

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.006

竹粉基聚氨酯负载 Cu_2O 复合材料制备及光降解亚甲基蓝^{*}

陶磊,柴希娟

(西南林业大学材料工程学院,昆明 650224)

摘要:以自制竹粉基聚氨酯泡沫(BPUF)为载体,采用液相法制备了BPUF负载 Cu_2O (BPUF/ Cu_2O)复合材料。通过X射线衍射、扫描电子显微镜等手段对BPUF/ Cu_2O 进行表征。结果表明,复合材料中粒径为450 nm左右的 Cu_2O 呈球形、生长良好,纯度高,均匀地分散在BPUF的孔道中。通过模拟光降解废水中亚甲基蓝发现,MB起始浓度为10 mg/L, H_2O_2 的用量为4 mL, BPUF/ Cu_2O 复合材料的用量为0.4 g,在180 min条件下光降解3 h,亚甲基蓝降解率可达96%以上,该复合材料重复使用4次后,降解率仍能达82.9%, Cu_2O 的晶态没有发生改变,说明复合材料的物理化学性质都比较稳定。

关键词:竹粉基聚氨酯;亚甲基蓝;光催化

中图分类号: O 641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0025-05

Preparation of BPUF/ Cu_2O Composite and Its Degradation MB in Aqueous Solution

Tao Lei, Chai Xijuan

(College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract : Bamboo powder base polyurethane foam (BPUF) used as carriers to prepare a BPUF/ Cu_2O composite photocatalyst by liquid phase method. The composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. It is found that particle size of Cu_2O which is sphere, grow well, high purity and dispersed evenly in BPUF channel is approximately 450 nm. Methylene blue(MB) is used as simulate waste-water to investigate the composites photocatalytic performance under visible light irradiation. Under the optimal conditions: the initial MB concentration(10 mg/L), BPUF/ Cu_2O (0.4 g), H_2O_2 (4 mL), the decolorization efficiencies of MB can reached more than 96% after 3 hours. When the composite materials repeatedly use for four times, the decolorization efficiencies still keep on 82.9%. Cu_2O still keeps its spherical crystal phase after the photocatalysis which shows that it has stable physical and chemical properties.

Keywords : bamboo powder base polyurethane foam ; methylene blue ; photocatalysis

半导体光催化氧化技术是近几年来出现的一种新型有机污染物处理方法。 TiO_2 因其性质稳定、无毒、光催化活性高、降解选择性低,成为目前应用最广的光催化剂。但 TiO_2 存在禁带较宽,仅能对波长小于387 nm的紫外光响应,对太阳光的利用率低、光催化剂颗粒细小与降解物混合后易团聚、难分离、难回收等缺陷^[1],极大地限制了光催化技术的广泛应用。因此,研发具有可见光响应的光催化剂及其固定化技术已经成为当前光催化领域研究中的关键课题。 Cu_2O 是一种典型的p型半导体,其禁带宽度窄为2.2 eV,具有较高的可见光催化活性且无毒,是一种极具开发前景的绿色光催化剂^[2]。国内外许多研究者^[3-5]用多种方法合成了诸多结构的 Cu_2O 纳米粒子,并将其负载于海泡石^[6]、累托石^[7-8]、沸石^[9-10]、贝壳^[11]、活性炭^[12]、凹凸棒石^[13]上,用于光催

化降解有机污染物,并取得了可喜的效果。但是上述载体的几何尺寸通常较小,不易回收。故光催化剂使用后难分离、难回收的问题再次凸显。

竹粉基聚氨酯泡沫(BPUF)是以竹粉液化聚醚多元醇为原料替代工业聚醚多元醇与异氰酸酯反应的产物,是一种生物质基聚氨酯泡沫,具有可生物降解的优点。其比表面积大、吸附能力强、易于回收等优点^[14]决定了将竹粉基聚氨酯泡沫作为光催化剂载体将是一个值得探究的领域。目前,有关生物质基聚氨酯泡沫负载光催化材料研究尚未见文献报道。

笔者以实验室自制BPUF为载体,采用液相

^{*} 云南省教育厅科学研究基金重点项目(51400614)

联系人:柴希娟,副教授,主要从事生物质化学转化与应用研究

收稿日期:2015-04-15

沉积法制备 BPUF/Cu₂O 复合材料,并以亚甲基蓝(MB)为探针分子评价 BPUF/Cu₂O 的光催化性能,同时考察其回收利用性以及重复使用的物理化学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

BPUF: 1 cm × 1 cm × 1 cm, 自制;

CuSO₄ · 5H₂O: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

NaOH: 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司;

葡萄糖: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

亚甲基蓝(MB): 生物染色剂, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

X 射线衍射(XRD)仪: GADDS-型, 德国布鲁克光谱仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6700F 型, 日本电子公司;

紫外-可见分光光度计: UV-2250 型, 北京瑞利分析仪器公司;

离心机: KQ2200DB 型, 昆山市超声仪器有限公司。

1.3 BPUF/Cu₂O 复合材料的制备

量取 0.2 mol/L CuSO₄ 溶液 150 mL 至三口烧瓶中, 向烧瓶加入 4 g BPUF, 磁力搅拌 30 min, 使 BPUF 充分吸附 Cu²⁺, 加入预先配制 6.0 mol/L 的 NaOH 溶液 11 mL, 磁力搅拌 30 min, 将 25 mL 1.0 mol/L 的葡萄糖溶液加入到混合液中, 移至设定温度为 60℃ 的恒温水浴锅中, 记录反应前 10 min 溶液的颜色变化, 待有橘黄色沉淀生成后, 继续搅拌反应 3 h。待反应结束后, 静置、离心过滤上清液, 沉淀物用无水乙醇和去离子水洗涤多次, 最后将样品置于 55℃ 真空干燥箱中干燥 6 h, 即得 BPUF/Cu₂O 复合材料。

1.4 BPUF/Cu₂O 复合材料的表征

用 XRD 分析复合材料的相结构;

用 SEM 观察样品形貌并拍照。

1.5 光催化降解实验

将一定体积浓度的 MB 溶液和适量的复合材料加入 200 mL 烧杯中; 先在无光照条件下用离心机超声分散 10 min, 再磁力搅拌 20 min, 以使 MB

分子在复合材料表面达到吸附/脱附平衡; 加入一定量的 H₂O₂, 打开 500 W 白炽灯模拟可见光光源, 垂直液面 10 cm, 在室温情况下进行光催化降解反应, 在整个光催化反应过程中始终保持磁力搅拌, 且严格控制反应条件; 每隔 30 min 取悬浮溶液, 在 2500 r/min 转速下离心 5 min 后, 取上清液利用可见分光光度计在 665 nm 处测定光催化降解后 MB 溶液的吸光度。

1.6 复合材料光催化降解性能评估

通过液相法制备 BPUF 负载球形 Cu₂O 复合材料, 在可见光照射下对废水 MB 进行模拟光催化降解, 测其光催化降解前后 MB 的吸光度, 以式 (1) 来评估复合材料对 MB 的光催化降解性能。

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

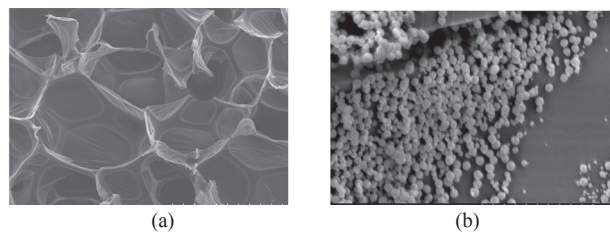
式中: D ——降解率;

A_0, A_t ——光催化反应前后 MB 溶液在 665 nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

BPUF 和 BPUF/Cu₂O 复合材料的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可知, 所制备的 BPUF 表面光滑、孔道均匀 (见图 1a), 且 Cu₂O 为球形, 粒径大小在 450 nm 左右, 均匀地分散在 BPUF 孔道内 (见图 1b)。



a—BPUF; b—BPUF/Cu₂O 复合材料

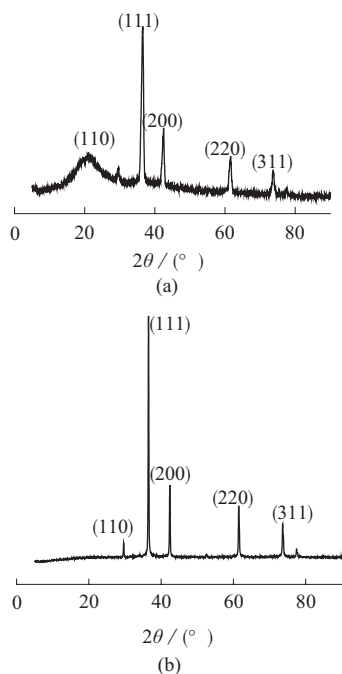
图 1 负载前后 BPUF 的 SEM 照片

2.2 XRD 分析

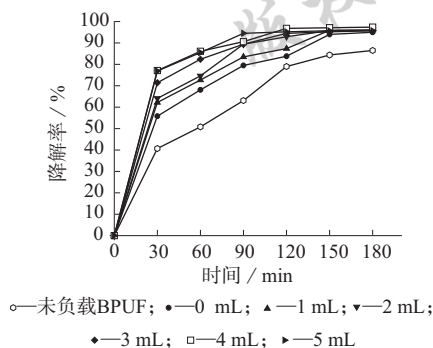
将 BPUF/Cu₂O 复合材料中负载的 Cu₂O 剥离后, 对复合材料及 Cu₂O 进行 XRD 分析, 如图 2 所示。由图 2a 可明显看到, 5 个特征衍射峰 $2\theta=29.54^\circ, 36.58^\circ, 42.48^\circ, 61.58^\circ, 73.76^\circ$ 分别对应氧化亚铜的 (110), (111), (200), (220) 和 (311) 晶面, 这与标准谱库 Cu₂O 晶体谱图基本一致, 另外, 在图 2b 中没有出现 CuO 和 Cu 的衍射峰, 说明复合材料中的 Cu₂O 纯度很高, 结晶度较好。

2.3 BPUF/Cu₂O 复合材料的光降解性能

(1) H₂O₂ 用量对 MB 光降解效果的影响。

a—复合材料; b—复合材料中 Cu_2O 图2 BPUF/ Cu_2O 复合材料及其 Cu_2O 的 XRD 谱图

取 200 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液, 加入 0.4 g BPUF/ Cu_2O 复合材料, 在模拟太阳光照射下, 分别加入 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL H_2O_2 , 每隔 30 min 取样一次测量吸光度, 同时加入 0.4 g 未负载 BPUF 作为空白试验, 结果如图 3 所示。

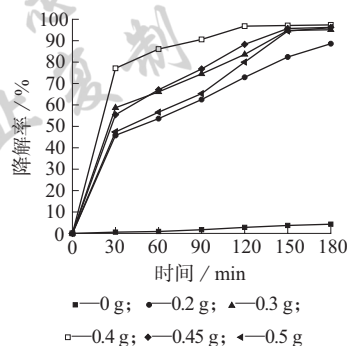
图3 未负载 BPUF 以及 BPUF/ Cu_2O 复合材料的 H_2O_2 用量对 MB 降解效果的影响

由图 3 可知, 未负载的 BPUF 具有一定的吸附性, 180 min 后对 MB 的降解率达 80% 左右, 是一种合适的载体, 且从图 3 可以看出, 负载的 BPUF 降解率明显优于未负载的 BPUF。同时, 为了进一步提高降解率, 探讨了 H_2O_2 对光降解效果的影响。当 H_2O_2 加入量从 0 提高到 5 mL 时, 光降解率总体上先升高后降低。发生这一现象是因为当 H_2O_2 的投入量较少时, 经过光照后 O—O 键断裂产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基也就相对较少, 与 Cu_2O 颗粒接

触较少, MB 的降解速率慢; 当 H_2O_2 浓度提高时, $\cdot\text{OH}$ 自由基增加与 Cu_2O 颗粒接触相对较多, MB 的降解速率加快; 而当 H_2O_2 浓度进一步增加时, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基急剧增多, 同时大量的 H_2O_2 分子也吸附在 Cu_2O 颗粒表面, $\cdot\text{OH}$ 自由基在未与 Cu_2O 颗粒接触之前就通过 H_2O_2 的消除作用生成 O_2 和 H_2O , 导致 H_2O_2 加速分解, 从而使 H_2O_2 利用率降低。因此, 此反应中 H_2O_2 用量为 4 mL、光降解 180 min 后, 降解率最高达 96%。

(2) BPUF/ Cu_2O 复合材料的用量对光降解性能的影响。

分别取 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45, 0.5 g 的 BPUF/ Cu_2O 复合材料, 加入质量浓度为 10 mg/L 的 200 mL MB 溶液, 在模拟太阳光照射的实验条件下, 加入 4 mL H_2O_2 , 每 30 min 取样一次测量吸光度, 结果如图 4 所示。

图4 BPUF/ Cu_2O 复合材料用量对 MB 降解效果的影响

由图 4 可知, 无复合材料时降解效果不明显, 降解 180 min, 降解率仅为 5% 左右, 说明 H_2O_2 对 MB 降解效果很小; 当加入催化剂后, 降解率明显增加, 随着 BPUF/ Cu_2O 复合材料加入量从 0.2 g 增加到 0.4 g, 降解率呈迅速增长趋势, 再增加到 0.45, 0.5 g 时, 降解率反而开始下降。可能的原因是一开始复合材料的用量太少, 无法充分利用光源产生的光子能量, 因而导致反应速度慢; 当复合材料用量过多时, 其有所堆积, 会对入射光的吸收产生反射和散射等作用, 影响溶液的透光性, 减慢反应速率。因此, BPUF/ Cu_2O 复合材料的最佳用量为 0.4 g。

(3) MB 起始浓度对光降解性能的影响。

分别取 200 mL 质量浓度为 5, 10, 15, 20, 25 mg/L 的 MB 溶液, 加入 0.4 g BPUF/ Cu_2O 复合材料作为催化剂, 在模拟太阳光照射的情况下, 加入 4 mL H_2O_2 , 每隔 30 min 取样一次测量吸光度, 结果如图 5 所示。

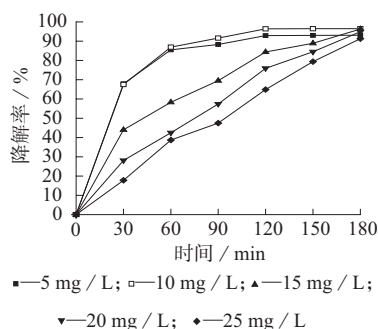
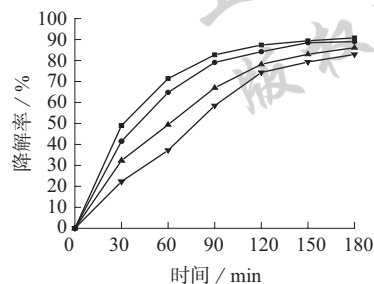


图5 MB起始浓度对其降解效果的影响

由图5可知,MB起始浓度对最终的降解率起着决定性的作用。当MB的起始浓度从5 mg/L增加到10 mg/L时,光照180 min后,降解率能达到96%左右,再增加MB起始浓度,降解率逐渐降低,当起始浓度达到25 mg/L时,降解率下降到88%左右。所以,MB的最佳起始浓度为10 mg/L。

(4) 循环回收利用情况。

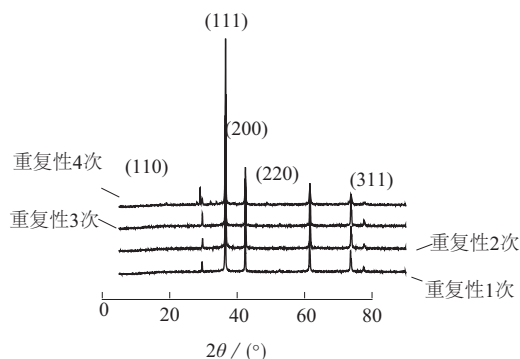
将第1次光降解反应结束后的溶液离心,过滤保留沉淀物,用无水乙醇和去离子水洗涤数次后,重新干燥。再重新加入200 mL质量浓度为10 mg/L MB溶液体系中,在模拟可见光照射下,加入4 mL的 H_2O_2 ,同样每隔30 min后取样、离心测试,结果如图6所示。

图6 BPUF/Cu₂O复合材料重复使用次数对MB降解效果的影响

由图6可知,BPUF/Cu₂O复合材料对MB有较好的重复使用催化降解效果。当BPUF/Cu₂O复合材料被重复使用4次后,降解率由96%逐渐降低到90.8%,89%,86.1%,82.9%。在试验中发现,BPUF/Cu₂O复合材料结构紧密,脱落率低,除第1次重复使用因搅拌子的机械搅动造成少许脱落外,之后的3次重复使用试验中,没有更多的粉末脱落。说明,BPUF/Cu₂O复合材料具有良好的回收使用性能。

采用XRD对重复使用后的BPUF/Cu₂O复合材料中的Cu₂O进行了分析,如图7所示。由图7可知,BPUF/Cu₂O复合材料经过4次重复使用后依旧稳定,没有被氧化成CuO,晶型结构没有变化,

说明其物理化学性质稳定。

图7 BPUF/Cu₂O重复使用后Cu₂O的XRD谱图

3 结论

(1) SEM分析表明,球形Cu₂O颗粒均匀地负载在BPUF的孔道中,粒度大小均匀且BPUF/Cu₂O复合材料的结构紧密,脱落率低。XRD分析表明,Cu₂O晶型生长良好、纯度高。

(2) 以BPUF/Cu₂O光催化降解MB,在模拟太阳光条件下,得到最佳的催化条件:MB起始浓度为10 mg/L, H_2O_2 的用量为4 mL,BPUF/Cu₂O复合材料的用量0.4 g,180 min后降解率达96%。

(3) BPUF/Cu₂O复合材料具有优异的可回收性和重复使用性能,重复使用4次后,降解率仍能达82.9%以上。降解后Cu₂O的XRD表征结果表明,BPUF/Cu₂O复合材料稳定性好,重复使用4次后依然保持Cu₂O的晶相,说明Cu₂O的稳定性好。

参考文献

- [1] Zhou Zuoxing, Wang Jingbo, Zhou Sa, et al. Processing TiO₂ in gaseous sulfur and research on its photocatalysis under visible light[J]. Catalysis Communication, 2008, 9(5):568-571.
- [2] 魏明真, 霍建振. 一种新型的半导体光催化剂—纳米氧化亚铜[J]. 材料导报, 2007, 21(6):130-133.
Wei Mingzhen, Huo Jianzhen. A novel semiconductor photocatalyst—nano cuprous oxide[J]. Materials Review, 2007, 21(6):130-133.
- [3] Li Ru, Yan Xuefeng, Yu Liangmin. The morphology dependence of cuprous oxide and its photocatalytic properties[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(46):10 049-10 058.
- [4] Lin Xiangfeng, Zhou Ruimin, Sheng Xiaohai. Cu₂O nanoparticles: Radiation synthesis, and photocatalytic activity[J]. Nuclear Science and Techniques, 2010(3):146-151.
- [5] 冉东凯, 储德清. 纳米氧化亚铜的制备及其对降解亚甲基蓝的催化性能[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(1):60-63.
Ran Dongkai, Chu Deqing. Preparation of nanocrystalline Cu₂O and its catalytic performance for degradation of methylene blue[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(1):60-63.

- [6] 唐爱东,杨学华,张放,等. 新型 Cu₂O/海泡石复合材料降解甲基橙的协同效果[J]. 中国科技论文,2013,8(2):81-86.
Tang Aidong, Yang Xuehua, Zhang Fang, et al. Synergistic effect of a novel Cu₂O/sepiolite composite on the degradation of methyl orange[J]. China Science paper, 2013, 8(2):81-86.
- [7] 李念,彭梦,李宛怡,等. Cu₂O/累托石纳米复合材料的制备及XRD表征[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(1):87-89.
Li Nian, Peng Meng, Li Wanyi, et al. Preparation and XRD characterization of Cu₂O/REC nanocomposite[J]. J Wuhan Inst Tech, 2010, 32(1):87-89.
- [8] 张文蓉,陈金毅,张静,等. 累托石-Cu₂O纳米复合光催化材料的制备及其表征[J]. 非金属矿,2010,33(2):60-62.
Zhang Wenrong, Chen Jinyi, Zhang Jing, et al. Preparation and characterization of cuprous oxide/rectorite nanocomposite[J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(2):60-62.
- [9] 李秋红,储德清,董云娜,等. 沸石-Cu₂O复合材料的制备及其光催化研究[J]. 东北师范大学报:自然科学版,2013,45(3):92-96.
Li QiuHong, Chu Deqing, Dong Yunna, et al. The preparation of Zeolite-Cu₂O composite materials and the research of photocatalytic activities[J]. Journal of Northeast Normal University: Natural Science Edition, 2013, 45(3):92-96.
- [10] 陈茂荣,陈金毅,张文蓉,等. 沸石负载 Cu₂O 光催化剂的制备及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2009,31(12):28-31.
Chen Maorong, Chen Jinyi, Zhang Wenrong, et al. Study on preparation and performance of Cu₂O photocatalyst supported on Zeolite[J]. J Wuhan Inst Tech, 2009, 31(12):28-31.
- [11] 邹晓兰,于艳卿,李超峰,等. 纳米 Cu₂O/珍珠贝壳复合光催化材料的制备及其在有机染料处理中的应用[J]. 催化学报,2011,32(60):950-956.
Zou Xiaolan, Yu Yanqing, Li Chaofeng, et al. Preparation of nano-Cu₂O/pearl shell composites for treating organic dyes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(60):950-956.
- [12] 刘丽丽,臧德利,邓霞,等. 氧化亚铜-活性炭复合光催化材料的制备与表征[J]. 化学与黏合,2013,35(4):14-16.
Liu Lili, Zang Deli, Deng Xia, et al. Preparation and characterization of Cu₂O/AC composite photocatalysts[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(4):14-16.
- [13] 李东,李登好,冯良东. 纳米 Cu₂O/凹凸棒石黏土复合物的制备及其在自然光下对模拟染料废水的脱色作用[J]. 工业水处理,2010,30(1):53-56.
Li Dong, Li Denghao, Feng Liangdong. Preparation of nanosized Cu₂O and attapulgite compound and its application to the decoloration of simulated dyeing wastewater under natural light[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(1):53-56.
- [14] 王宁,黄玉西,田春蓉,等. 植物秸秆的液化及其在聚氨酯中的应用研究进展[J]. 化工新型材料,2013,41(4):147-150.
Wang Ning, Huang Yuxi, Tian Chunrong, et al. Progress of plant straw's liquefaction and its application in polyurethane[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(4):147-150.

在 2015 年广州国际橡塑展览会上西布尔公司展出新产品

西布尔集团公司是一家从事天然气加工和石油化工的公司,该公司采用的是在能源原料和石油两个主要领域进行综合运营的独一无二的业务模式。

能源原料领域的业务包括:①收集并加工从俄罗斯石油企业中采购的石油伴生气;②对于生产或从其它俄罗斯石油天然气重点企业采购的天然气凝析液进行运输、分馏并加工;③能源产品的市场营销及销售,如天然气、液化石油气、石脑油、原料轻烃、甲基叔丁基醚及其它燃料添加剂。西布尔集团在俄罗斯本土和全球市场销售这些能源产品,并将其的一部分作为原料,供应给公司的石化部门,生产不同种类的石化产品,包括基础聚合物、合成橡胶、塑料及有机合成产品。截至 2014 年 12 月 31 日,西布尔集团公司石油伴生气的产能达到每年 231 亿 m³,原料轻烃分馏能力可达每年 800 万 t。西布尔集团公司基础聚合物的产量已达到每年 99.5 万 t,合成橡胶产能达到每年 57.3 万 t,塑料及有机合成物产量超过 100 万 t。

西西伯利亚是俄罗斯石油、天然气最丰富地区,已探明石油储量 4.8 百亿桶,已探明天然气储量 22 万亿 m³,能源领域有 9 个生产基地,石化领域有 17 个生产基地,西西布尔集团公司生产的聚丙烯(PP)占俄罗斯总产量的 56%,聚乙烯(PE)占俄罗斯总产量的 35%,西布尔公司拟在 2015 年投资

650 亿卢布,2015 年西西伯利亚石化厂拟扩大在托博尔斯克生产聚烯烃能力。预计 PE 生产能力 150 万 t,PP 生产能力 50 万 t。西布尔集团公司与我国石化合作,在上海建立丁腈橡胶厂,预计生产量达每年 5 万 t。西布尔集团公司在我国建立了 4 个办事处,分别是上海、天津、广州、青岛,还要在宁波、汕头、大连等建立仓库和交通枢纽。

西布尔集团在展会上展出的 PP-H030-GP, PP-H080-GP 和 PP-H120-GP 牌号具有高流动性、最佳的稳定化配方和平均的物理力学性能,同时也展出了 PP-H40-GP 以及 PP-H060-GP, PP-H031-BF 等牌号产品。(代芳)

塑料周转箱制作方法

塑料周转箱又称为塑料花格箱,其和塑料托盘一样具有耐腐蚀、冲击性能好、质轻、安全卫生、使用寿命长等特点,可以替代木箱、纸箱等运输包装容器,广泛应用于食品、饮料等行业。制作塑料周转箱的原料主要有高密度聚乙烯、共聚聚丙烯和聚氯乙烯等塑料。塑料周转箱一般由两种方法制作而成。一种是采用热挤冷压法进行,设备投资少、能耗低、结构简单、技术要求低,但生产效率低、制品表面粗糙、力学性能较差,实际生产中使用较少。其工艺流程为:树脂配料染色→熔融挤出→储料缸保温→压铸→整理。另一种最常用的生产方法是注射成型。注射成型设备投资较大、模具结构复杂、加工成本高,适合大规模生产。(工程塑料网)