

3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料制备与多模式 光催化降解有机污染物

张剑琦^{1,2}, 李莉^{1,2,3*}, 柳迪¹, 王双¹, 武雪梅², 张文治²

- (1. 材料科学与工程学院 齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
2. 化学与化学工程学院 齐齐哈尔大学, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;
3. 黑龙江省高校精细化工重点实验室, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用溶胶-凝胶结合煅烧后处理方法, 以聚苯乙烯(PS)胶球和 EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)作为双模板剂制备了三维有序大孔复合材料 3DOM TiO₂-ZrO₂。通过 XRD、UV-Vis/DRS、XPS、SEM 以及氮气吸附-脱附等测试手段对其组成、结构与表面形貌进行了表征。同时, 研究了 3DOM TiO₂-ZrO₂ 在多模式光催化条件下对有机污染物的降解情况。结果表明, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料呈现的开放通透、整齐有序的“蜂巢状”大孔结构不仅有利于有机污染物的输入与输出, 而且其良好的晶型结构与较高的 BET 比表面积进一步增强了其在紫外光、微波辅助以及模拟日光光催化降解甲基橙中的活性。同时, 该复合材料对多种类型结构的有机污染物均显示一定程度的降解。

关键词: 聚苯乙烯; EO₂₀PO₇₀EO₂₀; 三维有序大孔材料; TiO₂-ZrO₂; 多模式光催化

中图分类号: O643.36⁺¹ **文献标志码:** A

近年来, 环境问题的严峻促使着更多的研究者开始关注可以有效治理污染的新方法与新研究。由于光催化技术不仅可以高效地处理水污染, 而且还具有操作条件简单易控、无二次污染、经济且环保等优点, 从而成为了一种环境友好型的污染治理技术^[1]。目前, 光催化氧化处理污染物中常用的光催化剂种类很多, 如半导体 TiO₂、ZrO₂ 和 ZnO 等。其中, TiO₂ 因具有反应活性高, 无毒且抗光腐蚀和化学稳定等特点, 已成为光催化领域中研究较为广泛的材料之一^[2-11]。当然, 为进一步提高 TiO₂ 的实际应用能力, 研究者们正通过改变合成方法, 掺杂以及复合活性物质等措施来改善其某些表面特性, 以期利用形貌的优化与组分间的协同作用来增强 TiO₂ 等材料本身的活性^[12]。

由于形貌对材料催化性能的影响较大, 近年来, 改善催化剂的形貌或结构的相关研究逐渐增多^[13]。其中, 将催化剂设计制备成三维有序大孔结

构材料(3DOM)的研究正引起人们的广泛关注^[14]。1997年, Velev 等^[15]首次用胶晶模板法制备了 3DOM SiO₂, 开创了三维有序大孔材料制备的先河。在接下来的十几年中, 研究者不断探究三维有序大孔材料的制备方法, 选择合适的前驱体物质, 以制备出形貌更加优异, 性能更加完美的大孔材料, 并拓展其在多领域中的发展^[16]。沈勇等^[17]通过溶胶-凝胶法以聚苯乙烯微球胶晶为模板, 氧氯化锆的甲醇溶液为前驱物, 通过直接热分解的方法制备了三维有序大孔氧化锆(3DOM-ZrO₂)。郭伊苻等^[18]通过溶胶-凝胶和聚苯乙烯模板等方法制备了三维有序大孔杂化材料 SiW₁₁O₃₉⁸⁻-SiO₂ 和-SiW₁₀O₃₆⁸⁻-SiO₂, 实验还通过水溶液中羟基丁二酸(MA)的降解反应研究了合成的大孔多酸的光催化性能。

3DOM 是指孔尺寸单一、孔结构在三维空间有序排列的大孔材料。主要的制备方法有: 蒸发诱导自组装法, 胶晶模板法, 纳米铸造及硬模板法

收稿日期: 2015-05-27; 修回日期: 2015-08-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(批准号: 21376126)、黑龙江省自然科学基金资助项目(批准号: B201106、B201314)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(批准号: 12511592)、黑龙江省政府博士后科研启动经费(批准号: LBH-Q13172)、黑龙江省政府博士后资助经费(批准号: LBH-Z11108)、齐齐哈尔大学研究生创新计划项目(批准号: YJSCX2014-009X)、齐齐哈尔大学 2015 年大学生学术科技创新团队资助项目和齐齐哈尔大学大学生创新创业训练计划项目(批准号: 201510221077)。

作者简介: 张剑琦(1988-), 女, 硕士生。

* 通讯联系人, E-mail: qqhrl@163.com; qqhrlili@126.com(L. Li).

等^[19]. 在其制备过程中通常以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)和SiO₂微球等为模板剂. 通过离心力沉降或重力沉降、自组装和蒸发法等让模板剂排列整齐有序后,在紧密排列的微球空隙中填充所需材料的前驱物,再将大孔材料的模板剂通过甲苯溶解或高温煅烧等方法去除^[20]. 所获3DOM材料往往内含丰富的孔隙通道,其孔径分布和形貌结构可调,具有均一、有序的大孔孔道、较高的孔体积以及孔分布均匀和排列周期性等特点. 该结构材料十分有利于大分子物质的整体扩散以及活性的进一步提高. 但三维有序大孔材料也存在许多问题:当采用前驱体溶液填充模板制备三维有序大孔材料时,若前驱液容易水解,则很难控制其填充程度;若前驱液粘度较大,则在大孔材料表面形成容易出现覆盖层导致材料表面孔道堵塞等问题^[21].

据此,我们研究小组^[22-24]开展了一系列三维有序大孔材料(3DOM)的研究工作,设计制备了不同种类的3DOM复合材料,也取得了较好的研究成果. 考虑到TiO₂与ZrO₂两者之间存在的良好协同作用以及聚苯乙烯(PS)胶球与EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123)优异的双模板剂作用,我们通过溶胶-凝胶及煅烧后处理方法制备了形貌呈“蜂巢状”的三维有序大孔复合材料3DOM TiO₂-ZrO₂,希望通过形貌的变化来提高TiO₂-ZrO₂的光催化性能,并以此为研究基础,努力揭示其光催化性能提高的本质原因.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异丙氧基钛(C₁₂H₂₈O₄Ti, 98%)购于美国New Jersey公司;正丁氧基锆(C₁₆H₃₆O₄Zr)购于上海迈瑞尔化学技术有限公司;EO₂₀PO₇₀O₂₀(P123, MW5560-5890)购于美国Aldrich公司;NaOH、K₂S₂O₈与乙醇购于天津凯通化学试剂有限公司;P25(Degussa),苯乙烯,甲基橙(MO),罗丹明B(RhB),亚甲基蓝(MB),孔雀石绿(MG)和水杨酸(SA)等购于天津市光复精细化工研究所;实验所用试剂均为分析纯,全部实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 实验过程

采用无乳化剂的乳化聚合技术合成PS胶球^[25]. 首先,将P123(1.5×10⁻³ mol)溶于适量乙醇中,然后加入摩尔比为1:0.52的异丙氧基钛和正丁氧基锆的混合溶液,滴加去离子水至生成TiO₂-ZrO₂水凝

胶,再将该凝胶滴加到PS胶球模板上,经反复填充后,室温干燥,500℃煅烧7h,所获最终产物标记为3DOM TiO₂-ZrO₂. 另外,相同实验条件下,未经PS胶球处理所获样品标记为TiO₂-ZrO₂.

1.3 表征

样品的XRD测定采用德国Bruker-AXS(D8)X射线衍射仪进行分析. 通过用英国VG公司生产的VG-ADSES400 X射线光电子能谱(以Al K α X射线(h ν =1486.4 eV)作为激发源,真空度为1×10⁻⁶ Pa)测定样品的XPS. 固体样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)由北京普析通用公司生产的TU-1901型紫外-可见分光光度计(积分球)测定. 样品的SEM分析采用日本日立公司的S-4700扫描电镜,工作电压为5 kV. 样品的比表面积和孔径由美国康塔公司的Quantachrome NovaWin2型物理吸附仪测定(测定温度为77 K). 样品溶液的吸光度由北京普析通用公司生产的TU-1901型紫外-可见分光光度计测定.

1.4 多模式光催化实验

多模式光催化实验内容包括:紫外光催化,微波辅助光催化,模拟日光光催化反应. 紫外光催化实验中采用125 W高压汞灯作为紫外光源(内置式,主要发射线位于313.2 nm). 微波辅助光催化反应中,采用微波无极灯(U型)作为微波辅助光源(内置式,紫外光谱发射区主要位于280 nm),功率为15 W,微波反应器输出功率为600 W. 采用1000 W氙灯(外置式,发射光谱位于紫外光区和近红外光区)作为模拟日光辅助光源. 光催化实验中的甲基橙等染料浓度均为50 mg·L⁻¹. 紫外、微波辅助、模拟日光3种模式下实验所需催化剂用量分别为0.09、0.50和0.15 g,反应液用量分别为90、500和90 mL.

多模式光催化实验过程:将一定量的催化剂分散到染料溶液中,超声10 min,避光搅拌30 min,达到吸附-脱附平衡后,激发光源,待光源发光稳定后开始光催化实验,每间隔一段时间进行取样,离心分离,并通过TU-1901双光束紫外-可见分光光度计在染料的 λ_{\max} 处测定其吸光度值. 光照后的催化剂经乙醇与去离子水洗涤后干燥,煅烧回收.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为TiO₂、ZrO₂、TiO₂-ZrO₂和3DOM TiO₂-

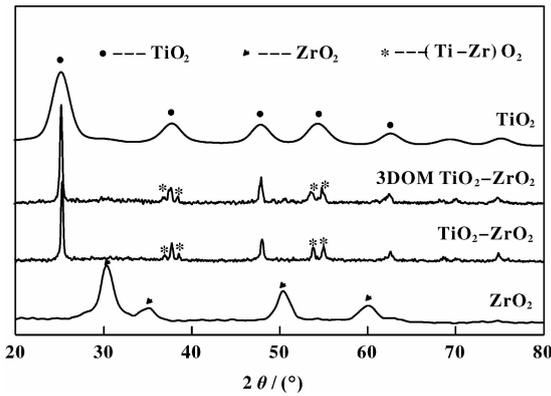


图1 ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZrO_2 , TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 and 3DOM TiO_2-ZrO_2

表 1 TiO_2 , ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 的晶粒尺寸 (D^*), BET 比表面积 (S_{BET}), 平均孔径 (D), 孔体积 (V_{total}) 和带隙能 (E_g)

Table 1 Crystallite sizes (D^*), BET surface areas (S_{BET}), average pore diameters (D), pore volumes (V_{total}) and band gap energy (E_g) of TiO_2 , ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 and 3DOM TiO_2-ZrO_2

Samples	D^*/nm	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	D/nm	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	E_g/eV
TiO_2	6.0	125.1	4.5	0.16	3.20
ZrO_2	5.3	130.4	3.7	0.07	3.42
TiO_2-ZrO_2	30.3	86.0	8.6	0.26	3.06
3DOM TiO_2-ZrO_2	30.4	97.2	3.8	0.37	3.02

另外, 在 TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 的 XRD 谱图中并未出现明显的 ZrO_2 以及 $ZrTiO_4$ 等物相, 只是出现了属于 $(Ti-Zr)O_2$ 氧化物的较弱衍射峰^[28] (如图 1 中标 * 所示), 表明 TiO_2 和 ZrO_2 之间存在一定程度的复合作用, 形成了 $Ti-O-Zr$ 键. 该键的生成可归因于 Ti^{4+} (0.068 nm) 与 Zr^{4+} (0.072 nm) 的离子半径比较接近^[29], 因而复合材料中 TiO_2 的晶格上会有部分 Ti 被 Zr 所取代. 另外, 复合材料中 ZrO_2 衍射峰的缺失, 我们考虑可能是由于前驱体 Ti 源和 Zr 源水解时, Zr 源的水解速度较慢^[30], 从而使复合材料中 ZrO_2 的含量较预期的低, 同时, Zr 源水解速度较慢也有可能致 ZrO_2 较均匀地分散于 TiO_2 表面, 从而导致 XRD 未能将其检出^[28].

2.2 UV-Vis/DRS 检测

图 2 为不同样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图及 Kubelka-Munk 能量曲线标绘图. 由图 2(a) 可

ZrO_2 的 XRD 检测结果. 由图 1 可见, 单体 TiO_2 为锐钛矿晶型, 其衍射峰主要位于衍射角 2θ 为 25.23° 、 37.91° 、 47.87° 、 54.42° 和 62.81° 处 (PDF 21-1272)^[26]; 单体 ZrO_2 为四方晶相结构, 其衍射峰主要位于 30.34° 、 35.12° 、 50.36° 和 60.14° 处 (PDF 79-1768)^[27]. 与单体相比, 所制备的复合材料 TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 均具有较强的 TiO_2 锐钛矿特征衍射峰, 且复合后其峰形变窄变尖, 这表明复合材料的晶型更加完美. 所获各样品的晶粒尺寸经 Scherrer 公式计算后的数据结果见表 1.

由表 1 可知, 将 TiO_2 与 ZrO_2 复合后, TiO_2-ZrO_2 复合材料的晶粒尺寸较单体明显变大, 这说明氧化锆的加入一定程度上改变了 TiO_2 晶粒的生长.

见, TiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 样品在小于 400 nm 的紫外光区内均产生了较强的吸收峰, 该吸收峰的存在应归因于 TiO_2 和 ZrO_2 的禁带宽度较大, 在适当的光激发下易发生 $O \rightarrow M$ 的电荷转移, 从而在紫外光区产生强吸收光谱. 从图 2(a) 放大图中, 可以观察到复合材料 TiO_2-ZrO_2 和 3DOM TiO_2-ZrO_2 较单体 TiO_2 略有红移, 这可以归因于: (1) 由于 TiO_2 与 ZrO_2 复合后所生成的弱的 $Ti-O-Zr$ 键的存在一定程度上有效地提高其光吸收性能^[31]; (2) 3DOM TiO_2-ZrO_2 复合材料的大孔结构对光有较好的吸收和折射效果.

根据图 2(b) 所绘制的 Kubelka-Munk 能量曲线标绘图可计算得到各样品的带隙能值, 具体数据见表 1. 从表 1 中不难发现由于部分 Zr 对 TiO_2 晶格上 Ti 的取代, 使复合材料 3DOM TiO_2-ZrO_2 的带隙能值与单体 TiO_2 相比略有减小, 这预示着复合材料将具有更好的光催化性能.

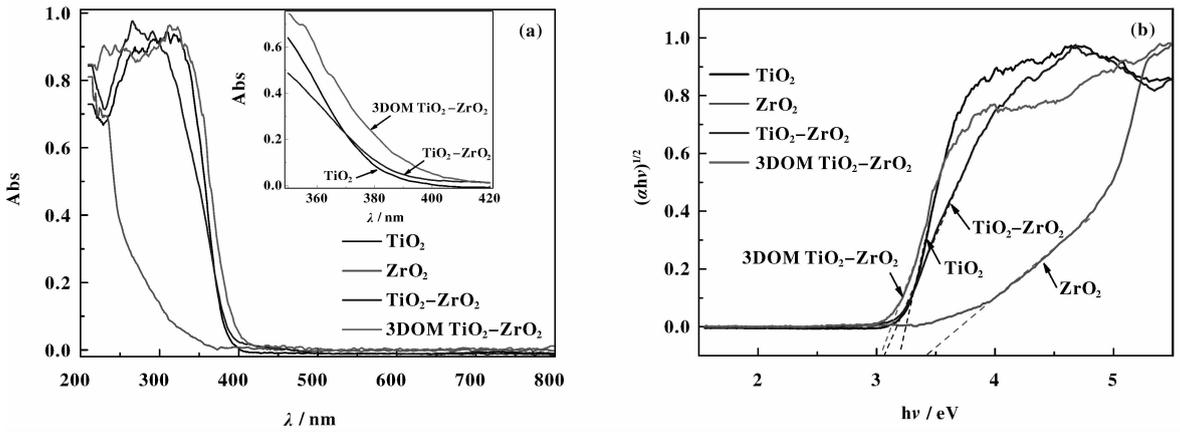


图 2 不同样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图 (a); Kubelka-Munk 能量曲线标绘图 (b)

Fig. 2 UV-Vis/DRS spectra (a) and the plot of transformed Kubelka-Munk function versus the energy of light (b) of different samples

2.3 SEM 分析

为了考察 PS 胶球模板与所制备的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料的形貌, 进行了 SEM 测试, 结果见图 3. 从图 3 (a, c) 中可以看出, 通过无乳化剂的乳化聚合技术合成的 PS 胶球形态圆润, 大小均一, 平均直径约为 280 nm. 经自组装后, 呈现紧密堆积结构. 图 3 (b, d) 是经煅烧除去模板剂 P123 以及 PS 胶球后的复合材料在不同倍数下的 SEM 图. 由图 3 (b) 可见, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 表面光滑均匀, 孔

壁均匀致密, 这说明经 PS 胶球和 P123 双模板剂的作用, 钛锆溶胶-凝胶物可直接填充至模板剂的缝隙中, 水解后的 TiO₂-ZrO₂ 纳米粒子能进入到 PS 胶球模板缝隙中并构成三维有序大孔孔壁, 大孔间通过小窗口相互联通. 经计算, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的大孔孔径约 260 nm, 壁厚约 50 ~ 60 nm, 该大尺寸孔结构是通过 PS 胶球模板的完整复制而得到的.

另外, 从图 3 中可以观察到, 部分大孔结构略有变形, 这是由于在煅烧过程中, P123 和 PS 模板

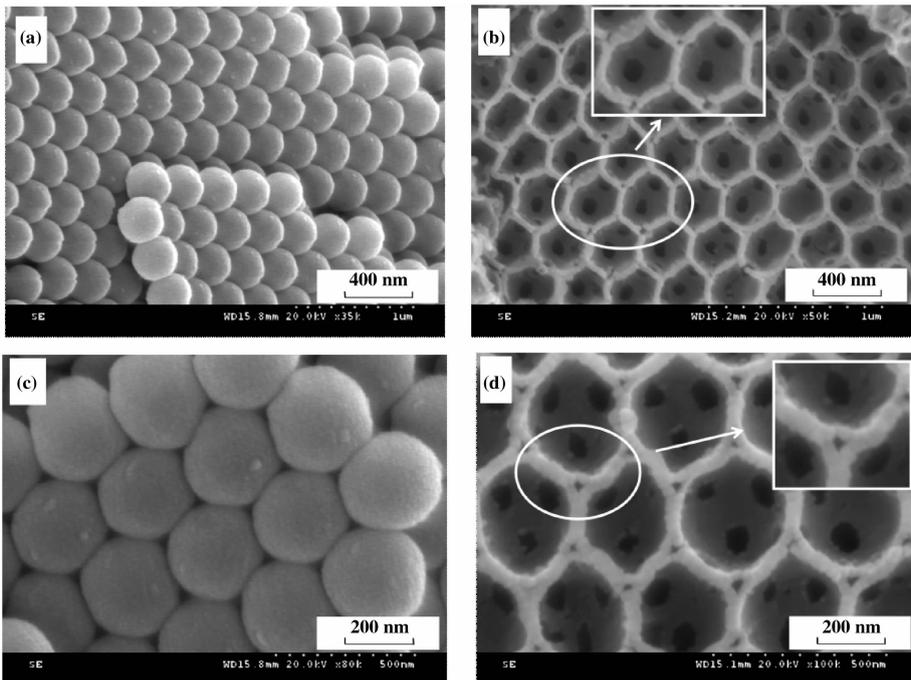


图 3 PS (a, c) 和 3DOM TiO₂-ZrO₂ (b, d) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of PS (a, c) and 3DOM TiO₂-ZrO₂ (b, d)

的除去以及高温造成的前躯体收缩而引起大孔结构的扭曲和部分孔壁的断裂所致. 值得注意的是, 在图3(d)中可观察到, 每个六边形大孔的顶角处均出现类似三角形的小孔洞, 该结构的出现是由于

PS胶球球径较大, 自组装后模板的紧致度略有下降, 球体间弹性力较大, 致使水溶胶在外界压力作用下出现了流失现象. 相关三维有序大孔材料的形成过程如图4所示.

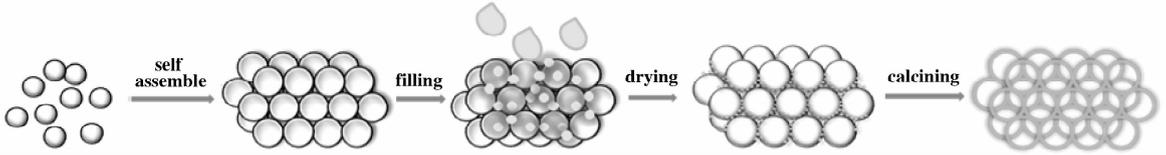


图4 3DOM TiO_2 - ZrO_2 复合材料形成示意图

Fig. 4 Formation sketch map of 3DOM TiO_2 - ZrO_2 composites

2.4 XPS 分析

为了研究三维有序大孔纳米复合材料 3DOM TiO_2 - ZrO_2 的表面各元素化学形态, 我们利用 XPS 表面探针技术对其进行了考察, 结果如图5所示. 图5(a)为合成产物 3DOM TiO_2 - ZrO_2 的 XPS 谱图, 可以观察到样品中主要有 Ti、Zr、O 和 C 4 种元素, 其中, C 元素主要来自于有机物煅烧不彻底所

致^[32]. 根据图5(b)可知, Ti 2p 的电子结合能分别出现在 458.3 eV 和 464.1 eV 处, 表明 Ti 元素主要是以 +4 价形式存在^[33], 而肩峰 458.9 eV 处的电子结合能的出现可归因于产物中存在 (Ti, Zr) O_2 氧化物, Zr 对 TiO_2 晶格上 Ti 的取代在一定程度上会导致 Ti 2p 电子结合能的微小变化^[34]; 图5(c)中 Zr 3d_{5/2} 和 Zr 3d_{3/2} 的结合能分别为 181.7 eV 和

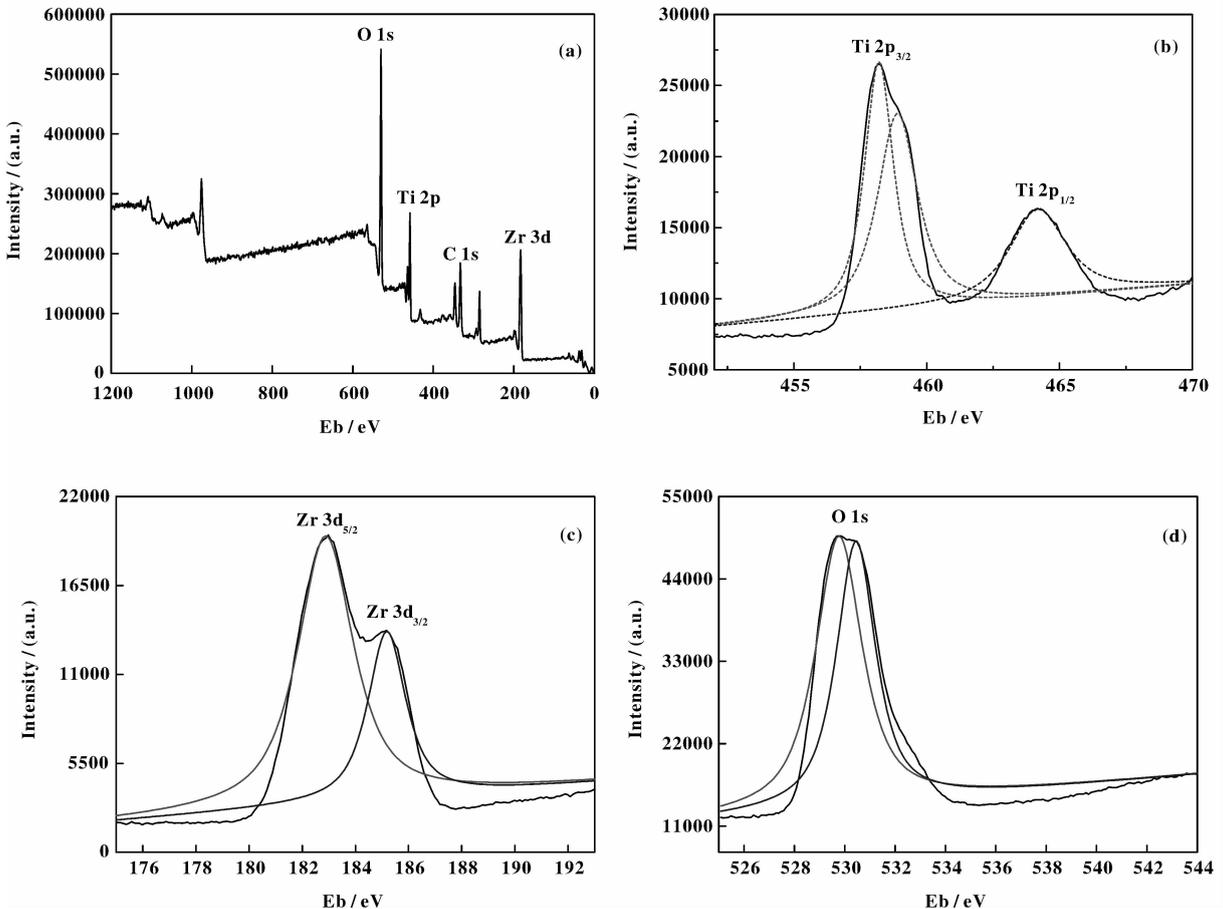


图5 3DOM TiO_2 - ZrO_2 的 XPS 谱图(a) 全谱, (b) Ti 2p, (c) Zr 3d 和 (d) O 1s

Fig. 5 XPS survey spectra of (a) 3DOM TiO_2 - ZrO_2 , (b) Ti 2p, (c) Zr 3d and (d) O 1s

184.2 eV, 说明 Zr 在复合材料中存在的形式主要为 Zr⁴⁺[35]; 当形成 Ti—O—Zr 键后, 由于 O 的电负性较大, 会使得 Ti 和 Zr 的原子轨道的电子云密度降低, 从而减弱对内层轨道的屏蔽作用, 使内层轨道电子与核的相互作用增强, 结果引起 XPS 谱上轨道结合能向高端位移, 也就出现了“肩峰”. 一般情况下, 在 O1s 谱中, 电子结合能在 527.7 ~ 530.6 eV 范围内的峰多数对应于氧化物中的晶格氧, 图 5 (d) 显示 O 1s 的电子结合能数值约为 529.7 和 530.4 eV, 说明复合材料中氧的存在形式为 O-Ti 晶格氧和羟基氧[36]. 由于当向 PS 球上滴加溶胶时, 可能会有部分未水解完全的前驱体参与填充过程, 使得复合材料的填充受到一定的阻碍, 因而相对多的 TiO₂ 或 ZrO₂ 颗粒分布在大孔孔壁的表面, 使得各元素的配位环境发生改变, 从而使各元素的电子结合能略有变化.

2.5 N₂ 吸附-脱附测试

图 6 是复合材料 TiO₂-ZrO₂ 和 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线, 其 BET 比表面积、平均孔径和孔体积的相关数据列于表 1 中. 根据 IUPAC 定义, 图 6 中 TiO₂-ZrO₂ 和 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线均呈现 IV 型, 说明上述两种复合材料均具有介孔结构. 其中, 3DOM

TiO₂-ZrO₂ 的介孔结构来源可归因于其大孔的孔壁在 P123 的作用后所致[12]. 同时, 上述两种复合材料具有不同类型的滞后环, 其中, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 呈现 H3 型滞后环, 这是由于其大孔孔壁是由氧化物的纳米粒子堆积而成, 未填充到 PS 胶球模板缝隙间的粒子受外力作用可能会堆积形成大小不均或形状不规则的孔. 而 TiO₂-ZrO₂ 则呈现 H2 型滞后环, 其滞后环的形成主要是由于介孔中毛细管凝结现象所致. 由图 6b 中的孔径分布曲线(插图)可知, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的孔径分布较 TiO₂-ZrO₂ 更宽泛, 这是由于经三维有序处理后, TiO₂-ZrO₂ 纳米粒子堆积呈蜂巢状结构, 并且在抽滤过程中外压的作用下六边形孔壁的顶角处由于粒子堆积不紧致, 造成粒子脱落, 出现三角形孔洞等因素造成. 另外, 由表 1 中各样品的 BET 比表面积、平均孔径和孔体积的相关数据可见, 复合材料 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的 BET 比表面积与孔体积的数值均高于 TiO₂-ZrO₂, 且 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的平均孔径分布更窄, 这是由于合成过程中, 经 P123 的处理后, 溶胶-凝胶更易填充到 PS 胶球模板的表面及缝隙中, 充分的填充与对 PS 胶球模板完整的复制可以得到完好的结构, 从而优化了 3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料的各项表面物理化学性质参数.

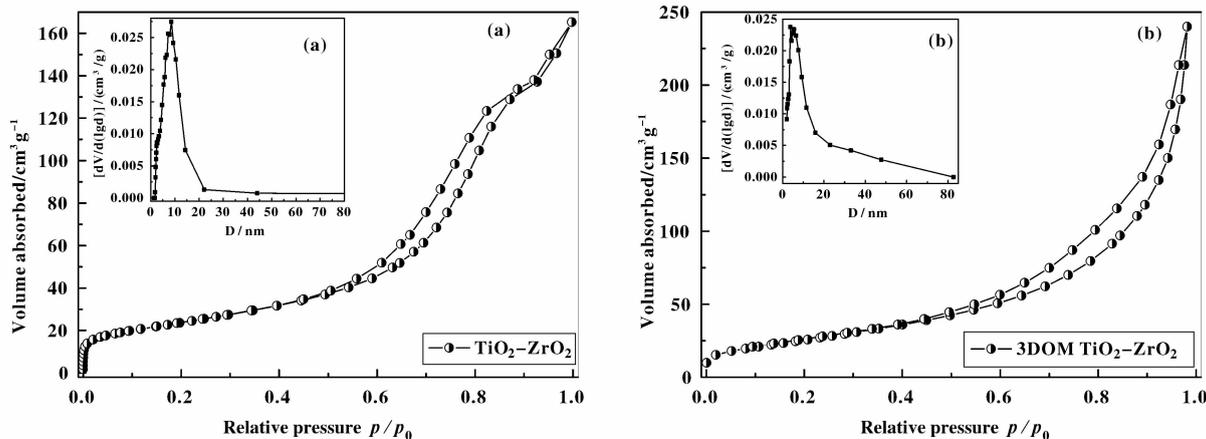


图 6 TiO₂-ZrO₂(a) 和 3DOM TiO₂-ZrO₂(b) 的 N₂ 吸附-脱附等温线与 BJH 孔径分布曲线(插图)

Fig. 6 Nitrogen-adsorption isotherms and BJH pore size distributions (insets) of TiO₂-ZrO₂(a) and 3DOM TiO₂-ZrO₂(b)

2.6 光催化性能

为了考察复合材料 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的光催化性能, 我们分别在紫外光、模拟日光和微波辅助 3

种不同模式下进行了光催化降解, 循环稳定性以及活性物种捕获等实验, 相关结果如图 7 所示(注: 不同模式光催化降解结果图中的所有数据均为扣除

染料吸附后的数据结果, 即 C_0 是指完成吸附实验后有机污染物的起始浓度). 由图 7(a) 可知, 在

紫外光催化降解甲基橙时, 两种 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合材料活性均高于直接光解、P25 和 ZrO_2 , 说明将

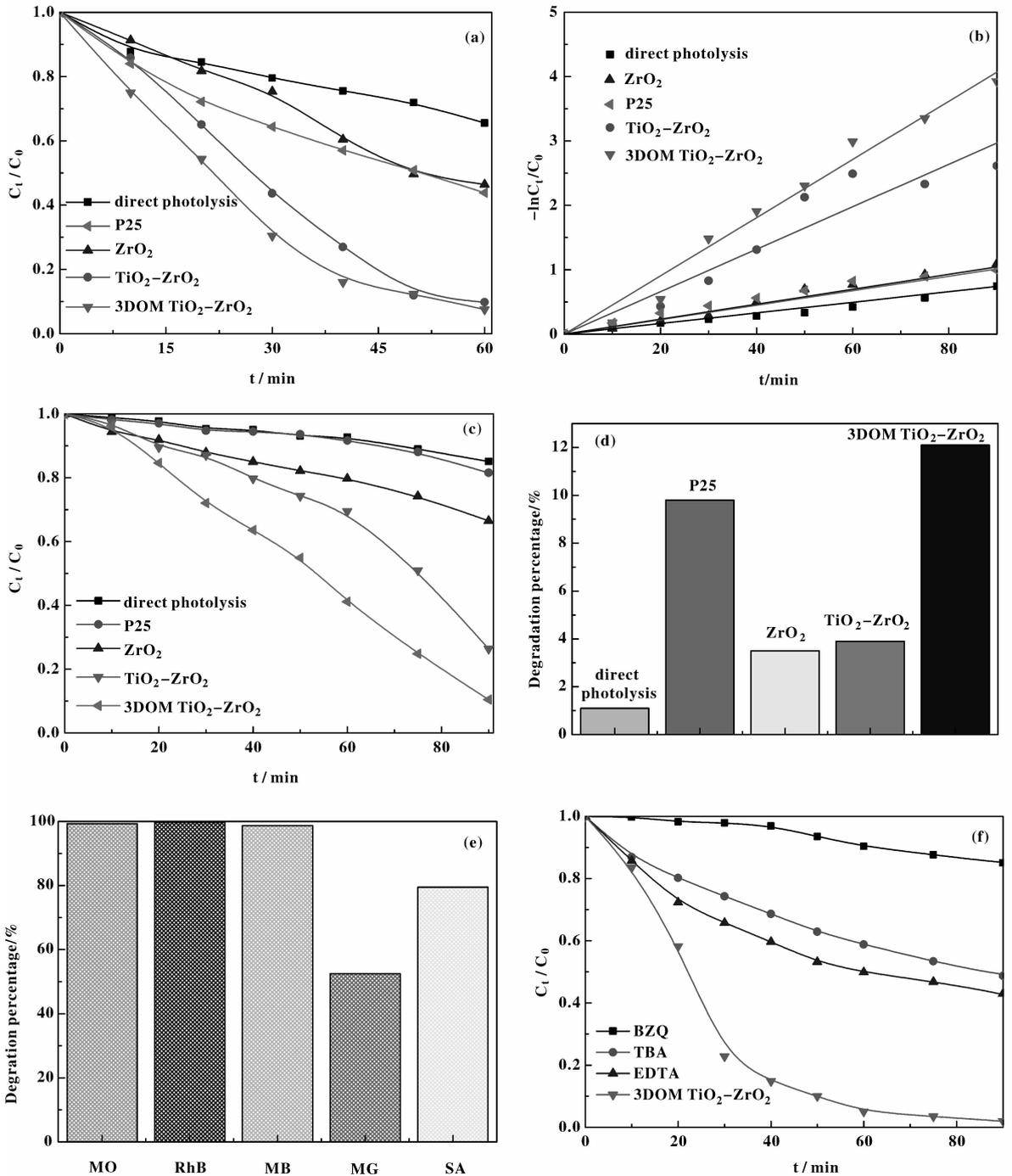


图 7 不同催化剂催化降解甲基橙

Fig. 7 UV photocatalytic degradation MO profiles with different photocatalysts (a); The kinetics of UV photocatalytic degradation MO with different photocatalysts (b); The results of microwave-assisted photocatalytic degradation for MO profiles with different photocatalysis (c); The results of solar light photocatalytic degradation for MO profiles with different photocatalysis (d); The results of different dyes with 3DOM $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ under UV light irradiation (e); The results of photo-induced carrier capture experiment during different 3DOM $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ photocatalytic degradation for MO system (f)

TiO₂ 与 ZrO₂ 复合的确可以提高其光催化活性. 同时, 相同实验条件下 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的光催化活性高于 TiO₂-ZrO₂, 说明优异的形貌可有效改善复合材料的活性. 根据实验结果绘制了动力学曲线, 如图 7(b) 所示. 由图 7(b) 可见, 不同催化条件下样品的 $-\ln C_0/C_t$ 与反应时间 t 基本呈线性关系, 这说明染料甲基橙的降解基本遵循准一级反应动力学. 经计算, 直接光解、ZrO₂、P25、TiO₂-ZrO₂ 和 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的紫外光催化降解甲基橙的表现反应速率常数分别为 0.008 25 min⁻¹、0.008 6 min⁻¹、0.011 61 min⁻¹、0.032 94 min⁻¹ 和 0.045 26 min⁻¹.

图 7(c, d) 分别为微波辅助与模拟日光条件下光催化降解甲基橙的实验结果图. 由图可知, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 在上述实验条件下均具有相对较高的活性, 这一结果可归因于 3DOM TiO₂-ZrO₂ 优异的大孔结构以及 TiO₂ 与 ZrO₂ 的复合. 另外, 需要强调的是, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 微波辅助光催化中所表现出的高活性还与其特殊的形貌以及微波辐射有关. 微波辅助光催化是在微波作用下, 利用微波无极灯产生紫外光辐射, 通过键断裂直接破坏有机污染物的结构, 同时, 微波能在催化剂上产生附加缺陷部位, 高缺陷催化剂的极化效果能提高光生电子转移的可能性, 大孔的表面缺陷可以成为光生电子和空穴的捕获中心, 抑制光生电子与空穴的再结合, 从而使得催化剂的光催化活性得以进一步增强^[22,24,37]. 另外, 与未经 PS 处理样品相比, 所合成的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 具有开放、通透、有序的大孔结构也是其在微波辐射下具有高活性的原因之一. 为了考察催化剂的实际应用, 在模拟日光条件下对催化剂进行评估. 3DOM TiO₂-ZrO₂ 在紫外区有较强的光吸收, 而在模拟太阳光中紫外光所占比例非常小, 在这种条件下催化剂对模型分子依然有一定的降解, 说明催化剂具有一定的实际应用价值.

为了考察所制备的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 光催化降解的普遍性, 以及其在光催化实验过程中的活性基团种类, 我们还分别进行了不同染料及有机污染物的降解实验和活性基团的捕获实验. 图 7(e) 为所制备的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 在紫外光催化条件下对不同结构的染料(MO、RhB、MB、MG)和水杨酸(SA)的光催化降解情况, 结果表明, 3DOM TiO₂-ZrO₂ 表现出良好的光催化活性, 对染料等有机污染物的降解具有一定的普遍性. 图 7(f) 为光生载流子在

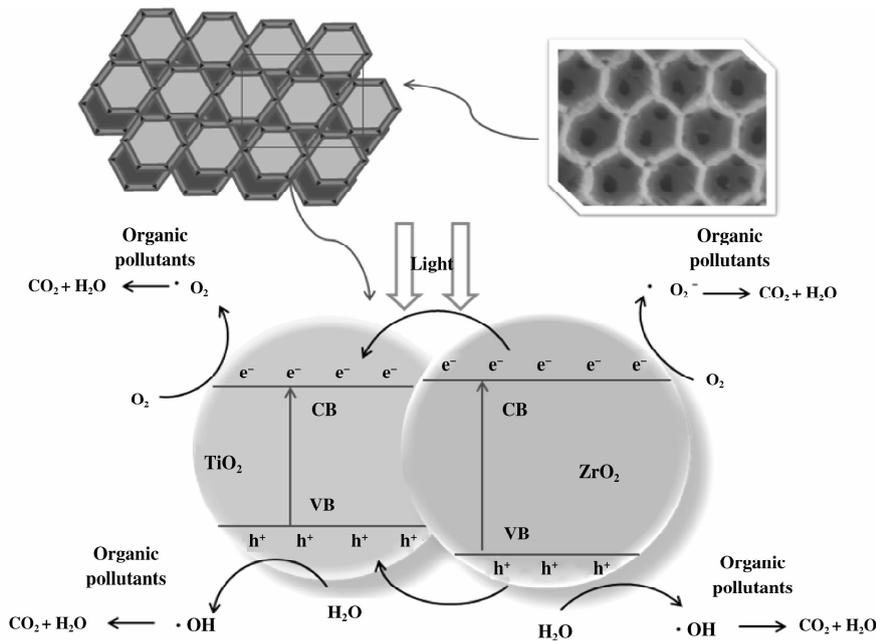
3DOM TiO₂-ZrO₂ 紫外光催化降解甲基橙体系中捕获实验结果图. 通过在紫外光催化过程中添加对苯醌(BZQ), 叔丁醇(TBA)和乙二胺四乙酸(EDTA)分别对超氧自由基($\cdot O_2^-$)、羟基($\cdot OH$)和空穴(h^+)进行了捕获实验, 从实验结果可以看出, 3种捕获剂的加入对甲基橙的降解反应均有一定的抑制作用^[24, 37]. 其中, 对苯醌的抑制强度较大, 这说明所制备的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的活性基团主要为超氧自由基($\cdot O_2^-$), 而羟基($\cdot OH$)与空穴(h^+)则呈现辅助作用.

综上所述, 我们制备的 3DOM TiO₂-ZrO₂ 在多模式光催化降解实验中均表现出较高的光催化活性, 其高活性可归因于: (1) TiO₂ 和 ZrO₂ 复合后两者之间的协同作用. TiO₂ 与 ZrO₂ 都是 n 型半导体, 两者复合后不仅形成了稳定的 TiO₂-ZrO₂, 且他们间的强相互作用还产生了新的活性位点, 使其光催化活性被进一步增强. (2) 3DOM TiO₂-ZrO₂ 复合材料所具有的规则、有序的大孔结构, 不仅有利于增强光的吸收, 而且其通透、开放的孔道还十分有利于反应物的传输, 从而在一定程度上增加了光催化的反应效率. (3) TiO₂ 与 ZrO₂ 复合后, 由于 3DOM 复合材料的表面缺陷, 在光或微波作用下可进一步提高光生电子与空穴的转移, 从而提高光催化量子效率^[38-39].

2.7 3DOM TiO₂-ZrO₂ 的光催化反应可能机理

根据上述光催化实验结果及相关理论分析, 我们给出了 3DOM TiO₂-ZrO₂ 可能光催化反应机理, 如图 8 所示. 由表 1 中 TiO₂ 和 ZrO₂ 的带隙能以及计算公式 $E(CB) = \chi - 4.5 - 0.5 E_g$ 可计算得到, TiO₂ 和 ZrO₂ 的导带最低值为 -0.29 和 -0.30 eV. 当复合材料受光照时, TiO₂ 电子首先发生跃迁, 从价带跃迁到导带, 由于 TiO₂ 与 ZrO₂ 之间的导带高低不同, ZrO₂ 导带值(-0.30 eV)而 TiO₂ 的导带值为(-0.29 eV), 两者之间的协同效应, 可有效地延长光生电子和空穴的重组时间, 提高电子与空穴的分离效率, 一定程度上提高了复合材料光催化活性.

另外, 光催化反应中, 导带上的光生电子与 3DOM TiO₂-ZrO₂ 表面吸附的 O₂ 反应生成超氧自由基($\cdot O_2^-$), 而价带上的光生空穴则与溶剂中的 H₂O 分子反应形成羟基自由基($\cdot OH$), 这些活性基团在光的作用下可将有机污染物完全降解并且矿化成 CO₂ 和 H₂O, 从而达到对染料或有机物分子的有效降解.

图8 3DOM TiO₂-ZrO₂ 可能的光催化反应机理Fig. 8 Possible photocatalytic reaction mechanism of 3DOM TiO₂-ZrO₂

3 结论

以 PS 胶球与 P123 为双模板剂, 通过溶胶-凝胶结合煅烧后处理的方法制备“蜂巢状”结构的三维有序复合材料 3DOM TiO₂-ZrO₂. 经双模板剂处理后的复合材料具有均一、通透的大孔结构, 孔壁由纳米粒子紧密堆积而成, 六边形的大孔顶角处还出现三角形小孔洞. 复合材料 3DOM TiO₂-ZrO₂ 孔体积增大, 且具有较高的 BET 比表面积, 这些优异的性能均可归因于复合材料所具有的三维有序结构. 在多模式光催化降解甲基橙的实验中, 光催化活性均高于直接光解、P25、ZrO₂ 与 TiO₂-ZrO₂, 且该复合材料对多种染料和有机污染物均有一定的降解. 这说明 TiO₂ 与 ZrO₂ 复合后的协同效应以及将复合材料制备成具有三维有序的结构十分有利于其光催化活性的增强.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *J Photoch Photobio C*, 2000, **1**(1): 1-21.
- [2] Sun Jing(孙婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), et al. 微波助离子液体中锌和氮共掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及微波强化光催化活性[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.
- [3] Xu Xiao-bo(徐晓波), Pu Xue-ling(蒲学令), Yuan

Shao-jun(袁绍军), et al. Preparation and application of core-shell Pt/TiO₂ catalyst for ammonia oxidation process (Pt/TiO₂ 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 75-81.

- [4] Yang Yu(杨俞), Xia Long-fei(夏龙飞), Fan Ze-yun(范泽云), et al. Preparation of nano copper with high dispersion and its effects on photocatalytic hydrogen production on Cu/TiO₂ (纳米 Cu 的高分散制备及其对 Cu/TiO₂ 光催化分解水制氢性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 182-187.
- [5] Zhao Lin(赵林), Lin Xiao-zhen(林小贞), Lai Hong-bo(赖宏波), et al. Preparation and visible light photocatalytic activity of silk fibroin / TiO₂ nanocomposite (丝素蛋白/TiO₂ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 275-281.
- [6] Chen Shu-qing(陈术清), Lv Gong-xuan(吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO₂ with H₂ over Pt/TiO₂ catalysts (光照和加热条件下 Pt/TiO₂ 催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436-449.
- [7] Feng Yu(封煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), et al. Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement (TiO₂ 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.

- [8] Hu Lei(胡蕾), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Lu Yuan-gang(卢远刚), *et al.* Preparation of BiVO₄/TiO₂ composite photocatalyst and the photocatalytic degradation of sodium humate(BiVO₄/TiO₂复合光催化剂的制备及可见光降解腐殖酸) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 377-384.
- [9] Peng Shao-qin(彭绍琴), Liu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), *et al.* Preparation of CdS-Pt/TiO₂ composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation(复合光催化剂 CdS-Pt/TiO₂制备及可见光光解海水制氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 459-466.
- [10] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of Ag@Ag₂S modified porous TiO₂ and its photocatalytic and antimicrobial properties(一步法制备银-硫化银负载多孔 TiO₂及其光催化和抗菌性能) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.
- [11] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李莉), *et al.* The preparation of nanocomposite ZnO-TiO₂ by CTAB-assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes(CTAB作用下纳米复合材料 ZnO-TiO₂制备与多模式光催化降解罗丹明 B) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.
- [12] Wang H, Quan X, Yu H, *et al.* Fabrication of a TiO₂/carbon nanowall heterojunction and its photocatalytic ability [J]. *Carbon*, 2008, **46**(2): 1126-1132.
- [13] Wang Ting(王婷), Yan Xiao-qing(严孝清), Zhao Shi-shun(赵士舜), *et al.* 三维有序介孔/大孔 TiO₂ 微球的制备、表征及光催化性能 [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 359-366.
- [14] Jeremy S, Adeline H D, Jean-Marie N, *et al.* Doping behavior of Zr⁴⁺ ions in Zr⁴⁺-doped TiO₂ nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(13): 6702-6711.
- [15] Velev O D, Jede T A, Lobo R F, *et al.* Porous silica via colloidal crystallization [J]. *Nature*, 1997, **389**(6650): 447-448.
- [16] Dina F R, Adriana Z, Thomas B. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(19): 9487-9558.
- [17] Shen Yong(沈勇), Wu Quan-zhou(邬泉周), Li Yu-guang(李玉光). 氧氯化锆直接热分解制备三维有序大孔氧化锆 [J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2006, **22**(9): 1121-1125.
- [18] Guo Yi-hang(郭伊苻), Yang Yu(杨宇), Hu Chang-wen(胡长文), *et al.* 三维有序大孔杂化材料 SiW₁₁O₃₉⁸⁻-SiO₂ 和 SiW₁₀O₃₆⁸⁻-SiO₂ 的制备与表征 [J]. *Chem J Chin Univer*(高等学校化学学报), 2003, **23**(11): 2035-2039.
- [19] Dina F R, Adriana Z, Thomas B. Three-dimensional titanium dioxide nanomaterials [J]. *Chem Rev*, 2014, **114**(19): 9487-9558.
- [20] Li Wei, Wu Zhang-xiong, Wang Jin-xiu, *et al.* A perspective on mesoporous TiO₂ materials [J]. *Chem Mater*, 2013, **26**(1): 287-298.
- [21] Zhang Chen(张晨), Liu Huan-huan(刘缓缓), Chen Ming-qing(陈明清) *et al.* 真空填充胶晶模板法快速制备三维有序大孔二氧化钛 [J]. *Chin J Appl Chem*(应用化学), 2014, **31**(12): 1441-1446.
- [22] Lu L, Li L, Hu TY, *et al.* Preparation, characterization, and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered macroporous hybrid monosubstituted polyoxometalate K₅[Co(H₂O)PW₁₁O₃₉] amine functionalized titanium catalysts [J]. *Mol Catal A-Chem*, 2014, **394**: 283-294.
- [23] Li L, Huang X D, Hu T Y, *et al.* Synthesis of three-dimensionally ordered macroporous composite Ag/Bi₂O₃-TiO₂ by dual templates and its photocatalytic activities for degradation of organic pollutants under multiple modes [J]. *New J Chem*, 2014, **38**(11): 5293-5302.
- [24] Li L, Huang X D, Zhang J Q, *et al.* Multi-layer three-dimensionally ordered Bismuth trioxide/Titanium dioxide nanocomposite: Synthesis and enhanced photocatalytic activity [J]. *J Coll Inter Sci*, 2015, **443**: 13-22.
- [25] Horikoshi S, Tokunaga A, Hidaka H, *et al.* Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. Thermal/non-thermal effects in the microwave-assisted photocatalyzed mineralization of bisphenol-A [J]. *J Photoch Photobio A*, 2004, **162**(1): 33-40.
- [26] Liu J, Meng X B, Mohammad N B, *et al.* Crystallinity-controlled synthesis of zirconium oxide thin films on nitrogen-doped carbon nanotubes by atomic layer deposition [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(27): 14656-14664.
- [27] Yu Y L, Zhang P, Kuang Y J, *et al.* Adjustment and control of energy levels for TiO₂-N/ZrO₂-xNx with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(36): 20982-20988.
- [28] Zhang P, Yu Y L, Wang E J, *et al.* Structure of nitrogen and zirconium Co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2014, **6**(7): 4622-4629.
- [29] Li Li(李莉), Lu Dan(陆丹), Ji Yuan(计远) *et al.* 纳米复合材料 Ag/TiO₂-ZrO₂ 的制备及其微波增强光

- 催化降解甲基橙. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2010, **26**(5): 1323–1329.
- [30] Zu Guo-qing, Shen Jun, Wang Wen-qin, *et al.* Highly thermally stable, core-shell nanostructured metal oxide aerogels as high-temperature thermal superinsulators, adsorbents, and catalysts [J]. *Chem Mater*, 2014, **26**(19): 5761–5772
- [31] Komandur V R C, Guggilla V S, Dhachapally N, *et al.* Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO₂-ZrO₂[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(19): 9437–9444.
- [32] Sivalingam G, Nagaveni K, Hegde M S. Photocatalytic degradation of methyl orange with W-doped TiO₂ synthesized by a hydrothermal method [J]. *Appl Catal B*, 2003, **45**(1): 23–38.
- [33] Ren W, Ai Z, Jia F, *et al.* Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂[J]. *Appl Catal B*, 2007, **69**(3/4): 138–144.
- [34] Komandur V R C, Guggilla V S, Dhachapally N, *et al.* Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO₂-ZrO₂[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(19): 9437–9444.
- [35] Zheng X Z, Meng S G, Chen J, *et al.* Titanium dioxide photonic crystals with enhanced photocatalytic activity: matching photonic band gaps of TiO₂ to the absorption peaks of dyes[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(41): 21263–21273.
- [36] He Z L, Que W X, Chen J, *et al.* Surface chemical analysis on the carbon-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts after post-thermal treatment; XPS and FTIR characterization[J]. *J Phys Chem Sol*, 2013, **74**(7): 924–928.
- [37] Li L, Wang L L, Zhang W Z, *et al.* Urchin-like CdS/ZrO₂ nanocomposite prepared by microwave-assisted hydrothermal combined with ion-exchange and its multimode photocatalytic activity[J]. *J Nan Res*, 2014, **16**: 2753.
- [38] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, *et al.* Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition; characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst Water Research [J], *Water Res*, 2004, **38**(13): 3001–3008.
- [39] Nowotny M K, Sheppard L R, Bak T, *et al.* Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of TiO₂-based photocatalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(14): 5275–5300.

Preparation of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Composite ZrO₂-TiO₂ and Its Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under Multiple Modes

ZHANG Jian-qi^{1,2}, LI Li^{1,2,3*}, LIU Di¹, WANG Shuang¹, WU Xue-mei², ZHANG Wen-zhi²

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

3. College of Heilongjiang Province Key Laboratory of Fine Chemicals, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Using polystyrene (PS) spheres and EO₂₀PO₇₀EO₂₀(P123) as dual template agents, three-dimensionally ordered macroporous composite (3DOM) TiO₂-ZrO₂ was prepared through sol-gel method and post-processing calcination. The XRD, UV-Vis/DRS, XPS, SEM and N₂ adsorption-desorption measurement were employed to characterize the composition, structure and surface morphology of 3DOM TiO₂-ZrO₂. Meanwhile, the photocatalytic degradation of 3DOM TiO₂-ZrO₂ about organic pollutants under multi-modes was studied. The results showed that, the neat, orderly, open and transparent macroporous structure in 3DOM TiO₂-ZrO₂ composite presented ‘honeycomb-like’ was in favor of the transmission of organic pollution, moreover, of which the well-defined crystal structure together with higher BET areas could enhance photocatalytic performance in the degradation of methyl orange under UV light, simulated sunlight and microwave-assisted photocatalytic conditions. Moreover, 3DOM TiO₂-ZrO₂ composite also showed a certain degree of degradation effect on the other organic pollutants with different structures.

Key words: polystyrene; EO₂₀PO₇₀EO₂₀; three-dimensionally ordered macroporous materials; TiO₂-ZrO₂; multi-mode photocatalysis