

## RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂的制备及性能研究

姚秉华<sup>1</sup>, 王理明<sup>1</sup>, 余晓皎<sup>1</sup>, 杨国农<sup>1</sup>, 赵高扬<sup>1</sup>, 郑怀礼<sup>2</sup>

1. 西安理工大学应用化学系, 陕西 西安 710048

2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

**摘要** 采用溶胶-凝胶-浸渍法制备了 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂, 以紫外灯为光源, 直接耐晒黑 G 溶液的光催化降解为模型反应, 研究了 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 的光催化性能。结果表明: 掺杂量  $\omega(\text{RuO}_2)$  为 0.16%、煅烧温度 500 °C、催化剂投加量为 5.00 g · L<sup>-1</sup> 时, RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂催化活性最高。直接耐晒黑 G 降解反应遵从 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型, 测得反应速率常数为  $4.94 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$  和吸附常数  $14.2 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

**主题词** 光催化反应; 光催化剂; 二氧化钛; 染料; 直接耐晒黑 G

**中图分类号**: X783

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1000-0593(2005)06-0934-04

直接耐晒黑 G 是一种对称四偶氮染料, 具有线型、平面结构和较长的共轭系统, 是滚珠笔墨水和化纤印染的主要原料, 不易降解, 对人体和环境危害较大, 迄今尚无光催化降解研究报道。光催化氧化法作为新的污染治理技术被越来越多的研究者应用于难降解印染废水的处理<sup>[1-3]</sup>。TiO<sub>2</sub> 因其无毒、光稳定性好且成本低等优点而成为广泛研究的热点<sup>[4]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 受光激发后生成的电子-空穴对容易发生复合, 光催化效率较低, 是制约光催化废水处理工艺工业化应用的主要因素<sup>[5]</sup>。研究表明, 通过表面修饰等手段对 TiO<sub>2</sub> 进行改性可以提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化效率和拓展光响应范围<sup>[6]</sup>。稀土氧化物具有良好的储氧功能, 少量掺杂会明显改善 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能<sup>[7]</sup>。本文以溶胶-凝胶-浸渍法制备了 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂, 以直接耐晒黑 G 为模型反应, 探讨了各种因素对光催化活性的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti (上海三爱思试剂有限公司, 化学纯); 无水乙醇 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (西安化玻站化学厂, 分析纯), 乙酸 CH<sub>3</sub>COOH (沈阳化学试剂厂, 分析纯), 氯亚钌酸铵 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ru(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>] (上海化学试剂厂, 光谱纯)。实验用水均为去离子水。

光反应器 (自制); WFZ800-D3B 型紫外-可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司); 石英紫外线杀菌灯 (8 W, 主波长 256 nm, 北京海淀空后高温复合材料厂); 高压汞灯 (125

W, 主波长 365 nm, 上海亚明照明电器有限公司); WM-2 型无油气体压缩机 (天津市医疗器械二厂)。

#### 1.2 复合光催化剂的制备

将无水乙醇分成等量的两份, 在搅拌情况下将钛酸丁酯滴加到第一份中, 继续搅拌一定时间, 得 A。再将第二份无水乙醇和乙酸、蒸馏水按一定比例混合, 在搅拌的情况下滴加到 A 中, 继续搅拌一定时间得 B。B 陈化、干燥后, 形成 TiO<sub>2</sub> 干凝胶 C。按一定比例将 C 浸渍于不同浓度的氯亚钌酸铵溶液中, 并不断搅拌加热蒸发至稠糊状。在 90~100 °C 的空气气氛中干燥, 研磨成粉体后在一定温度下煅烧 2h, 所得即为 RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合光催化剂。

#### 1.3 光催化实验方法

实验装置自制。光反应器 (200 mm × 200 mm × 180 mm) 由紫外灯 (8 W, 主波长 254 nm)、石英反应管 (直径 22 mm, 长 220 mm) 和温度计组成。光反应器及顶罩内壁均贴有铝箔, 起反光作用。石英反应管上部插有通气管, 空气流量通过玻璃转子流量计控制, 保持粉末催化剂成悬浮态, 并提供反应所需溶解氧。实验时, 在石英反应管中加入 50 mL, 50 mg · L<sup>-1</sup> 直接耐晒黑 G 溶液和一定量的光催化剂, 在无光照下搅拌 10 min, 使光催化剂在溶液中呈悬浮状态。pH 值由稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或稀 NaOH 溶液调节。打开紫外灯, 开始计时, 每隔一定时间取样, 高速离心分离后取上层清液用紫外-可见分光光度计在 646 nm 处测定其吸光度 A 的变化, 由此计算直接耐晒黑 G 的降解率  $\eta = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$ 。实验温度控制在 (22 ± 1) °C。

收稿日期: 2003-12-30, 修订日期: 2004-04-16

基金项目: 国家自然科学基金 (50072018) 和陕西省教育厅科学研究基金 (02JK141) 资助项目

作者简介: 姚秉华, 1957 年生, 西安理工大学理学院教授, 博士

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺杂量对光催化活性的影响

在 pH 值为 9.3、催化剂煅烧温度为 500 °C、催化剂投加量为 2.00 g · L<sup>-1</sup>、通气量为 200 mL · min<sup>-1</sup> 时, 改变钌的掺杂量  $\omega(\text{RuO}_2)$  (摩尔质量比), 考察了直接耐晒黑 G 溶液的光催化降解随时间变化的情况, 结果如图 1 所示。可见, 当掺杂量小于 0.08% 时, 光催化活性低于纯 TiO<sub>2</sub>; 但当掺杂量为 0.16% 时, 光催化活性有明显提高, 60 min 降解率达 93.6%, 而纯 TiO<sub>2</sub> 的降解率只有 75.6%。当掺杂量为 0.32% 时, 其光催化活性与纯 TiO<sub>2</sub> 相当, 说明复合光催化剂存在一最佳掺杂量, 不宜太多。将使用过的催化剂经干燥研磨后, 与新催化剂作对比实验, 结果表明连续使用 5 次, 其光催化活性变化并不明显, 这表明催化剂可重复使用。

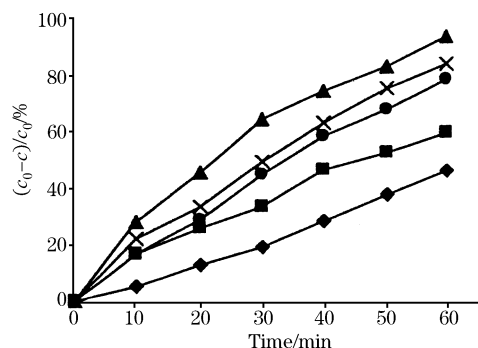


Fig. 1 Effect of addition of RuO<sub>2</sub> on photocatalytic activity

—◆—, 0.04%; —■—, 0.08%; —▲—, 0.16%  
—×—, 0.32%; —●—, 0%

### 2.2 煅烧温度对光催化活性的影响

煅烧温度是影响催化剂催化活性的主要因素, 固定其他反应条件, 考察了不同煅烧温度下复合光催化剂的催化活性。实验证明, 直接耐晒黑 G 的光催化降解反应遵循一级反应动力学模型  $\ln c_0/c_t = kt$ , 式中  $k$  为降解速率常数。由表 1 可知, 煅烧温度为 500 °C 时, 获得最大  $k$  值, 催化活性最高, 半衰期  $t_{1/2}$  只有 24.8 min。随着煅烧温度升高, 催化活性降低。这与 XRD 实验结果相一致, 当煅烧温度为 500 °C 时, TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿型占 95% 以上; 超过 500 °C 后, TiO<sub>2</sub> 晶型由锐钛矿型向金红石型转化, 700 °C 时几乎都转变为金红石型。后者比表面积较小, 对 O<sub>2</sub> 的吸附能力较差, 因而光生电

Table 1 Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Calcination temperature/°C	Rate constants $k/\text{min}^{-1}$	$r$	$t_{1/2}/\text{min}$
400	$1.51 \times 10^{-2}$	0.982	45.9
500	$2.79 \times 10^{-2}$	0.975	24.8
600	$7.40 \times 10^{-3}$	0.979	93.7
700	$6.20 \times 10^{-3}$	0.997	111.8

$\omega(\text{RuO}_2) = 0.16\%$ , pH 9.3, air flow rate: 200 mL · min<sup>-1</sup>, amount of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: 2.00 g · L<sup>-1</sup>

子和空穴容易复合, 导致光催化活性降低。

### 2.3 催化剂投加量对降解速率的影响

催化剂投加量对有机物的光催化降解有明显影响。固定其他反应条件, 考察了不同催化剂投加量下的光催化降解速率, 结果如表 2 所示。当投加量为 5.00 g · L<sup>-1</sup> 时, 降解速率最高, 获得的  $k$  值最大。在无催化剂仅紫外光照下, 直接耐晒黑 G 溶液降解缓慢, 其降解速率常数比加催化剂时低一个数量级, 随着催化剂投加量的增加, 降解速率迅速增加, 这说明直接耐晒黑 G 溶液的降解主要为光催化降解, 而不是光致降解。但当催化剂投加量过多 (超过 5.00 g · L<sup>-1</sup>) 时, 降解速率反而下降。这主要是由于过多的催化剂造成光散射, 使透光率下降, 从而导致光降解效率降低。

Table 2 Effect of amount of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on degradation rate of direct fast black G

Amount of RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /g · L <sup>-1</sup>	$k/\text{min}^{-1}$	$r$	$t_{1/2}/\text{min}$
0.00	$1.80 \times 10^{-3}$	0.994	385.1
1.00	$1.29 \times 10^{-2}$	0.997	53.7
2.00	$2.60 \times 10^{-2}$	0.991	26.7
3.00	$3.28 \times 10^{-2}$	0.995	21.1
4.00	$5.93 \times 10^{-2}$	0.996	11.7
5.00	$7.43 \times 10^{-2}$	0.998	9.33
6.00	$7.24 \times 10^{-2}$	0.990	9.57

$\omega(\text{RuO}_2) = 0.16\%$ , calcination temperature: 500 °C, pH 9.3, air flow rate: 200 mL · min<sup>-1</sup>

### 2.4 通气量对光催化活性的影响

由光催化反应机理<sup>[8]</sup>可知, 通入空气的作用有两个: 一是搅拌, 使粉体催化剂在反应溶液中悬浮, 提供更大的催化表面; 二是供氧。因为表面羟基化是光催化反应动力学的关键, 光电子的俘获剂主要是吸附于催化剂表面上的氧, 它既可以抑制电子与空穴的复合, 同时形成 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 经质子化后成为表面羟基的另一来源。本实验通过通入空气来提供氧。固定其他反应条件, 考察了不同通气量下复合光催化剂的催化活性, 结果如表 3 所示。可见随着通气量增加, 催化活性相应提高。当通气量从 50 mL · min<sup>-1</sup> 增至 300 mL · min<sup>-1</sup> 时,  $k$  值增加了 1.6 倍, 达到  $3.31 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

Table 3 Effect of air flow rate on degradation rate of direct fast black G

Air flow rate/(mL · min <sup>-1</sup> )	$k/\text{min}^{-1}$	$r$	$t_{1/2}/\text{min}$
50	$2.02 \times 10^{-2}$	0.993	34.3
100	$2.50 \times 10^{-2}$	0.990	27.7
200	$2.60 \times 10^{-2}$	0.991	26.7
300	$3.31 \times 10^{-2}$	0.992	20.9

### 2.5 不同光源对催化活性的影响

分别选用高压汞灯 (125 W)、紫外灯 (8 W) 和日光灯 (8 W) 作为光源, 考察了不同光源照射下直接耐晒黑 G 溶液的降解, 结果如图 2 所示。在高压汞灯照射下, 降解时间大大缩短, 15 min 降解率接近 100%。日光和日光灯照射催化

活性相对较低, 60 min 降解率约为 40%。这主要因为不同光源提供的能量( $h\nu$ )不同, 能量越大(大于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度 3.2 eV), 越有利于电子-空穴的形成, 从而提高了光催化降解效率。在最佳条件下, 测得不同降解时间直接耐晒黑 G 的吸收曲线如图 3 所示。由图可见, 直接耐晒黑 G 在紫外光区的吸光度(芳香基团苯环的吸收)和在可见光区的吸光度(共轭双键的吸收)均随降解时间增加而减小, 40 min 时 250 nm 附近仍有较弱的吸收, 而在可见光区的吸光度接近零, 说明有色基团在 40 min 内就可达到完全降解。实验发现, 60 min 时, 在 200~700 nm 范围内吸光度接近零, 说明直接耐晒黑 G 已充分降解。

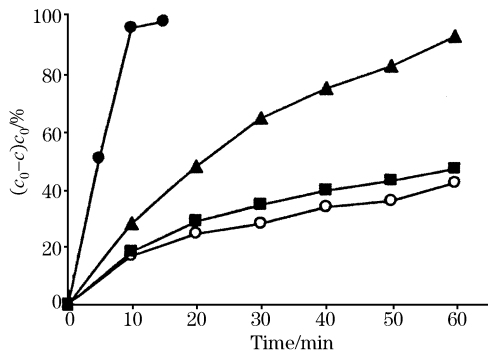


Fig. 2 Effect of light sources on photocatalytic activity of  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  (amount of  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ :  $5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , air flow rate:  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

—○—, 日光; —■—, 日光灯;  
—●—, 汞灯; —▲—, 紫外灯

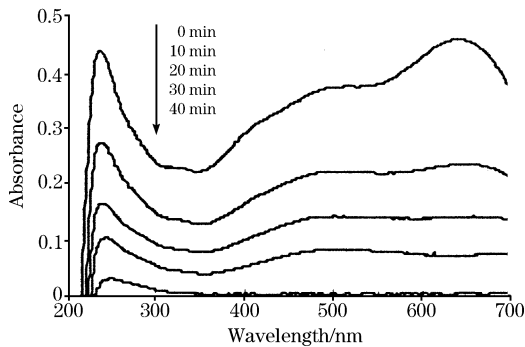


Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of direct fast black G in various degradation times with UV lamp (8 W)

## 2.6 Langmuir-Hinshelwood 动力学

以直接耐晒黑 G 溶液光催化降解前 5 min 浓度下降来计算初始降解速率。直接耐晒黑 G 初始浓度  $c_0$  与初始降解速率  $v_0$  之间的关系如图 4 所示, 可见随着  $c_0$  的增加,  $v_0$  呈抛物线增加。以  $1/c_0$  与  $1/v_0$  作图, 获得良好的线性关系

(见图 5), 说明直接耐晒黑 G 降解反应遵从 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型<sup>[9]</sup>:  $1/v = 1/k' + 1/k'Kc$ 。由此求得反应速率常数  $k'$  为  $4.94 \times 10^{-3} \text{ mmol}(\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$  和吸附常数  $K$  为  $14.2 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

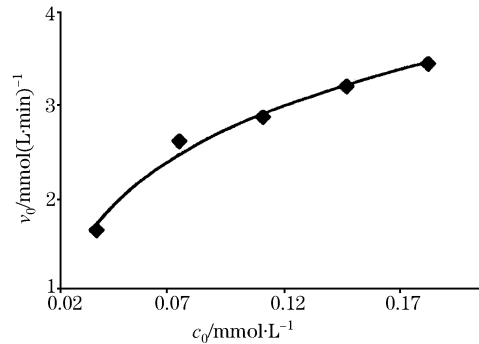


Fig. 4 Relationship between initial concentration and initial degradation rate for direct fast black G (amount of  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ :  $500 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , air flow rate:  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )

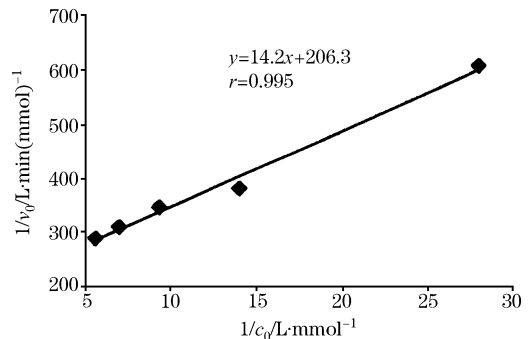


Fig. 5 A plot of reciprocal of initial degradation rate against reciprocal of the initial concentration of direct fast black G

## 3 结论

(1) 以钛酸丁酯为前驱体, 采用溶胶-凝胶-浸渍法制备了  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂, 当掺杂量  $\omega(\text{RuO}_2)$  为 0.16%, 500 °C 煅烧 2 h 时, 催化活性最佳。

(2) 当催化剂投加量  $5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值 9.3, 通气量  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 8 W 紫外灯照射下 60 min 可使直接耐晒黑 G 基本完全降解, 而使用高压汞灯 (125 W) 15 min 降解率就接近 100%。

(3)  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂降解直接耐晒黑 G 服从 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, 测得其动力学常数分别为  $4.94 \times 10^{-3} \text{ mmol}(\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$  和  $14.2 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] Arana J, Tello Rendon E, Dona Rodriguez J M, Herrera Melian J A, Gonzalez Diaz O, Perez Pena J. J. *Photochem. Photobiol. , A: Chemistry*, 2002, 148(1-3): 215.
- [2] Kiriakidou F, Konarides D I, Verykios X E. *Catal. Today*, 1996, 54(1): 119.
- [3] Dijkstra H J, Panneman J G M, Winkelman J J, et al. *Chem. Engin. Sci. ,* 2002, 57(22-23): 4895.
- [4] YE Zhao, ZHANG Han-hui, PAN Hai-bo, PAN Hong-qing, et al(叶 钊, 张汉辉, 潘海波, 潘宏庆, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2002, 22(6): 928.
- [5] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev. ,* 1995, 95(1): 69.
- [6] Lin J, Yu J C. J. *Photochem. Photobiol. , A: Chemistry*, 1998, 116(1): 63.
- [7] YU Xiang-yang, CHENG Ji-jian, YANG Yang, et al(于向阳, 程继健, 杨 阳, 等). *Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报)*, 2000, 26(3): 287.
- [8] Rachel A, Subrahmanyam Boule P. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, 37(4): 301.
- [9] Nam W, Kim J, Han G. *Chemosphere*, 2002, 47(4): 1019.

## A Study on Preparation and Characteristic of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Photocatalyst

YAO Bing-hua<sup>1</sup>, WANG Li-ming<sup>1</sup>, YU Xiao-jiao<sup>1</sup>, YANG Guo-nong<sup>1</sup>, ZHAO Gao-yang<sup>1</sup>, ZHENG Huai-li<sup>2</sup>

1. Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

**Abstract** RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coupled photocatalyst was prepared by sol-gel-dipping method. Being a model reaction, the photocatalytic degradation of direct fast black G was investigated in RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> powder suspension irradiated by UV-lamp. The results showed that the addition of RuO<sub>2</sub> to TiO<sub>2</sub> greatly enhanced its photocatalytic activity, and the optimum dipped content of RuO<sub>2</sub> was 0.16%, the optimum value of the calcinations temperature and the addition of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> powder were 500 °C and 5.00 g · L<sup>-1</sup>, respectively. The photocatalytic degradation of direct fast black G was experimentally demonstrated to follow the Langmuir-Hinshelwood kinetic model, and the adsorption constant (14.22 L · mmol<sup>-1</sup>) and the reaction rate constant [4.94 × 10<sup>-3</sup> mmol(L · min)<sup>-1</sup>] were determined, respectively.

**Keywords** Photocatalytic reaction; Photocatalyst; Titanium dioxide; Dye; Direct fast black G

(Received Dec. 30, 2003; accepted Apr. 16, 2004)