

分光光度法研究膨润土负载型 光催化剂降解亚甲基蓝^①

杨莹琴^② 陈慧娟

(信阳师范学院化学化工学院 河南省信阳市长安路 237 号 464000)

摘 要 以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{SnCl}_4$ 和膨润土为原料, 采用沉淀法制备膨润土负载 ZnO/SnO_2 光降解催化剂, 用 XRD 对其结构进行了表征。在可见光下对亚甲基蓝染料废水进行降解实验, 讨论了影响亚甲基蓝降解的主要因素。结果表明, 光降解催化剂具有优良的光催化活性, 在可见光下对浓度为 10mg/L 亚甲基蓝, 30min 降解率达到 99.5% 。

关键词 膨润土; 负载型光催化剂; 降解; 甲基蓝

中图分类号: O657.32; O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1930-03

1 引言

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 和 CdS 等半导体作为光催化剂具有价廉、环境友好、无二次污染且能深度矿化有机物等特点, 被研究人员广泛关注。虽然这些半导体表现出较高的催化活性, 但也存在一些缺点, 这些宽禁带半导体材料在紫外光辐照下才能激发, 限制了光能的利用, 而且难以回收再利用。为拓展光响应波长, 充分利用太阳光, 通常采用复合掺杂不同半导体^[1], 但仍解决不了回收问题, 因此负载型光降解催化剂是目前研究的热点。膨润土具有很大的比表面积, 优良的吸附性能和离子交换性能, 可以成为光催化剂牢固负载和均匀分散的载体。

本课题组把复合半导体负载于吸附性能优良却价廉的膨润土上, 制得负载型自然光光降解催化剂, 并对亚甲基蓝溶液进行光催化降解实验。

2 实验部分

2.1 主要试剂

硝酸锌(分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 四氯化锡(分析纯, 天津市华裕经济贸易有限公司); 十二烷基苯磺酸钠(SDBS, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 亚甲基蓝(分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 有机膨润土(信阳华兴膨润土有限公司)。实验用水为蒸馏水。

2.2 主要仪器

D8/Advance X 射线衍射仪(德国 Brucker 公司); 754 型分光光度计(四川仪表九厂); 80-3 大容量离心机(江苏金坛市中大仪器厂); SHA-C 水浴恒温振荡器(江苏金坛市中大仪器厂)。

① 河南省科技厅科技攻关项目(082102350035)

② 联系人, 手机: (0) 13673768591; E-mail: yyqxy@sohu.com

作者简介: 杨莹琴(1962—), 女, 河南省济源市人, 教授, 主要从事水处理方面的研究工作。

收稿日期: 2010-09-23; 接受日期: 2010-11-07

2.3 光催化剂的制备

称取 13.6g 有机膨润土, 放入 250mL 烧杯中, 加入 136mL 蒸馏水, 用电动搅拌器搅拌均匀。固定膨润土比例为 90%, 根据复合材料中 ZnO 和 SnO₂ 不同摩尔比要求, 投加相应的 Zn(NO₃)₂ 和 SnCl₄, 同时加入 5% 的 SDBS 溶液, 在剧烈搅拌下使表面活性剂形成微乳颗粒, 用 NaOH 调节控制 pH 为 7—8, 在 60℃ 恒温水浴中反应 1h。反应完毕后取出, 用水洗涤过滤, 于干燥箱中 80℃ 下干燥 6h。将干燥后的催化剂样品研磨过筛(200 目), 于箱式电炉中, 将样品在 500℃ 下焙烧 2h, 制得光降解催化剂。

2.4 光降解实验

称取干燥的光降解催化剂 0.2g 于 250mL 具塞锥形瓶中, 加入浓度为 20mg/L 的 25mL 亚甲基蓝溶液, 在自然光下进行降解实验, 30min 后, 离心分离 30min(转速 8000r/min), 用分光光度法测定亚甲基蓝溶液的残余浓度。用下式计算降解率:

降解率 = (1 - A/A₀) × 100%

式中: A——降解后废水溶液的吸光度;
A₀——原废水溶液的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 光降解催化剂 XRD 分析

图 1 表明, 相对于有机膨润土, 光降解催化剂的主要特征衍射 d(001) 峰的强度明显降低, 表明结构受到一定破坏, 结晶度降低。另外, 光催化剂在 XRD 图上没有 ZnO 和 SnO₂ 晶相的特征衍射峰, 说明负载的 ZnO 和 SnO₂ 不是简单地与膨润土加和在一起, 可能是与其进行了某种方式的结合, 形成了新的物相或无定形状态^[2]。

3.2 不同 ZnO/SnO₂ 摩尔比对降解率的影响

保持其他条件不变, 投加不同 ZnO/SnO₂ 摩尔比的复合光催化剂, 30min 后测定吸光度, 结果如图 2。

图 2 表明: ZnO 对 SnO₂ 的摩尔比为 2:1 时的样品, 复合光催化剂的光催化活性最好。不同比例的二者复合后形成的能带宽度不同, 对光的吸收激发能力不同。ZnO 和 SnO₂ 的摩尔比为 2:1 时的样品能带宽度相对而言较宽, 使导带电位更负, 价带电位更正, 从而获得更强的氧化还原能

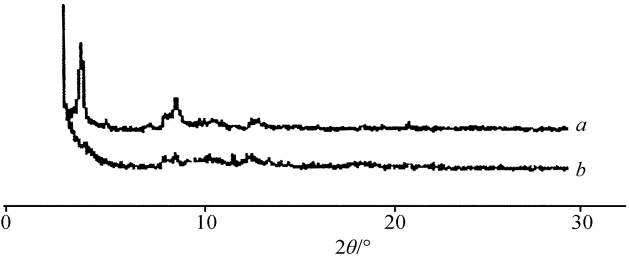


图 1 ZnO/SnO₂/有机膨润土光降解催化剂的 XRD 图
a——有机膨润土; b——光降解催化剂。

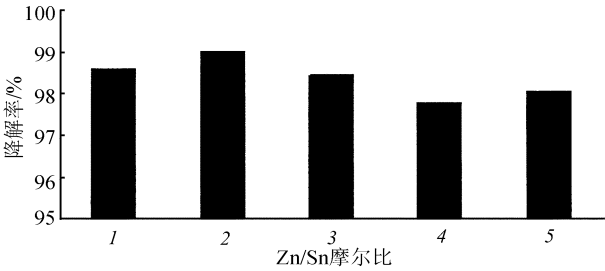


图 2 不同 ZnO/SnO₂ 摩尔比对降解率的影响
1——3:1; 2——2:1; 3——1:1; 4——1:2; 5——1:3。

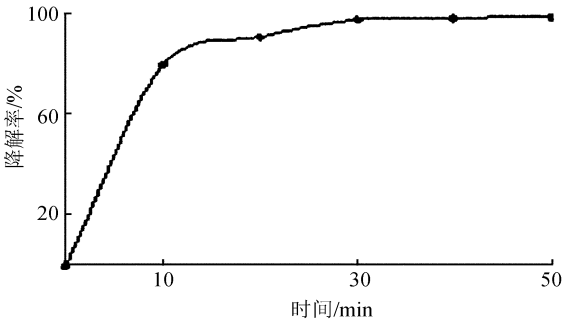


图 3 光照时间对降解率的影响

力,且半导体的界面势垒增加,减少了电子在表面的积累和空穴的进一步复合^[3],因此具有较高的光催化活性。

3.3 光照时间对降解率的影响

保持其他条件不变,改变光照时间进行降解实验,结果如图 3 所示。

图 3 表明,随着光照时间的延长降解率迅速增加,30min 后再延长光照时间,降解率上升缓慢,因此,光照亚甲基蓝的时间控制为 30min。

3.4 亚甲基蓝溶液浓度对降解率的影响

保持其他条件不变,改变亚甲基蓝溶液的浓度并进行降解实验,结果如图 4 所示。

图 4 表明,随亚甲基蓝溶液浓度的增大,光降解效率降低。在亚甲基蓝溶液的浓度为 10mg/L 时,光降解率可达到 99.5%,但当亚甲基蓝溶液浓度高达 50mg/L 时,光降解率仍可达到 92.6%。

4 结论

利用沉淀法制备了膨润土负载 ZnO/SnO₂ 光降解催化材料。当有机膨润土的量为 90%,ZnO/SnO₂ 摩尔比为 2:1,光降解催化剂处理 10mg/L 的亚甲基蓝染料模拟废水,30min 降解率可高达 99.5%。

参考文献

- [1] Cheng B, Samulski E T. Hydrothermal Synthesis of One-Dimensional ZnO Nanostructures with Different Aspect Ratios[J]. *Chem. Commun.*, 2004, **21**(8): 986—987.
- [2] 王红斌, 施金榆, 宁平等. 膨润土负载型固体酸的制备、表征及催化乙酰水杨酸合成反应[J]. *应用化学*, 2009, **26**(2): 182—186.
- [3] 牟柏林, 侯天意, 霍丽娟等. 天然沸石负载 ZnO/SnO₂ 复合半导体的光催化活性[J]. *硅酸盐学报*, 2005, **33**(11): 1366—1370.

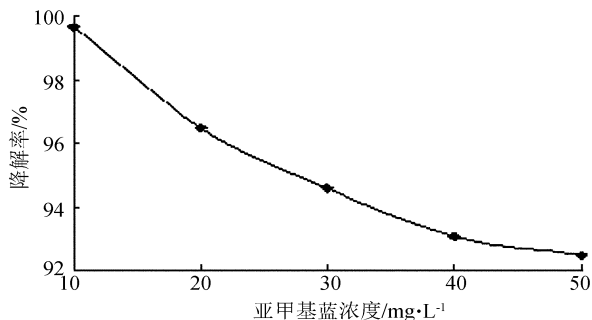


图 4 亚甲基蓝溶液初始浓度对降解率的影响

Degradation of Bentonite Load with Photocatalyst on Methylene Blue by Spectrophotometry

YANG Ying-Qin CHEN Hui-Juan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan 464000, P. R. China)

Abstract The bentonite loaded with ZnO/SnO₂ photocatalyst degradation were prepared by precipitation method with Zn(NO₃)₂, SnCl₄ and bentonite as the raw materials. The structures were characterized by XRD. The degradation experiment for visible light on the methylene blue dye wastewater was studied. The effect of major factors on the degradation of methylene blue were discussed. The catalysts have good photocatalysis activity. The degradation rate for methylene blue reached 99.5% at methylene blue concentration of 10mg/L under visible light for 30min.

Key words Bentonite; Load with Photocatalyst; Degradation; Methylene Blue