

文章编号: 1000-5862(2017)03-0225-04

静电纺丝制备 Ag/ZnO 复合材料及其光催化性能研究

简绍菊^{1,2} 左甜¹ 杨为森¹ 郭晓超¹ 侯豪情^{2*}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建 武夷山 354300;

2. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 以 PVP 为载体, 乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸银(AgNO_3) 为原料, 采用静电纺丝与煅烧相结合的方法制备了一系列银掺杂量不同的 ZnO 复合纳米材料. 用 SEM、FTIR、XRD 对煅烧前后的纤维形貌和结构进行表征. 以刚果红为目标降解物, 考察了煅烧温度和 Ag 掺杂量对 Ag/ZnO 复合纳米纤维的光催化活性的影响. 结果显示, 煅烧温度和 Ag 掺杂量对复合纳米材料的光催化活性影响显著. 600 °C 煅烧 3 h 制得的 Ag 掺杂摩尔分数为 6% 的 Ag/ZnO 复合纳米材料, 经 155 W 紫外灯照射 210 min 后对 $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 刚果红溶液降解率可达 99% 以上. 催化剂重复利用 4 次后对刚果红的催化降解率仍可保持在 94% 以上.

关键词: 静电纺丝; Ag/ZnO; 光催化降解; 刚果红

中图分类号: O 643 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.03.02

0 引言

工业染料通常是自身带有各种显色性基团以芳烃和杂环为母体的有机污染物, 化学稳定性强, 不易生物降解, 具有致癌、致畸、致突变的危害, 是我国目前水生态环境的重大污染源^[1]. 刚果红是众多工业染料的中一种, 为棕红色粉末, 组分复杂, 化学性质稳定, 在水和乙醇中溶解性良好, 在厌氧条件下会被还原成有毒的致癌物质, 对水体环境及人体健康危害巨大^[2-3]. 因此, 对刚果红染料废水的处理具有重大的现实意义. 目前处理染料废水的途径主要有 2 种, 一是分离出显色物质并去除, 二是分解显色物质从而实现脱色及有机物的降解. 半导体光催化技术^[4]是一种能将显色物质分解、能耗低、效率高、无二次污染, 具有广阔应用前景的污水处理技术. 氧化锌(ZnO)是一种廉价的半导体材料^[5], 禁带宽度为 3.2 eV, 纳米 ZnO 在吸收波长较短的紫外光照射下具有光催化活性, 可使有机物分解为二氧化碳、水和无毒的无机物. 但是纯 ZnO 只在紫外区有响应且光生电子-空穴对易复合使其应用受限. 通过光还原沉积法、浸渍光分解法、溶剂热法等对 ZnO 进行半导体耦合、离子掺杂和贵金属沉积等^[6-12]是缩短 ZnO 的禁带宽度及抑制其光生电子-空穴对复合的主要途径. 但这些方法存在一些缺点, 使其应用受到了一

定的限制, 如成本高、工艺复杂且周期长、材料的粒径和形貌不易控制. 电纺丝技术^[13]是一种简单有效的制备具有高比表面积纳米材料的方法, 近年来, 利用静电纺丝技术制备无机氧化物纳米纤维已成为纳米材料研究的新热点^[14-15]. 本文以静电纺丝和煅烧相结合的方法制备了 ZnO 和一系列 Ag 掺杂量不同的 ZnO 复合材料, 以刚果红为目标降解物, 考察了煅烧温度和 Ag 掺杂量对复合材料光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

PVP: 相对分子质量 130 万, 阿法艾莎化学有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 二水合乙酸锌和硝酸银: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水: 实验自制. UV-4100 型号紫外可见分光光度计, 上海美谱达; SC-06 低速离心机, 安徽中佳; DZF-6051 型真空干燥箱, 上海慧泰; 2XZ-4 型旋片式真空泵, 北京中兴; KSL-4200X 高温箱式电阻炉, 沈阳科晶; DF-401S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义予华; LSP01-2A 微量注射泵, 保定兰格; 高压直流电源, 天津东文; MAX155W 紫外灯, 南京三乐.

1.2 Ag/ZnO 复合材料的制备

参照文献[14]制备 Ag/ZnO 复合材料. 银与锌的摩尔比分别为 0%、2%、4%、6% 和 8%. 其中银掺杂

收稿日期: 2016-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(21174058, 21374044), 福建省大学生创新创业训练(201510397033), 福建省科技厅项目(JK2011058), 武夷学院一般项目(XL201301)和武夷学院校级科研基金(XL201402)资助项目.

通信作者: 侯豪情(1958-), 男, 江西鄱阳人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事高分子纳米材料研究. E-mail: hhq2001911@

126.com

量为 2% 的前驱体的煅烧温度分别为 500 °C、600 °C、700 °C。

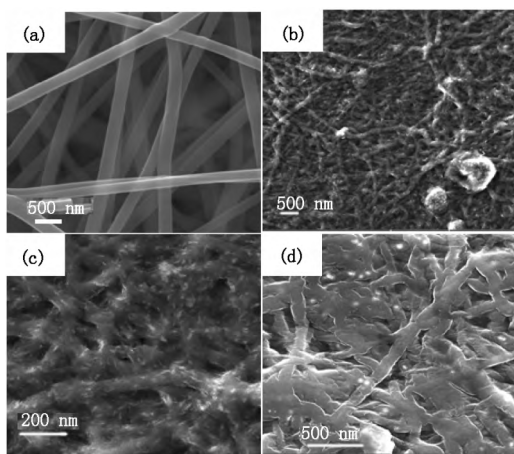
1.3 光催化降解实验

刚果红的最大吸收波长为 491.5 nm, 其吸光度与刚果红标准溶液浓度在 10 ~ 50 mg · L⁻¹ 之间呈线性关系 ($R = 0.9997$)。取 100.0 mL 浓度为 40.00 mg · L⁻¹ 刚果红溶液于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 40 mg Ag/ZnO 复合纳米材料, 避光磁力搅拌 0.5 h, 达到吸附-脱附平衡。随后在磁力搅拌下于 155 W 的紫外灯照射下进行光催化实验, 取样间隔为 30 min, 离心分离, 测定刚果红的吸光度, 计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌分析

图 1 为 AgNO₃/Zn(CH₃COO)₂/PVP 前驱体纳米纤维及其经 500 °C、600 °C 和 700 °C 煅烧得到的产物的 SEM 图。从图 1(a) 可以看出前驱体纳米纤维表面光滑且粗细均匀, 平均直径为 (300 ± 30) nm。经 500 °C (图 1(b)) 和 600 °C (图 1(c)) 高温煅烧后由于载体 PVP 主链、醋酸锌和硝酸银的分解, 纤维表面变得更加粗糙且直径呈下降趋势, 纤维平均直径分别为 (170 ± 20) nm 和 (110 ± 10) nm, 但仍保持良好的纤维状形貌且彼此分离。而 700 °C (图 1(d)) 煅烧得到的纤维由于温度高过产生了较多的粘结。



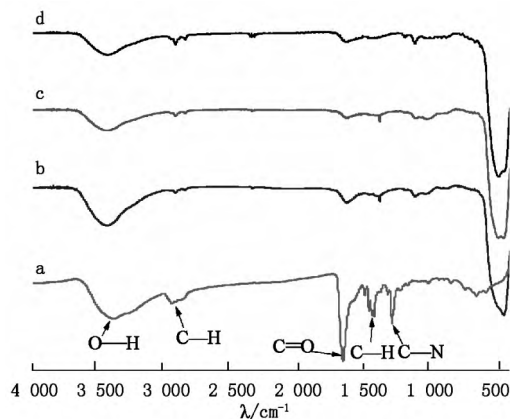
(a) 未煅烧 (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C。

图 1 煅烧前后复合纳米纤维的 SEM 图

2.2 FTIR 分析

图 2 为银掺杂摩尔分数为 2% 的 AgNO₃/Zn(CH₃COO)₂/PVP 复合纳米纤维煅烧前及经 500 °C、600 °C、700 °C 煅烧后的红外光谱图。从图 2 曲线可以看出, 前驱体薄膜中的一OH、C—H、C=O、C—N 以及 C—C 键振动引起的吸收峰分别出现在 3 406 ,

2 952 , 1 660 , 1 419 和 1 292 cm⁻¹ 处。这些吸收峰会因为 PVP 和无机盐在高温煅烧过程分解而减弱或者消失, 且随着煅烧温度的逐渐升高分别在 442 , 468 和 480 cm⁻¹ 处出现了一个很强的 Zn—O 的特征吸收峰, 说明形成了 ZnO 晶体。ZnO 的振动吸收峰随着煅烧温度的升高产生明显的蓝移现象, 这可能是由于随着煅烧温度升高, 纤维直径减小或纳米颗粒尺寸变大所引起。



(a) 未煅烧 (b) 500 °C (c) 600 °C (d) 700 °C。

图 2 前驱体煅烧前后红外光谱图

2.3 XRD 分析

图 3 是不同温度煅烧制得的银的掺杂摩尔分数为 2% 的 Ag/ZnO 复合纳米材料的 XRD 图。由图 3 可知, 在 $2\theta = 31.6^\circ$ (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.7° (102), 56.7° (110), 62.8° (103), 66.5° (200), 67.9° (112), 69.2° (201) 处出现 ZnO 的 9 大结晶峰, 表明制备的产物为纯净的六方晶系纤锌矿结构的 ZnO (参照标准卡片 PDF NO. 65-3 411)。同时还在 $2\theta = 38.1^\circ$ (111), 44.3° (200), 64.4° (220), 77.5° (311) 处出现了 4 个新的归属于面心立方结构 Ag 晶面衍射峰 (参照标准卡片 PDF NO. 04-783)。由此可知复合材料是由纤锌矿结构的 ZnO 和面心立方结构的 Ag 组成的。随着煅烧温度的升高, 衍射峰的位置没有发生明显变化, 只有衍射峰强度提高且峰

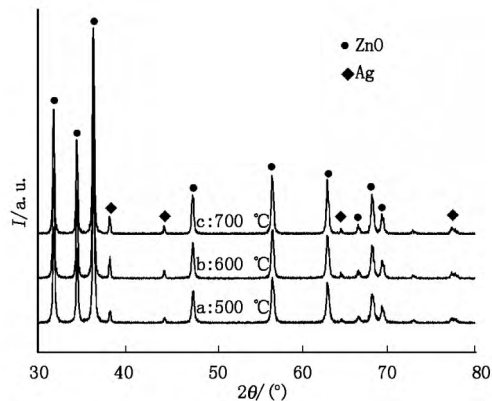


图 3 不同温度煅烧制得的 2% Ag/ZnO 复合材料的 XRD 图

变得越尖锐,说明复合材料结晶更完善。

2.4 光催化性能研究

2.4.1 煅烧温度对光催化活性的影响 不同煅烧温度制得的银的掺杂摩尔分数为 2% Ag/ZnO 对刚果红的降解曲线图见图 4。由图 4 可知 3 种温度煅烧得到的 Ag/ZnO 复合纳米纤维均具有良好的催化降解性能。经紫外光照射催化降解 210 min 后 600 °C 煅烧得到的 Ag/ZnO 复合材料对刚果红的催化效果最好,降解率可达 94%。500 °C、700 °C 煅烧得到 Ag/ZnO 复合材料的降解率分别为 90% 和 89%。可能是由于 600 °C 煅烧使纤维的直径更细,且结晶性能比 500 °C 时的更好,而 700 °C 煅烧时的 Ag/ZnO 复合纳米纤维虽然结晶效果更好,但温度过高导致了大量纤维的粘结和断裂,不利于催化剂对光的吸收,从而导致其光催化效果更差。可见,煅烧温度对 Ag/ZnO 纳米纤维光催化性能有一定的影响。

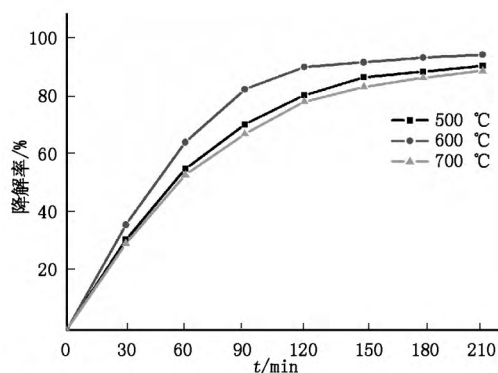


图4 不同煅烧温度制得的 2% Ag/ZnO 纳米纤维的刚果红的紫外光降解图

2.4.2 掺杂量对光催化活性的影响 图 5 为不同银掺杂量的 Ag/ZnO 复合材料对刚果红溶液的光催化降解曲线图。由图 5 可知,刚果红染料本身对紫外光是非常稳定的。经紫外灯照射催化反应 210 min 后,纯氧化锌对刚果红溶液的降解率仅为 64%;银掺杂摩尔分数为 2%、4%、6%、8% 的氧化锌复合纳米纤维在紫外光照 210 min 后,对刚果红溶液的降解率分别为 94.4%、96.7%、99.9%、93.4%。由此可见,Ag 的掺入能显著提高 ZnO 光催化性能,银掺杂摩尔分数为 6% 的 Ag/ZnO 复合材料对刚果红溶液的光催化降解效果最佳,刚果红基本完全矿化。当 Ag 掺杂摩尔分数低于 6% 时,对刚果红的降解率和催化速率随着掺杂量的提高而逐渐提高,这可能是由于沉积在 ZnO 表面的 Ag 颗粒能与 ZnO 形成肖特基势垒,且随着 Ag 掺杂摩尔分数的提高,势垒逐渐增加,从而促进 ZnO 对光生量子数和空穴的分离,降低 ZnO 的禁带宽度,提高了 ZnO 对光的利用率,从而提高了其光催化活性^[16]。而当 Ag 掺杂摩尔分数高于 6% 时,一方面 ZnO 的表面被大量的 Ag 占据,

而 Ag 附近的电子的离域能力强,反而增加了光生电子和空穴的复合;另一方面 ZnO 表面上的 Ag 颗粒会逐渐团聚变大,降低复合材料的表面吸附性能,从而降低了 ZnO 的催化活性^[17]。

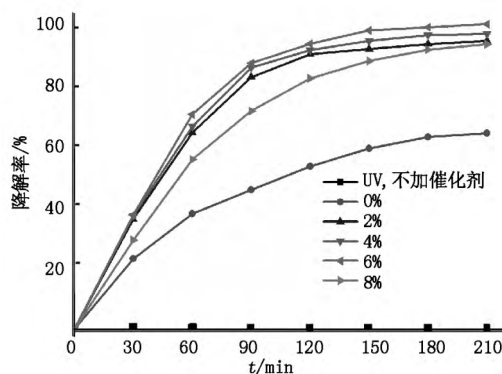


图5 不同银掺杂量的 ZnO 对刚果红的降解曲线图

2.4.3 重复使用性能 图 6 是经 600 °C 煅烧 3 h 制得的含银摩尔分数为 6% 的 Ag/ZnO 的复合材料对刚果红降解的重复使用性能图。由图可知,该催化剂重复 4 次后,催化活性略有下降,但对刚果红溶液的降解脱色率仍保持在 94% 以上,该催化剂具有较高的催化活性和稳定性,具有潜在的应用价值。

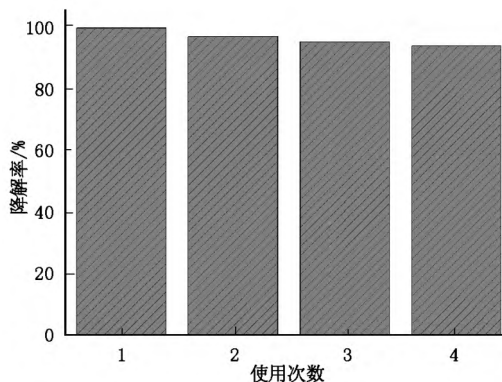


图6 2% Ag/ZnO 的重复使用性能

3 结论

采用静电纺丝技术和煅烧相结合,制备了 Ag/ZnO 的复合纳米纤维,考察了煅烧温度和 Ag 掺杂量对复合材料光催化活性的影响。研究表明,Ag 的掺入能有效提高 ZnO 的光催化活性,煅烧温度和掺杂量对复合材料的催化活性影响显著。600 °C 煅烧 3 h 制得的 Ag 掺杂摩尔分数为 6% 的 Ag/ZnO 在紫外光照射下反应 210 min 对刚果红的降解率可达 99.9%,刚果红染料完全矿化。该催化剂性能稳定,可重复使用,在光催化和紫外线屏蔽等领域具有较好的市场前景。

4 参考文献

- [1] 王雯,谢丽,王帅,等. 钢渣对阴离子染料刚果红的吸附特性和机理 [J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2010, 38(8): 1182-1187.
- [2] Bhaumik M, McCrindle R, Maity A. Efficient removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto interconnected polypyrrole-polyaniline nanofibres [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 506-515.
- [3] Dawood S, Sen T K. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design [J]. Water Research, 2012, 46(6): 1933-1946.
- [4] Dijken A V, Janssen A H, Smitsmans M H P, et al. Size-selective photoetching of nanocrystalline semiconductor particles [J]. Chem Mater, 1998, 10(11): 3513-3522.
- [5] 欧阳林莉, 肖奇, 王志坚, 等. 钴掺杂氧化锌纳米材料的制备、表征及可见光光催化性能研究 [J]. 湖南有色金属, 2010, 26(4): 34-37.
- [6] Anandan S, Vinu A, Sheeja L K L P, et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 266(1/2): 149-157.
- [7] Wang Guiying, Zhang Wenxiang, Lian Honglei, et al. Effect of calcination temperatures and precipitant on the catalytic performance of Au/ZnO catalysts for CO oxidation at ambient temperature and in humid circumstances [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 239(1): 1-10.
- [8] Dong Zhengheng, Lai Xiaoyong, Halpert J E, et al. Accurate control of Multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency [J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1046-1049.
- [9] Zheng Yuanhui, Chen Chongqi, Zhan Yingying, et al. Photocatalytic activity of Ag/ZnO heterostructure nanocatalyst: correlation between structure and property [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(29): 10773-10777.
- [10] Chin Y H, Dagle R, Hu Jianli, et al. Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst [J]. Catalysis Today, 2002, 77(1): 79-88.
- [11] Xiang Qun, Meng Guifang, Zhang Yuan, et al. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing Properties [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 143(2): 635-640.
- [12] 田泽. Ag、Co²⁺ 掺杂 ZnO 中空纤维的制备及其光催化性能 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2012.
- [13] Reneker D, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning [J]. Nanotechnology, 1996, 7(2): 216-223.
- [14] 简绍菊, 杨为森, 林维晟. Ag 掺杂 ZnO 纳米纤维的制备及其光催化性能 [J]. 现代化工, 2015, 35(10): 84-88.
- [15] Lin Dandan, Wu Hui, Zhang Rui, et al. Enhanced photocatalysis of electrospun Ag-ZnO heterostructured nanofibers [J]. Chem Mater, 2009, 21(15): 3479-3484.
- [16] Xu Maowen, Bao Shujuan, Zhang Xigogang. Enhanced photocatalytic activity of magnetic TiO₂ photocatalyst by silver deposition [J]. Materials Letters, 2005, 59(17): 2194-2198.
- [17] 张靖峰, 杜志平, 赵永红, 等. 纳米 Ag/ZnO 光催化剂及其催化降解壬基酚聚氧乙烯醚性能 [J]. 催化学报, 2007, 28(5): 457-462.

The Electrospinning of Ag/ZnO Composite for Catalytic Application

JIAN Shaoju^{1,2}, ZUO Tian¹, YANG Weisen¹, GUO Xiaochao¹, HOU Haoqing^{2*}

(1. College of Ecological and Resource Engineering, Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyi University, Wuyishan Fujian 354300, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: A series of ZnO doped with different amounts of Ag nanocomposite materials were fabricated by using PVP as a carrier, adding silver nitrate and zinc acetate as raw material via electrospinning technique combined with the calcination. The morphology and structure of Ag/ZnO were characterized by scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD). Congo red dye was used as pollutant models, the UV lamp as the light source, to explore the effects of calcination temperature and silver doped amounts on photocatalytic activity of the composite materials. The results show that Ag-6%-doped ZnO obtained at 600 °C for 3 h has the best photolytic efficiency for Congo red. The degradation of 40 mg · L⁻¹ Congo red solution could reach up to 99% under 155 W UV light exposure for 210 min. the degradation rate remains above 94% after being reused for 4 times.

Key words: electrospinning; photocatalysis; Ag/ZnO; congo red

(责任编辑: 刘显亮)