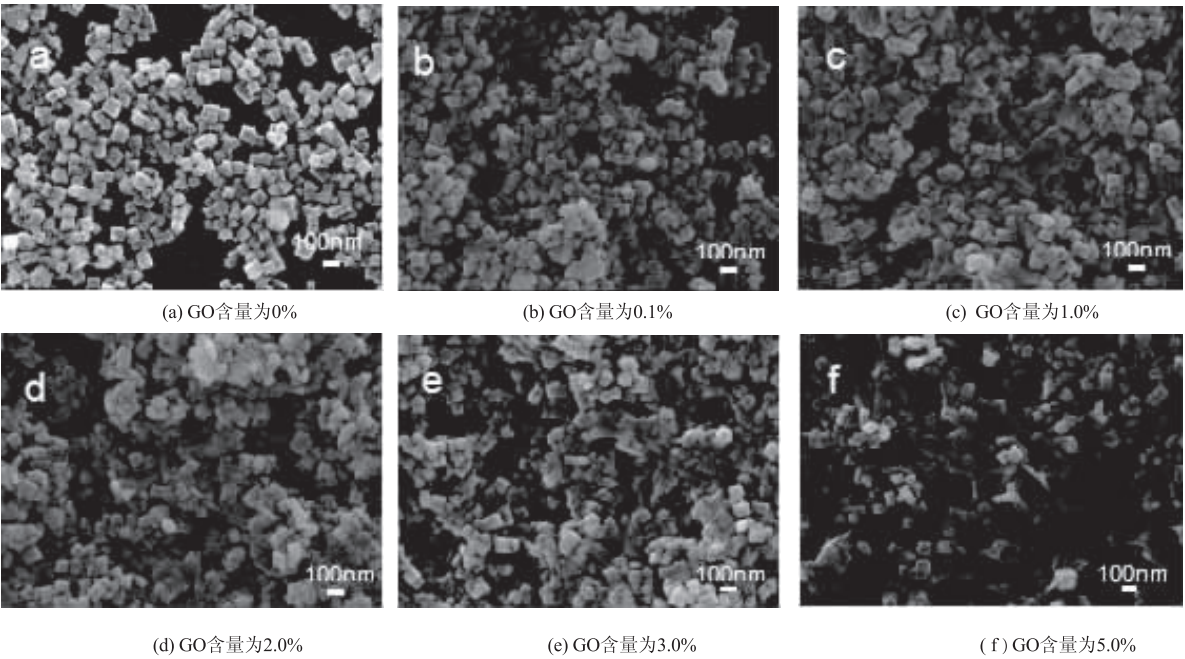


图 3 不同 GO 含量的 rGO-ZHS 样品 SEM 图

Fig. 3 SEM images of rGO-ZHS with different amounts of GO

2.2 rGO-ZHS 样品紫外-可见漫反射吸收光谱分析

半导体光催化材料的光吸收能力和光吸收范围是影响光催化性能的重要因素. 如图 4 所示, 不同 GO 掺杂量的 rGO-ZHS 样品的光吸收能力有很大差异. 当 rGO 的质量分数从 0.1% 增大到 5.0% 时, rGO-ZHS 样品在 320 ~ 800 nm 内表现出更强的光吸收性能, 说明 rGO 有利于改善材料的光吸收能力, 提高光催化剂对太阳光的利用率.

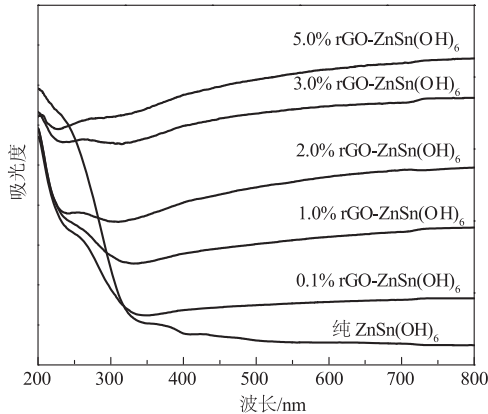


图 4 不同 GO 含量的 rGO-ZHS 样品紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectrums of rGO-ZHS samples with different amounts of GO

PL 光谱可有效表征半导体光催化剂光生载流子的复合效率. 从图 5 明显看出, 单一的 ZHS 微纳米光催化剂在 570 nm 附近出现较强的荧光发射峰, 而且随着 GO 掺杂含量的增加, rGO-ZHS 样品荧光发射峰强度逐渐降低, 说明通过掺杂 rGO, 有效抑制了羟基锡酸锌纳米光催化剂光生电子-空穴对的复合, 这是由于 rGO 高的电子迁移率, 在光催化反应过程中迅速转移光生电子, 进而延长光生载流子的寿命, 提高纳米羟基锡酸锌光催化剂量子效率.

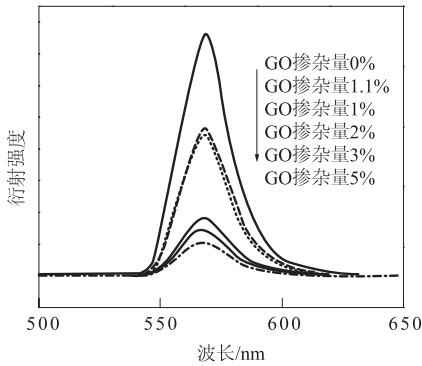


图 5 不同 GO 含量的 rGO-ZHS 样品 PL 光谱
Fig. 5 PL spectrums of rGO-ZHS samples with different amounts of GO

2.3 GO 含量对 rGO-ZHS 光催化性能的影响

由图 6(a) 和 6(b) 可以看出, 在光照条件下, 掺杂石墨烯后的 ZHS 复合材料的光催化降解率高于单一 ZHS 催化剂. 当 GO 掺杂量低于 2.0% 时, rGO-ZHS 对 MB 的降解率呈上升趋势, 2.0% rGO-ZHS 样品在 100 min 内降解效率达到 93.2%, 相对于单一的 ZHS 降解率提高了一倍. 从图 6(b) 可以看出, 2.0% rGO-ZHS 样品光催化降解率高, 降解速率 $k = 0.026 \text{ min}^{-1}$, 是单一的 ZHS 光催化剂的 4.3 倍. 然而当 GO 掺杂量继续增加时, 该复合材料的催化活性开始降低, 相同催化反应条件下 5.0% rGO-ZHS 降解率仅为 56.2%, 降解速率 k 下降至 0.008 min^{-1} , 这是由于过量的掺杂 GO 导致负载的 ZHS 相对稀疏, 有限的 ZHS 的微纳米立方体颗粒减弱了催化剂对光的利用率.

2.4 rGO-ZHS 光催化机理分析

图 7 为 rGO-ZHS 微纳米复合材料的光催化机理示意图. 在光照条件下, ZHS 被激发^[11], 在导带上产生光生电子, 在价带上产生空穴, 受光激发

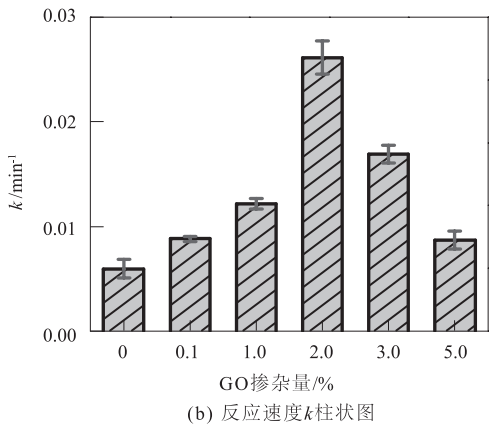
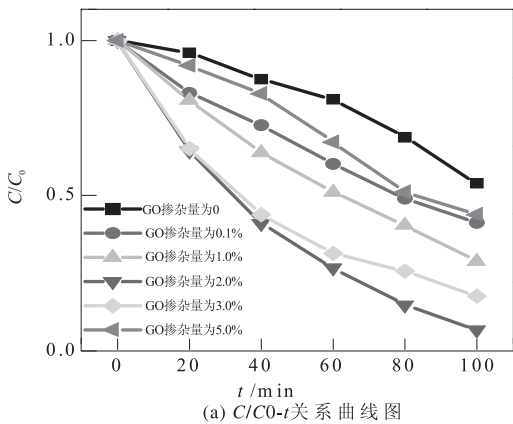


图 6 不同 GO 含量的 rGO-ZHS 催化剂催化效率 C/C_0 - t 关系曲线图和反应速率 (k) 柱状图
Fig. 6 Photocatalytic activities and Column chart of the rate constants (k) of rGO-ZHS photocatalysts with different amounts of GO

后的纳米光催化剂产生的电子通过导带向 rGO 表面转移,rGO 在光催化反应体系中及时接受和传输光生电子^[12],使光生电子-空穴有效分离,光生电子和空穴分别进一步反应生成各种活性基团,并与吸附在 rGO-ZHS 复合催化剂表面的 MB 分子发生降解反应。

在光催化反应过程中^[13],rGO 作为电子接受体有效促进了光生电子-空穴对的分离,被 rGO 捕获的光生电子与溶液中的 O₂ 反应生成超氧负离子,进而生成具有强氧化性的氢氧自由基,同时空穴与水分子结合生成·OH,最终将溶液中的 MB 分子降解为 H₂O、CO₂ 等分解产物。

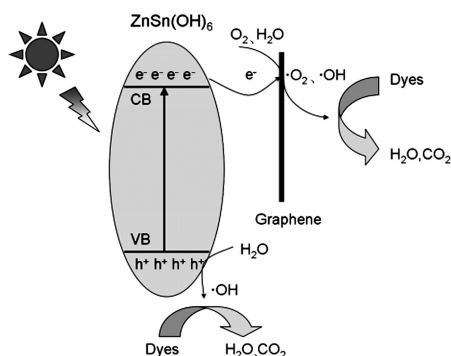


图7 rGO-ZHS 复合材料的光催化机理示意图

Fig. 7 The photocatalytic mechanism diagram of rGO-ZHS

3 结论

(1)利用改进的 Hummers 法两步氧化制备了氧化程度较高的氧化石墨烯,并对 ZHS 表面进行酸化处理,并通过紫外光照射还原获得了 rGO-ZHS 复合材料。

(2)在降解 MB 过程中,当 GO 掺杂量(质量分数)2.0% 时,降解效率达到最大值 93.2%,降解速率常数 $k = 0.026 \text{ min}^{-1}$,分别是单一 ZHS 的 2 倍和 4.3 倍。

(3)rGO-ZHS 复合光催化剂显著的光催化活性主要归因于 rGO 优异的电子传导率,在光催化反应过程中 rGO 的共轭键能够有效分离光生电子-空穴对,提高了光催化反应的量子速率。

参考文献:

[1] JENA H, KUTTY K V G, KUTTY T R N. Ionic transport and structural investigations on $\text{MSn}(\text{OH})_6$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}$) hydroxide perovskites synthesized by wet sonochemical methods mater[J]. Chemistry physical, 2004, 88: 167 - 179.

[2] 卢红霞,於秀君,韩艳丽等. 水热法可控合成 ZnO 纳米棒及其光催化性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2011, 33(2): 55 - 58.

[3] CHEN Y B, LI D Z, HE M, et al. High photocatalytic performance of zinc hydroxystannate toward benzene and methyl orange[J]. Applied catalysis B: environmental, 2012, 113/114: 134 - 140.

[4] LU H X, LEI J, LI X X, et al. Synthesis and characterization of carbon-doped $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ with enhanced photoactivity by hydrothermal method[J]. Crystal Research and technology, 2015, 50: 1 - 5

[5] XIANG Q J, YU J G, JARONIEC M. Graphene-based semiconductor photocatalysts[J]. Chemical society reviews, 2012, 41: 782 - 796.

[6] WANG D H, CHOI D, LI J, et al. Self-assembled TiO_2 -graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion[J]. ACS Nano, 2009, 3: 907 - 914.

[7] ZHANG H, LV X J, LI Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst[J]. ACS Nano, 2010, 4: 380 - 386.

[8] REDDY T N, MANNA J, RANA R K. Polyamine-mediated interfacial assembly of rGO-ZnO nanostructures A bio-inspired approach and enhanced photocatalytic properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(35): 19684 - 19690.

[9] DING Y H, ZHNAG P, ZHUO Q, et al. A green Approach to the synthesis of reduced graphene oxide nano sheets under UV irradiation[J]. Nanotechnology, 2011, 22(21): 215601 - 215605.

[10] SONG H J, ZHANG L C, HE C L, et al. Graphene sheets decorated with SnO_2 nanoparticles: in situ synthesis and highly efficient materials for cataluminescence gas sensors[J]. Journal material chemistry, 2011, 21: 5972 - 5977.

[11] BAKER D R, KAMAT P V. Photosensitization of TiO_2 nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures[J]. Advanced functional material, 2009, 19: 805 - 811.

[12] IWASE A, NG Y H, ISHIGURO Y, et al. Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in Z-Scheme photocatalytic water splitting under visible light[J]. Journal of the american chemical society, 2011, 133: 11054 - 11057.

[13] KHOA N T, KIM S W, CHO S, et al. Fabrication of Au/graphene-wrapped ZnO-nanoparticle-assembled hollow spheres with effective photoinduced charge transfer for photocatalysis[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(6): 3524 - 3531.