

基于微通道内表面上垂直生长的 ZnO 纳米棒阵列的微反应器型光催化装置

何中媛 李耀刚 张青红 王宏志*

(纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 通过在微通道内表面上制备均匀的 ZnO 晶种层薄膜, 再在晶种膜的基础上制备出了垂直生长的 ZnO 纳米棒阵列。将长有 ZnO 纳米棒的微通道用作微反应器, 以光催化降解亚甲基蓝(MB)溶液为例考察了流体停留时间和连续重复使用对光催化性能的影响。结果表明, 在停留时间为 80 s 时 MB 的光降解率为 95%, 连续重复使用 180 h 后, MB 的降解率仍在 80% 以上。

关键词: 光催化; 微反应器; ZnO 纳米棒; 连续流动

中图分类号: O614.24⁺1; O611.4; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2021-05

A Microreactor-Photocatalysis Device Based on ZnO Nanorod Arrays Growth on Inner Walls of Microchannels

HE Zhong-Yuan LI Yao-Gang ZHANG Qing-Hong WANG Hong-Zhi*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: The uniform ZnO seed film was fabricated on the inner wall and then ZnO nanorod arrays were obtained on the inner surface of the capillaries. Methylene blue (MB) was used as a model compound on evaluate the photocatalytic activity of the microreactors. The effect of residence time to the photocatalytic activity and the long-term performance of the microreactors were investigated. The results show that at the residence time of 80 s, the photodegradation rate of MB is 95% and when it is repeatedly used for 180 h, the photocatalytic efficiency is still more than 80%.

Key words: photocatalysis; microreactor; ZnO nanorod; continuous-flow

0 引 言

利用半导体纳米材料如 TiO₂、ZnO 等光催化降解有机污染物和光分解水已引起了人们的研究兴趣^[1-4], 然而在实际应用中, 纳米催化剂的团聚以及使用后从液相中分离和回收困难是制约其大规模应用的主要难题^[5]。将纳米催化剂如 TiO₂ 纳米颗粒固定在各种各样的负载(如纤维、Al₂O₃ 基底等)上^[6], 可

解决上述问题, 但是这样却大大降低了催化剂的固液接触面积。

在过去的 10 多年里, 微反应器在生命科学^[7,8](如药物设计、输送、检测及疾病诊断)和工业合成^[9](如组合合成及高通量筛选)等领域显示出了巨大的应用前景。化学反应的微型化也是近年来化工技术领域的一大趋势。基于微通道型反应器较常规反应器显示出的独特优势, 如高的比表面积、快速的热量

收稿日期: 2009-07-22。收修改稿日期: 2009-09-15。

国家自然科学基金(No.50772022, 50772127); 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目(No.708039); 上海教委“曙光人才计划”(No.07SG37); 上海市重点学科建设项目(No.B603)和高等学校学科创新引智计划资助(No.111-2-04)。

*通讯联系人。E-mail: wanghz@dhu.edu.cn, Tel: 021-67792881

第一作者: 何中媛, 女, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 微流控技术和纳米技术。

和质量传递等^[10],其在连续光催化反应^[11]和有机合成^[12]等领域有了广泛的应用。随着对微反应器的结构化、功能化等特定需求的增加,必然要求对微通道的内表面进行改性。在微通道的内表面构筑特定的微/纳米结构对于设计特定功能的微反应器器件至关重要,如微细胞分离器^[13]、微生物传感器^[14]等。另外,研究表明,一维纳米材料如 ZnO 纳米棒^[15,16]、四足 ZnO 纳米棒^[17]等较零维纳米材料显示出了较高的光催化活性。将 ZnO 纳米棒垂直生长在微通道的内表面上具有下列意义:首先,一维纳米结构将增大微通道的比表面积;其次,用作微反应器的光催化装置能避免纳米催化剂在使用过程中引起的团聚,同时可以解决使用后的分离问题;最后,半导体纳米结构在微通道内表面上的固定也将实现微流控器件的一些其他功能化设计,如可以通过光催化过程清洗被有机物污染的微通道,特别是用于有机合成的微通道。本文研究了在微通道内表面上垂直生长 ZnO 纳米棒,同时利用其光催化性能并结合微流控技术设计出了连续、快速、高效的微反应器型光催化装置,以光催化降解亚甲基蓝(MB)溶液为例,在停留时间为 80 s 时 MB 的光降解率为 95%,连续重复使用 180 h 后,MB 的降解率仍在 80%以上。

1 实验部分

1.1 材料制备

实验中所用试剂均为分析纯试剂,所用微通道为外壁涂有聚酰亚胺涂层、内径 530 μm 的石英玻璃毛细管 (GL Sciences, 日本)。分别将 NaOH(0.04 mol·L⁻¹)和 Zn(Ac)₂·2H₂O(0.01 mol·L⁻¹)的乙醇溶液吸入 2 支 10 mL 的注射器,并置于 Model 22 型双通道微注射泵(Harvard Apparatus, 美国)上,一定推速下(一般在 10~30 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间)将反应液注入到毛细管中,流体注满微通道(大约几分钟)后停止输送,于烘箱中 60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h,而后升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1 h。用蒸馏水清洗微通道,并烘干,得到 ZnO 晶种层。随后将 2 注射器内的溶液分别更换为 Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.05 mol·L⁻¹)和 C₆H₁₂N₄(0.05 mol·L⁻¹)溶液,设定微注射泵推速为 25 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,将溶液输送到预制有 ZnO 晶种的毛细管中,90 $^{\circ}\text{C}$ 流动体系下反应 2 h 后停止输送溶液,将温度升高至 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h。利用蒸馏水洗涤毛细管,并烘干。

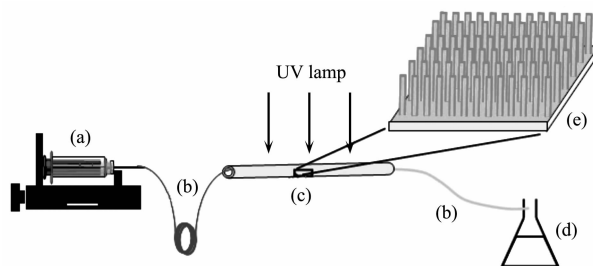
1.2 材料表征

利用 S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM, Hi-

tachi, 日本)和 JEM-2100F 型透射电镜(TEM, JEOL, 日本)对材料的形貌进行表征。将石英玻璃毛细管微通道割成小片、溅射金膜制取 FESEM 样品,将产物从毛细管内壁刮下并分散在乙醇中制备 TEM 样品。

1.3 光催化性能测试

将 GGZ-300 型中压汞灯 (300 W, 主波长 365 nm, 上海亚明灯泡厂有限公司)平行固定在微通道的正上方,用微注射泵将 5 mg·L⁻¹ 的亚甲基蓝(MB)溶液注入微通道中,通过设定不同推速,改变溶液在微通道中的停留时间(residence time, RT),从而在出口处得到不同光降解程度的 MB 溶液,并利用 Lambda 35 型紫外-可见光谱仪(Perkin Elmer, 美国)测定溶液在波长为 664 nm 下的吸光度。图 1 是光催化过程的示意图。



(a) Syringe pump; (b) PTFE tubes; (c) Silica capillary with removal of polymer outer coating; (d) Sample vial; (e) Magnified capillary inner wall with ZnO nanorod arrays

图 1 ZnO 纳米棒阵列修饰的微通道用于光催化反应的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the ZnO nanorod arrays modified microchannel applied in photocatalysis

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒在微通道内表面的生长

图 2 是在微通道内表面上得到的 ZnO 晶种膜的 FESEM 照片,可看到晶种膜的分布均匀。在实验中我们选用乙醇作为制备 ZnO 晶种的溶剂,是因为与纯蒸馏水相比,乙醇溶剂具有介电常数、界面张力低等特点,能有效的降低溶液的表面张力,降低生成 ZnO 纳米晶所需的能量,提高 ZnO 纳米晶成核速率,反应前期可瞬间生成大量的 ZnO 晶核,此外由于乙醇极性小于纯蒸馏水, Zn²⁺和 OH⁻在乙醇中的浓度低于水中,降低了的反应物离子浓度会进一步控制 ZnO 纳米晶体沿 c 轴生长的速率,有利于粒径小的 ZnO 纳米粒的形成。最后经过 150 $^{\circ}\text{C}$ 的退火处理增强 ZnO 晶粒与微通道内表面的结合力,从而在微通道内表面得到了 ZnO 的晶种层。

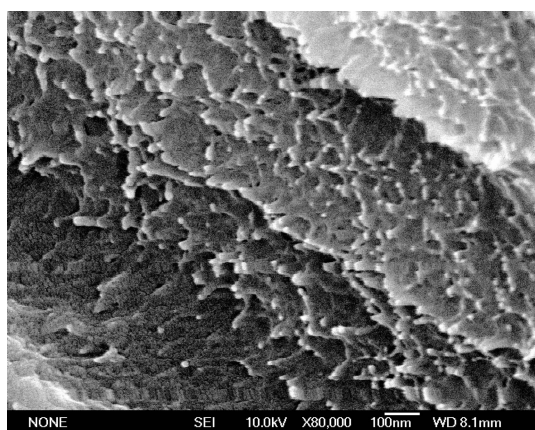


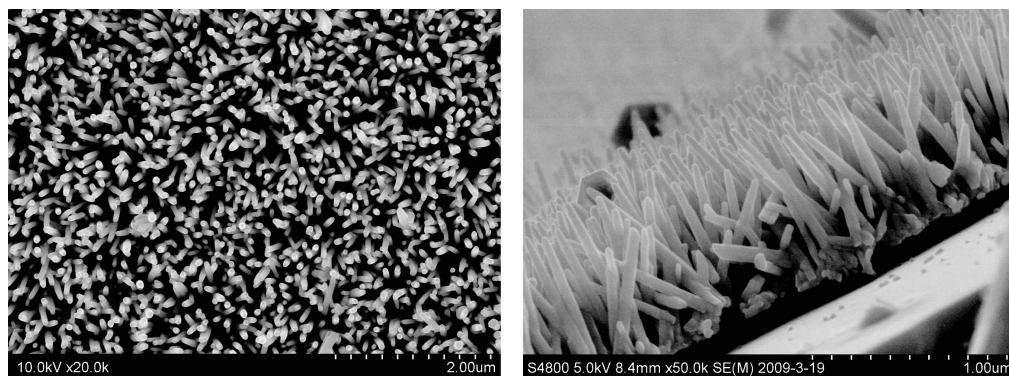
图 2 微通道内表面上 ZnO 晶种层的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM image of ZnO crystal seeds on the inner wall of capillary microchannel

在 ZnO 晶种膜的基础上,改变反应液,在毛细管微通道内表面上得到了直径为 30~60 nm、长度为

1~1.5 μm 的 ZnO 纳米棒阵列(图 3)。通过图 3(a)可看到纳米棒阵列在微通道内表面上分布均匀;通过图 3(b)可发现纳米棒垂直生长在微通道的内表面。晶种在基底上的分散性对于纳米棒阵列的生长及最终形貌非常重要。晶体生长总是从这些晶种开始并择优取向生长,从而使得到的纳米棒阵列呈现出一定的取向。在浓密晶种层覆盖的基底上,纳米棒通常沿着其首选的结晶方向,非垂直于基底生长的纳米棒的生长将会受到邻接的晶体阻断,可用“空间效应”来解释^[14]。

图 4 所示的是 ZnO 纳米棒的 TEM 图。从图中可以看出纳米棒直径均匀(40 nm),表明其在生长过程中很好地保持着沿 c 轴的各向异性生长和结晶取向。SAED 和 HRTEM 图均表明所得的 ZnO 纳米棒是单晶,通过计算得相邻晶面间距为 0.52 nm,对应于 ZnO 的(001)晶面,表明纳米棒的生长方向是[001]方向。

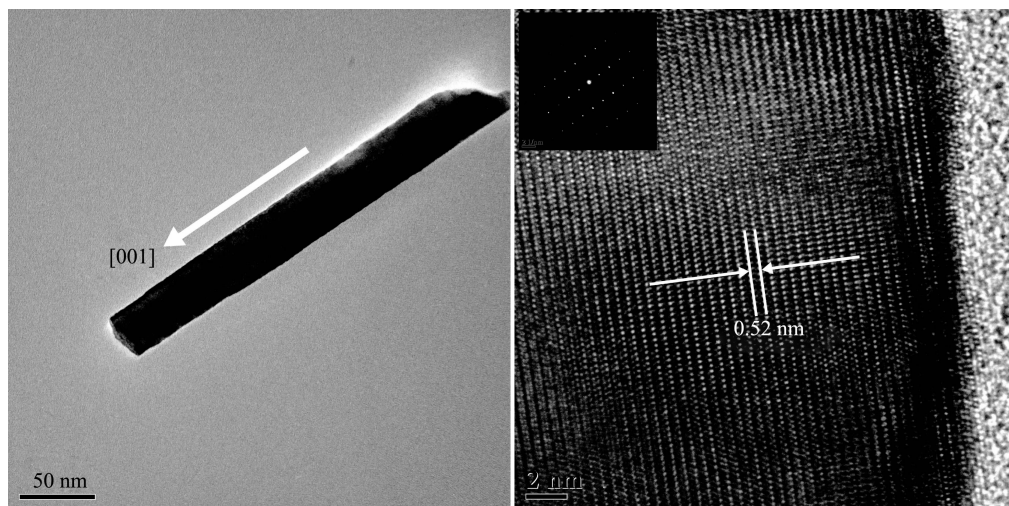


(a)

(b)

图 3 毛细管微通道内表面上的 ZnO 纳米棒的 FESEM 俯视图(a)和截面图(b)

Fig.3 Typical FESEM images of pristine ZnO nanorod arrays on the inner wall of capillary: top view (a) and cross-sectional view (b)



(a)

(b)

图 4 ZnO 纳米棒的 TEM (a)和 HRTEM (b)图,(b)中插入图为 SAED 照片

Fig.4 TEM (a) and HRTEM (b) images of a ZnO nanorod, Inset: SAED image

2.2 ZnO 纳米棒修饰的光催化微反应器

将内表面长有 ZnO 纳米棒阵列的微通道作为光催化用微反应器,以光催化降解亚甲基蓝(MB)溶液为例进行光催化性能评价。图 5 是 MB 溶液浓度随停留时间的变化图。图的横坐标为停留时间,即流体在微通道中与催化剂 ZnO 纳米棒的接触时间,也即固液接触时间;纵坐标为 c/c_0 ,其中 c_0 为 MB 溶液的原始浓度, c 为不同停留时间下的 MB 溶液浓度。从图中我们可以看出,随着停留时间的延长, c/c_0 的数值在减小,即 MB 溶液浓度在降低。当停留时间为 10 s 时,MB 降解率在 20%左右;停留时间为 20 s 时,MB 的降解率在 50%左右;当停留时间大于 80 s 时,MB 的降解率达到 95%以上。由此可见 ZnO 纳米棒修饰的微通道反应器具有快速、高效的光催化性能。

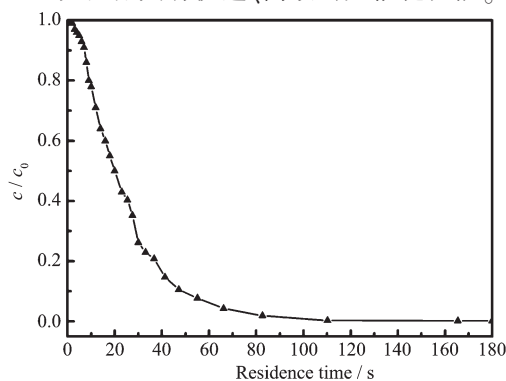


图 5 亚甲基蓝溶液浓度随停留时间的变化

Fig.5 Concentration of methylene blue solution as a function of the residence time

在连续流动的体系里,评价其光催化性能的耐久性是简单而易行的。从图 5 中我们不难发现当停留时间为 100 s 时,MB 溶液降解率已经达到 100%,故此在评价该微反应器光催化性能的耐久性时我们选定在停留时间为 100s 的情况下进行。图 6 是停留时间为 100 s 时单一 ZnO 纳米棒修饰的微通道反应器在连续重复使用时 MB 溶液浓度随使用时间的变化图,其中 MB 溶液的吸光度每隔 12 h 测定 1 次。从图中可以看出,随着使用时间的延长,该微反应器的光催化性能尽管有略微下降,但在连续使用 180 h 时其纵坐标 c/c_0 仍小于 0.2,即其对 MB 的光催化降解率仍在 80%以上。图 7 是 ZnO 纳米棒阵列在连续光催化使用 180 h 后的 FESEM 图片,可看出 ZnO 纳米棒在微流体连续冲刷和光催化使用 180 h 后其形貌基本没有变化,显示出了高的抗冲蚀性和稳定性。

流体在微通道中的对流和扩散对于其在微通道中的混合至关重要^[18]。在本实验中微通道内表面的

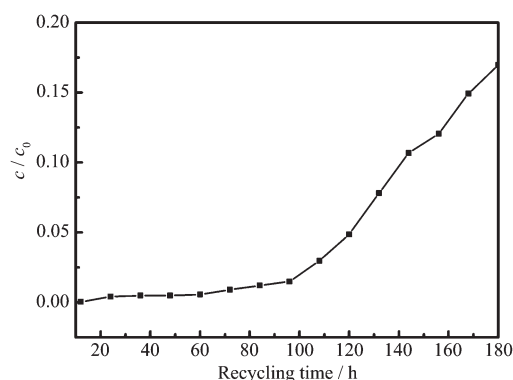


图 6 停留时间为 100 s 时单一 ZnO 纳米棒修饰的微通道反应器在连续使用时 MB 溶液浓度随使用时间的变化

Fig.6 Long-term photocatalytic performance of single ZnO nanorod arrays modified microreactor as a function of recycling time under residence time of 100 s

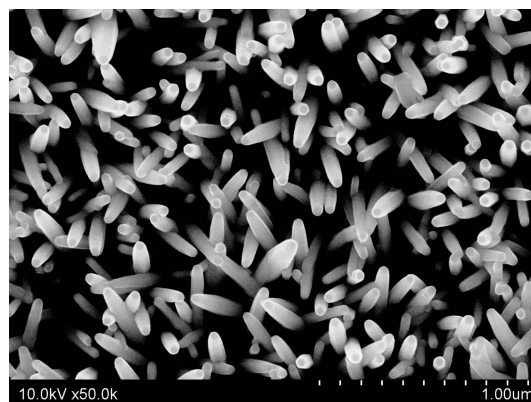


图 7 ZnO 纳米棒阵列在连续光催化使用 180 h 后的 FESEM 图片

Fig.7 FESEM image of ZnO nanorod arrays after recycling for 180 h in continuous-flow photocatalysis

一维 ZnO 纳米结构引起的拓扑效应使得流体在微通道中绕过纳米棒不断分裂—劈合改变流向,增强了流体在微通道中的混合和与 ZnO 纳米棒催化剂的接触。故在微通道内由 ZnO 纳米棒组成的三维网络结构对于所组成的微反应器展示出来的高效、快速的光催化性能具有重要的作用。与此同时,ZnO 纳米棒结构大大增加了微通道的比表面积,高的比表面积具有对目标分子强的吸附能力,并且产生更多的光致电子—空穴活性点^[19],此外微通道内表面上垂直的一维纳米结构也有利于电子的传输^[20],所有这些使得 ZnO 纳米棒修饰的微通道反应器显示出了快速、高效的光催化性能。

本研究中的毛细管微通道反应器是传统的固定床和流动相反应器的微型化,而微反应器的一大优点就是连续流动反应。与传统的化学反应器相比,其工业化生产不是通过“体积放大”,而仅仅是简单的“数目放大”,即多个微反应器平行使用^[21],避免了传统反应器放大过程中带来的一系列问题。此外,反应微型化还具有精确控制反应条件及在线分析监测反应过程等优点。故基于 ZnO 纳米棒的微反应器型光催化装置在多重循环使用、快速连续流动过程及在线检测等方面较常规光催化反应装置体现出了巨大的优势。

3 结 论

在微通道内表面上制备了垂直生长的 ZnO 纳米棒阵列,并将其用作微反应器光催化降解 MB 溶液。在停留时间为 80 s 时对 MB 的光降解率为 95%;连续使用 180 h 后,MB 降解率仍在 80%以上,显示出了持久的光催化活性,且纳米棒阵列的形貌基本没变化,表现出了强的抗冲刷性。本研究设计出的微反应器光催化装置避免了纳米催化剂在使用过程中的团聚,解决了重复使用时催化剂的分离问题,实现了光催化反应的连续流动、快速、高效进行。

参考文献:

- [1] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B*, **2000**,**26**(3):207~215
- [2] Hong R Y, Li J H, Chen L L, et al. *Powder Technol.*, **2009**,**189**(3):426~432
- [3] BAO Nan(包 南), SUN Jia(孙 剑), ZHANG Fen(张 锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):101~107
- [4] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(10):1015~1019
- [5] Hofstadler K, Bauer R, Novallc S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**,**28**(4):670~674
- [6] Horikoshi S, Watanabe N, Onishi H, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**,**37**(2):17~129
- [7] Liu W T, Zhu L, Qin Q W, et al. *Lab Chip*, **2005**,**5**(11):1327~1330
- [8] XU Yi(徐 溢), LU Jun-Jiang(吕君江), FAN Wei(范 伟), et al. *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**(5):820~831
- [9] Kikutani Y, Horiuchi T, Uchiyama K, et al. *Lab Chip*, **2002**,**2**(4):188~192
- [10] Watts P, Wiles C. *Chem. Commun.*, **2007**,**(5)**:443~467
- [11] Takei G, Kitamori T, Kim H B. *Catal. Commun.*, **2005**,**6**(5):357~360
- [12] Sahoo H R, Kralj J G, Jensen K F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**,**46**(30):5704~5708
- [13] Nagrath S, Sequist L V, Maheswaran S, et al. *Nature*, **2007**,**450**(7173):1235~1239
- [14] Lee N Y, Lim J R, Kim Y S. *Biosens. Bioelectron.*, **2006**,**21**(11):2188~2193
- [15] Wang G, Chen D, Zhang H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(24):8850~8855
- [16] YUAN Ai-Hua(袁爱华), BAO Xiao-Bo(包小波), TANG Li(唐 丽), et al. *Chem. Res. Appl.(Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2008**,**20**(2):122~125
- [17] Lin H F, Liao S C, Hu C T. *J. Cryst. Growth*, **2009**,**311**(5):1378~1384
- [18] Sounart T L, Liu J, Voigt J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(3):335~344
- [19] Cheikhou K, Tzedakis T. *Aiche J.*, **2008**,**4**(5):1365~1376
- [20] Marci G, Augugliaro V, Lopez-Munoz M J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,**105**(5):1026~1032
- [21] Liu Z, Zhang X, Nishimoto S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**(1):253~259
- [22] Wiles C, Watts P. *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**,**2008**(10):1655~1671