文章编号: 1674-8085 (2022) 05-0014-07

# 纤维素氧化锰纳米复合材料制备及染料处理性能研究

\*韩润林,李文翔,王超悦,丁地金

(井冈山大学化学化工学院,江西,吉安 343009)

**摘 要:**纳米氧化锰具有良好的低温催化活性,但纳米粒子在使用过程中容易流失,造成催化活性快速下降。本 研究采用纤维素为还原剂和复合材料基体,以高锰酸钾为锰源,在水热条件下制备了纤维素/氧化锰纳米复合材料, 研究了制备条件对复合材料的结构与性能的影响规律,以亚甲基蓝为目标污染物测试纳米复合材料在染料废水处 理中的性能规律。采用扫描电镜和能谱分析仪等对复合材料的形貌和成分进行了分析。结果表明:通过优化工艺 条件,在不添加其他化学试剂的条件下,在120℃条件下采用水热合成法成功制备了含有氧化锰纳米线的复合材 料。制备条件温和绿色,所制备的纳米线结构均匀,直径较小,使得产品比表面积和活性较高。所制备的纳米复 合材料对亚甲基蓝具有良好的催化降解性能,在中性条件下染料去除率达到96%以上,且在循环4次以后,染料 去除率仍在87%以上,表现出良好的循环稳定性。

关键词:纤维素;氧化锰;水热合成;纳米复合材料;染料废水处理

中图分类号: TQ323.7; TQ321

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2022.05.003

# PREPARATION OF CELLULOSE/MNO2 NANOCOMPOSITES AND ITS APPLICATION IN DYE WASTE WATER TREATMENT

\*HAN Run-lin, LI Wen-xiang, WANG Chao-yue, DING Di-jin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

**Abstract:** Manganese oxide nanomaterials have excellent catalytic performance at low temperature. However, the nanoparticles will run away during the process of use and result the fast decline of catalytic performance. Cellulose/Manganese oxide nanocomposites were prepared under hydrothermal conditions using cellulose as the reducing agent and composite substrate, potassium permanganate for manganese source under hydrothermal conditions. We studied the preparation conditions on the properties of composite material structure and influence law, with methylene blue as the goal pollutant testing performance of nanocomposite materials in dye wastewater treatment. The morphology and composition of the composites were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and Energy dispersive X-ray Spectrometry (EDS). The results show that the composite material containing manganese oxide nanowires is prepared with hydrothermal synthesis method at 120 °C by optimizing the process conditions without adding other chemical reagents. The preparation conditions are mild and green. The nanowires have uniform structure and small diameter, which makes the specific surface area and activity of the product higher. The prepared nanocomposites have good catalytic degradation performance for methylene blue, and the dye removal rate is above 96% under neutral conditions, and the dye removal rate is still above 87% after 4 cycles, showing good cycling stability.

Key words:cellulose; manganese oxide; hydrothermal synthesis; nanocomposite materials; dye wastewater treatment

收稿日期: 2022-02-20; 修改日期: 2022-04-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51503089);江西省双千计划创新领军人才项目(jxsq2020101049)

作者简介: \*韩润林(1984-), 男, 山西忻州人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事新型化工分离技术研究(E-mail:hanrunlin@163.com).

我国制造业发展十分迅猛,但工业污染导致的 水质型缺水问题也相当严重。其中含有有机染料分 子污水对人民身体健康和生命安全产生了极大的 威胁。而这类废水成分比较复杂,处理比较困难, 资源回收压力较大。印染废水一般COD和色度较 高,且化学和生物稳定性较高。在进入环境后,难 以发生降解作用,从而直接或间接地对人类健康产生 严重危害[1]。因此寻找高效廉价的处理方法是解决当 前染料废水难以处理的研究热点之一。传统的水处 理方法如生物降解、吸附分离等可以去除大部分的 有机物污染物,但是生物降解过程速度较慢,对一 些有毒的有机污染物的处理能力较差。尽管这些污 染物可以通过像膜分离技术、吸附分离技术等在较 低压力下实现染料的浓缩,但膜污染和吸附材料的 回收利用仍然是技术难点,且浓缩的有机物仍需要 二次处理[2]。其中高级氧化法是目前最为有效的技 术方案,采用如臭氧、过氧化氢或氯气等对有机物 具有显著的降解效率,能够降解炼化过程中产生的 有机物,减少有机物对环境和人类健康的危害,过 程较为绿色环保,但其处理成本相对较高,催化剂 的回收循环也需要额外的成本,还需要进一步开发 廉价易得、催化活性高、易于回收的纳米催化剂[3]。

金属氧化物纳米材料如氧化锰等已经被广泛 应用于催化氧化废水处理中,氧化锰(MnO<sub>x</sub>)是一种 常见的金属氧化物,常见的有MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等多种化合物,其具有多变的化学价态、多 种晶体结构<sup>[4]</sup>。纳米氧化锰作为催化剂具有催化氧 化活性强、大比表面积、毒性小、丰度高、廉价易 得、环境友好及稳定性强等优点,使之在环境净化 领域的应用如废水处理、染料降解、甲醛催化、苯 酚及其衍生物处理等研究受到广泛的关注<sup>[5]</sup>。研究 发现其催化性能主要受催化剂的结构、制备方法、 比表面积等的影响。不同形貌、晶型的MnOx在催 化领域中也会表现出不一样的催化性能,其形貌可 以通过运用不同的制备方法、调整原料比例、改变 反应条件等,因此较为容易控制。其中Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>对苯 酚、亚甲基蓝、罗丹明B表现出较强的催化活性,

亚甲基蓝可在40 min内被完全降解,罗丹明B的降 解率高达97%,苯酚在90 min内的降解率达86%<sup>[6]</sup>。 二氧化锰具有安全、环境友好的特性使其在水处理 领域具有极大的潜力。锰的自然资源丰富,金属元 素中锰在地壳中的丰度仅次于铁,为0.085%,价格 低廉且无毒。一般来说高锰酸钾可以用作二氧化锰 的原材料,不仅可以提供锰源,还可以用钾离子来 控制二氧化锰的晶体生长过程。乙醇由于其可以还 原高锰酸钾,同时廉价无毒,可以用来制备氧化锰。 本课题组已经采用乙醇为还原剂,在水热条件下成 功制备了氧化锰纳米线,所制备的纳米线具有良好 的室温反应活性,能够高效的处理龙胆紫、亚甲基 蓝、罗丹明、甲基橙等染料,并表现出良好的循环 稳定性,制备过程条件较为温和,产率较高印。然 而大部分的纳米材料经常以微米或纳米级粉末形 式使用,容易出现催化剂团聚、流失,还需要与被 分离体系进行分离,导致废水处理成本较高,工业 化推广较为困难[8-9]。采用高分子基体负载纳米催化 剂可以解决纳米催化剂易流失、成本高等问题,有 效实现纳米催化剂的循环利用。

传统的合成高分子材料,如塑料、橡胶、纤维 等,是不可再生、难以降解的材料,造成了严重的 环境污染。如今,具有可循环性、可生物降解性和 结构可设计性的材料已成为人们关注的焦点[10]。结 合适当的设计概念和有针对性的结构策略,这些材 料在电子、生物工程和医学领域显示出巨大的潜 力,在功能材料的设计中得到了深入的研究。纤维 素是来自植物或由醋酸杆菌等微生物生物合成的 最丰富的生物质材料,已被广泛用于印刷纸张、包 装、纺织品、增强材料、保健产品和智能芯片[11]。 作为地球最丰富天然高分子之一,具有来源广泛、 成本低廉,可生物降解、无毒无污染等优点,是优 良的纳米材料载体材料,且分子结构上的活泼羟基 具有良好的还原性,易于化学改性或进行化学键合 负载[12]。同时,纤维素具有特殊的分子结构,较高 的结晶度和强烈的分子内、分子间氢键作用使得纤 维素不溶于水和大多数有机溶剂,因此在用作纳米

复合材料基体时具有良好的耐溶剂性能和酸碱稳 定性,能够保持长期循环稳定性<sup>[13-14]</sup>。

由于纤维素大量存在于自然界中,价格低廉, 并且由于其含有羟基,具有良好的还原性,能够在 较低的温度下还原高锰酸钾生成氧化锰,同时未反 应的纤维素材料可以作为纳米二氧化锰的基体,便 于二氧化锰纳米材料的回收利用。本研究以高锰酸 钾为制备氧化锰纳米材料的锰源,用微晶纤维素作 为还原剂和载体来调控纳米氧化锰的晶型和形貌, 不使用其他化学添加剂和模板剂,在较为温和的水 热反应条件下成功制备了纤维素/二氧化锰纳米复 合材料,考察了反应时间和纤维素含量对材料的结 构与性能的影响规律,采用扫描电镜分析了纳米复 合材料的形貌,采用能谱分析仪测定了材料的元素 种类和分布状况。

# 1 实验部分

#### 1.1 原料

微晶纤维素和高锰酸钾,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,自制;亚甲基蓝,分析纯,天 津市致远化学试剂有限公司。

## 1.2 仪器与设备

带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,50 mL,自制;电热鼓风干燥箱,101-2AB,天津泰斯特仪器 有限公司;恒温磁力加热搅拌器,85-2,江苏省金 坛市宏华仪器厂;电子天平,BSA2245,赛多利斯 科学仪器(北京)有限公司;扫描电子显微镜(含 EDS 能谱分析组件),NovaSEM450,美国 FEI 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS),ESCALAB<sup>™</sup> 250Xi,美 国 ThermoFisher 公司;紫外-可见分光光度计, UV-4501S,天津港东科技发展有限公司。

### 1.3 制备与测试方法

取一定量的纤维素和 0.5 g 高锰酸钾,溶解于 一定量的去离子水中,搅拌均匀后置入 50 mL 的含 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜,在 120℃下反应一 定时间,自然降温后过滤,滤饼在 80℃下烘干,研 磨后备用。

纳米复合材料在扫描电镜测试前喷金处理,采 用美国 FEI 公司得 NovaSEM450 型扫描电镜进行测 试,加速电压为 20 KV,样品的放大倍数为 200,000 倍。同时采用 EDS 能谱分析组件对材料进行面扫描 和元素含量分析。采用美国 ThermoFisher 公司的 XPS 元素分析仪对材料的元素成分进行了分析。

取浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝 10 mL,加入 0.1g上述产物,在常温常压条件下持续进行搅拌, 经过 15 min 处理,对染料溶液进行过滤。所得滤液 在亚甲基蓝的最大吸收波长处测定反应前后染料 溶液的吸光度,通过对比纳米复合材料加入前后的 吸光度数据来计算染料降解率。

# 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对复合材料性能的影响

以 20 mL 去离子水作为溶剂,加入 0.5 g 的高 锰酸钾,搅拌均匀后形成紫红色溶液,加入 0.5 g 的微晶纤维素,在 120℃下制备纳米复合材料。以 浓度为 20 mg/L 的亚甲基蓝为目标污染物,在室温 常压条件对其进行处理 15 min,考察反应釜中的反 应时间对复合材料性能的染料降解性能影响规律。 从图 1 可以看出,反应时间对复合材料的性能影响 不明显,当反应时间为 2 h 时,复合材料对染料亚 甲基蓝具有较高的去除率,在后续的研究中纳米复 合材料制备过程中的反应时间确定为 2 h。



图 1 反应时间对染料去除性能的影响规律 Fig.1 Effect of reaction time on the dye removal efficiency of nanocomposites

#### 2.2 纤维素含量对复合材料结构与性能的影响

还原剂的含量对高锰酸钾的还原比例和程度 有明显的影响作用。纤维素分子结构中含有大量的 活泼羟基,能够与高锰酸钾在一定的温度下发生氧 化还原反应,为了获得纳米结构的二氧化锰,确定 反应温度为120℃,反应时间为2h,详细考察了纤 维素添加量对复合材料结构与性能的影响规律。如 图2所示,在不同纤维素含量下,得到的纳米材料 均具有较高的染料去除率,在室温条件和15 min 的 处理时间内,对亚甲基蓝染料的去除率均达到90% 以上,表明复合材料具有较高的低温反应活性。特 别是当纤维素添加量为0.3 g 时,复合材料对染料 的去除率达到了96%以上,染料脱色效果显著。





Fig.2 Effect of cellulose content on the performance of nanocomposites

为了探究复合材料结构与性能的关系,解析复 合材料所具有的良好的低温催化活性,我们采用扫 描电镜对复合材料的形貌进行了表征。从图3可知, 不同添加量的纤维素作为还原剂均可以制得氧化 锰纳米线,但当纤维素含量为0.1g时,复合材料 中纳米线结构占比较少,块状结构较为明显,这可 能是因为没有足够的活性羟基能够还原高锰酸钾, 因此产生的纳米线比较少,一定程度上影响了复合 材料的比表面积和反应活性。随着纤维素含量的增加,纳米线的含量先增加,后出现一定的下降。当 纤维素含量较高时,纳米线结构基本消失,形成的 是纳米结构的微球聚集体。而当纤维素含量为 0.3 g 时,得到的纳米线含量较多,结构较为疏松,材料 具有较大的长径比。从扫描电镜照片(图 3 所示) 可知,纳米线的直径极小,大约为 10 nm,使得复 合材料具有极大的比表面积,为降解反应提供足够 的反应空间和活性位点,有助于提高反应效率,这 也就解释了纤维素含量为 0.3 g 时所制备纳米复合 材料对染料具有最高的处理效率。





图 3 不同纤维素含量下的纤维素/氧化锰纳米复合材料 Fig.3 Effect of cellulose contents on the structure of cellulose/MnO<sub>2</sub> nanocomposites



(上图为元素分析,下图为面扫描分析) 图 4 纳米复合材料能谱分析

Fig.4 EDS characterization of nanocomposites

表	1	纳米复合材料元素组成
Table 1	Cor	nposition of the nanocomposites

Elements	Weight%	Atom%
С	17.26	37.52
О	20.00	32.65
Mn	62.74	29.82

从图 4 和表 1 可知,该材料中主要含有碳 (37.52%)、氧(32.65%)、锰(29.82%)三种元素, 对材料进行面扫描时发现,复合材料中三种元素的 分布比较均匀,锰元素的丰度较高,主要是来源于 高锰酸钾经还原产生的氧化锰纳米材料。碳元素主 要是来源于纤维素中,而氧元素则同时存在于纤维 素和氧化锰纳米材料中。同时也进一步证明了纤维 素的良好还原性,在该条件下成功将高锰酸钾还原 为氧化锰,因此在多次过滤洗涤之后能检测到大量 得锰元素,而且与纤维素高分子基体结合较为紧 密。从元素分布图中可知氧化锰纳米线在复合材料 中均匀分布,因此所制备的复合材料对染料具有良 好的分离作用。

朱丹琛等采用水热合成法在110℃下制备了二 氧化锰,并使用了十二烷基苯磺酸钠为模板材料, 所制备的氧化锰材料为2~8µm的毛刺状微球。在 35℃和24h的条件下,当其投加量为6g/L时对50mg/L 的亚甲基蓝的去除率达到87%<sup>[15]</sup>。与文献相比,本 研究中二氧化锰复合材料的合成过程没有使用化 学添加剂和表明活性剂,仅需添加一定量的天然高 分子纤维素作为还原剂和纳米材料载体,合成过程 较为温和,绿色环保,复合材料易于回收循环。同 时,所制备的复合材料在室温和15min内即可实现96% 的亚甲基蓝的去除,处理效率显著高于报道文献。



我们采用 XPS 对材料的成分进行了进一步的 分析。从图中可以知道,在 284 eV 处对应的是 C1s 的谱峰,在 529 eV 处是 O1s 的谱峰。Mn3s 和 Mn2p 的电子结合能分别是 84 eV 和 641 eV。上述结果与 EDS 能谱分析的结果保持一致,表明材料中的主要 元素为 C、O、Mn。

#### 2.3 纳米复合材料的循环稳定性研究

为了考察纳米复合材料的循环稳定性,取一定 的纳米材料处理亚甲基蓝溶液,处理结束后将复合 材料过滤、烘干回收,然后以相同条件使用循环材 料进行染料废水处理。图6为纳米材料在使用过程 的循环稳定性数据,从图中可知,本材料在使用过 程具有极高的稳定性,当进行四个循环操作之后, 材料对染料的去除率仍然在87%以上,达到初始效 率的90.4%,表现出极高的化学稳定性。这是因为 材料中所含的氧化锰纳米线具有一定的催化活性, 能够将吸附在材料表面的染料分子催化降解,从而 维持较高的处理效率。同时纳米颗粒与纤维素基体 结合紧密,在使用过程中不易流失,维持了较高得 催化降解活性。



Fig.6 Cycle stability of nanocomposites

# 3 结论

以纤维素为还原剂和复合材料的基体,以高锰酸钾为锰源,在水热反应条件下制备了纳米氧化锰 纤维素复合材料。采用扫描电镜、X射线能谱仪对 材料的形貌和成分进行了分析。结果表明,以纤维 素为还原剂和复合材料基体,高锰酸钾为锰源可以 在温和水热条件下制备出具有典型纳米线结构的 纤维素氧化锰纳米复合材料,其中的氧化锰纳米线 直径较小,比表面积较大且氧化锰纳米线分布较为 均匀。合成反应条件较为温和,所需的反应温度为 120℃,反应时间为2h,不需要添加其他的反应试 剂,制备条件绿色环保。纤维素添加量对纳米材料 的结构和性能影响较为显著,随着纤维素含量的增 加,纳米线数量呈现先增加后消失转变为纳米微球 的现象,所制备的纳米复合材料均对染料亚甲基蓝 表现出良好的低温催化活性。当纤维素含量为 0.3 g 时,所制备的纳米复合材料在中性和室温的条件 下,经过15 min 的搅拌处理,对染料处理效率可达 到 96%以上,且具有良好的循环稳定性,材料在循 环四次以后染料处理效率仍能达到87%以上,材料 的循环使用效率仍达到初始效率的90%以上,为染 料废水处理提供了一种高效节能的方法。从扫描电 镜和能谱分析可知,材料的活性较高主要是因为生 成的复合材料中含有大量的纳米线,具有极高的比 表面积,为氧化锰高效降解染料提供了丰富的反应 活性位点。

# 参考文献:

- Zhao C, Ye Y H, Chen X F, et al. Charged modified tight ceramic ultrafiltration membranes for treatment of cationic dye wastewater[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 41(1): 267-277.
- [2] Han R L, Xie Y L, Ma X F, et al. Preparation of poly(2,4,6-triaminopyrimidine-TMC)/P84 Composite nanofiltration membrane with enhanced chlorine resistance and solvent resistance[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2019, 94: 2838-2843.
- [3] Wu J Q, L Y F, Yang X J, et al. Intercalation modification of FeOCl and its application in dye wastewater treatment[J].Chinese Chemical Letters,2021,32(8):2503-2508.
- [4] Gu W, Li C, Qiu J, et al. Facile fabrication of flower-like MnO<sub>2</sub> hollow microspheres as high-performance catalysts for toluene oxidation[J]. J. Hazard. Mater., 2021, 408: 124458.
- [5] 曾小珊,单传家,孙铭第,等.二氧化锰催化分解室内空气 中甲醛的研究[J].化学进展,2021,33(12): 2245-2258.
- [6] 赵陈浩,陶明磊.钴掺杂 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为模板制备锂离子电池 正极 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J].井冈山大学学报:自然科学版,2020,41
  (4):26-32.

- [7] Han R L, Zhang Y H, Xie Yong L . Application of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowires in the dye waste water treatment at room temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 234:116119.
- [8] Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO<sub>2</sub> nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation[J]. Environ. Sci. Technol., 2013,47: 5882–5887.
- [9] Hong Jun M, Kang Le, Shi Xiao feng, et al. Highly efficient removal of trace lead(II) from wastewater by 1,4-dicarboxybenzene modified Fe/Co metal organic nanosheets[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022,98(3):212-218.
- [10] Martin Gericke, Jani Trygg, Pedro Fardim. Functional cellulose beads: preparation, Characterization, and Applications[J].Chem. Rev., 2013, 113, 7: 4812-4836.

- [11] 李宇航,王聪,曹慧,等.纤维素基材料负载金属纳米粒子 催化降解研究进展[J].功能材料,2021,52(9):9038-9042.
- [12] Sun Z , Qu K Q ,You Y, et al. Overview of cellulose-based flexible materials for supercapacitors[J].J. Mater. Chem., A, 2021,9: 7278-7300.
- [13] Huy Vu Duc Nguyen, Renko De Vries, Simeon D Stoyanov. Natural deep eutectics as "green" cellulose co-solvent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020,37(8):14166-14178.
- [14] Myster K, Reid M S, Larsson P A, et al. In situ modification of regenerated cellulose beads: creating all-cellulose composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(7): 2968-2976.
- [15] 朱丹琛,李名洁,陈彰旭,等.水热法合成二氧化锰及其对 染料的脱色性能研究[J].无机盐工业,2021,53(11):60-65.