

氧化亚锡/石墨烯复合材料的制备 及可见光催化性能研究

梁宝岩^{1,2} 韩丹辉^{1,2} 孙长红¹ 张旺玺^{1,2*} 刘 英¹ 张艳丽¹

(1.中原工学院材料与化工学院,郑州 451191;2.金刚石技术国家地方联合工程实验室,郑州 451191)

摘 要 以氯化亚锡、碳酸氢胺和氧化石墨烯(GO)为原料,通过固相研磨辅助超声反应合成技术制备了两种氧化亚锡/石墨烯复合材料,并研究了复合材料的物相组成、显微形貌和可见光催化性。结果表明,氯化亚锡和碳酸氢胺反应后生成了单相 SnO 纳米片。原料中掺杂石墨烯后,促进了 SnO₂ 的合成。通过石墨烯添加的不同阶段,获得了两种复合材料,一种为 GO 表面分散着颗粒均匀的纳米 SnO 和 SnO₂ 纳米颗粒,具有优良的可见光催化性能,可在 50min 内降解 99% 的甲基橙溶液;另一种为部分 GO 掺杂 SnO 和 SnO₂ 颗粒,光照 80min 后,对甲基橙的降解率达到 98%。

关键词 氧化亚锡,石墨烯,可见光催化性能,超声合成

Study on the fabrication and visible light photocatalytic property of SnO/graphene

Liang Baoyan^{1,2} Han Danhui^{1,2} Sun Changhong¹ Zhang Wangxi^{1,2} Liu Ying¹ Zhang Yanli¹

(1.School of Materials and Chemical Engineering,Zhongyuan University of Technology,
Zhengzhou 451191;2.National and Local Joint Laboratory of Engineering of Diamond Technology,
Zhengzhou 451191)

Abstract Two kinds of SnO/grapheme composites were synthesized by a solid phase grinding assisted ultrasonic reaction technology from SnCl₂,NH₄HCO₃ and graphene oxide (GO).The composition,microstructure and visible light catalytic property of the composites were studied.The results showed that SnCl₂ reacted with NH₄HCO₃ to form single phase SnO.Adding of GO in the raw materials may promote the synthesis of SnO₂.Two kinds of composites were obtained by adding GO with different stage.Nano SnO and SnO₂ particles were dispersed on the surface of GO in one composite.This composite possessed excellent visible light photocatalytic property,which can degrade 99% methyl orange within 50min.Parts of GO were doped with SnO and SnO₂ particles in another composite.This composite can degrade 98% methyl orange within 80min.

Key words SnO,graphene,visible light photocatalytic property,ultrasonic synthesis

利用太阳能进行光催化降解有机污染物^[1-3],具有能耗较低、反应条件温和、无需燃料运输、使用期限较长久和安全等诸多优点,所以成为目前极具广泛应用前景的环境污染治理方法之一。

氧化亚锡(SnO)是一种常见的 P 型半导体,带隙宽度为 2.7~3.4eV,合成工艺简单,稳定性好,通过简单改性可具有良好的光催化性能^[4-7],因此极具应用前景。但是同其它半导体光催化剂一样,SnO

的光催化活性仍存在光生电子与空穴的高复合率、较低的可见光利用率、易团聚等因素的制约,因此有必要提高单相 SnO 的光催化性能。目前,石墨烯负载半导体光催化剂的相关工作是光催化领域的研究热点^[8-11]。石墨烯具有一系列独特的物理性能,如良好的载流子特性、电子迁移率及完美的量子隧道效应等。近年来的研究^[8-10]表明,石墨烯能有效的扩大材料对光的吸收范围,提高光催化效率,显示出

基金项目:河南省创新型科技团队项目(CXTD2013048);河南省教育厅重点项目(17A430034 和 18A430035);河南省高校科技创新团队项目(15IRTSTHN004)

作者简介:梁宝岩(1979-),男,博士,副教授,主要研究方向为超硬材料与先进陶瓷。

联系人:张旺玺(1967-),男,教授,主要研究方向为超硬复合材料。

其在光催化领域的应用前景。石墨烯已用于复合二氧化锡材料,表现出来良好的可见光催化性^[11],但是到目前为止还没有相关 SnO 与石墨烯复合的相关报道。

本研究拟通过固相研磨辅助超声合成技术制备 SnO/石墨烯复合材料,并研究不同处理工艺对合成产物组织、形貌与可见光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

氯化亚锡(分析纯),天津市北辰方正试剂厂;碳酸氢胺(分析纯),郑州派尼化学试剂厂;氧化石墨烯(GO),苏州碳丰石墨烯科技有限公司。

1.2 实验方法

将氯化亚锡和碳酸氢胺经手工研磨 40min 分钟后得到 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 和 NH_4Cl 再超声 1h,然后水洗多次、离心后烘干,得到 SnO 样品。当研磨产物在超声处理前,先把 GO 放入 50mL 溶液中超声 1h,然后再把研磨产物倒入,并超声 1h,经水洗、离心和烘干后得到的样品称为样品 1。当把 GO 与氯化亚锡和碳酸氢胺一同研磨并进行超声等同 SnO 样品制备的相同工艺,所得产物称为样品 2。

1.3 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D/MAX-2500PC 型, CuK α 射线, $\lambda = 0.15401\text{nm}$, 电压 40kV, 电流 300mA, 扫描范围为 $10\sim 70^\circ$)对样品的组成进行分析;采用拉曼光谱仪(RL, inVia-reflex 型),雷尼绍公司;采用场发射扫描电镜(SEM, Quanta 250 FEG 型)观察其微观形貌;采用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai f20s-twin 型)观察样品形貌;采用紫外-可见分光光度计(TU-1810 型)对样品的光吸收性能进行测试;可见光光催化反应在光化学反应仪(CEL-LB70-3 型)中进行,光源为 350W 氙灯,使用滤波片滤光,具体方法为向 40mL 10mg/L 甲基橙溶液中加入 0.04g 样品,在室温暗室条件下磁力搅拌 30min,使染料与样品间达到充分的吸附-脱附平衡,然后每隔一定时间离心取样,通过分光光度计检测其吸收光谱,测试吸光度来确定降解过程中甲基橙溶液浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 RL 分析

图 1 为 SnO 样品、样品 1 和样品 2 的 XRD 谱图。从图可见,SnO 样品由单相 SnO 组成,没有其

它杂相。当 GO 掺杂 SnO 并还原后,样品 1 和样品 2 由 SnO 和 SnO_2 组成,两者的 XRD 谱图基本相同。显然添加 GO 促进了 SnO_2 的合成,这很可能是由于在反应过程中,SnO 与 GO 上的大量含氧官能团结合并被氧化成 SnO_2 。产物中有适量 SnO_2 并不会劣化可见光催化性能。文献[12]指出 SnO 与 SnO_2 杂化得到的复合材料具有良好的光催化特性。

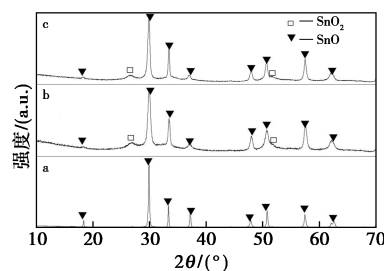


图 1 SnO 样品(a)、样品 1(b)和样品 2(c)的 XRD 谱图

此外,在复合材料中观察不到 GO 的特征峰(10° 左右),意味着石墨烯堆垛的降低,其被还原,形成了还原氧化石墨烯(rGO)。由于石墨特征峰位于 26° 左右,这与 SnO_2 最强峰重合,XRD 很难观察和分析,因此需要通过 RL 对其进行分析。

图 2 为 GO、样品 1 和样品 2 的 RL 谱图。由图可知,GO 分别在 1364 和 1601cm^{-1} 处出现了两个较强的 D 峰和 G 峰,且两个峰的强度大小为 $I_D < I_G$,表明反应破坏了石墨中原本规则排列的 $\text{C}=\text{C}$ 结构中部分 sp^2 型杂化碳原子转化成 sp^3 型杂化结构,并引入了大量的含氧官能团和悬挂键,导致产生大量缺陷。

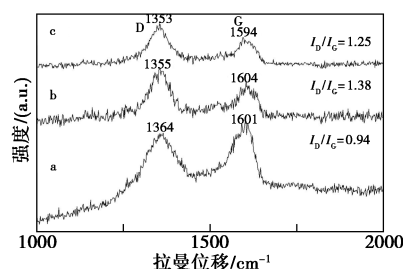


图 2 GO(a)、样品 1(b)和样品 2(c)的 RL 谱图

rGO 的峰位与 GO 相比有所偏移,样品 1 和样品 2 的 I_D/I_G (1.38 和 1.25) 高于 GO ($I_D/I_G = 0.94$),表明 GO 成功转化成了 rGO。获得的 rGO 中 sp^2 杂化碳层平面的平均尺寸大于 GO,石墨烯片层的无序度增加。

2.2 SEM 分析

图 3 为 SnO 样品、样品 1 和样品 2 的 SEM 图。

由图可知, SnO 材料由大量的团聚体组成, 尺寸从几微米到十几微米不等, 团聚体由大量约 40nm 厚和大约 0.7 μ m 长的 SnO 纳米片组成。样品 1 则是由大量 rGO 薄片组成, 对 rGO 表面放大可见, 其表面 SnO/SnO₂ 纳米颗粒紧紧附着在石墨烯片层上。显然通过超声合成了 SnO 和 SnO₂, 同时也使它们与石墨烯片紧密结合。这种结合抑制了 SnO 在一维方向上的生长及发育成纳米片, 从而形成了纳米颗粒。同时, SnO/SnO₂ 的掺杂大大地阻止了石墨烯的团聚现象, 使石墨烯拥有了更高的比表面积, 这有利于污染物的吸附与降解。但是样品 2 的形貌与样品 1 完全不同。样品 2 由大量团聚颗粒构成, 这些团聚颗粒主要由 SnO 纳米片及其它一些纳米颗粒构成。通过 XRD 结合能谱(EDS)分析可知, 这些纳米颗粒主要由 SnO、SnO₂ 和 rGO 构成。显然 GO 在研磨过程中投放, 会使其被研碎。一方面研碎后的 GO 很可能团聚形成纳米颗粒, 另外一部分与 Sn₆O₄(OH)₄ 结合, 在超声过程中抑制其生长, 形成 SnO 纳米颗粒。

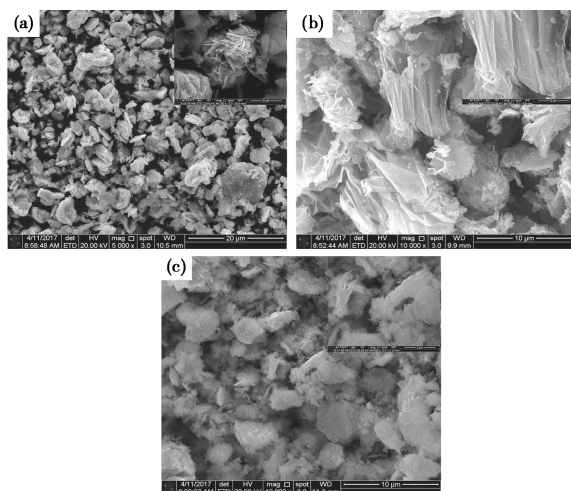


图 3 SnO 样品(a)、样品 1(b)和样品 2(c)的 SEM 图
(插图为高分辨下)

2.3 光催化性能分析

样品 1 和样品 2 的光催化降解效果见图 4。由

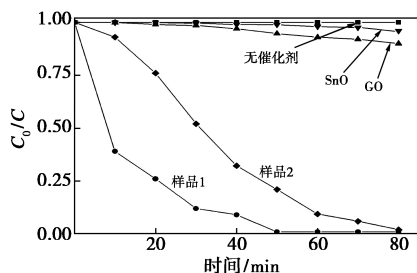


图 4 样品 1 和样品 2 的光催化降解效果图

图可见, SnO 与 GO 的光催化降解效果很差。而样品 1 和样品 2 的光催化降解效果非常好, 特别是样品 1 在 50min 时即降解完 99% 的甲基橙, 而样品 2 则需要 80min 才能降解完 98%。

2.4 TEM 分析

图 5 为样品 1 的 TEM 图。由图可见, 石墨烯片很薄, 大量 SnO 与 SnO₂ 颗粒附着在石墨烯表面, 表明 SnO 与 SnO₂ 颗粒与石墨烯之间有着较强的电子相互作用。并且通过高分辨率下的 TEM 可观察到大小约为 5~10nm 的 SnO 与 SnO₂ 颗粒良好地粘附在石墨烯片上。

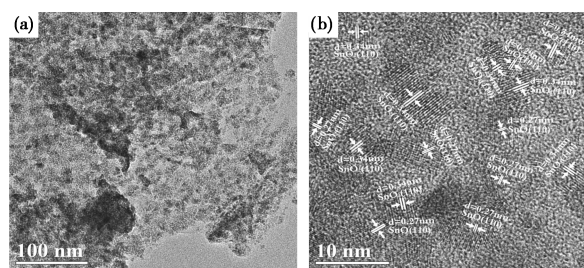


图 5 样品 1 的 TEM 图(a)和高分辨 TEM 图(b)

2.5 机理分析

基于以上研究, 本课题组探究两种制备过程对复合材料光催化降解效率的影响机制。

样品 1 的制备过程: 多层 GO 经过超声处理, 被一定程度地剥离, 进一步增大了其比表面积, 有利于吸附研磨产物。当把研磨后的粉体倒入 GO 液体后, Sn₆O₄(OH)₄ 会迅速被 GO 吸附。然后 Sn₆O₄(OH)₄ 水解成 SnO, SnO 颗粒受 GO 束缚, 特别是在一维方向上的生长受到严重限制, 无法发育生长成纳米片, 从而形成纳米颗粒。部分 SnO 与 GO 表面的含氧官能团反应, 生成 SnO₂ 纳米颗粒。这些纳米颗粒在超声过程中容易穿插进石墨层间, 从而加大了石墨层间距。显然这有利于吸附污染物。GO 也在反应过程中转变成 rGO。最后, 经过超声处理得到石墨烯负载 SnO/SnO₂ 纳米结构, 显著提高了 SnO 的光催化效率。

样品 2 的制备过程: 由于 GO 是在研磨过程中引入的, 其不可避免地被研碎并细化成几十纳米尺寸或亚微米级别的石墨烯。一部分石墨烯会包裹在 Sn₆O₄(OH)₄ 颗粒表面, 通过超声反应形成 SnO/SnO₂/rGO 的核壳结构。这种结构同样品 1 的类似, 同样会使部分石墨烯严重地团聚, 从而形成纳米颗粒, 这些颗粒石墨烯负载在 SnO/SnO₂ 颗粒表面, 起到了加速电子转移的作用, 因而这种复合材料同样具有较高的光催化活性。但是需要注意的是在

研磨或超声过程中,一部分研碎的石墨烯本身更有可能相互团聚形成纳米颗粒。这种纳米颗粒与 SnO/SnO₂ 处于一种简单混合状态,并不能形成良好的界面结合,故无法对光催化效率改善起到有益作用。

因此以上研究表明,样品 1 这种石墨烯负载 SnO/SnO₂ 纳米结构更有利于促进光催化效率的提高,其光催化降解速率更快。

相比先前石墨烯复合其它半导体复合材料的研究^[8-11]报道,本研究可在较短时间内(50min)降解 99% 的甲基橙,具有良好的应用前景。

3 结语

以氯化亚锡、碳酸氢胺和 GO 为原料,通过固相研磨辅助超声反应合成技术制备了两种 SnO/石墨烯复合材料。结果表明:

(1)氯化亚锡和碳酸氢胺经过反应后生成了大量的团聚体,这些团聚体由单相 SnO 纳米片构成,SnO 纳米片的厚度约为 40nm,长约 0.7μm。原料中掺杂石墨烯后,可促进 SnO₂ 的合成。

(2)当氯化亚锡和碳酸氢胺经研磨后再与 GO 共同超声反应时,产物中 rGO 表面会分散着颗粒均匀的 SnO 和 SnO₂ 纳米颗粒,具有较好的可见光催化性能,可在 50min 内降解 99% 的甲基橙溶液。

(3)当氯化亚锡、碳酸氢胺和 GO 一同研磨并超声反应后,得到的产物中部分 rGO 掺杂 SnO 和 SnO₂ 颗粒,同时 rGO 会团聚成纳米颗粒,光催化性能较差。光照 80min 后,对甲基橙的降解率达到 98%。

参考文献

[1] Pawar B N, Cai G, Hama D, et al. Preparation of transparent and conducting boron-doped ZnO electrode for its application in dye-sensitized solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(4): 524-527.

- [2] Khalid N R, Majid A, Bilal Tahir M, et al. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: a review[J]. Ceram Int, 2017, 43(17): 14552-14571.
- [3] Khan M M, Adil S F, Al-Mayouf A. Metal oxides as photocatalysts[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2015, 19(5): 462-464.
- [4] Farner B J, Turola A, Piasecki A F, et al. The influence of aqueous inorganic anions on the reactivity of nanoparticles in TiO₂ photocatalysis[J]. Langmuir, 2017, 33(11): 2770-2779.
- [5] Suman P H, Felix A A, Tuller H L, et al. Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents[J]. Sens Actuators B, 2015, 208: 122-127.
- [6] Liu B, Ma J, Zhao H, et al. Room-temperature synthesis, photoluminescence and photocatalytic properties of SnO nanosheet-based flowerlike architectures[J]. Applied Physics A Materials Science & Processing, 2012, 107(2): 437-443.
- [7] Liang Baoyan, Han Danhui, Sun Changhong, et al. Synthesis of SnO₂-C₃N₄ visible light driven photocatalysts via grinding assisted ultrasonic route[J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 7315-7318.
- [8] 毛洪凯, 罗驹华, 颜柱, 等. 高可见光活性磁性催化剂 ZnO/Zn-Fe₂O₄/石墨烯的制备与表征[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(3): 374-379.
- [9] 黄思远, 王罗春. CdS/石墨烯纳米复合材料研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 667-672.
- [10] Alansi A M, Al-Qunaibit M, Alade I O, et al. Visible-light responsive BiOBr nanoparticles loaded on reduced graphene oxide for photocatalytic degradation of dye[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 253: 297-304.
- [11] 叶鹏飞, 陈海涛, 卜良民, 等. SnO₂ 量子点/石墨烯复合结构的合成及其光催化性能研究[J]. 物理学报, 2015, 64(7): 360-366.
- [12] Santhi K, Rani C, Karuppuchamy S. Synthesis and characterization of a novel SnO/SnO₂ hybrid photocatalyst[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 662(40): 102-107.

收稿日期: 2018-05-02

欢迎订阅《化工新型材料》, 邮发代号 82-816。

2019 年全年定价 480 元/年, 台港澳 240 美元/年, 国外 240 美元/年