

专题——光催化剂的表面处理技术及运用

P25@SiO₂ 核壳材料的制备及其选择性光催化性能的研究

宋乐^{1,2}, 塔伊尔江·图尔荪^{1,2}, 付杨^{1,2}, 吴良专¹, 孙东峰¹, 只金芳¹

(1.中国科学院理化技术研究所 光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190;

2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: **目的** 构筑具有尺寸选择性光催化功能的复合纳米结构, 在维持二氧化钛材料光催化性能的同时, 减少其对有机大分子材料及有机基底材料的腐蚀行为, 拓宽光催化材料的使用范围。**方法** 采用一锅法, 通过 TEOS 围绕 P25 为核进行水解, 制备了多孔 SiO₂ 包覆 TiO₂ (P25) 复合核壳结构 (P25@SiO₂) 纳米颗粒。**结果** TEM、XRD、BET 表征显示, 这种复合核壳纳米结构具有较好的分散性和很高的比表面积(约 528 m²/g)。光催化性能实验证实, 这种复合核壳结构具有尺寸选择性光催化效应, 即小分子氮氧化物气体 (NO_x) 能通过壳层 SiO₂ 孔道进入核层并降解 90% 以上, 被氧化成硝酸盐固定下来; 小分子有机物亚甲基蓝能穿过壳层孔道进入复合结构的核层部分, 被氧化分解; 大分子有机物胭脂红被壳层有效隔离而不被分解。老化试验显示, 涂覆有这种核壳结构材料的有机基材 (PET 膜) 被氧化老化的现象受到抑制。相反, 与裸露的有机基材 (PET 膜) 相比, 由于壳层的保护作用, 涂覆有核壳纳米结构的有机基材具有更好的抗紫外线性能。**结论** 开发的这种具有尺寸选择性光催化的复合核壳结构材料, 可以涂覆在各种有机基材的表面, 赋予其一定的光催化功能, 同时由于壳层的隔离保护作用, 对基材的腐蚀作用受到抑制。这种复合核壳纳米结构也可以作为功能添加材料添加到各种涂料材料中, 并赋予涂料一定的光催化性能, 同时对涂料中的有机物不会产生强烈的分解作用, 因此具有很好的应用前景。

关键词: 光催化; NO_x 降解; 尺寸选择性; 核壳结构; 耐老化腐蚀

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0032-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.007

Preparation of P25@SiO₂ Core Shell Material and Study on Its Selective Photocatalytic Performance

SONG Le^{1,2}, Tayierjiang · Tuersun^{1,2}, FU Yang^{1,2}, WU Liang-zhuan¹, SUN Dong-feng¹, ZHI Jin-fang¹

(1. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Functional Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to fabricate a composite nanostructures featuring in size selective photocatalytic function, which can maintain photocatalytic property of TiO₂, and reduce the photocatalytic corrosion behavior to organic macromolecular materials and organic substrates, so as to expand range of application of photocatalytic materials. One-pot method was used to hy-

收稿日期: 2016-12-07; 修订日期: 2017-01-12

Received: 2016-12-07; Revised: 2017-01-12

作者简介: 宋乐 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为物理化学。

Biography: SONG Le(1991—), Male, Master, Research focus: physical chemistry.

通讯作者: 只金芳 (1963—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为物理化学。

Corresponding author: ZHI Jin-fang(1963—), Female, Doctor, Professor, Research focus: physical chemistry.

drolyze with P25 as core by means of TEOS and prepare porous TiO₂ (P25) nano-particles in composite core-shell nanostructure (P25@SiO₂) covered by SiO₂. TEM, XRD and BET tests verified that the P25@SiO₂ exhibited good dispersion and high specific surface area (about 528 m²/g). Photocatalytic performance test confirmed that this core-shell composite had a size selective photocatalytic effect, i.e., small molecule nitrogen oxide gas (NO_x) could enter TiO₂ core through SiO₂ shell pore passage and further was decomposed by over 90%; a small molecule organic methylene blue could also penetrate into the core parts through SiO₂ shell pore passage and was oxidized and thereby decomposed, while macromolecular organic Ponceau 4R was effectively insulated and was not decomposed. The aging experiments showed that organic substrate PET membrane coated with P25@SiO₂ was not restrained by oxidization and ageing. On the contrary, compared with the bare organic substrate PET membrane, the organic substrate coated with core-shell nanostructure had better UV resistance due to protective effect of the shell layer. The size selective photocatalytic composite core-shell material can be coated on the surface of various organic substrates, providing them with certain catalytic function. Meanwhile, owing to the protective effect of SiO₂ shell, the corrosive effect on substrate is inhibited. In addition, the core-shell materials can be added in various coating materials as function addition material, endowing coatings with photocatalytic properties such as air purification and self-cleaning function without damaging some organic compounds in the coatings. Therefore, the P25@SiO₂ materials have very good application prospects.

KEY WORDS: photocatalysis; NO_x degradation; size-selective; core-shell structure; ageing resistance

随着工业化和城市化的发展,大气污染已成为主要的环境危害之一。氮氧化物是大气污染的主要组成部分,其主要来源于化石能源的燃烧。氮氧化物会造成一系列大气环境问题,如雾霾、光化学烟雾、酸雨等^[1-2],因此污染气体的治理引起了广大科研人员和相关产业界的关注。然而现行的催化还原(SCR)和非催化还原(SNCR)法在去除氮氧化物方面都只是相应的工业去除方案,对于不固定污染源大气中 PPB 级的污染源,特别是针对城市中汽车燃烧化石能源每天排放出的氮氧化物,无论是 SCR,还是 SNCR,都不是很好的解决方案^[3-4]。近年来,半导体光催化作为一项绿色技术,可以将太阳能转化为化学能进一步降解大气中 PPB 级别的污染气体,这引起了研究者极大的关注^[5-9]。

TiO₂ 是典型的能实现光能-电能和光能-化学能转换的光催化材料,是一种能够利用太阳能实现有机物降解、空气净化、自清洁、抗菌等综合功能的节能、环保涂层材料。除此之外,二氧化钛还具有光稳定性好、光氧化能力较强、无生物毒性、矿藏丰富等优点^[10-11]。尽管基于二氧化钛的半导体光催化材料因其在环境和能源领域的应用价值而受到了相关研究者的广泛重视,然而大多数情况下,TiO₂的光催化反应依赖于表面的·OH 氧化反应,这是一个没有选择性的反应过程,不管是目标有机污染物,还是有机基底材料,只要与其接触,都会没有选择地被降解掉,这让使用者有所顾忌,从而限制其应用范围。以涂料为例,涂料中通常同时存在挥发性有机小分子物质(VOCs)和一些非挥发性有用的有机高分子材料两类有机物。如果在涂料生产中引入 TiO₂,对 VOCs 的排放会有很好的抑制作用,但是由于其没有选择性的氧化反应,也会破坏涂料中非挥发性的有用高分子有机物质。因

此,赋予二氧化钛半导体光催化过程以选择性,无疑将极大拓展 TiO₂ 光催化的应用领域。

关于选择性光催化问题,研究人员也作了一些有益的研究。2001年,Zecchina^[12]和 Yaron^[13]首次报道了基于二氧化钛的选择性光催化氧化过程,他们将纳米二氧化钛与沸石和环糊精结合,通过沸石的孔径和环糊精的分子识别作用,控制到达二氧化钛表面发生光催化氧化的分子的尺寸,从而实现了选择性光催化。然而,这种制备方法繁琐,很难实现量产,且这种体系的光催化效果很低。2005年,Takayuki^[14]报道了介孔结构二氧化钛具有吸附驱动的选择性光催化的结果。由于介孔材料的活性中心集中于介孔内,而介孔对反应物质的吸附效果会受到孔径大小的限制,从而使光催化过程具备了尺寸选择性。这一过程中的主要问题在于:通过类似沸石类介孔材料的合成方法制备二氧化钛介孔材料,不仅合成条件苛刻,代价昂贵,而且很难获得与商业化二氧化钛材料相当的光催化活性。多孔中空二氧化硅包覆二氧化钛的 TiO₂@SiO₂ 复合纳米结构,是理想的尺寸选择性光催化材料,小分子有机物能够通过 SiO₂ 的孔道进入内部并被核层 TiO₂ 降解掉,有机基底以及一些大分子有机物被 SiO₂ 壳层隔开而受到保护。但是,目前所有的 TiO₂@SiO₂ 复合纳米结构都是在模板辅助下分步进行的,过程繁琐,应用受到限制。2007年,Matsumura^[15]报道了以碳膜为模板,通过中空二氧化硅包覆商业化纳米二氧化钛的研究工作:通过包覆的介孔二氧化硅层控制到达二氧化钛表面的分子尺寸,从而提供选择性。但是,他所报道的制备过程需五步完成,期间大量使用有机溶剂,步骤繁琐,很大程度上限制了其应用。2008年,Wang等^[16]报道了以葡萄

糖为模板,通过溶胶-凝胶法把 SiO_2 涂敷在葡萄糖修饰的 TiO_2 表面,然后通过高温烧结的方法去掉葡萄糖,形成 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 复合纳米结构。2009年, Demirors^[17]以自模板的方法制备了 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 复合纳米结构,但是这种结构很不稳定,在烧结过程中会塌陷。这种基于模板辅助多步合成方法得到的 $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$ 复合纳米结构,尺寸一般都不均匀,很少有单分散体系,而且制备过程繁琐,一般都要辅以去除模板的过程,产量低,因而很难有实际应用价值。

本文采用一锅法制备了多孔二氧化硅包二氧化钛核壳结构材料,并通过引入表面活性剂提高核壳材料的比表面积。运用 XRD、TEM、BET 多种表征手段对材料进行了表征,考查了其对一氧化氮的光降解能力,通过对有机小分子亚甲基蓝和有机大分子胭脂红进行对比降解试验,考查了其对小分子的尺寸选择性光催化性能,并验证了其对有机基底的抗老化性能。该制备方法简便,适于批量生产,具有可预期的实际应用价值。

1 实验

1.1 $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ 核壳材料的制备

取 15 mL 乙醇和 60 mL 去离子水于三口瓶中,加入 1.0 g P25 和 5 mL 氨水,分别加入 0.25 g 十六烷基溴化铵(CTAB)维持反应温度为 60 °C,搅拌 30 min 后,加入 0.5 mL TEOS,继续搅拌 120 min 后,分别离心洗涤 3 次,550 °C 高温煅烧去除表面活性剂,研磨得到高比表面积 $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ 核壳材料(A 样品)。B 样品制备过程和样品 A 一样,只是把表面活性剂 CTAB 的量由 0.25 g 增到 0.5 g。分别取 0.5 g 样品 A、B 和 P25 分散于 50 mL 乙醇中,超声 30 min,得到 0.01 g/mL 的三种材料的乙醇分散液。

1.2 $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ 核壳材料结构表征

采用透射电子显微镜(HRTEM, JEOL 2010)分析样品的微观结构,加速电压为 200 kV。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 Focus)表征样品的晶体结构,衍射仪采用 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 辐射源,加速电压为 40 kV,电流为 40 mA。采用 Quadrasorb SI-MP 型比表面积及孔隙度分析仪(美国康塔),测试样品比表面积和孔径分布。

1.3 $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ 核壳材料性能测试

1) 一氧化氮降解实验。采用自制光催化反应装置进行一氧化氮催化降解评价实验,紫外光波长 365 nm,光强 2 mW/cm²,样品池 20 cm×10 cm×3 cm,600 mL,通气流量为 800 mL/min,相对湿度为 50%。分别取 5 mL 0.01 g/mL 的乙醇分散液,涂敷在 10 cm×20

cm 的玻璃板上,放于样品池中,待一氧化氮初始浓度稳定在 1.34 mg/m³ 后,打开光源开始降解实验。采用大气污染监测用 NO_x 监测仪 APNA-370(崛场)实时检测一氧化氮浓度。

2) 材料尺寸选择性光催化实验。取 1 mL 0.01 g/mL 的样品 A 乙醇分散液,涂敷在 4 cm×4 cm 玻璃板上,分别放于 0.04 mmol/L 的 20 mL 亚甲基蓝和胭脂红中过夜吸附饱和,将其拿出吹干后,放入 0.02 mmol/L 的 20 mL 亚甲基蓝和胭脂红溶液中进行降解(紫外光光强 2 mW/cm²),采用紫外-可见分光光度计测试。

3) 有机基底的抗腐蚀性实验。分别取 1 mL 0.01 g/mL 的乙醇分散液,涂敷在 2 cm×15 cm 的 PET 膜上,放置于 100 mL 石英管中,在 500 W 的高压汞灯下持续照射 6 h,每 2 h 通过气象色谱检测老化过程中产生的 CO_2 ,来衡量材料对有机基底的腐蚀行为。

2 结果及分析

2.1 结构表征结果

图 1 为 P25 包覆前后的 TEM 图片,其中图 1a 为裸体 P25 的 TEM 结果,其粒径均一,粒径在 35 nm

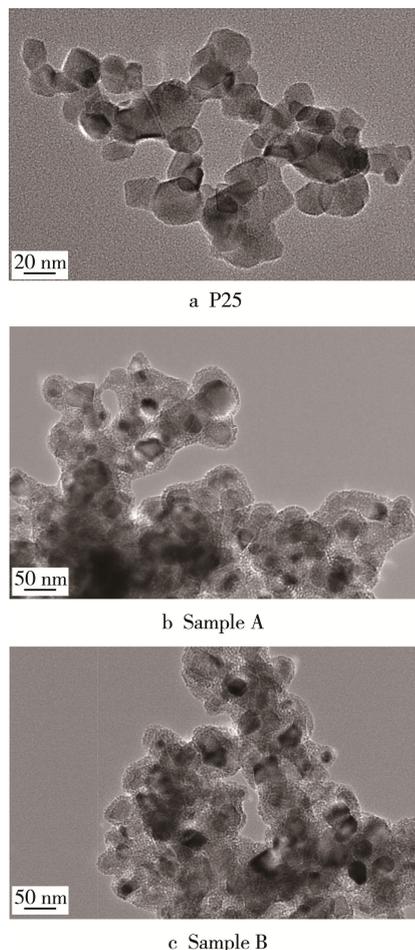


图 1 P25 和 $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ 纳米粒子透射电镜图片
Fig.1 TEM images of P25 and $\text{P25}@/\text{SiO}_2$ (b,c) nanoparticles

左右。图 1b、c 分别为加入不同量表面活性剂包覆的 P25@SiO₂ 纳米粒子, 其二氧化硅在 P25 外面形成了均一、疏松、多孔的壳层。通过直观对比得知, 当加入的表面活性剂较多时, 其壳层结构越疏松, 这在氮吸附测试中得到证明。图 2 为 P25@SiO₂ 核壳材料的 XRD 谱图, 结果显示, 样品 A 和 B 的晶体结构和裸体 P25 一样, 为锐钛矿与金红石型混晶相, 这说明非晶 SiO₂ 壳层对光催化核层的结构没有影响。

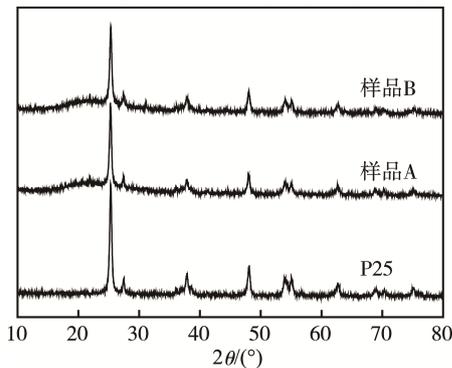


图 2 P25 和 P25@SiO₂ 纳米粒子 XRD 谱图
Fig.2 XRD of bare P25 and P25@SiO₂ nanoparticles

进一步对制备的 P25@SiO₂ 核壳材料的氮气吸附-解析结果进行研究, 如图 3 所示, 通过材料的氮气吸附-解析数据模拟出比表面积(如表 1)与介孔孔径(如图 4)。与裸体 P25 的比表面积(50 m²/g)相比, P25@SiO₂ 核壳结构的比表面积明显增大, A、B 样品的比表面积分别达到 388 m²/g 和 528 m²/g。这主要是因为壳层的多孔 SiO₂ 所致, 其孔径尺寸约为 2 nm。同时, 实验结果还表明, B 样品的比表面积明显高于 A 样品的, 这主要是因为后续烧结过程中, CTAB 碳化释放出的气体也有造孔和增大比表面的功能。

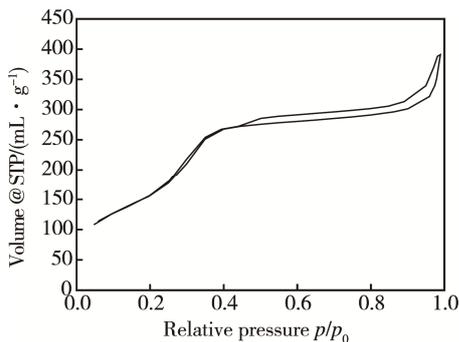


图 3 P25@SiO₂ 材料氮气吸附-解析图
Fig.3 Nitrogen adsorption and desorption of P25@SiO₂

表 1 P25 和 P25@SiO₂ 材料的比表面积参数
Tab.1 The specific surface area of P25 and P25@SiO₂ materials

Sample	P25	Sample A	Sample B
Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	50	388	528

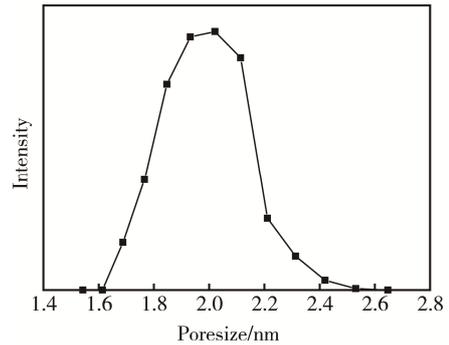


图 4 P25@SiO₂ 材料介孔尺寸
Fig.4 Pore size of P25@SiO₂ nanoparticles

2.2 性能测试结果

对制备的 P25@SiO₂ 的光催化性能进行了表征。图 5 为 P25@SiO₂ 对一氧化氮的光催化降解结果。可以看出, 包覆二氧化硅的 P25 的光催化活性达到包覆前的 90% 以上, B 样品的光催化性能比 A 样品的略好, 这主要与 B 样品具有较高的比表面积和较多的介孔孔道有关。目标气体 NO 主要通过介孔孔道的毛细吸附作用到达核层 P25 表面, 被 P25 核层氧化, 更高的孔隙率意味着更好的光催化性能。同时可以看到, 与裸体 P25 相比, A 和 B 的催化性能下降约 10%。

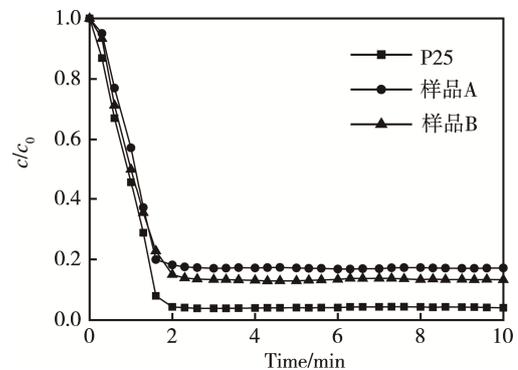


图 5 NO 光催化降解
Fig.5 Conversion of NO for P25 and sample A/B

对于尺寸选择性的研究, 采用不同相对分子量的有机物作为标的物, 如图 6 所示, B 样品对小分子亚甲基蓝 ($M=319.86$ g/mol) 具有很好的光降解性能, 但对于大分子胭脂红 ($M=604$ g/mol) 几乎没有降解性能。这主要是因为壳层孔道的尺寸只有 2 nm 左右, 小分子亚甲基蓝可以通过壳层孔道到达核层 P25 表面被降解, 而大分子胭脂红则不能通过孔道到达核层。实验结果表明: 制备的 P25@SiO₂ 核壳结构具有明显的尺寸选择性光催化性能。

进一步研究了 P25@SiO₂ 核壳结构材料对有机基底的抗氧化及耐腐蚀性能。采用 PET 膜为基底材料, 通过在其表面涂覆 P25@SiO₂ 核壳结构材料, 在密闭

空间内,在紫外光照射下进行老化试验,检测光催化分解可能释放出 CO_2 的量。同时涂覆裸体 P25 的 PET 膜为参比试验,因为 P25 的强光催化性能会加重有机 PET 基材的光腐蚀性,催化 PET 的氧化分解。如图 7 所示,涂覆有裸体 P25 的 PET 膜释放出二氧化碳的浓度为 23.5 mmol/mL,单独 PET 膜释放出二氧化碳的浓度为 12.1 mmol/mL,而涂覆有 P25@ SiO_2 核壳材料的 PET 膜释放出的 CO_2 浓度为 2.8 mmol/mL,相比裸体 P25,其对膜的光腐蚀性减少了 88%,与单独 PET 膜相比,提高了膜抗紫外屏蔽性能。这主要是因为 P25@ SiO_2 核壳材料中,壳层不仅实现了基底与核层 P25 光催化材料的分离,同时裸露在外壳层的 SiO_2 本身就对 PET 基材起保护作用。结果表明:通过核壳结构可以很好地解决光催化材料对有机基底的光腐蚀问题,同时还能兼具光催化效果。

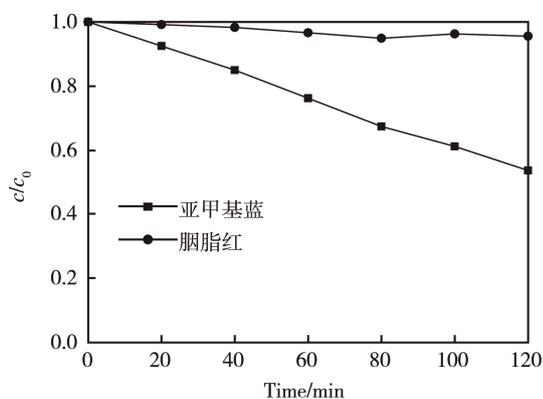


图 6 样品 B 对亚甲基蓝与胭脂红的光催化降解
Fig.6 The degradation of MB, PONCEAU 4R for sample B

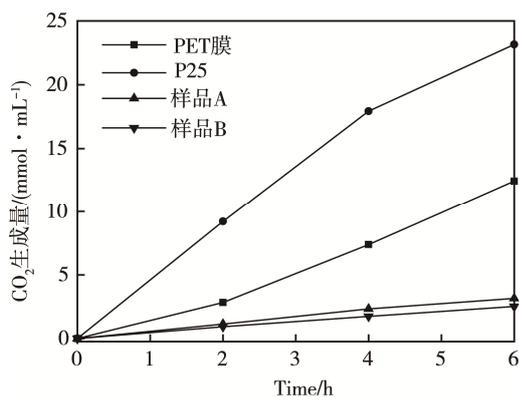


图 7 PET 膜老化降解
Fig.7 The aging degradation test of PET film

3 结论

采用一锅法制备了高比表面积的 P25@ SiO_2 核壳结构材料,这种两相复合纳米结构材料具有尺寸选择性光催化性能,气体分子以及挥发性 VOCs 等有害气体能够穿过壳层孔道到达核层而被催化降解,对大分

子有机染料有较好的阻碍效果,可作为涂料、塑料的添加剂,赋予原有涂料新功能。此外,由于该材料具有抗紫外和耐光腐蚀性能,使它对基材的使用没有选择性,这极大地拓宽了材料的使用范围。

参考文献:

- [1] ZHAO B, WANG S X, LIU H, et al. NO_x Emissions in China: Historical Trends and Future Perspectives [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13: 9869—9897.
- [2] HE H, WANG Y S, MA Q X, et al. Mineral Dust and NO_x Promote the Conversion of SO₂ to Sulfate in Heavy Pollution Days[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4172—4178.
- [3] AI Z H, HO W K, LEE S C. Efficient Visible Light Photocatalytic Removal of NO with Bio Br-Graphene Nanocomposites[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 25330—25337.
- [4] DONG F, SUN Y J, FU M, et al. Novel in Situ N-Doped (BiO)₂CO₃ Hierarchical Microspheres Self-assembled by Nanosheets as Efficient and Durable Visible Light Driven Photocatalyst[J]. Langmuir, 2012, 28: 766—773.
- [5] ZHANG J L, AYUSAWA T, MINAGAWA M, et al. Investigations of TiO₂ Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System[J]. Journal of Catalysis, 2001, 198: 1—8.
- [6] DONG F, HUANG Y, ZOU S C, et al. Ultrasonic Spray Pyrolysis Fabrication of Solid and Hollow PbWO₄ Spheres with Structure-directed Photocatalytic Activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 241—247.
- [7] MA J Z, HE H, LIU F D. Effect of Fe on the Photocatalytic Removal of NO_x over Visible Light Responsive Fe/TiO₂ Catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179: 21—28.
- [8] MA J Z, WANG C X, HE H. Enhanced Photocatalytic Oxidation of NO over g-C₃N₄-TiO₂ under UV and Visible Light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 184: 28—34.
- [9] MARTINS N C T, ÂGELO J, GIRÃO A V, et al. N-doped Carbon Quantum Dots/TiO₂ Composite with Improved Photocatalytic Activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 67—74.
- [10] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37—38.
- [11] LONG R. Electronic Structure of Semiconducting and

- Metallic Tubes in TiO₂/Carbon Nanotube Heterojunctions: Density Functional Theory Calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4: 1340—1346.
- [12] CALZA P, PAZE C, PELIZZETTI E, et al. Shape-selective Photocatalytic Transformation of Phenols in an Aqueous Medium[J]. *Chemical Communications*, 2001, 20: 2130—2131.
- [13] GHOSH-MUKERJI S, HAICK H, SCHVARTZMAN M, et al. Selective Photocatalysis by Means of Molecular Recognition[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2001, 123, 10776—10777.
- [14] SHIRAIISHI Y, SAITO N, HIRAI T. Adsorption-driven Photocatalytic Activity of Mesoporous Titanium Dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*: 2005, 127: 12820—12822.
- [15] IKEDA S, IKOMA Y, KOBAYASHI H, et al. Encapsulation of Titanium(IV) Oxide Particles in Hollow Silica for Size-selective Photocatalytic Reactions[J]. *Chemical Communications*: 2007, 3753—3755:1368—1376.
- [16] WANG S, WANG T, CHEN W X, et al. Phase-selectivity Photocatalysis: a New Approach in Organic Pollutants' Photodecomposition by Nanovoid Core (TiO₂)/Shell (SiO₂) Nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2008, 32: 3756—3758.
- [17] DEMIRORSA F, BLAADERENA V, IMHOF A, et al. Synthesis of Eccentric Titania-silica Core-Shell and Composite Particles[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21: 979—984.