

ZnSn(OH)₆/石墨烯复合材料的制备及其光催化性能的研究

董健¹, 纪俊玲^{1*}, 徐成耀²

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;
2. 常州耀春格瑞纺织品有限公司, 江苏常州 213000)

摘要:采用水热法制备出 ZnSn(OH)₆/石墨烯复合光催化材料, 利用 XRD、FT-IR、UV-vis DRS 和 BET 对样品的结构和形貌进行了表征。以亚甲基蓝为模拟污染物考察了复合材料的光催化性能。结果表明, 当石墨烯质量分数为 3% 时, ZnSn(OH)₆/石墨烯复合材料的光催化性能最优, 紫外照射 100 min 后, 对亚甲基蓝降解率达到 98.1%, 比纯 ZnSn(OH)₆ 光催化活性提高了 1.74 倍。经过 5 次循环使用后依然有 96.4% 的降解率。ZnSn(OH)₆/石墨烯复合光催化材料对工业染料分散黄、活性红和酸性蓝也有很好的降解活性, 说明 ZnSn(OH)₆/石墨烯复合材料具有很好的普适性。

关键词: ZnSn(OH)₆; 石墨烯; 半导体; 光催化

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0087-04

Preparation and photocatalytic activities of ZnSn(OH)₆/graphene nanocomposite

DONG Jian¹, JI Jun-ling^{1*}, XU Cheng-yao²

(1. College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Changzhou Golden Spring Textile Ltd., Changzhou 213164, China)

Abstract: A high-efficiency ZnSn(OH)₆/graphene nanocomposite photocatalyst is successfully prepared by a hydrothermal process. The as-prepared ZnSn(OH)₆/graphene is characterized by XRD, FT-IR, UV-vis DRS and BET. The photocatalytic activity and stability of ZnSn(OH)₆/graphene is evaluated through the photocleaning of methylene blue (MB)-containing wastewater under ultraviolet light irradiation. The results show that ZnSn(OH)₆/graphene nanocomposite photocatalysts have higher photocatalytic activity and stability than the pure ZnSn(OH)₆. The photodegradation rate of methylene blue is 98.1% after UV-light irradiation for 100 minutes. After five cycles' photodegradation, the degradation rate of MB is still 96.4% of the initial degradation. There are high degradation activity of ZnSn(OH)₆/graphene to the industrial dyes such as Disperse Yellow, Activity Red and Acid Blue, indicating ZnSn(OH)₆/graphene composites have a wide spectrum.

Key words: ZnSn(OH)₆; graphene; semiconductor; photocatalytic

半导体光催化氧化技术作为一项新的污染治理技术, 具有高效节能、反应条件温和、操作简便、可减少二次污染等突出特点而日益受到重视^[1]。近几年由于具有较宽带隙的半导体催化剂拥有比 TiO₂ 更宽的氧化还原势^[2], 往往表现出更高的光催化活性和更好的光催化稳定性, 已经成为光催化剂开发领域的一个新热点。ZnSn(OH)₆ 同样作为一种禁带宽度较大的半导体材料, 在紫外光区有着良好的光响应, 光照后, ZnSn(OH)₆ 半导体材料产生的光生电子-空穴对的氧化还原电势也较大, 同时, ZnSn(OH)₆ 是一种典型的钙钛矿型结构的羟基化合物, 表面分布了大量的羟基自由基, 这就决定了 ZnSn(OH)₆ 这种半导体材料拥有较大的载流子迁

移速率, 因而, 这些优异的性质决定了 ZnSn(OH)₆ 在光催化方面同样有着非常重要的应用。Fu 等^[3] 通过溶剂热法制备出的 ZnSn(OH)₆ 在 254 nm 紫外光下照射下表现出了比 TiO₂ 更好的光催化活性。

虽然 ZnSn(OH)₆ 在光催化方面表现出了良好的光催化活性, 但是纳米 ZnSn(OH)₆ 很容易发生团聚, 从而在一定程度上影响光催化效率, 同时, 光催化过程中在缺少电子受体的情况下易发生光腐蚀, 影响了光催化剂的稳定性。最新发现的新型二维碳材料石墨烯^[4], 其表面有大量未成对的电子游动, 这使石墨烯既有金属的导电性又有半导体的性能, 将石墨烯加入到半导体光催化剂中, 可以利用石墨烯作为一种良好的电子受体, 在光催化过程中, 石墨

收稿日期: 2014-09-18

基金项目: 常州市科技支撑计划(CE20130058)

作者简介: 董健(1987-), 男, 硕士生, 主要从事石墨烯复合材料的制备, 87489352@qq.com; 纪俊玲(1967-), 女, 博士后, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能材料及其应用, 通讯联系人, jijunling@vip.163.com。

烯和光催化剂间相互作用产生的协同效应有利于光生载流子的转移,抑制光生电子-空穴对的复合,进而提高半导体光催化剂的光催化效率^[5]。因此,石墨烯的引入能够有效地增强 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 作为半导体光催化剂的光学性能。目前,还未见将石墨烯引入 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 中作为复合光催化材料的报道。笔者以氧化石墨烯为前驱体,采用一步水热法制备出了纳米级的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯复合物,并对其光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:石墨粉(A.R),上海华原化工有限公司生产;浓硫酸、过硫酸钾、高锰酸钾、五氧化二磷、双氧水、盐酸、硝酸钠、硝酸锌、氨水、四氯化锡(A.R),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:HJ-6 多头磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司生产;DZF-6050 真空干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司生产;FA2004 电子天平,上海越平科学仪器有限公司生产;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市宇翔仪器有限公司生产;TGL-20B 离心机,上海安亭科学仪器厂生产;XO-SM400 超声微波组合反应系统,南京先欧仪器制造有限公司生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[6-8],将氧化石墨超声分散于水中,制备成 1 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)分散液,备用。

1.2.2 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的制备

取 0.297 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.350 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 去离子水,超声使其形成均一溶液,在磁力搅拌下缓慢滴加 0.3、0.6、0.9 mL 和 12 mL 的氧化石墨烯分散液(氧化石墨烯和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 质量比分别为 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4%),混合均匀后快速滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 pH 调至 10,继续搅拌

30 min 后,将整个浑浊液转入带有 100 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜里,在 140℃ 下加热 12 h。取出反应釜,自然冷却至室温,倒出上层清液,将反应釜内的沉淀产物经去离子水和无水乙醇清洗多次,离心分离后,于 60℃ 恒温烘箱下干燥 12 h 后得产物,研磨后分别标记为 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

改进的 Hummers 法制备的氧化石墨烯和水热法制备的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯 XRD 图如图 1 所示。

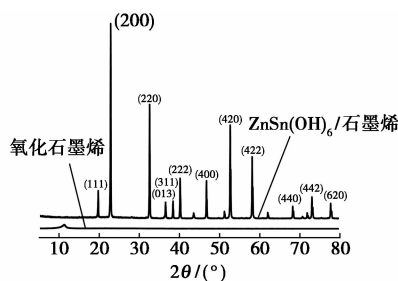


图 1 氧化石墨烯和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯 XRD 谱图

对照标准卡片 JCPDS 73-2384,产物在 2θ 为 19.7、22.8、32.5、36.5、38.4、40.2、46.7、52.6、57.9、68.1、73.0° 和 78.4° 处出现了特征峰,这些衍射峰分别对应于 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的 (111)、(200)、(220)、(013)、(311)、(222)、(400)、(420)、(422)、(440)、(442) 和 (620) 晶面,说明石墨烯的引入没有明显改变 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的晶型,但是没有观察到氧化石墨烯在 10° 附近的特征衍射峰,这是由于氧化石墨烯中的含氧官能团大部分被 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原。

2.2 FT-IR 分析

氧化石墨烯和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

(上接第 86 页)

[2] 靳玲. 无渗透钻井液处理剂合成与表征[D]. 成都:四川大学,2007.
 [3] 李家芬,苏长明,于培志,等. CY-1 无渗透钻井液处理剂的室内试验研究[J]. 石油钻探技术,2006,34(1):32-35.
 [4] 刘霞,罗春芝,王越之. 国内外无渗透钻井液的研究与应用[J]. 断块油气田,2006,3(13):64-66.
 [5] 罗向东,陶卫昆,刘鹏,等. 无渗透无侵害钻井液及其渗滤性能评价方法的探讨[J]. 钻井液与完井液,2005,22(1):5-8.

[6] 王槐三,寇晓康. 高分子化学教程[M]. 北京:科学出版社,2002:186-187.
 [7] 赵义平. PVC/木粉填充体系的研究[D]. 天津:天津轻工业学院,2001.
 [8] 李兰杰,胡娅婷,刘得志,等. 木粉的碱化处理对木塑复合材料性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2005,22(6):53-56.
 [9] 步玉环,李玉海,王瑞和. 碳纤维水泥配伍性试验研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2004,28(6):41-43. ■

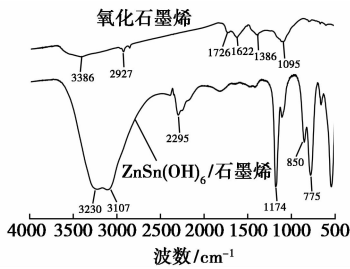


图2 氧化石墨烯和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的红外光谱图

对比氧化石墨烯和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的 FT-IR 谱图可以看到,经过水热处理之后,氧化石墨烯上含氧官能团 $\text{C}=\text{O}$ (1726 cm^{-1})、 $\text{C}-\text{OH}$ (1386 cm^{-1})和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1095 cm^{-1})的特征峰强度明显变弱,并且在 500 cm^{-1} 左右出现 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的特征峰,说明氧化石墨烯片层上含氧官能团的还原和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 纳米粒子的形成是一步完成的。而在 $3100\sim 3240\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 结构中 $\text{O}-\text{H}$ 羟基的键合和伸缩振动所致;在 540 、 775 、 850 、 1174 cm^{-1} 和 2295 cm^{-1} 处属于 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 结构中 $\text{M}-\text{OH}$ 基团和 $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ 基团的振动,也表明石墨烯的引入没有改变 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的结构,与 XRD 的测试结果相符。

2.3 UV-vis DRS 分析

$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯紫外-可见漫反射光谱图如图3所示。

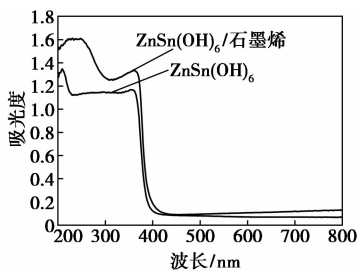


图3 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯紫外-可见漫反射光谱

由图3可以看出,波长 $< 380\text{ nm}$ 时, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯都有很强的吸收,并且引入了石墨烯的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯比 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的吸收强度明显增强;而波长 $> 380\text{ nm}$ 时, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯对比 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的吸收强度稍微增强,说明石墨烯的引入增强了 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 对紫外光区域的光响应,却未增强可见光区域的光响应。

2.4 BET 分析

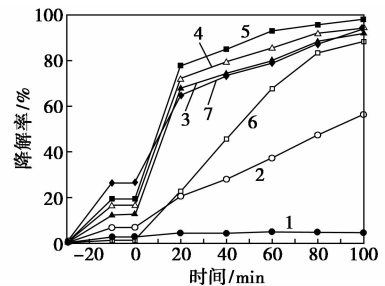
半导体的 BET 分析结果如表1所示。

表1 不同半导体光催化剂的比表面积

催化剂	样品比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	31.3247
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$	74.2673
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$	79.8942
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$	87.7317
$\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$	98.2384

2.5 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的光催化性能测试

几种样品对 10 mg/L 亚甲基蓝溶液的降解曲线如图4所示。



1—空白;2— $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$;3— $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$;
4— $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$;5— $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$;
6— $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$;7—P25

图4 不同光催化剂对亚甲基蓝溶液的降解脱色曲线

由图4可以看出,随着石墨烯质量分数的增加, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$ 对亚甲基蓝的吸附量相应增加,这是因为石墨烯片层结构增加了复合光催化剂的比表面积,从而使得复合材料对亚甲基蓝的吸附性能提高,符合前面的测试。光催化实验表明,紫外光照射 100 min 后, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$ 对亚甲基蓝降解率分别为 56.3% 、 92.1% 、 94.2% 、 98.1% 和 93.7% 。这是由于石墨烯具有良好的导电性,与 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合后,可以有效促进光催化过程中光生电子-空穴的分离,减少载流子复合几率,提高材料的光催化活性;同时,氧化石墨烯对 MB 良好的吸附性能也有利于光催化活性的提高。但引入过多的石墨烯会增加光的散射^[11],过多的石墨烯可能成为新的载流子复合中心^[12],这些都会导致材料的光催化活性降低。因此, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 样品对 MB 的光催化降解性能最好。同时,与商用二氧化钛 P25 对比,紫外光照射 100 min 后,引入石墨烯的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 对亚甲基蓝的降解率明显

高于 P25 的 88.3%。

2.6 催化剂光催化稳定性能的测试

稳定性是评价催化材料实际应用潜力的一个重要参数。以纯 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 研究其循环降解亚甲基蓝 5 次的情况,结果如图 5 所示。

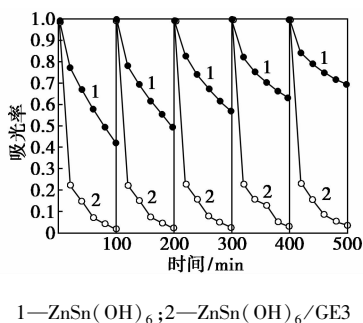


图 5 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 和 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 循环光降解亚甲基蓝效率图

由图 5 可知, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 在每一次循环降解过程中,光催化性能都在明显下降,到第 5 次循环降解结束时, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的光催化性能下降了 50.1%。作为比较, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 复合光催化剂在经过 5 次降解后依然保持了良好的光催化性能,相同时间内,其第 5 次的降解能力依然达到初次降解的 98% 左右。这主要是由于石墨烯是一种典型的电子受体,在 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{石墨烯}$ 复合半导体光催化剂体系中,光催化时激发的电子会转移到石墨烯上,加快了 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 半导体的光生电子与空穴的分离效率,从而一定程度解决了 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 复合半导体光催化剂稳定性的问题,这对催化剂的实际应用有重要意义。

2.7 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{石墨烯}$ 复合材料对工业染料光催化降解普适性研究

一种具有优异性能的光催化剂在降解对象上应该具有广谱性,也就是说能够降解大多数有机污染物,而不只是局限于某一种染料。基于此,笔者选择一些常见的工业染料进行相关光催化实验,具体的有分散染料分散黄、活性染料活性红和酸性染料酸性蓝。实验结果表明,紫外光照 100 min, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 复合半导体光催化剂对分散黄、活性红和酸性蓝的降解率分别达到 97.06%、61.47% 和 59.61%,表现出了很好的光催化降解能力。这是由于分散黄分子能和氧化石墨烯大 π 体系形成 $\pi-\pi$ “面对面”共轭吸附,使吸附效果得到提升,从而提高其光催化效率。

3 结论

采用简单水热法制备了 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{石墨烯}$ 复合光催化剂,以亚甲基蓝为模拟污染物考察其光催化性能。相比纯 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$,引入 3% 石墨烯的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$ 光催化性能提高了 1.74 倍,同时,光催化稳定性大大提高,经过 5 次循环使用后,降解率没有明显降低。此外, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{石墨烯}$ 复合材料对工业染料分散黄、活性红和酸性蓝也有很好的光催化活性,表现出一定的普适性。

参考文献

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95 (1): 69-96.
- [2] Li Z H, Liu P, Fu X Z. Wide bandgap *p*-block metal oxides/hydroxides for photocatalytic benzene degradation [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26(4): 877-884.
- [3] Fu X L, Wang X X, Ding Z X, *et al.* Hydroxide $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$: A promising new photocatalyst for benzene degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 91: 67-72.
- [4] Novoselov K, Geim A, Morozov S, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [5] Zhang L M, Diao S O, Nie Y F, *et al.* Photocatalytic patterning and modification of graphene [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(8): 2706-2713.
- [6] He G Y, Chen H Q, Zhu J W, *et al.* Synthesis and characterization of graphene paper with controllable properties via chemical reduction [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(38): 14631-14638.
- [7] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J Am Chem Soc*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [8] Ma W S, Zhou J W, Cheng S X. Preparation and characterization of graphene [J]. *J Chem Eng of Chinese Univ*, 2010, 24(4): 719-722.
- [9] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, *et al.* Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(4): 2042-2047.
- [10] Fu Y S, Sun X Q, Wang X. BiVO_4 -graphene catalyst and its high photocatalytic performance under visible light irradiation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131(1/2): 325-330.
- [11] Fu D Y, Han G Y, Chang Y Z, *et al.* The synthesis and properties of ZnO -graphene nano hybrid for photodegradation of organic pollutant in water [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2/3): 673-681.
- [12] Lv T, Pan L K, Liu X J, *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO -reduced graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(41): 10086-10091. ■