

铁酸镍/石墨烯光催化剂的制备及其对亚甲基蓝的降解研究

张琛旭^{1,2}, 韩刘春^{1,2}, 王奕玮^{1,2}, 王超^{1,2}, 吴湘锋^{1,2}

(1. 石家庄铁道大学,材料科学与工程学院,河北 石家庄 050043;

2. 河北省交通工程材料重点实验室,河北 石家庄 050043)

摘要:以硝酸铁、硝酸镍、氧化石墨烯为原料,采用水热法“一步”制备出了铁酸镍-石墨烯复合光催化剂,利用 XRD、TEM、UV-vis DRS 等设备对样品的结构、形貌、UV 性能进行了表征;探讨了可见光下石墨烯的引入对铁酸镍降解亚甲基蓝的效果并对其协同催化机理进行了浅析。实验结果表明:在亚甲基蓝初始浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下,可见光下照射 150 min 时,纯铁酸镍对亚甲基蓝的降解效率基本为 0;而引入少量的石墨烯后,复合光催化剂的催化效率则可明显提高至 95%。

关键词:铁酸镍;石墨烯;亚甲基蓝;光催化

中图分类号:O61 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-0373(2019)01-0110-05

0 引言

近年来,随着工业的快速发展,环境问题尤其水体污染问题日愈严重,已成为影响人类可持续发展的一个重要问题。因此,解决水体污染问题已经成为了各国学者的热点研究课题。光催化技术在此背景下应运而生。该技术是利用半导体产生的光生载流子和活性氧物质破坏有机污染物中的化学键从而实现污染物的降解。与其它环境净化技术相比,半导体光催化技术拥有许多独特的优势;如:(1)降解速度快,在几小时甚至十几分钟内就可以实现对污染物的完全降解;(2)条件温和,以太阳光为能源;(3)降解面广,可以降解绝大多数的有机污染物;(4)价格相对低廉;(5)产物主要为二氧化碳、氧气等,无污染,绿色环保。虽然半导体光催化技术拥有诸多技术优势,但仍存在一些急需解决的问题^[1-2],如不可回收、光催化剂带隙较宽、活性种寿命短、催化效果有限等。各国科研工作者尝试了许多方法来改善这些缺陷,如:在二维材料表面负载半导体光催化颗粒、形成固溶体、掺杂金属元素等方面已经取得较好的进展^[3-6]。其中在二维材料表面负载半导体颗粒,通过发挥两者的协同作用,降低半导体光催化剂的禁带宽度、抑制活性种的复合率从而提高光催化性能被认为是一种有效的方法且具有明显的优势^[7-12]。

铁酸镍(NiFe_2O_4),是一种性能优越的软磁材料,具有良好的光响应范围、较低的能耗值、容易回收利用等特性,在光降解有机污染物改善环境方面有着独特的应用前景^[13-14]。然而,与其它半导体光催化剂类似, NiFe_2O_4 也有着一些有待改进的地方,如:空穴与载流子的复合率较高,光催化活性不高等。

针对上述问题,以石墨烯(G)为载体,将 NiFe_2O_4 原位负载于石墨烯(G)的表面,获得了一种 NiFe_2O_4 -G 复合光催化材料,明显提升了其在可见光下对亚甲基蓝的光催化降解效率。

1 实验部分

1.1 主要实验原料和设备

收稿日期:2017-08-27 网络出版日期:2019-02-10 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.20170180

网络出版地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/13.1402.N.20190210.1131.007.html>

基金项目:河北省自然科学基金(E2013210011)

作者简介:张琛旭(1993—),男,硕士研究生,研究方向为可见光催化剂。E-mail:972168423@qq.com

张琛旭,韩刘春,王奕玮,等.铁酸镍/石墨烯光催化剂的制备及其对亚甲基蓝的降解研究[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2019,32(1):110-114.

1.1.1 主要实验原料

石墨,购于中国天津阿法埃莎化学有限公司;浓硫酸(H_2SO_4)、高锰酸钾(KMnO_4)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、氢氧化钠(NaOH)、过氧化氢(H_2O_2)、亚甲基蓝,购于中国上海国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要实验设备

JY92-2N 型超声波细胞粉碎机:宁波新芝生物科技有限公司;H1650-W 型台式高速离心机:湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;DH 型电热恒温鼓风干燥箱和 DZF 型真空干燥箱:上海精宏实验设备有限公司;722N 型可见分光光度计:上海菁华科技仪器有限公司;CEL-HXP300 型氙灯光源:北京中教金源科技有限公司。

1.2 NiFe_2O_4 -G 复合光催化剂的制备

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

冰浴条件下,将 2 g 石墨和 80 mL 浓 H_2SO_4 充分混合后置于 150 mL 聚内衬四氟乙烯衬的高压反应釜中,然后将 10 g KMnO_4 缓慢加入到上述混合液中,搅拌均匀、密封,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥烘箱中保持 2 h;取出反应釜降至室温,将产物置于 400 mL 去离子水中并加入 50 mL H_2O_2 ;用去离子水充分洗涤直至滤液 $\text{pH}=7$ 。将获得的产物经超声波细胞粉碎机(325 W)处理 30 min 并用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯(PTFE)膜过滤,获得的滤饼在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中干燥 48 h。

1.2.2 NiFe_2O_4 -G 复合光催化剂的制备

称取 0.16 g 自制的 GO、1.61 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.60 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 置于 100 mL 烧杯中,量取 80 mL 蒸馏水,用超声波细胞粉碎机在 325 W 下超声分散 10 min。向混合分散液中逐滴加入 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液使之 $\text{pH}>10$ 。然后将混合液转移到 100 mL 水热反应釜中,置于鼓风干燥烘箱中 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 12 h;取出反应釜自然冷却至室温,将产物过滤、洗涤直至滤液 $\text{pH}=7$;滤饼置于真空干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重。

1.3 NiFe_2O_4 -G 复合光催化剂对亚甲基蓝的光降解

实验中所用亚甲基蓝溶液的浓度为 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。在带紫外光滤光片($\lambda>420\text{ nm}$)的 300 W 氙灯光源下,模拟进行可见光下催化降解实验。具体过程如下:在盛有 100 mL 亚甲基蓝溶液的烧杯中加入 50 mg NiFe_2O_4 -G 复合材料,先在黑暗中静置 60 min 使之吸附/脱附达到平衡,然后每隔 30 min 取出 4 mL 的溶液,在 $10\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心分离 5 min,用吸管取出上层清液,在可见分光光度计上测试其在 664 nm 处的吸光度。

1.4 产品的表征

分别采用 X 射线衍射(XRD,型号:Rigaku D/Max 2500v/pc,日本);透射电子显微镜(TEM,型号:JEOL JEM 2100,日本);紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS,型号:Hitachi U-4100,日本)等设备对产品的结构、形貌、UV 性能等进行了测试和表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示的是纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料的 XRD 图。从图中可知,图 1(a)和(b)曲线在 $2\theta=18.40, 30.36, 35.56, 43.32, 53.84, 57.20, 62.90$ 出现了衍射峰。根据文献报道,这些衍射峰对应于具有尖晶石结构 NiFe_2O_4 的 (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) 7 个晶面^[9]。然而,在 NiFe_2O_4 -G 复合材料中并没有发现 GO 对应的(100)。这是因为在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热反应 12 h 后,GO 已经被还原成 G^[15]。在 GO 还原成 G 的过程中,

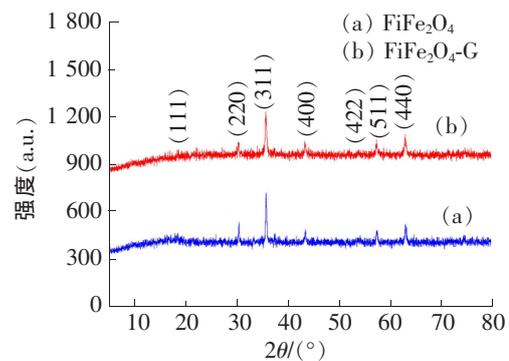


图 1 纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料的 XRD 图

NiFe_2O_4 在合成过程中原位负载于 G 的表面,这点可以从后述的 TEM 照片佐证。在 XRD 图中没有发现 G 的衍射峰,这是因为相对于 NiFe_2O_4 , G 的衍射峰强度非常弱,因此在图 1 中未能显示。

2.2 TEM 分析

从图 2 中可以看出 G 为薄片层状结构,尺寸为微米级,这种结构在 NiFe_2O_4 的合成过程中有利于其负载于 G 的表面。另外,纯 NiFe_2O_4 容易团聚,引入 G 作为载体后, NiFe_2O_4 的团聚现象得到了改善,如图 3 所示。图 4 显示 NiFe_2O_4 -G 复合材料具有良好的磁性,容易被磁铁吸引于瓶壁上,这有利于复合材料的回收和重复使用。

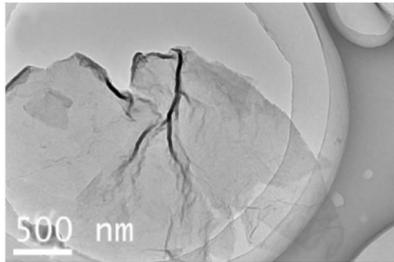


图 2 G TEM 图

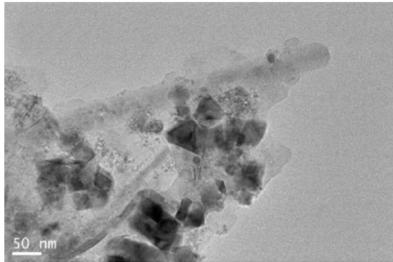


图 3 NiFe_2O_4 -G 复合材料 TEM 图



图 4 NiFe_2O_4 -G 在磁铁旁的光学照片

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 5 显示的为纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料的 UV-Vis DRS 图。从图中可以看出: NiFe_2O_4 -G 复合材料的吸光度比纯 NiFe_2O_4 的吸光度明显要高且对光的响应范围发生了红移。可以得出:与纯 NiFe_2O_4 相比,在水热反应过程中, NiFe_2O_4 -G 复合材料拓宽了复合材料的光吸收范围。

2.4 光催化降解性能分析

本实验通过光催化降解亚甲基蓝染料来测试纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料的光催化降解性能。为了准确反映催化剂的催化活性,在光催化实验过程中,以催化剂表面的亚甲基蓝分子达到吸附-脱附平衡时的浓度作为初始浓度。图 6 显示的是纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料对亚甲基蓝光催化降解率图。从图中可以观察到:纯 NiFe_2O_4 从始至终催化活性基本为零。然而 G 的加入使 NiFe_2O_4 -G 复合材料的光催化活性得到明显改善且随着光照时间的增加复合材料的降解效率逐渐增加;当光照时间为 150 min 时,亚甲基蓝的降解效率达到了 95%。从图 6 中可以看出,经过 150 min 光照以后,亚甲基蓝溶液基本变澄清透明,这与图 6 的结果相互印证。

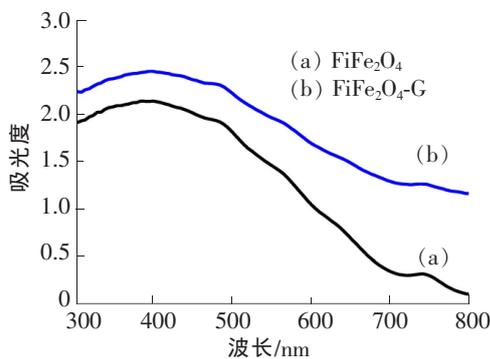


图 5 纯 NiFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 -G 复合材料的 UV-vis DRS 图



NiFe_2O_4 -G 复合材料对亚甲基蓝降解前和降解 150 min 时的光学照片

2.5 协同光催化降解机理分析

基于以上分析,初步提出了 NiFe_2O_4 -G 复合材料的协同光催化降解机理,如图 7 所示。从图中可知: NiFe_2O_4 中的电子由价带激发至导带,在价带留下空穴(h^+)。然后电子与氧气结合成活性种超氧自由基(O_2^-);同时,空穴可以直接氧化亚甲基蓝分子。当 NiFe_2O_4 颗粒分散在 G 表面时,跃迁至导带的电子转移至 G 上,从而实现电子-空穴对的有效分离,明显增加了电子-空穴的寿命,使得复合光催化剂的光催化降解效率得到了提高。

3 结论

针对半导体复合光催化剂这一热点材料,在水热反应釜中以实验室自制的 GO 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 以及 CH_3COCH_3 为原材料,水热条件下通过“一步”水热法制备出了纳米级 NiFe_2O_4 -G 复合光催化剂,重点讨论了其在可见光下对亚甲基蓝溶液的催化降解效果,得出了如下结论:在 NiFe_2O_4 的水热合成过程中引入少量的 G,可以明显改善 NiFe_2O_4 的光催化性能。随着时间的延长,对亚甲基蓝的降解效率逐渐得到改善;当光照时间为 150 min 时,降解效率达到了 95%。

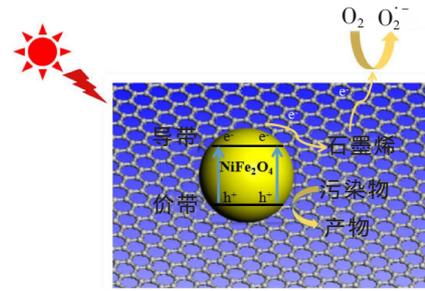


图 7 NiFe_2O_4 -G 复合材料的光催化降解机理图

参 考 文 献

- [1] Hong D, Yamada Y, Nagatomi T, et al. Catalysis of nickel ferrite for photocatalytic water oxidation using $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19572-19575.
- [2] Guo X, Lu X, Fang X, et al. Lithium storage in hollow spherical ZnFe_2O_4 as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(6): 847-850.
- [3] Wu X F, Zhang J, Sun Y, et al. Solvothermal preparation of zinc oxide/reduced graphene oxide composites for rapid removal of methylene blue [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2017, 17(1): 517-523.
- [4] Sun Y, Wu X F, Zhang J, et al. Solvent-mediated preparation of zinc ferrite-reduced graphene oxide nanocomposites and its application in removal of methylene blue [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2017, 17(4): 2520-2524.
- [5] 张志锋,张洋洋,杨桂珍,等. 异质结构在提高半导体光催化剂光生电子分离中的应用 [J]. *石家庄铁道大学学报:自然科学版*, 2015, 28(3): 44-48.
- [6] 靳慧芳,张希清. 磷酸铋光催化材料的结构特性与研究进展 [J]. *石家庄铁道大学学报:自然科学版*, 2015, 28(1): 82-85.
- [7] Li Z H, Zhao T P, Zhan X Y, et al. High capacity three-dimensional ordered macroporous CoFe_2O_4 as anode material for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(15): 4594-4598.
- [8] Shi J. On the synergetic catalytic effect in heterogeneous nanocomposite catalysts [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 44(18): 2139-2181.
- [9] Laokul P, Amornkitbamrung V, Seraphin S, et al. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline CuFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 powders prepared by the aloe vera extract solution [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(1): 101-108.
- [10] Lin Y, Connell J W. Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene [J]. *Nanoscale*, 2012, 22(4): 6908-6939.
- [11] Sun M, Yan Q, Yan T, et al. Facile Fabrication of 3D flower-like heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnS}_2$ Composite with efficient photocatalytic activity under visible light [J]. *Rsc Advances*, 2014, 59(4): 31019-31027.
- [12] Wei R, Hu J, Zhou T, et al. Ultrathin SnS_2 , nanosheets with exposed {001} facets and enhanced photocatalytic properties [J]. *Acta Materialia*, 2014, 66(3): 163-171.
- [13] Xian T, Yang H, Di L J, et al. Graphene-assisted enhancement of photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, 41(1): 433-441.
- [14] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms and selected results [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(3): 735-758.
- [15] Wu X F, Zhang J, Zhuang Y F, et al. Template-free preparation of a few-layer graphene nanomesh via a one-step hydrothermal process [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 50(3): 1-6.
- [16] Zhu Z R, Li X Y, Zhao Q D, et al. Porous "brick-like" NiFe_2O_4 nanocrystals loaded with ag species towards effective degradation of toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(1): 64-70.
- [17] 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.

Preparation of Nickel Ferrite/Reduced Graphene Oxide as a Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue

Zhang Chenxu^{1,2}, Han Liuchun^{1,2}, Wang Yiwei^{1,2}, Wang Chao^{1,2}, Wu Xiangfeng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China;

2. Hebei Provincial Key Laboratory of Traffic Engineering Materials, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Ferric nitrate, nickel nitrate, and graphene oxide were used as raw materials to synthesize nickel ferrite-graphene composites via one-step hydrothermal method. The structures, morphology, and optical properties of the samples were characterized by XRD, TEM, UV-vis DRS, respectively. Moreover, under visible light irradiation, the photocatalytic properties of the as-prepared composites for degradation of methylene blue and the synergistic catalytic mechanism were discussed. Experimental results showed, in an initial methylene blue concentration of $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pure nickel ferrite almost had no effects on the degradation of methylene blue in 150 min. However, with introducing a small amount of graphene, the degradation efficiency of the as-prepared composites was obviously enhanced to 95%.

Key words: nickel ferrite; graphene; methylene blue; photocatalysis

(上接第 17 页)

[10]倪富陶. 基于动力监测的传感器优化算法及综合评价研究[D]. 西安:长安大学,2016.

[11]张亚洁. 猴群算法及其应用研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2014.

[12]伊廷华,张旭东,李宏男. 基于改进猴群算法的传感器优化布置方法研究[J]. 计算力学学报,2013,30(2):218-223. [2017-09-04].

[13]伊廷华,张旭东,李宏男. 基于协同爬猴群算法的传感器优化布置方法研究[J]. 计算力学学报,2014,31(6):681-686.

[14]刘来君,倪富陶,孙维刚,等. 多段交叉遗传算法在连续刚构桥测点优化中的应用[J]. 重庆交通大学学报:自然科学版,2016,35(2):6-8+88.

[15]赵建华,张陵,孙清. 利用粒子群算法的传感器优化布置及结构损伤识别研究[J]. 西安交通大学学报,2015,49(1):79-85.

Optimal Sensor Placement for Cable-stayed Bridge Based on Monkey Algorithm

Yang Kang, Li Duo, Luan Shouling

(School of Highway, Chan'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The arrangement of sensors is one of the key points in health monitoring of long-span structures. In order to obtain effective data with limited sensors, monkey algorithm is used in cable-stayed bridge sensors optimization. According to the characteristics of cable-stayed bridges, the mode of vibration is selected by the rate of change of Fisher information matrix, and the six-order vibration modes in two directions of y and z are selected according to the participation mass of the modes. Then the configuration of main beam sensors is optimized. By comparing with the effective independent method and genetic algorithm, verifying the feasibility of monkey algorithm in long-span cable-stayed bridge for arrangement optimization.

Key words: health monitoring; cable-stayed bridge; monkey algorithm