

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2018.08.004

# WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 的制备及其可见光催化分析

朱雯倩<sup>1</sup>, 舒友菊<sup>2</sup>, 尹冬菊<sup>1</sup>, 倪忠斌<sup>1</sup>, 陈明清<sup>1</sup>

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 筑波大学 生命环境研究科, 日本 茨城, 305-502)

**摘要:**通过溶胶凝胶法, 分别制备了不同负载量的 WO<sub>3</sub>/SBA-15 和 WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 介孔材料, 利用 XRD、BET 和 TEM 等表征手段对其进行表征, 并对其光降解染料罗丹明 B 的活性进行对比研究分析。结果表明: W<sub>x</sub>/SBA-15 (x=20, 30, 40, 50) 和 W<sub>40</sub>Zr<sub>y</sub>/SBA-15 (y=3, 5, 7, 9) 均能在可见光下光降解罗丹明 B, 光催化活性 W<sub>40</sub>/SBA-15 > W<sub>50</sub>/SBA-15 > W<sub>30</sub>/SBA-15 > W<sub>20</sub>/SBA-15; 引入 ZrO<sub>2</sub> 后, 光催化活性 W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>9</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>7</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>3</sub>/SBA-15。其中, W<sub>40</sub>/SBA-15 和 W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 的光降解效率最高, 分别为 73.4% 和 86.6%, ZrO<sub>2</sub> 的引入提高了光降解效率; 同时, WO<sub>3</sub>/SBA-15 和 WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 也具有很好的循环价值, 可多次使用。

**关键词:**介孔材料; WO<sub>3</sub>/SBA-15; WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15; 光催化

中图分类号: TQ13

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2018)08-026-08

## Study on visible light catalytic with WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15

ZHU Wenqian<sup>1</sup>, SHU Youju<sup>2</sup>, YIN Dongju<sup>1</sup>, NI Zhongbin<sup>1</sup>, CHEN Mingqing<sup>1</sup>

(1. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, P.R.China;

2. Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan)

**Abstract:** Different loadings of WO<sub>3</sub>/SBA-15 and WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 are prepared by sol-gel method and characterized by XRD, BET, TEM. The activity of photodegradation of rhodamine B and the adsorption of ammonia ability are investigated. The results show that the rhodamine B is photodegraded easily by using W<sub>x</sub>/SBA-15 (x=20, 30, 40, 50) and W<sub>40</sub>Zr<sub>y</sub>/SBA-15 (y=3, 5, 7, 9). Photocatalytic activity from high to low is W<sub>40</sub>/SBA-15 > W<sub>50</sub>/SBA-15 > W<sub>30</sub>/SBA-15 > W<sub>20</sub>/SBA-15, while doped into ZrO<sub>2</sub>, Photocatalytic activity from high to low become W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>9</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>7</sub>/SBA-15 > W<sub>40</sub>Zr<sub>3</sub>/SBA-15. The rate of photodegradation with W<sub>40</sub>/SBA-15 and W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 are 73.4% and 86.6% respectively. WO<sub>3</sub>/SBA-15 and WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 also have good cycle efficiency and the advantage of reusability.

**Keywords:** mesoporous material; WO<sub>3</sub>/SBA-15; WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15; photocatalysis

收稿日期: 2018-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21571084)。

Supported by National Natural Science Foundation of China (21571084).

作者简介: 朱雯倩(1993—), 女, 江南大学硕士研究生, 主要从事介孔材料的制备与污水处理方向的研究, (E-mail) 840398628@qq.com。

陈明清(联系人), 男, 江南大学教授, 博士生导师, (E-mail) mqchen@jiangnan.edu.cn。

目前,工业废水已经成为亟待解决的环境问题,尤其是有机染料废水,由于其排放量大,浓度高,难脱色,造成了很大的环境污染,其有毒且致癌的性质,对海洋生物造成很大生存威胁,也大大影响人类健康用水<sup>[1-2]</sup>。

光催化材料因其可以对染料废水进行降解处理而具有很好的应用前景。光催化材料主要包括二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)<sup>[3]</sup>,三氧化钨(WO<sub>3</sub>)<sup>[4]</sup>,氧化锌(ZnO)<sup>[5]</sup>等金属半导体材料。其中,WO<sub>3</sub>作为一种常见的光催化半导体材料,其禁带宽度为 2.5~2.8 eV<sup>[6-7]</sup>,可以利用太阳能作为能源,将染料废水直接降解为低毒或无毒小分子,甚至降解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O<sup>[8-9]</sup>。WO<sub>3</sub>材料大多为粉体,在光催化降解后面临回收困难的问题,因此,需要寻找一种适合的载体。SBA-15 材料作为一种简单易得的介孔材料,具有比表面积大,水热稳定性好的特点<sup>[9-10]</sup>,可被用作催化活性成分的载体。近年来,虽已有若干研究将 WO<sub>3</sub>负载在 SBA-15 材料上<sup>[11-12]</sup>,但 WO<sub>3</sub>的催化效率低,尚待提高。ZrO<sub>2</sub>作为一种常见的过渡金属氧化物,具有耐酸和热稳定性好,其表面缺陷<sup>[13]</sup>可与活性组分产生强的相互作用,是良好的负载材料<sup>[14-15]</sup>。

笔者采用一步法分别制备一系列不同质量分数的 WO<sub>3</sub>/SBA-15 和 WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 介孔材料,在对其进行 XRD、比表面及孔径测定和 TEM 表征的基础上,以罗丹明 B 为模拟对象进行光催化测试,研究其对染料废水的光催化作用,为污水处理提供理论依据与新的催化材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

P123(PEO-PPO-PEO),正硅酸四乙酯(国药集团化学试剂有限公司),盐酸(国药集团化学试剂有限公司),二水合钨酸钠(aladdin instructional corporation),八水合氯化锆(aladdin instructional corporation)。

CEL-HXF300 氙灯平行光源,HJ-6A 数显恒温磁力搅拌器,DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱,JEM-2100plus 透射电子显微镜,ASAP2020MP 全自动比表面积及微孔物理吸附仪,UV5100 紫外可见分光光度计。

### 1.2 介孔材料的制备

WO<sub>3</sub>/SBA-15 的制备:2.0 g P123 溶于 65 mL 去离子水中室温搅拌 3 h,加入 10 mL 2 mol/L 的盐酸溶液于 40 °C 剧烈搅拌 1 h,分别将 0.36 g( $m(\text{WO}_3):m(\text{SiO}_2)=20\%$ ,下同),0.54 g(30%),0.72 g(40%),0.9 g(50%)二水合钨酸钠溶于 10 mL 去离子水后加入上述体系中,搅拌 1 h 后形成澄清溶液,缓慢滴加 4.5 g 正硅酸四乙酯,于 40 °C 搅拌 24 h。将溶液转移至水热釜中,100 °C 静置陈化 24 h,取出,依次用去离子水,乙醇洗涤 3 次,60 °C 干燥 8 h,550 °C 煅烧 6 h,样品分别标记为 W<sub>20</sub>/SBA-15, W<sub>30</sub>/SBA-15, W<sub>40</sub>/SBA-15, W<sub>50</sub>/SBA-15。

WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 的制备:2.0 g P123 溶于 65 mL 去离子水中室温搅拌 3 h,加入 10 mL 2 mol/L 的盐酸溶液于 40 °C 剧烈搅拌 1 h,加入 0.72 g(40%)二水合钨酸钠的 10 mL 水溶液,搅拌 1 h 后形成澄清溶液,缓慢滴加 4.5 g 正硅酸四乙酯,分别加入 0.1283 g(3%),0.2139 g(5%),0.2995 g(7%),0.385 g(9%)八水合氯化锆,于 40 °C 搅拌 24 h。将溶液转移至水热釜中,100 °C 静置陈化 24 h,取出,依次用去离子水,乙醇洗涤 3 次,60 °C 干燥 8 h,550 °C 煅烧 6 h,样品分别标记为 W<sub>40</sub>Zr<sub>3</sub>/SBA-15, W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15, W<sub>40</sub>Zr<sub>7</sub>/SBA-15, W<sub>40</sub>Zr<sub>9</sub>/SBA-15。

SBA-15 的制备:2.0 g P123 溶于 65 mL 去离子水中室温搅拌 3 h,加入 10 mL 2 mol·L<sup>-1</sup>的盐酸溶液于 40 °C 剧烈搅拌 1 h,缓慢滴加 4.5 g 正硅酸四乙酯,于 40 °C 搅拌 24 h。将溶液转移至水热釜中,100 °C 静置陈化 24 h,取出,依次用去离子水,乙醇洗涤 3 次,60 °C 干燥 8 h,550 °C 煅烧 6 h。

### 1.3 光催化实验

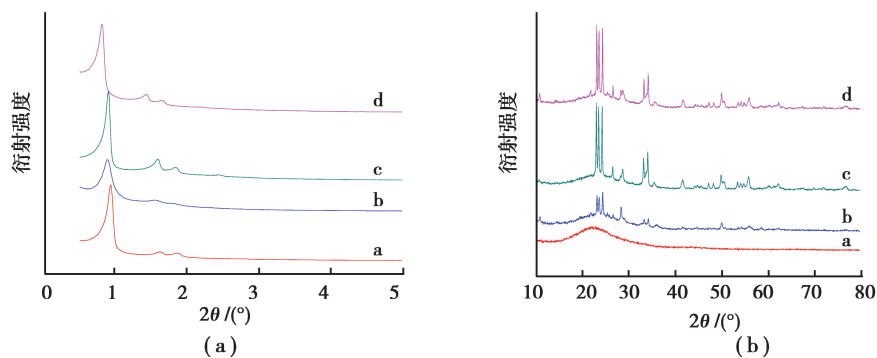
准确量取 100 mL 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液于烧杯中,加入 0.10 g 的催化剂,在黑暗中搅拌 1 h,取样,然后以 200 W 的氙灯为光源照射,每隔 30 min 取样 1 次,取 6 次样,样品经离心分离,取上层清液,用紫外可见分光光度计在最佳吸收波长(552 nm)处测量吸光度,根据公式  $D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$ ,其中  $D$  为降解率, $A_0$  为初始溶液吸光度, $A$  为剩余溶液吸光度,计算并绘制降解率-时间关系图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

#### 2.1.1 XRD

不同  $\text{WO}_3$  负载量的 SBA-15 的小角及广角 XRD 如图 1 所示。从(a)图中可以看出,所有合成的样品都在小角  $2\theta$  为  $0.3^\circ \sim 5.0^\circ$  范围内出现大的衍射峰( $2\theta$  为  $0.9^\circ \sim 1.0^\circ$ )和两个小的衍射峰( $2\theta$  为  $1.3^\circ \sim 1.8^\circ$ ),它们分别代表 SBA-15 的二维六方结构的(100)、(110)以及(200)的晶面衍射峰,结果表明,负载  $\text{WO}_3$  以后,SBA-15 的介孔材料特征没有发生改变。衍射峰从 a~d 向低角度偏移,说明其骨架结构由强到弱, $\text{WO}_3$  的加入降低了 SBA-15 的骨架稳定性。当负载量为 40% 时,衍射峰强度最大且小的衍射峰最为明显,说明其晶格的规整度最好。从(b)图中可以看出,随着  $\text{WO}_3$  含量的增加,出现  $\text{WO}_3$  的特征衍射峰并随之增强, $2\theta$  在  $23.03^\circ, 23.54^\circ, 24.29^\circ, 26.57^\circ, 33.19^\circ, 34.10^\circ, 28.69^\circ, 49.86^\circ$  有  $\text{WO}_3$  的较强衍射峰,结果表明,当  $\text{WO}_3$  含量超过 40% 以后, $\text{WO}_3$  的结晶度较高。

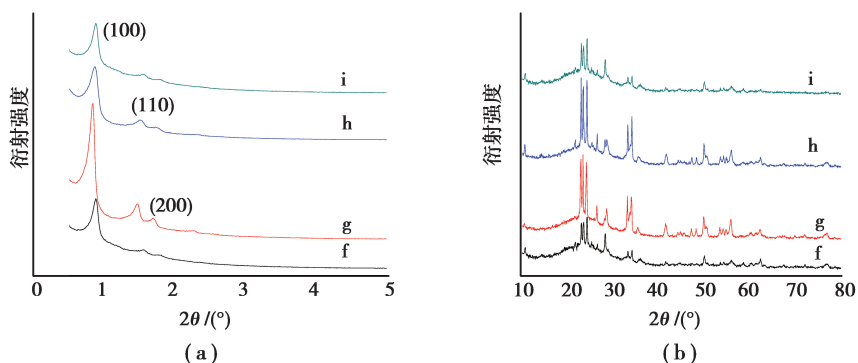


a.  $\text{W}_{20}/\text{SBA-15}$ ; b.  $\text{W}_{30}/\text{SBA-15}$ ; c.  $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$ ; d.  $\text{W}_{50}/\text{SBA-15}$

图 1 不同样品的小角 XRD 衍射图(a)和广角 XRD 衍射图(b)

Fig.1 Small angle XRD pattern (a) and wide angle XRD pattern (b) of different samples

不同  $\text{ZrO}_2$  含量的  $\text{W}_{40}\text{Zr}/\text{SBA-15}$  的小角及广角 XRD 如图 2 所示。从图(a)中可以看出,与图 1(a)显示的一样,所有合成的样品都在小角  $2\theta$  为  $0.3^\circ \sim 5.0^\circ$  范围内出现大的衍射峰( $2\theta$  为  $0.88^\circ$ )和 2 个小的衍射峰( $2\theta$  为  $1.3^\circ \sim 1.8^\circ$ ),他们分别代表 SBA-15 的二维六方结构(100)、(110)以及(200)的晶面衍射峰。说明  $\text{ZrO}_2$  并未破坏  $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$  的介孔结构,其中 g 的衍射峰强度最大,说明其晶格规整度最好。从图 2(b)中可以看出,所有样品均保持  $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$  的衍射峰,但  $\text{W}_{40}\text{Zr}_9/\text{SBA-15}$  衍射峰有较为明显的下降,这可能是随着  $\text{ZrO}_2$  含量的增加,W 和 Zr 的结合能力增加,降低了  $\text{WO}_3$  晶型结构的完整性,从而使  $\text{WO}_3$  的衍射峰减弱。此外,在广角 XRD 图中未能检测到  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰,这可能是  $\text{ZrO}_2$  以非晶态形式均匀地弥散在  $\text{WO}_3$  纳米粒子中,从而抑制了  $\text{WO}_3$  晶体的长大,有利于获得高分散、高催化活性的晶体。



f.  $\text{W}_{40}\text{Zr}_3/\text{SBA-15}$ ; g.  $\text{W}_{40}\text{Zr}_5/\text{SBA-15}$ ; h.  $\text{W}_{40}\text{Zr}_7/\text{SBA-15}$ ; i.  $\text{W}_{40}\text{Zr}_9/\text{SBA-15}$

图 2 不同样品的小角 XRD 衍射图(a)和广角 XRD 衍射图(b)

Fig.2 Small angle XRD pattern (a) and wide angle XRD pattern (b) of different samples

### 2.1.2 N<sub>2</sub> 吸附脱附

表 1 是样品的比表面积、孔体积和平均孔径的数据,由表看出,WO<sub>3</sub> 负载进入 SBA-15 后,其比表面积随着负载量的增加呈先增大后减小的趋势,W<sub>40</sub>/SBA-15 的比表面积最大,说明当质量比为 40% 时,WO<sub>3</sub> 进入 SBA-15 骨架内比例最多,增加了其比表面积。图 3 是 SBA-15、W<sub>40</sub>/SBA-15、W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 的氮气吸附-脱附等温曲线,由图 3 可知所有曲线都具有介孔材料特征的 Langmuir IV 型吸附-脱附等温曲线<sup>[16]</sup>,说明 SBA-15、W<sub>40</sub>/SBA-15、W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 都具有有序的介孔结构。同时 W<sub>40</sub>/SBA-15、W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15、SBA-15 的滞后环逐渐向相对压力大的方向飘移,说明 W<sub>40</sub>/SBA-15 的孔径最大,其次是 W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15,SBA-15 孔径最小。

表 1 材料的比表面积、孔体积以及平均孔径

Table 1 Surface area, pore volume and average pore size of mesoporous materials

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔体积/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
SBA-15	630	0.77	5.2
W <sub>20</sub> /SBA-15	500	0.51	5.4
W <sub>30</sub> /SBA-15	510	0.58	5.6
W <sub>40</sub> /SBA-15	625	0.97	6.6
W <sub>50</sub> /SBA-15	571	0.57	5.5
W <sub>40</sub> Zr <sub>3</sub> /SBA-15	518	0.88	6.0
W <sub>40</sub> Zr <sub>5</sub> /SBA-15	552	0.91	6.4
W <sub>40</sub> Zr <sub>7</sub> /SBA-15	518	0.82	6.3
W <sub>40</sub> Zr <sub>9</sub> /SBA-15	520	0.80	6.1

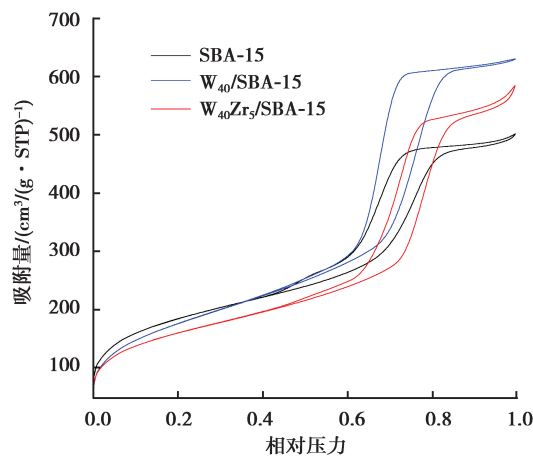


图 3 样品的氮气吸附-脱附等温曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the samples

### 2.1.3 TEM

图 4 为 SBA-15、W<sub>40</sub>/SBA-15 以及不同负载量的 W<sub>40</sub>Zr/SBA-15 的 TEM 图。由图 4 可以看出,W<sub>40</sub>/SBA-15、W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 均保持了 SBA-15 高度有序的孔道结构。这与前面的小角 XRD 和 N<sub>2</sub> 吸附脱附表征结果一致。比较 W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 和 W<sub>40</sub>Zr<sub>9</sub>/SBA-15 可以发现,ZrO<sub>2</sub> 分散在介孔孔道中,但随着 ZrO<sub>2</sub> 负载量的增加,介孔结构的有序度降低,甚至破坏介孔结构。

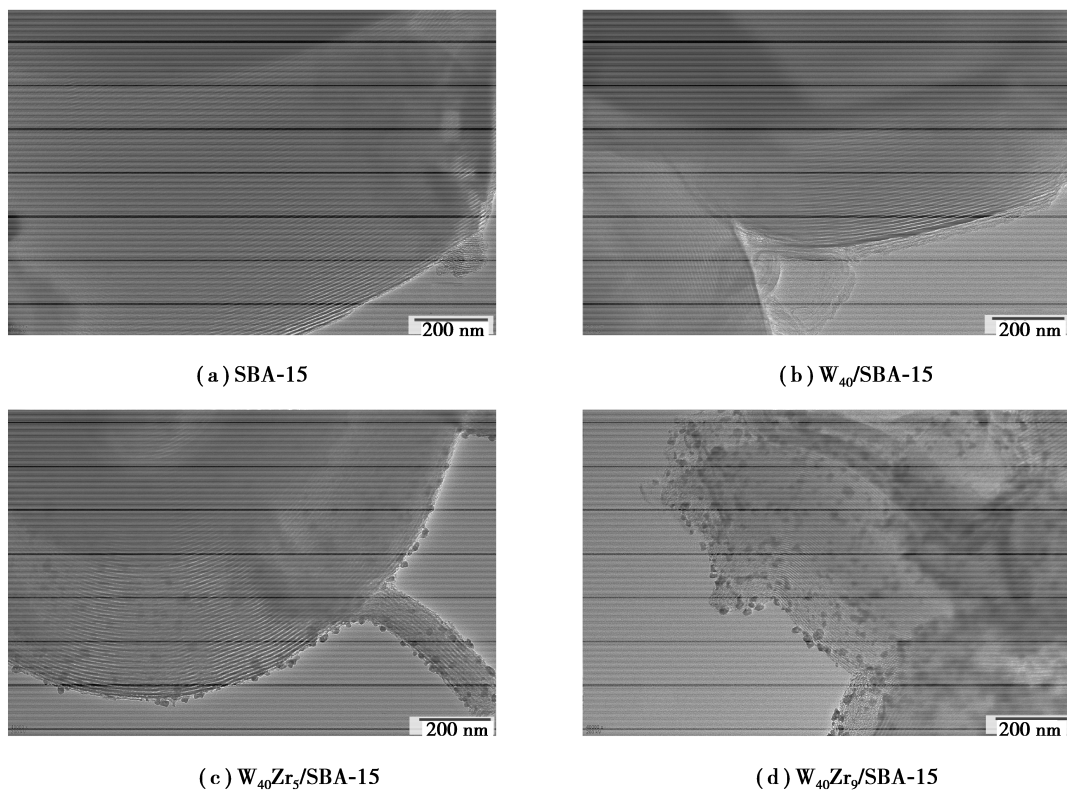


图 4 样品的 TEM 图

Fig.4 TEM images of different samples

## 2.2 光催化性能表征

### 2.2.1 不同负载量 $\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ 光催化性能表征

图 5 是 SBA-15、 $\text{W}_{20}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{W}_{30}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{W}_{50}/\text{SBA-15}$  在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时的光降解曲线以及降解率曲线。横坐标为暗吸附和光降解的反应时间,纵坐标为罗丹明 B 的浓度和降解率。从图 5 中可以看出,经 1 h 暗吸附后,光催化能力强弱次序为: $\text{W}_{40}/\text{SBA-15} > \text{W}_{50}/\text{SBA-15} > \text{W}_{30}/\text{SBA-15} > \text{W}_{20}/\text{SBA-15}$ , $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$  的光催化降解能力最强,可达 73.4%,这是因为 SBA-15 将罗丹明 B 吸附到孔道内,增大了罗丹明 B 与  $\text{WO}_3$  的接触面积,使罗丹明 B 与  $\text{WO}_3$  的活性中心充分接触。此外,比较比表面积相差不大的 SBA-15 和  $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$ ,它们的吸附性能基本相当,但  $\text{W}_{40}/\text{SBA-15}$  光降解性能明显高于 SBA-15,充分说明活性组分  $\text{WO}_3$  在光催化降解中起主要作用。

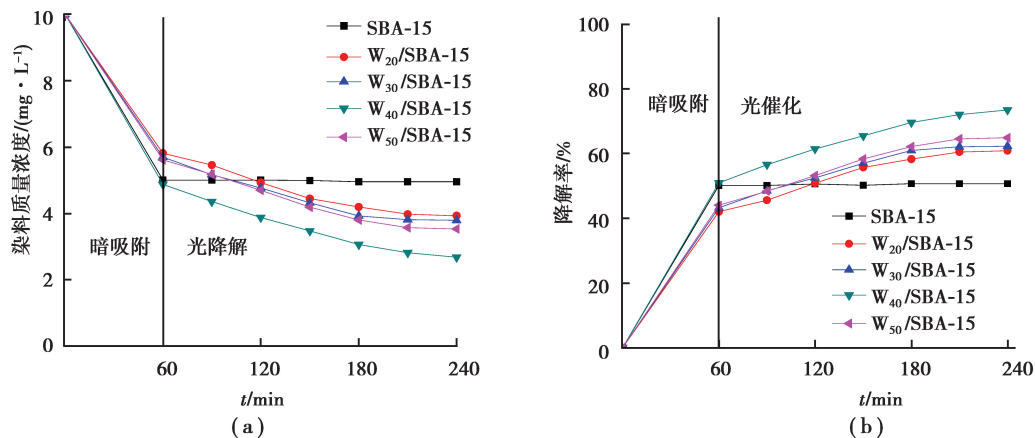


图 5 样品的光降解曲线(a)和降解率曲线(b)

Fig.5 Photodegradation curves (a) and degradation rate curves (b) of the samples

为消除图 5 暗吸附量对催化剂光催化活性的干扰,进一步考察催化剂的光催化能力,由 L-H 动力学模型求出光降解反应速率常数,如图 6 所示,各催化剂的一级反应速率常数见表 2。从图 6 可以进一步证明,WO<sub>3</sub> 含量增加,光催化活性提高,W<sub>40</sub>/SBA-15 具有最强的光催化活性。但是,W<sub>50</sub>/SBA-15 的光催化活性有所降低,主要原因是,虽然活性组分含量增加,但其比表面积、孔径及孔体积都比 W<sub>40</sub>/SBA-15 小,导致罗丹明 B 与孔壁接触面积减小,孔道对物质的传输和扩散能力减弱,因此光催化活性比 W<sub>40</sub>/SBA-15 有所减小。

为了测试样品的重复使用性能,将光催化后的 W<sub>40</sub>/SBA-15 洗涤,称质量,并重复光催化实验 7 次。以第 1 次光催化效率为 100%,得到 W<sub>40</sub>/SBA-15 的光催化循环次数图。如图 7,可以看出,前 3 次光催化效率几乎没有下降,仅从 100%降到 98.67%,说明 W<sub>40</sub>/SBA-15 的孔道结构以及内部负载结构没有被破坏,而经过 7 次循环后,光催化效率下降至 88.44%,这可能是由于介孔 W<sub>40</sub>/SBA-15 的活性位点受到破坏。

表 2 样品的一级反应速率常数

Table 2 First-order reaction rate constant of samples

样品	SBA-15	W <sub>20</sub> /SBA-15	W <sub>30</sub> /SBA-15	W <sub>40</sub> /SBA-15	W <sub>50</sub> /SBA-15
$k/\text{min}^{-1}$	6.385 96E	0.002 34	0.002 41	0.003 46	0.002 79

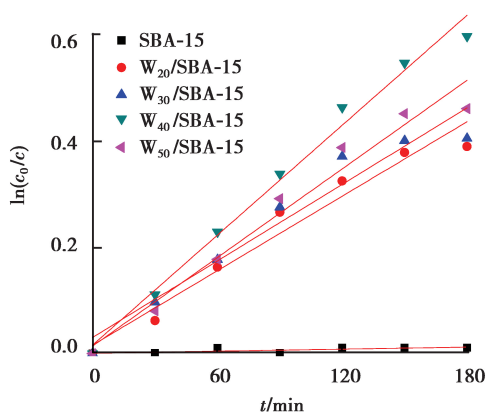


图 6 样品的光催化动力学拟合曲线

Fig.6 Photocatalytic power fitting curve of the samples

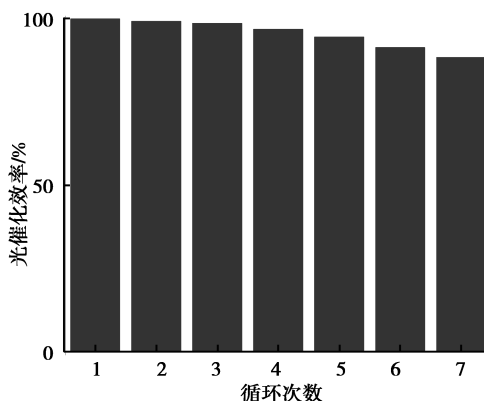


图 7 W<sub>40</sub>/SBA-15 的光催化循环次数图

Fig.7 Photocatalytic cycles of W<sub>40</sub>/SBA-15

2.2.2 不同负载量 WO<sub>3</sub>ZrO<sub>2</sub>/SBA-15 光催化性能表征

图 8 是样品的光降解曲线和降解率曲线。由图 8(b)可以看出,各催化剂的暗吸附量基本相同,在 49% 到 51%之间,这是由于 WO<sub>3</sub>负载量相同,且晶化温度等条件相同,使得制备出来的催化剂具有相近的比表面积,孔体积以及孔径,从而对罗丹明 B 的吸附量基本相同。由图可知,W<sub>40</sub>Zr<sub>5</sub>/SBA-15 的光催化活性最强,其对罗丹明 B 的降解率达 87%,比 W<sub>40</sub>/SBA-15 的催化活性增加了 13.6%。为进一步考察催化剂的光催化活性,利用 L-H 动力学模型拟合出其动力学曲线,如图 9 所示,其一级反应速率常数如表 3 所示。

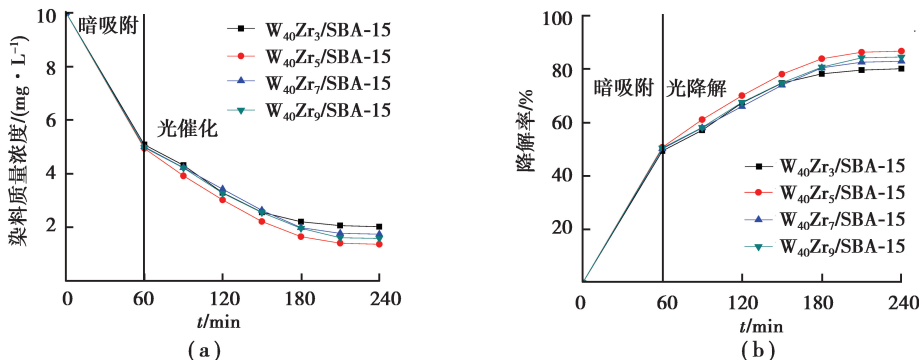


图 8 样品的光降解曲线(a)和降解率曲线(b)

Fig.8 Photodegradation curves (a) and degradation rate curves (b) of the samples

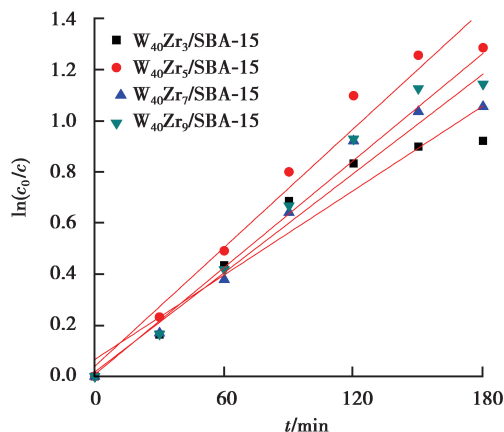


图 9 样品的光催化动力学拟合曲线

Fig.9 Photocatalytic power fitting curve of the samples

表 3 样品的一级反应速率常数

Table3 First-order reaction rate constant of the samples

样品	$W_{40}Zr_3/SBA-15$	$W_{40}Zr_5/SBA-15$	$W_{40}Zr_7/SBA-15$	$W_{40}Zr_9/SBA-15$
$k/\text{min}^{-1}$	0.005 0	0.007 0	0.006 0	0.006 0

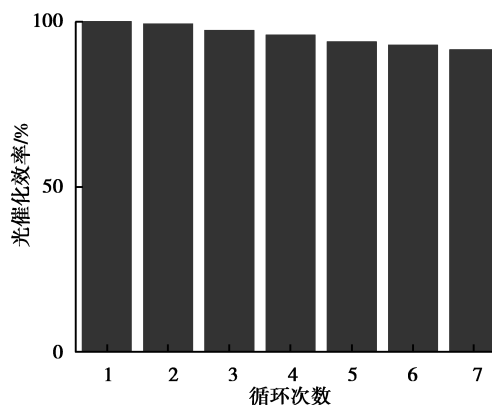
如图 9 及表 3 所示,随着  $ZrO_2$  负载量的增加,催化剂活性呈先增大后减小的趋势, $W_{40}Zr_5/SBA-15$  的催化活性最好,且远大于同等情况下  $W_{40}/SBA-15$  的催化活性。

掺杂适量的  $ZrO_2$  使  $WO_3$  活性增加的主要原因是  $ZrO_2$  的存在减少了半导体表面光生电子与空穴的复合几率,掺杂的  $ZrO_2$  同时能改善催化剂的表面状态,产生更多的羟基基团,从而易产生更多的  $\cdot OH$  自由基,而  $\cdot OH$  自由基是染料光催化降解的主要活性基团。因此适量掺杂  $ZrO_2$  可以使  $W_{40}/SBA-15$  对罗丹明 B 的催化活性增强。但是,过量的  $ZrO_2$  的掺杂可能会导致  $WO_3$  缺陷的增加,使  $ZrO_2$  成为电子和空穴的复合中心,使得产生电子-空穴对更易自身复合,且当  $ZrO_2$  微晶尺寸增大时,捕获中心减少,不利于光生载流子的分离,导致  $WO_3$  的光催化活性降低。此外,过量的  $ZrO_2$  可以引起介孔孔道的破坏,从而光催化剂的活性降低。所以,适当的  $ZrO_2$  掺杂能提高  $W_{40}/SBA-15$  的光催化活性,而随着掺杂量的增加,表现出增强后减弱的现象。

为了测试样品的重复使用性能,将光催化后的  $W_{40}Zr_5/SBA-15$  洗涤,称质量,并重复光催化实验 7 次。以第 1 次光催化效率为 100%,得到  $W_{40}Zr_5/SBA-15$  的光催化循环次数图。如图 10,经过 7 次循环后,光催化效率下降至 91.5%,对比  $W_{40}/SBA-15$  的光催化循环性能,发现负载  $ZrO_2$  后,其活性位点受损程度比负载前小。因此, $W_{40}Zr_5/SBA-15$  的重复使用效率也得到提高。

### 3 结 论

通过一步法合成了具有介孔结构的不同负载量的  $WO_3/SBA-15$  以及  $WO_3-ZrO_2/SBA-15$ 。研究发现,负载  $ZrO_2$  后,材料的光催化性能得到了提高,其中, $W_{40}Zr_5/$

图 10  $W_{40}Zr_5/SBA-15$  的光催化循环次数图Fig.10 Photocatalytic cycles of  $W_{40}Zr_5/SBA-15$

SBA-15 的催化活性最好,且比 W40/SBA-15 对罗丹明 B 的降解率高 13.6%,此外,材料可回收利用。材料可望用于有机染料的处理应用中。

#### 参考文献:

- [1] Chowdhury S, Balasubramanian R. Graphene/semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 160/161(1): 307-324.
- [2] Wang C C, Li J R, Lv X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2831-2867.
- [3] Li Y, Zhao H, Yang M. TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on PMMA nanofibers for photocatalytic degradation of methyl orange[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 508: 500-507.
- [4] Rahimnejad S, He J H, Pan F, et al. Enhancement of the photocatalytic efficiency of WO<sub>3</sub> nanoparticles via hydrogen plasma treatment[J]. *Materials Research Express*, 2014, 1(4): 44-45.
- [5] Sakthivel T, Krishnamoorthy K, Velmurugan K, et al. Graphdiyne-ZnO nanohybrids as an advanced photocatalytic material[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(38): 98-111.
- [6] 桂明生,王鹏飞,袁东,等.WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂的制备及其可见光光催化性能分析 [J].*无机化学学报*,2013,39(10): 2057-2064.  
GUI Mingsheng, WANG Pengfei, YUAN Dong, et al. Preparation of WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalyst and its visible photocatalytic performance analysis[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 39(10): 2057-2064. (in Chinese)
- [7] Zhang H, Li S, Lu R, et al. Time-resolved study on xanthene dye-sensitized carbon nitride photocatalytic systems[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(39): 21868-21874.
- [8] Bhattacharyya K, Majeed J, Dey K K, et al. Effect of Mo-incorporation in the TiO<sub>2</sub> lattice: a mechanistic basis for photocatalytic dye degradation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(29): 15946-15962.
- [9] He S, Han C, Wang H, et al. Uptake of arsenic (V) using alumina functionalized highly ordered mesoporous SBA-15 (Alx-SBA-15) as an effective adsorbent[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(5): 1300-1310.
- [10] Rajamanickam M, Pachamuthu M P, Ramanathan A, et al. Synthesis, characterization, and epoxidation activity of tungsten-incorporated SBA-16 (W-SBA-16) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 18833-18839.
- [11] Enumula S S, Gurram V R B, Chada R R, et al. Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO<sub>3</sub>-SBA-16 catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2017, 426: 30-38.
- [12] Gondal M A, Suliman M A, Dastageer M A, et al. Visible light photocatalytic degradation of herbicide (Atrazine) using surface plasmon resonance induced in mesoporous Ag-WO<sub>3</sub>/SBA-15 composite [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2016, 425: 208-216.
- [13] Zhou H, Yi S, Xi J, et al. ZrO<sub>2</sub>-nanoparticle-modified graphite felt: bifunctional effects on vanadium flow batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15369-15378.
- [14] Liu C, Lee S, Su D, et al. Controlling the particle size of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles in hydrothermally stable ZrO<sub>2</sub>/MWCNT composites[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2012, 28(49): 17159-17167.
- [15] Wang W, Wu K, Liu P, et al. Hydrodeoxygenation of p-cresol over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst promoted by ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(28): 7598-7603.
- [16] Han L, Ruan J, Li Y, et al. Synthesis and characterization of the amphoteric amino acid bifunctional mesoporous silica[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(11): 2860-2867.