

ZnWO₄/竹炭复合材料的制备及其光催化性能研究

韩莉锋¹, 王志涛², 金恺^{1,3}, 张林森^{1,3}

- (1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300;
3. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:以自制竹炭为载体、仲钨酸铵为钨源,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了 ZnWO₄/竹炭复合材料.用 TG, SEM, BET 等分析技术对其进行了表征,并就其对罗丹明 B 的光降解催化作用进行了研究.结果表明:在微波功率 640 W,时间 10 min,400 °C 条件下的空气中焙烧所制备的 ZnWO₄/竹炭复合材料,当竹炭含量为 20% 时,具有较好的紫外光催化活性.

关键词:ZnWO₄;竹炭;微波辅助溶胶-凝胶法;光催化性能

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.004

Preparation and photocatalytic property of ZnWO₄/bamboo charcoal composites

HAN Li-feng¹, WANG Zhi-tao¹, JIN Kai^{2,3}, ZHANG Lin-sen^{2,3}

- (1. College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
3. He'nan Provincial Key Lab of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: ZnWO₄/bamboo charcoal (ZW/BC) photocatalysts were synthesized by the microwave assisted sol-gel method with 5(NH₄)₂ · 12WO₃ · 5H₂O as the W source, and bamboo charcoal as the support. The structured features of these materials were analyzed by TG, while their morphologies were characterized by SEM and BET. High efficiency for the degradation of Rhodamine B (RhB) under both UV light was obtained for the ZW/BC photocatalysts. The results indicated that the composites with 20% (wt) bamboo charcoal sintered in air at 400 °C for 10 min in microwave power 640 W characterized had the better photocatalytic ability in the UV light.

Key words: ZnWO₄; bamboo charcoal; microwave assisted sol-gel method; photocatalytic property

0 引言

在光照条件下,光催化剂具有很强的氧化性能,能有效地光分解水制备氢气或光降解水中的有

机污染物,已成为当前能源和环保领域的研究热点^[1-2].目前,常用的光催化剂有 TiO₂, WO₃, ZnO 及其复合氧化物^[3-7]等.随着研究的深入,不断开发出新型的光催化剂,如具有层状结构或隧道结构的光

催化剂、复合氧化物光催化剂、分子筛光催化剂以及组装纳米半导体光催化剂等^[8-9]。近年,对钨酸盐(如 Bi₂W₂O₉, Na₂W₄O₁₃, Bi₂WO₆, ZnWO₄^[10-12]等)光催化剂的研究成为热点。研究表明,这些钨酸盐材料在光催化分解水以及光降解有机污染物方面具有良好的光催化效果,其中 ZnWO₄ 是非常具有代表性的一种钨酸盐材料。

作为一种高效光催化剂,ZnWO₄ 具有催化活性高、稳定性好、能耗低及无二次污染等优良性能,在环保、水处理等诸多领域具有广泛的应用。但同光催化剂 TiO₂ 一样,粉体 ZnWO₄ 在实际应用中存在回收难、易凝聚和光催化活性低等缺点,严重地制约其产业化和商业化^[13]。目前研究较多的方法是利用光催化剂固化技术解决上述问题,从而达到催化与分离一体化的目的^[14]。有关研究表明,影响光催化剂光催化降解效率的一个重要因素是其表面吸附有机物的能力,若将光催化剂与高效吸附剂进行复合,使催化剂表面吸附大量的有机物,增大 ZnWO₄ 表面局部区域有机物浓度,可提高界面电荷的传递速率,降低空穴与电子的复合率,从而提高光降解效率。目前,炭类材料作为光催化剂载体,在半导体光催化剂固定化技术领域已取得了一定进展^[15]。其中,竹炭 BC(bamboo charcoal) 由于具有原料易得、可再生、清洁、孔结构发达、比表面积大、对有机污染物吸附性强以及容易从水中分离等特点,成为一类非常有应用前景的光催化剂载体。

本文拟将竹炭作为粉体 ZnWO₄ 光催化剂的载体,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备 ZnWO₄/竹炭复合光催化剂,研究不同复合比对模拟污染物罗丹明 B 光催化降解效率的影响,以期复合光催化剂通过吸附-光降解协同作用去除水中难降解有机物的研究提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

竹炭、微波消解法自制;仲钨酸铵(AR),阿拉丁化学试剂有限公司产;罗丹明 B、无水乙醇、氨水、磷酸、柠檬酸,均为 AR 级,广东汕头西陇化工厂产。

WK-400A 型粉碎机,青州市精诚医药制造有限公司产;V-1100D 型分光光度计,上海美谱达仪器有限公司产;PHS-3CT 型数字 pH 计,上海雷磁仪器厂产;DF-101S 型集热式恒温磁力加热搅拌器,巩义市于华仪器有限责任公司产;箱式电阻炉,合肥科晶材料技术有限公司产;D8023C6TL-K4C

型微波炉,格兰仕微波炉电器有限公司产;SDTQ600 型同步热分析仪,美国 TA 公司产;GEMIN V II 2390 型全自动比表面和孔隙度分析仪,美国麦克公司产;JSM-6700F 型扫描电镜,日本电子公司产。

1.2 ZnWO₄/竹炭复合材料的制备

竹炭制备及分散:将竹材粉碎,置于烘箱中 120 °C 干燥,再用磷酸溶液(30%)浸渍 48 h。微波炉功率 640 W,微波 10 min。对辐射后的产品进行酸洗(1 mol/L HCl),反复漂洗,最后在 120 °C 下烘干,得到活性炭产品。所得样品置于 30 mL 无水乙醇、30 mL 蒸馏水及 6 mL PEG-400 混合液中,超声分散均匀。

ZnWO₄/竹炭复合材料:将仲钨酸铵、硝酸锌及柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)按照物质摩尔比 1:1:2 混合。在 85 °C 恒温水浴下搅拌,将分散好的竹炭倒入上述溶液中,搅拌 10 min,然后用 7.28 mol/L 的氨水调节溶液 pH=2.0~3.0。恒温搅拌至溶液呈凝胶状时,将溶胶转移至烧杯中,放入微波炉中,微波炉功率 640 W,微波 10 min,然后在箱式电阻炉中 400 °C 下恒温 2 h,取出研磨,所得粉末过 100 目筛,即得 ZnWO₄/竹炭复合材料。

1.3 ZnWO₄/竹炭复合材料的表征

采用热分析仪在 N₂ 气氛下测定凝胶前驱体的 TG-DSC 曲线,升温速率为 10 °C/min;采用全自动表面和空隙分析仪进行比表面积分析,所有样品测试前都于 110 °C 下脱气 2 h;采用 SEM 对样品进行形貌分析。

ZnWO₄/竹炭复合材料的光催化性能测试方法同文献[16],准确称取不同配比 ZnWO₄/竹炭复合材料各 0.3 g,分别添加至 25.0 mL 的 5 mg/L 罗丹明 B 溶液中,置于 25 °C 恒温水浴中,调节 pH=6.7,于波长 554 nm 处测定其吸光度,然后在紫外光下催化降解 60 min,过滤,取滤液测定其残余罗丹明 B 的吸光度,根据紫外光辐照前后样品吸光度的变化,可得罗丹明 B 的降解率

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中,C₀和 C 分别为罗丹明 B 的初始浓度和降解后的浓度/(mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 ZnWO₄/竹炭复合材料的分析表征

2.1.1 前驱体热分解过程分析 为确定目标产物晶化的焙烧温度范围,首先对制备 ZnWO₄ 的前驱体

做 TG-DSC 分析,结果见图 1. 由图 1 TG 曲线可见, 250 °C 之前的质量变化主要是由于凝胶前驱体吸附水脱附所致,对应 DSC 曲线上有一个较明显的吸热峰. 而在 400 °C 之后,失重量逐渐减小,原料质量趋于稳定,说明合成反应基本完成. 当温度超过 800 °C 后的少许失重,可能是由具有 WO_6 多面体堆积而成的 $ZnWO_4$ 晶型结构发生转变所致,因为高温有利于 WO_4 多面体的形成^[17]. 由此可见,以柠檬酸为螯合剂,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备的前驱体合成 $ZnWO_4$ 时温度最低应为 400 °C. 因此本文选择在 400 °C 下合成目标产物.

2.1.2 SEM 形貌分析 图 2 为 $ZnWO_4/BC$ 复合材料的 SEM 形貌. 由图 2 可知,纯 $ZnWO_4$ 为颗粒状且表面粗糙,局部有团聚现象;所得纯竹炭呈现形状不规则的块状颗粒. 当 $ZnWO_4$ 中加入 20% 竹炭后,可以观察到一些微小颗粒附着在竹炭颗粒表面,竹炭表面也变得比较粗糙,这种结构使其兼备 $ZnWO_4$ 和竹炭两者的性质,有利于其光催化性能的提高.

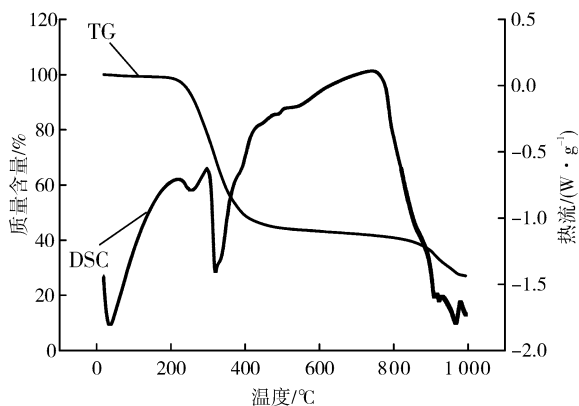
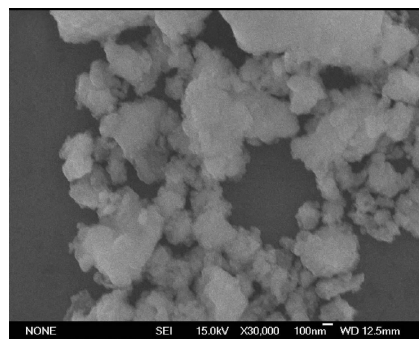


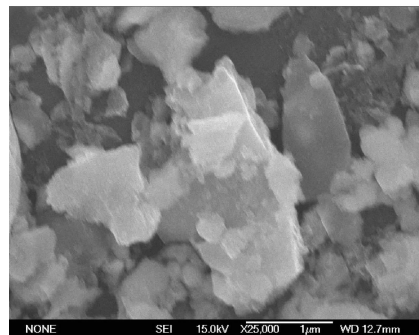
图 1 $ZnWO_4$ 前驱体的 TG-DSC 曲线

2.1.3 N_2 吸附等温线和 BET 分析 图 3 为不同样品的 N_2 吸附等温线. 由图 3 可知,样品在相对压力 $P/P_0 > 0.2$ 时均出现吸附平台,吸附容量逐渐接近饱和,属于 I 型吸附曲线,为典型的微孔结构材料^[18].

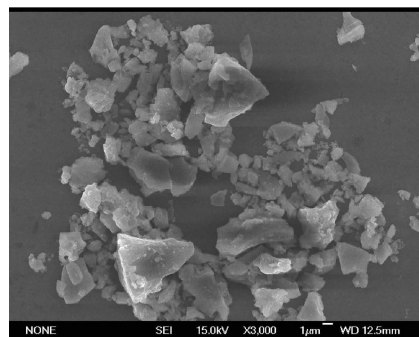
当样品中竹炭含量为 0, 10%, 20%, 40%, 60%, 100% 时, BET 比表面积分别为 $4.160 0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $14.124 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $19.048 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $193.665 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $166.343 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $394.770 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可知,随着竹炭含量的增加,所制得的复合材料的比表面积先增大后减小. 当竹炭掺加量为 40% 时,所得复合材料的比表面积达到最大值,为 $193.665 8 \text{ m}^2/\text{g}$; 而当竹炭掺加量继续增加时,复合材料的比表面积



a) 纯 $ZnWO_4$



b) 纯竹炭



c) 复合物

图 2 样品的 SEM 形貌图

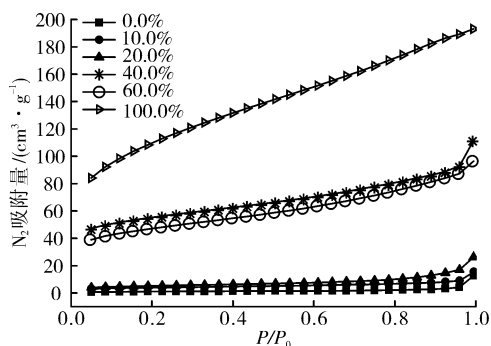


图 3 样品的 N_2 等温吸附线

有所减小,这可能是由于该比例下竹炭微孔孔容被 $ZnWO_4$ 堵塞严重所造成的.

2.2 光催化性能分析

不同复合材料对罗丹明 B 的光催化降解率如

图4所示.从图4可看出,随着复合材料中竹炭含量的升高,其光催化罗丹明B的降解率呈先降低后增加而后再降低的趋势.当竹炭含量为20%时,罗丹明B的降解率达到最大.这是因为随着竹炭含量的升高,ZnWO₄在竹炭表面负载量增加,这种结构使其兼备ZnWO₄和竹炭两者的性质,光催化活性因之显著增加,并在掺杂量为20%时达到最佳;掺杂量继续升高时,竹炭的物理吸附作用开始起主导作用,ZnWO₄被竹炭包覆,光催化作用减弱.所以最佳的竹炭含量为20%.

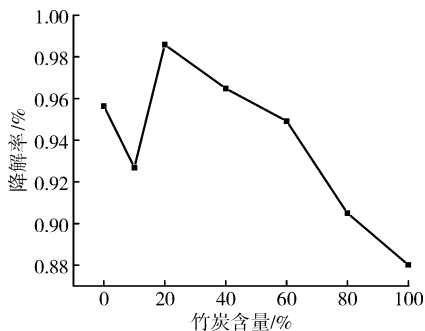


图4 不同竹炭含量的复合材料对罗丹明B降解率的影响

3 结论

采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了ZnWO₄/竹炭复合材料,并就其对罗丹明B的光降解催化作用进行了研究.实验结果表明:在微波功率为640 W,辐射10 min,400 °C条件下的空气中焙烧所制备的ZnWO₄/竹炭复合材料,当竹炭含量为20%时,具有最大的紫外光催化活性.为进一步提高复合材料的光催化效率,今后发展方向主要是增大竹炭载体的比表面积以及优化其孔隙比并细化催化剂ZnWO₄的粒径,利用两者之间的协同作用使复合材料发挥更大的催化活性.

参考文献:

[1] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D. Solar water treatment: principles and reactors[J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35(4):137.
 [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37.

[3] 耿静,朱新生,杜玉扣. TiO₂-石墨烯光催化剂:制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(2):357.
 [4] 刘朝晖,缪菊红. 纳米TiO₂的多相光催化应用研究进展[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2002, 17(3):43.
 [5] Kim J, Lee C W, Choi W. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(17):6849.
 [6] Xu T, Zhang L, Cheng H, et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3):382.
 [7] 余长林,杨凯,舒庆,等. WO₃/ZnO复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2011, 32(4):555.
 [8] 余灯华,廖世军,江国东. 几种新型光催化剂及其研究进展[J]. *工业催化*, 2003, 11(6):48.
 [9] 黄妙良,徐纯芳,王玲玲,等. 天然沸石负载二氧化钛光催化剂的制备与性能研究[J]. *矿物学报*, 2004, 24(4):329.
 [10] Kudo A, Kato H. Photocatalytic activities of Na₂W₄O₁₃ with layered structure[J]. *Chem Lett*, 1997(5):421.
 [11] Tanga J, Zou Z, Ye J. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation[J]. *Catal Lett*, 2004, 92(1/2):53.
 [12] Huang G, Zhang C, Zhu Y. ZnWO₄ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants[J]. *J Alloy Compd*, 2007, 432(1/2):269.
 [13] 张伟,施周,张茜,等. 复合光催化剂(TiO₂/多壁碳纳米管)制备工艺条件对甲基橙光催化降解动力学的影响[J]. *环境化学*, 2011, 30(2):549.
 [14] 廖振华,陈建军,姚可夫. 纳米TiO₂光催化剂负载化的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(1):17.
 [15] Bai X, Wang L, Zhu Y. Visible photocatalytic activity enhancement of ZnWO₄ by graphene hybridization[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12):2769.
 [16] 周云龙,胡志彪,陈武华,等. TiO₂/竹炭复合材料研究(I)制备与表征[J]. *功能材料*, 2010(1):94.
 [17] Orhan E, Anicete-Santos M, Maurera M A, et al. Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(4):1284.
 [18] 刘振宇,郑经堂,王茂章,等. 多孔炭的纳米结构及其解析[J]. *化学进展*, 2001, 13(1):10.