

文章编号: 1673-2812(2008)05-0713-04

# 共沉淀法制备多孔 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物的结构特点

卢晗锋, 袁泉东, 黄海凤, 陈银飞, 刘化章

(浙江工业大学化学工程与材料科学学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014)

**【摘要】** 以 TiOSO<sub>4</sub> 和硅溶胶为原料, 采用氨水滴定共沉淀方法制备了不同 SiO<sub>2</sub> 掺杂量的 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物, 并对样品进行了 BET、孔结构、XRD、SEM、FT-IR 表征。结果表明, 复合氧化物具有明显的多孔性质, 比表面积和孔体积随着 Si 含量增加而增大。孔结构表现为由近似球形颗粒经均匀排列而成的无序“隧道”孔, 当 Ti/Si 为 4 时平均孔径最小(5.1nm), 分布最为集中。IR 和表面元素分析发现, 复合氧化物存在 Ti-O-Si 键, Ti 元素更易在材料表面富集。

**【关键词】** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物; 结构; 共沉淀

中图分类号: O611 文献标识码: A

## Structure of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxides Prepared by Co-precipitation

LU Han-feng, YUAN Quan-dong, HUANG Hai-feng, CHEN Yin-fei, LIU Hua-zhang

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of

Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**【Abstract】** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides of various Si contents were prepared via co-precipitation with economical TiOSO<sub>4</sub> and Silca-sol as precursors and characterized by means of N<sub>2</sub>-physisortion, SEM, XRD, FT-IR. The results show that the mixed oxides were porous structure, the pore volume and surface areas increased with the increase of Si contents. The spheroidal particle of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> were arranged in order to form “tunnel” pore of materials. The materials with a Ti/Si atomic ratio of 4/1 showed the smallest pore size (5.1nm) and the narrowest pore size distribution. The FT-IR and surface element analysis indicate the formation of Ti-O-Si linkages in the mixed oxides and the enrichment of Ti element on the surface.

**【Key words】** TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides; structure; co-precipitation

## 1 前言

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物材料具有优良的物理化学性能, 是应用非常广泛的功能性材料<sup>[1-2]</sup>。首先作为光催化剂, SiO<sub>2</sub> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 生成的 Ti-O-Si 键可以抑制 TiO<sub>2</sub> 粒径的增大, 提高 TiO<sub>2</sub> 抗烧结性<sup>[3]</sup>, 拓宽催化剂禁带宽度, 具有比纯 TiO<sub>2</sub> 更好的光催化性能<sup>[4]</sup>; 其次 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 在分子水平上的相互作用, 导致 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 表面产生大量的酸性位, 是一种优良的酸催化剂<sup>[5]</sup>; 除此之外 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 具有大比表面积和高热稳定性的特点, 也是理想的催化剂载体材料<sup>[6]</sup>。

现今 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物合成方法普遍采用溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、水解沉淀法<sup>[8]</sup>和微乳液法<sup>[9]</sup>。这些方法除操作复杂外, 所采用的原料大都为昂贵的有机金属盐(如钛酸丁

酯、正硅酸乙酯等), 大规模工业化生产成本相当高, 因此需要寻求一种更廉价、可行的合成技术。本文采用廉价、易得的 TiOSO<sub>4</sub> 和硅溶胶作为原料, 通过氨水滴定共沉淀法合成 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物, 并通过 XRD、BET、SEM 和 IR 对样品进行表征, 分析了 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 复合氧化物的结构特点。

## 2 实验过程

### 2.1 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 制备

在去离子水中加入取一定量 TiOSO<sub>4</sub>, 60℃水浴搅拌, 使其完全溶解(浓度为 10wt%), 然后加入一定量硅溶胶(含 30wt% 的 SiO<sub>2</sub>), 搅拌并静置 1 小时得到混合溶液。滴加 25wt% 氨水溶液(控制滴加速度为 5ml/min), 控制终点 pH 值为 10 ~ 11。生成悬浮液在 40℃下静置 10 小时。过滤、

收稿日期: 2007-11-14; 修订日期: 2007-12-07

基金项目: 浙江省科技厅重大专项资助项目(2007C13042)

作者简介: 卢晗锋(1977-), 男, 讲师, 博士研究生, 主要从事催化新材料研究, E-mail: luhf@zjut.edu.cn. 通讯作者: 陈银飞, E-mail: yfchen@zjut.edu.cn.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

洗涤,得到固体在 110℃ 下干燥 10 小时,然后在 550℃ 焙烧 5 小时,得到  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物。按不同的 Ti/Si 比例,样品标号为: $\text{TiO}_2$ (无  $\text{SiO}_2$ )、 $\text{Ti-Si-4}$ (Ti/Si=4)、 $\text{Ti-Si-1}$ (Ti/Si=1)。

## 2.2 样品表征

样品的晶相结构(XRD)在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪(Ni 滤波,  $\text{CuK}\alpha$  辐射源)上测定,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA,扫描范围  $2\theta=0\sim 80^\circ$ ,步长为  $0.04^\circ/\text{s}$ 。样品比表面积、孔体积和吸脱附曲线在 Micromeritics ASAP2020C 型吸附仪上测定,吸附测定之前,样品于 250℃ 下脱气 2h 以上。样品的比表面积采用 BET 法计算;孔体积以吸附质相对压力为 0.995 时的吸附量来计算;孔径分布的测定采用 BJH 法并以吸附等温线的脱附支为基准。JSM-6301F 型场发射扫描电镜上观察样品形貌(SEM)。红外分析(IR)用 Nicolet 205FT-IR 光谱仪分析,波数范围  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ ,用 KBr 压片制样品,测试温度 22℃,相对湿度 50%。

表 1  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物结构性质 Table 1 Texture properties of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  mixed oxides

| Sample         | Surface area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | Pore Volume / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | Average pore size / nm | Average particle size / nm | Surface Ti/Si / atom |
|----------------|---|---|------------------------|----------------------------|----------------------|
| $\text{TiO}_2$ | 60.62   | 0.16  | 8.2                    | 15.48                      | /                    |
| Ti-Si-4        | 159.78  | 0.21  | 5.1                    | 9.60                       | 6.76                 |
| Ti-Si-1        | 192.54  | 0.31  | 6.2                    | 2.96                       | 1.28                 |

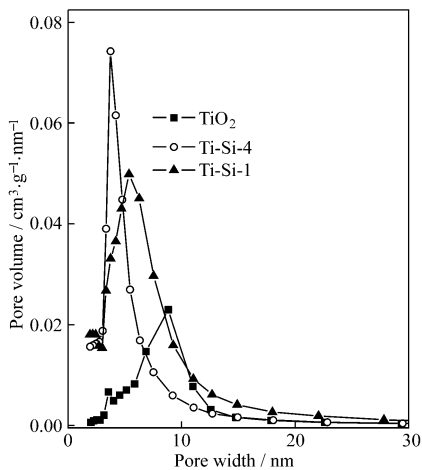


图 1 样品孔径分布曲线

Fig. 1 Pore size distribution of samples

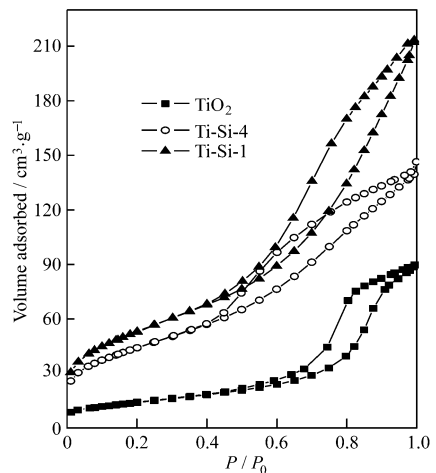


图 2 样品吸附-脱附等温线

Fig. 2 Ad-desorption isotherm of samples

图 2 为各样品吸附-脱附等温线,由图可知,三个样品均具有典型的 IV 类吸附等温线,而此类吸附等温线通常表示样品具有中孔(2~50nm)的结构特性。根据材料脱附滞后环判断,三个样品滞后环存在一定的差别,纯  $\text{TiO}_2$  呈现 H2 型滞后环,掺杂 Si 的 Ti-Si-O 样品则具有 H1 型滞后环。多孔材料的的滞后环通常归结于热力学因素与孔连通性(网络影响)的共同作用<sup>[11-12]</sup>,具有 H1 型滞后环的多孔材料一般认为是由近似球形颗粒经均匀排列而成的团块(刚性连接的颗粒聚集体)或密实体构成的圆柱孔。H2 型滞后环

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 样品织构表征

表 1 为不同 Ti/Si 比复合氧化物结构性质,由表可知,纯  $\text{TiO}_2$  比表面积可以达到  $60.62\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,和用  $\text{TiCl}_4$  做钛源,共沉淀法制备在同样焙烧温度下(550℃)得到的样品比表面积相似<sup>[10]</sup>。随着  $\text{SiO}_2$  的掺杂, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物比表面积和总孔容随着 Si 含量的升高而增加。当 Ti/Si 为 1 时,样品比表面积可以达到  $192.54\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,孔体积达  $0.31\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。对样品孔尺寸分析(见图 1)可知,材料具有多孔性质,纯  $\text{TiO}_2$  样品的平均孔尺寸最大(8.2nm),但其孔径分布较宽。 $\text{SiO}_2$  的加入,使样品平均孔径变小,孔径分布也更集中。当 Ti/Si 比达到 4 时,样品平均孔径最小(5.1nm),孔径分布也最为集中,而再增加 Si 含量反而使孔径变大,分布变宽。

曾经作为“墨水瓶”孔存在的标志,但最近有研究者发现具有相对均匀“隧道”孔的材料也呈现 H2 型滞后环<sup>[11-12]</sup>。这从另一侧面说明掺杂 Si 的样品比纯  $\text{TiO}_2$  更容易得到颗粒尺寸分布窄的纳米晶。

### 3.2 样品 SEM 表征

图 3 为样品的 SEM 图,由图可知,三个样品均出现 10nm 左右的孔道,这些孔道周围为密集的纳米粒子,这说明所得到的  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物的孔道是由近似球形颗粒经均匀排列而成的团块(刚性连接的颗粒聚集体)或密实

体构成的圆柱孔,这与织构表征结果一致。从 SEM 观察,  $\text{Ti-Si-4}$  样品的“隧道孔”分布得最为均匀,而当 Si 掺杂量变大,样品表面出现一些细小颗粒,其“隧道孔”分布也变得不

规整。用能谱(EDS)分析样品表面元素分布(见表 1)可知,  $\text{Ti-Si-4}$  和  $\text{Ti-Si-1}$  样品的 Ti/Si 比分别为 6.76 和 1.28,超出体相的 Ti/Si 比,说明 Ti 元素更易分布在材料的表面。

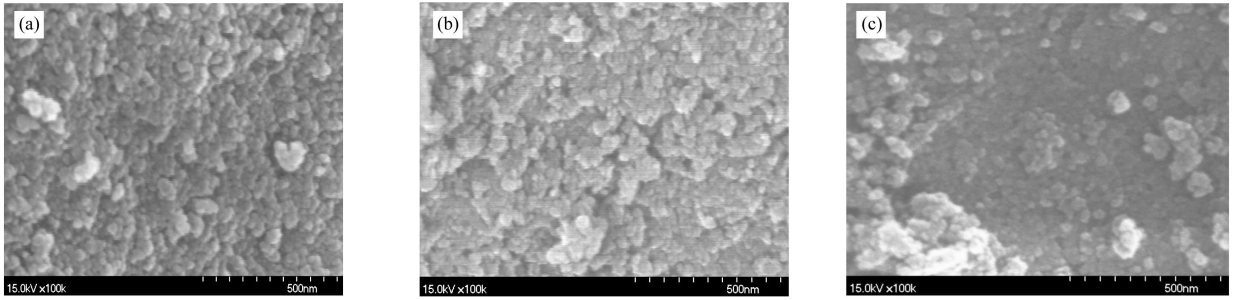


图 3 样品扫描电镜(SEM)图 Fig.3 SEM images of samples (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ti-Si-4}$ ; (c)  $\text{Ti-Si-1}$

### 3.3 样品 XRD 表征

图 4 为样品宽角 XRD 图谱,样品只出现  $\text{TiO}_2$  锐钛矿的晶相结构,  $\text{SiO}_2$  为无定型结构。但随着 Si 掺杂量的增加,锐钛矿晶相的特征衍射峰强度减弱,采用 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸发现(见表 1),纯  $\text{TiO}_2$  样品平均晶粒尺寸在 15.49nm,  $\text{Ti-Si-4}$  和  $\text{Ti-Si-1}$  样品的平均晶粒尺寸分别为 9.60nm 和 2.96nm。这表明  $\text{SiO}_2$  掺杂后,  $\text{TiO}_2$  晶粒度变小,并且可能与  $\text{SiO}_2$  发生相互作用,形成  $\text{Ti-O-Si}$  键,从而导致  $\text{TiO}_2$  晶相结构破坏。

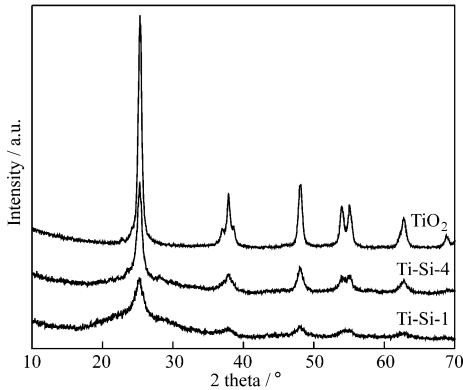


图 4 样品宽角 XRD 衍射图谱 Fig.4 XRD patterns of samples

从 XRD 和 SEM 图可知,样品存在较多的“隧道”孔,为验证这些孔的有序性,对样品进行了小角 XRD 衍射表征(见图 5),纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti-Si-4}$  样品均不在小角范围内出现衍射峰。这表明  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物孔道没有规整的排布。

### 3.4 样品 FT-IR 表征

图 6 为样品的红外光谱图,纯  $\text{TiO}_2$  样品只在  $1630\text{ cm}^{-1}$  和  $512\text{ cm}^{-1}$  出现红外吸收峰,  $1630\text{ cm}^{-1}$  归属为水的  $\text{H-O-H}$  弯曲振动引起的<sup>[13]</sup>,  $512\text{ cm}^{-1}$  处可归属于  $\text{Ti-O-Ti}$  键的振动吸收峰<sup>[9]</sup>。掺杂 Si 后,  $\text{Ti-Si-4}$  样品在  $1106\text{ cm}^{-1}$ 、 $950\text{ cm}^{-1}$  和  $473\text{ cm}^{-1}$  附近出现一红外吸收峰,  $1106\text{ cm}^{-1}$  吸收是由  $\text{Si-O-Si}$  键的非对称伸缩振动引起的<sup>[14]</sup>,  $950\text{ cm}^{-1}$  在纯  $\text{TiO}_2$  和纯  $\text{SiO}_2$  的红外光谱中均未出现,根据文献<sup>[9]</sup>,此峰可归属于  $\text{Ti-O-Si}$  键的振动吸收峰,说明  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  之间

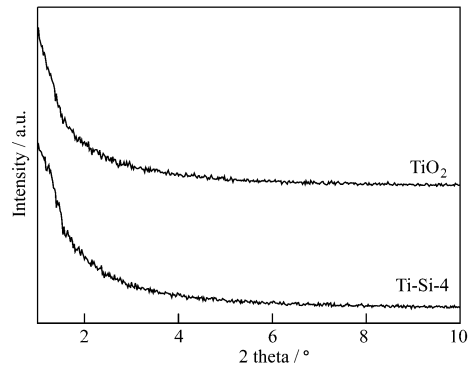


图 5 样品小角 XRD 衍射图 Fig.5 Low-angle XRD patterns of samples

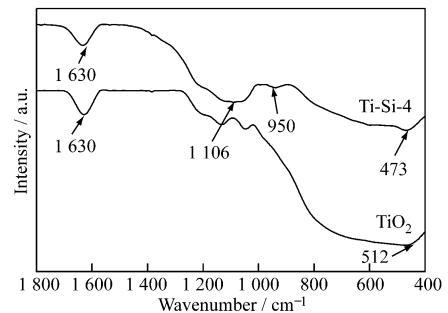


图 6 样品 IR 谱图 Fig.6 IR spectra of samples

存在相互键合。

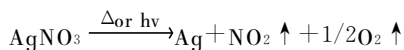
## 4 结 论

以  $\text{TiOSO}_4$  和硅溶胶为原料,通过氨水滴定共沉淀方法可以制备出多孔  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  复合氧化物材料。复合氧化物孔道是由近似球形颗粒的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  经均匀排列而成的团块(刚性连接的颗粒聚集体)或密实体构成的圆柱孔,孔尺寸分布在  $5 \sim 8\text{ nm}$ 。复合氧化物呈现单一的锐钛矿晶相,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  存在相互作用,可以形成  $\text{Ti-O-Si}$  键。

(下转第 738 页)

可控。

由于 Ag 的活性较低,对应的硝酸盐  $\text{AgNO}_3$  在加热或光照的条件下都易分解:



所以实验时,在凝胶老化和干燥过程中,由于光照,部分掺入的  $\text{AgNO}_3$  会分解为 Ag 单质而使气凝胶呈灰色,XRD 中未焙烧的掺杂气凝胶也显示弱的 Ag 衍射峰。焙烧后,  $\text{AgNO}_3$  完全分解为 Ag 单质,从而  $\text{Ag-SiO}_2$  气凝胶样品的 IR 图谱中代表  $\text{NO}_3^-$  的吸收峰消失,XRD 图谱中也只有 Ag 的特征衍射峰,TEM 中观察到的掺杂物质为单质 Ag 颗粒。

## 4 结 论

本实验在溶胶-凝胶过程中溶入硝酸银,再用超临界干燥技术和加热处理制备出纳米银微晶掺杂  $\text{SiO}_2$  气凝胶。气凝胶掺入银后,网络结构未破坏,比表面积在  $500\text{m}^2/\text{g}$  以上,孔径分布在  $15\text{nm}$  左右;

在  $\text{SiO}_2$  气凝胶中溶入硝酸银,经超临界干燥处理后硝酸银以晶态形式存在其中,再经焙烧处理分解为单质银颗粒,纳米银颗粒呈单晶态,大小在  $50\text{nm}$  左右。

## 参 考 文 献

- [1] 张 玲,等.  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ /纳米晶储氢材料的机械合金化制备工艺研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(4):534~538.
- [2] 苏海燕,徐恒泳. 储氢材料研究进展[J]. 天然气化工, 2005,

30(6):47~53.

- [3] Shipway, N. A., Katz, E., Willner, I. Nanoparticle array on surfaces for electronic, optical and sensor applications [J]. Chem. Phys. Chem., 2000, 1(1):18~25.
- [4] Anderson, M. L., Morris, C. A., Stroud, R. M., Marxbecher, C., Rolison, D. R. Colloidal gold aerogel: preparation, properties and characterization [J]. Langmuir, 1999(15): 674~681.
- [5] 周 斌,王 珏,等. 丙酮为溶剂制备了  $\text{SiO}_2$  气凝胶[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3):520~524.
- [6] 沈 军,王 珏,等. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(3):1~5.
- [7] 徐 超,周 斌,等. 超低密度  $\text{SiO}_2$  气凝胶快速制备的新方法[J]. 材料导报, 2006, 20(6):105~106.
- [8] S. P. Ramnani, Jayashri Biswal, S. Sabharwal. Synthesis of silver nanoparticles supported on silica aerogel using gamma radiolysis [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, (76):1290~1294.
- [9] 彭 峰,等.  $\text{SnCl}_4$  对纳米二氧化钛晶相结构的低温转变控制研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(7):711~716.
- [10] 孟庆昌. 透射电子显微学[M]. 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [11] 雷志祥. 银催化剂的组成、结构及表征研究[D]. 北京化工大学, 2004, 5.
- [12] Zhitao Chen, Lian Gao. A facile and novel way for the synthesis of nearly monodisperse silver nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 2007, (42):1657~1661.

(上接第 715 页)

## 参 考 文 献

- [1] 翼晓静,郑经堂,石建稳,赵玉翠. 钛硅复合氧化物光催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(4):472~475.
- [2] 邹 建,高家诚,王 勇,李易东,文 敏. 纳米  $\text{TiO}_2$  表面包覆致密  $\text{SiO}_2$  膜的试验研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1):71~73.
- [3] Cheng P, Zheng M P, Jin Y P. Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method [J]. Materials Letters, 2003, 57(20):2989~2994.
- [4] Chen Y X, Wang K, Lou L P. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported  $\text{TiO}_2$  particles under visible light irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 163(1/2):281~287.
- [5] 吴淑杰,刘 钢,李雪梅,贾明君,张文祥.  $\text{Ti}_2\text{Si}$  复合氧化物催化剂的合成,表征及邻苯二酚  $\text{O}_2$  单醚化反应性能[J]. 吉林大学学报(理学版), 2006, 44(2):265~268.
- [6] Kobayashi M, Kuma R, Masaki S, Sugishima N.  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  catalyst: Physico-chemical characteristics and catalytic behavior in selective catalytic reduction of NO by  $\text{NH}_3$  [J]. Appl Catal B: Environmental, 2005, 60(3-4):173~179.
- [7] Zhao Y X, Xu L P, Wang Y Z, Gao C G, Liu D S. Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol-gel one step

hydrolysis [J]. Catal Today, 2004, 93-95:583~588.

- [8] Cao S L, Yeung K L, Yue P L. Preparation of freestanding and crack-free titania-silica aerogels and their performance for gas phase, photocatalytic oxidation of VOCs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68(3/4):99~108.
- [9] 蒲玉英,方建章,彭 峰,李保健,黄 垒. 微乳液法合成纳米  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  及其光催化性能[J]. 催化学报, 2007, 28(3):251~256.
- [10] Wang H, Xu B Q. Preparation and characterization of nanosized anatase  $\text{TiO}_2$  cuboids for photocatalysis [J]. Appl Catal B: Environmental, 2005, 59(3-4):139~146.
- [11] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure Appl. Chem., 1985, 57: 603~619.
- [12] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. Chem. Mat., 2001, 13(10): 3169~3183.
- [13] Yu J G, Zhao X J, Yu J C, Zhong G R, Han J J, Zhao Q N. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite nanometer thin films [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20(18): 1745~1748.
- [14] Hong S S, Lee M S, Park S S, Lee G D. Synthesis of nanosized  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol [J]. Catal Today, 2003, 87(1-4): 99~105.