

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2015.02.022

# Zn 掺杂对 TiO<sub>2</sub> 晶相及光催化性能的影响

徐向军<sup>1</sup> 邢晓轲<sup>2</sup> 卫世乾<sup>3\*</sup>

(1. 银川能源学院 石油化工学院, 宁夏 银川 750001;

2. 许昌职业技术学院 园林园艺系, 河南 许昌 461000;

3. 许昌学院 学报编辑部, 河南 许昌 461000)

**摘 要:** 采用改进的溶胶-凝胶法制备 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂, 通过 X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射 (UV-Vis DRS) 对其微晶结构和光吸收性能进行表征. 以甲基橙作为模拟降解物, 结果表明, 改变水和乙醇的含量以控制溶胶向凝胶陈化的时间影响 ZnO-TiO<sub>2</sub> 的催化活性. 当  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti})$  为 3:15、煅烧温度为 500 °C 时产物催化效率最好, 紫外光照 5 h, 降解率为 96.4%. XRD 结果显示, ZnO-TiO<sub>2</sub> 主要以锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和立方 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶相存在, 且 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶相在  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) \geq 3:15$  时才会出现. 紫外-可见漫反射吸收光谱显示, 相比单纯 TiO<sub>2</sub>, ZnO-TiO<sub>2</sub> 吸收边蓝移.

**关键词:** ZnO-TiO<sub>2</sub>; Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; 溶胶-凝胶法; 光催化

**中图分类号:** O643 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-0972(2015)02-0248-04

## Effect of TiO<sub>2</sub> Doping by Zn on Crystalline Phase and Photocatalytic Activity

Xu Xiangjun<sup>1</sup>, Xing Xiaoke<sup>2</sup>, Wei Shiqian<sup>3\*</sup>

(1. College of Petrochemical Engineering, Yinchuan Energy Institute, Yinchuan 750001, China;

2. Department of Horticulture and Landscape, Xuchang Vocational and Technical College, Xuchang 461000, China;

3. Editorial Department of Journal of Xuchang University, Xuchang 461000, China)

**Abstract:** ZnO-TiO<sub>2</sub> composite catalyst was prepared by modified sol-gel method. The microcrystalline structure and light absorption performance of ZnO-TiO<sub>2</sub> were identified by XRD and UV-Vis DRS, respectively. With methyl orange (MO) as the degradation product, the result showed that the photocatalytic activity of ZnO-TiO<sub>2</sub> was affected by the conversion time from sol to gel controlled by changing the content of water and ethanol. when the ratio of  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti})$  was 3:15 and calcination temperature was 500 °C, the degradation of MO was up to 96.4% under UV irradiation for 5 h. The XRD results confirmed ZnO-TiO<sub>2</sub> appeared mostly anatase TiO<sub>2</sub> and cubic Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phases, and the cubic Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> phase was observed only when  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) \geq 3:15$ . Compared with the pure TiO<sub>2</sub>, the characteristic absorption threshold of ZnO-TiO<sub>2</sub> appeared slight blue shift.

**Key words:** ZnO/GO; Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>; sol-gel method; photocatalytic

## 0 引言

TiO<sub>2</sub> 作为一种重要的半导体材料, 其高光催化活性、稳定的化学性质、耐化学和光学腐蚀以及无毒等特性, 使其成为研究较多的光催化剂之一<sup>[1-3]</sup>. 但单一 TiO<sub>2</sub> 在光催化过程中也存在着一些缺陷, 如带隙较宽, 只能吸收紫外光和光催化效率较低等. 为此, 将 TiO<sub>2</sub> 与其他半导体材料复合的研究逐渐增多<sup>[4]</sup>. TiO<sub>2</sub> 与其他半导体材料复合后, 所合成的复合材料往往比单体具有更好的物理化学

性质和光催化活性<sup>[5-7]</sup>.

因为 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 两者具有相近的禁带宽度 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) 与交错能带位置, 所以引入 ZnO 后可抑制 TiO<sub>2</sub> 晶型转变和粒子生长, 使得 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合半导体吸收紫外线的的能力较单一 ZnO 或 TiO<sub>2</sub> 的有所提高<sup>[8]</sup>. 同时, ZnO 独特的光学和电学性使其在光催化降解有机污染物的应用中也有着显著的表现. 它与 TiO<sub>2</sub> 间的电荷转移, 也能提高复合材料的光催化效率<sup>[9]</sup>.

收稿日期: 2014-11-03; 修订日期: 2015-01-06; \* . 通信联系人, E-mail: wsq060701@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21001090)

作者简介: 徐向军(1974-), 男, 宁夏银川人, 讲师, 硕士, 主要从事煤化工煤质检测研究.

• 248 •

本文采用改进的溶胶-凝胶法制备 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂,反复摸索其制备条件,利用 XRD、UV-Vis DRS 对其进行表征.以甲基橙为降解物,考察制备条件对 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合物的光催化性能影响.

## 1 实验部分

### 1.1 ZnO-TiO<sub>2</sub> 的制备

取 5 mL 无水乙醇于烧杯中,室温下缓慢滴加 3.8 mL 钛酸丁酯,搅拌 30 min 配成 A 液;取 3 mL 无水乙醇、2.3 mL 醋酸和适量水于另一烧杯中,加入 0.67 g 硝酸锌固体,室温下搅拌使固体完全溶解制成 B 液;将 B 液缓慢滴加到 A 液中并不断搅拌,滴加时间约 10 min 形成溶胶后,再继续搅拌 1 h 静置陈化 8 h 形成果冻状凝胶.100 °C 下干燥 12 h 得到黄色固体颗粒,500 °C 下焙烧 2 h 就可以得到  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 15$  的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合材料.保持钛酸丁酯的量不变,改变硝酸锌的量,分别制得  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 5, 3 : 10, 3 : 20, 3 : 25$  的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合物.

### 1.2 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合物的表征

采用德国 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶相和组成 (CuK $\alpha$  射线,石墨单色器,电压 40 kV,电流 30 mA); 样品的光吸收性能 (UV-Vis DRS) 在美国安捷伦 Cary 5000 型紫外-可见光谱仪上进行,漫反射谱选用小积分球, BaSO<sub>4</sub> 参比.

### 1.3 光催化性能测试

甲基橙是一种较难降解的有色化合物,具有多种染料化合物的主体结构、即偶氮结构和蒽醌结构,故本实验选择具有代表性的甲基橙为降解的模型化合物.

在 50 mL 甲基橙溶液中加入 50 mg 催化剂,在室温下搅拌,避光吸附 30 min. 开启 30 W 紫外灯照射,每隔 30 min 取一次样,上层清液用 T22S 可见分光光度计测量其在最大吸收波长 (462 nm) 处的吸光度.光催化活性用降解率  $R$  来表示:

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

式中:  $A_t$  表示在光照时间  $t$  时的吸光度;  $A_0$  避光吸附后光照前的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与性能表征

图 1 为 500 °C 焙烧下所得不同复合比 ZnO-

TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图.可以看出,在  $2\theta = 25.4^\circ, 37.9^\circ, 48.3^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.6^\circ, 68.8^\circ, 70.4^\circ, 75.3^\circ, 82.8^\circ$  位置处均出现了明显的衍射峰,可分别对应锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、(215)、(224) 晶面的贡献.在  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 5, 3 : 10, 3 : 15$  的样品中,分别在  $30.1^\circ, 35.3^\circ, 43.0^\circ, 56.8^\circ$  处出现的特征衍射峰,可直接对应于立方 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶体的 (220)、(311)、(400)、(511) 晶面,其他复合比的 XRD 图中则观察不到明显的 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶体的衍射峰.这说明在  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) \geq 3 : 15$  时才有大量 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶体产生,而在 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂中 Zn 主要以 TiO<sub>2</sub> 和 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶体的形式存在.据文献报道<sup>[10-11]</sup> 在本样品配比下应优先形成 ZnO 晶相.本实验中并未观察到 ZnO 衍射峰,这可能是由于采用溶胶-凝胶法制备固体材料时,通过溶解混合使 Zn<sup>2+</sup> 与 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 在分子水平上接触,从而为生成 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶相提供了有利条件<sup>[12]</sup>.

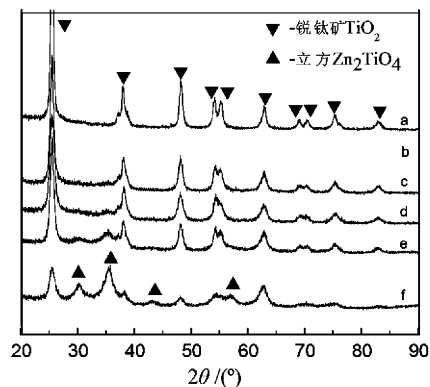


图 1 不同复合比 ZnO-TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti})$  of

a) 0; b) 3:25; c) 3:20; d) 3:15; e) 3:10; f) 3:5

利用谢乐 (Scherrer) 公式  $D = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$  计算晶粒垂直于晶面方向的平均厚度  $D$  (nm),  $B$  为实测样品衍射峰半高宽度 (rad),  $\theta$  为衍射角 ( $^\circ$ ),  $\lambda$  为 X 射线波长,约为 0.154 056 nm,以  $2\theta = 25.4^\circ$  为准,计算不同比例的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂中 TiO<sub>2</sub> 颗粒的尺寸.通过计算得纯 TiO<sub>2</sub> 晶体晶粒的平均厚度  $D$  为 13.7 nm,大于不同比例的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 晶粒的厚度,其中  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 15$  时平均厚度  $D = 8.6$  nm,说明复合适量的 Zn 能抑制 TiO<sub>2</sub> 晶粒的长大.

图 2 为  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 15$  时改变焙烧温度所得 ZnO-TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图.可以看出,在 300 °C、400 °C 焙烧条件下,仅能观察到锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰且强度很弱,即低温下样品的结晶度差.而当

600 °C 焙烧时,可观察到有很多其他衍射峰出现,部分峰可归属于金红石相  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,除此,仍有相当数量的衍射峰无法辨认,说明在 600 °C 下发生了复杂的化学反应,而如果无 Zn 复合,一般不会形成类似晶相,具体原因还需借助其他表征手段进行分析.降解实验证明 500 °C 焙烧所得  $\text{ZnO-TiO}_2$  的活性最佳,由此可以认为 600 °C 焙烧下复合物催化活性明显降低与生成这些杂相有关.

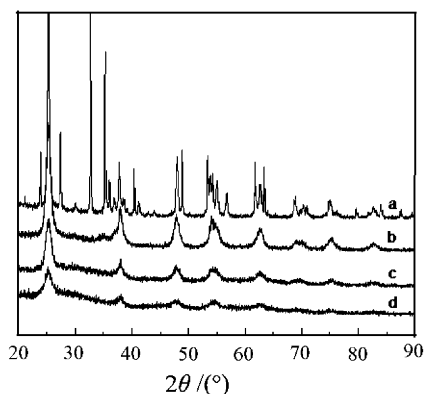


图 2 不同焙烧温度制备的  $\text{ZnO-TiO}_2$  的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{ZnO-TiO}_2$  with calcination temperature of a) 600 °C; b) 500 °C; c) 400 °C; d) 300 °C

图 3 为  $\text{TiO}_2$  与  $\text{ZnO-TiO}_2$  的紫外-可见漫反射吸收光谱.可见,两个样品在波长小于 340 nm 时吸收略有增加,且吸收边带出现较小幅度蓝移.即经过复合后  $\text{ZnO-TiO}_2$  相比  $\text{TiO}_2$  吸收紫外光的能力增强,对应的光催化活性也会提高.此外,复合材料在可见光区的吸收也有增强,这可能与 Zn-Ti 之间的电荷转移降低光电子-空穴复合率有关.

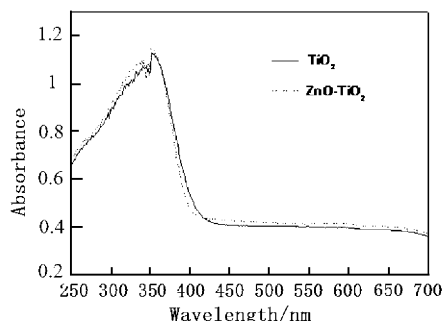


图 3 催化剂的 UV-Vis DRS 图谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of catalysts

## 2.2 光催化活性

在制备 B 液中,起初所加水的量较小,将 B 液滴于 A 液后室温下静置陈化 2 d 仍未形成凝胶.后来逐渐增加水的量发现陈化形成凝胶的时间大大缩短,但水量过多会导致溶胶立刻变成凝胶,降解实验证明没有经过静置陈化立刻形成的凝胶,在干燥焙烧后制得的催化剂活性较低,因此要想获得活

性较好的  $\text{ZnO-TiO}_2$  复合催化剂,在此步骤中应控制好加入的水量.

但由于不同的比例所加水的量不一样,也无明显的规律性.因此可先在 B 液中加少量的水,保证加入 A 液后不会很快形成凝胶,需保证至少静置陈化 6 h 后形成凝胶,若此时仍未形成凝胶,则可以在搅拌条件下逐滴加水,这时溶胶很快变成凝胶.仅改变制备 B 液中所加水的量,记录陈化时间,所得产品以光照 90 min 计算降解率,结果如表 1 所示.

表 1 B 液中水量对陈化时间和催化活性的影响

Tab. 1 The influence of the water amount in B solution on aging time and catalytic activity

编号	B 液中水的总体积/mL	陈化时间/h	降解率/%
1	1	-	-
2	2	28	36.9
3	3	8	37.8
4	6	0	30.5

由表 1 可以看出,当 A 液组分为 3.8 mL 钛酸丁酯、5 mL 乙醇, B 液组分为 0.67 g 硝酸锌、3 mL 乙醇、2.3 mL 乙酸时,在 B 液中需要再加水的量为 1 mL 时得不到凝胶,6 mL 时溶胶会立即形成凝胶,但是活性比较低.水量分别为 2 mL、3 mL 时活性差别不大,但由溶胶形成凝胶所需陈化时间差别很大,故选择所需陈化时间较短的 3 mL 为最佳水量.

图 4 为不同 Zn-Ti 复合比的  $\text{ZnO-TiO}_2$  在光照 5 h 下甲基橙的光降解活性.

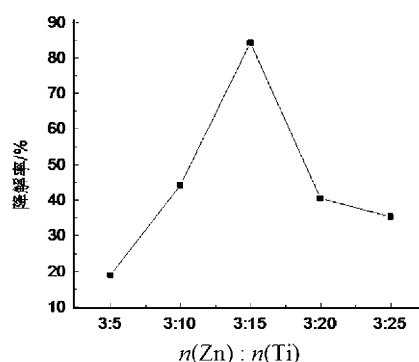


图 4 不同  $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})$  的  $\text{ZnO-TiO}_2$  的光催化性能

Fig. 4 Photodegradation curve of  $\text{ZnO-TiO}_2$  with different  $n(\text{Zn}):n(\text{Ti})$

由图 4 可以看出, $\text{ZnO-TiO}_2$  复合催化剂的活性先增加后减小,在  $n(\text{Zn}):n(\text{Ti}) = 3:15$  时则达到最大值,降解率约为 84.5%,然而单纯  $\text{TiO}_2$  催化剂在相同条件下的催化效率为 73.8%,即只有

在合适的 Zn 掺杂比下才会有明显的促进作用. 结合 XRD 和紫外-可见漫反射吸收光谱的表征结果,  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 15$  时复合材料的活性最高与形成适量比的 TiO<sub>2</sub> 和 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 混晶及产生混晶效应有密切关系<sup>[11]</sup>. 此外平均晶粒较小, 对光的吸收边发生红移也是不可忽视的因素.

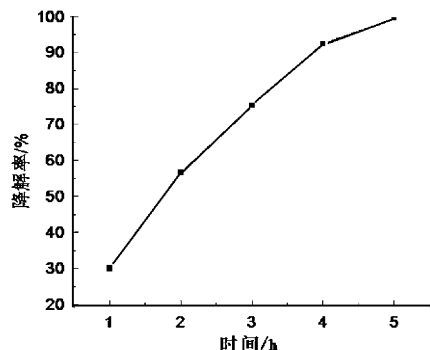


图 5 光照时间对甲基橙降解率的影响

Fig. 5 The influence of time under UV light on degradation rate of methyl orange

图 5 为  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) = 3 : 15$  500 °C 焙烧制得的 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂在最佳催化剂用量下 (3 g/L) 光照时间对甲基橙降解率的影响. 由图 5 可以看出, 当光照时间延长时降解率逐渐增大, 但增加速率逐渐变慢, 这很可能是由于时间的增加催化剂催化活性逐渐达到饱和的缘故. 光照 5 h 后甲基橙基本降解完全, 表现出良好的应用前景.

### 3 结论

本文采用改进的溶胶凝胶法制备 ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂, 在制备过程中控制所加水的量, 则可以控制合适的溶胶向凝胶陈化的时间. 当  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti})$  为 3 : 15、焙烧温度为 500 °C 时复合物催化效率最高, 紫外光照 5 h, 甲基橙基本降解完全. ZnO-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂中主要为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和立方 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 且 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> 晶相在  $n(\text{Zn}) : n(\text{Ti}) \geq 3 : 15$  时才会出现. 该催化剂对于降解有机污染物具有应用价值.

### 参考文献:

- [1] 杨国强. 我国光化学研究的进展及展望[J]. 化学通报, 2011, 74(7): 594-599.
- [2] Yu Y L, Zhang P, Guo L M, et al. The design of TiO<sub>2</sub> nanostructures (nanoparticle, nanotube, and nanosheet) and their photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(24): 12727-12733.
- [3] Folli A, Pade C, Hansen T B, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(3): 539-548.
- [4] 鲁飞, 孟凡明. TiO<sub>2</sub> 光催化剂掺杂改性研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(1): 116-119, 124.
- [5] 杨莹琴, 陈慧娟. 微波法制备膨润土负载 N/Fe 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2013, 26(2): 276-278.
- [6] 牛明改, 陈来成, 翟秋阁. 海藻酸钠负载 Ru 掺杂 SiO<sub>2</sub> 太阳光催化降解燃料废水[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2012, 25(3): 367-370.
- [7] 刘丽静. Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 光催化剂降解罗丹明 B[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2014, 27(1): 96-99.
- [8] 丁士文, 王利勇, 张绍岩, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub>-ZnO 复合材料的合成、结构与光催化性能[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 631-635.
- [9] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, et al. Smooth anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2005, 44(45): 7463-7465.
- [10] 赵璧英, 王少萌, 郭泌林, 等. ZnO-TiO<sub>2</sub> 的表面结构及表面性质[J]. 物理化学学报, 1990, 6(4): 403-409.
- [11] Janitabar-Darzi S, Mahjoub A R. Investigation of phase transformations and photocatalytic properties of sol-gel prepared nanostructured ZnO/TiO<sub>2</sub> composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): 805-808.
- [12] Lin Y H, Zhang Z T, Huang S L, et al. Preparation of nanometer rutile TiO<sub>2</sub> powder and its characteristics[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(6): 853-860.

责任编辑: 张建合