

摘要

SiO₂/TiO₂ 复合材料因其独特的光散射性能和化学惰性，具有广泛应用性和可控制的优点，在光催化、光电化学领域和生物医学领域应用广泛。合成各种新型改性光催化剂，研究其催化性质与形貌之间的关系是研究的热点。本论文研究了 SiO₂/TiO₂ 复合材料的合成工艺，采取溶胶-凝胶法、微波一锅法制备 SiO₂/TiO₂ 复合材料，考察了钛源控制、硅源占比、掺杂元素及比例、煅烧温度等工艺条件，确定了制备 SiO₂/TiO₂ 复合材料最优条件。论文的研究可作为后期 SiO₂/TiO₂ 复合材料开发与利用的参考。

关键词： SiO₂/TiO₂ 复合材料；合成工艺；溶胶-凝胶法；微波一锅法；控制变量

Abstract

SiO₂/TiO₂ composite materials have wide applicability and controllable characteristics, due to their unique light scattering performance and chemical inertness properties, and they are widely used in photocatalysis, photoelectrochemical fields, and biomedical industries. Studying the relationship between the catalytic properties and morphology of various synthesized modified photocatalysts is a hot research topic. This paper presents the synthesis process of SiO₂/TiO₂ composite materials. The sol-gel method and microwave-assisted one-pot method were adopted to prepare SiO₂/TiO₂ composite materials. The process conditions, including titanium source control, silicon source ratio, doping element, proportion, calcination temperature, and others were studied. Optimal conditions for preparing SiO₂/TiO₂ composite materials were determined. This research can serve as a reference for the later development and utilization of SiO₂/TiO₂ composite materials.

Key words: SiO₂/TiO₂ composite materials; Synthesis process; Sol-gel method; Microwave-assisted one-pot method; Controlling variables.

目录

声明	I
摘要	II
Abstract	III
1 文献综述	1
1.1 研究背景	1
1.2 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料概述	2
1.3 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料研究现状	3
1.3.1 溶胶凝胶法	3
1.3.2 微波一锅法	4
1.4 本论文研究的内容, 目的及意义	4
2 实验内容及表征	5
2.1 实验药品仪器	5
2.1.1 实验试剂	5
2.1.2 实验仪器	5
2.2 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料的制备	6
2.2.1 制备纯 SiO ₂ 材料	6
2.2.2 溶胶凝胶法制备 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料	6
2.2.3 溶胶凝胶法制备掺 N 修饰的 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料	6
2.2.4 微波一锅法	7
2.3 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料的的表征	7
3 实验结果与讨论	8
3.1 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料和氮掺杂 SiO ₂ /TiO ₂ 复合材料的合成与表征	8
3.2 溶胶凝胶法工艺研究	9

3.2.1 TEOS/TTIP 体积比对 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料结构的影响	9
--	---

3.2.2 掺氮比例对氮掺杂 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料结构的影响.....	10
3.2.3 煅烧温度对氮掺杂 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料结构的影响.....	11
3.3 不同方法制备的氮掺杂 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的比较.....	12
4 结论.....	14
参考文献.....	15
致谢.....	17

1 文献综述

1.1 研究背景

SiO₂ 是应用较早的纳米材料之一。随着纳米材料和纳米技术的快速发展,由于 SiO₂ 材料具有可见光透光性好,耐高温,强度高,稳定的化学性质等优点, SiO₂ 材料的制备和应用性能研究受到越来越多的关注。纳米 SiO₂ 具有的小尺寸效应,表面界面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应和特殊光、电特性、高磁阻现象、非线性电阻现象以及在高温下人具有的高强、高韧、高稳定性等特性,纳米 SiO₂ 可广泛应用各个领域^[1], 具有广泛的应用前景和巨大的商业价值。

TiO₂ 具有良好的化学稳定性, 具有催化活性优越、易得成本低、无毒等优点, 是目前应用最有前途的功能材料之一^[2], 在太阳能电池、光伏、环境修复等很多领域都有它的使用案例, 并在一些领域中被广泛使用^[3-7]。由于 TiO₂ 稳定的化学性能, 以及它低廉的价格, TiO₂ 也是最广泛的最受欢迎的光催化材料之一^[8]。光催化氧化降解方法是一种环境友好的有机废水降解方法, 在最近几年来逐渐受到不少的关注度。这种灵活的方法经济, 在室温下工作, 通常将有机染料矿化成无害产品。

然而, TiO₂ 作为一种宽带隙半导体材料, 存在光催化反应的量子效率很低, 只占 1%左右、禁带宽度(锐钛矿 $E_g=3.2\text{eV}$)较宽, 比面积小, 只能利用在太阳光谱中占比仅 3%~5%的紫外光部分, 而在太阳光谱中占比有 45%的可见光部分得不到有效利用, 光利用率不足等问题。且单一的 TiO₂ 在光照条件下容易发生溶解和晶体生长, 导致其稳定性不高。TiO₂ 表面的活性位点少, 对于复杂有机物的分解和降解效果较差。当 TiO₂ 粒径达到纳米级时, 还易团聚, 导致失活, 难以回收。TiO₂ 研究者通常选择对 TiO₂ 作改性处理, 包括但不限于金属离子掺杂、贵金属沉积、半导体复合^[9-13]等策略, 用以减小其禁带宽度, 增加对可见光部分的响应, 拓展可见光区部分的吸收区, 阻止光电子/空穴对的复合, 从而解决 TiO₂ 上述的这些缺陷。

[1] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 侯完全. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用研究进展. 应用化学, 2004, (06): 66-68

[2] RABHI S, BELKACEMI H, BOUOUDINA M, et al. Effect of Ag doping of TiO₂ nanoparticles on anatase-rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlodipine besylate[J]. Materials Letters, 2019, 236: 640-643.

-
- [3] A. Suligoja, Appl Catal B-Environ 2016, 184, 119-131.
- [4] Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. sunada, S. Bandow, s. Iijima, Langmuir 2008, 24, 547-550.
- [5] P. Roy, s. Berger, P. Schmuki, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 2904-2939.
- [6] Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, Chem. Rev. 2014, 114, 9987-10043.
- [7] L. Yu, H. Hu, H.B. Wu, X. W. Lou, Adv. Mater. 2017, 1604563, 1-39.
- [8] Wang R, Cai X, Shen F. Preparation of TiO₂ hollow microspheres by a novel vesicle template method and their enhanced photocatalytic properties[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9465-9470.
- [9] 伍媛婷,黑喜平,袁君等.异质 SiO₂-TiO₂ 光子晶体光催化材料的制备及其性能[J].陕西科技大学学报,2021,39(02):119-124.
- [10] 水博阳, 宋小三, 范文江. 光催化技术在水处理中的研究进展及挑战[J]. 化工进展, 2021, 40(S2): 356-363.
- [11] 韩世同,习海玲,史瑞雪等.半导体光催化研究进展与展望[J].化学物理学报,2003(05):339-349.
- [12] 李敦钊,郑菁,陈新益,邹志刚.光催化分解水体系和材料研究[J].化学进展,2007(04):464-477.
- [13] Naik B, Parida K M, Gopinath C S. Facile synthesis of N-and S-incorporated nanocrystalline TiO₂ and direct solar-light-driven photocatalytic activity[J]. The Journal of physical chemistry C, 2010, 114(45): 19473-19482.

1.2 SiO₂/TiO₂ 复合材料概述

SiO₂/TiO₂复合材料是一种通过将 SiO₂ 和 TiO₂ 这两种材料结合在一起而形成的负载型材料。它弥补了单一纳米 TiO₂ 材料在使用时易失活、易凝聚、难回收的缺点，这种材料具有很多优势，如高强度、耐磨损、耐腐蚀和高温性能等特点。这些特点使得它们在许多工业领域中得到广泛应用，如电子、航空航天、建筑、医疗和化学等领域。

SiO₂/TiO₂ 复合材料在光催化处理领域得到广泛应用，主要用于净化空气和水，降解有机废物等。这种复合材料由于其良好的光催化效率，可以在短时间内降解大量的有机污染物^[14-17]，使环境污染得到较好的缓解。也可以被应用于电化学领域。近年来，有研究者在电极材料中加入 TiO₂ 和 SiO₂，制成复合电极材料，成功改善了电化学性能和循环寿命。

此外，SiO₂/TiO₂ 复合材料还具有一些其它应用，比如在制备催化剂、传感器等方面的应用，以及在建筑行业中毛细管水泥的流变学特性的提高等领域均有广泛的应用。

总之，由于 SiO₂/TiO₂ 复合材料的广泛应用性和可控制的特性，其不同领域都具有广阔前景。由于新技术的不断出现和未来材料研究的继续发展，SiO₂/TiO₂ 复合材料的应用前景会越来越广阔。

SiO₂/TiO₂ 复合材料的性能主要取决于它们的结构、比例和形状。因此，调整这些参数可以获得不同性能的复合材料，例如控制钛源以及硅源占比、反应条件、煅烧温度以及制作方法等，以满足不同的应用需求。

SiO₂/TiO₂ 复合材料作为一种新型催化材料，其形貌对催化性质的影响也备受研究者关注。通过研究不同形貌的复合材料催化性能的差异，可以更加深入地了解复合材料的催化机理。首先，SiO₂ 和 TiO₂ 可以形成不同形貌的复合材料，如纳米棒、壳状结构等。研究表明，不同形貌的 SiO₂/TiO₂ 复合材料具有不同的物理、化学性质和催化性能。例如，纳米棒状 SiO₂/TiO₂ 复合材料表现出了优异的光催化性能，而壳状结构的 SiO₂/TiO₂ 复合材料则表现出了较好的稳定性和选择性催化性能。其次，复合材料的形貌还与催化反应条件的选择有关。在不同反应条件下，吸附、表面反应和传质等因素对催化性能的影响是不同的。因此，在实际催化应用中需要考虑复合材料的形貌与催化反应条件之间的协同作用。综上所述，SiO₂/TiO₂

-
- [14] Umar K, Aris A, Ahmad H, et al. Synthesis of visible light active doped TiO₂ for the degradation of organic pollutants—Methylene blue and glyphosate[J]. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2016, 7: 1-8.
- [15] Jaiswal R, Patel N, Dashora A, et al. Efficient Co-B-codoped TiO₂ photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 242-253.
- [16] Ge S, Wang B, Li D, et al. Surface controlled photocatalytic degradation of RhB over flower-like rutile TiO₂ superstructures[J]. *Applied surface science*, 2014, 295: 123-129.
- [17] Mazierski P, Mikołajczyk A, Bajorowicz B, et al. The role of lanthanides in TiO₂-based photocatalysis: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 301-317.
- [18] 周海乔.光催化在治理环境污染中的应用[J].*资源节约与环保*,2020,No.220(03):97.

复合材料的形貌与催化性质之间存在紧密的关系。精细控制复合材料的形貌有利于优化复合材料的催化性能，并深入探究其催化机理。

1.3 SiO₂/TiO₂ 复合材料研究现状

近年来, SiO₂/TiO₂ 复合材料的研究成果不断涌现。在制备过程中, 通常使用溶胶凝胶法, 即将适当比例的 SiO₂ 和 TiO₂ 混合在一起, 然后加入一定量的溶剂和催化剂, 然后搅拌均匀, 形成混合溶胶。然后, 将混合溶胶放置在合适的温度下进行水解反应, 形成凝胶体, 最终通过热处理和烧结制备出具有特定形状和结构的复合材料。通过控制溶胶凝胶法中的温度、pH 值、浓度等因素来控制凝胶体的形貌, 实现对复合材料微观结构的调控, 从而改善复合材料的性能。同时, 通过在 SiO₂/TiO₂ 复合材料中引入特定的功能性组分, 如金属离子、碳纳米管等, 构建出不同的功能化材料。也可以通过改变制作方法, 使用微波一锅法, 将所需的原料加入烧瓶中用无水乙醇分散均匀, 并加入模板剂, 通过微波均匀加热到一定温度反应, 通过热处理和烧结制备出具有特定形状和结构的复合材料。通过对 SiO₂/TiO₂ 复合材料研究的深入探讨, 可以不断提高其性能, 并开拓它们在各个领域的应用前景, 科研人员对此表现出极大的兴趣, 人们对 SiO₂/TiO₂ 复合材料的研究热度居高不下^[18-19]。

1.3.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法可以通过控制化学反应条件来制备复合材料。其基本原理是利用有机溶剂将硅源和钛源溶解在一起, 形成混合溶胶, 在一定条件下发生水解和缩聚反应, 形成致密的凝胶。通过调节反应条件和控制化学反应过程, 可以调控凝胶的物理化学性质, 从而控制复合材料的结构和形态, 实现对复合材料的制备和改性。

具体来说, 在制备 SiO₂/TiO₂ 复合材料的过程中, 硅源和钛源是通过溶解在有机溶剂中形成的混合溶胶, 通常选择乙醇或异丙醇等多元醇类有机溶剂。然后加入适当的水解催化剂, 将混合溶胶放置在恒温搅拌下进行水解反应, 使硅源和钛源逐渐聚合形成胶体凝胶。这样制备出的凝胶材料具有分散性好、无缩孔、成分均匀、硬度高等特点。接着, 凝胶材料进行高温处理, 即煅烧和烧结, 得到具有特定形状和表面积的 SiO₂/TiO₂ 复合材料。

通过溶胶凝胶法制备 SiO₂/TiO₂ 复合材料, 可以控制复合材料的形态和结构, 并且具有简单、经济、环保等优点, 是一种比较常见和实用的制备方法。

[19] 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[J].环境科学进展,1997(03):2-11.

1.3.2 微波一锅法

微波一锅法制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料是一种快速、高效的制备方法。基于微波辐射加热和水热反应双重作用，可以使硅源和钛源同时水解和缩聚形成凝胶，最终制备出具有均匀性和高比表面积的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料。

具体来说，在制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的过程中，使用了十六烷基三甲基溴化铵，修饰复合材料形貌，使得形貌规则^[20]。

微波一锅法制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的优点在于其自身的高效、快速、节约原料、省时省力等特点，同时可以制备出具有均匀性和高比表面积的复合材料。但是由于高温过程较为危险，需要加强安全管理和操作规范；因为能耗较高，也不适用于大规模工业产业批量化生产。

1.4 本论文研究的内容，目的及意义

本论文研究了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备工艺，实验采取溶胶-凝胶法、微波一锅法制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料，考察了钛源控制、硅源占比、掺杂元素及比例、煅烧温度等工艺条件，确定了制备 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料最优条件。溶胶凝胶法需要先制备 SiO_2 溶胶，再加入配置好的钛源与无水乙醇的混合溶液在冰浴低温下反应后经过洗涤、烘干、研磨、以及高温烧结制得所需的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料。微波一锅法则只需要将合成原料加入烧瓶中均匀分散后，经过微波高温均匀加热反应后，经过洗涤、烘干、研磨以及高温烧结就能制得所需的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料。最后是控制钛源、钛源与硅源占比、引入煅烧温度条件多次实验得到多种样品。分别取样进行 XRD、EDS、SEM 分析复合材料的表征，通过对比材料形貌是否规则，成球与否，然后对复合材料进行分析。

相对于单一的 SiO_2 或者 TiO_2 来说，论文合成的 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合材料解决了前者易失活、易凝聚、难回收的缺点，增加了催化功能，有望在未来有更多领域的发展前景。

[20] 孟皓.可见光响应型纳米 TiO_2 复合材料的制备及性能[D].东北大学,2008.

2 实验内容及表征

2.1 实验药品仪器

2.1.1 实验试剂

试剂名称	规格	生产厂家
十六烷基三甲基溴化铵	99%	北京伊诺凯科技有限公司
钛酸四丁酯	≥99%	北京伊诺凯科技有限公司
钛酸异丙酯	98%	北京伊诺凯科技有限公司
正硅酸乙酯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	25%	天津市致远化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
三乙醇胺	分析纯	上海阿拉丁试剂股份有限公司

2.1.2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
分析电子天平	BSA124S	北京赛利多斯仪器系统有限公司
超纯水机	UPC-II-10T	四川优普超纯科技有限公司
多头磁力加热搅拌器	HJ-6A	常州国华仪器制造有限公司
高速台式离心机	TG16-WS	湖南湘仪实验室仪器开发有限公司

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/388057015136006054>