

TiO₂/SiO₂ 的制备及其光催化性能

王 森 林

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 采用溶胶-凝胶法制得 SiO₂ 胶体, 并将其与锐钛型 TiO₂ 微粒复合制得 TiO₂/SiO₂ 催化剂. 用透射电镜(TEM)观察表面形貌, 用红外光谱(IR)和 X-射线衍射(XRD)表征其结构. 以敌敌畏溶液等为体系, 考察了 TiO₂/SiO₂ 的催化性能, 同时与单一的锐钛型 TiO₂ 作对比. 结果表明, TiO₂/SiO₂ 具有比 TiO₂ 更强的光催化性能.

关键词 TiO₂/SiO₂, 溶胶-凝胶法, 光催化降解, 敌敌畏

中图分类号 O 643.36 O 614.41⁺ 1.62 O 613.862

文献标识码 A

目前, 半导体光催化剂降解有机物, 已在水处理方面得到较深入的研究. 二氧化钛既具有较高的光催化活性、抗光腐蚀, 而且还具有便宜、易得、在酸碱条件难溶、对光稳定、无毒等特点. 因此, TiO₂ 已成为一种重要的、有应用前景的光催化剂^[1~2]. 但是, 由于 TiO₂ 粉末存在易聚集、易失活、较难回收和再利用等特点, 严重限制了 TiO₂ 的应用发展. 克服这一缺点的有效办法是制备复合光催化剂, 进而提高其催化性能^[1~3]. 本实验应用锐钛型 TiO₂ 微粒与胶体 SiO₂ 的直接复合. 结果表明, TiO₂/SiO₂ 复合光催化剂, 具有优于锐钛型 TiO₂ 的光催化活性; 同时, 它克服了 TiO₂ 存在的缺点, 而具有更好的应用前景.

1 实验内容

1.1 TiO₂/SiO₂ 制备

用 250 mL 的容量瓶配制 0.8 mol · L⁻¹ 水玻璃溶液, 在 (25 ± 1) °C 下将 100 mL 的 0.8 mol · L⁻¹ 水玻璃溶液和 5.1 mL 的乙酸乙酯混合. 然后, 加入少量稀硫酸(1.0 mol · L⁻¹), 充分搅拌, 随着乙酸乙酯水解反应的进行, 硅酸盐发生聚合反应生成溶胶并经聚集转化为凝胶. 在体系生成大部分的溶胶时, 加入 0.8 g 的锐钛型微粒 TiO₂ (50 ~ 200 μm, 天津试剂三厂生产). 连续振荡 24 h, 得到的产物用布氏漏斗进行抽滤、洗涤. 后于红外灯下烘干, 便得到白色的 TiO₂/SiO₂ 粉末, 其摩尔比为 1 : 8.

1.2 TiO₂/SiO₂ 催化剂的表征

(1) 图 1(a) 为 TiO₂ 催化剂的 TEM 图, 可估算 TiO₂ 平均粒径数约为 200 ~ 300 nm. 图 1(b) 为 TiO₂/SiO₂ 复合催化剂的 TEM 图. 图中小颗粒为 SiO₂, 其平均粒径约为 20 ~ 30 nm; 大

颗粒为 TiO_2 . TiO_2 微粒被 SiO_2 粒子所分散. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂经光催化降解敌敌畏形貌

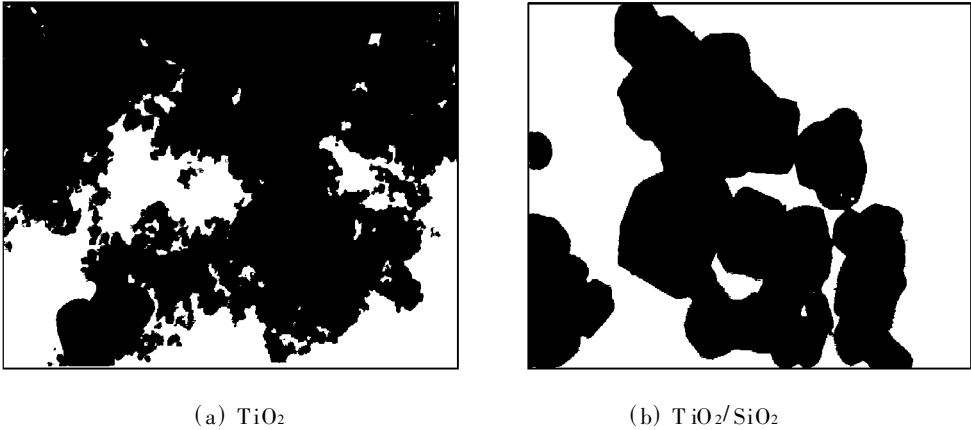


图 1 催化剂的 TEM 图

未发生改变, 其 TEM 图(从略). (2) 图 2 为 SiO_2 和 TiO_2 及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 图. 从图 2 可见, $1\,104.6\,\text{cm}^{-1}$, $1\,206.0\,\text{cm}^{-1}$ 是 SiO_2 中 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动谱带; $1\,380.0\,\text{cm}^{-1}$, $1\,402.0\,\text{cm}^{-1}$ 是 TiO_2 中 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的振动谱带. 除此特征吸收峰之外, 还发现 $967\,\text{cm}^{-1}$ 附近出现了新的吸收峰. 经推证它是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的吸收峰. 这说明 TiO_2 和 SiO_2 是通过化学键结合的. (3) 图 3, 4, 5 分别为 SiO_2 , TiO_2 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图. 从图 3, 4, 5 可知, 用本文所述的溶胶-凝胶法

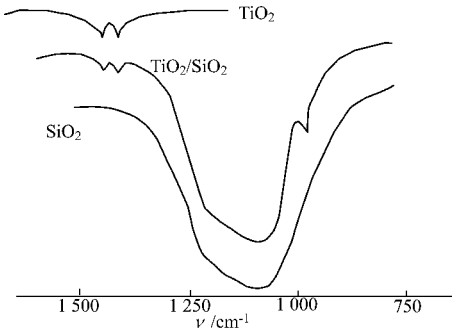


图 2 SiO_2 和 TiO_2 及 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 IR 图

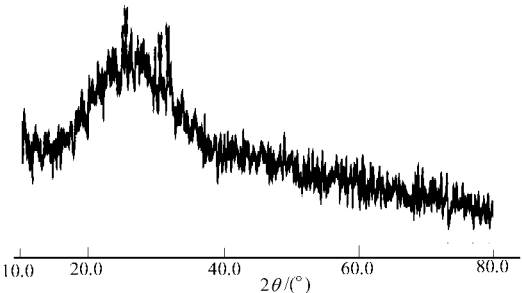


图 3 SiO_2 的 XRD 图

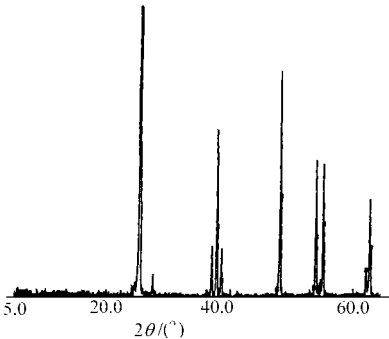


图 4 TiO_2 的 XRD 图

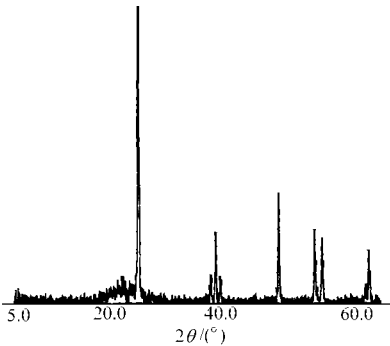


图 5 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图

制得的 SiO_2 为无定形结构, TiO_2 为锐钛型四方晶系. 由 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的 XRD 图可知, 体系中既

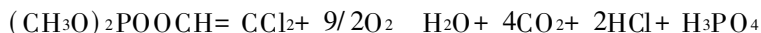
有无定形的 SiO_2 峰(弥散), 又有 TiO_2 峰(尖锐峰). 这是典型的复合体系 XRD 图.

1.3 仪器和药品

XRD 在/MIX-RC 轻靶 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)上进行. 它采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (该实验在厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室进行). IR 图谱在 PE 980 红外光谱仪(西德生产)进行分析. TEM 透射电镜观察微粒形貌. 实验所用试剂均为分析纯.

1.4 光催化实验

在体积分数为 0.01 的 60 mL 的敌敌畏水溶液中, 加入 0.12 g 的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 粉末. 振荡摇匀后, 用压缩空气泵将空气通入上述体系中. 将该体系置于高压汞灯(500 W)箱中间歇照射, 每隔 5 min 测量溶液的电导率, 直至变化稳定为止. 对比实验在体积分数为 0.01 的 60 mL 的敌敌畏溶液中加入 0.0178 g 锐钛型 TiO_2 粉末(已归一化). 其它条件同上. 由文献 [4] 可知, 敌敌畏降解反应.



反应后生成 HCl , H_3PO_4 等电解质. 因此, 随着降解反应的进行电导率增大, 故本文采用电导率测试反应进行程度.

2 结果与讨论

2.1 光催化性能比较

从图 6 催化过程体系电导率(σ) 随时间(t) 的变化可知, 用溶胶-凝胶法制得的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 具有比锐钛型 TiO_2 较好的光催化性能. 本实验所做的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 降解体积分数为 0.01 的敌敌畏的红外光谱(IR) 表明, $1066\sim982\text{ cm}^{-1}$ 为敌敌畏特征吸收峰; 光降解后, 敌敌畏浓度显著下降.

2.2 光催化机理探讨

TiO_2 半导体粒子具有能带结构. 它一般由填满电子的低能带和空的高能导带构成, 价带和导带之间存在禁带. 当用能量等于或大于禁带宽度(也称带隙, TiO_2 的 $E_g=3.2\text{ V}$, 所以光催化所需的入射光最大波长为 387 nm) 的光照射 TiO_2 时, 价带上的电子(e^-) 被激发跃迁至导带. 在价带上产生相应的空穴(h^+), 并在电场作用下分离并迁移到粒子表面. 光生空穴有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 可夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子. 因此, 使原本不吸收光的物质被活化氧化, 光生电子是强还原剂. 根据文献 [1], 降解过程产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$) 是光催化反应的一种主要活性物质. 它对光催化氧化起决定作用. 吸附于催化剂表面的氧及水合悬浮液中的 OH^- , H_2O 等, 均可产生该物质. 氧化作用可以通过表面键合羟基的间接氧化, 即粒子表面捕获空穴氧化, 又

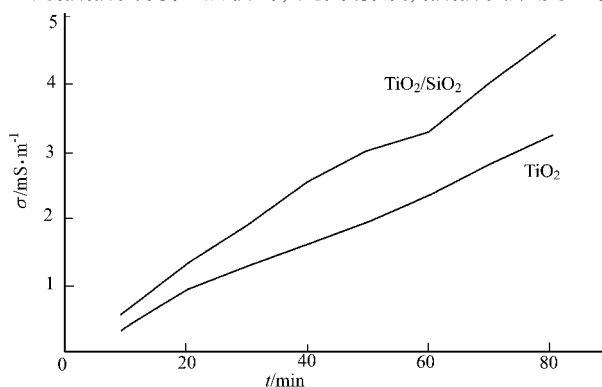


图 6 光催化降解敌敌畏过程电导率随时间的变化

可在粒子内部或颗粒表面经价带空穴直接氧化;或同时起作用,视具体情况有所不同.通气使表面吸附分子氧(电子捕捉剂),它的存在会影响光催化速率和量子产率^[6].

2.3 实验结果

(1) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂比 TiO_2 单一催化剂,在同样条件下的水溶液中光催化降解敌敌畏的催化性能更好.(2) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂中, SiO_2 不仅起载体作用,而且在 TiO_2 与 SiO_2 相交界面存在 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键.提高了催化剂布朗斯特酸性^[1],对 OH^- 吸附能力增强,可使 OH^- 与光生空穴反应生成 OH^\cdot ,即有利于电子-空穴对分离.所以, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 比 TiO_2 光催化能力强.

3 结束语

采用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合催化剂降解有机物,其催化剂颗粒不易聚集、不容易失活.它克服了单一 TiO_2 催化剂的缺点.因此,它受有优良综合催化性能.本研究对开发应用光催化降解有机物废物具有一定指导意义.

参 考 文 献

- 1 Hoffmann M R, Martin S T, Bahnemann D W. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95: 69 ~ 73
- 2 王森林,刘明光,卢雪蓉等.覆盖有 ZnO 薄膜的玻璃基体的化学镀铜[J].材料保护,2000,33(10):9~10
- 3 颜秀菇,李晓红.粉末状与薄膜状 TiO_2 对敌敌畏的光催化降解[J].感光科学与光化学,1999,17(4):330~333
- 4 陈士夫,梁新,陶跃武等.光催化降解磷酸酯类农药的研究[J].感光科学与光化学,2000,18(1):7~11
- 5 王森林,卢雪蓉.微量水对 ZnO 胶体的影响[J].华侨大学学报(自然科学版),2000,21(2):149~152

Preparation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and Its Photocatalytic Performance

Wang Senlin

(College of Mater. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ as a catalyst is prepared by adopting sol-gel process to prepare SiO_2 colloid which is then recombined with anatase type TiO_2 fine grains. Its outside appearance is observed by transmission electron microscope and its structure is characterized by infrared spectrum and X-ray diffraction. Taking dichlorvos solution as the system, the catalytic performance is investigated and compared with that of the single anatase type TiO_2 . As shown by the results, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ has a higher photocatalytic performance than that of TiO_2 .

Keywords $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, sol-gel process, photocatalytic degradation, dichlorvos