

锐钛矿型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物的制备

苑美荣, 任素霞, 郭玉鹏, 赵旭, 刘艳华

(吉林大学 化学学院, 长春 130021)

摘要: 以硅灰石为硅源、硫酸钛为钛源, 在未添加任何表面活性剂的制备条件下得到较高比表面积的多孔锐钛矿型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合氧化物. 反应过程中生成微溶于水的 CaSO_4 , 在复合物孔隙的形成中起重要作用. 利用 XRD, TEM, N_2 吸附和脱附对复合物的微观结构和化学组成进行了表征.

关键词: 二氧化钛; 二氧化硅; 硅灰石; 多孔; 硫酸钙

中图分类号: O614.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5489(2007)05-0857-04

Preparation and Characterization of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composites

YUAN Mei-rong, REN Su-xia, GUO Yu-peng, ZHAO Xu, LIU Yan-hua

(College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: TiO_2 - SiO_2 composites with large specific surface areas (up to $308.6 \text{ m}^2/\text{g}$) were synthesized from wollastonite and titanium sulfate in the absence of any surfactants under finely tuned several experimental conditions. Calcium sulphate, as a faintly soluble substance in water, plays an important role in the formation of pores in the nanocomposites. The microstructure and chemical composition of nanocomposites were characterized by means of X-ray diffractometry, transmission electron microscopy and N_2 adsorption and desorption analysis. The as-prepared titanium dioxide-silicon dioxide nanocomposites with high specific surface areas and well-crystallized anatase contents could be used as an efficient photocatalyst.

Key words: TiO_2 ; SiO_2 ; wollastonite; porous; calcium sulfate

二氧化钛(TiO_2)作为一种重要的光催化剂已应用于水体系和空气中的有机废物降解等许多领域^[1-3]. 由于催化剂的比表面积和晶型对于光降解极为重要, 而纯净的微细粉末会团聚成较大的粒子, 因此不利于光催化剂作用的发挥^[4]. 为了得到较大的比表面积人们尝试了许多方法^[5-9]. 文献[10]报道了多孔钛硅复合氧化物在光催化方面的应用, 但制备过程中用到了大量的表面活性剂, 而且是以有机醇盐作为硅源和钛源. 本文以天然矿物硅灰石为硅源, 无机硫酸钛为钛源, 在不添加任何表面活性剂的条件下, 制备了较高比表面积($308.6 \text{ m}^2/\text{g}$)多孔的锐钛矿型二氧化钛/二氧化硅复合氧化物.

1 实验

1.1 试剂及方法

硫酸钛($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$): 北京化工厂产品, 分析纯; 硅灰石: 商业硅灰石; 蒸馏水: 实验室自制.

称取 1.16 g 325 目硅灰石粉置于 100 mL 一定浓度的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中, 搅拌. 将三颈瓶置于 90°C

收稿日期: 2007-01-10.

作者简介: 苑美荣(1982~), 女, 汉族, 硕士研究生, 从事功能材料物理化学的研究, E-mail: zhong_30@163.com. 联系人: 刘艳华(1974~), 女, 汉族, 博士, 副教授, 从事功能材料物理化学的研究, E-mail: liuyanh@jlu.edu.cn.

基金项目: 吉林大学博硕科研启动基金(批准号: 420010302323).

水浴中,并不断地搅拌,使得钛继续沉积并实现晶化.离心洗涤反应液直至以 BaCl_2 检测无 SO_4^{2-} 为止.将洗涤后的沉淀物于烘箱中在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干得锐钛矿型 TiO_2 /硅灰石复合体.

1.2 分析表征

XRD 的表征在日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 靶,电压 40 kV ,电流 30 mA , $\lambda = 0.154\ 056\text{ nm}$,扫描速度 $4\text{ }^\circ/\text{min}$,步宽 0.05° .TEM 在日本 JEOL 公司 JEM 2000EX 透射电子显微镜上观察测定样品的结构,工作电压为 200 kV ,粉末样品先用乙醇超声分散成悬浮液滴在涂有 Formvar 的铜网上,室温下干燥后再进行分析. N_2 吸附/脱附在液氮中由 Micromeritics ASAP 2010M 分析仪自动完成.实验前,样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下预处理 10 h ,孔分布利用 BJH 方法计算.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射

图 1(A) 是不同阶段产品的 X 射线衍射曲线.实验用硅灰石原样的 XRD 图与 JCPDS27-1064 卡片数据吻合.用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 浸泡 24 h 后所得的产品含有一定结晶水的 CaSO_4 ,表明 CaSiO_3 在酸性 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中与 H^+ 作用使其中的钙溶出,而溶出的 Ca^{2+} 又与溶液中的 SO_4^{2-} 作用生成微溶的 CaSO_4 覆盖在硅灰石表面.将预处理后的产品经过一定温度的晶化,并比较产物反复洗涤前后所得产品的 XRD 谱图(图 1(B)和(C)).由图 1(B)可见,样品中仍然含有大量的 CaSO_4 ,但晶化后产品中已经具备了锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰,而由图 1(C)可见,所有衍射峰都归属于锐钛矿型 TiO_2 的晶面衍射,而且产品衍射峰的半峰宽较大,具有纳米材料 X 射线衍射的特征.当 $2\theta = 25.3^\circ$ 时,用 Scherrer 方程计算衍射峰的半峰宽,复合物中二氧化钛纳米粒子的晶粒度约为 4.2 nm .显然将硅灰石引入体系中有有效地降低了 TiO_2 粒子的团聚,这是因为水解生成 TiO_2 粒子的生长受到反应中生成 CaSO_4 的制约.当 CaSO_4 经过洗涤脱离体系时,体系中的 TiO_2 晶化成锐钛矿型的 TiO_2 这种相对稳定的结构,从而不再引起团聚.

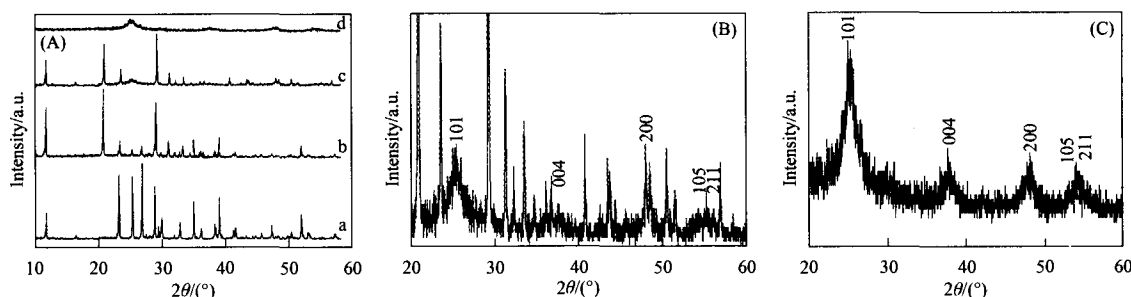
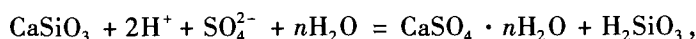


Fig. 1 Powder XRD patterns of samples obtained at different stages (A) and the enlargements of c (B) and d (C)

a. Wollastonite; b. sample after pretreatment; c. composite without washing carefully; d. result sample of composite.

2.2 透射电镜

图 2 为复合物的透射电子显微镜照片,图 2 中的插图为所得复合物的电子衍射图,表明复合物中的 TiO_2 纳米粒子是以多晶相的锐钛矿型 TiO_2 的形式存在,这一结果与 XRD 结果一致.由图 2 可知,复合物中的粒子尺寸不超过 10 nm ,而且复合物的结构较疏松,有明显的孔隙.这是因为在酸性 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中硅灰石会发生如下反应:



从而使硅灰石的结构发生明显变化.随后钛和硅同时沉积,硅的存在使得 TiO_2 粒子之间的团聚减少,而微溶的含有一定结晶水的硫酸钙在洗涤前占有一定的位置,洗涤后使得复合物具有一定的孔隙,且结构比较疏松.

2.3 N_2 吸附脱附实验

图 3 为锐钛矿型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物的 N_2 吸附-脱附等温线.用 BET 方法计算得到的复合物比表面积达到了 $308.6\text{ m}^2/\text{g}$.在等温线中,当相对压力 $p/p_0 > 0.3$ 时,曲线上有明显的滞后环,表明最终产品

中的孔是介孔. 根据 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算得到了产品的孔分布曲线(图4). 孔分布相对比较集中, 平均孔径约为 3.2 nm. 为了说明反应过程中孔的形成, 用相同的方法对未晶化的复合物和未洗涤的产品进行 N₂ 吸附脱附研究. 结果表明, 未晶化的复合氧化物无明显的孔隙结构, 而且复合物的比表面积仅为 42.1 m²/g, 这是因为未晶化的产品中含有大量的水分. 而实现了晶化, 但未洗涤的复合物孔隙结构仍然不明显, 其比表面积仅为 85.2 m²/g. 只有在实现晶化并充分洗涤后复合物的比表面积才明显提高, 达到了 308.6 m²/g, 这说明 CaSO₄ 在复合物孔的形成中起了造孔的作用. CaSO₄ 在复合物中占据一定的位置, 在经过晶化和水洗之后钛硅复合物的结构已经比较稳定, CaSO₄ 的脱除使得其所占有的位置成为复合物中的孔. 为进一步证明复合物的优点, 测得相同条件下纯 TiO₂ 的比表面积仅为 125.2 m²/g.



Fig. 2 TEM image of TiO₂-SiO₂ nanocomposites obtained and electron diffraction of nanocomposites (inset)

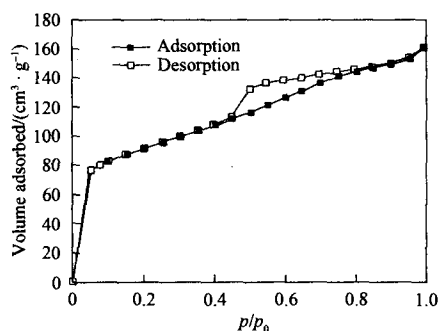


Fig. 3 Adsorption and desorption isotherms of nanocomposites

2.4 光催化实验

图5给出了纯 TiO₂ 和复合物的光催化实验曲线. 由图5可见, 在开始的几分钟, 加入复合物的甲基橙浓度迅速降低, 这是由于实验所得的复合物具有较高的比表面积, 可以吸附溶液中的甲基橙, 从而使甲基橙的浓度迅速下降. 而随着反应时间的延长甲基橙的浓度都有降低的趋势, 但复合物的光催化效果明显优于纯 TiO₂.

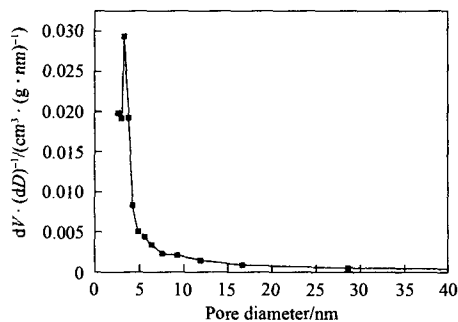


Fig. 4 Corresponding BJH pore size distribution curve determined from N₂ desorption isotherm

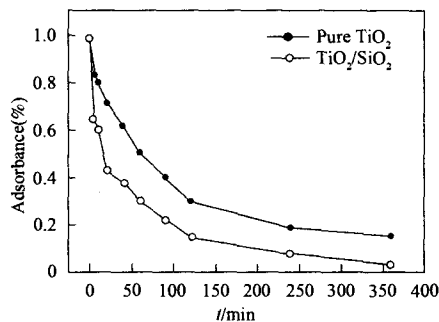


Fig. 5 Photodegradation of methyl orange catalyzed by pure TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite

综上, 本文通过简单的液相沉积过程, 在一定条件下制备出多孔的、具有较高比表面积的锐钛矿型 TiO₂/SiO₂ 复合物. 在制备过程中不引进任何表面活性剂, 通过 CaSO₄ 的生成与去除过程实现了造孔的作用. 光催化实验表明, 所得的复合物对甲基橙具有明显的催化性能, 且优于纯净的 TiO₂.

参 考 文 献

- [1] Addamo M, Augugliaro V, Paola A D. Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO₂ Catalysts [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 3303-3310.
- [2] ZHU Jie-fang, ZHANG Jin-long, CHEN Feng. Preparation of High Photocatalytic Activity TiO₂ with a Bicrystalline Phase

- Containing Anatase and TiO_2 (B) [J]. *Mater Lett*, 2005, 59: 3378-3381.
- [3] LIU Guang-ming, LI Xiang-zhong, ZHAO Jin-cai. Dependence on the Absorption Mode on TiO_2 Exposed to Visible Light Radiation [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 3982-3990.
- [4] Zhu H Y, Orthman J A, Li J Y. Novel Composites of TiO_2 (Anatase) and Silicate Nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 5037-5044.
- [5] Ding Z, Zhu H Y, Greenfield P F. Characterization of Pore Structure and Coordination of Titanium in TiO_2 and SiO_2 - TiO_2 Sol-Pillared Clays [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2001, 238: 267-272.
- [6] GAO Xing-tao, Wachs I E. Titania-silica as Catalysts: Molecular Structural Characterization and Physico-chemical Properties [J]. *Catalysis Today*, 1999, 51: 233-254.
- [7] Mogyorósi K, Dékány I, Fendler J H. Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2003, 19: 2938-2946.
- [8] LI Xiao-hong, XU Zi-li, YU Lian-xiang, et al. Photocatalytic Degradation of Gas-phase Toluene over Nano- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. *Journal of Jilin University (Science Section)*, 2005, 43(2): 247-251. (李晓红, 徐自力, 于连香, 等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米粒子气相光催化降解甲苯的研究 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2005, 43(2): 247-251.)
- [9] XU Zi-li, GUO Xiao-jing, DU Yao-guo, et al. The Heterogeneous Photocatalysis Reaction of Heptane on Metal Oxide Semiconductor [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 2001, (4): 85-88. (徐自力, 郭晓静, 杜尧国, 等. 金属氧化物半导体对庚烷的气固复相光催化反应 [J]. *吉林大学自然科学学报*, 2001, (4): 85-88.)
- [10] LI Yuan-zhi, Kim S J. Synthesis and Characterization of Nanotitania Particles Embedded in Mesoporous Silica with Both High Photocatalytic Activity and Adsorption Capability [J]. *J Phy Chem B*, 2005, 109: 12309-12315.

(责任编辑: 单 凝)

欢迎订阅 2008 年《吉林大学学报(理学版)》

《吉林大学学报(理学版)》(原刊名为《吉林大学自然科学学报》)是由教育部主管、吉林大学主办的国家级中文综合性科学技术类核心期刊。以交流学术思想、推动科学研究、促进科教兴国和学校发展为办刊宗旨;以新(选题新,发表成果创新性强)、快(编辑出版速度快)、高(刊文学术水平和编辑出版质量高)为办刊特色;以研究论文、研究快报、研究简报和综合评述等栏目报道吉林大学自然科学领域的基础研究、应用研究和开发研究中所取得的创新性研究成果。刊发国家重大科技项目和国家自然科学基金项目及各省和部委基金项目的文章数量逐年增加,其中有许多成果获得较大的社会效益和经济效益。已被国内外 20 多种数据库和文摘刊物收录,其国外的有:英国《科学文摘》(SA),美国《数学评论》(MR),美国《化学文摘》(CA),俄罗斯《文摘杂志》(AJ of VINITI),德国《数学文摘》(Zbl Math),美国《剑桥科学文摘:材料信息》(CSA; MI)。

本刊在吉林省、教育部及全国优秀科技期刊评比中获奖 14 次,其中获吉林省优秀科技期刊一等奖和十佳期刊共 6 次,教育部全国高校自然科学优秀学报一等奖等共 5 次,1992 年和 1997 年分别获第一届和第二届全国优秀科技期刊评比二等奖,2006 年获教育部首届中国高校优秀科技期刊奖,2001 年被选入“中国期刊方阵(双百期刊)”。

2007 年《吉林大学学报(理学版)》为双月刊,16 开本,国内定价 15 元,公开发行,刊号:ISSN 1671-5489, CN 22-1340/0;邮发代号:12-19(国内),BM304(国外)。国内读者请在邮局订购,国外读者请通过中国国际图书贸易总公司订购,补订者可直接与本刊编辑部联系。

编辑部地址:长春市解放大路 2519 号吉林大学前卫校区北区,邮编:130021;电话(传真):0431-88499428; E-mail: sejuj@mail.jlu.edu.cn; http://xuebao.jlu.edu.cn。