

基于纳米 ZnO/聚氯乙烯的复合材料光催化性能研究

高海霞¹ 程国峰² 成荣明^{*,1} 徐学诚¹ 林开利² 陈奕卫¹ 于华荣¹

(¹ 华东师范大学纳米功能材料和器件应用研究中心, 上海 200062)

(² 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 本文采用纳米氧化锌与聚氯乙烯溶液共混制备了复合材料前驱体, 运用 TG-DTA 联机分析得到了其分解温度及相关热分解数据; 经适当温度煅烧后得到复合材料光催化剂, 并用 TEM、XRD、FTIR、UV-Vis、ESR 对复合材料进行分析表征。在室内普通照明用荧光灯作用下, 以甲基橙溶液为催化对象, 对复合材料的光催化性能进行了检测, 并在相同条件下, 与纳米氧化锌、纳米氧化钛及聚氯乙烯直接煅烧产物的光催化性能进行了比对分析; 同时研究了 pH 值对复合材料光催化性能的影响。研究结果表明, 复合材料对甲基橙催化降解 8 min 后, 甲基橙溶液的降解率接近 100%, 使用纳米氧化锌、纳米氧化钛和聚氯乙烯直接煅烧产物催化的甲基橙溶液的浓度基本没有变化; 溶液偏中性有利于甲基橙的催化降解。

关键词: 纳米氧化锌; 聚氯乙烯; 复合材料; 光催化

中图分类号: O614.24¹; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0872-05

Photocatalytic Property of Composite of Nanometer ZnO/PVC

GAO Hai-Xia¹ CHENG Guo-Feng² CHENG Rong-Ming^{*,1} XU Xue-Cheng¹

LIN Kai-Li² CHEN Yi-Wei¹ YU Hua-Rong¹

(¹Center of Functional Nanomaterials and Devices, East China Normal University, Shanghai 200062)

(²Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract: Composite precursor was synthesized by mixing nanometer ZnO and polyvinyl chloride solution, decomposition temperature and relative thermal decomposition were obtained by TG-DTA analysis. The target composite was prepared by calcinating the precursor at appropriate temperature according to the results of TG-DTA analysis. TEM, XRD, FTIR, UV-Vis, ESR were used to analyze the composite. Under the irradiation of fluorescence lamp, the photocatalytic property of composite were tested and compared with that of pure nanometer ZnO, pure nanometer TiO₂ and the product of pure PVC by direct calcination. The influence of initial pH value on the degradation efficiency of methyl orange (MO) was also studied. Photocatalytic experiments indicated that after 8 minutes the decolorization proportion of methyl orange was 100% when using composite, while the decolorization proportion was nearly 0% when using pure nanometer ZnO, pure nanometer TiO₂ and the product of pure PVC by direct calcination. The results also show that at pH 6.16 the maximum photocatalytic effect is achieved and increasing or decreasing the pH values will decrease the photodegradation effect.

Key words: nanometer ZnO; polyvinyl chloride; composite; photocatalyse

自从 1972 年 Fujishima 等^[1]提出多相光催化技术以来, 利用半导体材料光催化消除和降解污染物已成为环境领域较为活跃的一个研究方向并引起了

国内外的广泛关注^[2-7]。通过复合可以改善半导体材料的光催化性能^[8-10], 但大多数半导体光催化剂光催化实验都是在紫外光作用下进行的, 这在某种程度

收稿日期: 2005-12-30。收修稿日期: 2006-03-13。

上海纳米科技专项基金资助项目(No. 0252nm011, 0552nm042)。

*通讯联系人。E-mail: rmcheng@phy.ecnu.edu.cn; Tel: 021-6233239

第一作者: 高海霞, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米复合材料。

上限制了其实际应用。为使光催化反应能更为有效的利用日光或人造普通光源,研究开发在可见光作用下能充分发挥光催化性能的光催化剂将具有深远意义。

目前,已有文献^[11~13]报道利用共轭聚合物与半导体材料的复合,可以扩大材料的光吸收范围,使材料在日光作用下就能充分发挥光催化性能。上述文献对纳米 TiO₂ 和 ZnS 与共轭聚合物复合进行了研究,但纳米 ZnO 与共轭聚合物复合用于光催化领域的研究尚未见报道。ZnO 是一种重要的半导体材料,其禁带宽度与 TiO₂ 接近,且制备操作比 TiO₂、ZnS 简单,因此近年来 ZnO 在光催化方面的应用越来越引起人们的重视^[14,15]。本文选用纳米氧化锌与聚氯乙烯复合然后煅烧的方法成功制备了一种在荧光灯等实用的微弱光亮的光源下能充分发挥光催化性能的催化剂,并以甲基橙溶液作为催化模型,对复合材料、纳米氧化锌、纳米氧化钛及聚氯乙烯直接煅烧产物的光催化性能进行了比对分析。本文还进一步研究了 pH 值对复合材料光催化性能的影响,以便得出最佳的光催化条件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚氯乙烯(齐鲁石化,C-1000),聚乙烯醇(牌号:PVA-1788),ZnSO₄·7H₂O,(NH₄)₂CO₃,甲醇,四氢呋喃,甲基橙均为分析纯试剂。

1.2 实验仪器

JEOL JEM-100CX II 透射电镜;X 射线衍射仪(XRD,Geigerflex,Rigaku Co.,Japan),工作条件:管压 40 kV,电流 100 mA,扫描范围 5°~80°;NicoletFT-IR 红外光谱仪,KBr 粉末压片;Seiko EXSTAR6000 热重分析仪,实验技术指标为:升温速率为 10 °C·min⁻¹,N₂ 保护,升温范围为 25~600 °C;UV-2802S 型紫外可见分光光度计;CARY 500 Scan UV-Vis-NIR 分光光度计;Bruker EMX-8 型顺磁共振仪,工作条件:信号调制频率为 100 kHz,微波频率为 9.865 GHz,时间常数为 20.480 ms,磁场强度为 200~3 520 G。

1.3 实验

1.3.1 纳米氧化锌的制备

配制 0.2 mol·L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O 溶液和 0.5 mol·L⁻¹ (NH₄)₂CO₃ 溶液,并在(NH₄)₂CO₃ 溶液中按照 PVA 与(NH₄)₂CO₃ 质量比为 3:100 的比例加入 PVA。在磁力搅拌作用下将上述 (NH₄)₂CO₃ 溶液逐滴加入到等

体积的 ZnSO₄·7H₂O 溶液中,并持续搅拌 1 h,静置,得胶体状碳酸锌沉淀,将沉淀高速离心分离,用去离子水洗涤,除去杂质。用无水乙醇洗涤,80 °C 真空干燥得 ZnCO₃ 粉末,600 °C 煅烧 2 h。

1.3.2 纳米氧化锌/聚氯乙烯复合材料的制备

将 0.5 g 纳米氧化锌加入到 80 mL 甲醇溶液中,超声分散 1 h,形成均匀悬浮液,磁力搅拌 1 h,再将聚氯乙烯四氢呋喃溶液滴加至纳米氧化锌甲醇溶液中,搅拌至均匀,分离,80 °C 干燥,适当温度煅烧,研磨备用。

1.3.3 光催化实验

以甲基橙的光催化降解作为模型反应,评估复合材料的光催化性能。将 0.12 g 催化剂加入到 50 mL 10 mg·L⁻¹ 的甲基橙溶液中,磁力搅拌,采用 15 W 普通照明用荧光灯光照,与液面间距为 10 cm。用分光光度计测定不同反应时间条件下反应体系中甲基橙的浓度变化,并在同样实验条件下,以纳米氧化锌、纳米氧化钛及相同条件下煅烧的聚氯乙烯作为光催化剂进行对比实验。

1.3.4 pH 值对复合材料催化性能影响实验

用 HCl 和 NaOH 调节浓度为 10 mg·L⁻¹ 的甲基橙溶液初始 pH 值分别为 1.88、2.82、4.21、6.16、9.59、11.10 和 12.19,其余条件相同,采用复合材料对甲基橙溶液进行光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的分析表征

2.1.1 差热分析

为获取复合材料的分解温度及相关的热分解数据,取少量复合材料进行 TG-DTA 联机分析。复合材料前驱体及纯聚氯乙烯的热重曲线如图 1 所示。

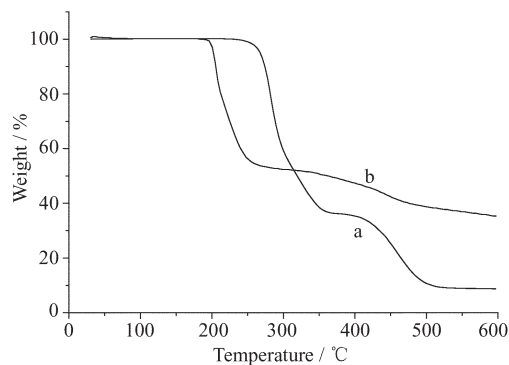


图1 热重曲线

Fig.1 TG curves of pure PVC (a) and composite precursor (b)

由测试结果可知,纯聚氯乙烯 260 °C 开始分解,而复合材料开始失重温度为 200 °C,原因可能是由于在煅烧过程中纳米 ZnO 起到了催化剂作用,使聚氯乙烯分解温度降低。

2.1.2 复合材料外观形貌与分析

使用透射电子显微镜(TEM)可以直观察看粉体的形貌,并能评估超微粒子的平均直径及其粒度分布情况。本实验对纳米 ZnO 及复合材料样品进行了 TEM 观察,其观察结果如图 2 所示。

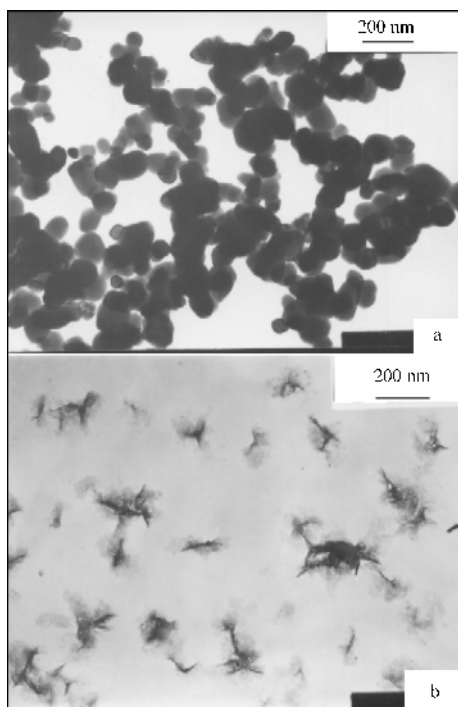


图 2 TEM 照片

Fig.2 TEM images of pure nano-ZnO(a) and composite of nano-ZnO/PVC(b)

由透射电镜照片可以得知,纳米 ZnO 成球形或类球形,而复合材料具有不规则形状,且较为分散。这可能是在煅烧过程中,聚氯乙烯与 ZnO 产生了一定的相互作用,使得氧化锌取向发生了变化,从而影响了其形貌。

2.1.3 X 射线衍射分析

为研究材料结构和物相组成,用 X 射线衍射仪对聚氯乙烯煅烧产物和复合材料进行了分析,所得结果如图 3 所示。

从 XRD 图中可以看出,复合材料相对于聚氯乙烯直接煅烧产物在 2θ 角为 26° 左右出现了一个宽的衍射峰,但复合材料的结晶度仍较差,这可能是由于复合材料中聚氯乙烯比例较大的缘故。

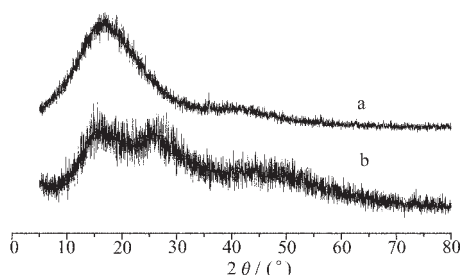


图 3 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of product of PVC by calcination (a) and composite of nano-ZnO/PVC (b)

2.1.4 红外光谱分析

为进一步得到复合材料的结构信息,本实验还用红外光谱对复合材料进行了研究,并且与纯纳米 ZnO 及纯聚氯乙烯直接煅烧产物的红外谱图进行了比对分析,测试结果如图 4 所示。

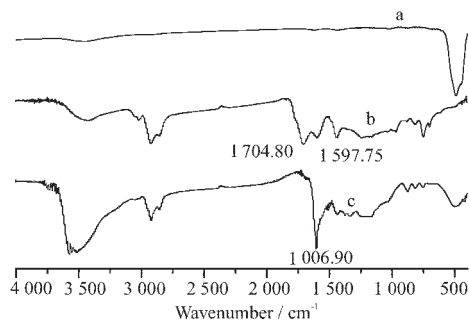


图 4 红外谱图

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

对比 PVC 直接煅烧产物与复合材料红外谱图可以得知,PVC 直接煅烧产物中 1704.80 cm^{-1} 和 1597.75 cm^{-1} 处的峰在复合材料中消失,而复合材料在 1605.90 cm^{-1} 处出现了共轭双键伸缩振动吸收峰^[16],且该峰强度明显增加,这可能是由于复合材料共轭链增长导致的结果。

2.1.5 紫外可见吸收性能表征

对纳米氧化锌和复合材料做紫外可见吸收测试,结果如图 5 所示。

由紫外可见吸收光谱图可以看出,纳米 ZnO 在可见光区 $400\sim 800\text{ nm}$ 范围内有一定程度的吸收,但吸收较弱,在紫外光区 $200\sim 400\text{ nm}$ 范围内有强的吸收峰。而复合材料在 $200\sim 800\text{ nm}$ 范围内都有强的吸收,可见光区其吸收强度明显高于纳米氧化锌,在紫外区略低于纳米氧化锌的吸收强度。这可能是由于纳米氧化锌与聚氯乙烯在煅烧过程中发生了

一定的相互作用,可见光区的强吸收可能是 PVC 煅烧得到的共轭聚合物上 $\pi-\pi^*$ 电子转移引起的,而紫外区的吸收主要是材料中的 ZnO 在起作用,由于聚合物的作用,使其吸收略有减弱。

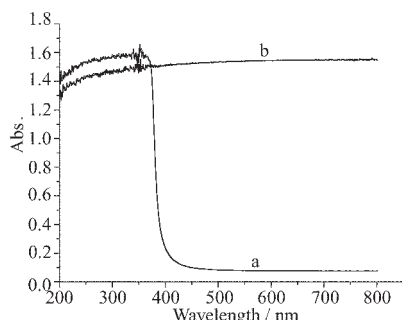


图5 紫外可见吸收光谱图

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

2.1.6 ESR 光谱分析

顺磁共振是研究半导体微晶电子自旋状态及表面结构的有力工具。纳米氧化锌、聚氯乙烯直接煅烧产物及复合材料的 ESR 图谱如图 6 所示。

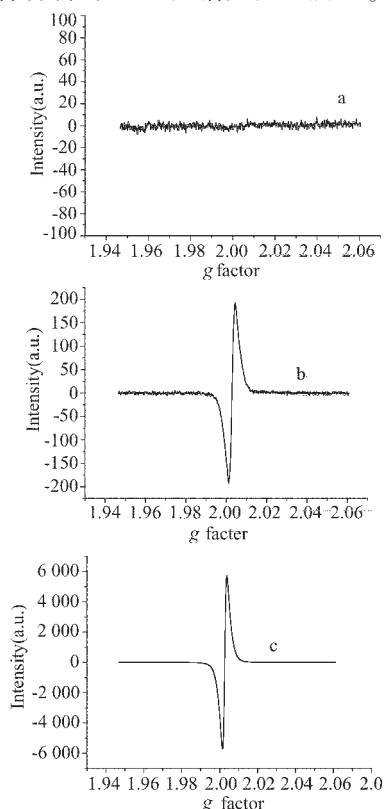


图6 ESR 谱图

Fig.6 ESR spectra of pure nano-ZnO (a), product of PVC being calcined (b) and composite of nano-ZnO/PVC(c)

从 ESR 图谱中可以看出纯的纳米 ZnO 不具备

ESR 响应,而共轭聚合物具有一定程度的 ESR 响应,其信号强度大约为 200,复合材料的 ESR 响应明显增强,大约为 6000,成数量级增加。这表明复合材料表面的氧空位明显增加。这种现象说明煅烧过程中纳米 ZnO 与聚氯乙烯之间发生了一定相互作用。聚氯乙烯分解会脱除氯化氢,变为 $\pi-\pi^*$ 共轭结构^[17],共轭结构的聚合物是有效的电子给体,在自然光作用下被激发,电子可以从共轭聚合物转移到无机物半导体 ZnO 上,如果电子在聚合物和 ZnO 的表面被捕获,则会产生电子空穴的有效分离,从而增强光催化活性^[18]。另一方面,氧空位是光生电子的捕获剂,因此,氧空位的增多会限制光生电子与空穴的复合,表面羟基可以作为光催化反应的活性中心,空穴袭击表面羟基可以产生羟基自由基,增加光催化活性^[19]。

2.2 复合材料催化性能

2.2.1 复合材料对甲基橙的光催化降解

本次实验以 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲基橙溶液作为催化模型,对复合材料的光催化性能进行了测试,并与纯纳米氧化锌、纳米氧化钛及相同条件下煅烧的聚氯乙烯材料的光催化性能进行了比对。其结果如图 7 所示。

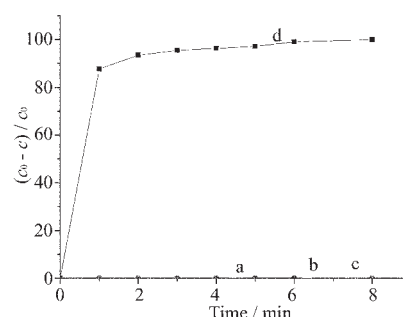


图7 甲基橙溶液降解曲线

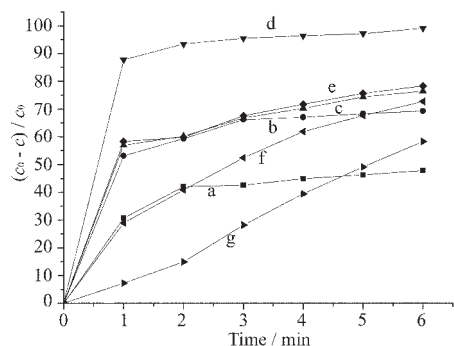
Fig.7 Decoloration curves of MO solution with different photocatalysts: (a) nano-ZnO, (b) nano-TiO₂, (c) product of PVC being calcined and (d) composite of nano-ZnO/PVC

结果表明,当使用复合材料进行催化时,8 min 内甲基橙溶液完全降解,而纯纳米氧化锌、纳米氧化钛及聚氯乙烯煅烧产物在相同时间内对甲基橙的降解率几乎为零。这表明复合材料的光催化性能有了明显提高。

2.2.2 溶液 pH 值对催化性能的影响

光催化反应体系中,溶液 pH 值是影响有机物光催化降解的重要因素。为研究 pH 值对复合材料

光催化降解甲基橙效果的影响, 采用 HCl 和 NaOH 调节甲基橙溶液初始 pH 值, 然后进行光催化实验, 所得甲基橙溶液降解曲线如图 8 所示。



a: pH=12.19; b: pH=11.10; c: pH=9.59; d: pH=6.16; e: pH=4.21; f: pH=2.82; g: pH=1.88

图 8 溶液初始 pH 值对甲基橙光催化的影响

Fig.8 Influence of initial pH value on the degradation efficiency of MO

由实验结果可知, 当 pH 值为 6.16 时, 复合材料对甲基橙的光催化效果最好, pH 值增大或减小都会影响光催化剂对甲基橙的催化脱色率。其原因可能是由于氧化有机物的复合材料在光照条件下产生的电子-空穴对与溶解氧和水作用, 生成具有高度化学活性羟基自由基的同时, 还伴有 H^+ 、 OH^- 产生。溶液中的 pH 值会影响 H^+ 和 OH^- 的量, 酸性条件下, 随着 pH 值的降低, 溶液中 OH^- 减少, 复合光催化剂表面的 OH^- 也随着减少, 以致 $\cdot OH$ 也随着减少, 使降解效果变差; 碱性条件下, 随着 pH 值的增加, 甲基橙分子在光催化剂上的吸附减少, $\cdot OH$ 活性基团进入溶液的过程成为反应速率控制步骤, 致使甲基橙的降解效果下降^[20]。

3 结 论

本文利用聚氯乙烯与纳米氧化锌复合然后适当温度煅烧的方法成功制备了纳米氧化锌/聚氯乙烯复合材料。该材料在日光灯等实用的微弱光亮的光源下就能充分发挥光催化性能。实验结果表明, 该复合材料对甲基橙的催化降解效果明显高于纳米氧化锌、纳米氧化钛及聚氯乙烯直接煅烧产物, 并且优于文献^[11-13]报道的复合材料。此外, 该材料对甲基橙进行催化降解时无需调节 pH 值就能达到较好的催化效果。因此, 对该材料的研究不仅具有理论意义, 而且具有经济效益和环境效益。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **37**(1):238~245
- [2] Hoffmann M R, Martin S T. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69~96
- [3] YU Huo-Gen(余火根), YU Jia-Guo(余家国), CHENG Pei(程蓓), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**, **19**(8):873~878
- [4] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2002**, **18**(10):1015~1019
- [5] AI Shi-Yun(艾仕云), JIN Li-Tong(金利通), ZHOU Jie(周杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2005**, **21**(2):270~272
- [6] HU Chun(胡 春), LIU Xing-Juan(刘星娟), LI Shuang(李爽). *Huanjing Kexue Xuebao*(Acta Scientiae Circumstantiae), **1998**, **18**(1):81~85
- [7] DING Shi-Wen(丁士文), WANG Li-Yong(王利勇), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2003**, **19**(6):631~635
- [8] Jing L Q, Wang B Q, Xin B F, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2004**, **177**(11):4221~4227
- [9] Zhang M L, Sheng G Y, Fu J M, et al. *Material Letters*, **2005**, **59**(28):3641~3644.
- [10] Zhang M L, An T C, Hu X H, et al. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, **260**(2):215~222.
- [11] Gou Yu-Qiang, Chen Dian-Yu, Su Zhi-Xing. *Applied Catalyst A: General*, **2004**, **261**(1):15~18
- [12] Gou Y Q, Su Z X, Xue Z G. *Material Research Bulletin*, **2004**, **39**(14~15):2203~2208
- [13] Su B T, Liu X H, Peng X X, et al. *Materials Science and Engineering*, **2003**, **349**(1~2):59~62
- [14] Litter M I. *Appl. Catal. B*, **1999**, **23**(1):89~114
- [15] Akyol A, Yatmaz H C, Bayramoglu M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, **54**(1):19~24
- [16] ZHAO Yao-Xing(赵瑶兴), SUN Xiang-Yu(孙祥玉). *Spectrum Identification of Organic Molecular Structure*(有机分子结构光谱鉴定). Beijing: Scientific Press, **2001**.382
- [17] DONG Yan-Ming(董炎明). *Analysis Handbook of Macromolecule*(高分子分析手册). Beijing: Chinese Petrochemical Press, **2004**.30
- [18] Paul A, van Hal, Marwijn P T C, Martijn M W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**(21):4352~4359
- [19] Jing L Q, Xu Z L, Jing S, et al. *Materials Science and Engineering*, **2002**, **332**(1~2):356~361
- [20] KE Qiang(柯 强), CHEN Ying-Xu(陈英旭), HE Yun-Feng(何云峰), et al. *Huanjing Wuran Yu Fangzhi*(Environmental Pollution and Control Prevention), **2004**, **26**(4):250~252