

抗坏血酸为燃烧剂合成铜锰复合物 及光催化研究

李秀萍^{1*}, 夏宝森², 赵荣祥¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;

2. 辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用抗坏血酸为燃烧剂, 高锰酸钾和硝酸铜为原料, 通过燃烧法快速合成铜锰复合氧化物。利用 XRD 表征分析考察原料高锰酸钾和硝酸铜摩尔比对复合物结构和性能的影响; 利用电镜表征样品的形貌; 利用 BET 考察样品的比表面积。并以此复合物为催化剂和吸附脱色剂考察复合物对亚甲基蓝的光催化性能和对酸性品红的脱色性能。同时, 考察了复合物的类型、催化剂的用量、溶液的 pH、H₂O₂ 用量等对催化剂光催化和脱色的影响。

关键词: 铜锰复合物; 光催化; 吸附脱色

中图分类号: TQ137.1⁺2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)06-0116-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.027

Preparation of Cu/Mn composites by using ascorbic acid as combustion agent and its photo-catalysis function

LI Xiu-ping^{1*}, XIA Bao-sen², ZHAO Rong-xiang¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China)

Abstract: Using ascorbic acid as combustion agent, potassium permanganate and copper nitrate as raw materials, copper-manganese composites are rapidly synthesized by combustion method. The influence of molar ratio between potassium permanganate and copper nitrate on the structure and performance of prepared composites is characterized by XRD. The morphology of composites is determined by scanning electron microscopy. The specific surface area of composites sample is analyzed by BET. The photo-catalytic performance of composites on methylene blue and the decolorizing performance of composites on acid fuchsin are both studied. The influences of composite type, catalyst dose, pH value of the solution and hydrogen peroxide dose on photo-catalysis and decolorization are determined.

Key words: copper/manganese composites; photo-catalysis; absorption-decolorization

铜锰复合物是一种新型、多功能的无机复合物^[1-2]。铜锰复合物具有独特的表面效应、量子尺寸效应和隧道效应, 使其在催化剂方面比单一组分具有更高的催化活性。近几年, 锰复合物去除污染的相关报道很多, 尤其在废水处理方面的应用^[3-6]。关于锰的复合氧化物作为催化剂^[7-13]、吸附剂和^[3-5]脱色剂^[6, 14]报道很多。笔者利用抗坏血酸为燃烧剂合成铜锰复合物, 并将其作催化剂用于光催化、吸附脱色污水处理中。抗坏血酸燃烧剂价格低廉、无毒、易得, 作为燃烧剂制样速度快, 工艺简单, 仪器廉价, 合成路线安全, 无毒, 无需煅烧, 节能环保。

1 材料与方法

1.1 仪器及药品

仪器: 紫外-可见分光光度计, UV-1200 型, 上海精密仪器厂生产; 转靶 X 射线衍射仪 D/max RB12Kw 型, 日本理学生产; 紫外灯, HPL-125W 型,

飞利浦生产; 扫描电镜, LEO 型, 德国 LEO 公司生产; 3H-2000A 型全自动氮吸附比表面仪, 北京贝士德仪器科技有限公司生产。

试剂抗坏血酸、氢氧化钠、Cu(NO₃)₃·6H₂O、KMnO₄, 国药集团化学试剂有限公司生产; 双氧水、亚甲基蓝、碱性品红, 沈阳市试剂五厂生产。

1.2 试剂配制

0.01 g/L 亚甲基蓝溶液: 称取 0.010 2 g 亚甲基蓝于烧杯中, 加水溶解, 转移到 1 L 的容量瓶中, 加水定容。

0.01 g/L 品红溶液: 称取 0.010 6 g 品红于烧杯中, 加水溶解, 转移到 1 L 的容量瓶中, 加水定容。

1.3 MnO₂/CuO 复合氧化物的制备

1.3.1 样品制备

按照一定摩尔比称取 KMnO₄、Cu(NO₃)₂ 和抗坏血酸于烧杯中, 加少量水使之溶解, 溶液颜色由紫黑色变成蓝绿色并伴有灰黑色沉淀生成, 最后溶液

颜色变成橙黄色。将溶液置于加热套上使大部分水蒸发溶液发泡,最后形成干凝胶,继续加热,干凝胶开始自蔓延燃烧,搅拌样品直至无火星。冷却至室温,用去离子水洗涤除去氧化钾,烘干,研磨,装袋备用。从量取溶液到样品装袋需要2~3 h,其中烘干样品需要1 h。

1.3.2 MnO₂/CuO 光催化实验

称取一定量的 MnO₂/CuO 复合氧化物放入烧杯中,加入 100 mL 的亚甲基蓝溶液中,加入一定量的双氧水。混合溶液在暗处用磁力搅拌器搅拌 30 min,搅拌后的溶液置于紫外光灯下进行光催化,每 30 min 取上层液离心分离,用 721 分光光度计测量其在 660 nm 处的吸光度。考察催化剂类型、催化剂用量、双氧水用量、溶液酸度对光催化性能影响。

1.3.3 MnO₂/CuO 脱色实验

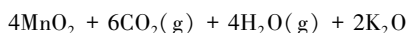
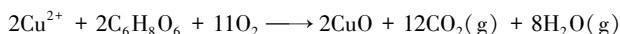
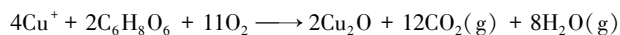
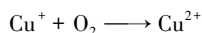
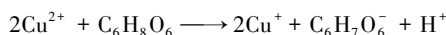
按上述实验所述方法但去掉紫外灯的照射,将亚甲基蓝换成品红溶液,进行脱色实验。

2 结果与讨论

2.1 铜锰复合氧化物表征分析

2.1.1 铜锰复合氧化物反应原理

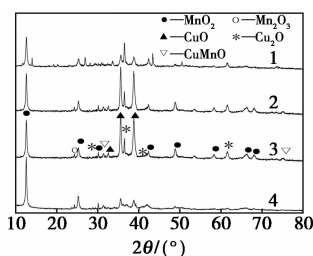
铜锰复合氧化物反应原理如下:



由反应方程式可以看出,产物除了锰和铜的氧化物还有氧化钾,氧化钾易溶于水,可通过水洗除去,其他产物为二氧化碳和水,在燃烧结束后都跑掉,无需处理。

2.1.2 铜锰复合化合物的 XRD 及 SEM 表征

铜锰不同摩尔比的复合氧化物的 XRD 图谱如图 1 所示。



1— $n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) = 3 : 3$; 2— $n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) = 3 : 2$;

3— $n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) = 3 : 1$; 4— $n(\text{Cu}) : n(\text{Mn}) = 3 : 4$

图 1 铜锰复合氧化物的 XRD 表征

由图 1 可以看出, $2\theta = 12.7^\circ$ 出现最大吸收峰,经文献查阅对应的是 MnO₂; $2\theta = 29.6^\circ$ 和 35.4° 处吸收峰值对应的氧化物为 CuO; 对照(JCPDS No. 05-0667), 2θ 为 29.6° 、 36.5° 、 65.8° 处的衍射峰属于立方晶系的氧化亚铜,对应氧化亚铜的(110)、(111)、(220)晶面。复合氧化物是由氧化锰和氧化亚铜组成的复合氧化物。当硝酸铜和高锰酸钾的摩尔比达到 3:2 和 3:1 时,复合氧化物的 XRD 衍射峰最高,峰的个数最多,所以这 2 个摩尔比的复合氧化物性能最佳。

硝酸铜和高锰酸钾摩尔比为 3:2 和 3:1 时,复合氧化物的电镜图如图 2 所示。

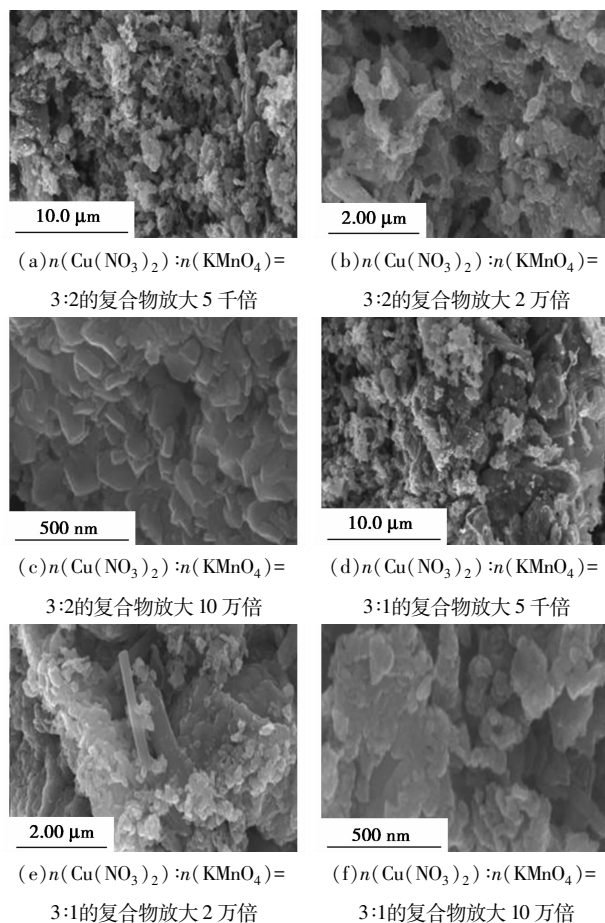
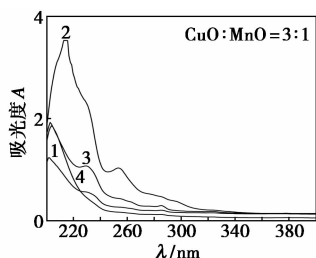


图 2 铜锰复合物扫描电镜

由图 2 可以看出,当 $n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] : n(\text{KMnO}_4) = 3 : 2$ 时,铜锰复合氧化物有很多空隙的片状结构;当 $n[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] : n(\text{KMnO}_4) = 3 : 1$ 时,复合氧化物为不规则的颗粒状结构,颗粒堆积的复合氧化物空隙减少。空隙越多复合氧化物的比表面积越大,其吸附能力也会越强,有利于复合氧化物的光催化、吸附和脱色。

2.1.3 铜锰复合化合物的紫外分析

复合氧化物的紫外分析谱图如图 3 所示。



1— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 1$; 2— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 2$;
3— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 3$; 4— MnO_2

图 3 铜锰复合氧化物的紫外谱图

由图 3 可以看出,燃烧法制备的氧化锰仅在 240 nm 以下有紫外吸收,铜锰复合氧化物在 280~300、245~270、225~240、200~245 nm 处有 4 个紫外吸收峰。铜锰复合氧化物的氧化铜和氧化锰摩尔比为 3:2 时,复合氧化物的紫外吸收波长范围(200~330 nm)最宽,紫外吸收性能最佳。

2.1.4 铜锰复合化合物的比表面积分析

复合氧化物比表面积随锰铜摩尔比的变化情况如表 1 所示。

表 1 复合氧化物的比表面积

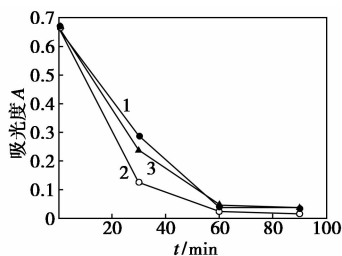
$n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2)$	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
3:1	3.1374	0.001151	2.0943
3:2	10.4750	0.005347	2.1761
3:3	5.1369	0.003332	2.1820

由表 1 可以看出, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 KMnO_4 摩尔比为 3:2 时,复合氧化物的比表面积最大,为 $10.4750 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积增大,吸附能力和光催化性能越佳。综合 XRD、SEM、BET、UV 分析,复合氧化物铜锰摩尔比为 3:2 时复合氧化物的催化性能最佳。

2.2 铜锰复合氧化物光催化实验

2.2.1 不同摩尔比铜锰复合氧化物的光催化实验

不同摩尔比的复合氧化物的光催化性能如图 4



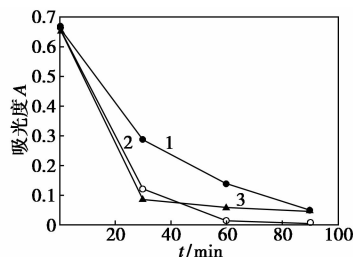
1— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 1$; 2— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 2$;
3— $n(\text{CuO}) : n(\text{MnO}_2) = 3 : 3$

图 4 不同铜锰氧化物对光催化影响

所示。由图 4 可以看出,不同摩尔比的铜锰复合氧化物的光催化效果不同,溶液的吸光值随着光照时间的延长,吸光值不断下降。光照 1 h 之后,吸光值趋于平缓。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 KMnO_4 摩尔比为 3:2 时,光催化效果最佳,这与前面表征分析结果一致。

2.2.2 催化剂用量的考察

在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 KMnO_4 摩尔比为 3:2 时,复合氧化物催化剂质量对光催化的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出,在相同的实验条件下, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 KMnO_4 摩尔比为 3:2 时,催化剂质量为 10 mg 时,在前 30 min 时光催化效果较好,吸光值下降较快。但光催化 60~90 min 时,光催化趋于稳定,溶液吸光值变化较小。催化剂质量为 10 mg 时具有较好的催化性能,吸光值最低。所以 100 mL 亚甲基蓝溶液用 10 mg 催化剂就能达到较好的催化效果。催化剂质量较少时溶液光催化达不到最佳效果;催化剂质量过多,悬浮的催化剂影响紫外光的透射能力,因此光催化效果也会变差。

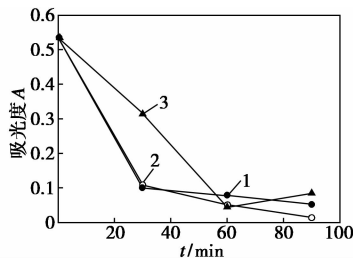


1—5 mg; 2—10 mg; 3—20 mg

图 5 复合氧化物质量对光催化影响

2.2.3 双氧水用量的考察

双氧水用量对光催化性能的影响如图 6 所示。



1—0.5 mL; 2—1.0 mL; 3—1.5 mL

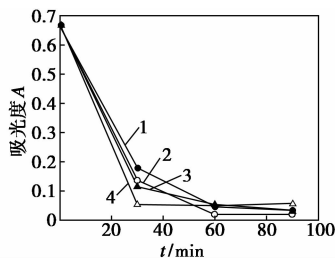
图 6 双氧水用量对光催化影响

从图 6 可以看出,尽管双氧水具有促进催化剂光催化的能力,双氧水用量对实验结果影响不大。 H_2O_2 用量为 1 mL 时催化效果较为稳定,在 90 min 时吸光值最小,所以,选择双氧水用量为 1.0 mL。

2.2.4 不同 pH 下催化性能的考察

溶液的酸碱度对光催化性能的影响如图 7 所

示。从图7可以看出,溶液的酸度对铜锰复合氧化物光催化影响也不是很大。当pH=5时,催化剂对亚甲基蓝褪色效果影响最为稳定,吸光值最小,60 min之前溶液呈中性时溶液褪色效果最佳,但60 min之后在酸性溶液中褪色效果最佳。这是由于铜锰复合氧化物除了具有光催化能力外还具有脱色性能,60 min之前,脱色性能起主要作用,达到一定时间后脱色能力降低,光催化能力为主要因素,在酸性溶液中光催化效果最佳。

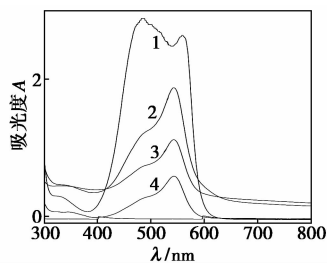


1—pH=4;2—pH=5;3—pH=6;4—pH=7

图7 pH对光催化影响

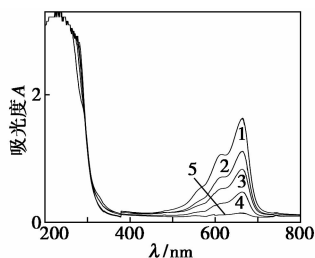
2.2.5 铜锰复合氧化物光催化和脱色效果实验

在最佳光催化条件下,催化剂光催化亚甲基蓝溶液和吸附脱色品红溶液随时间而变化的谱图如图8、图9所示。由图8~图9可以看出,随着时间的增加,溶液的吸光值都在减小,亚甲基蓝80 min后光催化完毕,溶液褪为无色,没有吸光值。品红溶液脱色到90 min后吸光值不再发生变化,说明品红



1—0.01 g/L 品红;2—30 min;3—60 min;4—90 min;5—空白溶液

图8 铜锰复合氧化物脱色品红



1—0.01 g/L 甲基蓝;2—吸附 30 min;3—光催化 30 min;
4—光催化 60 min;5—光催化 80 min

图9 铜锰复合氧化物光催化亚甲基蓝

溶液中有一些官能团,催化剂和双氧水不能使之完全氧化分解而脱色,必须有光的作用才能使其彻底氧化完全。

3 结论

利用一种新型燃烧剂抗坏血酸,以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为原料,通过燃烧法快速制备铜锰复合氧化物,由于氧化钾易溶于水,通过水洗即可除去复合氧化物中的氧化钾等杂质。燃烧法制备工艺简单,仪器廉价,合成方法安全,无毒,合成速度快。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 的摩尔比为 3:2 时复合氧化物比表面积最大,复合氧化物是有大量空隙的片状结构。复合氧化物可作为光催化剂使亚甲基蓝褪色,也可作为脱色剂使品红溶液脱色,亚甲基蓝 80 min 光催化完毕。品红不能完全脱色,0.01 g/L 品红溶液 90 min 能脱去 90%。

参考文献

- [1] 李凤生,杨毅.纳米/微米复合技术及应用[M].北京:国防工业出版社,2002:6-12.
- [2] 洪广言.无机固体化学[M].北京:科学出版社,2002:24-28.
- [3] 梁慧峰,马子川,张杰,等.新生态 MnO_2 对水中 $\text{As}(\text{V})$ 的吸附作用研究[J].安全与环境学报,2005,5(1):50-53.
- [4] 梁慧峰.D- MnO_2 的制备及其对水中 Cd^{2+} 的吸附[J].化工环保,2007,27(3):222-226.
- [5] 朱丽娟,张金池,宰德欣,等.水热法合成 D- MnO_2 及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附作用[J].安全与环境学报,2007,7(4):20-23.
- [6] 马子川,蒋兰宏,董丽丽,等.新生二氧化锰吸附法去除水中直接大红染料[J].化工环保,2002,22(1):38-41.
- [7] 雷晓玲,代海,冯开忠,等. MnO_2 纳米材料的可控制备和催化性能研究[J].功能材料,2013,44(13):1940-1941.
- [8] 周作明,方俊辉,荆国华.铁及铁铜氧化物对臭氧氧化酸性红 B 的催化效能[J].环境化学学报,2012,6(4):1235-1240.
- [9] 岳林海.铜锰复合氧化物光催化降解甲基对硫磷[J].上海环境科学,1999,19(6):277-279.
- [10] 李海霞.纳米铜锰复合氧化物固相反应法的制备与表征[J].无机盐工业,2007,39(11):30-33.
- [11] 杨迎春,叶芝祥,谢洪平,等.合成甲酸甲酯 Cu-Mn 催化剂的活性组分及活性中心研究[J].四川师范学院学报(自然科学版),2001,22(2):139-143.
- [12] 杨则恒,桂斌,周晨旭,等. ZnMn_2O_4 纳米催化剂制备及催化合成乙酸正丁酯[J].应用化学,2009,26(11):1315-1319.
- [13] 滕英跃,刘全生,丛艳丽,等.沉淀反应温度对铜锰复合氧化物结构和催化性能的影响[J].内蒙古工业大学学报,2011,30(1):38-40.
- [14] 徐阁,潘湛昌,徐慎颖,等.活性炭负载铁锰复合氧化物催化臭氧处理分散染料[J].环境科学与技术,2010,33(12F):241-243. ■