

SiO₂ 纳米粉掺杂对薄膜光催化剂结构和活性的影响

陈中颖, 余刚*, 张彭义, 蒋展鹏(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100084, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn)

摘要: 针对固定膜光催化剂吸附能力差的缺陷, 在催化剂的涂覆溶胶中掺杂具有较大比表面积的 SiO₂ 纳米粉制备了一种新的 TiO₂ 薄膜. 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(TEM)和红外光谱(FTIR)等手段对催化剂进行表征发现, 催化剂的晶相以锐钛矿为主, 并含有少量的金红石, 平均晶粒尺寸为 27nm 左右. 其中掺杂的 SiO₂ 以十几到几十纳米的无定型团簇形式分散于薄膜中, 除了能增大薄膜的表面积外, 对 TiO₂ 的晶体结构和表面基团等性质几乎没有影响. 光催化降解试验表明, SiO₂ 掺杂后薄膜的活性大大改善, 并受掺杂 SiO₂ 的原始粒径和掺杂量影响很大. 此外, 该催化剂还具有很好的稳定性, 在连续 30 多天的使用中, 对活性艳红 X-3B 的去除率一直维持在 80% 左右, 活性未见降低.

关键词: 光催化氧化; TiO₂ 薄膜; SiO₂ 掺杂; 稳定性

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-05-0040

Influence of Doping the Nanosized SiO₂ Powder on Structure and Activity of Photocatalytic Films

Chen Zhongying, Yu Gang*, Zhang Pengyi, Jiang Zhanpeng(Environment Simulation and Pollution Control State Key Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China. E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Regard to the poor adsorbability of the fixing film photocatalyst, a new TiO₂ thin film by doping the nanosized SiO₂ powder with large specific surface area into sol for coating film was prepared. According to the results of characterization by XRD, SEM, FTIR techniques, it was found that the films were mainly anatase structure, containing a little rutile and its mean crystallite size was about 27nm. And doped SiO₂ was dispersed into films forming the amorphous cluster with the size form more than ten nanometers to scores of nanometers. The doping of SiO₂ had no effect on the crystal structure and the surficial group of TiO₂, except for increasing specific surface area. The result of photocatalytic degradation showed that activity of the film doped by SiO₂ largely increased and was greatly influenced by the size and amount of doped SiO₂. Besides, this photocatalyst also had very good stability. During the course of continuous experiment for more than 30 days, removal efficiency of reactive brilliant red X-3B was kept at about 80% all the time.

Keywords: photocatalytic oxidation; TiO₂ thin film; SiO₂ doping; stability

从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现受光辐射的 TiO₂ 微粒上可以使水持续地发生氧化还原反应^[1], 至美国^[2]和西班牙^[3]研究者开发的中试规模悬浮 TiO₂ 水处理系统; 从微弱光下环境自净材料的研究和 TiO₂ 双亲特性的发现^[4], 一直到前不久日本学者通过 N 掺杂制备的激发波长在可见光范围内的催化剂^[5], 半导体光催化技术在过去近 30 年中, 一直以其强氧化性和能利用太阳光等特点吸引着众多学者. 近年

来, 由于人们对饮用水中微污染有机物^[6,7]和空气中挥发性有机物^[8,9]等的关注, 以及持久性污染物^[10]和内分泌干扰物^[11]概念的提出, 具有极大潜在应用价值的光催化技术更加成为环

基金项目: 教育部跨世纪人才培养计划项目(1998); 霍英东教育基金会项目(1998); 国家自然科学基金青年基金项目(59908004)

作者简介: 陈中颖(1974~), 男, 博士研究生, 主要从事薄膜光催化剂的制备与应用研究.

收稿日期: 2001-11-18; 修订日期: 2002-02-24

* 联系人

境、化学和材料等领域的研究热点。

针对目前固定膜光催化剂存在的吸附能力差以致反应中经常出现传质限制^[12,13]的问题,本研究通过掺杂具有较大比表面积的 SiO₂ 纳米粉来增加 TiO₂ 薄膜的吸附能力,在实验室制备了一种新的 TiO₂ 薄膜光催化剂 (SiO₂-TiO₂),研究了该催化剂的主要结构性质、光催化活性以及稳定性。

1 实验部分

1.1 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂制备

以溶胶-凝胶法为基础,钛酸四丁脂 (C. P.) 为前体,溶剂为正丙醇 (A. R.), 乙酰丙酮 (A. R.) 为水解抑制剂,溶胶中加入一定量的 SiO₂ 纳米粉 (Sigma 公司,主要性质见表 1),并用超声波使其分散均匀,即为掺杂催化剂的涂覆液 (SiO₂-TiO₂)。催化剂负载的基材为 L4 M 型铝板,通过浸润提拉法镀膜,涂层干化后高温焙烧。

表 1 SiO₂ 纳米粉的主要性质参数

Table 1 Characteristic parameter of nanosized SiO ₂ powder		
型号	粒径/ nm	比表面积/ m ² ·g ⁻¹
S-5130	7	390 ± 40
S-5505	14	200 ± 25

薄膜的制备一般要经多次涂覆和焙烧过程才能满足光催化反应所需的催化剂及载量。通常的制备方法是每涂覆一次,薄膜都在高温下长时间焙烧,以去除有机物和实现晶化。这样,薄膜的内层区域将经历不断反复的高温 and 长时间焙烧,使其晶粒不断聚集和生长,从而使表面活性位减少,光催化活性降低。在薄膜的制备过程中对焙烧方法进行了改进,即前几次涂覆的薄膜仅在较低温度下 (300 ℃) 短时间 (30 min) 焙烧,以去除有机物;并在最后一次涂覆后进行长时间 (2 h) 高温 (450 ℃) 焙烧,以去除残留的有机物和实现完全晶化。这样不仅能在一定程度上克服过度焙烧降低活性的缺陷,而且也使催化剂薄膜的制备周期大大缩短。

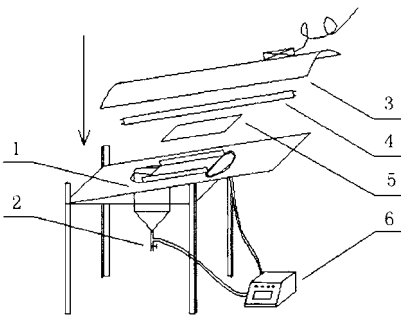
1.2 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂的结构表征

晶相和晶粒度采用日本理学 D/ max-RB 型

X 光衍射仪 (XRD) 测定,以 Cu Kα 为辐射源,加速电压和外加电流分别为 40 kV 和 120 mA;表面基团采用 Nicolet 560 型富里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析;形貌使用 LEO-1530 型热场发射扫描电镜 (SEM) 观察,加速电压为 5 kV。

1.3 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂的活性评价

利用平板式反应器 (图 1) 评价催化剂的光催化活性。催化剂被置于反应器的平板上,含苯甲酰胺的水溶液 ($2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 200 mL) 在蠕动泵的驱动下循环流过催化剂表面;光源为 20 W 低压汞灯 (主波长 254 nm), UV 光透过液膜垂直辐照催化剂表面,使之激发并发生光催化反应。



(1) 储液槽 (2) 放空阀 (3) 灯罩
(4) 低压汞灯 (5) 催化剂 (6) 蠕动泵

图 1 平板式反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flat plate reactor

1.4 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂的稳定性试验

利用环管型连续流反应器考察催化剂长期使用时的稳定性。模型化合物为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性艳红 X-3B。紧贴玻璃管的内壁放置催化剂; 8 W 低压汞灯被置于反应器正中的石英管内, UV 透过石英管和反应液辐照催化剂表面。底部通入空气进行搅拌,使之成为完全混合型反应器 (CSTR),并提供氧化反应所需的溶解氧。

1.5 分析方法

苯甲酰胺采用高效液相色谱 (Shimadzu LC10A HPLC) 分析,色谱柱填料为 Kromasil Cl8,长 25 cm,内径 4.6 mm;流动相为 50 % 甲醇和 50 % 水;流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;柱温 40 ℃。

染料活性艳红 X-3B 采用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu UV250) 分析,根据 538 nm 处

的吸光度进行定量.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂的结构性质

2.1.1 晶相和晶粒度分析

在 XRD 的谱图中未观察到对应 SiO₂ 的衍射峰,表明掺杂到薄膜中的 SiO₂ 是以无定型形式存在的.图 2 给出了 TiO₂ 和 SiO₂-TiO₂ 2 种薄膜的衍射角(2θ)为 25.3°和 27.4°时的衍射峰,它们分别对应 TiO₂ 的锐钛矿和金红石 2 种晶型.可以看出 2 种薄膜的晶相均以锐钛矿为主,同时含有少量的金红石.其中 SiO₂-TiO₂ 薄膜由于掺杂了一定的 SiO₂ (SiO₂/TiO₂ = 10%),而使 TiO₂ 的负载量减小,相应的衍射峰强度降低.通过对相比和晶粒度的计算发现,2 种薄膜的金红石含量均在 20%左右,晶粒度约为 27nm,极为接近.这表明 SiO₂ 掺杂对 TiO₂ 薄膜的晶相和晶粒度几乎没有影响.

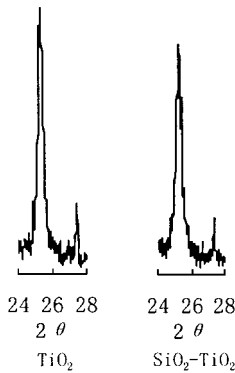


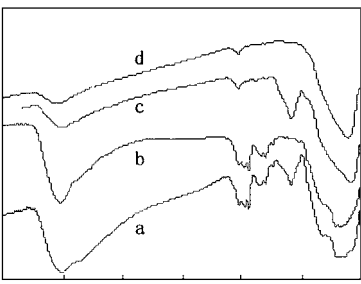
图 2 薄膜催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of thin film photocatalyst

2.1.2 表面基团

图 3 为普通 TiO₂ 和 SiO₂-TiO₂ 2 种薄膜分别在干化和焙烧后的 FTIR 谱图.由图 3 可见,薄膜干化后含钛前体已基本水解,以氧化物和氢氧化物的形式存在,只含有极弱的 C—O—Ti 吸收峰(1040cm⁻¹).掺杂薄膜有较强的 SiO₂ 吸收峰(1104cm⁻¹),但 SiO₂ 在溶胶中的引入对水解产物并没有影响.当薄膜经过高温焙烧后,对应有机基团的吸收消失,薄膜表面只存在少量的羟基和吸附水,未出现 Ti—O—Si 吸收(970cm⁻¹).表明掺杂薄膜中 SiO₂ 与 TiO₂ 之间

主要为物理接触.



4000 3400 2800 2200 1600 1000 400
波数 /cm⁻¹

a 为 SiO₂-TiO₂ 在 110℃ 烘干 b 为 TiO₂ 在 110℃ 烘干
c 为 SiO₂-TiO₂ 在 450℃ 焙烧 d 为 TiO₂ 在 450℃ 焙烧

图 3 薄膜催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of thin film photocatalyst

2.1.3 形貌观察

图 4 显示了薄膜催化剂的 TEM 照片,其中 (a) 为普通 TiO₂ 催化剂, (b) 和 (c) 分别对应掺杂量(SiO₂ 与 TiO₂ 的质量比)为 10%和 30%的 SiO₂-TiO₂ 催化剂.可以观察到普通 TiO₂ 薄膜的结构较为均匀、致密.而 SiO₂-TiO₂ 薄膜则能看到清晰的晶界,晶粒尺寸在 20~30nm 之间,与 XRD 的结果基本一致,掺杂的 SiO₂ 以十几到几十纳米大小不等的团簇形式分散在薄膜中,并且掺杂量越大,团簇的尺寸也越大.表明掺杂到溶胶中 SiO₂ 纳米粉存在一定的团聚现象,且该团聚现象随掺杂量增大而明显.这种 SiO₂ 团簇的出现,将产生 TiO₂ 晶粒沿垂直薄膜方向的分布不均,变规则的二维排列为三维堆积,因此会使薄膜的表面积增大.

2.2 SiO₂-TiO₂ 薄膜光催化剂的活性

2.2.1 光催化活性评价

为了克服一些外部因素的影响(例如紫外灯长期使用后光强的变化或不同紫外灯在光强上的差异),在每一批的催化剂制备与活性评价过程中引入了某一已经被评价过的催化剂作为“内标”.如果“内标”的活性被定义为 1,则待评价催化剂的活性即为其光催化反应速率与内标催化剂反应速率之比:

$$a = \frac{K - k}{K_0 - k}$$

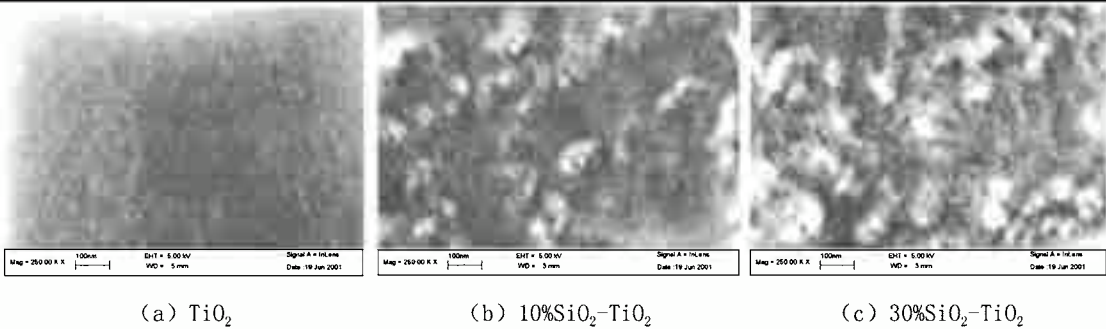


图 4 薄膜催化剂的 SEM 照片

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the surface of the films

其中, a 为待评价催化剂的光催化活性; k 为光解反应的伪一级速率常数, min^{-1} ; K 和 K_0 分别为待评价催化剂和内标催化剂的总反应(光解与光催化)的伪一级速率常数, min^{-1} .

表 2 给出了普通 TiO_2 和 10 % $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (S5505 型) 催化剂降解苯甲酰胺的活性测试结果, 可见掺杂过程使催化剂的活性大幅度提高, 约为普通 TiO_2 的 3 倍. 尽管文献中存在许多关于 SiO_2 复合对 TiO_2 表面酸碱吸附位和晶体结构的影响, 但根据本研究所用制备方法的特点以及 XRD、FTIR 和 SEM 结果, 这种 SiO_2 纳米粉掺杂对催化剂活性的提高被认为主要是物理作用, 即薄膜吸附性能改善所致.

表 2 SiO_2 掺杂对催化剂活性的影响

Table 2 Improve of photocatalytic activity by doping SiO_2

催化剂	活性
TiO_2	0.46
$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	1.40

2.2.2 SiO_2 型号和掺杂量对活性的影响

SiO_2 的型号及掺杂量对催化剂的活性有较大影响(图 5). 掺杂具有较大粒径的 S5505 型 SiO_2 的催化剂反而具有更高的活性, 并且在本试验条件下, 其较佳的掺杂量为 10 %; 而对于较小粒径的 S5130 型 SiO_2 , 则随着掺杂量的减小活性提高. 这可能是因掺杂量增加导致 TiO_2 负载量减小, 以及 SiO_2 在溶胶中发生团聚等因

素的影响. 在掺杂量较小时, 随着掺杂量的增加, 薄膜的吸附能力明显增加, TiO_2 负载量虽然减小, 但此时光催化反应主要表现为传质限制, 因此催化剂的活性也大大提高; 继续增加掺杂量, 薄膜的吸附能力继续增强, TiO_2 负载量也进一步减小, 在某一临界值时, 传质速率与光反应速率接近, 此时催化剂的活性最高; 进一步增大掺杂量, 由于 SiO_2 在溶胶中浓度的增加而团聚程度加大, 对薄膜吸附能力的改善程度也会减小甚至降低薄膜的吸附能力, 而 TiO_2 的负载量却大幅度地减小, 此时催化反应可能由传质限制转变为光反应限制, 导致催化剂催化活性降低. 通常粒径越小, 它的表面能越大, 在溶胶中也越易团聚. 从 2 种 SiO_2 掺杂的试验结果看, S5130 可能产生了更大程度的团聚, 因而它所制备催化剂的活性略低, 且其最佳的掺杂量也较具有稍大粒径的 S5505 型 SiO_2 小得多.

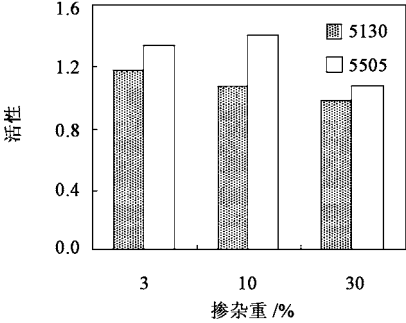


图 5 SiO_2 型号及掺杂量对催化剂活性的影响

Fig. 5 Influence of types and doped amount of SiO_2 on photocatalytic activity

以上分析表明,在制备方法中如果能够克服纳米粉在溶胶中的团聚,则使用较少的掺杂量即可使薄膜吸附能力大幅度提高,而且对 TiO_2 的负载量基本不会产生影响,这样催化剂的活性会进一步提高.为此,进一步的工作中准备采用合适的表面活性剂来使 SiO_2 纳米粉以更小的粒径分散于溶胶中,以期望制备出活性更高的薄膜催化剂.

2.2.3 SiO_2 - TiO_2 薄膜光催化剂的稳定性

一种实用的催化剂在具有很高活性的同时还应该具有很好的稳定性.因此,试验中以活性艳红 X-3B 为模型化合物,通过环管型动态反应器连续运行了 30 多天以考察催化剂在长期运行中的稳定性,结果见图 6.在整个试验过程中,活性艳红 X-3B 的去除率一直维持在 80% 左右,未见降低的趋势,表明制备的 SiO_2 纳米粉掺杂的 TiO_2 薄膜光催化剂具有良好的稳定性.

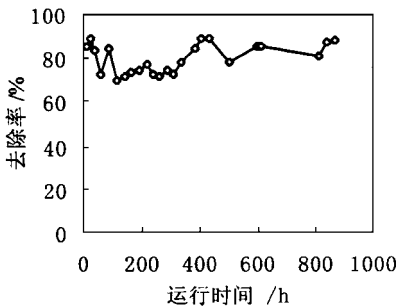


图 6 连续试验中催化剂活性的变化

Fig. 6 Changes of photocatalytic activity of the modified film applied in continuous flow reactor

3 结论

(1) 掺杂 SiO_2 纳米粉能使 TiO_2 薄膜光催化剂的吸附能力大大提高,同时 TiO_2 的负载量减小,但对 TiO_2 本身的结构几乎没有影响,仍以锐钛矿为主,并含有少量金红石结构,平均晶粒尺寸在 27 nm 左右.

(2) 掺杂的 SiO_2 纳米粉在催化剂的涂覆溶胶中产生了一定程度的团聚,并且随着 SiO_2 粒径的减小,掺杂量的增加导致团聚程度加大.

(3) 制备的掺杂 SiO_2 纳米粉 TiO_2 薄膜光

催化剂活性大幅度提高,在掺杂 10% SiO_2 型 SiO_2 时,其活性约为普通催化剂的 3 倍.

(4) SiO_2 - TiO_2 薄膜光催化剂具有很好的稳定性.在连续 30 多天的试验中,对活性艳红 X-3B 的去除率一直维持在 80% 左右,未发生失活现象.

参考文献:

- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, **238**: 37.
- Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. The solar photocatalytic decontamination of water. *Chemistry and Industry*, 1994, (9): 714 ~ 717.
- Malato S, Blanco J, Richter C et al. Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(4): 157 ~ 164.
- Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, (1): 1 ~ 21.
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(7): 269 ~ 271.
- Beims B, Jentoft F C, Schlögl R. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, (20): 155 ~ 163.
- Vidal A, Diaz A I, Romero M et al. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, 1999, **54**: 283 ~ 290.
- Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, (14): 55 ~ 68.
- Benoit-Marquie F, Wilkenhoner U, Simon V et al. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst part I: 1-butanol and 1-butanamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, **132**: 225 ~ 232.
- 余刚, 黄俊. 持久性有机污染物: 倍受关注的全球性环境问题. *环境保护*, 2001, (4): 37 ~ 39.
- 余刚, 黄俊. 关于 Endocrine Disruptors 等词的译名. *科学术语研究*, 2001, **3**(3): 10 ~ 11.
- 胡德文, 程沧沧. 利用太阳能和斜板式光反应器降解耐晒翠蓝染料的研究. *环境科学与技术*, 1999, **86**(3): 28 ~ 30.
- Chen D W, Ray A K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, (23): 143 ~ 157.