

## 大尺寸 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 大孔材料的制备及光降解性能

龙能兵 张瑞丰\*

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

**摘要:** 先以三维骨架聚合物为整体型模板, 利用硅酸酯原位溶胶-凝胶过程并结合高温烧结的方法制备出大尺寸大孔径的  $\text{SiO}_2$  载体, 然后通过钛酸丁酯溶液浸渍、原位水解、煅烧制备出大尺寸的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料并用 SEM、TEM、FTIR、XRD 和 XPS 对其表征, 结果表明  $\text{SiO}_2$  载体具有三维连续的超薄层,  $\text{TiO}_2$  以纳米薄层方式均匀地沉积在  $\text{SiO}_2$  的三维超薄层上, 形成  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  三层夹心结构, 层与层界面存在 Si-O-Ti 键, 同时复合结构提高了  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿相向金红石相的转变温度。以甲基橙为目标降解物考察不同条件下制备的复合材料的光催化活性, 采用复合材料吸入甲基橙溶液的方式, 并借助甲醇萃取手段研究光降解动力学过程。结果表明, 该复合材料具有较好的光降解催化活性, 当焙烧温度为 600  $^\circ\text{C}$  和  $\text{TiO}_2$  的负载量为 54.5wt% 时, 其活性最大且降解速率常数达到 1.78  $\text{h}^{-1}$ 。

**关键词:** 二氧化硅载体; 纳米二氧化钛; 光催化降解

**中图分类号:** O611.2; O611.3; O611.62

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2009)07-1153-06

## Preparation and Photo-degradation of Large-sized $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Macroporous Materials

LONG Neng-Bing ZHANG Rui-Feng\*

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211)

**Abstract:** A large sized macroporous  $\text{SiO}_2$  support was prepared by using a three-dimensional(3D) skeletal polymer as template through an *in situ* sol-gel process of ethyl silicate and a subsequent calcination at high temperature. By immersing the support in a solution of tetrabutyl titanate in cyclohexane followed by *in situ* hydrolysis in air and a final calcination,  $\text{TiO}_2$  was loaded on the surface of the support to provide  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  complexes. The material was characterized by SEM, TEM, FTIR, XRD and XPS. The results show 3D ultrathin layer in the  $\text{SiO}_2$  support, Si-O-Ti bonds formation in the interface between thin layers of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ , and a higher temperature for transition of anatase to rutile. Methyl orange was used to investigate the photo-degradation activity of the catalysts obtained under different conditions. The kinetic process was studied by infiltrating aqueous solution of methyl orange over the large sized catalyst. The  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  catalyst exhibits a better activity for photo-degradation of methyl orange and the highest rate constant of 1.78  $\text{h}^{-1}$  was obtained from the catalyst containing 54.5wt% of  $\text{TiO}_2$  calcined at 600  $^\circ\text{C}$ .

**Key words:**  $\text{SiO}_2$  support; nano- $\text{TiO}_2$ ; photocatalytic degradation

纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术因其反应条件温和、适用范围广和无二次污染等优点受广泛关注<sup>[1-3]</sup>。当前,  $\text{TiO}_2$  光催化剂的应用主要集中在污水处理及空

气净化上, 传统的粉末  $\text{TiO}_2$  在实际应用中存在诸如吸附性能差、易失活、易凝聚、分离困难、气阻大和不适合流动体系等缺点, 限制了其在废水及废气处理

收稿日期: 2009-04-08。收修改稿日期: 2009-05-13。

国家自然科学基金(No.20674041)和宁波大学王宽诚基金资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: zhangrui Feng@nbu.edu.cn

第一作者: 龙能兵, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

方面的大规模应用<sup>[4,5]</sup>。因而制备负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂是其规模化应用的关键,作为纳米  $\text{TiO}_2$  的载体除了要具备高稳定性、大比表面积外,为了实际应用需要还要考虑载体的孔径、外形、尺寸以及透光性等因素。已经使用的吸附剂类载体主要有沸石分子筛<sup>[6]</sup>、活性炭<sup>[7]</sup>、硅胶<sup>[8,9]</sup>等无机材料,通过它们负载  $\text{TiO}_2$  使催化效率得到了提高。这些负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂一般都是以小颗粒形式分散在有机物溶液中,在光照时还需采用搅拌或暴气等手段来增加其与有机物的接触<sup>[10]</sup>,因而其光降解效率有限,与实际应用尚有一定距离。要想进一步提高降解效率就要改变反应方式,设法使催化剂与有机物进行更充分的接触,一种可行的方法是制备大尺寸大孔径的催化剂,使有机物完全被吸纳进去,保证其在微米或亚微米尺度中与催化剂进行充分的接触,从而达到加速反应的目的,进一步满足实际应用的要求。

最近,我们利用环氧树脂在聚乙二醇 1000 与聚乙二醇 2000 混合介质中固化制备得到一种具有三维骨架结构的多孔聚合物<sup>[11]</sup>,进一步研究发现这种聚合物可以作为整体型模板来制备大尺寸大孔径的  $\text{SiO}_2$  载体,本工作利用这种载体将纳米  $\text{TiO}_2$  负载,制备出大尺寸的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料。以甲基橙作为目标污染物,以有机物完全被催化材料吸纳方式进行光降解实验,考察了该复合材料的催化活性,并研究在  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料的制备过程中焙烧温度及  $\text{TiO}_2$  含量等因素对催化剂活性的影响,获得了一些新的实验结果。

## 1 实验部分

### 1.1 聚合物模板的制备

取 16.0 g 环氧树脂、18.0 g 聚乙二醇 1000 和 14.0 g 聚乙二醇 2000 混合加热熔化,搅拌使其成为澄清溶液,在强烈搅拌下迅速加入 4.0 g 二乙烯三胺,然后将反应液体倒入一个聚四氟乙烯的模具中,在 70 °C 下固化反应 3 h,透明的溶液经相分离过程变成乳白色固体,取出后浸泡在水中,反复洗涤以除去聚乙二醇,常温下干燥,所得到的白色固体是具有三维骨架结构的多孔聚合物,它可以用作模板制备  $\text{SiO}_2$  载体。

### 1.2 $\text{SiO}_2$ 载体的制备

将上述聚合物模板在 60 °C 下干燥 2 h 后,浸泡在正硅酸四乙酯中 3 h,然后于 50 °C 下放置在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的气氛中 12 h 使正硅酸四乙酯充分水解转化

为  $\text{SiO}_2$ ,将得到的复合物先在 60 °C 下干燥 2 h 以除去反应生成的乙醇及吸附的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,然后置于马弗炉中以 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速度,煅烧至 820 °C 并维持 30 min,去除聚合物模板后即得到与聚合物模板外形、尺寸一样的大孔  $\text{SiO}_2$  载体。

### 1.3 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的制备

将上述大孔  $\text{SiO}_2$  载体(4 cm $\times$ 2 cm $\times$ 0.5 cm)先于 150 °C 下干燥 1 h,然后浸泡在钛酸丁酯与环己烷的混合溶液中,钛酸丁酯与环己烷的体积比为 1:2,待充分浸泡后取出,于室温下空气中自然水解 12 h,然后在 60 °C 下干燥 1 h,最后在马弗炉中煅烧 2 h,煅烧温度分别为 300、450、550、600 和 700 °C。煅烧后纳米  $\text{TiO}_2$  就能以薄膜的形式负载在  $\text{SiO}_2$  载体上,重复上述步骤即可增加  $\text{TiO}_2$  的含量, $\text{TiO}_2$  的负载量直接用称量的办法确定,即复合材料的总重量减去载体的重量。

### 1.4 光催化实验

在本实验中,大尺寸的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料既是催化剂又作为降解实验的反应器,光降解反应如图 1 所示,实验中复合材料的尺寸都是 4 cm $\times$ 2 cm $\times$ 0.5 cm,质量为 0.24 $\pm$ 0.01 g。将其浸入在浓度为 450 mg $\cdot\text{L}^{-1}$  的甲基橙水溶液中,待充分浸泡后取出,置于距 25 W 的紫外灯(主波长为 365 nm)10 cm 处进行光照,每隔半小时取出一块样品,用甲醇在索氏提取器中萃取复合材料中未降解的甲基橙,由于本实验的甲基橙浓度在一定范围内,甲基橙溶液的吸光度与其浓度成正比,因此可通过测量萃取液吸光度及总体积来计算甲基橙的残留量。降解反应过程中可观察到复合材料的对光面与背光面所呈现的颜色消退程度基本一致,由此可知该材料具有比较好的透光性,在大孔材料中进行的降解反应与在液相中基本一样。

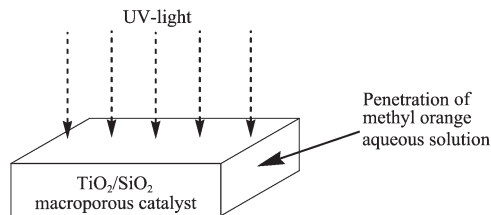


图 1 甲基橙在大尺寸光催化剂中的降解

Fig.1 Photo-degradation of methyl orange over large sized catalyst

### 1.5 表征

采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观

察聚合物模板、 $\text{SiO}_2$  载体及  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料的形貌,即样品喷银后在 5 kV 的加速电压下进行表面形貌表征;采用 FEI/Philips TCNAI G2 型透射电子显微镜(TEM)观察  $\text{SiO}_2$  载体的微观结构,即把样品粉末化后用环氧树脂包埋,以 70 nm 厚的切片在 60 kV 的加速电压下进行 TEM 分析;采用 Rigaku D/max-1200 型粉末 X-射线衍射仪(XRD)在室温下测定样品的晶相, $\text{Cu K}\alpha$  辐射( $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$ ),Ni 滤薄片滤波,电流为 30 mA,电压为 40 kV,扫描范围  $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ ;采用 PROTEGE460 E.S.P,Nicolet 型红外光谱仪(FTIR)对样品进行红外光谱分析,KBr 压片;采用英国的岛津/Kratos AXIS-ULTRA DLD 型多功能 X 射线光电子能谱(XPS)分析  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料的成分,射线源为  $\text{Al K}\alpha(\text{Mono})$ ,150 W(10 mA,15 kV);甲基橙在甲醇溶液中的吸光度采用分光光度计(UV-Vis 8500 Spectrophotometer,上海天美科学仪器公司)来测定,甲基橙在  $\lambda_{\text{max}}=420\text{ nm}$  处有最大吸收峰;采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪(北京精微高博科学技术有限公司)对样品的孔隙率及比表面积进行分析,样品首先在真空下加热到  $150\text{ }^\circ\text{C}$  并维持 4 h 以去除样品吸附的物质,然后在 77 K 下进行测定,用 BET 公式计算其比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大孔材料的表征

#### 2.1.1 形貌分析

图 2 是样品的形貌表征结果,其中图 2(a)是作为模板的三维骨架多孔聚合物的 SEM 图片,从图中可以看到相互贯通的大孔通道,其孔径在  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  之间,孔隙率在 50%左右。该聚合物具有一定的强度和柔软性,这样保证了烧制的大尺寸  $\text{SiO}_2$  载体不出现裂缝。图 2(b)和(d)分别是  $\text{SiO}_2$  载体的 SEM 与 TEM 图片,由图可知  $\text{SiO}_2$  具有三维连续的超薄层,薄层的厚度可以通过正硅酸四乙酯的用量在  $20\sim 60\text{ nm}$  范围内调节,最高孔隙率可达到 93%,因此它的

表观密度非常小( $0.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  左右),最高 BET 比表面积为  $132\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔径仍然在  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  之间,且具有很好吸附能力和吸附速率。超薄层的形成是硅酸酯原位水解后所产生的  $\text{SiO}_2$  以薄膜形式均匀地沉积在聚合物的表面所致, $\text{SiO}_2$  复制了三维骨架聚合物的表面形貌,经过高温煅烧去除聚合物后,便留下了三维连续的超薄  $\text{SiO}_2$ ,这一点可以从 TEM 结果中得到充分的证明。 $\text{SiO}_2$  载体的外形可通过裁剪聚合物模板的形状来控制,因而具有大尺寸(如片状  $4\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ )和任意形状(片状、棒状、管状)的特点。

图 2(c)是  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料的 SEM 图片,从其光滑的孔壁可以判断  $\text{TiO}_2$  以薄膜形式均匀地负载在  $\text{SiO}_2$  薄层上,形成  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  三层夹心结构, $\text{TiO}_2$  薄层的厚度可以通过改变浸渍液中钛酸丁酯的浓度和浸渍水解次数来调节,一般在  $2\sim 10\text{ nm}$  范围内比较有利于光催化活性的发挥。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 3 是大尺寸  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ )在  $300$ 、 $450$ 、 $550$ 、 $600$  和  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理测得的 XRD 图,其中最上面一条是纯  $\text{TiO}_2$  在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后的 XRD 图。 $\text{SiO}_2$  载体是无定形的,没有衍射峰,只在  $2\theta=23^\circ$  左右出现较弱的非晶衍射包,与锐钛矿的(101)峰重叠。当焙烧温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时, $\text{TiO}_2$  已出现了锐钛矿晶相特征衍射峰,随着煅烧温度的升高直至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,锐钛矿晶相特征峰越来越多,说明晶粒尺寸不断长大,结晶度越来越高,晶型越来越完善,一般认为  $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  之间是锐钛矿型向金红石型转化的温度范围<sup>[2]</sup>。纯  $\text{TiO}_2$  在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧时已出现明显的金红石晶相特征峰,而  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合材料在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧后并没有出现,直至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时才出现金红石型晶相特征峰,说明纳米  $\text{TiO}_2$  晶相转变温度有所提高,这很可能与界面上 Si-O-Ti 键生成有关,固载后的  $\text{TiO}_2$  不易发生从锐钛矿相向金红石相的转变,有利于长期保持催化活性。

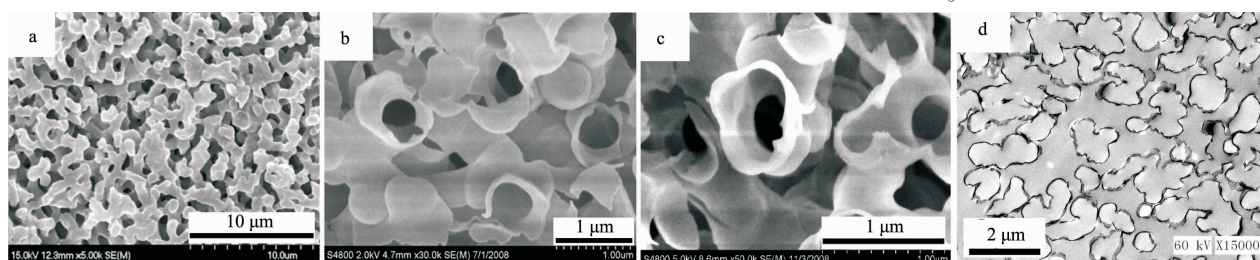


图 2 形貌图片:(a) 聚合物模板、(b)  $\text{SiO}_2$  载体及 (c)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 SEM 图片和(d)  $\text{SiO}_2$  载体的 TEM 图片

Fig.2 SEM images of (a) polymer template, (b)  $\text{SiO}_2$  support, (c)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and TEM image of (d)  $\text{SiO}_2$  support



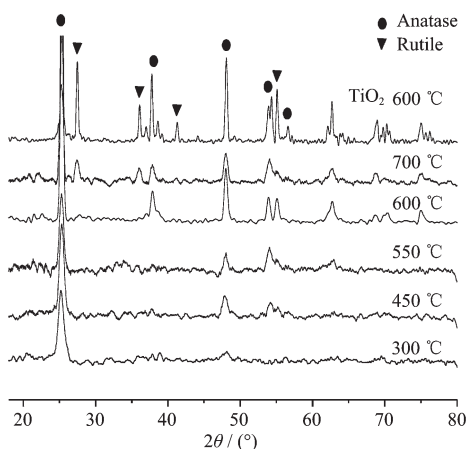


图 3 不同温度热处理的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  与 600 °C 热处理的纯  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  after calcination at different temperatures and pure  $\text{TiO}_2$  at 600 °C

### 2.1.3 红外光谱分析

图 4 中 a、b、c 分别为纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ , 600 °C 焙烧)、 $\text{SiO}_2$  载体样品的红外光谱图。图 4(c) 中的 3 430 和 1 230  $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si-O-H 中 O-H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 这说明  $\text{SiO}_2$  载体表面存在大量的羟基, 1 092  $\text{cm}^{-1}$  为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动。800 和 472  $\text{cm}^{-1}$  为 Si-O 的对称伸缩振动。在  $\text{SiO}_2$  载体负载  $\text{TiO}_2$  后如图 4(b) 所示, 951  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了 Si-O-Ti 键的振动吸收峰<sup>[13,14]</sup>。这是因为  $\text{SiO}_2$  载体表面存在大量的羟基, 它们具有很强的反应活性, 在高温处理下, 容易与  $\text{TiO}_2$  形成 Si-O-Ti 键, 这一结果验证了 XRD 结果, 即复合材料中  $\text{TiO}_2$  晶相转变温度有所提高。说明  $\text{TiO}_2$  是以化学键形式负载在  $\text{SiO}_2$  载体表面, 有效防止了  $\text{TiO}_2$  的团聚<sup>[15]</sup>, 有利于其催化活性的长期稳定。

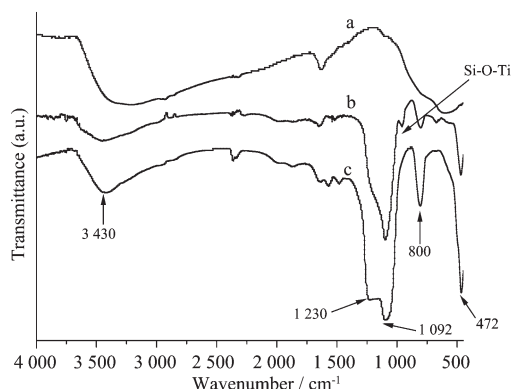


图 4 (a) 纯  $\text{TiO}_2$ 、(b)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ , 600 °C 焙烧) 和 (c)  $\text{SiO}_2$  载体样品的红外光谱图

Fig.4 IR spectra of (a) the pure  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ , 600 °C calcination) and (c) silica

### 2.1.4 XPS 光电子能谱分析

图 5 是  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ , 600 °C 焙烧) 的 XPS 测定结果,  $\text{O}1s$  的结合能在 529.8 和 532.3 eV 有 2 个峰, 前者应为  $\text{TiO}_2$  中  $\text{O}1s$  的结合能, 后者应为  $\text{SiO}_2$  中  $\text{O}1s$  的结合能, 相比于纯  $\text{SiO}_2$  凝胶中  $\text{O}1s$  的结合能(532.8 eV)有所降低, 这是因为  $\text{SiO}_2$  表面的 Si-O-H 在高温处理下与  $\text{TiO}_2$  形成 Si-O-Ti, 而 Ti 的电负性比 Si 的要小, 造成 Si-O-Ti 中 Si 和 O 周围电子密度比 Si-O-Si 中的要大, 从而使  $\text{SiO}_2$  载体的  $\text{O}1s$  的结合能降低<sup>[14]</sup>。这一结果再次证明  $\text{SiO}_2$  载体表面存在 Si-O-Ti 键。另外, 由图中峰的高低可知复合材料中  $\text{SiO}_2$  的含量相对较多。 $\text{Si}2p$  的结合能为 103.4 eV, 与能谱数据中的  $\text{Si}2p$  的结合能(103.2~103.7 eV)相符合。 $\text{Ti}2p$  的结合能为 458.6 eV 和 464.4 eV, 分别对应  $\text{Ti}2p_{3/2}$  与  $\text{Ti}2p_{1/2}$ , 与四方相中  $\text{Ti}2p$  的结合能(458.55 eV)基本相一致, 且  $\text{Ti}2p$  的 XPS 图谱呈规则的高斯分布, 表明在 600 °C 处理后

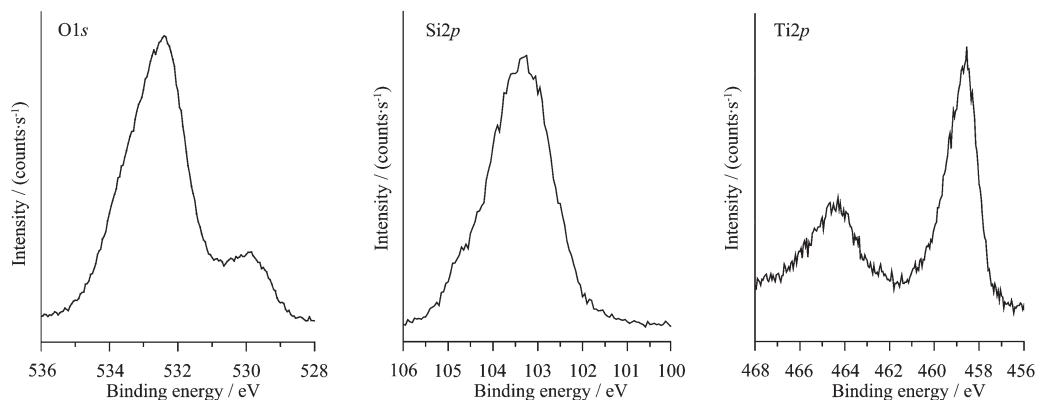


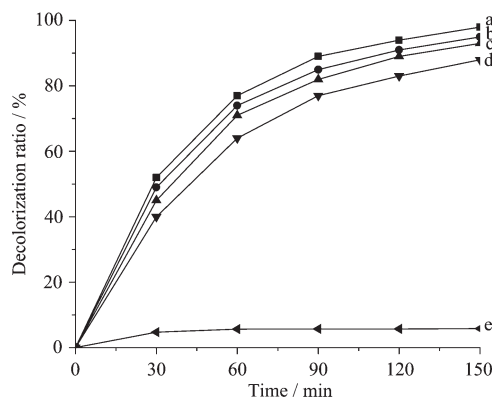
图 5  $\text{TiO}_2$  含量为 28.5wt% 的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  macroporous material ( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ , 600 °C calcination)

制得的  $\text{TiO}_2$  稳定并具有单一的  $\text{Ti}^{4+}$  氧化态, 它可以捕获光生电子后转变为  $\text{Ti}^{3+}$ , 促进光生电子和空穴的分离, 决定了  $\text{TiO}_2$  的光催化性能。

## 2.2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化降解性能

不同焙烧温度处理下的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料 ( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ ) 光催化降解甲基橙溶液的曲线如图6所示, 图中脱色率的计算公式为  $[(C_0-C)/C_0] \times 100\%$ 。当焙烧温度在  $450^\circ\text{C}$  以上时,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  催化剂对光降解有明显的活性, 从  $450$  到  $600^\circ\text{C}$  催化活性有所提高, 其中  $600^\circ\text{C}$  处理后具有最佳的光催化效果, 在紫外光照射  $30\text{ min}$  后脱色率就能达到  $50\%$ ,  $90\text{ min}$  后就达到  $90\%$  以上。从前面的 XRD 数据可知,  $600^\circ\text{C}$  焙烧后  $\text{TiO}_2$  具有完整的锐钛矿型晶相, 而在  $700^\circ\text{C}$  焙烧后部分锐钛矿型转变成金红石型, 其催化活性也略有下降, 通常认为锐钛矿相晶格内有较多的缺陷和位错网, 从而产生较多的氧空位来俘获电子, 降低了表面电子-空穴对复合速率, 所以锐钛矿型的催化活性要好于金红石型<sup>[1]</sup>。图6结果还表明, 经  $300^\circ\text{C}$  焙烧后催化剂几乎没有活性, 这主要是由于  $\text{TiO}_2$  大部分以无定形存在, 尚不能表现出半导体特性。



(a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $700^\circ\text{C}$ ; (c)  $550^\circ\text{C}$ ; (d)  $450^\circ\text{C}$ ; (e)  $300^\circ\text{C}$

图6 不同焙烧温度下  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $w_{\text{TiO}_2}=28.5\%$ ) 对光催化降解甲基橙溶液的影响

Fig.6 Effects of  $28.5\text{wt}\%$   $\text{TiO}_2$  calcined at different temperature on decolorization of methyl orange

本实验光催化降解过程基本符合准一级动力学方程  $\ln(C_0/C)=Kt$ ,  $K$  为降解反应的表现速率常数, 图7所示的是不同  $\text{TiO}_2$  含量的复合材料在  $600^\circ\text{C}$  焙烧处理下所测得的降解速率常数, 结果表明,  $K$  值随着  $\text{TiO}_2$  含量而先增加后减少, 当  $\text{TiO}_2$  含量为  $w_{\text{TiO}_2}=54.5\%$  时  $K$  达到最高值  $1.78\text{ h}^{-1}$ 。固载型  $\text{TiO}_2$  的催化活性显然与其含量有关, 在一定范围内催化活性随

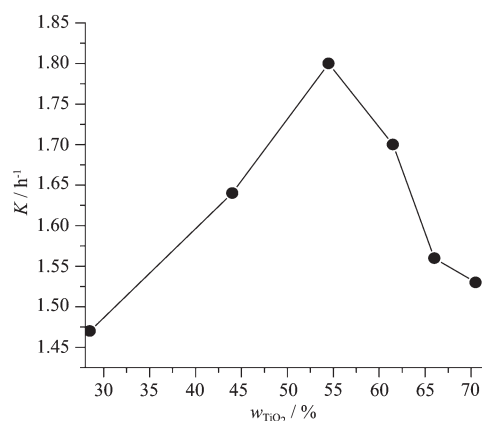


图7 降解速度常数  $K$  与  $\text{TiO}_2$  含量的关系

Fig.7 Dependence of degradation rate constant ( $K$ ) on the content of  $\text{TiO}_2$

含量的增加而提高<sup>[16]</sup>。然而在本研究的体系中,  $\text{TiO}_2$  是以薄层形式沉积在  $\text{SiO}_2$  上, 增加  $\text{TiO}_2$  的含量必然会导致纳米层厚度的增加, 进而影响光激发电子的效率, 所以  $\text{TiO}_2$  含量过高反而会使催化活性降低。

## 3 结 论

以三维骨架结构的多孔聚合物为模板, 利用溶胶-凝胶过程并结合高温烧结的方法制备出一种大尺寸大孔径的  $\text{SiO}_2$  材料。它具有良好的机械稳定性, SEM 及 TEM 结果表明其具有三维连续的超薄层,  $\text{SiO}_2$  薄层厚度可在  $20\sim60\text{ nm}$  范围调控, 孔径在  $1\sim2\text{ }\mu\text{m}$  之间, 最高比表面积可达到  $132\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 最大孔隙率达到  $93\%$ 。以  $\text{SiO}_2$  为载体, 通过浸渍钛酸丁酯溶液、原位水解、煅烧的方法进一步制备出大尺寸的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  大孔材料,  $\text{TiO}_2$  以薄层方式沉积在  $\text{SiO}_2$  上, 厚度在  $2\sim10\text{ nm}$  范围可调, 层与层界面以  $\text{Si-O-Ti}$  键结合。光催化降解甲基橙的结果表明催化活性与焙烧温度以及  $\text{TiO}_2$  含量有关, 当  $\text{TiO}_2$  含量为  $54.5\text{wt}\%$ ,  $600^\circ\text{C}$  焙烧温度为最佳条件, 其最大速率常数为  $1.78\text{ h}^{-1}$ 。

## 参考文献:

- [1] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*:2891~2959
- [2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev.*, **2000**, *1*:1~21
- [3] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95* (3):735~758
- [4] LIU Zheng-feng(刘正锋), LIU Shou-Xin(刘守新), LI Xiao-Hui(李晓辉), et al. *Chemistry(Huaxue Tongbao)*, **2008**, *10*:

- 755~763
- [5] LIAO Zheng-Hua(廖振华), CHEN Jian-Jun(陈建军), YAO Ke-Fu(姚可夫). *J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2004**, **19**(1):17~23
- [6] HUANG Miao-Liang(黄妙良), XU Chun-Fang(徐纯芳), WANG Ling-Ling(王玲玲). *Acta Mineralogica Sinica* (*Kuangwu Xuebao*), **2004**, **24**(4):229~333
- [7] CUI Peng(崔鹏), FAN Yi-Qun(范益群), XU Nan-Ping(徐南平), et al. *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2000**, **21**(5): 494~496
- [8] WANG Kan(王侃), CHEN Ying-Xu(陈英旭), YE Fen-Xia(叶芬霞). *Chin. J. Catal.*(*Cuihua Xuebao*), **2004**, **25**(12): 931~936
- [9] Machida M, Norimoto K, Fujishima A et al. *J. Mater. Sci.*, **1999**, **34**:2569~2574
- [10] Philip J C, Lori A P, Joel E B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**(24):7970~7976
- [11] Zhang R, Zhang L. *Polym. Bull.*, **2008**, **61**:671~677
- [12] Nakaoka Y, Nosaka Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, **110**(3):299~305
- [13] Shinri S. *Langmuir*, **1988**, **4**(5):1156~1159
- [14] YAO Chao(姚超), WU Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2005**, **21**(1):59~61
- [15] Zhang Y H, Relle A. *Mater. Sci. Eng. C*, **2002**, **19**:323 ~ 326
- [16] Zywitzki O, Modes T, Gloss D, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2008**, **202**:2488~2493