

环化聚丙烯腈修饰氧化锌的紫外光催化性能

刘彦彦, 郑仁杰, 吴迪, 刘思洁, 李雪艳, 王德松, 罗青枝

(河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘要:为了提高 ZnO 的光催化性能,采用浸渍法制备环化聚丙烯腈(CPAN)修饰 ZnO 纳米复合微粒。通过 X 射线衍射法(XRD)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段,对 ZnO/CPAN 纳米复合微粒及 ZnO 纳米微粒的粒径、晶型及结构进行了表征。利用甲基橙为模型污染物,紫外灯为光源,研究了 ZnO/CPAN 的紫外光催化性能。光催化实验结果表明,CPAN 修饰 ZnO 可以显著提高其紫外光催化活性,ZnO/CPAN 质量比为 1 000 : 1、热处理温度为 150 °C、热处理时间为 30 min 时,光催化活性最强。

关键词:催化化学;浸渍法;氧化锌;环化聚丙烯腈;紫外光催化活性;纳米微粒

中图分类号:O649.4 **文献标志码:**A

UV-light photocatalytic activity of cyclized polyacrylonitrile modified zinc oxide

LIU Yanyan, ZHENG Renjie, WU Di, LIU Sijie, LI Xueyan, WANG Desong, LUO Qingzhi

(School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic properties of ZnO, the cyclized polyacrylonitrile(CPAN) modified zinc oxide (ZnO) nanocomposites are prepared by impregnation method. The size, morphology, internal structure of ZnO/CPAN nanocomposite and ZnO nanoparticles are characterized by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The UV-light photocatalytic activity of ZnO/CPAN is evaluated with methyl orange as model pollutant under UV-light irradiation. The results of photocatalytic experiment show that the CPAN modified ZnO can significantly improve the UV-light photocatalytic activity of ZnO particles. When the mass ratio of ZnO/CPAN is 1 000 : 1, the heat treatment temperature is 150 °C, and the heat treatment time is 30 min, the photocatalytic activity is the highest.

Keywords: catalytic chemistry; impregnation method; ZnO; cyclized polyacrylonitrile; UV-light photocatalyzation; nanocomposite particles

随着经济的高速发展,环境污染问题日益严重,成为全球性亟待解决的重大问题。以半导体为催化剂,利用光催化氧化技术降解有毒有机污染物的方法受到人们的广泛关注^[1-4]。ZnO 是一种多功能半导体材

收稿日期:2015-10-30;修回日期:2015-12-08;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省自然科学基金(E2015208030)

作者简介:刘彦彦(1991—),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事纳米复合材料及光催化方面的研究。

通讯作者:李雪艳副教授。E-mail:xyli06@126.com

刘彦彦,郑仁杰,吴迪,等.环化聚丙烯腈修饰氧化锌的紫外光催化性能[J].河北科技大学学报,2016,37(3):238-244.

LIU Yanyan, ZHENG Renjie, WU Di, et al. UV-light photocatalytic activity of cyclized polyacrylonitrile modified zinc oxide[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(3): 238-244.

料,禁带宽度约为 3.2 eV,可利用紫外光将各种有机污染物最终氧化为 CO_2 和 H_2O 等,而且具有无毒、价格低廉、无二次污染等优点,被认为是极具应用前景的光催化剂之一^[5-7]。然而,ZnO 的光生电子空穴复合几率高,导致光催化效率较低,阻碍了它在光催化方面的实际应用^[8-9]。目前,人们通过金属离子掺杂^[10-11]或非金属离子掺杂^[12-13]、半导体复合^[14-16]和共轭聚合物修饰^[17-18]等方法来提高 ZnO 的光催化性能。其中,利用共轭聚合物对其进行修饰是提高 ZnO 光催化性能的有效途径之一。聚丙烯腈(PAN)是一种廉价易得且应用广泛的聚合物^[19],在热处理过程中可形成共轭结构,具有很好的传导电子的性能^[20]。本研究利用 PAN 经过环化处理后形成共轭环状结构传导电子,降低电子-空穴的复合几率,从而提高 ZnO 纳米微粒的紫外光催化活性。

1 实验部分

1.1 实验药品

丙烯腈(中国派尼化学试剂厂提供);二甲基亚砷(天津市永大化学试剂开发中心提供);甲基橙(天津市科密欧化学试剂开发中心提供);六水合硝酸锌(阿拉丁提供);氨水(石家庄市试剂厂提供)。所有试剂均为分析纯,所有水溶液均由二次去离子水配制。

1.2 氧化锌/环化聚丙烯腈(ZnO/CPAN)纳米复合材料的制备

纳米氧化锌采用传统的均匀沉淀法制备^[21],聚丙烯腈采用水相沉淀法制备^[22]。将聚丙烯腈加入到二甲基亚砷溶剂中使其溶解。定量称取氧化锌,加入聚丙烯腈溶液中,避光搅拌 2 h,静置 3 h,于 90 °C 水浴蒸干后,在干燥箱中于 90 °C 烘干至恒重,得到 ZnO/PAN 复合微粒。将此复合材料分别在 100,120,150,200,240 °C 处理不同时间(10 min,30 min,1 h,1.5 h,2 h),得到一系列具有不同配比的 ZnO/CPAN 复合微粒。

1.3 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的表征

用荷兰菲利普公司的 Tecnai G2F20 场发射透射电子显微镜观测样品的形貌及粒径,用日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2500 X 射线衍射仪分析产物的晶型结构并计算粒径大小,用 Perkin Elmer 公司的 PHI1600 光电子能谱仪测定原子结合能。

1.4 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的紫外光催化活性

光催化性能试验步骤如下:在结晶皿中加入 10 mg/L 的甲基橙溶液 100 mL,再加入 0.1 g ZnO/CPAN 纳米复合微粒,避光吸附 30 min 达到吸附平衡后,在紫外灯下进行光照,磁力搅拌下每隔 15 min 取出 10 mL 悬浮液离心分离。取上清液在甲基橙的最大吸收波长 464 nm 处测其吸光度,根据标准曲线计算甲基橙的浓度。纳米复合微粒的光催化活性通过式(1)得出:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为甲基橙的初始浓度; c_t 为反应 t 时刻的甲基橙浓度; η 为甲基橙的降解率。

2 结果和讨论

2.1 ZnO/CPAN 纳米复合微粒 X 射线衍射分析(XRD)

纳米 ZnO 和 ZnO/CPAN(二者质量比为 1 000 : 1) 纳米复合微粒的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可知, $2\theta = 31.8^\circ, 34.5^\circ, 36.3^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ$ 和 62.9° 分别对应六方纤锌矿结构氧化锌的(100),(002),(101),(102),(110)和(103)晶面。复合后的微粒并没有出现新的衍射峰,因为 CPAN 的量非常少,所以 CPAN 的晶型没有显示出来,在热处理过程中,没有改变 ZnO 的晶型结构。2 种微粒的平均粒径 d 可以由最强衍射峰(101)面的半高宽 β 运用 Scherrer 公式求得:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

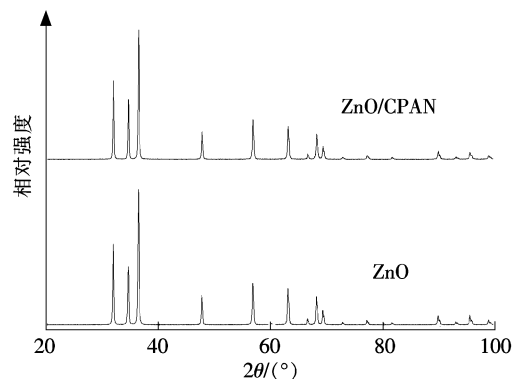


图 1 ZnO/CPAN 纳米复合微粒和纳米 ZnO 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZnO/CPAN nanocomposites and ZnO nanoparticles

根据式(2)计算得到自制纯 ZnO 的平均粒径为 57 nm, ZnO/CPAN 纳米复合微粒的平均粒径为 60 nm, 说明少量的聚丙烯腈包覆在氧化锌的表面, 增大了复合微粒的粒径, 但是由于聚丙烯腈的量很少, 因此二者粒径变化不大。

2.2 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的透射电镜(TEM)分析

图 2 为 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的 TEM 照片。由图 2 a) 可以看出, 所制备的 ZnO/CPAN 纳米复合微粒近似为球形, 粒径大约为 60 nm, 与 XRD 结果相一致。由高分辨率透射电镜(见图 2 b)) 可以明显看到 ZnO 的晶格线, 测定其晶格间距约为 0.26 nm, 对应为六方晶系 ZnO 的(002)晶面。从图 2 还可以看到少量的 CPAN 覆盖在 ZnO 的表面。

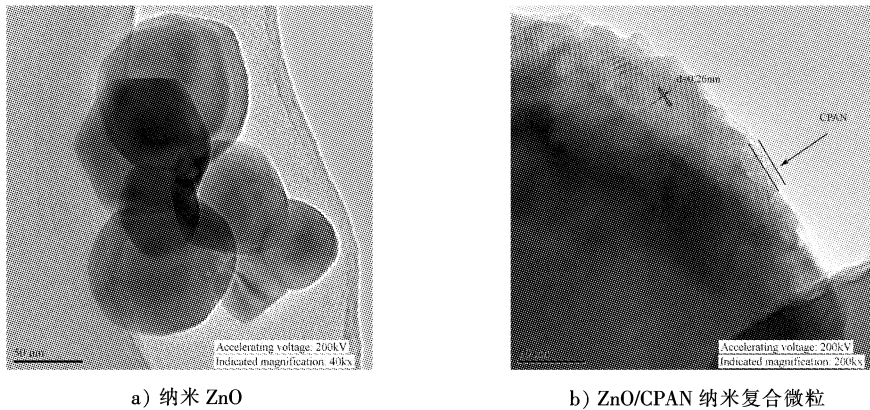


图 2 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的透射电镜图谱

Fig. 2 TEM of ZnO/CPAN nanocomposites

2.3 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的 X 射线光电子能谱(XPS)分析

由图 3 a) 可以看出, ZnO 的 C, O, Zn 元素的原子数比例分别为 35.7%, 33.7% 和 30.6%, 其中的 C 元素来源于污染碳源。ZnO/CPAN 微粒的 C, O, Zn, N 元素的原子数比例分别为 61.3%, 21.2%, 13.9% 和 3.6%, 其中的 N 元素来源于 CPAN, C 元素来源于污染碳源以及 CPAN, 表明 CPAN 附着在 ZnO 的表面。286.73, 399.67, 533.87, 1 021.61, 1 044.89 eV 处键能分别对应于 C 1s, N 1s, O 1s, Zn 2p₃ 和 Zn 2p₁。

图 3 b) 是 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的 C 1s 的 XPS 谱图。由图 3 b) 可知, C 1s 的谱图可以分成 4 个峰, 分别对应 281.22, 284.56, 286.40, 288.21 eV 处不同化学键的结合能。结合能为 281.22 eV 的 C 元素主要来源于金属碳键, 为 CPAN 分子链中的 C 和 ZnO 中的金属 Zn 之间的结合能; 结合能为 284.56 eV 对应于 CPAN 中 sp³ 杂化的 C 1s 的结合能; 结合能为 286.40 eV 的峰来源于腈基 C; 288.21 eV 的峰对应于热处理后的共轭体系 CPAN 中的 N=C—N。

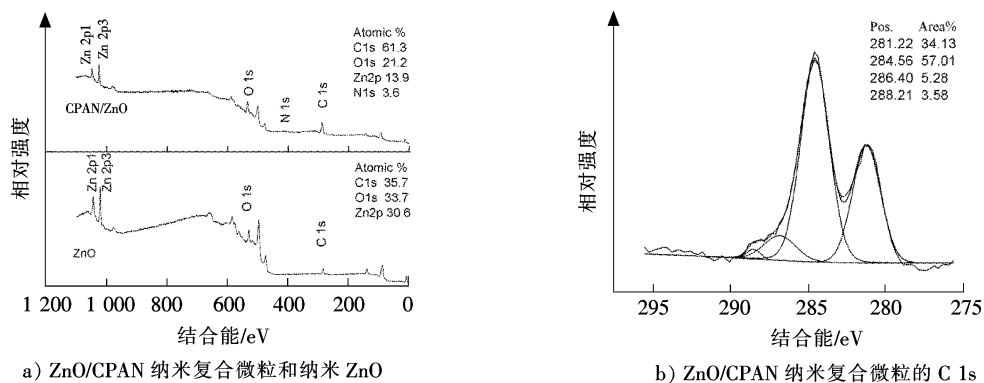


图 3 X 射线光电子能谱图

Fig. 3 XPS spectra

2.4 复合比例对 ZnO/CPAN 复合微粒光催化活性的影响

为了探索纳米复合微粒在黑暗条件下对甲基橙的吸附行为,研究了复合比例对 ZnO/CPAN 纳米复合微粒吸附性能的影响,如图 4 所示。从图 4 可以看出,ZnO/CPAN 纳米复合微粒在 20 min 的时间内即可对甲基橙达到吸附平衡。在光催化实验中,应首先在黑暗中避光吸附 30 min 以达到吸附平衡。通过吸附实验可以看出,随着环化聚丙烯腈负载量的增加,纳米复合微粒对甲基橙的吸附率增大,但是由于环化聚丙烯腈的负载量总体比较小,所以纳米复合微粒对甲基橙的吸附率也比较低,最大吸附率不到 2%。

图 5 为复合比例对 ZnO/CPAN 纳米复合微粒光催化活性的影响。从图 5 可以看出,在紫外灯照射下,ZnO/CPAN 纳米复合微粒光催化降解甲基橙的降解率明显高于纯氧化锌的降解率,表明 CPAN 的引入可显著提高 ZnO 在紫外光下的光催化活性。随着 CPAN 复合比例的增加,纳米复合微粒对甲基橙的降解率呈现先增加后减少的趋势,ZnO 与 CPAN 的质量比为 1 000 : 1 时纳米复合微粒对甲基橙的降解率最高。这是因为环化聚丙烯腈的共轭结构可以传导光生电子,增加光生电子空穴的有效分离,价带上的空穴可以和水结合后产生更多的 $\cdot\text{OH}$,从而提高光催化活性。如果 CPAN 的含量太高,由于 CPAN 包覆层太厚,从而影响 ZnO 对紫外光的吸收能力,光催化效率会明显降低。当 ZnO 和 CPAN 质量比为 1 000 : 1 时光催化效果最好。

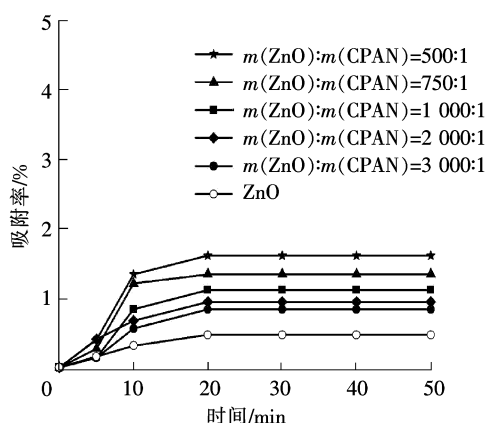


图 4 不同比例的 ZnO/CPAN 吸附甲基橙的吸附曲线

Fig. 4 MO adsorption curve adsorbed by ZnO/CPAN composites with different mass ratio

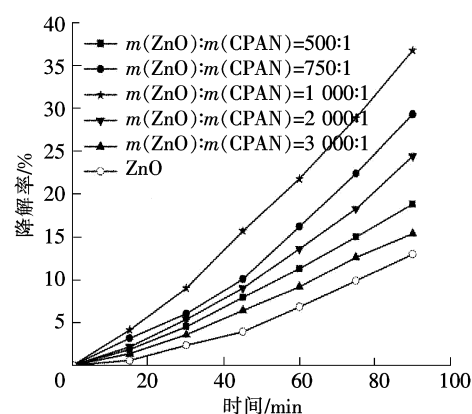


图 5 不同比例的 ZnO/CPAN 光催化降解甲基橙的降解率曲线

Fig. 5 MO degradation rates photo catalyzed by ZnO/CPAN composites with different mass ratio

2.5 热处理温度对 ZnO/CPAN 复合微粒光催化活性的影响

图 6 为热处理温度对 ZnO/CPAN 纳米复合微粒光催化活性的影响。从图 6 可以看出,随着热处理温度的上升,纳米复合微粒光降解甲基橙的降解率先增加后降低,150 $^{\circ}\text{C}$ 时的降解率最高,说明在此温度下处理后的 CPAN 修饰 ZnO 的光催化效果最好。图 7 为不同热处理温度的聚丙烯腈的红外光谱图。从图 7 可以看出,随着热处理温度的升高,对应 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰 1 600 cm^{-1} 和 805 cm^{-1} 开始出现并且峰强度逐渐增加,当热处理温度达到 240 $^{\circ}\text{C}$ 时,红外光谱图出现明显的不同,说明环化聚丙烯腈的共轭结构已经遭到明显破坏。可见,热处理温度过低时,聚丙烯腈的预氧化环化反应程度很低,形成的共轭双键较少,对电子的传导能力差,电子空穴的分离效率低,导致光催化活性提高不多。当温

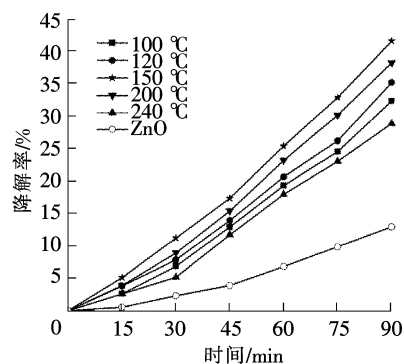


图 6 不同热处理温度 ZnO/CPAN 光催化降解甲基橙的降解率曲线

Fig. 6 MO degradation rates photo catalyzed by ZnO/CPAN

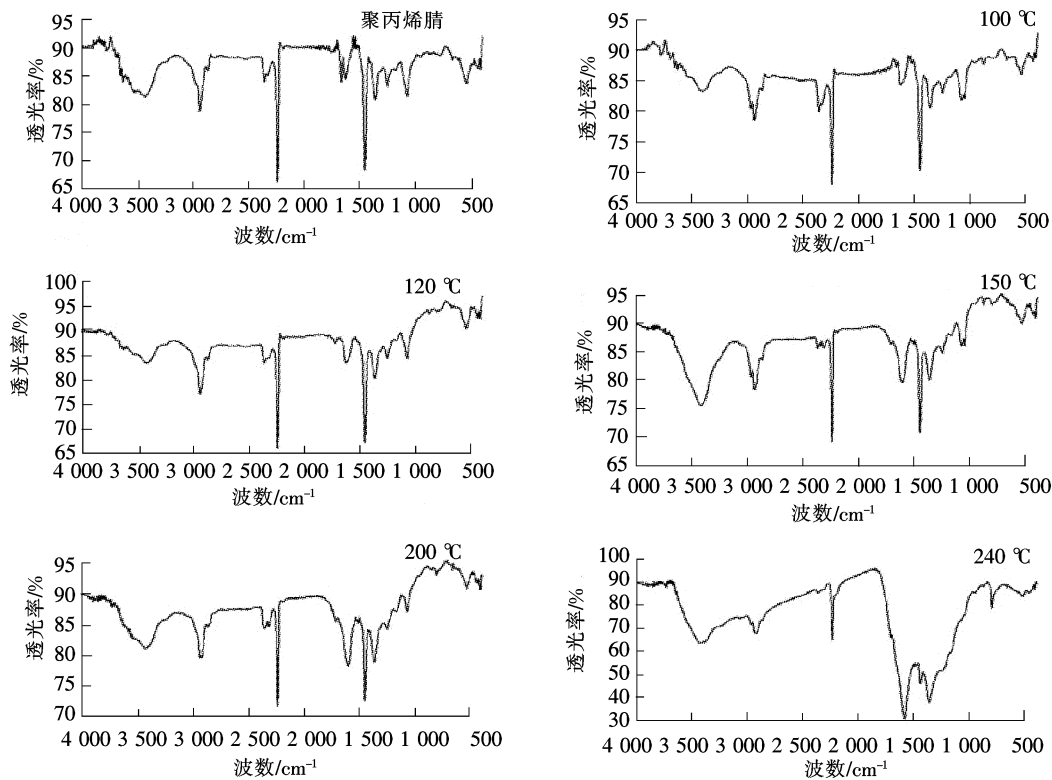


图7 不同热处理温度的CPAN红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectra of CPAN with different heat-treated temperatures

度太高时,聚丙烯腈将发生激烈的脱氢、氧化等反应,破坏聚丙烯腈的共轭双键结构,导致光催化效果下降。

2.6 热处理时间对 ZnO/CPAN 复合微粒光催化活性的影响

图8为热处理时间对 ZnO/CPAN 纳米复合微粒光催化活性的影响。从图8可以看出,随着热处理时间的增加,降解率先增加后降低,热处理时间为 30 min 时 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的光催化活性最高。这可能是因为热处理时间太短时会导致聚合物形成的共轭链结构不完善,双键数量少,光生电子空穴的分离效率低,导致光催化效果差;当热处理时间过长时,聚合物的共轭结构会被破坏,同样导致传导电子的能力降低,从而使光催化效果下降。

2.7 ZnO/CPAN 光催化稳定性实验

将 150 °C 热处理 30 min 的 ZnO/CPAN(二者质量比为 1 000 : 1) 纳米复合微粒在紫外光下进行光催化循环实验,循环 7 次的时间(t)与甲基橙浓度(c/c_0)的曲线如图9所示。由图9可以看出,第2次循环光催化活性比第1次略有降低,之后随着光催化循环次数的增加,ZnO/CPAN 微粒的紫外光催化活性趋于稳定,说明 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的光催化活性比较稳定。

2.8 ZnO/CPAN 光催化机理

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)为空穴捕捉剂,叔丁醇(TBA)为羟基自由基捕捉剂^[23],二甲基亚砜(DMSO)为电子捕捉剂^[23],这些捕捉剂对甲基橙可见光催化降解反应的影响见图10。从图10可以看出,加入

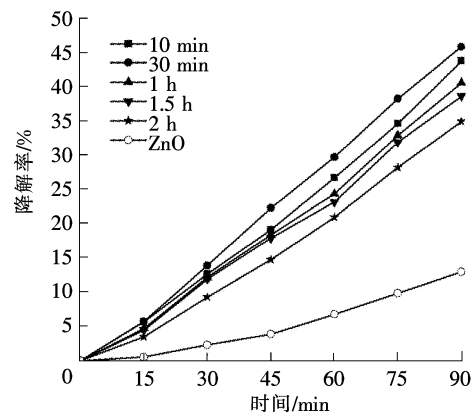


图8 不同热处理时间 ZnO/CPAN 光催化降解甲基橙的降解率曲线

Fig. 8 MO degradation rates photo catalyzed by ZnO/CPAN composites with different heat-treated time

EDTA 和 TBA 后甲基橙的降解速率急剧减小,而加入 DMSO 后甲基橙的降解速率变化不大,说明空穴及羟基自由基是甲基橙催化降解的主要活性中心。图 11 为 ZnO/CPAN 纳米复合微粒光催化机理示意图。其主要反应过程如下:

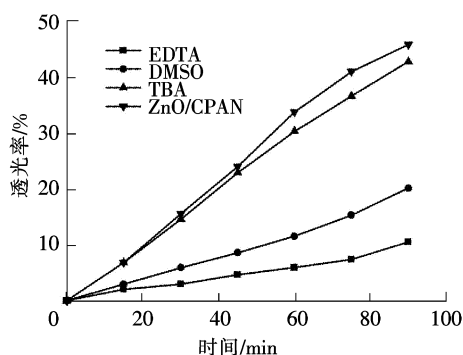
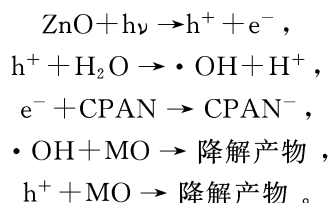


图 10 捕捉剂对紫外光催化降解甲基橙的影响
Fig. 10 Effect of capture agent on MO degradation under UV light

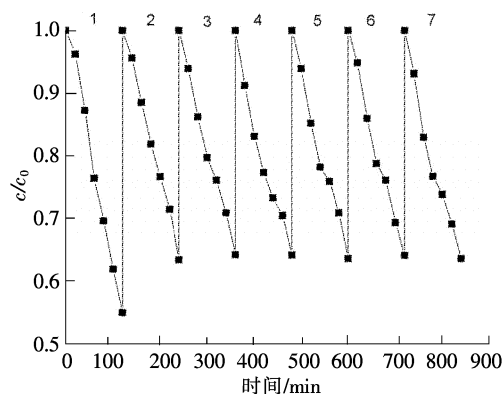


图 9 ZnO/CPAN 光催化循环实验
Fig. 9 Photo catalyzed cycling experiment of

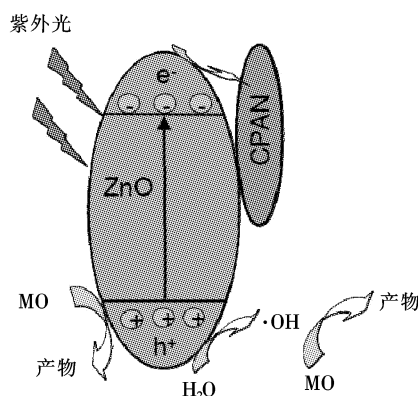


图 11 光催化反应机理图
Fig. 11 Schematic description of photocatalytic mechanism

3 结 语

利用浸渍法制备了 ZnO/CPAN 纳米复合微粒,采用 X 射线衍射法(XRD)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等方法分别对纳米复合微粒和 ZnO 纳米微粒进行了表征。通过降解甲基橙的光催化实验,测定了纯 ZnO 和 ZnO/CPAN 纳米复合微粒的光催化活性。结果表明,ZnO/CPAN 纳米复合微粒的光催化活性比纯 ZnO 明显提高。

参考文献/References:

- [1] LI H, CUI X L. A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 110: 1-10.
- [2] POZAN G S, KAMBUR A. Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation[J]. Chemosphere, 2014, 105: 152-159.
- [3] WANG D S, SUN H T, LUO Q Z. An efficient visible-light photocatalyst prepared from g-C₃N₄ and polyvinyl chloride[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 156/157: 323-330.
- [4] LIU W, WANG M L. Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 368/369: 9-15.
- [5] LIU I T, HON M H, TEOH L G. The preparation, characterization and photocatalytic activity of radical-shaped CeO₂/ZnO microstructures[J]. Ceramics International, 2014, 40: 4019-4024.
- [6] SHINDE S S, BHOSALE C H, RAJPURE K Y. Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2012, 113: 70-77.
- [7] SINHA N, RAY G, BHANDARI S, et al. Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods[J]. Ceramics International,

- 2014,40:12337-12342.
- [8] TU Y F, FU Q M, NIU X J. Fabrication and photocatalytic property of ZnO/SrTiO₃ core/shell nanorod arrays[J]. Cryst Res Technol, 2013,48(3):138-144.
- [9] BHARDWAJ D, SHARMA P. Synthesis of whorl shaped zinc oxide nanostructure crystals by simple wet synthesis route[J]. Materials Letters, 2013,111:134-136.
- [10] ZHANG P, HONG R Y. On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide[J]. Powder Technology, 2014,253:360-367.
- [11] SAHU D, PANDA N R. Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks[J]. Ceramics International, 2014,40:11041-11049.
- [12] ZHANG H F, TAO Z. First-principles study of dopants and defects in S-doped ZnO and its effect on photocatalytic activity[J]. Computational Materials Science, 2012,58:119-124.
- [13] MENG A L, LI X J, WANG X L. Preparation, photocatalytic properties and mechanism of Fe or N-doped Ag/ZnO nanocomposites[J]. Ceramics International, 2014,40:9303-9309.
- [14] LENG Y P, WANG W C. Fabrication and photocatalytic enhancement of ZnO-graphene hybrid using a continuous solvothermal technique[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014,91:61-67.
- [15] CHEN D M, WANG K W. Significantly enhancement of photocatalytic performances via core-shell structure of ZnO/g-C₃N₄[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,147:554-561.
- [16] FAN H G, ZHAO X T. ZnO-graphene composite for photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Catalysis Communications, 2012,29:29-34.
- [17] HAN Z Y, ZHANG J C. Synthesis and photoelectric property of poly(3-octylthiophene)/zinc oxide complexes[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010,94:194-200.
- [18] ESTHAPPAN S K, NAIR A B, JOSEPH R. Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites [J]. Composites, Part B, 2015,69:145-153.
- [19] ELNEWEHY M H, ALAMRI A. Optimization of amine-terminated polyacrylonitrile synthesis and characterization[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2014,7:235-241.
- [20] LUO Q Z, LI X Y. Visible light photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles modified by pre-oxidized polyacrylonitrile[J]. Catalysis Communications, 2012,26:239-243.
- [21] 武小满, 刘杰. ZnO/GO 复合物的光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2015,43(1):87-89.
WU Xiaoman, LIU Jie. Photocatalytic performance of ZnO/GO composites[J]. New Chemical Materials, 2015,43(1):87-89.
- [22] 张旺玺, 李木森, 王成国. 高平均分子量聚丙烯腈的制备、性能和应用[J]. 高分子通报, 2002(5):49-53.
ZHANG Wangxi, LI Musen, WANG Chengguo. The preparation, performance and application of polyacrylonitrile with high average molecular weight[J]. Polymer Bulletin, 2002(5):49-53.
- [23] 张鑫鑫, 徐莉, 李磊, 等. 微量 Ag₃PO₄ 改性 g-C₃N₄ 的可见光催化活性研究[J]. 河北科技大学学报, 2015,36(3):255-262.
ZHANG Xinxin, XU Li, LI Lei, et al. Study on visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ modified by trace Ag₃PO₄ [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015,36(3):255-262.