

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.07.005

ZnO/石墨烯复合光催化材料的制备及性能研究

唐祝兴, 余 孟

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 本文采用将 ZnO 与石墨烯制成复合光催化材料并使其催化分解亚甲基蓝的方法来研究光催化剂对污染物的分解效率。采用扫描电镜分析(SEM)和X射线能谱分析(EDS)等方法对所制备的光催化剂样品进行表征,通过表征结果可以看到石墨烯均匀的生长在纳米 ZnO 六方晶型结构上,表明 ZnO/石墨烯复合光催化材料已经成功制备。通过使用光催化剂对亚甲基蓝的降解考察了其光催化性能,结果表明醇热法制备的 ZnO/石墨烯复合材料对亚甲基蓝具有很好的光催化降解效果。

关键词: 光催化;石墨烯;ZnO;亚甲基蓝

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Preparation and Properties of ZnO / Graphene Composite Photocatalyst

TANG Zhuxing, YU Meng

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In this paper, ZnO and graphene were used as composite photocatalytic materials to catalyze the decomposition of methylene blue to study the decomposition efficiency of photocatalyst to pollutants. The prepared photocatalyst samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that the graphene could grow uniformly in the nano-ZnO hexagonal structure, which indicated that ZnO / graphene composite photocatalytic materials had been successfully prepared. The photocatalytic performance of methylene blue was investigated by photocatalytic degradation of methylene blue. The results showed that the ZnO / graphene composites prepared by alcohol thermal method had good photocatalytic degradation effect on methylene blue.

Keywords: photocatalysis; graphene; ZnO; methylene blue

人类自工业革命以来科技发展日新月异,但同时污染也日益加重,因此寻找到高效率、低成本的污水处理办法已经迫在眉睫。光催化技术由于兼具以上优点而受到广泛关注和研究。光催化技术始于1972年^[1],光催化是在光照条件下使污染物在

光催化剂表面催化分解的过程^[2],光催化降解法可以彻底破坏有机物的结构,有效地降解多种有机污染物,并将有机物全部矿化为CO₂、H₂O或毒性很小的有机物,达到无害处理的要求^[3]。这些特点使得这项技术在水质污染治理、土壤污染治理和大气污

收稿日期: 2018-12-23

修回日期: 2019-03-11

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(LG201619)

染治理等方面展现出了十分光明的应用前景和巨大的经济效益。

纳米ZnO对某些有机物的吸附性较差,从而导致其光催化效率较低,石墨烯对光催化剂的改性研究被认为是最具前景的光催化剂改性方法之一^[4]。氧化石墨烯是石墨粉未经化学氧化及剥离后的产物,氧化石墨烯仍保持良好的层状结构,在氧化的过程中,在每一层的石墨烯片上,皆引入了许多氧基功能团,这些活性基团的引入,使得氧化石墨烯的结构非常复杂,化学活性更为活泼^[5-7]。本文采用将氧化锌与石墨烯制成复合光催化材料,并使其催化分解模版污染物亚甲基蓝的方法研究了光催化剂对污染物的分解效力。

1 实验部分

1.1 主要试剂

石墨粉、硝酸锌、氢氧化钠购于国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸购于北京北化精细化学品有限责任公司;高锰酸钾购于郑州市化学试剂三厂;无水乙醇购于天津市富宇精细化工有限公司;双氧水购于沈阳化学试剂厂;盐酸购于沈阳经济技术开发区试剂厂。以上试剂皆为分析纯。

1.2 实验仪器

数显电动搅拌机(江苏省金坛市友联仪器研究所);数显恒温水浴锅(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);高转速离心机(湖南省湘仪实验室仪器开发有限公司);真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司);超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);双向磁力搅拌器(江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂);水浴恒温振荡器(常州国宇仪器制造有限公司);紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);高压荧光汞灯(佛山市南海罗村迴龙灯饰电器有限公司);台式扫描电镜(EM-30 PLUS);牛津仪器无窗超级能谱Extreme(X-Max Extreme)。

1.3 实验方法

1.3.1 氧化石墨烯的制备

在冰水浴下,将2.0 g石墨粉、1.0 g硝酸钠加入到250 mL的三口烧瓶中冷却至0℃,再将96 mL浓硫酸缓慢加入三口烧瓶中,充分搅拌后,加入2.0 g

高锰酸钾,充分搅拌30 min,在接下来的1 h内分2次加入4 g高锰酸钾,继续搅拌,然后反应2 h,整个过程都保持冰水浴和磁力搅拌状态。将三口烧瓶从冰水浴中取出,放入35±3℃的水浴中,继续搅拌下反应18 h,得到褐色悬浮液,此阶段为中温反应阶段。将120 mL去离子水缓慢加入此褐色悬浮液中,体系温度骤然升高至90℃左右,并伴有大量的气体生成,将稀释的悬浮液继续在80~90℃下反应30 min,此阶段为高温反应阶段。(这部分反应在通风橱下完成),高温阶段反应结束后继续向褐色悬浮液中加入120 mL去离子水降低体系温度,然后加入大量30%的双氧水以除去过量的高锰酸钾,此时得到的亮黄色溶液即为氧化石墨分散液。将得到的亮黄色氧化石墨悬浮液在4000 r/min的转速下离心30 min得到沉淀物;然后将此沉淀物用1:10的稀盐酸多次离心洗涤除去残余的金属盐和 SO_4^{2-} 等;然后再用去离子水反复洗涤多次,除去产物中的酸,最后将所得产物在60℃的条件下真空干燥,即可制得氧化石墨烯。

1.3.2 纳米氧化锌的制备

准确称取2.9749 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.01 mol)和4.0000 g NaOH (0.1 mol),缓慢加入到盛有80 mL乙醇的烧杯中,室温下搅拌3 h,使二者混合完全,然后将所得乳浊液移入容量为100 mL的聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,置于烘箱中,120℃条件下保温24 h。保温结束后,让反应釜自然冷却至室温,抽滤得到白色沉淀,并用无水乙醇和蒸馏水反复多次洗涤,然后置于烘箱中70℃下干燥12 h。将所得白色粉末置于马弗炉中,以3℃/min的速率升温至500℃,并在500℃条件下保温煅烧3 h,得到纳米ZnO光催化材料。

1.3.3 ZnO/石墨烯复合光催化材料的制备

称取0.01 g氧化石墨烯粉末溶解于10 mL无水乙醇与20 mL蒸馏水的混合溶液中,超声30 min后缓慢加入0.1 g ZnO粉末,室温下磁力搅拌2 h,然后将混合溶液移入容量为50 mL的聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中,置于烘箱中120℃保温3 h。保温结束后,自然冷却至室温,将所得沉淀抽滤、并用无水乙醇和蒸馏水反复多次洗涤,70℃干燥6 h,制得ZnO与石墨烯的复合光催化材料。

1.3.4 ZnO/石墨烯复合光催化材料对亚甲基蓝的分解

1.3.4.1 亚甲基蓝标准曲线的绘制

分别取6支25 mL的比色管,加入适量亚甲基蓝母液,定容到刻度线,使6支管内的亚甲基蓝浓度分别为1、2、4、6、8、10 mg/L,用紫外可见分光光度计分别测量各溶液的吸光度,以亚甲基蓝的浓度值为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,可绘制一条标准曲线,线性范围为1~10 mg/L。拟合后得到该曲线的线性方程为 $A = 0.1738 C + 0.0813$,相关性系数 $R^2 = 0.9991$,根据该方程和紫外可见分光光度计上测得的吸光度值,就可以确定光催化结束后的亚甲基蓝溶液浓度 C ,从而根据浓度值的变化($C_0 - C$),即可确定亚甲基蓝的分解效率,如图1所示。

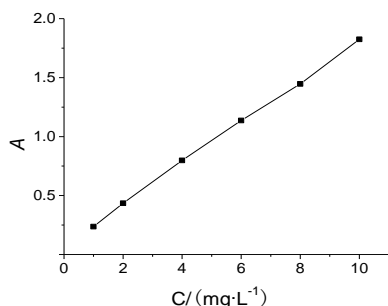


图1 亚甲基蓝标准曲线

1.3.4.2 光降解率的测定

取6支容量为25 mL的比色管,标号1~6,将10 mg/L的亚甲基蓝溶液分别装入比色管中,至刻度线,然后每支比色管均加入25 mg的光催化剂,把它们放入暗室,用250 W的高压荧光汞灯照射,每隔5 min取出其中一支,将比色管中的溶液倒出,离心后取上清液,用来测定其对应的吸光度,根据所测得的吸光度的变化,即可测定光催化剂对亚甲基蓝的降解率,对应的光催化降解曲线如图2所示。

光降解率的计算公式为:

$$\eta_{\text{降}} = (C_0 - C) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $\eta_{\text{降}}$ 为降解率,%; C_0 为原溶液中亚甲基蓝的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C 为光催化结束后剩余溶液的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3.4.3 对照实验 I

取6支容量为25 mL的比色管,标号1~6,将10 mg/L的亚甲基蓝溶液分别装入比色管中,至刻度线,然后每支比色管均加入25 mg的光催化剂,把它

们放入暗室,但不使用任何光源照射,每隔5 min取出其中一支,将比色管中的溶液倒出,离心后取上清液,用来测定其对应的吸光度,根据所测得的吸光度的变化,即可测定该光催化剂对亚甲基蓝的吸附率;对应的光催化剂对亚甲基蓝的吸附曲线如图3所示,由于本次对照实验所测得的吸附率很低,这说明亚甲基蓝的分解主要是来自于光催化剂的降解作用,因此实验有进行下去的必要。

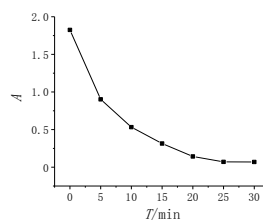


图2 光照时间与亚甲基蓝吸光度的关系

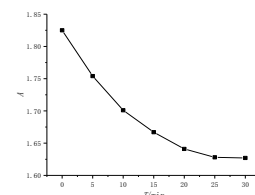


图3 暗室静置时间与对应亚甲基蓝吸光度的关系

1.3.4.4 亚甲基蓝在紫外光下的自降解测定

取6支容量为25 mL的比色管,标号1~6,将10 mg/L的亚甲基蓝溶液分别装入比色管中至刻度线,然后直接将这6支比色管放入暗室使用250 W的高压荧光汞灯照射,每隔5 min取出其中一支,用来测定其对应的吸光度,根据所测得的吸光度的变化,即可测定亚甲基蓝在高压荧光汞灯照射下的自降解率,对应的亚甲基蓝自降解率图如图4所示。

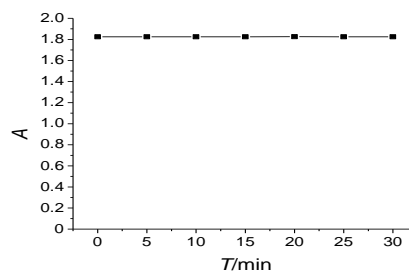


图4 紫外光照射时间与对应的亚甲基蓝吸光度的关系

1.3.4.5 实验小结

根据以上实验可以看出,本课题组制备的 ZnO/石墨烯复合光催化材料对亚甲基蓝有很好的降解作用,同时该光催化剂对亚甲基蓝的吸附较小,光催化速率较高,证明本实验有进行下去的必要。同时也证明了,亚甲基蓝仅在紫外光存在的条件下不会自动分解。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

石墨烯和 ZnO/石墨烯复合光催化材料的扫描电子显微镜(SEM)分析如图5所示。从图5(a)可以看出石墨烯表面无明显的颗粒吸附物。从图5(b)可以看出 ZnO 纳米棒与石墨烯复合成功,微米级的氧化石墨烯片覆盖在 ZnO 纳米棒的表面。ZnO 纳米颗粒与氧化石墨烯复合时,由于纳米颗粒的尺寸较小(~ 50 nm),所以 ZnO 纳米颗粒散落分布在微米级的氧化石墨烯片层上,甚至有些颗粒会直接被氧化石墨烯包裹,使得 ZnO 与氧化石墨烯的接触面积增大。

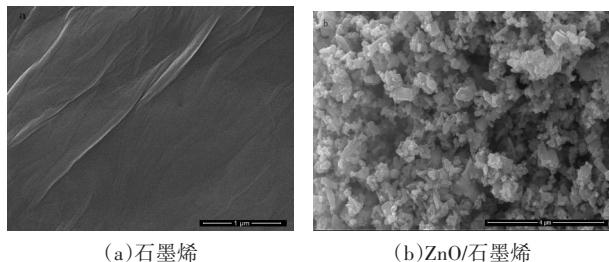


图5 石墨烯和 ZnO/石墨烯复合光催化材料的SEM图

ZnO/石墨烯复合光催化材料的能谱分析结果如图6所示。能谱分析在图6(a)处选点,其结果如图6(b)所示,图上显示 ZnO/石墨烯复合光催化材料的主要元素为 C、O、Zn,其质量百分比分别为 2.65 %、19.27 %、78.08 %,这与理论值基本一致,说明 ZnO/石墨烯复合光催化材料已成功制备。

2.2 最佳浓度的选择

取7支容量为25 mL的比色管,标号1~6,将适量10 mg/L的亚甲基蓝溶液分别装入比色管中,稀释至刻度线,使其浓度值分别为1、2、4、6、8、10 mg/L,然后向每支比色管都加入5 mg光催化剂,

并把它放入暗室,用250 W的高压荧光汞灯照射30 min,结束后将比色管中的溶液倒出,离心后取上清液,依次测定其对应的吸光度,根据所测得的吸光度与紫外灯照射前吸光度的对比,即可确定光催化剂对亚甲基蓝的降解效率的高低,因此以初始浓度 C_0 为横坐标,以降解率 $\eta_{\text{降}}$ 为纵坐标,绘制对应的降解率曲线,如图7所示,从曲线上可以看出,当初始浓度为8 mg/L时,催化剂对亚甲基蓝的降解率最高,可达92.74 %。

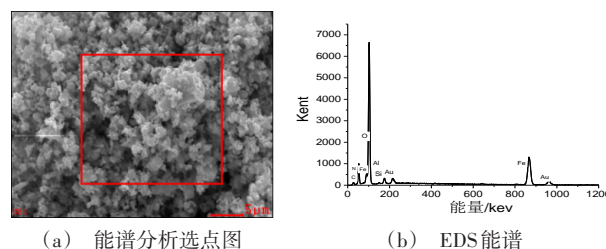


图6 ZnO/GO 复合光催化材料能谱分析

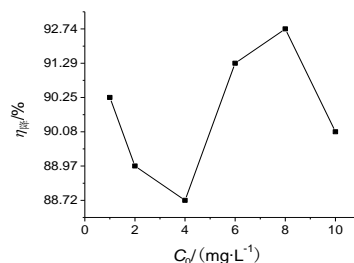


图7 亚甲基蓝初始浓度与降解率的关系

2.3 最佳催化剂用量的选择

现将适量10 mg/L的亚甲基蓝溶液倒入烧杯中,加入适量蒸馏水,使其浓度值均为8 mg/L,把该溶液依次倒入6支容量为25 mL的比色管中至刻度线,标号1~6,然后向6支比色管中依次加入光催化剂5、10、15、20、25、30 mg,并把它放入暗室,用250 W的高压荧光汞灯照射30 min,结束后将比色管中的溶液倒出,离心后取上清液,依次测定其对应的吸光度,根据所测得的吸光度与紫外灯照射前吸光度的对比,即可确定光催化剂用量对亚甲基蓝的降解效率的影响,从而确定最佳催化剂用量,因此以催化剂用量(mg)为横坐标,以降解率 $\eta_{\text{降}}$ 为纵坐标,绘制对应的降解率曲线,如图8所示,从曲线上可以看出,当催化剂用量为20 mg时,催化剂对亚甲基蓝的降解率最高,可达93.85 %。

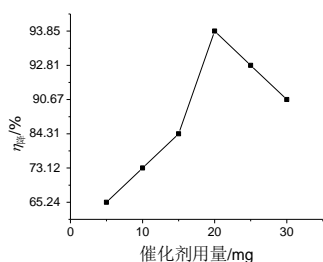


图8 催化剂用量与降解率的关系

2.4 最佳光照时间的选择

在确定亚甲基蓝溶液最佳初始浓度为 8 mg/L, 最佳催化剂用量为 20 mg, 现将适量 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液倒入烧杯中, 加入适量蒸馏水, 使其浓度值为 8 mg/L, 将该溶液依次倒入 6 支容量为 25 mL 的比色管中至刻度线, 标号 1~6, 然后向 6 支比色管都加入光催化剂 20 mg, 并把它们放入暗室, 用 250 W 的高压荧光汞灯照射, 照射时间分别为 5、10、15、20、25、30 min, 结束后将比色管中的溶液倒出, 离心后取上清液, 依次测定其对应的吸光度, 根据所测得的吸光度与紫外灯照射前吸光度的对比, 即可确定紫外光光照时间对亚甲基蓝的降解效率的影响, 从而确定最佳光照时间, 以紫外灯光照时间 (min) 为横坐标, 以降解率 $\eta_{\text{降}}$ 为纵坐标, 绘制对应的降解率曲线, 如图 9 所示, 从曲线上可以看出, 当紫外灯光照时间为 25 min 时, 催化剂对亚甲基蓝的降解率最高, 可达 96.34 %。

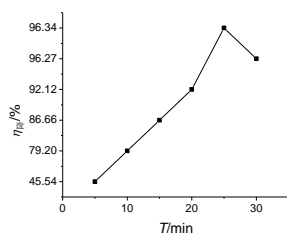


图9 紫外光光照时间与亚甲基蓝降解率的关系

2.4 对照试验

综合上述单因素实验, 已经分别确定亚甲基蓝溶液最佳初始浓度、最佳光催化剂用量和最佳光照时间, 并综合各单因素进行了相应的实验, 测得 ZnO/石墨烯复合光催化材料对模版污染物亚甲基蓝的最大降解率为 96.34 %。现将适量 10 mg/L 的亚甲基蓝溶液倒入烧杯中, 加入适量蒸馏水, 使其浓度值为 8 mg/L, 将该溶液倒入容量为 25 mL 的比

色管中至刻度线, 然后向比色管中加入光催化剂 20 mg, 并把它们放入暗室, 静置 25 min, 结束后将比色管中的溶液倒出, 离心后取上清液, 测得吸光度从最初的 1.447 降低到 1.331, 根据式 (1) 得出降解率是 8.02 %。根据所测得的吸光度与初始吸光度的对比, 即可确定该光催化剂对亚甲基蓝的吸附量, 亚甲基蓝在仅有紫外光照射的情况下不发生分解。因此, 光催化剂的净光催化率只需要扣除吸附率部分即可, 即: ZnO/石墨烯复合光催化材料对模版污染物亚甲基蓝的净光催化率最大值为 $\eta = 96.34 \% - 8.02 \% = 88.32 \%$ 。

3 结论

通过对亚甲基蓝初始浓度、光催化剂用量和紫外光光照时间等单因素进行研究, 得出的结论是: 当取 25 mL 浓度为 8 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 加入制备的 ZnO/石墨烯复合光催化材料 20 mg, 并在高压荧光汞灯下照射 25 min 时, 其吸光度值从最初的 1.447 降到了 0.053, 光催化降解率为 96.34 %, 扣除对照实验所测得的 8.02 % 的吸附率, 其净光催化率达到了 88.32 %, 具有很好的光催化效果。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 37 (1): 238-245.
- [2] Hamidi A A, Irdan D. Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis [J]. Journal of Chemical Research, 2016, 40(2): 704-712.
- [3] 黄进. 光催化氧化降解水中有机污染物技术综述[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(5): 1-2.
- [4] Shixin W, Qiyuan H. Electrochemical deposition of semiconductor oxides on reduced graphene oxide-based flexible, transparent, and conductive electrodes [J]. Phys. Chem. C. 2010, 1(14): 11816-11821.
- [5] 王文杰. 石墨烯复合材料的制备及其在污水处理中的应用研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [6] Xu Z, Buehler M J. Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study [J]. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal, 2010, 22(48): 45-51.
- [7] William S, Hummers J R, Richard E. Preparation of graphitic oxide [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 140(1): 816-824.