

# 活性炭纤维织物负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的制备 及其对甲基橙脱色性能研究

王彪,王健,金达莱,王龙成

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

**摘要:** 采用高温碳化法制备活性炭纤维织物(Carbon network, CNW)。以 CNW 为基底采用电沉积法制备 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、电子单纱强力仪、紫外-可见分光光度计(UV-vis)等分别对样品进行物相结构表征、微观结构表征、机械性能及脱色性能测试。结果表明:所得  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜产物纯净、晶粒大小均匀、尺寸为 200~400 nm; CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料表现出良好的机械拉伸性能; CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料初次对甲基橙溶液的脱色率高达 96.2%,重复使用 10 次,脱色率衰减 14.3%。

**关键词:** 活性炭纤维织物;电沉积; $\text{Cu}_2\text{O}$ ;脱色率

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)03-0152-05

## 0 引言

随着全球工业飞速发展,环境污染问题也越发突出,环境污染逐渐成为全球各国共同关注的问题之一。活性炭纤维(Activated carbon fiber, ACF)是随着碳纤维工业的发展而衍生,具备稳定性好、比表面积大、孔隙丰富、导电性好、易再生等特点,可用于空气中气体、颗粒,液体中重金属离子、有机分子等物质的吸附处理和回收。ACF 在用于一氧化氮、甲苯、二氧化硫等大气污染物<sup>[1-3]</sup>及罗丹明 B、敌草隆、亚甲基蓝等水体污染物<sup>[4-6]</sup>的吸附处理时,体现出吸附速度快、吸附容量大等优点。但随着物理吸附过程的进行,ACF 会趋于饱和,吸附能力下降甚至完全丧失,难以满足工业上对持续大量污染物处理需求。对 ACF 改性来获得更大吸附容量或与其他环境治理技术结合是解决这一问题的有效途径。

在环境治理方法中,光催化降解法与其他传统处理方法相比,具有高效、稳定、降解彻底、可利用太阳光等优点。目前常用的光催化剂为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZnO}$ ,

但是它们的禁带宽度较宽,仅能利用太阳光中波长小于 400 nm 的紫外部分,太阳光利用率低。 $\text{Cu}_2\text{O}$  是一种 P 型半导体,其禁带宽度约为 2 eV 左右,可吸收利用太阳光中大部分可见光。自 1998 年 Hara 等<sup>[7]</sup>首次利用  $\text{Cu}_2\text{O}$  作光催化剂在可见光下将  $\text{H}_2\text{O}$  分解以来, $\text{Cu}_2\text{O}$  在光催化领域逐渐成为研究者们关注的热点。李锋等<sup>[8]</sup>采用溶剂热法制备立方形貌微晶  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,在 100 min 内对亚甲基蓝溶液降解率达到 98%。苏晓艳等<sup>[9]</sup>采用水解法制备粉体  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,对甲基橙溶液在 1 h 后的降解率达到 94.6%;然而粉末状和颗粒状光催化剂存在分散性差、不易回收造成二次污染、容易沉积团聚等缺点,限制了其实际应用。将粉体光催化剂负载在固态基底上可有效解决这些问题<sup>[10-12]</sup>。本文采用高温碳化法制备活性炭纤维织物(Carbon network, CNW),利用 CNW 良好的导电性,采用电沉积法制备 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。期望在其对有机污染物处理中,能解决粉体光催化剂分散和固定的问题,同时使光催化降解过程与物理吸附过程协同作用,提升材料的脱色速率和脱色能力。

收稿日期:2017-09-17 网络出版日期:2017-12-11

作者简介:王彪(1989-),男,湖北荆州人,硕士研究生,主要从事光电、光催化材料方面的研究。

通信作者:金达莱, E-mail: jindl@zstu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

无水硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ , 上海振欣试剂厂), 乳酸( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ , 杭州双林化工试剂厂), 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 杭州萧山化学试剂厂), 氯化钾( $\text{KCl}$ , 宁波市化学试剂有限公司), 甲基橙( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaSO}_3\text{Na}$ , 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 安徽安特食品股份有限公司), 纬平纹涤纱组织棉织物(市售), 蒸馏水(实验室自制), 实验所用试剂均为分析纯。

### 1.2 CNW 的制备

将纯棉织物(纬平纹涤纱组织)浸泡在  $1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KCl}$  水溶液中进行预处理,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干  $2 \text{ h}$ 。将预处理后的样品在高纯氩气保护下进行高温碳化反应, 升温速度为  $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 先升温至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  保温  $0.5 \text{ h}$ , 再升温至  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  保温  $1 \text{ h}$ 。反应结束, 待炉冷却后, 取出样品。用无水乙醇、蒸馏水反复清洗样品,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥, 即获得活性炭纤维织物(CNW)。所得 CNW 电阻参数为  $5\sim 10 \text{ } \Omega/\text{cm}$ 。

### 1.3 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料的制备

采用电沉积法在 CNW 表面负载  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜。电解液由硫酸铜溶液和乳酸组成, 物质质量浓度分别为:  $0.4, 1.0 \text{ mol/L}$ , 用  $4 \text{ mol/L}$   $\text{NaOH}$  调节  $\text{pH}$  至  $10$ 。采用三电极体系进行电化学沉积, CNW ( $10 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$ ) 作为工作电极, 纯铂片 ( $20 \text{ mm}\times 30 \text{ mm}$ ) 作辅助电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和氯化钾}$  电极作参比电极, 恒电压沉积电位设  $0.4 \text{ V}$ , 沉积时间为  $10 \text{ min}$ , 沉积温度为  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将产物用蒸馏水反复清洗,  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温干燥, 得到 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。

### 1.4 材料表征

采用 X 射线衍射仪(美国 Bruker D8, 铜靶  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154178 \text{ nm}$ ) 对样品进行物相表征, 扫描范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ ; 采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司) 观察样品形貌; 采用 XS(08)SD-10 电子单纱强力仪(上海旭赛仪器) 测试样品的应力-应变性能。

### 1.5 材料脱色性能表征

采用 N4 紫外-可见分光光度计(上海仪电科学仪器股份有限公司) 对样品脱色性能进行分析。将样品 ( $10 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$ ) 完全浸泡于  $10 \text{ mg/L}$  甲基橙溶液中, 分别在遮光和白光 LED 灯照射下(样品处光功率为  $35 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 进行脱色试验。脱色过程中, 对甲基橙溶液等间隔时间取样, 进行吸光度-波

长扫描并测量其最大吸收波长 ( $460 \text{ nm}$ ) 处吸光度 (Abs), 由公式(1) 计算脱色率:

$$\text{甲基橙溶液脱色率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $A_0$  和  $A_t$  分别为脱色前和脱色时间  $t$  时甲基橙溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相表征分析

图 1(a) 为 CNW 的 XRD 图谱, 图谱中衍射峰为低强度馒头峰, 证明所得 CNW 以无定形碳方式存在, 与陈社等<sup>[13]</sup> 报道一致。图 1(b) 为 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料的 XRD 图谱, XRD 图谱中位于  $29.5^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $42.3^\circ$ 、 $61.3^\circ$ 、 $73.5^\circ$  和  $77.3^\circ$  处的特征衍射峰与标准卡片(JCPDS 05-0667) 完全吻合, 分别对应面心立方结构  $\text{Cu}_2\text{O}$  晶体的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 并在 (111) 晶面择优取向生长。图 1(b) 中并未出现  $\text{Cu}$ 、 $\text{CuO}$  等物质的杂质峰, 证明 CNW 表面所负载的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜为单一纯净产物。

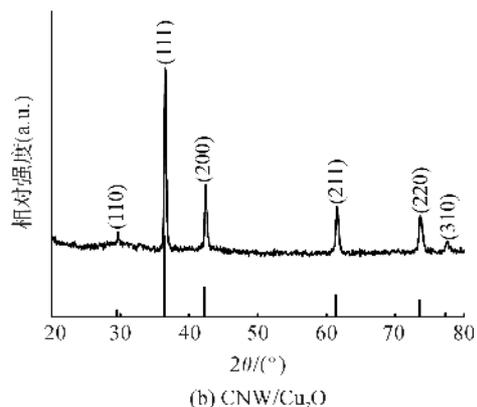
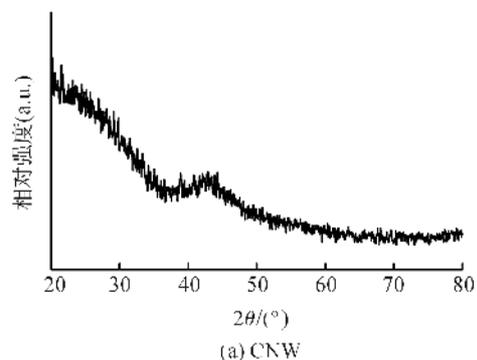


图 1 CNW 和 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料的 XRD 图谱

### 2.2 形貌表征分析

采用电子显微镜对 CNW 和 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  进行形貌观察。图 2(a) 为 CNW 的 SEM 照片, 由图分

析, CNW完整地保留棉织物的编织结构(纬平纹添纱组织);图2(a)右上角图,呈现出了棉花基活性炭纤维典型的扁平、扭曲、表面粗糙、内部中空的状态<sup>[10]</sup>,纤维直径约为10  $\mu\text{m}$ 。图2(b)为CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 的SEM照片,由图可以观察到活性炭纤维表面的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜均匀致密,未出现脱落或过包覆等不良现象。图2(c)是CNW表面 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜高倍电镜照片,图中显示 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜完整紧密,晶粒呈现为三面金字塔状,晶粒大小均匀,尺寸为200~400 nm。当电解液pH较高时, $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜氧原子密度最高的(111)晶面,择优生长逐渐消失;氧原子密度相对较低的(100)晶面,生长缓慢裸露出来<sup>[14]</sup>,与XRD图谱结果一致。图2(d)为CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料中,单根纤维剖面照片。图中 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜厚度约为400 nm,是垂直于活性炭纤维壁生长的单层薄膜,与活性炭纤维紧密结合。

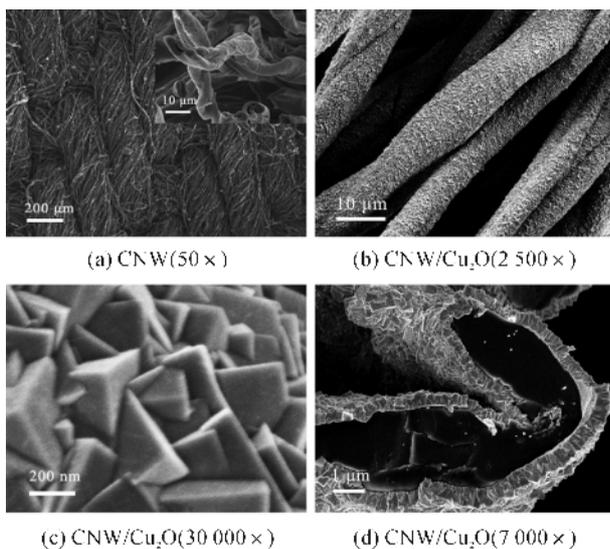


图2 CNW和不同放大倍数的CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 的SEM照片

### 2.3 力学性能测试分析

图3为CNW和CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料的应力-应变曲线,由图可观察到,CNW负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 前后均表现出一定的拉伸性能。这主要来源于:一方面,ACF为弯曲松弛的状态,具有径向拉伸的可能;另一方面,CNW保留了棉织物纬平纹添纱组织结构,在纬向上具有很大的应变空间<sup>[10]</sup>(如图2(a)所示)。负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜后样品断裂伸长率由29.1%降低为22.6%,但其拉伸强度则从0.11 MPa大幅增加到0.15 MPa。原因是 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜具有较大的刚度,在应变过程中能吸收较大负荷,增大了复合材料整体机械强度。CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料断裂伸长率相对降低,可能是由于负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜后,ACF内应力

增大导致其缺陷扩展,更易断裂。负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 前后,材料的应力-应变曲线的变化进一步证明了CNW与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 有较好的结合性,与图2(b)和图2(d)所呈现一致。

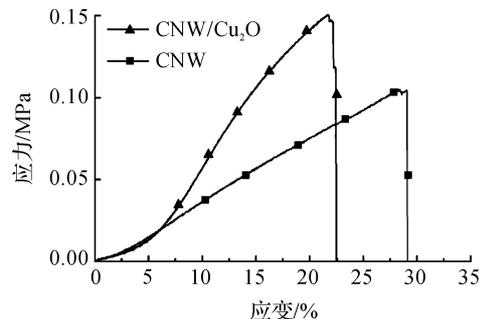


图3 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 与CNW的应力-应变曲线

### 2.4 脱色性能及稳定性测试分析

图4为CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料脱色处理过程甲基橙溶液吸光度-波长扫描图,图中可见,随着脱色过程的进行,吸光度曲线逐渐降低,但最大吸收波长均在460 nm附近,并无新的波峰出现,证明CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料脱色处理过程中,并无其他有色中间产物的生成。图5分别为等面积CNW遮光条件下、CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料在光照及遮光条件下,对等量甲基橙溶液的脱色率-时间曲线。由CNW遮光条件下的脱色率曲线可见,前1.5 h脱色速率较快,1.5 h后曲线逐渐平缓,4 h时脱色率达到39.6%。活性炭纤维物理吸附性能主要得益于其丰富的孔隙结构,随着孔隙逐渐被甲基橙分子填满,活性炭纤维吸附趋于饱和,吸附能力下降导致脱色速率下降。相对于CNW,CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料在遮光条件下对甲基橙溶液的脱色曲线斜率有所下降,4 h时脱色率为29.8%。这可能是因为,负载 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜后,ACF外表面部分孔径被覆盖,减小CNW与溶液的接触面积,最终导致CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料对甲基橙分子的吸附速率及吸附容量下降。由CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料光照下脱色曲线可见,前1.5 h脱色率超过80%,4 h时脱色率高达96.2%。CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料受光照射时,CNW吸附过程与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 光催化降解过程协同作用,大幅提高了对甲基橙溶液的脱色速率和最终脱色率。CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料脱色曲线1.5 h后斜率逐渐减小。这可能是因为:一方面,随着脱色过程的进行,活性炭纤维趋于饱和,吸附能力下降;另一方面,1.5 h后甲基橙浓度大幅下降,甲基橙分子扩散速率下降, $\text{Cu}_2\text{O}$ 光催化降解甲基橙速率随之下降。重复利用同一CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$ 复合材料,对等量甲基橙溶液进行脱色处理,光照时

间均保持 4 h。图 6 为 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  对甲基橙溶液的脱色率衰减图,由图 5 可看出,重复使用的 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料脱色率缓慢降低,前三次脱色率下降较快,重复使用十次仍保持脱色率 81.9%。Wu 等<sup>[15]</sup>认为这主要由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  在降解甲基橙时产生光腐蚀现象,导致其对有机染料的光催化性能降低。

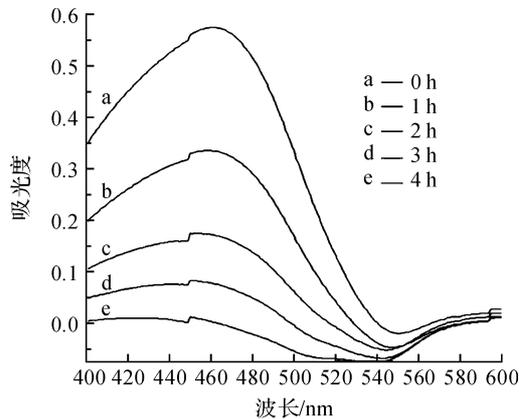


图 4 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  脱色处理后甲基橙溶液的吸光度-波长扫描图

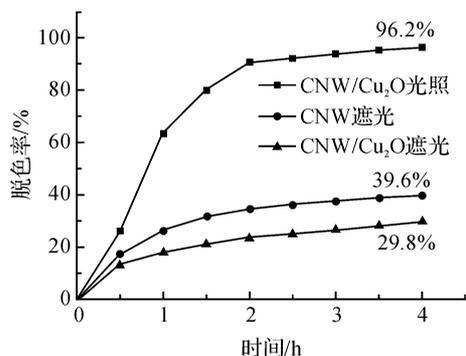


图 5 CNW 与 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  分别对甲基橙的脱色率

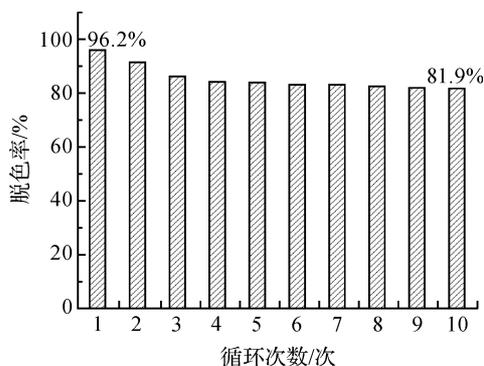


图 6 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  对甲基橙溶液的脱色率衰减图

### 3 结 论

本文利用高温碳化法得到活性炭纤维织物,采用电沉积法在活性炭纤维表面沉积  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜,获得 CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料。 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜均匀致密与 CNW 紧密结合,具有良好的机械拉伸性能;CNW

与  $\text{Cu}_2\text{O}$  复合解决了 CNW 物理吸附能力有限,粉体光催化剂分散性差、不易回收造成二次污染、容易沉积团聚等问题;同时使活性炭纤维的物理吸附和  $\text{Cu}_2\text{O}$  的光催化降解协同作用,体现出对酸性甲基橙溶液优良的脱色效果。初次光照 4 h 后脱色率高达 96.2%;重复使用十次后脱色率仍保持 81.9%,仅衰减 14.3%,表现出良好的稳定性。

### 参考文献:

- [1] 杨辉,刘豪,周康,等. 活性炭纤维吸附脱除 NO 过程中 NO 氧化路径分析[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(8): 1002-1008.
- [2] 胡志军,王志良,李建军,等. 活性炭纤维吸附-蒸汽脱附回收甲苯工程实例[J]. 环境科技, 2016, 29(5): 40-42.
- [3] 张东辉,宋存义,张雷,等. 近绝热饱和温度对聚丙烯腈基活性炭纤维脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(2): 196-201.
- [4] 施超,冯景伟,彭书传,等. 活性炭纤维对水中罗丹明 B 的吸附性能[J]. 环境化学, 2013, 32(3): 394-401.
- [5] 徐建华,孙亚兵,冯景伟,等. 两种形态的活性炭纤维对水中敌草隆吸附性能的对比如[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 144-149.
- [6] 保佳媛,李峻峰,张钱丽,等. 活性炭纤维对亚甲基蓝的吸附动力学和热力学研究[J]. 苏州科技学院学报, 2015, 32(3): 30-35.
- [7] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. Chemical Communications, 1998, 3(3): 357-358.
- [8] 李锋,王桂燕,张岩,等.  $\text{Cu}_2\text{O}$  微晶的可控制备及可见光催化亚甲基蓝降解性能[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1351-1357.
- [9] 苏晓艳,肖举强. 纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  光催化氧化降解甲基橙的实验研究[J]. 工业催化, 2009, 17(3): 71-74.
- [10] 陈社. 活性炭纤维网状体复合材料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 19-20.
- [11] 陈善亮,应鹏展,顾修全,等.  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的制备及其光催化活性[J]. 化工环保, 2011, 31(5): 469-473.
- [12] 王丽,王广振. 聚苯胺二氧化钛复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 138-140.
- [13] 陈社,金达莱,王龙成,等. 活性炭纤维织物负载网状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  纳米线及其电化学性能 [J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(3): 348-353.
- [14] 杨静静. 氧化亚铜薄膜的电化学沉积及其光电性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014: 29-30.
- [15] Wu L, Tsui L, Swami N, et al. Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  Films[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(26): 11551-11556.

## Study on preparation of $\text{Cu}_2\text{O}$ coated with carbon network and its decolorization performance for methyl orange

WANG Biao, WANG Jian, JIN Dalai, WANG Longcheng

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Carbon network(CNW) was prepared through high temperature carbonization. Then CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  composite was prepared with electrodeposition by taking CNW as the substrate. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), electron single yarn strength machine and ultraviolet-vis spectrophotometer(UV-vis) were used for structural characterization, morphology observation, mechanical property test and decolorization performance test of CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  composite, respectively. The results indicate that the  $\text{Cu}_2\text{O}$  film is pure, with even grain size(200~400 nm). CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  composite showed good mechanical tensile properties. The decolorization rate of methyl orange reached 96.2% during the first use of the CNW/ $\text{Cu}_2\text{O}$  composite. The decolorization rate decreased by 14.3% after reuse for ten times.

**Key words:** carbon network; electrodeposition;  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; decolorization rate

(责任编辑:唐志荣)