

SiO₂/TiO_{2-x}C_x/C 的制备、表征及其吸附和可见光催化性能

高善民^{*,1,2} 刘 新¹ 徐 慧¹ 刘训惠¹ 黄柏标^{*,2} 戴 瑛²

(¹ 鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台 264025)

(² 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 以 SiO₂ 为成核中心, 钛酸四丁酯为钛源, 分别以多羟基化合物乙二醇、丙三醇、葡萄糖和聚乙烯醇为联接剂, 采用水解沉淀法制备了碳掺杂和包覆的多孔 SiO₂/TiO_{2-x}C_x/C 可见光响应型光催化剂。采用 X-射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X-射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换-红外光谱(FTIR)、比表面积(BET)和紫外-可见(UV-Vis)漫反射光谱对样品进行表征。对不同结构样品的形成机理进行了分析。以次甲基蓝(MB)溶液为模拟废水, 对样品的吸附性能和可见光催化性能进行了评价。结果表明, 多羟基化合物对材料的结构和性能有重要影响。碳的掺杂和包覆使材料的吸收光谱包含了整个可见光区, 而多孔结构使材料的吸附性能得到提高。以聚乙烯醇为原料所得样品吸附性能最好, 30 min 内吸附率达到 70%; 而以丙三醇为原料所得样品具有最好的可见光催化性能, 40 min 内次甲基蓝的降解率达到 95%。

关键词: SiO₂/TiO_{2-x}C_x; 多孔; 复合; 吸附; 光催化

中图分类号: O614.41[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0557-08

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.120

SiO₂/TiO_{2-x}C_x/C: Preparation, Characterization, Adsorption and Visible-Light Photocatalytic Properties

GAO Shan-Min^{*,1,2} LIU Xin¹ XU Hui¹ LIU Xun-Yong¹ HUANG Bai-Biao^{*,2} DAI Ying²

(¹ School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai, Shandong 264025, China)

(² State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: We report an architecturally controlled synthesis of porous SiO₂/TiO_{2-x}C_x/C composites with high adsorption capability and efficient visible-light photocatalytic activity. The porous composites are composed of silica particles as the cores and tetrabutyl titanate as the precursor for the TiO₂ shell. Ethylene glycol, glycerol, glucose and polyvinyl alcohol were used as the binding agent between the core and the precursory shell, the carbon source and the porosity promoter, respectively. The structure, crystallinity, morphology, and other physical-chemical properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption-desorption isotherms measurements and UVVis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The formation mechanism of the porous composites was discussed. Methylene blue solution(MB) was used as model wastewater to evaluate the adsorption and photocatalytic activity of the samples under visible light. The as-synthesized porous composites exhibit both much higher adsorption capability and better photocatalytic activity for the photooxidation of MB than that of the pure silica-titania composite. The adsorption rate reaches 70% within 30 min when polyvinyl alcohol is used as the carbon source, and the sample using glycerol as the carbon source has the best visible-light photocatalytic activity and the degradation rate of MB can be 95% within 40 min.

Key words: SiO₂/TiO_{2-x}C_x, porous, composite, adsorption, photocatalytic

收稿日期: 2012-11-08。收修改稿日期: 2012-12-26。

国家重点基础研究发展计划(No.2007CB613302); 国家自然科学基金(No.21104030); 山东省高等学校科技计划(No.J12LA01, J11LB03)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gaosm212@yahoo.com.cn; bbhuang@sdu.edu.cn

在众多的光催化材料中,由于 TiO_2 光化学稳定、对环境无污染和丰富的来源而受到广泛研究^[1]。然而几个关键因素影响了它的光催化效率:(1)纯 TiO_2 只能被紫外光激发,因此如何利用太阳光中占 43% 的可见光部分是一个重要问题。虽然将离子掺杂、贵金属修饰及半导体复合等技术应用于光电转换中,然而并没有从根本上解决效率低的问题^[2-4]。(2) TiO_2 低的电子迁移率低($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)、电子和空穴在缺陷部位的复合以及小颗粒引起的晶界电子散射均不利于电子的传输^[5]。因此,设计降低电子和空穴复合几率,使大部分光致电子和空穴能快速转移到颗粒表面进行光催化降解反应,是另一个重要问题。(3)颗粒尺寸与光催化效率之间的矛盾。小颗粒具有大的表面积,从而可提供更多的活性位点,而且颗粒越小,电子和空穴转移到颗粒表面所需时间就越短。然而颗粒越小,颗粒内部缺陷就越多,颗粒与颗粒之间的接触界面也越多,这会成为光致电子和空穴的捕获陷阱,使传输到颗粒表面的光致电子和空穴的数量减少。虽然大颗粒可以减少颗粒内部的缺陷和颗粒与颗粒之间的界面,而且易于回收利用,但是大的颗粒又降低了比表面积,而污染物分子在颗粒表面的吸附非常重要。颗粒的比表面积越大,越利于污染物分子的吸附,从而越有利于异相光催化反应^[6-7]。

研究表明碳的掺杂或复合一方面能够提高 TiO_2 对可见光的利用率及对污染物分子的吸附能力;另一方面能够提高材料的电导率,加快光生电子和空穴向表面的传输,降低电子和空穴复合几率,从而提高材料的光电性能^[8]。 TiO_2 与活性炭、石墨烯以及碳纳米管的复合都能提升光电转换性能^[9-10]。

鉴于以上原因,我们认为,设计合成可被可见光激发、大颗粒但同时具备高比表面积、快速的光致电子和空穴传输的光催化剂仍是一个值得深入研究的课题。而且作为可批量使用的处理废水的材料,既要考虑材料的性能,也要考虑材料的经济性。为此,应研究利用更为经济的 SiO_2 来取代部分 TiO_2 ,使 TiO_2 的颗粒内部被 SiO_2 填充,同时以多羟基化合物为联接剂,使 TiO_2 包覆在 SiO_2 颗粒的表面,而在热处理过程中多羟基化合物的碳化形成碳的掺杂和包覆。碳的掺杂使材料能够响应可见光,而碳的包覆一方面可以提供更多的活性点来吸附污染物分子,另一方面可以提高材料的电导率,加快电子与空穴的传输,从而提高光催化降解效率。同时 SiO_2 的复合不仅可以提高材料的热稳定性,而且可以提高材料的

光催化活性和沉降性能^[11-12]。

本工作以 SiO_2 为成核中心,以钛酸四丁酯为钛源,以不同多羟基化合物为联接剂,采用水解沉淀法制备具有多孔结构的碳掺杂和包覆的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合材料,并采用 XRD、TEM、XPS、BET、FTIR、UV-Vis 对其结构、形貌、比表面积和光学性能进行表征,研究了不同多羟基化合物对样品的结晶性、比表面积等的影响,并以次甲基蓝溶液为模拟废水,考察了样品的吸附性能和可见光催化性能。

1 实验部分

1.1 样品制备

所用的化学试剂均为分析纯。按照文献^[13]所示方法制备材料。称取 4 份质量为 5.33 g,固含量为 30wt%、平均粒径为 9 nm 的硅溶胶,分别加入 20 mL 去离子水,再分别加入 1 g 多羟基化合物,在一定条件下搅拌反应 30 min,得到溶液 A;量取 20.0 mL 钛酸丁酯溶于 50 mL 无水乙醇中,充分搅拌后得到溶液 B;在 60 °C 水浴条件下,将溶液 B 慢慢滴加到溶液 A 中,滴加完毕后继续搅拌 5 h,静置 12 h。将沉淀充分水洗、醇洗后,在 80 °C 真空干燥 6 h。最后在 N_2 气氛下于 500 °C 热处理 3 h。采用同样的方法制备没有加入多羟基化合物的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合样品。

1.2 材料表征

物相组成表征在 Rigaku DMax-2500 型 X-射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$) 辐射,石墨单色器,扫描速度 $0.02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。通过 Hitachi H-800 和 JEOL JEM-2100 型透射电子显微镜对形貌和粒度进行观测。用 ESCA 3000 型 X-射线光电子能谱仪进行样品的表面成分和价态分析,以 $\text{Al-K}\alpha$ ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$) 为辐射源。用 MAGNA550 型傅里变换红外光谱仪测定试样的红外光谱,测试波长范围 4 000~500 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。氮气吸附-脱附实验在 ASAP2020 型比表面及孔隙度分析仪上进行,用液氮冷却进行低温氮气吸附-脱附实验。在岛津 UV-2550 型紫外-可见吸收光谱仪上测量紫外-可见漫反射光谱,以标准 BaSO_4 为参比。

1.3 材料性能评价

采用次甲基蓝水溶液的吸附和降解来评价复合材料的性能。将 100 mg 材料加入到 120 mL 浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的次甲基蓝溶液中,首先在暗处搅拌 60 min,使次甲基蓝在催化剂表面达到吸-脱平衡,

然后保持催化剂悬浮状态,并用 300 W 卤钨灯照射,光源与溶液的距离为 30 cm,之间放入滤光片,使光照波长 $\lambda > 400$ nm。在不同时刻,吸取一定量的溶液进行高速离心分离,用 721 型分光光度计在次甲基蓝的最大吸收波长测定上层清液的吸光度 A 。吸附和光催化降解率 Y 按下式计算:

$$Y = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100\%$$

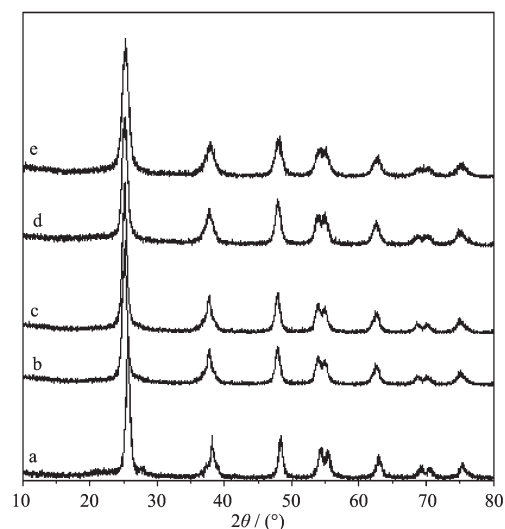
其中 C_0 为次甲基蓝的初始浓度, C 为催化反应过程中某时刻次甲基蓝的浓度; A_0 为次甲基蓝浓度为 C_0 时的光密度, A 为次甲基蓝浓度为 C 时的光密度。

2 结果与讨论

2.1 样品表征结果

2.1.1 样品的 XRD 物相表征

图 1 是以不同多羟基化合物为碳源所得样品和纯的 SiO₂/TiO₂ 复合材料的 XRD 图。图中所有样品的衍射峰均与标准锐钛矿型 TiO₂ 相符,证明为锐钛矿型 TiO₂^[14]。但是不同的多羟基化合物所得到的样品的结晶性不同,随着多羟基化合物分子量的增大和羟基的增多,样品的结晶性变差,衍射峰越来越宽化。这说明多羟基化合物的种类影响材料的结晶性,而且多羟基化合物的分子量越大或结构越复杂,所得样品的结晶性越差。与没有加入多羟基物的样品相比,加入多羟基化合物所得的样品都向低角方向



(a) Without polyol; (b) Ethylene glycol; (c) Glycerol; (d) Glucose; (e) Polyvinyl alcohol

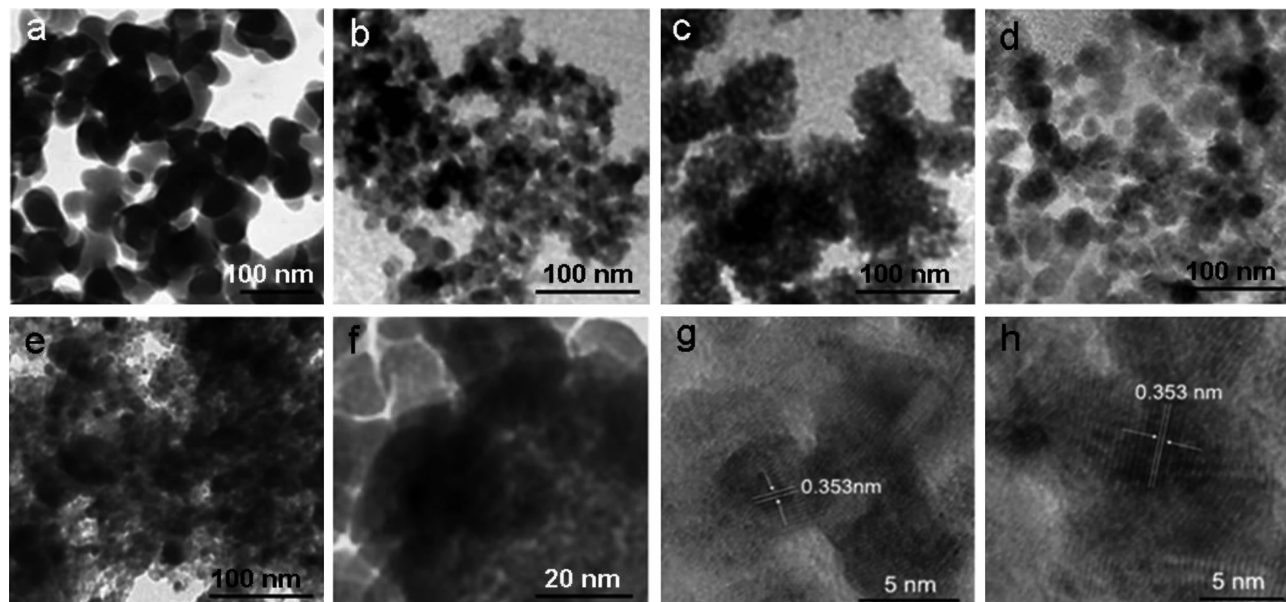
图 1 不同多羟基化合物为原料所得样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples obtained by using different polyols

移动,说明在热处理过程中,碳或 Si 原子取代了 TiO₂ 晶格中的 O 或 Ti。

2.1.2 样品的 TEM 形貌观测

图 2 是样品的 TEM 和 HRTEM 照片。与没有加入多羟基化合物所得产物(a)相比,加入多羟基化合物所得样品有明显的多孔结构,但是不同碳源所得样品的多孔结构不同,说明多羟基化合物对多孔结



(a): Without polyol; (b): Ethylene glycol; (c): Glycerol; (d): Glucose; (e): Polyvinyl alcohol; (f), (g), (h) are the HRTEM images for (c), (d), (e)

图 2 不同多羟基化合物为原料所得样品的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.2 TEM and HRTEM images of the samples obtained by using different polyols

构的形成有影响。其中以乙二醇为原料制备的复合材料是由平均尺寸为 22 nm 的小颗粒组成,而颗粒与颗粒之间相互连接形成多孔结构。以丙三醇为原料所得样品的颗粒尺寸平均为 60 nm,但每一个大的颗粒是由许多小颗粒组成,小颗粒之间形成多孔结构。HRTEM 结果表明颗粒的表面有一层非常薄的碳包覆层。以葡萄糖为原料制备的样品颗粒平均尺寸为 35 nm。HRTEM 结果表明实际 TiO_2 的颗粒尺寸在 5~8 nm,说明 35 nm 左右的大颗粒是 SiO_2 的复合和碳的包覆造成的。而以聚乙烯醇为原料得到的样品为相互联接的网络状,在网络中包裹有平均颗粒尺寸在 20 nm 的小颗粒,HRTEM 结果表明 TiO_2 的颗粒尺寸约为 8 nm,这同样表明在热处理过程中形成了 SiO_2 与 TiO_2 颗粒之间的联接和碳的包覆。在材料的制备过程中,所使用的硅溶胶平均颗粒尺寸为 9 nm,在反应过程中,多羟基化合物首先与 SiO_2 颗粒表面的羟基结合,加入钛酸四丁酯(TBOT)水解时,TBOT 水解产生的前驱体包裹在 SiO_2 和多羟基化合物的表面,在热处理过程中,多羟基化合物发生碳化反应,由于所使用的多羟基化合物的结构

和分子量大小不同,因此形成如图 2 所示的各种不同形貌的产物。

2.1.3 样品的组成分析

为了确定样品的组成,我们对样品进行了 XPS 和 EDX 分析。图 3 中(a)、(b)、(c)分别是采用丙三醇为碳源所得样品的 $\text{Ti}2p$ 、 $\text{Si}2p$ 和 $\text{C}1s$ 的高分辨率 XPS 结果,(d)是以不同多羟基化合物为碳源所得样品的 EDX 结果。其中 $\text{Ti}2p$ 在 458.4, 458.9 和 459.5 eV 处出现 3 个峰,这分别对应于 Ti-C 、 Ti-O-Ti 和 Ti-O-Si 键^[15]; $\text{Si}2p$ 在 101.97 和 102.89 eV 处有 2 个峰,分别归因于 Si-O-Ti 键和 Si-O-Si 键^[16]; $\text{C}1s$ 分别在 282.32, 284.93, 286.30 和 288.74 eV 处出现 4 个峰,其中 282.32 eV 处的微弱的峰归因于 O-Ti-C 键,即说明有少量的 C 原子取代了 TiO_2 晶格中的 O 原子,发生了 C 的掺杂^[17]。而 284.93 eV 处的峰归因于 C 单质,位于 286.30 和 288.74 eV 处的 2 个峰分别是 C-H 键和 C-O 键引起的。说明在热处理过程中仍有少量的多羟基化合物或钛酸四丁酯水解得到的前驱体没有完全分解。

XPS 定量分析表明材料中 O, Ti, C 和 Si 的原子

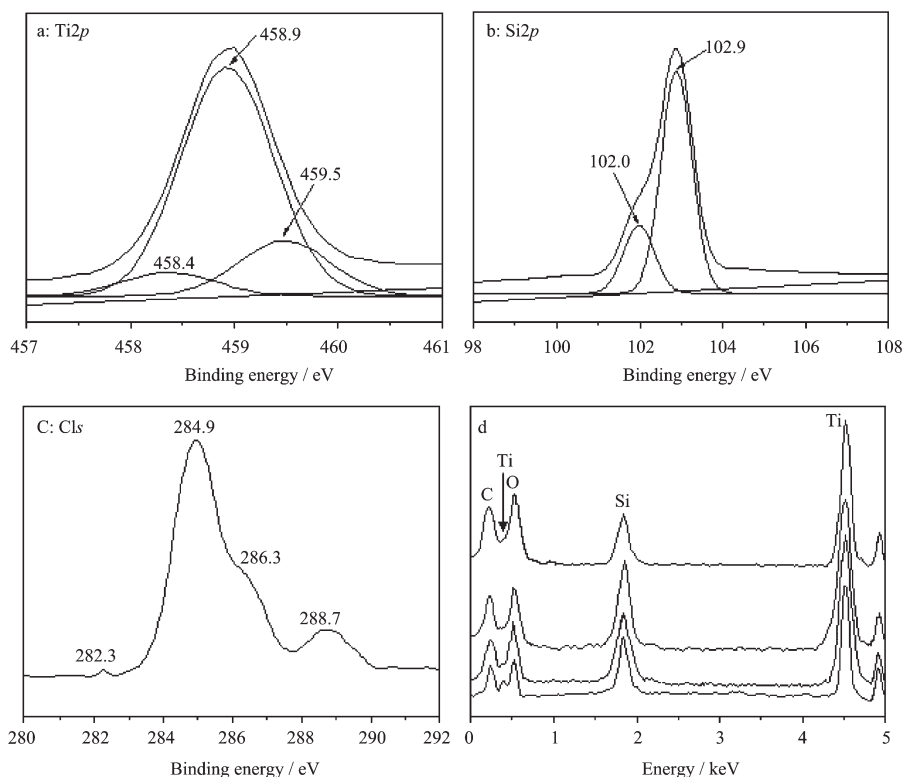


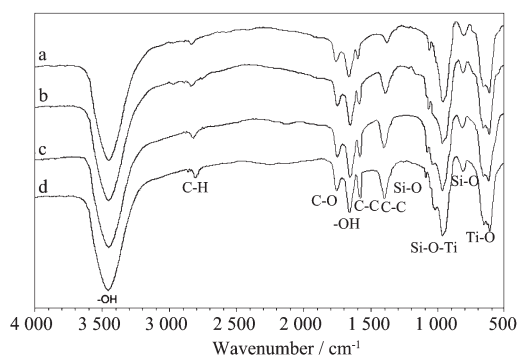
图 3 以丙三醇为原料所得样品的 XPS 结果以及样品的 EDX 结果

Fig.3 $\text{Ti}2p$ (a), $\text{Si}2p$ (b) and $\text{C}1s$ (c) high-resolution spectrum of the sample obtained by using glycerol as C source; (d) EDX spectra of all samples

比分别为 67.24%、15.21%、12.15% 和 5.30%, Ti 和 Si 的原子比为 3.04:1。而在材料的制备过程中,我们是按照 Ti:Si 原子比为 2.2:1 的比例进行的,即样品中 Ti 和 Si 的原子比高于实际制备时 Ti 和 Si 的原子比。由于 XPS 属于表面分析技术,因此这一结果说明 Ti 是包覆在 SiO_2 颗粒表面的。为进一步确定样品的组分,我们对样品进行了 EDX 分析。图 3D 是 4 个样品的 EDX 分析结果,表明样品中含有 C、O、Si 和 Ti 4 种元素。Ti 和 Si 的原子个数比为 2.4:1,接近于样品制备过程中的 Ti、Si 比,这是因为 EDX 属于次表面分析技术,和 XPS 相比,能够分析更深层的元素的含量。而且 EDX 分析结果还表明所使用的 C 源不同,样品中 C 的含量也不同。C 源的分子量越大,样品中 C 的含量越高。

2.1.4 样品的 FTIR 分析

图 4 是样品的 FTIR 结果。其中在 3 470 和 1 650 cm^{-1} 处的峰归因于表面 -OH 的伸缩振动和弯曲振动^[18]。表面羟基在光催化反应过程中能够捕获光生空穴产生强氧化性的羟基自由基,降低电子和空穴的复合,提高材料的光催化性能。2 835 和 1 750 cm^{-1} 处的峰分别归于 C-H 键和 C=O 键的伸缩振动^[19]。位于 1 368 cm^{-1} 波数处的峰为无定型碳的吸收峰,波数为 1 590 cm^{-1} 处的峰归于 C-C 键的伸缩振动^[19], 968 cm^{-1} 处的峰归于 Si-O-Ti 键的振动吸收^[20]。说明在样品热处理过程中 Ti、O、Si 之间形成了新的化学键, SiO_2 和 TiO_2 之间存在着相互作用。波数为 820 和 1 087 cm^{-1} 处的红外吸收峰归于 Si-O-Si 的弯曲振动和非对称性伸缩振动^[21]。位于 800 到 500 cm^{-1} 范围内、最大吸收峰在 520 cm^{-1} 处的峰



(a) Ethylene glycol; (b) Glycerol; (c) Glucose; (d) Polyvinyl alcohol

图 4 不同多羟基化合物为碳源所得样品的 FTIR 图

Fig.4 FTIR spectra of the samples obtained by using different polyols

归于 Ti-O 键的伸缩振动吸收^[22]。从 FTIR 结果可以看出,不同羟基化合物为 C 源,样品中 C 的含量不同,这进一步说明了多羟基化合物的种类对样品中的 C 含量有重要影响,而 C 的含量高低将影响材料的吸附性能和电导率,对电子和空穴的传输产生重要影响,进而影响材料的催化性能。

2.1.5 样品的 N_2 吸附-脱附结果

TEM 结果表明加入多羟基化合物形成的样品呈明显的多孔结构,为了进一步验证这一结果,我们对样品进行了 N_2 吸附-脱附分析。

图 5 给出了加入不同多羟基化合物所得样品的低温 N_2 吸附-脱附等温线。从中看出,所有样品的吸附-脱附曲线中均出现了明显的吸附滞后环现象,但不同碳源所得样品滞后环的位置有差别,说明孔道结构不同。根据 BDDT(Brunauer, Deming, Deming and Teller) 分类,曲线均属于 IV 等温线,具有毛细管凝聚现象,表明产物中含有能导致 N_2 吸附过程中发生毛细管凝结的孔结构。除葡萄糖外,吸附和脱附等温线分离处在 $0.6 < p/p_0 < 1.0$ 范围内,这说明样品中的多孔结构既与初级粒子之间聚合形成的团聚孔有关,也于次级粒子之间聚合形成的孔有关^[23]。而以葡萄糖为原料制备得到的样品的吸附和脱附等温线分离处在相对较低的压力范围内,说明以葡萄糖为原料所得样品主要是初级粒子之间聚合形成的团聚孔,孔径分布主要处于微孔和介孔之间。采用乙二醇、丙三醇、葡萄糖和聚乙烯醇所得样品的比表面积依次为 246、322、333、484 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明碳源的种类对样品的比表面积影响较大,这将影响材料的吸附性能。

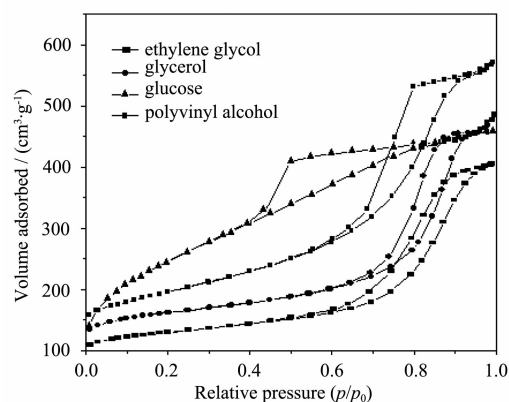


图 5 以不同多羟基化合物为碳源所得样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of the samples obtained by using different polyols

2.2 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 的形成机理

以上的分析结果表明,以 SiO_2 为成核中心,以 TBOT 为钛源,加入不同多羟基化合物,经充分水解并热处理后,能够制备得到多孔结构、碳掺杂和包覆的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合材料。而且所用碳源不同,所得复合材料的结晶性、形貌、碳的含量和多孔结构不完全一致,为此我们提出了样品的形成机理。

SiO_2 胶体颗粒表面含有大量的羟基,在一定的条件下,多羟基化合物中的部分羟基首先与 SiO_2 颗粒表面的羟基发生反应而键合在 SiO_2 颗粒的表面,滴加 TBOT 溶液后,TBOT 水解生成的 TiO_2 前驱体表面同样含有大量的羟基,这些羟基与多羟基化合物中的羟基发生键合,同时 TBOT 在水解过程中存在一些没有完全水解的烷氧基。多羟基化合物作为一种联接剂,将 SiO_2 和 TiO_2 联接在一起,并使 TiO_2 包覆在 SiO_2 颗粒的外表面。

在热处理过程中,多羟基化合物的分解、烷氧基以及无定形的 TiO_2 前驱体之间发生一系列反应,分解的产物如水蒸气和部分 CO_2 在逸出的过程中,在外层的 TiO_2 层中形成多孔结构。同时,多余的包覆在 TiO_2 外层的多羟基化合物部分炭化形成多孔碳而包覆在 TiO_2 颗粒的表面。而在水解过程中没有被包覆的 SiO_2 颗粒起到桥联作用,将颗粒互相联接起来^[24],因此形成多孔、碳掺杂和包覆的、大比表面积、可见光响应型光催化剂。复合材料表面的吸附是光催化降解过程的一个重要条件,具有多孔结构的催化剂会大大提高材料的比表面积,从而有利于提高其催化能力。由于所使用的碳源的羟基含量和碳链长度不同,因此多羟基化合物在 SiO_2 颗粒表面所形成的有机层的厚度不同,因此在热处理过程中形成的多孔结构和碳的含量不同,即样品中碳含量的高低与多羟基化合物的 C 含量是一致的,说明样品中碳的掺杂和包覆主要是由多羟基化合物引起的。

2.3 样品的 UV-Vis 漫反射结果

图 6 给出了 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料以及加入不同多羟基化合物所形成的复合材料的 UV-Vis 光谱图。与纯的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料相比,加入多羟基化合物形成的复合材料在可见光区有显著的吸收,而且基本包括了整个可见光区域。这是由于碳的掺杂和复合形成的^[25]。而不同多羟基化合物得到的产物在可见光区的吸收强度不同,这是由于样品中碳含量不同造成的。在实验过程中我们发现,虽然经热处理之后的样品都呈黑色,但是粉末样品的振实密度不同。

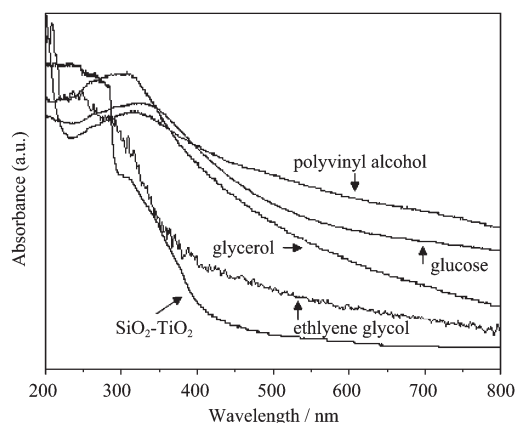


图 6 不同多羟基化合物为碳源所得样品的 UV-Vis 漫反射谱图

Fig.6 UV-Vis-DRS of the samples obtained by using different polyols

以乙二醇为碳源所得样品的振实密度最大,而以聚乙烯醇为碳源所得样品的振实密度较小,说明以聚乙烯醇为碳源所得样品中碳的含量最高。

2.4 样品的吸附和光催化性能评价

对异相催化反应来说,为了有效降解有机物,首先有机物能够吸附在催化剂表面,进而与催化剂产生的活性自由基发生反应而被降解,因此,催化剂比表面积的大小对催化性能的影响至关重要。具有多孔结构的颗粒可大大提高其表面积,同时有利于被吸附的污染物分子的扩散,因而多孔结构的催化剂可以大大提高其催化性能。以不同多羟基化合物为碳源所得复合材料及 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合催化剂的吸附和可见光催化活性如图 7a 所示。从中可以看出, $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合材料的吸附性能和光催化性能明显高于纯的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 复合材料。除以葡萄糖为原料制备的样品外,其它样品在 40 min 完全达到吸附平衡,而以葡萄糖为原料制备的样品经 50 min 才达到吸附平衡,这是由于孔道结构不同造成的。从前面的分析可知,以葡萄糖为原料制备得到的样品,其孔道尺寸处于微孔和介孔之间,孔道尺寸较小,因此达到吸附平衡的速率较慢。以聚乙烯醇为原料制备的样品吸附性能最好,30 min 内吸附率达到 70%,这是因为聚乙烯醇中的碳含量最高,样品的比表面积最大,因此吸附性能最好。而从样品的可见光催化性能看,以丙三醇为碳源得到的样品的催化性能最好。这是因为以丙三醇为碳源所得样品的碳含量适中,既能形成碳的掺杂,同时对 TiO_2 的结晶性影响小, TiO_2 结晶度相对较高,缺陷较少,电子和空穴复合几

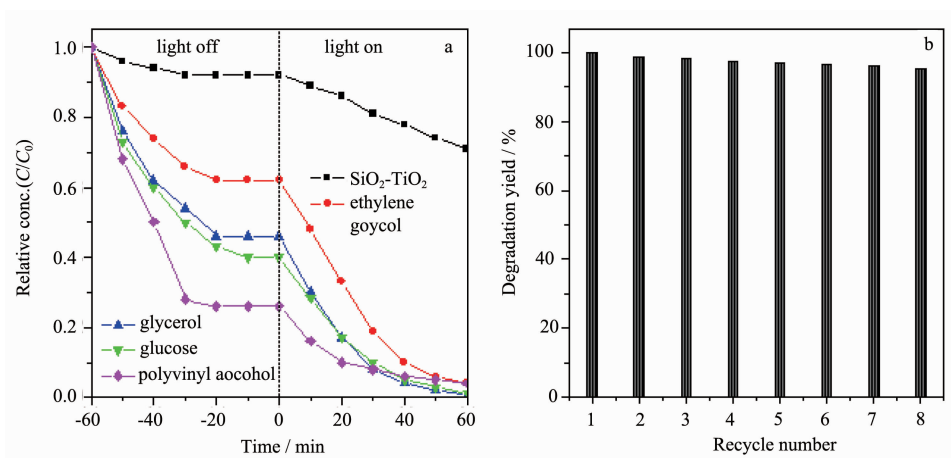


图7 (a)复合材料的吸附性能和在可见光激发下催化降解次甲基蓝曲线;(b)以丙三醇为碳源所得样品的循环使用性能

Fig.7 (a) The adsorption and photocatalytic degradation of MB solutions under visible-light irradiation of the samples;

(b) Recycling test results by the sample obtained by using glycerol as the C source

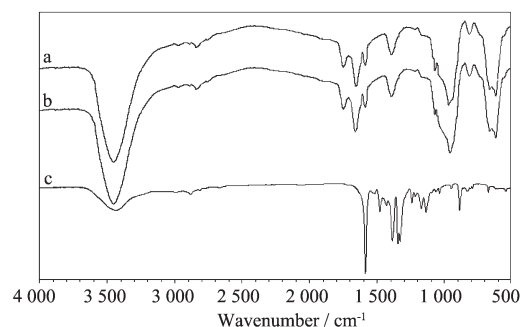
率低,因此光催化性能较好。这也可从XRD结果及样品的UV-Vis结果看出。相对于其它样品,以丙三醇为原料制备的样品的结晶性能较好,样品在紫外光区和可见光区的吸收都较强。虽然以乙二醇为原料制备得到的样品的结晶性最好,但是由于乙二醇的碳含量较低,样品除了吸附性能较差之外,在可见光区的吸收也较弱,因此催化性能相对来说不是很好。

对于催化剂来说,材料的耐久性是一个重要指标,对材料的重复使用可证明材料具有耐久性。通过对样品的重复使用,结果表明多孔的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合材料的重复使用性能良好,样品重复使用8次,其吸附和催化性能仍保持在94%左右(图7b)。这是由于 SiO_2 的复合、碳的掺杂和包覆提高了材料的稳定性,因此催化剂具有较好的耐久性^[26]。

为了进一步验证次甲基蓝溶液颜色的消失是光催化降解的结果,我们对光催化反应前后的样品进行了IR分析。图8是以丙三醇为碳源所得样品在光催化反应前(a)后(b)和纯的次甲基蓝(c)的IR图。由红外谱图可以看出,光催化反应前后样品的IR结果基本没有改变,催化反应后的样品没有出现次甲基蓝的特征吸收峰,说明次甲基蓝溶液颜色的消失不是次甲基蓝吸附在催化剂表面所致,而是由于光催化降解的结果。

3 结论

以 SiO_2 为成核中心,钛酸丁酯为前驱体,以多羟基化合物为联接剂,采用水解沉淀法制备出多孔



(a) Before photocatalysis reaction, (b) after photocatalysis reaction, (c) pure methylene blue

图8 以丙三醇为碳源所得样品光催化反应前(a)后(b)和次甲基蓝(c)的IR图

Fig.8 IR spectra of the sample prepared by using glycerol as the C source

结构的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合光催化剂。由于碳的掺杂和包覆,不仅使多孔结构的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x/\text{C}$ 复合材料的吸收光谱包含了整个可见光区,而且由于材料具有较高的比表面积,因此使材料的吸附性能和可见光催化降解次甲基蓝的能力提高,其中以聚乙烯醇为原料制备得到的样品的吸附性能最好,而以丙三醇为原料制备得到的样品在可见光下具有最佳的光催化降解性能,这是多孔效应、掺杂效应和复合效应协同作用的结果。 SiO_2 的复合不仅提高了材料的稳定性,而且使材料具有良好的耐久性。

参考文献:

[1] Zhang J, Xu Q, Can L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2008,47**(9):1766-1769
- [2] Xu P, Xu T, Lu J, et al. *Energ. Environ. Sci.*, **2010,3**(8): 1128-1134
- [3] Zhang X, Liu F, Wang Z S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011, 115**(25):12665-12671
- [4] Chen Y C, Pu Y C, Hsu Y J. *J. Phys. Chem. C*, **2012,116**(4): 2967-2975
- [5] Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. *J. Phys. Chem. C*, **2007, 111**(14):5259-5275
- [6] Natoli A, Cabeza A, Santacruz I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012,95**(2):502-508
- [7] CHEN Wei(陈伟), WEI Xiao(魏霄), WANG Jian-Qiang (王建强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012,28**(10):2059-2064
- [8] LI You-Ji(李佑稷), CHEN Wei(陈伟), LI Lei-Yong(李雷勇). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011,27**(7): 1751-1756
- [9] Kamegawa T, Yamahana D, Yamashita H. *J. Phys. Chem. C*, **2010,114**(35):15049-15053
- [10] YANG Han-Pei(杨汉培), SHI Ze-Min(石泽敏), DAI Kai-Jing(戴开静), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2011,69**(5):536-542
- [11] PU Yu-Ying(蒲玉英), FANG Jian-Zhang(方建章), PENG Feng(彭峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007,23**(6):1045-1050
- [12] XU Shu-Zhi(徐淑芝), DONG Xiang-Ting(董相廷), GAI Guang-Qing(盖广清), et al. *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2012,70**(15):1660-1666
- [13] Zhang J Z, Grabstanowicz L R, Gao S M, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012,2**(2):390-399
- [14] ZHAO Jing-Xian(赵静贤), LI Qiao-Ling(李巧玲), ZHANG Cun-Rui(张存瑞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009,25**(5):875-879
- [15] Ren W J, Ai Z H, Jia F L, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007,69**(3/4):138-144
- [16] Ren S X, Zhao X, Guo Y P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009,182**(2):312-316
- [17] Zhang Y H, Xiao P, Cao G Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009, 19**(7):948-953
- [18] Takahashi K, Yui H. *J. Phys. Chem. C*, **2009,113**(47): 20322-20327
- [19] Sevilla M, Fuertes A B. *Chem. Eur. J.*, **2009,15**(16):4195-4203
- [20] SUN Yong(孙镛), BI Yan-Ying(毕研迎), SHI Feng(石凤). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2007,65**(1):67-71
- [21] Dutoit D C W, Schmeider M, Baiker A. *J. Catal.*, **1995,153** (1):165-176
- [22] Song C Y, Yu W J, Dong L, et al. *Catal. Commun.*, **2009,10** (5):650-654
- [23] Yu J G, Yu J C, Chen B, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003, 174**(2):372-380
- [24] XU Qian-Qian(许倩倩), YANG Chun(杨春). *Acta Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2012,70**(4):392-398
- [25] Wu Z B, Dong F, Zhao W R, et al. *Nanotechnology*, **2009, 20**(23):235701
- [26] QIU Wei(仇伟), REN Cheng-Jun(任成军), GONG Mao-Chu (龚茂初), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011,27**(6):487-1492