

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

张文治^{1,2}, 张秀丽², 李莉^{2*}, 李楠楠², 王宝辉¹

(1. 东北石油大学 化学化工学院 化学工程与技术博士后流动站, 黑龙江 大庆 163318;

2. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 在模板剂十六烷基三甲基溴化铵作用下, 通过溶胶-凝胶与程序升温溶剂热法制备了纳米复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB). 经 X-射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis/DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 N₂ 吸附-脱附测试等手段对其组成、结构和形貌等进行了表征. 结果显示, 合成产物 ZnO-TiO₂(CTAB)主要晶型为 ZnO 纤锌矿, 并部分生成 ZnTiO₃. 同时, 该合成产物经 CTAB 作用后, 其对光的吸收发生明显红移, 且平均孔径明显变小, BET 值增大. 在紫外光、可见光、模拟日光和微波辅助等不同模式光催化降解罗丹明 B 的实验研究中, 与未经 CTAB 作用的样品 ZnO-TiO₂ 相比, ZnO-TiO₂(CTAB)具有更高的光催化性能. 同时, 该复合材料在紫外光条件下, 对甲基橙、罗丹明 B、结晶紫、亚甲基蓝和龙胆紫 5 种不同结构染料的光催化中均表现出良好的降解效果.

关键词: 溶胶-凝胶; 程序升温溶剂热; CTAB; ZnO-TiO₂; 光催化; 染料

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 我国在实现经济快速增长的同时, 也出现了一些严重的环境污染问题, 这些问题正严重威胁着人类的生存. 为此, 许多人致力于既环保而又有效的治理污染物的新方法研究^[1-3]. 大量研究表明, 光催化作为一种新型技术, 其催化活性和稳定性比较高, 且价格便宜, 对环境友好, 可在环境污染控制领域大有作为^[4].

目前, 光催化剂的种类很多, TiO₂、ZnO 和 ZnO₂ 等一些半导体材料均显示着一定的光催化性能. 其中, TiO₂ 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^[2]. 不过, 单一 TiO₂ 在光催化过程中也存在着一些缺陷, 例如, 带隙较宽, 只能吸收紫外光和光催化效率较低等. 为此, 将 TiO₂ 与其他半导体材料复合的研究逐渐增多^[5]. 相关研究显示, TiO₂ 与其他半导体材料复合后, 所合成的复合材料往往比单

具有更好的物理化学性质和光催化活性^[6]. 另外, ZnO 属于宽禁带(3.37 eV)半导体材料, 其独特的光学和电学性能不仅使其在纳米激光器、太阳能电池等中得到广泛的应用, 而且在光催化降解有机污染物的应用中也有着显著的表现. 同时, ZnO 化学性能稳定, 原料丰富, 价格低廉等优点, 也使其成为一种有着广泛前景的催化材料. 应该说, 从半导体禁带宽度及导带和价带的能级位置来看, TiO₂ 和 ZnO 是目前比较理想的光催化剂, 将 TiO₂ 和 ZnO 复合在一定程度上可有效提高其光催化的性能.

近年来, 有关 CTAB, Brij-76 和 P123 等模板剂在合成时对催化剂形貌和表面物理化学性质的影响十分受人注目^[7]. 通过在合成时加入模板剂来提高催化剂活性的做法也是近来人们研究工作的热点^[8]. 鉴于 CTAB 在催化剂合成时对 ZnO 等半导体材料形貌的影响, 我们在模板剂 CTAB 作用下, 利用溶胶-凝胶与程序升温溶剂热方法制备了纳米复合材料 ZnO-TiO₂, 并考察了所制备的复合材料在

收稿日期: 2013-07-22; 修回日期: 2013-10-07.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 21376126), 黑龙江省自然科学基金资助项目(No. B201106 和 B200907), 黑龙江省教育厅科学技术项目(No. 12511592 和 11551532), 黑龙江省博士后资助经费(LBH-Z11108 和 LBH-Z10234), 黑龙江省普通高校绿色化工程技术重点实验室开放课题(2013 年).

作者简介: 张文治, 男, 博士, 教授.

* 通讯联系人, qqhrll@163.com; wangbaohui60@163.com.

紫外光、微波无极灯、模拟日光和可见光条件等多种模式下对不同染料的降解情况,获得了满意的实验结果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酸锌购于天津市科密欧有限公司;异丙氧基钛购于美国 New Jersey 公司;异丙醇购于天津市凯通化学试剂有限公司. 其他实验试剂纯度均为分析纯(AR),全部实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 纳米复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB)的制备

在模板剂 CTAB 的辅助作用下,按照摩尔比 CTAB : Zn : NaOH 为 1 : 5 : 26 的比例将 Zn(Ac)₂ · 2H₂O、CTAB 和 NaOH 混合在 10 mL 异丙醇溶液中,室温搅拌至形成凝胶,置于反应釜中,程序升温至 160 °C (2 °C/min),保持 24 h. 将所获物置于烧杯中,以恒定速度搅拌. 再按 Zn : Ti 摩尔比为 2 : 1 的比例将异丙氧基钛逐滴滴加到烧杯中至产生凝胶,置于反应釜中,程序升温至 160 °C (2 °C/min),保持 24 h. 抽滤后 80 °C 干燥,500 °C 煅烧 7 h,最终产物为白色粉末,标记为 ZnO-TiO₂(CTAB). 另外,相同实验条件下制备了单体 ZnO、TiO₂ 和未经 CTAB 处理的样品 ZnO-TiO₂.

1.3 催化剂表征

采用德国 Bruker-AXS (D8) X 射线衍射仪对样品的 XRD 进行分析. 样品的 XPS 谱由 VG-ADES400X 射线光电子能谱仪(以 Al K α X 射线($h\nu=1\,486.4\text{ eV}$)作为激发源,真空度为 1×10^{-6} Pa)进行测定. 采用日本日立公司的 S-4700 扫描电镜对样品的 SEM 进行测定(工作电压为 5 kV). 采用北京普析通用公司生产的 TU-1901 型紫外-可见双光束分光光度计(积分球)对样品进行紫外-可见漫反射吸收光谱测定. 样品的 TEM 分析采用日本日立公司的 H-7650 透射电子显微镜(工作电压为 120 kV). 使用美国康塔公司的 Quantachrome NovaWin2 型物理吸附仪对样品的比表面积和孔径进行测定(测定温度为 77 K).

1.4 光催化实验

光催化装置由圆柱型玻璃外管和一个石英套环绕的内置光源构成,紫外光源为 125 W 高压汞灯(主要发射线位于 313.2 nm),可见光光源为 400 W Xe 灯(主要发射线大于 410 nm,内套管采用 11 号玻璃制作以滤去 Xe 灯发射的紫外光),模拟日光光

源为 1 000 W Xe 灯,微波辅助光催化反应装置及微波无极灯类型见我们以前的研究报道^[3]. 实验中反应液浓度为 50 mg/L,紫外光催化时催化剂用量为 0.15 g,反应液体积为 90 mL;可见光催化时催化剂用量为 0.3 g,反应液体积为 220 mL;模拟日光催化时催化剂用量为 0.15 g,反应液体积为 90 mL;微波辅助催化时催化剂用量为 0.5 g,反应液体积为 500 mL.

光催化反应过程:将催化剂分散在新配制的 50 mg · L⁻¹ 罗丹明 B 溶液中,超声 10 min,避光搅拌 30 min. 反应过程中剧烈搅拌,每隔一定时间取样并离心分离,通过 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计在染料 $\lambda_{\max}$ 处测量吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 检测

为探测 ZnO-TiO₂(CTAB)复合材料的晶型结构,我们对两种 ZnO-TiO₂ 复合材料、单体 ZnO 和 TiO₂ 进行了 XRD 检测,结果如图 1 所示. 由图 1 可见, ZnO 为纤锌矿结构,衍射峰主要位于衍射角 2θ 为 31.7°、34.3°、36.2°、47.5°、56.5°、62.9°、66.3°、67.9°和 69.1°处(JCPDS 21-1272); TiO₂ 为锐钛矿结构,衍射峰主要位于衍射角 2θ 为 25.31°(101)、37.90°(103、004 和 112)、48.02°(200)、54.64°(105)和 62.83°(204)处(JCPDS21-1272). 而我们所合成的样品 ZnO-TiO₂(CTAB)和 ZnO-TiO₂ 的主要衍射峰与纤锌矿相 ZnO 的特征衍射峰比较一致,表明两种复合材料均以 ZnO 纤锌矿相结构为主. 另外,从两种 ZnO-TiO₂ 复合材料的 XRD 谱图中,并没有观察到明显的 TiO₂ 锐钛矿相. 分析其原因:复合材料 ZnO-TiO₂ 中 Ti 的比例较低,且 ZnO-TiO₂ 在合成时由于没有经过模板剂 CTAB 的作用,导致异丙氧基钛水解不完全,从而使 TiO₂ 的生长受到抑制^[9];而合成时经 CTAB 作用的样品 ZnO-TiO₂(CTAB)的 XRD 谱图中,在衍射角 2θ 为 26.37°、30.30°、30.69°、35.28°、41.49°和 43.82°的位置发现了新的衍射峰(如图 1 中标注),该系列衍射峰属于 ZnTiO₃ 立方晶相^[10]. 这一晶相的出现表明复合材料经 CTAB 作用后形成了新的 ZnO 和 TiO₂ 复合物,该复合物 ZnTiO₃ 的存在为复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB)中 ZnO 与 TiO₂ 的复合提供了一定的佐证.

另外,根据 Scherrer 公式: $D_c = 0.89\lambda / (B \cos\theta)$

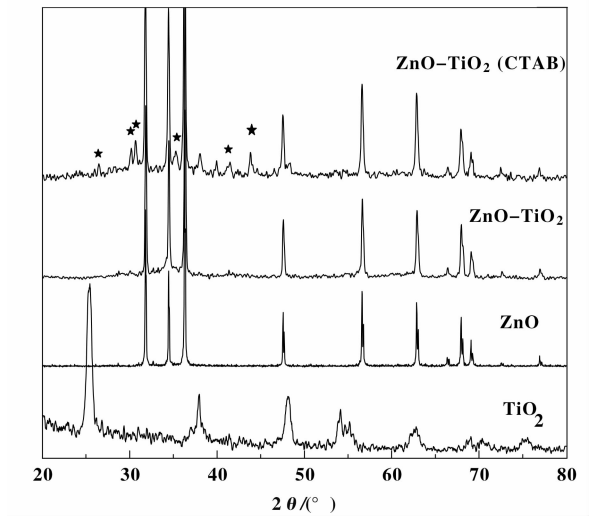


图 1 ZnO-TiO₂(CTAB), ZnO-TiO₂, ZnO 和 TiO₂ 的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZnO-TiO₂(CTAB), ZnO-TiO₂, ZnO and TiO₂

(λ 为 X 射线波长, B 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角) 计算出各合成产物的晶粒尺寸见表 1. 由表 1 可见, 将 ZnO 和 TiO₂ 复合后, 复合材料的晶粒尺寸较单体明显增大. 但同时, 采用模板剂 CTAB 作用的复合材料, 其晶粒尺寸较未经 CTAB 作用的样品有所减小, 这一结果应归因于 CTAB 模板剂在合成时对复合材料晶体生成的影响^[11].

表 1 各合成产物的晶粒尺寸 (nm) 和带隙能 E_g (eV) 值

Table 1 The crystallite sizes and energy band gaps (E_g) of different synthesized products

Sample	D_c/nm	E_g/eV
ZnO	33.6	3.07
TiO ₂	13.3	3.16
ZnO-TiO ₂	50.2	3.11
ZnO-TiO ₂ (CTAB)	43.6	3.00

2.2 紫外-可见漫反射 (UV-Vis/DRS) 分析

为了考察复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB) 对光的吸收情况, 我们进行了紫外-可见漫反射 (UV-Vis/DRS) 吸收光谱分析, 结果见图 2. 由图 2 可见, 合成产物 ZnO-TiO₂(CTAB) 和 ZnO-TiO₂ 在紫外区均有较强吸收. 并且, 与 TiO₂ 相比, 两种复合材料均发生了明显的红移 (至少 25 nm). 其中, ZnO-TiO₂

(CTAB) 在可见光区产生了较明显的吸收, 这部分吸收的产生与合成产物中所存在的 ZnTiO₃ 有关^[10]. 另外, 与 ZnO-TiO₂ 相比, 经 CTAB 作用的合成产物 ZnO-TiO₂(CTAB) 的吸收峰红移更加明显, 这一方面归因于 CTAB 作用下合成产物晶粒尺寸的变化. 另一方面, 产物 ZnO-TiO₂(CTAB) 中 ZnTiO₃ 的生成也会降低合成产物的带隙能, 从而影响 ZnO-TiO₂(CTAB) 对光的吸收. 通过对图 2 中各样品的吸收曲线做吸收带边的切线, 并根据 $E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda_{\text{nm}}$ 计算出的 ZnO、TiO₂、ZnO-TiO₂ 和 ZnO-TiO₂(CTAB) E_g 值见表 1. 由表 1 中各产物的 E_g 值可见, 复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB) 的 E_g 值较单体 ZnO 和 TiO₂ 的 E_g 值变小, 这一结果预示着该复合材料将具有优于单体 ZnO 和 TiO₂ 的光催化性能^[12].

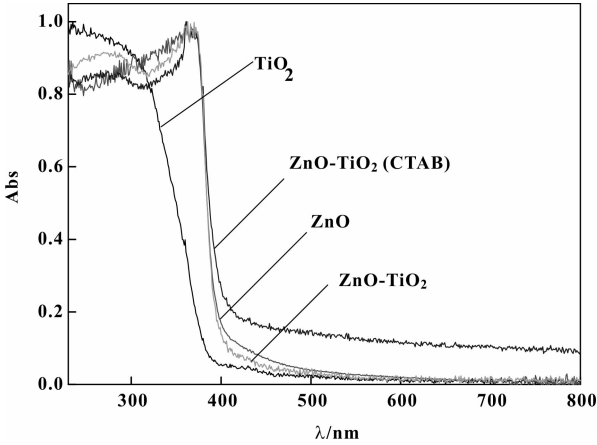


图 2 TiO₂、ZnO、ZnO-TiO₂ 和 ZnO-TiO₂(CTAB) 紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig. 2 UV-Vis/DRS spectra of TiO₂, ZnO, ZnO-TiO₂ and ZnO-TiO₂(CTAB)

2.3 XPS 测试

为了研究复合材料表面元素分布情况及存在价态, 对样品 ZnO-TiO₂(CTAB) 进行了 XPS 表征分析, 结果见图 3. 由图 3 可以看出, 复合材料表面主要有 Zn、O、Ti 3 种元素. 其中, O 1s 的结合能为 530.0 eV, 表明以 O²⁻ 形式存在^[13]. Ti 2p 的结合能为 458.0 eV 和 464.0 eV, 表明以 Ti⁴⁺ 形式存在^[14-15], Zn 2p 的结合能为 1022.4 eV 和 1045.4 eV, 表明以 Zn²⁺ 形式存在^[16-17]. 上述结果与复合材料中 ZnTiO₃ 的各元素存在形式相符.

2.4 SEM 照片

为考察复合材料的表面形貌, 我们对样品 ZnO-TiO₂(CTAB) 和 ZnO-TiO₂ 进行了扫描电镜分

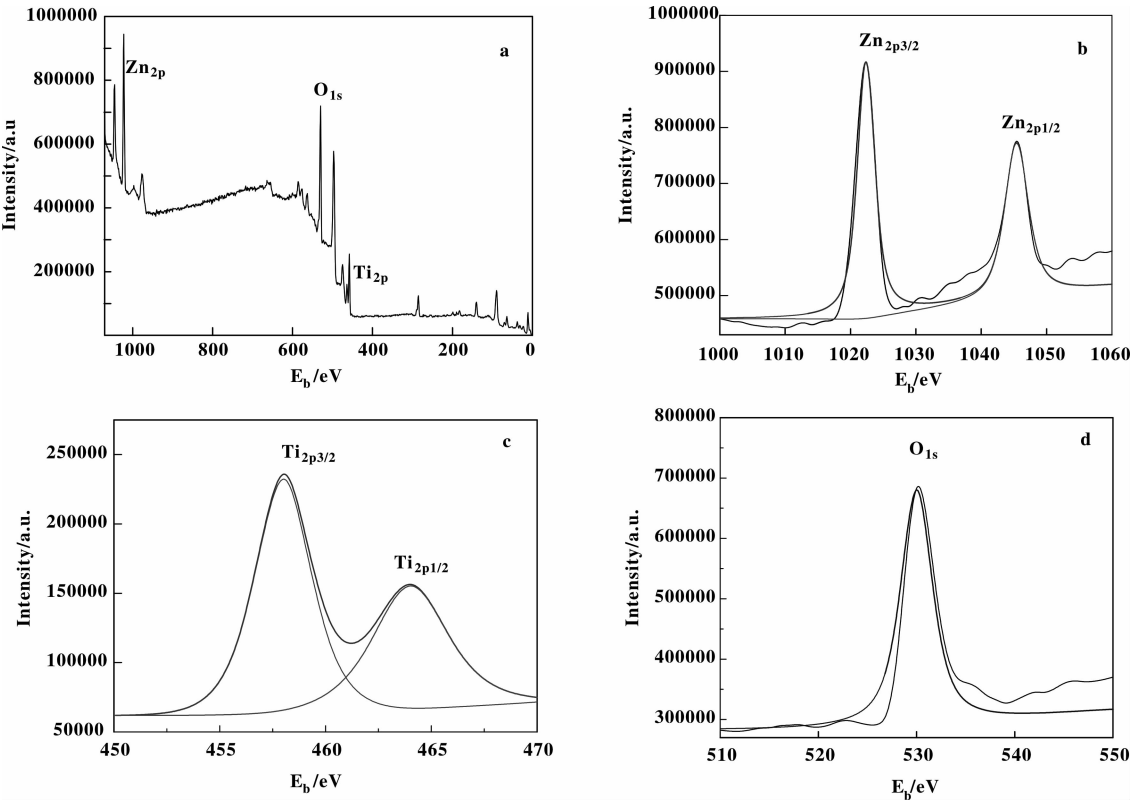


图 3 ZnO-TiO₂(CTAB) 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of ZnO-TiO₂(CTAB) (a), Zn_{2p}(b), Ti_{2p}(c), O_{1s}(d)

析, 结果见图 4. 图 4(a) 是纳米复合材料 ZnO-TiO₂ (CTAB) 的 SEM 图, 从图 4(a) 和 4(b) 中可以明显地观察到, 所制备的纳米复合材料 ZnO-TiO₂ (CTAB) 较 ZnO-TiO₂ 样品相比, 在较大范围内呈现较为规则的立方体或多面体结构, 且层叠堆积. 这一结果表明, 表面活性剂 CTAB 在合成过程中形成了胶束, 该胶束的亲水基团和亲油基团的作用使得复合材料中各分子更加有序的排列, 从而使 ZnO-

TiO₂ 更易形成较为规则的结构, 而这种结构的存在一定程度上会增加光催化反应活性点, 也就更有利于 ZnO-TiO₂(CTAB) 光催化性能的提高.

2.5 TEM 照片

为进一步考察模板剂 CTAB 对复合材料形貌的影响, 我们进行了 ZnO-TiO₂(CTAB) 和 ZnO-TiO₂ 两样品的 TEM 测试, 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 样品 ZnO-TiO₂(CTAB) 的 TEM 结果与其 SEM 结果

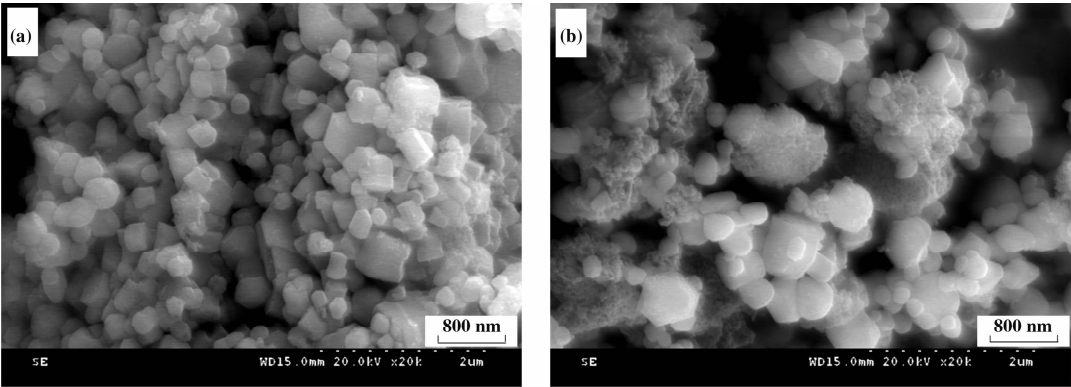


图 4 纳米复合材料 ZnO-TiO₂(CTAB) 和 ZnO-TiO₂ 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the nano-composite materials ZnO-TiO₂(CTAB) and ZnO-TiO₂

(a) ZnO-TiO₂(CTAB), (b) ZnO-TiO₂

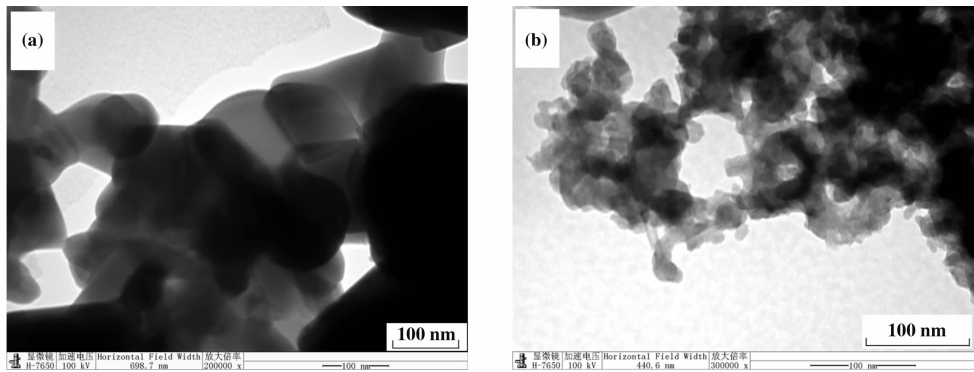


图 5 合成产物 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 和 ZnO-TiO_2 的 TEM 照片
Fig. 5 TEM images of synthesized product $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ and ZnO-TiO_2
(a) $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$, (b) ZnO-TiO_2

相吻合. CTAB 的胶束作用使复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 呈现较为规则的立方体或多面体结构, 且分布较为均匀. 同时, 根据图 5 的 TEM 结果不难发现, 合成时采用 CTAB 模板辅助作用所制备的样品 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 的粒子尺寸明显大于未经 CTAB 处理样品, 这在一定程度上进一步显示了 CTAB 的胶束作用对样品形貌的影响.

2.6 N_2 吸附-脱附分析

为了研究 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 复合材料的表面物理化学特性, 进行了 N_2 吸附-脱附分析, 并与样品 ZnO-TiO_2 的情况进行了对比, 相关结果见图 6. 根据 IUPAC 定义, 两种 ZnO-TiO_2 复合材料的 N_2 吸附-脱附曲线均呈现 IV 型, 说明两种合成产物中存在介孔结构. 同时, 此两种复合材料的滞后环均呈现 H3 型, 该滞后环的形成应该与介孔中毛细管凝结现象有关.

由图 6 孔径分布曲线可知, 未经 CTAB 作用的

ZnO-TiO_2 复合材料孔径分布较宽泛, 平均孔径约 16.3 nm. 而经 CTAB 作用后的复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 的平均孔径明显比 ZnO-TiO_2 的变小, 且分别出现在 3.4 nm 和 6.4 nm 处, 这说明经 CTAB 处理后样品的孔径分布更加均匀.

另外, 两种复合材料的 BET 值和孔体积数据见表 2. 由表 2 数据可知, 与 ZnO-TiO_2 相比, $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 的比表面积和孔体积均不同程度增大, 这说明合成时复合材料经 CTAB 处理后可有效提高其比表面积和孔体积. 由于较高的 BET 比表面积能提供更多的反应活性组分, 因而, 合成中使用 CTAB 可在一定程度上提高纳米复合材料的光催化活性.

2.7 光催化性能研究

为考察所合成复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 的光催化性能, 我们分别在紫外光、可见光、模拟日光以及微波辅助等不同条件下, 以罗丹明 B 作为模型分子进行了光催化实验. 由图 7(a) 可以看出, 紫外

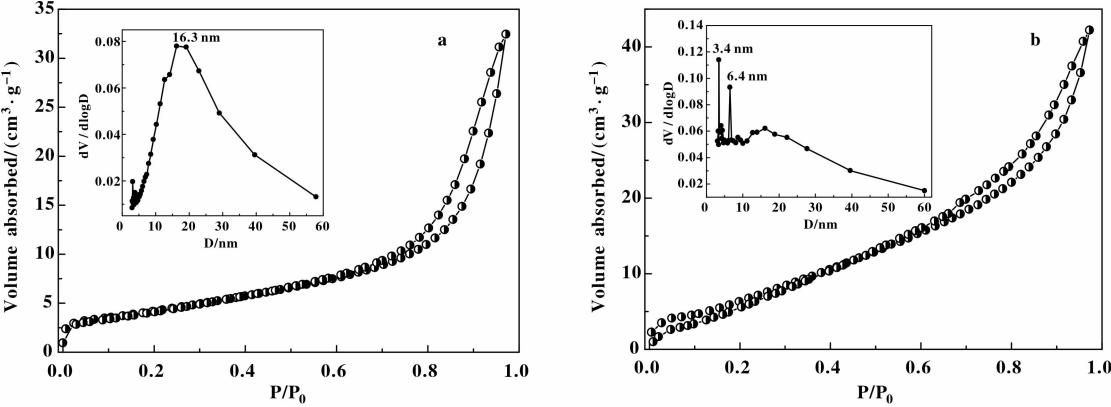


图 6 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线 ZnO-TiO_2 (a); $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ (b)
Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (insets)
of ZnO-TiO_2 (a) and $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ (b)

表 2 ZnO-TiO₂(CTAB)和 ZnO-TiO₂ 的 BET 比
表面积、平均孔径及孔体积

Table 2 BET surface areas, average pore diameters and pore volumes of ZnO-TiO ₂ (CTAB) and ZnO-TiO ₂			
Sample	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	D /nm	V _{total} /(cm ³ · g ⁻¹)
ZnO-TiO ₂ (CTAB)	26.22	3.4、6.3	0.06
ZnO-TiO ₂	15.14	16.3	0.04

光条件下 ZnO-TiO₂(CTAB) 的降解效果最好, 且明显高于其他光催化体系. 从图 7(b) 可以明显看出, $-\ln C_t/C_0$ 与反应时间 t 基本呈线性关系, 这说明染料罗丹明 B 的降解基本遵循准一级反应动力学. 经计算, 直接光解、P25、ZnO、ZnO-TiO₂ 和 ZnO-TiO₂(CTAB) 表观反应速率常数分别为 0.00039、0.00353、0.00986、0.00393 和 0.01614 min⁻¹. 值得注意的是, 复合材料 ZnO-TiO₂ 的活性明显低于

ZnO, 分析原因: 1) 复合材料 ZnO-TiO₂ 中的单一晶相. 从文中 XRD 结果不难看到, 未经 CTAB 处理的复合材料 ZnO-TiO₂ 中只有 ZnO 的纤锌矿晶相, 而 TiO₂ 和 ZnTiO₃ 的相关晶相结构并没有存在, 这势必影响复合材料 ZnO-TiO₂ 的光活性. 2) 复合材料 ZnO-TiO₂ 的非优异形貌. 根据文中 SEM 和 TEM 结果, 我们不难发现, 复合材料 ZnO-TiO₂ 的形貌一般. 众所周知, 催化剂的形貌在一定程度上会影响其催化活性的. 3) 复合材料 ZnO-TiO₂ 的吸收曲线较 ZnO 略有蓝移, ZnO-TiO₂ 的这种蓝移势必会削弱其对光的吸收, 从而影响其光催化活性. 由图 7(c) 可以明显看出, 在紫外光条件下, 随着时间的推移, ZnO-TiO₂(CTAB) 的催化作用使罗丹明 B 逐渐降解褪色. 上述结果表明, 我们所设计合成的 ZnO-TiO₂(CTAB) 具有较高的紫外光催化活性.

为考察 ZnO-TiO₂(CTAB) 对不同结构染料的紫外光降解的广泛性, 我们在紫外光催化条件下进行

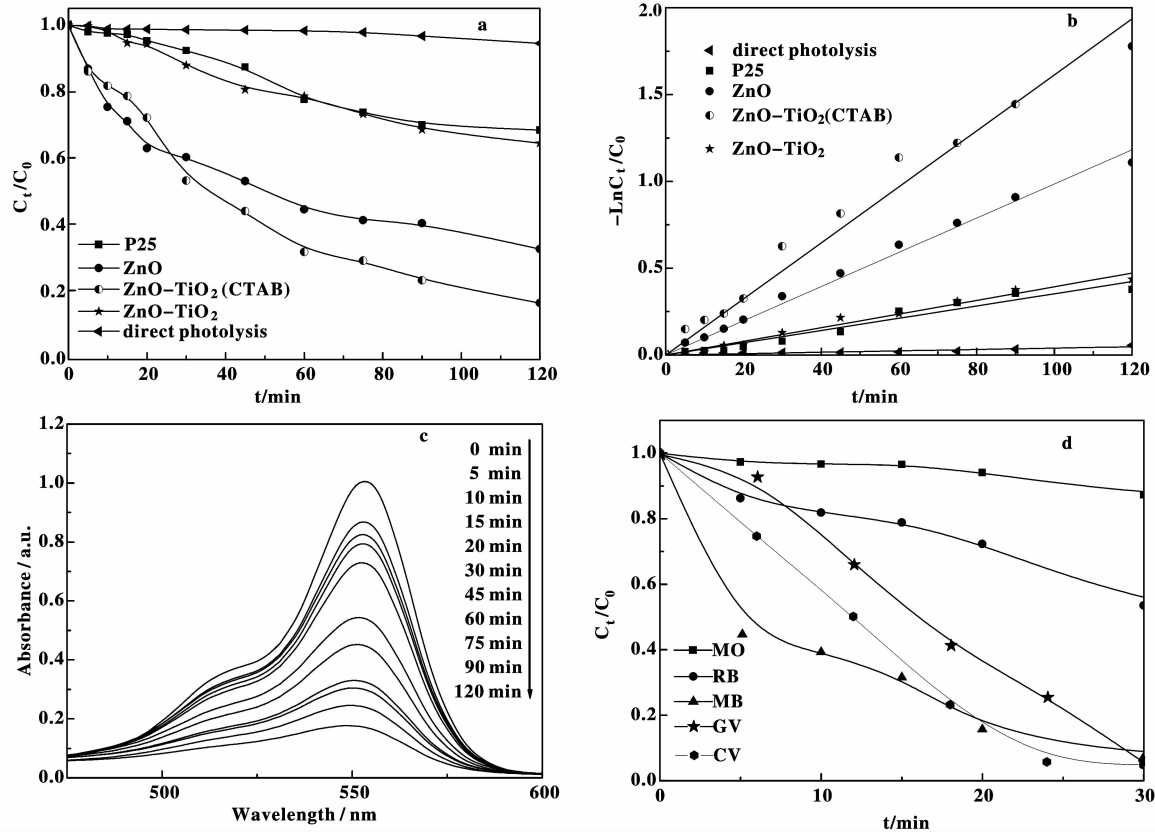


图 7 (a) 不同催化剂紫外光催化降解罗丹明 B 实验结果图; (b) 不同催化剂紫外光催化降解罗丹明 B 的动力学结果图 (c) ZnO-TiO₂(CTAB) 紫外光催化降解罗丹明 B 的吸收光谱图; (d) ZnO-TiO₂(CTAB) 紫外光催化降解不同染料结果图

Fig. 7(a) UV photocatalytic degradation RB profiles with different photocatalysts (b) UV photocatalytic degradation RB kinetics with different photocatalysts (c) Absorption spectra of RB with ZnO-TiO₂(CTAB) by UV photocatalytic degradation (d) Results of ZnO-TiO₂(CTAB) UV photocatalytic degradation for different dyes

了 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 对不同结构染料的光催化实验, 见图 7(d). 由 7(d) 可见, 在紫外光降解过程中, 随着反应时间的增加, 5 种染料的浓度逐渐降低, 说明紫外光条件下 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 对上述 5 种染料的催化均有一定的活性. 由于 5 种有机物的结构具有很明显的差异, 属于不同类的有机物, 因此, 复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 对于染料的降解具有普遍性.

为进一步考察 CTAB 对 ZnO-TiO_2 样品活性的影响, 我们还进行了微波辅助、可见光及模拟日光条件下的多模式光催化实验, 如图 8 所示. 由图 8 可看出, 所合成纳米复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 针对不同模式的光催化条件均显示着更高的光催化活性. 其中, 其在微波辐射下所具有的高活性归因于(1)微波场对催化剂的极化作用, 增加了催化剂的光吸收, 提高了光的吸收利用率;(2)微波场抑制了载流子的复合, 微波场作用在催化剂表面, 使其表面产生缺陷, 有缺陷的催化剂表面减少了光生空穴(h^+)和光生电子(e^-)的复合, 提高了量子化效率等^[18].

上述实验结果表明, 我们所合成的复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 具有较好的光催化活性, 其较高的活性源于: 1) 将 ZnO 和 TiO_2 复合后, 复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 中新生成物 ZnTiO_3 的存在. ZnTiO_3 本身不仅具有良好的光催化性能^[19], 而且复合材料中 ZnTiO_3 的存在也在一定程度上增强着复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 对光的吸收, 降低其带隙能(E_g 值)^[20]. 根据相关能带理论, 这种 E_g 值上的变化可使复合材料更易被光激发, 从而产生更多的光生电子-空穴对, 进而诱发更多光催化氧化反应的发生, 即有效地提高了复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$

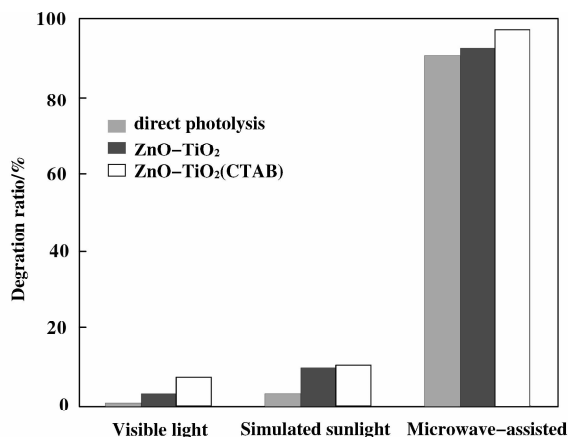


图 8 不同模式下不同催化剂光催化降解罗丹明 B 实验结果图

Fig. 8 Photocatalytic degradation Rhodamine B profiles with different photocatalysts under different modes

的光催化活性; 2) 复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 中新生成物 ZnTiO_3 与 ZnO 之间存在半导体之间的电荷转移, 这种协同作用的存在, 也是复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 活性提高的原因之一(其可能的光催化反应机理见图 9); 3) 合成时模板剂 CTAB 对复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 形貌的影响. 由于 CTAB 优良的结构导向作用, 致使复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 形貌更加优异, BET 值显著增大, 且孔径分布更加均匀, 从而使光催化反应活性点增加, 进一步提高了复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 的光催化效率.

2.8 循环实验

为考察催化剂 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 光催化活性的稳定性, 我们进行了 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 紫外光催化循环实验(见图 10). 实验中 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 采用无水乙醇和去离子水进行多次洗涤, 再干燥、煅烧

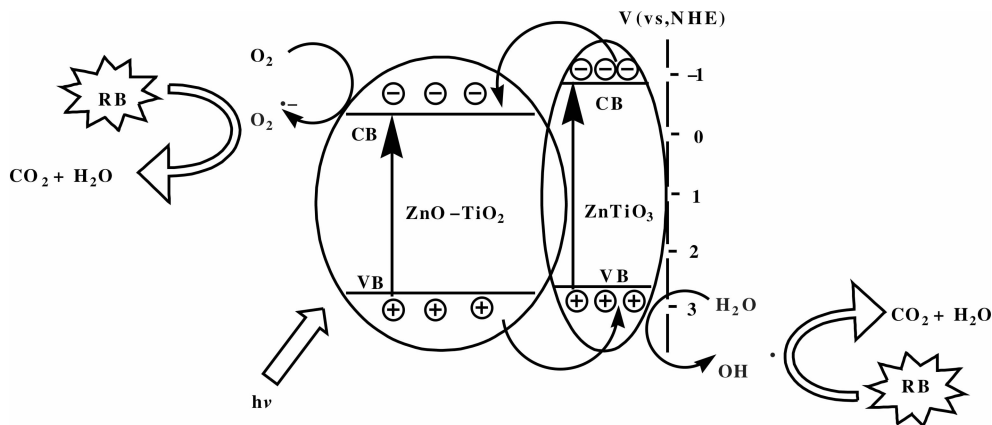


图 9 复合材料 $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ 可能的的光催化反应机理图

Fig. 9 The possible photocatalytic reaction mechanism of $\text{ZnO-TiO}_2(\text{CTAB})$ composite

处理。由图 10 可以看出,紫外光条件下我们所合 ZnO-TiO₂(CTAB) 的活性较稳定。

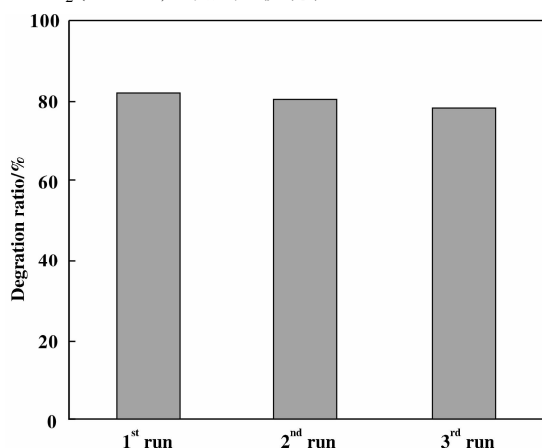


图 10 ZnO-TiO₂(CTAB) 紫外光催化循环使用降解图

Fig. 10 The recycling use results of ZnO-TiO₂(CTAB) under UV photocatalytic degradation

3 结 论

在 CTAB 作用下,通过溶胶-凝胶与程序升温溶剂热方法制备了 ZnO-TiO₂(CTAB) 纳米复合材料。所合成产物主要为 ZnO 纤锌矿结构,并部分生成新的氧化物 ZnTiO₃。同时,经 CTAB 作用后,合成产物 ZnO-TiO₂(CTAB) 的表面物理化学性质更加优异,可见光吸收增强,且平均孔径明显变小,BET 增大。另外,经 CTAB 处理后样品 ZnO-TiO₂(CTAB) 在紫外光催化、微波辅助、可见光和模拟日光作用下,该复合材料均表现出了较好的光催化性能,其活性明显高于 ZnO-TiO₂。同时,在紫外光条件下对甲基橙、罗丹明 B、结晶紫、亚甲基蓝和龙胆紫五种不同结构染料所具有的降解效果表明 ZnO-TiO₂(CTAB) 的光催化活性具有一定的广泛性。

参考文献:

- [1] Yang Guo-qiang(杨国强). Photochemistry research in China(我国光化学研究的进展及展望) [J]. *Chemistry* (化学通报), 2011, **74**(7): 594-595.
- [2] Zhang He-mei(张荷美). Study on preparation and photocatalytic activity of micro/nano-structured ZnO/TiO₂ complex(微/纳米结构 TiO₂ 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究) [J]. *Chemistry* (化学通报), 2010, **73**(11): 35-39.
- [3] Jiang Y H, Sun Y M, Liu H. Solar photocatalytic decolorization of C. I. basic blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂-ZnO [J]. *Dyes and Pigments*, 2008, **78**(1):

77-83.

- [4] Cao Xiao-xin(操小鑫), Chen Yi-lin(陈亦琳), Lin Bi-zhou(林碧洲), *et al.* Study of the photocatalytic performance of oxygen-deficient TiO₂ activity in visible light (氧缺陷型 TiO_{2-x} 可见光催化性能的研究) [J]. *J Inorg Mater*, 2012, **27**(12): 1301-1305.
- [5] Wang Guang-Hui(王光辉). Photo-catalytic technique based on nano-sized TiO₂ and its application in environmental pollution abatement(纳米 TiO₂ 光催化技术及其在环境污染治理中的应用) [J]. *Environmental Science & Technology* (环境科学与技术), 2001, **98**(6): 18-20.
- [6] Cao Chun-hua(曹春华), Chen Chun-hua(陈春华). Study on preparation and photocatalytic properties of TiO₂/SiO₂ composite powders (TiO₂/SiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能的研究) [J]. *Jiangnan Univ (Nat Sci Ed)* (《江汉大学学报: 自然科学版》), 2012, **40**(1): 61-64.
- [7] Sun Yan-rong(孙艳荣), Fan Tao(范涛), Liu Feng(刘峰), *et al.* Influence of templates on morphology of nano-hydroxyapatite synthesized by co-precipitation method(模板剂对共沉淀法合成纳米羟基磷灰石粉体形貌的影响) [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2012, **1**(40): 90-94.
- [8] Li Li(李莉), Ji Yuan(计远), Wang Rui-qing(王瑞卿), *et al.* Preparation of H₆P₂W₁₈O₆₂/TiO₂ by different templates and microwave assisted photocatalysis (不同模板剂作用下 H₆P₂W₁₈O₆₂/TiO₂ 的制备与微波辅助光催化) [J]. *Chemical Research and Application* (化学研究与应用), 2011, **23**(12): 1627-1632.
- [9] William L, Kostedt, Adel A, *et al.* Impact of heat treatment and composition of ZnO-TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of an azo dye [J]. *Chemistry*, 2008, **47**(5): 1483-1487.
- [10] Azhar Uddin Md. Role of TiO₂ on oxidative regeneration of spent high-temperature desulfurization sorbent ZnO-TiO₂ [J]. *Chemistry*, 2001, **40**(8): 1884-1890.
- [11] Zhuo Na(嵇娜), Li Li(李莉), Gao Yu(高宇), *et al.* CTAB-assisted synthesis of nano-composite Ag/ZnO-TiO₂ and its UV photocatalytic activity (CTAB 辅助合成纳米复合材料 Ag/ZnO-TiO₂ 及其紫外光催化性能) [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2013, **5**(29): 991-998.
- [12] Cheng Gang(程刚), Zhou Xiao-de(周孝德). Preparation of ZnO-TiO₂ coupled semiconductor and photocatalytic activity (ZnO-TiO₂ 复合半导体的制备与光催化性能) [J]. *Journal of Xi'an University of Technology* (西

- 安理工大学学报), 2009, **25**(1): 8-12.
- [13] Cao H Q, Wu X M, Wang G H, *et al.* Biom mineralization Strategy to α - Mn_2O_3 hierarchical nanostructures [J]. *Chemistry*, 2012, **116**(39): 21109-21115.
- [14] Lin X, Ellen M P, Skrabalak S S E. Achieving synergy with a potential photocatalytic -scheme: synthesis and evaluation of nitrogen-doped $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ Composites [J]. *Phys Chem C*, 2012, **116**(1): 871-877.
- [15] Wang W S, Wang D H, Qu W G, *et al.* Large ultrathin anatase TiO_2 nanosheets with exposed $\{001\}$ facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Phys Chem C*, 2012, **116**(37): 19893-19901.
- [16] Alireza Rezaia, Robert Johnson, Lefkow A R, *et al.* Bioactivation of metal oxide surfaces. 1. surface characterization and cell response [J]. *Chemistry*, 1999, **15**(20): 6931-6939.
- [17] Atuchin V V, Galashov E N, Oleg Yu, *et al.* Structural and electronic properties of $\text{ZnWO}_4(010)$ cleaved surface [J]. *Cryst Growth Des*, 2011, **11**(6): 2479-2484.
- [18] Li Li(李莉), Ma Yu(马禹), Cao Yan-zhen(曹艳珍). preparation of periodic mesoporous $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$ (Brij-76) composite and microwave enhanced photocatalytic degradation of monochlorobenzene(有序介孔材料 $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{TiO}_2$ (Brij-76) 的制备与微波增强光催化降解—氯苯) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2009, **25**(7): 1461-1466.
- [19] Zhen-Xing Li, Fu-Bo Shi, Yi Ding, *et al.* Facile synthesis of highly ordered mesoporous ZnTiO_3 with crystalline walls by self-adjusting method [J]. *Langmuir*, 2011, **27**(23): 14589-14593.
- [20] Hemalata Reddy K, Martha Satyabadi, Parida K M. Fabrication of novel p-BiOI/n- ZnTiO_3 heterojunction for degradation of rhodamine 6G under visible light irradiation [J]. *Inorg Chem*, 2013, **52**(11): 6390-6401.

The Preparation of Nanocomposite ZnO-TiO_2 by CTAB-assisted and Photocatalytic Degradation Rhodamine B with Multiple Modes

ZHANG Wen-zhi^{1,2}, ZHANG Xiu-li², LI Li^{2*}, LI Nan-nan², WANG Bao-hui^{1*}

- (1. Chemical Engineering and Technology Post-doctoral Station, Chemistry and Chemical Engineering School of Northeastern Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The nano-composite ZnO-TiO_2 under cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) was prepared by the sol-gel method combined with temperature-programmed hydrothermal treatment. The phase composition, structure and morphology of the nano-composite ZnO-TiO_2 (CTAB) were well-characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance (UV-Vis/DRS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and N_2 adsorption-desorption measurement. Results showed that the synthesized product ZnO-TiO_2 (CTAB) had mainly the ZnO wurtzite and part ZnTiO_3 generated. Meanwhile, the absorption band of as-product ZnO-TiO_2 (CTAB) was obviously red shifted with CTAB effect, and the average pore size of ZnO-TiO_2 (CTAB) was obviously reduced, moreover, its BET was increased. Compared with ZnO-TiO_2 without CTAB, the nano-composite ZnO-TiO_2 (CTAB) had better photocatalytic properties in the different modes including ultraviolet, visible light, simulated sunlight and microwave-assisted photocatalytic degradation of Rhodamine B. In addition, the nano-composite ZnO-TiO_2 (CTAB) showed good degradation for five different structure dyes including methyl orange, Rhodamine B, Crystal violet, Gentian violet and Methylene blue under UV light irradiation.

Key word: sol-gel; temperature programmed hydrothermal treatment; CTAB; ZnO-TiO_2 ; photocatalysis; dye