

反应性离子交换法合成纳米 ZnO 及其光催化性能

朱少敏¹, 李彦生¹, 张治宏²¹大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116028²西安工业大学材料与化工学院, 陕西西安 710055

摘要: 以 ZnSO₄ 和 NaOH 为原料, 强碱性阴离子交换树脂为模板, 采用反应性离子交换法一步合成了高纯纳米 ZnO 晶体, 并运用扫描电子显微镜、X 射线衍射和紫外-可见光谱等技术对样品进行了表征, 初步探讨了合成机理。结果表明, 制得的纳米 ZnO 晶体呈一维棒状, 它在树脂表面的形成过程与 ZnSO₄ 的初始浓度密切相关。该 ZnO 样品对光催化降解甲基橙具有较高的活性和循环使用性能。

关键词: 反应性离子交换合成; 离子交换树脂; 氧化锌; 循环光催化; 再生

中图分类号: O643

文献标识码: A

Reactive Ion Exchange Synthesis of Nano-ZnO and Its Photocatalytic Properties

ZHU Shaomin^{1,*}, LI Yansheng, ZHANG Zhihong²¹College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China²School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: Nano-crystalline ZnO particles were synthesized by a reactive ion exchange procedure using ZnSO₄ and NaOH as precursors and a strong basic anion exchange resin as substrate. The precursors and ZnO samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and UV-Vis spectroscopy. The ZnO particles were club shape, and the synthesis process depended on the reactant concentration of ZnSO₄ in the solution. The ZnO powders had high photocatalytic activity and stability for the gradation of methyl orange.

Key words: reactive ion exchange synthesis; ion exchange resin; zinc oxide; cyclic photocatalysis; regeneration

地下水中的有机污染物可对水体及整个环境体系造成严重威胁。以 TiO₂ 和 ZnO 为代表的光催化方法在水体有机污染物去除的理论和应用研究中受到了广泛关注^[1]。研究表明, 由于 ZnO 具有与 TiO₂ 相近的禁带宽度, 因此 ZnO 不仅表现出与 TiO₂ 相近的光催化活性, 而且在某些特殊条件下, ZnO 对水中有机染料等污染物表现出更高的催化效率^[2]。

近年来, 人们在纳米 ZnO 的制备技术方面开展了大量的研究工作, 合成了多种结构的 ZnO 材料, 并研究了纳米 ZnO 的荧光和催化等性能^[3~11]。如何降低纳米 ZnO 的制备成本, 得到性能优异的光催化材料是当前研究的热门课题, 也是纳米 ZnO 能否应用

于环境污染物治理的关键。尽管湿化学法在大规模生产方面有着较好的前景, 但有机分散剂、表面活性剂及有机前驱体的引入使后处理过程复杂, 成本较高。同时, 光催化剂活性的保持要求催化剂的再生与具体的光催化过程匹配, 并尽可能减少再生过程中催化剂结构和性能的改变, 然而有关该方面研究的报道较少。本文选用 ZnSO₄ 和 NaOH 等无机原料, 采用反应性离子交换法一步合成了纳米 ZnO 光催化剂, 并考察了其光催化降解甲基橙染料的性能和稳定性。

采用反应性离子交换法合成纳米 ZnO。以 20 ml OH 型强碱性阴离子交换树脂 (201 × 7, 南开大学) 为

收稿日期: 2010-01-18.

联系人: 朱少敏. Tel: (0411)84109326; Fax: (0411)84106890; E-mail: smzhu@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20806011); 大连市科技计划项目 (2008A14GX240).

本文的英文电子版(国际版)由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

基体,在强磁力搅拌下,向树脂中逐滴加入 0.1 mol/L 的 ZnSO_4 溶液,树脂与 ZnSO_4 溶液体积比为 1:1.5. 在 60°C 反应 4 h,得白色沉淀,于 100°C 干燥 24 h 制得纳米 ZnO.

光催化反应在 500 ml 固定床玻璃反应器中磁力搅拌下进行. 将纳米 ZnO 样品加入初始浓度为 0.1 g/L 的甲基橙溶液中 (ZnO 与甲基橙溶液质量比为 1:5),置于室温日光条件下反应 2 h 后,取悬浮液 5 ml,在 UV-2102 PCS 型紫外-可见 (UV-Vis) 分光光度计上进行分析.

纳米 ZnO 光催化剂的再生在等同滤芯的无膜离子交换树脂电再生装置中进行^[12],复苏电压 60 V,再生时间 4 h,流量 0.2 ml/s. 再生结束后,控制入水流量及电场强度使纳米 ZnO 上浮导出,经去离子水洗后,于 100°C 干燥 24 h,从而完成再生.

图 1 为不同 ZnSO_4 初始浓度,反应 4 h 后树脂表面上前驱物的 SEM 照片. 由图可见, ZnSO_4 初始浓度为 0.1 mol/L 时,ZnO 前驱物主要在孔道内形成;当 ZnSO_4 初始浓度增加至 0.3 mol/L 时,ZnO 前驱物呈片状富集于树脂表面. 根据固相扩散控制模型^[13,14]和初步实验结果可以推测,反应性离子交换合成过程中,随 ZnSO_4 初始浓度的增加,主反应逐渐从在树脂孔道内进行过渡到在树脂颗粒表面进行.

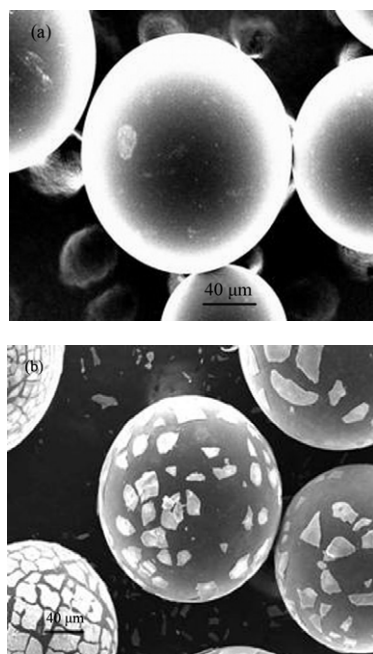


图 1 不同 ZnSO_4 初始浓度时树脂表面的 SEM 照片

Fig. 1. SEM images of ion exchange resin with 0.1 mol/L (a) and 0.3 mol/L (b) ZnSO_4 .

离子交换合成过程中,树脂表面晶体的生长规律与树脂的结构特性密切相关. 离子交换树脂本身为多孔微球,树脂表面的反应速度与树脂表面反应物离子的液膜扩散、树脂体相扩散以及树脂表面官能团的化学反应能力等有关^[14~16]. ZnSO_4 溶液浓度较低时,表面液膜内双电层阻力较小,锌离子既可与表面的少量羟基直接作用,也可以扩散到树脂孔道内,实现孔道内晶核的形成和生长;当反应物浓度增加时,树脂表面液膜的穿透速率及离子交换表面反应速度加快,大量的锌离子与树脂表面羟基迅速反应. 树脂表面与液相主体的浓度梯度形成离子扩散的动力,同时也促进了树脂表面羟基的再分散,使沉淀反应持续进行至平衡^[14],即成核与生长主要在树脂颗粒的边界水膜上进行,生成片状结晶 (图 1(b)).

图 2 为合成的前驱体经 100 °C 干燥后样品的 XRD 谱. 由图可见,在 $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ$ 和 36.2° 等处出现了对应于 ZnO 晶体 (100), (002) 和 (101) 晶面的特征衍射峰,峰形尖锐. 结果表明,制得的 ZnO 晶体属六方纤锌矿结构 (JCPDS, 36-1451),结晶良好,且未见杂质峰的存在. 相应 SEM 照片 (图 3) 显示,ZnO 纳

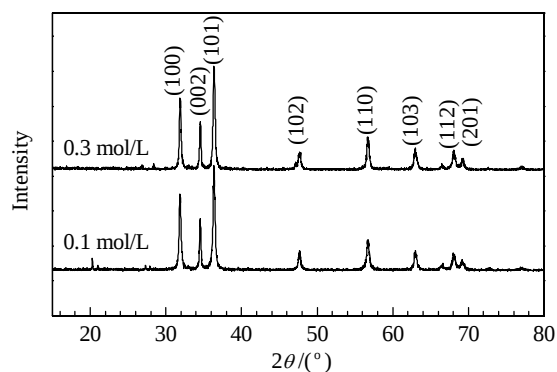


图 2 不同 ZnSO_4 初始浓度时产物 ZnO 的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of the ZnO nanoparticles prepared at different initial ZnSO_4 concentrations.

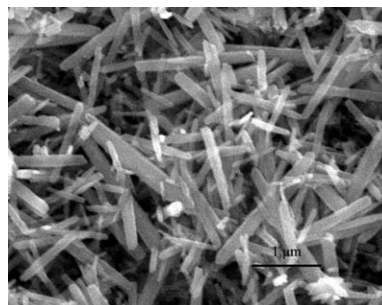


图 3 纳米 ZnO 的 SEM 照片

Fig. 3. SEM image of ZnO after 4 h reaction at 60 °C.

米棒的平均粒径为 200~300 nm, 长度约为 1 μm , 表面光滑。

纳米 ZnO 光催化降解甲基橙的活性和循环使用稳定性如图 4 所示. 由图可见, 新鲜的纳米 ZnO 催化剂表现出较高的初始活性, 甲基橙脱色率可达 96.0%. 然而, 当光催化剂不经再生, 直接继续使用时, 新鲜纳米 ZnO 活性明显下降, 当循环使用至第 4 次时, 甲基橙脱色率仅为 58.0%.

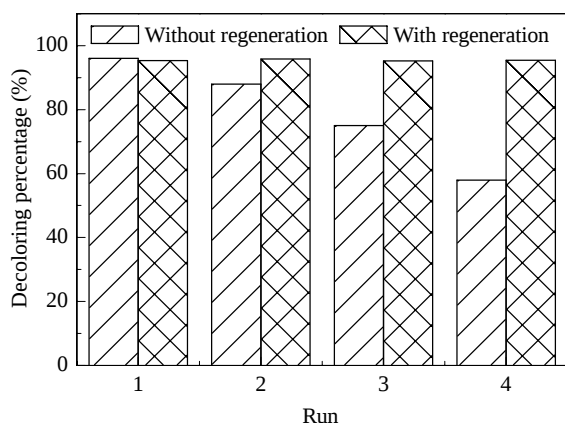


图 4 纳米 ZnO 循环光催化性能

Fig. 4. Recycling photocatalytic stability of the as-prepared nano-ZnO sample. The resuscitation voltage was 60 V. The mixed solution containing ZnO was pumped into the system at a flow rate of 0.2 ml/s and kept as a floating bed for 4 h. ZnO was gathered at the top of the apparatus.

为了改善纳米 ZnO 的光催化稳定性, 本文引入了一种适应于纳米 ZnO 的离子交换合成和光催化反应过程的循环再生技术. 每一次反应结束后, 将含有纳米 ZnO 粉末的混合流出液导入特定的混床离子交换树脂再生系统^[12]. 在外加电场的条件下, 光催化反应过程中吸附在纳米 ZnO 粉末上的表面物种被解吸、氧化并转入再生体系树脂相. 同时纳米 ZnO 催化剂在这一再生过程中能基本保持原有的表面性质和粒径, 不会因再生过程中的焙烧而发生团聚. 纳米 ZnO 循环光催化性能如图 4 所示. 可以看出, 循环使用至第 4 次时, 再生的纳米 ZnO 催化剂光催化降解甲基橙的脱色率仍能保持在 95.4%.

纳米 ZnO 合成过程结束后, 树脂表面 OH^- 基团被 SO_4^{2-} 取代. 将该树脂模板转入 NaOH 溶液再生后重新用于纳米 ZnO 合成, 所得样品的 SEM 照片见图 5. 由图可见, 采用循环再生树脂模板合成的纳米

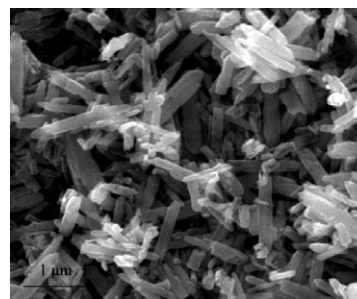


图 5 再生树脂模板合成的 ZnO 的 SEM 照片

Fig. 5. SEM image of ZnO with regenerated resin template.

ZnO 晶粒平均粒径约为 200 nm, 长度约为 0.8 μm , 与新鲜树脂模板合成的纳米 ZnO 粒径和形貌相近.

综上所述, 采用反应性离子交换法一步合成了纳米 ZnO 晶体, 合成与纯化可同步进行. 所得样品平均粒径约为 200~300 nm, 属六方纤锌矿结构. 合成的纳米 ZnO 晶体具有较高的光催化降解甲基橙活性及循环使用性能. 整个合成过程中无需有机相, 树脂模板可循环使用, 无废液排放.

参 考 文 献

- Zhang X, Zeng H B, Cai W P. *Mater Lett*, 2009, **63**: 191
- Wang J M, Gao L. *J Mater Chem*, 2003, **13**: 2551
- Kim N J, Choi S I, Lee H J, Kim K J. *Curr Appl Phys*, 2009, **9**: 643
- Tokumoto M S, Briois V, Santilli C V, Pulcinellis H. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2003, **26**: 547
- Kim J H, Choi W C, Kim H Y, Kang Y, Park Y K. *Powder Technol*, 2005, **153**: 166
- Damonte L C, Zelis L A M, Soucase B M, Fenollosa M A H. *Powder Technol*, 2004, **148**: 15
- Kahn M L, Monge M, Colliere V, Senocq F, Maisonnat A, Chaudret B. *Adv Funct Mater*, 2005, **15**: 458
- Cho S, Jung S H, Lee K H. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 12769
- Kawakami M, Hartanto A B, Nakata Y, Okada T. *Jpn J Appl Phys*, 2003, **42**: 33
- Tani T, Madler L, Pratsinis S E. *J Nanopart Res*, 2002, **4**: 337
- Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *Adv Funct Mater*, 2003, **13**: 9
- 李彦生, 崔经国, 柳志刚, 常卉 (Li Y Sh, Cui J G, Liu Zh G, Chang H). CN 200710159006.3. 2008
- Bricio O, Coca J, Sastre H. *Solvent Extr Ion Exch*, 1992, **10**: 381
- Kocaoba S, Akcin G. *Monatsh Chem*, 2008, **139**: 873
- Coetzee J W. *Miner Eng*, 2003, **16**: 519
- Dabrowski A, Hubicki Z, Podkosielski P, Robens E. *Chemosphere*, 2004, **56**: 91