

Study on Mechanism of Photocatalytic Performance Enhancement for RGO Loaded Nano-ZnO Composites

Hua Sun, Meili Cui, Changbao Chen, Shuhua Zhu, Lili Zhang, Pengpeng Shang*

College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Taian Shandong
Email: *ppshang@sdau.edu.cn

Received: Apr. 9th, 2019; accepted: Apr. 22nd, 2019; published: Apr. 29th, 2019

Abstract

Reduced graphene oxide (RGO)/zinc oxide (ZnO) nanocomposites were prepared by a simple and effective two-step sol-gel method. The phase structure and microstructure of the materials were analyzed by XRD and TEM. The half-value width of the (010) peak in the ZnO phase was narrower and stronger, indicating that the ZnO phase in the composite had oriented growth and high crystallinity. The two-dimensional structure of RGO in composites provided a good carrier for ZnO nanorods. The photocatalytic properties of RGO/ZnO composites were evaluated by the degradation efficiency of methylene blue (MB) under ultraviolet (UV) light irradiation. The composite material with 2% content RGO obtained the best UV photocatalytic degradation performance and the degradation rate reached 96.6% in 60 minutes.

Keywords

Photocatalytic Degradation, Zinc Oxide, Reduced Graphene Oxide, Composite, Sol-Gel Method

RGO负载纳米ZnO复合材料光催化性能增强机理研究

孙 桦, 崔美丽, 陈长宝, 朱树华, 张丽丽, 尚鹏鹏*

山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安
Email: *ppshang@sdau.edu.cn

收稿日期: 2019年4月9日; 录用日期: 2019年4月22日; 发布日期: 2019年4月29日

*通讯作者。

文章引用: 孙桦, 崔美丽, 陈长宝, 朱树华, 张丽丽, 尚鹏鹏. RGO 负载纳米 ZnO 复合材料光催化性能增强机理研究[J]. 材料科学, 2019, 9(4): 428-435. DOI: 10.12677/ms.2019.94055

摘要

采用溶胶 - 凝胶法制备还原石墨烯(RGO)/氧化锌(ZnO)纳米复合材料，通过XRD和TEM分析了材料的相结构和微观结构，通过紫外光照射下亚甲基蓝的降解效率考察RGO/ZnO纳米复合材料的光催化性能。实验结果表明，纳米ZnO成功负载在二维RGO表面，两相材料复合有效抑制了光生电子 - 空穴的复合，提高了光催化活性，RGO含量为2%的纳米复合材料获得了最优的紫外光催化降解性能。

关键词

光催化降解，氧化锌，还原石墨烯，复合材料，溶胶凝胶法

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

人类社会面临着日益严重的能源短缺和环境污染问题，开发利用太阳能这一取之不尽、用之不竭的清洁能源具有重要的经济价值和社会效益。太阳光谱中紫外、可见光通过光催化剂作用可实现有机污染物的催化降解，光催化剂成本低，环境友好，在空气净化、废水处理等方面有巨大的应用潜力，因而受到越来越多的关注[1] [2]。半导体光催化剂如 TiO₂、ZnO、CdS 和 ZnS 等的能带结构中具有填充价带(Valence Band, VB)和空的导带(Conduction Band, CB)，光照作用下电子从价带激发至导带形成电子与空穴，对吸附于表面的污染物直接进行氧化还原反应从而实现有效降解[3]。其中，ZnO 由于具有更大的禁带宽度(3.37 eV)、较大的激子结合能(60 meV)、良好的催化活性和生物相容性等特点被认为是继 TiO₂ 后又一明星材料，在光催化、气体传感器、光电探测器和太阳能电池等方面的研究方兴未艾[4] [5] [6]。

提高材料光催化性能的一个重要途径是纳米化。纳米 ZnO 粉体材料易于制备，通过微观形貌调控可实现纳米结构的能隙裁剪，进而提高光催化活性[7]。Wang 等人[8]采用浸渍和水热处理制备了不同形貌的 ZnO，研究发现相比于 ZnO 纳米粒子[9]、纳米线[10]、纳米片和纳米球[11]，ZnO 纳米棒具有更高的光催化性能。光催化剂表面光生电子 - 空穴对的重组快于氧化还原反应是影响光催化效率的重要因素，因此，抑制电子 - 空穴对的复合，将宽带隙半导体光催化剂与石墨烯、C-N 掺杂半导体、碳纳米管和富勒烯等材料耦合是改善电荷传输，提高光催化量子效率和光催化性能的又一重要途径[12]。其中，石墨烯 - 无机半导体复合材料在太阳能转换领域的应用引起了研究界的广泛关注，在光催化和光电化学领域的研究取得了较好的效果[13] [14] [15]。石墨烯是一种由六方结构的 sp²键合碳原子组成的二维材料，具有很高的比表面积和载流子迁移率[16]，在光催化过程中可以显著提高光生电子 - 空穴对的分离效率，增加反应活性中心[17] [18]。此外，由于费米能级的不同，石墨烯与 ZnO 之间的界面形成强的异质结电场，促使光生电子迅速转移到石墨烯表面参与还原反应，大大提高了光生电子 - 空穴对的分离效率和光催化性能[19] [20]。Romeiro 等人[21]采用微波水热法成功合成了 RGO/ZnO 纳米复合材料。Dong 等人[22]报道了碳球模板辅助制备均匀的 ZnO 纳米团簇并将其进一步固定在所制备的 RGO 上，形成了新型的 RGO/ZnO 纳米复合材料。Zhang 等人[23]通过一步水热法成功地制备了 RGO/ZnO 纳米复合材料，该复合材料显示出增强的光催化作用。

上述研究表明，宽带隙半导体 ZnO 与 RGO 的复合有望实现高效的光催化降解有机染料，但关于复合材料界面对光催化性能的影响过程还需进一步研究，且复合物制备过程中高温热处理过程较多，因此迫切希望开发一种低成本、低温可控的制备 RGO/ZnO 纳米复合物的方法。本文旨在采用低温溶液 - 凝胶法制备 RGO/ZnO 纳米复合材料，通过研究对目标污染物亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)的紫外光催化降解过程，理解材料复合对提高光催化性能的作用机理，寻找面向生产应用的 ZnO 基二元/三元纳米复合光催化材料制备方法。

2. 实验材料及方法

2.1. 实验材料及试剂

台式离心机(800B 上海安亭科学仪器厂)、紫外可见分光光度计(UV-6100S 上海元析仪器有限公司)、紫外灯(50 w, 254 nm)、透射电子显微镜(TEM, JEOL-2011)、X 射线衍射仪(XRD, D/max-RB, Rigaku, Tokyo, Japan)。

RGO (实验室自制)、六次甲基四胺、硝酸锌、氢氧化钾、二水醋酸锌、MB、无水乙醇、甲醇均为分析纯。

2.2. 实验方法

准确称取 0.2744 g 二水醋酸锌溶于 125 mL 甲醇中，0.1287 g 氢氧化钾溶于 65 mL 甲醇中。醋酸锌溶液在恒温水浴锅中 60°C 下剧烈搅拌，使其完全溶解后逐滴加入氢氧化钾溶液，搅拌 2 小时得到氧化锌凝胶(a)。

RGO 由天然石墨粉通过改进的 Hummers 方法制备[24]。按质量百分比 1%、2% 和 5% 的 RGO/ZnO 比例称取 RGO 分散于甲醇中，超声分散处理 15 分钟，加入到凝胶(a)中搅拌两小时，将得到的悬浮液离心分离，无水乙醇洗涤三次，得到氧化锌表面修饰石墨烯片层材料(b)。

准确称取 0.8925 g 硝酸锌、0.4206 g 六次甲基四胺溶于 150 mL 去离子水，搅拌溶解并加入材料(b)，超声分散处理 10 分钟后，磁子搅拌 30 分钟，然后在 95°C 下回流 6 小时，得到在石墨烯基体上异质外延的氧化锌纳米棒，冷却后离心洗涤、干燥，得到不同还原石墨烯含量的 RGO/ZnO 纳米复合光催化剂。

2.3. 光催化实验

以 MB 为目标染料在模拟光源下研究了实验制备的 RGO/ZnO 纳米复合光催化剂的紫外光催化降解性能。每次称取 10 mg 的光催化剂加入到 50 mL 的 MB 溶液中(15 mg/L)，暗室反应 30 分钟到达吸附 - 脱附平衡后，在紫外光照下进行光催化降解，每隔 10 分钟测量并记录上清液吸光度数据(波长 664 nm)；实验过程中同步进行未加催化剂的空白试样的对比测试。

MB 的降解公式为：

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

在较低浓度下，MB 的光降解动力学可近似为 Langmuir-Hinshelwood 一级方程：

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \text{ 或 } \ln \frac{A_0}{A} = kt \quad (2)$$

(1) (2)式中： η 表示某一时刻的降解率，%； C_0 表示 MB 的初始浓度，mg/L； C 表示某辐照时间下 MB 的浓度，mg/L。 A_0 表示 MB 的初始吸光度， A 表示某时间间隔照射后 MB 的吸光度， k 、 t 分别为降解速率常数和时间。实验中可将降解曲线绘制成 C/C_0 随时间的变化曲线。

3. 结果与讨论

3.1. RGO/ZnO 纳米材料中的两相复合

通过 XRD 分析 RGO/ZnO 纳米复合光催化剂的相结构, 如图 1 所示。图 1(a)为不同 RGO 含量的 RGO/ZnO 复合材料的 XRD 图谱, ZnO 标准卡片 PDF#36-1451 也一并给出。从图中可以看到, 未复合 RGO 的 ZnO 粉体样品的衍射峰与标准卡片相对应, 为六方纤锌矿结构且没有杂相产生。在 RGO/ZnO 复合材料粉体样品中未观察到明显的 RGO 衍射峰, 并且 RGO 对 ZnO 相的衍射峰强度和位置没有影响, 这可能是 RGO 含量较少(质量百分含量 $\leq 5\%$)的原因。通过比较我们发现 ZnO 相中(010)峰的半峰宽较窄, 强度较强, 说明复合材料中 ZnO 具有取向性生长和高的结晶度。分析 RGO 含量为 1%、2%、5% 的 RGO/ZnO 复合材料 XRD 图谱的放大图, 如图 1(b)所示, 1% RGO/ZnO 样品 XRD 图谱中未观察到 RGO 的衍射峰, 这可能是由于 RGO 含量低于仪器检测下限。2% 和 5% 的 RGO/ZnO 复合材料在 26.5°附近出现一个 RGO 衍射峰, 可以证实 RGO 在复合材料中的存在[21] [25] [26] [27]。

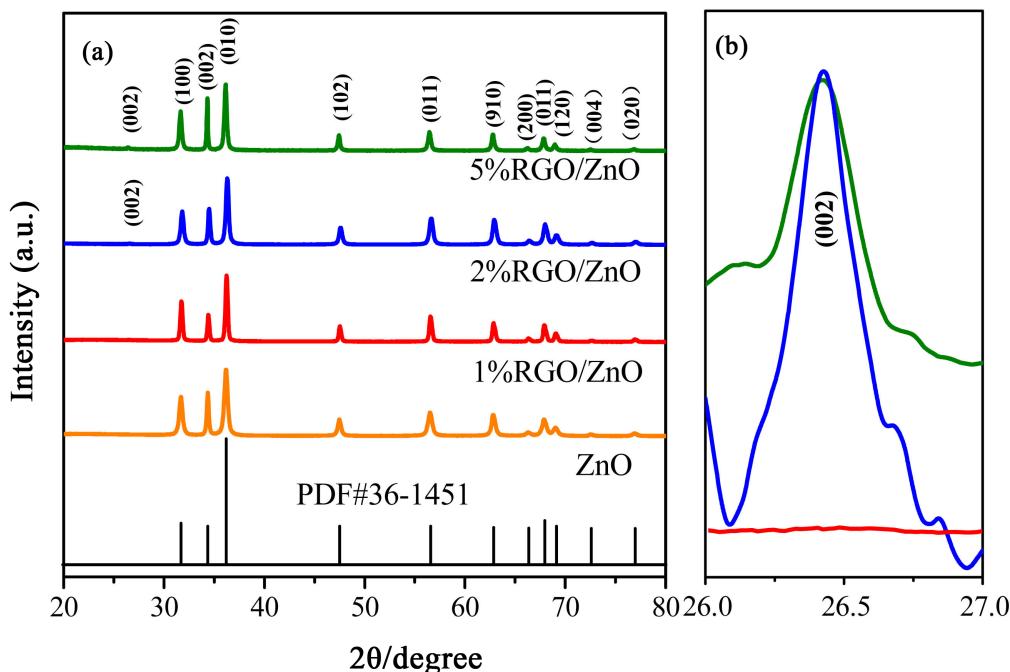


Figure 1. XRD patterns of RGO/ZnO nanocomposite photocatalyst: (a) XRD patterns of RGO/ZnO Composites with different RGO contents; (b) XRD enlarged drawings of RGO/ZnO composites with RGO contents of 1%, 2% and 5%

图 1. RGO/ZnO 纳米复合光催化剂的 XRD 图谱: (a) 不同 RGO 含量的 RGO/ZnO 复合材料的 XRD 图谱; (b) RGO 含量为 1%、2%、5% 的 RGO/ZnO 复合材料 XRD 图谱的放大图

3.2. RGO 负载生长纳米 ZnO 晶体

图 2 为 RGO 含量为 2% 的 RGO/ZnO 纳米复合光催化剂样品的 TEM 图。从图 2(a)中可以看出 RGO 为极薄的二维纳米片结构, 其上生长有棒状的 ZnO 晶体。图 2(b)、图 2(c)可进一步清晰地看出 ZnO 呈明显的棒状结构且尺寸较为均一, ZnO 纳米棒的直径约 20 nm, 长度 100 nm 左右。通过微观形貌分析我们可以推断, RGO/ZnO 复合材料中二维结构的片状 RGO 可以为 ZnO 纳米棒的生长提供一个良好的载体。需要说明的是在片状 RGO 表面形成的 ZnO 纳米棒分布不够均匀, 这可能是由于 RGO 加入量的增加使 RGO 片层数量增加, 片层表面生成的 ZnO 纳米棒也更加分散。

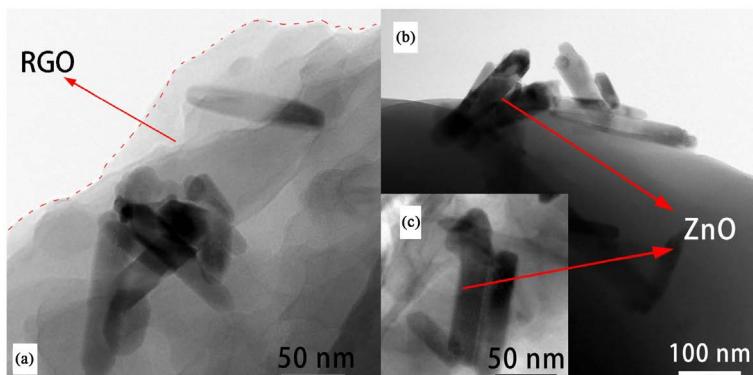


Figure 2. TEM images of RGO/ZnO nanocomposite photocatalyst sample with 2% RGO content
图 2. RGO 含量为 2% 的 RGO/ZnO 纳米复合光催化剂样品的 TEM 图

3.3. RGO 负载增强 ZnO 光催化降解性能

图 3 是不同 RGO 含量的 ZnO 纳米粉体的紫外光光催化降解效果图。未加催化剂的 MB 溶液空白样随着紫外光光照时间延长基本没有发生降解。单一催化剂 ZnO 纳米棒的加入明显提高了 MB 溶液的降解速率。RGO 与 ZnO 纳米棒的复合显著提高了目标染料的降解速率，并且随着 RGO 含量的增加，降解速率呈现先增大后减小的趋势。在 RGO 含量较少(1%)时，各时间点测得的光催化降解速率均低于 2% 的 RGO/ZnO 纳米复合催化剂。这可能是由于 RGO 含量过少时，复合材料的比表面积较小，光吸收效率较低，不利于光生电子 - 空穴对的分离。随着 RGO 的含量增加至 2%，光催化降解性能显著提高，60 分钟时 MB 已接近降解完毕。RGO 良好的导电性有利于光生载流子的及时转移，有效降低了 ZnO 光生电子 - 光生空穴的复合；同时，ZnO 纳米棒在石墨烯基体上的均匀分散，增加了催化剂与染料分子的接触面积，一定程度上增加了参与氧化还原反应的活性位点数量，从而使含石墨烯的催化剂催化效率增加。当复合材料中 RGO 含量进一步增大为 5% 时，光催化降解的速率却呈现出下降的趋势，这是因为随着 RGO 的含量增加，过量的 RGO 可能会充当光生电荷的复合载体，抑制光生电子与空穴的分离，导致 RGO/ZnO 光催化活性的降低[28] [29]。

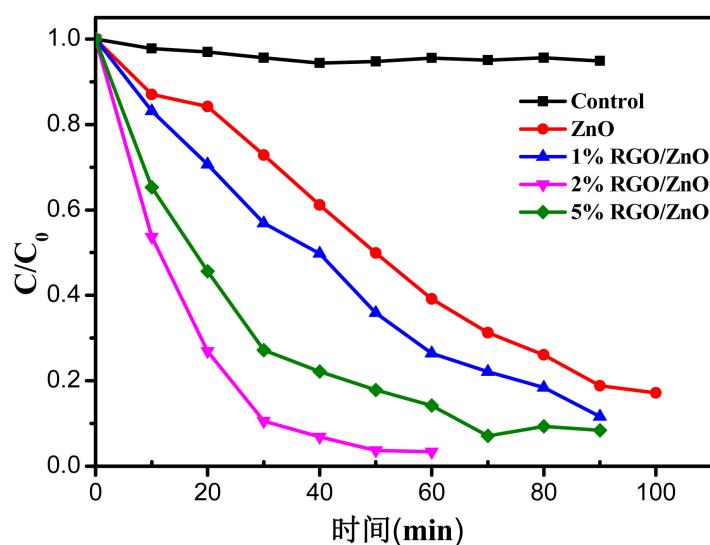


Figure 3. Photocatalytic degradation effect of ZnO nanopowder with different RGO contents
图 3. 不同 RGO 含量 ZnO 纳米粉体紫外光光催化降解效果图

为更好地理解 RGO/ZnO 光催化增强机理, 我们绘制了 ZnO 和 RGO 的电势和能带位置示意图, 并分析了复合材料中电荷载流子转移过程, 如图 4 所示。对于 ZnO, 导带位置和价带位置分别为 -0.21 V (vsNHE) 和 2.99 V (vsNHE), ZnO 的导带略大于 RGO (-0.08 V vsNHE) [30]。在此基础上, 我们提出了一种机制来理解紫外光辐照下 ZnO/RGO 复合材料的演化过程。在紫外光照射下, ZnO 吸收紫外光产生电子空穴对时, 电子从 ZnO 的价带激发到相应的导带, 而光诱导空穴仍然保留在价带上。此时, RGO 纳米片不仅提供了反应区, 而且由于其电势(-0.08 V)低于 ZnO 的电子导带, 电子可以从 ZnO 的导带中转移到 RGO 纳米片上, 从而强化了电子空穴对的分离[31]。可见, ZnO 与 RGO 的复合促进了光生电荷载流子的转移, 阻碍了电子空穴对的重组, 这样一个有效的二能级电子转移显著地改善光电子的归宿和转移, 即 RGO/ZnO 杂化层中以 RGO 片作为助催化剂可进一步促进光生电子的分离和转移, 从而使紫外光照射下的 RGO/ZnO 光催化活性增强[32]。

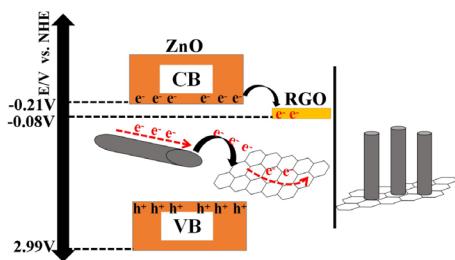


Figure 4. Schematic diagram of charge carrier transfer in RGO/ZnO nanocomposites irradiated by ultraviolet light
图 4. 紫外光照射下 RGO/ZnO 纳米复合材料中电荷载流子转移的示意图

我们以 2% RGO/ZnO 纳米复合材料为对象测定了 MB 溶液催化降解紫外 - 可见吸收光谱, 如图 5 所示, 对催化过程进行了监测。在反应过程中, 染料 MB 溶液在 600~700 nm 之间具有一强吸收, 这是 MB 结构中芳环组成的共轭体系的吸收峰。MB 在 664 nm 处的吸收强度随着辐照时间的延长而逐渐减小, 表明 MB 的还原是成功的; 而随着反应时间的推移, MB 溶液的吸收峰位置不变, 说明 MB 中生色基团和助色基团组成的显示基团没有遭到破坏[33]。结合空白样实验未出现 MB 还原现象及 RGO 的复合量是影响 RGO/ZnO 纳米复合材料光催化性能的关键因素(如图 3 所示)综合考虑, 说明 MB 溶液的降解反应是由光催化过程驱动的, 而非催化剂的吸附或光敏化, 即 RGO/ZnO 纳米复合材料主导了 MB 紫外光照降解过程, 表现出好的光催化降解活性[9] [34]。

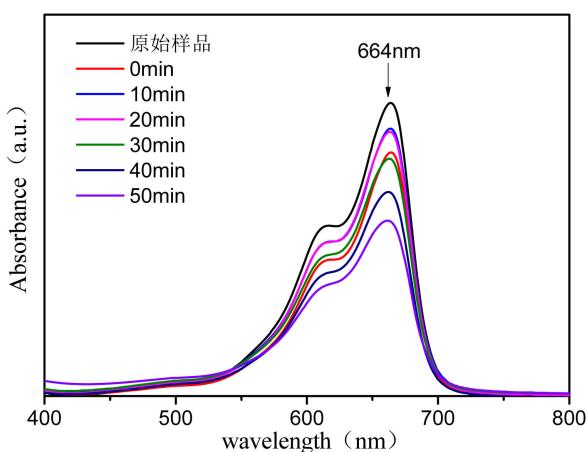


Figure 5. UV-visible spectrum of 2% RGO/ZnO nanocomposite MB solution catalytic degradation
图 5. 2% RGO/ZnO 纳米复合材料 MB 溶液催化降解紫外 - 可见光谱图

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org