

聚吡咯-碳酸银复合物的制备及 光催化降解甲基橙的研究

彭望明

(江汉大学 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要:在超声波作用下以硝酸银和碳酸钠制备超细碳酸银粉末,在冰浴条件下采用吡咯的原位聚合法,以过硫酸铵为氧化剂,制备聚吡咯-碳酸银复合材料,并以IR及激光粒度仪对复合材料进行了表征。将复合材料作为催化剂,模拟自然光照射下降解甲基橙水溶液,当复合材料用量为0.4 g,甲基橙溶液的pH为6.0,温度为40℃,甲基橙初始浓度为10 mg/L,降解时间为2.5 h时,甲基橙的降解率最高可达98.43%。

关键词:聚吡咯;碳酸银;复合材料;光催化降解;甲基橙;降解率

中图分类号:O643.3 文献标志码:A 文章编号:1673-0143(2015)06-0490-06

DOI:10.16389/j.cnki.cn42-1737/n.2015.06.002

Study on Preparation of Polypyrrole – Silver Carbonate Composites and the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange

PENG Wangming

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices, Ministry of Education,
School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: Silver carbonate ultrafine powder was prepared with silver nitrate and sodium carbonate Under the condition of ultrasonic dispersion, and polypyrrole – silver carbonate composites were synthesized with ammonium persulfate as the oxidant in situ polymerization. The performance of the composites were detected with IR, XRD and Laser particle size analyzer. Methyl orange was degraded with the composites as the catalyst under simulated natural light. When the dosage of the composites was 0.4 g, the initial concentration of methyl orange solution was 10 mg/L, the degradation time was 2.5 h, the pH value of methyl orange solution was 6.0, and temperature was 40℃, the degradation rate of methyl orange was up to 98.43%.

Keywords: polypyrrole; silver carbonate; composite materials; photocatalytic degradation; methyl orange; degradation rate

0 引言

半导体材料的光催化氧化技术由于其对水中污染物降解彻底、不容易造成二次污染等环保节能优点,受到了人们的高度重视^[1]。在众多的半导体催化剂中,具有可见光吸收的半导体由于能直接利用太

收稿日期:2015-11-01

基金项目:湖北省教育厅科研项目(B2013145);光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室开放课题(JDGD-2013-14)

作者简介:彭望明(1965—),男,副教授,硕士,研究方向:精细化学品合成及半导体光催化。

阳光降解有机物,引起了人们的极大兴趣。目前广泛研究的是氧化亚铜^[2]、氧化锌^[3]、钒酸铋及改性的TiO₂等半导体催化剂^[4],而对银基半导体材料研究相对较少。

据文献报道^[5-8],银基半导体材料在可见光区域具有极好的光催化活性,但同时银基半导体光催化剂易发生光腐蚀,光照下产生的光生电子与空穴容易复合,影响了其光催化活性。笔者将聚吡咯与碳酸银复合,利用聚吡咯较好的热稳定性和环境稳定性,以及聚吡咯分子链上的大 π 键有利于电子的流动^[9],从而改善碳酸银可见光催化活性,此项研究工作尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要仪器及药品

吡咯,化学纯,国药集团化学试剂有限公司(使用前在氮气保护下减压蒸馏);硝酸银,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水碳酸钠,分析纯,上海虹光化学厂;过硫酸铵,分析纯,上海桃浦化工厂;甲基橙,分析纯,上海浩然生物技术有限公司。

KQ-250型超声波清洗机,昆山市超声仪器分析公司;721型紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;Mastersizer 2000激光粒度分析仪,英国Malvern公司;Tensor 27型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司(bruker)。

1.2 碳酸银的制备

将200 mL 0.1 g/mol的AgNO₃溶液加入到500 mL三口烧瓶中,置于超声水浴环境中,在机械搅拌下滴加0.1 g/mol的Na₂CO₃溶液至混合溶液的pH约为8~9之间即停止,得到浅黄色沉淀,抽滤,分别用水及乙醇洗涤3遍得到Ag₂CO₃沉淀,60℃减压干燥6 h,然后用玛瑙研钵充分研磨,产品放于干燥器中保存待用。

1.3 聚吡咯-碳酸银复合材料的制备

按吡咯:碳酸银:过硫酸铵物质质量比为2:1:1的比例,称取适量碳酸银于500 mL三口烧瓶,加入250 mL蒸馏水,超声分散15 min,再加入一定量吡咯继续分散15 min,冰浴下用滴液漏斗滴加过硫酸铵溶液,在30~40 min内滴完,保持整个反应体系处于0~5℃下,反应6 h。将反应后的溶液抽滤,滤饼分别用水、乙醇各洗3次,产品置于真空干燥箱中60℃干燥8 h,充分研磨后得聚吡咯-碳酸银复合材料。

1.4 聚吡咯-碳酸银复合产品的表征

分别用Tensor 27型傅里叶红外光谱仪、Mastersizer 2000激光粒度分析仪对聚吡咯-碳酸银复合材料进行红外光谱及粒度表征。

1.5 甲基橙溶液的标准曲线的绘制

采用分光光度法,在464 nm处测量不同浓度的甲基橙溶液的吸光度,以吸光度为横坐标、浓度为纵坐标绘制甲基橙溶液的标准曲线(见图1)。得到标准曲线线性方程为 $y = 14.301x - 0.0455$,相关系数为 $R^2 = 0.9998$ 。

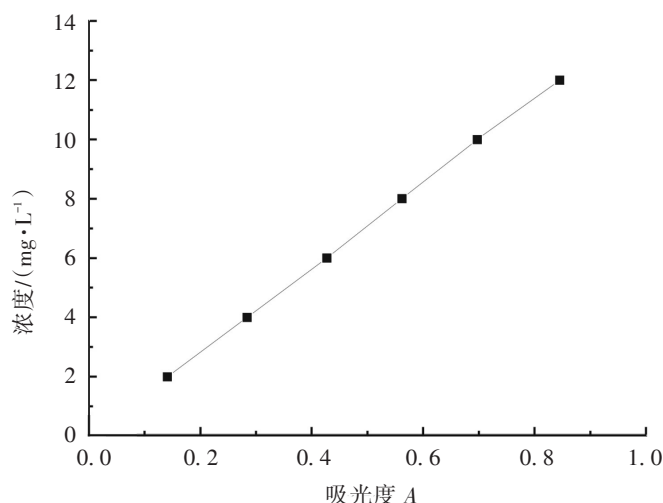


图1 甲基橙标准曲线

Fig. 1 Standard curve of methyl orange

1.6 复合材料对甲基橙溶液的光催化降解率的测定

以分光光度法测量甲基橙溶液在光催化降解前后吸光度,然后根据甲基橙溶液的标准曲线计算出甲基橙降解后的浓度,计算催化剂对甲基橙溶液的降解率为

$$\text{降解率} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

其中 C_0 为甲基橙溶液的初始浓度, C_t 为降解后甲基橙溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯-碳酸银复合材料的表征结果

从测得的聚吡咯-碳酸银的IR谱可知,样品在 3500 cm^{-1} 左右有吸收峰,这是吡咯中N-H的伸缩振动吸收峰;在 3103.30 、 2988.84 cm^{-1} 处有吸收,这是吡咯中C-H的伸缩振动吸收峰;在 1549.31 cm^{-1} 处有吸收峰,这是吡咯环上的C=C伸缩振动吸收峰;在 1265.49 、 1173.54 、 1038.11 cm^{-1} 处有吸收峰,这是吡咯环的伸缩振动产生的吸收峰,说明复合物是聚吡咯的复合材料。

从聚吡咯-碳酸银复合材料的激光粒度分布图可知,聚吡咯-碳酸银复合材料的粒径主要分布在 $3\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 之间,表面积平均粒径为 $0.240\text{ }\mu\text{m}$,体积平均粒径为 $10.789\text{ }\mu\text{m}$,比表面积为 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.2 复合材料用量对甲基橙降解率的影响

取不同量的复合材料加入到初始浓度为 10 mg/l 的甲基橙溶液中,在模拟自然光照射下使其进行光催化降解。光照2h后取样离心分离,取上层清液测量甲基橙溶液的吸光度,计算出不同复合材料用量下甲基橙溶液的降解率,结果见图2。

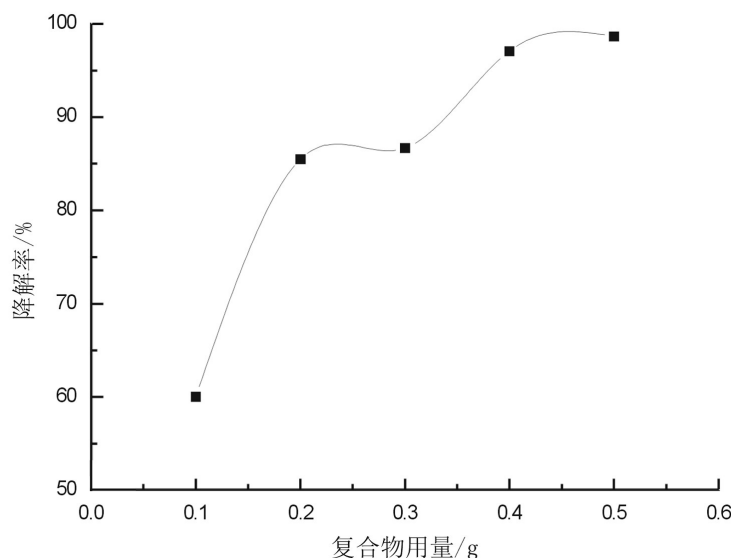


图2 复合物用量对降解率的影响

Fig. 2 Influence to photocatalytic degradation rate with different dosage of composites

由图2可知,当甲基橙初始浓度为 10 mg/L 时,室温下光照2h,甲基橙的光催化降解效率随着复合物用量的增加而升高,复合材料用量超过 0.4 g 时,降解率可达到 97% 以上。这是因为降解是半导体复合材料在光照下产生自由基,然后自由基将水中的甲基橙氧化成二氧化碳和水,在复合物用量较小时,光照下在复合材料表面产生的降解活性中心较少,甲基橙溶液降解率较低,随着复合物用量的增加,降解活性中心增加,降解率增加,但复合材料用量超过 0.4 g 后,降解率的增加趋于缓慢,因此复合材料用量为 0.4 g 比较合适。

2.3 甲基橙溶液初始浓度对光降解率的影响

分别称取5份 0.1 g 复合材料加入到 50 mL 不同浓度的甲基橙溶液中,在自然光照射下使其进行光催化降解2h,取样离心分离,取上层清液测量光照后甲基橙溶液的吸光度,从而计算出不同初始浓度的甲基橙溶液的降解率,结果见图3。

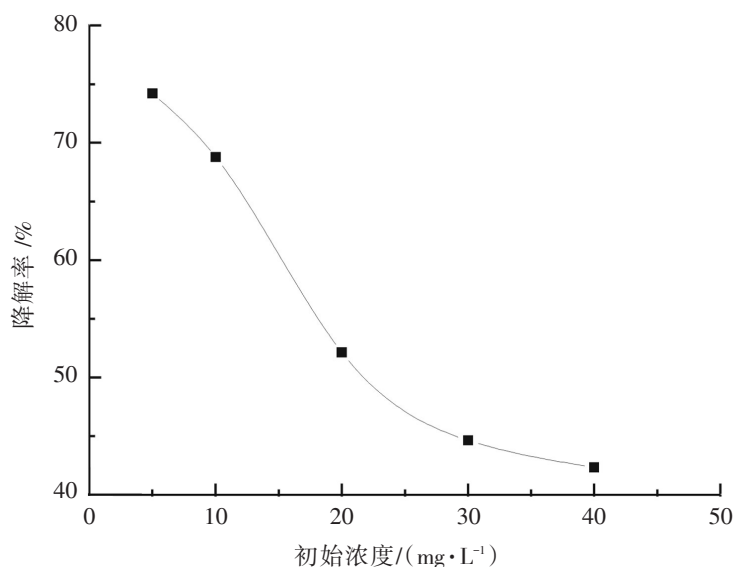


图3 甲基橙溶液初始浓度对降解率的影响

Fig. 3 Influence to photocatalytic degradation rate with different initial concentration of methyl orange

由图3可知,保持其他条件不变时,甲基橙溶液的降解率随着甲基橙溶液初始浓度增大而出现明显的降低。这是因为初始浓度较大时,溶液颜色较深,光不能有效照射到复合材料的表面,从而影响催化剂表面降解活性中心的产生,导致降解率降低。从图3可以看出,在甲基橙初始浓度为5 mg/L时,降解率达到74%,但由于浓度过低不能带来较大的实际意义,所以甲基橙初始浓度选择10 mg/L,此时甲基橙降解率为68.2%。

2.4 光照时间对甲基橙降解率的影响

在复合材料用量为0.4 g,初始浓度为10 mg/L, pH为中性及室温条件下,将甲基橙溶液置于模拟自然光下照射降解,分别经过30、60、90、120、150 min后取样测定溶液的吸光度,并计算出甲基橙的降解率,结果见图4。

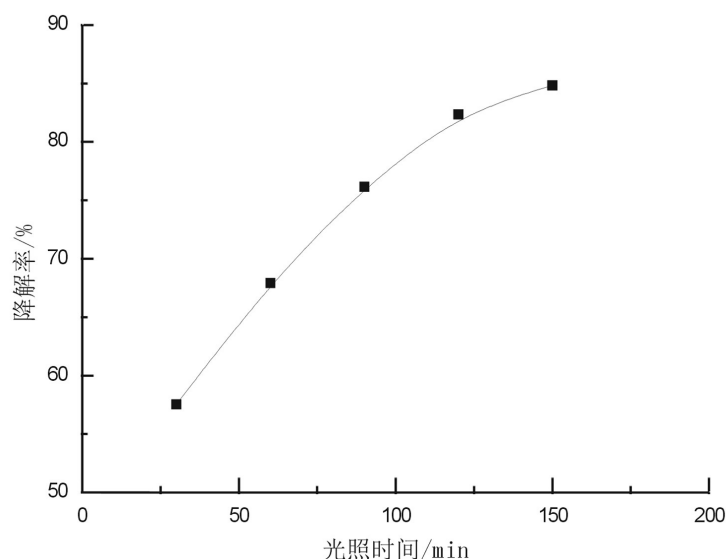


图4 光照时间对降解率的影响

Fig. 4 Influence to photocatalytic degradation rate with different illumination time

从图4可以看出,当降解时间低于120 min时,甲基橙溶液的降解率随降解时间的增加而快速增加,超过120 min后,降解率增加的趋势变缓。这是因为在120 min之前,甲基橙溶液浓度较高,短时间内吸附在催化剂表面的甲基橙分子较多,催化降解速率快;到120 min后,甲基橙溶液的浓度变得很低了,且甲基橙分子被吸附在催化剂表面的速度变慢,所以降解率增加缓慢。因此,笔者将实验降解时间控制在150 min。

2.5 降解温度对甲基橙降解率的影响

保持复合材料用量为0.4 g,甲基橙初始浓度为10 mg/L, pH值为中性及光照时间为2.5 h,模拟自然光照射,将甲基橙溶液分别在30、40、50 °C下进行降解,测量甲基橙降解后的吸光度,计算出相应的降解率,结果见图5。

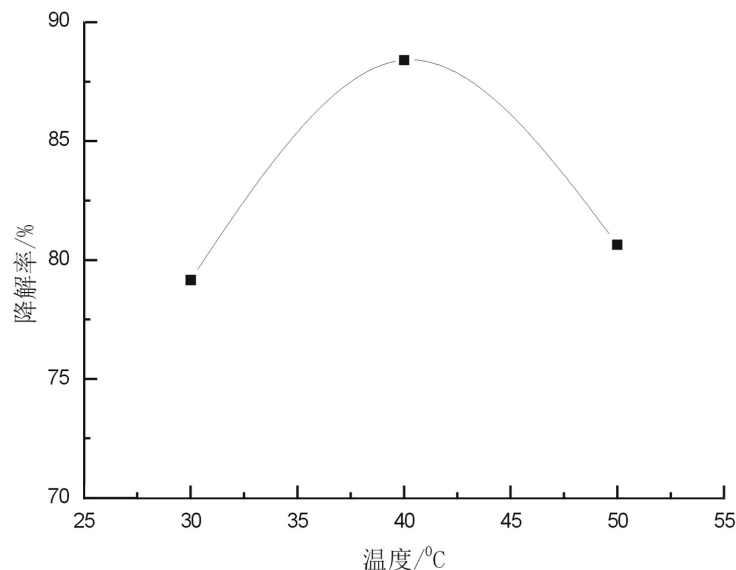


图5 不同温度对降解率的影响

Fig. 5 Influence to photocatalytic degradation rate with different temperature

由图5可知,降解温度从30 °C上升至50 °C,甲基橙降解率先上升后下降,在40 °C达到最高值,说明温度对甲基橙的光催化降解有较大影响,因此降解温度以40 °C为宜。

2.6 溶液pH值对甲基橙降解率的影响

控制复合材料用量为0.4 g,甲基橙初始浓度为10 mg/L, pH值为中性及光照时间为2.5 h,降解温度为40 °C,改变甲基橙溶液的pH值,于模拟自然光下进行降解,测量降解后甲基橙溶液的吸光度,并计算出甲基橙在不同的pH值下的降解率,结果见图6。

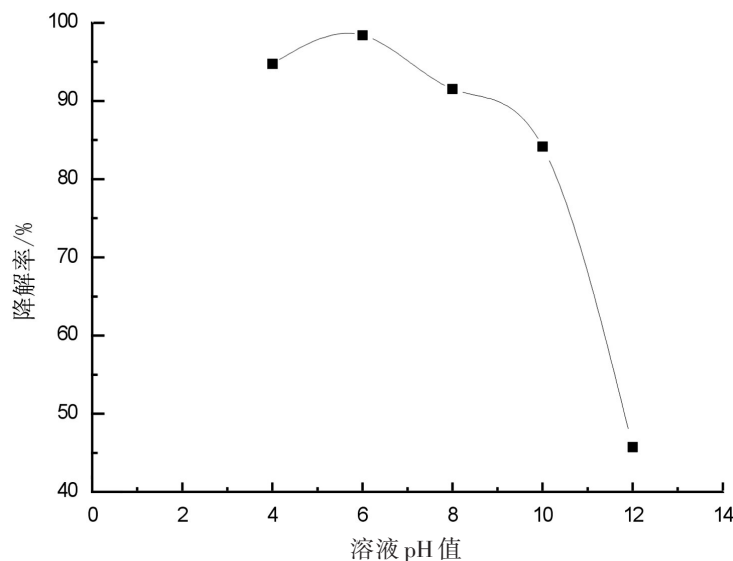


图6 溶液pH值对光降解率的影响

Fig. 6 Influence to photocatalytic degradation rate with different pH value of solution

从图6的结果可知,溶液的pH值对甲基橙的降解率有显著的影响,在强酸性和强碱性条件下,复合物对甲基橙的降解效率较低,主要原因是在强酸性环境中的 H^+ 会与碳酸银发生反应,也会与吡咯环发生反应形成盐,破坏了聚吡咯的结构,从而极大地影响了复合材料的光催化降解性能,而在强碱性条件下

复合材料中的碳酸银可能会转化成氢氧化银进而转变为氧化银,也会使得光催化降解能力降低。当甲基橙溶液pH为6.0时,降解效率最高,达98.43%。因此最适宜的pH值为6.0。

3 结语

利用硝酸银及碳酸钠制备碳酸银,并以过硫酸铵为催化剂,采用原位聚合法成功制备聚吡咯-碳酸银复合材料,表面积平均粒径为0.240 μm ,体积平均粒径为10.789 μm ,其IR图谱中出现聚吡咯的特征吸收峰。

以聚吡咯-碳酸银复合材料为催化剂,甲基橙为模拟污染物,在模拟自然光照射下进行光降解,结果表明,复合物具有较高的光催化降解活性。当复合材料用量为0.4 g,甲基橙pH为6.0,甲基橙溶液的初始浓度为10 mg/L,降解温度为40 $^{\circ}\text{C}$,降解时间为2.5 h时,甲基橙的降解率最高可达98.43%。

参考文献(References)

- [1] 申玉芳,龙飞,邹正光. 半导体光催化技术研究进展[J]. 材料导报,2006,20(6):28-31.
- [2] 秦克,胡树兵,朱文. 氧化亚铜作为光催化剂的研究进展[J]. 材料保护,2014(增刊):148-152.
- [3] 杨晶. 氧化锌基复合氧化物光催化剂的研究进展[J]. 广西师范学院学报:自然科学版,2014,3(1):46-49.
- [4] 于艳辉,哈日巴拉,徐传友,等. 纳米二氧化钛光催化剂研究进展[J]. 材料导报,2008,22(专辑):54-57.
- [5] 董超. 银[I]基半导体复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 芜湖:安徽师范大学,2014.
- [6] 石莉萍,刘纯,殷恒波,等. $\text{Ag}^+/\text{Ag}-\text{TiO}_2$ 纳米空心球制备及其可见光催化性能[J]. 材料研究学报,2014,28(11):865-872.
- [7] 张积桥. 基于银盐及其复合物高效光催化降解剂的制备及性能研究[D]. 天津:南开大学,2014.
- [8] 郭占云. 磷酸银系复合半导体材料的制备及其光催化性能的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.
- [9] 任祥忠,李溪,梁讯,等. 聚吡咯纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(1):157-160.

(责任编辑:叶冰)