# 紫外吸收光谱法研究 ZnO/碳纳米管复合材料催化降解偶氮染料

徐 静,宋小杰,魏先文

安徽师范大学化学与材料科学学院,安徽省功能性分子固体重点实验室,安徽 芜湖 241000

摘 要 以 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 和酸化多壁碳纳米管为原料采用水热法合成了 ZnO/碳纳米管复合材料,产物经 X 射 线粉末衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)表征,表明六方晶相的 ZnO 颗粒大小约为 28 nm。紫外吸收光 谱研究表明,该复合材料在太阳光照下具有较高的光催化降解偶氮染料的活性。探究了光照时间、催化剂 用量、染料浓度以及不同的染料结构等因素对催化效率的影响,结果表明随光照时间的延长,偶氮染料位 于 400 nm 的特征峰强度逐渐减弱,且偶氮染料的降解呈准一级的反应。该复合材料对三种染料:酸性橙、 酸性大红、酸性嫩黄的溶液都具有较好的降解能力,反应速率分别为 0.09,0.28,0.22 mg·L<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>, 此光催化降解速率的差异是由于偶氮染料分子中有机官能团的不同所造成。当选用最优条件时,该复合材 料可以迅速降解染料,且经过五次循环后,其催化效率仍高于 50%。

关键词 ZnO;碳纳米管;偶氮染料;吸收光谱;光催化 中图分类号:O657.3 文献标识码:A 文章编号:1000-0593(2007)12-2510-04

## 引 言

光催化氧化技术作为一项环境友好技术,在处理有毒、 难降解有机污染物方面所表现出的优势得到人们的广泛关 注。研究表明、半导体的光催化活性随着颗粒粒径的减小而 增大,特别是当半导体颗粒的晶体小于 10 nm 时,由于电荷 载体的量子尺寸效应, 电子与空穴更易被高效捕获, 从而具 有较高的光催化活性<sup>[1,2]</sup>。目前,研究最多的是 TiO<sup>[3]</sup>,因 其化学性质稳定, 难溶无毒, 成本低, 是理想的催化剂。卤 代烃、有机酸、染料、表面活性剂等可被 TiO2 光催化有效 降解,生成无机小分子。而 ZnO 与 TiO<sub>2</sub> 的带隙相同 (E=3, 2eV),纳米 ZnO<sup>[4]</sup>也具有光催化性能,且可以以太阳光为光 源来降解有机污染物<sup>[5,6]</sup>。粉末状的光催化剂使用后难以与 溶液分离和循环使用,因此纳米光催化剂的固载化显得特别 重要,设计制备大孔径、高比表面积、对催化剂固载量多且 对其活性影响小、耐冲击性能好的载体是关键支撑条件之 一。近年发现的碳纳米管<sup>[7]</sup>具有独特的结构和性能<sup>[8,9]</sup>,是 理想的催化剂载体[10-20]。本文用碳纳米管作模板,以 Zn(NO3)2为原料,利用水热法制备了 ZnO/碳纳米管复合材 料,并考查了该纳米催化剂在太阳光下降解偶氮染料的紫外 吸收光谱分析,拓展了碳纳米管作为催化剂载体的研究。

1 实验部分

1.1 实验用品和仪器

多壁纳米碳管(深圳纳米港), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(A. R),酸性嫩 黄(A. R),酸性大红 G(A. R),酸性橙(A. R)。

主要仪器: HITACHI U-4100 紫外-可见/近红外分光光 度计;日本 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪,采用 Cu 靶(K, = 0.154 06 nm),工作电压 40 kV,电流 30 mA。 HITACHI H600 型透射电子显微镜。

- 1.2 制备催化剂
- 1.2.1 碳纳米管的酸化

将 500 mg 多壁碳纳米管放入浓 HNO<sub>3</sub> (68 %, 100 mL) 中回流 24 h, 冷却后用水稀释酸化的碳管, 并调节 pH 值至 7.0, 过滤, 用水洗涤, 最后将此酸化的碳管放入(100) )恒 温烘箱中干燥 12 h。

1.2.2 催化剂的制备

将酸化的碳管 300 mg 与饱和 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液 10 mL 混 合放入高压反应釜中,在 100 下反应 4 h 后,取出混合物 过滤,洗涤并在烘箱中(80) (低温干燥、研磨粉碎后放入管 式电阻炉中,在氩气保护下煅烧到 500,并在此温度下保 持 2 h,可得 ZnO/碳纳米管复合光催化剂,用 XRD 和 TEM

作者简介:徐 静,女,1981年生,安徽师范大学化学与材料科学学院硕士研究生 \*通讯联系人 e-mail:xwwei@mail.ahnu.edu.cn

收稿日期: 2006-09-02,修订日期: 2006-11-28

基金项目:国家自然科学基金项目(20271002,20490217,20671002),安徽省优秀青年科技基金项目(04046065)和安徽省教育厅科技创新团 队项目(2006 KJ 006 TD)资助

进行表征。

## 1.3 光催化实验

配制不同浓度的染料溶液,以酸性嫩黄(20,40,80, 160 mg·L<sup>-1</sup>)为例,取每种浓度的染料溶液 25 mL 放入锥 形瓶中,再各取 40 mg 催化剂放入其中,磁力搅拌,置于室 外太阳光下照射进行反应。每隔 2 或 3 min 取样测试,在 UV-NIR 分光光度计上将其 A — 曲线进行全波段(200~850 nm)扫描,进行分析。

再配制三种不同的染料溶液(浓度均为 20 mg ·L<sup>-1</sup>)酸 性嫩黄、酸性大红、酸性橙,各取 25 mL 染料溶液放入锥形 瓶,并各加入 40 mg 催化剂,磁力搅拌,重复上述实验。

在 25 下,用分光光度计测定溶液浓度的变化,光催 化效率 D(即脱色降解率)按下式计算。

$$D = (A_0 - A)/A_0 \times 100 \%$$

式中: A<sub>0</sub> 为光催化前的吸光度; A 为光照时间 t 后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

3.1 纳米复合光催化剂表征
样品的透射电镜图如图1所示。



Fig. 1 TEM image of the sample

可看出 ZnO 颗粒大部分包裹在碳纳米管的管外,根据 比例可知这些粒子的直径大小约为 27.5 nm,并有团聚现 象。从插入的选区电子衍射图中可以得出 ZnO 颗粒属于六 方晶相。

图 2 为反应产物的 X 射线粉末衍射(XRD)图。图中含有 碳纳米管(2 = 25.96 )和 ZnO 的衍射峰。ZnO 的各个衍射峰 与标准六方晶型 ZnO 的衍射峰的峰位相符,对应的晶面分 别是(100),(002),(101),(102),(110),(103),(200), (112),(201)。表明所制备的样品中含有六方晶型 ZnO 微 晶,且样品纯度较高。根据谢乐公式可计算出 XRD 图中 3 个 最强峰(100),(101),(002)所对应的粒子大小分别为 27.8, 27.1 和 28.9 nm,与电镜图所示的粒子大小相符合。

## 2.2 光催化降解

#### 2.2.1 酸性嫩黄浓度对降解效果的影响

当实验中催化剂用量为 40 mg,其他条件相同时,只改 变酸性嫩黄溶液初始浓度来考察其脱色降解率,变化如图 3 所示。



Fig. 3 Effect of initial dye concentration on the photocatalytic decomposition of acid light yellow

1: 20 mg • L<sup>-1</sup>; 2: 40 mg • L<sup>-1</sup>; 3: 80 mg • L<sup>-1</sup>; 4: 160 mg • L<sup>-1</sup>

从图中可看出,酸性嫩黄溶液初始浓度越高,达到相同 降解率所需要反应的时间越长,即其降解率较低。这是因为 初始浓度过高会影响透光率,降低了光子到达催化剂表面的 机会。

2.2.2 光照时间对降解效率的影响

取浓度为 80 mg · L<sup>-1</sup>的酸性嫩黄溶液,在其他条件相同下研究不同光照时间的 — A 如图 4 所示。



Fig 4 Effect of time on the photocatalysis reaction  $a: 0 \min; b: 6 \min; c: 12 \min, d: 22 \min; e: 37 \min; f: 52 \min$  可见随着光照时间的延长,酸性嫩黄的特征吸收峰400 nm 处强度逐渐减弱,到52 min 时它的特征峰可消失,但溶 液中仍存在一些芳香族中间产物,因为在小于250 nm 区域 仍有较强的吸收峰存在。表明此染料的一N—N— 键是易 被攻击的活性位点。另外对照实验发现,当仅使用酸化的碳 纳米管光照时,染料溶液吸光度不变,不能降解,表明酸化 的碳纳米管不具有光催化性能。

#### 2.2.3 催化剂对不同染料的降解比较

选择酸性橙,酸性大红,酸性嫩黄三种染料溶液进行光 降解实验。

将三种染料均配制成浓度为 20 mg ·L<sup>-1</sup>的溶液,同时 取 40 mg 催化剂放入锥形瓶,置于太阳光下照射,三者的降 解率变化如图 5。



Fig. 5 Effect of different dye on the photocatalytic efficiency

1: Acid light yellow; 2: Acid orange; 3: Acid bright red



Fig. 6 Effect of catalyst amounts on the photocatalytic decomposition of Acid light yellow



-7

可以看出,在此光催化反应条件下,催化剂对酸性橙、 酸性大红、酸性嫩黄三种染料的溶液都具有较好的降解能 力,都是准一级反应,反应速率分别为0.09,0.28,0.22 mg ·(L ·min<sup>-1</sup>)。由于染料分子中有机官能团不同,造成了光 催化降解速率的差异。

#### 2.2.4 催化剂用量的影响

随着催化剂用量增加,酸性嫩黄溶液脱色的表观反应速 度加快,从图6可以看出,加入50和100mg催化剂在5min 后催化效果几乎相同,故催化剂质量再增大,表观反应速度 几乎不再增加。

2.2.5 催化剂的可循环性

将染料反应后褪色的溶液除去,回收的光催化剂再次与酸性嫩黄溶液反应,染料溶液仍能被其降解。重复此过程 5 次,ZnO/碳纳米管复合催化剂同样可使染料降解。但完全降 解所需的时间不同,图 7 表示 5 分钟后染料的降解率变化曲 线,可见降解效率随循环次数的增加而降低,但仍在 50 %以 上。



Fig 7 Effect of the numbers of Acid light yellow

## 3 结 论

ZnO/碳纳米管复合催化剂可以很好地降解有机偶氮染料,其中起作用的是纳米 ZnO。它受到太阳能的辐射后,价带的电子被激发到导带,价带便生成空穴 h<sup>+</sup>,而 h<sup>+</sup>本身是强氧化剂,可把各种有机物通过一系列的氧化过程最终完成 对有机物的降解<sup>[6]</sup>。催化剂的催化效率与染料的初始溶液浓度、光照时间、不同偶氮染料的结构及催化剂的用量有关。 实验表明此种催化剂具有可循环性,只是降解效率有所降低。

#### 凌考文献

- [1] Taborda A V, Brusa M A, Grela M A. Applied Catalysis A: General, 2001, 208: 419.
- [2] Makarova O V, Rajh T, Thurnaure M C. Environmental Science Technology, 2000, 34: 4797.
- [3] ZHAO Jin-wei, YUAN Min, LIU Xiao-heng(赵金伟, 袁 敏, 刘孝恒). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1677.
- [4] CHEN Yourcun, ZHANG Yuan-guang(陈友存, 张元广). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1032.
- [5] ZHANGLi-de, MOU Ji-mei(张立德, 牟季美). Nanomaterials and Nanostructures(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2001. 59, 88.
- [6] DING Shi-wen, ZHANG Shao-yan, LIU Shu-juan, et al (丁士文,张绍岩,刘淑娟,等). Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 2002, 18(10): 1015.
- [7] Ijima S. Nature, 1991, 354: 56.
- [8] Ding R G, Lu G Q, Yan Z F, et al. J. Nanosci. Nanotechnol., 2001, 1:7.
- [9] Ajayan P. M. Chem. Rev., 1999, 99: 1787.
- [10] PU Ling-yu, LI Yong-dan(朴玲钰, 李永丹). Chemical Industry and Engineering(化工进展), 2001, 20(11): 18.
- [11] WU Xiao-li, YUE Tao, LU Rong rong, et al (吴小利, 岳 涛, 陆荣荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(10): 1595.
- [12] Planeix J M, Coustel N, Coq B, et al. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 7935.
- [13] Xue B, Chen P, Hong Q, et al. J. Mater. Chem., 2001, 11: 2378.
- [14] Van Steen E, Prinsloo F F. Catal. Today, 2002, 71: 327.
- [15] Baleiz !?o C, Gigante B, Garcia H, et al. J. Catal., 2004, 221:77.
- [16] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. Carbon, 2004, 42: 423.
- [17] Qian W Z, Liu T, Wei F, et al. Carbon, 2003, 41: 846.
- [18] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, et al. Carbon, 2002, 40: 791.
- [19] Wu H Q, Wei X W, Shao M W, et al. J. Mater. Chem., 2002, 12: 1919.
- [20] Jiang L Q, Gao L. Mater. Chem. Phys., 2005, 91: 313.

## Study on Photocatalytic Decomposition of Azo-Dyes by ZnO/ Carbon Nanotubes Composites by UV-Vis Spectroscopy

XU Jing, SONG Xiao-jie, WEI Xian-wen\*

College of Chemistry and Materials Science, Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China

Abstract ZnO/ carbon nanotubes composites were prepared by hydrothermal treatment of the mixture of zinc nitrate and acidtreated multiwalled carbon nanotubes and characterized by transmission electron microscope (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The TEM image indicated that ZnO nanoparticles with a diameter about 28 nm covered the carbon nanotubes. The XRD pattern shows that ZnO nanoparticles attached to the MWNTs exhibit a hexagonal phase. The diffraction peaks can be assigned to (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) and (201) planes of the crystalline ZnO, respectively. The average size of the crystalline ZnO, calculated from the half-width of the (100) diffraction peak by the Scherrer equation, is 27. 8 nm, which accords with the TEM observation. The ZnO/ carbon nanotubes composites were used as a photocatalyst under sunlight for the decomposition of azo-dye, which was studied by UV-Vis spectroscopy. The effects of the illumination time, catalyst amount, initial dye concentration and the different structures of the dye on the photocatalytic process were investigated. It was noted that the intensity of the absorption peak corresponding to the azo-dye decreased rapidly at 400 nm during the photolysis process and the decomposition of azo-dye was a quasi-first order reaction. The decomposition rates for azo-dyes such as acid orange, Acid bright red, Acid light yellow are 0.09, 0.28 and 0.22 mg  $\cdot L^{-1} \cdot \min^{-1}$ , respectively, which maybe resulted from their different functional groups. It can be stated that the complete removal of color, after selection of optimum operation parameters, can be achieved in relatively short time by using ZnO/ carbon nanotubes composites. After recycling 5 times, the catalyst still has more than 50 % efficiency.

Keywords Zinc oxide; Carbon nanotubes; Azo-dye; Absorption spectroscopy; Photocatalysis

\* Corresponding author

(Received Sep. 2, 2006; accepted Nov. 28, 2006)