

文章编号: 1000-324X(2006)05-1268-05

Pt/ 介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的制备、表征及光催化性能研究

张 峰¹, 张 歆²

(1. 盐城工学院材料系, 盐城 224003; 2. 汕头大学理学院化学系, 汕头 515063)

摘 要: 以正硅酸乙酯、钛酸异丙酯为前驱体, 尿素为沉淀剂, 改进的均匀沉淀法制备了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 介孔复合材料, 用 XRD、FTIR、氮气吸附-脱附、XPS 等材料进行了表征. 结果表明: Ti/Si 摩尔比为 0.5 的介孔复合材料平均孔径为 3.2nm, 比表面积达到 $609\text{m}^2/\text{g}$. 用光还原法在材料表面沉积适量的贵金属 Pt, 大大提高了材料的光催化活性.

关 键 词: Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; 均匀沉淀法; 介孔材料; 光催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

自 TiO_2 的光催化性能被发现^[1]以来, TiO_2 光催化技术已得到了广泛的研究^[2,3]. 纳米 TiO_2 粉末虽然具有较高的光催化活性, 但有易失活、回收困难等缺点, 从而限制了其使用, 而对 TiO_2 进行负载化是解决这一问题的有效途径. 由于介孔材料作为载体的特殊性, 人们正把目光更多地转向多孔性的介孔材料. 以往的研究主要集中在用“后合成法”在一些介孔分子筛(如 MCM-41^[4,5]、SBA-15^[6,7]等)的骨架表面嫁接上 TiO_2 , 随着 Ti 含量的增加, 介孔孔道容易被堵塞, 很难得到大负载量的光催化剂, 光催化效果往往不好.

适量的贵金属沉积在 TiO_2 表面, 对于提高其光催化活性具有效率高、制备简便等优点, 其作用机理是当贵金属与半导体表面接触时, 载流子重新分布, 电子从费米能级高的 TiO_2 向费米能级低的贵金属流动, 构成微电池, 促进光生电子与空穴的分离, 从而提高了光催化氧化活性. 本文用改进的均匀沉淀法, 用 CTAB 作为模板剂, 通过控制 pH 值, 调控前驱物的水解速度, 一步合成了介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料, 材料具有较高的光催化活性, 在材料表面沉积贵金属 Pt, 大大提高了材料的光催化性能.

2 实验部分

2.1 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 介孔复合材料的制备

1.2g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 溶解于 30mL 2mol/L 的盐酸溶液, 加入 5mol/L 的尿素溶液 10mL, 再加入一定量的正硅酸乙酯 (TEOS), TEOS 预水解 10min 后加入钛酸异丙酯 (TTIP), 搅拌 0.5h 后移入 85°C 恒温水浴中反应 6h, 将沉淀过滤、洗涤、烘干, 最后在马弗炉中 540°C 焙烧 4h. 改变 TEOS 和 TTIP 的初始加入量, 可得到不同 Ti/Si 比的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 介孔复合材料.

2.2 光还原法制备 Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

收稿日期: 2005-09-25, 收到修改稿日期: 2006-01-03

作者简介: 张 峰 (1978-), 男, 硕士, 助教. E-mail: zf-mp@126.com

0.600g TiO₂-SiO₂ 复合材料搅拌悬浮于水中, 加入一定量的 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 氯铂酸溶液, 再加入 1mL 异丙醇作为还原剂, 连续通入氮气, 同时用 125W 高压汞灯光照 5h, 将悬浮液过滤, 用大量水洗涤至检测不到 Cl⁻, 然后在 100°C 下烘干, 得到负载铂的催化剂. 滤液中剩余氯铂酸的浓度用 ICP(型号: Shimadzu ICPS-1000 III) 测定, 反应 5h 后, 氯铂酸的浓度已降至极低. 改变氯铂酸溶液的加入量, 可得到不同载铂量的光催化剂.

2.3 材料的表征

XRD 在 Rigaku Rotflex D/Max-C X 射线粉末衍射仪上测定, Cu K α ($\lambda=0.15064\text{nm}$) 线, 管压 40kV, 管流 30mA, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$;

FTIR 在 Thermo Nicolet 公司 Avatar 360 FTIR 仪上测定, KBr 压片;

N₂ 吸附在 Tristar 3000 Micromeritics 上进行, 比表面积、孔径分布分别用 BET 方法和 BJH 模型处理;

XPS 在 PE 公司 Quantum 2000 Scanning Esca Microprob 能谱仪上进行, 激发源是单色化 Al K α , 束斑为 100μ 、25W, 通过能为 46.95eV, 步长 0.2eV, 扫描次数为 80 次, 各元素的电子结合能以表面污染碳 C1s (284.6eV) 作为内标.

2.4 光催化实验

光催化实验在容积为 80mL 的石英夹套式反应器中进行, 光源为 125W 高压汞灯 (上海亚明 GGZ-125, 主波长 365nm), 催化剂悬浮于 60mL 浓度为 20mg/L 甲基橙溶液中, 催化剂的用量以 60mg TiO₂ 来衡算. 实验时每隔 10min 取样 4mL, 离心分离, 吸取上层清液, 用 723 型紫外-可见分光光度计测定 460nm 处吸光度, 根据吸光度的变化考察甲基橙的降解情况.

3 结果和讨论

3.1 介孔 TiO₂-SiO₂ 的制备原理

TiO₂-SiO₂ 介孔材料是通过 CTAB 作为介孔模板剂, TEOS 和 TTIP 在酸性条件下共水解, 水解产物在微乳表面的共缩合反应制备的. 由于 TTIP 的水解速度快于 TEOS, 用两种方法克服了它们水解速度的差异: 一是 TEOS 比 TTIP 先加入, 在酸性条件下进行预水解; 另一个是反应的开始阶段, 在强酸性条件下, TTIP 的水解被抑制.

介孔结构的形成可用 $S^+X^-I^{+[8]}(S^+=CTA^+, X^-=Cl^-, I^+=Si(OH)_x^{(4-x)+}$ 或 $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$) 机理来说明, TEOS 的水解产物 $Si(OH)_x^{(4-x)+}$ 与阳离子表面活性剂 CTA⁺ 部分通过 Cl⁻ 作为媒介自组装构成介孔骨架. 随着温度的上升, 尿素水解, 体系的 pH 值上升, TTIP 开始水解, 水解产物与 TEOS 的水解产物在介孔模板上缩合和沉积, 从而形成 TiO₂-SiO₂ 复合氧化物介孔材料.

3.2 介孔 TiO₂-SiO₂ 的结构

图 1 是 540°C 焙烧 4h 的不同 Ti/Si 摩尔比的 TiO₂-SiO₂ 介孔复合材料的 XRD 图谱. 由图可见, 当 Ti/Si 摩尔比较小时, 没有 TiO₂ 的衍射峰出现, 只在 $15^\circ \sim 35^\circ$ 出现由无定型的 SiO₂ 引起的宽峰. 随着 Ti 含量的增大, TiO₂ 锐钛矿 (101) 面衍射峰从无到有, 强度逐渐增强. 这可能由于 Ti 的含量较小时, TiO₂ 均匀分散在 SiO₂ 中并与 Si 以 Si-O-Ti 的形式一起构成介孔骨架. 随着 Ti 含量的增大, Ti 在骨架中逐渐达到饱和, 部分 TiO₂ 团聚析出, 从而出现 TiO₂ 的衍射峰. 由 Scherrer 公式, Ti/Si 摩尔比为 0.5、1 和 2 的 TiO₂-SiO₂ 介孔复合材料中, TiO₂ 的晶粒尺寸分别为 8.0、9.2 和 10.5nm, 可见材料中无定型的 SiO₂ 抑制了

TiO₂ 晶粒的长大.

图 2 是 TiO₂-SiO₂ 复合材料的 FTIR 谱, 1090、808 和 472cm⁻¹ 的吸收峰分别对应于 Si-O-Si 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动^[9], 949cm⁻¹ 处的吸收峰是由 Si-O-Ti 引起的. 570~800cm⁻¹ 处的宽吸收带是由 TiO₂ 的本体引起的, 当 Ti 含量较少时, 吸收峰不明显, 随着 Ti 含量的增加, 强度逐渐增强.

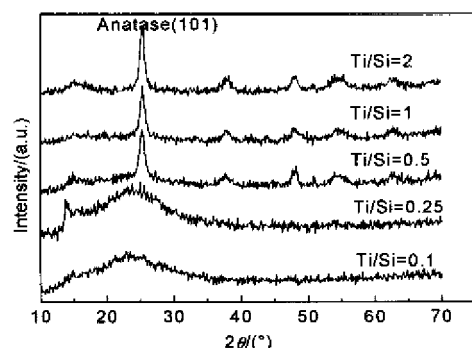


图 1 不同 Ti/Si 摩尔比的 TiO₂-SiO₂ 介孔复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the TiO₂-SiO₂ mesoporous materials

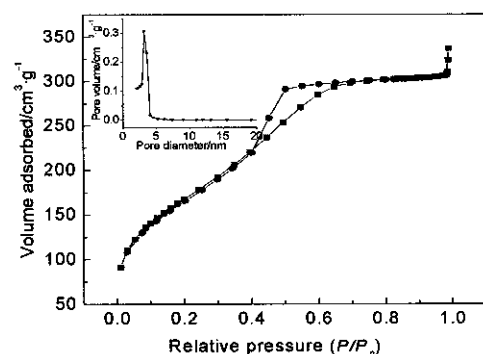


图 3 TiO₂-SiO₂ 材料的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distribution curve (inset) for the TiO₂-SiO₂ mesoporous material

Molar ratio of Ti/Si is 1:2

纯 TiO₂ 和制备的 TiO₂-SiO₂ 介孔材料的 O1s 的 XPS 能谱如图 4 所示. 在纯 TiO₂ 的 O1s 能谱图上, 只在 529.5eV 有一个峰, 对应着 TiO₂ 的 O1s 电子结合能. 而 TiO₂-SiO₂ 的 O1s 谱图较纯 TiO₂ 复杂, 可以拟合为三个峰, 对应的电子结合能为 533eV(峰 1)、532.2eV(峰 2) 和 529.7eV(峰 3), 说明 TiO₂-SiO₂ 中氧元素的存在状态有三种: 分别是 Si-O-Si (533eV)、Si-O-Ti (532.2eV) 和 Ti-O-Ti (529.7eV).

3.3 催化剂的光催化活性

材料的光催化活性由甲基橙溶液的光催化降解来评价. 图 5 是制备的 Ti/Si 摩尔比为 0.5 的介孔 TiO₂-SiO₂ 和 P25 (25nm, 50m²/g, Degussa Co.) 纳米 TiO₂ 光催化降解甲基橙溶液

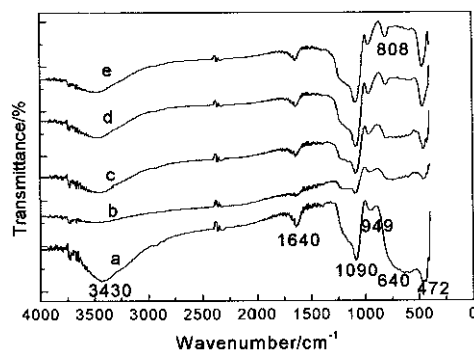


图 2 TiO₂-SiO₂ 介孔复合材料的 FTIR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of the mesoporous TiO₂-SiO₂ with different molar ratio of TiO₂ to SiO₂ (a) 2; (b) 1; (c) 0.5; (d) 0.25; (e) 0.1

图 3 是 540℃ 焙烧 4h 的 Ti/Si 摩尔比为 0.5 的 TiO₂-SiO₂ 复合材料的低温氮气吸附-脱附曲线, 属于第 IV 类吸附, 这是介孔材料的特征吸附类型. BET 方法计算出的比表面积为 609m²/g, BJH 模型处理得到平均孔径为 3.2nm. 通常, 复合材料的比表面积和孔径随着 Ti 含量的增加而减小, 但 Ti/Si 比对 TiO₂-SiO₂ 介孔材料的比表面积和孔径分布的影响与许多因素有关. Kosuge^[10] 的研究表明当 Ti 含量在 15mol% 以下时, Ti 是以分离的 Ti-O-Si 键结合在介孔骨架上的, 随着 Ti 含量增大, 介孔结构变为微孔结构, 同时比表面积增大. Grieken^[11] 的研究表明, Ti/Si 比对不同介孔结构的复合材料的影响也是不同的.

的降解曲线. 由图可见, 介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物的光催化性能优于 P25. 这是由于在介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 材料中, TiO_2 纳米晶具有更小的粒径 (由 Scherrer 公式估算为 8.0nm), 一般认为粒径 $<10\text{nm}$ 的粒子表现出显著的量子尺寸效应, 因而具有更高的光催化活性; 另一方面复合氧化物催化剂具有大的比表面积, 从而有利于对甲基橙的吸附, 而甲基橙在催化剂表面的吸附是光催化降解的前提条件. 此外, 在光催化实验中, 是以 TiO_2 作为催化剂的有效成分来确定催化剂用量的, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料催化剂的用量 $>$ P25 纳米 TiO_2 催化剂, 这也造成了在反应的开始阶段, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料催化剂的脱色效率会更高.

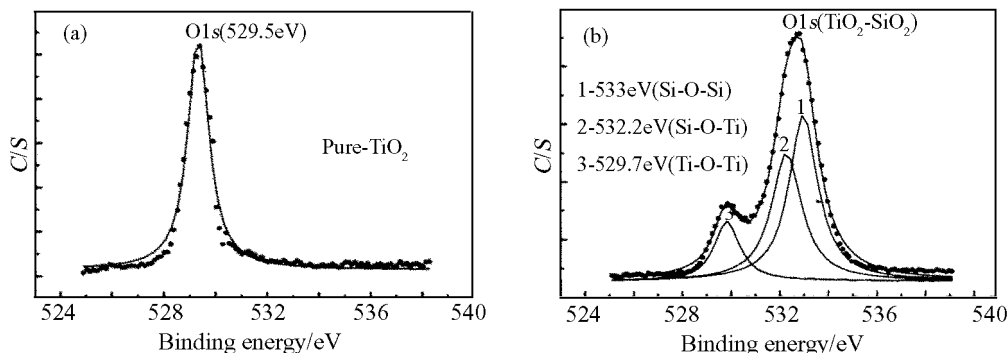


图 4 纯 TiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 介孔材料的 O1s XPS 能谱图

Fig. 4 XPS spectra of pure TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ samples

(a) O1s (295.5eV) line of TiO_2 ; (b) Peak 1 shows the O1s (533eV) line of Si-O-Si; Peak 2 shows the O1s (532.2eV) line of Si-O-Ti; Peak 3 shows the O1s (529.7eV) line of Ti-O-Ti

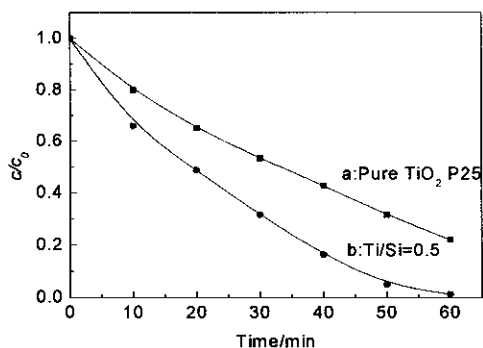


图 5 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Ti/Si=0.5) 和 P25 光催化降解甲基橙溶液的曲线

Fig. 5 Photocatalytic performance of the titania-silica mixed metal oxide mesoporous material and pure P25 nanometer TiO_2 particles

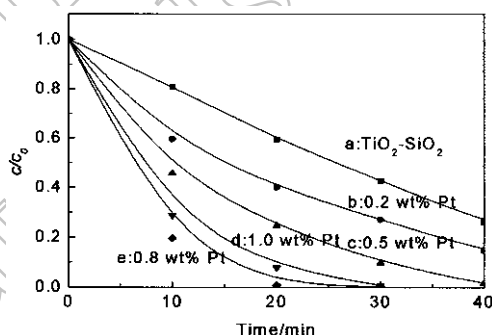


图 6 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 和不同载铂量的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 光催化降解甲基橙溶液曲线

Fig. 6 Photocatalytic performance of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mesoporous material and $\text{Pt/TiO}_2\text{-SiO}_2$ with different platinum loading

图 6 是 Ti/Si 摩尔比为 0.5 的复合材料在沉积不同 Pt 含量的催化剂降解甲基橙溶液的降解曲线, 当 Pt 的沉积量在 0.8wt% 以下时, 光催化活性随着 Pt 沉积量的增加而提高, 当沉积量进一步增加时, 光催化活性反而下降, 可见 Pt 的沉积量有一个最佳值. 当铂的负载量过高时, 铂在二氧化钛表面形成团聚体, 吸收和散射紫外和可见光的作用也会增大而使 TiO_2 对光的利用率降低^[12], 使部分二氧化钛得不到光的有效激发, 从而降低了光催化活性.

4 结论

以改进的均匀沉淀法, 通过控制 pH 值调控 TEOS 和 TTIP 的水解速度, 一步合成了介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料. 材料具有杂乱堆积的介孔结构、窄的孔径分布和大的比表面积, 无定型的 SiO_2 抑制了 TiO_2 纳米晶的长大. 光催化结果表明: 制备的介孔复合材料具有良好的光催化活性, 其中以 Ti/Si 摩尔比为 0.5 的复合材料光催化活性最佳; 在材料表面沉积适量的 Pt, 大大提高了材料的光催化活性.

参考文献

- [1] Honda K, Fujishima A. *Nature*, 1972, **238**: 37–38.
- [2] Arabatzis I M, Stergiopoulos T, Bernard M C, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **42** (2): 187–201.
- [3] Lucia L A, Dahm A. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, **43** (25): 7996–8000.
- [4] Zheng Shan, Gao Lian, Zhang Qing-Hong, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2000, **10** (3): 723–727.
- [5] 张文华, 施剑林, 陈航榕, 等 (ZHANG Wen-Hua, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (1): 87–92.
- [6] 席红安, 方能虎, 李中凯, 等. 化学学报, 2002, **60** (12): 2124–2128.
- [7] Kim Moo-Jin, Chang Soo-Hyun, Choi Jung-Sik, *et al.* *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2004, **82** (1): 27–32.
- [8] Tanev P T, Pinnavaia T J. *Science*, 1995, **267** (10): 865–867.
- [9] Liu Z, Davis R J. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** (4): 1253–1261.
- [10] Kosuge K, Singh P S. *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103** (18): 3563–3569.
- [11] Grieken R V, Aguado J, López-Muñoz M J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, **148**: 315–322.
- [12] 张青红, 高 濂. 化学学报, 2005, **63** (1): 65–70.

Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Mesoporous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Composite Doped with Platinum

ZHANG Feng¹, ZHANG Xin²

(1. Material Department of Yan Cheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China; 2. Chemistry Department of Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Titania-silica mesoporous materials were synthesized by the improved homogeneous precipitation method with tetraethyl silicate and titanium isopropoxide as precursors and CTAB as the structure-directing agent. The materials were characterized by XRD, FT-IR, XPS, nitrogen sorption and so on. The mesoporous composite with Ti/Si molar ratio of 1/2 shows a narrow distributing pore diameter and large special surface area of $609\text{m}^2/\text{g}$. Compared with pure nano- TiO_2 particles at the same titania loading, the composite exhibits higher photocatalytic activity in the degradation of methyl orange. The photocatalytic activity is greatly improved by doping platinum with an appropriate loading.

Key words Pt/ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$; homogeneous precipitation method; mesoporous material; photocatalysis