

宏观尺寸大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化剂的制备及其在染料降解中的应用

俞丽萍, 沈衍, 庞乾辉, 张志宇, 梁云霄*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院 新型功能材料及其制备科学国家重点实验室培育基地, 宁波 315211)

摘要: 以柱撑式环氧树脂大孔聚合物为模板, 制备宏观尺寸的大孔-介孔 SiO₂; 以其为载体, 通过钛酸四丁酯原位水解和高温焙烧制得大孔-介孔 TiO₂ 纳米晶/SiO₂ 复合材料。应用 SEM、TEM、XRD、FTIR 和 N₂ 吸附-脱附法对材料进行表征。以偶氮荧光桃红为模拟污染物, 用氙灯模拟日光光源, 考察了不同条件下大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 的光催化性能。结果表明, 大孔-介孔 SiO₂ 具有三维连续贯通的大孔孔道, 孔壁为连续的纳米 SiO₂ 薄膜; TiO₂ 纳米晶以纳米薄膜的形式均匀地原位生长在 SiO₂ 纳米薄膜的两侧, 得到的复合材料孔壁上存在丰富的介孔。当焙烧温度为 600℃、TiO₂ 的负载量为 15.7wt%、染料溶液浓度为 10 mg·L⁻¹ 且 pH 为 3 时, 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化剂对污染物的光催化降解效率最高, 而且具有良好的重复使用性。

关键词: 宏观尺寸; 大孔-介孔; SiO₂; 纳米 TiO₂; 光催化

中图分类号: TB333; O643

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2019)06-1491-10

Preparation of macro-sized macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ photocatalyst and its application in dye degradation

YU Liping, SHEN Yan, PANG Qianhui, ZHANG Zhiyu, LIANG Yunxiao*

(State Key Laboratory Base of Novel Functional Materials and Preparation Science, School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The macro-sized macro-mesoporous SiO₂ was prepared by using a pillared epoxy resin macroporous polymer as the template and it was used as support to prepare macro-mesoporous TiO₂ nanocrystalline-SiO₂ composite through an in situ hydrolysis of tetrabutyl titanate and a subsequent calcination at high temperature. The macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ samples were characterized by SEM, TEM, XRD, FTIR and N₂ adsorption-desorption. Using azophloxine as a simulated pollutant, the photocatalytic activity of the macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ was studied under the sunlight irradiation simulated by Xenon lamp under different conditions. The results show that the macro-mesoporous SiO₂ has 3D continuous pass-through macropore structure and its pore wall is continuous SiO₂ nano-film, TiO₂ nanocrystallines, in the form of nano-film, in situ grow uniformly on both sides of the nano SiO₂ film, and abundant mesopores were observed on the pore wall of the obtained macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composite. The macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ photocatalyst exhibits the best activity for photocatalytic degradation of pollutant from the macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composite containing 15.7wt% of TiO₂ calcined at 600℃, under the conditions of azophloxine concentration 10 mg·L⁻¹ and pH of 3. The macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ photocatalyst also has good reusability.

Keywords: macro-sized; macro-mesoporous; SiO₂; nano TiO₂; photocatalysis

收稿日期: 2018-08-30; 录用日期: 2018-11-22; 网络出版时间: 2018-12-12 15:28

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20181210.1635.010.html>

基金项目: 宁波市科技惠民项目(2017C50033); 浙江省公益项目(LGG19E020002); 宁波大学王宽诚幸福基金(XKL072)

通讯作者: 梁云霄, 博士, 教授, 研究方向为多孔材料的制备及其应用 E-mail: liangyunxiao@nbu.edu.cn

引用格式: 俞丽萍, 沈衍, 庞乾辉, 等. 宏观尺寸大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化剂的制备及其在染料降解中的应用[J]. 复合材料学报, 2019, 36(6): 1491-1500.

YU Liping, SHEN Yan, PANG Qianhui, et al. Preparation of macro-sized macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ photocatalyst and its application in dye degradation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(6): 1491-1500 (in Chinese).

1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO_2 晶体电极能在紫外光照下将水分解为氢气和氧气,由此开辟了半导体光催化的新领域。 TiO_2 纳米晶具有比表面积大、抗腐蚀能力强、光化学性能稳定、无毒、价格低廉等诸多优点,在污水处理^[2]、空气净化^[3]、催化制氢^[4]等领域已经受到人们的广泛关注,成为应用最为广泛的纳米材料之一。

纳米 TiO_2 材料利用太阳光可将多种有机污染物,如烃类、卤代物、表面活性剂、染料、含氮有机物等较快地完全氧化为 CO_2 和 H_2O 等无害物质,具有能耗低、廉价、无二次污染等优点^[5-7]。但纳米 TiO_2 具有高度分散性,在对水体中有机污染物进行降解时易团聚,很难分离、回收和重复利用,限制了其在污水处理方面的大规模应用^[8]。因此,通过制备负载型 TiO_2 纳米晶光催化剂,能有效解决 TiO_2 光催化剂的重复使用和分离回收问题^[9-10]。目前常用的载体有氧化铝^[11]、活性炭^[12]、沸石^[13]、黏土^[14]、 SiO_2 ^[15]和金属有机框架材料^[16]等。

载体除了要具备比表面积大、力学强度高等优点,还要考虑孔径、尺寸及透光性等因素^[17]。近年来, SiO_2 多孔材料因其高比表面积、化学惰性及良好的紫外光透射率,被认为是 TiO_2 的有效载体之一^[18]。与单一的大孔或介孔材料相比,大孔-介孔材料不但表面积大、表面活性位点多,而且能够有效地促进物质在其表面的吸附和孔道内传输,从而显著提高光催化反应的速率和催化效率。Chang 等^[19]制备了一种大孔-介孔 TiO_2 - SiO_2 材料,在紫外光照下对亚甲基蓝溶液的降解率在 80% 以上。Takashi Kamegawade 等^[20]合成了一种大孔-介孔多级孔 SiO_2 / TiO_2 复合材料,在紫外光照射下光催化降解有机污染物性能良好。但目前文献报道的大孔-介孔 SiO_2 / TiO_2 多为粉末材料,整体型材料少,而且因力学强度不高,难以制成规则形状、满足实际应用的需要。

本研究首先采用硬模板法制得由连续 SiO_2 纳米薄膜构筑的大孔-介孔 SiO_2 ,该材料具有三维连续贯通的大孔孔道,力学强度高。以其为载体,通过钛酸四丁酯原位水解和高温焙烧制备出宏观尺寸的大孔-介孔 TiO_2 - SiO_2 复合材料,在复合材料中, TiO_2 纳米晶以纳米薄膜的形式均匀地原位生长在 SiO_2 纳米薄膜的两侧,复合纳米薄膜上存在大量的介孔,而且孔道短,可以有效缩短物质在孔道内的传输时间。染料作为目前最主要的水污染源之一,

大多为有毒物质,具有致癌、致畸、致突变的“三致”作用,不仅影响水生动植物的生物多样性,对人体也存在着巨大的危害^[21-23],本研究以偶氮荧光桃红为模拟污染物,用氙灯模拟日光光源,系统研究各种因素对大孔-介孔 TiO_2 - SiO_2 复合材料光催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂与表征

双酚 A 型环氧树脂(E-44,工业级),南通星辰合成材料有限公司;聚乙二醇 1000(PEG-1000,化学纯)、聚乙二醇 20000(PEG-20000,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;三乙烯四胺(TETA,分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司;正硅酸乙酯(TEOS, 98%),上海麦克林生化技术有限公司;钛酸四正丁酯(TBOT,化学纯),国药集团化学试剂有限公司;聚丙烯酰胺(PAM,相对分子质量为 5.0×10^6 ,分析纯),天津市巴斯夫化工有限公司;偶氮荧光桃红(分析纯),上海阿拉丁试剂有限公司。

采用美国 FEI 公司的 Nova Nano 450 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征;采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构;利用布鲁克公司的 AXS-D8 ADVANCE 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)在室温下测定样品的晶相;用麦克 ASAP 2020 HD88 全自动比表面及孔隙度分析仪进行比表面积分析;用 Nicolet 公司的 PEOTE-GE460 E.S.P 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),采用 KBr 压片测定样品的组成结构;用北京普析通用公司的 T6 新世纪紫外-可见分光光度计来测定溶液的吸光度;采用北京纽比特科技有限公司的 PHCHEM-III 旋转式光化学反应仪进行光催化实验。

1.2 大孔-介孔 SiO_2 的制备

分别将 16.0 g 环氧树脂、0.8 g PEG-20000 和 36.0 g PEG-1000 置于 100 mL 烧杯中边加热边搅拌,升温至 70°C ,待混合液呈均匀透明状时,迅速加入 4.8 g TETA,维持温度为 70°C ,搅拌 10~15 min 后将液体转移至聚四氟乙烯模具中, 70°C 条件下反应 2.5 h。取出模具中的白色固体,用水冲洗、浸泡去除 PEG,自然干燥 12 h,制得柱撑式环氧树脂大孔聚合物。将该大孔聚合物于 TEOS 中

浸泡 24 h 后取出, 放入含氨水气氛的密闭容器中, 35℃ 下置于烘箱中静置 12 h。TEOS 经充分水解及缩合过程形成 SiO₂。取出、烘干后将材料置于马弗炉中, 以 5℃/min 的速率升温至 600℃ 并恒温煅烧 2.5 h, 得到具有三维连续贯通孔道结构的大孔-介孔 SiO₂。

1.3 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化剂的制备

取 0.8 g PEG-20000 和 2 g PAM 溶于 30 g 水中, 得 A 液; 将 1 mL TBOT 和 2 mL 无水乙醇均匀混合, 记为 B 液; 取 8 mL 无水乙醇、0.15 mL A 液并滴加适量稀硝酸调节 pH 为 4~5, 记为 C 液。将 B 液缓慢倒入 C 液中, 并快速搅拌。将制得的大孔-介孔 SiO₂ 材料浸入该溶液中, 置于振荡器上振荡, 约 1 h 后取出置于空气中。将材料在 70℃ 烘箱中干燥 2 h, 最后分别于 400℃、500℃、600℃、700℃ 和 800℃ 的马弗炉中焙烧 2 h, 升温速率为 5℃/min, 制得的样品分别标记为 TS400、TS500、TS600、TS700 和 TS800。改变溶液的浓度和浸渍次数可以得到不同 TiO₂ 负载率的样品, 采用称重法计算出负载率。以 TS600-15.7 为例, 其中前一位数表示材料的焙烧温度, 后一位数表示 TiO₂ 的负载率。制得的不同大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料如表 1 所示。

表 1 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的样品编号及 TiO₂ 的质量分数和焙烧温度

Table 1 Sample name, calcination temperature and mass fraction of TiO ₂ of macro-mesoporous TiO ₂ -SiO ₂ composites		
Sample	Calcination temperature/℃	Mass fraction of TiO ₂ /wt%
TS400-15.7	400	15.7
TS500-15.7	500	15.7
TS600-15.7	600	15.7
TS700-15.7	700	15.7
TS800-15.7	800	15.7
TS600-10.3	600	10.3
TS600-15.7	600	15.7
TS600-21.1	600	21.1
TS600-32.8	600	32.8

1.4 光催化活性的测定

大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的光催化活性通过其对偶氮荧光桃红的分解量来衡量。取 0.2 g 薄片状复合材料置于 50 mL 一定浓度的偶氮荧光桃红溶液中, 用不锈钢丝网固定, 面朝光源, 在黑暗环境下匀速搅拌 60 min。以氙灯模拟日光光源,

并在双层石英冷阱中通入冷却水降温, 保持搅拌速率一定, 每隔 30 min 用分光光度计测量波长为 531 nm 处的吸光度。在实验的浓度范围内, 偶氮荧光桃红的吸光度和浓度成正比, 且遵循朗伯-比尔定律, 因此可以用脱色率 *D* 来表示偶氮荧光桃红的降解程度:

$$D = (A_0 - A_t) / A_0 = (C_0 - C_t) / C_0 \tag{1}$$

式中, *A*₀、*A*_{*t*} 分别表示初始吸光度和降解后的吸光度; *C*₀、*C*_{*t*} 分别为初始浓度和降解后的浓度 (mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 大孔-介孔 SiO₂ 和大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 的微观形貌

图 1 为大孔-介孔 SiO₂ 和大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料形貌的 SEM 图像。从图 1(a)、1(b) 可以看出, 大孔-介孔 SiO₂ 具有三维连续贯通的大孔孔道结构, 孔径在 0.5~1.5 μm 之间, 孔壁为约 60 nm 厚的 SiO₂ 薄膜。其孔隙率和孔体积分别达到 92.3% 和 7.1 cm³/g^[24], 为客体物质提供了充足的空间。三维连续贯通的大孔孔道可以快速地传输物质, 有利于 TiO₂ 纳米晶均匀地原位生长在大孔-介孔 SiO₂ 的孔道内。由图 1(d)、1(e) 可见, 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂, 孔壁厚度与大孔-介孔 SiO₂ 相比明显增加, 可以判断在 SiO₂ 薄膜表面生长了一层由 TiO₂ 纳米粒子构成的纳米薄膜, 形成 TiO₂-SiO₂/TiO₂ 结构, TiO₂ 薄层的厚度可以通过调节钛酸四丁酯的浓度和浸渍次数来控制。该材料的抗压强度为 4.4 MPa, 远高于郭兴忠等^[25]制备的整体型多级孔材料(1.2 MPa)。图 1(c)、1(f) 为大孔-介孔 SiO₂ 的实物光学照片。该材料为具有厘米级尺寸的薄片, 厚度约为 2 mm。SiO₂ 载体的形状和大小可通过聚合物模板的形状和大小来控制, 以方便后续光催化剂的实验操作。

图 2 为负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ (TS600-15.7) 的透射电镜图。由图 2(a)、2(b) 可以看出, TiO₂ 晶粒呈现均匀分布, 直径在 9 nm 左右。图 2(c) 为 TS600-15.7 的 HRTEM 图像。晶粒内部具有晶格条纹, 间距为 0.35 nm, 对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101) 晶面。对于多晶化合物, 经电子衍射, 若结晶度高则出现明显的衍射环; 若结晶差则衍射环为光晕环^[26]。如图

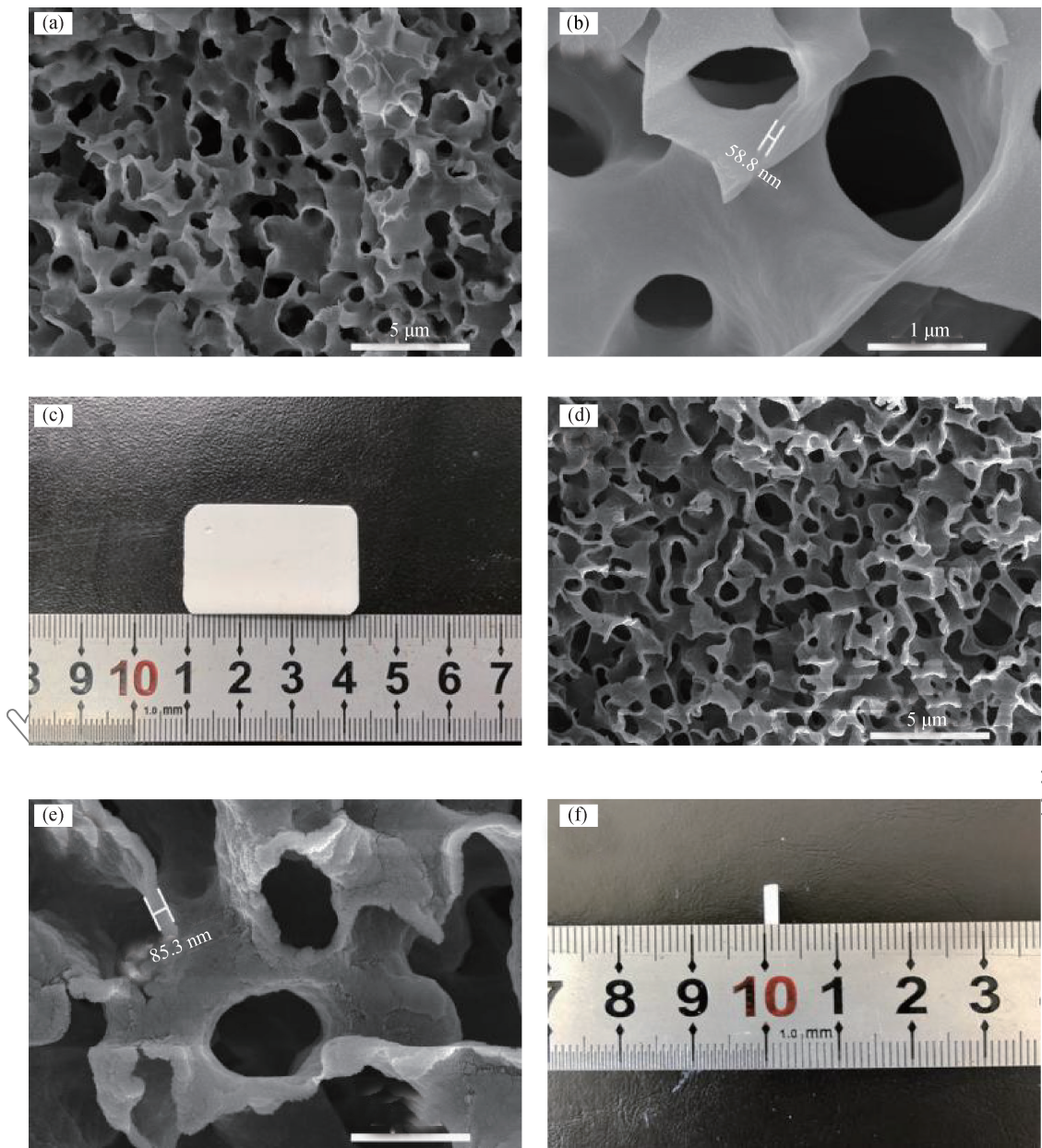


图1 大孔-介孔 SiO₂((a)、(b)、(c))和 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度 600℃时大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料((d)、(e)、(f))的 SEM 图像及实物光学照片

Fig.1 SEM images and photographs of macro-mesoporous SiO₂((a), (b), (c)) and macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites containing 15.7wt% of TiO₂ and calcined at 600℃ ((d), (e), (f))

2(d)所示, TS600-15.7 的 SAED 图有明显的光环,说明制备的材料是结晶完好的锐钛矿相 TiO₂。

2.2 大孔-介孔 SiO₂ 和 TiO₂-SiO₂ 孔结构

表 2 为大孔-介孔 SiO₂ 在 600℃焙烧下,负载率分别为 10.3wt% (TS600-10.3)、15.7wt% (TS600-15.7)、21.1wt%(TS600-21.1)、32.8wt% (TS600-32.8)大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的介孔结构参数。在制备大孔-介孔 SiO₂ 的过程中,经

过 TEOS 水解、缩合及高温焙烧会产生部分介孔;在负载 TiO₂ 的过程中,使用 PEG 和 PAM 作为致孔剂会产生另一部分介孔。当 TiO₂ 负载量在 0~15.7wt%时,材料的比表面积随着 TiO₂ 负载量的增加而增大,但随着 TiO₂ 负载量的继续增加,材料的比表面积逐渐降低。这是由于新负载上的纳米 TiO₂ 会阻塞一部分原有的介孔孔道;同时负载 TiO₂ 后使复合材料的质量增加。

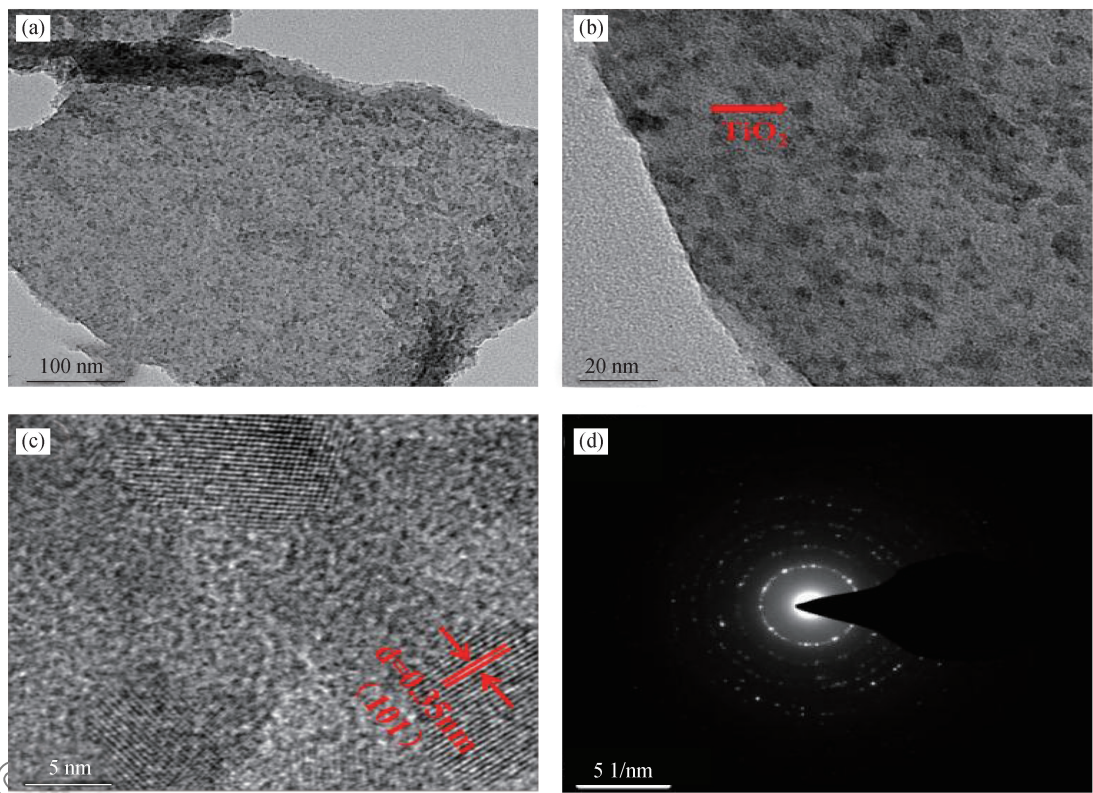


图 2 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料(TS600-15.7)的 TEM 图像

表 2 大孔-介孔 SiO₂ 与不同负载率的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的介孔结构参数

Table 2 Textural properties of the macro-mesoporous SiO₂ and the macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites with different load rates

Sample	Average pore size/nm	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
SiO ₂	5.25	111.8	0.14
TS600-10.3	4.05	251.8	0.25
TS600-15.7	4.41	274.9	0.24
TS600-21.1	5.03	155.4	0.18
TS600-32.8	5.21	146.1	0.17

图 3 为大孔-介孔 SiO₂ 与不同负载率的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的氮气吸附-脱附等温曲线及介孔孔径分布图。由图 3(a)可以看出,载体的吸附-脱附等温曲线为 IV 型,由于毛细管凝聚作用使 N₂ 分子在低于常压下冷凝填充于介孔孔道,导致吸脱附等温线不重合,形成 H3 型滞后环,表明大孔-介孔 SiO₂ 中含有介孔且孔道为狭缝状^[27]。图 3(b)的孔径分布图表明介孔孔径主要分布在 4~6 nm。不同负载率的复合材料的氮气吸附-脱附等温线均为典型的 IV 型吸脱附等温线,在比压

p/p_0 为 0.4~1.0 时有明显的 H3 型回滞环。大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的孔体积随着 TiO₂ 负载量的增加先增大后减小,可能是适量纳米 TiO₂ 颗粒的堆积形成了新的介孔,使孔体积增加,而后过量的 TiO₂ 堵塞了原有的介孔,致使孔体积变小。

2.3 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 的结晶性能

图 4 为在 600℃ 下焙烧的 TiO₂ 及 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度分别为 400℃ (TS400-15.7)、500℃ (TS500-15.7)、600℃ (TS600-15.7)、700℃ (TS700-15.7)、800℃ (TS800-15.7) 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的 XRD 图谱。SiO₂ 具有无定形结构,在 $2\theta=23^\circ$ 左右会出现较弱的非晶衍射包,恰好与锐钛矿的 (101) 峰重合。可知,TS400-15.7 和 TS500-15.7 在 25° 出现了 TiO₂ 特征衍射峰,随着温度的升高,TS600-15.7、TS700-15.7 和 TS800-15.7 在 25° 、 38° 、 48° 、 54° 、 55° 和 62° 位置都有衍射峰的存在,它们分别对应于锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面。这说明随着温度的升高, TiO₂ 的结晶度增加,晶型也不断完善。此外,纯 TiO₂ 在 600℃

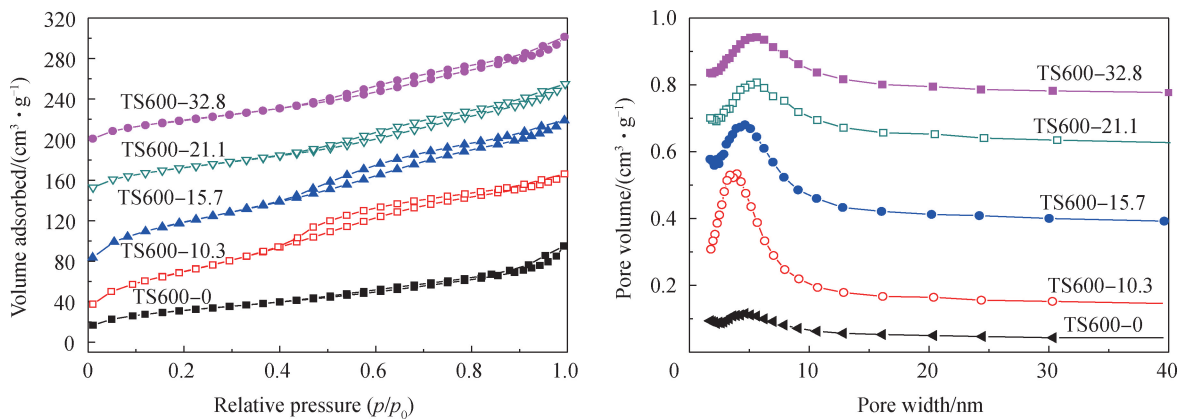


图 3 大孔-介孔 SiO₂ 与不同负载率的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的氮气吸附-脱附等温曲线及介孔孔径分布
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and mesopore size distributions of the macro-mesoporous SiO₂ and the macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites with different load rates

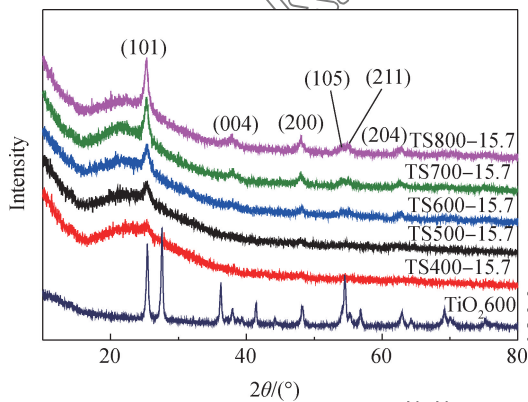


图 4 不同焙烧温度下大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites after calcination at different temperatures

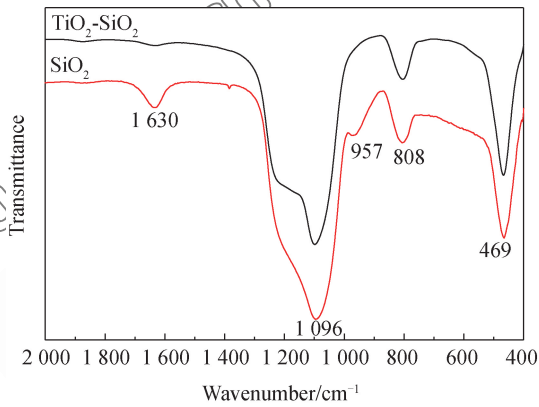


图 5 大孔-介孔 SiO₂ 和 TiO₂ 负载率为 15.7wt% 焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的 FTIR 图谱
Fig. 5 FTIR spectra of macro-mesoporous SiO₂ and macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites containing 15.7wt% of TiO₂ and calcined at 600℃

时已经出现了金红石相的特征峰，而复合材料在 800℃ 焙烧下依旧为锐钛矿相。说明大孔-介孔 SiO₂ 提高了晶相转变的温度，抑制了相结构的转变，有利于催化剂的稳定性。

2.4 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 的结构

图 5 为大孔-介孔 SiO₂ 和 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料的红外光图谱。可知，808 cm⁻¹ 和 469 cm⁻¹ 处的峰为 Si—O 的对称伸缩振动峰；1 096 cm⁻¹ 处的宽峰为 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰；负载纳米 TiO₂ 后，在 957 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—Ti 的伸缩振动峰。说明纳米 TiO₂ 是以化学键形式固定在 SiO₂ 载体表面而非以范德华力的形式结合，因此，TiO₂ 不易从表面脱落，有利于保持其催化活性的长期稳定。

2.5 大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 对染料的光催化降解性能

2.5.1 焙烧温度对大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化降解染料的影响

在 600℃ 下焙烧的 TiO₂ 及 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度分别为 400℃ (TS400-15.7)、500℃ (TS500-15.7)、600℃ (TS600-15.7)、700℃ (TS700-15.7)、800℃ (TS800-15.7) 的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料光催化降解性能如图 6 所示。TS400-15.7 和 TS500-15.7 对染料的降解率在 50% 左右，随着焙烧温度的升高，光催化剂对染料的降解率逐渐增加。TS600-15.7 对染料的光降解率达到了 90% 以上，TS700-15.7、TS800-15.7 稍次之。这是由于在温度较低时，材料中有较多无定型

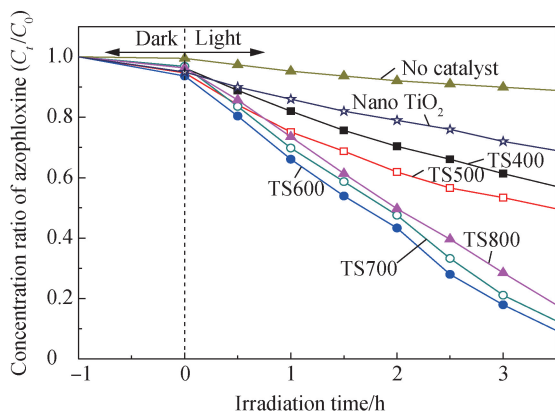


图 6 焙烧温度对大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料光催化性能的影响

Fig. 6 Effect of calcination temperature on photocatalytic performance of macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites

TiO₂, 晶型不完善, 光催化效果较差。TiO₂ 纳米粒子直径在 5~50 nm 之间时, 具有较高的比表面积和较多的活性位点^[28], 直径在 6.6~26.6 nm 的 TiO₂ 纳米粒子表现出更高的电子扩散效率^[29]。由图 2 可知, 600℃焙烧后的 TiO₂ 具有完整的锐钛矿型晶相, 晶粒尺寸在 9 nm 左右, 因此具有良好的光催化性能。而 TS700-15.7 和 TS800-15.7 的晶粒尺寸分别为 40.3 nm 和 56.2 nm。随着温度的升高, TiO₂ 纳米粒子晶粒尺寸变大, 影响了电荷分离效率, 从而降低了其光催化性能。从图 6 可以看出, TS600-15.7 对染料的光催化降解率明显优于与其负载量具有相同质量的纯纳米 TiO₂ (焙烧温度相同), 这是由于负载型催化剂解决了纳米 TiO₂ 易团聚的问题, 大孔-介孔 SiO₂ 载体使复合光催化剂的比表面积显著增大, 增强了光催化剂对染料的吸附能力。

2.5.2 TiO₂ 负载率对大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 光催化降解染料的影响

焙烧温度为 600℃、不同负载率的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料对偶氮荧光桃红降解率的影响如图 7 所示。其中, TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料 (TS600-15.7) 对染料的光催化降解率超过 90%。该材料拥有最大的比表面积, TiO₂ 纳米薄层厚度适中, 提供了较多的吸附位点和光催化反应中心, 较大的孔体积促进了更多的染料分子进入材料的介孔中, 可以参与到降解反应中。当负载率过高时, SiO₂ 上的 TiO₂ 纳米薄层厚度增加, 后负载上的纳

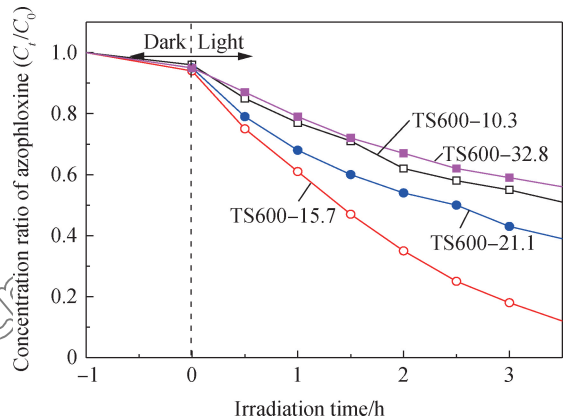


图 7 TiO₂ 的负载率对大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料光催化降解偶氮荧光桃红的影响

Fig. 7 Effect of the TiO₂'s load rate on macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites photocatalytic degradation of azophloxine

米 TiO₂ 堵塞了一部分之前形成的介孔孔道, 使比表面积和孔体积都减小, 同时纳米 TiO₂ 量过多易团聚; 当负载率过低时, 吸附位点和光催化反应中心的量过少; 因此负载量过高或过低都会降低光催化降解染料的效率。

2.5.3 pH 值对大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料光催化降解染料的影响

偶氮荧光桃红溶液的 pH 值对 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃的大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料 (TS600-15.7) 光催化降解染料效果的影响如图 8 所示。溶液的最大吸收波长在实验测定的范围内不随 pH 的变化而变化。当 pH 为 3 时, 光催化降解效果最好。随着 pH 的升高, 光催化降解效率逐渐降低。这是由于溶液的 pH 值可以

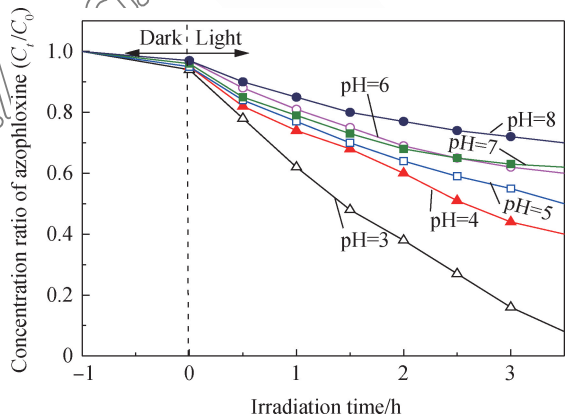


图 8 pH 值对 TiO₂ 负载率为 15.7wt%、焙烧温度 600℃大孔-介孔 TiO₂-SiO₂ 复合材料光催化降解偶氮荧光桃红的影响

Fig. 8 Effect of pH on macro-mesoporous TiO₂-SiO₂ composites containing 15.7wt% of TiO₂ and calcined at 600℃ photocatalytic degradation of azophloxine

改变催化剂表面和染料分子的离子化状态。 TiO_2 存在表面离子化平衡反应^[30]，在酸性溶液中， TiO_2 表面质子化，带正电荷，有利于光生电子向表面移动，而溶液中的偶氮荧光桃红带负电荷，染料分子易被吸附降解；在碱性溶液中， TiO_2 表面带负电荷，与溶液中的偶氮荧光桃红相排斥，染料分子不易被吸附降解，故降解率低。

2.5.4 溶液的初始浓度对大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料光催化降解染料的影响

偶氮荧光桃红溶液的初始浓度对 TiO_2 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料 (TS600-15.7) 光催化降解染料效果的影响如图 9 所示。当溶液浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，在 3.5 h 内，光催化降解率达到 90%。随着溶液浓度的升高，降解率逐渐降低。当溶液浓度达到 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，降解率仅为 40%。这是由于当溶液浓度较低时，单位体积溶液中含有的催化剂量相对较多，受光照激发产生了相对较多的电子空穴对；反之单位体积溶液中含有的催化剂量较少，不利于光催化降解染料。

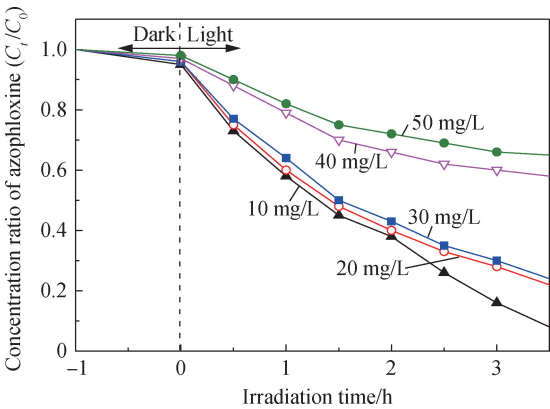


图 9 溶液的初始浓度对 TiO_2 负载率为 15.7wt%，焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料光催化降解偶氮荧光桃红的影响

Fig.9 Effect of the initial concentration of the solution on macro-mesoporous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites containing 15.7wt% of TiO_2 and calcined at 600℃ photocatalytic degradation of azophloxine

2.5.5 TiO_2 负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料 (TS600-15.7) 的重复使用性

在实际应用中，光催化剂能长时间地保持催化活性和稳定性是至关重要的。根据以上实验结果，我们选择 TS600-15.7 催化剂，在偶氮荧光桃红溶液浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 为 3 时，进行重复

试验。以第一次实验的降解率作为 100% 进行数据处理，实验结果如图 10 所示。在重复光催化降解染料 4 次之后，TS600-15.7 依旧保持了良好的催化活性，对染料的相对降解率在 90% 以上，这说明 TS600-15.7 在降解染料方面具有良好的应用潜力。

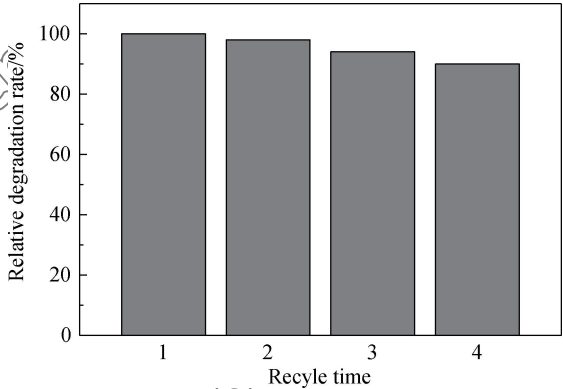


图 10 TiO_2 负载率为 15.7wt%，焙烧温度为 600℃ 的大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料 (TS600-15.7) 的重复使用性
Fig.10 Reusability of macro-mesoporous $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites containing 15.7wt% of TiO_2 and calcined at 600℃

3 结 论

(1) 采用硬模板法制得由连续 SiO_2 纳米薄膜构筑的厘米级尺寸的大孔-介孔 SiO_2 材料；以其为载体，通过钛酸四丁酯原位水解和高温焙烧得到宏观尺寸的大孔-介孔 TiO_2 纳米晶- SiO_2 复合材料。该复合材料具有三维连续贯通的大孔孔道、孔壁上存在丰富的介孔且孔道短，综合了大孔材料与介孔材料的优点，传质阻力小、比表面积大，有效提高了光催化效率。

(2) TiO_2 纳米粒子的负载率对材料的比表面积有着显著的影响，其晶粒尺寸随着焙烧温度的升高而增大；当负载率为 15.7wt%、焙烧温度为 600℃ 时，为结晶度完好的锐钛矿相且复合材料的比表面积最大。以偶氮荧光桃红为模拟污染物，大孔-介孔 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 呈现出优良的光催化性能。这种宏观尺寸的 TiO_2 基光催化剂很好地解决了 TiO_2 纳米晶易团聚、难回收的问题，而且还具有良好的重复使用性，是一种应用前景广阔的光催化剂。

参考文献：

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electron chemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.
[2] ZHOU S, LV J, GUO L K, et al. Preparation and photocat-

- alytic properties of N-doped nano-TiO₂/muscovite composites [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16): 6136-6141.
- [3] DONG F, WANG H, SEN G, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C doped TiO₂/PtCl₄ three-component nanojunction system for degradation of toluene in air[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1-3): 509-516.
- [4] WANG J, ZHANG P, LI X, et al. Synchronical pollutant degradation and H₂ production on a Ti³⁺-doped TiO₂, visible photocatalyst with dominant(001) facets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 134-135(9): 198-204.
- [5] CHEN Z, LI D, ZHANG W, et al. Photocatalytic degradation of dyes by ZnIn₂S₄ microspheres under visible light irradiation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(11): 4433-4440.
- [6] 胡海霞, 朱曜峰, 董余兵, 等. 纳米 TiO₂/涤纶海岛丝针刺无纺布光催化复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3172-3179.
- HU H X, ZHU Y F, DONG Y B, et al. Preparation and properties of photocatalytic composites of nanoTiO₂/polyester sea-island filament needle punched nonwoven[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3172-3179 (in Chinese).
- [7] WANG Q, CHEN C, ZHAO D, et al. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(14): 7338-7345.
- [8] 姚志强, 李惠娟, 周徐胜, 等. TiO₂/蒙脱土复合材料的制备及光催化降解苯酚性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6): 1581-1589.
- YAO Z Q, LI H J, ZHOU X S, et al. Preparation and photocatalysis degradation performances forphenol of TiO₂/montmorillonite composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(6): 1581-1589 (in Chinese).
- [9] 郭宇, 金玉家, 吴红梅, 等. 负载型二氧化钛光催化材料的制备及其光催化性能研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(6): 1677-1681.
- GUO Y, JIN J Y, WU H M, et al. Preparation and photocatalytic properties of supported TiO₂ photocatalytic material [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(6): 1677-1681 (in Chinese).
- [10] 胡小龙, 孙青, 徐春宏, 等. 纳米 TiO₂/沸石复合材料光催化降解苯酚的性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1519-1523.
- HU X L, SU Q, XU C H, et al. Photocatalytic degradation of phenol with nano-TiO₂/zeolite composite material [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* 2016, 35(5): 1519-1523 (in Chinese).
- [11] ZHANG H, LI K, SUN T, et al. Removal of styrene using dielectric barrier discharge plasma combined with solgel prepared TiO₂, coated γ -Al₂O₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 92-102.
- [12] SHI J W, CUI H J, CHEN J W, et al. TiO₂/activated carbon fibers photocatalyst: Effects of coating procedures on the microstructure, adhesion property, and photocatalytic ability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 388(1): 201-208.
- [13] FARRUSSENG D, TUEL A. Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis [J]. *Cheminform*, 2016, 40(5): 3933-3949.
- [14] SILVESTRI S, HENNEMANN B, ZANATTA N, et al. Photocatalytic efficiency of TiO₂, supported on raw red clay disks to discolour reactive red 141[J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2018, 229(2): 40.
- [15] RESENDE S F, NUNES E H M, HOUMARD M, et al. Simple sol-gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, 433(11): 211-217.
- [16] TANG R, ZHOU S, YUAN Z, et al. Metal-organic framework derived Co₃O₄/TiO₂/Si heterostructured nanorod array photoanodes for efficient photo-electrochemical water oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(37): 1701102.
- [17] 龙能兵, 张瑞丰. 大尺寸 TiO₂/SiO₂ 大孔材料的制备及光降解性能[J]. *无机化学学报*, 2009, 25(7): 1153-1158.
- LONG N B, ZHANG R F, Preparation and photo-degradation of large-sized TiO₂/SiO₂ macroporous materials[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, 25(7): 1153-1158 (in Chinese).
- [18] KAPRIDAKI C, PINHO L, MOSQUERA M J, et al. Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaningcoatings[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, s156-157(6): 416-427.
- [19] CHANG W, YAN L, LIU B, et al. Photocatalytic activity of double pore structure TiO₂/SiO₂ monoliths[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(8): 5881-5886.
- [20] KAMEGAWA T, ISHIGURO Y, SETO H, et al. Enhanced photocatalytic properties of TiO₂-loadedporous silica with hierarchical macroporous and mesoporous architectures in water purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 2323-2330.
- [21] LIAO Z H, CHEN J J, YAO K F, et al. Progress of nanometer-TiO₂ photocatalyst immobilization[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, 19(1): 17-24.
- [22] GUO N, IANG Y L, LAN S, et al. Uniform TiO₂-SiO₂ hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption photodegradation of azodyes and phenol[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 562-574.
- [23] DONG W, SUN Y, MA Q, et al. Excellent photocatalytic

- degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO_2 - SiO_2 nanocomposites to various organic contaminants. [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229-230: 307-320.
- [24] 李笑迎, 白文静, 陶凯, 等. 大孔/介孔多级孔 SiO_2 的制备及其在固定化脂肪酶中的应用[J]. *材料导报*, 2018, 32(10): 1695-1700+1715.
- LI X Y, BAI W J, TAO K, et al. Preparation of hierarchical macroporous silica and its application in lipase immobilization [J]. *Materials Review*, 2018, 32(10): 1695-1700+1715 (in Chinese).
- [25] 郭兴忠, 李文彦, 朱阳, 等. 溶胶-凝胶伴随相分离制 SiO_2 多孔块体[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(3): 646-652.
- GUO X Z, LING W Y, ZHU Y, et al. Macroporous SiO_2 monoliths prepared via sol-gel process accompanied by phase separation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(3): 646-652 (in Chinese).
- [26] 王婷, 严孝清, 赵士舜, 等. 三维有序介孔/大孔 TiO_2 微球的制备、表征及光催化性能[J]. *分子催化*, 2014(4): 359-366.
- WANG T, YAN X Q, ZHAO S S, et al. Preparation, Characterization and photocatalytic activity of three-dimensionally ordered mesoporous/macroporous TiO_2 microspheres [J]. *Journal of Molecular Catalysis(China)*, 2014, 28(4): 359-366 (in Chinese).
- [27] ZHANG H, ZHANG L, DENG J, et al. Dual templating preparation and enhanced low temperature reducibility of three-dimensionally ordered macroporous ceria with mesoporous walls[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(5): 842-852.
- [28] YU X, LIU S, YU J. Superparamagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ composite microspheres with superior photocatalytic properties[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 104(1): 12-20.
- [29] WANG X, SØ L, REN S, et al. The influence of crystallite size and crystallinity of anatase nanoparticles on the photo-degradation of phenol[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 310(2): 100-108.
- [30] 易筱筠, 李新军, 古国榜, 等. 有机染料在 TiO_2 上的吸附及对光催化降解的影响[J]. *华南理工大学学报*, 2002, 30(9): 23-26.
- YI X Y, LI X J, GU G B, et al. Adsorption of organic dyes on TiO_2 and its effect on photocatalytic degradation[J]. *Journal of South China University of Technology*, 2002, 30(9): 23-26 (in Chinese).