



掺钇锆酸锶-TiO₂ 复合光催化剂的制备及性能研究

刘 强^{*,1,2} 关鲁雄¹ 阎建辉^{1,2} 许 磊²

(¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(² 湖南理工学院化学化工系, 岳阳 414000)

关键词: 共沉淀法; SrZrO₃; TiO₂; 异质结; 光催化

中图分类号: O643.32; O614.41

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0347-06

Preparation and Photocatalytic Property of Sr(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-δ}-TiO₂ Composite Particles

LIU Qiang^{*,1,2} GUAN Lu-Xiong¹ YAN Jian-Hui^{1,2} XU Lei²

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(²Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, Hunan 414000)

Abstract: SrZrO₃ particles were prepared by a co-precipitation method and Sr(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-δ}-TiO₂ composite particles were then synthesized by Sr(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-δ} and titanium dioxide. The composite particles were characterized by XRD, SEM, FTIR and TG-DTA techniques. The photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution was used as a probe reaction to evaluate the photocatalytic activity of the composite particles. The effect of the preparation method for SrZrO₃, doping content of yttrium and TiO₂ amount in the composite particles on the photocatalytic activity of composite particles was also discussed. The results show that the methylene blue solution could be completely degraded by Sr(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-δ}-TiO₂ composite particles under UV-light or visible light irradiation. The photocatalytic activity of composite particles was higher than that of pure TiO₂. The fast recombination of photogenerated electrons and holes were restrained by the heterojunction formed in composite particles. The particle of SrZrO₃ prepared by co-precipitation was small, and the photocatalytic activity of composite particles prepared from this kind of SrZrO₃ was higher than that of particles prepared by solid sintering method. The best doping content of yttrium is 5%. The optimal content of TiO₂ in composite particles is 90wt%, 70wt%, respectively under UV-light and visible light irradiation, the degradation rates of MB are 98.8% and 93.5%, respectively after 50 min irradiation.

Key words: co-precipitation; SrZrO₃; TiO₂; heterojunction; photocatalysis

随着能源和环境问题的日益严峻, 光催化技术得到了人们的广泛关注。制约光催化技术发展应用的一个主要障碍是催化剂中光生载流子的快速复合。催化剂的修饰改性是抑制载流子的快速复合重

要方法之一, 对此已进行了许多研究, 并取得了一定的成效^[1-3]。另一个重要方法是将具有不同能带结构和不同类型的半导体进行复合, 形成具有特殊结构的光催化材料^[4]。其中具有异质结结构的光催化复

收稿日期: 2006-09-27。收修改稿日期: 2006-11-23。

湖南省自然科学基金资助项目(No.05JJ30018); 湖南省教育厅重点资助项目(No.05A055)。

*通讯联系人。E-mail: liuq2058@163.com

第一作者: 刘 强, 男, 25岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

合材料的研究引起了人们的注意,因为异质结半导体材料特殊的能带结构和载流子输运特性,在光催化反应中能有效抑制光生载流子的复合,提高量子效率^[4-9]。

本工作受异质结结构研究的启发,采用共沉淀法制备了锆酸锶,并掺入少量稀土钇,再将 p 型半导体掺钇锆酸锶与 n 型半导体 TiO_2 进行复合,制备了具有 p-n 结的复合光催化材料。采用 XRD, SEM, IR, TG-DTA 等技术对复合材料的结构性能进行分析,论证了异质结催化剂在紫外和可见光下的催化性能,并考察其活性影响因素。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

锆酸锶的制备: 锆酸锶的制备方法部分参照文献^[10]。配制 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸钠溶液,再向其中缓慢加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氧氯化锆,并不断搅拌,得澄清 $\text{Na}_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 溶液。室温下再将等物质的量的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与新配制的 $\text{Na}_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 溶液混合,得白色 $\text{SrZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 沉淀, $\text{SrZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 沉淀过滤后,依次用热水, 10wt% ZrOCl_2 溶液,蒸馏水和丙酮洗涤,后于 70°C 下干燥,干燥后所得的产物 900°C 煅烧 5 h,得锆酸锶。

掺钇: 按物质的量的比将定量的氧化钇粉末与锆酸锶在玛瑙研钵中充分研磨,混合均匀后压片,于 1250°C 下煅烧 1 h,得不同含量的掺钇锆酸锶。

复合: 制得的掺钇锆酸锶与 TiO_2 (锐钛矿型,上海彩誉纳米科技有限公司)按质量比 $(100-z):z$ 混合,研磨均匀后于 700°C 烧结 1 h,取出产品轻研,制备 p-n 复合催化剂 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}-\text{TiO}_2$, 标记为 SZYT-z。如 SZYT-90 则表示复合催化剂中 TiO_2 质量分数为 90%。

1.2 催化剂的表征

采用日本 JEOL JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行观察; 采用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB+ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪测定样品的晶态结构,工作条件为: Cu 靶, 弯晶石墨单色器, 靶压 40 kV , 靶流 300 mA , 扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 85^\circ$; 样品的傅立叶红外谱图由美国 Nicolet 370 FTIR 型红外光谱仪 (KBr 压片法) 测定, 扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 光催化剂活性的测定

以光催化降解亚甲基蓝 (MB) 溶液评价催化剂的

光催化活性。降解实验在自制的三圆筒状石英光反应器中进行。使用外循环水冷却。内激发光源使用 250 W 高压汞灯 (长沙科星光源电器厂, 主波长 365 nm), 可见光激发光源为 250 W 氙灯 (常州玉宇电光器件有限公司, 波长 $400 \sim 700 \text{ nm}$)。进行光催化实验时, 每次取 0.60 g 催化剂超声分散 15 min 后转移入反应器, 并加入一定量配制好的 MB 溶液 ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 配置成浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (紫外光条件下) 或 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (可见光下) MB 溶液 600 mL 。含催化剂的 MB 溶液首先在暗处搅拌预吸附 30 min , 然后通入空气, 空气流量 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 再打开光源, 待光源稳定 5 min 后开始计时, 每隔 10 min 取 5 mL 反应液, 离心分离后取上层清液, 以 TU-1901 紫外可见分光光度计于 MB 最大吸收波长 664 nm 处测试其吸光度, 溶液中 MB 的降解率 D 按公式

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$$

计算, 其中 A_0 为溶液的初始吸光度, A_t 为降解时间为 t 时的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 SEM 和 XRD 分析

图 1(a) 为共沉淀法制备锆酸锶颗粒的 SEM 图, 从图中可以看出制备的锆酸锶为球形, 粒子分布较集中, 有一定团聚, 平均粒径约 100 nm 。图 1(b) 所示为掺钇锆酸锶与 TiO_2 复合催化剂的电镜图, 从中可以观察到复合催化剂的粒子形状不规则。

图 2(a) 为锆酸锶的 X 射线衍射图, 其中锆酸锶晶体存在两种结构, 四角形和立方体, 据文献报道^[11], 烧结温度 830°C 是两种结构的转变点, 本实验锆酸锶经 900°C 处理, 粒子大部分为立方体型, 存在一定的四角形晶体。图 2(b) 为掺钇锆酸锶的衍射线, 从图中未观测到氧化钇的衍射峰, 同时, 掺钇后锆酸锶的衍射峰向低衍射角有较小的偏移 (较未掺钇但经同样温度处理的锆酸锶的衍射峰)。 Y^{3+} 离子半径 93 pm , Zr^{4+} 离子半径 80 pm ^[12], 钇元素掺杂后取代晶格位置上的 Zr^{4+} , 引起 SrZrO_3 晶体的晶格常数发生改变, 因而导致衍射图中对应衍射峰发生偏移。图 2 (c) 和 2 (d) 分别为掺钇锆酸锶与 TiO_2 复合催化剂 SZYT-90, SZYT-70 的衍射图, 从图中我们可以看出制备的复合催化剂中, 主要组成为锐钛矿型 TiO_2 和锆酸锶, 只有很少量的金红石型 TiO_2 。随着样品中掺钇锆酸锶含量增大, XRD 图中 TiO_2 相应衍射峰的强

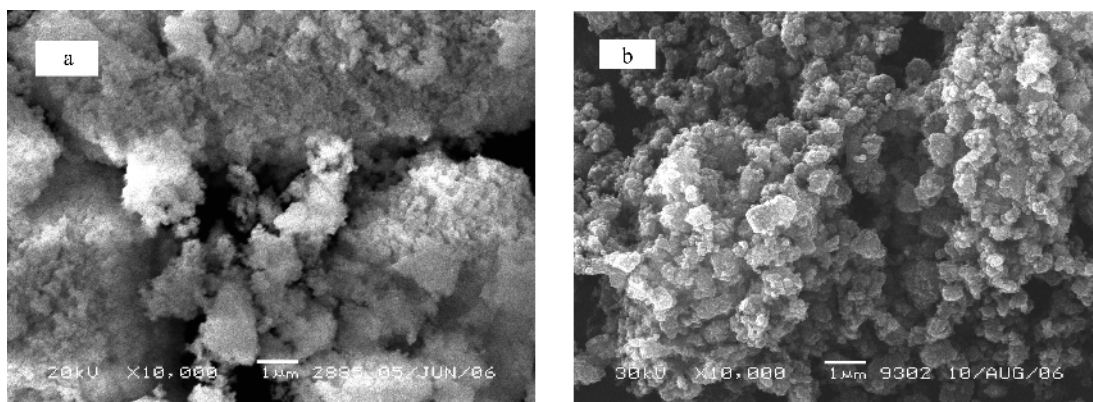
(a) SrZrO₃, (b) SZYT-70 composite catalyst

图 1 样品的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrograph of samples

度减弱,锆酸锶衍射峰强度增强。尽管复合过程中焙烧温度达到 700 °C,但复合催化剂中 TiO₂ 的晶型主要仍为高催化活性的锐钛矿型,这说明复合抑制了热处理过程中 TiO₂ 晶型的转变。

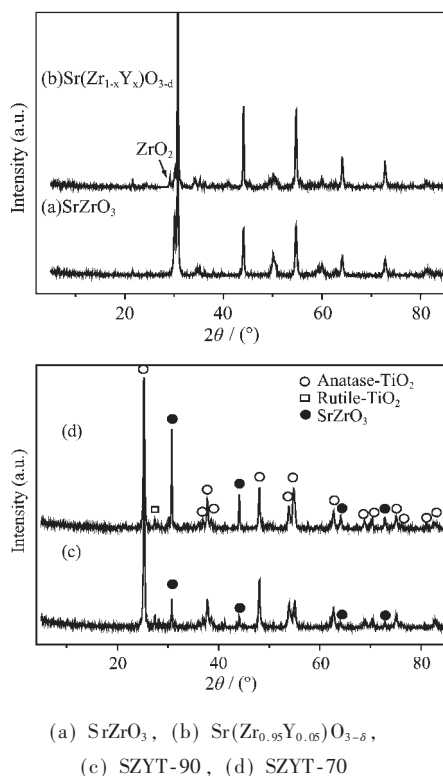
(a) SrZrO₃, (b) Sr(Zr_{0.95}Y_{0.05})O_{3-δ},
(c) SZYT-90, (d) SZYT-70

图 2 样品的 XRD 衍射图

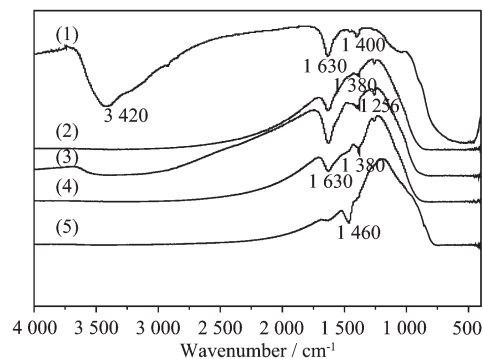
Fig.2 XRD patterns of samples

2.1.2 红外及差热分析

图 3 为 TiO₂、掺钇锆酸锶,以及不同复合比例的复合催化剂的 IR 谱图。可以看出,波数为 800~400 cm⁻¹ 之间的吸收峰属于掺钇锆酸锶和 TiO₂ 的强吸收区域。1 630 cm⁻¹ 和 3 420 cm⁻¹ 的吸收峰为 TiO₂

上吸附水的 -OH 弯曲振动和伸缩振动吸收^[13]。波数 1 400 cm⁻¹ 附近的弱吸收带是表面 Ti-O-Ti 键的振动谱带^[14]。Ti-O 的伸缩振动 700 cm⁻¹ 和 Zr-O 的伸缩振动 724 cm⁻¹、520 cm⁻¹ 处的峰由于 800~400 cm⁻¹ 强吸收区域的掩盖而未能从谱图中观察出。复合后,样品中 Ti-O-Ti 键的振动谱带由 1 400 cm⁻¹ 红移到 1 380 cm⁻¹ 处,同时,在波数 1 256 cm⁻¹ 附近出现了新吸收谱带,分析推测为 Ti-O-Zr 的吸收峰,可见在复合样品中,出现了 Zr-O 和 Ti-O-Ti 的作用产生的新吸收谱带,说明 TiO₂ 与掺钇锆酸锶发生了键合作用。

TG-DTA 分析表明在 600 °C 附近处出现一个明显的吸热峰,对照焙烧后样品的 XRD 分析,样品中的 TiO₂ 主要以锐钛矿相存在,金红石相极少,排除了 TiO₂ 相转变吸热的可能,因此我们认为 600 °C 附近处的吸热峰是掺钇锆酸锶与 TiO₂ 结合成为异质结所引起的。

(1) TiO₂; (2) SZYT-90; (3) SZYT-70;
(4) SZYT-50; (5) Sr(Zr_{1-x}Y_x)O_{3-δ}图 3 不同 TiO₂ 含量的 SZYT 样品的 IR 谱图Fig.3 IR spectra of SZYT samples with different contents of TiO₂

2.2 影响催化剂活性的因素

2.2.1 催化剂的复合

实验中光催化剂的活性是以亚甲基蓝水溶液的降解率 D 为评价指标。图 4 为紫外光照下,不同类型催化剂在复合前后降解亚甲基蓝的变化曲线。由图可知,在 50 min 实验中,仅用紫外光照射,亚甲基蓝本身的光分解率很低,约 12%;且纯的 $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ 本身光催化活性也不高;而当以 SZYT-90 为光催化剂时,相同条件下,亚甲基蓝的降解效率达 98.8%,复合催化剂的活性分别是纯纳米 TiO_2 和纯掺钇锆酸锶的 1.5 和 3.7 倍。这表明,适量掺钇锆酸锶与 TiO_2 复合后形成的 p-n 复合催化剂在紫外条件下能有效提高亚甲基蓝的降解效率。Omata 等^[7]认为复合界面所形成的 p-n 结成为催化反应中光生电子,空穴的转移通道,能促进催化剂上光生载流子的有效分离,减少复合,提高催化剂的光催化活性。

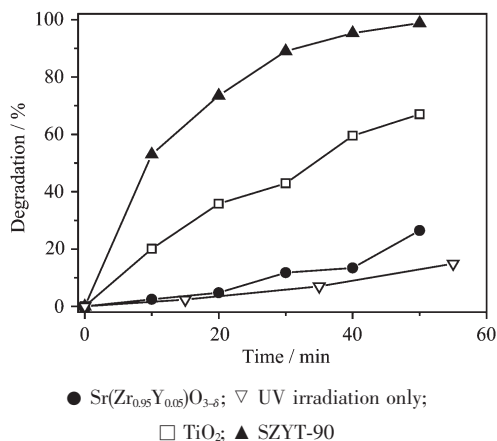


图 4 复合前后催化剂对亚甲基蓝溶液的降解

Fig.4 Photodegradation of MB solution with composite and non-composite catalysts

2.2.2 催化剂的制备方式

采用固相烧结法和共沉淀法制备锆酸锶,并以其为前驱物分别制备相同含量的掺钇锆酸锶- TiO_2 (SZYT-90)复合粒子,并对它们的光催化活性进行比较(表 1)。由表 1 可知,尽管掺钇锆酸锶所占质量分数都为 10%,但不同方法制备的锆酸锶组成的复合催化剂的光催化活性差别较大。其中,共沉淀法的活性明显高于固相法。从 SEM 分析结果可知,固相烧结法制得的复合粒子粒径远大于共沉淀法所制备的粒子。粒子大小影响复合催化剂的比表面积,由于非均相光催化反应一般在催化剂的表面进行,因此催化剂的比表面积越大,越有利于催化反应的进行。另外,p 型掺钇锆酸锶的粒径也影响催化剂中的 p-n 复合节点的多少,后者是影响复合催化剂的光催化活性的重要因素。

2.2.3 锆酸锶的掺钇含量

分别考察了在紫外和可见光照射下不同掺钇含量对催化剂光催化降解亚甲基蓝活性的影响,结果示于表 2。为排除其它因素的干扰,实验中几种催化剂除掺钇含量不同外, TiO_2 的质量分数均为 70%,且锆酸锶均经 1250 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理。由表 2 可知,在紫外和可见光激发下,锆酸锶中掺钇含量为 5%时,复合催化剂光催化活性最高,掺钇含量增加到 10%时催化剂活性反而有所下降。文献报道^[15],金属离子掺杂在催化剂晶体晶格中引入缺陷位置,缺陷位置成为电子-空穴的陷阱从而延长载流子的寿命,因此提高催化剂的光催化活性;但是当掺杂量超过饱和值时,金属离子可能成为电子-空穴的复合中心,增大电子与空穴的复合几率,催化剂的光催化活性反而下降。可见光条件下,锆酸锶中掺钇含量为 10%时,

表 1 不同方法制备的复合催化剂(SZYT-90)的光催化活性

Table 1 Photocatalytic activity of composite catalysts (SZYT-90) prepared by different methods

Preparation method	Photodegradation rate of MB solution at different reaction time / (%)				
	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
Co-precipitation	53	73.5	89	95.3	98.8
Solid sintering	14.4	32.8	54.2	81.9	90.8

表 2 同掺钇含量对复合催化剂光催化活性的影响

Table 2 Effect of yttrium doping content on catalytic activity

Doping content / %	0	2	5	7	10
UV irradiation / %	81.8	90.6	96.7	89.5	80.7
Visible irradiation / %	80.3	85.7	95.6	90.9	85.2

The concentration of methylene blue was 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ under UV irradiation; and 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ under visible light irradiation.

复合催化剂光催化降解亚甲基蓝效率高于未掺钇的复合催化剂。受主掺杂的碱土金属钙钛矿氧化物在掺杂过程中引起晶体缺陷,缺陷导致的色心使氧化物能够吸收波长 $\lambda > 410$ nm 的可见光^[7],因此提高了复合催化剂的可见光利用效率,催化活性故而提高。

2.2.4 TiO₂ 的复合含量

紫外光照下不同 TiO₂ 含量的复合催化剂降解亚甲基蓝的变化曲线示于图 5。光催化反应 50 min 后, TiO₂ 含量为 0%、30%、50%、70%、90% 的复合催化剂对 MB 的降解率分别为 26.5%、86.1%、90.8%、96.7%、98.8%。随着复合催化剂中 TiO₂ 含量的增加,催化剂的光催化活性增加,但纯 TiO₂ 的光催化活性并非最高。尽管复合能有效提高催化剂的电荷分离效率,但由于掺钇锆酸锶本身光催化活性不高,复合催化剂中掺钇锆酸锶含量增大将减少高光催化活性的 TiO₂ 的含量,因此,存在一个最佳比例,即在避免过多减少活性组分的同时又使光生载流子得到有效分离。本实验中,紫外条件下,当 TiO₂ 质量百分数为

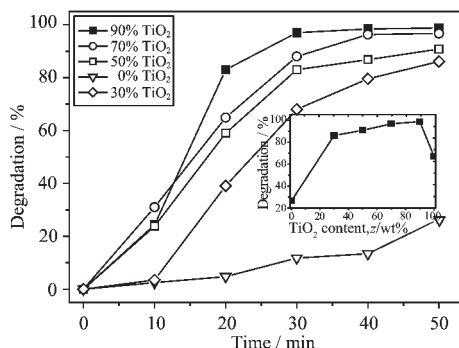


图 5 紫外光下不同 TiO₂ 复合量对催化剂活性的影响

Fig.5 Effect of TiO₂ content on activity of composite photocatalyst under UV-light

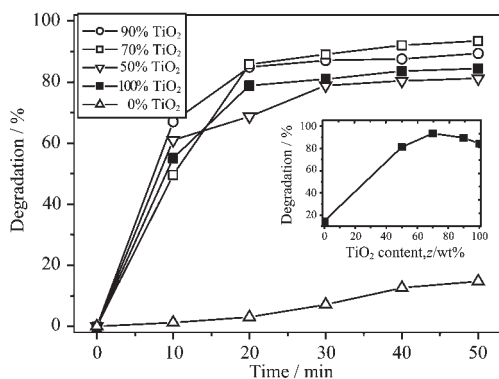


图 6 可见光下不同 TiO₂ 复合量对催化剂活性的影响

Fig.6 Effect TiO₂ content on activity of composite photocatalyst under visible light

90%时,复合催化剂的光催化活性最佳。同时,考察了可见光条件下不同 TiO₂ 含量的复合催化剂的光催化活性(见图 6)。从图 6 可知,所制备的 p-n 复合催化剂在可见光下能较完全地将 MB 溶液降解,且光催化活性也随复合催化剂中 TiO₂ 的含量的变化而改变,与紫外条件下不同的是,当 TiO₂ 含量为 70%时,复合催化剂降解效果最佳。

文献报道^[6],不同波长下,染料降解的机理不同,紫外条件下发生的是光催化反应,可见光下,则发生光敏化反应。吸附在催化剂表面上的亚甲基蓝吸收一定波长的可见光后跃迁至激发态,激发态的染料分子转移一个电子到催化剂的导带,注入催化剂导带中的电子和吸附在催化剂表面的氧分子反应生成 O₂⁻, O₂⁻ 可以进一步转化为氧化能力很强的 OOH 或 OH 自由基,这些自由基和染料正自由基经过复杂的反应生成一系列中间化合物以及 H₂O 和 CO₂^[17]。

2.3 催化剂稳定性

为了测试复合催化剂的稳定性以及是否容易失活,我们对催化剂进行了连续降解实验,即在上一轮反应完成后,直接向反应体系中加入一定量高浓度的 MB 溶液,使溶液中 MB 浓度恢复到约 25 mg·L⁻¹,黑暗中搅拌 30 min 后,开灯,继续下一轮降解实验。同时,以 TiO₂ 为参比,在相同条件下进行了连续降解实验(见图 7)。实验结果表明,连续降解时,催化剂的催化活性都有所下降,这可能由于上一轮亚甲基蓝降解的反应产物吸附在催化剂表面,不易脱附,这必定会影响催化剂表面电荷与载流子的迁移,以及对反应物的继续吸附,从而影响后续光催化反应,降低催化剂活性^[18]。当以 SZYT-70 为催化剂时,连续反应四轮后,可见光照射 50 min, MB 的降解率仍高于

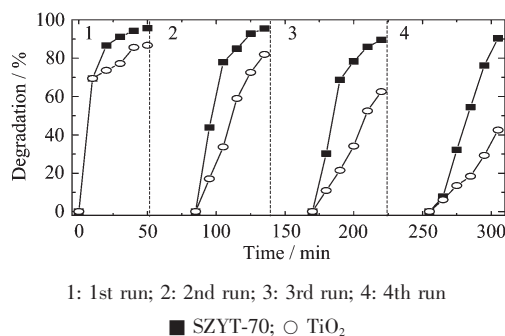


图 7 可见光下复合催化剂和二氧化钛的连续降解实验

Fig.7 Continuous reaction of composite photocatalyst and TiO₂ under visible light irradiation

90%;而相同条件下,二氧化钛的活性则下降较快,至第四轮时,MB 降解率仅为 43.5%,比其首轮反应降低了 43%。结果表明所制备的复合催化剂性质较稳定,催化活性高,不易失活,有良好的使用寿命。

3 结 论

(1) 制备的 p-n 异质型复合催化剂有很好的光催化活性,在紫外和可见光条件下都能较好地将亚甲基蓝溶液降解,其催化活性高于纯纳米 TiO_2 。

(2) 锆酸锶的制备方法、掺钇量、 TiO_2 的复合比例对复合催化剂的光催化活性有不同程度的影响。紫外条件下共沉淀法制备的锆酸锶中掺钇 5%, TiO_2 质量分数 90% 的复合催化剂催化活性最高;可见光下共沉淀法制备,锆酸锶中掺钇含量 5%, TiO_2 质量分数 70% 的复合催化剂活性最佳;

(3) 复合光催化剂性质较 TiO_2 稳定,重复使用 4 次,相同条件下亚甲基蓝的降解率分别降低了 5% 和 43%。

参考文献:

- [1] Wilke K, Breuer H D. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1999**, **121**:49~53
- [2] YU Hua(于 华), LI Xin-Jun(李新军), ZHENG Shao-Jian(郑少健), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **22**(6):978~982
- [3] LIU Shou-Xin(刘守新), QU Zhen-Ping(曲振平), HAN Xiu-Wen(韩秀文), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2004**, **25**(2):133~137
- [4] Sakthivel S, Geeissen S U, Bahnemann D W. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2002**, **148**:283~293
- [5] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2004**, **163**:569~580
- [6] Ohsaki H, Kanai N, Fukunaga Y, et al. *Thin Solid Films*, **2006**, **502**:138~142
- [7] Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **2003**, **156**:243~248
- [8] LIN Xi(林 熙), LI Dan-Zhen(李旦振), WU Qing-Ping(吴清萍), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2005**, **26**(4):727~730
- [9] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *Catal. Today*, **2005**, **101**:315~321
- [10] Potdar H S, Deshpande S B, Patil A J, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, **65**:178~185
- [11] Howard C J, Knight K S, Kennedy B J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2000**, **12**(45):677~683
- [12] XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Xiang-Yun(王祥云). *Structure of Substance, 2nd Ed* (物质结构(第二版)). Beijing: Higher Education Press, **1987**.
- [13] Yamaguchi T, Jin T, Tanabe K. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**:3148~3152
- [14] ZHONG Shun-He(钟顺和), WANG Jie-Hui(王杰慧), KANG Qing-Hua(康庆华), et al. *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1993**, **22**(5):307~312
- [15] YANG Qiu-Jing(杨秋景), XU Zi-Li(徐自力), XIE Chao(谢 超), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2004**, **25**(9):1711~1714
- [16] Lin L, Lin W, Zhu Y X, et al. *J. Mol. Catal. A.*, **2005**, **236**:46~53
- [17] Chen C, Zhao W, Li J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, **36**(16):3604~3611
- [18] JING Li-Qiang(井立强), XU Zi-Li(徐自力), SUN Xiao-Jun(孙晓君), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2003**, **24**(3):189~193