

负载二氧化钛催化剂的制备与性能

丁海燕, 王玉萍, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

[摘要] 以粒状活性炭为载体, 用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 催化剂, 以亚甲基蓝为研究对象, 确定溶胶-凝胶工艺的最佳条件. 对所制备的负载 TiO_2 的活性炭进行了吸附性能和光催化降解性能的研究.

[关键词] 活性炭, 溶胶-凝胶法, 光催化

[中图分类号] J1Q 424, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)01-0063-05

近年来光催化降解水中有机污染物的研究已成为环保工作中的一个热点, 其中光催化剂的制备是一个重要环节. 普遍采取的是 TiO_2 悬浮体系作为催化剂. 悬浮态 TiO_2 比表面积大, 反应活性好, 但存在着易失活、易凝聚和难以分离等缺点, 因而限制了光催化技术的实际应用. 采用载体负载 TiO_2 体系能有效克服上述不足, 因而成为重要的研究方向. 常用的催化剂载体有玻璃类^[1-4]、吸附剂类^[5-7]等. 用玻璃类作载体, 透光性好、均一、光催化活性高, 目前具有很大的应用价值, 但是玻璃表面十分光滑平整, 对 TiO_2 的附着性能相对较差, 限制了催化剂的使用寿命. 吸附剂类载体, 本身为多孔性物质、附着力强、比表面积较大, 是常用的催化剂载体, 其中活性炭稳定性高、比表面积大、微孔结构丰富, 作为催化剂载体时具有良好的性能.

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 常用的原料有四氯化钛和钛酸丁酯, 但四氯化钛有刺激性酸的气味、吸湿性强、在空气中发白烟、强腐蚀性, 所以一般选用性质温和的钛酸丁酯为原料.

本文以钛酸丁酯和乙醇为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 溶胶, 将 TiO_2 负载于粒状活性炭上, 以水溶液中亚甲基蓝和 β -萘酚为研究对象, 研究了各种负载工艺条件下的光催化降解效果, 制备出具有良好的光催化降解性能的催化剂.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: UV-250 紫外分光光度计(日本岛津), 250 W 高压汞灯(南京电子管厂),

D/max-rc XRD 衍射仪(日本理学公司), 电镜 JSM-5610LV(LEOL), 能谱 VANTAGE(美国 NORAN 公司), 超声波清洗器, 旋转蒸发器, 马福炉, pH 计.

试剂: 钛酸丁酯(CP), 无水乙醇(AR), 冰醋酸(AR), 亚甲基蓝(生物染色剂), 浓硫酸(AR), 硫酸铵(CP), 钛标准液(GBS G 62104-90), 双氧水(AR), 粒状活性炭(市售).

1.2 负载 TiO_2 催化剂制备

(1) 用去离子水洗涤载体活性炭, 过滤, 在 100°C 下干燥备用;

(2) 取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中(体积为所需体积的 $2/3$), 加入冰醋酸作修饰剂;

(3) 在强烈搅拌下, 加入一定量的硝酸和去离子水及 $1/3$ 无水乙醇的混合溶液到溶液中;

(4) 超声波振荡, 加入一定量的粒状活性炭, 用旋转蒸发器蒸干溶剂, 置于马福炉中 450°C 下焙烧 2 h, 冷却后取出. 如需多次负载, 可重复以上步骤.

1.3 实验方法

(1) 亚甲基蓝值测定. 按文献[8]进行.

收稿日期 2003-09-12.

基金项目: 江苏省自然科学研究指导性计划项目(01KJD610011)

作者简介: 丁海燕, 女, 1977-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事“三废”治理及资源化的学习和研究, E-mail: dhyrgl@163.com

通讯联系人: 王玉萍, 女, 1963-, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 主要从事环境监测及工业“三废”处理及资源化实用技术的研究, E-mail: wyeping356@sohu.com

(2) 光催化降解实验. 光催化降解实验装置如图 1 所示.

光照前, 将一定量的负载 TiO_2 催化剂放入反应杯中, 加入一定体积、一定浓度的待降解化合物溶液, 置暗处预吸附平衡后, 取出定量的溶液测定吸光度, 余下的溶液进行光催化降解实验.

将上述的反应杯置于 250 W 紫外灯下进行光催化降解实验, 光照一定时间后, 测定溶液的吸光度, 并计算光催化降解率.

(3) 稳定性实验

分别用 1 mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L H_2SO_4 溶液洗涤负载 TiO_2 的活性炭, 过滤、干燥后进行光催化降解实验, 试验其稳定性.

(4) TiO_2 负载量的测定

粒状活性炭负载 TiO_2 的量通过分光光度法确定^[9]. 一定量的负载活性炭加入到适量的浓 H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合液中, 加热至沸溶解其中的 TiO_2 , 经分离定容后, 用 H_2O_2 显色, 在波长 410 nm 处, 用分光光度法测定 TiO_2 的量.

2 实验结果和讨论

2.1 负载工艺条件选择

2.1.1 钛酸丁酯和乙醇的体积比

固定加水量为 1 mL, 采用钛酸丁酯和乙醇的体积比分别为 1:4、1:6、1:10 制备催化剂, 以 100 mg/L 亚甲蓝溶液为研究对象进行光催化降解, 结果见图 2.

由图 2 可知, 钛酸丁酯和乙醇的体积比为 1:4 时制备的催化剂, 降解亚甲蓝的效果最好.

乙醇作为溶剂, 加入量过少时, 金属醇盐浓度过高, 水解产物浓度过高, 容易引起离子的聚集或沉淀, 同时限制了载体的加入量, 加入量过多时, 将会延长反应时间^[10], 综合实验结果和实验操作两方面考虑, 选择钛醇盐和溶剂乙醇的体积比为 1:4.

2.1.2 不同加水量的影响

固定钛酸丁酯和乙醇的体积比为 1:4, 改变加水量分别为 0.5、1、1.2、1.5 mL 制备催化剂, 以 100 mg/L 亚甲蓝溶液为研究对象进行光催化降解, 结果见图 3.

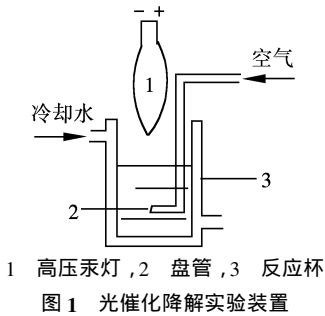
从图 3 可以看出, 加水量对降解效果有影响. 加水量为 1.0 mL 时, 光催化降解效果较好, 此时钛酸丁酯与水的体积比 1:0.13, 这与文献值^[11]一致.

2.1.3 修饰剂的选择

修饰剂在实验中起缓凝剂的作用, 选用冰醋酸、油酸、三正辛胺、乙二醇单甲醚等为修饰剂制备催化剂, 以 100 mg/L 亚甲蓝溶液为研究对象进行光催化降解, 降解效果基本相同. 本文选择了冰醋酸作为修饰剂. 其作用机理为 CH_3COO^- 与钛

酸丁酯中的 Ti 形成一定配位键, 从而阻止钛酸丁酯水解时大量晶核的突然出现, 防止晶核间的团聚^[12].

实验结果表明钛酸丁酯:冰醋酸(体积比)为 10:1 时制备的催化剂光催化效果最佳.



1 高压汞灯, 2 盘管, 3 反应杯
图 1 光催化降解实验装置

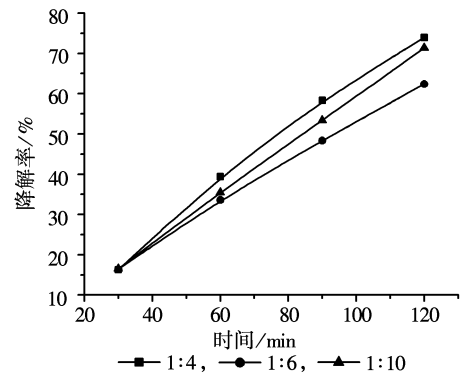


图 2 钛酸丁酯和溶剂体积比的影响

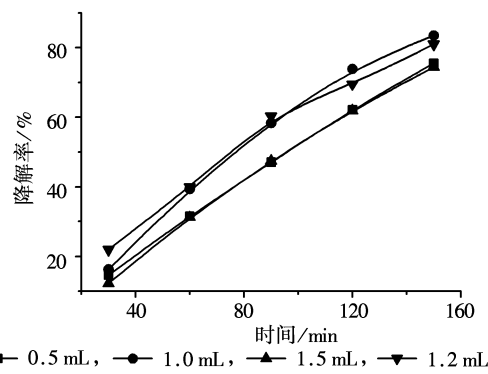


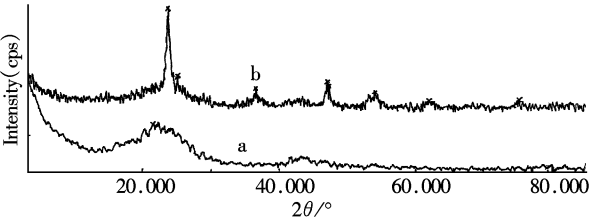
图 3 加水量的影响

2.2 负载催化剂的表征

2.2.1 X射线衍射图谱

对载体活性炭和一次负载活性炭进行X衍射测试,结果见图4.

由图4可知,一次负载活性炭上有明显锐钛型TiO₂的衍射峰.



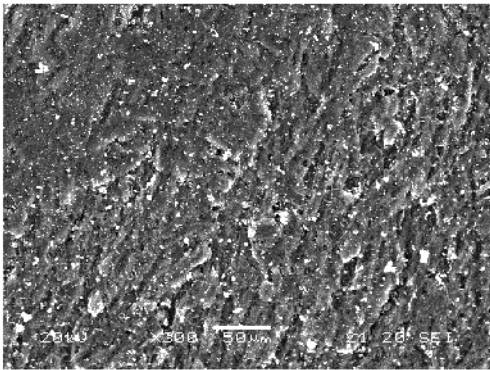
a 载体活性炭, b 一次负载活性炭

图4 XRD衍射图

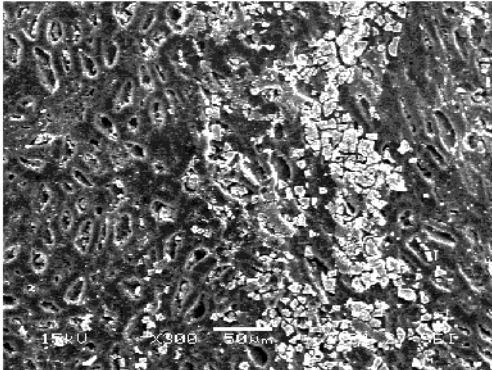
2.2.2 电镜扫描

对载体活性炭和一次负载活性炭进行电镜扫描,结果见图5.

由图5a可见,载体活性炭是多孔状的,图5b可见负载的TiO₂在多孔活性炭的表面,且有一些团聚.



a



b

a 载体活性炭, b 一次负载活性炭

图5 电镜扫描图

2.2.3 亚甲蓝值

考察活性炭的吸附能力,一般采用测定亚甲蓝值和碘值^[8].按文献8进行亚甲蓝值的测定,实验结果见表1.

由表1可以看出,负载对活性炭的吸附性能影响不大,负载后的活性炭仍然具有很好的吸附性能.

2.2.4 催化剂上TiO₂的负载量

分别称取0.3g负载活性炭,按照实验方法(4)进行实验,结果见表2.

表1 两种活性炭的亚甲蓝测定结果

催化剂/g	试样质量/g	试样所消耗的亚甲蓝的体积/mL	亚甲蓝值/mg/g
载体活性炭	0.1000	11.5	128.8
经一次负载活性炭	0.1004	10.38	116.14

表2 催化剂上TiO₂的负载量

催化剂	负载活性炭质量/g	二氧化钛负载量/%
经一次负载活性炭	0.3080	5.94
经二次负载活性炭	0.3057	10.43
经三次负载活性炭	0.3037	13.63
经四次负载活性炭	0.3034	16.18

注: * 用来进行吸附的亚甲蓝溶液的浓度为1.12 g/L.

由表2可以看出,随着负载次数的增加,负载二氧化钛的含量也增加.据文献13报道,当TiO₂的含量在5%~20%时,光催化效果最好.实验结果发现二次负载的催化剂光催化降解效果最好,而三次负载和四次负载催化剂的光催化降解效果反而有所下降,可能是由于团聚现象,造成虽然负载次数增多,但催化剂的表面积并没有增大,使得在光催化降解实验时起催化作用的TiO₂和负载量不成正比.

2.2.5 负载TiO₂的稳定性

分别取经酸和碱(H₂SO₄/NaOH)2~4次洗涤后的负载TiO₂催化剂0.5g,以亚甲蓝(100 mg/L)溶液为待测降解物进行光催化降解性能实验,考察洗涤次数对负载的影响,结果见表3.

表 3 酸洗、碱洗对催化剂性能的影响

洗涤次数	预吸附平衡前浓度 /mg/L	酸洗涤			碱洗涤		
		预吸附平衡后浓度/mg/L	光照后浓度/mg/L	光催化降解率 %	预吸附平衡后浓度/mg/L	光照后浓度/mg/L	光催化降解率 %
2	100	42	11.125	73.51	45.375	13.125	71.63
4	100	50.25	14.125	71.89	53.125	21	60.47
8	100	47.375	12.5	73.61	63	39.75	36.90

由表 3 可知 ,酸洗涤对光催化降解率的影响不大 ,而碱洗涤的影响很大 ,随着洗涤次数增大 ,光催化降解率逐渐降低 ,说明本实验制备的催化剂在酸性体系中较稳定 .

2.3 光催化降解实验

以钛酸丁酯:乙醇:水:冰醋酸(体积比)为 1:4:0.13:0.1 制备催化剂 ,以亚甲蓝溶液为研究对象进行光催化降解实验 .

2.3.1 亚甲蓝初始浓度的影响

根据实验结果 ,可得到不同初始浓度下的 $\ln(1/C) \sim t$ 图 ,如图 6 .

由图 6 可看出 , $\ln(1/C) \sim t$ 基本为直线 ,说明亚甲蓝溶液的光催化降解反应符合一级动力学规律 .

2.3.2 溶液 pH 值的影响

亚甲蓝溶液的初始浓度为 100 mg/L ,改变 pH 值进行光催化降解实验 ,结果见图 7 .

TiO_2 在光照条件下产生的电子 - 空穴对 ($e^- - h^+$) 与溶解氧和水作用 ,生成具有高度化学活性的 $\text{HO}\cdot$ 自由基的同时 ,伴有 H^+ 和 OH^- 的产生 ,溶液中的 pH 值会影响到 H^+ 和 OH^- 的生成 ,从而影响与之相伴的 $\text{HO}\cdot$ 自由基数目 ,最终影响光催化降解率 .由实验结果可知 ,溶液的 pH 值为 1 和 3 时 ,光催化降解率达到 96% 以上 ,说明亚甲蓝在酸性介质中降解率较高 .

2.3.3 水中 β 萘酚溶液的降解

称取 0.5 g 活性炭 ,以 500 mg/L β 萘酚溶液为例进行光催化降解实验 ,结果见表 4 :

表 4 β 萘酚降解效果的比较

催化剂	光源	2.5 h 后降解率/%
载体活性炭	紫外光	47.35
经一次负载活性炭	自然光	51.33
经一次负载活性炭	紫外光	89.44
经二次负载活性炭	紫外光	96.86

由表 4 可见 , TiO_2 催化剂 ,紫外光照使 β 萘酚的降解率大大提高了 .这是由于半导体粒子具有能带结构 ,一般由填满电子的价带和空的高能导带构成 ,价带和导带之间存在禁带 .当用能量等于或大于禁带宽度的光照射半导体时 ($\lambda \leq 388 \text{ nm}$) ,价带上的电子被激发跃迁到导带 ,在价带上产生空穴 ,并且在电场作用下分离 ,迁移到粒子表面 ,光生空穴具有极强的得电子能力 ,所以有很强的氧化能力 ,因此 ,在紫外光照射下 , TiO_2 催化剂能有效降解水中的 β 萘酚 .

3 结论

(1) 溶胶-凝胶法制备负载 TiO_2 催化剂的最佳工艺条件是反应物配比为钛酸丁酯:乙醇:水:硝酸 = 1:4:0.13:0.2 ;

(2) 负载次数增加 ,活性炭表面负载的 TiO_2 含量也随之增加 ,但在四次负载后的情况未作研究 ,还需进一步探讨 ;

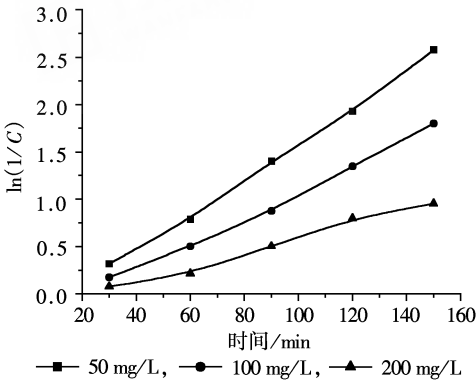


图 6 $\ln(1/C) \sim t$ 图

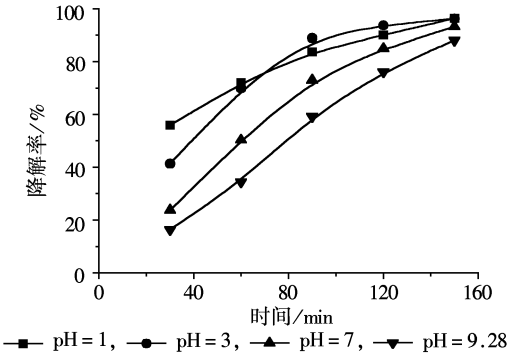


图 7 溶液 pH 值的影响

- (3) 负载 TiO_2 催化剂在酸性介质中较稳定 ;
- (4) 亚甲蓝溶液的光催化降解反应符合一级动力学规律 ,溶液 pH 值为 1 和 3 时 ,光催化降解率较高 ;
- (5) 在紫外光照射下 ,负载 TiO_2 催化剂在 2.5 h 时使水中的 β 萘酚的降解率达到 96.86% .

[参考文献]

- [1] Kikuchi Y , Sunada K , Iyoda T , *et al.* Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin films : dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect[J]. J Photochem & Photobiol. A : chem , 1997 ,106 :51—56.
- [2] 曹亚安 ,陈咏梅 ,管自生 ,等 . 纳米 TiO_2 粒子膜的表面性质及其光催化活性研究 [J]. 感光科学和光化学 ,1999 ,17(2) : 100—103.
- [3] 符小荣 ,宋世庚 ,王学燕 ,等 . 纳米 TiO_2/Si 薄膜的制备与光催化性能的研究 [J]. 感光科学和光化学 ,1999 ,15(3) : 234—240.
- [4] 陈士夫 ,赵梦月 ,陶跃武 ,等 . 玻璃纤维负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药 [J]. 环境科学 ,1996 ,17(4) : 33—35.
- [5] 王怡中 ,胡春 . 有机物多相光催化降解反应中催化剂固定技术研究 [J]. 环境科学 ,1998 ,19(4) : 40—43.
- [6] Matsumoto A , Tsutsumi K , Kaneko K . Titania coating of a microporous carbon surface by molecular adsorption - deposition[J]. Langmuir , 1992 ,8 : 2515—2520.
- [7] Uchida H , Itoh S , Yoneyama H . Photocatalytic decomposition of propyzamide using TiO_2 supported on activated carbor[J]. Chem Lett ,1993 :1995—1998.
- [8] GB/T 7702.6 - 1997 ,1987 ,煤质颗粒活性炭试验方法 :亚甲蓝吸附值的测定 [S].
- [9] 马秀艳 ,尹琴 . 钒钛磁铁矿中二氧化钛的测定 [J]. 南方钢铁 ,2000 ,116 :20—22.
- [10] 祖庸 ,李晓娥 ,卫志贤 . 超细 TiO_2 的合成研究 [J]. 西北大学学报(自然科学版) ,1998 ,28(1) : 51—56.
- [11] 尹荔松 ,周歧发 ,唐新桂 ,等 . 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 的胶凝过程机理研究 [J]. 功能材料 ,1999 ,30(4) : 107—409.
- [12] 付川 ,陈书鸿 ,饶通德 . 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 的研究 [J]. 西南民族学院学报(自然科学版) ,2003 ,29(1) : 49—52.
- [13] 赵文宽 ,覃榆森 ,方佑龄 ,等 . 水面石油污染物的光催化降解漂浮负载型 TiO_2 光催化剂的制备 [J]. 催化学报 ,1999 ,20(3) : 373—374.

Study on Preparation and Properties of TiO_2 Supported on Granular Activated Carbon

Ding Haiyan , Wang Yuping , Peng Panyong

(School of Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , PRC)

Abstract : TiO_2 Catalyst supported on granular activated carbon was made using sol - gel method . The optimum conditions of the preparation of the catalyst was studied with methylene blue as experimental object . And TiO_2 catalyst supported on granular activated carbon was studied on the dasorptivity and the photocatalytic efficiency .

Key words : activated carbon , sol-gel method , photocatalysis

[责任编辑 : 孙德泉]