

# 纳米复合材料 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 光催化 降解可溶性染料的研究

周萍<sup>①</sup> 李莉 马禹 张秀芬

(齐齐哈尔大学化学与化工学院 黑龙江省齐齐哈尔市 161006)

**摘要** 采用溶胶-凝胶方法将光催化剂  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  复合,再经  $700^\circ\text{C}$  灼烧 5h 后获得了纳米复合光催化材料  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 。该材料经 XRD 检测具有光催化活性良好的晶型结构。TEM 测定结果显示产物的平均粒径约为 20nm。通过对可溶性染料刚果红等的光催化降解实验证明,该复合材料具有较高的光催化活性。

**关键词** 溶胶-凝胶,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 光催化, 染料。

中图分类号: O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0516-04

## 1 前言

半导体多相光催化是近年来发展起来的新兴研究领域。自 1972 年日本 Fujishima 和 Honda 单晶电极光分解水以来,多相光催化反应引起人们浓厚的兴趣<sup>[1-4]</sup>。由于该方法具有可在室温下反应,可将光能直接转化为化学能等特点,因而使许多通常情况下难以实现的反应在比较温和的条件下能够顺利进行。常见的单一化合物光催化剂多为金属氧化物或硫化物,如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$  及  $\text{PbS}$  等<sup>[5,6]</sup>,但单一光催化剂引发化学反应时需要近紫外光活化,仅能利用 3% 左右的太阳光<sup>[7]</sup>。有研究表明,如能将两种或两种以上半导体材料复合,则催化活性会显著改观,并且,某些材料的复合还增大催化剂的总的比表面,也有利于提高反应速率<sup>[8,9]</sup>。

本文采用溶胶-凝胶法将两种半导体氧化物  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  复合在一起,目的是通过复合使产物的光催化活性由于二者协同效应而大幅度提高。同时,复合后的产物具有孔结构,利用孔结构优异的表面物理化学特性,提高其催化活性。由于光催化剂的晶体结构和化学组成跟催化活性密切相关,为使催化活性最佳,制备处理过程采用  $700^\circ\text{C}$  灼烧 5h 以获得理想的晶型结构。

目前,染料污染物是全球性的主要环境污染源之一。据统计,全世界每年排放到环境中的染料污染物大约占其生产总量的 15%<sup>[10]</sup>。积累在环境中的染料污染物采用微生物法处理的效果并不理想,而光催化技术由于具有无毒、反应条件温和、选择性小等优点,在难降解污染物的方面受到了广泛的重视,其中也包括染料污染物的处理<sup>[11]</sup>。据此,本文分别考察了合成产物  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  在紫外光、可见光照射下,对可溶性染料的光催化活性,并同锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  以及晶型结构的  $\text{ZrO}_2$  进行了比较,获得了较为满意的结果。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

刚果红(CR)、亚甲基蓝(MB)、罗丹明B(RB)和茜素红(AS)均为分析纯,其结构式见表1。四异丙氧基钛(98%)、四异丙氧基锆(98%)购于美国 New Jersey 公司。 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  根据文献方法合成<sup>[12,13]</sup>,其 X 射线粉末衍射测定结果证明为晶型结构。其他化学试剂均为市售分析纯。实验用水均为二次蒸馏水。

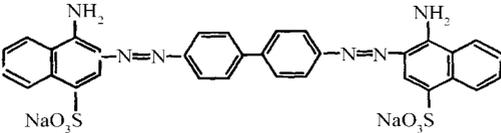
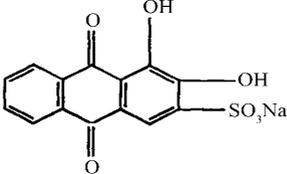
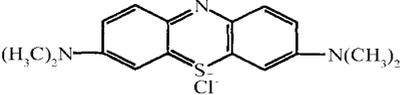
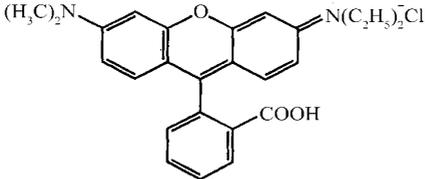
① 联系人,电话:(0452)2717643; E-mail:zhoupingg@163.com

作者简介:周萍(1961—),女,黑龙江省齐齐哈尔市人,副教授,主要从事无机及分析化学的教学与研究工作。

收稿日期:2005-12-04;接受日期:2006-01-16

Rigaku D/max-3c X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本理光公司); Hitachi H-600 透射电子显微镜(TEM, 日本日立公司); ASAP 2010M 表面分析仪(美国 Micromeritics 公司)。

表 1 四种染料化合物的分子结构

染料	化学结构式	摩尔质量(g/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)
刚果红 (CR)		696.67	498
茜素红 S (AS)		360.28	520
亚甲基蓝 (MB)		373.88	664
罗丹明 B (RB)		479.28	554

## 2.2 制备

将 20mL 异丙醇与 3mL 异丙氧基钛、1mL 异丙氧基锆溶液混合均匀, 逐滴慢慢加入 1mL 蒸馏水, 所得混合物室温下搅拌 1h, 45℃ 下搅拌 3h, 然后升温至 80℃, 继续搅拌直至生成水凝胶为止。将此水凝胶在 45℃ 和真空条件下缓慢脱水 15h, 在 100℃ 下烘干 2h, 再在 700℃ 下灼烧 5h, 获得白色粉末。

## 2.3 光催化反应

光催化反应装置为自制, 该装置由圆柱型玻璃外管和一个石英套环绕的内置光源构成。催化剂和染料水溶液形成的悬浮液包围着光源。反应温度通过冷却水控制在  $(30 \pm 2)$ ℃。光源分别为 125W 高压汞灯和 400W 氙灯。

可见光光催化反应过程如下: 将 0.3g  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  分散在新配的 200mL 染料溶液中(初始浓度为  $C_0 = 0.05\text{g/L}$ ), 形成的悬浮液超声 10min, 避光搅拌 40min, 使催化剂在反应液中分散均匀且达到吸附-脱附平衡。然后, 将光强度稳定的氙灯插入反应液中, 剧烈搅拌, 反应过程中外管与空气相通。反应中, 每间隔一定时间取样, 并离心分离, 所获上清液通过 UV-Vis 光谱仪检测其浓度。紫外光光催化反应过程同上(0.15g  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  分散在新配的 100mL 0.05g/L 染料溶液中)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的表征

采用 XRD 对复合材料  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的结构进行了检测, 结果见图 1, 从图中可以看出, 当焙烧温度小于 500℃ 时, XRD 谱中未出现  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的特征衍射峰, 这表明复合材料为无定形结构, 当焙烧温度达到 700℃ 时, XRD 谱中开始出现复合材料  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的特征衍射峰, 此时复合材料具有晶型结构, 这一结构将有利于催化活性的大幅提高。

复合光催化剂  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的 TEM 形貌分析见图 2。由图 2 可以看出, 产物的粒子分布均匀, 平均粒径小于 20nm。

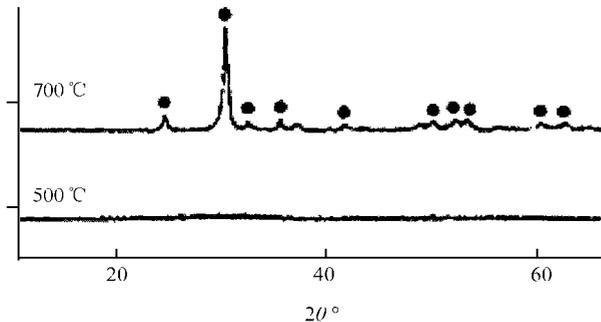


图 1 合成产物  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的 XRD 谱图

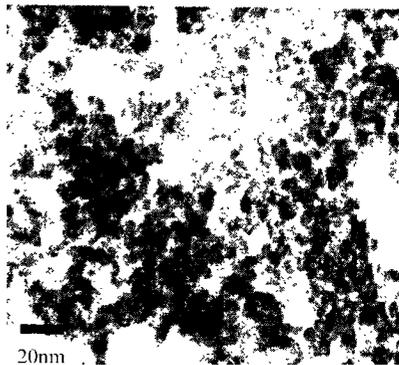


图 2 合成产物  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  的 TEM

### 3. 2 光催化实验

为考察上述制备的复合材料的光催化性能,我们分别比较了  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ (无定形,为本实验自制,方法为溶胶-凝胶)紫外光、可见光光催化降解可溶性染料刚果红的情况,结果见图 3。由图 3a 可见,无定形结构的  $\text{TiO}_2$  无光化学活性,因此对降解 CR 无活性; $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  在紫外光光催化降解 CR 实验中,60min 内 CR 的转化率可达 99% 以上。由图 3b 可见, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  在可见光光催化降解 CR 实验中,180min 内 CR 的转化率可达 90% 以上,催化活性明显高于以上其他几种物质,显示了很高的催化活性。

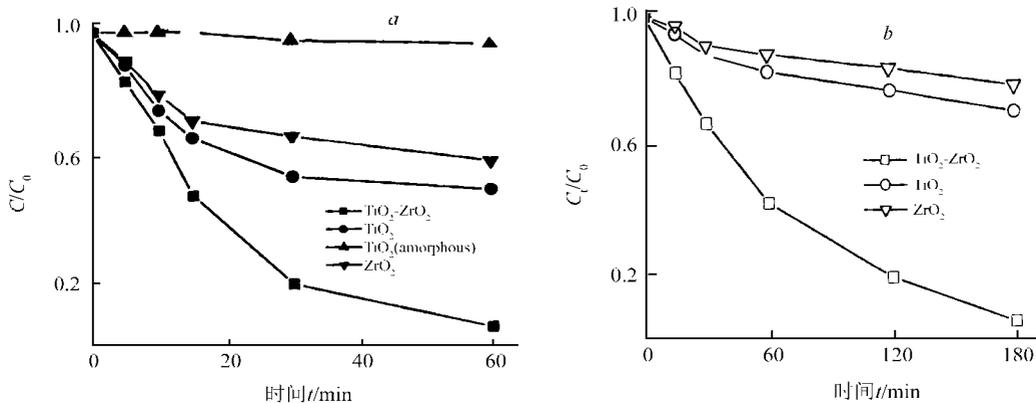


图 3 不同物质光催化降解 CR 的活性比较  
a——紫外光照射; b 可见光照射。

另外,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  对其他 3 种可溶性染料(亚甲基蓝、罗丹明 B 和茜素红)均有不同程度的光催化降解能力(见图 4)。这表明,复合材料  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  在光催化降解染料时不仅活性好,而且适合不同种类染料分子的降解。

### 4 结论

综上所述,通过溶胶-凝胶法制得的  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  复合光催化剂具有晶型结构,在光催化降解实验中表现出较高的催化活性。这一方面是由于合成实验中对复合材料的灼烧使它们具有了良好的晶形结构,在一定程度上提高了它们的光催化活性,另一方面,将两种半导体材料复合,由于二者的协合效应,又进一步使其催化活性提高。同时,选择有一定吸附能力的染料作模型分子,利用染料的敏化作用

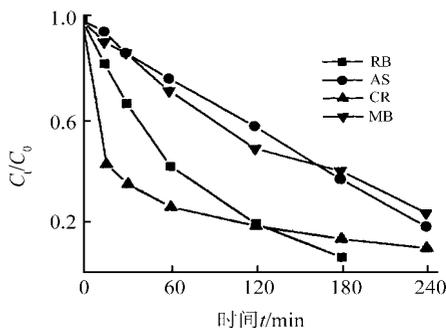


图 4  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  对 4 种染料的可见光光催化降解活性比较

增强了复合光催化剂的催化活性。本文制备的两类复合催化材料不仅催化活性好,而且是绿色环保型催化剂,具有很高的实际应用价值。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**(1): 37.
- [2] Wang C, Zhao J C, Wang X M, Mai B X. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nano-Size ZnO/SnO<sub>2</sub> Coupled Photocatalysts[J]. *Appl. Catal. B*, 2002, **39**(2): 269.
- [3] Liu G M, Zhao J C. Photocatalytic Degradation of Sulforhodamine B: A Comparative Study of Photocatalysis with Photosensitization[J]. *New J. Chem.*, 2000, **24**: 411.
- [4] Bhatkhanke D S, Pangarkar V G, Anthony ACM Beenackers. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications—A Review[J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, **77**: 102.
- [5] Tanaka K, Reddy K S N. Photodegradation of Phenoxyacetic Acid and Carbamate Pesticides on TiO<sub>2</sub>[J]. *Appl. Catal. B*, 2002, **39**(2): 305.
- [6] Jimmy C Y, Wu L, Lin J, Li P S, Li Q. Microemulsion-Mediated Solvothermal Synthesis of Nanosized CdS-Sensitized TiO<sub>2</sub> Crystalline Photocatalyst[J]. *Chem. Commun.*, 2003, 1552.
- [7] Sakthivel S, Kisch H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(40): 4908.
- [8] Dana D, Vlasta C, Milan M, Mounir A, Malati. Investigations of Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts[J]. *Appl. Catal. B*, 2002, **37**(1): 91.
- [9] Mohamed M M. Effect of Ceria-Doped Titania on the Structure and Acidic Properties of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>3</sub> Catalysts[J]. *Appl. Catal. A*, 2004, **267**(1): 135.
- [10] Zollinger H. Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments[M]. 2<sup>nd</sup> Revised. New York: 1991.
- [11] 李莉, 郭伊荇, 周萍, 于小丹, 康万利. 孔道结构 H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见光光催化降解水溶液中染料的研究[J]. *催化学报*, 2005, **26**(3): 209.
- [12] Kang M. Preparation of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Film and Its Catalytic Performance for 1, 1'-Dimethyl-4, 4'-Bipyridium Dichloride Decomposition[J]. *Appl. Catal. B*, 2002, **37**(3): 187.
- [13] Biju M D, Lefebvre F, Halligudi S B. Zirconia-Supported 12-Tungstophosphoric Acid as a Solid Catalyst for the Synthesis of Linear Alkyl Benzenes[J]. *J. Catal.*, 2005, **231**(1): 1.

## Photocatalytic Degradations of Aqueous Dyes Over the Nano-Material TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

ZHOU Ping LI Li MA Yu ZHANG Xiu-Fen

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, P. R. China)

**Abstract** The TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite was prepared by sol-gel method with baking at 700°C for 5h, and characterized by XRD and TEM. The results show that the composite exhibits a crystalline structure with the average size of ca. 20nm. The composite shows high photocatalytic activity to decompose aqueous dye of congo red.

**Key words** Sol-Gel, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Photocatalysis, Dye.