

## 核壳中空二氧化钛光催化载体的制备 及其光催化性能研究

徐友峰, 李文华, 陈丽娟, 苏琪映, 王 驊, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 以未煅烧的  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  核壳粒子和低熔点玻璃粉为基材, 通过熔融法制备核壳中空二氧化钛催化载体  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ /玻璃粉载体, 并用 EDS, XRD 对其进行表征, 同时用紫外可见吸收光谱对其光催化性能进行测试。结果表明: 以低熔点玻璃粉为载体制备的  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体材料对罗丹明 B 的吸附效果较好, 能够使罗丹明 B 的浓度降低 35%, 有利于光催化降解; 而经过 1h 的光催化降解, 能够使罗丹明 B 的浓度降低 97%, 表现出优良的光催化性能。

**关键词:** 低熔点玻璃粉; 二氧化钛; 核壳中空; 光催化载体

**中图分类号:** O642.32      **文献标志码:** A

### 0 引 言

光催化技术在环境治理方面有着广大前景, 尤其在污水处理方面, 符合构建和谐社会的“节能环保”和“环保”要求, 早已引起研究者的广泛关注<sup>[1-6]</sup>。半导体光催化剂是光催化技术的核心, 它对有机污染物的降解, 是目前解决环境问题的研究热点之一。在各种光催化剂中,  $\text{TiO}_2$  以其无毒、价廉、催化活性高、氧化能力强、化学性质稳定等特点, 在光催化领域处于核心地位, 从而被广泛应用<sup>[7-8]</sup>。

就目前而言, 传统的  $\text{TiO}_2$  光催化剂大多数以纳米粒子形式存在, 通常悬浮于溶液并且需在机械搅拌的情况下才能进行光催化降解。这种方式尽管其光催化效率较高, 但是不能大规模应用, 同时存在催化剂难以分离回收和重复利用的问题, 因此二氧化钛负载型应用得到了研究者的广泛关注和研究<sup>[9-12]</sup>。目前常用的解决方法是将催化剂负载在有机或者无机载体上, 但是二氧化钛在紫外光照射下

能降解所有有机物, 因此阻碍了二氧化钛负载于有机载体上的应用。Wang<sup>[13]</sup>、Yu 等<sup>[14-15]</sup>将一定量的  $\text{TiO}_2$  颗粒担载到碳纳米管上, 增强其光催化活性, 用于降解苯酚、乙酸与偶氮染料。在本课题组先前的研究中成功制备出以  $\text{TiO}_2$  为核, 多孔性  $\text{SiO}_2$  为壳的  $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  光催化剂。这种催化剂的特点是在内核与外壳之间存在 2~3 nm 的独立纳米空间层。由于二氧化硅的保护作用, 有效地解决了  $\text{TiO}_2$  腐蚀有机载体的问题<sup>[7,16]</sup>。但是固定后的催化剂活性偏低, 且负载在有机载体上的结合强度较低, 从而影响它的进一步推广使用。因此,  $\text{TiO}_2$  负载无机载体光催化材料的体系成为一种新的趋势。

本文以本课题组制备的  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  为基础, 低熔点玻璃粉为载体, 通过熔融法制备出核壳中空二氧化钛  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  催化载体。低熔点玻璃粉主要用于玻璃间的联接, 恰好与  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  的外层材料为  $\text{SiO}_2$  相匹配。这种光催化载体材料体系中有大量的通道, 有机溶液能够渗透到体系内

收稿日期: 2013-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(31070888, 50802088, 21103152); 浙江省自然科学基金(Y4080392); 浙江省创新团队项目(2011R50003); 浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(编号 3)

作者简介: 徐友峰(1987-), 男, 浙江龙游人, 硕士研究生, 主要从事光催化纳米材料的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

部,使  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  光催化剂能够与有机溶液充分接触,光催化产生的二氧化碳也能及时扩散到空气中;而且低熔点玻璃粉煅烧后具有一定的透明度,选择合适的  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  与低熔点玻璃粉的配比能够制备透明度较好的光催化载体材料,从而不会影响光催化剂的催化效率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

低熔点玻璃粉(白色粉末,安徽鑫磊粉体科技公司);二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ,德国 Degussa 公司);D-G 溶液(实验室自制);氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ,分析纯,杭州长征化学试剂有限公司);盐酸( $\text{HCl}$ ,分析纯,浙江永进化工有限公司);三氯甲烷  $\text{CHCl}_3$ 、丙酮  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、无水乙醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (分析纯,杭州三鹰化学试剂有限公司);正硅酸乙酯( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ,分析纯,上海化学试剂有限公司五联化工厂);罗丹明 B(东京化成工业株式会社)。

### 1.2 实验仪器

SXL-1008 程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司);INGA-Energy 200 型电子能谱仪(英国 Oxford 公司);X'TRA 型 X 射线衍射仪(美国热电 ARL 公司);U-3010 紫外-可见吸收光谱仪;XPA-2 光化学反应仪(南京胥江机电厂)。

### 1.3 核壳中空二氧化钛催化载体的制备

$\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  参照本课题组论文<sup>[17]</sup>方法制备。核壳中空二氧化钛催化载体的制备过程如下:将  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  和低熔点玻璃粉以一定比例混合,轻微研磨混合均匀后移入坩埚中,最后放入程控箱式电炉中  $480^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 后,缓慢降温冷却后即得核壳中空二氧化钛( $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ )光催化载体。

### 1.4 形成机理

低熔点玻璃粉的主要成分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ ,广泛应用于封装、粘结工艺,适合于玻璃-玻璃,玻璃-金属之间的粘结,熔融温度一般是  $400\sim 600^\circ\text{C}$ ,本实验采用的是熔点为  $480^\circ\text{C}$  的玻璃粉。核壳粒子  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  外层是  $\text{SiO}_2$ , $480^\circ\text{C}$  煅烧时可以形成核壳中空核壳  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化剂,正好与低熔点玻璃粉应用性能相匹配。将核壳粒子  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  与低熔点玻璃粉以一定比例混合后, $480^\circ\text{C}$  煅烧 30 min, $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  中的 C 以  $\text{CO}_2$  以气体形式向外扩散,此时低熔点玻璃粉已经完全熔融,开始降低温度至  $400^\circ\text{C}$  煅烧 2.5 h,玻璃粉虽还未完全固化,但已经形成固熔体状态,核壳粒子  $\text{SiO}_2@\text{C}@\text{TiO}_2$  中的

C 还在以  $\text{CO}_2$  形式扩散,所以在整个光催化载体体系上形成很多孔道。图 1 是制备的核壳中空  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体体系和核壳中空粒子的示意图。

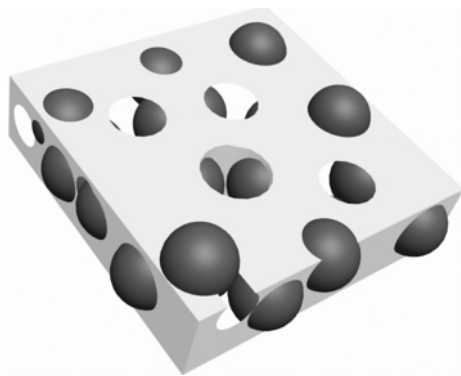


图1  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体体系结构示意图

### 1.5 $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ 光催化载体体系的表征

采用 EDS 电子能谱仪分别对低熔点玻璃粉和  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体进行元素定性分析,分析其元素组成。 $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体体系的晶体学特征采用 X 射线衍射仪进行测试,从而确定其晶体结构。

### 1.6 $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ 光催化载体体系光催化性能测试

采用 XPA-2 光化学反应仪,对浓度为  $1\times 10^{-5}$  mol/L 的罗丹明 B 溶液进行光催化实验。光源为 500 W 高压汞灯,照射时保持样品台与高压汞灯垂直距离为 30 cm。采用日立公司 U-3010 型紫外-可见分光光度计对目标物染料降解前后的 UV-vis 吸收进行测试。测试条件为:狭缝宽度 2 nm,扫描速度 300 nm/min,扫描范围  $300\sim 800$  nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EDS 定性分析

为了分析低熔点玻璃粉的成分和核壳中空二氧化钛光催化载体的成分,对低熔点玻璃粉和制备的  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体样品进行了电子能谱分析(EDS)。图 2 为低熔点玻璃粉 EDS 图谱,从图谱中可以看出主要元素为 Pb、Si、O,从各原子比和质量分数比推测低熔点玻璃粉的主要成分为  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 。图 3 为低熔点玻璃粉熔融法制备出的核壳中空  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体的 EDS 图谱,从图谱中可以看出主要元素为 Pb、Ti、Si、O,从各原子比和质量分数比推测核壳中空二氧化钛光催化载体中主要成分为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 。可能是在煅烧过程中, $\text{PbO}_2$  转化为  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ 。核壳结构中出现少量

$\text{Pb}_2\text{O}_3$ , 对催化性能的影响可以忽略不计。

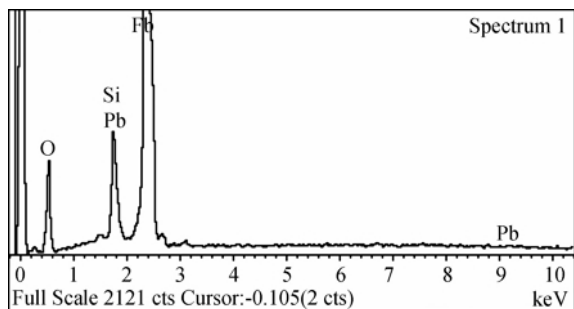


图 2 低熔点玻璃粉 EDS 图谱

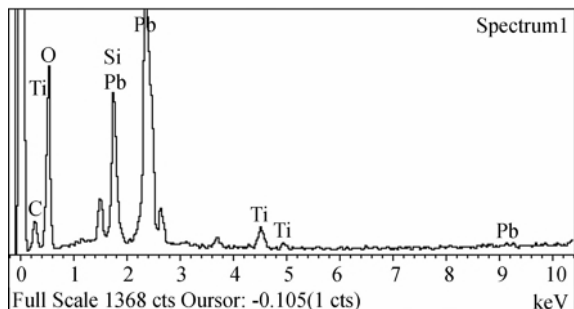
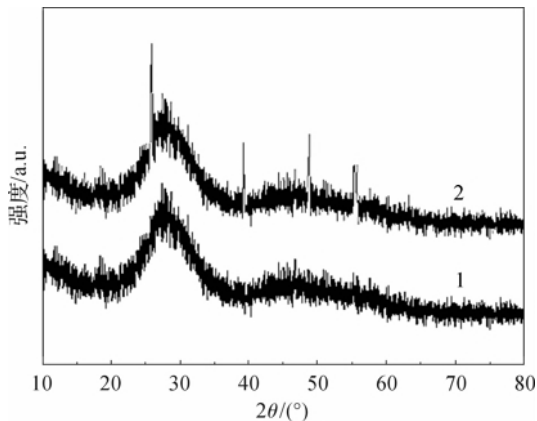


图 3 核壳中空二氧化钛光催化载体的 EDS 图谱

## 2.2 XRD 分析

为了考察低熔点玻璃粉熔融法制备出  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体的晶体结构, 通过 XRD 测试来表征。图 4 为低熔点玻璃粉煅烧后的材料和  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体的 XRD 图谱。曲线 1 为煅烧后的低熔点玻璃粉材料 XRD 谱图, 从图中可以看出, 经过煅烧后的低熔点玻璃粉材料是以无定型存在的, 在  $27^\circ$  左右出现的馒头峰为  $\text{SiO}_2$  无定型的特征峰, 图中其他位置未观察到明显的峰, 可能是由于煅烧后低熔点玻璃粉其他成分分散均匀或无定形造成的。曲线 2 为  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体 XRD 图谱, 可以看出, 在  $27^\circ$   $\text{SiO}_2$  的无定形特征峰以外出现了

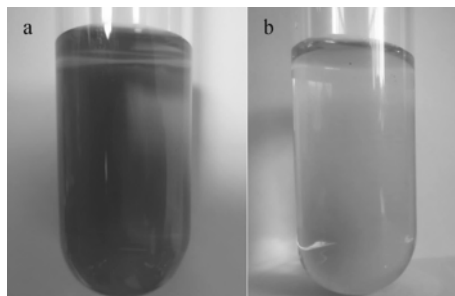


1. 煅烧后的低熔点玻璃粉材料; 2.  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体  
图 4 低熔点玻璃粉和  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体的 XRD 图谱

$\text{TiO}_2$  的特征峰,  $25.4^\circ$  为锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (101) 晶面对应的峰;  $38^\circ$  为锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (004) 晶面对应的峰;  $48^\circ$  为锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (200) 晶面对应的峰;  $54^\circ$  左右出现的可能为锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (105) 和 (200) 晶面对应峰发生偏移引起的峰, 在  $63^\circ$  左右未发现明显的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  (211) 和 (204) 晶面的峰, 可能是由于低熔点玻璃粉其他峰的干扰, 掩盖了  $\text{TiO}_2$  其他峰。但从出现的特征峰可以看出,  $\text{TiO}_2$  的结晶性较好, 说明已经成功地制备出  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体。

## 2.3 $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ 光催化载体对罗丹明 B 的吸附性

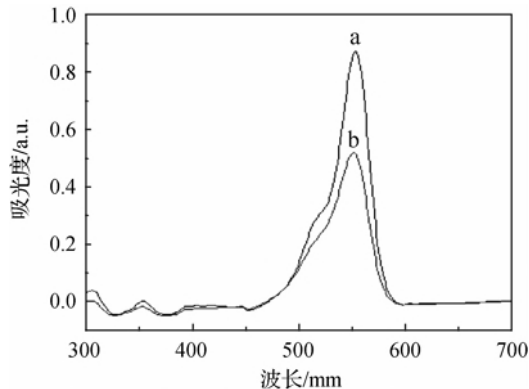
在催化剂的催化过程中, 吸附是催化剂活性的先决条件。通过吸附可有效地使催化剂与有机物分子充分接触, 从而有效提高催化剂的催化效率。因此, 有必要考察制备出的  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体的吸附性。图 5 为  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体吸附前后罗丹明 B 溶液对比照片。



a. 原溶液; b.  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体吸附后的溶液

图 5  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体吸附前后罗丹明 B 溶液的照片

图 6 显示了  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体对溶液中染料分子的吸附情况。从图 6 可知, 在静置状态下,  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体吸附后, 罗丹明 B 溶液的浓度降低了 35%, 这种吸附性对光催化剂的活性的贡献将在随后进一步讨论。

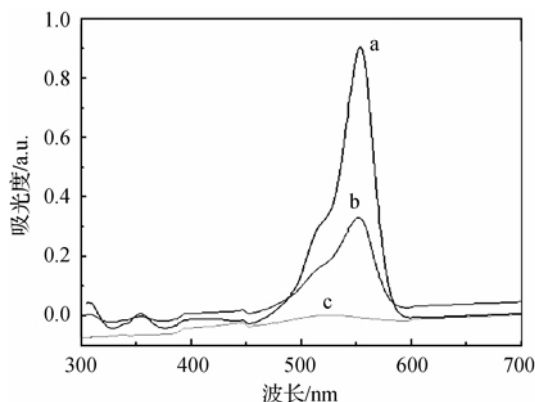


a. 原溶液; b.  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体

图 6  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  光催化载体吸附前后罗丹明 B 溶液的吸附曲线

## 2.4 $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ 光催化载体对罗丹明 B 的降解

为了考察  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体的光催化活性,用  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体材料降解罗丹明 B 染料,其紫外可见吸收光谱如图 7 所示。图 7 表明罗丹明 B 在 553 nm 处有明显的吸收特征峰,  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体降解罗丹明 B,随着降解时间的延长,罗丹明的浓度有明显的降低。从图中可以看出,降解 30 min 后,罗丹明 B 的浓度降低了 55%,降解 1 h 后,此时罗丹明 B 的浓度降低了 97%,这说明制备的  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体具有较好的光催化活性。



a. 原溶液; b. 降解 30 min 后; c. 降解 60 min 后

图 7  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体降解罗丹明 B 的紫外-可见吸收光谱

## 3 结 论

采用低熔点玻璃粉熔融法制备核壳中空二氧化钛催化载体能够弥补光催化纳米粒子重复利用率低,难以回收的缺点。以低熔点玻璃粉为载体制备的  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$  光催化载体材料对罗丹明 B 的吸附效果较好,能够使罗丹明 B 的浓度降低 35%,为光催化效率的提高奠定了基础;经过 1 h 的光催化降解,对罗丹明 B 的降解率达到了 97%,表现出优良的光催化性能。

### 参考文献:

- [1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical study of spectral sensitization[J]. *Nature*, 1972, 238(7): 37-38.
- [2] 刘春艳. 纳米光催化及光催化环境净化材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 18-20.
- [3] 赵洁, 邱克辉, 董宏伟. 锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解与环保应用研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2006(4): 50-55.
- [4] Liao S, Holmes K, Tsapraillis H, et al. High performance PtRuIr catalysts supported on carbon nanotubes for

- the anodic oxidation of methanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(11): 3504-3505.
- [5] Rigsby M A, Zhou W P, Lewera A, et al. Experiment and theory of fuel cell catalysis: methanol and formic acid decomposition on nanoparticle Pt/Ru[J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112(39): 15595-15601.
- [6] Peng Z M, Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property[J]. *Nano Today*, 2009, 4(2): 143-164.
- [7] Wang S, Wang T, Chen W X, et al. Phase-selectivity photocatalysis: a new approach in organic pollutants' photodecomposition by nanovoid core( $\text{TiO}_2$ )/shell( $\text{SiO}_2$ ) nanoparticles[J]. *Chem Commun*, 2008, 32: 3756-3758.
- [8] Manthiram A, Murugan A V, Sarkar A, et al. Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion[J]. *Energy Environ Sci*, 2008, 1(6): 621-638.
- [9] Bhanemann D, Bockelmann D, Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated  $\text{TiO}_2$  suspension[J]. *Solar Ener Mat*, 1991, 24: 564-583.
- [10] Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T, et al. Generation and deactivation processes of superoxide formed on  $\text{TiO}_2$  film illuminated by very weak UV light in air or water[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(20): 4934-4938.
- [11] Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. Synthesis of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: optimization of the preparation conditions[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2003, 157(1): 47-53.
- [12] Anpo M, Shina T, Kodama S, et al. Photocatalytic hydrogenation of propyne with  $\text{H}_2\text{O}$  on small-particle  $\text{TiO}_2$ : size quantization effect and reaction intermediates[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91(16): 4305-4310.
- [13] Wang W D, Philippe S, Philippe K, et al. Visible light photodegradation of phenol on MWNT- $\text{TiO}_2$  composite catalysts prepared by a modified sol-gel method[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, 235(1/2): 194-199.
- [14] Yu Y, Yu J C, Chan C Y, et al. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  by using carbon nanotubes for the treatment of azo dye[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2005, 61(1-2): 1-11.
- [15] Yu Y, Yu J C, Yu J G, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous  $\text{TiO}_2$  by using carbon nanotubes[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 289(2): 186-196.
- [16] Wang T, Wang S, Cheng W X, et al. Chemical morphology freezing: chemical protection of the physical

- morphology of high photoactivity anatase  $\text{TiO}_2$  nano-tubes[J]. J Mater Chem, 2009, 19(27): 4692-4694.
- [17] Zhao J C, Hidaka H, Takamura A, et al. Photodegradation of surfactants 11. zeta-potential measurements in the photocatalytic oxidation of surfactants in aqueous titania dispersions[J]. Langmuir, 1993, 9(7): 1646-1650.

## Research on Preparation and Photocatalytic Performance of Photocatalytic Carrier of Titanium Dioxide in Nuclear Shell Hollow

XU You-feng, LI Wen-hua, CHEN Li-juan, SU Qi-ying, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This research prepares titanium dioxide catalytic carrier  $\text{SiO}_2@@\text{TiO}_2$ /glass powder carrier in nuclear shell hollow with melting method with uncalcined  $\text{SiO}_2@C@TiO_2$  nuclear shell particles and low-melting-point glass powder as base materials, characterizes it with EDS and XRD and meanwhile tests its photocatalytic performance with ultraviolet visible absorption spectrum. The result shows that  $\text{SiO}_2@TiO_2$  photocatalytic carrier material prepared with low-melting-point glass powder as carrier has a good absorbing effect of rhodamine B and can reduce the concentration of rhodamine B by 35% and is conducive to photocatalytic degradation. With 1 h photocatalytic degradation, it can reduce the concentration of rhodamine B by 97% and shows a good photocatalytic performance.

**Key words:** low-melting-point glass powder; titanium dioxide; nuclear shell hollow; photocatalytic carrier

(责任编辑: 许惠儿)