

ZnO/PAN 亚微米复合纤维的制备及光催化性能

李跃军^{1,2} 尹忠红² 曹铁平^{1,2} 邵长路^{*,1} 魏丽明¹

(¹ 东北师范大学先进光电子功能材料研究中心, 长春 130024)

(² 白城师范学院化学系, 白城 137000)

摘要: 采用静电纺丝技术, 以聚丙烯腈(PAN)和醋酸锌[Zn(Ac)₂]为前驱物, 制备了 Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维。利用六亚甲基四胺[(CH₂)₆N₄]辅助的水热合成法, 成功制备了具有异质结构的 ZnO/PAN 亚微米复合纤维。利用扫描电镜(SEM)、X 射线能量色散光谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和拉曼光谱(Raman)等对产物的形貌和结构进行表征。结果表明, ZnO 纳米粒子均匀地生长在 PAN 纤维表面, 形成了 ZnO/PAN 亚微米复合纤维。以罗丹明 B 为目标降解物, 对光催化性能进行评价, 结果表明, ZnO/PAN 亚微米复合纤维具有良好的光催化活性。

关键词: ZnO/PAN 亚微米复合纤维; 静电纺丝技术; 水热合成; 光催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)07-1348-05

Preparation and Photocatalytic Properties of ZnO/PAN Submicron Composite Fibers

LI Yue-Jun^{1,2} YIN Zhong-Hong² CAO Tie-Ping^{1,2} SHAO Chang-Lu^{*,1} WEI Li-Ming¹

(¹Centre for Advanced Optoelectronic Functional Materials Research, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

(²Department of Chemistry, Baicheng Normal College, Baicheng, Jilin 137000, China)

Abstract: Polyacrylic nitrile (PAN)/zinc acetate (Zn(Ac)₂) composite fibers were fabricated through electrospinning a precursor solution of PAN and Zn(Ac)₂ in N, N-dimethylacetamide. After further hexamethylenetetramine ((CH₂)₆N₄)-assisted hydrothermal treatment, ZnO/PAN submicron composite fibers were obtained. The morphology and structure of the product were characterized by SEM, EDS, XRD, TEM and Raman technique. The results showed that ZnO nanoparticles could be evenly grown on the surface of PAN fibers. By employing degradation of rodamine B(RB) as a model reaction, we found that as-fabricated ZnO/PAN submicron composite fibers possessed good photocatalytic activity.

Key words: ZnO/PAN submicron composite fibers; electrospinning technique; hydrothermal method; photocatalysis

0 引 言

利用半导体光催化剂降解工业和家用废水中的有机污染物是污水净化的有效方法之一, 能从根本上解决耐温有机物对水源的污染^[1-2]。目前, 纳米 TiO₂ 和 ZnO 是研究较多的光催化材料^[3]。尽管纳米 ZnO 的催化活性不如 TiO₂, 但作为一种功能化材料, 尤其在催化领域^[4], ZnO 具有高选择性、催化反应条件温

和、无污染、制备工艺简单和成本低廉等特点, 在光催化降解有机物方面同样具有非常广阔的前景。在实际应用中, 因为团聚严重、粒子分散性差和回收困难等缺点, 在一定程度上限制了 ZnO 的应用^[5-6]。

利用有机高分子聚合物具有比表面积大、性能稳定的特点, 将 ZnO 粒子与其复合制备光催化材料, 可将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与有机聚合物的韧性、可加工性完美地结合起来, 既可以

收稿日期: 2010-12-13。收修改稿日期: 2011-03-21。

教育部新世纪优秀人才支持计划(No.NCET-05-0322), 国家自然科学基金(No.50572014)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: clshao@nenu.edu.cn

提高 ZnO 的分散度和催化活性,又能够实现催化剂与反应物及产物的有效分离,简化生产工艺,提高利用率^[7-8]。Wang 等^[9-10]利用静电纺丝技术和水热合成相结合的方法制备了 ZnO/TiO₂ 和 SnO₂/TiO₂ 等复合纤维,该方法具有设备简单、操作容易以及高效等优点,在复合材料的制备方面倍受研究者们的青睐。

本工作首先利用静电纺丝法制备 Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维,然后通过水热合成方法,在不添加任何表面活性剂的条件下,以六亚甲基四胺为碱源,使 ZnO 纳米粒子原位生长在 PAN 纤维表面,制得结晶良好,分布均匀的 ZnO/PAN 亚微米复合纤维光催化材料。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

聚丙烯腈(PAN, $M_n=900000$),北京益利精细化学品有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津天泰精细化学品有限公司;醋酸锌[Zn(Ac)₂],天津市天大化工实验厂;六亚甲基四胺[(CH₂)₆N₄],北京精细化工厂;无水乙醇,北京化工厂。

样品的形貌在 Hitachi S-570 场发射扫描电子显微镜(FESEM,日本日立公司)上进行表征,并配接有 X 射线能谱仪(EDS),加速电压为 15 kV。样品的物相表征采用 Rigaku D/max 2500V PC X 射线衍射仪(XRD 日本理光),X 射线源为 Cu K α 线,扫描速度为 2 min⁻¹, $\lambda=0.15406$ nm,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围 30°~75°,步宽为 0.02°。样品的结构和形貌通过 JEM-2010 透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL 公司),加速电压 100 kV。用 HR-800 型拉曼光谱仪(Raman,法国 JY 公司)测量样品的拉曼光谱,激光器激发光源是发射波长为 325 nm 的 He-Cd 激光。紫外可见分光光度计,采用美国 Varian 公司的 Cary 500 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-VIS-NIR)测定罗丹明 B 溶液的吸光度。静电纺丝在自行组装的静电纺丝装置上进行。

1.2 样品的制备

将 1.576 g PAN 加入 8 mL DMF 中,磁力搅拌约 12 h,至溶液澄清透明。取 0.675 5 g Zn(Ac)₂·2H₂O 溶解在 2 mL DMF 中,搅拌 1 h。然后将 Zn(Ac)₂ 溶液缓慢滴加到 PAN 溶液中,继续搅拌 12 h,得到 Zn(Ac)₂/PAN 前驱体纺丝溶液。

利用自制的静电纺丝装置,将适量前驱体纺丝溶液倒入注射器,金属电极探入前端毛细管内。调

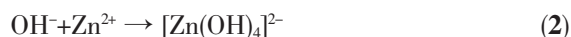
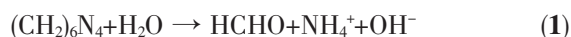
节注射器倾斜角度大约与水平面成 45°,毛细管尖端与接收板的距离为 15 cm,施加 12 kV 的电压。接收时间为 5 h,得到一层 Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维。真空干燥 24 h,备用。

将 5 mg (CH₂)₆N₄ 加入 20 mL 水中,待其完全溶解后,再加入 20 mg Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维,移入 30 mL 高压反应釜中,密封,置于烘箱中,90 °C 热处理 2 h,然后升温至 150 °C,恒温 6 h 后,自然冷却至室温。用乙醇和水清洗若干次,置于 40 °C 烘箱中干燥 5 h,制得复合纤维样品。

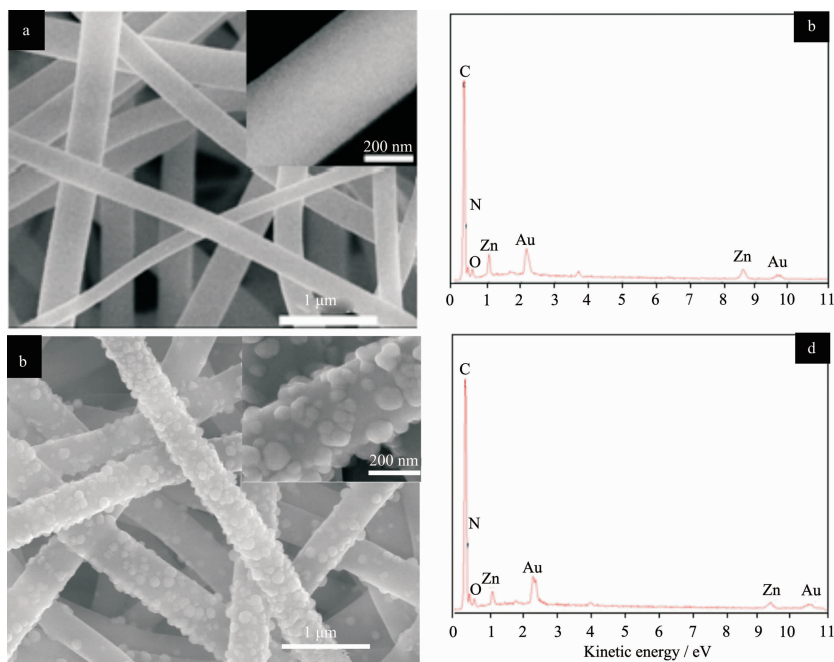
2 结果与讨论

2.1 纤维形貌

图 1 为样品的扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线能量色散光谱(EDS)图。由图 1a 可见,Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维的表面光滑,直径约为 200 nm。经水热反应后,复合纤维(图 1b)的形貌仍然保持完好,但表面不再光滑,有许多粒子均匀地分布在纤维表面,粒子形状为不规则球形,没有团聚现象。分析以上结果认为,在聚丙烯腈(CH₂CHCN)_n 分子链中,存在交替的-CH₂-CH-结构单元和腈基-CN 结构单元,-CH₂-CH-是典型的非极性基团,具有亲油性,而-CN 则是极性的亲水性基团,这种结构的特点使 PAN 表面具有一定的活性,即双亲性,这样有利于离子的吸附,为纤维表面反应提供了良好的环境。在碱性介质中,Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维中的 Zn²⁺与吸附到表面上的 OH⁻离子形成[Zn(OH)₄]²⁻配位离子,随着反应温度的升高,[Zn(OH)₄]²⁻发生分解生成 ZnO 在复合纤维表面优先成核^[11],其主要反应如下:



这些晶核由于具有极高的表面能,处于热力学不稳定状态,为其在纤维表面“原位结晶”提供了可能。随着反应的进行,复合纤维中的 Zn²⁺不断渗入溶液中形成[Zn(OH)₄]²⁻结构单元,随着溶液中[Zn(OH)₄]²⁻的增加,其不断分解生成 ZnO 聚集在纤维表面的晶核上。ZnO 晶核具有极性,(001)面是富锌的正极面,(00 $\bar{1}$)面是富氧的负极面^[12]。由于晶面所带的电荷不同,导致了晶面吸附生长基元的能力不同,不同晶面在水热反应体系中的生长速度依次为: $V_{(001)} > V_{(01\bar{1})} > V_{(1010)} > V_{(011)} > V_{(001)}$ ^[13-14]。另外,在反应过程中,(CH₂)₆N₄ 不是直接与 Zn²⁺反应,而是通过水解生成的构晶离子



(a,c) $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ composite fibers; (b,d) ZnO/PAN submicron composite fibers

图 1 不同样品的 SEM 和 EDS 图

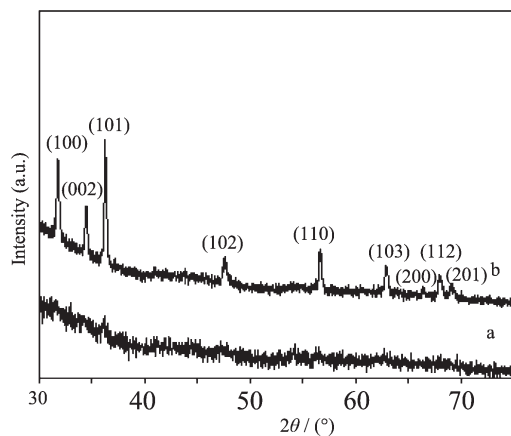
Fig.1 SEM image and EDS spectrum for as-synthesized samples

OH^- 与 Zn^{2+} 反应。第一步 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的水解反应是慢反应,第二步化合反应是快速反应。 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 溶液在加热条件下缓慢分解是整个反应的速率控制步骤,因而不会造成溶液中反应物浓度的突然增大,构晶离子均匀的分布在溶液中,与 Zn^{2+} 可以达到分子水平的混合,使 ZnO 的粒度相对一致,且均匀地生长在纤维表面上。因此,在未使用任何表面活性剂的条件下,以复合纤维表面所形成的 ZnO 晶核为基点,粒子越聚越大最终形成了 ZnO/PAN 复合纤维。

X 射线能量色散光谱(EDS)分析结果(图 1c),表明 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ 复合纤维中存在 C、N、O、Zn 和 Au 5 种元素,其中 Au 元素来源于扫描电镜测试时样品表面喷镀的 Au 纳米粒子层,C、N、O 元素来源于 PAN,Zn 来源于 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 。经过水热反应后,所得样品复合纤维(图 1d)中 C、N 和 O 元素含量没有明显改变,Zn 元素含量减少。这是因为在水热反应过程中,高聚物 PAN 并没有发生变化,只有 Zn^{2+} 参加反应,部分 Zn^{2+} 与 OH^- 反应生成 ZnO 固载到 PAN 纤维表面,部分 Zn^{2+} 留存在反应液中,因此经水热反应后纤维中 Zn 元素含量减少。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 为 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ 复合纤维和样品的 X 射线衍射(XRD)图。图 2 为样品的 X 射线衍由图 2a 可



(a) $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ composite fibers; (b) ZnO/PAN submicron composite fibers

图 2 不同样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of as-synthesized samples

见, $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ 复合纤维没有明显的衍射峰出现,表明此时的样品处于非结晶态。经水热处理后,在 $2\theta = 31.9^\circ$ (100)、 34.6° (002)、 35.5° (101)、 46.8° (102)、 55.8° (110)、 62.2° (103)、 65.7° (200)、 67.3° (112) 和 68.4° (201) 处出现了 9 个明显的衍射峰(图 2b),与 PDF 标准卡片(No.36-1451)相吻合,它们都属于六边纤锌矿 ZnO 晶相特征峰,表明所得产物应为六边纤锌矿结构 ZnO 。根据 Scherrer 公式由最强衍射峰的半峰宽

来计算纳米粒子的平均尺寸,得到 ZnO 粒子的平均粒径约为 48.8 nm。同时,通过 Unit-cell 软件可以算出,其晶格常数 $a=0.324\ 98\text{ nm}$, $c=0.520\ 66\text{ nm}$,这些都与六边纤锌矿结构 ZnO 的标准卡(PDF No.36-1451)相一致。表明样品复合纤维表面生成的是 ZnO 纳米粒子。

2.3 纤维结构分析

图 3 为 ZnO/PAN 亚微米复合纤维的透射电镜(TEM)和横截面的扫描电镜(SEM)图。由图 3a 可见, ZnO/PAN 复合纤维表面粗糙,有粒子黏附在其表面,这些纳米粒子是由水热反应形成的六边纤锌矿结构 ZnO 纳米粒子。通过横截面图 3b 清晰可见, ZnO 纳米粒子生长在纤维表面,粒子大小不均匀,粒径处于 40~60 nm 之间,这与 XRD 的计算结果是相似的。

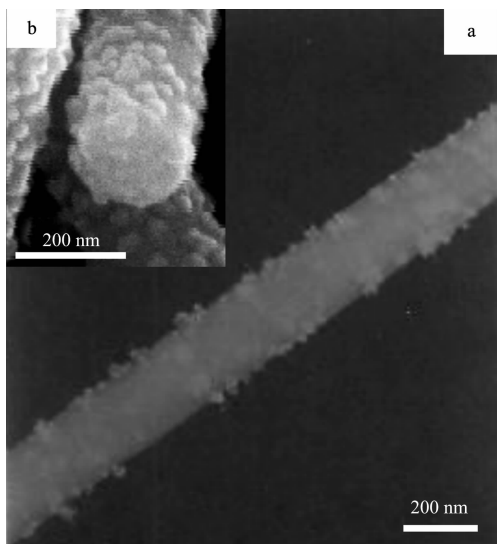
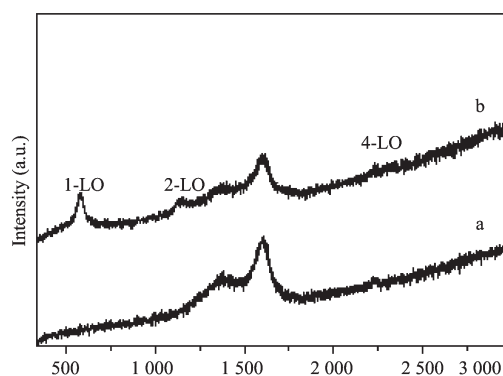


图 3 ZnO/PAN 亚微米复合纳米纤维 TEM 和 SEM 截面图

Fig.3 TEM and SEM image of ZnO / PAN submicron composite nanofibers

2.4 共振拉曼光谱分析

图 4 为样品的 Raman 光谱。Zn(Ac)₂/PAN 复合纤维(图 4a),在 1 360 和 1 598 cm⁻¹ 处出现的二个拉曼峰为 PAN 的特征峰^[15]。谱线 b 与谱线 a 相比较,仍然保持着 PAN 的 2 个特征衍射峰,说明 PAN 的结构没有发生改变。而在 2 284 cm⁻¹ 处出现了明显的散射信号,对应于具有纳米结构的 ZnO 晶格的多声子 4-LO 共振过程,同时,在 574 和 1 142 cm⁻¹ 处出现了 2 个散射信号,它们分别对应于具有纳米结构的 ZnO 晶格的多声子 1-LO 和 2-LO 共振过程^[16-18],表明 ZnO/PAN 亚微米复合纤维表面的纳米



(a) Zn(Ac)₂/PAN composite fibers; (b) ZnO/PAN submicron composite nanofibers

图 4 不同样品的 Raman 图

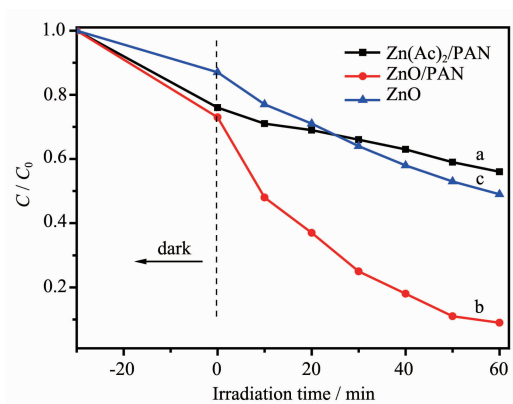
Fig.4 Raman spectra for as-synthesized samples

ZnO 具有完美的六边纤锌矿晶型,结晶质量良好,这与上述 XRD 的分析结果相一致。

2.5 样品的光催化性能

图 5 是以罗丹明 B 为目标降解物,分析样品的光催化活性。将 0.01 g 催化剂悬浮在新配置的罗丹明 B(RB)($C_0=1.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)水溶液中(反应液体积约为 100 mL),室温搅拌 30 min,使催化剂在反应液中分散均匀。然后,将开启后光强度稳定的光源插入到以上悬浮体系中,反应过程中剧烈搅拌,反应体系的温度保持在(20±2)℃,反应装置的外管与空气相通。反应中,每间隔一定时间取样,采用 Cary500 紫外-可见-近红外光谱仪检测浓度变化。

由图 5 可知,在 30 min 的吸附过程中,样品吸附 RB 的量很少,说明 RB 的褪色来源于光催化剂



(a) Zn(Ac)₂/PAN composite fibers; (b) ZnO/PAN submicron composite fibers; (c) ZnO

图 5 不同样品的光催化降解曲线

Fig.5 Photocatalytic degradation curves for RB over different catalysts

的催化降解而非表面吸附所致。在紫外灯照射 60 min 后, $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{PAN}$ 、 ZnO/PAN 和 ZnO 粉体对 RB 的降解率分别为 44%、91% 和 51%, 表明 ZnO/PAN 亚微米复合纤维具有良好的光催化活性。分析认为, 与 ZnO 粉体相比, 纳米级 ZnO 的比表面积大, 表面活性中心多, 为催化提供了必要条件。呈现出的表面效应和体积效应决定了它具有良好的催化活性和催化反应选择性。复合纤维表面的 ZnO 纳米粒子, 受到紫外光的辐射后处于价带的电子(e^-)就被激发到导带, 价带生成空穴(h^+), 电子和空穴是光催化的基础, 宽的带隙(3.37 eV)是电子和空穴存在却不结合的前提。受光激发而产生的空穴与吸附在复合纤维表面的 H_2O 或 OH^- 反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$); 光生电子与吸附的 O_2 反应, 形成超氧离子自由基($\cdot\text{O}_2^-$), 这些自由基都具有很强的氧化性, 可以氧化相邻的目标降解物, 而且可以扩散到液相中, 把目标降解物经过一系列的氧化过程, 最终氧化成 CO_2 和 H_2O 等无机小分子, 从而完成对目标降解物的光催化降解^[19-20]。

综上所述, 采用静电纺丝技术和水热合成相结合的方法, 使 ZnO 纳米粒子均匀地生长在有机高分子 PAN 纤维表面, 制备了 ZnO/PAN 亚微米复合纤维光催化材料, 有效解决了 ZnO 易团聚、分散性差、难回收的问题, 充分发挥了 ZnO 的光催化性能, 对 RB 的降解率可达 91% 以上。

参考文献:

- [1] Li Z H, Xie Z P, Zhang Y F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(49):1834818352
- [2] TA Li-Ke(塔里克), WANG Xue-Shong(王雪松), CEN Chun-Cheng(陈春城), et al. *Chinese J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**, **28**(12):1117-1120
- [3] CHEN Xiao-Gang(陈小刚), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), ZHANG Qiong(张琼), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(11):1953-1959
- [4] Sampa C, Binay K D. *J. Hazard. Mater. B*, **2004**, **112**(3):269-278
- [5] Akyol A, Yatmaz H C, Bayramoglu M. *Appl. Catal. B*, **2004**, **54**(1):19-24
- [6] GAO Hai-Xia(高海霞), CHENG Guo-Feng(程国峰), CHENG Rong-Ming(成荣明). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(5):872-876
- [7] Li S K, Lee S K, Hwang S H, Kim H Y. *J. Macro. Mater. Eng.*, **2006**, **291**:1265-1270
- [8] Zhang Z Y, Li X H, Wang C H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(45):19397-19403
- [9] Wang N X, Sun C H, Zhao Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**(33):3909-3911
- [10] Wang C H, Shao C L, Zhang X T, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**, **48**(15):7261-7268
- [11] Wang J, Cao M, Fang B Q, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**(11):1405-1408
- [12] Kresse G, Dulub O, Diebold U. *J. Phys. Rev. B*, **2003**, **68**(24):245409-1-15
- [13] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *J. Crystal Growth*, **1999**, **203**(1/2):186-196
- [14] LÜ Yu-Zhen(吕玉珍), GUO Lin-Si(郭林嘶), LI Cheng-Rong(李成榕), et al. *Chinese J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2009**, **30**(4):495-497
- [15] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. *Carbon*, **2005**, **43**(8):1731-1742
- [16] Ng H T, Chen B, Li J, et al. *J. Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**(13):2023-2025
- [17] Ursaki V V, Tiginyanu I M, Zalamai V V, et al. *J. Phys. Rev. B*, **2004**, **70**(15):155204-155212
- [18] Cheng B C, Sun W, Jiao J, et al. *J. Raman Spect.*, **2010**, **41**(10):1221-1226
- [19] Sounart T L, Liu J, Voigt J A, et al. *J. Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**(3):335-344
- [20] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(10):1015-1019