

Preparation and Study of the Catalytic Capability of Nanostructure ZnO-Bamboo Charcoal Composite

Ai-miao Qin, Hai-nian Chen, Ping Tang, Jian-ping Wu

Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metals & Materials Ministry of Education, School of Materials & engineering, Guilin University of Technology, Guilin, 541004, China

E-mail: miaoaiqin@yahoo.com.cn

#12 Jian'gan Road Guilin, Guangxi, P.R.China, 541004

Abstract: Nanostructure zinc oxide bamboo charcoal (ZnO/BC) composite were prepared with precipitation method with NaOH and $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ as reaction agents in the present of polyethylene glycol (PEG) 6000. XRD and SEM were used to characterize the structures and morphologies of the composites. The photocatalysis and absorption properties of the composite was studied using methylene blue solution as the catalysant object under the ultraviolet light and natural light conditions. The results show that ZnO/BC composite had good photocatalytic activity and gave the removal rate of methylene blue for more than 95% in one hour under the ultraviolet light. ZnO/BC composite were combined the adsorption of BC with the photocatalytic property of ZnO nanostructure and were used as a new photocatalyst to degrade methylene blue solution. The results provide a new route in the wastewater treatment.

Keywords: nanostructure ZnO-bamboo charcoal; composite; codeposition; photo catalysis

纳米氧化锌-竹炭复合物的制备及催化性能研究

覃爱苗, 陈海念, 唐平, 吴建平

“有色金属及材料加工新技术”教育部重点实验室, 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林, 中国, 541004

E-mail: miaoaiqin@yahoo.com.cn

广西桂林市建干路12号

摘要: 以竹炭、七水合硫酸锌、氢氧化钠为原料, 聚乙二醇-6000为分散剂, 采用沉淀-浸渍的方法制备纳米氧化锌-竹炭复合材料, 用XRD、SEM等对复合物的结构及形貌进行表征; 并以亚甲基蓝溶液为研究对象, 研究了该复合材料光催化性能。结果表明, 所制得的纳米氧化锌-竹炭复合物具有良好的吸附和光催化性能, 在紫外光作用下, 其对亚甲基蓝的去除率达95%以上。纳米氧化锌-竹炭复合物实现了竹炭的吸附性能与纳米氧化物特殊性能有效结合, 为废污处理提供了一条新的途径。

关键词: 纳米氧化锌-竹炭; 复合物; 共沉淀法; 光催化

1 引言

纳米氧化物如氧化钛 (TiO_2)、氧化锌 (ZnO) 是一种多功能性的新型无机材料, 已在陶瓷、化工、环境、生物、医药等许多领域有重要的应用价值^[1]。近

基金项目: 国家自然科学基金 (21063005); 教育部留学回国人员启动基金 (2009-1341); 结构化学国家重点实验室科学基金 (20100017); 广西留学回国基金 (2010GXNSFC013007)。

年来, 人们在纳米氧化物的制备技术及应用研究方面开展了大量的工作, 制备了多种结构的氧化物材料, 并研究了其荧光、催化等性能^[2]。但相关的研究表明, 粉状纳米氧化物在使用过程中存在着分离和回收的困难且光能利用率不高的缺点, 限制了其光催化的实际应用。

竹炭(BC)^[3]作为一种多孔介质材料, 其丰富的孔隙分布特征和高比表面积使其具有良好的吸附特性。

利用竹炭吸附能力和纳米氧化物的光催化等性能, 制备纳米氧化物-竹炭(ZnO/BC)复合材料, 实现竹炭的吸附性能与纳米氧化物特殊性能有效结合, 用于废污水处理, 已成为人们研究的热点问题^[4-5]。目前研究较多的是纳米 TiO₂/BC 复合物, 而对纳米 ZnO/BC 复合物的研究尚少。

在本课题中, 采用沉淀-浸渍法制备纳米 ZnO/BC 复合材料, 并以亚甲基蓝溶液为研究对象, 研究其吸附及光催化性能。通过优化纳米 ZnO-竹炭复合材料的制备工艺, 有望提高纳米 ZnO 的催化效率, 克服氧化锌单一使用时难以回收再利用的缺点。

2 实验部分

2.1 纳米氧化锌-竹炭复合物的制备

① 将 0.2g 聚乙二醇 6000 加入到装有 30mL 蒸馏水中的烧杯中, 待聚乙二醇分散均匀后向烧杯溶液中加入 0.0043g ZnSO₄·7H₂O, 并使其均匀溶解; ② 称取竹炭 0.5g 加入到上述溶液中, 室温下匀速搅拌 4h; ③ 量取已配好的 0.0015mol/L 的 NaOH 溶液 20mL, 缓慢滴加到混有竹炭的上述溶液中, 滴加完毕后室温下继续匀速搅拌 8h; ④ 将③中的混合溶液转移至 80℃下的恒温水浴锅中, 恒温匀速搅拌下反应 50min; ⑤ 反应完成后取出烧杯室温匀速搅拌下冷却, 后过滤、洗涤、烘干, 将样品在 400℃下煅烧 1 小时后冷却到室温, 保留样品。

2.2 纳米氧化锌-竹炭复合物光降解亚甲基蓝

① 配制一定浓度的亚甲基蓝溶液, 测其吸光度; 分别量取 10mL 的上述亚甲基蓝溶液放于 4 个小烧杯中并标号 A、B、C 和 D, 在 B 烧杯中加入竹炭 0.2g, 在 C 烧杯中加入纳米氧化锌 0.001g; 在 C 烧杯中加入纳米氧化锌-竹炭复合物 0.2g; 将 4 个烧杯同时在紫外灯下, 1h 后, 取出烧杯并过滤, 然后测过滤后溶液的吸光度, 计算其吸光率。② 改变紫外光照时间, 重复上述实验分别在 15min、30min、45min、1h、2h、4h 后过滤溶液, 并测过滤后溶液的吸光度, 计算其吸光率。③ 改用自然光光照, 重复上述实验①。

3 结果与讨论

3.1 纳米氧化锌-竹炭复合物的表征

图 1 为最佳实验参数下制备所得的纳米 ZnO 的粒径分布图, 从图中可以看出纳米 ZnO 的粒径分布范围较窄, 颗粒较小且分布均匀, 其粒径约为 43nm 左右。图 2 中曲线 1 和 2 分别是竹炭 BC 和纳米 ZnO/BC 复合物样品的 X 射线粉末衍射图谱。对比竹炭及 ZnO 标准衍射图谱可以看出曲线 2 中含有 ZnO 结构的衍射峰, 说明所制备的复合材料含有 ZnO。图 3(a)和(b)为纳米氧化锌-竹炭样品的 SEM 图, 从图 3(a)中可以看出纳米氧化锌颗粒主要分布在竹炭空隙及表面上, 没有阻塞竹炭的特殊空隙。图 3(b)是局部放大图, 从图中可看出, 纳米氧化锌颗粒的粒径为 30-50 nm 左右, 分布较均匀, 与激光粒度仪测定所得的结果一致。

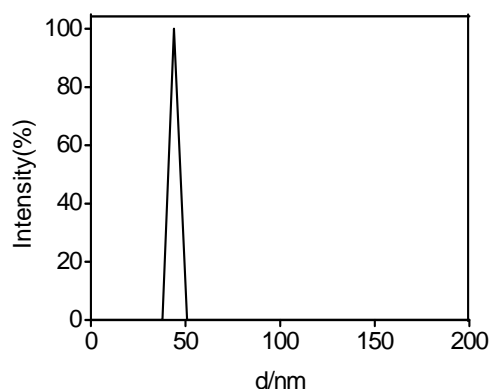


Figure 1 Diameter distribution of ZnO nanoparticles

图 1 纳米 ZnO 粒径分布图

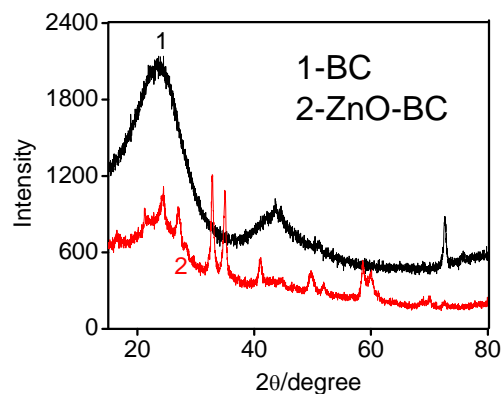


Figure 2 XRD patterns of nano ZnO/BC composite and BC

图 2 ZnO/BC 和 BC 的 XRD 图

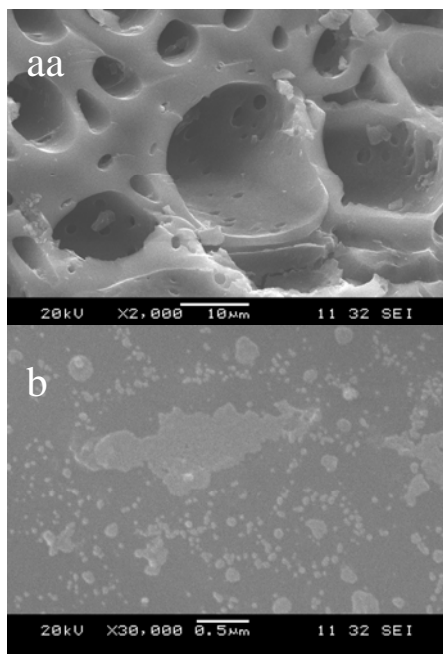


Figure 3 SEM images of nano ZnO/BC composite
图3 纳米 ZnO/BC 复合物的扫描电镜图

3.2 纳米 ZnO/BC 复合物反应条件的优化

为了研究合成纳米 ZnO/BC 复合物的较佳实验参数,分别讨论了反应温度、反应时间、反应原料及浓度比、分散剂用量对合成的纳米 ZnO 粒径的影响。实验结果表明,反应时间、反应原料(锌源和 OH⁻源)及其浓度比、分散剂用量以及试剂的加入顺序不同,对复合时竹炭孔隙内的纳米氧化锌颗粒的大小、是否发生团聚、分布是否均匀以及形貌均有一定的影响,但反应温度对产物的粒径分布影响不是很大。纳米 ZnO/BC 复合物的最佳合成工艺参数为:反应温度 80℃、恒温反应时间为 50min、反应物 ZnSO₄·7H₂O 和 NaOH 的摩尔浓度比为 C_{Zn²⁺}/C_{OH⁻}=1/3、分散剂聚乙二醇用量为 0.4%。

3.3 纳米 ZnO/BC 复合物的吸附和光催化性能

图 4 为最佳实验条件下纳米 ZnO/BC 复合物对亚甲基蓝溶液的吸附及光催化后的紫外可见吸收光谱图,曲线 1、2、3、4、5 分别是初始亚甲基蓝溶液、紫外光照 1 h 后的亚甲基蓝溶液、紫外光照 1 h 后含纳米 ZnO 的亚甲基蓝溶液、含竹炭的亚甲基蓝溶液、紫外光照 1 h 后含有纳米 ZnO/BC 复合物的亚甲基蓝溶

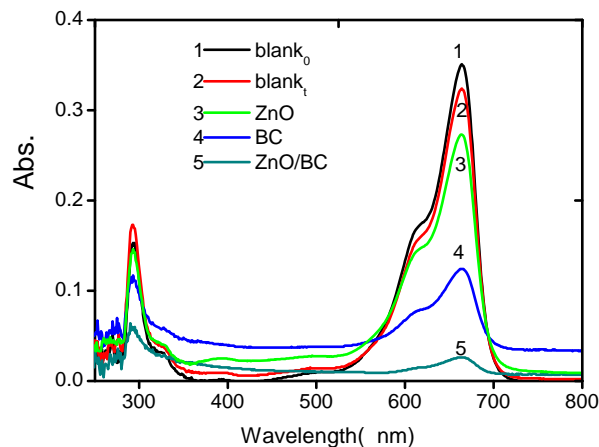


Figure 4 The photocatalytic property of nano ZnO-BC composite on Methylene blue solution

图4 纳米 ZnO-BC 复合物对亚甲基蓝溶液的催化吸收性能

液的紫外吸收光谱曲线。从图中可以看出,含有纳米 ZnO/BC 复合材料的亚甲基蓝溶液的峰值最低(即曲线 5),用肉眼观察可发现其退色变化也最为迅速,根据脱色率(D)计算公式:

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

可知其去除率能达到 95%,而含纳米 ZnO 的亚甲基蓝溶液去除率仅有 4.4%。改变光源,采用自然光重复上述实验,发现含纳米 ZnO 的亚甲基蓝溶液的去除率上升到 12.3%,而含有纳米 ZnO/BC 复合物的亚甲基蓝溶液的去除率却下降。实验结果表明,在自然光和紫外光条件下,负载纳米氧化锌的竹炭复合材料对亚甲基蓝的去除效果均明显好于单纯纳米氧化锌、竹炭。

4 结论

采用浸渍-沉淀法成功制备了纳米氧化锌-竹炭复合物,对亚甲基蓝溶液的去除实验结果表明:复合物具有良好的吸附和催化性能;在自然光照射下,纳米氧化锌催化效果稍好于在紫外光的催化效果,而纳米氧化锌-竹炭复合物在紫外光下的吸附和催化效果好于自然光;紫外光照 1 h 后,复合材料对亚甲基蓝的去除率达到 95%以上。

Reference(参考文献)

- [1] Weibing Zhu, Study on the Synthesis and Photocatalytic Performance of Nanometer-sized Zinc Oxide, Master Thesis, East China Normal University, 2008
朱卫兵. 纳米氧化锌的制备及其光催化性能研究. 华东师范大学硕士学位论文, 2008
- [2] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. J Photochem Photobiol A: Chemistry, 1997,

- 108: 1235
- [3] Jiantao Zhu, Hongzheng Huang, Feiyu Kang, Jinhe Fu, Yongde Yue, development of performance and application of Bamboo Charcoal, *Material Review*, 2006, 20 (4): 41-43(Ch)
朱江涛, 黄宏正, 康飞宇, 傅金和, 岳永德竹炭的性能和应用研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20 (4): 41-43
- [4] Limin Zhang, Qingsong Chen, Xiaoyan Li, Fuchuan. Ding Preparation of Bamboo Charcoal-ZnO composite and its effect on photocatalytic degradation of phenol, *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2009, 29 (1): 33-38(Ch)
张丽敏, 陈清松, 李晓燕, 丁富传. 竹炭-ZnO 复合材料的制备及对苯酚的光催化降解作用[J]. *林产化学与工业*, 2009, 29 (1): 33-38.
- [5] Wei Zhou, Denghao Li, Liangdong Feng. Degrading Dyeing Wastewater by Nano-sized ZnO and Attapulgite Compounds under Natural Light[J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31 (6): 71-73
周伟, 李登好, 冯良东, 纳米 ZnO/凹凸棒石黏土复合材料自然光降解印染废水[J]. *非金属矿*, 2008, 31 (6): 71-73.