

氧化石墨烯负载纳米 ZnO 光催化剂的 性能研究

孙悦^{1*}, 孙思瑶¹, 任铁强¹, 乔庆东¹, 刘 强²

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;
2. 中国石油辽河石化分公司, 辽宁 盘锦 124022)

摘要:以均匀沉淀法制备纳米 ZnO 并将其负载在氧化石墨烯上, 制得了 ZnO/GO 复合材料。扫描电镜和 N₂ 吸附-脱附分析证实 GO 表面均匀分散着纳米 ZnO 颗粒, 抑制了纳米 ZnO 颗粒团聚现象, GO 与 ZnO 纳米颗粒之间存在电子转移效应, 抑制了光生电子与空穴对的复合, 复合材料具有更大的比表面积, 分散性更好, 提高了 ZnO 的光催化性能。考察了复合材料对亚甲基蓝的光降解性能, 当 GO 质量分数为 15% 时, 照射 90 min 后, 亚甲基蓝的降解率达到 96.5%, 经过 10 次循环使用后保持高催化活性, 复合材料的光催化活性明显优于纯的纳米 ZnO。

关键词:均匀沉淀法; 氧化锌; 醋酸锌; 光催化

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0095-04

Photocatalytic properties of ZnO/graphene oxide nanocomposite

SUN Yue^{1*}, SUN Si-yao¹, REN Tie-qiang¹, QIAO Qing-dong¹, LIU Qiang²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. China Petroleum Liaohe Petrochemical Branch Company, Panjin 124022, China)

Abstract: The ZnO nanoparticles are prepared by homogeneous precipitation method and loaded on the graphene oxide (GO) as a substrate. The as-prepared samples are observed respectively by scanning electron microscope and N₂ adsorption-desorption test. The results show that the nano-ZnO spheres are evenly dispersed on the surface of GO, which restrains the agglomeration of nano-ZnO spheres. The presence of the electronic migration effect between GO and ZnO reduces the recombination of electron-hole pairs. At the same time, the composite material had larger specific surface area and better dispersion performance. The photocatalytic activity of the ZnO/GO composite is evaluated by the degradation of methylene blue. When the load mass of GO is 15%, the degradation ratio of methylene blue is up to 96.5% after irradiation of 90 minutes. After reused for ten times, the ZnO/GO composite still exhibits a better photocatalytic performance than pure ZnO.

Key words: homogeneous precipitation; ZnO; zinc acetate; photocatalysis

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体材料, 能带带隙为 3.37 eV, 可有效吸收紫外光而呈现较好的光催化、透明导电性和压电性能^[1-2]。因其特殊的量子尺寸效应、界面效应和量子限制效应, 广泛应用在光、电、磁和生物等领域^[3-8]。目前, 制备 ZnO 的方法多以液相法为主, 因其具有反应条件温和、易控, 通过溶剂种类、反应温度的选择可以方便制备不同形貌的纳米 ZnO 等特点而被广泛使用, 如低温水浴法和溶剂热法等^[9-10]。然而, 由于纳米 ZnO 巨大的表面能, 导致颗粒很容易团聚在一起, 严重影响粉体分散性能和最终产品的使用性能^[11]。防止团聚在制备纳米 ZnO 的过程中比较关键, 通过在反应体系中加入表面活性剂对其进行表面修饰或选择合适载体进行负载, 可制备出粒径更小、分散性更好的纳米 ZnO 及其复合材料^[12-13]。笔者采用均匀沉淀法制备了纳米 ZnO, 并将其负载于氧化石墨烯 GO 上, 制

得 ZnO/GO 复合材料, 用于降解亚甲基蓝取得较好效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

98% 硫酸、高锰酸钾、35% 过氧化氢、硝酸钠、尿素、二水乙酸锌, 均为分析纯, 采购于国药集团化学试剂有限公司; 100 目天然鳞片石墨 (纯度 99.95%), 采购于青岛金日来石墨有限公司。

DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器厂生产; TU-1810 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司生产; SU8010 型场发射扫描电镜, 日立高新技术公司生产; ASIQU M0002-3 型全自动静态物理吸附仪, 美国康塔公司生产; GXZ500 型长弧氙灯, 上海季光特种照明电器厂生产。

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

在冰水浴中,向 100 mL 浓硫酸中依次加入 5 g 天然鳞片石墨、2.5 g NaNO_3 和 15 g KMnO_4 ,温度控制在 4℃ 左右,磁力搅拌下反应 1.5 h,溶液呈紫绿色。将冰水浴换成温水浴,温度控制在 32 ~ 40℃,反应 0.5 h。向上述反应液缓慢加入 200 mL 去离子水,温度控制在 70 ~ 100℃ 左右,再缓慢加入一定量 5% 的双氧水,此时反应液变成金黄色。反应液经多次离心、洗涤,直至 BaCl_2 检测无白色沉淀生成,说明没有 SO_4^{2-} 存在,样品在 40 ~ 50℃ 温度下烘干,制得氧化石墨烯。

1.3 均相沉淀法制备纳米 ZnO

向 250 mL 锥形瓶中分别加入 100 mL 0.1 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 溶液和 100 mL 0.2 mol/L 的尿素溶液。将锥形瓶置于集热式恒温磁力搅拌器中,逐渐升温至 95℃,随着尿素逐渐分解,溶液出现浑浊,维持该温度反应 8 h 后停止加热,冷却,抽滤,用无水乙醇洗涤滤饼多次,得到 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体,真空干燥,再置于马弗炉中 400℃ 焙烧 3 h,得到白色纳米氧化锌粉末。

1.4 氧化石墨烯负载氧化锌复合材料(ZnO/GO)的制备

称取 1 g 纳米 ZnO 加入到 100 mL 的烧瓶中,加入适量去离子水,搅拌均匀,制成悬浮液。缓慢加入一定量的 GO 分散液,搅拌 3 h 后离心分离,60℃ 干燥 12 h,制得 GO 一定添加量的 ZnO/GO 复合材料,以 ZnO/GO(质量分数)表示。

1.5 光催化降解

取 10 mg/L 的亚甲基兰溶液 100 mL 于 200 mL 的烧杯中,加入一定量的 ZnO/GO,磁力搅拌下,暗箱吸附 30 min,达到吸附平衡。用 500 W 氙灯(波长范围 200 ~ 1 100 nm,主波长为 400 ~ 700 nm)照射 90 min,每 10 min 取样,高速离心分离,取上层清液,用紫外-可见分光光度计测定 664 nm 处吸光度,计算降解率 $D(\%)$:

$$D(\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$$

式中: A_0 为 10 mg/L 的亚甲基兰溶液吸光度; A_t 为 t min 后,试样吸光度; $D(\%)$ 为亚甲基兰降解率。

1.6 ZnO/GO 复合材料的表征

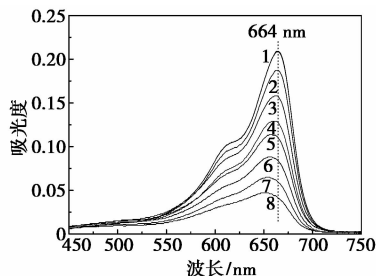
采用日立高新技术公司生产的 SU8010 型场发射扫描电镜对样品的表观形貌进行分析;采用北京普析通用仪器有限责任公司生产的 TU-1810 型紫外可见分光光度计对样品的光催化活性进行测试;采用美国康塔公司生产的 ASIQ M0002-3 型全自动

静态物理吸附仪对样品的孔径、孔容和比表面积进行分析。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/GO 复合材料的光催化活性

将 ZnO/GO 复合材料用于降解亚甲基兰,降解液在 80 min 内紫外可见光谱扫描曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,亚甲基兰最大吸收波长在 664 nm 处,随着光降解的进行,最大吸收峰强度明显降低,说明 ZnO/GO 复合材料对亚甲基兰具有较好的光催化降解活性。

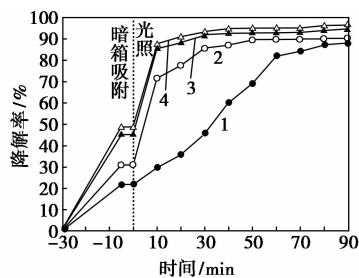


1—10 min; 2—20 min; 3—30 min; 4—40 min;
5—50 min; 6—60 min; 7—70 min; 8—80 min

图 1 亚甲基兰降解液紫外-可见光谱图

2.2 ZnO/GO 复合材料对亚甲基兰的光催化降解

光催化降解过程首先是吸附剂在吸附质表面吸附,吸附质在光照条件下产生电子-空穴对,进而将吸附剂氧化,以气体的形式逸出。光降解的程度取决于吸附量的多少和电子与空穴的分离或复合程度。ZnO/GO 复合材料中 GO 的质量分数对亚甲基兰降解率的影响如图 2 所示。



1—ZnO/GO(0%); 2—ZnO/GO(5%);
3—ZnO/GO(10%); 4—ZnO/GO(15%)

图 2 ZnO/GO 复合材料中 GO 的量对亚甲基兰降解率的影响

由图 2 可以看出,光降解实验首先在暗箱内吸附 30 min,亚甲基兰在催化剂表面达到吸附-脱附平衡(分界线左侧),再进行光照(分界线右侧)。分界线左侧为亚甲基兰在 ZnO 和 ZnO/GO 复合材料表

面达到吸附-脱附平衡后的量,他最终决定亚甲基兰的降解效果。由于 GO 相对于纯 ZnO 具有更大的比表面积,ZnO/GO 复合材料在对亚甲基兰吸附平衡后,吸附量明显高于纳米 ZnO,表明 ZnO/GO 对染料具有更好的吸附性能。此外 GO 作为电子受体具有高的电子迁移率,能够转移光生电子,降低电子与空穴的复合几率,提高光催化的效率。ZnO/GO 复合材料对亚甲基兰的降解效果明显好于 ZnO,ZnO/GO(15%) 在 90 min 内对亚甲基兰的降解率为 96.5%。

ZnO/GO(15%) 复合材料的质量对亚甲基兰降解率的影响如图 3 所示。随 ZnO/GO(15%) 复合材料质量的增加,亚甲基兰的降解率明显上升,此时 GO 对亚甲基兰的吸附量和对光生电子的迁移起主要作用;ZnO/GO(15%) 质量为 20 mg 时,对亚甲基兰降解率达到最高;继续增加用量,降解率反而下降,这是由于体系的内部透光性差,从而对光的利用率降低,导致了降解率的降低。结果表明:催化剂用量存在最佳值,在保证吸附量的同时,也要考虑到对光的利用率。

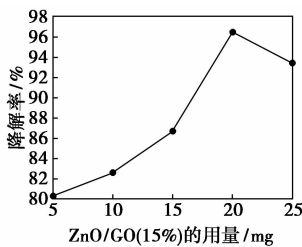


图3 ZnO/GO(15%) 复合材料的质量对亚甲基兰降解率的影响

2.3 复合材料的循环使用性能

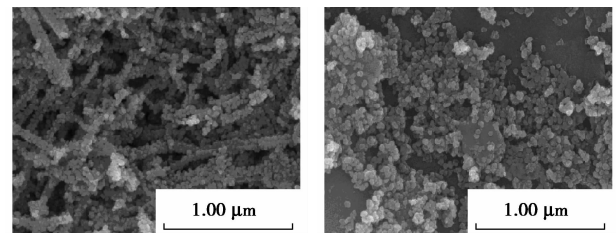
将 ZnO/GO(15%) 复合材料用于光降解实验,采用离心分离对催化剂进行回收,最大限度降低其用量损失。催化剂循环使用次数对降解率的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,经过 10 次的循环,ZnO/GO 复合材料的光催化活性没有明显的降低,仍在 90% 以上,表明 ZnO/GO 复合材料具有良好的光催化稳定性。

表 1 催化剂循环使用次数对亚甲基兰降解率的影响

使用次数	1	2	3	4	5
降解率/%	96.55	95.25	94.54	93.2	92.1
使用次数	6	7	8	9	10
降解率/%	91.9	91.52	91.3	91.2	90.5

2.4 ZnO/GO 复合材料 SEM 表征

纳米 ZnO 和 ZnO/GO(15%) 复合材料的 SEM 图如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,纳米 ZnO 颗粒均匀,并均匀地互连接团聚于条状结构之上,条状物相互交错。从图 4(b)中可清楚观察到 GO 的薄纱状结构,表面呈褶皱状。纳米 ZnO 原有的链状结构消失,ZnO 颗粒分散于 GO 片层上或层间,仍为球形颗粒,形貌均一,粒径约为 25 nm 左右。经 GO 负载的 ZnO 复合材料,明显改善了 ZnO 颗粒团聚现象,分散性更好。

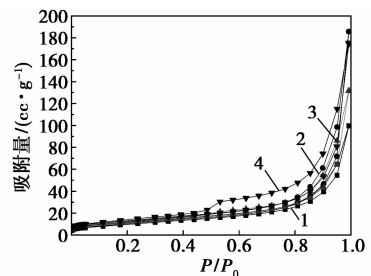


(a) 纳米 ZnO (b) ZnO/GO(15%) 复合材料

图 4 纳米 ZnO 和 ZnO/GO(15%) 复合材料的 SEM 图

2.5 纳米 ZnO 和 ZnO/GO 复合材料 N₂ 吸附-脱附表征

各样品的 N₂ 吸附-脱附等温曲线如图 5 所示。根据 IUPAC 对物理吸附等温曲线分类,各样品的 N₂ 吸附等温线以向相对压力轴凸出为特征,列为 III 类等温线,表现为完整发达的介孔。随着 GO 质量分数的增加,复合材料吸附-脱附等温线上的迟滞回线类型逐渐由 H4 型变成了 H3 型。H3 型迟滞回线由片状颗粒材料给出,H4 型迟滞回线出现在含有狭窄的裂隙孔的固体中,2 类型迟滞回线在较高相对压力区域均未表现出吸附限制。



1—ZnO/GO(0%); 2—ZnO/GO(5%); 3—ZnO/GO(10%); 4—ZnO/GO(15%)

图 5 纳米 ZnO 和 ZnO/GO 复合材料 N₂ 吸附-脱附等温线

由 N₂ 吸附-脱附得到的各样品的孔结构数据如表 2 所示。GO 参与负载所得复合材料 BET 比表

面积、累积孔容和平均孔直径明显大于纯 ZnO, 具有对颜料更好的吸附性能, 同时提高了催化剂的分散性, 改善了 ZnO 颗粒的团聚现象。光降解取决于被降解物在催化剂表面的吸附-脱附平衡量, 该平衡量受到搅拌、降解液温度变化和降解产物的逸出等因素的影响, 同时, 由表 2 物理吸附数据和图 2 复合材料对亚甲基蓝的降解性能分析可知, 降解效果主要取决于催化剂比表面积的变化。

表 2 ZnO 和 ZnO/GO 样品物理吸附分析数据

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	累积孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔直径/ nm
ZnO	37.40	0.1545	16.526
ZnO/GO(5%)	41.67	0.2878	27.640
ZnO/GO(10%)	42.71	0.2034	19.052
ZnO/GO(15%)	47.48	0.2706	22.800

3 结论

采用均匀沉淀法制备了纳米 ZnO, 并将其负载于氧化石墨烯 GO 上, 制得 ZnO/GO 复合材料, 以亚甲基蓝为模拟降解对象, 采用紫外可见分光光度计研究其光催化性能。利用全自动静态物理吸附仪和扫描电镜对 ZnO/GO 复合材料的 N_2 吸附-脱附性能和表面形貌进行分析。经氧化石墨烯负载的 ZnO 复合材料, 具有更大的比表面积和吸附性能, 改善了纳米 ZnO 颗粒团聚现象, 具有更好的分散性。同时, GO 与 ZnO 纳米颗粒之间存在电子转移效应, 抑制了光生电子与空穴的复合几率, 提高了 ZnO 的光催化性能。催化剂循环使用 10 次以上, 亚甲基蓝降

解率在 90% 以上。

参考文献

- [1] 唐海平, 马权, 何海平, 等. ZnO 纳米材料的 P 型掺杂研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 44-46.
- [2] Michael H H, Samuel M, Henning F, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-1899.
- [3] Lazoryak B I, Baryshnikova O V, Stefanovich S Y, et al. Ferroelectric and ionic conductive properties of nonlinear optical vanadate, $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ [J]. Chem Mater, 2003, 15(15): 3003-3010.
- [4] Sander F W, Ingmar S. Highly luminescent water soluble CdTe quantum dots[J]. Nano Lett, 2003, 3(4): 503-507.
- [5] Felix M, Christina C, Frank C. Biofunctionalization of fluorescent rare-earth-doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticles[J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(44): 5954-5959.
- [6] 徐波, 王树林, 李来强, 等. 纳米 Zn/ZnO 复合结构的光催化活性[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 307-310.
- [7] 李长全, 罗来涛, 熊光伟. ZnO 纳米管的光学性质及其对甲基橙降解的光催化活[J]. 催化学报, 2009, 30(10): 1058-1062.
- [8] 许平昌, 柳阳, 魏建红, 等. 溶剂热法制备 Ag/TiO₂ 纳米材料及其光催化性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8): 2261-2266.
- [9] 杨永强, 杜高辉, 张鑫博, 等. Zn-ZnO 核-壳间隙结构的低温水浴合成与表征[J]. 无机材料学报, 2010, 25(7): 705-710.
- [10] 李必慧, 唐一文, 张新, 等. 水热法制备氧化锌阵列及其形貌控制[J]. 无机材料学报, 2007, 22(3): 403-406.
- [11] 顾达, 胡黎明. 功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 36-39.
- [12] 余花娃, 樊慧庆, 王晶, 等. 表面活性剂辅助合成纳米氧化锌的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 1-5.
- [13] 王珂玮, 常建立, 任铁真, 等. ZnO/mpg-C₃N₄ 复合光催化剂的制备及其可见光催化性能[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(4): 353-358. ■

2014 年石油和化工行业经济运行形势发布会在京召开

2015 年 1 月 21 日, 中国石油和化学工业联合会在北京召开“2014 年石油和化工行业经济运行形势发布会”。会上, 中国石油和化学工业联合会信息部主任祝昉介绍了 2014 年石油和化工行业经济运行情况, 中国石油和化学工业联合会代理理事长李寿生分析了 2015 年行业面临的困难和挑战, 并部署了 2015 年行业工作重点。

2014 年, 面对复杂多变的宏观经济环境, 石油和化工行业经济克服了下行压力, 基本实现了稳中有进的总体目标。统计局数据显示, 2014 年, 石油和化工行业规模以上企业 29 134 家, 行业增加值增幅 8.3%, 同比回落 1 个百分点; 行业主营业务收入 14.06 万亿元, 同比增长 5.4%; 利润总额 7911.1 亿元, 同比下降 8.1%, 分别占全国规模以上营业收入和利润总额的 12.8% 和 12.2%。上缴税金 9 849.5 亿元, 增长 8.6%, 占全国规模以上税金总额的 20.3%。完成固定资产投资 2.33 万亿元, 增长 10.7%, 占全国工业投资

总额的 11.4%。资产总计 11.49 万亿元, 增幅 8.0%。进出口贸易总额 6 754.8 亿美元, 增长 3.8%, 占全国进出口贸易总额的 15.7%; 逆差 2 819.8 亿美元, 同比缩小 2.8%。2014 年, 全国石油天然气总产量 3.21 亿 t(油当量), 同比增长 2.7%; 主要化学品总产量增幅约 6.3%。

2015 年是全面深化改革的关键之年, 既面临着严峻挑战, 也面临着新的机遇, 将突出抓好 5 项重点工作: ①努力开拓市场, 实现行业经济运行“稳增长”目标; ②全面实施创新驱动战略, 着力提升行业自主创新能力; ③大力强化节能减排工作, 努力开创行业循环经济、绿色低碳发展的新局面; ④强化企业管理, 大力提升行业经济效益; ⑤加强行业预测预警信息平台建设, 大力提升行业经济运行管理水平。初步预测, 2015 年石油和化学工业营业收入 15.1 万亿元左右, 增幅约 7%; 利润总额 8700 亿元上下, 增长约 6%。(张立萍)