

氧化锌/镁铝复合氧化物的制备及光催化性能

袁素珺 张青红* 李耀刚 王宏志

(东华大学, 纤维材料改性国家重点实验室, 教育部先进玻璃制造技术工程中心, 上海 201620)

摘要: 将镁铝层状双氢氧化物分散在锌盐与尿素的混合液中, 加热使尿素水解、锌离子沉淀, 经洗涤、干燥、煅烧, 再用碳酸钠溶液浸渍、煅烧, 得到还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物。用 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、氮等温吸附和傅里叶红外光谱(FTIR)等方法对所制备的氧化锌/镁铝复合氧化物的结构和性能进行了表征。以酸性红 G 为模型污染物评价了其去除效率及光催化活性。碳酸钠还原处理过的氧化锌/镁铝复合氧化物结构发生了改变, 氧化锌的晶粒变小, 复合氧化物变成了片状结构, 其对酸性红 G 的去除效率也明显提高, 质量比为 2:1 的氧化锌/镁铝复合物经还原后表现出了良好的光催化活性。

关键词: 光催化; 吸附; 氧化锌; 层状双氢氧化物

中图分类号: O614.24⁺; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1977-05

Preparation and Photocatalytic Activity of ZnO/Mg-Al Mixed Oxides

YUAN Su-Jun ZHANG Qing-Hong* LI Yao-Gang WANG Hong-Zhi

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, MOE, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: Mg-Al layered double hydroxides with carbonate anions (Mg-Al-CO₃-LDHs) were dispersed into a mixed solution of zinc salt and urea. Upon heating, the hydroxide ions released by the urea hydrolysis promoted the precipitation of zinc ions in the solution, and ZnO/Mg-Al mixed oxides were obtained after washing, drying and calcining. The ZnO/Mg-Al mixed oxides were restructured by soaking in Na₂CO₃ solution and the restructured ZnO/Mg-Al mixed oxides (re-ZnO/LDHs) were obtained after subsequent calcination. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), nitrogen adsorption-desorption, and Fourier transform infrared spectra (FTIR). The removal efficiencies and the photocatalytic activities of the nanocomposites were investigated by the degradation of acid red G aqueous solution. After the reduction treatment by Na₂CO₃, the grain size of the ZnO decreased and the shape of the Mg-Al mixed oxides in re-ZnO/LDHs changed into the sheet-like structure. The removal efficiencies of them increased apparently and the re-ZnO/LDHs with a mass ratio of 2:1 had a better photocatalytic activity.

Key words: photocatalysis; adsorption; ZnO; layered double hydroxide

0 引 言

层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, 简称 LDHs), 又称阴离子粘土或类水滑石。由相互平

行的层板组成, 层板带有永久正电荷, 层间具有可交换的阴离子以维持电荷平衡。其基本的化学通式为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{xm} \cdot nH_2O$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价阳离子, A^{m-} 代表 m 价阴离子^[1]。层状双

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2009-09-17。

国家科技支撑计划(No.2006BAA04B02-1)和上海市重点学科基金(No.B603)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhangqh@dhu.edu.cn; 会员登记号: E493219741M。

第一作者: 袁素珺, 女, 24 岁, 博士研究生; 研究方向: 层状双氢氧化物。

氢氧化物煅烧后转化为相应的复合氧化物,而当环境中有一定湿度(或水)和阴离子时,这些复合氧化物又能恢复成原来的层状结构^[2]。由于这种特殊的结构与性质,层状双氢氧化物在环境治理、催化、工业分离技术及基因贮存等领域已引起广泛关注^[3-6]。尽管层状双氢氧化物对应的复合氧化物具有很强的吸附能力,但吸附过程只是将污染物从一个介质转移到另一介质,并不能实现污染物的降解。

氧化锌和二氧化钛由于具有成本低、光催化活性高、对水污染中有机物降解完全、无二次污染等特点已成为倍受关注的光催化剂,人们对其光催化特性也进行了大量研究,然而它们去除污染物的效率还不够理想。为了解决这个问题,人们将吸附剂与光催化剂复合制成纳米复合材料,例如:TiO₂/沸石^[7]、TiO₂/活性炭^[8]、TiO₂/Al₂O₃^[9]、TiO₂/SiO₂^[10],等等。LDHs 对阴离子型染料有着很好的吸附性能,但关于氧化锌与层状双氢氧化物的纳米复合物制备与性能研究的报道非常少。

本文利用层状双氢氧化物的“记忆”效应将湿沉淀法所制得的氧化锌/镁铝复合氧化物进行了还原并讨论了还原后所得到的氧化锌/镁铝复合氧化物在结构和性能上的变化。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝酸镁(Mg(NO₃)₂·6H₂O, A.R.)、硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O, A.R.)、氢氧化钠(NaOH, A.R.)、无水碳酸钠(Na₂CO₃, A.R.)、乙酸锌((CH₃COO)₂Zn·2H₂O, A.R.)、尿素(CO(NH₂)₂, A.R.)均购自国药集团化学试剂有限公司,酸性红 G 为 Sigma-Aldrich 公司产品,实验用水为去离子水。

用 X-射线衍射法对还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物的晶相变化进行分析,X-射线衍射仪为日本理学公司的 D/Max-2550 (辐射源为 Cu K α , λ = 0.154 06 nm, 40 kV)。用液氮等温吸附法测定的 BET 比表面积由美国康塔仪器公司的 Autosorb-1MP 型比表面分析仪完成。晶粒的形貌用 JEOL 公司的 JEM-2100F 型透射电子显微镜观察。用 Perkin Elmer 公司的紫外-可见分光光度计 Lambda 35 测得酸性红 G 的吸光度(测定的吸收波长为 530 nm)。采用 Nicolet 公司的 NEXUS-670 型红外光谱仪测得光催化降解后一系列复合物的傅里叶红外光谱,测试过程中使用溴化钾压片。

1.2 粉体的制备

根据文献^[1]采用共沉淀法制备镁与铝物质的量之比为 2:1 的镁铝层状双氢氧化物(Mg-Al-CO₃-LDHs)。将 4.4 g (CH₃COO)₂Zn·2H₂O 与 18 g CO(NH₂)₂ 溶于 150 mL 去离子水中配成混合溶液。再加入一定量的 Mg-Al-CO₃-LDHs, 加热到 90 °C, 保温 10 h, 经水洗、醇洗后, 110 °C 烘干, 得到氧化锌与镁铝层状双氢氧化物的质量比为 1:1 与 2:1 的氧化锌/镁铝复合氧化物前驱体, 其中氧化锌的质量根据乙酸锌的质量折算。前驱体经过 500 °C 煅烧后得到氧化锌/镁铝复合氧化物, 分别记为 cZnO/LDHs(1:1) 与 cZnO/LDHs(2:1)。

取 3 g 上述氧化锌/镁铝复合氧化物加入到 200 mL 浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 溶液中进行还原, 搅拌 24 h, 经水洗、醇洗后, 110 °C 烘干, 再经 500 °C 煅烧, 得到还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物, 分别记为 re-cZnO/LDHs(1:1) 与 re-cZnO/LDHs(2:1)。

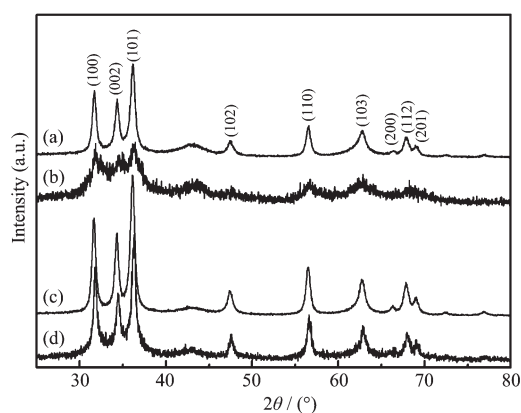
1.3 光催化性能测试

光催化降解实验采用夹套式反应器^[11,12], 冷却水水温 20~25 °C, 光源为上海亚明灯泡厂的 GGZ-300W 中压汞灯, 其主工作波长为 365 nm。酸性红 G 溶液的起始浓度为 50 mg·L⁻¹, 催化剂用量均为 0.3 g·L⁻¹, 反应悬浮液体积为 500 mL。通入氧气的流速为 100 mL·min⁻¹, 并伴随磁力搅拌。在固定时间间隔内取 2 份悬浊液(分别为 4 mL), 将第 1 份悬浊液离心分离, 取上层清液; 在第 2 份悬浊液中加入等体积、浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的盐酸溶解其中的固体颗粒。用紫外-可见分光光度计测试酸性红 G 在最大吸收 530 nm 处的吸光度。通过 $\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ 计算酸性红 G 的去除效率与光催化效率, 其中, A₀ 与 A_t 分别为初始时与反应时间为 t 时酸性红 G 在 530 nm 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物结构变化

尿素受热水解释放 NH₃ 分子, 溶液变为碱性, 使得 Zn²⁺ 离子沉淀。沉淀物经洗涤、干燥、煅烧后得到了氧化锌/镁铝复合氧化物。复合氧化物经碳酸钠溶液浸泡后会重新变成氧化锌/镁铝层状双氢氧化物, 再经过煅烧, 就转变成还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物。反应前后氧化锌/镁铝复合氧化物的结构与性质都发生了很大变化。图 1 是还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物的 X-射线衍射结果。未还原的



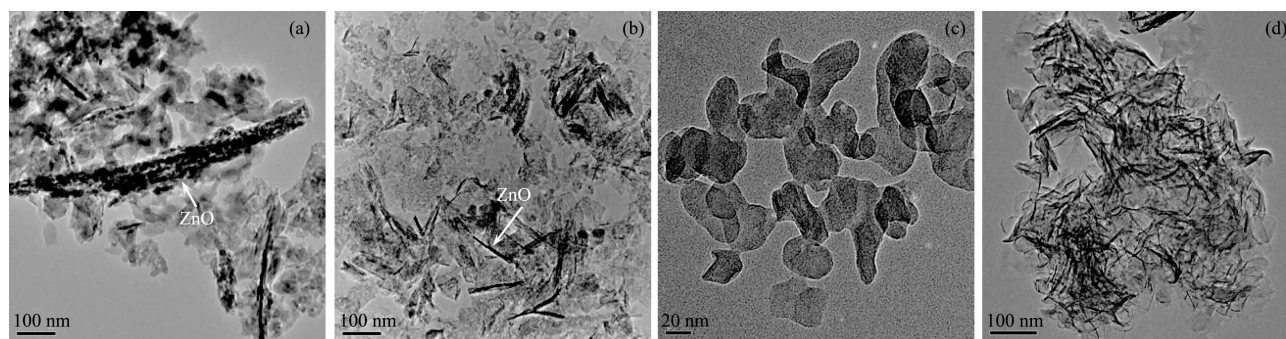
(a) cZnO/LDHs(1:1); (b) re-cZnO/LDHs(1:1); (c) cZnO/LDHs(2:1);
(d) re-cZnO/LDHs(2:1)

图 1 还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of cZnO/LDHs and re-cZnO/LDHs

氧化锌/镁铝复合氧化物中氧化锌的特征峰都较强,表明氧化锌结晶度高、晶粒尺寸也较大。re-ZnO/LDHs(1:1)的特征峰出现明显的宽化,表明还原后的

氧化锌晶粒变小。这主要是由于氧化锌是两性氧化物,还原过程中易与碳酸钠溶液发生反应,导致氧化锌的晶粒变小、含量减少。透射电镜结果显示,cZnO/LDHs(1:1)中的氧化锌晶粒较大,为纳米棒结构,直径约为 15 nm 左右(图 2a),而 re-cZnO/LDHs(1:1)中棒状氧化锌的直径只有 4~5 nm(图 2b)。原本呈蠕虫状的镁铝复合氧化物,经过还原与煅烧后转变成了薄片结构(图 2)。层状双氢氧化物经过煅烧后失去阴离子,经碳酸钠溶液浸泡后,重新还原为层状双氧化物,但过程中其形貌发生了改变。由最初的颗粒状(如图 2c)变成了纳米薄片结构(如图 2d)。通常提到的层状双氢氧化物的“记忆效应”是指经过煅烧后得到的复合氧化物遇到水及阴离子时又变回到层状双氢氧化物,其“层状”被记忆。本文的结果表明,其“层状”被记忆,但颗粒的形貌与原来不同,已经由颗粒状变为纳米薄片。如表 1 所列还原后复合物的比表面积也更高。



(a) cZnO/LDHs(1:1), (b) re-cZnO/LDHs(1:1), (c) LDHs and (d) re-LDHs

图 2 还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物以及镁铝层状双氢氧化物的 TEM 图

Fig.2 TEM images of cZnO/LDHs, re-cZnO/LDHs, LDHs and re-LDHs

表 1 氧化锌/镁铝复合氧化物的比表面积、对酸性红 G 的去除效率及对酸性红 G 的光催化效率

Table 1 BET specific surface area, removal efficiency and photocatalytic degradation efficiency of acid red G(ARG)

Sample	BET specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Removal efficiency of ARG for 30 min / %	Degradation efficiency of ARG for 1 h / %
cZnO/LDHs(1:1)	79.2	77.2	65.2
cZnO/LDHs(2:1)	71.3	41.9	43.6
re-cZnO/LDHs(1:1)	91.8	95.0	62.5
re-cZnO/LDHs(2:1)	80.6	98.1	90.8

2.2 还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物对酸性红 G 的去除效果

图 3 比较了自制 ZnO (尿素水解与锌盐反应后获得的沉淀物,再经煅烧得到)及还原前后 cZnO/LDHs 对酸性红 G 去除效果的差异。除 cZnO/LDHs(2:1)外,其余样品的去除效率都较 ZnO 有所提高。

还原后氧化锌/镁铝复合氧化物效率的提高尤为明显,30 min 时 re-cZnO/LDHs(1:1)与 re-cZnO/LDHs(2:1)对酸性红 G 的去除率都达到了 95%以上(见表 1)。

氧化锌/镁铝复合氧化物对污染物的去除是氧化锌的光催化作用及镁铝复合氧化物的吸附共同作用的结果。因此,两者配比的变化会影响复合物

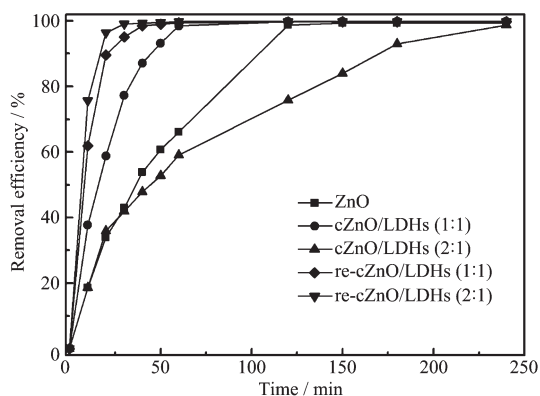


图 3 纳米复合氧化物成分对酸性红 G 去除效果的影响

Fig.3 Effect of nanocomposite composition on the removal efficiency of acid red G

对污染物的去除速率。当镁铝复合氧化物的含量大于氧化锌时,则镁铝复合氧化物为复合物的主体,氧化锌则分散在其表面,并未对吸附造成阻碍。但随着氧化锌含量的提高,吸附酸性红 G 的量相应地减少,对酸性红 G 的去除效率就会降低。而对于还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物来说,由于还原后层状双氢氧化物的形貌转变为独特的片状,酸性红 G 离子向晶粒内部扩散的时间就被大大缩短,造成还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物对酸性红 G 去除效率大幅提高。

2.3 还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物光催化性能

为了定量表征光催化降解效果,每隔 1 h 从光催化装置中取出 4 mL 悬浮液后加入等体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,溶解悬浮液中的氧化锌/镁铝复合氧化物纳米颗粒。沉淀溶解后,那些被吸附但未被降解的酸性红 G 离子会被释放到溶液中,由于氧化锌本身不吸附酸性红 G,其去除效果就等于光催化效果。这样可定量测定残留酸性红 G 的浓度,残留浓度越小,光催化降解得就越多,光催化活性也越高。由图 4 可知, re-cZnO/LDHs(2:1) 与 cZnO/LDHs(1:1) 表现出了较好的光催化活性,特别是 re-cZnO/LDHs(2:1),在反应进行了 1 h 后,其对于酸性红 G 的降解率已经达到了 90%(见表 1)。

光催化过程中,氧化锌同时分解溶液中与镁铝复合氧化物上的酸性红 G。当氧化锌含量较低时,以镁铝复合氧化物为主,尽管由于吸附性好,对污染物具有较好的去除效果,但当氧化锌的含量过低时就无法及时降解被吸附的污染物,光催化活性就较低。re-cZnO/LDHs(1:1) 经还原后氧化锌含量大幅减少导致其光催化效率降低。当氧化锌含量较高

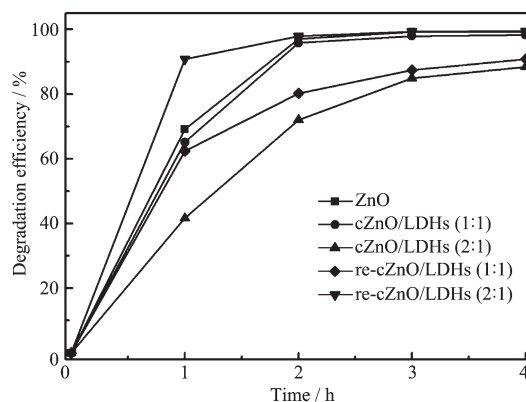


图 4 纳米复合氧化物成分对酸性红 G 光催化效果的影响

Fig.4 Effect of nanocomposite composition on the photocatalytic degradation of acid red G

时,氧化锌就成为了复合物的主体,其光催化效率会相应提高。在气相光催化降解亚甲基蓝反应中, Tatsuma 等研究了光催化剂与亚甲基蓝的距离在 $12.5 \mu\text{m}$ 到 $500 \mu\text{m}$ 的范围内变化时,距离越短,光催化活性越高, $12.5 \mu\text{m}$ 时表现出最高的光催化活性^[13]。若酸性红 G 吸附在离氧化锌非常近的位置上 (50 nm 以内),更易接触到游离基,会表现出更高的光催化效率。但如果复合物吸附能力很弱,只有非常少的酸性红 G 分子可近距离接触到活性自由基,光催化效率也相应降低。

图 5 为不同质量比的氧化锌/镁铝复合氧化物在光催化降解酸性红 G 溶液 4 h 后的红外光谱,作为对比,同时还给出了酸性红 G(曲线 a)以及镁铝层状双氢氧化物(曲线 f)的红外光谱。从图中可以看到 cZnO/LDHs(2:1) 与 re-cZnO/LDHs(1:1) 在光催化降解

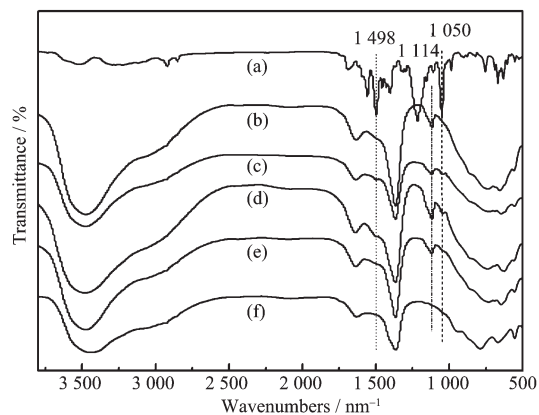


图 5 酸性红 G、层状双氢氧化物以及光催化降解后的还原前后氧化锌/镁铝复合氧化物的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of (a) acid red G, (b) cZnO/LDHs (1:1), (c) cZnO/LDHs(2:1), (d) re-cZnO/LDHs (1:1), (e) re-cZnO/LDHs(2:1), and (f) LDHs

酸性红 G 溶液 4 h 后仍带有一部分酸性红 G 的特征峰:在 1498 cm^{-1} 处出现了 -N=N- 的特征峰^[14],在 1050 cm^{-1} 则出现了 SO_3^- 的特征峰^[15]。而 cZnO/LDHs (1:1)与 re-cZnO/LDHs (2:1)则完全不含有酸性红 G 的特征峰。氧化锌/镁铝复合氧化物在 1114 cm^{-1} 处有 1 个 SO_4^{2-} 的特征峰^[14],说明酸性红 G 中的 SO_3^- 已被氧化为 SO_4^{2-} 。

3 结 论

用湿化学法制备了氧化锌/镁铝复合氧化物,借助层状双氢氧化物的“记忆”效应将所制得的氧化锌/镁铝复合氧化物进行了还原。还原后的氧化锌/镁铝复合氧化物对酸性红 G 的去除效率大幅提高,在反应进行 30 min 后便可将酸性红 G 离子从溶液中完全去除。主要是由于还原后镁铝复合氧化物转变为更利于离子向晶粒内扩散的薄片状结构。 re-cZnO/LDHs (2:1)还表现出较高的光催化活性,经过 1 h 光催化反应,对酸性红 G 的降解率可达 90%。

参考文献:

- [1] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**(2):173~301
- [2] Goswamee R L, Sengupta P, Bhattacharyya K G, et al. *Appl. Clay Sci.*, **1998**,**13**(1):21~34
- [3] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2001**,**18**(1~2):17~27
- [4] Ulibarri M A, Pavlovic I, Hermosin M C, et al. *Appl. Clay Sci.*, **1995**,**10**(1~2):131~145
- [5] CAO Gen-Ting(曹根庭), XING Fang-Fang (邢方方), WANG Ping(王 平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(6):956~963
- [6] WANG Fang-Zhu(王芳珠), YANG Kun(杨 坤), CHAI Yong-Ming(柴永明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1417~1423
- [7] Kostedt W L, Ismail A A, Mazyck D W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**(5):1483~1487
- [8] Fukahori S, Ichiura H, Kitaoka T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**(5):1048~1051
- [9] Tryba B, Morawski A W, Inagaki M. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**41**(4):427~433
- [10] Loddo V, Marci G, Palmisano L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1998**,**53**(3):217~224
- [11] Zhang Q H, Gao L. *Langmuir*, **2004**,**20**(15):9821~9827
- [12] Zhang Q H, Fan W G, Gao L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **76**(1~2):168~173
- [13] Tatsuma T, Tachibana S, Miwa T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(38):8033~8035
- [14] Wu R C, Qu J H, He H, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**48**(1):49~56
- [15] Gu Z, Thomas A C, Xu Z P, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20** (11):3715~3722