

纳米 MnO_2 /羧甲基纤维素复合膜制备及光催化降解罗丹明 B 性能研究

胡 月 李 盼 吕宏凌 汪明旺 陈金庆*

(中国石油大学(华东),化学工程学院,青岛 266580)

摘 要 采用溶胶-凝胶法结合流延包覆方法制备纳米二氧化锰(MnO_2)/羧甲基纤维素(CMC)复合膜(纳米 MnO_2 /CMC 复合膜),并对样品进行测试,复合膜催化剂呈 MnO_2 颗粒状自然堆积,颗粒间无团聚,表面光滑,纳米直径 $20\text{nm}\pm 5\text{nm}$,是高量子活性纳米 MnO_2 , MnO_2 的含量为 28.6%(wt,质量分数)。纳米 MnO_2 /CMC 复合膜具有聚合物 CMC 的强溶胀吸附性和纳米 MnO_2 光催化活性,对催化降解罗丹明 B 印染废水效果明显。研究结果表明,在温度为 20°C , $\text{pH}=4.0$,罗丹明 B 溶液浓度为 100mg/L ,复合膜用量为 0.75g/L 条件下,罗丹明 B 溶液的降解率达 86.6%,吸附容量为 8.09mg/g ,处理后废水中的罗丹明 B 含量低于 0.1mg/L ,达到染料废水排入城镇下水道水质标准。

关键词 纳米二氧化锰,羧甲基纤维素,罗丹明 B,光催化

Preparation of nano- MnO_2 /CMC composite film and its photocatalytic performance for degrading rhodamine B

Hu Yue Li Pan Lv Hongling Wang Mingwang Chen Jinjing

(Department of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580)

Abstract Nano- MnO_2 /CMC composite film was prepared by sol-gel combined with cast coating method. The results showed that the composite catalysts grown naturally in the form of particles and there was no agglomeration among the particles. With a smooth surface and a nanometer diameter of $20\text{nm}\pm 5\text{nm}$, it was a highly quantum active nano- MnO_2 with the MnO_2 content of 28.6%(wt, mass fraction). The composite films combined the strong swelling and adsorbability of the polymer by water and the high photocatalytic activity of nanometer MnO_2 , and the films presented obvious photocatalytic efficiency for degrading rhodamine B wastewater. The concentration of wastewater and catalyst dosage were exhibited on the degradation rate of rhodamine B solution and the equilibrium adsorption capacity. The results shown that when the temperature was 20°C , $\text{pH}=4.0$, the concentration of rhodamine B solution was 100mg/L and the amount of composite film was 0.75g/L , the degradation rate of rhodamine B solution can be 86.6% with the adsorption capacity of 8.09mg/g . Finally, the discharge of rhodamine B in the treated wastewater was lower than 0.1mg/L , which met the water quality standard for sewage discharge into urban sewers.

Key words nano- MnO_2 , carboxymethyl cellulose, rhodamine B, photocatalysis

随着水资源污染的急剧增加,严重破坏了生态环境。去除水中有机污染物的常规方法对有毒且难生物降解的有机物,已经难以达到排放标准^[1]。而高级氧化技术是在光、电、氧化剂作用下,由过渡金属类催化剂等产生强活性的自由基(如 $\cdot\text{OH}^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$)^[2]。这些自由基具有无差别氧化特性,对任意有机物都有氧化降解的特性,通常将其分解为二氧化碳(CO_2)和氧化氢(H_2O)等无机分子^[3]。催化剂

纳米功能化是高级氧化技术应用的一个关键研究方向。纳米结构具有大比表面积、高活性位点、强选择性和易制备等优点。但纳米催化剂由于粒径小、表面密度低,在工业应用中难以分离,易产生二次污染。将纳米催化剂与亲水性有机载体复合形成功能化材料,维持纳米结构原有催化活性,并增加复合基底的吸附-催化协同效应,可有效分离回收利用纳米催化剂,避免其二次污染^[4-5]。

基金项目:国家自然科学基金项目(51173203);中央高校基本科研业务费专项资(27R1204004A)

作者简介:胡月(1995-),女,硕士,研究方向为纳米功能材料及光催化机理。

联系人:陈金庆(1977-),男,博士,副教授,研究方向为分离技术、功能材料和系统工程。

羧甲基纤维素(CMC)是一种无毒且资源丰富的强水溶性有机聚合醚,具有分散性好、乳化和保护胶体等属性,可有效负载纳米催化剂,分散均匀,减少团聚,同时保护催化剂纳米结构。Noshirvani 等^[6]制备了壳聚糖羧甲基纤维素基纳米氧化锌复合乳化膜应用于光催化降解黑曲霉和橘青霉,提高复合材料韧性、接触角和耐热性,改善纳米催化剂活性,使真菌生长抑制率超过 40%,具有相当的抗真菌特性。Tso 等^[7]采用甲基纤维素复合纳米镍/铁(Ni/Fe)催化剂,制备功能化 Ni/Fe—CMC,有效改善纳米催化剂负载状态、稳定性和耦合特性,提高了十溴联苯醚(DDDE)催化降解效率。同时,纳米催化剂与水溶性有机聚合物复合已成为纳米催化剂功能化制备和应用的重要研究领域。

本研究采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化锰(MnO_2)粒子,流延包覆制备纳米 MnO_2 /CMC 功能化复合催化剂膜,并考察复合催化剂在不同催化剂用量,罗丹明 B 浓度与 pH 的不同条件下对偶氮染料罗丹明 B 的光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸锰(MnSO_4 , 分析纯),北辰试剂有限公司;柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 分析纯),天津恒兴有限公司;羧甲基纤维素($[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{COONa}]_n$, FVH9-1),增尚化工公司;罗丹明 B(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

多功能电子蠕动泵(DDB320 型),上海之信有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电热恒温水浴锅(DK-8D 型),上海森信实验仪器有限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 型),美国尼高力公司;X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD 型),荷兰帕纳科公司;场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800 型),日本 Hitachi 株式会社;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 752Pro 型),上海棱光有限公司。

1.2 样品的制备

称取硫酸锰和柠檬酸(摩尔配合比约 2:1)溶于蒸馏水,采用多功能电子蠕动泵(DDB320 型,上海之信有限公司)滴加 28%(体积分数,下同)浓氨水,调节 pH 至 7.0,升温至 80℃反应 2.0h,溶液呈粉色凝胶,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)110℃干燥 8.0h,得到纳米 MnO_2 凝胶,再经研磨、煅烧、酸化、过滤,制得黑色纳米 MnO_2

粉末。

采用流延涂布法制备纳米 MnO_2 /AC 复合材料。配制 3.0g/L 羧甲基纤维素水溶液,加入乙醇、乙二醇和纳米 MnO_2 ,采用电热恒温水浴锅(DK-8D 型,上海森信实验仪器有限公司)水浴搅拌后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)干燥,经 2.0mol/L 硫酸酸化,抽滤,制得黑色橡胶态纳米 MnO_2 /CMC 复合膜。

1.3 样品的测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS 型,美国尼高力公司)对样品进行测试。采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO MPD 型,荷兰帕纳科公司)对样品的微晶态进行测试。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S-4800 型,日本 Hitachi 株式会社)分析样品的微观尺寸和形貌。纳米 MnO_2 含量由 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - KMnO_4 返滴定法测定^[8-9]。

对罗丹明 B 溶液的降解率和吸附量测试。称取浓度 c_0 罗丹明 B 溶液,加入质量 w_0 纳米 MnO_2 /CMC 复合催化剂,采用电热恒温水浴锅(DK-8D 型,上海森信实验仪器有限公司)恒温搅拌,40W 紫外灯光催化降解一定时间 t 后,取上层溶液,采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 752Pro 型,上海棱光有限公司)对样品进行吸光度测试,波长 554nm,根据吸光度标准曲线确定其浓度^[10]。吸附降解率(R)和吸附降解量(q_t)计算见式(1)、式(2)。

$$R = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \times V}{w_0} \times 1000 \quad (2)$$

式中, R 为 t 时刻罗丹明 B 的降解率,%; q_t 为 t 时刻对罗丹明 B 的吸附降解量,mg/g; c_0 、 c_t 分别为起始和 t 时刻罗丹明 B 的浓度,mg/L; V 为溶液体积,0.07L; w_0 为催化剂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

MnO_2 和纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,在 3490cm^{-1} 处出现甲基特征峰, 2885cm^{-1} 附近为亚甲基特征峰, 1680cm^{-1} 处为羰基特征峰,在 1217cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰,以上都是 MnO_2 /CMC 复合膜的特征吸收峰,在经真空干燥后脱去自由水, 3440cm^{-1} 附近的羟基宽振动吸附峰减弱至消失, 1641cm^{-1} 、 1462cm^{-1} 和 1120cm^{-1} 等处出现 Mn 原子与—OH 结合的弯曲振动特征吸收峰, 586cm^{-1}

处产生 $\text{Mn}-\text{O}$ 键或锰氧八面体 $[\text{MnO}_6]$ 中的 $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$ 键强伸缩振动吸收峰,原有 MnO_2 特征吸收峰被弱化或消失,表明此溶胶-凝胶法合成的复合膜中存在大量 MnO_2 ,此外锰原子表面结合大量的 $-\text{OH}$,已有研究表明此羟基自由基是 MnO_2 ,具有强催化氧化性能。该复合膜经 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{KMnO}_4$ 返滴定 3 次测定 MnO_2 负载量平均值为 28.6% (wt,质量分数,下同)。

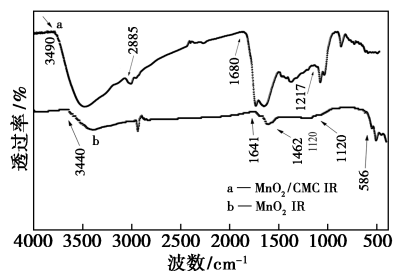


图 1 MnO_2 和纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 XRD 谱图见图 2。从图可以看出,有明显的 3 个尖峰,分别处于 $2\theta=24^\circ$ 、 $2\theta=33^\circ$ 、 $2\theta=42^\circ$ 的位置上,对比 PDF 标准卡图是 $\beta\text{-MnO}_2$ 晶型的特征峰图,由布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 得到 3 个尖峰对应的晶面参数 $(1,1,0)$ 、 $(1,0,1)$ 和 $(2,0,0)$ 的晶面间距分别为 $d_1=1.23\text{nm}$ 、 $d_2=0.84\text{nm}$ 、 $d_3=0.75\text{nm}$,此晶面间距与纯纳米 MnO_2 基本一致,纳米 MnO_2 /CMC 复合膜在 $2\theta=21^\circ$ 出现宽峰,为有机物 CMC 成膜聚合所产生的非晶型特征峰^[11]。因此,CMC 与纳米 MnO_2 复合后,纳米 MnO_2 的晶体特性未被聚合物 CMC 掩蔽,仍以溶胶-凝胶过程所形成的晶体形式存在于复合膜中,其表面保持大量羟基自由基提高复合材料强催化氧化活性,另外复合材料中 CMC 也没有受到纳米 MnO_2 影响,具有无定型结构和强吸附性能。

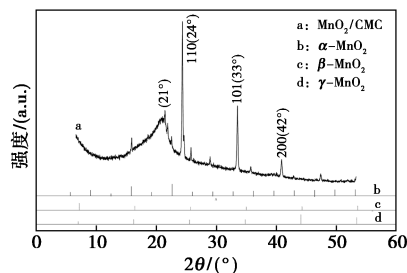


图 2 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 SEM 图见图 3。从图可以看出,纳米 MnO_2 颗粒呈自然堆积生长,

颗粒表面光滑,颗粒间无明显团聚现象,这主要是由于水热反应中 CMC 表面定向吸附纳米 MnO_2 晶核成核-生长的动力学机理决定,此纳米平均粒径 $20\text{nm}\pm 5\text{nm}$,是高量子活性的纳米 MnO_2 ,可为复合膜材料提供大的比表面积和强催化活性,纳米 MnO_2 /CMC 复合膜以 CMC 为基底,纳米 MnO_2 在其表面分布均匀且包覆率较高,复合膜中 MnO_2 负载量平均值达 28.6%,说明 CMC 与纳米 MnO_2 结合度好,这是由于 CMC 具有强水溶性与柔韧性所致^[12]。

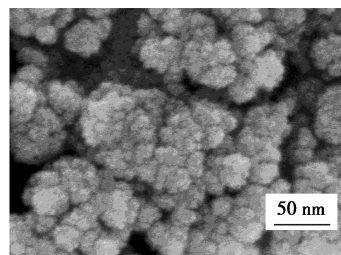


图 3 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜的 SEM 图

2.4 pH 对降解罗丹明 B 的影响

在 70mL 罗丹明 B 溶液浓度 100mg/L, 20°C , 复合膜用量 0.1g 条件下, pH 对复合膜降解罗丹明 B 的影响见图 4。从图可以看出,在 $\text{pH}<4.0$ 条件下,降解主要呈纳米 MnO_2 化学催化特性,随 pH 增加,催化活性增强,罗丹明 B 降解率不断增加,在 $\text{pH}=4.0$ 条件下,降解率达 42.1%,而随着 pH 继续增加,罗丹明 B 溶液降解率呈迅速下降态势,在 $\text{pH}=7.0$ 条件下,罗丹明 B 降解率仅为 26.3%。说明在 pH 偏向碱性条件下,复合膜对罗丹明 B 的降解主要呈 CMC 的物理吸附特征,此时降解性能受溶液 pH 影响较小,在 $\text{pH}>7.0$ 条件下纳米 MnO_2 粒子表面的 $\cdot\text{OH}$ 自由基减少,化学催化活性受到了抑制^[13]。本研究制得的 MnO_2 /CMC 复合膜整合了 CMC 物理吸附和纳米 MnO_2 化学催化活性,在一定范围 pH 内均体现了对罗丹明 B 溶液良好的降解性能。

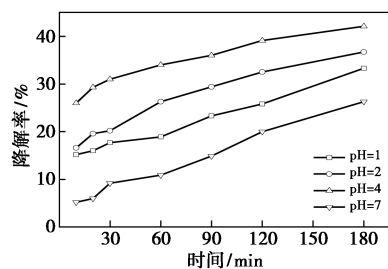


图 4 pH 对复合膜降解罗丹明 B 的影响
($w_0=0.1\text{g/L}$; $c_0=100\text{mg/L}$)

2.5 复合膜用量对降解罗丹明 B 的影响

在 70mL 罗丹明 B 溶液浓度 100mg/L, 20℃, pH=4.0 条件下, 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜用量对罗丹明 B 降解性能影响见图 5。从图可以看出, 随着纳米 MnO_2 /CMC 复合膜用量增加, 罗丹明 B 降解率呈迅速提高态势, 平衡吸附量呈下降态势, 在纳米 MnO_2 /CMC 复合膜用量为 0.75g/L 条件下, 罗丹明 B 降解率达 86.6%, 吸附容量为 8.09mg/g; 在复合膜用量低于 0.3g/L 条件下, 罗丹明 B 降解率快速下降至 42.2%。这一结果表明该复合膜存在物理吸附和化学催化过程的协同影响^[14]。由于 CMC 强物理吸附特性, 使得 $\text{Mn}(\text{II})$ 长期被吸附于固体活性位, 表面的 $\cdot\text{OH}$ 自由基难以吸附催化, 致使复合膜用量低时罗丹明 B 降解率下降。复合膜用量增加可提供较多活性中心, 充分协同发挥 CMC 物理吸附作用和纳米 MnO_2 化学催化活性, 从而强化催化剂光降解性能, 提高降解率。

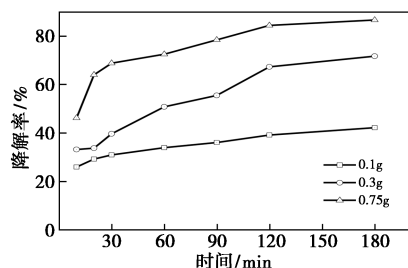


图 5 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜用量对罗丹明 B 降解性能影响

2.6 初始浓度对降解罗丹明 B 的影响

样品溶液 pH=4.0, 催化剂量 0.1g/L, 20℃ 条件下, 罗丹明 B 溶液初始浓度对纳米 MnO_2 /CMC 复合膜降解性能的影响见图 6。从图可以看出, 随着罗丹明 B 溶液初始浓度从 30mg/L 增至 200mg/L, 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜对罗丹明 B 的降解率呈逐渐降低态势, 从 88.6% 降至 37.2%; 吸附容量呈增长态势, 从 18.42mg/g 增至 52.14mg/g, 这主要由于复合膜中 CMC 水溶性影响, 催化剂复合过程中 CMC 能迅速溶于水, 并形成均匀致密的膜包裹在纳

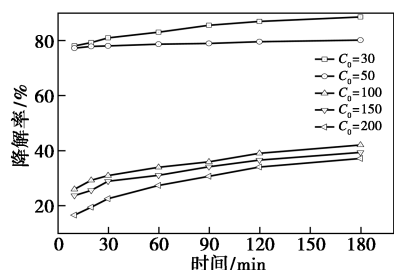


图 6 罗丹明 B 溶液起始浓度对纳米 MnO_2 /CMC 复合膜降解性能的影响

米 MnO_2 的表面, 在罗丹明 B 溶液初始浓度升高至 200mg/L 条件下, 对 CMC 的影响较大, 罗丹明 B 吸附于催化剂表面, 使得它丧失了一部分的光催化降解性能, 降解率降至 37.2%; 而在低浓度条件下, CMC 吸附罗丹明 B 并不能完全包裹 MnO_2 , 这就使得催化剂保留了一部分的光催化降解性能^[15]。

3 结论

由单一锰源采用溶胶-凝胶法结合采用流延包覆法制备纳米 MnO_2 /CMC 复合膜, 其中纳米 MnO_2 粒径 $20\text{nm} \pm 5\text{nm}$, 呈颗粒状堆积生长, 为高量子活性颗粒, MnO_2 量占 28.6%, 该纳米 MnO_2 /CMC 复合膜复合了有机聚合物的强水溶性和纳米 MnO_2 高催化活性, 能有效降解罗丹明 B, 在 20℃, pH=4.0, 罗丹明 B 浓度为 100mg/L, MnO_2 /CMC 复合膜用量为 0.75g/L 条件下, MnO_2 /CMC 复合膜对罗丹明 B 光催化降解率达 86.6%, 吸附容量为 8.09mg/g, 经处理的溶液中罗丹明 B 含量低于 0.1mg/L, 达到我国印染废水排入城镇下水道水质标准。

本研究操作简单, 反应条件温和, 成本低廉, 纳米 MnO_2 /CMC 复合膜催化性能高, 比表面积大, 且易于分离便于二次利用, 为工业新型复合催化剂制备及改性提供了新的方法, 可实现染料废水的综合治理, 促进印染行业与环境保护协调平衡发展。

参考文献

- [1] 刘晶冰, 燕磊, 白文荣, 等. 高级氧化技术在水处理的研究进展[J]. 水处理技术, 2011, 37(3): 11-17.
- [2] Havliková L, Šatínský D, Solich P. Aspects of decontamination of ivermectin and praziquantel from environmental waters using advanced oxidation technology[J]. Chemosphere, 2016, 144(2): 21-28.
- [3] Cheng M, Zeng G, Huang D, et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284(1): 582-598.
- [4] 华子乐, 顾金楼, 崔方明, 等. 高性能纳米复合薄膜制备及其非线性光学性质研究[J]. 空间科学学报, 2016, 36(4): 438-444.
- [5] Zhang H, Qin X, Wang M. Preparation and photocatalytic performance of RGO/ TiO_2 nano-composite material[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(1): 167-173.
- [6] Noshirvani N, Ghanbarzadeh B, Mokarram R R, et al. Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 99(6): 530-538.

(下转第 174 页)