

GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的制备及其光催化性能研究

邓雪莹¹ 李丽华^{1*} 张金生¹ 吴 限^{1,2} 马 诚¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113001;
2. 南开大学弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457)

摘 要 以改进 Hummers 法制得的氧化石墨烯(GO)为原料,采用溶胶-凝胶法成功合成 GO 改性氧化锌(ZnO)/二氧化铈(CeO₂)(ZnO/CeO₂)复合纳米光催化剂,并对产物的结构、组成及其形貌进行了表征,并以刚果红(CR)为目标降解污染物,考察了不同配合比的产物在紫外光照射下的光催化性能。研究结果表明:在 CeO₂ 与 ZnO 摩尔配合比为 1:50,GO 用量为 0.8g,GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的用量为 1.0g/L,pH=10,反应 120min 条件下,GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂对 100mL(50mg/L)CR 的降解率高达 94.12%。与相同条件下 ZnO/CeO₂ 复合纳米材料相比,GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的光催化性能得到了明显提高。

关键词 氧化石墨烯,氧化锌,二氧化铈,光催化,刚果红

Preparation and property of GO modified ZnO/CeO₂ nanocomposite photocatalyst

Deng Xueying¹ Li Lihua¹ Zhang Jinsheng¹ Wu Xian^{1,2} Ma Cheng¹

(1.College of Chemistry,Chemical Engineering and Environmental Engineering,Liaoning Shihua University,Fushun 113001;2.The Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics,Ministry of Education,Nankai University,Tianjin 300457)

Abstract Graphene oxide(GO) modified ZnO/CeO₂ nanocomposites with excellent photocatalytic performances were successfully synthesized by a facile sol-gel method utilizing GO sheets as raw materials acquired by modified Hummers' method. The structure, composition and morphology of samples were characterized. The photocatalytic degradation properties of ZnO/CeO₂ modified by GO with different addition ratios were examined under UV irradiation applying congo red (CR) dye as model pollutant. The results showed that the composites displayed an enhanced photocatalytic capability in the degradation of CR dye as compared with ZnO/CeO₂ nanocomposites under the same conditions. Under the optimum conditions, the optimal pH was 10, the molar ratio of cerium oxide to zinc oxide was 1:50, GO was 0.8g, catalyst loading was 1.0g/L, and the degradation rate of 100mL(50mg/L) CR dye with GO modified ZnO/CeO₂ under UV light irradiation was up to 94.12%.

Key words GO, ZnO, CeO₂, photocatalysis, congo red

随着工业的快速发展,环境污染问题日益严峻,清洁能源的研发及应用成为国内外研究人员关注的热点^[1]。光催化技术是一种在能源与环境领域有广阔发展前景的绿色技术^[2]。如何开发新型光催化剂是光催化技术发展的关键^[3]。众多光催化剂中,半导体光催化剂由于其高效降解环境中绝大多数的有

机污染物,成为应用最广泛的光催化剂之一^[4]。其中,氧化锌(ZnO)具有价格低廉、环境友好和化学性质稳定等特性,且具备良好的光催化活性^[5-7]。二氧化铈(CeO₂)具有优异的储氧和释放氧及催化的特性,而备受关注^[8-9]。Kaur 等^[10]报道了复合纳米 ZnO/CeO₂ 的光催化性能优于单组分的 ZnO 与 CeO₂。

基金项目:辽宁省自然科学基金(20092181);中央高校基本科研业务费专项基金弱光非线性光子学教育部重点实验室(南开大学)开放基金项目(OS18-2)

作者简介:邓雪莹(1993-),女,硕士,主要从事新型能源材料的制备及其应用研究。

联系人:李丽华(1964-),女,博士,教授,主要从事新型能源材料的制备及其应用研究。

氧化石墨烯(GO)具有极大的比表面积、较低的生产成本和优越的吸附性能^[11]。同时,GO 表面上含有丰富的环氧基、羟基和羧基等含氧官能团,使其能与许多金属和金属氧化物复合得到性能优异的复合材料^[12]。合成 GO/无机纳米复合材料用于光催化领域的报道日益增多^[13]。Ji 等^[14]采用离子交换法,将 GO 与高碘酸银(AgIO_4)合成复合纳米 GO- AgIO_4 材料。研究表明,GO 的引入缓解了 AgIO_4 粒子团聚,提高了复合材料在水中的分散性,从而促进了光生电子和空穴对的分离。Mardiroosi 等^[15]采用水热法合成了 GO 修饰 ZnO/镍(Ni)复合纳米,与 ZnO/NiO、ZnO 和 NiO 相比,其光催化活性得到明显提高,光响应范围得到有效拓宽。薛婷婷等^[16]报道了 GO/ CeO_2 杂化光催化剂降解氨氮的效率远远高于单组分 CeO_2 催化剂。但 GO 改性 ZnO/ CeO_2 复合纳米材料,并用于光催化降解刚果红(CR)的研究,鲜见报道。

本研究首先通过改进 Hummers 法由低成本的石墨粉制得单层 GO,并在此基础上通过溶胶-凝胶法制备了一种新型的 GO 改性 ZnO/ CeO_2 复合纳米光催化剂。并以 CR 为目标污染物,考察所制备的复合材料在紫外光照射下的光催化活性,研究催化剂制备过程中催化剂的用量、 CeO_2 与 ZnO 的摩尔配合比、GO 投放量以及反应 pH 等因素对所合成催化剂光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钠(优级纯)、柠檬酸(分析纯),天津市光复精细化工研究所;六水硝酸铈(分析纯)、去离子水,国药集团化学试剂有限公司;石墨粉、六水硝酸锌、双氧水(H_2O_2 , 30%,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;高锰酸钾(分析纯),山西同杰化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),天津市瑞金特化学品有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;远红外辐射干燥箱(766-6 型),上海阳光实验仪器有限公司;马弗炉(SX2-4-10 型),上海特成机械设备有限公司;磁力加热搅拌器(791 型),上海南汇电讯器材厂;电动离心机(TDL-400 型),金坛市城东新瑞仪器厂;超声波清洗器(C3860A 型),天津市科贝尔光电技术有限责任公司;升降恒温水浴锅(RE-201D 型),南京文尔仪器设备有限公司;紫外灯(15W 型),广东雪莱特光电科技股份有限公司;X 射线衍射仪(D/max-RB 型),日本理学株式会社;扫描电子

显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 1240 型),日本岛津公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 GO 的制备

GO 的合成采用改进的 Hummers 方法^[17]。在冰水浴条件下,称取 44mL 浓硝酸钠缓慢倒入三口瓶中,加入 2g 石墨粉和 1g 氢氧化钠,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)控制反应温度不超过 4℃,搅拌反应 30min 后,再缓慢加入 6g 高锰酸钾,继续搅拌 30min。升温至 38℃左右,继续搅拌 30min,再缓慢加入 88mL 的去离子水,再升温至 95℃左右,缓慢加入适量 30%的 H_2O_2 溶液,直至溶液变为亮黄色并且不再产生气泡为止,再进行高温反应 30min,此时反应液变成金黄色。采用超声波清洗器(C3860A 型,天津市科贝尔光电技术有限责任公司)超声分散 1h,离心,洗涤,最后采用远红外辐射干燥箱(766-6 型,上海阳光实验仪器有限公司)60℃真空干燥 24h,即制得 GO 样品,样品密封保存。

1.2.2 GO 改性 ZnO/ CeO_2 复合纳米光催化剂的制备

以柠檬酸作为螯合剂,采用溶胶-凝胶法合成 GO 改性 ZnO/ CeO_2 复合纳米光催化剂。称取六水硝酸铈:六水硝酸铈(适量配合比)加入干燥的烧杯里,再加入上述已合成的 GO,最后加入 20mL (0.6mol/L)柠檬酸,采用磁力加热搅拌器(791 型,上海南汇电讯器材厂)加热搅拌 90min,得黄色胶状物质,采用远红外辐射干燥箱(766-6 型,上海阳光实验仪器有限公司)100℃干燥 24h,采用马弗炉(SX2-4-10 型,上海特成机械设备有限公司)490℃煅烧 1h,即制得 GO 改性 ZnO/ CeO_2 复合纳米光催化剂。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max-RB 型,日本理学株式会社)对样品的晶型结构进行测试,采用 $\text{Co K}\alpha$ 辐射,管压 40kV,管流 100mA,扫描范围 5~80°,步长 0.02°。采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)观察样品的形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, WQF-520 型,北京瑞利有限公司)对样品进行测试。

称取一定量的样品加入 100mL 初始质量浓度为 50mg/L 的 CR 溶液中,采用超声波清洗器(C3860A 型,天津市科贝尔光电技术有限责任公司)在黑暗处避光超声 30min,达到吸附-脱附平衡,采用紫外灯(15W 型,广东雪莱特光电科技股份有限公司)为光源进行照射,每隔 20min 取出 8mL,采

用电动离心机(TDL-400型,金坛市城东新瑞仪器厂)离心分离10min,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,1240型,日本岛津公司)对样品在最大吸收波长处(497nm)的吸光度进行测试。在一定的浓度范围内,可以用溶液的吸光度来代替浓度计算降解率,用其降解效果来评价光催化剂的催化能力。样品的降解率计算见式(1)。

$$\eta = (A_0 - A_i) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为降解率,%; A_i 为光照反应一定时间后溶液的吸光度; A_0 为初始吸光度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

GO 和 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的 XRD 谱图见图 1。从图中谱线 a 可以看出,在 $2\theta=13^\circ$ 处有一明显的衍射峰,为 GO (002) 特征衍射峰^[18],该峰峰型窄而尖锐,表明制备的 GO 结晶度良好。从图中谱线 b 可以看出,采用溶胶-凝胶法合成的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂在 32.275° 、 38.611° 、 66.493° 、 69.867° 处的衍射峰为 CeO₂ 的衍射峰,对应晶面为 (111)、(200)、(311)、(222); 在 37.147° 、 40.288° 、 42.456° 、 55.951° 、 66.966° 、 74.727° 、 79.143° 处的衍射峰为 ZnO 的衍射峰,对应晶面 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200),表明成功制得 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂。根据谢乐公式计算出 GO、CeO₂、ZnO 的平均粒径分别为 8.3nm、10.2nm、25.8nm。

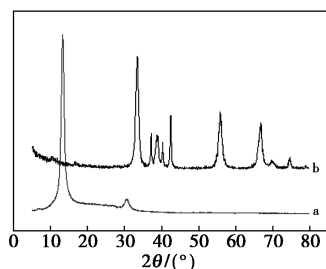


图1 GO 和 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的

XRD 谱图

(a:GO;b:GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂)

2.2 FT-IR 分析

GO 的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出。 3413cm^{-1} 处的宽峰是由 GO 中缔合 O—H 伸缩振动引起的振动峰, 3151cm^{-1} 为 C—OH 中 OH 的伸缩振动峰, 1718cm^{-1} 为羧基中 C=O 伸缩振动峰, 1611cm^{-1} 为类苯环结构 C=C 的伸缩振动峰,

1400cm^{-1} 是由 C—O—C 伸缩振动峰,而 1055cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动峰,这些特征衍射峰证明了 GO 片层上含有羟基、羰基、羧基以及环氧基等含氧官能团^[19]。

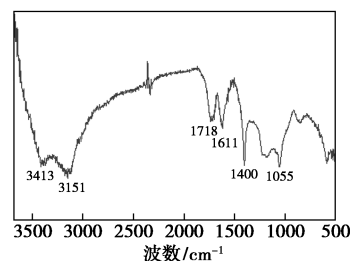


图2 GO 的 FT-IR 谱图

2.3 SEM 分析

GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的 SEM 图见图 3。从图可以看出,GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂基本呈片层状结构,在 GO 薄薄的碳层上均匀分布着纳米级 CeO₂ 与 ZnO 球形颗粒,同时由于 GO 片层结构的存在,增大了 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的比表面积,在紫外光照射下为光催化反应提供了场所。

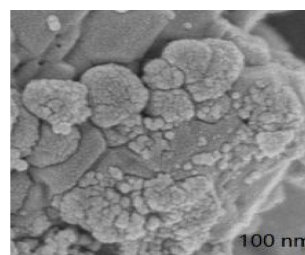


图3 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的 SEM 图

2.4 光催化性能分析

2.4.1 不同催化剂对光催化性能的影响

在光照 120min,CR 为 100mL (50mg/L) 条件下,ZnO/CeO₂ 和 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的光催化性能曲线见图 4。从图可以看出,在光照 120min,CR 为 100mL (50mg/L) 条件下,ZnO/CeO₂、GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化

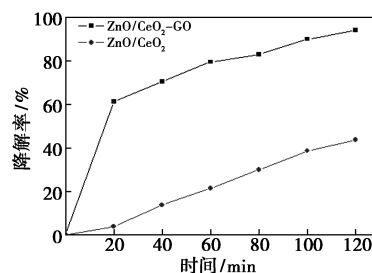


图4 ZnO/CeO₂ 和 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂的光催化性能曲线图

剂对 CR 的降解率分别为 43.72%、94.12%。通过降解率比较,添加 GO 的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化降解效率比 ZnO/CeO₂ 提高了 50.40%。由此表明,添加 GO 能有效提高催化剂的光催化效率。

2.4.2 CeO₂ 与 ZnO 摩尔配合比对光催化性能的影响

在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L) 条件下, CeO₂ 与 ZnO 不同摩尔配合比的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化性能曲线见图 5。从图可以看出,在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L), CeO₂ 与 ZnO 的摩尔配合比为 1:10、1:20、1:50、1:80 条件下,制得的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂对 CR 的降解率分别达到 89.78%、87.57%、94.12%、78.11%。结果表明, CeO₂ 与 ZnO 摩尔配合比为 1:50 条件下,降解率最高达到 94.12%,降解 CR 效果最好,光催化性能更为理想。

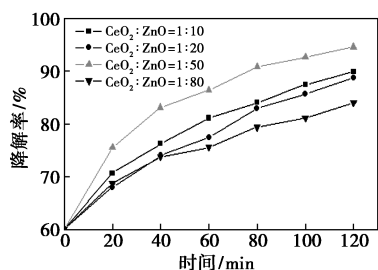


图 5 CeO₂ 与 ZnO 不同摩尔配合比的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化性能曲线图

2.4.3 GO 用量对光催化性能的影响

在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L) 条件下, GO 不同用量的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化性能曲线见图 6。从图可以看出,在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L) 条件下, GO 用量为 0.2g、0.5g、0.7g、0.8g、0.9g、1.0g 制得的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂对 CR 的降解率分别达到 72.17%、89.22%、87.86%、

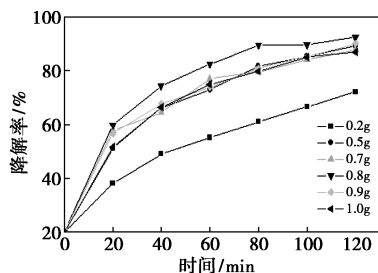


图 6 GO 不同用量的 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化性能曲线图

94.12%、90.11%、69.97%。在 GO 用量过高与过低都会影响催化剂的光催化效率。这是由于适量 GO 的引入能提供大的比表面积,提高了光生电子和空穴的传输速率,从而提高了复合材料的催化效率。但在 GO 用量过大条件下,催化剂的反射、散射增强,反而限制了其的光催化性能。

2.4.4 催化剂用量对光催化性能的影响

在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L) 条件下, GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂不同用量的光催化性能曲线见图 7。从图可以看出,在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L), GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂用量为 0.5g/L、0.8g/L、0.9g/L、1.0g/L、1.1g/L 条件下, GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂对 CR 的降解率分别达到 81.45%、91.54%、93.42%、94.12%、79.22%。结果表明,随着催化剂用量的增加,光催化性能呈逐步增强态势。这是因为随着光催化剂用量的增加,反应体系中接受光照射的催化剂颗粒增加,使得光生电子和光生空穴的数量增加,加速了光催化剂的光催化活性^[20]。但由于光照射强度是一定的,在催化剂用量过多条件下,悬浮在溶液中的复合粒子会导致光散射作用加剧,光损失增大,光利用率减小,从而导致光照效率增加不明显,甚至出现降解率下降的现象。

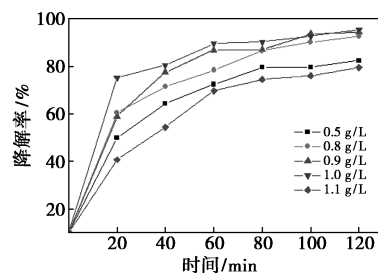


图 7 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂不同用量的光催化性能曲线图

2.4.5 pH 对光催化性能的影响

在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L) 条件下, pH 不同 GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂光催化性能曲线见图 8。从图可以看出,在光照 120min, CR 为 100mL (50mg/L), pH 为 2、4、6、8、10 条件下, GO 改性 ZnO/CeO₂ 复合纳米光催化剂对 CR 的降解率分别达到 69.22%、73.67%、85.54%、88.69%、94.12%。结果表明,在 pH 增加条件下,光催化效果越好,说明在碱性条件下更有利于光催化剂的光催化反应进行^[21]。这是由于 OH⁻ 的存在会明显的促进羟基自由基的产生,当酸性条

件下会阻碍活性自由基的生成,限制了其的光催化性能。

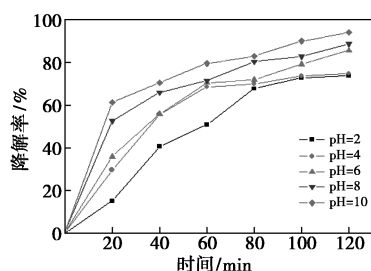


图8 pH不同GO改性ZnO/CeO₂复合纳米光催化剂光催化性能曲线图

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制得GO改性ZnO/CeO₂复合纳米光催化剂。并以CR为目标降解污染物,考察了GO改性ZnO/CeO₂复合纳米光催化剂在紫外光照射条件下的光催化性能。研究结果表明,与ZnO/CeO₂相比,GO的加入,对复合材料的光催化活性起到了促进作用。在CeO₂与ZnO摩尔配合比为1:50,GO用量为0.8g,GO改性ZnO/CeO₂复合纳米光催化剂的用量为1.0g/L,pH=10,反应120min条件下,GO改性ZnO/CeO₂复合纳米光催化剂对50mg/L CR的降解率高达94.12%。

参考文献

[1] Kuang Q, Yang S. Template synthesis of single-crystal-like porous SrTiO nanocube assemblies and their enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(9): 3683-3690.

[2] 王梦幻, 张汀兰, 曾雄丰, 等. TiO₂ 柱撑光催化材料的制备及应用进展[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(10): 8-10.

[3] Yan L, Chen Z M, Yang G S. Synthesis and characterization of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(4): 882-888.

[4] Shi X, Lu J, Yin H, et al. A biomimetic sensor with signal enhancement of ferrihydrite-reduced graphene oxide nanocomposites for ultratrace levels quantification of methamidophos or omethoate in vegetables[J]. *Food Analytical Methods*, 2016, 10(4): 910-920.

[5] Raliya R, Avery C, Chakrabarti S, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation[J]. *Applied Nanoscience*, 2017, 7(5): 253-259.

[6] Liu I T, Hon M H, Teoh L G. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO₂/ZnO microstructures [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(3): 4019-4024.

[7] Saravanan R, Karthikeyan N, Govindan S, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes using ZnO/CeO₂ nanocomposite material under visible light[J]. *Advanced Materials Research*,

2012, 584(584): 381-385.

[8] Lv Z, Zhong Q, Ou M. Utilizing peroxide as precursor for the synthesis of CeO₂/ZnO composite oxide with enhanced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 376(15): 91-96.

[9] Subhan M A, Uddin N, Sarker P, et al. Synthesis, characterization, low temperature solid state PL and photocatalytic activities of Ag₂O/CeO₂/ZnO nanocomposite [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 151(3): 56-63.

[10] Kaur J, Bhukal S, Gupta K, et al. Nanocomposite of CeO₂ and ZnO: an active material for the treatment of contaminated water [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2016, 177(6): 512-520.

[11] Li C, Zhu J, Bi H, et al. A controllable synthetic route for preparing graphene-Cu and graphene-Cu₂O nanocomposites using graphene oxide-CuO as a precursor [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2015, 30(5): 947-950.

[12] Jia X, Lian D, Shi B, et al. Facile synthesis of α-Fe₂O₃@graphene oxide nanocomposites for enhanced gas-sensing performance to ethanol [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 12070-12079.

[13] Li J, Zhang Q, Zeng L, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic study of graphene oxide and cerium co-doped in TiO₂ [J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(2): 51-57.

[14] Ji Z, Feng L, Kong L, et al. Synthesis of GO-AgIO₄ nanocomposites with enhanced photocatalytic efficiency in the degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(10): 6100-6110.

[15] Mardiroosi A, Mahjoub A R, Fakhri H. Efficient visible light photocatalytic activity based on magnetic graphene oxide decorated ZnO/NiO [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(16): 11722-11732.

[16] 薛婷婷, 张欢, 刘守清. 石墨烯-氧化铈杂化材料的合成及可见光催化降解氨氮 [J]. *功能材料*, 2017, 48(3): 3218-3222.

[17] Almeida N A, Martins P M, Teixeira S, et al. TiO₂/graphene oxide immobilized in P(VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(14): 6974-6986.

[18] Zhang Y, Pan C. TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(8): 2622-2626.

[19] Zhao M, Sun Y, Lv J, et al. Enhanced photocatalytic performances of ZnO with Na doping and graphene oxide quantum dots [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27(9): 9131-9135.

[20] Ribao P, Rivero M J, Ortiz I. TiO₂ structures doped with noble metals and/or graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2017, 24(14): 12628-12637.

[21] Yan Q, Xie X, Lin C, et al. Synthesis of graphene oxide/Ag₃PO₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(22): 16696-16703.

收稿日期: 2017-11-21

修稿日期: 2019-02-26