

ZrO₂/CNBs 复合催化剂的制备及其性能研究

张淑霞, 杨全录, 巩媛, 师海雄, 吴晶晶

(兰州文理学院 化工学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 文章以纳米多孔碳碗(CNBs)为载体, 以正丙醇锆为锆源, 采用溶剂热法制备二氧化锆(ZrO₂)负载量可控的ZrO₂/CNBs复合催化剂。利用TEM、XRD以及BET测试对催化剂的形貌、晶相和孔结构进行表征。在刚果红吸附实验中, 当ZrO₂负载量为25%时, 复合催化剂表现最高吸附容量, 达800 mg/g。在光催化降解实验中, 该催化剂在150 min内对刚果红的降解率约为50%。结果表明, 该方法能够实现ZrO₂纳米粒子在CNBs上的均匀分散与负载量精确控制, 为高性能复合催化剂的制备提供了可行方案。

关键词: ZrO₂; 负载; 刚果红; 吸附; 光催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1008-9659(2026)04-0066-07

近年来, 在国家政策支持下, 我国纺织业实现了快速发展, 涵盖原辅料制造、纺织加工、染料生产等多个环节。作为全球最大的染料生产国和出口国, 我国染料产量占全球总量的70%以上。然而, 染料的规模化生产与使用将产生大量有机污染物。特别是印染废水排入水体后, 多数染料难以降解, 并可能产生高毒性物质, 污染性强, 对水环境造成严重破坏, 甚至存在致癌风险, 直接或间接威胁生物圈及人类健康^[1-2]。因此, 如何有效去除水体中的有机污染物已成为全球亟待解决的重大问题。当前染料废水处理技术体系涵盖物理法、化学法及生物法三类核心方法。其中, 吸附法因操作简便、成本低、适应性强而被广泛采用; 光催化技术可在温和条件下深度降解有机污染物, 二次污染风险低, 被认为是一种绿色高效的治理路径^[3-8]。

在光催化材料研究领域, 二氧化锆(ZrO₂)因其卓越的性能而备受瞩目。它具有无毒、化学性质稳定、不溶于水且催化活性较高等优点, 能够有效吸附并催化降解多种污染物, 如废水中的酚类、醛类和染料均可催化转化为无害物质。然而, ZrO₂的应用面临合成成本高、颗粒尺寸小易团聚、比表面积有限等缺陷, 制约其吸附与催化效率的提升^[9-11]。相关研究表明, 将小尺寸的ZrO₂纳米粒子负载于高比表面积的多孔碳载体上, 可显著提高其比表面积和单分散性, 使得活性位点充分暴露。此外, 碳纳米碗中构筑的微孔-介孔多级孔道结构更有利于电子快速传质和催化活性中心的高效利用, 从而大幅提升材料的催化性能和吸附容量^[12-15]。

基于此, 本研究以纳米多孔碳碗为载体, 通过溶剂热法构建ZrO₂/CNBs复合催化剂, 通过系统表征其形貌、晶相结构、孔道特性及元素分布, 探究复合材料对刚果红的吸附性能与光催化降解行为, 为高性能复合催化剂的理性设计提供新思路与实验依据。

1 实验部分

1.1 化学试剂与设备

化学试剂: 硅酸四乙酯(TEOS)、间苯二酚、甲醛溶液、十六烷基三甲基溴(CTAB)、氢氧化钠、氨水(NH₃·H₂O)、正丙醇锆、刚果红、无水乙醇、去离子水等。

设备: JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)、D/Max-c型X-射线衍射分析(XRD)、ASAP 2020 HD88型比表面积-孔隙分析仪、Q50同步热分析仪、U-3900/3900H紫外可见分光光度计等。

[收稿日期] 2025-09-16

[修回日期] 2025-10-30

[基金项目] 2024年度兰州文理学院雁苑科技创新基金项目(2024QNRC01); 2025年度兰州市第二批科技计划项目(2025-2-130)。

[作者简介] 张淑霞(1989-), 女, 讲师, 主要从事纳米材料的制备及其性能方面研究, E-mail: 625586998@qq.com。

1.2 CNBs的制备

在 21 mL 乙醇和水的混合溶液中加入 0.15 mL NH₃·H₂O 溶液、0.15 g CTAB 和 0.15 g 间苯二酚,搅拌 0.5 h 后向混合物中加入 0.75 mL 的 TEOS,使之变成白色浑浊液后,再加入 0.21 mL 甲醛溶液。在室温下搅拌 24 h 后,得到棕色混合物,然后在 100 °C 下水热处理 24 h. 产物经离心、洗涤、干燥处理,在 850 °C 下碳化 2 h 得到黑色粉末,加热速率为 2 °C/min. 最后,在超声波条件下,用 3 mol/L NaOH 溶液刻蚀碳化硅复合材料 SiO₂,处理 2 h 后可得到碳纳米碗(CNBs)。

1.3 ZrO₂/CNBs 复合催化剂的制备

在 30 mL 无水乙醇中分散 0.1~0.4 mL 正丙醇锆(浓度 70%),磁力搅拌 5 min 后加入 70 mg 碳纳米碗(CNBs),继续搅拌使 CNBs 充分浸润。随后将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于 180 °C 条件下进行 6 h 水热反应。反应结束后,对产物进行洗涤与干燥处理,最后在管式炉氮气氛围中以 5 °C/min 的升温速率程序升温至 450 °C,并保温煅烧 2 h,最终获得 ZrO₂ 纳米粒子均匀负载的 CNBs 复合催化剂。

1.4 ZrO₂/CNBs 复合催化剂吸附及光催化性能测试

1.4.1 负载量对催化剂微观结构的影响

正丙醇锆用量会直接影响 ZrO₂ 纳米粒子的成核和生长过程,导致负载量不同。负载量过低会导致活性位点减少,从而降低吸附效率和催化反应速率;负载量过高会导致比表面积和孔径减小,金属粒子团聚加剧,金属粒子间的相互作用增强,反而降低吸附性能和催化活性。只有比表面积和活性中心处于最佳比例时,才能获得较好的吸附和催化效率^[16-17]。因此,文章探究正丙醇锆的量对产物微观结构的影响(表 1),表征结果如图 3 和图 4 所示。

表 1 不同正丙醇锆用量对产物微观结构的影响

样品	无水乙醇(mL)	正丙醇锆(mL)	碗形碳(g)	反应温度(°C)	反应时间(h)
1	30	0.1	0.07	180	6
2	30	0.2	0.07	180	6
3	30	0.4	0.07	180	6
4	30	0.5	0.07	180	6

1.4.2 ZrO₂/CNBs 的吸附性能测试

将 5 mg 碳纳米碗(CNBs)及不同负载量的复合催化剂分别分散于 10 mL 浓度为 400 mg/L 的刚果红溶液中,于暗处搅拌 30 min,使刚果红在催化剂表面达到吸附-脱附平衡。随后采用紫外-可见吸收光谱测定溶液吸收光谱。为研究吸附动力学,在相同时间间隔下取样离心,收集上清液并分析其浓度变化,以考察吸附量随时间演变规律。

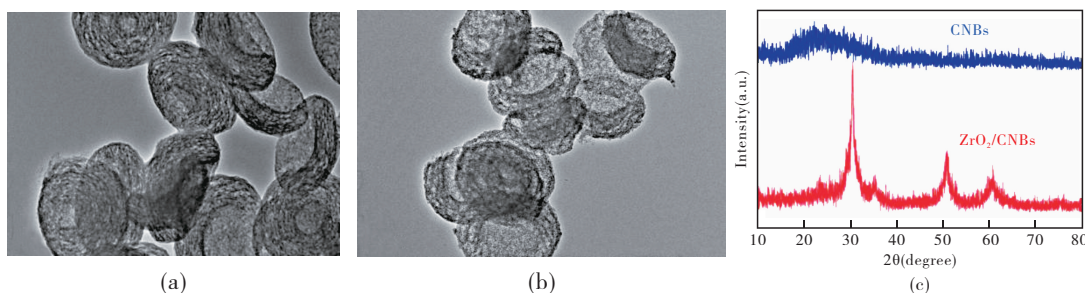
1.4.3 ZrO₂/CNBs 的光催化性能测试

取 5 mg 吸附性能最优的复合催化剂,分散于 30 mL 与前述浓度相同的刚果红溶液中。在暗反应条件下使其达到吸附-脱附平衡后,置于紫外汞灯光源下进行光催化降解实验。

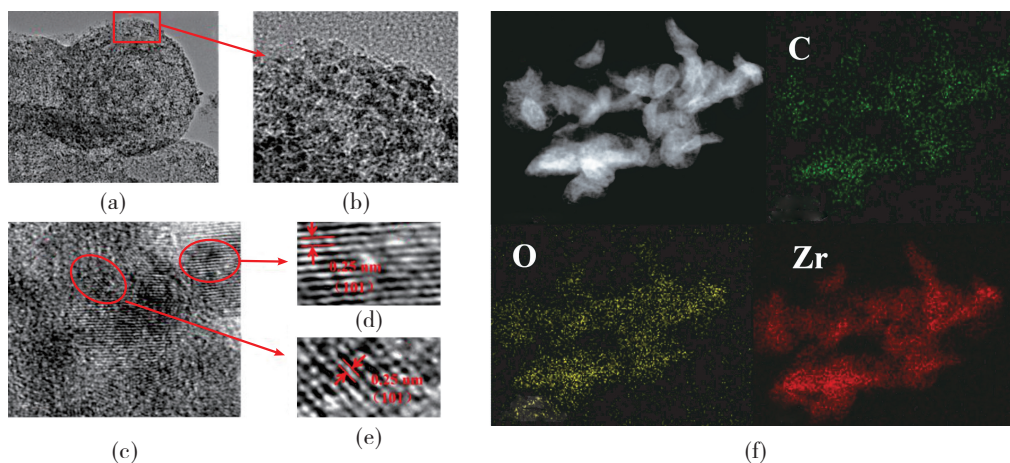
2 结果与讨论

2.1 催化剂的微观结构及形态表征

采用透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射分析(XRD)对 CNBs 和 ZrO₂/CNBs 复合催化剂($V_{\text{正丙醇锆}}=0.4\text{ mL}$)进行形貌和晶体结构的表征。由图 1(a)可知,所制样品为碗形结构,碗口直径约 200 nm 左右,分散性良好;对比图 1(a)~(b),负载前后碳纳米碗的结构和尺寸没有发生变化,但是由图 1(b)可以看出 ZrO₂/CNBs 的碗壁上布满了细小的黑点。为证实 ZrO₂ 纳米粒子是否均匀地负载到了碳碗上,对所制样品进行 XRD 测试(图 1(c)),样品 CNBs 在 $2\theta = 23.7^\circ$ 处有一较宽的峰,主要为碳的无定型衍射峰;ZrO₂/CNBs 的 XRD 谱图在 $2\theta = 30.17^\circ$ 、 50.38° 、 60.20° 处均出现衍射峰,为四方相 ZrO₂ 的特征衍射峰,说明 ZrO₂ 纳米粒子已成功负载在碳纳米碗上,且粒子尺寸很小。利用谢乐公式($D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$)计算出 ZrO₂ 纳米粒子约 5 nm.

图1 CNBs(a)、ZrO₂/CNBs(b)的TEM图和XRD图(c)

为进一步探究ZrO₂纳米粒子的晶型,对ZrO₂/CNBs催化剂进行高分辨透射电镜(HRTEM)表征。将图2(a)局部放大后得到图2(b),从该图中可以看出,5 nm左右的ZrO₂纳米粒子被均匀负载于碳纳米碗上,其粒径尺寸与谢乐公式计算所得结果一致;图2(c)是在高倍测试条件下得到的HRTEM图,可以明显观察到ZrO₂纳米粒子的晶格条纹,图2(d)、图2(e)为HRTEM图2(c)的局部放大图,从图2(d)、图2(e)可以看到ZrO₂纳米晶粒生长比较成熟,其中晶格间距为0.25 nm的晶格条纹属于(101)晶面的四方相ZrO₂,这与XRD的分析结果一致。综合分析,采用溶剂热法可将ZrO₂纳米粒子高度均匀负载在CNBs载体上,且未发生团聚堆积现象,说明该方法可实现ZrO₂纳米粒子的负载。

图2 样品ZrO₂/CNBs的透射电镜图(a,b)、高分辨透射电镜图(c,d,e)以及EDS图(f)

为进一步确认ZrO₂纳米粒子的空间分布特征,对ZrO₂/CNBs样品进行EDS面扫描分析。如图2(f)所示,C、O、Zr三种元素在碳纳米碗结构上均呈现连续且均匀的信号分布。值得注意的是,Zr元素信号在碳纳米碗表面覆盖完整,且与C元素载体的空间分布高度重合,未出现明显团聚或偏析现象。该结果从元素分布层面证实了ZrO₂纳米粒子在CNBs载体上的高度均匀负载。

2.2 吸附性能表征

2.2.1 不同负载量的催化剂微观结构表征

根据表1实验条件得到四组样品(ZrO₂/CNBs-1,ZrO₂/CNBs-2,ZrO₂/CNBs-3,ZrO₂/CNBs-4),并对所得样品进行TEM和XRD表征。如图3中TEM图显示,当其他反应条件不变时,正丙醇锆的用量在0.1~0.4 mL时,未观察到碳碗结构发生任何变化,ZrO₂粒子尺寸和分布也没有发生任何变化。如图3(a)~(c)所示,当正丙醇锆的用量超过该区间达到0.5 mL时,碳碗外围有明显的黑色粒子散落堆积现象(图3(d)),说明正丙醇锆用量过高,可能是生成的ZrO₂粒子过剩,从而影响负载情况。但是TEM图中几乎无法观测到明显的ZrO₂纳米粒子,对样品进行XRD测试来验证ZrO₂粒子是否成功负载。从图3(e)~(h)中可以看出,四个样品均在30.17°处出现了四方相ZrO₂的特征衍射峰,说明ZrO₂纳米粒子已经被成功负载在碳纳米碗上,且粒子尺寸较小。如图3(e)~(f)所示,低前驱体用量样品仅在2θ = 30.17°处出现强度较弱、明显宽化的衍射峰,符合小尺寸纳米晶体的衍射特征。随着前驱体用量增加,样品(图3(g)~(h))在2θ = 30.17°、50.38°和60.20°处均呈现出清晰的四方相ZrO₂特征衍射峰,且峰强度显著增强,表明ZrO₂纳米粒子的平均尺寸随前驱体浓度提高而

增大。结合TEM与XRD结果可知,为获得均匀分散且无团聚的ZrO₂/CNBs复合催化剂,正丙醇锆的用量不宜超过0.4 mL。

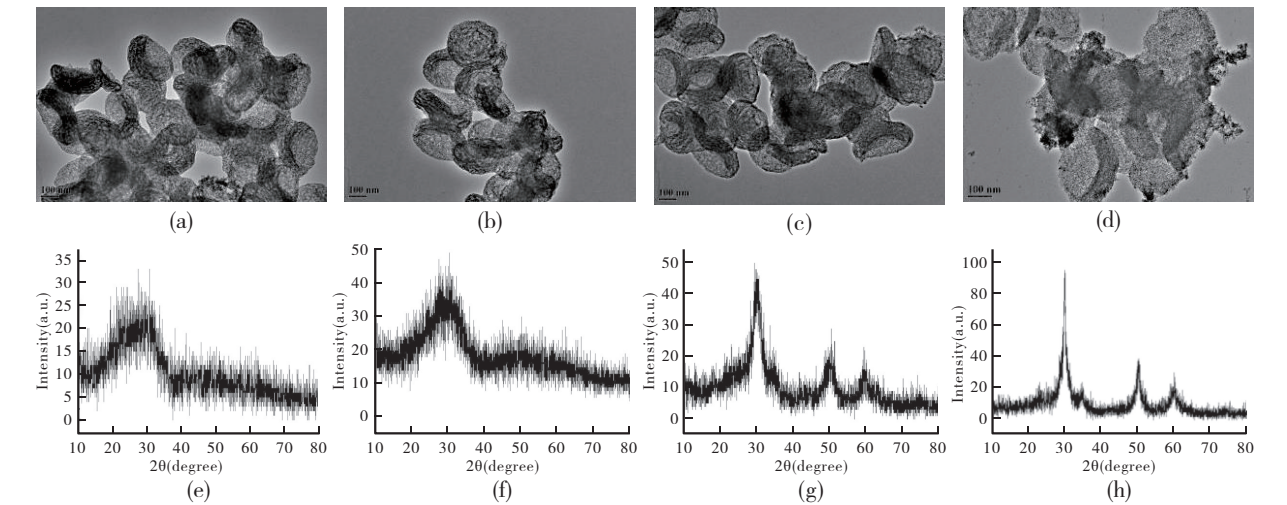


图3 不同正丙醇锆用量下所得产物ZrO₂/CNBs-1(a,e)、ZrO₂/CNBs-2(b,f)、ZrO₂/CNBs-3(c,g)、ZrO₂/CNBs-4(d,h)的TEM图和XRD图

为探究负载量对催化剂比表面积和孔径分布的影响,选取均匀负载的三个样品(ZrO₂/CNBs-1、ZrO₂/CNBs-2、ZrO₂/CNBs-3)进行热重(TG)和N₂吸附-脱附分析。分析结果(图4、表2)表明,在空气气氛下,三个样品均在300~400℃温度区间内出现一个明显的失重台阶,该过程与碳纳米碗载体的燃烧与氧化分解对应。当温度升至500℃后,样品质量不再发生明显变化,此时残余物质即为负载的ZrO₂,据此可计算出ZrO₂/CNBs-1、ZrO₂/CNBs-2、ZrO₂/CNBs-3的负载量分别为25%、40%、59%时,比表面积分别为746 m²/g、661 m²/g、467 m²/g,孔容分别为0.97 cm³/g、0.81 cm³/g、0.48 cm³/g。随着ZrO₂负载量不断增加,复合催化剂的比表面积与孔容呈逐渐下降趋势。然而,即使在负载量最高的ZrO₂/CNBs-3样品中,其比表面积与孔容仍分别保持在467 m²/g和0.48 cm³/g的较高水平。更为重要的是,所有样品均保持以微孔和介孔为主的多级孔道结构,孔径分布未因负载量的增加而发生显著改变,这种结构特征有利于反应物在材料内部的传质与扩散。

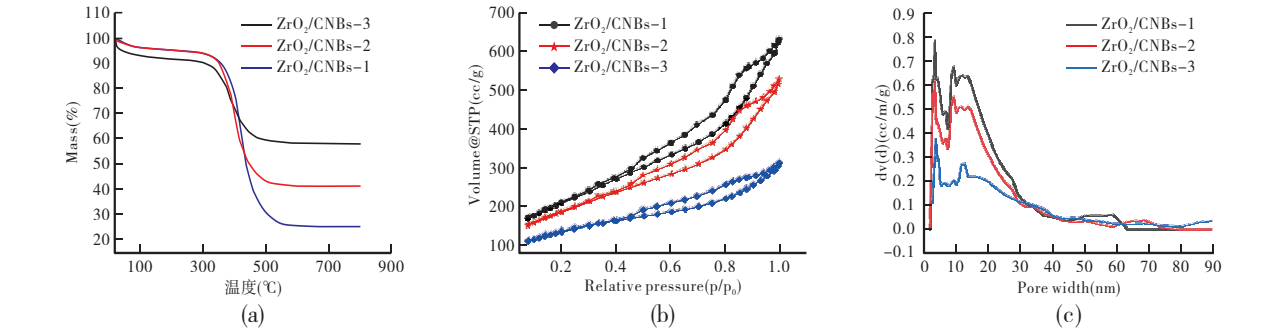


图4 样品ZrO₂/CNBs-1、ZrO₂/CNBs-2、ZrO₂/CNBs-3的TG(a)、氮气吸附脱附曲线(b)及孔径分布(c)图

表2 样品的负载量和N₂吸附-脱附分析数据

编号	负载量(%)	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	孔径(nm)
ZrO ₂ /CNBs-1	25	746	0.97	1.6、3.4、9.4、58.9
ZrO ₂ /CNBs-2	40	661	0.81	1.3、3.3、9.0、68.6
ZrO ₂ /CNBs-3	59	467	0.48	1.2、2.6、9.0、68.0

2.2.2 催化剂的吸附性能研究

将合成的CNBs和不同负载量的ZrO₂/CNBs复合催化剂进行刚果红吸附性能测试对比(图5(a)),可以看

出,负载量最大的 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-3}$ 和未负载的 CNBs 对刚果红的吸附量较小,而负载量为 25% 的 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-1}$ 对刚果红的吸附量可达 800 mg/g,显示出优异的吸附性能。比表面积和孔径因载量增大而缩小,同时导致金属粒子团聚加剧,金属粒子间相互作用增强,最终导致吸附性能降低。考察吸附性能最优的 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-1}$ 样品对刚果红的吸附动力学行为。如图 5(b) 所示,吸附容量随反应时间延长逐渐上升,并于 30 min 后达到平衡。图 5(c) 表明,该吸附过程呈典型三阶段特征:在 0~5 min 的快速吸附阶段,由于催化剂表面活性位点丰富且液相中刚果红浓度梯度大,吸附速率最快;在 5~30 min 的中速吸附阶段,随着表面可用位点减少及溶液中染料浓度下降,吸附速率显著减缓;在大于 30 min 的慢速吸附/趋近平衡阶段,可用吸附位点接近饱和,溶液中残留的刚果红分子需克服更大的扩散阻力来竞争有限的剩余位点,致使吸附速率显著降低并最终达到吸附-脱附动态平衡^[18]。实验结果表明,负载量的不同对刚果红的吸附影响较大,在比表面积和吸附位点保持最佳比例时,吸附效果才可达到最佳,即负载量为 25% 的复合催化剂表现出良好的吸附性能。

为探究吸附反应对催化剂微观结构的影响,对吸附刚果红前后的 ZrO_2/CNBs 复合催化剂进行 XRD 表征(图 5(d))。对比发现,反应后对应四方相 ZrO_2 的特征衍射峰强度明显增强,半高宽变窄。这一结构演变现象主要归因于吸附过程中出现界面诱导结晶。在吸附过程中,刚果红分子在碳纳米碗表面的富集及其与活性位点的相互作用,使亚稳态的 ZrO_2 纳米粒子发生界面诱导的结构重排。 ZrO_2 与 CNBs 之间存在的化学键合作用,为界面原子迁移提供了稳定的能量通道与成键导向,促使部分表面无序层或小尺寸晶粒发生选择性溶解与再沉积。

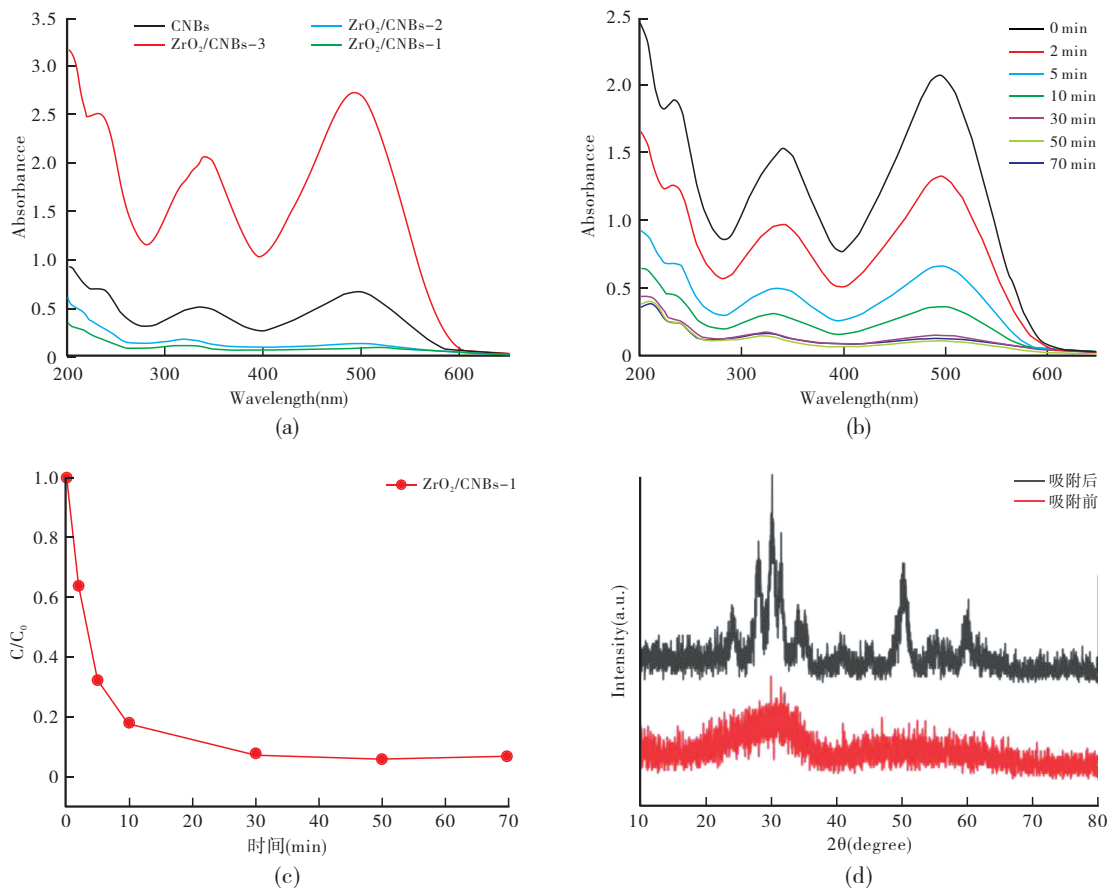


图5 样品 CNBs、 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-1}$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-2}$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-3}$ 的紫外-可见吸收光谱图(a、b、c)以及 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-1}$ 吸附前后 XRD 图(d)

2.3 光催化性能表征

复合催化剂对刚果红表现出良好的吸附性能,对刚果红的光催化降解评估结果如图 6(a)~(c) 所示,三个样品的光催化降解性能对比如图 6(d) 所示。 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-2}$ 和 $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-3}$ 样品在 150 min 内的降解率约为 25%,表现出相近且相对较低的光催化活性。相比之下, $\text{ZrO}_2/\text{CNBs-1}$ 样品展现出最优的降解性能,其在相同

时间内对刚果红的降解率达到约50%,约为其他两种样品的2倍。但与其他光催化剂相比,性能仍不太理想。

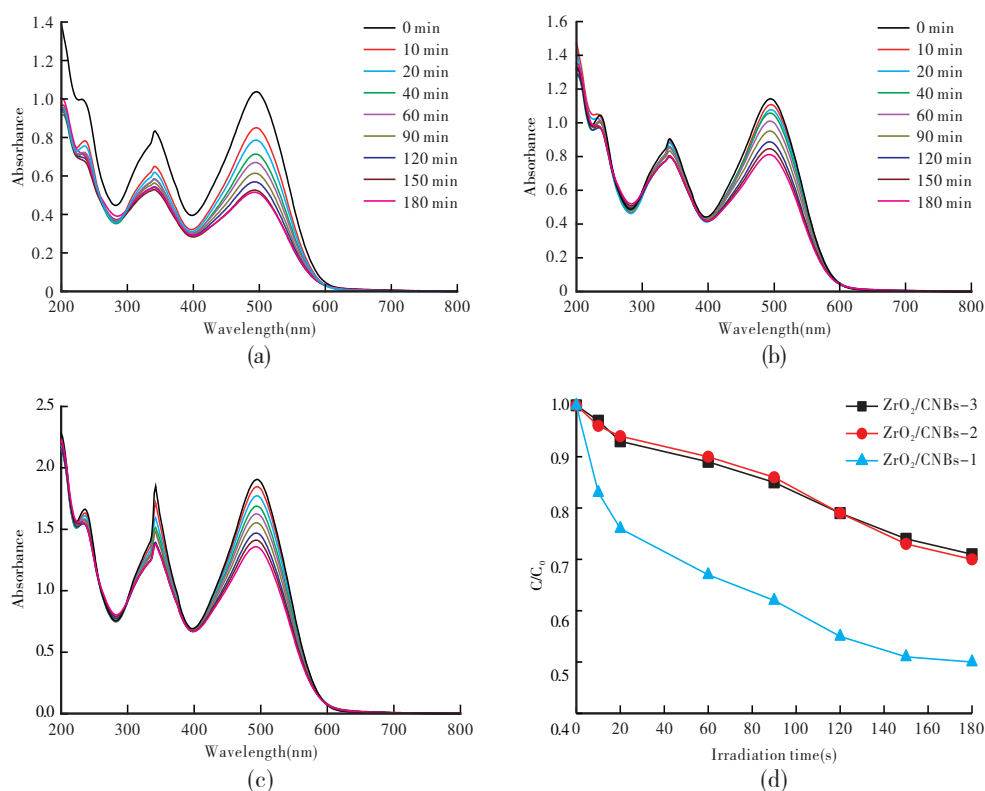


图6 样品ZrO₂/CNBs-1(a)、ZrO₂/CNBs-2(b)、ZrO₂/CNBs-3(c)光催化刚果红不同催化时间的紫外-可见吸收光谱图和光催化降解曲线(d)

3 结论

本研究采用溶剂热法制备ZrO₂/CNBs复合催化剂,通过调控正丙醇锆的用量,ZrO₂有效负载量最高可达59%。系统探究不同负载量的催化剂对刚果红的吸附性能和光催化降解性能。研究表明,负载量为25%的ZrO₂/CNBs复合催化剂对刚果红显示出优异的吸附性能,吸附量可达800 mg/g;该催化剂在光催化降解刚果红实验中也表现出一定的性能,150 min内的降解率约为50%,然而,与其他光催化剂相比,该催化剂的光催化降解效率仍有提升空间。综合分析,该方法实现了金属氧化物负载量可控、纳米粒子分散均匀且粒径尺寸均一的复合催化剂的制备,可为同类复合催化剂的设计与合成提供借鉴。

参考文献:

- [1] FOU DA S H, EL-HALIM E S A, GHANY H A A. Radiological and Chemical Hazards of Persistent Organic Pollutants in the Textile Sector[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 20102.
- [2] PERIYASAMY A P. A Review of Bioremediation of Textile Dye Containing Wastewater[J]. Cleaner Water, 2025, 4: 100092.
- [3] HALFADJI A, CHOUGUI A, DJERADI R, et al. TiO₂-Decorated by Nano- γ -Fe₂O₃ as a Catalyst for Efficient Photocatalytic Degradation of Orange G Dye under Eco-friendly White LED Irradiation[J]. ACS Omega, 2023, 8: 39907-39916.
- [4] YU J F, FENG H P, TANG L, et al. Insight into the Key Factors in Fast Adsorption of Organic Pollutants by Hierarchical Porous Biochar[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123610.
- [5] XIONG H F, PHAM H N, DATYE A K. Hydrothermally Stable Heterogeneous Catalysts for Conversion of Biorenewables[J]. Green Chemistry, 2014, 16: 4627-4643.
- [6] NATARAJAN S, BAJAJ H C, TAYADE R J. Recent Advances based on the Synergetic Effect of Adsorption for Removal of Dyes from Waste Water Using Photocatalytic Process[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 65: 201-222.
- [7] 张悦. 印染废水处理技术的研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2020, 37(03): 102-109.

- [8] 舒金锴,杨跃武,黄字勤,等. 印染废水处理技术研究综述[J]. 造纸装备及材料,2022,51(08):141-143.
- [9] ALJAWRNEH B, OCAK Y S, ALBISS B A, et al. ZrO_2 Nanoparticles for Effective Dye Degradation in Wastewater: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance under Sunlight[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 1008: 176522.
- [10] LIM Z Y, WU C, WANG W G, et al. Porosity Effect on ZrO_2 Hollow Shells and Hydrothermal Stability for Catalytic Steam Reforming of Methane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(01): 153-159.
- [11] BASAHEL S N, ALI T T, MOKHTAR M, et al. Influence of Crystal Structure of Nanosized ZrO_2 on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10(01): 73.
- [12] FAKHRIA A, BEHROUZ S, TYAGIC I, et al. Synthesis and Characterization of ZrO_2 and Carbon-doped ZrO_2 Nanoparticles For photocatalytic Application[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 216: 342-346.
- [13] ZHI H, GAO L, ZHANG S, et al. Hydrothermal Synthesized F Doped ZrO_2 Powders with Novel Photocatalytic Activities [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 162: 112170.
- [14] 张筱榕. ZrO_2 基复合催化剂的应用研究进展[J]. 现代化工, 2022, 42(07): 65-69.
- [15] 陈卫, 胡文丽, 崔玉民. ZrO_2 -CNB复合光催化剂的制备及其性能研究[J]. 工业水处理, 2023, 43(07): 113-119.
- [16] 李宇航, 王聪, 曹慧, 等. 纤维素基材料负载金属纳米粒子催化降解研究进展[J]. 功能材料, 2021, 52(09): 09038-09050.
- [17] 段姗姗, 吕永康, 王前, 等. W负载量对Ni-W双金属催化剂催化 CH_4 - CO_2 重整反应性能的影响[J]. 功能材料, 2024, 49(12): 12-26.
- [18] 李雪. 金属氧化物多孔碳复合材料的制备及吸附性能研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2018.

Preparation and Performance of ZrO_2 /CNBs Composite Photocatalyst

ZHANG Shu-xia, YANG Quan-lu, GONG Yuan, SHI Hai-xiong, WU Jing-jing

(School of Chemical Engineering, Lanzhou University of Arts and Science, Lanzhou, Gansu, 730000, China)

Abstract: Zirconium dioxide (ZrO_2) load-controllable ZrO_2 /CNBs composite catalysts were synthesized via a solvothermal method, using nano-porous carbon bowls (CNBs) as the support and zirconium n-propoxide as the zirconium source. The morphology, crystal phase and pore structure of the catalysts were characterized by TEM, XRD and BET measurements. In the Congo red adsorption experiments, the composite catalyst with a ZrO_2 loading of 25% exhibited the highest adsorption capacity, reaching 800 mg/g. In the photocatalytic degradation tests, this catalyst achieved a degradation rate of approximately 50% for Congo red within 150 minutes. The results indicate that this method enables uniform dispersion of ZrO_2 nanoparticles on CNBs and precise control of the loading amount, demonstrating a viable strategy for the preparation of high-performance composite catalysts.

Keywords: ZrO_2 ; Loading; Congo red; Adsorption; Photocatalysis