

ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的制备及对甲基橙的无光催化降解

张 熙¹, 李生娟^{2,3}, 索路路², 程志海⁴, 丁剑锋²

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093;
3. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444; 4. 上海电力学院 能源与机械工程学院, 上海 200090)

摘要: 以碳纳米管(CNTs)、纳米 ZnO/Zn 复合粉体和造孔剂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为原料,通过超声分散、真空抽滤、焙烧的方法制备 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构.利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和拉曼光谱仪对样品的微观结构及成分进行表征.结果显示,样品内部存在大量的连通孔,ZnO/Zn 复合粉体均匀分散于CNTs所构筑多孔结构的孔隙中.在多孔复合结构的制备过程中,ZnO 晶体结构未发生变化也无杂质生成.多孔复合结构对模拟污染物甲基橙的暗室催化降解结果证明,由于独特的孔结构存在和 ZnO 与 CNTs 的协同作用,使得样品在 80 min 时对甲基橙的降解率达 99.9%.

关键词: 多孔复合结构; ZnO/Zn 纳米粉体; 无光催化降解; 碳纳米管

中图分类号: TB 3333 **文献标志码:** A

Synthesis of ZnO/Zn/CNT 3D Porous Composite Structure and the Light-free Catalytic Degradation of Methyl Orange

ZHANG Xi¹, LI Shengjuan^{2,3}, SUO Lulu², CHENG Zhihai⁴, DING Jianfeng²

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;
4. College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs), ZnO/Zn nanopowder and pore-forming agent polymethyl methacrylate (PMMA) microparticles were treated by ultrasonic dispersion, filtration and calcinations to prepare ZnO/Zn/CNT porous composite structures. The as-prepared samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy disperse spectroscopy (EDS) and Raman spectroscopy. The characterization results show that a large number of pore structures exist within the sample and the ZnO/Zn composite powder is embedded in the pores interwoven by CNTs. In addition, the crystal structure of ZnO nanorods does not change in the preparation of ZnO/Zn/CNT porous composite structure. The degradation experiments show that because of the existence of the pore structure and the synergy of ZnO with CNTs, the degradation

收稿日期: 2015-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51402192); 沪江基金资助项目(B14006)

第一作者: 张 熙(1991-),男,硕士研究生.研究方向:多孔碳材料制备. E-mail:1011819640@qq.com

通信作者: 李生娟(1975-),女,副教授.研究方向:纳米材料的制备及应用. E-mail:lsjmoon@163.com

rate of methyl orange is about 99.9% after 80 minutes reaction.

Keywords: porous composite structure; ZnO/Zn nanopowder; light-free catalytic degradation; CNTs

氧化锌(ZnO)是一种典型的直接带隙宽禁带半导体材料,在常温下禁带宽度是 3.37 eV,同时它的激子束缚能为 60 meV^[1].它有特殊的导电、导热性能,化学性能也非常稳定,同时作为一种短波长发光器件具有较高的稳定性.基于其半导体特性和特殊的表面特性,ZnO除了应用在光电子技术、生物工程、信息技术之外,纳米 ZnO 由于其独特的尺寸结构在降解方面具有很高的催化效果,近年来被广泛用于处理纺织和造纸行业的染料废水^[2-5].纳米 ZnO 以其形态的不同分为 ZnO 纳米颗粒、纳米棒和纳米线等^[6-8],然而通过不同基底制备的纳米 ZnO 的降解性能都有所差异,而且由于纳米 ZnO 的小尺寸形貌特点,在催化过程中由于过滤设备的局限性,很难实现循环再利用.对污染物的降解作用主要是基于纳米 ZnO 的光催化作用,在紫外光或者其他特殊光源的激发下会产生大量的电子空穴对,电子和空穴会催化降解有机物^[9-10].王久亮^[11]通过实验的方法揭示了纳米 ZnO 的催化机制和纳米颗粒的小尺寸效应与量子效应,以及表面丰富的吸附氧和结构缺陷之间的内在关系.曹萍等^[12]制备的 N 掺杂纳米 ZnO/聚氯乙烯复合材料降解甲基橙溶液的实验结果表明,复合材料高光催化效率的原因是在降低空穴电子复合效率的同时还拓宽了光谱响应范围.吴明霞等^[13]通过水解纳米锌量子点制备了含纳米 ZnO 的固体产物,此结构在紫外光的照射下,对甲基橙溶液有良好的催化效果.洪勇等^[14]通过水解滚压震动研磨得到的锌纳米颗粒得到 ZnO 纳米棒及金属 Zn 纳米颗粒组成的独特的杂化纳米结构,并探讨了水解时间对其光催化效果的影响.然而,太阳光中紫外光是非常有限的,所以利用太阳光对废水中的污染物进行大规模的降解是很难实现的.制备出一种不需要光的激发,就可以在管道内对废水中的有机污染物进行降解的材料是很有必要的.研究表明,纳米 ZnO 作为一种具有宽禁带宽度的半导体,同时也是一种具有压电效应的纳米材料^[15],当 ZnO 纳米棒受到外力作用时,内部就会产生电极化现象,同时在两个表面上产生符号相反的电荷.利用这一独特的性能,ZnO 纳米棒已经运用到纳米压电器件纳米设备等领域^[16].Li 等^[17]将 ZnO 与 CNTs 制备得到的 ZnO/CNTs 复合膜在暗室条件下对亚甲基

蓝溶液进行降解,实验发现在外力的作用下,由于压电效应纳米 ZnO 的表面同样会产生电子空穴对,从而可以对亚甲基蓝具有良好的催化效果.

本文利用 CNTs、ZnO/Zn 复合粉体为原料,采用 PMMA 微球为造孔剂,通过超声分散、真空抽滤和低温焙烧等工艺制备出了 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构,利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和拉曼光谱仪对样品的微观结构及成分进行了详细表征,并比较了 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构、ZnO/Zn/CNT 薄膜和 CNTs 多孔结构在暗室条件下对甲基橙溶液的降解效果.

1 实验部分

1.1 纳米 ZnO/Zn 复合粉体的制备

首先将滚压振动研磨法制备得到的纳米 Zn 粉^[18-19]和去离子水分别放入两个三口烧瓶中,分别用电热套加热,待水沸腾后,由氩气携带水蒸气进入放置 Zn 粉的烧瓶进行水解反应.纳米 Zn 的预设温度为 280 °C,反应时间 2 h.

1.2 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的制备

称取一定质量比的 CNTs、PMMA 微球和 ZnO/Zn 复合粉体加入到无水乙醇中,在超声组合反应系统中,超声分散 20 min,使得 CNTs、PMMA、ZnO/Zn 均匀分散至无水乙醇之中,然后通过真空抽滤将无水乙醇过滤,得到 ZnO/Zn/CNT/PMMA 块状混合固体,将得到的块状固体放入真空干燥箱内常温下干燥.取出后放入管式炉中,在空气中以 5 °C/min 升温至 400 °C 保温 2 h,自然冷却至室温.PMMA 微球全部去除,最终得到多孔复合结构.同样以抽滤的方法,分别制备纯 CNTs 多孔结构和 ZnO/Zn/CNT 薄膜.在本实验中所采用的 PMMA 微球的平均粒径为 17 μm.

1.3 催化降解实验

以甲基橙溶液为模拟污染物,实验在室温及暗室条件下进行.取 3 份 50 ml 浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液,分别加入 CNTs 多孔结构、ZnO/Zn/CNT 薄膜、ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构,CNTs 多孔结构和 ZnO/Zn/CNT 复合结构中 CNTs 的量保持

一致,将烧杯置于暗箱之中,磁力搅拌进行降解实验,每 10 min 取样检测甲基橙浓度,浓度检测在 UV-1700 紫外-可见分光光度计上进行检测,吸光波长为 464 nm(甲基橙最大吸收波长)。

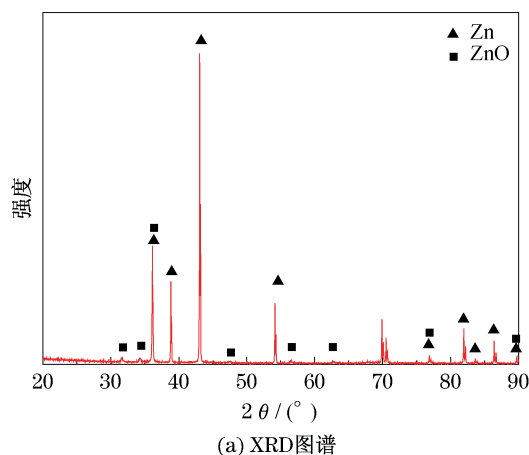
1.4 样品表征

采用 Bruker 公司 D-8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,采用 FEI 公司 Quanta450 场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌分析,采用 HORIBA Scientific 公司的 LabRAM HR Evolution 型高分辨拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 水解产物的成分及形貌分析

图 1(a)为水解得到的 ZnO/Zn 复合粉末的 XRD 图谱。由图 1(a)可知,图中出现了 Zn 与 ZnO 的衍射峰。比较衍射峰位置和强度可知,ZnO 的衍射峰位置和强度与粉末衍射标准联合委员会(JCPDS) No. 361451 的衍射数据一致,Zn 的衍射峰位置和强度与 JCPDS 标准卡片 No. 040831 的衍射数据一致,证明水解产物中含有 ZnO 和未水解完全的 Zn。ZnO 为密排六方结构,结晶性良好。图 1(b)为通过水解得到的纳米 ZnO/Zn 复合结构的 SEM 图。从图 1(b)可以看出,在 Zn 表面有大量的 ZnO 纳米棒和纳米线相互交联。图 1(b)右上角为高倍率 ZnO 纳米棒,从图中可以看出,通过水解法得到的 ZnO 纳米棒形貌较好,且长径比较大,约为 70。在高温条件下,Zn 与水蒸气反应会在表面长出形貌较好的棒状 ZnO,从而得到复合结构。



2.2 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的成分和形貌分析

图 2(a)(见下页)为 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的 XRD 图谱。图谱中 ZnO 和 Zn 的衍射峰的位置与强度均与标准 JCPDS 卡相对应, 2θ 等于 26° 位置为 CNTs 的(002)衍射峰^[20]。说明在制备复合结构的过程中,ZnO/Zn 均匀分散到了 CNTs 中,并无其他杂质生成,且 ZnO 晶体结构也没有发生变化。图 2(b)(见下页)为它的 EDS 能谱,从中可以看出,此结构中只有 C, Zn 和 O 元素存在,与 XRD 分析结果一致,经计算 ZnO 与 Zn 的摩尔比大致为 1 : 3。

图 3(见下页)为 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构断面的 SEM 图。从图 3(a)可以清晰地看到内部均匀分布着大量的蜂窝状孔结构,从图 3(b)中可以看到大孔的直径约为 $17\ \mu\text{m}$,与所采用造孔剂 PMMA 微球的平均直径相当。说明在焙烧过程中 PMMA 微球的热解并没有引起通过超声分散开的 CNTs 构建成的大孔的坍塌,从而在内部产生了大量的孔,而且大孔之间的孔壁由 CNTs 之间相互编织缠绕,且存在大量的孔隙。在本实验中利用无水乙醇为溶剂,采用超声分散法对 CNTs 进行分散。超声作用可以在溶液中形成微小泡并瞬间爆破,产生大能量的冲击波对周围 CNTs 团簇起作用,使通过范德华力粘结在一起的团簇撕裂,同时通过在溶液中形成空化作用产生局部高温,将 CNTs 之间的连接打开^[21]。在分散 CNTs 的同时,超声作用也会使掺入其中的 PMMA 微球或 ZnO/Zn 均匀分散开。快速抽滤使得 CNTs 再次交联重新构建,同时将掺杂在里面的 PMMA 微球或 ZnO/Zn 颗粒包裹在里面,通

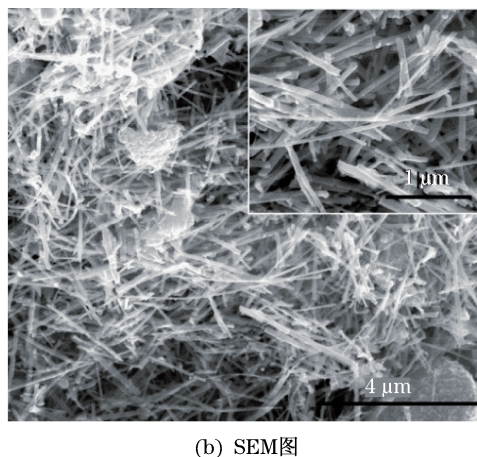


图 1 ZnO/Zn 粉末的 XRD 图谱和 SEM 图

Fig.1 XRD spectrum SEM images of ZnO/Zn powder

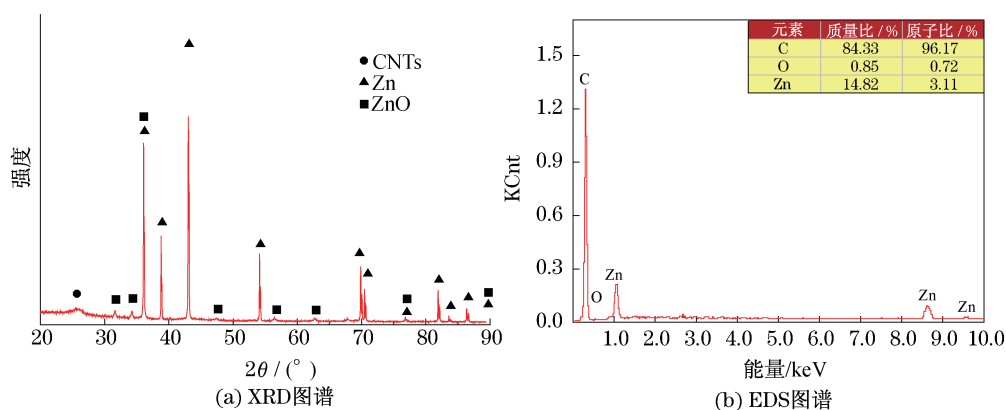


图2 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的 XRD 图谱和 EDS 图谱

Fig.2 XRD and EDS spectrum of the ZnO/Zn/CNT 3D porous composite structure

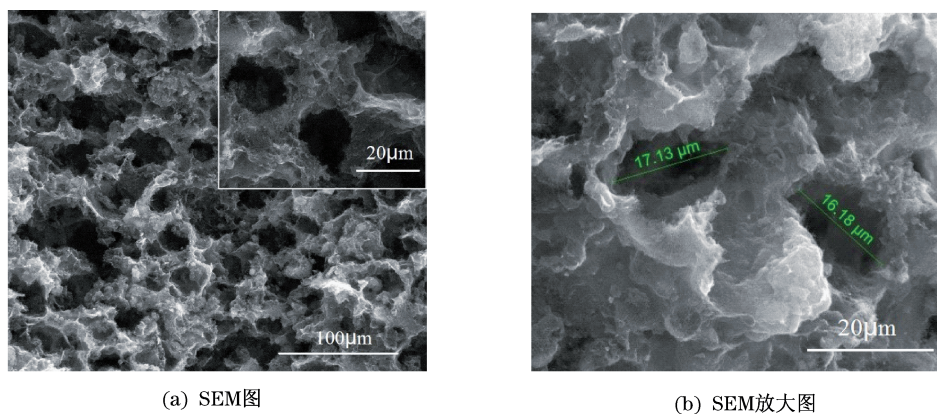


图3 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构 SEM 图

Fig.3 SEM images of the ZnO/Zn/CNT 3D porous composite structure

过焙烧后 PMMA 微球热解被去除,留下了大量的大孔隙,同时还会使掺入的部分 ZnO/Zn 暴露在大孔壁上.这种特殊的孔壁形式使得这些大孔之间是相互连通的,这种连通性的孔结构允许大分子在其中自由通过,因而此多孔复合结构在污水处理等方面具有潜在的应用价值.

2.3 ZnO/Zn/CNTs 三维多孔复合结构拉曼光谱分析

图4是纯 CNTs 和 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的拉曼图谱,CNTs 的 D 峰在 $1\,310\sim 1\,350/\text{cm}$,G 峰在 $1\,580\sim 1\,600/\text{cm}^{[22]}$.D 峰和 G 峰之间的强度比,即 D/G,反映了 CNTs 中所含有缺陷的情况.D/G 的值越小说明 CNTs 中所含有的缺陷越少.在本实验中是通过超声分散和高温焙烧的方法制备的 CNTs 多孔结构和 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构,从图中可以看出,经过超声和焙烧 CNTs 的 D/G 的值都增加,说明超声作用和焙烧使得 CNTs 中的缺陷有所增加.

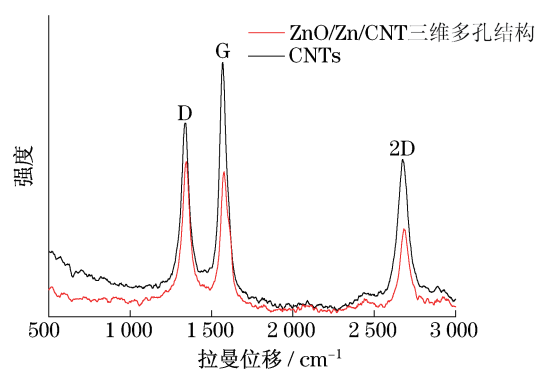


图4 纯 CNTs 和 ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构的拉曼图谱

Fig.4 Raman spectra of pure CNTs and the ZnO/Zn/CNT 3D porous composite structure

2.4 多孔复合结构暗室催化降解实验

图5为不同样品对模拟污染物甲基橙溶液的降解曲线,纵坐标为降解率是初始浓度 C_0 和 t 时刻检测浓度 C_t 的差与初始浓度的比值,即 $\{(C_0 - C_t)/C_0\} \times 100\%$.从图中可以看出,ZnO/Zn/CNT

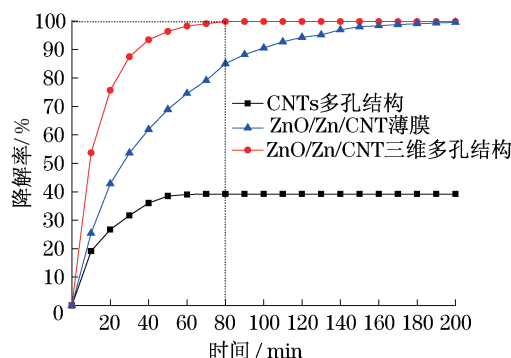


图5 不同样品对甲基橙降解效果曲线

Fig.5 Degradation of MO for the CNTs porous structure, ZnO/Zn/CNT 3D porous structure and ZnO/Zn/CNT film

三维多孔复合结构对甲基橙的降解速度最快,在80 min就能达到99.9%。ZnO/Zn/CNT 薄膜虽然也对甲基橙的降解达到99%,但是用的时间却是三维多孔复合结构的2.5倍,添加纯的CNTs多孔结构的甲基橙的浓度变化率最小仅为39%。这是由于纯的CNTs多孔结构对甲基橙只有吸附作用^[21],所以随着时间的推移,CNTs表面的吸附位逐渐较少,对甲基橙的吸附速率逐渐减慢,当达到吸附平衡时,甲基橙浓度不再发生变化。此前研究工作中^[17]发现ZnO作为压电材料在受到外力的作用下会发生变形,产生电子空穴对,利用电子空穴对的氧化作用在无光的条件下可以实现对有机污染物进行降解。ZnO/Zn/CNT 薄膜中由于引入了CNTs,使得ZnO/Zn均匀分散在薄膜中,当溶液冲击薄膜时,由于溶液强大的冲击作用,使得薄膜产生了形变,从而使得分散在其中的大量的ZnO棒发生形变,产生了大量的电子空穴对,从而对甲基橙有催化降解作用。ZnO/Zn/CNT 三维多孔复合结构中不仅存在PMMA微球造出的大孔结构,而且大孔的孔壁是由CNTs编织交联而成的网状结构,通过超声分散作用,大量的ZnO棒被编织到孔壁之中,同时存在少部分裸露在孔壁表面。被编织在孔壁中的ZnO纳米棒与CNTs相互作用会使ZnO纳米棒变形,从而产生部分电子空穴对,而且由于大量大孔的存在,使得复合结构具有更好的压缩性能。当受到溶液冲击作用时,多孔复合结构会发生弹性形变,使嵌在其中的ZnO棒产生形变,进而出现大量的电子空穴对。此外构成孔壁的CNTs具有较大的比表面积和不同层次的孔径结构,可以吸附溶液中的氧和有机物分子,使甲基橙分子在此多孔结构的孔隙内聚集,从而使得大量的甲基橙分子聚集在ZnO棒周围。而且CNTs

也是电子的良好导体^[23-24],降低了ZnO纳米棒表面的电子积累,从而降低了空穴与电子的复合几率,提高了催化降解效果。多孔复合结构中大孔的存在可以使液体更容易穿过多孔结构,从而增加了甲基橙分子与ZnO的接触并被降解的几率。所以总体看来,三维多孔复合结构由于大孔的存在和CNTs与ZnO/Zn的协同作用,使得对甲基橙的降解效果达到更优。

3 结 论

a. 以CNTs为孔支持材料,采用PMMA微球为造孔剂,添加振动研磨结合低温水解法制备的ZnO/Zn纳米颗粒,通过超声分散、真空抽滤和低温焙烧的方法,成功制备出ZnO/Zn/CNT三维多孔复合结构。

b. 通过SEM,XRD,EDS表征表明此结构中存在大量的连通孔隙,且ZnO/Zn纳米颗粒均匀分散在多孔结构之中,而且在制备样品的过程中,无杂质生成,ZnO晶体结构未发生变化。

c. 样品在暗室条件下,对甲基橙溶液的催化降解实验表明,由ZnO纳米棒的受力变形产生载流子,在CNTs的吸附作用、良好的导电性与变形性的协同作用下,使得此结构在室温无光的条件下对甲基橙具有很好的降解效果,从而在管道废水处理中具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] LOOK D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 80(1/3): 383-387.
- [2] LI Y, MENG G W, ZHANG L D, et al. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties [J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(15): 2011-2013.
- [3] MAKINO T, CHIA C H, TUAN N, et al. Room-temperature luminescence of excitons in ZnO/(Mg, Zn) O multiple quantum wells on lattice-matched substrates [J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(7): 1632-1634.
- [4] MURRAY J H, SOTIRIS E P. Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(3/4): 305-312.
- [5] 韩光强,王树林,陈星建,等.氧化锌纳米材料的机械法制备及其光学性能研究[J].上海理工大学学报, 2008, 30(6): 573-577.

- [6] Sigircika G, Erkenb O, TUKEN T. Electrosynthesis of ZnO nanorods and nanotowers; morphology and X-ray absorption near edge spectroscopy studies[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 340: 1–8.
- [7] 薄小庆, 刘唱白, 何越, 等. 多孔纳米棒氧化锌的制备及其气敏特性[J]. *材料工程*, 2014, 42(8): 86–89.
- [8] 鲍艳, 张永辉, 马建中, 等. 一维纳米氧化锌的制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(2): 103–112.
- [9] WAN Q, WANG T H, ZHAO J C. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(8): 083105.
- [10] HERRMANN J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 115–129.
- [11] 王久亮. 纳米氧化锌的制备、表征和光催化性能分析[J]. *材料导报*, 2012, 26(19): 59–62.
- [12] 曹萍, 白越. N 掺杂纳米 ZnO/聚氯乙烯复合材料的制备和光催化性能[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(3): 213–215.
- [13] 吴明霞, 王树林, 丁浩冉, 等. 水解锌纳米结构对甲基橙的光催化降解[J]. *化工学报*, 2008, 59(4): 1016–1021.
- [14] 洪勇, 王树林, 李来强, 等. Zn 纳米粒子/ZnO 纳米棒的光催化降解特性[J]. *上海理工大学学报*, 2010, 32(2): 159–162.
- [15] ZHAO M H, WANG Z L, MAO S X. Piezo electric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(4): 587–590.
- [16] JUNG D Y, BAEK S H, HASAN M R, et al. Performance-enhanced ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on double-sided stainless steel foil[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 641: 163–169.
- [17] LI S J, ZHANG M, GAO Y L, et al. ZnO-Zn/CNT hybrid film as light-free nanocatalyst for degradation reaction [J]. *Nano Energy*, 2013, 2(6): 1329–1336.
- [18] WANG S L, LI S J, DU Y C, et al. Nanostructural evolution of Zn by dry roller vibration milling at room temperature[J]. *Progress in Natural Science*, 2006, 16(4): 441–444.
- [19] 陈星建, 王树林, 丁浩冉, 等. 水解锌制备 Zn/ZnO 纳米结构及其光学性能研究[J]. *材料导报 B*, 2011, 25(2): 134–137.
- [20] BELIN T, EPRON F. Characterization of carbon nanotubes; a review [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 119(2): 105–118.
- [21] 陈北明, 杨德安. 聚合物基复合材料制备中碳纳米管的分散方法[J]. *材料导报*, 2007, 21(8): 99–101.
- [22] WANG X L, LU J L, XING B S. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes; influence of adsorbed organic matter[J]. *Environmental science & technology*, 2008, 42(9): 3207–3212.
- [23] WOAN K, PYRGIOTAKIS G, SIGMUND W. Photocatalytic carbon nanotube-TiO₂ composites[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 2233–2239.
- [24] ZHANG F J, CHEN M L, OH W C, et al. Photoelectrocatalytic properties of Ag-CNT/TiO₂ composite electrodes for methylene blue degradation [J]. *New Carbon Materials*, 2010, 25(5): 348–356.

(编辑:董伟)