

沸石负载 Cu_2O 光催化剂的制备及其性能研究

陈茂荣, 陈金毅, 张文蓉, 张 静, 孙家寿*

(武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以天然沸石为载体,用改进的化学沉积法制备沸石/ Cu_2O 复合光催化材料,并用X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)进行了表征,结果表明:粒径为50~100 nm的 Cu_2O 颗粒均匀地分散在沸石的空隙中;紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)分析结果显示:复合材料的吸收范围约为450~600 nm可见光区,以卤素灯为光源,对亚甲基蓝溶液进行光催化降解试验,试验结果证实所制备的沸石/ Cu_2O 复合材料在可见光区具有良好的催化活性。

关键词:沸石;氧化亚铜;亚甲基蓝;光催化

中图分类号:O614.121;X505 **文献标识码:**A

0 引 言

自Frank^[1]等人于1977年将半导体材料用于催化光解污染物并取得了突破性进展以来,光催化氧化技术用于污染治理的研究方兴未艾。在研究的众多半导体材料中由于 Cu_2O 这一典型的金属缺位P型半导体,具有能级差低(2.0~2.2 eV,较 TiO_2 的3.2 eV低得多),能被可见光激发,且光催化活性高、稳定性好、对人体无毒、价廉等独特优点,成为近年来国内外研究最活跃的光催化材料之一^[2]。陈金毅^[3]、刘小玲^[4]、张丽^[5]等研究表明,利用光催化氧化法处理染料废水,在常温常压下就能彻底降解有机物,氧化效率高,分解速度快,但多以悬浮相光催化为主。在催化氧化体系中,由于半导体催化剂的粉末颗粒极小,而易团聚失活,且难以回收,为解决液相和悬浮相体系中催化剂的分离回收,研究了膜状催化剂^[6-7]或负载型催化剂,常用的载体有:壳聚糖^[8-9]、碳纳米管^[10]、漂珠^[11]等。本研究尝试以天然沸石为负载材料,采用化学沉积法^[6-7]制备沸石/ Cu_2O 复合光催化材料,并于可见下光催化降解亚甲基蓝,取得了较好效果。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

沸石:实验用沸石采自湖北鄂州太和,根据测

定^[12-15],其硅铝比值为5.08,接近天然丝光沸石硅铝比的理论值4.17~5.07,但由于高硅矿物斜长石、石英等的存在,按丝光沸石的化学式计算阳离子交换容量,理论值与实测值换算成沸石含量为34.4%,其主要成分质量分数(%): SiO_2 为70.07, TiO_2 为1.81, Al_2O_3 为12.28, Fe_2O_3 为1.85, FeO 为0.48, H_2O^+ 为6.03。

实验所用试剂均为市售分析纯(AR)试剂: Na_2CO_3 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 NaOH 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ (CTAB)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

实验用主要仪器:采用Dmax X射线衍射仪(日本理光)对样品进行XRD表征,XRD分析工作条件: Cu 靶($\lambda = 0.15418$),石墨片滤波,管压30 kV,电流20 mA,步长 $0.06^\circ/\text{s}$,扫描范围 $10\sim 80^\circ$;用JOEL JSM-6700F型扫描电子显微镜(日本)观测样品形貌和尺寸,工作加速电压为5.0 kV;采用UV 2550型紫外可见分光光度计(日本岛津)对样品进行紫外-可见漫反射分析。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 Cu_2O 的制备 实验研究了影响 Cu_2O 颗粒的因素: CuSO_4 浓度、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度、 NaOH 浓度、反应温度等,参考有关资料^[6-7],经大量的试验来确定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mol/L)为10 mL, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1.0 mol/L)20 mL, NaOH (1.0 mol/L)为50 mL(70°C),CTAB为0.1 g, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 为0.5 g,

收稿日期:2009-08-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50804035);湖北省自然科学基金项目(2008CBD375);武汉市青年科技晨光计划项目(200950431194);武汉工程大学青年基金资助项目(Q0806)

作者简介:陈茂荣(1985-),男,福建南平人,硕士研究生,研究方向:纳米环境材料。

指导老师:孙家寿,男,教授,硕士研究生导师,研究方向:环境材料的研制与应用。*通讯联系人

按此方法制备得 50~100 nm Cu_2O 。为了进行比较,在不加 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 条件下,用同样的配比制备了的 Cu_2O 。

1.2.2 沸石/ Cu_2O 复合光催化材料的制备 实验中采用上述制备纳米 Cu_2O 时所选取的参数和优化条件,仅在 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入定量改性后的沸石(如图 1 所示),经离心分离、洗涤、真空干燥得到沸石/ Cu_2O 复合光催化材料。

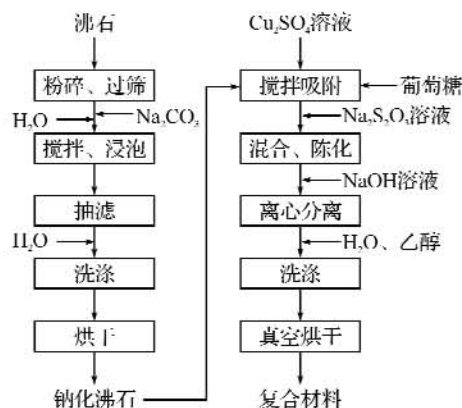


图1 沸石/ Cu_2O 复合材料制备流程图

Fig. 1 Zeolite / Cu_2O composite preparation

1.2.3 光催化降解亚甲基蓝试验 于一定浓度亚甲基蓝溶液中加入定量沸石/ Cu_2O 复合光催化材料,在一定的光源下进行搅拌处理。用分光光度计测定光催化降解亚甲基蓝前后的吸光度,并按式(1)计算光催化效果(脱色率)。

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

式中: R 为亚甲基蓝脱色率(%), A_0 为亚甲基蓝溶液初始吸光度值, A 为光催化降解后的亚甲基蓝溶液吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 沸石/ Cu_2O 复合光催化材料的表征

图 2 为试验制备的沸石/ Cu_2O 复合光催化材料的 XRD 分析图,为了证明沸石的结构,对天然沸石亦进行了 XRD 分析(图 2 B)。图 2 A 显示衍射峰峰位在 2θ 值为 29.56° 、 36.46° 、 42.28° 、 61.42° 及 73.60° ,其对应的晶面指数分别为 (110)、(111)、(200)、(220) 和 (311),这与 Cu_2O 的标准图谱基本一致,表明制备的 Cu_2O 纯度很高;图 2 C 与沸石原样(图 2 B)相比,在 36.64° 出现了新的衍射峰,该为 Cu_2O 特征峰,说明在沸石的孔隙间有 Cu_2O 生成,图 2-C 中的 Cu_2O 特征峰略有偏移(由 36.46° 变为 36.64°),这表明 Cu_2O 与沸石结合形成了沸石/ Cu_2O 复合光催化材料。

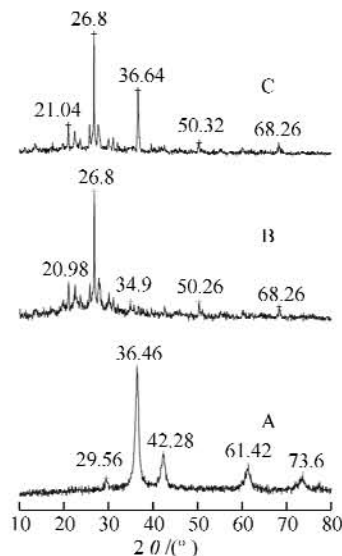


图2 Cu_2O 、沸石、沸石/ Cu_2O 复合材料 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of Cu_2O , Zeolite and Zeolite/ Cu_2O

注:A为 Cu_2O ;B为沸石原样;C为沸石/ Cu_2O 复合材料。

图 3 为沸石/ Cu_2O 复合光催化材料的 SEM 分析图。为了比较说明,对天然沸石亦进行了电镜扫描(如图 3 A)。从图 3 A 可以看出沸石为多孔状结构。由图 3-B 可知,所得产物为球形且颗粒较均匀,但粒径较大,约为 150~200 nm。图 3-C 为加入葡萄糖制得 Cu_2O 的 SEM 图,图 3-C 表明,加入葡萄糖后所制得的产物粒径较小,约为 50~100 nm。其主要是由于位阻效应,葡萄糖分子结构中的 OH 配体形成笼子,将 Cu^{2+} 包围,只有小分子的 OH^- 能自由渗透^[16]。图 3-D 为沸石负载 Cu_2O 的 SEM 图,由图 3 D 可知 Cu_2O 颗粒粒径均一,约为 50~100 nm,且大部分嵌入沸石的层孔之间。

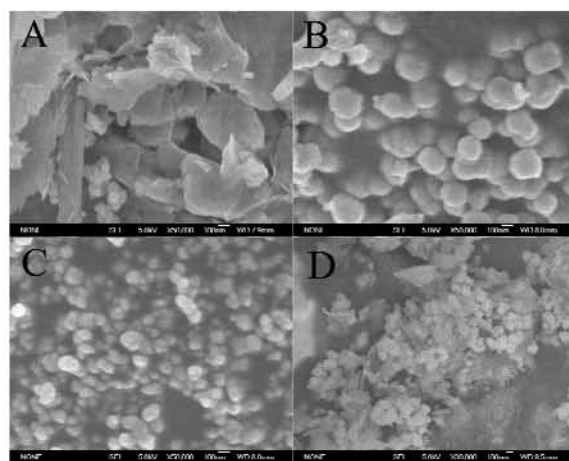


图3 沸石、 Cu_2O 、沸石/ Cu_2O 复合材料 SEM 图

Fig. 3 The SEM images of Zeolite, Cu_2O and Zeolite/ Cu_2O composite

注:A为天然沸石的 SEM 图;B为 Cu_2O 的 SEM 图;C为加入葡萄糖制得 Cu_2O 的 SEM 图;D为沸石负载 Cu_2O 的 SEM 图。

图 4 是在波长为 200~900 nm 范围内对 Cu_2O 、沸石及沸石/ Cu_2O 复合光催化材料进行紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱测试结果。

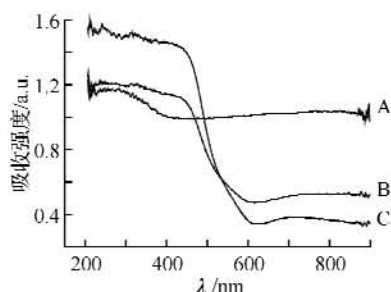


图 4 沸石, Cu_2O , 沸石/ Cu_2O 复合材料紫外-可见漫反射图

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflection spectra of Zeolite, Cu_2O and Zeolite / Cu_2O composite

由图 4 可知,沸石对 200~900 nm 范围光源基本无吸收性能(曲线 A), Cu_2O 的吸收范围在 450~600 nm 处(曲线 C),沸石/ Cu_2O 复合光催化材料吸收峰与 Cu_2O 相同,只是吸收强度较 Cu_2O 小(曲线 B)。由此可知,在可见光区范围内沸石对光无吸收率,而复合光催化材料对光的吸收率则大大增强,说明复合光催化材料对可见光的吸收性能有了极大的改善。

2.2 沸石/ Cu_2O 复合光催化材料对亚甲基蓝光降解实验

考察了沸石/ Cu_2O 复合光催化材料用量、光源和处理时间对亚甲基蓝降解效果的影响,经大量探索试验,选取沸石/ Cu_2O 复合光催化材料用量为 2.0 g/L,采用避光和卤素灯光照处理,考察了处理时间对亚甲基蓝溶液脱色效果的影响,实验结果如图 5 所示。

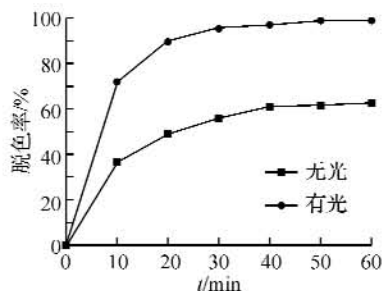


图 5 光源和光照时间对亚甲基蓝溶液降解率的影响
Fig. 5 Influence of light source and illumination time on the degradation of Methylene Blue solution rate

由图 5 可知,在避光黑暗处的亚甲基蓝脱色率较低,说明仅仅依靠吸附脱色,且在处理 40 min 左右接近吸附饱和,再增加处理时间其脱色率基本无变化;但在卤素灯照射处理后,亚甲基蓝的脱色率则大大增加,且随光照时间的增加,亚甲基蓝

脱色率逐渐增大,当处理 40 min 后亚甲基蓝脱色率趋于稳定。由此可见,试验所制备的沸石/ Cu_2O 复合光催化材料在可见光区范围内对亚甲基蓝有较好的光催化降解效果。

3 结 语

通过对制备的沸石/ Cu_2O 复合光催化材料 XRD、SEM、DRS 的表征分析可知,实验制备的 Cu_2O 产物纯度很高;形状为球形且颗粒较均匀,粒径约为 150~200 nm,而加入葡萄糖后,有利于形成更小颗粒的 Cu_2O (50~100 nm),纳米氧化亚铜均匀分布在沸石层孔之间;沸石/ Cu_2O 复合光催化材料吸收范围在 450~600 nm 处,表明 Cu_2O 与沸石制成复合光催化材料后,其在可见光区范围内对光的吸收率大大增强。

沸石/ Cu_2O 复合光催化材料在可见光区范围内对染料亚甲基蓝有较好的光催化降解作用,表明沸石负载型纳米 Cu_2O 光催化有望成为治理染料废水污染的有效途径之一。

参考文献:

- [1] Frank S N, Bard A J. Semiconductor electrodes Photoassisted oxidations and Photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO_2 electrodes [J]. J Am Chem Soc, 1977, 99(14): 4667-4675.
- [2] 魏明真, 霍建振, 伦宁, 等. 一种新型的半导体光催化剂——纳米氧化亚铜[J]. 材料导报, 2007, 21(6): 130-133.
- [3] 陈金毅, 刘小玲, 李阔轮, 等. 纳米氧化亚铜可见光催化分解亚甲基蓝[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2002, 36(2): 200-203.
- [4] 刘小玲, 陈金毅, 周文涛, 等. 纳米氧化亚铜太阳光催化氧化法处理印染废水[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2002, 36(4): 475-477.
- [5] 张丽, 杨迎春. 氧化亚铜可见光催化降解罗丹明 B 的初步研究[J]. 成都信息工程学院学报, 2006, 21(5): 711-714.
- [6] Nair M T S, Guerrero L, Arcas O L. Chemically deposited copper oxide thin films: structural, optical and electrical characteristics [J]. Applied Surface Science, 1999, 150: 143-151.
- [7] 刘明辉, 张丽莎, 贾志勇, 等. 化学浴沉积法制备纳米氧化亚铜薄膜[J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2006, 40(1): 75-78.
- [8] Chen Jin Yi, Zhou Pei Jiang, Li Jia Lin, et al. Depositing Cu_2O of different morphology on chitosan nanoparticles by an electrochemical method [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67: 623-629.

- [9] Chen Jin Yi, Zhou Pei Jiang, Li Jia Lin, et al. Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 72: 128 - 132.
- [10] 马丽丽, 余颖, 黄文姬, 等. 多元醇法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNTs}$ 复合材料的研究 [J]. 化学学报, 2005, 63: 1641 - 1645.
- [11] 钟爱国. 负载氧化亚铜可见光催化分解亚甲基蓝 [J]. 科学技术与工程, 2006, 6(17): 2733 - 2734.
- [12] 孙家寿. FMA 型沸石吸附剂制备及其在含磷铬废水处理中的应用 [J]. 非金属矿, 1995, (5): 40 - 42.
- [13] 孙家寿, 刘羽, 鲍世聪, 等. 天然沸石吸附剂除铅性能 [J]. 武汉化工学院学报, 1998, 20(3): 32 - 36.
- [14] 孙家寿, 刘新星. 天然沸石吸附剂处理含磷废水的研究 [J]. 离子交换与吸附, 1992, 8(1): 20 - 25.
- [15] 孙家寿, 冯晓丽. 复合无机 FMA 吸附剂处理含磷废水的研究 [J]. 武汉化工学院学报, 1992, (2): 33 - 38.
- [16] 余颖, 杜飞鹏. 纳米氧化亚铜的制备方法研究 [J]. 化学通报, 2004, 67: 1 - 6.

Study on preparation and performance of Cu_2O photocatalyst supported on Zeolite

CHEN Mao-rong, CHEN Jin-yi, ZHANG Wen-rong, ZHANG Jing, SUN Jia-shou

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With natural zeolite as carrier, the composite photocatalytic materials of zeolite/ Cu_2O were prepared by improved chemical deposits. The obtained products were analyzed by XRD and the SEM, and results indicated that Cu_2O with diameter of 50-100nm's disperse homogeneously in the zeolite aperture; Analysis of UV-vis diffuse reflection spectra displayed that the composite photocatalytic materials absorption range was about 450 600 nm, with halide lamp as the light source used, an photocatalytic degradation experiment on the Methylene blue solution was carried on. The experimental results indicated that prepared composite of zeolite/ Cu_2O had a good catalytic activity in the visible region.

Key words: zeolite; Cu_2O ; methylene blue; photocatalytic

本文编辑:张 瑞



(上接第 27 页)

Synthesis of multiwall carbon nanotubes by decomposition of methane over vanadium container catalysts

Zhang Meng-xiong, Zhang Ming, Wu Hong-te, Wu Ya-ping

(Department of Chemical Engineering, College of Technology & Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434020, China)

Abstract: MWNTs with high-graphitic degree have been synthesized by catalytic chemical vapour deposition of CH_4 over three vanadium containing catalysts ($2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ and $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$) at 800 °C. The morphologies and microscopic structure of the prepared MWNTs were characterized by SEM, HRTEM and Raman spectroscopy. The results indicated that MWNTs with high graphitic degree could be successfully prepared by using the vanadium containing bimetallic catalysts. In addition, high yield of multiwall carbon nanotubes could be obtained using $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ as catalyst, compared with $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ and $2\text{CoO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalyst. This result showed that $2\text{NiO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ catalyst has a higher catalytic activity among the three catalysts.

Key words: multiwall carbon nanotubes; scanning electron microscopy; Raman spectroscopy; high resolution transmission electron microscopy

本文编辑:张 瑞