

超临界流体干燥法制备纳米 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合光催化剂及其光催化性能研究

张敬畅 李 青 曹维良*

(北京化工大学现代催化研究所, 北京 100029)

关键词: $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ (Ti,Sn) O_2 光催化 超临界流体干燥
分类号: O613.72 O614.41*1 O614.43*2

半导体多相光催化法作为一种污染治理新技术越来越受到人们的重视, 在所使用的半导体光催化剂中, TiO_2 以无毒, 催化活性高, 价廉, 无污染等特点, 成为最具有前途的绿色环保型催化剂之一^[1], 但其自身具有局限性, 如禁带宽度大, 需在近紫外光下才能激发产生电子空穴对, 对太阳光的利用率仅占4%, 且易于复合。为充分利用绿色无污染的太阳能, 提高光催化活性, 需对 TiO_2 进行改性, 并研究新型多功能的光催化剂。近年来的研究表明, 二元半导体复合光催化剂是提高光催化剂活性的有效手段, 两种半导体的复合不仅可以使光生载流子在不同能级半导体之间输运, 而且还得到有效分离, 延长载流子寿命, 提高量子效率。另外二氧化钛的光催化性能与其粒度、晶型以及表面积密切相关, 采用溶胶-凝胶法结合超临界流体干燥技术制备的 TiO_2 气凝胶^[2] 具有粒径小、比表面积大、孔隙率高、为锐钛型晶型、结晶度高、热稳定好等特点。但由于 TiO_2 表面暴露的活性位有限, 在光催化降解过程中其有效利用率受到限制, 采用 SiO_2 作内核制备 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合光催化剂, 不仅可以降低成本, 而且还可提高 TiO_2 的表面活性位^[3], 抑制 TiO_2 相变和晶粒的长大, 增强其热稳定性。鉴于这两方面的影响因素, 本文采用溶胶凝胶法结合超临界流体干燥法制备了具有两种活性物种的纳米级 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合光催化剂, 以苯酚光催化降解为反应模型, 研究了其光催化活性, 并

与普通干燥法制备的催化剂进行催化性能比较, 结果表明, 本技术所得光催化剂的催化活性高于单组分 TiO_2 和二元组分 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, 更高于用普通干燥法制备的催化剂。

1 实验部分

1.1 纳米催化剂的制备

1.1.1 超临界流体干燥法(SCFD)制备 SiO_2

在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SiO_3 溶液中, 加入 0.3% 的表面活性剂(月桂醇聚氧乙烯醚), 充分搅拌, 缓慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, 调节 pH 值至 5~6 之间, 得到水凝胶, 陈化后, 用去离子水洗涤至无氯离子, 离心分离。将水凝胶用无水乙醇进行溶剂置换, 得醇凝胶, 将醇凝胶放入高压釜内, 以无水乙醇作抽提溶剂, 在乙醇超临界状态 ($262 \text{ }^\circ\text{C}$, 8.5 MPa) 下, 制得 SiO_2 气凝胶粉体。

1.1.2 以 SiO_2 为核表面包覆法(CCM)制备 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$

按预定配比 (SiO_2 物质的量百分数分别为 40.0%, 30.0%, 20.3%, 10.1%, 5.4% 和 0.0%) 称取 SiO_2 气凝胶粉体, 均匀分散在 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TiCl_4 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SnCl_4 混合溶液中, 加入 0.3% 的表面活性剂, 充分搅拌, 缓慢滴加氨水调节溶液 pH 至 7~8 之间, 得水凝胶, 陈化。用去离子水洗涤至无氯离子, 离心分离。将水凝胶用无水乙醇进行溶剂置换, 得醇

收稿日期:2003-12-20。收修改稿日期:2004-03-19。

国家高技术研究发展计划(863 计划)(No.2001AA322030), 国家自然科学基金(No.20076004), 高等学校博士点基金(No.2000001005)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:caowl@mail.buct.edu.cn

第一作者:张敬畅,女,60岁,教授,博士生导师;研究方向:纳米材料、纳米催化剂、光催化与绿色化学。

凝胶。在乙醇超临界状态(262 °C, 8.5 MPa)下,制得 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 气凝胶粉体,再在 500 °C 温度下煅烧 1 h,得到含 SnO_2 均为 20.0% 不同配比的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粒子和 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 纳米复合粒子。

1.1.3 采用普通干燥法(CCD)制备 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$

将 1.1.2 中制得的醇凝胶自然干燥后,在 500 °C 下,煅烧 1 h 自然冷却后,制得含 SiO_2 20.3% (物质的量百分数) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粒子。

1.1.4 共沉淀法(CDM)结合超临界流体干燥法制备 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$

在 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TiCl_4 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ SnCl_4 混合溶液中加入 0.3% 的表面活性剂,充分搅拌,缓慢滴加 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2SiO_3 溶液,以 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水作沉淀剂,其余步骤同 1.1.2 制得含 SiO_2 20.3% (物质的量百分数)的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粒子。

1.2 粒子物性测试

采用美国 V. U. 公司 XL-400 核磁共振波谱仪(硅共振频率 59.627 388 0 MHz)探测 SiO_2 结构。

采用 HITACH-800 型透射电子显微镜(200 kV)进行样品的形貌和粒径大小分析。

采用岛津 HR6000X 射线衍射仪(Cu 靶 X 射线管,管压 40.0 kV,管流 30.0 mA,扫描角度 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,步宽 0.02°) 测试样品的晶体结构。

采用 Z-8000 型原子吸收分光光度计测试样品中锡及钛含量。

红外光谱是在岛津 IR Prestige-21 付里叶变换红外光谱仪(分辨率 4 cm^{-1} ,溴化钾压片)完成的。

1.3 光催化性能测试

用自行设计加工的光催化反应器对光催化性能测试,光反应器为三层同心圆筒石英容器,中心悬有紫外灯(9 W),光波长为 254 nm,光强度为 $4010 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (UV-B 型紫外辐照计;北京师大光电仪器厂生产)。用 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚溶液为降解液,催化剂用量为 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,在反应液底部通入空气,其流量为 $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $25\pm 1^\circ\text{C}$,溶液不断搅拌,使催化剂均匀分散,每隔一定时间移取 5 mL 反应液,离心分离,分离出催化剂后,用 752 型紫外可见分光光度计选用 270 nm 为最大吸收波长,测得溶液吸光度计算降解率评价催化剂的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 ^{29}Si MAS-NMR 分析

SiO_2 样品的 ^{29}Si MAS-NMR 谱图见图 1,谱线在化学位移 δ 为 -109 处有一宽峰对应于硅氧四面体结构的 $\text{Q4}[(\text{SiO})_3\text{SiOH}]$,但从峰形的不对称可以判断还有少量 $\text{Q3}[(\text{SiO})_3\text{SiOH}]$ 存在,说明 SiO_2 试样主要是以 Si-O-Si 立体结构存在。

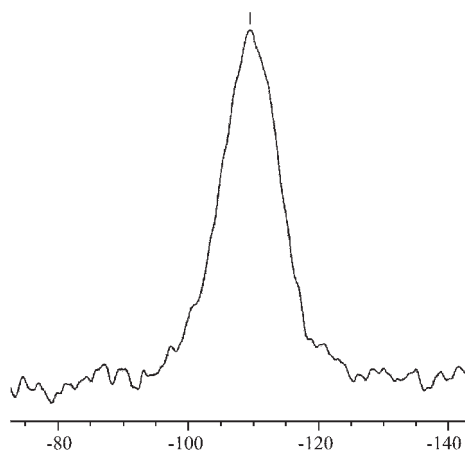


图 1 二氧化硅 NMR 图

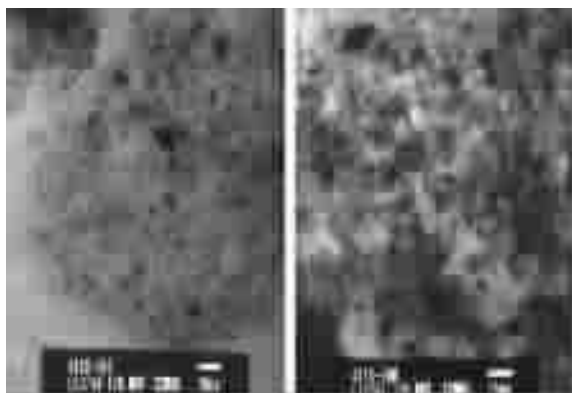
Fig.1 NMR pattern of SiO_2

2.2 TEM 测试结果

图 2 给出了由 SCFD 经 500 °C 和 600 °C 煅烧制备的含 20.3% 二氧化硅复合粉体的 TEM 电镜照片。由图 2a 可以看出,经 SCFD 制得的粉体具有很好的分散性,颗粒间的网状结构也较为清晰, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 氧化物粒径在 3~5 nm。由于干燥过程使用了超临界流体,消除了液体表面张力,和流体体积的急剧膨胀,二次粒子被打开,可制得高比表面,粒径小,且分散性好的纳米粒子。将复合粉体经 600 °C 煅烧,复合粒子边界不清晰,其平均粒径为 10~15 nm(见图 2b)。

2.3 XRD 测试结果

图 3 分别给出了采用 SCFD 经 500 °C 和 600 °C 煅烧制得的含硅 20.3% 的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粒子的 XRD 测试结果。由图 3 还可见,在 SCFD 制得的粉体图 3a 和经过高温处理的图 3b 和图 3c 的复合粉体都含有锐钛型 TiO_2 晶体结构,衍射峰为 $d_1=0.348 \text{ nm}$ 、 $d_2=0.189 \text{ nm}$ 、 $d_3=0.169 \text{ nm}$ 、 $d_4=0.147 \text{ nm}$,同时还发现有 $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ 新物种晶型结构,衍射峰为 $d_1=0.326 \text{ nm}$ 、 $d_2=0.250 \text{ nm}$ 、 $d_3=0.166 \text{ nm}$ 、 $d_4=0.233 \text{ nm}$,并且随着煅烧温度升高,衍射峰不断锐化,结晶



(a) 500 °C

(b) 600 °C

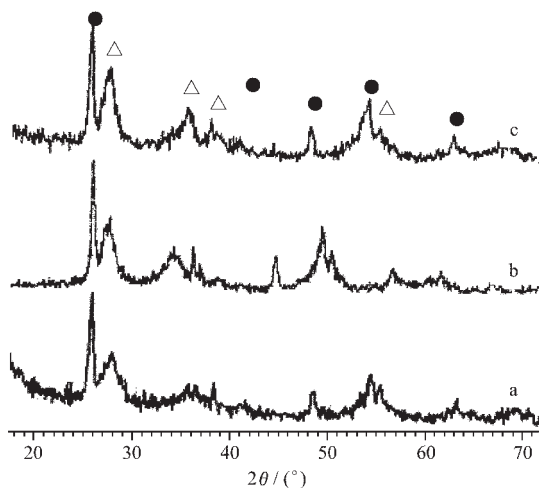
图 2 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 粒子的透射电镜照片Fig.2 TEM images for $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ particles

图 3 不同煅烧温度下复合粒子的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns for particles calcined at different temperatures

(a) SCFD; (b) SCFD, 500 °C; (c) SCFD, 600 °C

●: TiO_2 ; △: $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$

度更高。由于超临界干燥制得的粉体粒径小,又由于钛离子半径 53 pm 和锡离子半径 69 pm 接近,经高温处理发生固相反应 Sn(IV) 进入 TiO_2 晶格, Sn(IV) 取代 Ti(IV) 生成 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 其衍射峰不断锐化。而采用普通干燥法制得的纳米粉体经 500 °C 煅烧得到的是金红石型的 TiO_2 , 未得到 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 混晶结构,由此可见,超临界流体干燥法制备的纳米粉体颗粒小,表面高活性为进一步发生固相反应得到晶型更好的 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 提供了必要的条件,再次证明采用超临界干燥,只能得到锐钛型的二氧化钛,无论怎样提高煅烧温度都不会发生锐钛型向金红石的相变,这与文献报道一致^[2]。运用 Scherrer 方程对图 3 测试数据进行处理,由超临界流体干燥组合技术制得的气凝胶经不同温

度煅烧后 TiO_2 和 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 两种晶粒粒径见表 1。

表 1 煅烧温度对粒子粒径大小的影响

Table 1 Effect of Calcination-Temperature on Crystal Size

sample	262 °C*	500 °C	600 °C
TiO_2 (anatase, nm)	11.93	13.91	14.44
$(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ (nm)	4.88	5.21	6.26

* Temperature of SCFD.

由表 1 可见,锐钛型 TiO_2 和 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 粒径随煅烧温度升高粒子的粒径是逐渐长大,但粒径增长速度比较平缓。这与 TEM 测试结果一致。

在保持钛和锡的量不变的条件下,改变二氧化硅的掺杂量由 SCFD 经 500 °C 煅烧制的粉体其 XRD 测试结果见图 4。由图 4 可见,增大二氧化硅的掺杂量抑制了 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 混晶的生成,用 Scherrer 公式求得复合粒子 SiO_2 掺杂量为 20.3% 时, TiO_2 粒径为 13.91 nm, SiO_2 掺杂量为 30.0% 时,粒径为 12.3 nm。进一步说明了二氧化硅的掺入有效抑制了二氧化钛和 $(\text{Ti,Sn})\text{O}_2$ 晶粒的生长。同时发现采用 SCFD 技术制备的试样中 SiO_2 是以无定形,单分散形式存在。

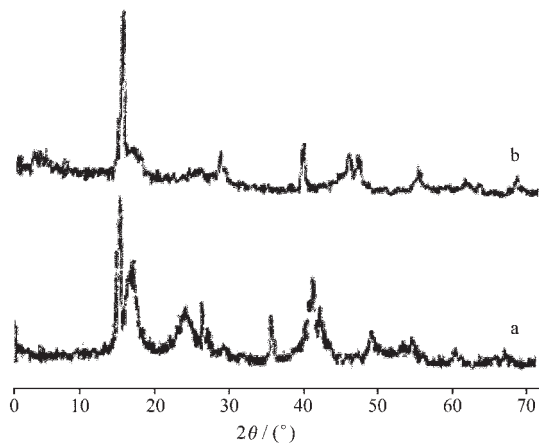


图 4 含氧化硅不同量复合粉体的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns for particles obtained at different SiO_2 doping concentration(a) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ (60:20:20)SCFD, 500 °C;(b) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ (60:20:30)SCFD, 500 °C

2.4 FTIR 测试结果

图 5 给出由 SCFD 经 500 °C 煅烧制得 TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 和 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体的红外图谱,图 5d 是 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物的吸收谱带,与 TiO_2 、 SnO_2 和 SiO_2 吸收峰相比波数在 600~700 cm^{-1}

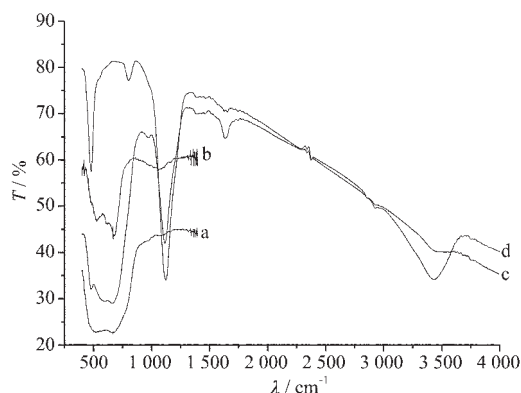


图 5 各种样品的红外光谱图

(a) TiO_2 ; (b) SnO_2 ; (c) SiO_2 ; (d) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ Fig.5 IR spectra of (a) TiO_2 , (b) SnO_2 , (c) SiO_2 ,(d) $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$

之间出现了新吸收谱带,推测有 Ti-O-Sn 新的化学键生成,产生了新的吸收谱带,证实了(Ti,Sn) O_2 物种的存在。并且该吸收曲线在 971 cm^{-1} 处出现另一吸收峰,分析可能是形成了 Ti-O-Si 键^[4]。

2.5 焙烧温度对 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 光催化活性的影响

将 SCFD 制得的 TiO_2 及 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ (SiO_2 20.3%) 气凝胶分别在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 不同温度下煅烧 1 h 后,考察对 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚进行光催化降解的性能,其结果列于表 2。由表 2 可见,单组分 TiO_2 及复合粒子的光催化活性都是随着煅烧温度的升高先是增大,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最佳,高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 随着温度的继续升高,其催化活性变化不大。这主要是在煅烧温度低时,催化剂表面覆盖着一些有机物(醇,表面活性剂),催化活性中心被覆盖,降低了催化活性。随着煅烧温度的升高,粉体表面的杂质被分解或脱附,催化剂表面活性中心增多,催化活性增大。但随着热处理温度升高,由于粒子的粒径长大,比表面积下降的原因,粉体的催化活性迅速衰减。从表 2 还可以看出复合组分的催化活性明显高于单组分的 TiO_2 粉体,经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,复合粒子的光催化活性是纯 TiO_2 粒子光催化活性的两倍,这是由于高度均匀分散的 SiO_2 对钛锡硅复合粉体中 TiO_2 粒子粒径的增长有很好的抑制作用,增强了二氧化钛粒子的热稳定性。又由于煅烧温度的提高,易于使复合粉体表面的氢氧基团缩水形成一定数量的 Ti-O-Si 键^[5,6,7,8],Ti-O-Si 键的存在增强了复合粉体的表面酸度,形成了更强的表面自由基,这些基

表 2 热处理温度对光催化降解率的影响

Table 2 Effect of Calcination Temperature on Photocatalytic Degradation of Phenol

degradation rate / %	temperature / $^\circ\text{C}$				
	262	400	500	600	700
TiO_2	44.6	63.1	76.6	66.6	35.6
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	44.9	74.2	88.7	76.9	71.7

团接受光生空穴,进而氧化吸附分子,抑制了电子-空穴的再结合,从而增强了光催化活性。

2.6 SiO_2 掺杂量对 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合粉体的光催化性能影响

在固定二氧化锡的量为 20.0% 不变的条件下,考察经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧二氧化硅不同掺杂量对复合粉体光催化性能影响,其结果见表 3。

表 3 SiO_2 掺入量对 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 光催化性能的影响Table 3 Effects of SiO_2 Doping Concentration on Catalytic Activity

$\text{SiO}_2\%$ / mol	0.0	5.4	10.1	20.3	30.0	40.0
degradation rate / %	73.6	56.8	60.8	88.7	83.5	15.0

由表 3 可见,当 SiO_2 加入量小于 10.1% 催化活性比二元复合组分还低,当 SiO_2 加入量为 20.3% 时,其催化活性最高,在掺入量为 30.0% 时都高于 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合粉体光催化活性,大于 30.0% 催化活性下降。由于 SiO_2 的添加增加了二氧化钛的表面酸度,表面酸性的提高不仅可以在表面形成更好的吸附位,增加对降解物苯酚的吸附,而且可在表面形成较强氧化性的羟基基团,这些羟基基团可以作为空穴的捕获位,阻止电子和空穴对的复合,生成强氧化性的活性羟基增大了光催化反应活性。另外,由于二氧化硅的添加在复合氧化物中,不同配位态间的钛硅原子的相互作用和替代还可稳定 Ti-O 结构抑制相变以及晶粒的长大,粒径越小,电子或空穴扩散到粒子表面的速率越快,则在扩散过程中电子与空穴简单复合的几率小,电荷分离效果越好,光催化活性越高。晶粒的细化使其具有更大的量子尺寸效应,也增大了光催化活性。另一方面,由于超临界干燥制得的粉体粒径极小,掺杂适量的锡,两个金属离子半径很接近,其中钛离子半径为 53 pm 和锡离子半径为 69 pm ,经高温处理发生固相反应使 Sn(IV) 进入 TiO_2 晶格,Sn(IV) 取代 Ti(IV) 产生新的 (Ti,Sn) O_2 锐钛型混晶结构。在催化剂内存在 TiO_2 及 (Ti,Sn) O_2 两种可被光激发的活性物种,吸光性能增强,吸光能力越强,光利

用效率越高,激发电子产生电子-空穴的数目就越多,提高了光催化氧化活性位,从而提高了反应的活性。此外新物种 $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ 在光照射下, TiO_2 被光激发的光生电子由氧化钛的导带向同一晶胞内氧化锡的导带上转移,空穴由二氧化锡的价带向氧化钛的价带转移,又由于光催化是在苯酚水溶液中进行,同时,也发生了水溶液中的溶解氧捕获导带电子,从而更有效的达到电子和空穴的分离,结果降低了载流子的复合率,提高了催化剂的光催化活性。

2.7 光催化剂制备方法对催化活性的影响

在保持掺杂锡和硅为 20.0% 和 20.3% 的条件下,比较超临界包覆 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (图 6a 经 500 °C 煅烧,图 6b 未经煅烧),超临界共沉淀经 500 °C 煅烧(图 6c)和普通法经 500 °C 煅烧(图 6d)三种不同方法制得 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 光催化剂比较其光催化活性差异结果列于图 6。

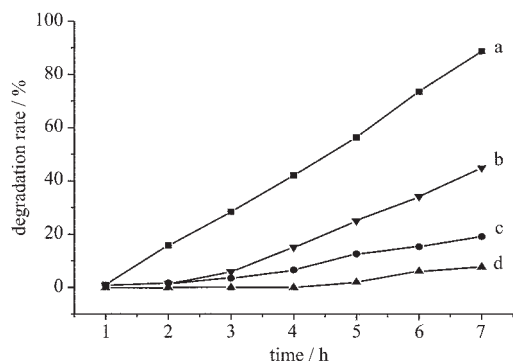


图 6 不同方法制备的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 催化性能

Fig.6 Effect of preparation methods on photocatalytical property of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$

(a) CCM, SCFD (calcined); (b) CCM, SCFD (without calcination); (c) CCD; (d) CDM, SCFD (calcined)

由图 6 可见,采用超临界流体干燥包覆法制备的催化剂经 500 °C 煅烧制备的催化剂光催化性能最佳,7 h 苯酚的降解率可达 88.7%(见图 6a),其次为超临界包覆法未煅烧和普通干燥法(见图 6b,6c),共沉淀超临界法制的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 粉体光催化活性最差(见图 6d)。这是由于采用共沉淀制备复合粒子时,溶液为强酸性,加入沉淀剂后, TiO_2 溶胶粒子先析出,形成 TiO_2 内核,而无催化活性的 SiO_2 包覆在了粒子的表面,从制得复合粒子具有疏水性也证实这一点。比较超临界干燥法和普通干燥法制备的纳米复合粒子光催化活性,发现普通干燥法制备的粒子光催化活性较差,这是因为采用普通干燥法制备

在干燥过程中由于溶剂表面张力的作用,引起孔结构的塌陷,使得催化剂粒子发生团聚,颗粒长大,比表面积降低,因而催化活性下降。而采用超临界流体干燥法制备的气凝胶,其干燥过程在乙醇超临界条件下进行,孔内液体将迅速膨胀,使粒子再次细化。在无表面张力超临界状态下,释放流体可使凝胶孔结构不被破坏,避免粒子团聚长大,得到的催化剂比表面积大,孔容量大,密度小,并有复杂的微孔结构,因而具有很高的催化活性。

3 结 论

(1) 以 SiO_2 为内核表面包覆钛锡活性物种,结合超临界流体干燥技术制备的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 复合光催化剂,具有粒径小,分布窄,比表面积大,分散性好,结晶度高,热稳定性好,并生成 $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ 新光催化活性物种,提高了光催化活性,光催化活性高于采用普通干燥制备的具有相同化学组成的光催化剂,更高于采用共沉淀法制备的复合粉体。

(2) 掺入适量 SiO_2 ,可有效抑制 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合光催化剂粒径增长,增强了复合粉体的热稳定性。同时还增大了复合粉体的表面酸度,减少了光生电子-空穴对的复合,提高了光催化活性。7 h 苯酚降解率可达 88.7%,光催化活性高于单组分 TiO_2 也高于两组分 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 光催化剂。

(3) 以 SiO_2 为内核的 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米光催化剂比表面积大,成本降低,提高了二氧化钛的利用率, SiO_2 的最佳加入量为 20.3%。

(4) 红外光谱测试结果表明, $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ 纳米复合光催化剂中生成了 Ti-O-Sn 和 Ti-O-Si 两种新的化学键。

参 考 文 献

- [1] Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. *J. Photochem & Photobiol. C*, **2000**,1(1).
- [2] ZHANG Jing-Chang(张敬畅), CAO Wei-Liang(曹维良), YU Ding-Xin(于定新) et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,14(1),29.
- [3] ZHANG Jing-Chang(张敬畅), GAO Ling-Ling(高玲玲), CAO Wei-Liang(曹维良) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,19(9),933.
- [4] CHUN Hu, WANG Yi-Zhong, TANG Hong-Xiao *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**,30(3),277.

- [5] ZHOU Ya-Song, JIANG Guo-Wei *Chinese J. Chem. Eng.*, **2002**,**10**(3),349.
- [6] FU Xian-Zhi, Louis A., Clark et al. *J. Environ. Sci. Technol.*, **1996**,**30**,647.
- [7] Doolin P. K., Alerasool S., Zalewski D. J., Hoffman J. F. *Catal. Lett.*, **1994**,**25**,209.
- [8] Anderson C., Bard A. J. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**,2611.

Photocatalytic Properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ Nano-composite Photocatalyst Prepared by Supercritical Fluid Drying

ZHANG Jing-Chang LI Qing CAO Wei-Liang*

(Graduate School of Modern Catalyst, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposite photocatalysts were prepared with $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and TiCl_4 as precursors by chemistry coating processes and supercritical fluid drying (SCFD) method. Characterizations with XRD, TEM, NMR and FTIR showed that in addition to anatase type TiO_2 , a new active phase $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ was also formed in the range of the studied doping concentration. The catalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of phenol as model reaction. SiO_2 remained amorphous at all samples. It could prevent from growth of the size of nanoparticle and transformation from anatase to rutile. Compared with pure TiO_2 , or $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ catalyst prepared by Sol-gel method, Nano-composite photo-catalyst showed significant improvement in catalytic activity, the photo-catalytic degradation rate of phenol in 7 h reached 88.7%. Application of the composite catalysts for the photocatalytic decomposition of phenol not only gave the same activity relative to pure ultrafine TiO_2 , but also reduced cost. The experimental results also proved that the thermal stability of TiO_2 was greatly enhanced after mixing with small amount of SiO_2 . The optimized doping of SiO_2 was 20.3%. The photo-catalyst prepared by SCFD combination technology was characterized with smaller particle size, larger surface area and higher activity.

Keywords: $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ photocatalysis supercritical fluid drying