

# 共沉淀法制备氧化硅改性的纳米二氧化钛及其性质\*

李志杰<sup>1,2</sup> 侯博<sup>1,2</sup> 徐耀<sup>1</sup> 吴东<sup>1</sup> 孙予罕<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001; <sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要** 采用共沉淀法合成了氧化硅改性的具有高比表面积的纳米二氧化钛. 氧化硅的添加提高了二氧化钛纳米颗粒的热稳定性能, 有效地抑制了纳米二氧化钛的颗粒增长、团聚和锐钛向金红石的晶型转换. 光催化降解亚甲基蓝证明, 样品具有较高的光催化活性, 而且随着氧化硅添加量的增加, 光催化活性提高.

**关键词:** 纳米二氧化钛, 氧化硅, 共沉淀, 光催化

**中图分类号:** O644

纳米二氧化钛具有广泛的用途, 可以作为催化剂载体、陶瓷材料、无机膜、传感器和太阳能电池材料<sup>[1-2]</sup>, 而且被认为是催化降解环境中有机、无机污染物目前最有前途的光催化剂<sup>[3-4]</sup>. 二氧化钛的光催化性能强烈地依赖于其晶型和表面积, 具有高比表面的锐钛型二氧化钛具有最好的光催化活性<sup>[5]</sup>. 纳米二氧化钛的制备一般采用溶胶-凝胶法<sup>[6-7]</sup>, 但在制备过程中, 常常伴随着颗粒团聚、表面积下降和金红石晶型的出现, 进而影响了它的光催化活性. 据报道<sup>[8-9]</sup>, SiO<sub>2</sub> 改性可以有效地提高二氧化钛的热稳定性和催化活性. 本文采用共沉淀法制备了氧化硅改性的纳米二氧化钛颗粒, 样品具有较大的比表面积和优良的热稳定性. 探讨了氧化硅的添加量对纳米二氧化钛的晶型、表面积、热稳定性和光催化降解亚甲基蓝的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

试剂: 钛酸四丁酯(Ti(*n*-Bu)<sub>4</sub>, 分析纯), 正硅酸乙酯(TEOS, 分析纯).

在 40 ~ 50 °C 下, 向一定浓度的硝酸溶液中加入正硅酸乙酯, 搅拌直至完全水解, 形成透明溶液. 在剧烈搅拌下, 30 min 内把钛酸四丁酯逐滴加入上述溶液中. 原料加入量的摩尔比为 1 (钛酸四丁酯): 2HNO<sub>3</sub>: 50 H<sub>2</sub>O, 正硅酸乙酯以产品中 SiO<sub>2</sub> 的质量分数计算, 分别为 0%、3.5%、7.0%、13.0%、

40.0%, 制得不同 SiO<sub>2</sub> 含量的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒样品. 根据不同 SiO<sub>2</sub> 含量, 样品分别命名为 TS0、TS1、TS2、TS3、TS4. 继续搅拌 15 min, 静置, 溶液分层, 分离掉上层有机物, 然后在 50 °C 下静置, 白色粉末逐渐沉淀出, 继续在 110 °C 下烘干. 最后分别在 400、600、800、1 000 °C 下焙烧 2 h.

### 1.2 样品表征

样品经日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪得到 XRD 图谱(40 kV, 30 mA, Cu K<sub>α</sub> 靶); 样品 BET 比表面积由美国 Micromeritics 公司 Tristar 3000 型自动物理吸附仪测定; 用日本 Hitachi-600-2 型电镜观察样品颗粒形貌; 用美国 Tristar 3000 型傅立叶红外仪测定样品的 FT-IR 谱图(KBr 压片), 样品的表面元素原子组成和化学状态用 X 光电子能谱测定(XPS, PHI5300X, Perkin-Elmer Physics Electronics, Mg K<sub>α</sub> 为发射源); 紫外漫反射(DRS)用日本 Shimadzu UV-2101 测定, BaSO<sub>4</sub> 做参比.

### 1.3 光降解亚甲基蓝(MB)

亚甲基蓝溶液 250 mL(浓度为 100 mg · L<sup>-1</sup>), 二氧化钛催化剂样品(TS0 ~ TS4)浓度为 0.5 g · L<sup>-1</sup>, 搅拌 20 min 达到吸附平衡, 用 300 W 的高压汞灯做紫外线光源, 主要波长是 365 nm, 光能为 1.33 mW · cm<sup>-2</sup>, 间歇取样, 离心分离, 最后用 Shimadzu UV-2101 紫外分光光度计分析 MB 含量.

## 2 结果和讨论

2004-07-04 收到初稿, 2004-09-07 收到修改稿. 联系人: 孙予罕(E-mail: yhsun@sxice.ac.cn; Tel: 0351-4063121). \* 国家自然科学基金重点项目(20133040)资助

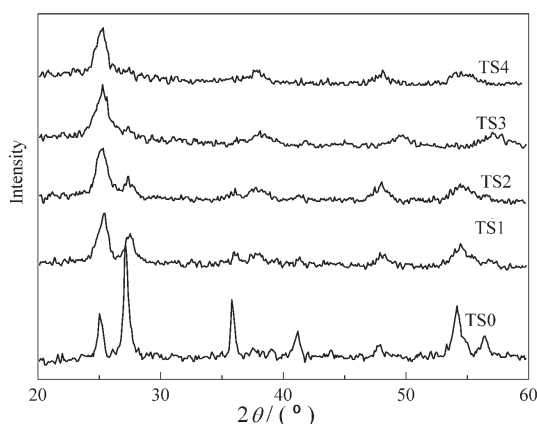


图 1 400 °C 下煅烧 2 h 后样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of the silica-modified TiO<sub>2</sub> calcined at 400 °C for 2 h

## 2.1 晶型变化

400 °C 焙烧后, 样品的 XRD 谱图见图 1. 从图中可以看出, 对于 TS0, 锐钛型和金红石型共存, 而且金红石型占优势. 由图 1 可知, 锐钛相 (101) 晶面在  $2\theta = 25.3^\circ$  出现最强峰, 金红石相在 (110) 晶面在  $2\theta = 27.5^\circ$  出现最强峰, 根据公式  $w_A(\%) = 1/[1 + 0.8(I_R/I_A)]$  ( $A$  为锐钛相,  $I_A$ 、 $I_R$  分别为锐钛型 (101) 晶面和金红石型 (110) 晶面的积分强度) 计算出样品中锐钛相的质量分数见表 1. 可以看出, 随着氧化硅含量的增加, 样品中锐钛相所占比例增加, 对于 TS3, 样品中锐钛相含量已经超过 95.0%. 由表 1 数据, 根据 Scherrer 公式:  $L = K\lambda/(\beta\cos 2\theta)$  ( $L$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线波长  $\text{Cu K}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$ ,  $K = 0.89$ ,  $\beta$  为半峰宽,  $\theta$  为衍射角度) 计算得到的样品的晶粒尺寸可以看出, 样品的锐钛相粒径随氧化硅添加量的增加而减小. 因此, 氧化硅的添加在提高锐钛相含量的同时, 降低了其晶粒粒径.

表 1 400 °C 焙烧后样品的锐钛相含量、晶粒大小以及不同温度下样品的 BET 比表面积

Table 1 The  $w_A$  and crystallite size of the silica-modified TiO<sub>2</sub> samples calcined at 400 °C and the BET surface area at different temperatures

Sample	$w_{\text{SiO}_2}$ (%)	$w_A$ (%)	Crystallite size (nm)	BET surface area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )			
				110 °C	400 °C	800 °C	1000 °C
TS0	0	22.1	24.7	112.3	12.8	—	4.8
TS1	3.5	57.2	13.4	238.8	143.2	—	5.0
TS2	7.0	71.0	12.1	—	151.0	—	—
TS3	13.0	95.0	11.6	—	—	—	—
TS4	40.0	97.1	10.5	406.2	374.2	245.2	9.4

$w_A$ : the mass fraction of anatase in sample

Crystallite size of anatase was estimated according to the anatase (101) peaks at  $2\theta = 25.3^\circ$ .

图 2 给出了样品在不同温度处理时的 XRD 谱图. 从图中可以看出, 在 110 °C 干燥下, 样品已经有微量的锐钛相和金红石晶型出现. 当焙烧温度上升, 样品逐渐从锐钛相向金红石相转变. 对于 TS2, 样品在 1000 °C 时, 完全转化为金红石相, 然而 TS4 在此温度下仍然以锐钛相为主, 所占比例为 76%. 因此, 随着氧化硅添加量的提高, 样品的锐钛相稳定性提高. 整个焙烧过程都没有发现氧化硅的晶型出现, 这说明氧化硅以无定型的形式存在于样品中. 根据报道<sup>[10]</sup>, 锐钛矿型纳米二氧化钛在 400 ~ 600 °C 即完全转变为金红石晶型, 所以氧化硅改性的纳米二氧化钛的热稳定性有所提高. 这种稳定作用的存在是因为氧化硅和二氧化钛发生了强烈的相互作用, 在晶化过程中,  $\text{Si}^{4+}$  (0.042 nm) 离子具有比  $\text{Ti}^{4+}$  (0.068 nm) 小的半径,  $\text{Si}^{4+}$  进入二氧化钛的晶格中形成  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  键合, 这种键合和无定型氧化硅的存在抑制了锐钛相二氧化钛向金红石相的转变和颗

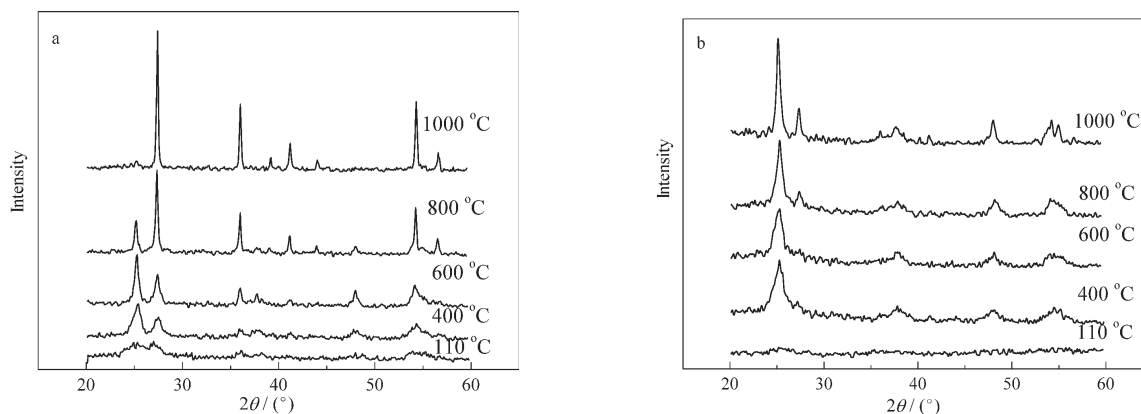


图 2 样品在不同温度处理时的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns at different temperatures

(a)TS2; (b) TS4

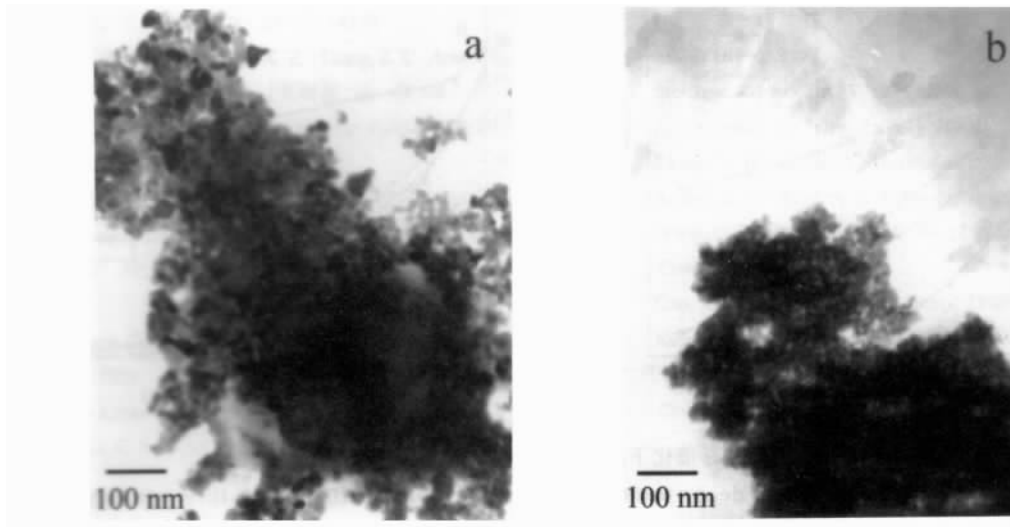


图3 400 °C焙烧后样品的 TEM 照片

Fig. 3 Transmission electron micrographs of samples calcined at 400 °C

(a) TS0; (b) TS4

粒的增长.

## 2.2 样品形貌和比表面积

400 °C焙烧后 TS0 和 TS4 的 TEM 照片见图3. 可以看出, TS0 和 TS4 样品颗粒平均直径分别为 25、10 nm, 因此氧化硅的加入, 可以有效地抑制焙烧过程中样品颗粒增长. 这和 XRD 计算得到的颗粒尺寸的变化是一致的.

样品在不同温度下的 BET 比表面积见表 1. 氧化硅添加量和热处理温度强烈地影响了样品的比表面积. 同纯的二氧化钛相比, 添加氧化硅的样品具有较高的比表面积. 110 °C 时 TS0 样品比表面积为  $112.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 400 °C 焙烧后降低到  $12.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , TS1 比表面积 400 °C 时为  $143.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , TS4 比表面积 400 °C 时达到了  $374.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 并且在 800 °C

表 2 样品的 O 1s 和 Ti 2p 结合能

Table 2 Binding energy of O 1s and Ti 2p of samples

Sample	$E_B / \text{eV}$			Nominal surface atom (%)	
	O 1s	Ti 2p <sub>1/2}</sub>	Ti 2p <sub>3/2}</sub>	Si	Ti
TS0	532.0	466.2	460.4	0	100
TS3	532.9	467.4	461.7	47.5	52.5

焙烧后比表面积仍达到  $245.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . 这个结果表明, 氧化硅的添加抑制了颗粒的增长和烧结, 而且随氧化硅添加量的增加, 抑制效应越显增长.

## 2.3 FT-IR 分析

TS0 和 TS3 样品 600 °C 焙烧后的 FT-IR 谱图见图 4, 图中 1640 和 3400  $\text{cm}^{-1}$  为样品表面吸附水和表面 OH 基团的振动峰, Ti-O-Ti 键的振动峰

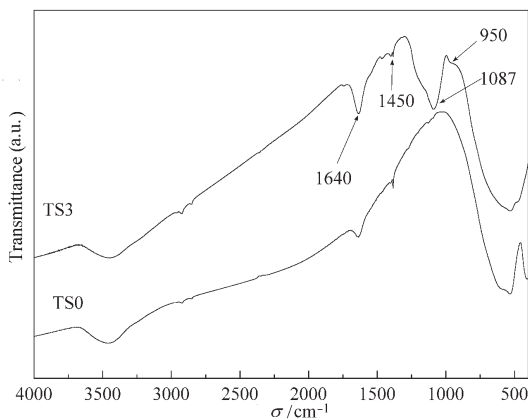


图4 TS0 和 TS3 样品 600 °C 焙烧后的 FT-IR 谱图

Fig. 4 The FT-IR transmission spectra of TS0 and TS3 calcined at 600 °C

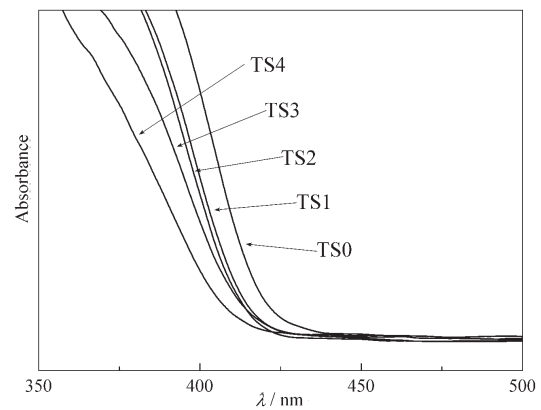


图5 样品的紫外漫反射光谱

Fig. 5 The diffuse reflectance spectra of samples

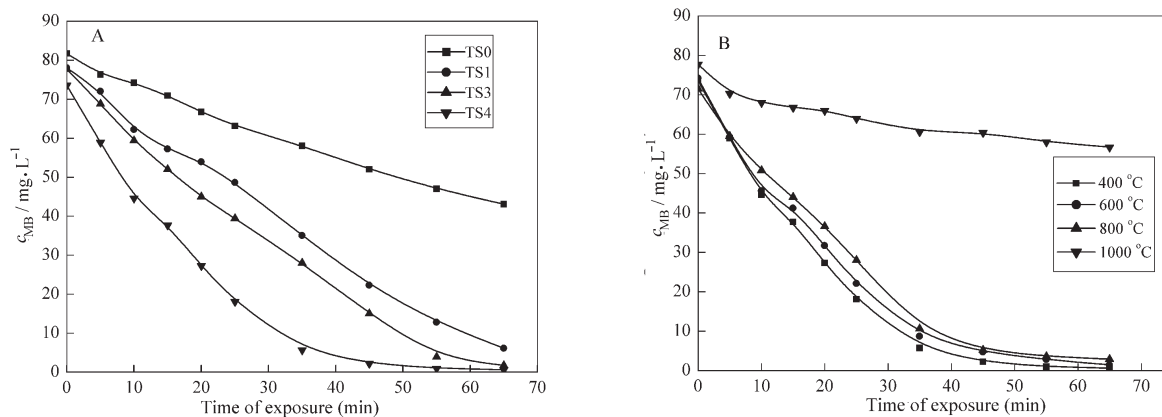


图6 在TiO<sub>2</sub>催化下,亚甲基蓝的浓度随时间的变化

Fig. 6 Kinetics of the photocatalytic decomposition of methylene blue (MB) under different TiO<sub>2</sub> samples

(A) with different silica contents; (B) ST4 calcined at different temperatures

出现在 400 ~ 600 cm<sup>-1</sup> 区间. 和 TS0 相比, TS3 样品在 930 ~ 960 cm<sup>-1</sup> 和 1 110 cm<sup>-1</sup> 表现出吸收性. 1 110 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 键的吸收峰, 一般认为 930 ~ 960 cm<sup>-1</sup> 处为 Ti-O-Si 键的吸收区间<sup>[11]</sup>, 这说明 TS 样品表面 Ti-O-Si 和 Si-O-Si 键的存在.

#### 2.4 XPS 分析

XPS 分析进一步证明 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 存在强的相互作用. TS0 和 TS3 样品的 O 1s 和 Ti 2p 结合能见表 2, TS3 样品的 O 1s 结合能比 TS0 高 0.9 eV, TS3 的 Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub> 分别比 TS0 的高 1.2、1.3 eV. 这种结合能的增大可以解释为 Ti-O 键的缩短, 表明 Si<sup>4+</sup> 进入二氧化钛锐钛型八面体网络结构中, 形成 Ti-O-Si 键合. XPS 分析也表明, 在 TS3 表面 Si/Ti 原子比为 9:10, 远高于加入时的 2:10, 表明颗粒表面具有较高的硅原子浓度, 表面高浓度的硅原子能够有效地隔离二氧化钛纳米颗粒, 抑制其在热处理过程中的烧结.

#### 2.5 UV-Vis 光谱分析

样品的紫外漫反射光谱(DRS)见图 5. 从图中可以看出, 随着氧化硅添加量的增加, 样品的紫外可见吸收发生蓝移. 发生蓝移的原因有两方面, 一是由于样品中锐钛相比例的增加, 因为锐钛型二氧化钛具有比较大的带隙 ( $E_g = 3.23$  eV), 金红石型二氧化钛的带隙相对比较小 ( $E_g = 3.02$  eV)<sup>[12]</sup>, 所以吸收蓝移; 另一方面由于半导体的量子尺寸效应<sup>[13]</sup>, 随着颗粒的变小, 带隙增宽, 吸收发生蓝移.

#### 2.6 光催化降解亚甲基蓝

样品光催化降解 MB 曲线见图 6, 从图中可以

看出, 少量添加氧化硅就明显地提高二氧化钛的光催化活性. 而且随氧化硅添加量的增加, 样品的光催化活性也随之提高, 特别是对于 TS4 的样品, 表现出了比较高的光催化活性. 这是因为样品随氧化硅添加量的增加, 比表面积增大, 粒径减小和锐钛相含量增加. 对于样品 TS4, 在 800 °C 焙烧下, 由于其表面积只是微有下降, 粒径变化不大, 因此仍然保持较高的光催化活性. 但是当在 1 000 °C 热处理后, 样品的比表面积下降到 9.4 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>, 颗粒烧结、增大, 出现了较多的金红石晶型, 因此其催化活性大大降低.

### 3 结论

采用共沉淀法合成了氧化硅改性的纳米二氧化钛样品. 氧化硅的添加有效地提高了纳米二氧化钛颗粒的热稳定性, 具有比较高的比表面积及较小的粒径. 随着氧化硅添加量的增加, 样品比表面积增加, 粒径减小, 锐钛相含量增加. 氧化硅和二氧化钛颗粒发生强相互作用, 形成了 Ti-O-Si 键合. 氧化硅改性的纳米二氧化钛具有更好的光催化活性, 而且随氧化硅添加量的增加, 纳米二氧化钛的光催化活性提高. 因此, 这种共沉淀法制备的氧化硅改性的纳米二氧化钛颗粒可以作为优良的光催化剂.

#### References

- Miao, L.; Jin, P.; Kaneko, K.; Terai, A. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *1*: 9775
- Yu, J. G.; Zhao, X. J. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, *21* (9): 1437 [余家国, 赵修建. 高等学校化学学报 (*Gaodeng*

- Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **21**(9): 1437]
- 3 Wu, S. X.; Ma, Z., Qin, Y. N.; Qi, X. Z.; Liang, Z. C. *Acta. Phys. - Chim. Sin.*, **2004**, **20**, (2): 138 [吴树新, 马智, 秦永宁, 齐晓周, 梁珍成. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**, (2): 138]
- 4 Hou, Y. Q.; Zhuang, D. M.; Zhang, G.; Fang, L.; Wu, M. S. *Chinese Journal of Catalysis*, **2002**, **25** (2): 96 [侯亚奇, 庄大明, 张弓, 方玲, 吴敏生. 催化学报 (*Cuihua Xuebao*), **2002**, **25** (2): 96]
- 5 Chen, Q. L.; Tang, C. Q.; Xiao, X. *Materials Science & Engineering*, **2002**, **20** (2): 224 [陈琦丽, 唐超群, 肖循. 材料科学与工程 (*Chailiao Kexue Yu Gongcheng*), **2002**, **20** (2): 224]
- 6 Wu, L. Y.; Li, C. J. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2002**, **18**(4): 399 [吴腊英, 李长江. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(4): 399]
- 7 Stefchev, P.; Blaskov, V.; Machkova, M.; Vitanov, P.; Kozhukharov, V. *Inter. J. Inorg. Mater.*, **2001**, **3**: 531
- 8 Zhang, Y. H.; Reller, A. *Mater. Lett.*, **2003**, **57**: 4108
- 9 Anderson, C.; Brad, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 2611
- 10 Wang, C. Y.; Bahnemanna, D. W.; Dohrmann, J. K. *Chem. Commun.*, **2000**: 1539
- 11 Gao, X.; Wachs, I. E. *Catal. Today*, **1999**, **51**: 233
- 12 Kim, S. J.; Lee, E. G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2001**, **22**: 6
- 13 Anpo, M.; Shima, T.; Kodama, S.; Kobokawa, Y. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 4305

## Preparation and Characterization of Silica-modified Titanium Dioxide Nanoparticles by Co-precipitation Method\*

LI, Zhi-Jie<sup>1,2</sup>    HOU, Bo<sup>1,2</sup>    XU, Yao<sup>1</sup>    WU, Dong<sup>1</sup>    SUN, Yu-Han<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

<sup>2</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** Silica-modified titanium dioxides were prepared by co-precipitation method and then characterized by XRD, FT-IR, XPS, TEM, and UV-Vis absorption spectroscopy. The results showed that there was a strong interaction between SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, and Ti-O-Si bonds formed on silica-modified titanium dioxide surfaces. The addition of silica in TiO<sub>2</sub> particle could effectively suppress the formation of rutile phase, the decrease of surface area and the growth of titanium dioxide crystals. The band-gap transition increased with the increase of silica content. In comparison with pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles, the silica-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles exhibited better photocatalytic activity, and the activity increased with the silica content.

**Keywords:** Titanium dioxide nanoparticles, Silica, Co-precipitation, Photocatalytic