

- 5 Tani N. Development of selective low-density lipoprotein (LDL) apheresis system: immobilized polyanion as LDL-specific adsorption for LDL apheresis system. *Artif Organs*, 1996, 20(8): 922~929
- 6 余艺华, 顾汉卿, 何炳林. 磺化羟乙基化交联壳聚糖对血清中低密度脂蛋白的吸附性能研究. *高分子学报*, 1997, 5(4): 606~610
- 7 Kuroda T, Yamawaki N. Polyanionic Adsorbent for Removal of Low-density Lipoprotein from Blood. *JP*, 05 203 269. 1993
- 8 Yokota H, Inamori K, Tanaka M. Preparation of low Density Lipoprotein Adsorbents. *JP*, 5 285 381. 1993
- 9 Asahi Chemical Industry. Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Loaded With Heparin and/or its Derivative as Low Density Lipoprotein Adsorbent. *JP*, 59 139 937. 1984
- 10 Yoshida H, Takenaka Y. Adsorbent for Removal of Low-density Lipoproteins From Blood Plasma Without Affect Bradykinin Content. *JP*, 06 340 536. 1993
- 11 Kurda T, Yamawaki T. Polyanionic Adsorbent of Low-density Lipoprotein From Blood Plasma. *JP*, 01 315 338. 1989
- 12 Crassous G, Gaussens G, Hours S. Sulfounylated Polyvinyl Alcohol Support Capable of Adsorbing Lipoprotein and Its Use to Separate Low-Density Lipoprotein. *US*, 4 781 838. 1988
- 13 Ayers J S, Hancock W S, David R K. Treating Blood Plasma to Remove Low-Density Lipoprotein and Very Low-density Lipoprotein. *EP*, 165 709. 1985
- 14 Soltys P J, Etzel M R. Equilibrium adsorption of LDL an gold immunoconjugates to affinity membranes containing PEG spacers. *Biomaterials*, 2000, 21: 37~48

(2001-06-20 收稿, 2001-10-26 收修改稿)

## 碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化降解有机污染物

陈中颖 余刚\* 张彭义 蒋展鹏

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100084. \*联系人, E-mail: yg-den@tsinghua.edu.cn)

**摘要** 高活性和高稳定性催化剂的制备是光催化技术实用化的关键. 以碳黑为造孔剂制备了改性的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂. 并通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、漫反射光谱(DRS)和红外光谱(FTIR)对催化剂的结构进行表征. 结果显示, 改性 TiO<sub>2</sub> 和普通 TiO<sub>2</sub> 薄膜均为纳米材料, 晶相以锐钛矿为主, 并含有少量金红石. 碳黑改性使薄膜具有了更多的孔隙, 并且其他性质也发生了变化, 如晶粒度变小、金红石含量增加、吸收带边红移. 光催化降解有机污染物的试验表明, 改性 TiO<sub>2</sub> 的活性约为普通 TiO<sub>2</sub> 的 2 倍, 并对苯酚类的有机污染物有很好的降解效果. 降解活性艳红 X-3B 的稳定性试验表明制备的碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有较好的稳定性, 连续使用 1 个月活性一直保持不变.

**关键词** 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜 光催化氧化 有机污染物 稳定性

半导体光催化是 20 世纪 70 年代出现的一种高级氧化技术, 其产生的空穴或羟基自由基具有很强的氧化能力, 对环境中存在的难降解有机污染物具有很好的降解去除作用<sup>[1]</sup>. 最近 20 多年来随着纳米材料科学与技术的蓬勃发展, 科学家们发现纳米半导体具有载流子易于分离、特殊的光吸收以及更大的比表面积等特性, 作为一种光催化剂具有普通催化剂无法比拟的优势, 对备受人们关注的不同环境介质中的微量有机物污染具有高效的降解去除作用, 如饮用水中微量有机物<sup>[2,3]</sup>和空气中挥发性有机物<sup>[4,5]</sup>等, 因此纳米半导体光催化剂的制备与应用已成为环境、化学和材料等领域的一个研究热点.

前期的研究主要集中在纳米半导体光催化剂悬浮体系. 美国和西班牙的一些学者研究了中试规模悬浮 TiO<sub>2</sub> 水处理系统, 对三氯甲烷(TCE)<sup>[6]</sup>和 2,4-二

氯酚<sup>[7]</sup>等物质具有很好的处理效果. 但是, 悬浮体系需要后续的催化剂分离, 增加了一次性投资和运行费用, 因而至今难以大规模推广应用. 相比而言, 固定化光催化剂体系不需要后续分离, 但是催化剂固定后其吸附能力大大下降, 反应中经常因传质限制<sup>[8,9]</sup>而导致催化活性不高, 并且稳定性也较差, 因此至今仍难以大规模推广应用.

为了提高固定化催化剂的吸附能力, 一些研究者通过在溶胶中加入聚乙二醇等高分子物质<sup>[10,11]</sup>, 来增加催化剂薄膜的孔隙. 但由于聚合物不容易氧化分解, 薄膜中会残留有机物, 不利于光催化活性的提高. 本文通过在催化剂溶胶中掺杂高温易于氧化的碳黑作为造孔剂来增加 TiO<sub>2</sub> 薄膜的孔隙, 在实验室制备了一种新的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂, 测试了该催化剂的光催化活性以及对 7 种苯酚类有机污染

物的光催化降解作用,同时通过试验评价其稳定性.

### 1 实验部分

(i) 薄膜制备. 催化剂薄膜的制备以溶胶-凝胶法为基础. 以钛酸四丁酯(CP)为前体, 溶剂为正丙醇(AR), 以乙酰丙酮(AR)为水解抑制剂. 溶胶中加入一定量的碳黑(carbon black, CB, Degussa 公司 Printex L6 导电碳黑, 原始粒径 18 nm)作为造孔剂, 并用超声波使其分散均匀, 即为改性催化剂的涂覆液(表1).

表1 涂覆液中各组分的配比

涂覆液组分	添加量
碳黑	23.5 mg
正丙醇	70 mL
钛酸四丁酯	10 mL
乙酰丙酮	3.0 mL
水	4.0 mL

催化剂负载的基材为 LAM 型铝板, 通过浸润提拉法镀膜. 涂层干化后高温焙烧, 去除有机物和 CB 并实现晶化. 经多次涂覆和焙烧过程, 即形成具有一定负载量的多孔纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜催化剂(CB-TiO<sub>2</sub>).

(ii) 薄膜的结构表征. 晶相组成和晶粒度采用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)测定; 形貌使用 H-800 型透射电子显微镜(TEM)观察; VU-vis 漫反射光谱(DRS)使用 Shimadzu UV2100s 紫外-可见光分光光度计测定, 以 BaSO<sub>4</sub> 为参比; 表面基团采用 Nicolet 560 型 Fourier 变换红外光谱(FTIR)分析.

(iii) 催化剂光催化活性评价. 利用平板型间歇式反应器(图1)评价催化剂的光催化活性. 催化剂置于反应器的平板上, 含有机污染物的水溶液在蠕动泵的驱动下循环流过催化剂表面; 光源为 20 W 低压汞灯(主波长 254 nm), UV 透过液膜垂直辐照催化剂

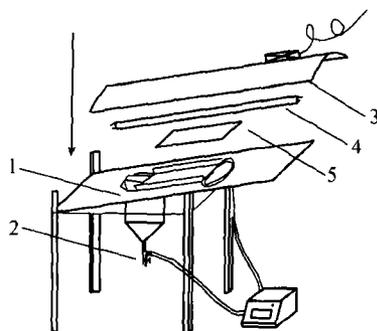


图1 平板型间歇式反应器示意图

1 示储液槽, 2 示放空阀, 3 示灯罩, 4 示低压汞灯, 5 示催化剂, 6 示蠕动泵

表面, 使之激发并发生光催化反应. 为避免有机物在系统中的吸附, 反应器的主体用玻璃制成, 连接管路全部为硅胶管.

(iv) 催化剂稳定性试验. 利用环管型连续流反应器(图2)考察催化剂长期使用时的稳定性. 紧贴玻璃管的内壁放置催化剂; 8 W 低压汞灯被置于反应器正中的石英管内, UV 透过石英管和反应液辐照催化剂表面. 底部通入空气进行搅拌, 使之成为完全混合型反应器(CSTR), 并提供氧化反应所需的溶解氧.

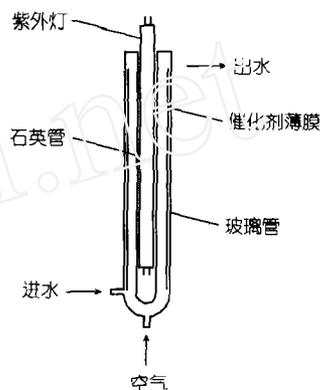


图2 环管型连续流反应器示意图

(V) 有机污染物分析方法. 用高效液相色谱(Shimadzu LC10A HPLC)分析7种苯酚类有机污染物, 分析柱填料为 Kromasil C18, 长 25 cm, 内径 4.6 mm; 流动相为甲醇和水; 流速 1.0 mL · min<sup>-1</sup>; 柱温 40℃.

染料活性艳红 X-3B 采用紫外-可见光分光光度计(Shimadzu UV250)分析, 根据 538 nm 处的吸光度进行定量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的结构性质

(i) 晶相组成与晶粒尺度. 图3为 450℃焙烧后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱图(CB-TiO<sub>2</sub> 谱图略). 分析图谱可知, 碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有很高的晶化度, 其组成主要为锐钛矿, 并含有少量的金红石(铝相来自于基材). 已有的研究表明, 这种相组成的催化剂具有很高的光催化活性<sup>[12]</sup>.

表2是 XRD 分析结果. 可见, 制备的碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜催化剂的晶粒尺度为 28.9 nm(锐钛矿), 是比 TiO<sub>2</sub> 薄膜晶粒度略小的纳米材料. 这主要是由于 CB 掺杂后溶胶的水解速度变慢和 CB 分散在薄膜表面增加了晶粒增长的空间位阻所致. 由于小晶粒尺

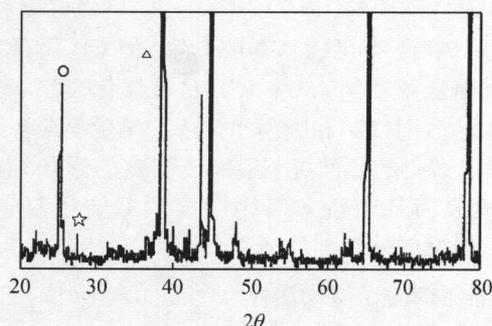


图 3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 谱图  
○ 示锐钛矿, ☆ 示金红石, △ 示铝

表 2 薄膜催化剂的相组成和晶粒尺度

催化剂	金红石含量 /%	晶粒尺度 /nm
TiO <sub>2</sub>	14.4	31.5
CB-TiO <sub>2</sub>	18.7	28.9

度有利于相变过程的进行<sup>[13]</sup>, 因此 CB-TiO<sub>2</sub> 的金红石含量也比 TiO<sub>2</sub> 略高, 分别为 18.7% 和 14.4%.

(ii) 形貌观察. 图 4 是薄膜催化剂的透射电子显微镜照片, 其中(a) ~ (c)为不同放大倍数下改性催化剂, (d)为普通催化剂. 由图可见, 它们均为 30 nm 左右的球形颗粒, 与 XRD 的结果基本一致. 并且同普通 TiO<sub>2</sub> 相比, 改性催化剂由于 CB 的掺杂而结构变得疏松, 具有了更多的孔隙, 大小为十几到几十纳米. 这种多孔的疏松结构使改性催化剂具有了比普通催化剂更好的吸附性能, 可以在催化剂表面维持更高的有机物浓度, 因而其光催化活性也较高.

(iii) 吸收带边. 漫反射光谱显示两种薄膜都仅在紫外区有较强吸收, 呈明显的半导体光吸收特性(图 5). 改性催化剂在可见光区反射较强, 在紫外区则吸收较强, 推测是由于较小的晶粒和更多的孔隙, 导致其入射光的一次反射和二次吸收加强所致. 改性导致的催化剂紫外吸收率增加将会使其具有更高的量子效率.

表 3 为通过 DRS 的一阶导数谱求得薄膜的吸收带边(光谱中反射率上升的拐点)<sup>[14]</sup>, 表明 CB 改性后催化剂的吸收带边发生了红移.

(iv) 表面基团. 图 6 和 7 分别为 TiO<sub>2</sub> 和 CB-TiO<sub>2</sub> 薄膜经不同温度热处理后的红外光谱. 其中 3460 cm<sup>-1</sup> 为 OH 的伸缩振动, 与表面羟基和吸附水有关; 1660 cm<sup>-1</sup> 为 H—O—H 的弯曲振动, 与吸附水有关; 1590, 1540 和 1370 cm<sup>-1</sup> 等强吸收峰与表面含碳

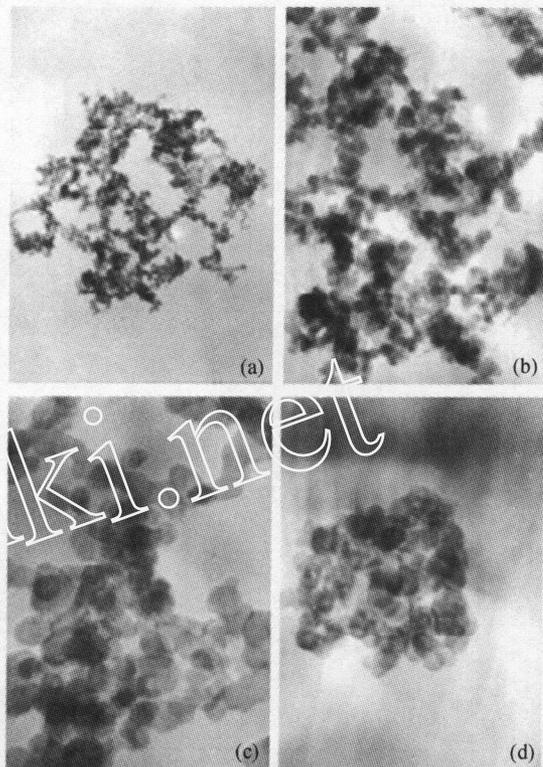


图 4 薄膜催化剂的 TEM 照片  
(a)~(c) CB-TiO<sub>2</sub>, (d) TiO<sub>2</sub>

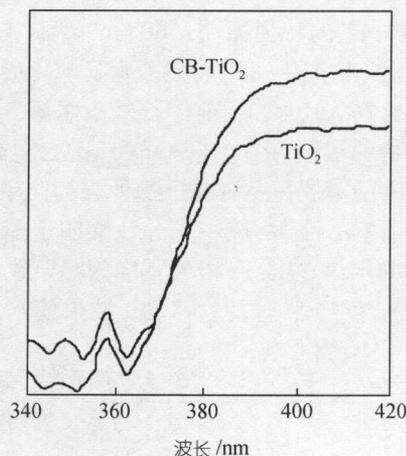


图 5 薄膜催化剂的 DRS 谱图

表 3 薄膜催化剂的吸收带边

吸收带边/nm	催化剂	
	TiO <sub>2</sub>	CB-TiO <sub>2</sub>
	371.5	374.5

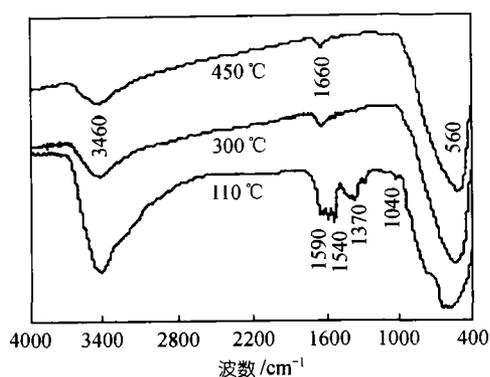


图6 TiO<sub>2</sub>薄膜的FTIR谱图

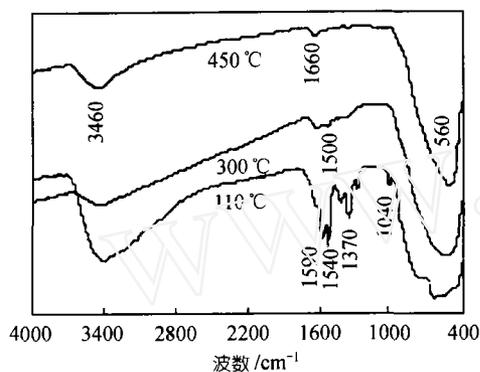


图7 CB-TiO<sub>2</sub>薄膜的FTIR谱图

有机物有关; 1550 cm<sup>-1</sup>为掺杂的CB; 1040 cm<sup>-1</sup>为对应的Ti—O—C的特征振动; 560 cm<sup>-1</sup>为[TiO<sub>6</sub>]八面配位体的振动. 从图中可以看出, 薄膜干化后, 表面存在大量有机物, 但含Ti前体已基本水解, 以氧化物和氢氧化物的形式存在(Ti—O—C键含量极少). 并且掺杂CB的薄膜, 表面有机物种较为简单, 这可能是因为掺杂CB后, 溶胶中部分钛酸四丁酯、乙酰丙酮或它们的水解/络合产物被其吸附, 导致溶胶相中的水解/络合反应平衡发生移动, 结果使水解反应变

慢(CB改性薄膜的Ti—O—C振动峰略强). 薄膜经过300℃焙烧后, 有机物基本被去除, 但CB仍存在; 继续提高焙烧温度到450℃, CB也被氧化去除, 薄膜中只有少量表面羟基和吸附水, 已不存在含碳基团. 通常认为, 适量的表面羟基有利于空穴的俘获, 但当其和其他表面基团过多时则会成为载流子复合的中心<sup>[15]</sup>, 而降低催化剂的活性.

## 2.2 催化剂的光催化活性

(i) 碳黑改性对催化剂活性的影响. 表4给出TiO<sub>2</sub>和CB-TiO<sub>2</sub>光催化降解活性艳红X-3B(初始浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>)的一级反应速率常数. 结果显示, 所制备的纳米TiO<sub>2</sub>薄膜光催化剂能使染料更快脱色, 并且经过CB改性后催化剂的活性大幅度地提高, 约为普通TiO<sub>2</sub>的2倍.

表4 活性艳红光催化降解的一级速率常数

催化剂	$k / \text{min}^{-1}$
无(光解)	0.0131
TiO <sub>2</sub>	0.0242
CB-TiO <sub>2</sub>	0.0347

(ii) 碳黑改性纳米TiO<sub>2</sub>催化剂降解苯酚类有机污染物. 碳黑改性纳米TiO<sub>2</sub>催化剂降解7种苯酚类有机污染物的动力学参数列在表5中, 试验中有机污染物初始浓度均为2.0 × 10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup>. 表5表明: 碳黑改性纳米TiO<sub>2</sub>催化剂对6种苯酚类有机污染物都具有较好的光催化降解作用, 对苯甲酸的光催化降解略好于光降解. 并且对苯环上有多个取代基的4-氯苯酚、2,4-二氯苯酚、对二苯酚等的降解作用尤为显著. 其中, 2,4-二氯苯酚可能由于含氯自由基的产生而表现为二级反应; 4-氯苯酚和对二苯酚的结构相似, 其水解脱氯后即为对二苯酚, 因此它们的光催化和光降解速率也相差不多; 苯酚为单取代苯环, 对二

表5 不同有机污染物的光降解和光催化过程的动力学参数

有机污染物	光降解			光催化		
	动力学方程	$t_{1/2} / \text{min}^{-1}$	$R$	动力学方程	$t_{1/2} / \text{min}^{-1}$	$R$
苯酚	$-dc/dt = 0.0497c$	14.0	0.9997	$-dc/dt = 0.0966c$	7.18	0.9995
对苯二酚	$-dc/dt = 0.0348c$	19.9	0.9979	$-dc/dt = 0.0973c$	7.12	0.9985
邻苯二酚	$-dc/dt = 0.0322c$	21.5	0.9994	$-dc/dt = 0.0762c$	9.10	0.9993
4-氯苯酚	$-dc/dt = 0.0358c$	19.4	0.9978	$-dc/dt = 0.0985c$	7.04	0.9985
2,4-二氯苯酚 <sup>a)</sup>	$-dc/dt = 0.0604c^2$	8.85	0.9998	$-dc/dt = 0.1634c^2$	3.31	0.9925
苯甲酰胺	$-dc/dt = 0.0157c$	44.2	0.9992	$-dc/dt = 0.0647c$	10.7	0.9988
苯甲酸	$-dc/dt = 0.0174c$	39.8	0.9990	$-dc/dt = 0.0202c$	34.3	0.9852

a) 遵循二级反应动力学规律, 速率常数单位为 L·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>

苯酚相邻的两个羟基能够形成氢键, 因此它们的光催化速率要低一些. 值得一提的是, 在去除苯甲酰胺这类难以光降解的物质时, 光催化仍具有较高的反应速率, 是光降解的 4 倍以上, 降解优势明显.

### 2.3 碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂稳定性研究

上述试验结果证实了碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂比普通 TiO<sub>2</sub> 具有更高的催化活性, 并且能够有效地降解苯酚类有机污染物. 但是, 一种活性很高的催化剂如果不同时具有很好的稳定性, 仍然没有实用价值. 为了考察催化剂在长期运行中的稳定性, 试验中以活性艳红 X-3B 为模型化合物, 通过环管型连续流反应器连续运行了 30 d, 结果见图 8("RT"为系统的停留时间, 染料初始浓度为 5 mg · L<sup>-1</sup>). 结果显示, 在停留时间从 1 h 减小到 0.5 h 的过程中, 活性艳红 X-3B 的降解率一直维持在 80% 以上, 表明制备的碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有良好的稳定性.

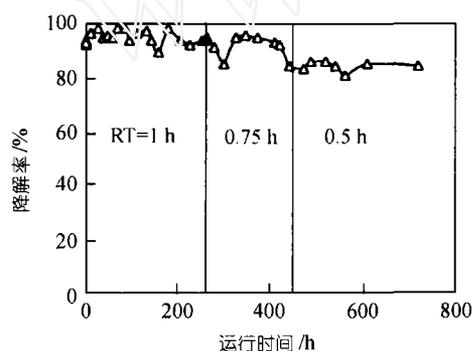


图 8 连续试验中催化剂活性的变化

## 3 结论

(1) 通过碳黑改性制备的催化剂为纳米尺度的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 以锐钛矿为主, 并含有少量的金红石, 晶粒度在 30 nm 左右.

(2) 碳黑改性的作用主要是使催化剂的孔隙含量增加, 使催化剂的晶粒度、金红石含量、吸收带边等性质改变.

(3) 碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有更高的光催化活性, 降解活性艳红 X-3B 的反应速率约为普通 TiO<sub>2</sub> 的 2 倍. 并且对苯酚类有机污染物具有很好的降解作用.

(4) 碳黑改性纳米 TiO<sub>2</sub> 催化剂具有很好的稳定性, 在连续 30 d 的试验中, 对活性艳红 X-3B 的光催化降解率维持在 80% 以上.

致谢 本工作为教育部跨世纪人才培养计划及国家自然科学基金青年基金(批准号: 59908004)资助项目.

## 参 考 文 献

- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *American Chemical Society*, 1995, 95(1): 69~96
- Bems B, Jentoft F C, Schlögl R. Photoinduced decomposition of nitrate in drinking water in the presence of titania and humic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 20: 155~163
- Vidal A, Diaz A I, Romero M, et al. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: pilot plant studies. *Catalysis Today*, 1999, 54: 283~290
- Alberici R M, Jardim W F. Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 14: 55~68
- Benoit-Marquie F, Wilkenhoner U, Simon V, et al. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst part I: 1-butanol and 1-butylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 132: 225~232
- Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. The solar photocatalytic decontamination of water. *Chemistry and Industry*, 1994, (9): 714~717
- Malato S, Blanco J, Richter C, et al. Low-concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Science and Technology*, 1997, 35(4): 157~164
- 胡德文, 程沧沧. 利用太阳能和斜板式光反应器降解耐晒蓝染料的研究. *环境科学与技术*, 1999, 86(3): 28~30
- Chen D W, Ray A K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23: 143~157
- Yu J G, Zhao X J, Zhao Q N. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2000, 379: 7~14
- 余家国, 赵修建. 多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜的表面微结构对甲基橙光催化脱色的影响. *催化学报*, 2000, 21(3): 213~216
- 沈伟初, 赵文宽, 贺飞, 等. TiO<sub>2</sub> 光催化反应及其在废水处理中的应用. *化学进展*, 1998, 10(4): 349~361
- Ding X Z, Liu X H, He Y Z. Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15: 1789~1791
- 孙奉玉, 吴鸣, 李文钊, 等. 二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系. *催化学报*, 1998, 19(3): 229~233
- Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, 24: L7~L12

(2001-08-16 收稿, 2001-10-29 收修稿)