

# 表面键联型 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 固定化催化剂的结构及催化特性

胡春, 王怡中, 汤鸿霄

(中科院生态环境研究中心, 国家重点环境水化学实验室, 北京, 100085)

关键词:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、表面键联、光催化、分散性

作为有应用前景的水处理技术,  $\text{TiO}_2$  多相光催化已被广泛的研究和开发。大多数研究都用氧化钛悬浆体系, 而固定化的氧化钛更有实际应用的价值。因为它容易与净化的水体分离, 回收和重复利用。已有一些研究者研究了氧化钛附载在多孔硅胶、多孔氧化铝、光学纤维、纤维玻璃、玻璃球、粘土矿物、活性炭、分子筛等固定化催化剂。而且在大多数情况下, 这些固化的催化剂比用平行方法制备的氧化钛粉末的活性高。但是氧化钛与载体之间一般靠物理方法的结合, 没有化学的联结, 因此固化催化剂的较长时间的稳定性和催化剂的活性, 仍有待研究。在本文中, 我们报导了以有机钛酸盐和多孔硅胶为材料, 通过浸渍的方法, 在多孔硅胶表面形成键联型  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  表面复合物光催化剂。它不同于  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  混合的复合氧化物,  $\text{TiO}_2$  既保存原有的化学结构又与多孔硅胶形成化学键的联结。对活性艳红 K-2G 的光脱色, 具有很高的光催化活性, 并对固定化催化剂进行 IR 和 XRD 表征, 研究了结构特性与催化活性的关系。

## 1 实验

1.1 催化剂制备: 将干燥的多孔硅胶 (青岛海洋化工厂生产) 浸渍在钛酸四丁酯  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  的环己烷溶液中反应 15h; 在 313K 下, 蒸发掉环己烷溶液后, 样品在 393K 下干燥 6h; 最后在空气中, 经下列三步煅烧: 473K 煅烧 1h, 623K 煅烧 1h, 723K 煅烧 8h。通过在空气中的煅烧,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  被氧化为  $\text{TiO}_2$ 。含量由  $\text{H}_2\text{O}_2$  显色法测定: 0.2g 的固定化催化剂与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的溶液混合, 经加热反应使氧化钛溶出, 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用显色, 在 410nm 处测定, 计算出氧化钛含量。催化剂结构特征由 IR 和 XRD 表征

1.2 催化剂的光催化效率: 通过考察活性艳红 K-2G 水溶液的光催化脱色, 评价不同催化剂的光催化效率。由  $\ln A_0/A$  对反应时间拟和, 得到线性很好的直线 ( $R=0.9998$ ), 即:  $\ln A_0/A = \ln c_0/c = kt$ , 这里  $A_0, c_0$  表示初始色度和浓度,  $A, c$  表示反应时间  $t$  时的色度和浓度,  $k$  为反应速率常数, 可以用来判断催化剂的活性。

## 2 结果讨论

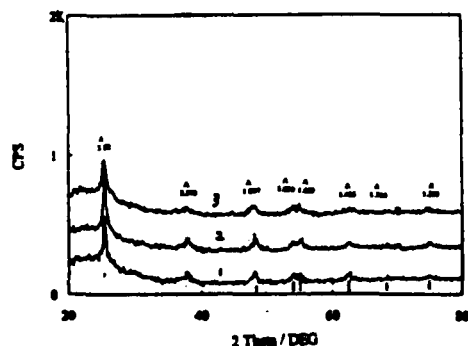


图1 不同载体粒度的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  XRD 谱图 (1、2、3 分别表示 100-200 目、60-100 目、40-80 目的多孔硅胶)

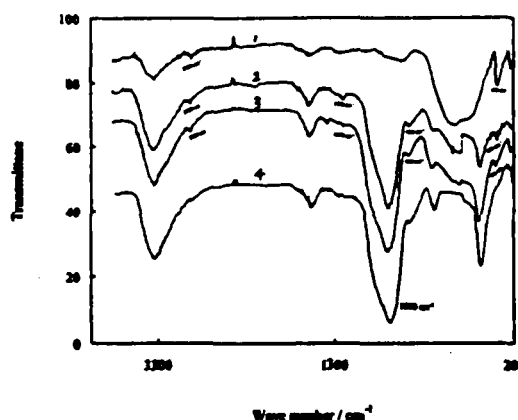


图2  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 IR 表征 (1、2、3、4 分别表示 P25  $\text{TiO}_2$ 、30.32%、23.46%  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  和载体多孔硅胶的 IR 谱图)

## 2.1 催化剂的结构特征

图1是不同粒度的多孔硅胶为载体的氧化钛固化催化剂的X射线衍射谱图,可以看出钛酸四丁酯经煅烧后,已转化为 $\text{TiO}_2$ ,并且主要为锐钛矿结构,金红石与板钛矿含量很少,仪器不可检测。同P25  $\text{TiO}_2$ 及其负载的多孔硅胶的X射线衍射<sup>(1)</sup>相比,以钛酸四丁酯为源制得的键联型固化催化剂的 $\text{TiO}_2$ 相的XRD的峰更加扩展。图2是不同负载量的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、氧化钛粉末P25及多孔胶的IR谱图。已知1074、1238  $\text{cm}^{-1}$ 附近的强吸收带是体相Si-O四面体键的振动谱带;波数930—970  $\text{cm}^{-1}$ 范围内的弱吸收带是Ti-O-Si键的振动谱带;波数1340—1360  $\text{cm}^{-1}$ 范围的弱吸收带是表面Ti-O-Ti键的振动谱带。由图中四条谱线比较,波数960—950  $\text{cm}^{-1}$ 处出现新的吸收带是Ti-O-Si键的振动谱带。波数1390  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的弱吸收带是Ti-O-Ti键。同P25的吸收谱带比较,在2、3两条谱带中,波数为355  $\text{cm}^{-1}$ 、2920  $\text{cm}^{-1}$ 与P25  $\text{TiO}_2$ 具有相同的吸收峰。说明在多孔硅胶的表面有Ti-O-Ti键,同时有Ti-O-Si键,进一步证实钛酸四丁酯经煅烧不仅氧化为 $\text{TiO}_2$ 而且已经与 $\text{SiO}_2$ 发生了键合作用,相当于表面键联型模型见图3。这种结构既保留了氧化钛的结构又与载体形成化学键的联结,满足了固载化的牢固性和氧化钛特有的光催化活性。

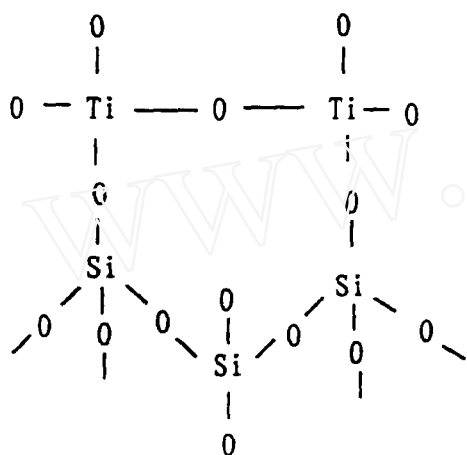


图3  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  表面键联结构模型

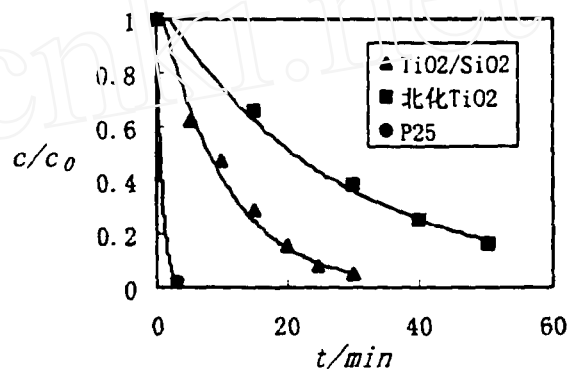


图4  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  固定化催化剂的光催化活性与P25  $\text{TiO}_2$ 、北京化工厂产的 $\text{TiO}_2$ 粉末的光催化活性的比较

## 2.2 光催化剂的活性

对于粒度为100—200目的多孔硅胶,固定化催化剂的催化效率随氧化钛的键联量而变化存在一极限值。最佳键联量为30%,最佳固定化催化剂1.5g/275ml与北京化工厂生产的 $\text{TiO}_2$ 粉末相当量0.5g及P25  $\text{TiO}_2$  0.5g光催化效率比较,P25  $\text{TiO}_2$ 具有最高的活性,但固定化催化剂比北化产的 $\text{TiO}_2$ 反应速率常数高3倍,如图4所示。该固定化催化剂沉降时间仅2min左右,尽管没有P25的活性高,但对于实际的应用,可能比它更有优势。在一定氧化钛的键联量为30%, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的光催化效率随多孔硅胶的粒度增加而降低,多孔硅胶不仅起到骨架的作用,而且对氧化钛有分散的作用。在本光催化实验条件下,固定化催化剂有最佳的用量20g/L,相应的氧化钛粉末6g/L,与粉末催化剂的最佳用量相当<sup>(2)</sup>。可见多孔硅胶的载体对入射光的散射作用很小,具有很好的透光性,对反应的影响可忽略。

## 参考文献

1. Y. Xu, C. H. Langford, J. Phys. Chem. 1995, 99, 11501.
2. 胡春, 王怡中, 汤鸿霄. 环境科学, 1997, 4 (15), 1.