

Si 含量对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶结构及光催化性能的影响

刘朝辉, 苏勋家, 侯根良

(第二炮兵工程学院, 西安 710025)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备了不同 Si 含量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶. 利用 XRD、FTIR、XPS 和 BET 等手段表征了复合气凝胶组织结构, 以甲基橙溶液光催化降解实验评价其光催化活性, 研究了 Si 含量对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的结构及光催化性能影响规律. 结果表明: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中 Ti-O-Ti、Si-O-Si 和 Ti-O-Si 键相互交织, 使复合气凝胶具有小晶粒尺寸、高比表面积和高热稳定性. 随着 Si 含量增大, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中 TiO_2 晶粒尺寸减小, TiO_2 结晶度降低, 比表面积增大, 平均孔径减小, 且 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶对甲基橙溶液的光催化降解活性呈现先升后降的变化趋势. 适当 Si 含量能显著改善 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的结构和光催化性能, Si 含量最佳值在 9wt% 附近.

关 键 词: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶; Si 含量; 组织结构; 光催化性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Effects of Silicon Content on Microstructure and Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Aerogels

LIU Zhao-Hui, SU Xun-Jia, HOU Gen-Liang

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

Abstract: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels with different silicon contents were prepared by Sol-Gel method. The microstructure of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N_2 adsorption-desorption, the photocatalytic activity was evaluated by means of photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation. The effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity were investigated. The results show that Ti-O-Ti bonds, Si-O-Si bonds and Ti-O-Si bonds all form in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels, which make composite aerogels have smaller crystal size, higher specific surface area and better thermal stability. As the silicon content increases, the specific surface area increases, however the anatase grain size, the anatase content and the average pore diameter reduce. At higher silicon content level, the photocatalytic activity of composite aerogels for methyl orange is improved initially, then decreases with the increase of silicon content. Proper silicon content can refine the structure and improve photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels dramatically, and the optimal silicon content is about 9wt%.

Key words: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels; silicon content; microstructure; photocatalytic activity

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶是由纳米 TiO_2 和 SiO_2 相互分散复合而成的介孔固体材料, 具有氧化能力强、吸附效率高、透光性能好、化学性质稳定等特点, 是优良的光催化剂. SiO_2 本身不具备光催化活性, 但 Si 掺杂可显著影响 TiO_2 气凝胶的光催化性能, 不少人利用物理法和化学法制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合

气凝胶光催化剂^[1-4]. Deng 等^[5]发现 TiO_2 粉末与 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶对苯酚降解率分别为 12% 和 34%. Yoda 等^[6]研究了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶对苯酚的吸附和降解作用, 发现 SiO_2 可以显著提高气凝胶对苯酚的吸附性能, 有利于光催化降解苯酚以及中间产物的完全氧化. Anderson 等^[7]发现, TiO_2 与 SiO_2 之间存在

协同效应,被降解污染物主要被 SiO_2 吸附,当 SiO_2 以分子或 1~3nm 的小颗粒的形式均匀分散在 TiO_2 周围时, TiO_2 的催化活性点附近的反应物浓度增大,从而改善了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶的光催化活性. 目前,研究大多集中于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶制备工艺及光催化性能,而对 Si 含量对复合气凝胶结构及光催化性能影响研究还不够深入. 本工作重点研究 Si 含量对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶微观结构和表面状态影响规律,探讨 Si 掺杂对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能影响机理.

1 实验部分

1.1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备

SiO_2 溶胶制备: 将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水按体积比 10:13:2.4 均匀混合,用硝酸调节溶液 pH 值为 0.6,在 353K 水解 30min 后,室温静置继续水解,制得 SiO_2 溶胶.

TiO_2 溶胶制备: 将钛酸丁酯和无水乙醇按 1:2 体积比均匀混合,用硝酸调节 pH 值为 1,得到溶液 1;由无水乙醇和去离子水按 4:1 体积比均匀混合,用硝酸调节 pH 值为 0.6,得溶液 2;溶液 1 与溶液 2 按体积比 4.8:1.0 混合,混合方式为强搅拌下将溶液 2 以 120 滴/min 速度缓慢滴加到溶液 1 中,制得 TiO_2 溶胶.

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶制备: 在强搅拌下将 SiO_2 溶胶用滴管缓慢滴加到 TiO_2 溶胶中,并加入适量甲酰胺,室温下静置直至凝结,得到复合醇凝胶. 醇凝胶陈化 12h,再用无水乙醇浸泡 48h,其间更换无水乙醇 4 次,之后常温下自然干燥 48h,热处理采取阶梯升温方式进行,分别在 473、673、873K 各保温 0.5h,973K 保温 3 h,得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶. 制备中通过调整 SiO_2 溶胶与 TiO_2 溶胶混合比例获得不同 Si 含量的复合气凝胶,同时为保证正硅酸乙酯与钛酸丁酯水解同步,将正硅酸乙酯提前水解约 4.5h. 制备过程如图 1 所示.

1.2 表征方法

利用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪(Cu K α , 40kV)分析气凝胶的晶型结构和晶粒尺寸,IRprestige_21 型傅立叶红外光谱仪和 PH-1600 型 X 射线电子能谱仪分析气凝胶的键合结构,ASAP2010 吸附测定仪分析气凝胶的比表面积和孔结构.

1.3 光催化实验

分别向 1L 的 pH 值为 3、浓度为 20mg/L 的甲基橙溶液中加入 TiO_2 净含量均为 2g 的不同 Si 含量

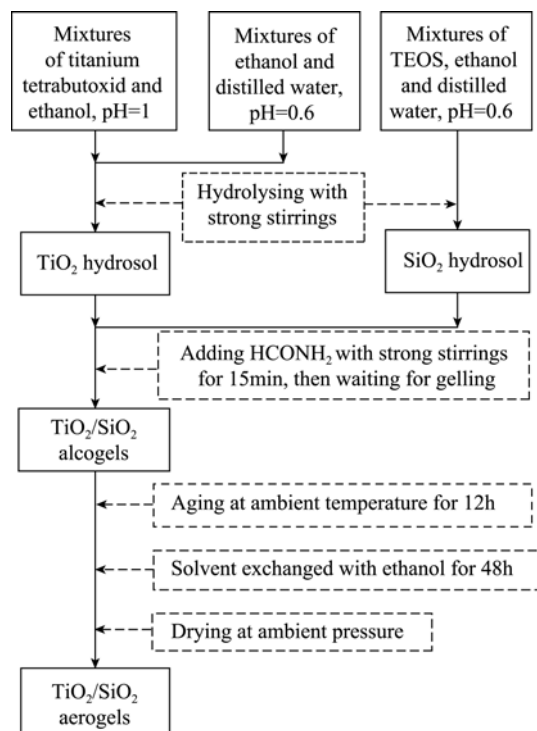


图 1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶制备流程

Fig. 1 Preparation process of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aerogels

的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化剂,以型号为 GGZ-300 的 300W 紫外高压汞灯作为光源,期间每 10min 取一次样,用 UV755 紫外可见分光光度计在 464nm 波长处测定甲基橙溶液样品的吸光度变化. 因甲基橙溶液在 0~30mg/L 的低浓度范围内,其浓度与吸光度呈现出较好线性关系,故降解率可表示为 $D\% = [(A_0 - A) / A_0] \times 100\%$,其中, A_0 为甲基橙溶液未降解时的初始吸光度; A 为甲基橙溶液降解过程中的吸光度.

2 实验结果与讨论

2.1 Si 含量对组织结构的影响

图 2 是 Si 含量分别为 0wt%、9wt%的气凝胶样品在 400~4000 cm^{-1} 波数范围内的 FTIR 光谱图. 对于不含 Si 样品, 523 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 Ti-O 键的振动吸收,是 TiO_2 的特征吸收峰, 1622 cm^{-1} 附近的微弱吸收峰是 TiO_2 气凝胶表面吸附水的 H-O-H 键的弯曲振动. 在 3453 cm^{-1} 附近的峰归因于 -OH 的伸缩对称振动,主要是气凝胶表面的羟基或表面吸附水的羟基. 对于 Si 含量为 9wt%样品, 461 cm^{-1} 处吸收峰是 Ti-O-Ti 四面体的 Ti-O 伸缩振动吸收, 1067 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 键的非对称伸缩振动引起的, 3409 cm^{-1} 处的峰是 -OH 键的振

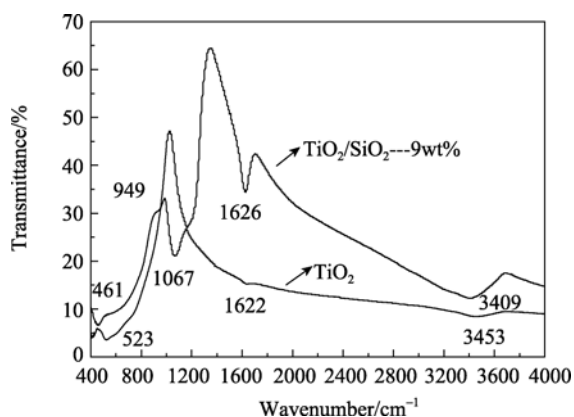


图2 气凝胶的 FTIR 光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of aerogels

动, 949 和 1626cm^{-1} 处是 Ti-O-Si 键的振动吸收峰^[8-9]. 通过对比表明, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶结构中, 不仅存在 Ti-O-Ti 和 Si-O-Si 结构, 同时还形成了 Ti-O-Si 结构.

图3是Si含量为9wt%的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的XPS图谱. 复合气凝胶中的 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s(\text{O-Ti})$ 的电子结合能为459.4和531.4eV, 与标准 TiO_2 样品相比, 分别增加了0.9和1.1eV; 复合气凝胶中的 $\text{Si}2p$ 和 $\text{O}1s(\text{O-Si})$ 的电子结合能为103.1和533eV, 与标准 SiO_2 样品相比, 分别降低了0.4和0.7eV. 产生这种化学位移的原因是形成了 Ti-O-Si 键, 这与FTIR光谱分析结果一致. 因为Si的电负性比Ti大, 导致 Ti-O-Si 中的Ti和O周围的电子密度比 Ti-O-Ti 中Ti和O周围的电子密度减小, 屏蔽效应减小, 使 $\text{Ti}2p$ 和 $\text{O}1s(\text{O-Ti})$ 的电子结合能增加; 同样因为Ti电负性比Si小, 导致 Ti-O-Si 中的Si和O周围的电子密度比 Si-O-Si 中Si和O周围的电子密度增大, 屏蔽效应增大, 使 $\text{Si}2p$ 和 $\text{O}1s(\text{O-Si})$ 的电子结合能减小.

2.2 Si 含量对晶型及晶粒尺寸的影响

图4为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的XRD图谱, 可

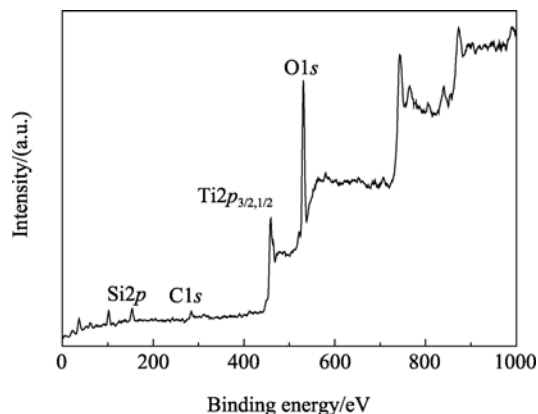


图3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 XPS 图谱
Fig. 3 XPS spectrum of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels

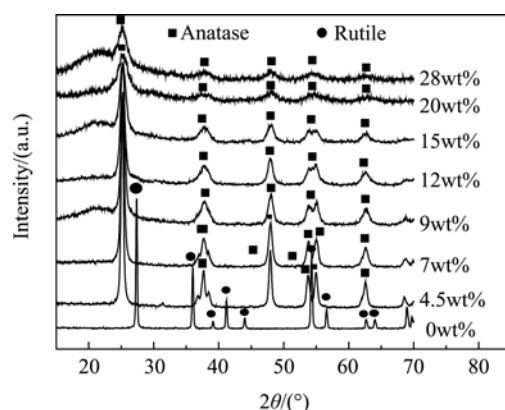


图4 不同 Si 含量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels with different Si contents

以看出, 不含 Si 样品中全部以金红石相存在, 含 Si 样品中全部以锐钛矿相存在, 且随着 Si 含量增多, TiO_2 衍射峰强度逐渐降低, 说明 TiO_2 结晶度下降. 利用谢乐公式^[10]得到的 TiO_2 晶粒尺寸与 Si 含量关系如图5所示, 随 Si 含量的增加, 晶粒尺寸明显减小, 与不含 Si 的样品相比, Si 含量为 28wt% 样品的晶粒尺寸减小了 80.5%. TiO_2 晶粒尺寸减小, 光生电子和空穴从 TiO_2 内部扩散到表面的时间缩短, 它们在 TiO_2 内部复合的几率减小, 到达表面的电子和空穴数量增多, 有利于提高 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化活性^[11]. 通常情况下 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相的转变温度约为 500°C , 掺杂 Si 后 700°C 时样品中 TiO_2 仍以锐钛矿相存在, 相变温度升高了 200°C , 从而使 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶具有更高的热稳定性能. 分析原因, 主要是由于 Si^{4+} 取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格形成 Ti-O-Si 结构, 根据分子动力学的研究^[12-13], 当过渡态 TiO_2 表面阳离子空位被 Si 原子所填充后, 在表面形成了保护层, 可以抑制钛原子的表面扩散, 避免气凝胶颗粒间的接触和颈状结构的形成, 从而有利于抑制锐钛矿相晶粒生长及金红石相形成.

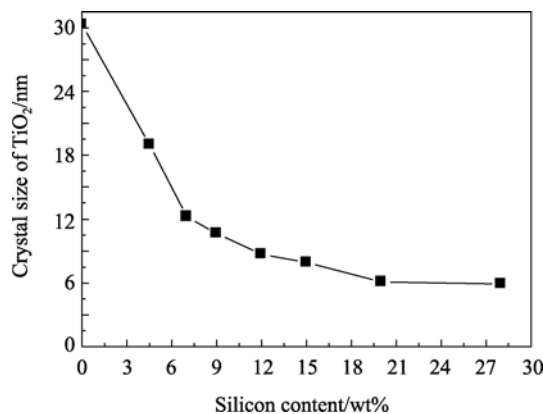


图5 Si 含量对 TiO_2 晶粒尺寸的影响
Fig. 5 Effects of silicon content on crystal size of TiO_2

2.3 Si 含量对比表面积及孔结构的影响

实验发现, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶样品孔径在 2.5~10nm 之间, 分布较均匀, 适宜作光催化剂. 图 6 反映了不同 Si 含量样品的比表面积、平均孔径变化情况. 随着 Si 含量的增多, 样品平均孔径逐渐变小, 比表面积则逐渐增大, 与不含 Si 的样品相比, Si 含量为 28wt%样品的平均孔径减小了 61.7%, 比表面积增大了 1.6 倍. 这主要是因为与只含 Ti-O-Ti 结构的 TiO_2 气凝胶相比, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中 Ti-O-Si、Si-O-Si 及 Ti-O-Ti 三种结构相互交织, 阻碍了 TiO_2 颗粒间的接触, 有利于消除 TiO_2 表面羟基, 在抑制颗粒长大的同时, 使气凝胶高温热处理后仍保持较为完整的多孔结构, 具有较大比表面积和较小孔径. 同时, 气凝胶中部分 SiO_2 发生烧结也会使平均孔径变小, 但因烧结量有限, 其影响也相对较小.

2.4 Si 含量对光催化性能的影响

图 7 反映了紫外光照 10、20 和 30min 时 Si 含量与甲基橙溶液降解率的关系. 随着 Si 含量的增加,

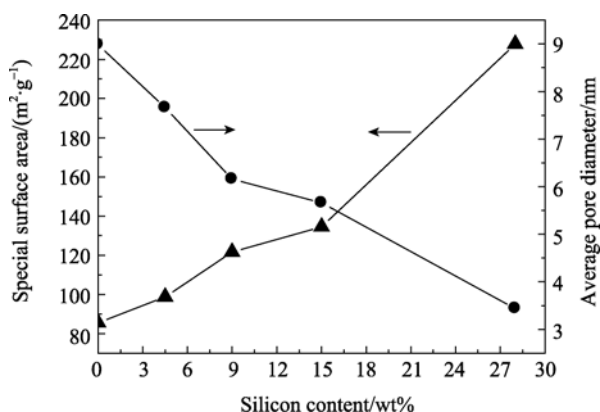


图 6 Si 含量对比表面积、平均孔径的影响

Fig. 6 Effects of silicon content on special surface area and average pore diameter

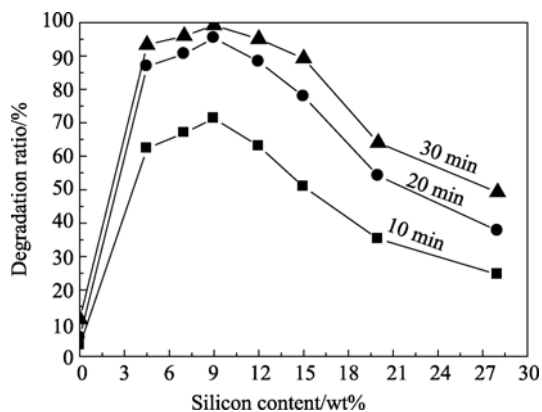


图 7 Si 含量对甲基橙溶液降解率影响

Fig. 7 Effects of silicon content on degradation ratio of methyl orange

甲基橙溶液降解率呈现出先升后降趋势, 在 Si 含量为 9wt%附近最大.

紫外光照 10、20 和 30min 时, 不含 Si 的样品对甲基橙溶液降解率分别为 3.3%、5.7%和 11.2%, Si 含量为 9wt%处甲基橙溶液降解率上升为 71.3%、95.4%和 99.2%; 在 Si 含量为 28wt%处又下降为 24.6%、37.7%和 49.2%. 由此可见, 适当 Si 含量能显著提高 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的光催化性能, Si 含量最佳值在 9wt%附近.

分析 Si 含量对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能产生影响的原因, 主要是 Ti-O-Si、Si-O-Si 及 Ti-O-Ti 三种结构共存, 复合气凝胶的物理化学性质发生改变. 一方面有效抑制了 TiO_2 晶粒的长大, 有利于得到具有更强催化活性的小尺寸晶粒, 同时还提升了 TiO_2 的相变温度, 样品具有更好的热稳定性和骨架强度, 增大了复合气凝胶比表面积, 使其对甲基橙的吸附能力更强, 增大了与其表面和内孔接触的甲基橙反应浓度, 有利于提高催化活性^[14]; 另一方面降低了 TiO_2 的结晶度, 它会使 TiO_2 表面缺陷增多, 有利于光催化活性的提高, 但同时又会使 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中起主要光催化活性的锐钛矿相 TiO_2 含量减少, 反而降低其光催化性能. 所以当 Si 含量从 0~9wt%增大时, 晶粒细化、比表面积增大和表面缺陷增多的影响占主导地位, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能随 Si 含量的增加而显著提高; 而当 Si 含量在大于 9wt%范围增大时, TiO_2 的结晶度降低使锐钛矿相 TiO_2 含量骤减的影响占主导地位, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能随 Si 含量的增大又逐渐下降.

3 结论

1) Si 掺杂使 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶同时具有 Ti-O-Ti、Si-O-Si 和 Ti-O-Si 结构. 这种复合结构使 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶具有更大比表面积、更高的热稳定性和更强的光催化活性.

2) 随着 Si 含量增加, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中 TiO_2 晶粒尺寸明显减小, TiO_2 结晶度不断降低, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的比表面积大幅增大, 平均孔径逐渐减小.

3) Si 掺杂可通过改变组织结构和表面状态来显著影响 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的光催化活性. 随着 Si 含量增大, 复合气凝胶光催化性能呈现出先升后降趋势, 在 Si 含量为 9wt%附近达到最高.

参考文献:

- [1] Yoda S, Ohtake K, Takebayashi Y, *et al.* Preparation of SiO₂-TiO₂ aerogels using supercritical impregnation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**(1/2/3): 719-723.
- [2] 王玉栋, 郝志显, 甘礼华, 等. TiO₂/SiO₂气凝胶对吡啶的光催化降解. *应用化学*, 2004, **21**(10): 1002-1005.
- [3] 汪秀全, 陈奇, 宋鹏, 等(WANG Xiu-Quan, *et al.*). 多孔SiO₂-TiO₂块材的结构与性质. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21**(1): 181-186.
- [4] Suh D J. Catalytic applications of composite aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **350**: 314-319.
- [5] Deng Zhongsheng, Wang Jue, Zhang Yulong, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ binary aerogels. *Nanostructured Materials*, 1999, **11**(8): 1313-1318.
- [6] Yoda S, Sun D J, Sato T. Adsorption and photocatalytic decomposition of benzene using silica-titania and titania aerogels: effect of supercritical drying. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2001, **22**(1/2): 75-81.
- [7] Anderson C, Bard A J. Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂-SiO₂ and TiO₂-Al₂O₃ materials. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**(14): 2611-2616.
- [8] Chen Rufen, Zhang Cuixuan, Deng Juan. Preparation and photocatalytic activity of Cu²⁺-doped TiO₂-SiO₂. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2009, **16**(2): 220-225.
- [9] 赵亮, 王大喜, 高金森, 等(ZHAO Liang, *et al.*). TiO₂-SiO₂复合氧化物结构和红外光谱的量子化学研究. *催化学报*(*Chinese J. Catal.*), 2005, **26**(1): 15-19.
- [10] 戈磊, 张宪华(GE Lei, *et al.*). 微乳液法合成新型可见光催化剂BiVO₄及光催化性能研究. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2009, **24**(3): 453-456.
- [11] 何静, 江伟辉, 于云, 等(HE Jing, *et al.*). La/TiO₂-SiO₂薄膜的光催化性能研究. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2006, **21**(1): 230-234.
- [12] Horiuchi T, Chen L Y, Osaki T, *et al.* A novel alumina catalyst support with high thermal stability derived from silica-modified alumina aerogel. *Catalysis Letters*, 1999, **58**(2/3): 89-92.
- [13] 冯坚, 高庆福, 武纬, 等(FENG Jian, *et al.*). 硅含量对Al₂O₃-SiO₂气凝胶结构和性能的影响. *无机化学学报*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), 2009, **25**(10): 1758-1763.
- [14] Gan Lihua, Wang Yudong, Hao Zhixian, *et al.* Preparation of TiO₂/SiO₂ aerogels by non-supercritical drying method and their photocatalytic activity for degradation of pyridine. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2005, **13**(6): 758-763.