

## 科研与开发

# 以水为溶剂制备 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合纳米膜及其光催化降解丙酮性能

彭 峰 王红娟 张 雷

(华南理工大学化学工程系, 广东 广州 510640)

**摘要:**以钛酸丁酯为原料,在不添加其他溶剂的情况下低温水解,制备了具有晶态结构  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合透明溶胶,并在铝片上制备了纳米膜。以空气中的有机挥发物丙酮模拟污染物,研究了  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  摩尔比及热处理温度对  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合纳米膜的光催化降解性能的影响,并进行了 X 射线衍射与扫描电镜表征分析。含  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=1:20$  的该复合膜催化剂,在 393~573 K 较低温度下处理后具有最强的光催化活性。

**关键词:**二氧化钛;水解;复合膜;光催化;丙酮

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)08-0026-04

## Preparation of nanometric $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ composite films with water as solvent and their photocatalytic activity for acetone degradation

PENG Feng, WANG Hong-Juan, ZHANG Lei

(Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  composite sols were prepared by direct hydrolysis of tetrabutyl titanate at low temperature with water as the only solvent, and deposited on aluminum foil substrates by dip-coating method giving uniform transparent nanofilms. With acetone as the simulated pollutant the effect of  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  molecular ratio, temperature of heat treatment on  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  composite films' performance of photocatalytic degradation of waste gas was studied, and the films were characterized by using scanning electronic microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The film which is prepared at 393-573 K and contains  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)=1:20$  has the best photocatalytic activity.

**Key words:** titania; hydrolysis; composite films; photocatalysis; acetone

近年来利用光催化氧化技术去除空气中有机污染物已成为目前国内外的一个研究热点<sup>[1]</sup>,其中二氧化钛等半导体光催化剂在空气净化方面显示出了优势,但由于其光催化效率较低,限制了其大规模应用,目前的研究一方面是对其进行金属离子掺杂、贵金属修饰、表面增敏和半导体复合等方法提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性<sup>[2-4]</sup>;另一方面是制备高效率的催化膜取代  $\text{TiO}_2$  粉末,解决催化剂固定化与分离问题<sup>[5-6]</sup>。笔者针对目前乙醇作溶剂制备的溶胶进行大规模涂膜时存在安全性与环境污染问题,在不添加溶剂情况下,直接采用以钛酸丁酯为原料低温水解制备了具有晶态结构  $\text{TiO}_2$  与  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合透明水溶胶,在铝片上制备了结构紧密的均匀复合纳米薄膜,以空气中的有机挥发物丙酮模拟污染物,测定了  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合纳米膜的光催化降解性能。研究

表明此溶胶不含有机溶剂,使用安全,无污染,不需高温处理就能制得具有高光催化活性、锐钛矿结构的二氧化钛膜。

## 1 实验部分

### 1.1 以水为溶剂的溶胶制备

$\text{TiO}_2$  水溶胶的制备:在硝酸浓度为 0.1 mol/L 的冰水溶液中,剧烈搅拌下慢慢滴加一定量钛酸丁酯,室温下电磁搅拌 24 h,静置后溶液分为 2 层,上层为水解产生的丁醇,下层为透明的  $\text{TiO}_2$  水溶胶,分液得到稳定透明的溶胶。控制加入钛酸丁酯的量,分别制备了  $\text{TiO}_2$  质量分数为 2%、5%、10% 及 15% 的溶胶。

$\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合溶胶制备:在硝酸浓度为 0.1 mol/L 的冰水溶液中,按一定的  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  摩尔比,

不断搅拌下先缓慢加入配好的 SnCl<sub>4</sub> 水溶液 (SnCl<sub>4</sub> 浓度为 1.4 mol/L), 搅拌 1 h, 然后剧烈搅拌下再缓慢滴加钛酸丁酯, 继续剧烈搅拌 20 h, 静置后溶液分为 2 层, 分液分离得到透明的 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合水溶胶。实验所用钛酸丁酯、无水乙醇、盐酸 (HCl 质量分数 37%)、冰醋酸、结晶四氯化锡均为分析纯。

### 1.2 纳米复合膜的制备

首先用 BH-7 多功能碱性除油剂, 浸泡铝箔 (上海化学试剂公司, 99.9%, 规格 0.1 mm × 100 mm × 200 mm) 0.5 h, 然后用蒸馏水洗干净, 373 K 干燥, 623 K 焙烧 1 h; 用浸渍-提拉法涂膜, 将预处理好的铝箔浸入溶胶中, 1 min 后缓慢从溶液中提拉, 经自然风干 10 min, 393 K 干燥 1 h, 得到一系列涂膜铝片。将涂膜铝片放在马弗炉中, 缓慢升温至一定温度下焙烧 3 h, 然后在炉中自然冷却至室温, 得到不同温度下的涂膜铝片。实验中所有复合膜催化剂均涂膜 2 次。

### 1.3 光催化活性测试

反应器容积为 35 L, 内装 1 台小风扇与 1 支 15 W 的紫外灯 (主波长 253.7 nm), 反应器结构与分析方法参见文献 [7]。在进行气相光催化反应时, 将 2 片镀有膜的铝片 (有效面积 400 cm<sup>2</sup>) 置于紫外灯下, 距离为 10 cm, 丙酮初始浓度为 650 mg/m<sup>3</sup>。实验发现所有制备的复合膜在 1~2 h 达到吸附平衡 (由于复合膜薄, 吸附量少, 丙酮质量浓度平衡后为 630 mg/m<sup>3</sup>), 光催化活性测试均在静置 2 h 后开始, 每光照 1 h 取样分析。为了比较, 在没有光照情况下放置了 12 h, 实验发现丙酮浓度与吸附平衡时浓度一致, 没有光照丙酮不能降解。

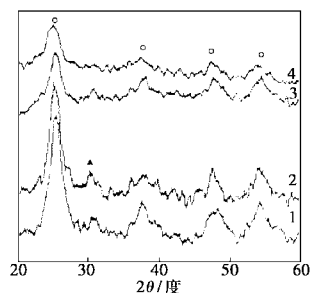
### 1.4 催化剂表征

采用场发射扫描电镜 (SEM, LEO1530VP 型, 德国里奥公司) 观察复合膜的表面形貌, 粉末样品用乙醇超声分散后进行透射电镜 (TEM, JEM-100CX II 型, 日本 JEOL); 采用 X 射线衍射仪 (D/max-III A 型, 日本理学) 测定样品的晶态结构, 工作条件为: Cu 靶, 石墨片滤波, 管压 30 kV, 电流 30 mA, 以 2°/min 的速度从 20° 扫描到 60°。

## 2 结果与讨论

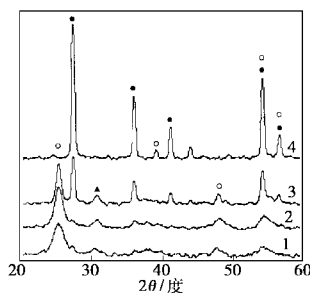
### 2.1 TiO<sub>2</sub> 及 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 纳米材料的 X 射线衍射分析

由于铝箔表面的涂膜太薄, X 射线衍射 (XRD) 测试很难表征, 实验制备了多种水溶胶的复合粉进行 XRD 分析。图 1(a) 为不同溶胶浓度下制备的 TiO<sub>2</sub> 粉末的 XRD 图谱。由图可看到, 以水作为溶剂制备的溶胶, 393 K 下干燥能制备具有晶态结构的 TiO<sub>2</sub>, 但由于颗粒非常小而且未经高温晶化处理, XRD 谱图明显宽化。TiO<sub>2</sub> 主要以锐钛矿结构存在, 并且检测到了板钛矿结构, 这是低温水解结晶时形成的, 一般来说板钛矿结构不常见, 只在低温结晶时出现 [8]。溶胶浓度越小, 钛酸丁酯水解越完全, 形成晶态结构越好, TiO<sub>2</sub> 锐钛矿结构的特征谱峰增强。



1—2%; 2—5%; 3—10%; 4—15%

(a) 不同 TiO<sub>2</sub> 溶胶浓度下制备的 TiO<sub>2</sub> 粉末 (393K 热处理)



1—393; 2—573; 3—773; 4—973

(b) 在不同温度下热处理制备的 TiO<sub>2</sub> 粉末 (TiO<sub>2</sub> 质量分数 5% 的溶胶)

○—锐钛型 TiO<sub>2</sub>; ●—金红石型 TiO<sub>2</sub>; ▲—板钛型 TiO<sub>2</sub>

图 1 TiO<sub>2</sub> 样品的 XRD 图

(上接第 25 页)

- [3] 湖南省化肥工业公司. 合成氨原料气精制工艺 [P]. CN 1053219A, 1991-07-24.
- [4] Sogaard-Andersen P, Hansen O. [J]. Nitrogen, 1992, 197: 18-25.
- [5] 楼寿林. 等压型甲醇和氨的联合生产装置 [P]. CN 1087075A, 1994-05-25.
- [6] 北京大学. 高效吸附剂及其制备方法和用途 [P]. CN 86102838A,

1987-09-09.

- [7] Peking University. Adsorbents for use in the separation of carbon monoxide and/or unsaturated hydrocarbons from mixed gases [P]. US 4917711, 1990-04-17.
- [8] Peking University. Adsorbents for use in the separation of carbon monoxide and/or unsaturated hydrocarbons from mixed gases [P]. CA 1304343C, 1992-06-30.
- [9] 居沈贵. [J]. 天然气化工, 2000, (1): 34-40. ■

图 1(b)为质量分数 5% 的  $\text{TiO}_2$  溶胶,在不同温度下热处理制备的  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 谱图。随处理温度增加,形成的晶面越完善,表现为  $\text{TiO}_2$  的 XRD 特征峰越尖细。在 573 K 以下  $\text{TiO}_2$  主要以锐钛矿与部分板钛矿结构存在,773 K 下主要以锐钛矿与金红石相结构共存,973 K 下主要为金红石相结构。

图 2(a)为不同  $\text{SnO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  摩尔比的复合溶胶制备的  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  粉末的 XRD 图谱,可看到以水作为溶剂制备的复合溶胶,393 K 下干燥能制备具有晶态结构的  $\text{TiO}_2$ 。当  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:100$  时,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合粉末的 XRD 图与纯的  $\text{TiO}_2$  相同,主要是锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ;当  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  时,  $\text{TiO}_2$  具有锐钛矿和金红石两种晶相;当  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:10$  时,  $\text{TiO}_2$  转变为金红石结构。本实验中锡的加入对  $\text{TiO}_2$  的相变温度产生较大影响,使  $\text{TiO}_2$  低温下由锐钛矿向金红石转变。

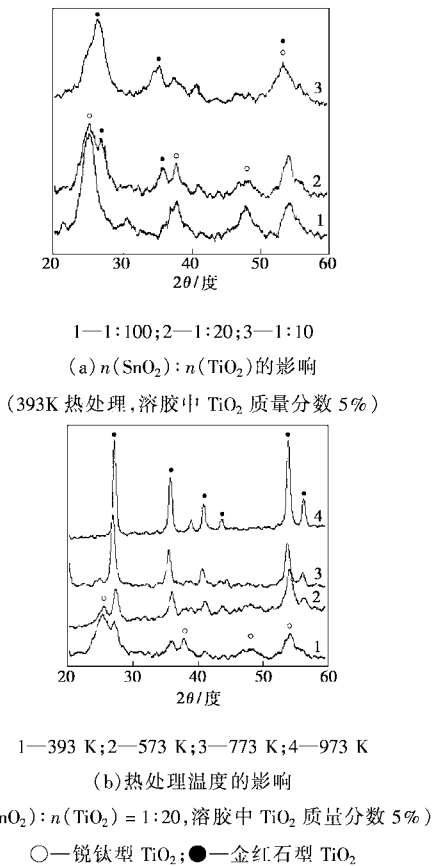


图 2  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  样品的 XRD 图

图 2(b)是  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  的溶胶,在不同温度下热处理制备粉末的 XRD 谱图,在 573 K 以下  $\text{TiO}_2$  主要以锐钛矿与金红石相结构共存,773 K 下主要为金红石相结构,973 K 下已经转变为完整的金红石相结构。对比图 1 可见,锡的加入对  $\text{TiO}_2$

的相变温度产生较大影响,使其低温下由锐钛矿向金红石相转变,而且在  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合材料中没有检测到晶态  $\text{SnO}_2$  的特征峰,关于  $\text{SnCl}_4$  对纳米二氧化钛晶相结构的影响可参见文献[9]。

### 2.2 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 复合膜的光催化活性

图 3(a)是不同  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)$  下  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合膜催化剂对丙酮光催化降解率( $x$ )的结果。随  $\text{SnO}_2$  含量的增加,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合膜光催化活性逐渐提高,当  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  时,丙酮光催化降解率在 5 h 时达到了 77.5%,而单纯  $\text{TiO}_2$  膜的降解率为 59.0%,但  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2)$  增加到  $= 1:10$  时,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合膜催化活性明显降低。从图 3 XRD 谱知道,  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  时,制得的  $\text{TiO}_2$  具有锐钛矿和金红石两种晶相,复合晶相的存在,可使催化剂的光催化活性在一定程度上得到提高;当  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:10$  时,  $\text{TiO}_2$  转变为金红石相为主,对光催化反应不利。复合粒子光催化活性的提高可归因于不同能级半导体之间光生载流子的输运与分离<sup>[7]</sup>。

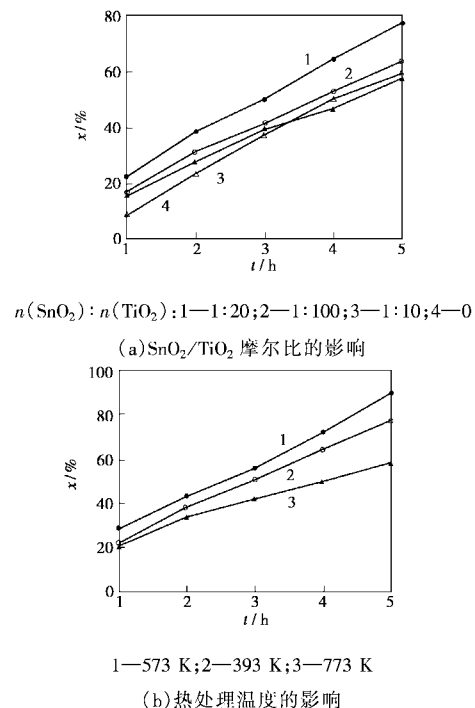


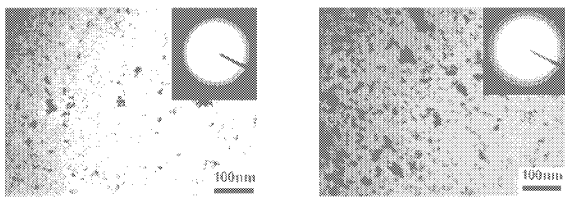
图 3 纳米膜光催化降解丙酮的性能

实验以  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  的溶胶制备的  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合膜催化剂,研究了不同处理温度对丙酮光催化降解率的影响,结果见图 3(b)。  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  复合膜在 393 K 较低温度下干燥处理,就能获得比较高的光催化活性,在 573 K 下热处理温度时,光催化活性提高了 10% 左右,但当热处理温度达到 773

K 时,复合膜的光催化剂活性明显下降,其原因是热处理温度显著影响 TiO<sub>2</sub> 晶相结构的转变,此光催化结果与图 2(b)的 XRD 分析有很好的一致性解释。

### 2.3 溶胶与薄膜的电镜分析

图 4 是直接低温水解法制备的质量分数 5% 的纯 TiO<sub>2</sub> 溶胶与相同浓度下  $n(\text{SnO}_2):n(\text{TiO}_2) = 1:20$  的 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合溶胶的透射电镜(TEM)照片。此方法制备的溶胶颗粒非常小而分散均匀,比较图 4(a)与(b)发现加入锡后得到的 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合溶胶颗粒比纯 TiO<sub>2</sub> 溶胶颗粒分散更好,很少团聚,其平均粒径为 5 nm。图中右上方为溶胶的电子衍射花样图,其电子衍射环非常明显,该花样呈现典型的多晶环,表明该样品基本上是晶态,而不是非晶态。这说明采用直接低温水解法制备的 TiO<sub>2</sub> 溶胶与 SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合溶胶已具有晶态结构。



(a) TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合溶胶

(b) TiO<sub>2</sub> 溶胶

图 4 溶胶的透射电镜照片

纯 TiO<sub>2</sub> 膜与 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合膜 SEM 分析也显示膜层在铝箔片上分布比较均匀致密,没有发现宏观上的明显缺陷,颗粒非常细小,与溶胶的 TEM 照

片一致,测得颗粒的粒径为 5~8 nm,经扫描电镜对样品截面观察,测得其膜厚为 10~20 nm。

### 3 结论

采用水作溶剂,以钛酸丁酯为原料低温水解制备了具有晶态结构 TiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合透明溶胶,此溶胶不含有机溶剂,使用安全、无污染。利用此溶胶不需高温处理就能制得具有光催化活性的锐钛矿结构二氧化钛膜。以铝箔片作为基底制备了分布均匀、结构致密的纳米 TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 复合膜,对于模拟污染物(丙酮)具有较强的光催化活性。

### 参考文献

- [1] Muggli D S, Ding L F, Odland M J. [J]. Catal Lett, 2002, 78(1-4): 23-31.
- [2] Anpo M, Takeuchi M. [J]. J Catal, 2003, 216(1-2): 505-516.
- [3] Yamashita H, Harada M, Misaka J, et al. [J]. Catal Today, 2003, 4(3-4): 191-196.
- [4] 闫鹏飞,周德瑞,王建强,等. [J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(12): 2317-2321.
- [5] 彭峰,任艳群. [J]. 现代化工, 2002, 22(10): 6-9.
- [6] Li D F, Guo Y H, Hu C W, et al. [J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 207(2): 183-193.
- [7] 彭峰,任艳群. [J]. 催化学报, 2003, 24(4): 243-247.
- [8] Hu Y, Tsai H L, Huang C L. [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 344(1-2): 209-214.
- [9] 彭峰,任艳群,叶代启. [J]. 无机化学学报, 2003, 19(7): 711-716.

## GE 高新材料公司在 2004 中国国际橡塑展上展示 其全新热塑技术及其产品

全球一流的特种工程塑料、硅基及熔融石英产品供应商——GE 高新材料公司,在 2004 年 6 月 29 日~7 月 2 日上海举办的第 18 届国际橡塑展(2004 中国国际橡塑展)上推出了其最新热塑产品的尖端科技及创新技术。以“梦想启动未来”为主题,GE 高新材料作为 2004 年中国国际橡塑展最大的参展者之一,在展会上展示一系列面向其电子、电力、汽车、建筑等行业的最新尖端的产品及其应用。

GE 参展的新产品有:

(1) EXAN<sup>®</sup>ILLUMINEX<sup>™</sup>光扩散薄膜。该产品拥有注模表面优异的光特性,是高性价比和高性能的涂层薄膜。这种最新的光显示薄膜已大量应用在 LCD 台式显示器和便携式电脑中。

(2) EXAN<sup>®</sup>SLX 薄膜是具有良好耐候性的共聚合薄膜,是一种高性能材料。与喷漆塑料部件相比,能有效解决环境问题且节约成本。应用在 Smart<sup>™</sup>跑车的顶棚就是一个典型例子。

(3) 改进的 LEXAN<sup>®</sup>EXL1414 树脂。由于其质量轻以及超常的耐久性和出色的美观性,备受全球领先的移动电话制造商青睐。

(4) “生态办公样板房”概念的展示将突出 GE 最新的 GELOY<sup>®</sup>系列产品。其中的 GELOY XTW 可从具有高度强化耐候性的多种颜色中进行挑选,该产品可作为 capstock co-extrusion 同聚氯乙烯混合,被广泛应用于屋顶、墙板和门窗。

基于 XGEN<sup>™</sup>树脂技术,GE 公司专门设计了 ULTEM<sup>®</sup>XHT 应用于汽车照明设备(例如雾灯反射器),该产品有高达 247℃

的耐热性。

(5) 用 ULTEM LTX 注模制成的折叠式地铁座椅和用 AZDEL SUPERLITE 树脂做成的列车内饰,这两种产品具有高防火性、低排烟性和低毒性的特点,同时还具有柔韧的抗冲击性和美观等优点。

(6) 质轻但硬度更高的 AZDEL SUPERLITE 合成物是制造汽车发动机罩以及汽车内饰的理想选择。

(7) 新型宝马 6 系列汽车上应用的 NORYL GTX<sup>®</sup>PPE/PA 合成树脂,该产品所具有的高硬度、高抗冲击性和高抗热性以及优异的抗化学腐蚀性,可以满足在线喷漆的要求;与玻璃或矿物增强树脂相比,可减轻重量 25%。

(8) 最新的 CYCOLOY<sup>®</sup>树脂具有像 Sparkle<sup>™</sup>和 Alpine<sup>™</sup>一样新颖特别的“斑马”效果,可以应用在便携式掌上电子产品上。

(9) 固特异轮胎和 Rubber 公司采用 GE 新型 NXT<sup>®</sup>硅烷分子,研制了一种被称为三角胎面技术的高效新轮胎,它可在各种气候条件下获得最佳性能。

GE 高新材料是 GE 公司在中国的最大的企业。目前该企业计划在合成、材料、技术、市场开发、应用开发和基础设施建设中进一步增加投资。这一增加投资的举措是该公司亚洲发展战略的一部分。中国是全球增长最快的塑料市场,发展速度之快前所未有。GE 高新材料公司在中国继续扩大产品创新,最主要的任务就是在中国保持其技术和产品的领先地位。