SiO_2 气凝胶/纳米 TiO_2 共混光催化剂降解甲基橙

冷彩凤[1,2]，刘思思[1,2]，刘保健[1]
（1.陕西科技大学，西安 710021；2.轻化工程国家级实验教学示范中心，西安 710021）

摘要：目的 利用甲基橙模拟印刷废水，研究 SiO_2 气凝胶/纳米 TiO_2 共混光催化剂对甲基橙的光降解性能。**方法** 采用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 气凝胶，再加入纳米 TiO_2 通过共混法制备出共混光催化剂，利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱分析技术对样品进行表征。使用共混光催化剂降解甲基橙观察其光催化活性。**结果** 当纳米 TiO_2 和 SiO_2 气凝胶的质量比为 1∶4，催化剂质量浓度为 0.2 g/L，甲基橙的初始质量浓度为 10 mg/L，pH 值为 4 时，甲基橙的降解率最高。**结论** 利用共混光催化剂降解甲基橙，其光催化效率高，降解率可高达 99.85%。

关键词： 光催化降解；纳米 TiO_2；SiO_2 气凝胶；甲基橙
中图分类号： TQ426.94 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3563(2017)19-0041-06

Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by SiO_2 Aerogels/nano-TiO_2 Composites

LENG Cai-feng[1,2], *LIU Si-si*[1,2], *LIU Bao-jian*[1]
(1.Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to study the photodegradation of methyl orange by the blended photocatalyst (SiO_2 aerogels/nano-TiO_2 composite), with the methyl orange used to simulate the printing wastewater. SiO_2 aerogels were prepared in the sol-gel method. Then, the blended photocatalyst was prepared in the blending method with the addition of nano-TiO_2. The samples were characterized by SEM, X-ray diffractometer and FT-IR analysis technology. The photocatalytic activity was observed through the degradation of methyl orange with the blended photocatalyst. When the mass ratio of nano-TiO_2 and SiO_2 aerogels was 1∶4, the mass concentration of catalyst was 0.2 g/L, the initial mass concentration of methyl orange was 10 mg/L and the pH was 4, the degradation rate of methyl orange was the best. The blended photocatalyst is used to degrade the methyl orange. Due to its high catalytic efficiency, the degradation rate can reach as high as 99.85%.

KEY WORDS: photocatalytic degradation; nano-TiO_2; SiO_2 aerogels; methyl orange

印刷油墨废水因成分复杂、有机污染物含量高、难生物降解而成为备受关注的水污染问题之一[1]。水性油墨是目前国内印刷行业普遍采用的材料，其废水主要成分为载色体、颜料和大分子分散剂。甲基橙是一种偶氮染料，结构中有苯环、萘环，在还原条件下易分解产生致癌性芳香胺，属于一种难降解的有机染料，可模拟印刷油墨废水。光催化氧化法是最常用的降解废水处理方法，具有无二次污染、降解速率快、适用范围广等特点[2—4]。纳米TiO_2作为一种经典的光催化氧化剂，具有催化活性高、氧化能力强、化学性质稳定、无毒、成本低等优点，能够有效地将有机污染物降解为CO_2、H_2O和无毒的氧化物[5]，但在实际应用中，存在氧化效率不高、吸附能力差、易团聚等缺陷。

目前，为了提高催化效率，通常用易吸收紫外波长的氧化物（SiO_2，Al_2O_3，ZrO_2等）或硫化物（CdS，CdSe，PbS等）和TiO_2复合[6]。武小满[7]和李莉[8]等研究了金属氧化物/纳米TiO_2复合材料的光催化性。Shi[9]等研究了TiO_2/SiO_2气凝胶降解罗丹明B的吸附降解性能，数据表明，SiO_2/TiO_2复合材料具有更加优

收稿日期： 2017-06-24
作者简介： 冷彩凤（1967—），女，陕西科技大学副教授，主要研究方向为印刷工艺优化与印品质量控制。

异的光催化性能。原因在于当SiO_2/TiO_2复合光催化剂靠近污染物时，多孔结构能够吸附废水中的有机污染物，使其大分子快速降解，提高反应浓度，达到提升降解速率的目的，其次，SiO_2作为光催化剂的载体，有助于获得大的表面积以及合适的多孔结构[10]。与传统的SiO_2相比，SiO_2气凝胶具有高孔隙率、高比表面积、强吸附性[11—12]等优点，可以作为一种优秀的复合基质。SiO_2气凝胶是由高聚物分子相互聚结，构成纳米多孔网络结构，并在孔隙中充满气态分散介质的一种高分散固态材料[13—15]，SiO_2气凝胶丰富的孔结构不仅能够有效负载光催化剂，也可以解决纳米TiO_2团聚的问题。

基于SiO_2气凝胶独特的优势，这里以正硅酸乙酯（TEOS）为硅源，利用溶胶-凝胶法制备出SiO_2气凝胶，在此基础上，采用机械共混法制备SiO_2气凝胶/纳米TiO_2复合催化剂，并采用扫描电子显微镜、X-射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱分析技术对结构和组成进行表征。甲基橙作为一种染料模型化合物，被认为是一种水溶性难降解有机物质，这里利用甲基橙模拟印刷废水，研究所制得的催化剂在紫外光下对甲基橙的光催化降解性能，以及共混催化剂的配比、催化剂用量、甲基橙初始浓度、甲基橙pH值对光催化的影响。

1　实验

1.1　试剂与仪器

主要试剂：正硅酸乙酯、P25（锐钛矿纳米TiO_2）、三甲基氯硅烷（TMCS），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；无水乙醇（EtOH），N,N'-二甲基甲酰胺（DMF），异丙醇（IPA），正己烷，天津市富宇精细化工有限公司；盐酸，氨水，氢氧化钠（NaOH），硝酸（HNO_3），甲基橙，成都市科龙化工试剂厂。

主要仪器：PHS-3C 数字式酸度计，上海仪电科学股份有限公司；紫外灯，200 W，上海飞利浦亚明灯泡厂；紫外光照射装置，自制；Hitachi S-4800扫描电子显微镜，日本理学公司；D8 Advance X射线衍射仪，Vectory-22傅里叶变换红外光谱仪，德国布鲁克公司；722紫外可见分光光度计，上海精密科学仪器有限公司。

1.2　复合光催化剂的制备

室温下将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、稀盐酸（0.1 mol/L）按一定摩尔比混合均匀，磁力搅拌30 min，将混合溶液密封，放入恒温水浴锅中水解24 h。再加入稀氨水（0.1 mol/L）、去离子水、N, N'-二甲基甲酰胺，在35 ℃条件下恒温制备SiO_2醇凝胶。将所得醇凝胶陈化24 h，再用体积分数均为20%的H_2O/EtOH混合液和TEOS/EtOH溶液老化24 h。然后，用异丙醇、正己烷进行溶剂替换，三甲基氯硅烷进行表面改性24 h，用正己烷浸泡3次（6 h/次），最后分别在40，60，80，100，120 ℃下干燥2 h。

采用共混法制备SiO_2气凝胶/纳米TiO_2共混光催化剂。具体做法为：将市售纳米TiO_2与SiO_2气凝胶进行混合，机械研磨，制备质量比分别为1∶1，1∶2，1∶3，1∶4，1∶5，5∶1，4∶1，3∶1，2∶1的共混光催化剂。

1.3　光催化降解甲基橙

将适量的SiO_2/TiO_2复合光催化剂加入一定质量浓度的甲基橙溶液中，在25 ℃下，暗室中搅拌30 min，使其达到吸附-脱附平衡，构成均匀的悬浮液体，测定此时的甲基橙质量浓度作为起始浓度。然后在自制的光催化反应装置中进行光降解，采用200 W紫外灯进行光照射40 min，光源置于液面正上方15 cm处，离心20 min，取上层清液，在最大吸收波长为462 nm处用紫外可见分光光度计测试其降解后的吸光度，计算甲基橙降解率。甲基橙降解率D的计算公式为：$D=[(C_0-C_t)/C_0]\times100\%$。其中$C_0$为甲基橙溶液的初始吸光度；$C_t$为$t$时刻的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　共混光催化剂的性能表征

2.1.1　扫描电镜

采用扫描电镜对TiO_2/SiO_2气凝胶共混光催化剂进行形貌分析，见图1。由图1a可以看出，共混纳米颗粒分布均匀，结构疏松，微粒之间有少量的孔隙，这是由于纳米TiO_2颗粒和SiO_2气凝胶相互聚结而成的多孔网络结构，有利于增强吸附有机污染物。由图1b可以看出，纳米TiO_2以物理形态镶嵌于SiO_2气凝胶网络结构中。由图1c可以看出，共混光催化剂含有大量Ti，O，Si元素，说明纳米TiO_2与SiO_2气凝胶得到均匀混合。

2.1.2　X 射线衍射

纳米TiO_2、SiO_2气凝胶、共混光催化剂的XRD分析见图2。由图2可知，2θ为25.02°，37.57°，47.72°，53.70°，54.86°，62.44°时出现纳米TiO_2的衍射峰，归属于2θ=25.02°的（101）晶面最强。SiO_2气凝胶未出现明显的特征结晶衍射峰，只是在17°~32°之间有弥散的衍射峰，峰强较小，说明仍以无定形晶相的形式存在。共混光催化剂出现了纳米TiO_2的衍射峰，与纳米TiO_2基本一致，这一结果说明在制备的复合催化剂中，纳米TiO_2与SiO_2气凝胶得到均匀混合。

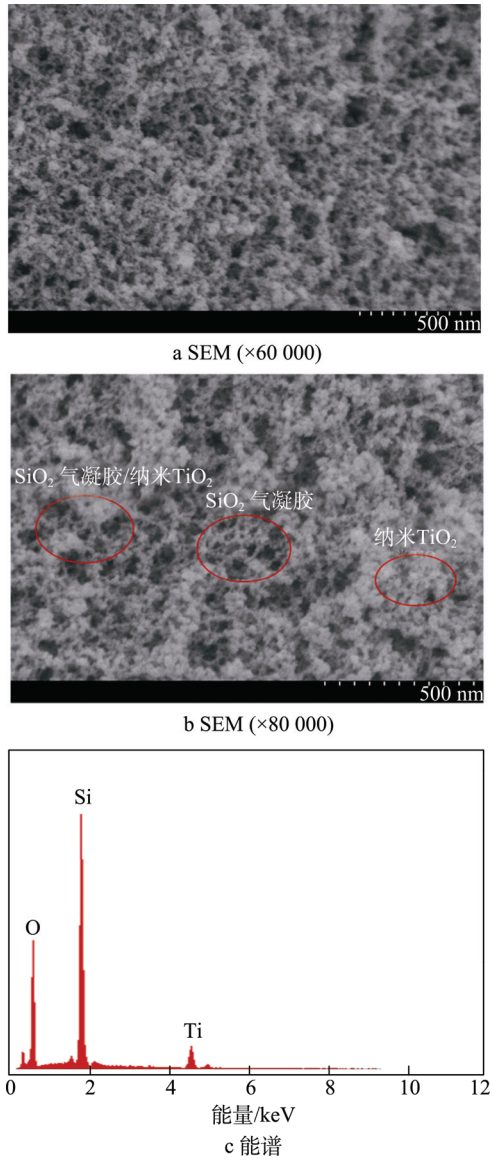

图 1　不同放大倍数下 TiO_2/SiO_2 气凝胶共混光催化剂的 SEM 和能谱分析

Fig.1 SEM of TiO_2/SiO_2 aerogels blended photocatalyst under different magnification and the EDS spectrum

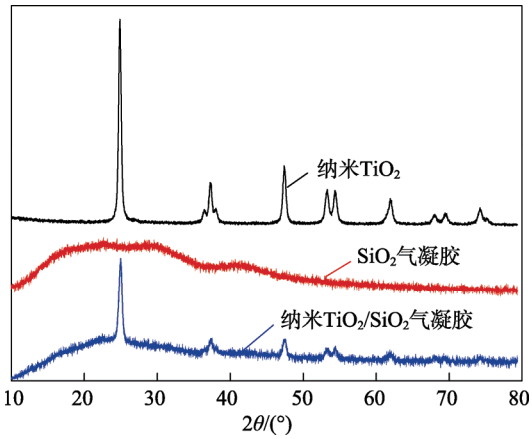

图 2　纳米 TiO_2、SiO_2 气凝胶、共混光催化剂的 X 射线衍射分析

Fig.2 X-ray diffraction analysis of nano-TiO_2, SiO_2 aerogels and the blended photocatalyst

2.1.3　傅里叶变换红外光谱

所制备样品的FT-IR分析见图3。由图3a可以看出，位于640 cm^{-1}附近的吸收峰是TiO_2中Ti—O—Ti键的特征吸收峰。SiO_2气凝胶的红外吸收谱中，在453，867，1097 cm^{-1}附近的强吸收峰归属于Si—O—Si的弯曲振动、对称伸缩振动和反对称伸缩振动；756和2958 cm^{-1}附近的吸收峰是—CH_3的不对称伸缩振动和对称伸缩振动，1263 cm^{-1}附近的吸收峰是Si—CH_3振动引起的，这说明成功制备了SiO_2气凝胶。另外，共混光催化剂的红外光谱中依旧能够发现SiO_2气凝胶的特征峰和Ti—O—Ti特征峰，并在3456和1643 cm^{-1}处发现了新的吸收峰，这可能是由共混制备的样品在放置过程中，纳米TiO_2吸附少量的水所造成的。上述分析结果说明，纳米TiO_2与SiO_2气凝胶发生了共混，纳米TiO_2存在于SiO_2气凝胶中。

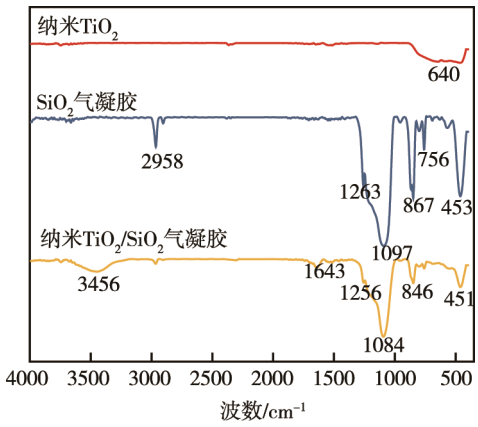

图 3　纳米 TiO_2、SiO_2 气凝胶、共混光催化剂的傅里叶变换红外光谱

Fig.3 FT-IR spectrums of nano-TiO_2, SiO_2 aerogels and blended photocatalyst

2.2　光催化降解甲基橙

2.2.1　共混光催化剂的不同质量比

取纳米TiO_2和SiO_2气凝胶的质量比分别为1∶1，1∶2，1∶3，1∶4，1∶5，5∶1，4∶1，3∶1，2∶1的共混光催化剂，质量浓度均为0.2 g/L，对初始质量浓度为20 mg/L的甲基橙进行光降解处理，先暗吸附30 min，再在紫外灯下照射40 min，所得光降解结果见图4。

由图4可知，当纳米TiO_2与SiO_2气凝胶的质量比为1∶4时，降解率最大，质量比为2∶1时，降解率最小。这是因为过多的纳米TiO_2混合到SiO_2气凝胶上会发生团聚现象，分散不均匀，降解效果不好；少量的纳米TiO_2混合到SiO_2气凝胶上，纳米TiO_2在SiO_2气凝胶表面稀疏分布，反应活性位点较少，光催化活性较低。当纳米TiO_2与SiO_2气凝胶的质量比为1∶4时，纳米TiO_2均匀分布于SiO_2气凝胶表面，此时纳米TiO_2颗粒分散性好，增大了光接触面积，提高了催化剂对甲基橙的降解活性，降解率高达98.8%。

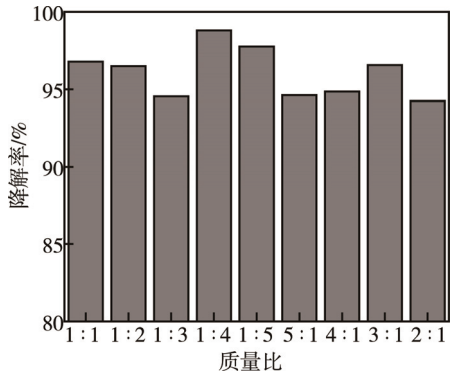

图 4　不同纳米 TiO_2 与 SiO_2 气凝胶的质量比对甲基橙光降解的影响

Fig.4 Effect of different mass ratios of nano-TiO_2 and SiO_2 aerogels on the photodegradation of methyl orange

2.2.2　共混催化剂的投加量

将质量浓度为0.2，0.3，0.4，0.5，0.6，0.8 g/L的共混光催化剂（纳米TiO_2和SiO_2气凝胶的质量比为1∶4）分别加入20 mL初始质量浓度为20 mg/L的甲基橙中，暗吸附30 min后进行光催化实验，所得光降解结果见图5。

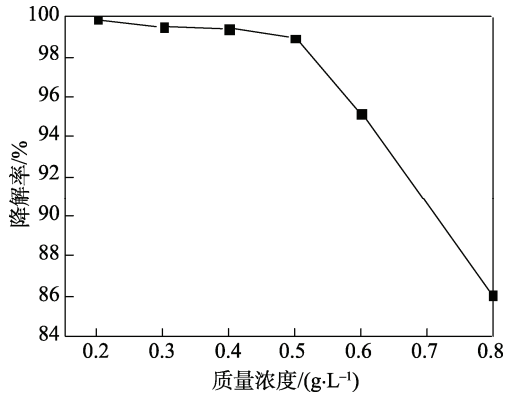

图 5　共混光催化剂的质量浓度对甲基橙光降解的影响

Fig.5 Effect of mass concentration of blended photocatalyst on the photodegradation of methyl orange

由图5可知，甲基橙的降解率随着催化剂投加量的增大而减小，当质量浓度为0.2 g/L时，降解率达到最大。这是因为当光照射到光催化剂时，会激发大量的空穴和电子，提供较多的反应活性点，使甲基橙可以完全降解。继续增大催化剂的用量时，太多的催化剂悬浮于甲基橙溶液中，对光产生散射，失去了反应活性位点，不能使甲基橙完全降解。

2.2.3　溶液初始质量浓度

配制质量浓度为 10，15，20，30，40 mg/L 的甲基橙溶液 20 mL，分别加入质量浓度为 0.2 g/L 的光催化剂（纳米 TiO_2 和 SiO_2 气凝胶的质量比为 1∶4），在紫外光照下反应 40 min，所得光降解结果见图 6。

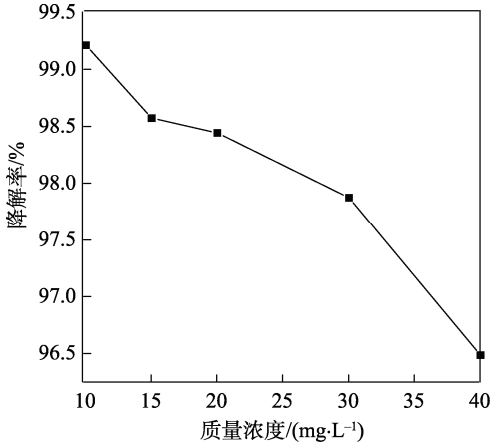

图 6　溶液初始浓度对甲基橙光降解的影响

Fig.6 Effect of the initial solution concentration on the photodegradation of methyl orange

由图6可知，甲基橙的质量浓度为10 mg/L时，降解率最大。甲基橙溶液的降解率随着溶液质量浓度的增大而逐渐减小，当初始浓度过高时，甲基橙会先吸附于光催化剂表面，催化剂表面的活性位点减少，空穴和电子减少，羟基自由基也会随着减少，不能完全反应。当初始浓度过低时，甲基橙溶液脱色较快，反应活性位点增多，光催化活性高。

2.2.4　溶液初始 pH 值

取初始质量浓度为10 mg/L的甲基橙溶液20 mL，分别加入0.2 g/L的共混光催化剂，用0.1 mol/L的HNO_3和NaOH溶液调节溶液pH值为2，3，4，5，6，7，9，紫外光照40 min，考察不同pH值对甲基橙降解率的影响，所得结果见图7。

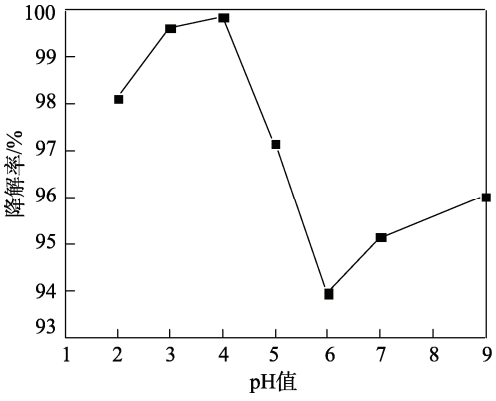

图 7　溶液初始 pH 值对甲基橙光降解的影响

Fig.7 Effect of the initial solution pH on the photodegradation of methyl orange

由图7可知，甲基橙的降解率随着溶液pH值的增大先增大后减小。当pH值为4时，降解率达到最大，这是因为在光照条件下，催化剂会产生活泼的空穴和电子，从而使溶液表面吸附大量羟基，氧化生成电子能力较强的羟基自由基，提高催化效率。当甲基橙溶液的pH值小于7时，更易于产生羟基自由基，在催化剂表面形成很强的吸附作用，甲基橙在酸性条件下为

醌式结构，在碱性条件下为偶氮式结构，醌式结构更容易发生脱碳降解反应[16]。当甲基橙溶液的pH值大于7时，催化剂与甲基橙的接触面积更小，说明甲基橙在酸性条件下的光催化活性更高。由图7可以看出，当调至溶液的pH值为4时，光催化活性最高。

2.2.5　共混催化剂的重复利用实验

回收纳米TiO_2和SiO_2气凝胶质量比为1∶4的共混光催化剂，将光催化剂与反应液分离，分离后的催化剂放入烘箱中进行烘干，再次使用。具体实验条件为：使用处理后质量浓度为0.2 g/L的催化剂，降解初始质量浓度为10 mg/L，pH值为4的甲基橙溶液，所得光降解结果见图8。由图8可知，再生催化剂对甲基橙仍然有降解效果，其降解率能达到94%左右，说明该催化剂可以反复使用。与纳米TiO_2相比较，再生催化剂具有更好的催化性能。

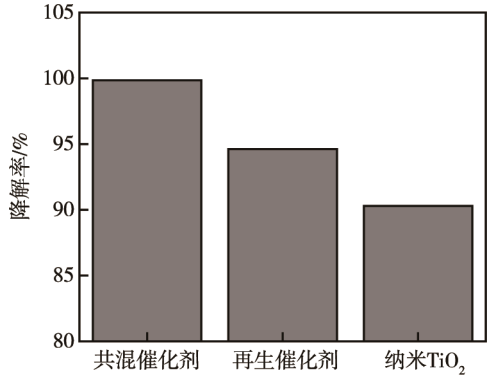

图 8　催化剂的重复利用对甲基橙的光降解影响

Fig.8 Effect of reuse of catalyst on the photodegradation of methyl orange

3　结语

以正硅酸乙酯为前驱体，采用溶胶凝胶法制备 SiO_2 气凝胶，再加入一定比例的纳米 TiO_2，制备出共混光催化剂，并将该光催化剂用于处理模拟印刷废水的甲基橙，探讨其处理效果。在同等实验条件下，纳米 TiO_2 和 SiO_2 气凝胶的质量比为 1∶4 的共混光催化剂的光催化效果较好。共混光催化剂处理甲基橙工艺条件为：甲基橙初始质量浓度为 10 mg/L，光催化剂质量浓度为 0.2 g/L，甲基橙 pH 值为 4，暗吸附 30 min，紫外光照处理 40 min 时，甲基橙降解率达到 99.85%。

参考文献：

[1] 施敏敏, 冷彩凤, 王崟, 等. 光催化技术在胶印油墨污水处理中应用[J]. 印刷技术, 2015, 13(3): 53—54.
SHI Min-min, LENG Cai-feng, WANG Yin, et al. Application of Photocatalytic Technology in Offset Printing Wastewater Treatment[J]. Printing Technology, 2015, 13(3): 53—54.

[2] 李红, 彭秧, 吴佳. 半导体二氧化钛光电催化降解废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2008, 34(11): 1—6.
LI Hong, PENG Yang, WU Jia. Progress of the Photoelectrocatalytic Degradation of Waste Water by Using Semiconductor TiO_2 Technology of Water Treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2008, 34(11): 1—6.

[3] JAMIL T S, GAD-ALLAH T A, ALI M E M, et al. Utilization of Nano Size TiO_2 for Degradation of Phenol Enrich Water by Solar Photocatalytic Oxidation[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53(4): 1101—1106.

[4] 冷彩凤, 王崟, 任龙飞. 光催化氧化法处理胶印油墨废水的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 181—185.
LENG Cai-feng, WANG Yin, REN Long-fei. Treatment of Offset Printing Ink Wastewater by Photocatalytic Oxidation Process[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 181—185.

[5] 傅深娜, 吴明珠, 刘克建, 等. 纳米 TiO_2 光催化降解环境中有机污染物研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11): 232—234.
FU Shen-na, WU Ming-zhu, LIU Ke-jian, et al. Research Progress on Nano-TiO_2 Photocatalytic Degradation of Organic Waste in the Environment[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(11): 232—234.

[6] 杜飞鹏, 余颖, 曾艳. 纳米 TiO_2 光催化氧化技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(2) : 94—97.
DU Fei-peng, YU Ying, ZENG Yan. Progress in Photocatalytic Oxidation of Nano-TiO_2[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(2) : 94—97.

[7] 武小满, 张宝珠, 郭丽丽. TiO_2-Al_2O_3 负载型催化剂的制备及其光催化性能[J]. 中国粉体技术, 2012, 18(3): 23—26.
WU Xiao-man, ZHANG Bao-zhu, GUO Li-li. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO_2-Al_2O_3 Loaded Catalysts[J]. China Powder Science and Technology, 2012, 18(3): 23—26.

[8] 李莉, 陆丹, 赵月红, 等. 纳米复合材料 ZnO/TiO_2-ZrO_2 的制备及其微波辅助光催化降解甲基橙[J]. 化学通报, 2011, 74(12): 1150—1155.
LI Li, LU Dan, ZHAO Yue-hong, et al. Preparation of ZnO/TiO_2-ZrO_2 Nano-composites and the Activity of Microwave-assisted Photocatalytic Degradation of Methyl Orange[J]. Chemistry, 2011, 74(12): 1150—1155.

[9] SHI Fei, LIU Jing-xiao, TANG Nai-ling, et al. Preparation of SiO_2 Aerogel Supported Nano-TiO_2 Photoc- atalysts for Removing Rhodamine B in the Waste Water [J]. Advanced Materials Research, 2012, 531: 494—498.

[10] CHENG Ping, ZHENG Mao-ping, JIN Yan-ping, et al. Preparation and Characterization of Silica-doped Titania Photocatalyst through Sol-gel Method[J]. Materials Letters, 2003, 57(20): 2989—2994.

[11] 颜大伟, 程东祥, 陈静. SiO_2 气凝胶吸附材料研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(23): 70—72.

YAN Da-wei, CHENG Dong-xiang, CHEN Jing. Research Progress on SiO_2 Aerogels Adsorption Material [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(23): 70—72.

[12] 崔升, 刘学涌, 刘渝, 等. SiO_2 气凝胶对废水中硝基苯的吸附性能研究[J]. 中国科学: 技术科学, 2011(2): 229—233.
CUI Sheng, LIU Xue-yong, LIU Yu, et al. Study on Adsorption of Nitrobenzene in Wastewater by SiO_2 Aerogels[J]. Scientia Sinica: Technologica, 2011(2): 229—233.

[13] 孙丰云, 林金辉, 任科法. 常压制备 SiO_2 气凝胶的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(4): 661—666.
SUN Feng-yun, LIN Jin-hui, REN Ke-fa. Progress of Silica Aerogels Prepared by Ambient Pressure[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2016, 34(4): 661—666.

[14] ESTELLA J, ECHEVERRÍA J C, LAGUNA M, et al. Silica Xerogels of Tailored Porosity as Support Matrix for Optical Chemical Sensors. Simultaneous Effect of pH, Ethanol: TEOS and Water: TEOS Molar Ratios, and Synthesis Temperature on Gelation Time, and Textural and Structural Properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 286—294.

[15] TABATA M, ADACHI I, HATAKEYAMA Y, et al. Large-area Silica Aerogel for Use as Cherenkov Radiators with Highrefractive Index, Developed by Supercritical Carbon Dioxide Drying[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 110: 183—192.

[16] 孙墨杰, 王小青, 贾若琨, 等. 纳米 TiO_2 的制备及其光催化降解甲基橙[J]. 东北电力大学学报, 2010, 30(1): 35—38.
SUN Mo-jie, WANG Xiao-qing, JIA Ruo-kun, et al. Preparation of TiO_2 and Their Application in Pho- to-catalytic Degradation of Methyl Orange[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2010, 30(1): 35—38.

《纳米材料》特色栏目征稿函

纳米技术作为一种最具有市场应用潜力的新兴科学技术，其潜在的重要性毋庸置疑，纳米技术正成为各国科技界所关注的焦点。在国内，许多科研院所、高等院校也组织科研力量，开展纳米技术的研究工作，并取得了一定的研究成果，纳米技术基础理论研究和新材料开发等应用研究都得到了快速的发展，并且在各领域均得到了广泛的应用。在包装领域，纳米材料也得到了诸多应用。

鉴于此，本刊拟围绕“纳米材料”这一主线，作系列的专项报道。本刊编辑部特邀请纳米材料领域的专家为本栏目撰写稿件，以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主，也可为综述性研究，请通过网站投稿，编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话：023-68792294　　网址：www.packjour.com

《包装工程》编辑部