

研究简报

纳米 TiO₂-ZnO 复合材料的合成、结构与光催化性能丁士文^{*1} 王利勇¹ 张绍岩¹ 刘淑娟¹ 丁宇² 刘燕朝¹ 康全影¹(河北大学¹ 化学与环境科学学院,² 质监学院, 保定 071002)

关键词: 纳米复合氧化物 水热合成 光吸收性能 光催化
 分类号: O614.24^{*1} O614.41^{*1} O644.1

二氧化钛是一种重要的半导体光催化材料,它具有光催化降解有机物活性高、化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性,因而在污水处理及空气净化等方面有着重大的潜在应用价值^[1-3]。然而二氧化钛是宽禁带材料,仅能吸收太阳光谱的紫外光部分,太阳能利用效率低,通常需要用紫外光源来激发,这限制了其实际的应用。为了提高二氧化钛对太阳光的利用率,人们进行了许多有益的尝试,其中最引人注目的是使用光敏染料敏化,如 Ross 等人报道用有机染料敏化二氧化钛可提高对太阳光谱的利用率^[4],但敏化剂与污染物之间存在着吸附竞争,同时敏化后的二氧化钛光稳定性也不理想。近年来的研究发现,一些具有较小带隙的纳米材料(如 ZnO、NiO、Fe₂O₃、MnO₂ 等)可利用可见光进行光催化处理废水,但它们的价带电位较低,而且光稳定性差,直接用于光催化降解有机物效果不理想。鉴于单一光催化剂有着各自的优点和不足,我们将二氧化钛与纳米氧化锌进行纳米复合,利用纳米粒子之间的耦合作用,大幅度提高了太阳能利用率,提高了光催化降解有机物的速度和效率。这可能预示着半导体光催化技术的一种新的发展趋势——纳米复合光催化剂。在我国环境污染形式仍十分严峻的今天,研制开发这种高效的纳米复合光催化剂,既有理论意义,又有实用价值。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

四氯化钛、硫酸锌、氨水、甘油等均为国产分析纯试剂,酸性红 B、酸性黑 234 染料为市售工业品,全部实验用水为二次蒸馏水。主要仪器有: Rigaku D/MAX-RC 型 X 射线衍射仪(日本), JEM-1000SX 透射电子显微镜(日本), DT-40 热分析仪(日本), UV-265 紫外分光光度计(日本)以及实验室合成设备如 1000mL 高压反应釜等。

1.2 纳米 TiO₂-ZnO 的合成

与在水热条件下合成纳米 BaTiO₃ 基固溶体相类似^[5],用干燥量筒量取适量 TiCl₄,慢慢滴加到适量的稀盐酸水溶液中;将 ZnSO₄·7H₂O 按照化学计量比溶于适量水中,二者均匀混合,得到澄清的溶液。把上述溶液放入高压釜中,在碱性条件下于 180℃、0.8MPa 下进行反应,2~6h 后停止,经过滤、洗涤、烘干,得到 TiO₂-ZnO 纳米粉末。实验中对反应温度和反应时间等因素对样品产量、粒度的影响做了详尽研究。

1.3 光吸收性能实验

取适量纳米 TiO₂-ZnO 粉末均匀分散在 1:1 的甘油和水的混合液中,超声波强力分散后,用 UV-265 紫外-可见分光光度计测定样品的吸光度,并与单纯氧化钛和氧化锌进行对比。

1.4 光催化实验

分别配置 60mg·L⁻¹ 的酸性红 B 和酸性黑 234

收稿日期:2002-11-20。收修改稿日期:2003-02-12。

河北省自然科学基金资助项目(No. 202104)。

* 通讯联系人。E-mail: dingsw@mail.hbu.edu.cn

第一作者:丁士文,男,48岁,教授;研究方向:无机合成与纳米材料。

染料溶液(呈深红色和深黑色),分别取 150mL 置于 250mL 的锥形瓶中,加入 40mg 纳米复合材料,磁力搅拌,在太阳光照射下进行反应,每隔 10min 取样测试,在 UV-265 紫外分光光度计上将其 A- λ 曲线进行全波段(195~850nm)扫描,进行分析。脱色效果以脱色效率表示:

$$\text{脱色效率} = \frac{\text{初始吸光度} - \text{最终吸光度}}{\text{初始吸光度}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 合成过程的影响因素

成核和生长是超细粒子制备过程中的两个关键步骤,产物粒子的大小取决于成核速度与生长速度的相对大小。反应过程中的温度、时间、浓度等条件对核的生成及生长速度都有影响。

2.1.1 反应温度的影响

由于反应温度对核的形成速度及颗粒生长均有影响,所以不同的反应温度下得到的粒子的尺寸不同。实验发现产品的粒度随着温度的升高先减小而后略有增大,结果见图 1。因此通过系列实验后确定 180 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳反应温度。

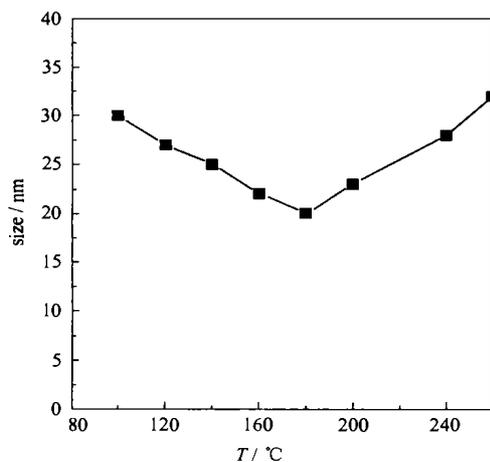


图 1 反应温度对样品粒径的影响

Fig. 1 Effect of the reaction temperature on size

2.1.2 反应时间的影响

保持反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,改变反应时间,发现反应时间过短,反应不充分,收率低;随着反应时间的延长,收率明显提高。但反应时间过长,溶液中的小颗粒溶解而大颗粒继续长大,势必导致颗粒尺寸变大。实验证明当反应时间为 3h 时,粒子尺寸为

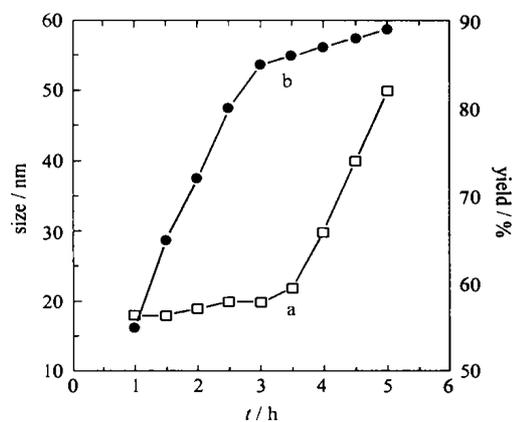


图 2 反应时间对样品粒径和产率的影响

Fig. 2 Effect of the reaction time on size and yield
a: size of grain; b: yield

20nm, 产率可达 85%, 见图 2。

2.2 XRD 物相和 DTA-TG 分析

将制备的样品在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后,作 XRD 物相分析,见图 3a,结果发现样品为非晶态。同时对在 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的样品作差热-热重分析,发现在 870 $^{\circ}\text{C}$ 有一放热峰,此外再无其它热变化(如氢氧化物的脱水峰)和重量变化,见图 4。将样品在 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,再作 XRD 物相分析,发现样品转变为正交 ZnTiO_3 , 见图 3b。由此可以推断,在低压-低温水热条件下,得到的样品是非晶的 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 复合氧化物(而不是钛和锌的氢氧化物),该产品在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上可以转化为结晶的 ZnTiO_3 , 这与 DTA-TG 分析结果是吻合的。

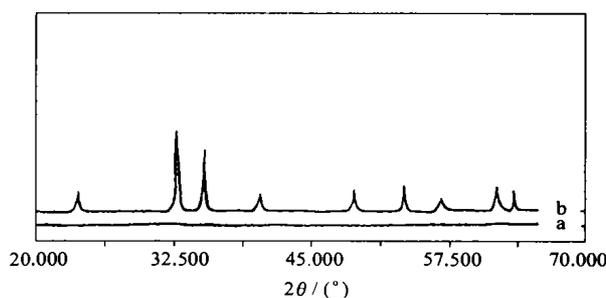


图 3 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧前样品(a)和 900 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后样品(b)的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of sample

a: before calcination in 900 $^{\circ}\text{C}$
b: after calcination in 900 $^{\circ}\text{C}$

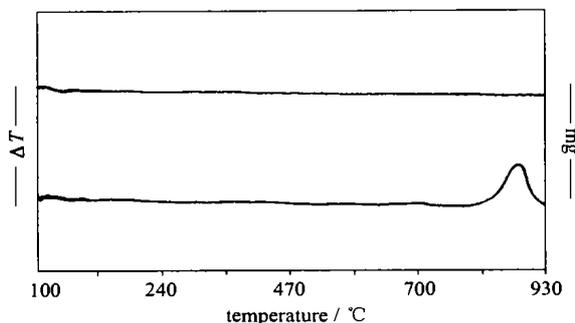


图 4 样品的 TG-DTA 曲线
Fig. 4 TG-DTA curve of sample

2.3 TEM 形貌分析

对合成的样品进行 TEM 形貌分析。透射电镜专用铜网的一侧用聚乙烯醇缩甲醛溶液处理, 镀上一层厚 30nm 的有机透明薄膜, 将极少量样品沾在膜上, 放入仪器中进行测试。条件: 80kV。证明粒子基本为球形, 平均粒径约为 20nm, 且粒度分布很窄, 见图 5。

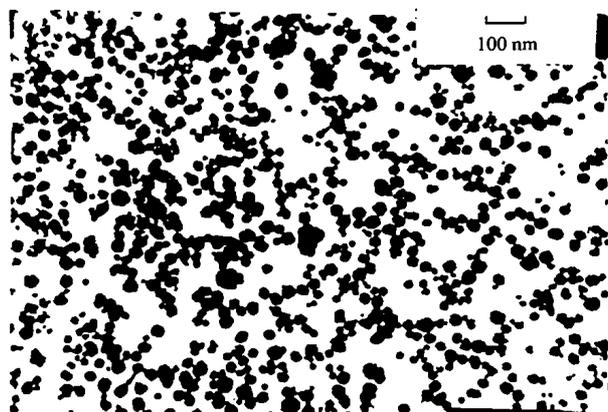


图 5 样品的 TEM 照片
Fig. 5 TEM photograph of sample

2.4 光吸收性能

从图 6 可以看出: 纳米 TiO₂-ZnO 样品从可见光到紫外光均有不同程度的吸收, 在 200~370nm 范围内具有强烈的吸收峰, 表明用此法制备的纳米复合材料有较强的紫外光吸收性能, 并且在可见光区的吸收性也较强。据这一特性, 可以利用纳米复合 TiO₂-ZnO 作为光催化剂在日光下对有毒的有机污染物进行降解。

2.5 光催化性能

图 7、8 分别为酸性红 B 和酸性黑 234 染料以纳米 TiO₂-ZnO 作为催化剂经不同时间太阳光照射降

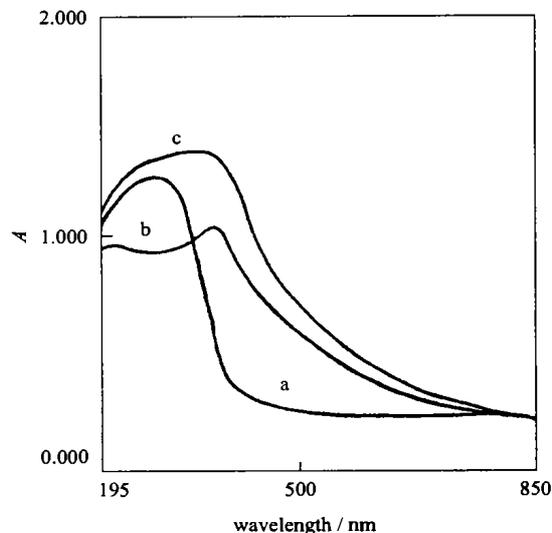


图 6 样品的紫外 - 可见吸收光谱
Fig. 6 UV-vis spectra of samples

a: nano-TiO₂
b: nano-ZnO
c: nano-TiO₂-ZnO

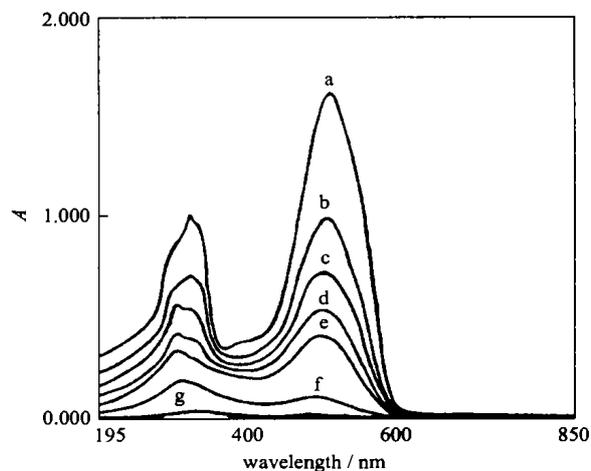


图 7 酸性红 B 染料的 A-λ 扫描曲线

Fig. 7 A-λ scanning curves of acidic red B dye
a: no irradiation; b: 10min; c: 20min;
d: 30min; e: 40min; f: 50min; g: 60min

解后的紫外 - 可见光谱图。由谱图可见, 两种染料溶液在 0.26% 纳米 TiO₂-ZnO 存在下, 经 60min 光照后, 溶液在紫外 - 可见光范围内已无吸收, 计算脱色效率为 100%。用重铬酸钾法测定其相应的 COD_{Cr} 去除率亦接近 100%。说明采用纳米 TiO₂-ZnO 光降解染料溶液不仅能迅速破坏染料中的发色基团, 而且能有效地破坏染料分子中的芳香基团。

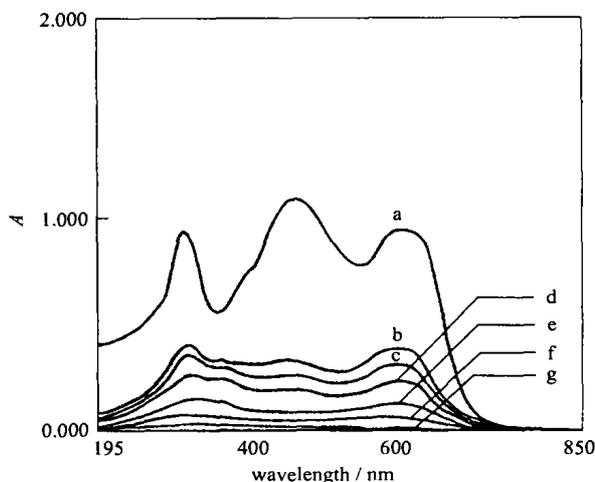
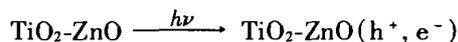


图 8 酸性黑 234 染料的 A-λ 扫描曲线

Fig. 8 A-λ scanning curves of acidic black 234 dye
 a: no irradiation; b: 10min; c: 20min;
 d: 30min; e: 40min; f: 50min; g: 60min

其基本原理是, 纳米微粒由于尺寸小, 表面所占的体积百分数大, 表面的键态和电子态与颗粒内部不同, 表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加, 且随着粒径的减小, 表面光滑程度变差, 形成了凹凸不平的原子台阶, 这就增加了纳米材料的吸附性和化学反应的接触面^[1]。另外, 纳米 TiO₂-ZnO 由于量子尺寸效应使其导带和价带能级变成分裂能级。因此当纳米 TiO₂-ZnO 受到太阳能的辐射后, 处于价带的电子就被激发到导带, 价带便生成空穴 (h⁺):



空穴 h⁺ 本身是强氧化剂将吸附在 TiO₂-ZnO 颗粒表面的 OH⁻ 和 H₂O 分子氧化生成 OH· 自由基, 缔合在 TiO₂-ZnO 表面的 OH· 为强氧化剂, 可以氧化相邻的有机物, 而且可以扩散到液相中氧化有机物, 把各种有机物通过一系列的氧化过程, 最终氧化成 CO₂, 从而完成对有机物的降解。另据研究报道^[1], 掺杂可以形成掺杂能级, 使能量较小的光子能激发掺

杂能级上捕获的电子和空穴, 从而提高光子的利用率。另外, 掺杂可以导致载流子的扩散长度增大, 从而延长了电子和空穴的寿命, 抑制了 e⁻/h⁺ 复合, 最终导致复合材料的太阳能利用率的提高, 光催化效果显著。所以, 采用 TiO₂-ZnO 纳米复合材料作为光催化剂的效果比单纯纳米 ZnO 的催化效果要好的多^[7]。

3 结 论

采用低温 - 低压水热法在 180℃, 0.8MPa 以下合成出了纳米 TiO₂-ZnO 复合材料。该样品对可见光和紫外光均有强吸收作用。应用实验证明, 用此法合成的纳米 TiO₂-ZnO 复合材料对酸性红 B 和酸性黑 234 染料具有完全降解作用。它的优势是能够直接利用太阳光、太阳能、普通光源来净化环境, 不仅具有理论意义, 而且具有更大的经济效益和环境效益, 应用前景广阔。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Li-De (张立德), MOU Ji-Mei (牟季美) *Nano-Material and Nano-Structure* (纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, 2001, p59, p88, p90.
- [2] HE Bei-Ping (贺北平), WANG Zhan-Sheng (王占生) et al *Huanjing Kexue* (Chinese Environ. Sci.), 1994, 15(3), 80.
- [3] Yoneyama H. *Cryt. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 1993, p18, p69.
- [4] HU Chun (胡 春), WANG Yi-Zhong (王怡中) *Huanjing Kexue* (Chinese Environ. Sci.), 2000, 21(3), 71.
- [5] Ross H., Bending J., Hecht S. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 1994, p33, p475.
- [6] DING Shi-Wen (丁士文), ZHAI Yong-Qing (翟永青) et al *Zhongguo Kexue* (Science in China, Series B), 2001, 44(6), 657.
- [7] DING Shi-Wen (丁士文), ZHANG Shao-Yan (张绍岩) et al *Wuji Huaxue Xuebao* (Chinese J. Inorg. Chem.), 2002, 18(10), 1015.

Synthesis, Structure and Photocatalytic Property of Nano-TiO₂-ZnO

DING Shi-Wen^{*·1} WANG Li-Yong¹ ZHANG Shao-Yan¹
LIU Shu-Juan¹ DING Yu² LIU Yan-Chao¹ KANG Quan-Ying¹

(¹ College of Chemistry and Environmental Science, ² College of Quantity Monitor, Hebei University, Baoding 071002)

Using ZnSO₄ and TiCl₄ as raw materials, nanometric TiO₂-ZnO (ZnTiO₃) is prepared at 180°C, 0.8MPa by hydrothermal method. The effects of the reaction temperature and time on the nanometric TiO₂-ZnO are also discussed. XRD shows that the product is TiO₂-ZnO (ZnTiO₃) with noncrystal phase, and it changes to rhombic form above 870°C. TEM measurement indicates that the TiO₂-ZnO is spherical particles, and the average diameter of the particles is 20nm. The UV light absorption properties are detected by UV spectrophotometer. The results show that the nanometric TiO₂-ZnO has strong absorption at 200 ~ 370nm and at visible region. Photodegradation of dyes in an aqueous solution is investigated using nanometric TiO₂-ZnO as a photocatalyst. The results show that after 60min illumination, the decolorization rate of the acidic red B and acidic black 234 dye can be arrived at 100%.

Keywords: nanometric TiO₂-ZnO hydrothermal synthesis UV absorption photocatalysis