

文章编号: 1007-791X (2009) 04-0299-05

使用膨胀石墨/ZnO 复合材料去除水中甲基橙

岳学庆^{1,2,*}, 王 华¹, 董志鑫³, 张福成²

(1. 秦皇岛职业技术学院 机电工程系, 河北 秦皇岛 066100; 2. 燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066100; 3. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 分别加热醋酸锌和水洗后的可膨胀石墨、干燥后的可膨胀石墨和膨胀石墨(EG)的混合物, 制备了3种不同的膨胀石墨/ZnO 复合材料, 分别记为 EG/ZnO-1, EG/ZnO-2 和 EG/ZnO-3。使用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 Branauer-Emmett-Teller (BET) 比表面积等技术对样品结构进行表征。在紫外线(UV)照射下, 研究了 EG/ZnO 对水中亚甲基橙的去除效率。结果表明, EG/ZnO 同时具有膨胀石墨的吸附功能和 ZnO 的降解功能。在 3 种 EG/ZnO 中, EG/ZnO-3 对水中甲基橙的去除效率最高。使用 EG/ZnO-3, 甲基橙去除率受 EG/ZnO-3 热处理温度和 ZnO 含量的影响。在优化工艺条件下, 经过 3.5 h UV 照射, 水中甲基橙可被完全去除。

关键词: 膨胀石墨/ZnO; 负载工艺; 吸附; 降解; 甲基橙

中图分类号: TB33 文献标识码: A

0 引言

含有各种染料的废水已成为一种主要的工业污染。近年来, 使用光催化剂降解处理染料废水已受到学者关注。在已经研究的光催化剂中, 由于 TiO₂ 具有高效、低成本、无毒及化学稳定性等优点, 应用最为广泛。近期, 另一种半导体材料 ZnO 正在受到人们关注^[1-3]。研究表明, ZnO 和 TiO₂ 具有相似的催化机理^[4]。和 TiO₂ 相比, ZnO 最大的优点是可以吸收较多的太阳光谱及较多的光子。一些研究表明, ZnO 有时候比 TiO₂ 的降解效率更高^[5-6]。因此, ZnO 是 TiO₂ 的一种合适替代物, 值得进一步研究。由于光催化剂粉末经常在悬浮体系中使用^[2-3], 这就存在催化剂粉末从液体中分离的问题。因此, 负载催化剂已成为研究热点^[7-9]。

膨胀石墨是一种疏松多孔的碳素材料, 由天然鳞片石墨经插层处理、水洗、干燥、瞬间高温加热膨胀制备而得^[10]。膨胀石墨表面及内部孔结构非常发达^[11], 它具有吸附能力强、密度低、无毒无污染、易于回收、耐腐蚀、抗氧化等优点。由于其极强的吸附能力, 膨胀石墨已被用作吸附剂去除水

中污染物^[12-14]。此外, 膨胀石墨还是光催化剂的优良载体^[15-17]。本文采用不同的工艺制备了膨胀石墨/ZnO 复合材料, 目的在于结合膨胀石墨的吸附能力和 ZnO 的降解能力, 并研究了该材料对水中甲基橙(MO)的去除能力。

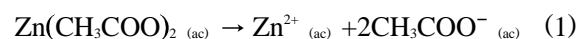
1 实验部分

1.1 EG/ZnO 的制备

EG/ZnO-1 (或 EG/ZnO-2) 的制备工艺: 室温下, 用已知浓度的醋酸锌水溶液浸泡水洗后的可膨胀石墨(或干燥后的可膨胀石墨) 3 d, 80 ℃ 以下烘干 24 h, 在氮气氛围下, 700 ℃ 膨化 40 s, 最后分别在 300、400、500 和 600 ℃ 煅烧 3 h。

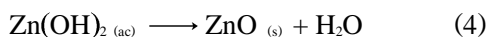
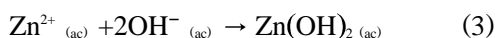
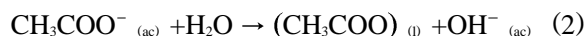
EG/ZnO-3 的制备工艺: 室温下, 用已知浓度的醋酸锌水溶液浸泡膨胀石墨 3 d, 在 80 ℃ 以下烘干 24 h, 最后在氮气氛围下, 分别于 300、400、500、600 ℃ 煅烧 3 h。

使用醋酸锌制备 ZnO 的机理如下:



收稿日期: 2008-12-09 基金项目: 河北省科技攻关项目 (05216701D)

作者简介: *岳学庆 (1970-), 男, 河南新乡人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为碳基复合材料, Email: yuexueqing@126.com。



1.2 膨胀石墨/ZnO 的表征

用络合滴定法测定复合物中 ZnO 含量(wt%)。用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的相结构 (Cu 靶)。KY2828 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。在 77 K 温度下, 用物理氮吸附方法测定样品的比表面积 (BET)。

1.3 甲基橙的去除

在 150 mL 的烧杯中装入甲基橙溶液和 EG/ZnO, 甲基橙和 EG/ZnO 的浓度分别为 20 和 60 mg/L。溶液 pH 值通过加入 NaOH 和 H₂SO₄ 来调节。溶液在 30 W (UV-C, 254 nm) 高压汞灯 (Philips) 照射下反应, 汞灯与溶液平行放置, 它们的距离保持为 15 cm。定期取溶液, 使用 721 型分光光度计测定其在 λ_{max}=465 nm 处的吸光度, 通过预制的标准曲线可以得到在不同照射时间下的甲基橙浓度。在黑暗条件下, 复合材料仅具有膨胀石墨的吸附能力; 而在 UV 照射下, 复合材料同时具有膨胀石墨的吸附能力和 ZnO 的降解能力。因此在黑暗和 UV 照射条件下, 可分别得到材料的吸附率和去除率, 二者均可用等式 (C₀-C)/C₀ 计算, 其中 C₀ 和 C 分别是甲基橙的初始浓度和在测定时间的浓度。降解率可近似地用去除率和吸附率的差值来表示。

2 结果与讨论

2.1 EG/ZnO 的 XRD

通过 XRD 分析, 研究了煅烧温度对 3 种 EG/ZnO 物相的影响, 得到了相似的结果。这里以 EG/ZnO-3 为例, 分析了煅烧温度对 EG/ZnO 物相的影响 (图 1)。从图 1 可以看出, 除了碳的 (002) 衍射峰, 根据 ZnO 标准卡片 (JCPDS Card No. 89-0511), 所有其它峰均可标为六方纤维锌矿型 ZnO。随着温度升高, ZnO 衍射峰变得尖锐, 表示 ZnO 结晶完善, 且晶粒长大。强度相对较高的 ZnO

(101) 衍射峰显示了晶粒生长的各向异性, 并显示了微晶的择优取向。晶粒平均尺寸 *D* 可用 Scherrer 公式求出

$$D = \frac{0.9\lambda_x}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

其中, λ_x 为 X 射线波长 (0.15406 nm); θ 为衍射角; β 为半高宽 (实测半高宽减去仪器半高宽)。根据 ZnO (002) 衍射峰计算, ZnO 在 300、400、500 和 600 °C 煅烧的晶粒尺寸分别为 20、23、25 和 38 nm (取 3 次测量平均值)。

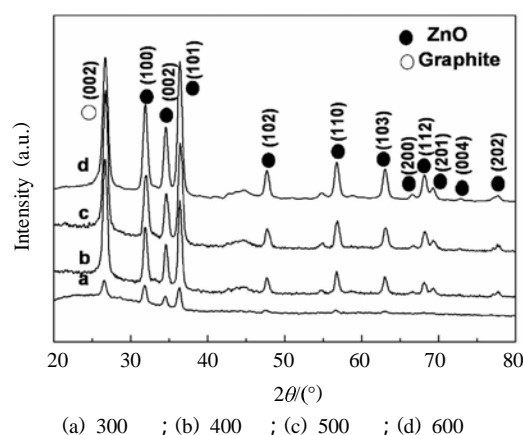


图 1 不同温度下煅烧 3 h 的 EG/ZnO-3 (35% ZnO) 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of EG/ZnO-3 (containing 35% ZnO) heated at different temperatures for 3 h

2.2 EG/ZnO 的 SEM

图 2 显示了 EG/ZnO 的微观形貌。可以看出, EG/ZnO 保持了膨胀石墨的疏松多孔结构。虽然 ZnO 颗粒团聚, 但由于膨胀石墨具有疏松多孔的蠕虫状结构, 因此仍有足够的紫外线能穿透空隙形成三维的光降解环境。而以硅胶、玻璃片、陶瓷膜等为载体的光催化剂只能提供二维平面光降解环境。

由图 2 可见, EG/ZnO-1 和 EG/ZnO-2 中的 ZnO 颗粒团聚成微米级, 且不均匀地分布在膨胀石墨中; 而 EG/ZnO-3 中的 ZnO 颗粒团聚成亚微米级 (200~500 nm), 且几乎均匀分布在膨胀石墨中。此外, EG/ZnO-2 中的 ZnO 颗粒绝大多数分布在石墨片的表面, 而 EG/ZnO-1 和 EG/ZnO-3 中的 ZnO 颗粒分布在石墨片的表面和夹层中, 内部孔也被 ZnO 颗粒部分填充 (如箭头所示)。这种分布差异与它们的制备工艺有关。当干燥的可膨胀石墨与醋

酸锌混合时,绝大多数石墨层是封闭的,这样含锌混合物只能分布在可膨胀石墨层的表面,因此 EG/ZnO-2 中的 ZnO 颗粒绝大多数分布在石墨片的表面。而当水洗后的可膨胀石墨与醋酸锌混合时,部分石墨层是开放的,这样部分含锌混合物就分布在可膨胀石墨的夹层,因此 EG/ZnO-1 中的 ZnO 颗粒部分分布在石墨片的内部^[17]。研究表明^[18],膨胀石墨的孔绝大多数是开放孔,而封闭孔的孔隙率不足 1%,因此当膨胀石墨与醋酸锌混合时,含锌混合物很容易进入膨胀石墨孔内。以上原因也造成了 3 种 EG/ZnO 中 ZnO 允许含量的不同(表 1)。

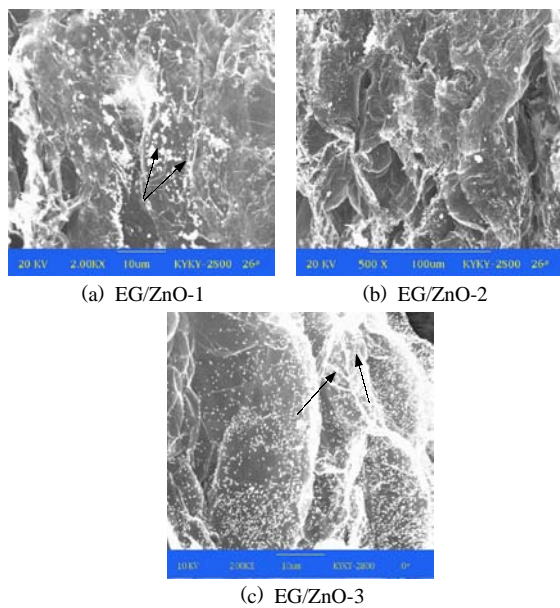


图 2 EG/ZnO 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of EG/ZnO

表 1 EG/ZnO (含 35%ZnO) 的孔结构参数

Tab. 1 Pore texture parameters of EG/ZnO (containing 35% ZnO)

Sample	ZnO 允许含量 wt%	膨胀容积 cm ³ /g	BET 表面积 m ² /g
纯 EG		160	50
EG/ZnO-1	40	110	45
EG/ZnO-2	35	100	42
EG/ZnO-3	80	30	15

由表 1 可以看出,在与其它材料相比,EG/ZnO-3 的膨胀容积和 BET 是最低的,这是由于醋酸锌水溶液的浸渍造成了膨胀石墨被驱散,破坏了膨胀石墨特有的缠绕结构和大孔结构,另外,ZnO 颗粒还填充了大量的微孔通道。EG/ZnO-1 和 EG/ZnO-2 的膨胀容积和 BET 均低于纯膨胀石墨,这是由于经过醋酸锌浸渍处理的可膨胀石墨,表面覆

盖有含锌混合物,就像给石墨片穿了一层“刚硬的衣服”,在接下来的高温膨化处理过程中,“刚硬的衣服”就会抑制可膨胀石墨的膨化。此外,醋酸锌溶液的浸泡,也对石墨层间化合物产生了影响,从而影响到可膨胀石墨的膨胀。

此外可以看出,与 EG/ZnO-1 相比,EG/ZnO-2 的膨胀容积和 BET 略低,这是由于对 EG/ZnO-2 来说,绝大多数含锌混合物分布在石墨片表层,对膨化的抑制作用更加明显。

2.3 负载工艺对甲基橙去除率的影响

表 2 显示了复合材料对甲基橙的去除率。

表 2 复合材料对甲基橙的去除率

Tab. 2 MO removal efficiency of EG/ZnO

Sample	ZnO 含量/wt%	吸附率/(无 UV)	去除率/(UV)
纯 EG	0	70	72
EG/ZnO-1	25	63	75
EG/ZnO-1	35	55	78
EG/ZnO-2	25	61	77
EG/ZnO-2	35	52	82
EG/ZnO-3	25	55	80
EG/ZnO-3	35	50	85

注:[MO]=20 mg/L; [EG/ZnO]=60 mg/L; 中性; 反应时间 3.5 h; 煅烧温度 500。

从表 2 可看出,纯膨胀石墨的吸附率和去除率的差值可以被忽略,但对于 EG/ZnO 却不然,这说明使用 ZnO 对甲基橙的降解是非常有必要的,同时也说明甲基橙的降解率可以近似地通过去除率和吸附率的差值来表示。对于相同的复合材料,甲基橙的吸附率随 ZnO 含量的提高而提高,很明显,这是由于复合材料中膨胀石墨含量降低的缘故。对于相同的 ZnO 含量,甲基橙的吸附率可以排序为:EG/ZnO-1>EG/ZnO-2>EG/ZnO-3,这与表 1 中复合材料的孔结构参数相一致。同时,对于相同的复合材料,甲基橙的去除率随 ZnO 含量的增加(25%~35%)而增加。当 ZnO 含量相同时,甲基橙的去除率可以排序为:EG/ZnO-3>EG/ZnO-2>EG/ZnO-1,很明显,甲基橙的降解率可以排序为:EG/ZnO-3>EG/ZnO-2>EG/ZnO-1,这与 ZnO 颗粒在膨胀石墨中的分布有关(图 2)。EG/ZnO-3 的降解率最高是由于 EG/ZnO-3 中的 ZnO 颗粒细小且均匀分布。与 EG/ZnO-1 相比,EG/ZnO-2 的降解率较高是由于 EG/ZnO-2 中的 ZnO 颗粒绝大多数分布在膨胀石墨外层,这有接受利于 UV 照射,

从而提高 ZnO 总有效活性面积。

基于以上分析, EG/ZnO-3 对甲基橙的去除率最高。此外, 对于 EG/ZnO-1 或 EG/ZnO-2 来说, 35% 的 ZnO 含量几乎到了极限, 但对于 EG/ZnO-3 则不然。因此, 下面仅对 EG/ZnO-3 作进一步研究。

2.4 煅烧温度对甲基橙去除率的影响

图 3 显示了 EG/ZnO (含 35% ZnO) 煅烧温度对甲基橙去除效率的影响 (反应时间为 3.5 h; [MO]=20 mg/L; [EG/ZnO]=60 mg/L; pH 中性)。

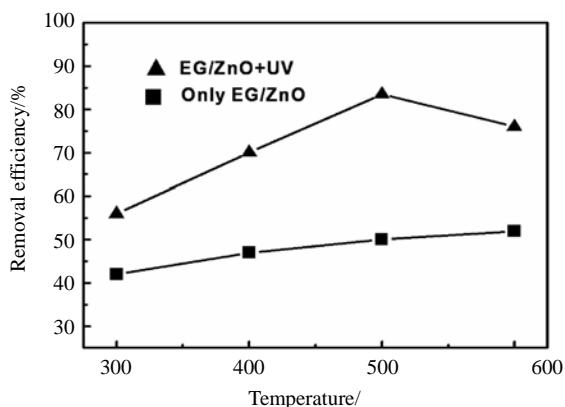


图 3 EG/ZnO (含 35% ZnO) 煅烧温度对甲基橙去除效率的影响

Fig. 3 Effect of heating temperature of EG/ZnO with 35% ZnO on removal efficiency of MO

可以看出, 当煅烧温度从 300 增加到 600, EG/ZnO 的吸附率 (图 3 中 “only EG/ZnO”) 略有提高。实验测得, EG/ZnO 在 300、400、500 和 600 煅烧下的 BET 分别为 11、12、14 和 15 m²/g, 孔容积分别为 0.098、0.101、0.104 和 0.108 mL/g。可以看出 EG/ZnO 的孔容积和 BET 均随煅烧温度升高而升高, 因此 EG/ZnO 的吸附率随煅烧温度升高而升高。随煅烧温度的升高, 去除率 (图 3 中 “EG/ZnO+UV”) 先升高直至 500, 然后下降。这于 ZnO 的降解能力有关。当煅烧温度为 300 和 400 时, ZnO 晶粒生长不完全, 而在 500 时, 生长完全, 如图 1 所示。当煅烧温度为 600 时, ZnO 晶粒尺寸增大会造成其降解能力的下降。这是由于随晶粒尺寸增大导致: 1) 单位体积内被驱散颗粒的数目减少, 导致吸光率的下降; 2) ZnO 比表面积下降, 导致吸附在 ZnO 表面的甲基橙分子数量减少; 3) 光激活形成的电子-空穴对复合的几率增加。由于煅烧温度为 500 时, 甲基橙的去

除率最高, 因此在下面的实验中采用这个温度。

2.5 ZnO 含量对甲基橙去除率的影响

图 4 显示了 EG/ZnO 中 ZnO 含量对甲基橙去除率的影响 (反应时间为 3.5 h; [MO]=20 mg/L; [EG/ZnO]=60 mg/L; pH 中性)。可以看出, 随着 ZnO 含量从 20% 增加到 70%, 甲基橙去除率先增加直至 50%, 然后下降。这是由于随 ZnO 含量增加, ZnO 表面有效激活面积增加, 导致 EG/ZnO 降解能力提高。但是, 随着 ZnO 含量增加, EG/ZnO 内膨胀石墨量下降, 其吸附能力降低。另外, 随 ZnO 含量增加, EG/ZnO 的密度增大, 导致下沉到水底的 EG/ZnO 颗粒量增加, 这样接受光照的 ZnO 量下降, 导致降解能力下降。因此, 该实验显示 EG/ZnO 中 ZnO 的最佳含量为 50%, 在该含量下, 经过 3.5 h UV 照射, 水中甲基橙可被完全去除。

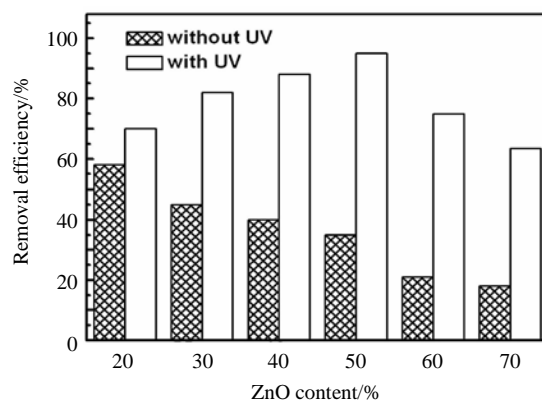


图 4 EG/ZnO 中 ZnO 含量对甲基橙去除率的影响

Fig.4 Effect of ZnO content in EG/ZnO on removal efficiency of MO

3 结论

- 1) 成功地制备了 3 种 EG/ZnO 复合材料, 其中以膨胀石墨为原料制成的 EG/ZnO-3 中的 ZnO 颗粒细小, 且均匀分布在膨胀石墨的表面和孔内;
- 2) EG/ZnO 复合材料对水中甲基橙同时具有吸附和降解能力, 其中 EG/ZnO-3 对甲基橙的去除率最高;
- 3) 使用 EG/ZnO-3, 当其煅烧温度为 500, 其中 ZnO 含量为 50% 时, 甲基橙的去除效率最高, 在此条件下, 甲基橙和 EG/ZnO 的浓度分别为 20 和 60 mg/L 时, 经过 3.5 h UV 照射, 水中甲基橙可被完全去除。

参考文献

- [1] Daneshvar N, Aber S, Seyed Dorraji M S, et al.. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light [J]. *Sep Purif Technol*, 2007,58 (1): 91-98.
- [2] Daneshvar N, Rasoulifard M H, Khataee A R, et al.. Removal of C. I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 143 (1-2): 95-101.
- [3] Wang H H, Xie C S. Effect of annealing temperature on the microstructures and photocatalytic property of colloidal ZnO nanoparticles [J]. *J Phys Chem Solids*, 2008,69 (10): 2440-2444.
- [4] Daneshvar N, Salari D, Khataee A R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂ [J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2004,162 (2-3): 317-322.
- [5] Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M V, et al.. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ [J]. *Sol Energy Mater Sol C*, 2003,77 (1): 65-82.
- [6] Lizama C, Freer J, Baeza J, et al.. Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspension [J]. *Catal Today*, 2002,76 (2-4): 235-246.
- [7] Mills A, Hunte S L. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. *J Photochem Photobiol*, 1997,108 (1): 1-35.
- [8] Bideau M, Clandel B, Dubien C, et al.. On the immobilization of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters [J]. *J Photochem Photobiol A*, 1995,91 (2): 137-144.
- [9] Behnajady M A, Modirshahla N, Daneshvar N, et al.. Photocatalytic degradation of C. I. Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode [J]. *J Hazard Mater*, 2007,140 (1-2): 257-263.
- [10] 田占军, 岳学庆, 张瑞军, 等. 影响膨胀石墨膨胀容积因素的研究 [J]. *材料科技与设备*, 2006,3 (3): 86-89.
- [11] 曹乃珍, 沈万慈, 温诗铸, 等. 膨胀石墨制备及微孔结构相关性研究 [J]. *材料科学与工艺*, 1997,2 (5): 121-123.
- [12] Tryba B, Morawski A W, Kalenczuk R J, et al.. Exfoliated graphite as a new sorbent for removal of engine oils from wastewater [J]. *Spill Sci Technol Bull*, 2003,8 (5-6): 569-571.
- [13] Kang F Y, Zhang Y P, Zhao H N, et al.. Sorption of heavy oils and liquids into exfoliated graphite-reach in China [J]. *New Carbon Mater*, 2003,18 (3): 161-173.
- [14] Li J T, Li M, Li J H, et al.. Removal of disperse blue 2BLN from aqueous solution by combination of ultrasound and exfoliated graphite [J]. *Ultrason Sonochem*, 2007,14 (1): 62-66.
- [15] Wei L, Han C, Liu L W, et al.. Expanded graphite applied in the process as a catalyst support [J]. *Catal Today*, 2007,125 (3-4): 278-281.
- [16] Shornikova O N, Sorokina N E, Avdeev V V. The effect of graphite nature on the properties of exfoliated graphite doped with nickel oxide [J]. *J Phys Chem Solids*, 2008,69 (5-6): 1168-1170.
- [17] Yue X Q, Zhang R J, Wang W Y, et al.. Effect of TiO₂ doping technique on decomposition of crude oil absorbed into expanded graphite [J]. *Mater Lett*, 2008,62 (12-13): 1919-1922.
- [18] Inagaki M, Toyoda M, Kang F Y, et al.. Pore structure of exfoliated graphite-A report on a joint research project under the scientific cooperation program between NSFC and JSPS [J]. *New Carbon Mater*, 2003,18 (4): 241-249.

Removal of methyl orange from aqueous solution by exfoliated graphite/ZnO composites

YUE Xue-qing^{1,2}, WANG Hua¹, DONG Zhi-xin³, ZHANG Fu-cheng²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Qinhuangdao Higher Vocational and Technical College, Qinhuangdao, Hebei 066100, China; 2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China; 3. College of Chemistry and Chemical engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 365001, China)

Abstract: Three exfoliated graphite (EG) doped with ZnO, marked as EG/ZnO-1, EG/ZnO-2 and EG/ZnO-3 composites, were prepared by heating a mixture of zinc acetate with water-washed expansible graphite, dried expansible graphite and EG, respectively. The composites were characterized by XRD, SEM and Branauer-Emmett-Teller (BET). Under UV irradiation, the removal of methyl orange (MO) from aqueous solution with the composites was investigated. The experimental results showed that the composites could synchronously provide with the adsorption efficiency of EG and decomposition efficiency of ZnO. Among all composites, EG/ZnO-3 was the most effective on removing MO. The MO removal efficiency of EG/ZnO-3 was influenced by the heating temperature and the ZnO content. After selection of desired operation parameters, the complete removal of MO could be achieved after 3.5 h UV irradiation.

Key words: exfoliated graphite/ZnO; doping technique; adsorption; decomposition; methyl orange