

文章编号:2095-0411(2016)04-0025-05

ZnSn(OH)₆/氧化石墨烯复合材料的水热合成及其光催化性能

彭勇刚^{1,2}, 纪俊玲¹, 汪媛¹, 万怀新³

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.江苏省精细石油化工重点实验室(常州大学),江苏 常州 213164;3.江苏麦阁吸附剂有限公司,江苏 盱眙 211700)

摘要:以氧化石墨烯(GO)、Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 SnCl₄·5H₂O 为起始原料,采用水热合成法制备 ZnSn(OH)₆/GO 复合材料。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)对材料结构进行表征,并对 ZnSn(OH)₆/GO 复合材料形成机理进行了探讨。以亚甲基蓝(MB)作为模拟污染物,对复合材料的光催化活性进行了探讨。结果表明:与氧化石墨烯复合后,ZnSn(OH)₆光催化活性和光稳定性明显提高。紫外光辐照 120min 后,ZnSn(OH)₆/GO 复合材料对 MB 的降解率达到了 98.1%;重复使用 6 次后,ZnSn(OH)₆/GO 复合材料对 MB 的光催化降解率仅降低了 8.9%。

关键词:ZnSn(OH)₆;氧化石墨烯;水热;光催化

中图分类号:TQ 426.6

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.04.005

Hydrothermal Preparation of ZnSn(OH)₆/GO Composites and Their Photocatalytic Activities

PENG Yonggang^{1,2}, JI Junling¹, WANG Yuan¹, WAN Huaixin³

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Jiangsu Mai Ge Adsorbent Co., Ltd., Xuyi 211700, China)

Abstract: ZnSn(OH)₆/GO composites were synthesized via hydrothermal method using GO, Zn(NO₃)₂·6H₂O and SnCl₄·5H₂O as raw materials. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Transmission electron microscopy (TEM). The formation mechanism of ZnSn(OH)₆/GO composites was discussed in the paper. The photocatalytic activity of prepared ZnSn(OH)₆/GO composites was evaluated by photocatalytic degradation of Methylene Blue (MB) under UV irradiation. The results indicated ZnSn(OH)₆/GO composites had better photocatalytic activities and stabilities under UV irradiations. After 120min UV irradiation, the photocatalytic degradation rate of ZnSn(OH)₆/GO composites for MB reached 98.1%. After six successive cycles, their photocatalytic activities for degradation of MB only decreased by 8.9%.

Key words: ZnSn(OH)₆; graphene oxide; hydrothermal; photocatalysis

收稿日期:2016-05-23。

基金项目:淮安市科技计划项目-重点研发计划(HAG2015016);江苏省精细石油化工重点实验室开放课题基金资助项目(KF1305);常州大学博士启动基金(ZMF14020065)。

作者简介:彭勇刚(1979—),男,湖北天门人,博士,讲师,主要从事光催化材料的制备及性能研究。

$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 是一种禁带宽度较宽的半导体材料,具有钙钛矿型晶体结构,如图 1 所示^[1]。 Zn 和 Sn 分别与羟基配位形成了八面体结构,两种多面体通过氧原子相连接。 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 这种独特的分子结构表面分布着大量的羟基,有利于在光催化反应过程中与光生载流子反应形成氢氧自由基($\cdot\text{OH}$),在光催化反应过程中,这些自由基可成为活性中心^[2],这也决定了羟基锡酸锌优异的光催化性能。

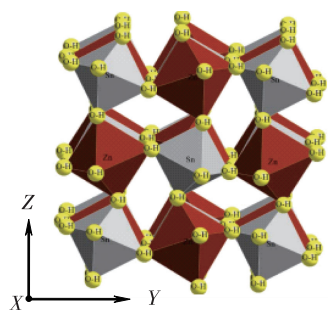


图 1 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 晶体结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the crystal structure of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状晶格结构碳质材料,具有较高的热传导系数、优异的电子传导速率和极高的比表面积^[3-4]。石墨烯的这些性质使其成为半导体光催化剂的理想载体,受到人们的广泛关注。目前,有关 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯复合光催化剂的研究鲜有报道。本文以氧化石墨烯为原料,采用水热合成,制备 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料,采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM),对材料结构进行表征,并对其光催化性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法^[5-6]制备氧化石墨,将氧化石墨超声分散于水中,配制氧化石墨烯分散液,备用。称取一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40mL 蒸馏水中,然后加入适量的氧化石墨烯分散液,混合均匀;称取一定量的 NaOH 溶于 35mL 蒸馏水中,在磁力搅拌的情况下,将 NaOH 溶液缓慢加入到上述混合液中,搅拌均匀,然后将上述溶液转入带有 100mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜内,在一定温度下水热反应;反应结束

后,取出反应釜,自然冷却至室温,倒出上层清液,反应釜内的沉淀物经去离子水和无水乙醇清洗多次后,于 60℃ 恒温烘箱下干燥 12h,备用。将相对于理论 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 质量 1%、2%、3% 氧化石墨所得样品分别标记为 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GO01}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GO02}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GO03}$ 。

1.2 材料表征

1.2.1 X 射线衍射

采用日本理学 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪对样品进行晶体结构分析,测试条件为:工作电压 40kV,工作电流 30mA, X 射线发生器 CuK_α , 射线束波长为 $\lambda = 0.154\text{nm}$,扫描步进为 0.02° ,扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.2.2 透射电子显微镜

采用 JEOL 制 JEM-2100 透射电子显微镜对所得样品的形貌、粒径分布和颗粒分散性等进行观察。将样品按 5% 的比例超声分散在无水乙醇中,然后滴在多孔铜网碳膜表面,干燥后置于电镜内观察,最大加速电压 300kV。

1.3 光催化性能评价

取一定量的光催化剂加入到染料溶液中,磁力搅拌下暗处吸附 2h,以达到吸附—解吸平衡;然后,在自制的光催化反应装置中进行光催化实验,以一根 15W 紫外灯作为光源,最大光波长为 365nm,光源与染液液面之间的垂直距离为 10cm。反应一定时间后,取样、离心分离,测量上层清液的吸光度,然后根据标准曲线计算染料浓度, C_0 、 C_t 分别表示光催化反应前以及光照 t 时间后,模拟染料废水中染料浓度。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料的影响

2.1.1 物料比对反应产物的影响

图 2 为 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 OH^- 摩尔比例不同条件下,水热法(水热温度 180℃,水热反应时间为 12h)制得材料的 XRD 图。从图 2 的结果中可以看出,当 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)$ 为 1.5:1:7; 所得样品衍射峰与立方钙钛矿型 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ (JCPDS No. 73-2384) 完全一致,样品衍射峰比较尖锐,无杂质峰出现。随着 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)$ 的增加,

产物成分开始变得复杂。当 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)$ 为 2:1:7 时,产物中出现了 Zn_2SnO_4 的衍射峰;继续增加 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)$ 为 2.5:1:7 时,产物中出现了 ZnO 的衍射峰。在上述反应产物中并未出现 GO 衍射峰,这可能是由于 GO 的量较少,衍射峰很弱所致。

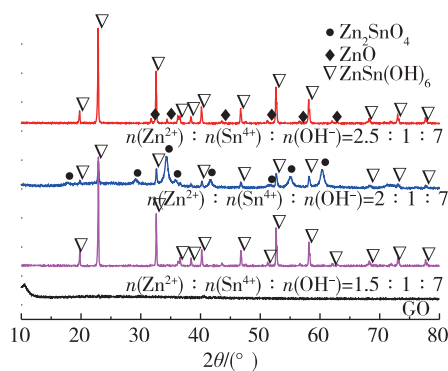


图2 不同物料比下制得的样品 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of samples with different material ratio

2.1.2 水热反应温度对反应产物的影响

图3为不同温度下,水热法($n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)=1.5:1:7$,水热反应时间为12h)制备的样品的XRD图谱。当水热温度为180℃时,所得样品各衍射峰与标准图谱JCPDS 73-2384相吻合,为立方钙钛矿型 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 。随着反应温度的升高,产物由 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 向 Zn_2SnO_4 转变,当水热温度为200℃时,开始有 Zn_2SnO_4 衍射峰出现, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 衍射峰减弱;继续提高水热温度至220℃,产物衍射峰与JCPDS 24-1470的标准谱图完全一致,为尖晶石型结构 Zn_2SnO_4 。这些样品中也未出现GO的衍射峰。

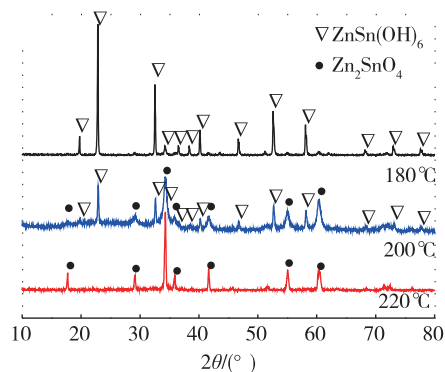
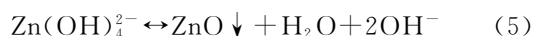
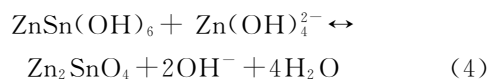
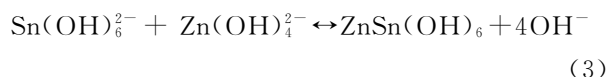
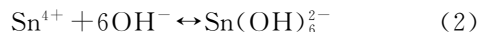
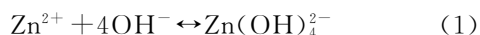


图3 不同温度下制得的样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of samples with different hydrothermal reaction temperature

2.1.3 水热反应时间对反应产物的影响

图4为不同水热反应时间所得产物的XRD谱图($n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)=1.5:1:7$,水热反应温度为180℃)。从图4可看出,水热反应时间低于12h,所得产物衍射峰与立方钙钛矿型 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 衍射峰一致;当水热反应时间超过12h后,随着反应时间增加,产物的组分开始发生变化,XRD谱图开始出现 Zn_2SnO_4 的衍射峰,但强度很弱;进一步延长水热反应时间, Zn_2SnO_4 的衍射峰逐渐增强, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 衍射峰逐渐减弱,这表明 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 渐渐地向 Zn_2SnO_4 转变。由于GO的量较少,衍射峰很弱,样品XRD图谱中并未发现GO衍射峰。结合前面的分析推测 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 形成机理如下:



当一定量的NaOH加入到 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中时, Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 分别与 OH^- 络合,形成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$,如式(1)(2),水热过程中,反应式(3)发生,形成 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$;随着反应的进行,溶液中过量的 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 与 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 反应生成 Zn_2SnO_4 ,如式(4);当体系中 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 过量很多时,可能发生如式(5)所示反应,最终得到产物中出现 ZnO 。因此,为制得纯净的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GO}$ 复合材料,最佳的反应条件为: $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)=1.5:1:7$,水热反应温度180℃,反应时间为12h。

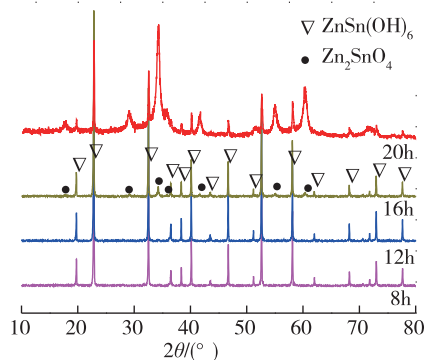


图4 不同水热反应时间所得样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of samples with different hydrothermal reaction time

2.2 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料 TEM 分析

图 5 为 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料的 TEM 照片。从图中可清楚看到氧化石墨烯片层存在,在氧化石墨烯表面附着生长着立方状 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 晶体微粒,其粒径为 30~60nm。由于在反应体系中未添加表面活性剂对 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 晶体形貌进行控制,所得的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 颗粒不太均匀,且有些团聚。

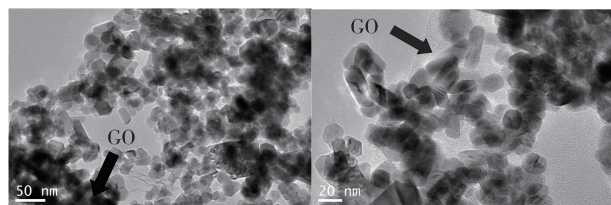


图 5 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料 TEM 图

Fig.5 TEM images of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO composite

2.3 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯光催化性能

为评价 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /氧化石墨烯复合材料的光催化活性,选用亚甲基蓝作为模拟染料污染物,在紫外光下评价材料的光催化活性。为便于比较,以无光催化剂存在条件下,染料的光降解作为参比,结果如图 6 所示。

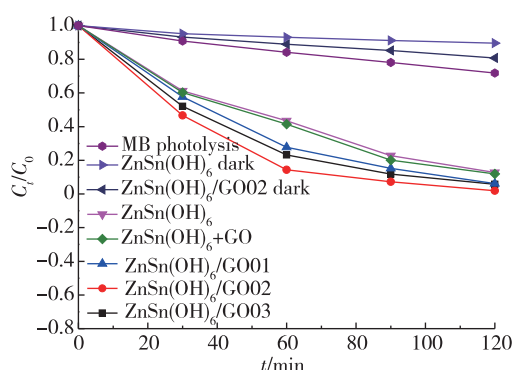


图 6 紫外光辐照下,材料光催化降解 MB 曲线

Fig.6 Photodegradation of MB by $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ and $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO composites under UV irradiation

从图 6 可看出,暗处吸附 120min 后, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO02 复合材料对 MB 的去除率分别为 10.4% 和 19.2%。与 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 相比, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO 复合材料对 MB 的吸附性能明显提高。这主要是由于 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO 复合材料具有更大的比表面积,且二维平面的氧化石墨烯

可与染料分子结构中的芳环形成 π - π 堆叠。在没有光催化剂(MB photolysis)存在的条件下,120min 紫外光辐照后,MB 的降解率仅为 28.2%。添加光催化剂后,MB 降解速率明显加快,120min 紫外光辐照后, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO01、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO02、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO03 复合材料对 MB 的降解率分别为 87.2%、94.2%、98.1%、93.8%。 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 与 GO 机械混合后,对 MB 的降解率为 88.1%。 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO 复合材料的光催化活性明显高于 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$,且随着复合材料中氧化石墨烯的量增加,复合材料的光催化活性先增加后减小。这是由于氧化石墨烯可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。但引入过多的氧化石墨烯会增加光的散射^[7],此外,过多的氧化石墨烯可能成为新的载流子复合中心^[8],这些都会导致材料的光催化活性降低。

通过循环使用实验,可评价光催化材料的光催化活性稳定性。将光催化材料加入到一定浓度的亚甲基蓝溶液中,在紫外光辐照下进行光催化实验。在光催化反应结束后,通过离心分离收集反应液中的固体催化剂,用蒸馏水反复清洗,直到洗涤液为无色为止,然后将其在 80℃ 条件下烘干后,用于降解相同浓度新鲜配制的亚甲基蓝溶液。如果发生催化剂团聚,使用之前先进行研磨。

从图 7 可看出,随着循环次数的增加, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 的光催化活性明显降低,在重复使用 6 次后, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 对 MB 的光催化降解率降为 58.4%。与氧化石墨烯复合后,材料的光催化活性稳定性明显提高。重复使用 6 次后, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO02 复合材料对 MB 的光催化降解率仅降低了 8.9%。这

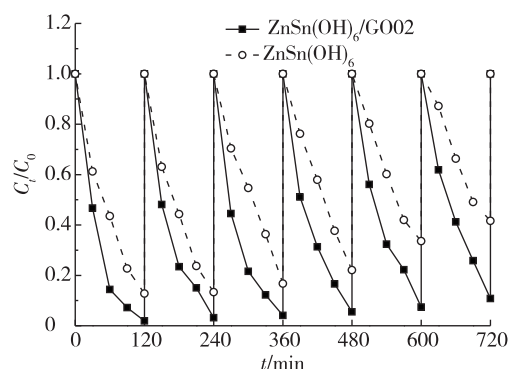


图 7 循环使用次数对材料光催化性能的影响

Fig.7 Effect of number of runs on the degradation of MB over $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ and $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /GO02 composite

可能是由于与氧化石墨烯复合,很好的抑制了 ZnSn(OH)₆的光腐蚀。

3 结 论

采用水热合成法制备了 ZnSn(OH)₆/氧化石墨烯复合材料,确定了复合材料制备最佳的反应条件为: $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Sn}^{4+}):n(\text{OH}^-)=1.5:1:7$,水热反应温度为 180℃,反应时间为 12h。以亚甲基蓝为模拟污染物,对材料的光催化活性进行评价。结果表明:与氧化石墨烯复合后,ZnSn(OH)₆的光催化活性、光稳定性明显提高。

参考文献:

[1]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(SI): 134-140.

[2]WANG M, CAO X L, HUANG Y F, et al. Solvent-free mechanochemical synthesis of well-dispersed single crystalline zinc hydroxystannate and their photocatalytic properties [J]. Crystal Engineering Communication, 2012, 14(8): 2950-2953.

[3]RAO C N R, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial [J]. Angewandte Chemie: International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[4]LEE C, WEI X D, KY SAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene [J]. Science, 2008, 321 (5887): 358-388.

[5]HE G Y, CHEN H Q, ZHU J W, et al. Synthesis and characterization of graphene paper with controllable properties via chemical reduction [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(38): 14631-14638.

[6]HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339-1339.

[7]FU D Y, HAN G Y, CHANG Y Z, et al. The synthesis and properties of ZnO-graphene nano hybrid for photo-degradation of organic pollutant in water [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 673-681.

[8]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.

(责任编辑:殷丽莉)