

太阳光活性的 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合催化材料的制备及其表征

田 泽 郑 焘 朱平武* 苏碧桃* 雷自强

(西北师范大学化学化工学院, 生态环境相关高分子材料教育部重点实验室,
甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 通过溶胶-凝胶(Sol-Gel)法制备了 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合光催化剂, 利用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、红外光谱(FTIR)和 ζ 电位等技术进行了表征。以亚甲基蓝(MB)的降解为模型反应, 考察了煅烧条件对复合材料光催化性能的影响。结果表明: 600 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 3 h 时所得样品具有最佳的光催化效果。如太阳光下 7 h 可使 MB 溶液的脱色降解率达 92.9%, 而 TiO_2 的催化脱色率仅为 68.9%; 该催化剂还具有良好的稳定性能, 重复使用 5 次后仍能保持 MB 溶液的脱色降解率在 80% 以上, 且该催化剂易于离心分离去除。样品的结构缺陷-氧空位和 TiO_2 - ZnTiO_3 相结与其催化性能有密切关系。

关键词: $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$; 纳米复合催化材料; 溶胶-凝胶法; 表征; 太阳光活性

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0269-06

Preparation and Characterization of Sunlight-Active $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ Nano-Composite Catalytic Materials

TIAN Ze ZHENG Tao ZHU Ping-Wu* SU Bi-Tao* LEI Zi-Qiang

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education and Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Sunlight-active $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ nano-composite photocatalytic materials were prepared by Sol-Gel method and characterized by TEM, XRD, UV-Vis, FTIR and ζ potential measurements. The influence of calcination conditions on the photocatalytic property of the nano-composite materials was evaluated by using the degradation of methylene blue (MB) as the model reaction. The result exhibits that the sample obtained under 600 $^{\circ}\text{C}$ and 3 h shows the optimal photocatalytic property. The decolorizing efficiency of MB solution is up to 92.9% over $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ when reaction time is 7 h under sunlight irradiation while the efficiency is only 68.9 % over TiO_2 . And the efficiency remains above 80% when it is reused for 5 cycles and it is easily removed from the system. The activity is closely related with the oxygen vacancy and TiO_2 - ZnTiO_3 junction of the $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalyst.

Key words: $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$; nano-composite catalytic material; sol-gel; characterization; sunlight-activity

光催化技术在环境治理领域已显示出广阔的应用前景, TiO_2 因具无毒、成本低及催化活性高等特性而成为该领域的研究热点。然而, TiO_2 是一种带隙能 E_g 为 3.2 eV 的宽带隙半导体, 即只能用紫外光激发, 对太阳光的利用率低, 且激发态的电子-空穴对(e^-_{CB} - h^+_{VB})易于复合, 导致光量子效率进一步降低,

从而严重影响了其大规模的实际应用。为了提高二氧化钛的光谱响应和对太阳光的利用率, 人们采取多种手段对 TiO_2 进行改性, 如贵金属修饰^[1-2]、半导体复合^[3-5]和金属离子掺杂^[6-9]等等。其中, 半导体复合是改善 TiO_2 光吸收特性和催化效果的有效途径之一。近年来, 钙钛矿型氧化物因具有较高的光催化性

收稿日期: 2011-06-28。收修改稿日期: 2011-08-30。

国家地区自然科学基金(No.20963008)、甘肃省自然科学基金(No.1010RJZA184)、甘肃省教育厅研究生导师基金(No.0901-02)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: subit0608@gmail.com, subit0608@sina.com, Tel: 13609385281

能受到研究者关注,如 ZnTiO_3 在光催化降解染料方面的研究已有报道^[10],但与 TiO_2 复合材料的研究至今还未见报道。

本研究室通过溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了一种新型 ZnTiO_3 与 TiO_2 纳米复合材料($\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$),并对其光催化性能进行了初步的探索研究。结果表明:该复合材料在太阳光条件下对染料亚甲基蓝(MB)具有良好的光催化降解性能,其活性优于纯 TiO_2 ,且该材料易于分离、再利用。

1 实验部分

1.1 仪器与原料

D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)(日本理学公司),电压 40 kV,电流 60 mA,辐射源 Cu 靶 $K\alpha(\lambda=0.154\ 187\ \text{nm})$,扫面范围为 $20^\circ\sim 60^\circ$,采取滤波片(0.5 mm 厚的 Ni 片)加石墨单色器双滤波法,计数类型为每秒计数法(CPS),探测器为辐射探测器,计数器为闪烁计数器;JEM-100SX 型电子透射显微镜(TEM)(日本电子公司);UV-2550 型紫外-可见(UV-Vis)光谱仪(日本 Shimadzu 公司),波长范围:190~900 nm,谱带宽度:0.1~5.0 nm;FTS 3000 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)(美国 DIGILAB 公司);Nano ZS 型纳米粒度测定仪(ζ)(英国 Malvern 仪器有限公司)。

钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OBu})_4$)(分析纯,上海科丰化学试剂有限公司)、无水乙醇(分析纯,北京中联化工试剂厂)、乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(分析纯,莱阳市双双化工有限公司)、亚甲基蓝(MB)(分析纯,北京化工厂)。所用试剂均用去离子水配制。

1.2 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合光催化材料的制备

磁力搅拌下将一定量的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到无水乙醇中,形成无色透明溶液,加 1 mL $1.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸于该溶液;按 Zn^{2+} 与 Ti^{4+} 物质的量的比 1:1 向其中加入 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,搅拌 0.5 h 后得到浅黄色透明溶液。将在常温、常压下水解 24 h 形成的溶胶置于 $45\ ^\circ\text{C}$ 水浴中一定时间即得凝胶,将凝胶进行真空干燥、研磨,得淡黄色前驱体。将前驱体置于马弗炉中于 $600\ ^\circ\text{C}$ 下焙烧不同时间(1、2、3、4、5 h)后,将所得样品分别标记为 S-1、2、3、4、5,考察焙烧时间对样品性能的影响。

在未加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的情况下,利用上述方法制备纯 TiO_2 ,以进行性能比较。

1.3 光催化性能测试

分别在暗态、太阳光(兰州地区 11 月,9:30—

17:30)、主波长为 365 nm 的 250 W 紫外灯(高压汞灯)下,用 MB 溶液的脱色降解实验来表征 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米材料的光催化性能。将 40.0 mg 催化剂加到 40.0 mL 浓度为 $10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 溶液中,进行磁力搅拌,每隔 1 h 取样 4.0 mL,立即离心分离去除光催化剂。用分光光度计测定上层清液在 664 nm(MB 溶液的最大吸收波长)处的吸光度值 A_t ,以染料溶液的脱色率 D_t 表征该催化剂的催化活性,脱色率 D_t 为: $D_t(\%)=(A_0-A_t)/A_0\times 100\%$,其中, A_0 :染料溶液的初始吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 样品的 XRD 结果

在前期工作中,我们已考察了焙烧温度($400\sim 800\ ^\circ\text{C}$)对样品相结构、组成、尺寸、催化性能等的影响^[11]。在所研究的温度范围内, TiO_2 均为金红石(R)结构,随着温度的升高, ZnTiO_3 (ZT)相的含量(x)随之增加,材料的纳米尺寸也随之增大;光催化研究的结果表明,材料的光催化活性先随温度的升高而增加,在 $600\ ^\circ\text{C}$ 左右时达最佳,之后随之而减小。因此,本文报道在 $600\ ^\circ\text{C}$ 下,焙烧时间对该复合材料的尺寸、晶体结构、相组成、表面状态、介质中的分散性能及其催化性能等影响的结果。

图 1a、b、c 给出了样品 S-1、3、5 的 XRD 图。由图可以看出,样品由金红石型 TiO_2 (R)和钙钛矿型 ZnTiO_3 (ZT)组成;ZT 的含量(x)随焙烧时间的增长而增加,半峰宽则随之而减小。衍射峰的宽化说明该材料为纳米尺寸,同时存在晶格缺陷。表 1 给出了样品的组成、尺寸(由 Scherrer 公式计算而得)随焙烧时间

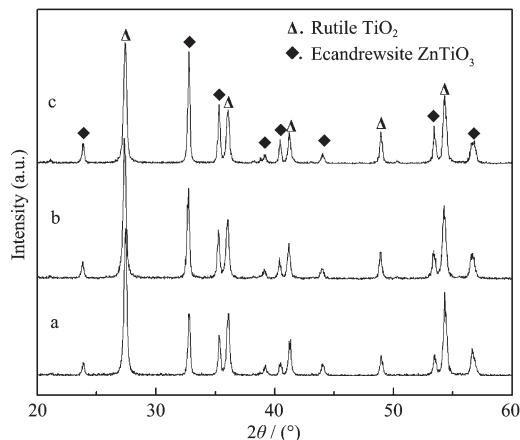


图 1 样品 S-1、3、5 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for samples S-1, 3, 5

表 1 焙烧时间对样品相结构、组成、尺寸的影响

Table 1 Effect of calcining time on the phase, composition and size of samples

Samples	Calcining time / h	The phase and composition	$x / \%$	Size / nm
S-1	1	R+ZT	30.6	24.68 (R), 29.62 (ZT)
S-3	3	R+ZT	38.5	31.22 (R), 32.78 (ZT)
S-5	5	R+ZT	45.4	52.66 (R), 45.55 (ZT)

表 2 样品 S-3 中 TiO_2 衍射峰位置(2θ)及对应晶面间距(d)的变化Table 2 Variation of 2θ and d values of TiO_2 of the sample S-3

$2\theta / (^\circ)$		d / nm	
27.360 ^a	27.445 ^b	0.3257 ^a	0.3247 ^b
36.040 ^a	36.084 ^b	0.2490 ^a	0.2487 ^b

^aObserved, ^bStandard value

变化的结果。

将样品 S-3 中 TiO_2 的 XRD 结果与标准图比较发现:所有衍射峰的位置(2θ)均向低 2θ 方向发生了位移、晶面间距(d)增大。表 2 列出了样品 S-3 中 TiO_2 的 2 个特征衍射峰的位置和对应晶面的 d 值。样品中 ZnTiO_3 的衍射峰也发生了位移。

焙烧温度、时间对样品相结构影响的结果:在所研究的温度、时间范围内,只有 R 和 ZT,未发现有 ZnO 相;在相对高的焙烧温度或/和长的焙烧时间下发生 $\text{R} \rightarrow \text{ZT}$ 的相转化;相对于 TiO_2 的标准图而言,其衍射峰均发生了位移。由原始 Zn^{2+} 占金属离子总量的 50at%(见制备部分)充分说明 Zn^{2+} 是均匀分散于 R-TiO_2 中, Ti-O-Zn 采取金红石结构中 Ti-O-Ti 的堆积方式,且 Zn^{2+} 对于 R-TiO_2 的形成有促进作用。

有研究者进行了金属离子对 $\text{A-TiO}_2 \rightarrow \text{R-TiO}_2$ 相转化温度影响的研究^[12-14],认为 $\text{A-TiO}_2 \rightarrow \text{R-TiO}_2$ 的相转化与众多因素有关,如金属离子的种类、浓度、制备方法、热处理温度等。Shannon 等^[15]认为 $\text{A-TiO}_2 \rightarrow \text{R-TiO}_2$ 的转化与低价金属离子的引入而形成的结构缺陷-氧空位有关;氧空位浓度越大,进行 Ti-O 重排

所需克服的能量越少,相转化温度越低。本研究中如此低的 R-TiO_2 的生成温度应该与大量 Zn^{2+} 进入到 TiO_2 晶格产生的大量氧空位有关。

2.1.2 样品的 TEM 分析

图 2a、b、c 给出了样品 S-1、3、5 的 TEM 图。由图可知:在 600°C 下,焙烧时间影响样品的粒径及其在介质中的分散性能。焙烧时间为 1 h 时,所得到样品粒径小,约为 50 nm,但有团聚现象发生;3 h 时可以得到尺寸约为 60 nm,粒径分布窄、分散性好的纳米粒子;5 h 时所得材料的尺寸在 100 nm 左右。催化材料的尺寸越小,比表面积越大,在介质中的分散性能越好,其催化活性就越高。因此,在保证材料有一定结晶度、小的尺寸和在介质中有良好分散性能的情况下,最好将前驱体-干凝胶进行相对短时间的焙烧处理。

2.1.3 样品的 UV-Vis 吸收特性

图 3 为 600°C 下焙烧 3 h 时所得 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ (S-3)(a)和 TiO_2 (b)的紫外-可见吸收光谱图。由图可以看出,将 ZnTiO_3 和 TiO_2 复合使其起始吸收边略有所红移,对可见区光的吸收明显增强。文献^[16]将由于其

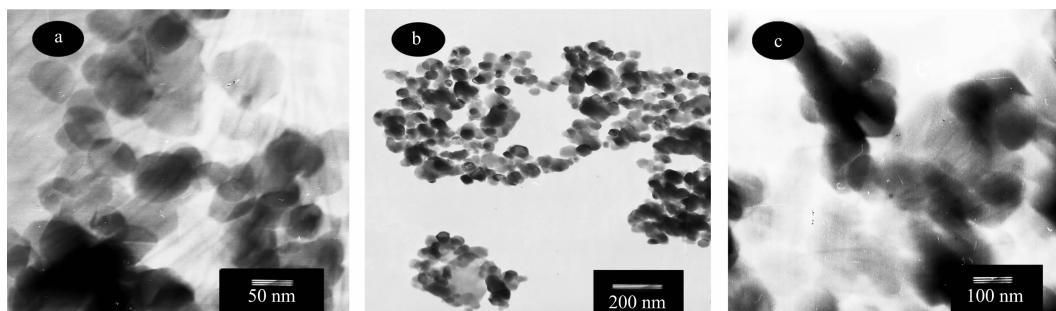


图 2 样品 S-1, 3, 5 的 TEM 图

Fig.2 TEM images for samples S-1, 3, 5

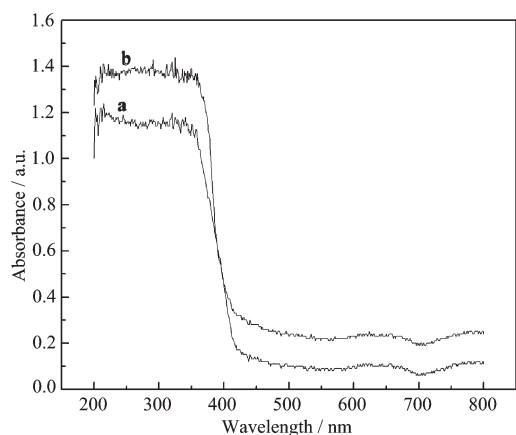


图 3 样品 S-3 (a) 和 TiO_2 (b) 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig.3 UV-Vis diffuse reectance absorption spectra for samples S-3 (a) and TiO_2 (b)

它金属离子的存在对 TiO_2 光谱响应范围的拓宽认为是这些金属离子中的 d 电子向 TiO_2 导带跃迁的结果;文献^[17]则认为与由于这些金属离子的引入使 TiO_2 存在结构氧空位有关。本文作者认为,该材料光吸收范围的拓宽和可见吸收的增强与 TiO_2 导带的宽化、 TiO_2 的能带结构中新增级(Zn^{2+} 的价 d 轨道能级)的引入和氧空位均有关。

2.2 样品的光催化特性

2.2.1 不同光源下样品的脱色性能

图 4 给出了样品 S-3 在不同光源(太阳光、紫外光、暗态)和纯 TiO_2 在太阳光下对 MB 溶液的脱色情况。由图可知,在暗态条件下,样品 S-3 对 MB 分子仅为吸附作用,在太阳光和紫外光条件下,可以发生 MB 溶液的催化脱色,且在太阳光下对 MB 溶液的

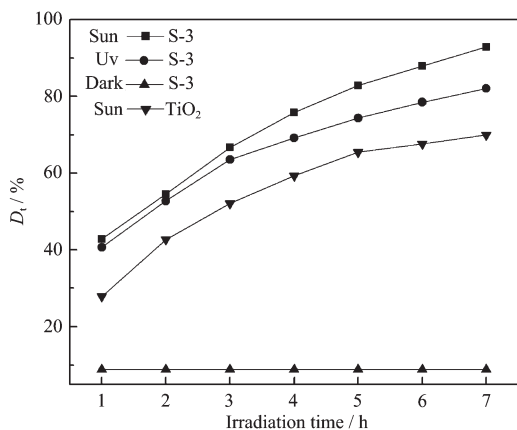


图 4 不同光源条件下样品 S-3 和 TiO_2 的脱色性能
Fig.4 Decolorizing properties of S-3 and TiO_2 under various light sources

催化脱色活性高于在紫外光条件下的,如在太阳光照射下 7 h 可使 MB 溶液的脱色率达到 92.9%,紫外光下为 84.22%,而 TiO_2 在太阳光下对 MB 溶液的催化脱色率仅为 68.9%。

为了进一步证明 MB 分子是被样品 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料催化降解脱色了,而不仅仅是因为吸附脱色,我们对使用前后的样品 S-3 进行 IR 谱分析。对比图 5a、b 可知,使用前后样品 S-3 的 IR 谱图基本相同,即没有染料分子和任何降解碎片的特征吸收峰。故在 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的表面,染料 MB 分子是被催化降解脱色了。

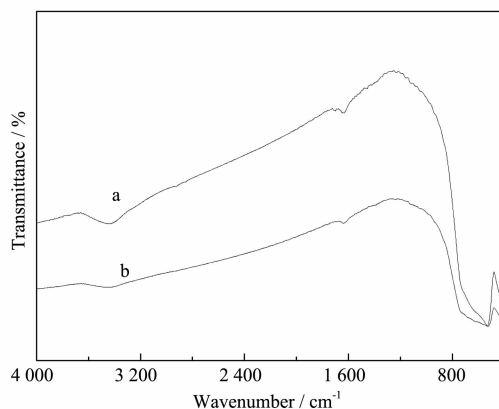


图 5 使用前(a)、后(b) S-3 的 IR 谱

Fig.5 IR spectra of S-3 before (a) and after (b) use

综上所述:通过 Sol-Gel 法制备的 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合材料可以使之成为一种在太阳光下具有较高催化活性的材料。

2.2.2 焙烧时间对 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料光催化活性的影响

图 6a 给出了在太阳光下,样品 S-1~5 对 MB 溶液催化脱色 7 h 的结果。由图可知:在所考察的焙烧时间(1~5 h)范围内,该复合材料的催化活性首先随焙烧时间的增长而升高,在 3 h 左右达最佳,如在太阳光 7 h 可使 MB 溶液的脱色率达 92.9%;之后随着焙烧时间的进一步增长而降低。

非均相催化反应发生在催化剂表面,因此材料的催化性能与催化剂的粒径大小、表面状态、分散性能、相结构等众多因素有关。

纳米催化剂由于尺寸小,比表面积大,表面原子配位数严重不足,因而颗粒表面存在更多的缺陷,这些缺陷在催化反应中将成为催化活性位,它们可以使反应物分子有效吸附活化,从而使其催化活性显著提高。

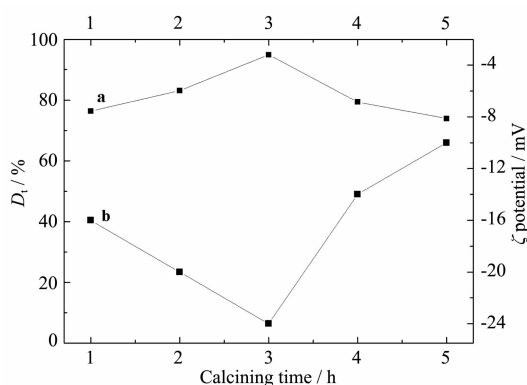


图6 样品催化活性(a)、 ζ 电位值(b)与其焙烧时间之间的关系

Fig.6 Relationship of the photocatalytic activity of samples (a) and ζ potential values (b) with calcination time

图6b给出了样品S-1~5的 ζ 电位值。可以看出:样品表面均带负电荷,且焙烧时间显著影响样品表面的荷电量;样品表面的荷电量首先随焙烧时间的增长呈现增加趋势,在3h左右时达最高值,之后随焙烧时间的进一步增长而减小。样品荷负电的性质表明其表面存在超量的负电荷^[18-19],直接影响样品在介质中的分散性和反应物分子在表面的吸附活化。表面荷电量越高,由于静电排斥作用使其在介质中的分散性越好,用做催化材料时可有效利用的比表面积越大,催化活性也就越高。样品表面的 ζ 电位指的是样品粒子通过选择吸附介质中的离子在其表面形成的紧密离子层所荷的电荷, ζ 电位值大小即表示该紧密层荷电量的多少。由紧密层荷负电的性质可知,样品粒子表面是呈正电性的。样品的XRD结果和UV-Vis吸收谱表明:样品存在有结构缺陷—氧空位,氧空位的形成自然使样品局部荷正电。 ζ 电位进一步证明了样品结构中氧空位的存在。氧空位在催化过程中发挥着催化活性位的作用,对样品催化性能的影响可以从以下方面理解:(1)样品所带的电荷量越高,吸附能力越强,可以使反应物分子达到有效活化^[20-21];(2)氧空位的存在拓宽了样品光吸收范围,增强了对光的吸收^[22];(3)氧空位在光催化过程中还可以起到有效分离电子—空穴($e^-_{CB}-h^+_{VB}$),延缓光生电荷复合的作用^[23],同时也可增加活性物种($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$)的数^[24-26]。由图6中样品的光催化活性的高低与其表面 $|\zeta|$ 值的大小一致结果可知:氧空位是影响样品光催化性能的主要元素。

李灿研究小组进行了 TiO_2 相结构对其光催化

性能的研究^[27],发现适量R-A相结(junction)有利于 TiO_2 催化活性的提高。本文作者认为在所制得的样品中也存在类似R-A的 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 相结,且适量的 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 结有助于其催化活性的提高。

因此, $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米材料随焙烧时间的变化应该是多种因素—尺寸、表面状态、分散性能、相结构等影响的总结果。

我们还考察了样品S-3的重复性能。结果表明:样品S-3在连续重复使用5次时,其活性虽有所降低,但仍能保证MB溶液的脱色率在80%以上。该结果说明,该纳米复合材料具有良好的光催化活性和稳定性,可以多次重复使用,因而具有潜在的应用价值。

3 结 论

采用Sol-Gel法制备出了一种在太阳光下具有较好光催化活性的 $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料。结果表明:焙烧条件影响着样品的相组成、尺寸、表面性质、分散性能等; $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的光催化活性与其尺寸、相组成、表面性质、分散性能、表面的氧空位、 $\text{TiO}_2\text{-ZnTiO}_3$ 结等密切相关。

参考文献:

- [1] Sung-Suh H M, Choi J R, Hah H J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**,**163**(1/2):37-44
- [2] An H Q, Zhou J, Li J X, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**11**(3): 175-179
- [3] Bessekhoud Y, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**,**163**(3):569-580
- [4] Hou L R, Yuan C Z, Yang P. *J. Hazard. Mater.*, **2007**,**139**(2):310-315
- [5] He C X, Tian B Z, Zhang J L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**,**344**(2):382-389
- [6] SU Bi-Tao(苏碧桃), SUN Jia-Xing(孙佳星), HU Chang-Lin (胡常林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(11):1988-1993
- [7] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(51):13669-13679
- [8] Zhou M H, Yu J G, Cheng B. *J. Hazard. Mater.*, **2006**,**137**(3):1838-1847
- [9] SU Bi-Tao(苏碧桃), ZHANG Zhang(张彰), ZHENG Jian (郑坚), et al. *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2002**,**60**(3):1936-1940
- [10] Kong J Z, Li A D, Zhai H F, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**171**(1/2/3):918-923

- [11]SU Bi-Tao(苏碧桃), ZHU Ping-Wu(朱平武), XU Jing-Jing (许晶晶), et al. *Chin. J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2011**,**28**(1):33-38
- [12]Ruiz A M, Sakai G, Cornet A, et al. *Sens. Actuators, B*, **2003**,**93**(1/2/3):509-518
- [13]Zhang X W, Lei L C. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**(6/7):895-897
- [14]Martin S T, Morrison C L, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(51):13695-13704
- [15]Shannon R D, Pask J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1965**,**48**(8): 391-398
- [16]Iketani K, Sun R D, Toki M, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, **108**(3):187-193
- [17]Kuznetsov V N, Serpone N. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(50): 25203-25209
- [18]Faria L A D, Trasatti S. *J. Electroanal. Chem.*, **1992**,**340** (1/2):145-152
- [19]Gilmar A G, ColetaBoodtsa J F. *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, **10**(2):92-96
- [20]Goswami D Y. *J. Sol. Energy Eng.*, **1997**,**119**(3):101-108
- [21]Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95** (3):735-758
- [22]Serpone N. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(48):24287-24292
- [23]Devi L G, Kottam N, Kumar S G. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(35):15593-15601
- [24]Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**,**357**(1):163-167
- [25]Yu J G, Xiang Q J, Zhou M H. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**90**(3/4):595-602
- [26]Yu J G, Dai G P, Huang B B. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113** (37):16394-16401
- [27]Zhang J, Xu Q, Feng Z C, et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**,**47**(9):1766-1769