

CuO/MWCNTs复合材料降解双酚A的光催化性能

车乃菊, 李银辉, 杨帆, 刘国平, 张增利, 李成亮

引用本文:

车乃菊, 李银辉, 杨帆, 刘国平, 张增利, 李成亮. CuO/MWCNTs复合材料降解双酚A的光催化性能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1800–1807.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1309>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

TiO₂和ZnO光催化降解敌百虫的影响因素研究

李雪银, 朱丽珺, 张海洋, 石燕军, 陈燕

农业环境科学学报. 2015(10): 1873–1879 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.006>

Cu/CuO改性碳纳米管对亚甲基蓝的吸附特征

李德云, 刘龙飞, 李成亮, 吴科堰

农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2289–2296 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1749>

黄铁矿光降解泰乐菌素及干扰因素影响机制

康晓跃, 周进文, 李赵芮, 李彦盼, 鄢顺意, 舒小华, 张倩

农业环境科学学报. 2022, 41(3): 606–615 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0869>

耐铜细菌及其菌群对纳米CuO的淋滤作用研究

咎树婷, 周刚, 李静, 苏楠楠, 邵宗圆, 杨如意

农业环境科学学报. 2015(6): 1082–1089 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.06.010>

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅, 李佳璐, 丁永祯, 申锋

农业环境科学学报. 2021, 40(1): 211–218 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

车乃菊, 李银辉, 杨帆, 等. CuO/MWCNTs 复合材料降解双酚 A 的光催化性能[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(8): 1800–1807.

CHE N J, LI Y H, YANG F, et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A by CuO/MWCNTs composites[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(8): 1800–1807.



开放科学 OSID

CuO/MWCNTs 复合材料降解双酚 A 的光催化性能

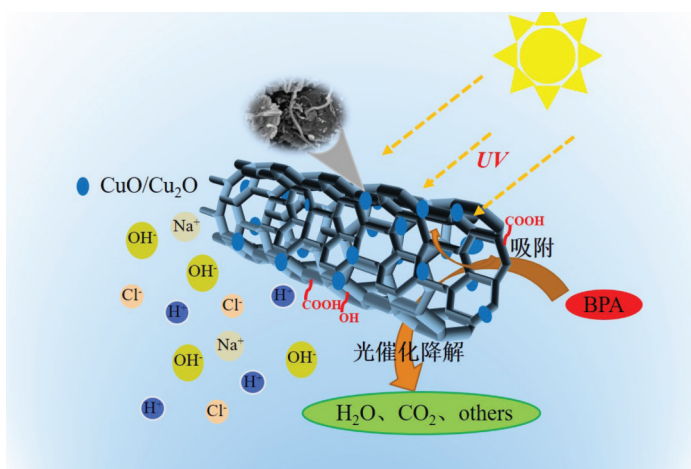
车乃菊¹, 李银辉¹, 杨帆¹, 刘国平², 张增利³, 李成亮^{1*}

(1. 土肥高效利用国家工程研究中心, 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 2. 山东省东营市垦利区农业农村局, 山东 东营 257500; 3. 山东省东营市东营区农业农村局, 山东 东营 257000)

摘要:为改善氧化铜(CuO)的光催化性能,将CuO和多壁碳纳米管(MWCNTs)结合制备了CuO/MWCNTs复合材料。利用扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)和紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)分析对Nano-CuO和CuO/MWCNTs进行形貌、成分、物相结构以及光学性质等一系列的表征与性能分析,结果表明CuO/MWCNTs同时具备CuO和碳纳米管的典型结构,且光吸收性能优于Nano-CuO。在紫外光下进行的两种光催化剂对双酚A(BPA)的光催化降解试验结果显示:两种催化剂作用下BPA光降解平衡的时间一致,均为24 h,但CuO/MWCNTs作为光催化剂时的BPA降解率和反应速率明显高于Nano-CuO,其中降解率高出幅度可达14%~35%;供试范围内,两种材料对BPA的光催化降解率均随催化剂投加量的增加而升高,随pH和离子强度的增加而减小,随BPA浓度的增加呈先增加后减小的趋势,且在相同条件下CuO/MWCNTs受到的影响更大,但其光催化降解率仍远高于Nano-CuO的光催化降解率。研究表明,CuO/MWCNTs复合材料可以显著提高光催化效率及对紫外光的利用率,有效推进了CuO的光催化应用与发展。

关键词:CuO;多壁碳纳米管(MWCNTs);复合材料;光催化;双酚A

中图分类号:O644.1;X703;O643.36 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2022)08-1800-08 doi:10.11654/jaes.2021-1309



Photocatalytic degradation of bisphenol A by CuO/MWCNTs composites

CHE Naiju¹, LI Yinhuai¹, YANG Fan¹, LIU Guoping², ZHANG Zengli³, LI Chengliang^{1*}

(1. National Engineering Research Center for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China; 2. Agricultural and Rural Bureau of Kenli District, Dongying 257500, China; 3. Agricultural and Rural Bureau of Dongying District, Dongying 257000, China)

Abstract: To improve the photocatalytic performance of CuO, CuO/multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) composites were prepared by combining CuO with MWCNTs. Both Nano-CuO and CuO/MWCNTs were characterized using scanning electron microscopy (SEM),

收稿日期: 2021-11-12 录用日期: 2022-02-17

作者简介: 车乃菊(1996—),女,山东济南人,硕士研究生,从事碳材料的环境应用研究。E-mail: yjys0917@163.com

*通信作者: 李成亮 E-mail: chengliang_li11@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21377074)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21377074)

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) to analyze their morphologies, compositions, phase structures, and optical properties. The results showed that the CuO/MWCNTs had the typical structure of both CuO and MWCNTs, and the light absorption performance of CuO/MWCNTs was better than that of Nano-CuO. Under ultraviolet light, the photocatalytic degradation of bisphenol A (BPA) was performed using two types of photocatalysts. The results showed that under the action of the two photocatalysts the degradation time of BPA reached equilibrium at 24 h; however, under the action of CuO/MWCNTs, the degradation and reaction rates of BPA were significantly higher than those under the action of Nano-CuO, and the degradation rate increased by 14%~35%. Within the test range, the photocatalytic degradation rate of BPA increased with an increase in catalyst dosage, decreased with an increase in pH and ionic strength, and increased first and then decreased with an increase in BPA concentration. CuO/MWCNTs were significantly affected under the same conditions, but the photocatalytic degradation rate of CuO/MWCNTs remained much higher than that of Nano-CuO. CuO/MWCNT composites can significantly improve the photocatalytic efficiency and availability of ultraviolet light, and effectively promote the photocatalytic application and development of CuO.

Keywords: CuO; multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs); composite; photocatalysis; bisphenol A

双酚A(BPA)是一种内分泌干扰化合物,被广泛用于制造聚合物^[1],因此已不可避免地暴露于环境中。尽管BPA暴露的剂量非常低,但其仍然会对人类健康造成不利影响^[2-3],目前已在人的尿液中检测到BPA^[4]。近年来,各国对BPA在废水中的排放标准进行了规定,日本和美国分别将BPA排放限值定为小于 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,而中国设定的最大排放限量为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5]。

到目前为止,已有很多去除废水中BPA的技术被报道,如吸附^[6]、反渗透^[7]、高级氧化工艺^[8]、光降解^[9]等。在广泛的废水处理工艺中,多相光催化是将难降解有机化合物转化为无害产品(如 CO_2 和 H_2O)最有效的方法之一^[10-11],该技术操作条件温和,通用性强,可利用阳光作为廉价可再生能源^[12],优良的催化材料是该技术推广和改良的重点。

光催化技术的核心在于光催化材料,半导体光催化剂是目前常用于光催化技术的材料之一。氧化铜(CuO)是一种窄带隙($1.2\sim 1.8\text{ eV}$)的金属氧化物^[13],属于p型半导体材料^[14],可以在可见光下作为光催化材料降解有机污染物^[15]。但单一的CuO光生电子易与空穴复合,同时存在量子效率和光催化活性低的问题^[13]。而纳米级半导体材料存在颗粒小,催化完成后难回收的问题^[16]。将CuO与碳材料进行复合^[17],不仅能提高光催化性能,而且也是解决催化剂回收问题的有效途径。碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)具有较大的比表面积^[18]和独特的光学性能,不需要能带内的动量弛豫即可发生光子发射和吸收^[19]。将负载半导体后得到的材料作为光催化剂,可以提高光催化效率,在光催化降解有机污染物方面发挥重要作用^[20-25]。

本研究对制备的氧化铜/多壁碳纳米管(CuO/

MWCNTs)复合物进行结构性能表征,并以BPA为降解目标进行一系列光催化试验,包括对CuO/MWCNTs和Nano-CuO的光催化性能进行比较,以及分别考察催化剂用量、溶液浓度、溶液pH及介质离子浓度对两种材料降解BPA的影响,以探究CuO/MWCNTs光催化降解BPA的潜力。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

BPA由南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室合成并提供(分析纯);纳米氧化铜(Nano-CuO)购自上海麦克林生化科技有限公司(粒径为40 nm);原始MWCNTs购自深圳纳米港公司(管径为20~40 nm)。CuO/MWCNTs在本实验室制备完成^[26-27]。

1.2 光催化试验

1.2.1 材料的相关表征与性能测试

利用扫描电镜观察CuO/MWCNTs和Nano-CuO的表面形态;使用紫外可见漫反射仪(岛津UV-3600),以硫酸钡为固体白板作为参照扫描基线,扫描范围为200~800 nm,测定CuO/MWCNTs和Nano-CuO的光吸收性能;使用X射线衍射仪(Bruke D8 ADVANCE)对材料进行X射线衍射,分析材料的成分和晶体结构;使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific)对材料进行官能团的分析和分子结构的鉴定。

1.2.2 光催化降解试验

在紫外光照射,催化剂用量为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,BPA浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (纯水配制),pH为7的条件下,分别在0.5、1、3、5、7、9、12、24、48、72 h时取样1 mL。用正辛醇萃取BPA后用三重四极杆气质质谱仪进行定量测定;毛细管柱规格为 $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$,氦气载

气流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。不分流注射样品 $1 \mu\text{L}$, 仪器的进样口温度保持在 250°C , 柱温先在 80°C 保持 1 min , 然后以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 270°C 保持 8 min 。每个处理重复3次。

分组设置5个两种催化剂用量($1, 2, 3, 4, 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、6个溶液初始浓度($5, 10, 15, 20, 25, 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、5个溶液pH($3, 5, 7, 9, 11$)、5个介质离子强度($0, 5, 10, 20, 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)的BPA溶液, 每个处理重复3次。在其他试验条件一致的情况下, 紫外光光照 24 h 后, 用正辛醇进行萃取, 利用三重四极杆气质质谱仪进行定量测定。

1.2.3 数据处理

采用 Excel 2003、SPSS 软件进行数据分析与处理, 采用 Origin 2019b 进行图表的制作和一级动力学模型的拟合。

2 结果与讨论

2.1 材料表征与性能分析

2.1.1 扫描电镜(SEM)分析

Nano-CuO 表面较为光滑, 形貌不平整, 大小不均匀, 聚集为一团(图1a)。CuO/MWCNTs 基本无团聚, 块状物质(CuO)表面存在毛刺状或管状物质, 放大倍数观察为CNTs(图1b)。CuO/MWCNTs 中大量的CNTs 穿插在CuO中或缠绕CuO, 使CuO/MWCNTs 分散开, 减少了团聚^[28], 进而使催化剂与BPA有更多的接触面积; 此外, CuO/MWCNTs 中CuO的表面较为粗糙。这些结构特点均可促进光催化剂作用的发挥。

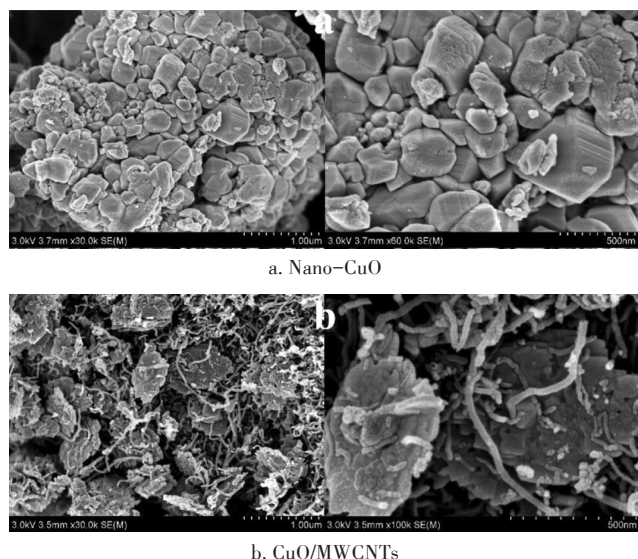


图1 两种光催化材料的SEM图

Figure 1 SEM images of two kinds of photocatalytic materials

2.1.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

两种催化剂的FTIR光谱基本相似(图2), 在 $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 附近均存在特征峰, 说明两种催化剂均存在CuO, 但是CuO/MWCNTs 中峰的强度低于Nano-CuO 中峰的强度。Nano-CuO 的吸收峰在 $626.90, 562.64 \text{ cm}^{-1}$ 处, CuO/MWCNTs 的吸收峰在 $622.61, 534.08 \text{ cm}^{-1}$ 处。此外, 归因于CNTs的存在, CuO/MWCNTs 在 $1000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围内存在由双键伸缩、C—O伸缩等产生的特征峰, 这将对光催化降解BPA有促进作用。

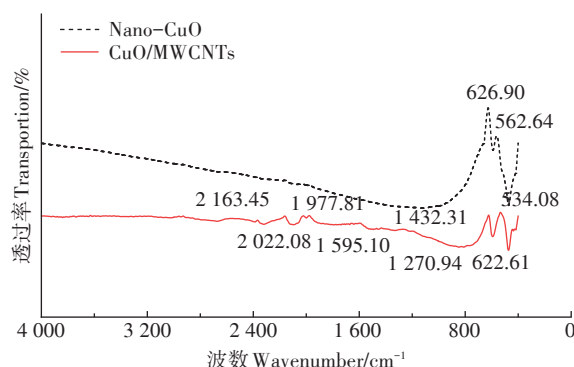


图2 两种光催化材料的FTIR谱图

Figure 2 FTIR spectra of two kinds of photocatalytic materials

2.1.3 X射线衍射(XRD)分析

Nano-CuO 和 CuO/MWCNTs 的XRD图谱(图3)显示, 两种催化剂的衍射峰均很明显, 具备尖锐的峰型, 且与标准卡片比对发现Nano-CuO 基本无杂质峰, 说明其具有较好的结晶度。Nano-CuO 在 2θ 为 $32.629^\circ, 35.662^\circ, 38.853^\circ, 48.954^\circ, 53.614^\circ, 58.547^\circ, 61.730^\circ, 65.987^\circ, 66.597^\circ, 68.363^\circ, 72.780^\circ, 75.529^\circ$ 处的衍射峰分别对应CuO(110)、 (-111) 、 (111) 、 (-202) 、 (020) 、 (202) 、 (-113) 、 (022) 、 (-311) 、 (220) 、 (311) 、 (-222) 晶面(PDF#65-2309)。CuO/MWCNTs 基本具备Nano-CuO 的典型衍射峰, 但其峰值明显低于Nano-CuO 的衍射峰。此外, CuO/MWCNTs 在 2θ 为 26.381° 处明显存在石墨(002)晶面(PDF#41-1487)的衍射峰, 在 2θ 为 $29.632^\circ, 36.502^\circ, 42.401^\circ, 61.518^\circ, 73.697^\circ$ 处存在 Cu_2O (110)、 (111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 晶面(PDF#65-3288)的衍射峰, 说明CuO/MWCNTs 中同时存在CuO和 Cu_2O 。

2.1.4 紫外可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析

在 $200 \sim 800 \text{ nm}$ 波长范围内, CuO/MWCNTs 的吸光度均大于Nano-CuO 的吸光度(图4), 说明MWCNTs 的存在一定程度上提高了催化剂的吸光性, 可以获得

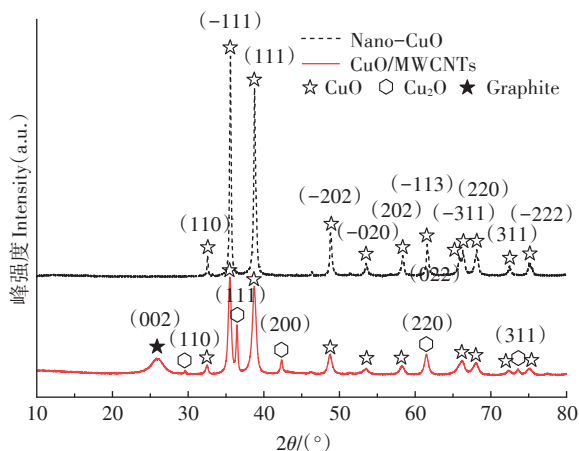


图3 两种光催化材料的XRD图

Figure 3 XRD patterns of two kinds of photocatalytic materials

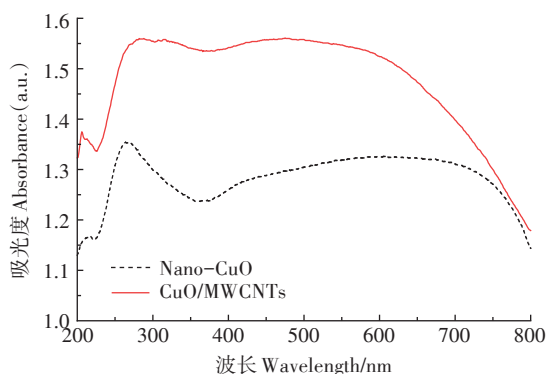


图4 两种光催化材料的UV-Vis DRS谱图

Figure 4 UV-Vis DRS spectra of two kinds of photocatalytic materials

更多的能量。此外,CuO是一种与可见光区域匹配的窄带隙半导体^[29],对可见光强烈吸收,但在小于400 nm的紫外光(实验光)区域,CuO/MWCNTs的吸光度明显比Nano-CuO的吸光度高,说明CNTs可以促进材料对紫外光的利用,进而改善材料的光催化性能。

2.2 光催化试验

2.2.1 光催化降解动力学试验

两种催化剂对BPA的光催化降解趋势是随着光照时间的增加,BPA的光催化降解率增加,最终在24 h后达到平衡,其中CuO/MWCNTs作用下BPA的降解率约为56%,Nano-CuO作用下BPA的降解率约为21%(图5)。相同条件下对比两种光催化剂对BPA的降解结果,在相同取样时间点上,CuO/MWCNTs的降解率分别高出Nano-CuO 14.28、18.40、26.35、31.66、31.51、33.66、29.56、35.30、35.41、22.81个百分点,与UV-Vis DRS光谱分析的结果相吻合。CuO/MWCNTs

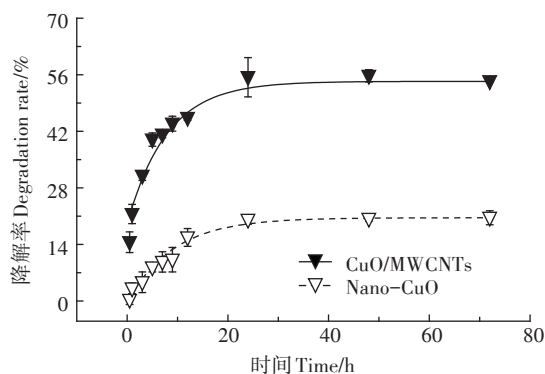


图5 Nano-CuO和CuO/MWCNTs光催化降解BPA的动力学曲线

Figure 5 Adsorption kinetics of the photocatalytic degradation of BPA on Nano-CuO and CuO/MWCNTs

光催化性能高于Nano-CuO的原因可能有3个:①CNTs具有良好的导电性,可以提高光生载流子的分离,且光生载流子在CNTs上以一维方向快速移动,可以有效减少光生电势的抑制作用,提高量子效率^[30];②CNTs作为CuO的载体可以减轻CuO聚集问题,促进CuO和BPA的接触,提高催化剂的利用率;③CNTs具有较大的比表面和 π 电子结构,可以和BPA的两个苯环 π 电子发生 π - π 色散作用^[31],使得BPA可以快速到达CuO和CNTs表面,进而充分利用光生电子和空穴。

CuO/MWCNTs和Nano-CuO两种材料对BPA的光降解速率结果显示,两种材料作用下BPA的光催化降解速率先较快后逐渐放缓,最终在光照时间为24 h左右时BPA不再降解,且CuO/MWCNTs存在下BPA的光催化降解速率更快。出现这种趋势的原因可能是:在光催化反应初始阶段,反应体系中BPA浓度大,而且CuO受紫外光照射时间增加后激发的电子-空穴数量也增加,催化剂活性较高,因此反应速率大^[32];随着反应的继续进行,溶液中的BPA浓度逐渐降低,催化剂的空余吸附位点减少,反应速率降低。

在此基础上,对两种光催化剂降解BPA随时间变化的结果进行动力学拟合(图6),一级动力学模型为:

$$-\ln(C_i/C_0)=kt+a^{[33]}$$

式中: C_0 、 C_i 分别为BPA的初始浓度和降解时间为 t (h)时的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; k 为单位时间内BPA的降解量,即表观反应速率常数, h^{-1} ; a 为常数。

拟合结果显示(表1),CuO/MWCNTs光催化降解BPA的动力学常数 k 为 $0.029\ 13\ \text{h}^{-1}$,高于Nano-CuO光催化降解BPA的动力学常数($0.009\ 55\ \text{h}^{-1}$),但是相关系数(R^2)仅为0.776 7,说明该体系中BPA的降解不是单纯的一级反应,而是多种反应共同作用的

结果。综上表明 CuO/MWCNTs 的光催化速率高于 Nano-CuO, 也进一步说明 CNTs 的加入可以加快 BPA 光催化降解的速度。

2.2.2 催化剂用量对 BPA 光催化降解的影响

在 $1\sim 5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的催化剂用量范围内, 随剂量的增大, BPA 光催化降解率也增加(图7)。这是因为更多的催化剂产生更多的羟基用以捕获光生电子空穴, 进一步生成光催化反应的主要氧化剂 $\cdot\text{OH}$ ^[34], 从而增加

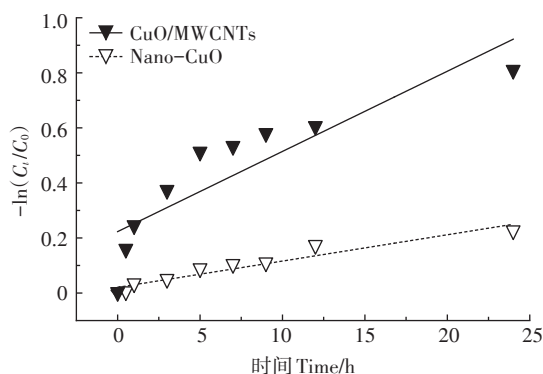


图6 Nano-CuO 和 CuO/MWCNTs 光催化降解 BPA 的一级动力学拟合曲线

Figure 6 First-order kinetic fitting curves for the photocatalytic degradation of BPA on Nano-CuO and CuO/MWCNTs

表1 Nano-CuO 和 CuO/MWCNTs 光催化降解 BPA 的一级动力学拟合结果

Table 1 Fitting results of first-order kinetics for photocatalytic degradation of BPA on Nano-CuO and CuO/MWCNTs

催化剂 Catalyst	k/h^{-1}	a	R^2
Nano-CuO	$0.009\ 55\pm 0.001\ 02$	$0.020\ 59\pm 0.010\ 16$	0.925 5
CuO/MWCNTs	$0.029\ 13\pm 0.005\ 90$	$0.223\ 05\pm 0.058\ 52$	0.776 7

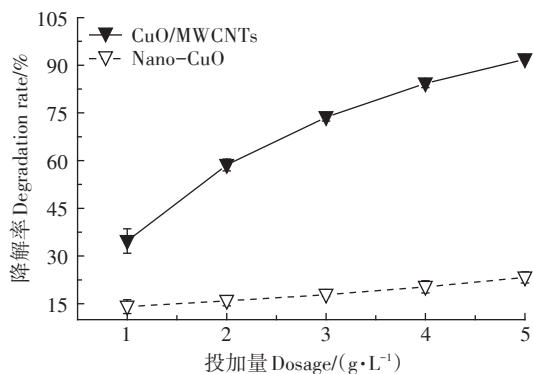


图7 Nano-CuO 和 CuO/MWCNTs 投加量对 BPA 光催化降解的影响

Figure 7 The effect of dosage of Nano-CuO and CuO/MWCNTs on the photocatalytic degradation of BPA

BPA 光催化降解率。但是随着催化剂用量的增加, 相同的催化剂增加量导致的 BPA 降解率增加的幅度在减少。此外, 在催化剂 $1\sim 5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的剂量范围内, 相同投加量下, CuO/MWCNTs 对 BPA 的降解率远高于 Nano-CuO。其他条件相同时, 与催化剂用量为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 相比, 催化剂剂量为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 CuO/MWCNTs 对 BPA 的降解率增加了 57.11 个百分点, 但 Nano-CuO 对 BPA 的降解率增幅仅为 9.16 个百分点。结合 CNTs 的结构和性能分析, 其原因可能是 CNTs 的一维结构以及优良电子传导能力, 有效促进了电子传递和氧化还原反应进行。

2.2.3 溶液初始浓度对 BPA 光催化降解的影响

在供试的 BPA 溶液浓度范围内, 增大溶液浓度, 两种光催化剂对 BPA 的光催化降解率先增加后降低(图8)。其中, 在 $5\sim 15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度范围内, BPA 浓度的增加使其与 CNTs 之间的驱动力增强, 吸附或光催化的概率增大。然而, 电子-空穴的产生有限, 当浓度不断升高时, 光催化降解产生的中间产物增加^[35], 其与 BPA 的竞争增加, 使 BPA 的光催化降解率下降。此外, 在其他变量一致时, CuO/MWCNTs 对 BPA 的降解率是 Nano-CuO 的 2.54~3.05 倍, 该结果可能与 CNTs 具有一定数量的官能团及吸附位点有关。

2.2.4 溶液 pH 对 BPA 光催化降解的影响

在溶液 pH 为 $3\sim 11$ 范围内, 随溶液 pH 升高, Nano-CuO 与 CuO/MWCNTs 对 BPA 的光催化降解率不断降低(图9), 与 MOUSSAVI 等^[36]得到的影响趋势相同。pH 较低时, 吸附在 CuO 上的氧可以与大量的 H^+ 生成 H_2O_2 , 进而产生羟基自由基, 促进光催化反应的进行^[37]。随着 pH 的增加, 一方面 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位降低^[38], 光催化效率降低; 另一方面, Zeta 电位测试结

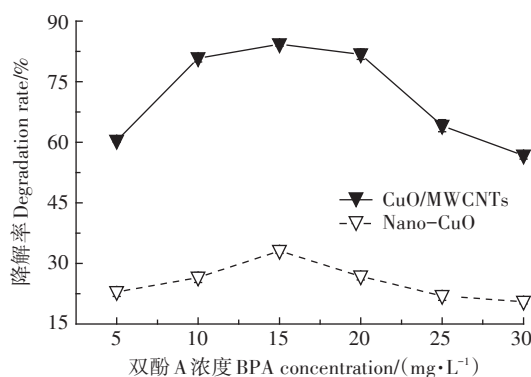


图8 初始浓度对 BPA 光催化降解的影响

Figure 8 The effect of initial concentration on the photocatalytic degradation of BPA

果显示 CuO/MWCNTs 的等电点为 6.46(图 10),且随着 pH 的增大,CNTs 表面的负电荷增多^[27],而在碱性条件下,BPA 也带负电($pK_a=9.6$)^[36,39],两者之间产生静电排斥,使吸附效果降低,进而影响 BPA 的光催化降解率。此外,相同条件下,CuO/MWCNTs 存在下的光催化降解率远高于 Nano-CuO 存在下的光催化降解率。在 pH 为 3 时,CuO/MWCNTs 对 BPA 的光催化降解率是 Nano-CuO 的 4.53 倍。

2.2.5 介质离子强度对 BPA 光催化降解的影响

在 0~50 mmol·L⁻¹ 的 NaCl 介质浓度范围内,Nano-CuO 与 CuO/MWCNTs 对 BPA 的光催化降解率随介质离子强度的增强而逐渐降低(图 11),这与李晓蕊等^[39]研究阴离子对真空紫外光化学降解 BPA 的影响时得到的结果相同。这可能是因为 NaCl 中 Cl⁻ 与 ·OH 反应或吸收 VUV(Vacuum ultraviolet)^[40],加上 Na⁺ 的存在导致光生空穴与光生电子之间发生短路的问题,光生载流子失活且光生载流子复合率增加^[41],从而降低了降解率。但 CuO/MWCNTs 作用下 BPA 的光催化降解

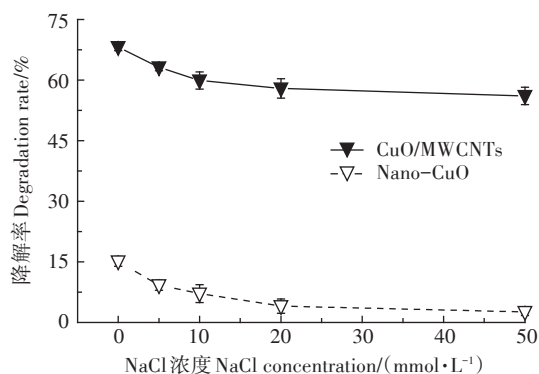


图 11 离子强度对 BPA 光催化降解的影响

Figure 11 The effect of ionic strength on the photocatalytic degradation of BPA

率仍是 Nano-CuO 的 4.51~21.41 倍。这是因为 CuO/MWCNTs 中的 CNTs 表面存在包括羧基、羟基和羰基等在内的多种官能团^[42],且呈现负电性,可以吸附部分 Na⁺,减弱 NaCl 对光催化降解的抑制。

3 结论

(1) CuO/MWCNTs 同时具备氧化铜和碳纳米管的官能团和晶型结构,在测试光波长范围内,CuO/MWCNTs 较 Nano-CuO 具有更高的吸光度。

(2) CuO/MWCNTs 和 Nano-CuO 两种光催化剂作用下,双酚 A(BPA) 的降解均在 24 h 内达到平衡,其中 CuO/MWCNTs 对 BPA 的光催化降解效果更好。供试范围内,两种材料对 BPA 的光催化降解率均受催化剂投加量、溶液 pH、离子强度以及 BPA 浓度的影响,且在相同条件下 CuO/MWCNTs 受到的影响更大,但其光催化降解率仍高于 Nano-CuO。综合比较表明,CuO/MWCNTs 比 Nano-CuO 具有更好的 BPA 光催化降解性能和稳定性,是一种值得推广应用的光催化降解材料。

参考文献:

- [1] SEYHI B, DROGUI P, BUELNA G, et al. Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by bisphenol-A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 180: 229-235.
- [2] GUIDA M, TROISI J, CICCONE C, et al. Bisphenol A and congenital developmental defects in humans[J]. *Mutation Research*, 2015, 774: 33-39.
- [3] HENGSTLER J G, FOTH H, GEBEL T, et al. Critical evaluation of key evidence on the human health hazards of exposure to bisphenol A[J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2011, 41(4): 263-291.
- [4] BHANDARI R K, DEEM S L, HOLLIDAY D K, et al. Effects of the en-

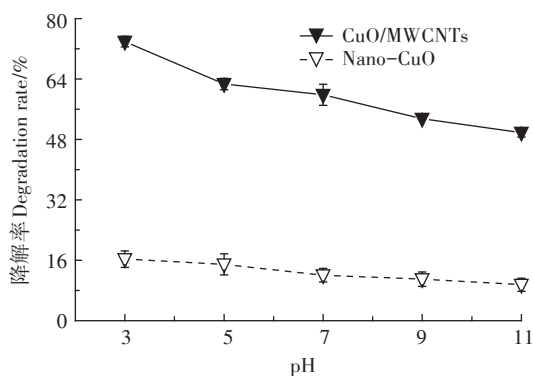


图 9 溶液 pH 对 BPA 光催化降解的影响

Figure 9 The effect of pH on the photocatalytic degradation of BPA

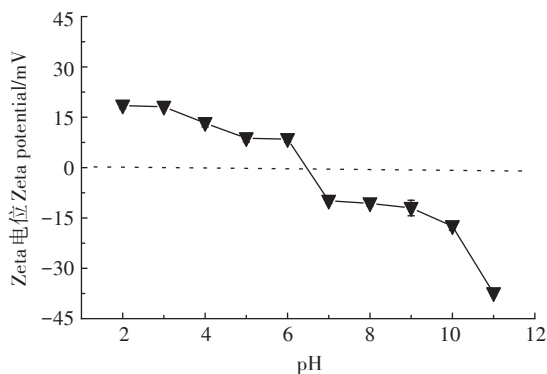


图 10 CuO/MWCNTs 的 Zeta 电位

Figure 10 The Zeta potential of CuO/MWCNTs

- vironmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species[J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2015, 214: 195–219.
- [5] ZHU M T, KURNIAWAN T A, YOU Y P, et al. 2D graphene oxide (GO) doped *p-n* type BiOI/Bi₂WO₆ as a novel composite for photodegradation of bisphenol A (BPA) in aqueous solutions under UV-vis irradiation[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2020, 108: 110420.
- [6] LIN Y Y, KURNIAWAN T A, ALBADARIN A B, et al. Enhanced removal of acetaminophen from synthetic wastewater using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) chemically modified with NaOH, HNO₃/H₂SO₄, ozone, and/or chitosan[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 251: 369–377.
- [7] CHAN G Y S, CHANG J, KURNIAWAN T A, et al. Removal of non-biodegradable compounds from stabilized leachate using VSEPRO membrane filtration[J]. *Desalination*, 2007, 202(1/2/3): 310–317.
- [8] FU D, HUANG Y J, ZHANG X T, et al. Uncovering potentials of integrated TiO₂(B) nanosheets and H₂O₂ for removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 248: 112–120.
- [9] KURNIAWAN T A, LIN Y Y, OUYANG T, et al. BaTiO₃/TiO₂ composite-assisted photocatalytic degradation for removal of acetaminophen from synthetic wastewater under UV-vis irradiation[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 73: 42–50.
- [10] LU Z Y, CHEN F, HE M, et al. Microwave synthesis of a novel magnetic imprinted TiO₂ photocatalyst with excellent transparency for selective photodegradation of enrofloxacin hydrochloride residues solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 15–26.
- [11] CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Three-dimensional graphene-based macrostructures for sustainable energy applications and climate change mitigation[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 90: 224–275.
- [12] COLMENARES J C, LUQUE R. Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: Prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(3): 765–778.
- [13] 梁红旗, 孙佳源, 薛晋卉, 等. CuO-Ag复合光催化剂对甲基橙的降解性能研究[J]. 辽宁化工, 2020, 49(10): 1211–1213, 1221. LANG H Q, SUN J Y, XUE J H, et al. Study on degradation of methyl orange by CuO-Ag composite photocatalyst[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2020, 49(10): 1211–1213, 1221.
- [14] 胡校兵, 解丽丽, 贺蒙, 等. *p*-型CuO及其复合材料气体传感器的研究进展[J]. 机械工程材料, 2019, 43(6): 58–63, 71. HU X B, XIE L L, HE M, et al. Research progress on gas sensors based on *p*-type CuO and its composites[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2019, 43(6): 58–63, 71.
- [15] SHAO Q, WANG L Y, WANG X J, et al. Hydrothermal synthesis and photocatalytic property of porous CuO hollow microspheres via PS latex as templates[J]. *Solid State Sciences*, 2013, 20: 29–35.
- [16] 罗明凤, 李丽霞, 杨毅. 纳米CuO制备与应用技术进展[J]. 微纳电子技术, 2010, 47(5): 297–303. LUO M F, LI L X, YANG Y. Progress on the preparation and application of nano-CuO[J]. *Nanomaterial & Structure*, 2010, 47(5): 297–303.
- [17] TUERDI A, ABDUKAYUM A, CHEN P. Synthesis of composite photocatalyst based on the ordered mesoporous carbon-CuO with high photocatalytic activity[J]. *Materials Letters*, 2017, 209: 235–239.
- [18] 张明艳, 李明川, 周诚智, 等. 蒙脱土和碳纳米管共掺改性环氧树脂复合材料的力学性能和热性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 116–121. ZHANG M Y, LI M C, ZHOU C Z, et al. Effect of montmorillonite and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy resin composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(6): 116–121.
- [19] 向毅, 江永清, 张小云, 等. 碳纳米管光电器件光学特性的电磁模型研究[J]. 半导体光电, 2013, 34(2): 197–199, 203. XIANG Y, JIANG Y Q, ZHANG X Y, et al. Study on the electromagnetic model for optical properties of optoelectronic devices based on carbon nanotube[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2013, 34(2): 197–199, 203.
- [20] 杜瑞安, 马小帅, 张萌迪, 等. 多壁碳纳米管/TiO₂复合材料的合成及其光催化性能[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(5): 75–84. DU R A, MA X S, ZHANG M D, et al. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ composites and their photocatalytic performance[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(5): 75–84.
- [21] RAJASEKAR K, THENNARASU S, RAJESH R, et al. Preparation of mesoporous TiO₂/CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation[J]. *Solid State Sciences*, 2013, 26: 45–52.
- [22] FRONTERA P, MALARA A, STELTANO S, et al. A new approach to the synthesis of titania nano-powders enriched with very high contents of carbon nanotubes by electrospinning[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 153: 338–345.
- [23] 郑丹. 二氧化钛纳米复合材料的制备及其光催化性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015. ZHENG D. Synthesis and photocatalytic of composite nanometer titanium dioxide[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [24] 潘会, 胡轶, 兀晓文, 等. ZnO/CNTs复合材料的制备、表征及光催化性能[J]. 材料导报, 2018, 32(24): 4224–4229. PAN H, HU Y, WU X W, et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnO/CNTs composites[J]. *Materials Review*, 2018, 32(24): 4224–4229.
- [25] 黄捷, 鲍建国, 杜江坤, 等. 碳纳米管负载零价铁活化PMS降解水中双酚A[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(8): 175–181. HUANG J, BAO J G, DU J K, et al. Degradation of bisphenol A in water with peroxymonosulfate activated by nanoscale zero-valent iron particles supported on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(8): 175–181.
- [26] WANG X Y, ZHANG F, XIA B Y, et al. Controlled modification of multi-walled carbon nanotubes with CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles[J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(3): 655–659.
- [27] 李德云, 刘龙飞, 李成亮, 等. Cu/CuO改性碳纳米管对亚甲基蓝的吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2289–2296. LI D Y, LIU L F, LI C L, et al. Characterization of adsorption of methylene blue by Cu/CuO-modified carbon nanotubes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2289–2296.

- [28] 刘冬,周娟,万海勤,等.碳纳米管负载Pd基催化剂对水中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯[J].环境化学,2013,32(3):351-357. LIU D, ZHOU J, WAN H Q, et al. Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon nanotube supported Pd catalysts[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(3):351-357.
- [29] 于晶晶,廖斌,张旭,等.热氧化法在泡沫铜上制备CuO纳米线及其光催化性能研究[J].稀有金属,2016,40(10):1021-1028. YU J J, LIAO B, ZHANG X, et al. Fabrication of CuO nanowires on copper foams by thermal oxidation and investigation of their photocatalytic properties[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(10):1021-1028.
- [30] 肖信,张伟德.碳纳米管/半导体复合材料光催化研究进展[J].化学进展,2011,23(4):657-668. XIAO X, ZHANG W D. Photocatalysis of carbon nanotubes/semiconductor composites[J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(4):657-668.
- [31] 朱仙弟,梁华定.碳纳米管及竹炭对双酚A和4-硝基苯胺的吸附动力学[J].应用化工,2009,38(11):1575-1578,1590. ZHU X D, LIANG H D. Adsorption kinetics of bisphenol A and 4-nitroaniline on carbon nanotubes and bamboo charcoal[J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(11):1575-1578,1590.
- [32] 宋振伟.不同形貌氧化铜的制备及其光催化性能研究[D].长沙:中南大学,2012. SONG Z W. Studies on synthesis and photocatalytic performance of cupric oxide with different morphologies[D]. Changsha:Zhongnan University, 2012.
- [33] LIAO J Y, LI H, ZHANG X B, et al. Facile fabrication of Ti supported CuO film composed of bamboo-leaf-like nanosheets and their high catalytic performance in the oxidative degradation of methylene blue with hydrogen peroxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 491:94-99.
- [34] 李晓娥,邓红,樊安,等.纳米二氧化钛光催化性能的研究[J].西北大学学报:自然科学版,1999,29(6):547-550. LI X E, DENG H, FAN A, et al. A study on photocatalytic property of nanometer-sized titanium dioxide[J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 1999, 29(6):547-550.
- [35] 李雪银,朱丽珺,张海洋,等. TiO₂和ZnO光催化降解敌百虫的影响因素研究[J].农业环境科学学报,2015,34(10):1873-1879. LI X Y, ZHU L J, ZHANG H Y, et al. Factors influencing photocatalytic degradation of trichlorfon by TiO₂ and ZnO[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(10):1873-1879.
- [36] MOUSSAVI G, POURAKBAR M, SHEKOOHYAN S, et al. The photochemical decomposition and detoxification of bisphenol A in the VUV/H₂O₂ process: Degradation, mineralization, and cytotoxicity assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331:755-764.
- [37] 马博雅,孔祥权,李金英,等. g-C₃N₄@N-TNA制备及其光催化降解双酚A应用[J].大连理工大学学报,2021,61(4):331-336. MA B Y, KONG X Q, LI J Y, et al. Synthesis of g-C₃N₄@N-TNA and its application in photocatalytic degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2021, 61(4):331-336.
- [38] ANIPSITSKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20):4790-4797.
- [39] 李晓蕊,王媛,雷瑶.真空紫外光化学降解双酚A的影响因素研究[J].水处理技术,2018,44(12):56-60. LI X R, WANG Y, LEI Y. Study on influencing factors of photochemical degradation of bisphenol A under the irradiation of vacuum ultraviolet[J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(12):56-60.
- [40] NAKATANI N, HASHIMOTO N, SHINDO H, et al. Determination of photoformation rates and scavenging rate constants of hydroxyl radicals in natural waters using an automatic light irradiation and injection system[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 581(2):260-267.
- [41] 刘中林,李春喜,王子镐.苯酚水溶液光催化降解的盐效应[J].中国环境科学,2003,23(5):539-542. LIU Z L, LI C X, WANG Z G. Salt effect of photocatalytic degradation of benzyl phenol aqueous solution[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(5):539-542.
- [42] 张莉.碳纳米管的吸附性能及对水中污染物的吸附:综述[J].材料导报,2020,34(增刊1):72-77,85. ZHANG L. Adsorption properties of carbon nanotubes and their adsorption properties for pollutants in water: A review[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(Suppl 1):72-77,85.

(责任编辑:李丹)