

热褪火温度对ZnO纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料催化性能的影响

周 隋, 张 博, 柳晓松, 宋柯呈, 刘哲豪, 罗 沙*

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨
Email: zs13986770611@126.com, *luo.sha.85@163.com

收稿日期: 2021年4月22日; 录用日期: 2021年5月19日; 发布日期: 2021年5月26日

摘 要

本文采用溶胶-凝胶-水热法在活性炭纤维基底上制备了定向生长的ZnO纳米棒阵列, 通过快速热褪火方式对该复合催化剂进行改性处理, 利用扫描电子显微镜、X射线衍射、氮气物理吸附等手段分析了改性前后催化剂的形貌及结构特征, 同时考察了催化剂对亚甲基蓝的暗吸附和光催化效率。研究表明, 快速热褪火处理显著提高了ZnO纳米棒阵列/活性炭纤维的暗吸附和光催化性能。当热褪火温度为450℃时, 经120 min暗吸附和40 min光催化反应后该催化剂对亚甲基蓝的总去除率高达95.8%。

关键词

快速热褪火, 氧化锌, 纳米棒阵列, 暗吸附, 光催化

Effect of Thermal Annealing Temperature on the Catalytic Performance of ZnO Nanorod Array/Activated Carbon Fiber Composites

Sui Zhou, Bo Zhang, Xiaosong Liu, Kecheng Song, Zhehao Liu, Sha Luo*

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang
Email: zs13986770611@126.com, *luo.sha.85@163.com

Received: Apr. 22nd, 2021; accepted: May 19th, 2021; published: May 26th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 周隋, 张博, 柳晓松, 宋柯呈, 刘哲豪, 罗沙. 热褪火温度对 ZnO 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料催化性能的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(5): 618-624. DOI: 10.12677/ms.2021.115072

Abstract

The ZnO nanorod arrays were assembled on the activated carbon fibers by combining sol-gel with a hydrothermal method, and rapid thermal annealing was used to modify the composite catalysts. The structural characteristics of the catalysts were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and nitrogen physisorption, and meanwhile the dark adsorption and photocatalytic efficiency of the catalysts for methylene blue were investigated. The results showed that the dark adsorption and photocatalytic performance of the ZnO nanorod arrays/activated carbon fibers were significantly improved by rapid thermal annealing. When the thermal annealing temperature was 450 °C, the total removal efficiency of methylene blue on the catalyst reached 95.8% after 120 min of dark adsorption and 40 min of photocatalytic reaction.

Keywords

Rapid Thermal Annealing, Zinc Oxide, Nanorod Array, Dark Adsorption, Photocatalysis

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

ZnO 纳米棒阵列(NRAs)具有有序的取向结构、明显的表面效应和量子尺寸效应[1], 其优良的光催化降解能力使该材料在水污染处理领域具有广阔的应用前景[2]。但是, 光催化过程中光生电子 - 空穴的快速复合会导致 ZnO 催化剂较低的量子效率和光催化效率, 并且 ZnO 粉体使用后难以回收[3], 容易造成环境的二次污染。鉴于此, 本文以活性炭纤维(ACFs)为基底, 采用溶胶 - 凝胶 - 水热合成法在 ACFs 基底上直接生长 ZnO 纳米棒阵列, 不仅可以解决 ZnO 催化剂的回收问题, 同时由于炭材料本身发达的孔隙结构和良好的吸附性能可以为 ZnO 催化剂提供高浓度的反应环境, 从而提高其光催化反应效率[4]。

为了进一步提高催化剂的光催化性能, Lin 等[5]通过比较快速热退火与传统热退火工艺对 TiO₂ 纳米管性能的影响, 发现快速热退火能够改变 TiO₂ 材料内部氧缺陷含量, 降低光生电子与空穴的复合率; Jan 等[6]采用快速热退火方式对 ZnO 材料的本征缺陷结构进行调控, 发现其对甲基橙和亚甲基蓝的光催化降解能力均有所提高。因此, 本文采用快速热退火方式对 ZnO 纳米棒阵列/活性炭纤维(ZnO NRAs/ACFs)复合材料进行热处理, 研究了热退火温度对材料性能的影响规律。通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、氮气物理吸附等手段对热退火处理前后催化剂的形貌及结构特征进行表征; 并以亚甲基蓝为模型污染物, 探究了 ZnO NRAs/ACFs 复合催化剂的暗吸附性能和光催化性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

试剂: 浓盐酸, 乙二醇甲醚, 乙醇胺, 醋酸锌, 硝酸锌, 六次甲基四胺, 无水乙醇, 亚甲基蓝, 所有化学试剂均为分析纯。

仪器: 扫描电子显微镜(Quanta 200, 荷兰), X 射线衍射仪(D/MAX 2200, 日本), 全自动比表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2020, 美国), 紫外 - 可见分光光度计(TU 1950, 北京普析, 中国)。

2.2. 催化剂制备

ZnO 纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料的制备包括活性炭纤维的预处理、ZnO 种子层的制备、ZnO 纳米棒阵列的制备以及快速热退火过程。活性炭纤维(ACFs, 秦皇岛紫川, 3 cm × 3 cm)经(1 + 9)盐酸处理、水洗、500℃焙烧后备用。首先将 0.15 mol/L 的醋酸锌溶于 50 mL 乙二醇甲醚中, 再加入 0.15 mol/L 的乙醇胺, 60℃下以 400 r/min 的速率搅拌 30 min 后形成溶胶, 采用浸渍提拉法将所得溶胶均匀涂覆在 ACFs 表面, 经 80℃干燥 2 h、500℃焙烧 10 min, 形成 ZnO 种子层/活性炭纤维材料, 记为 ZnO SLs/ACFs。然后将 0.025 mol/L 硝酸锌与 0.025 mol/L 六次甲基四胺溶液混合均匀后转移至聚四氟乙烯内衬的反应釜, 再将涂覆 ZnO 种子层的 ACFs 垂直浸渍于反应釜中, 于 95℃水热反应 4 h, 冷却后过滤, 用去离子水和无水乙醇各洗涤 5 次, 再置于 95℃干燥 2 h 后得到 ZnO 纳米棒阵列/活性炭纤维复合催化剂, 记为 ZnO NRAs/ACFs。最后采用快速热退火将制得催化剂在 N₂ 气氛下于不同温度热处理 10 min, 得到 ZnO NRAs/ACFs-T 复合材料, 其中 T 表示热处理温度。

2.3. 催化剂表征

将超声处理后的样品用导电胶粘贴到样品台上, 进行镀金处理, 在扫描电子显微镜上进行样品形貌观测。利用 X 射线衍射仪表征样品的晶体学特征, 测试条件为 Cu K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 10°~80°。吸附测试前, 样品在真空条件下于 200℃脱气 2 h, 然后在 77 K 下进行氮吸附和解吸测量。

2.4. 光催化性能测试

以低压汞灯(365 nm, 8 W)为紫外光源, 在石英/玻璃夹套式间歇反应器中进行亚甲基蓝的光催化降解实验。首先将 0.02 g ZnO NRAs/ACFs 催化剂加入到 250 mL 5 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 25℃下避光磁力搅拌 120 min, 以达到吸附 - 脱附平衡。然后在紫外光照下进行亚甲基蓝的光催化降解, 反应时间为 40 min, 利用紫外 - 可见分光光度计检测暗吸附阶段和光催化阶段亚甲基蓝的浓度变化。

光催化降解效率以公式

$$\eta = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100\%$$

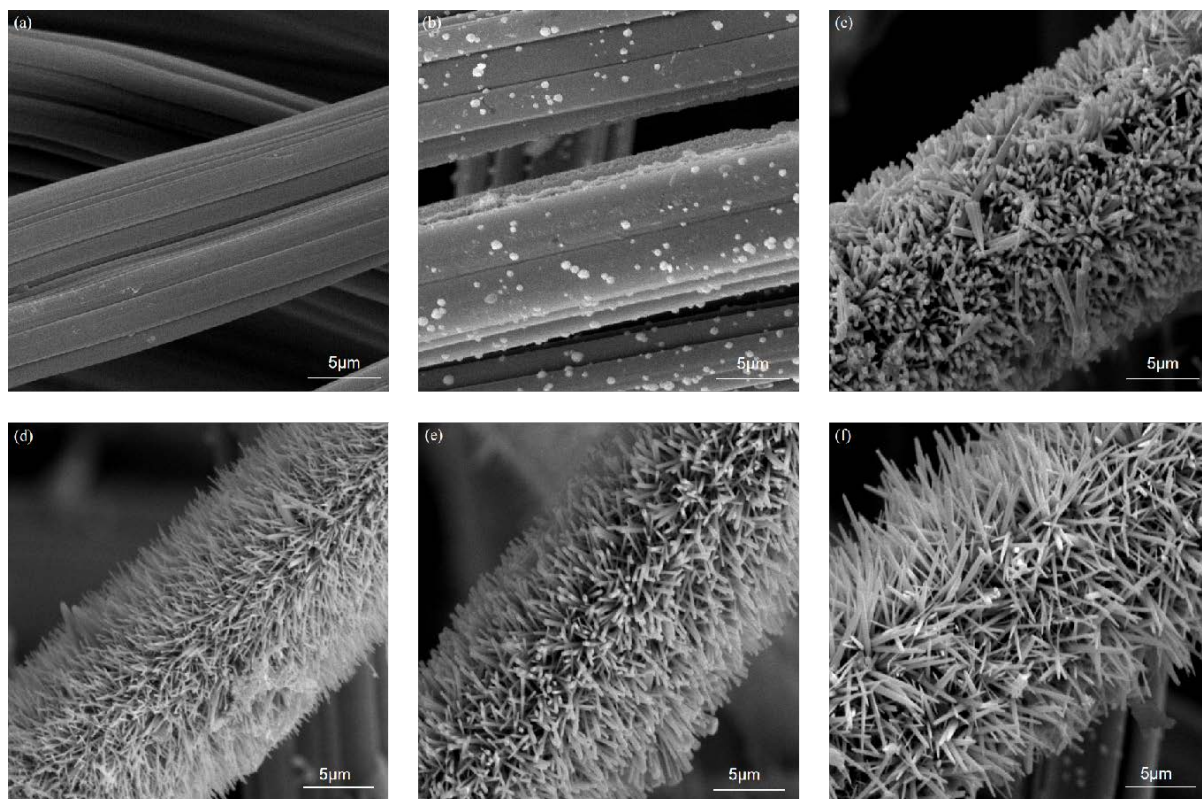
计算, 其中 η 表示光催化降解效率, C_t 表示 40 min 光催化反应后亚甲基蓝的浓度, C_0 表示 120 min 暗吸附结束时亚甲基蓝的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 分析

图 1 为 ACFs、ZnO 种子层/活性炭纤维(ZnO SLs/ACFs)、ZnO NRAs/ACFs 以及经不同热退火温度处理的 ZnO NRAs/ACFs-T 复合催化剂的 SEM 图。可以看出, 预处理后的 ACFs 表面光滑、不含杂质(图 1(a)); 溶胶 - 凝胶反应过程中适宜的醋酸锌浓度(0.15 mol/L)有利于 ZnO 成核过程的平稳进行, ACFs 表面均匀分布着粒径均一、“种子”状的单分散微球(图 1(b)); 水热反应过程中, ZnO 沿着 ACFs 的 c 轴方向均匀、有序地生长成棒状结构, 其棒径约为 200 nm, 棒长在 3.0 μ m 左右, 长径比约为 15:1 (图 1(c)); 经快速热退火处理, ZnO 的截面由“六方”向“锥形”转变, 且随着热退火温度的提高, ZnO 的长径比逐渐增加(图 1(d)~(f))。由此可以推断 ZnO NRAs/ACFs 复合材料的生长机理(图 2), ZnO 首先在 ACFs 表面形成颗粒状种子层(溶胶 - 凝胶过程), 然后通过晶格重排作用形成 ZnO 纳米棒(水热过程), 最后经快速热退火

处理形成高长径比“锥形”结构。



(a) ACFs; (b) ZnO SLs/ACFs; (c) ZnO NRAs/ACFs; (d) ZnO NRAs/ACFs-350; (e) ZnO NRAs/ACFs-450; (f) ZnO NRAs/ACFs-550

Figure 1. SEM images of different materials

图 1. 不同材料的 SEM 图像

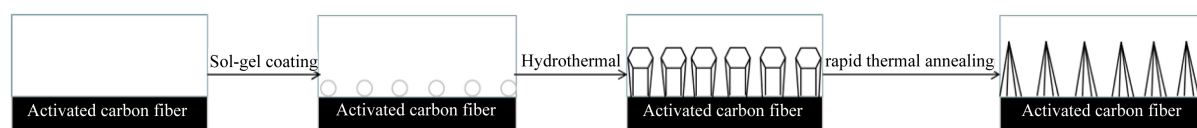


Figure 2. Growth mechanism of ZnO NRAs/ACFs composite catalysts via rapid annealing treatment

图 2. 经快速热退火处理的 ZnO NRAs/ACFs 复合催化剂生长机理

3.2. XRD 分析

图 3 为 ACFs、ZnO NRAs/ACFs 以及 ZnO NRAs/ACFs-T 催化剂的 XRD 图。由图可知，ZnO NRAs/ACFs 复合材料除 ACFs 的衍射峰以外，在 31.7° 、 34.4° 、 36.2° 、 47.5° 、 56.5° 、 62.8° 、 67.9° 还出现了明显的特征衍射峰，分别对应着六方纤锌矿 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面(标准 JCPDS 卡片 36-1451)。从图 3 还可以看出，经快速热退火处理后的材料衍射峰强度明显增强，峰形更加尖锐，表明快速热退火处理对样品的晶型发育以及结晶度提高具有促进作用。

3.3. 氮气物理吸附分析

图 4 为 ACFs、ZnO NRAs/ACFs 以及 ZnO NRAs/ACFs-T 催化剂的比表面积测试结果。可以看出，相较于 ACFs 材料($951 \text{ m}^2/\text{g}$)，经溶胶-凝胶-水热法制得的 ZnO NRAs/ACFs 复合催化剂比表面积明显下

降($505 \text{ m}^2/\text{g}$), 这是由有序生长的 ZnO 纳米棒堵塞 ACFs 的微孔结构所致。经 N_2 气氛下快速热退火处理的 ZnO NRAs/ACFs 催化剂, 比表面积有所提高, 且随着热退火温度由 350°C 提高到 550°C , 样品的比表面积由 $585 \text{ m}^2/\text{g}$ 增加至 $684 \text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是由于热退火处理使得 ZnO NRAs/ACFs 材料中吸附的高沸点物质不断分解逸出, ACFs 孔道重新打开所致。

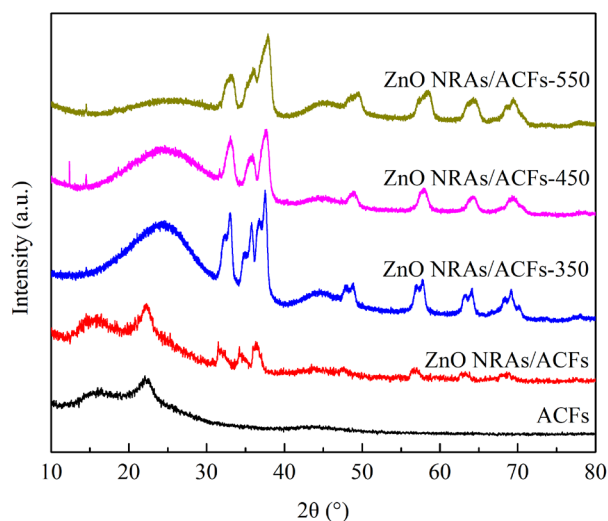


Figure 3. XRD patterns of different materials
图 3. 不同材料的 XRD 图

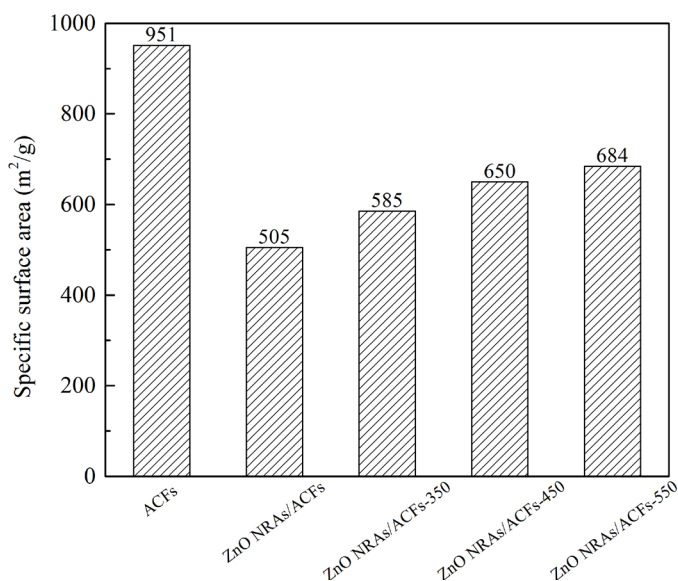


Figure 4. Specific surface area of different materials
图 4. 不同材料的比表面积

3.4. 光催化降解分析

亚甲基蓝在紫外光照下的光解作用可以忽略不计, 同时炭基底会抑制光催化反应中 ZnO/C 材料光腐蚀现象的发生[7], 因此本文在研究过程中对光解以及光腐蚀作用不予考虑。多相催化剂上有机污染物的光催化降解通常由两个步骤来实现, 首先有机分子吸附在催化剂表面, 然后被光催化过程中产生的活性

基团氧化分解[8] [9]。

3.4.1. 暗吸附特性

图 5 为 ZnO NRAs/ACFs 以及经不同热褪火温度处理的 ZnO NRAs/ACFs-T 催化剂对亚甲基蓝的暗吸附去除率测试结果。可以看出，快速热褪火处理显著提高了 ZnO NRAs/ACFs 催化剂对亚甲基蓝的暗吸附能力，当热处理温度为 450℃时，催化剂对亚甲基蓝的暗吸附去除率最高(83.2%)。暗吸附阶段 ZnO NRAs/ACFs 吸附能力的提高主要考虑催化剂孔结构特征(比表面积)以及 ZnO 与 ACFs 之间界面效应的作用。由氮气物理吸附测试结果可知，经快速热褪火处理的 ZnO NRAs/ACFs 比表面积有所提高，是引起催化剂对亚甲基蓝暗吸附性能提高的一个原因。但当热褪火温度达到 550℃时，催化剂对亚甲基蓝的暗吸附去除率反而有所下降，这可能与 ZnO-ACFs 的界面效应有关，引起了化学吸附能力的变化。

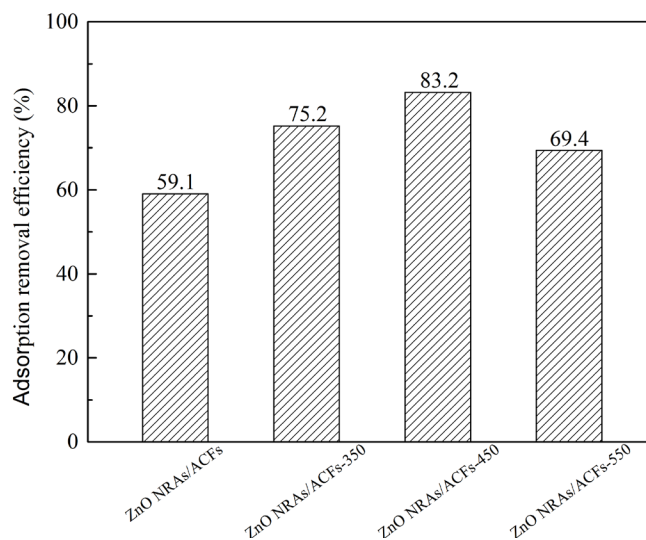


Figure 5. The removal efficiency of methylene blue on different catalysts

图 5. 不同催化剂对亚甲基蓝的暗吸附效率

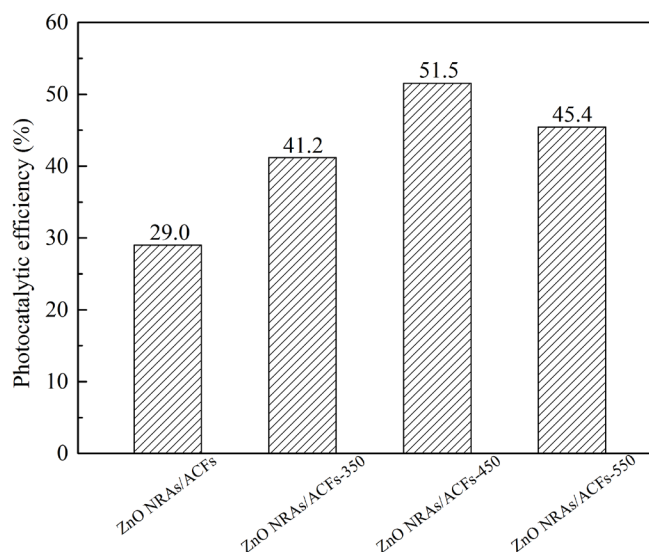


Figure 6. Photocatalytic efficiency of methylene blue on different catalysts

图 6. 不同催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率

3.4.2. 光催化特性

图6为ZnO NRs/ACFs及ZnO NRs/ACFs-T催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率测试结果。由图可以看出,经过快速热退火处理后的ZnO NRs/ACFs复合材料对亚甲基蓝的光催化降解性能显著增强,这可能是由于ZnO纳米棒较高的长径比有利于光催化反应过程中光生电子的传输,抑制光生电子-空穴的复合,从而提高了催化剂的光催化效率[10]。当热退火温度为450℃时,催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效率最高(51.5%),约为ZnO NRs/ACFs的1.8倍,这可能是由ZnO NRs/ACFs-450样品中较强的橙光发射(V_O-Zn_i 缺陷)所引起[6]。

4. 结论

本文以活性炭纤维为基底,采用溶胶-凝胶-水热法制备了ZnO纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料,并通过快速热退火方式对其进行热处理,利用扫描电子显微镜、X射线衍射、氮气物理吸附等手段对催化剂的形貌及结构特征进行了表征,以亚甲基蓝为模型污染物,考察了催化剂的暗吸附性能和光催化性能。研究表明,快速热退火处理使得ZnO纳米棒阵列/活性炭纤维催化剂的比表面积及长径比有所增加,从而显著提高了催化剂的暗吸附和光催化性能。当热退火温度为450℃时,催化剂对亚甲基蓝的总去除率(包括暗吸附和光催化)高达95.8%,表明采用快速热退火方式改良的ZnO纳米棒阵列/活性炭纤维复合材料在光催化处理染料废水方面具有良好的应用价值。

致 谢

感谢东北林业大学大学生校级创新训练计划项目(201910225491)对本研究工作的支持。

参考文献

- [1] Zhang, Y.Z., Xu, J.P. and Shi, S.B. (2016) Development of Solution-Processed ZnO Nanorod Arrays Based Photodetectors and the Improvement of UV Photoresponse via AZO Seed Layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 22647-22657. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06700>
- [2] Chakrabarti, S. and Dutta, B.K. (2004) Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater Using ZnO as Semiconductor Catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **112**, 269-278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>
- [3] Lu, F., Cai, W.P. and Zhang, Y.G. (2008) ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance. *Advanced Functional Materials*, **18**, 1047-1056. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700973>
- [4] 刘春阁, 万阳, 卓盛海. ZnO 纳米棒阵列生长机理及光催化性能研究[J]. 材料科学, 2018(8): 482-489. <https://doi.org/10.12677/MS.2018.85054>
- [5] Lin, J.Y., Chou, Y.T. and Shen, J.L. (2011) Effects of Rapid Thermal Annealing on the Structural Properties of TiO₂ Nanotubes. *Applied Surface Science*, **258**, 530-534. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.073>
- [6] Jan, K., Vitaly, Z.Z. and Michael, S. (2018) Effect of Surface and Defect Chemistry on the Photocatalytic Properties of Intentionally Defect-Rich ZnO Nanorod Arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 17994-18004. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05130>
- [7] Luo, S., Liu, C.W. and Zhou, S. (2020) ZnO Nanorod Arrays Assembled on Activated Carbon Fibers for Photocatalytic Degradation: Characteristics and Synergistic Effects. *Chemosphere*, **261**, Article ID: 127731. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127731>
- [8] Raizada, P., Singh, P. and Kumar, A. (2014) Solar Photocatalytic Activity of Nano-ZnO Supported on Activated Carbon or Brick Grain Particles: Role of Adsorption in Dye Degradation. *Applied Catalysis A: General*, **486**, 159-169. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.043>
- [9] Matos, J., Laine, J. and Herrmann, J.M. (1998) Synergy Effect in the Photocatalytic Degradation of Phenol on a Suspended Mixture of Titania and Activated Carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, **18**, 281-291. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00051-4)
- [10] Zhang, X.Y., Qin, J.Q. and Xue, Y.N. (2013) Effect of Aspect Ratio and Surface Defects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanorods. *Scientific Reports*, **4**, 1-8. <https://doi.org/10.1038/srep04596>