

热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能的影响

刘朝辉, 侯根良, 苏勋家, 郭 锋, 肖 舟, 贾海鹏

(第二炮兵工程大学, 西安 710025)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在常压下经不同温度热处理制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化剂, 利用 XRD、TGA 和 BET 等手段对其微观结构进行表征, 以甲基橙溶液光催化降解实验评价其光催化性能, 研究了热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的微观结构及光催化性能影响规律. 结果表明: 随着热处理温度升高, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中锐钛矿结晶度升高, 晶粒尺寸增大, 比表面积减小, 使 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 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. 当热处理温度为 700°C 左右, 紫外光照 20 min $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶对甲基橙溶液的降解率达到 95.4%.

关 键 词: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶; 热处理温度; 微观结构; 光催化性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Effects of Heat Treatment Temperature on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Aerogels

LIU Zhao-Hui, HOU Gen-Liang, SU Xun-Jia, GUO Feng, XIAO Zhou, JIA Hai-Peng

(The Second Artillery University, Xi'an 710025, China)

Abstract: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels were prepared by Sol-Gel method at ambient pressure and heat-treated at different temperatures. The microstructure of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermo gravimetric analyzer (TGA) and N_2 adsorption-desorption. The photocatalytic activity was evaluated by means of photocatalytic degradation of methyl orange under UV irradiation. The effects of heat treatment temperatures on microstructure and photocatalytic activity were investigated. With the increase of heat treatment temperature, the crystallization of anatase and the anatase grain size increase, however, the specific surface area decreases. As a result, the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels is enhanced initially, then decreases with the increase of heat treatment temperature. When the heat treatment temperature is set at about 700°C , the degradation ratio of methyl orange on the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels reaches 95.4% after irradiated by ultra-violet light for 20 min.

Key words: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels; heat treatment temperature; microstructure; photocatalytic activity

纳米 TiO_2 具有光活性高、催化性能强、无毒、价格低廉等优点, 是一种优良的光催化材料, 在光催化领域得到广泛的应用^[1-3], 其中 TiO_2 气凝胶比表面积高、吸附效率高受到人们的广泛关注^[4-6]. 研究者发现, 与 SiO_2 复合得到的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化剂比 TiO_2 气凝胶具有更好的光催化性

能^[7-8], 并进行了深入研究. 甘礼华等^[9]发现当 SiO_2 与 TiO_2 摩尔比在 1~5 之间, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶的光催化性能会随着 SiO_2 含量增加而增强; 本课题组研究也发现^[10], 随 SiO_2 含量增加, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶的光催化降解活性呈现先升后降的变化趋势.

目前, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备工艺研究已

较为成熟,不仅可以通过超临界干燥得到结构较好的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶^[11],而且可以通过改进工艺,在常压下制备高比表面积的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶^[9,12],从而大幅降低成本。 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶在应用之前通常需要进行后续热处理,而后续热处理会改变复合气凝胶的各方面性能,尤其是会对光催化性能产生显著影响,但是关于热处理产生影响的内在机理研究报道还较少。本工作重点探索热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气凝胶微观结构的影响规律,探讨热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化性能的影响机理。

1 实验部分

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

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备方法与文献[10]报道相同。

SiO₂ 溶胶制备: 将体积比为 10:13:2.4 的正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水均匀混合,用硝酸调节溶液 pH 值为 0.6, 353 K 下搅拌 30 min, 得到 SiO₂ 溶胶, 室温下静置备用;

TiO₂ 溶胶制备: 将体积比为 1:2 的钛酸丁酯和无水乙醇均匀混合,用硝酸调节 pH 值为 1, 得到溶液 A, 将体积比为 4:1 的无水乙醇和去离子水均匀混合,用硝酸调节 pH 值为 0.6, 得溶液 B, 再将溶液 A 与溶液 B 按体积比 4.8:1.0 混合, 强烈搅拌 20 min, 即得到 TiO₂ 溶胶。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的制备: 在强搅拌下将 SiO₂ 溶胶用滴管缓慢滴加到 TiO₂ 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, TiO₂ 溶胶、SiO₂ 溶胶与甲酰胺的体积比为 43:12:1。醇凝胶陈化 12 h, 再用无水乙醇浸泡 48 h, 其间更换无水乙醇 4 次, 之后常温下自然干燥, 得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶。复合气凝胶分别在 500℃、600℃、700℃、800℃及 900℃下热处理 3 h。

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, 利用 TGA601 热重分析仪分析气凝胶样品的热稳定性, 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 1 L pH 值为 3、浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液中加入 2.5 g $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶光催化剂, 并避光搅拌, 使催化剂在反应液中分散均匀且达到

吸附平衡, 以型号为 GGZ-300 的 300 W 紫外高压汞灯作为光源, 期间每 10 min 取一次样, 用 UV755 紫外可见分光光度计在 464 nm 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 0~30 mg/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 为甲基橙溶液达到吸附平衡时的初始吸光度; 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 XRD 分析

图 1 是不同热处理温度的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶样品的 XRD 图谱, 从图中可知, 500℃热处理时衍射峰宽而平, 对应的全为锐钛矿相, 其结晶度较低。随着热处理温度的升高, 锐钛矿相结晶度越来越高, 700℃热处理时已较为完全, 但 800℃热处理时仍然没有金红石相出现, 900℃热处理时为锐钛矿相和金红石相共存, 且根据公式 $W_A = 1/(1 + 1.265 I_R/I_A)$ ^[13] (W_A 为锐钛矿相的质量分数, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿相和金红石相的最强衍射峰峰面积) 计算出样品中锐钛矿相的质量分数为 71%。

图 2 是根据谢乐公式计算得到的不同温度热处理的锐钛矿晶粒尺寸。随着热处理温度升高, 锐钛矿的晶粒尺寸不断变大。热处理温度从 500→600℃、600→700℃、700→800℃和 800→900℃, 锐钛矿相晶粒尺寸分别增大了 0.76、5.76、1.26 和 12.02 nm。这说明过高的煅烧温度会导致部分 TiO₂ 纳米粒子在界面出现部分熔化而粘结, 并最终出现粒子团聚和长大, 温度达到 900℃时表现尤为明显。与热处理纯 TiO₂ 气凝胶^[14]相比, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶

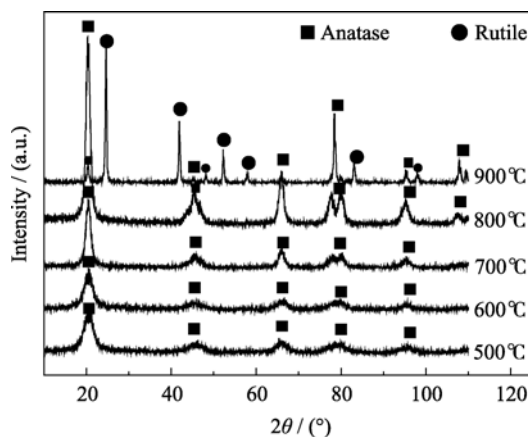


图 1 不同温度热处理的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels calcined at different temperatures

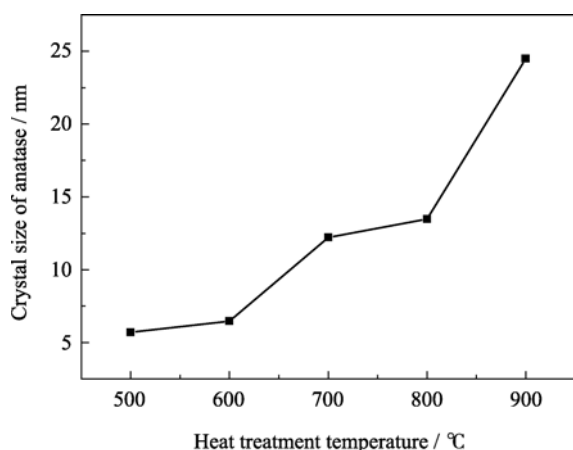


图 2 热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中锐钛矿晶粒尺寸的影响

Fig. 2 Effects of heat treatment temperature on crystal size of anatase in $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels

中锐钛矿相转化为金红石相的相变温度提高了近 400°C , 锐钛矿相晶粒尺寸经 700°C 热处理减小了 75.4%, 而且经 900°C 热处理仍保持在较小尺寸. 这说明 TiO_2 由锐钛矿向金红石相转变是从团聚的锐钛矿粒子内部界面开始的, 并随着热处理温度升高, 逐渐从内部界面向周围扩展, 而 SiO_2 以 Ti-O-Si 化学键形式与 TiO_2 结合, 有效地阻碍了 TiO_2 纳米晶的团聚, 进而提高其相变温度, 使复合气凝胶具有较好的热稳定性.

2.2 TGA 分析

图 3 为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 TGA 曲线, 测试升温范围为 $0\sim 800^\circ\text{C}$. 样品的失重分为三个阶段: 从室温~ 142.28°C , 失重速度较快, 在 78.18°C 处达到最快, 失重率为 10.59%, 这主要由于凝胶中的吸附水和乙醇的脱附释放造成的; 从 $142.28\sim 404.54^\circ\text{C}$, 失重速度也较快, 在 263.97°C 处达到最快, 失重率为 29.16wt%, 主要由于部分残余的未水解的正硅酸

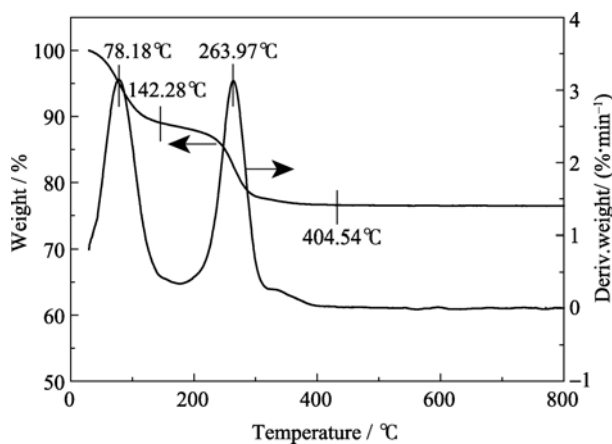


图 3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels

乙酯等有机物的燃烧与热分解造成的; 从 $404.54\sim 799.27^\circ\text{C}$, 基本上不失重, 表明有机物已全部除去.

2.3 BET 分析

图 4 是 500°C 、 700°C 和 900°C 煅烧处理的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶样品在 77.35 K 时的 N_2 吸附-脱附等温线. 依据 IUPAC 的分类标准, 它们都属于第 IV 类等温线, 存在迟滞环, 这类等温线主要出现在孔径为 2~50 nm 的介孔材料中. 图 4 的迟滞回线均属于 H1 型, 产生迟滞回线是毛细凝聚作用的结果. H1 型迟滞回线表明不同温度热处理的复合气凝胶样品中的介孔主要是两端开口的管径分布均匀的圆筒状孔, 且孔径分布较均匀. 不同温度煅烧样品的孔径都集中在 2.5~10 nm 之间, 适宜作光催化剂.

图 5 是不同煅烧温度对样品的比表面积及平均孔径的影响规律. 随着煅烧温度的升高, 样品的比表面积和平均孔径均逐渐减小, 与 500°C 煅烧的样品相比, 900°C 煅烧样品的比表面积减小了 60.9%, 平均孔径减小了 44.8%, 这说明热处理温度对样品的比表面积和平均孔径产生的影响均较大. 这主要是由于高温热处理下 TiO_2 纳米晶发生烧结而团聚, 并且随温度升高烧结不断加剧, 使复合气凝胶的三维多孔结构发生严重坍塌, 导致比表面积和平均孔径显著减小.

2.4 光催化性能分析

图 6 反映了在紫外光照 10、20 和 30 min 下, 热处理温度与甲基橙溶液降解率的关系. 样品热处理温度从 500°C 升高到 900°C 时, 甲基橙溶液降解率总体上先升后降, 在 700°C 处理达到最大; 900°C 处理样品对应的降解率比 800°C 处理略高, 但比 600°C 处

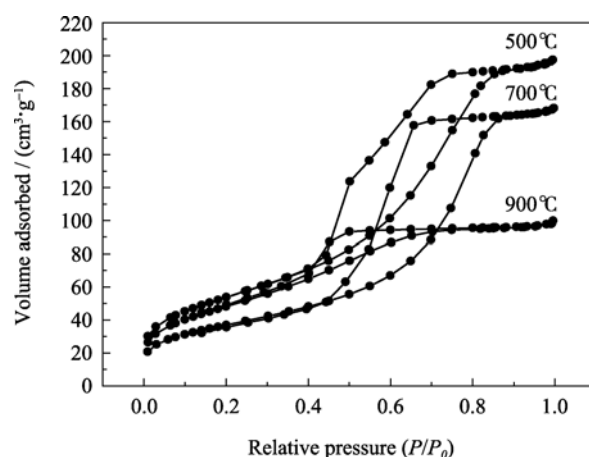


图 4 不同温度热处理得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels calcined at different temperatures

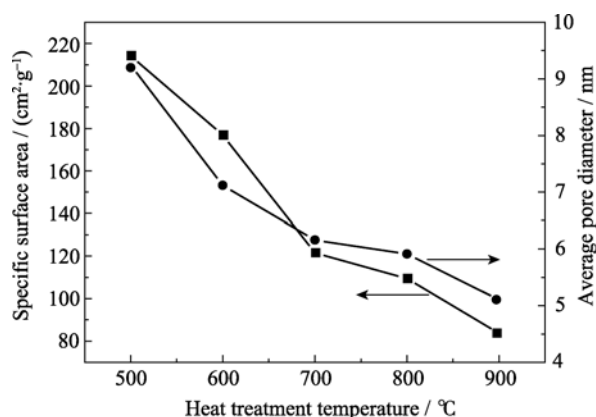


图 5 热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的比表面积、平均孔径的影响

Fig. 5 Effects of heat treatment temperature on specific surface area and average pore diameter of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels

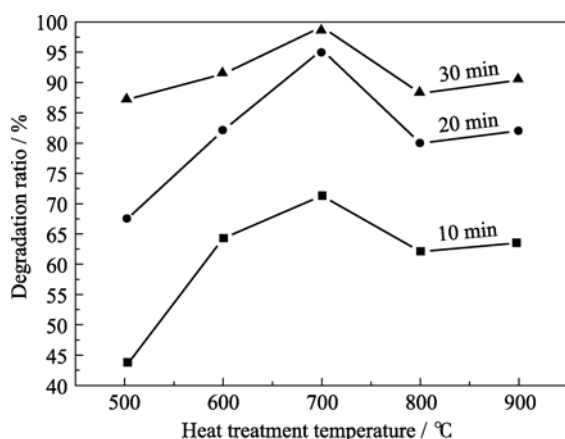


图 6 不同温度热处理的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶对甲基橙溶液的光催化降解率

Fig. 6 Photocatalytic degradation ratio of methyl orange with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite aerogels calcined at different temperatures

理要低,这说明锐钛矿相和金红石共同存在时,光催化性能会有一定程度提高,与纯 TiO_2 气凝胶情况类似^[14],但这种影响不显著。紫外光照 10、20 和 30 min 时,500℃热处理样品对甲基橙溶液降解率分别为 42.9%、67.1%和 87.1%,700℃热处理的对应的甲基橙溶液降解率上升为 71.3%、95.4%和 99.2%;900℃热处理的又下降为 63.5%、82%和 90.4%。由此可见,适当热处理温度能显著提高 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的光催化性能,最佳热处理温度在 700℃左右,此时 TiO_2 晶化程度较高,而且晶粒较小,比表面积降低幅度也不大。

分析热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的结构及光催化性能的影响结果可知,热处理温度对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的晶型、晶粒尺寸和比表面积影响程度较大,从而导致光催化性能存在显著差异。

非晶态的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶不具有光催化性能,当热处理温度从室温升高至 700℃时,复合气凝胶中锐钛矿结晶度越来越高,结晶越来越完善,使光催化性能不断提高。但当热处理温度达到 700℃以上时,过高的热处理温度会使复合气凝胶的晶粒尺寸显著增大,对于纳米 TiO_2 颗粒来说,光生电子迁移到晶面的时间 τ 可由下式估算^[15]:

$$\tau = r/\pi^2 D \quad (1)$$

式中: r 为 TiO_2 纳米晶粒的半径; D 为载流子的扩散系数。

由式(1)可知,随着纳米 TiO_2 粒径的增大,其受紫外光激发产生的光生电子由晶粒内部迁移到晶粒表面所需时间越长,光生电子和光生空穴的复合几率就越高,到达表面的光生电子就减少,从而催化活性越低。

过高的热处理温度也会使比表面积显著减小,降低光催化活性。因为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶对甲基橙溶液的催化降解模式是吸附和光催化氧化共同作用,比表面积的减小,降低了样品与甲基橙的接触面积,吸附在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶表面以及孔洞内部的甲基橙与 $\cdot\text{OH}$ 结合的机率降低,不利于发挥 TiO_2 的光催化活性。

3 结论

1) 随着热处理温度升高, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中锐钛矿结晶度升高,有利于增强光催化活性,700℃热处理时晶化已较为完全。

2) 随着热处理温度升高, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶中 TiO_2 晶粒尺寸增大,比表面积减小,热处理温度高于 700℃时,变化尤为明显,导致光催化性能降低。

3) 热处理可通过改变结晶度、晶粒尺寸和比表面积来显著影响 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合气凝胶的光催化性能。随着热处理温度升高,复合气凝胶的光催化性能呈现出先升后降趋势,热处理温度为 700℃左右,复合气凝胶的光催化性能最佳。

参考文献:

- [1] Chen F N, Yang X D, Mak H K C, *et al.* Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: a brief literature overview. *Building and Environment*, 2010, **45**(8): 1747–1754.
- [2] Li Wei, Bai Yang, Liu Chang, *et al.* Highly thermal stable and highly crystalline anatase TiO_2 for photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(14): 5423–5428.
- [3] Fang Jun, Shi Fucheng, Bu Jing, *et al.* One-step synthesis of bi-

- functional TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(17): 7940–7948.
- [4] Dagan G, Tomkiewicz M. TiO₂ aerogels for photocatalytic decontamination of aquatic environments. *The Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**(49): 12651–12655.
- [5] CHEN Long-Wu, GAN Li-Hua, XU Zi-Jie. Preparation and characterization of monolithic TiO₂ aerogel. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **22**(11): 1916–1918.
- [6] GAN Li-Hua, CHEN Long-Wu, XU Zi-Jie. Formation process of monolithic TiO₂ aerogels and its effect on aerogels' properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, **16**(5): 846–852.
- [7] Xie C, Yang Q J, Xu Z L, *et al.* New route to synthesize highly active nanocrystalline sulfated titania-silica: synergetic effects between sulfate species and silica in enhancing the photocatalysis efficiency. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(17): 8587–8592.
- [8] Deng Z S, Wang J, Zhang Y L, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ binary aerogels. *Nanostructured Materials*, 1999, **11**(8): 1313–1318.
- [9] Gan L H, Wang Y D, Hao Z X, *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.
- [10] LIU Zhao-Hui, SU Xun-Jia, HOU Gen-Liang. Effects of silicon content on microstructure and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ composite aerogels. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(9): 911–915.
- [11] DENG Zhong-Sheng, ZHANG Zhe, WENG Zhi-Nong, *et al.* Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ binary semiconductor aerogels. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2000, **6**(1): 8–12.
- [12] WANG Yu-Dong, CHEN Long-Wu, GAN Li-Hua, *et al.* Preparation and characterizations of monolithic TiO₂/SiO₂ aerogels obtained by non-supercritical drying method. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2004, **25**(2): 325–329.
- [13] Surolia P K, Tayade R J, Jasra R V. Effect of anions on the photocatalytic activity of Fe(III) salts impregnated TiO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**(19): 6196–6203.
- [14] LIU Zhao-Hui, SU Xun-Jia, HOU Gen-Liang, *et al.* Effect of calcination temperature on photocatalytic properties of titania aerogels. *Journal of Functional Materials*, 2007, **38**(Suppl.): 2489–2491.
- [15] Zhang H P, Lü M K, Liu S W, *et al.* Preparation and photocatalytic property of perovskite Bi₄Ti₃O₁₂ films. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **114**(2/3): 716–721.