

文章编号: 1006-9941(2014)04-0554-05

ZnO/Pd 光催化降解偏二甲胂废水

贾瑛, 贺亚南, 梁峰豪, 刘田田

(第二炮兵工程大学 603 室, 陕西 西安 710025)

摘要: 为提高 ZnO 光量子产率、拓展光谱吸收范围, 促进光催化降解低浓度偏二甲胂废水, 研究采用贵金属 Pd 修饰乙醇辅助水热法制备出纳米 Pd/ZnO 颗粒, 并对其进行了 X 射线衍射、扫描电镜、X 射线能谱和紫外-可见吸收光谱的表征。将所得 ZnO/Pd 分别在紫外光和太阳光下光催化降解偏二甲胂废水。结果表明, Pd 大幅提高了 ZnO 紫外吸收性能, 且将其吸收光谱范围拓展到 400~800 nm 的可见光区域。ZnO/Pd 纳米粒子在紫外光下对偏二甲胂 2 h 最大降解率为 76.8%, 化学需氧量(COD)的去除率能达到 58.2%, 在太阳光下偏二甲胂降解率为 80.5%, COD 的去除率能达到 75.7%。因此, ZnO/Pd 的光催化性能在太阳光下比紫外光下好, 太阳光下偏二甲胂中间产物被分解得更快、更彻底。

关键词: 环境工程; 偏二甲胂; 光催化; ZnO/Pd; 可见光

中图分类号: TJ55; X1

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.024

1 引言

ZnO 是良好的半导体光催化剂, 因其化学性质稳定, 造价低廉, 无毒而在光催化领域应用广泛^[1-4]。但是, ZnO 具有较宽的带隙(3.37 eV), 光谱响应范围较窄, 对可见光的利用率较低, 且光生电子和空穴的复合几率较大, 限制了它在光催化剂方面的应用^[5]。国内外研究人员采用贵金属修饰改性来提高其光量子产率和光催化活性, 在废水处理领域取得了较好效果^[2-5]。偏二甲胂废水污染一直是航天工业污染治理的难题^[6-7], 常用的处理方法主要有化学法, 物理法, 光催化氧化法, 生物处理法和联合处理法^[7], 其中光催化氧化法是一种绿色环保高效的方法, TiO₂ 和 ZnO 等半导体材料光催化降解偏二甲胂废水的效果已有研究^[1,7], 但这些研究主要是采用紫外光催化降解偏二甲胂, 工艺过程复杂并且能耗高, 不能充分利用可见光光源。为此, 本研究利用贵金属 Pd 修饰乙醇辅助水热法^[3-4]制备出纳米 Pd/ZnO 颗粒, 利用自然光催化降解偏二甲胂废水, 研究其光催化降解效果。

2 实验部分

2.1 ZnO/Pd 样品制备

采用醇辅助水热法, 选用 Pd 修饰 ZnO, 制备出

收稿日期: 2013-06-24; 修回日期: 2014-01-30

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2012JM2012)

作者简介: 贾瑛(1968-), 女, 博士, 主要从事特种污染监测与控制技术, 环境友好材料设计与应用研究。e-mail: jyingsx@163.com

ZnO/Pd 纳米颗粒, 溶液中 Zn²⁺ 和 Pd²⁺ 的摩尔比分别为 100:0.5、100:1、100:2, 产物记为 b1、b2、b3, 具体的制备过程如下:

(1) 称取 0.2 mmol 的 PbCl₂ 加入 20 mL 的容量瓶中, 加入 0.3 mL 氨水, 用蒸馏水稀释至刻度。放在 70 °C 的水浴锅中 10 min 至 PdCl₂ 溶解, 得到 0.01 mol·L⁻¹ 的 PdCl₂ 溶液。

(2) 在三个 Teflon 衬胆中各加入 30 mL 无水乙醇, 再分别加入一定量 PdCl₂ 溶液, 使得溶液中 Zn²⁺ 和 Pd²⁺ 的摩尔比分别为 100:0.5、100:1、100:2。将衬胆置于磁力搅拌器上搅拌 10 min 使 Zn(Ac)₂·2H₂O 完全溶解, 再分别加入 0.05 mol NaOH, 继续搅拌 10 min。

(3) 将 Teflon 衬胆密封在高压反应釜内, 置于恒温干燥箱中, 160 °C 下反应 12 h。

(4) 待反应釜冷却至室温后, 将所得白色沉淀用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次。最后将离心后所得样品置于干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 8 h, 最终产物分别为 b1、b2、b3。

2.2 结构表征

采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行物相结构分析, X 射线为石墨单色器滤波的 Cu K_α 辐射(λ=0.154178 nm), 操作电压 40 kV, 管流 50 mA, 衍射峰 2θ 采集范围为 20°~80°, 步长为 0.02°。

采用日产 JSM26700F 型扫描电镜观察颗粒的形

貌;日本 OXFORD INCA 型 X 射线电镜能谱分析仪对粉末中的元素相对摩尔比进行半定量分析。

采用日本东京 HITACHI 公司生产的 U-3310 型紫外-可见分光光度计(150 INTEGRATING SPHERE ACCY)对样品的紫外-可见吸收性能进行分析,扫描波长范围 190~800 nm。

2.3 偏二甲胂分析

利用 721 分光光度计在 500 nm 的波长下测定溶液的吸光度 A , 计算降解率 η ^[1]:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

式中, A_0 为偏二甲胂废水的初始吸光度, A 为光催化降解后偏二甲胂废水的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 ZnO/Pd 的结构

3.1.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为 3 个样品的 ZnO/Pd 的 X 射线衍射图谱, 由图 1 可见只有两种物质的峰: ZnO 和 Pd, 其中 ZnO 的衍射峰与标准图谱(JCPDF: 89-0510)^[8] 吻合, 属于六方纤锌矿结构(空间晶群属于 $P63mc(186)$), 点晶格常数 $a=b=0.3249$ nm, $c=0.5205$ nm。峰形尖锐说明 ZnO 晶体结晶良好; Pd 的衍射峰与标准图谱(JCPDF: 88-2335)^[9] 吻合, 空间晶群属于 $Fm-3m(225)$, 点晶格常数 $a=b=c=3.900$ nm。样品 b1 的衍射峰中没有 Pd, 而随着掺 Pd 量的增大, 样品 b2 和 b3 中 Pd 的特征峰逐渐增多, 强度也逐渐增大。分析原因可能是因为样品 b1 中 Pd 含量太低或者是均匀分散在 ZnO 晶体表面而没有检测出来, 随着样品中 Pd 含量逐渐增多, 样品中的 Pd 晶体也逐渐增多且发育较好。

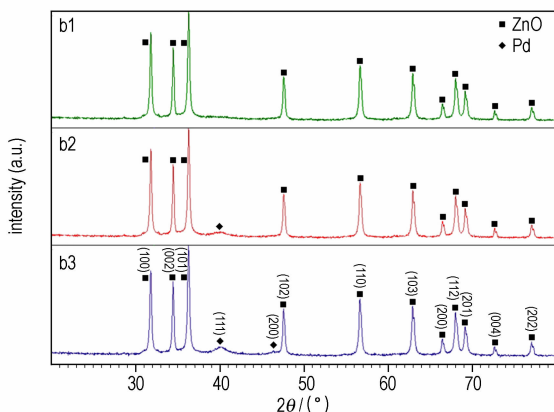


图 1 ZnO/Pd 的 XRD 图

Fig.1 XRD spectrum of different samples of ZnO/Pd

由 Debye-Scherrer 公式^[9], 结合图 1, 计算出样品 b1、b2、b3 的晶粒大小分别为 44.23、43.77、41.57 nm。由此晶粒大小可以看出, 随着掺 Pd 量的增多, 晶粒越来越小, 说明由于 Pd 粒子在 ZnO 晶粒表面的沉积对 ZnO 晶粒的生长有一定的抑制作用。

3.1.2 扫描电镜(SEM)分析

图 2 是样品的扫描电镜图。由图 2 可以看出, 所有的样品在形貌上没有太大区别, 都是颗粒状。部分样品中有团聚现象, 主要是由于 Pd 在 ZnO 纳米粒子表面并不是形成一层均匀的覆盖物, 而是形成原子簇所致, 大部分纳米颗粒的直径都在 40~100 nm 之间, 这与文献报道的结果相一致^[10-11]。与图 2d 中纯 ZnO 样品相比, 进一步说明贵金属 Pd 在一定程度上能够抑制纳米晶粒的团聚, 这可能是因为 ZnO 粒子周围 Pd²⁺ 的存在抑制了 ZnO 晶粒的进一步生长所致。

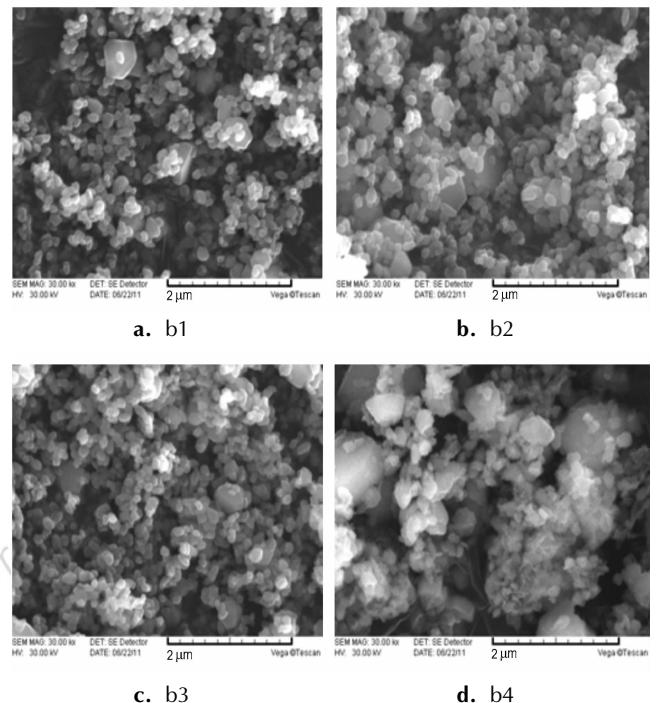


图 2 样品的 SEM 图

Fig.2 Scanning electron microscopy of ZnO/Pd and ZnO

3.1.3 X 射线能谱(EDS)分析

图 3 是样品 b2 的 X 射线能谱图, 其余样品与 b2 基本类似。从图 3 可以看出, 样品 b2 只含有 Zn、O、Pd 三种元素, 掺杂样品没有其它杂质, 纯度较高。

3.1.4 紫外-可见吸收光谱(UV-vis)分析

图 4 是 ZnO/Pd 与纯 ZnO 的紫外-可见吸收光谱图。从图 4 可以看出, 样品 b1、b2、b3 吸收光谱的波段在可见光区域得到大幅拓展, 在 400~900 nm 的波

段,随着波长的增加,吸收强度越来越大。在 200 ~ 400 nm 的紫外区,除了 b1 的吸收边蓝移外,b2 和 b3 的吸收边均发生红移,可能是 Pd 掺入引起 ZnO 的缺陷能级造成的。b1、b2、b3 的最大吸收波长分别为 330、336、344 nm,但是与纯 ZnO (最大吸收波长为 358 nm) 相比有明显蓝移,说明材料粒径大大减小^[11]。

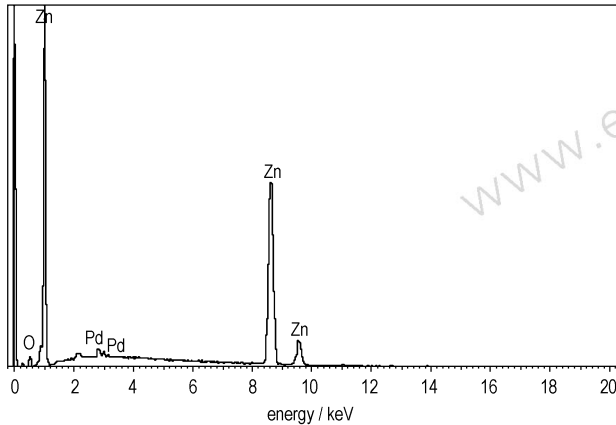


图 3 b2 样品的 EDS 图

Fig. 3 EDS spectrum of sample b2

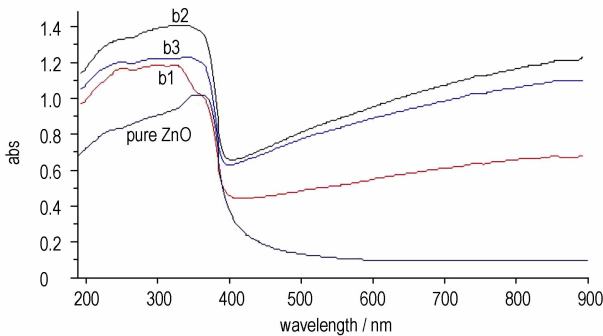


图 4 ZnO/Pd 和纯 ZnO 的 UV-vis 图

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of ZnO/Pd and pure ZnO

ZnO/Pd 在可见光区域都有很强的吸收,需要指出的是,本实验制备的 ZnO/Pd 呈灰色,随着 Pd 掺杂量的增大,颜色逐渐加深,可以推测它们在可见光区域的吸收与 ZnO/Pd 的自身颜色有关。吸收光谱向可见光区域的拓展,实质上是吸收光谱的红移,Pd 和 ZnO 之间强烈的晶面电子耦合是引起吸收波段红移的根本因素^[8]。在可见光区域的吸收属于表面等离子吸收,贵金属 Pd 的掺入,使电子从费米能级高的半导体(ZnO)转移到费米能级低的贵金属 Pd,半导体表面的电子缺乏使表面等离子吸收波段红移^[9],随着掺 Pd 量的增加,吸收强度越来越大。

3.2 光催化降解偏二甲胍废水研究

3.2.1 紫外光下光催化作用

室温条件下,取 100 mL 自制的 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 偏二甲胍(UDMH)废水加入 200 mL 的烧杯中,加入一定量的 ZnO/Pd 粉末,在暗处超声分散 3 min 至催化剂在溶液中分散均匀。在 15 W 的紫外灯照射下(光源距液面 10 cm),光催化降解的偏二甲胍废水,催化剂的用量均为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,不调节溶液的 pH,实验结果如图 5 所示。

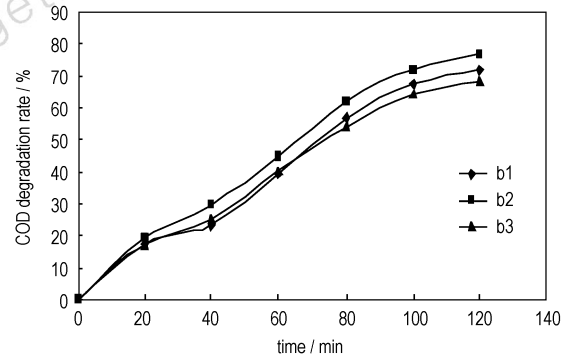


图 5 ZnO/Pd 的紫外光催化效果

Fig. 5 UV light catalytic effects of ZnO/Pd on UDMH

由图 5 可以看出,b1、b2、b3 在 2 h 后对 UDMH 废水的降解率分别达到 72.2%、76.8%、68.4%,由此可以得出 Pd 的最佳掺杂量是 Pd 与 Zn 的摩尔比为 1:100。当掺 Pd 量不足时,不利于 Schottky 能垒的形成,ZnO 中俘获光生电子的陷阱数目不足,电子和空穴不能最大限度地分离^[8-9];当掺杂量过高时又会使过量的 Pd 成为空穴-电子对的复合中心,削弱陷阱的作用。

3.2.2 太阳光下光催化作用

太阳光下的光催化实验条件选择室外有光照的地方,其余反应条件如紫外光实验。为了深入研究掺杂样品的光催化过程,在实验中还利用纯 ZnO 在太阳光下光催化 UDMH 废水做对比。实验当天的天气状况较好(光强约为 10^9 lux),室外的气温为 $30.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

图 6 是 ZnO/Pd 在太阳光下对偏二甲胍废水的光催化降解效果图,其中纯 ZnO 在太阳光下经过 2 h 基本上没有降解,而样品 b1、b2 和 b3 在最初的 40 min 降解速率较快,在 60 min 时基本达到平衡,其中 b2 在 60 min 时对偏二甲胍的降解率能达到 72.5%。经过 2 h 的太阳光照射,b1、b2、b3 对偏二甲胍的降解率分别达到 74.6%、80.5%、78.8%,与紫外光下的降解效果相比(图 5),均有明显的提高,这是 ZnO/Pd 复合材料最大的优势,吸收光谱拓展至可见

光,可以充分利用太阳光催化降解污染物,其中 b3 在太阳光下对偏二甲肼的 2 h 降解率比在紫外光下提高了 10.4%。

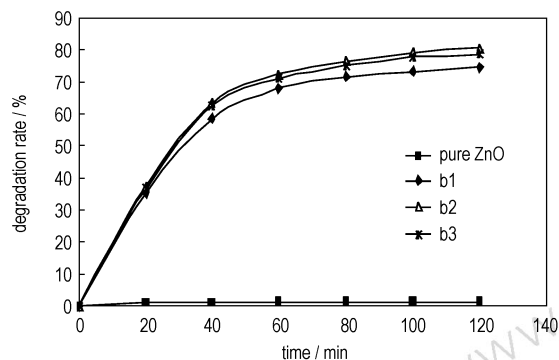


图 6 ZnO/Pd 和纯 ZnO 在太阳光下的光催化效果

Fig. 6 Natural light catalytic effects of ZnO/Pd and pure ZnO on UDMH

3.2.3 UDMH 废水的化学需氧量分析

为了进一步分析和研究偏二甲肼及其中间产物的降解情况,参考 GB11914-1989,利用重铬酸钾法^[6]测定 UDMH 废水的化学需氧量(COD)。本实验选用对 UDMH 的降解率最高的样品 b2 催化降解 UDMH 废水($30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),每隔 20 min 取 20 mL 水样分析,其中初始水样的 COD 值为 $56.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据测定的结果计算出的 COD 去除率如图 7 所示。

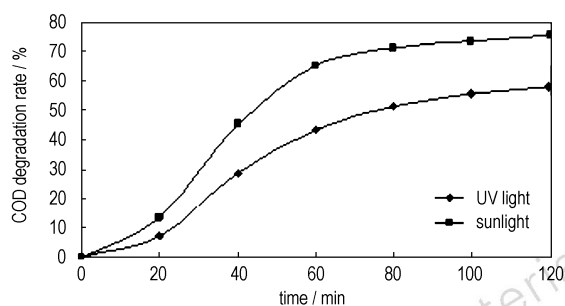


图 7 样品 b2 的 COD 去除率的变化

Fig. 7 Comparison of COD Degradation rate of UDMH with sample b2 under UV and sunlight

从图 7 中可以看出,经过 120 min 的光催化降解,在太阳光下对 COD 的去除率能达到 75.7%,而在紫外光下为 58.2%,两组实验的偏二甲肼废水的 COD 最终值分别为 $13.6, 23.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在光催化过程中,偏二甲肼被分解成甲醛、氰根离子等难以降解的小分子物质,加上偏二甲肼废水浓度比较低,降解速率较慢,造成废水体系中 COD 的去除不够彻底。从实验结果对比分析可以看出,ZnO/Pd 在太阳光下能够更

彻底地将偏二甲肼分解成小分子物质,比紫外光下催化降解速度快、效果好。

4 结 论

(1) 利用乙醇辅助水热法制备出颗粒状的 ZnO/Pd,直径在 40 ~ 100 nm 之间,产物的纯度好,结晶度高。相比纯 ZnO,ZnO/Pd 在紫外区均有很强的吸收,而且吸收光谱拓展到可见光区域,吸收强度较大,为 ZnO 利用太阳光作为激发光源光催化降解有机污染物提供了重要依据。

(2) 利用 ZnO/Pd 分别在紫外光和太阳光下光催化降解偏二甲肼废水,ZnO/Pd 在太阳光下对偏二甲肼的光催化降解效果比在紫外光下要好,其中 b2 (Pd 和 Zn 的摩尔比为 1 : 100) 在 2 h 后对偏二甲肼的降解率能达到 80.5%,而 b3 (Pd 和 Zn 的摩尔比为 2 : 100) 在太阳光下对偏二甲肼的降解率比在紫外光下提高了 10.4%。在太阳光下的降解速率更快,且降解得更彻底。

参考文献:

- [1] 周银, 徐文国, 卢士香, 等. 掺杂纳米氧化锌光催化降解偏二甲肼污水研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(3): 266-269. ZHOU Yin, XU Wen-guo, LU Shi-xiang, et al. Neodymium doped nanometer zinc oxide photocatalytic degradation of UDMH wastewater[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2009, 29(3): 266-269.
- [2] Wang X H, S Liu, P Chang, et al. Synthesis of sulfur-doped ZnO nanowires by electrochemical deposition[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2007, 10: 241-245.
- [3] Y Wang, M Li. Hydrothermal synthesis of single-crystalline hexagonal prism ZnO nanorods[J]. *Mater Lett*, 2006, 60: 266-269.
- [4] Jin-ju Chen, Hong Deng, Min Wei. Hydrothermal synthesis and optical properties of ZnO single-crystal hexagonal microtubes[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 163: 157-160.
- [5] Kairong Li, Yaojie Wang, Shurong Wang, et al. A comparative study of CuO/TiO₂-SnO₂, CuO/TiO₂ and CuO/SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009(18): 449-452.
- [6] 蒋俭, 张金亭, 张康征. 火箭推进剂监测防护与污染治理[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1993. JIANG Jian, ZHANG Jin-ting, ZHANG Lian-zheng. Rocket propellant monitoring protection and pollution control[M]. Chang Sha: National Defence Scientific University Press, 1993.
- [7] 贾瑛, 李毅, 张秋禹. UV-Fenton 方法处理偏二甲肼废水[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 365-368. JIA Ying, LI Yi, ZHANG Qiu-yu. Degradation of unsymmetrical dimethyl hydrazine wastewater by UV-fenton process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 365-368.
- [8] Jian Xu, Chang Yong-gang, Zhang Yun-yan, et al. Effect of silver ions on the structure of ZnO and photocatalytic performance

- of Ag/ZnO composites[J]. *Applied Surface Science*, 2008,255: 1996–1999.
- [9] 王文明, 李小晓, 邹志清, 等. 碳载 Pd-Co-Au 合金纳米粒子的制备及其电催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008,18(11): 2044–2047.
- WANG Wen-ming, LI Xiao-xiao, ZOU Zhi-qing, Preparation and electrocatalysis of carbon-supported Pd-Co-Au ternary alloy nanoparticles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008,18(11): 2044–2047.
- [10] Xie Jin-song, Wu Qing-sheng. One-pot synthesis of ZnO/Ag nanospheres with enhanced photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2010(64): 389–392.
- [11] Wang Qian, Geng Bao-You, Wang Shao-Zhen. ZnO/Au hybrid nanoarchitectures: wet-chemical synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance[J]. *Environ Sci Technol*, 2009,43: 8968–8973.

Photocatalytic Degradation of UDMH Wastewater with Nano particles of ZnO/Pd

JIA Ying, HE Ya-nan, LIANG Feng-hao, LIU Tian-tian

(603 Section of the Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The nano ZnO/Pd particles with the crystallite size about 41–46 nm were synthesized by hydrothermal method and ethanol-assisted hydrothermal method with Zn²⁺ and Pd²⁺ molar ratio of 100 : 0.5, 100 : 1, 100 : 2. The samples of ZnO/Pd were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) and were used in the photocatalysis of unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) wastewater under UV-light and sun light. Results show that the UV absorption property is extremely expanded by doping Pd, and ranged to 400–800 nm in visible light district. The maximum degradation rate of ZnO/Pd in sunlight is 80.5% and under UV-light is 76.8% in 2 h. The variation of the photocatalytic middle-product under different light sources was analyzed at last. It is found that the middle-product is decomposed more quickly and thoroughly under sunlight, with COD degradation rate of 75.7%, which is better than UV-light of 58.2%.

Key words: environmental engineering; unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH); photo catalysis; ZnO/Pd; visible light

CLC number: TJ55; X1

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.024