文章编号:1000-5641(2009)05-0029-08

ZnO 纳米棒/PVC 复合材料的光催化性能研究

董鹏飞, 韩 婧, 邵启伟, 成荣明

(华东师范大学物理系,纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心,上海 200062)

摘要:用水热法制备了氧化锌纳米棒,在此基础上通过溶液共混制备了氧化锌纳米棒/PVC复合材料前驱体,适当温度下煅烧得到了氧化锌纳米棒/PVC复合材料.借助XRD,TEM,SEM,IR,UV-Vis和ESR等测试手段对氧化锌纳米棒及其复合材料进行了表征.以甲基橙为目标降解物,研究了氧化锌纳米棒和复合材料在可见光下的光催化性能和复合材料制备条件对光催化的影响.实验结果表明,复合材料的最佳制备条件为:氧化锌和PVC的质量比1:1,煅烧温度250℃,煅烧时间1h.在光催化剂用量为0.5g/L,甲基橙浓度为10mg/L,采用15W家用照明荧光灯做光源的光催化体系下,复合材料对甲基橙的降解率达到88%,表明了制备的氧化锌纳米棒/PVC复合材料具有良好的可见光光催化性能.

关键词:氧化锌纳米棒; PVC; 复合材料; 光催化 中图分类号: O643.36 文献标识码: A

Study on the photocatalytic property of ZnO nanorod/PVC composite

DONG Peng-fei, HAN Jing, SHAO Qi-wei, CHENG Rong-ming

(Department of Physics, Engineering Research Center for Nanophotonics & Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Composite precursor was synthesized by mixing ZnO nanorod which was attained by hydrothermal method and polyvinyl chloride solution, ZnO nanorod/PVC composite was prepared by calcinating the precursor at appropriate temperature. Also, the composite was characterized by XRD, TEM, SEM, IR, UV-Vis and ESR. We studied on the photocatalytic property of ZnO nanorod and its composite under visible light, and evaluated the effect of preparations using methyl orange(MO) as a probe reaction. The experiments showed the optimum conditions for preparing this composite are: the mass ratio of ZnO nanorod and PVC is 1 : 1, calcined temperature is 250 °C and calcined time is 1 h. Otherwise, the composite can degrade MO up to 88% under illumination with 15 W home light for 3 h when the concentration of MO is 10 mg/L, and the dose of photocatalyst is 0.5 g/L. The results above indicated that ZnO nanorod/PVC composite has good photocatalytic property under visible light.

Key words: ZnO nanorod; PVC; composite; photocatalysis

收稿日期:2008-10

第一作者:董鹏飞,男,硕士研究生,研究方向为纳米复合材料.

通讯作者:成荣明,男,教授,研究方向为纳米复合材料. Email: rmcheng@phy. ecnu. edu. cn.

0引言

利用 TiO₂ 和 ZnO 等半导体光催化氧化废水或废气中的有机污染物具有效率高、能耗低、操作简便和二次污染少等特点,因而备受人们的关注,但此类半导体禁带较宽,只有在紫外光下才能光催化降解有机物,故在保证光催化效率的前提下,拓展半导体的光响应范围就成了当务之急^[1-8]。目前常用的是通过染料敏化^[2]、掺杂过渡金属离子^[3]、掺杂阴离子^[4]、贵金属改性^[5]以及与其他窄禁带半导体复合^[6]等实现光催化剂在可见光范围内的响应.

近年来,已有文献^[7,8]相继报道了利用 TiO₂和 ZnO 纳米粒子与共轭高聚物复合制备具 有较好可见光光催化性能的复合材料,而利用 ZnO 纳米棒与共轭高聚物复合进行光催化性 能研究的尚未见报道.本文采用自制的氧化锌纳米棒和 PVC 通过溶液共混后热处理的方式 制备了具有良好可见光光催化性能的光催化剂,并对其形貌和性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Zn(NO3)₂ • 6H₂O,NaOH,无水乙醇,无水甲醇,四氢呋喃,聚氯乙烯(分子量 1000,齐 鲁石化),Pluronic F-127(Sigma-Aldrich 公司),上述试剂均为分析纯.

D/max 2500V型X射线衍射仪,工作条件:管压40 kV,电流100 mA,扫描范围0°~80°;JEOL JSE-6700F型发射扫描电镜;JEOL JEM-100CX II型透射电镜;YNicolet Nex-us670型FT-IR分光光度计;UV-2802S型UV-Vis分光光度计;Bruker EMX-8/2.7型电子自旋共振波谱仪.

1.2 氧化锌纳米棒的制备

配制6 mL 0.05 mol/L的 Zn(NO₃)₂ 溶液,然后加入0.48 g的 NaOH,待其溶解后加入 12 mL的无水乙醇,再加入80 mg的嵌段高分子 Pluronic F-127,超声5 min,形成混合均匀的 透明溶液.将该溶液移入25 mL的高压釜中,160 ℃水热24 h后冷却至室温,取下层胶状沉淀 水洗和醇洗数次,80 ℃干燥12 h,即得氧化锌纳米棒粉末.

1.3 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的制备

将50 mg氧化锌纳米棒加入到10 mL的无水甲醇中,超声分散1 h,形成悬浮液,再将 50 mg聚氯乙烯用10 mL四氢呋喃溶解,然后逐滴加入到前述的悬浮液中,磁力搅拌1 h,使 其充分混合,80 ℃干燥形成饼状前驱体,250 ℃煅烧1 h,研磨后制得复合材料.

1.4 光催化降解甲基橙实验

以甲基橙作为光催化降解实验的目标降解物,研究复合材料的光催化性能.分别取 25 mg的氧化锌纳米棒和氧化锌纳米棒/PVC复合材料进行光催化实验.将光催化剂加入到 50 mL浓度为10 mg/L的甲基橙溶液中,光源分别为15 W家用照明荧光灯和10 W的低压汞 灯,距离液面10 cm,光催化过程中强力搅拌使光催化剂与待降解物充分接触.采用 UV-Vis 分光光度计测定不同反应时间下反应体系中甲基橙的浓度变化.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的分析与表征

2.1.1 X射线衍射分析

氧化锌纳米棒和氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的 XRD 谱图如图 1(a)和 1(b)所示.通 过与标准 JCPDS 卡对照,发现氧化锌纳米棒的 XRD 谱图与 JCPDS(No. 36-1451)完全一 致,表明制得的氧化锌纳米棒为六方纤锌矿结构.而通过图 1(b)可以看到复合材料的峰位 与单一氧化锌纳米棒的相同且无杂质峰,说明两者复合过程中氧化锌纳米棒的结构并未改 变,30°—37°的较宽的衍射峰表明 PVC 煅烧后为无定型结构.



图 1 (a) 氧化锌纳米棒的 XRD 谱图; (b) 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的 XRD 谱图 Fig. 1 (a) XRD patterns of ZnO nanorod; (b) XRD patterns of ZnO nanorod/PVC composite

2.1.2 透射电镜和扫描电镜分析

图 2(a)和 2(b)分别为氧化锌纳米棒的 TEM 和 FE-SEM 照片,图 3(a)和 3(b)分别为 复合材料的 TEM 和 FE-SEM 照片.



图 2 (a) 氧化锌纳米棒的 FE-SEM 照片; (b) 氧化锌纳米棒的 TEM 照片 Fig. 2 (a) FE-SEM picture of ZnO nanorod; (b) TEM picture of ZnO nanorod

由图 2(a)和 2(b)可知,醇水体系下,水热法制备的氧化锌纳米棒具有较好的分散性,粗 细均匀且无杂质附着.其平均直径为140 nm,长约1.5 μm,两端均呈凸出状,这种形貌是氧 化锌沿 C 轴不完全生长的结果^[9].

从图 3(a)中可以看出,制备的复合材料为卷曲的层状结构,氧化锌纳米棒嵌与 PVC 煅烧产物形成的层片之中,另有部分纳米棒伸出了层片.图 3(b)表明了氧化锌纳米棒均匀地分散于 PVC 煅烧产物中,两者较好地复合在一起.



图 3 (a) 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的 FE-SEM 照片; (b)氧化锌/PVC 复合材料的 TEM 照片 Fig. 3 (a) FE-SEM picture of ZnO nanorod/PVC composite; (b) TEM picture of ZnO nanorod/PVC composite

2.1.3 红外分析

借助红外光谱来表征水热条件下制备的氧化锌纳米棒、PVC 煅烧产物和两者形成的复合材料的结构,分析制备产物的成键情况.红外测试结果如图 4 所示.



图 4 氧化锌纳米棒(a), PVC 煅烧产物(b)和复合材料(c)的红外谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of ZnO nanorod(a), product of PVC being calcined (b) and composite of ZnO nanorod/PVC(c)

氧化锌纳米棒的红外谱图中,448 cm⁻¹为 ZnO 的特征吸收峰,1085.7 cm⁻¹和 1383.6 cm⁻¹分别属于亚甲基和甲基的弯曲振动吸收峰,为水热法制备过程中所用的表面 活性剂 Pluronic F-127 带来的杂峰. 而1631.5 cm⁻¹和3430 cm⁻¹则为吸附水羟基的弯曲振 动和伸缩振动吸收.

PVC 煅烧产物红外谱图中的1 612.2 cm⁻¹为共轭双键的非对称伸缩振动吸收,表明 PVC 煅烧过程可以通过脱去 HCl 形成共轭结构. 而代表 C-Cl 键的弯曲振动(1 247 cm⁻¹) 和伸缩振动(453 cm⁻¹)吸收的存在说明 HCl 的脱去并不完全.

对比复合材料和氧化锌纳米棒以及 PVC 煅烧产物的红外谱图,可以发现,复合后仍有 共轭双键的非对称伸缩振动吸收峰,472 cm⁻¹处的吸收归属于 Zn-O 键,与复合前相比,约 有24 cm⁻¹的位移,这也表明了 ZnO 和 PVC 在煅烧过程中发生了一定的键合作用.而在 516.8 cm⁻¹处新出现的较弱的峰,归属于 Zn-Cl 键的振动吸收^[10].这是由于氧化锌纳米棒 和脱去的 HCl 而生成了少量的 ZnCl^[11].

2.1.4 紫外可见吸收光谱分析

通过光催化材料对光的吸收性能可以判断其应用范围和光催化活性,氧化锌纳米棒和 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)如图 5(a)和(b)所示.



图 5 氧化锌纳米棒(a)和复合材料(b)的 UV-Vis 谱图

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of nano-ZnO (a) and ZnO nanorod/PVC composite (b)

从图 5 可以看出,氧化锌纳米棒对光的吸收范围是 200~400 nm,400 nm以上即可见光 范围内则基本无吸收;而复合材料在整个可见光和紫外光范围内(200~800 nm)均有吸收, 且吸收明显要高于单一的氧化锌纳米棒,表明了复合材料对光的吸收范围有效地扩展至可 见光区,复合材料可能会具有良好的可见光响应.

2.1.5 电子自旋共振波谱分析

氧化锌纳米棒和氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的电子自旋共振波谱(ESR: electron spin resonance)如图 6(a)和(b)所示.



图 6 (a) 氧化锌纳米棒的 ESR 谱图; (b) 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料的 ESR 谱图 Fig. 6 (a) ESR spectra of ZnO nanorod; (b) ESR spectra of ZnO nanorod/PVC composite

从上述的 ESR 谱图中可以看出,氧化锌纳米棒具备一定的 ESR 响应,其信号强度约为 9×10⁴(a.u.),而相应的复合材料的 ESR 响应则明显增强,约 9×10⁶(a.u.),两者的信号强 度相差两个数量级,该现象表明经煅烧处理后有大量的氧空位生成.可能的原因为纳米棒形 态的氧化锌与共轭高聚物 PVC 在煅烧过程中发生了一定的化学反应^[12],反应产生了大量的氧空位,这有利于复合材料光催化性能的提高.

2.2 复合材料在可见光下的光催化性能

2.2.1 复合材料对甲基橙的光催化降解

图 7 为氧化锌纳米棒和氧化锌纳米棒/PVC 复合材料分别在可见光下和紫外光下光催 化降解甲基橙的降解曲线.



图 7 甲基橙溶液的降解曲线:(a)氧化锌纳米棒在可见光下;(b)氧化锌纳米棒在紫外光下; (c)复合材料在可见光下

Fig. 7 Decoloration curves of MO solution: (a) ZnO nanorod under visible light;

(b) ZnO nanorod under UV light; (c) ZnO nanorod/PVC composite under visible light

由图 7 所示的结果可知,当氧化锌纳米棒的投入量为0.5 g/L,紫外光照射3 h,浓度为 10 mg/L的甲基橙溶液的降解率为 30%,而在可见光下无降解.该结果表明氧化锌纳米棒对 可见光无吸收,只有在紫外光下才有光催化作用.对复合材料而言,相同投入量时,其在可见 光下的降解率可以达到 88%.降解率显著提高的原因在于:通过与 PVC 的复合,有效地提高了氧化锌纳米棒在可见光范围内的响应,且 PVC 煅烧产物形成的共轭结构有助于电子的 输运,大大减少了空穴-电子的复合几率.表明采用棒状纳米氧化锌能制得光催化性能优异 的复合材料.

2.2.2 复合材料制备条件对光催化的影响

通过改变氧化锌纳米棒和 PVC 的质量配比、复合材料的煅烧温度和煅烧时间,来研究 不同的复合材料在可见光下对甲基橙的降解,并由此确定复合材料的最佳制备条件.

图 8(a)为煅烧温度250 ℃,煅烧时间1 h,氧化锌纳米棒和 PVC 的质量配比分别为 10:1,4:1,2:1,1:1,1:2,1:4,1:10时,复合材料对甲基橙溶液的降解曲线.

由图可知,当氧化锌纳米棒多于 PVC 时,光催化降解率随着 PVC 量的增加而升高,直 至两者的配比为1:1时达到最高降解率 88%;而氧化锌纳米棒少于 PVC 时,光催化降解率 随着 PVC 量的增加而降低.上述结果可以确定两者的最佳质量比为1:1.可能的原因是该 配比下,氧化锌纳米棒与 PVC 煅烧产物既能形成充分的键合,又能使 PVC 在煅烧过程中不 会产生太多的 HCl 而消耗氧化锌纳米棒.

图 8(b)为氧化锌纳米棒和 PVC 质量比1:1,煅烧时间1 h,煅烧温度分别为 200,250, 300,350,400 ℃时,复合材料对甲基橙溶液的降解曲线.

由图 8(b)可以看出,不同煅烧温度下复合材料对甲基橙溶液的降解率大小依次为: 250 ℃>300 ℃>350 ℃>200 ℃>400 ℃,250 ℃与文献^[13]报道的 PVC 在热解过程中的 第一阶段,即 HCl 的脱去阶段所需的温度相接近,在该温度下煅烧有利于脱去 HCl,形成共 轭结构.

图 8(c)为氧化锌纳米棒和 PVC 的质量比1:1,煅烧温度250 ℃,煅烧时间分别为0.5, 1,2,3,4 h时,复合材料对甲基橙溶液的降解曲线.



图 8 甲基橙溶液的降解曲线: (a) 不同质量配比; (b) 不同煅烧温度; (c) 不同煅烧时间 Fig. 8 Decoloration curves of MO solution: (a) different mass ratios of ZnO nanorod and PVC; (b) different calcined temperatures; (c) different calcined times

由图可知,复合材料对甲基橙的降解率随煅烧时间的变化趋势为1 h>0.5 h>2 h>3 h >4 h,即煅烧时间为1 h时,复合材料的光催化率最高.这是由于煅烧时间太短,不利于 PVC 煅烧产物形成共轭结构;而煅烧时间太长,产生的 HCl 会消耗大量的氧化锌纳米棒,更加不 利于提高复合材料的可见光光催化性能.

上述分析可以得到复合材料的最佳制备条件:氧化锌纳米棒和 PVC 的质量比为1:1, 煅烧温度为250 ℃,煅烧时间为1 h.

3 结 论

本文利用水热法制备的氧化锌纳米棒和 PVC 溶液共混后再热处理的方式成功制得了 氧化锌纳米棒/PVC 复合材料,该复合材料在投入量为0.5 g/L,甲基橙浓度为10 mg/L,可 见光光照3 h后,其降解率达到 88%.表明了制备的复合材料具有良好的可见光光催化性能.另外通过研究不同复合材料在可见光下对甲基橙的光催化降解,得到了复合材料的最佳制备条件:氧化锌纳米棒和 PVC 的质量比为1:1,煅烧温度为250 ℃,煅烧时间为1 h.

[参考文献]

[1] 郭光美,王振川,李景印,等.可见光响应纳米 TiO₂-ZnO 光催化性能研究[J].工业水处理,2007,27(2):43-45.

GUO G M, WANG Z C, LI J Y, et al. Photocatalytic performance of nano-TiO₂-ZnO responded by visible-light [J]. Industrial Water Treatment, 2007, 27(2): 43-45.

[2] 李晓佩, 陈锋, 张金龙. 酞菁改性的介孔 TiO₂ 的制备及其可见光催化活性[J]. 催化学报, 2007, 28(3): 229-233.

LI X P, CHEN F, ZHANG J L. Preparation of phthalocyanine-modified mesoporous titania and Its visible-light. photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2007, 28(3): 229-233.

- [3] 吴玉程, 宋林云, 李云, 等. Ce 掺杂 TiO₂ 纳米粉末的制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2008, 37 (2): 427-430.
 WU Y C, SONG L Y, LI Y, et al. Preparation and photocatalystic activity of ce-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(2): 427-430.
- [4] 包南,孙剑,张锋,等. N掺杂 TiO₂ 纳米晶:水热-热分解法制备及光催化活性[J].无机化学学报,2007,23(1): 101-108.

BAO N, SUN J, ZHANG F, et al. N-doped TiO₂: preparation by hydrothermal reaction-thermolysis process and photocatalytic ctivity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(1): 101-108.

[5] 冯春波, 杜志平, 赵永红, 等. Au 改性纳米 TiO₂ 材料对 NPE-10 光催化降解的活性[J]. 物理化学学报, 2006, 22(8): 953-957.
 FENG C B, DU Z P, ZHAO Y H, et al. Photocatalytic activity of Au modified nano-TiO₂ for NPE-10 degradation

[J]. Acta Phys Chim Sin, 2006, 22(8): 953-957.

- [6] 蔡振钱,申乾宏,高基伟,等. TiO₂/SnO₂ 复合薄膜的低温制备及其光催化性能[J]. 无机材料学报, 2007, 22 (4); 733-736.
 CAI Z Q, SHEN Q H, GAO J W, et al. Low-temperature preparation of TiO₂/SnO₂ composite film and its photo-catalytic activity[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(4); 733-736.
- [7] 孙镛,毕研迎,石凤. TiO₂-双亲共聚物复合纳米粒子的合成与紫外光敏特性[J]. 化学学报,2007,65(1):67-71. SUN Y, BI Y Y, SHI F. Synthesis and UV photosensitive properties of TiO₂-amphiphilic copolymer composite nanoparticles[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(1):67-71.
- [8] 高海霞,程国峰,成荣明,等. 基于纳米 ZnO/聚苯乙烯复合材料的光催化性能研究[J]. 化学通报,2006(8): 591-595.

GAO H X, CHENG G F, CHENG R M, et al. Study on the photocatalytic property of complex based on nanometer ZnO/PS[J]. Chemistry, 2006(8): 591-595.

- [9] 仲维卓,华素坤. 热液条件下 ZnO 晶体的形成机理[J]. 人工晶体学报, 1994, 23(3): 177-180.
 ZHONG W Z, HUA S K. Mechanism of forming ZnO crystal under hydrothermal condition[J]. Journal of Synthesis Crastals, 1994, 23(3): 177-180.
- [10] 中本一雄著.无机和配位化合物的红外和拉曼光谱[M].4版.黄德加,汪仁庆译.北京:化学工业出版社,1991, 121.

KAZUO NAKAMOTO. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compouds [M]. 4th ed. HUANG D J, WANG R Q. Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 121. mines, area Ireland[J]. Environmental Pollution, 2004, 127: 239-248.

- [16] SABY N, ARROUAYS D, BOTTLONNE L, et al. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France [J]. Science of Total Environment, 2006, 367: 212-221.
- [17] LIU X, WU J, XU J. Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS[J]. Environmental Pollution, 2006, 141: 257-264.
- [18] 张修桂. 崇明岛形成的历史过程[J]. 复旦学报(社会科学版), 2005(3):57-66. ZHANG X G. The historical formation of Chongming island[J]. Fudan Journal (Social Sciences), 2005(3): 57-66.
- [19] 刘庆, 王静, 史衍玺, 等. 基于 GIS 的农田土壤重金属空间分布研究[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(4): 109-113.

LIU Q, WANG J, SHI Y X, et al. On the spatial distribution of heavy metal in the cropland based on GIS[J]. Journal of Safety and Environment, 2007, 7(4): 109-113.

- [20] 魏复盛,齐文启. 原子吸收光谱及其在环境分析中的应用[M]. 北京:中国环境科学出版社,1988.
 WEIFS, QIWQ. Atomic Absorption Spectrometry and its Application in Environmental Analysis[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1988.
- [21] 丁桑岚.环境评价概论[M].北京:化学工业出版社,2001. DING S L. Environment Assessment [M]. Beijing; Chemistry Industry Press, 2001.
- [22] 唐书源,李传义,张鹏程,等.改进土壤综合污染指数计算公式的设想[J].农业环境与发展,2003(4):41-42. TANG S Y, LI C Y, ZHANG P C, et al. A vision of Improve the comprehensive soil pollution index formula[J]. Agro-Environment and Development, 2003(4): 41-42.
- [23] 李其林,黄郡,骆东奇,等.重庆市农作物基地土壤中重金属含量及其污染特征[J].土壤与环境,2000,9(34): 270-273.

LI Q L, HUANG J, LUO D Q, et al. Contents of heavy metals in soils of the crop bases of Chongqing[J]. Soil and Environment, 2000, 9(34):270-273.

[24] 高志岭,刘建玲,廖文华,等.磷肥施用与镉污染的研究现状及防治对策[J].河北农业大学学报,2001,24(3): 90-99.

GAO Z L, LIU J L, LIAO W H, et al. Situation of cadmium pollution caused by application of phosphate fertilizer and the countermeasure of prevention and control of cadmium[J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2001, 24(3): 90-99.

(上接第36页)

[11] 吴金坤. 高分子材料的阻燃抑烟技术[J]. 化工新型材料, 1997, 25(7): 10-16.

WU J K. Flame retardant and smoke suppression technique of macromolecular materials[J]. New Chemical Materials, 1997, 25(7): 10-16.

[12] 高海霞,程国峰,成荣明,等.基于纳米 ZnO/聚氯乙烯复合材料的光催化性能研究[J]. 无机化学学报,2006,22 (5):872-876.

GAO H X, CHENG G F, CHENG R M, et al. Photocatalytic property of composite of nanometer ZnO/PVC[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(5): 872-876.

[13] 郭小汾,杨雪莲,李海滨,等. 聚氯乙烯燃烧特性及 HCl 的生成机理[J]. 燃烧化学学报,2000,28(1):68-70.
 GUO X F, YANG X L, LI H B, et al. Combustion characteristics of PVC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(1):68-70.