

多孔 SiO₂ 与 TiO₂ 复合纳米材料的制备及光催化性能

康传红, 郭桐, 井立强, 崔虎成, 周佳, 付宏刚

(黑龙江大学 化学化工与材料学院 物理化学实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 在溶胶-水热法所合成的锐钛矿相 TiO₂ 纳米晶基础上, 利用模板剂调制的 SiO₂ 溶胶进一步合成了多孔 SiO₂ 与 TiO₂ 复合纳米粒子, 重点研究了复合 SiO₂ 对纳米锐钛矿相 TiO₂ 热稳定性及光催化活性的影响. 结果表明, 复合 SiO₂ 提高了纳米锐钛矿相 TiO₂ 的热稳定性, 经过 900℃ 热处理后的 TiO₂ 仍然具有以锐钛矿相为主的相组成. 在光催化降解罗丹明 B 实验过程中, 经过高温热处理的复合纳米材料表现出优于 Degussa P25 TiO₂ 的活性, 这主要与其锐钛矿相结晶度提高和具有较大比表面积等有关.

关键词: TiO₂; 多孔 SiO₂; 复合纳米材料; 光催化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Porous SiO₂-TiO₂ Nanocomposites and Their Photocatalytic Activity

KANG Chuan-Hong, GUO Tong, JING Li-Qiang, CUI Hu-Cheng, ZHOU Jia, FU Hong-Gang

(The Laboratory of Physical Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Porous SiO₂-TiO₂ nanocomposites were synthesized by utilizing TiO₂ nanopartilces obtained by a sol-gel method, followed by an impregnation process with F127 modified SiO₂ sol. The resulting samples were characterized by XRD, BET, TEM, N₂ adsorption-desorption, UV-Vis DRS spectra and FT-IR spectra, and their photocatalytic activities were also evaluated by degrading RhB solution under illumination. The effects of the SiO₂ on the thermal stability and photocatalytic activity of anatase nanoparticles were mainly investigated. The results show that the SiO₂ can greatly enhance the thermal stability of TiO₂ crystallinities, even having a principal anatase phase composition after heat-treated at 900℃, and make TiO₂ maintain a small crystallite size. The large surface area of the resulting SiO₂-TiO₂ nanocomposites is attributed to the small crystallite size and porous SiO₂. During the processes of photocatalytic degradation RhB, all the as-prepared SiO₂-TiO₂ nanocomposites by thermal treatment at high temperature exhibit higher activity than Degussa P-25 TiO₂. The high activity is attributed to the high anatase crystallinity and the large surface area.

Key words: TiO₂; porous SiO₂; nanocomposite; photocatalysis

纳米 TiO₂ 是一种重要的无机半导体功能材料, 具有独特的催化、电学、光学以及光化学等性能而引起人们广泛的关注^[1-3], 又由于其稳定的化学性质、强氧化还原性、抗光腐蚀性、无毒、成本低等优点而成为比较理想的光催化剂之一^[4-6]. TiO₂ 光催化氧化技术有望成为新一代的高效、节能、环保的污染防治技术^[7], 但因其带隙能(3.2eV)较高而导致对太阳能利用率较低, 并且自身量子效率较低, 从而限制了 TiO₂ 光催化氧化技术的实用化. 除此以外大比表面积的纳

米 TiO₂ 光催化剂往往对应着较低的锐钛矿相结晶度, 限制了光催化活性的提高. 因此, 研发具有高结晶度和大比表面积的纳米锐钛矿相 TiO₂ 光催化剂非常有意义, 其活性有望得到显著改善.

利用与 SiO₂ 复合^[8,9], 或者通过负载在介孔 SBA-15 SiO₂^[10] 上, 可提高纳米 TiO₂ 的光催化活性, 其活性提高主要与比表面积增加有关, 而活性却很难超过 Degussa P25. 但是, 通过利用 SiO₂ 溶胶后续处理 TiO₂ 纳米晶而设计合成复合纳米光催化剂的研究很

收稿日期: 2008-06-03, 收到修改稿日期: 2008-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(20501007); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-070259); 教育部重点项目(207027); 黑龙江省杰出青年基金(JC200701)

作者简介: 康传红(1966-), 博士研究生, 教授. 通讯联系人: 井立强, 教授. E-mail: Jinglq@hlju.edu.cn

少报道.而多孔结构的存在不仅有利于比表面积的增加,而且也有利于 TiO_2 光学吸收. TiO_2 锐钛矿向金红石相转变是由团聚的锐钛矿粒子内部界面开始的,随着热处理温度升高,逐渐从内部向外部扩展,直至表面^[11].因此表面 SiO_2 的存在可能阻碍锐钛矿纳米晶的团聚,进而提高其相转变温度.

在本研究中,主要基于纳米锐钛矿 TiO_2 的相变机制,通过多孔 SiO_2 的表面修饰而实现高结晶度、大比表面积的高活性纳米 TiO_2 光催化剂的设计合成.

1 实验部分

1.1 材料合成

首先,通过溶胶-水热法合成了 TiO_2 纳米粒子^[5].在剧烈搅拌下将 5mL 钛酸四丁酯和 5mL 无水乙醇的均匀混合液缓慢地滴加到 20mL 无水乙醇、5mL 水和 1mL 浓硝酸的混合液中进行水解,再继续搅拌 1h 后,可得到淡黄色的 TiO_2 溶胶.将 30mL 溶胶转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 160℃ 下水热 6h,自然冷却至室温,并倒掉上层清液即得到淡黄色的膏状 TiO_2 .接着将膏状 TiO_2 在 100℃ 下干燥并在 550℃ 下焙烧 2h,研磨后得到的纳米 TiO_2 粉末分别标记为 T100 和 T550.其次,以 F-127 为非离子表面活性剂,正硅酸乙酯为硅源,制得介孔 SBA-16 SiO_2 前驱溶胶^[12],这将使 SiO_2 具有多孔结构.按照正硅酸乙酯、F127、HCl、 H_2O 和无水乙醇的摩尔比为 $1:7.14 \times 10^{-3}:3 \times 10^{-2}:2.8:(21.74 \sim 43.48)$ 混合,在 70℃ 条件下搅拌 1h 后即可得到溶胶.最后,将与 TiO_2 质量百分比为 2% 的 SiO_2 溶胶加入到淡黄色的膏状 TiO_2 中,搅拌 1h 后,在 70℃ 恒温条件下将水分蒸干,然后在 100℃ 下干燥.最后分别在 700、800 和 900℃ 条件下焙烧 2h,即可得到 SiO_2 - TiO_2 复合纳米材料,分别标记为 ST700、ST800 和 ST900.

1.2 材料表征

使用日本理学公司生产的 D/max-III B 型 X 射线衍射仪对样品的晶相组成等进行测试,测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),管电压 40kV,管电流 30mA;利用中国生产的 ST-2000 型比表面积测定仪对样品的比表面积进行测试;利用 Micromeritics ASAP 2020M 系统测试样品的氮气吸附脱附等温线及 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布;利用美国 PE 公司生产的 Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪记录样品的红外光谱;采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪对样品进行了漫反射光谱测试,并用 BaSO_4 作为参考.

1.3 光催化性能测试

以罗丹明 B 的光催化降解实验来评估 TiO_2 样品的光催化活性,未检测降解的中间产物,方法见文献[13].光催化降解实验是在 100mL 的玻璃烧杯中进行的.光源为 150 W 氙灯,反应器距光源 10cm,反应物罗丹明 B 的起始浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.在 50mL 罗丹明 B 水溶液中加入 0.1g 样品后,在搅拌条件下暗光保持 25min 后,开始光照计时,或暗光计时,1h 后分别取样,离心处理,然后利用日本岛津 UV-2550 型紫外光谱仪分析两种情况下溶液中罗丹明 B 的浓度^[13].用以下公式计算光催化降解率: $\eta = [(C_0 - C_t) - (C_0 - C_d)]/C_0 = (C_d - C_t)/C_0$,其中 η 为光催化降解率, C_0 、 C_t 和 C_d 分别为原始的、光照 1h 后的和暗光吸附 1h 后的罗丹明 B 水溶液的浓度.已扣除了暗吸附对光催化降解的影响.

2 结果与讨论

2.1 晶相组成、形态和比表面积

在 $2\theta = 25.28^\circ$ 、 27.4° 处的衍射峰为锐钛矿相 (101) 面和金红石相 (110) 面的特征峰.利用锐钛矿和金红石相的质量因子比值 (1.265) 和谢乐公式以及特征衍射峰强度,可估算晶相组成和微晶尺寸^[14].图 1 是不同样品的 XRD 图谱,而相应的晶相组成和微晶尺寸等列在表 1.从图可见,100℃ 干燥过的 TiO_2 为锐钛矿相,衍射峰强度较弱,半高宽值较大,表明结晶度较差.当热处理温度为 550℃ 时,锐钛矿相 (101) 面衍射峰强度增强,半高宽值减小,说明结晶逐渐完好、微晶逐渐长大,并且伴有少量金红石相.

与 TiO_2 相比, SiO_2 - TiO_2 复合纳米材料有着较高的锐钛矿相热稳定性.随着热处理温度升高,样品锐钛矿相的结晶度逐渐增强.在较高温度 ($>550^\circ\text{C}$) 热处理的样品主要是锐钛矿相,甚至在 900℃ 下仍然含有 94.7% 的锐钛矿相.这充分说明 SiO_2 复合能够

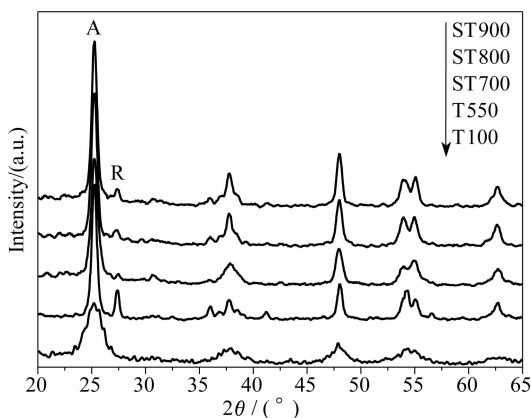


图1 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

显著地抑制 TiO₂ 由锐钛矿向金红石相的转变. 此外, 在 $2\theta = 31^\circ$ 处有一微弱衍射峰, 这个峰归属于板钛矿相, 说明锐钛矿、金红石和板钛矿三相共存, 而这种三相混合的结构有可能提高样品的光催化活性^[3]. 由表 1 可知, 随着热处理温度升高, 锐钛矿微晶尺寸变化较小, 说明 SiO₂ 表面复合抑制了锐钛矿微晶长大.

从图 2 可见, 复合纳米粒子表现出大约为 30 ~ 50nm 的粒子尺寸, 而单个粒子是由多个粒径约为 5nm 的小粒子聚集而成的, 并表现出一定的多孔特征. 小粒子的聚集是 SiO₂ 使 TiO₂ 微晶胶连在一起的结果. 图 3 是样品 ST800 的氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线, 可见此样品表现出一定的介孔吸附特性. 说明在纳米 TiO₂ 表面的 SiO₂ 上存在尺寸约为 2.5nm 的介孔, 而尺寸为 7.5nm 的介孔是由复合纳米粒子堆积而引起的. 小的微晶尺寸和 SiO₂ 的多孔结构使样品具有大的比表面积, 经过 800℃ 热处理后的样品比表面积仍然保持 60m² · g⁻¹ 以上. 但是 900℃ 热处理后的样品, 比表面积明显下降, 这可能是因为粒子长大, 表面 SiO₂ 的孔结构塌陷等造成的.

2.2 锐钛矿相热稳定性提高机制

从图 4 可以看出, 所有样品在小于 400nm 范围内表现出较强的光学吸收, 这主要是由于 TiO₂ 的带跃迁引起的^[15]. 随着热处理温度升高, SiO₂-TiO₂ 样品光谱吸收带发生红移, 但红移幅度较小, 这主要是因为

表 1 不同样品的 XRD 数据和比表面积
Table 1 XRD data and BET surface area of different samples

TiO ₂ sample	Crystal phase		Anatase crystallite size/nm	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)
	A/%	R/%		
T100	100.0	0	5	144.8
T550	85.5	14.5	15	68.6
ST700	97.1	2.9	7	97.7
ST800	95.8	4.2	12	60.9
ST900	94.7	5.3	13	34.3

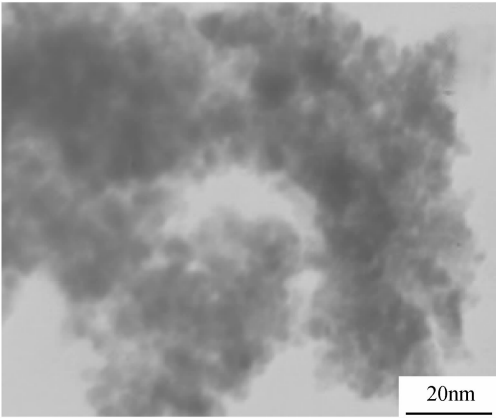


图 2 样品 ST700 的 TEM 照片
Fig. 2 TEM image of sample ST700

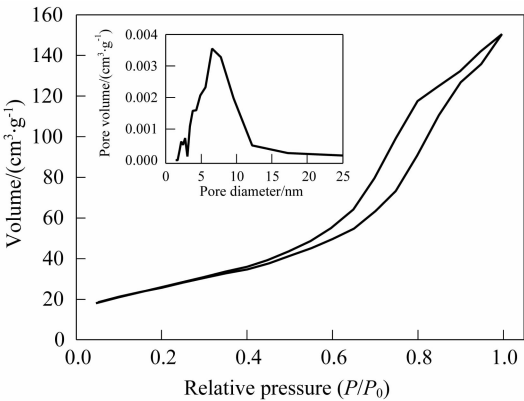


图 3 样品 ST800 的氮气吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布曲线
Fig. 3 N₂ absorption isotherms and the corresponding BJH pore size distribution curve of the sample ST800

随着温度升高微晶长大缓慢和金红石相量变化较小. 另外, 样品 T550 与 ST900 的光学吸收曲线几乎重叠, 这主要与它们具有类似的相组成有关, 同时也说明 SiO₂ 复合显著地提高了锐钛矿相的热稳定性.

图 5 为样品 T550 和 ST700 的 IR 光谱图. 在 400 ~ 800cm⁻¹ 处的 IR 吸收带是由 TiO₂ 中的 Ti—O 键振动引起的^[16]. 约在 1630 和 3340cm⁻¹ 处出现的 IR 峰为表面 OH 基团和样品表面吸附水的振动峰^[17-19]. 理论上可以把 TiO₂ 和 SiO₂ 之间的相互作用分为两种形式: 物理吸附(弱的 Vander waals 力)和化学键结合(Ti—O—Si 键的形成). 一般认为红外光谱中 930 ~ 970cm⁻¹ 的 IR 吸收可以归属为 Ti—O—Si 键的伸缩振动特征吸收峰^[20], 但在图 5 中却没有出现此类吸收峰, 说明 TiO₂ 和 SiO₂ 之间没有发生化学键合作用. 约在 1050cm⁻¹ 处的 IR 吸收带是由 SiO₂ 中 Si—O—Si 键振动而引起的, 这与利用溶胶-凝胶技术而制备的 SiO₂-TiO₂ 复合纳米粒子的结果是一致的^[21]. 结合 TEM 结果, 说明 SiO₂ 已经复合在纳米 TiO₂ 的表面. 值得注意的是, 经过 700℃ 热处理的复合纳米样品仍然具有一定的表面羟基, 这是有利于光催化反应的.

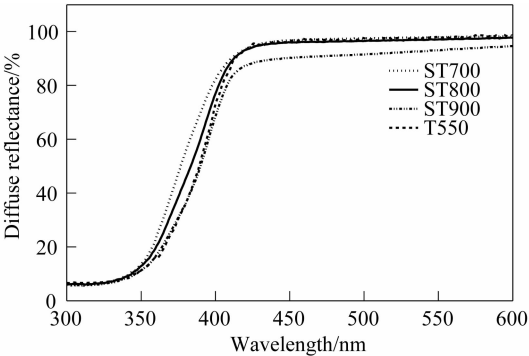


图 4 不同样品的漫反射光谱
Fig. 4 DRS spectra of different samples

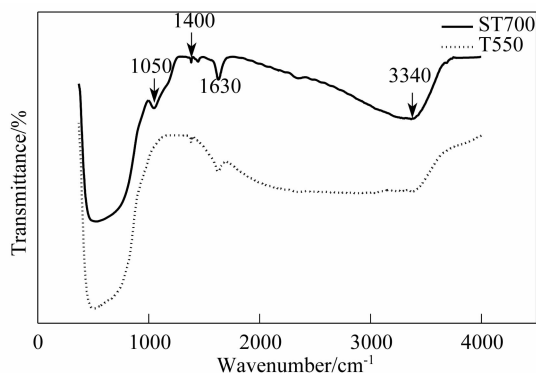


图5 T550 和 ST700 样品的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of the samples T550 and ST700

此外,在 1400cm^{-1} 处的 IR 吸收峰是由稀释剂溴化钾引起的。

根据缺陷促进相变机制,可通过引入杂质来改变 TiO_2 的相转变温度. 例如,引入 CuO 可以促进相转变,而引入 Nb_2O_5 却可以抑制相转变,这些可以分别从增加和减少氧空位缺陷量的角度来解释^[22]. 磷酸和硫酸等的引入能够明显地提高锐钛矿的热稳定性,主要是因为二者通过二齿螯合能够稳定地与 TiO_2 连接,从而在热处理过程中有效地抑制表面离子传输^[23]. TiO_2 与 SiO_2 之间的化学键合作用也能够阻止离子传输与扩散,从而提高 TiO_2 相转变温度^[24]. 而在本实验中, SiO_2 与 TiO_2 之间是物理结合的. 但是,既然 TiO_2 锐钛矿向金红石的相转变是由团聚的锐钛矿粒子内部界面开始的^[11],这样可以推测多孔 SiO_2 的存在可能阻碍了锐钛矿相 TiO_2 纳米晶的聚集、接触,并抑制微晶的生长,进而提高了 TiO_2 的相转变温度,并有利于保持较大的比表面积。

2.3 光催化活性评估

图 6 反映了光催化降解罗丹明 B 水溶液过程中不同样品的光催化活性. 从图中可以看出样品 T100 表现出一定的光催化活性,当热处理温度为 550°C 时, TiO_2 的光催化活性有所提高,这与锐钛矿的结晶度提高和混晶相组成有关^[5]. 值得注意的是,经过高温热处理的 SiO_2 - TiO_2 复合纳米材料均表现出超过 Degussa P25 的光催化活性。

鉴于前面表征结果,可从两方面解释 SiO_2 - TiO_2 样品高的光催化活性,一是高的锐钛矿热稳定性,所获得的复合纳米材料具有高的锐钛矿结晶度,从而有利于光生电荷分离. 同时两相、甚至三相的混晶相组成也是有利于电荷的分离;二是大的比表面积有利于污染物的吸附. 小的粒径尺寸也有助于光生空穴保持较高的氧化能力. 此外,高温热处理后仍然保持一定量的表面羟基,这也有利于对光生空穴的捕获,进一步产生羟基自由基而促进光催化反应. 900°C 热处理

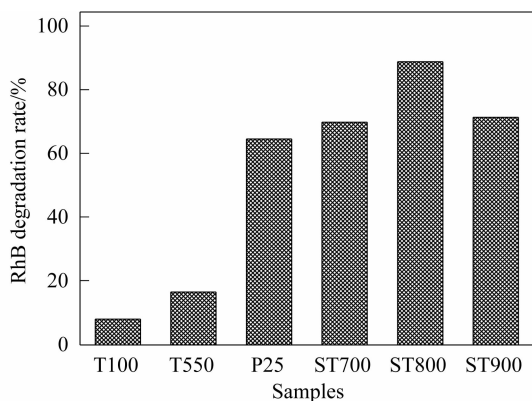


图6 不同样品的 RhB 光催化降解率

Fig. 6 Photocatalytic degradation rate of Rhodamine B of different samples

的样品光催化活性比 800°C 的有所降低,主要是由于 900°C 处理的样品比表面积显著下降导致的. 为了进一步提高锐钛矿纳米晶的热稳定性,可以进一步提高复合 SiO_2 的用量,不过初步实验结果表明,复合纳米材料的光催化活性并没有显著提高,甚至下降. 这主要是因为太多的多孔 SiO_2 的存在可能影响样品中 TiO_2 对光的有效吸收及对有机污染物的直接吸附。

3 结论

通过多孔 SiO_2 的表面复合,实现了高活性纳米 TiO_2 光催化剂的设计合成. 复合纳米粒子光催化活性高主要与其高的锐钛矿相热稳定性和大的比表面积有关. 复合在纳米锐钛矿相 TiO_2 表面的多孔 SiO_2 有效地抑制了 TiO_2 纳米晶的直接接触,进而显著提高了锐钛矿相的热稳定性. 而热稳定性的提高有利于纳米 TiO_2 的晶化,从而有利于光生电荷分离. 小的 TiO_2 微晶尺寸和多孔的 SiO_2 使复合纳米粒子表现出较大的比表面积. 此外,经过高温热处理的复合纳米样品仍然含有一定量的表面羟基,这也有利于光催化反应进行。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**(5358):37-38.
- [2] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, 1993, **93**(1):341-367.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1):69-96.
- [4] Pruden A L, Ollis D F. *J. Catal.*, 1983, **82**(2):418-423.
- [5] 井立强, 孙志华, 王百齐, 等 (JING Li-Qiang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(4):789-794.
- [6] Carp O, Huisman C L, Reller A. *J. Solid State Chem.*, 2004, **32**(1-2):33-177.
- [7] Linsebigler L A, Lu G, Yates J T. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **95**(3):725-758.

- [8] 蒲玉英, 方建章, 彭 峰, 等. 无机化学, 2007, **23**(6):1045-1050.
- [9] Hu C, Wang Y Z, Tang H X. *Appl. Catal. B*, 2001, **30**(3-4): 277-285.
- [10] Yang J, Zhang J, Zhu L, *et al.* *J. Hazar. Mater.*, 2006, **B137**(2):952-958.
- [11] Zhang J, Li M, Feng Z, *et al.* *J. Phys. Chem., B*, 2006, **110**(2):927-935.
- [12] Shi K Y, Chi Y J, Yu H T, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(7):2546-2551.
- [13] Li S D, Jing L Q, Fu W, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2007, **42**(2): 203-212.
- [14] Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl. Catal. B*, 2000, **26**(3):207-215.
- [15] Gao X, Wachs I E. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(6):1261-1268.
- [16] Jing L Q, Fu H G, Wang B Q, *et al.* *Appl. Catal. B*, 2006, **62**(3-4): 282-291.
- [17] Rubio J, Oteo J L, Villegas M. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**(7):643-652.
- [18] Cheng P, Qiu J, Gu M. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(29):3751-3755.
- [19] Lee D W, Ihm S K, Lee K H. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(17): 4461-4467.
- [20] Cheng P, Zheng M, Jin Y, *et al.* *Mater. Lett.*, 2003, **57**(20): 2989-2994.
- [21] Jung K Y, Park S B. *Appl. Catal. B*, 2000, **25**(4):249-256.
- [22] Shannon R D, Pask J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, **48**(1):391-396.
- [23] Criado J, Real C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1983, **79**(10):2765-2769.
- [24] Hirano M, Ota K, Iwata H. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(19):3725-3732.