

多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料 制备及催化性质研究*

王 悦,刘雅娟,王 越,杨朋飞,张 锋

(宝鸡文理学院 化学化工学院 陕西 宝鸡 721013)

摘 要 为了开发新型碳基复合光催化剂,以 AgNO_3 、 HCl 、 NaCl 、乙二醇等为原料,通过不同的合成体系,制备了多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合光催化材料。使用 X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对所得样品的组成和形貌进行了系统的表征,并通过光催化降解有机染料实验评价了所制备材料的光催化性能。研究表明:采用化学沉淀法、溶剂热还原法的制备方案最佳,复合材料外壁均匀的附着有较小颗粒的银和 AgCl,复合效果良好;所得多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料在 450min 对甲基橙的降解率约为 55%,具备一定的光催化活性。

关键词 多壁碳纳米管/(Ag/AgCl); 光催化; 甲基橙

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

**Research on the preparation and catalytic properties of multi-wall carbon nanotube/(Ag/AgCl)
composite materials***

WANG Yue, LIU Ya-juan, WANG Yue, YANG Peng-fei, ZHANG Feng

(Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721013, China)

Abstract: In order to develop new carbon-based composited photocatalyst, Multi-wall carbon nanotubes/(Ag/AgCl) composite photocatalytic materials were prepared with different synthesis systems, using silver nitrate, hydrochloric acid, sodium chloride and ethylene glycol as raw materials. By using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), the composition and morphology of the obtained samples were characterized, and the photocatalytic performance of material preparation were evaluated according to the degradation experiment results of organic dye. The results show that: The best experiment method was using chemical precipitation combined solvent thermal reduction process. the outer wall of multi-walled carbon nanotube materials composite outer wall uniform adhesion has small particles of silver and silver chloride. The composite materials have a certain photocatalytic activity according to the results of photocatalytic degradation of methyl orange, which can degrade nearly 55% amount methyl orange in 450min.

Key words: multi-wall carbon nanotube/(Ag/AgCl); photocatalysis; methyl orange

伴随社会经济发展需要,各种工农业产能不断增大,但随之而来带来各种生产污染,对环境造成不可恢复的影响,极大威胁了人类的生活环境。这类污染在以石油、化工、印染、造纸等行业中极为常见,其中危害最大的当属染料废水对环境的危害。这类染料废水进入水体之后难于分解,其中的有机物造成强烈致癌、致死、致残作用。目前,针对该类型废水污

染常用处理手段为加入化学催化剂分解、吸附剂吸附来降低染料废水中有机化合物的含量。但这些方法依然存在催化剂活性不高、吸附容量小等技术瓶颈,因此,合成性能优良的新型催化剂,建立更有效率的新型催化体系来实现低能耗、高实用性的废水中有机染料分子的高效降解技术一直是相关领域的热门研究问题。

光催化氧化法(Photocatalytic Oxidation)是一种高级氧化技术,该方法以外界光源作为能量来源,借助催化剂的作用,在光照条件下将有机物分解成为 CO_2 和 H_2O 。该项技术由于不添加任何添加剂,因此,不会产生二次污染,同时其氧化性强、适应性广,对多种有机物均有明显氧化效果,催化剂寿命长的特点,使其具有十分广阔的应用前景^[1-5]。该技术的

收稿日期 2020-05-08

基金项目 陕西省教育厅自然科学基础研究计划项目(18JK0049);宝鸡文理学院大学生创新创业训练计划资助项目(2017dc105);宝鸡文理学院重点项目(ZK2018028)

作者简介 王 悦(1998-),女,在读本科生。

通信作者 张 锋(1982-),男,博士生,副教授,主要从事生物催化与环境污染降解研究。

核心关键因素为光催化剂,催化剂的性能直接决定着最终降解效果。目前,存在的核心技术瓶颈在于催化剂的循环利用性能差,不易回收和催化过程中光生电子和空穴的过快复合而造成的效率低下的问题。因此,在具体研究过程中改善光催化剂循环利用性能、提高其可回收利用性、抑制抑制光生电子和空穴的复合等问题都需要进一步深入研究^[6-10]。碳材料具有大比表面积、导电性优良、化学性质稳定、制备过程简单工艺,将其作为光催化剂的负载基体,可在一定程度上避免催化过程中光生电子和空穴的过快复合问题,从而大大提高光能利用率。

本文以多壁碳纳米管为负载基质,采用原位合成法负载 Ag@AgCl 光催化材料,研究该催化剂的催化性能和稳定性,开发其在含有机染料废水处理中的应用。为进一步拓展有机染料废水的处理提供研究数据与理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AgNO₃、聚乙烯吡咯烷酮 K30、盐酸、NH₃·H₂O、甲基橙等试剂购于国药集团化学试剂有限公司,多壁碳纳米管购于南京先丰纳米公司,所用试剂均为分析纯,使用前未做进一步纯化。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);XPA 光化学反应仪(中国南京胥江机电厂);水浴恒温磁力搅拌器(常州高德仪器制造有限公司);TGL-16C 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂);DZF-6050 真空干燥箱(上海一恒仪器有限公司);BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)制备 配制 0.1mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液和 3mol·L⁻¹ 的 NH₃·H₂O 使两者混合,得到银氨溶液。称取 30mg 多壁碳纳米管材料,加入 2mL 超纯水后用超声分散均匀,将转移至配置好的银氨溶液中,搅拌 10min, 130℃反应 3h。r=6000r·min⁻¹ 台式高速离心机中离心 4min, 所得沉淀用超纯水、乙醇依次洗涤 3 次,倒入干净的表面皿中置于 60℃ 的干燥箱中干燥,得到多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料。

1.2.2 光催化活性测定 光催化反应过程在无其他光源干扰的暗箱中进行,所用的光源为可见光灯。将一定量的多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料倒入装

有 40mL 甲基橙溶(10mg·L⁻¹)的石英试管中,并不断搅拌同时用可见光灯对反应液进行光照,每隔一定时间取样。利用紫外-可见分光光度计测定甲基橙的浓度,从而计算甲基橙的降解率。溶液的甲基橙残留浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析与表征

图 1 所示为多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料 XRD 扫描图。图谱中 F 即为制得复合材料。

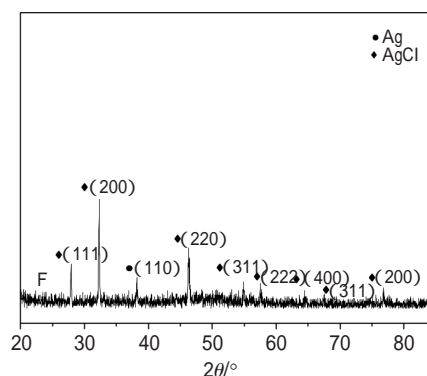


图 1 多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of multi-walled carbon nanotubes/(Ag/AgCl)composites

由图 1 可见,样品分别在 $2\theta=27.8^\circ$ 、 32.22° 、 46.22° 、 54.81° 、 57.56° 、 67.4° 、 74.5° 、 76.6° 处出现了明显尖锐的特征衍射峰,发现这些衍射峰为立方结构氯化银晶体的(111)型、(200)型、(220)型、(311)型、(222)型、(400)型、(331)型和(420)型晶面的特征衍射峰, $2\theta=38.12^\circ$ (110)型对应的是银单质的特征衍射峰,除了银纳米材料和 AgCl 纳米材料的特征衍射峰外,没有其他较为明显的杂质衍射峰,位置表明该物质为纯相的多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料。同时,峰形尖锐,表明结晶完整,这说明在 Ag 纳米颗粒和 AgCl 纳米颗粒的复合过程中,晶体结构并没有被破坏。表明 FeCl₃ 的加入将 Ag 单质氧化成为了 Ag⁺,证明该方法的可行性。

2.2 样品的电镜分析与表征

图 2(a、b)所示为(Ag/AgCl)复合材料的 SEM 图。

从图 2 中明显可以看出,较大颗粒的为 AgCl,在 AgCl 颗粒表面附着有较小尺寸的 Ag 纳米粒子,所以本实验制得的(Ag/AgCl)复合材料是由 Ag 直接负载在 AgCl 表面形成。图 2(c、d)所示为多壁碳纳米管的 SEM 图,从图中明显可以看出,多壁碳纳米管分散杂乱无序、直径较小、长短不一、相互缠绕,并

且可以看出所得产物为一维管状结构,碳纳米管外壁较为光滑,无明显附着物。

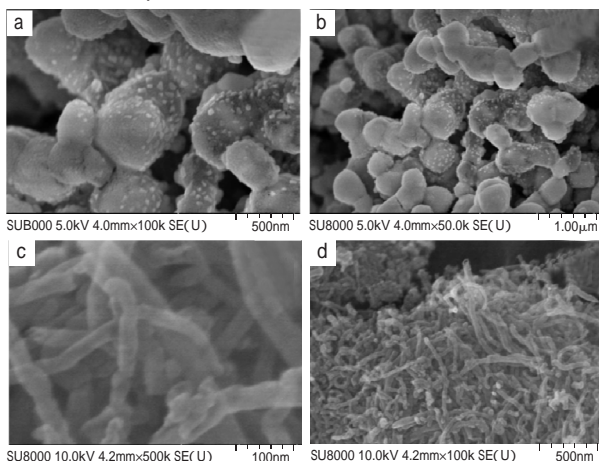


图 2 (Ag/AgCl)(a,b)与多壁碳纳米管(c,d)的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of (Ag/AgCl)(a,b) and multi-wall carbon nanotube(c,d)

图 3 为采用化学沉淀法、溶剂热还原法制备得到的多壁碳纳米管/Ag/AgCl 复合物的 SEM 图。

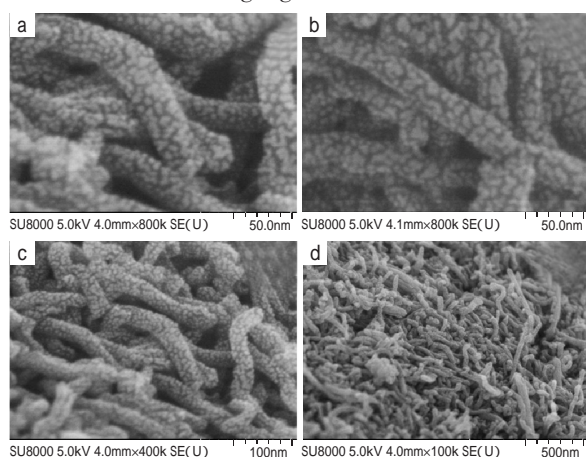


图 3 多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料的 SEM 照片
Fig.3 SEM images of multi-walled carbon nanotubes/(Ag/AgCl) composites

从图 3 中可以明显看出,多壁碳纳米管分散杂乱无序、直径较小、长短不一、相互缠绕,并且可以看出所得产物为一维管状结构,与图 2 对比分析可得,碳纳米管外壁上均匀的附着有较小颗粒的 Ag 和 AgCl,复合效果良好。

2.3 光催化降解有机染料甲基橙

图 4 通过对有机染料甲基橙进行可见光的条件下催化降解,对得到的多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料的光催化活性进行评价。

空白对照实验结果表明,多壁碳纳米管并无明显光催化效果。略微降低的甲基橙浓度来自于多壁碳纳米管对染料分子的吸附作用。而合成的复合材料随着光照时间的增加对甲基橙溶液的降解率明显

大幅度增加,在 450min 后对甲基橙的降解率达到 55%,说明多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料在可见光条件下具有一定的光催化效果。通过可见光光催化降解有机染料甲基橙实验,研究结果表明,制备得到的多壁碳纳米管/Ag/AgCl 复合材料在 450min 对甲基橙的降解率约为 55%,该复合材料在可见光下具备一定的光催化活性。

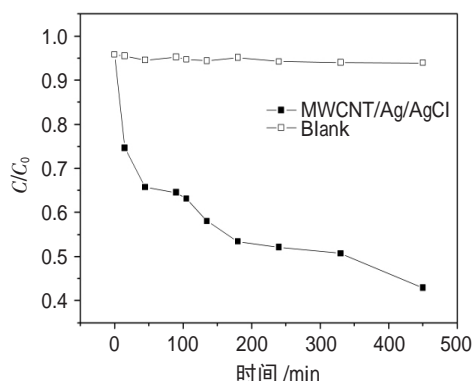


图 4 多壁碳纳米管/(Ag/AgCl)复合材料光催化降解甲基橙
Fig.4 Photocatalytic degradation of methyl orange by MWCNTS/(Ag/AgCl) composite

3 结论

(1)采用化学沉淀法+溶剂热还原法制备得到了多壁碳纳米管/Ag/AgCl 复合材料。XRD 图谱中有明显的银单质的特征衍射峰和 AgCl 的特征衍射峰出现,且没有其他较为明显的杂质衍射峰,表明该物质为纯相的多壁碳纳米管/Ag/AgCl 复合材料,SEM 结果表明,多壁碳纳米管外壁均匀的附着有较小颗粒的 Ag 和 AgCl,复合效果良好。

(2)制备得到的多壁碳纳米管/Ag/AgCl 复合材料在 450min 对甲基橙的降解率约为 55%,该复合材料在可见光下具备一定的光催化活性。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Zhe Ye, XIAO Fei, GUO Yun Long, *et al.* One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-Graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,(5):2227-2233.
- [2] 丁真真. Fenton 试剂氧化苯酚废水和橡胶工业废水的研究[D]. 甘肃:西北师范大学,2007.27-38.
- [3] AWAZU K, FUJIMAKI M, ROCKSTUHL C, *et al.* A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 1676-1680.
- [4] 彭晓云. 超声-Fenton 试剂氧化耦合处理染料废水的研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.

(下转第 10 页)

应,形成了一种新的高分子聚合物。

3 结论

(1)红外分析表明,CMC 及铝、锌两种金属离子与聚硅酸发生了相互作用,生成了一种新的高分子聚合物。

(2)PSAZS-CMC 对分散大红 GG、分散棕 S3R、分散蓝 FBL 3 种染料废水的脱色工艺条件为:在废水初始浓度为 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PSAZS-CMC 的投加量为 $2\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,最优 pH 值条件下,脱色率分别为 96.13%、92.81%和 94.79%。

(3)废水中无机盐的存在降低了 PSAZS-CMC 的脱色性能,且随盐浓度的增加而逐渐增强。处理染料废水时,需关注盐的浓度,必要时进行脱盐处理。

参 考 文 献

- [1] 魏亮,陈小光,黄波,等.偶氮染料废水厌氧生物脱色强化[J].纺织学报,2018,39(8):83-87.
- [2] 曹金,丁耀彬,唐和清.纳米铜膜高效快速催化还原染料废水脱色[J].环境工程学报,2018,12(2):448-453.
- [3] 孙树青,孙丰凯,梁爽,等.一种无机复合絮凝剂的制备及其对染料废水的处理[J].山东大学学报(工学版),2018,48(2):128-133.
- [4] 胡萃,黄瑞敏,谢春生,等.印染废水回用中除盐技术的应用[J].印染助剂,2006,(9):34-36.
- [5] MARTINS L R, BAETA B E L, GURGEL L V A, *et al.* Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 65:454-462.
- [6] Lama Sanjaya, Muylaert Koenraad, Karki Tika Bahadur *et al.* Flocculation properties of several microalgae and a cyanobacterium species during ferric chloride, chitosan and alkaline flocculation[J]. Bioresource Technology, 2016, 220:464-470.
- [7] 王润楠,张浩,连丽丽,等.聚硅酸铝镁-羧甲基纤维素钠复合絮凝剂的制备及应用[J].精细化工,2017,34(9):1044-1050.
- [8] 左卫元,仝海娟,欧阳辉祥,等.聚氯化铝/聚丙烯酰胺复合絮凝剂处理染料废水的研究[J].工业安全与环保,2018,44(1):18-20,3.
- [9] 刘玲玲,刘峻光,贾珍珍,等.氧化石墨烯对亚甲基蓝废水的絮凝效果研究[J].华南师范大学学报(自然科学版),2018,50(4):55-61.
- [10] 吴涛,刘玉民,李家俊.无机盐对有机高分子聚合物絮凝性能影响研究[J].工业水处理,2015,35(6):71-74.
- [11] 任二辉,朱哲真,王树根,等.疏水化 β -CD 基阳离子聚电解质的合成及脱色性能[J].功能高分子学报,2013,26(4):381-387.
- [12] 陈晶.聚硅酸铝铁的制备与性能研究[D].东北石油大学,2017.
- [5] AO Yan Hui, TANG Hong, WANG Pei Fang, *et al.* Deposition of Ag@AgCl onto two dimensional square-like BiOCl nanoplates for high visible-light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2014, 131:74-77.
- [6] YAN Jun, WEI Tong, SHAO Bo, *et al.* Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance[J]. Carbon, 2010, 48:487-493.
- [7] LIU Ping Gui, GONG Ke Cheng, XIAO Peng, *et al.* Preparation and characterization of poly(vinyl acetate)-intercalated graphite oxide nanocomposite[J]. Journal of Materials Chemistry, 2000, 10(4):933-93.
- [8] 李俊生,姜黎明,穆德颖,等. Cu_2O /石墨烯复合光催化处理甲基橙废水的效能分析[J].中国给水排水,2016,(3):75-78.
- [9] ZHANG Zhe Ye, XIAO Fei, GUO Yun Long, *et al.* One-pot self-assembled three-dimensional TiO_2 -graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013,(5):2227-2233.
- [10] LI Ying Ying, DING Yi. Porous Ag Cl/Ag nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114:3175-3179.

(上接第 03 页)