

# 碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂的稳定性研究

陈中颖<sup>1</sup>, 余刚<sup>2</sup>, 李开明<sup>1</sup>, 张彭义<sup>2</sup>, 蒋展鹏<sup>2</sup>

(1. 华南环境科学研究所, 广州 510655; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

**摘要:** 固定化光催化剂的稳定性一直是限制光催化氧化技术实用化的关键因素之一。通过环管型连续流反应器对所研制的碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂在长期使用中的稳定性进行了研究, 探讨了光源、有机物负荷、阴离子对光催化剂稳定性的影响, 并对不同负荷下光催化剂表现出的稳定性进行了动力学描述。试验结果表明, 该催化剂在 254 nm 光源和低负荷条件下具有很好的稳定性, 在活性艳红 X-3B 水溶液的光催化降解试验中, 4 个月内活性保持不变, 并且不受水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 以及硬度、碱度的影响。

**关键词:** 光催化氧化; TiO<sub>2</sub> 薄膜; 碳黑改性; 稳定性; 动力学

**中图分类号:** X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-6504(2006)02-0023-04

半导体光催化技术自 20 世纪 70 年代产生以来, 一直以其强氧化性和能利用太阳光的特点吸引着众多学者。由于人们对饮用水中的微污染有机物和空气中挥发性有机物的关注以及持久性污染物和内分泌干扰物概念的提出。近年来, 具有极大潜在应用价值的光催化技术成为环境、化学和材料等领域的研究热点。目前, 已经存在了一些中试规模的处理系统, 但由于催化剂的活性不够高、稳定性也较差等因素而一直难以大规模推广应用。

在催化剂活性方面, 已经存在了众多的催化剂改性技术, 诸如表面贵金属沉积、金属离子掺杂等。本研究组也通过掺杂碳黑作为造孔剂制备了纳米多孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 使其活性大大提高<sup>[1-3]</sup>。在催化剂稳定性方面, 则多见于气相中甲苯等物质引起失活现象的报道, 而缺乏长期应用的系统研究。水相中相关的报道很少, 仅有的研究也是通过重复静态反应来进行的, 而考察的重点也主要集中在固定化光催化剂是否脱落<sup>[4]</sup>、粘合剂是否分解<sup>[5]</sup>、无机物对光催化剂的污染<sup>[6]</sup>以及光腐蚀催化剂(如 CdS)的活性保持<sup>[7]</sup>等方面。

为此, 本文通过环管型连续流反应器对所研制的碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂在长期使用中的稳定性进行了研究, 探讨了光源、有机物负荷、阴离子对光催化剂稳定性的影响, 并对不同负荷下光催化剂表现出的稳定性进行了动力学描述。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂

光催化剂稳定性评价的模型化合物为市售染料活性艳红 X-3B; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度均为 5 mmol/L,

**作者简介:** 陈中颖(1974-), 男, 高级工程师, 博士, 从事水污染控制理论与技术研究工作, (电话)020-85558971 (电子信箱)chenzhy@scies.com.cn。

分别采用相应的分析纯钠盐配制; 总硬度和总碱度分别为 315 mg/L 和 260 mg/L (以 CaCO<sub>3</sub> 计), 通过自来水配水获得。

### 1.2 稳定性试验方法

光催化剂的稳定性试验在图 1 所示的环管型连续流反应器中进行。碳黑改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂 (CB-TiO<sub>2</sub>) 被负载于 0.18 mm 的铝箔上<sup>[8]</sup>, 并紧贴玻璃管的内壁放置; 光源为 8 W 的黑光灯 (主波长为 365 nm) 或低压汞灯 (主波长为 254 nm), 其被置于反应器正中的石英管内, UV 光透过石英管和反应液辐照光催化剂表面。底部通入空气进行搅拌, 使之成为完全混合型反应器, 并提供氧化反应所需的溶解氧。曝气后反应器的有效容积为 200 mL。

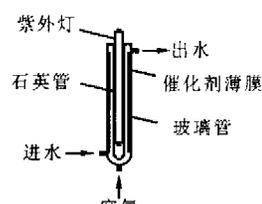


图1 环管型连续流反应器示意图

### 1.3 分析方法

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 结果与分析

### 2.1 不同光源下 CB-TiO<sub>2</sub> 的稳定性

图 2 是在黑光灯下, 进水有机物容积负荷分别为 1、5 和 25 mg/(L·h) 时, CB-TiO<sub>2</sub> 活性随时间的变化分别用活性艳红 X-3B 的脱水率和反应速率反映催化剂的活性。结果显示, 三种负荷下光催化剂均有不同程度的失活现象, 并且与初始反应速率密切相关。由于光催化是一个表面反应过程, 负荷越高, 有机物在光催化剂表面的覆盖率越大, 初始反应速率也越大,

但失活速度也变得更快。

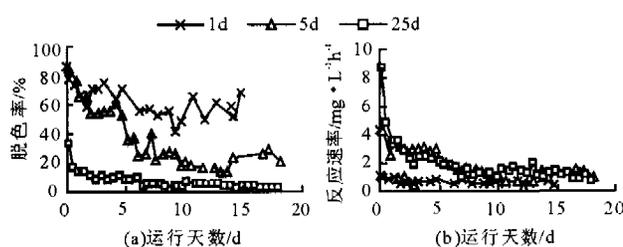


图2 黑光灯下催化剂活性随运行时间的变化

在负荷为  $1\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时,初始反应速率较小,光催化剂失活较为缓慢,15d后反应速率为最初的46%;负荷为  $5\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时,光催化剂的活性则连续下降,15d后反应速率已降至最初的23%;而在负荷高达  $25\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时,较高的初始反应速率被迅速降低到与负荷为  $5\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时相同的水平,并与其以相近的速度下降,其最终的反应速率只有最初的13%。

图3是低压汞灯下在不同进水有机物容积负荷时CB-TiO<sub>2</sub>活性随时间的变化。结果显示,在  $5\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  和  $10\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  两个相对较低的负荷条件下,光催化剂具有很好的稳定性,反应速率都维持不变。当负荷增加到  $20\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  和  $30\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时,光催化剂也出现缓慢的失活现象,且最终反应速率稳定在与负荷为  $10\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时相近的水平,分别为初始反应速率的70%和65%,同图2中365nm光源的结果相比,催化剂的失活速度要慢得多。

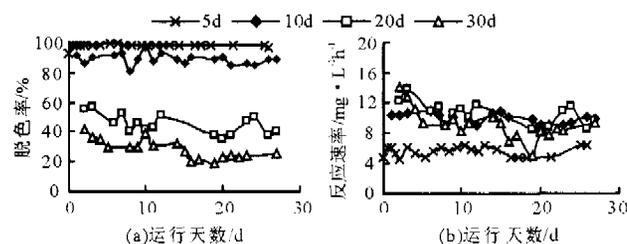


图3 低压汞灯下催化剂活性随运行时间的变化

图4是在有机物负荷为  $5\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  的条件下在更长使用时间内的催化剂活性变化曲线,试验结果表明,CB-TiO<sub>2</sub>具有很好的稳定性,在4个月的连续运行过程中,活性基本保持不变。

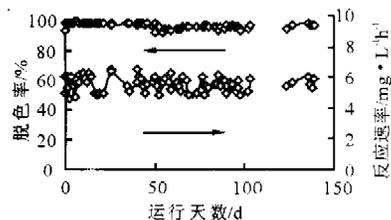


图4 低压汞灯下脱色率和反应速率随运行时间的变化

通过对以上试验结果的分析发现,在溶液浓度相近的情况下,黑光灯下的光催化速率仅略高于低压汞灯下的光解速率,而两者之和比低压汞灯下的总反应

速率要小得多,表明低压汞灯下光催化本身的反应速率要比黑光灯下高得多(见表1)。这主要是由于低压汞灯具有更高的光电转化效率,一方面光强更强,会产生更多的空穴( $h^+$ )和/或羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ );另一方面光子的能量也较大,在涉及空穴直接氧化的反应中将会有更高的反应速率。

表1 不同条件下光催化反应速率及光催化剂稳定性比较

降解反应	试验条件		染料浓度 (mg/L)	反应速率 (mg/L·h)	催化剂 稳定性
	光源波长 (nm)	进水负荷 (mg/L·h)			
光催化+光解	254	5	0.08	6.07	稳定
光催化+光解	254	10	0.78	10.37	稳定
光解	254	5	1.13	3.49	-
光催化	365	5	0.70	4.32	失活

因此,可以发现薄膜光催化剂的失活现象不仅和高负荷条件下较大的初始反应速率有关,而且无论是在相同的进水负荷还是相同的表面负荷条件下,254nm光源对有机物的有效降解都能够明显提高光催化剂的稳定性。因此推测本试验中失活现象与难降解中间产物的形成有关(这种失活机理多见于气相中有机酸类物质的形成<sup>[9]</sup>)。

## 2.2 不同离子对CB-TiO<sub>2</sub>稳定性的影响

图5是水中常见的阴离子和硬度、碱度对CB-TiO<sub>2</sub>稳定性影响的实验结果。从图中可以看出,试验条件下的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>以及硬度、碱度对光催化剂的稳定性没有影响,只是使其活性略有降低,这主要是由于离子与有机物在光催化剂表面的竞争吸附或碱度离子与有机物同 $\cdot\text{OH}$ 的竞争反应所致。而反应液中Cl<sup>-</sup>的出现则导致了光催化剂的失活,在其它的试验中也有同样的现象发生,这一点文献中尚未见报道。通过对失活光催化剂进行XPS表面元素分析发现有少量的Si、Al元素出现,初步推测氯自由基( $\cdot\text{Cl}$ )对光催化剂产生了腐蚀作用,深入的原因尚有待于进一步研究。

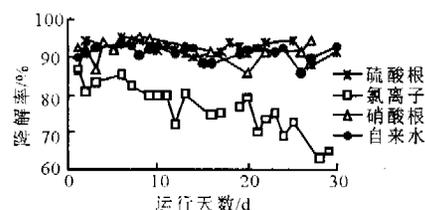


图5 不同离子对CB-TiO<sub>2</sub>稳定性的影响(负荷为  $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )

## 2.3 光催化剂失活现象的动力学描述

光催化反应的机理主要存在羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )间接氧化和光致空穴( $h^+$ )直接氧化两种。 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化过程比  $h^+$ 直接氧化过程更加有效,并且避免了难降解中间产物在光催化剂表面的大量累积。把两种反应

途径统一在一个动力学模型中来对本文中出现的薄膜光催化剂失活现象进行动力学描述。模型主要有以下基本假设:(1) 薄膜光催化剂表面被 OH<sup>-</sup>和有机物完全覆盖,并且有机物在光催化剂表面的吸附遵循 Langmuir 关系,覆盖率取决于有机物的液相浓度;(2) OH<sup>-</sup>和有机物均可作为 h<sup>+</sup>的俘获剂,其中前者为·OH 的形成过程,而后者则为 h<sup>+</sup>直接氧化有机物的过程;(3) 整个光催化反应的限速步骤为 h<sup>+</sup>的俘获过程,并且 OH<sup>-</sup>对 h<sup>+</sup>的俘获效率比有机物高得多,即·OH 间接氧化过程更有效;(4) h<sup>+</sup>的氧化能力与光子能量有关,对不同有机物的氧化具有选择性,即反应速率不同;(5)·OH 对不同有机物氧化的选择性差,即反应速率相近;(6)稳态条件下,·OH、h<sup>+</sup>和中间产物的浓度保持恒定。

根据模型假设和相关的反应过程,可推导出目标有机物的反应速率方程为:

$$r = k_1[h^+] \theta_{O^*} + \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4 + k_3 (1 - \theta_{OH})} \theta_{OH} \theta_{O^*} \quad (1)$$

式中,[h<sup>+</sup>] 为空穴浓度;θ<sub>O\*</sub>、θ<sub>OH</sub> 分别为目标有机物 O 和氢氧根 OH<sup>-</sup>在催化剂表面的覆盖率;k<sub>1</sub>~k<sub>4</sub> 分别为 h<sup>+</sup>直接氧化有机物、h<sup>+</sup>被光催化剂表面吸附 OH<sup>-</sup>俘获、·OH 进攻有机物以及·OH 淬灭的反应速率常数。

在有机物负荷较小的条件下,光催化剂表面几乎完全被 OH<sup>-</sup>所覆盖,即 θ<sub>OH</sub> ≈ 1。根据假设(3),k<sub>3</sub> >> k<sub>2</sub> >> k<sub>1</sub>,并认为与淬灭速率常数处于相同量级,则可得目标有机物的稳态反应速率 r 与初始反应速率 r<sub>0</sub> 近似相等,即

$$r \approx r_0 \approx \left( \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4} \right) K_O [O] \quad (2)$$

式中,[O]为目标有机物 O 的液相浓度;K<sub>O</sub>为相应的 Langmuir 吸附平衡常数。方程具有一级动力学反应的形式,其中只涉及与·OH 进攻反应有关的速率常数,表明在低表面负荷下主要是通过·OH 间接实现有机物氧化的。括号中为·OH 进攻的总反应速率常数,[h<sup>+</sup>]体现了光强对反应速率的影响,而分母中只有 k<sub>4</sub> 出现,表明·OH 淬灭为其消失主要途径。由此可见,在低表面负荷条件下,光催化剂会表现出很好的稳定性。在有机物负荷较高的条件下,光催化剂表面主要被有机物 O 和中间产物 M 所覆盖,即 θ<sub>OH</sub> ≈ 0。由式(1)可得稳态时光催化反应速率 r 为:

$$r = (k_1 [h^+]) \cdot \frac{K_O [O]}{1 + K_O [O] + K_M [M]} + \left( \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4 + k_3} \right) \cdot \frac{K_O [O]}{(K_O [O] + K_M [M])^2} \quad (3)$$

式中,[M] 为中间产物 M 的液相浓度;K<sub>M</sub>为相应

的 Langmuir 吸附平衡常数。方程右边的第一项为 h<sup>+</sup>直接氧化有机物的过程,为典型单分子反应的 L-H 方程;第二项为·OH 进攻有机物的过程,是典型竞争性双分子反应的 L-H 方法。

高负荷条件下,根据假(4),有 K<sub>M</sub>[M] > K<sub>O</sub>[O] >> 1。因此,r 和 r<sub>0</sub> 具有如下关系:

$$r \approx (k_1 [h^+]) \cdot \frac{K_O [O]}{K_O [O] + K_M [M]} + \left( \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4 + k_3} \right) \cdot \frac{K_O [O]}{(K_O [O] + K_M [M])^2} < 0.5 k_1 [h^+] + 0.25 \left( \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4 + k_3} \right) \cdot \frac{1}{K_O [O]} < 0.5 \left( k_1 [h^+] + \frac{k_2 k_3 [h^+]}{k_4 + k_3} \cdot \frac{1}{K_O [O]} \right) \approx 0.5 r_0 \quad (4)$$

式(4)表明,在理想的高负荷条件下,稳态时的光催化反应速率将降低到初始反应速率的 50% 以下。在这一过程中,h<sup>+</sup>和·OH 共同完成有机物的氧化,由于 h<sup>+</sup>对有机物的选择性,如果存在难以氧化的中间产物,则势必产生其在光催化剂表面的大量累积,从而形成与目标有机物的竞争吸附,导致有机物 O 的反应速率大大降低。反应速率的降低会使光催化剂的表面负荷进一步升高。在高表面负荷条件下,这种变化并不能明显增大反应速率,反而会使·OH 的间接氧化过程受到抑制,进一步加剧反应速率的降低。从而在整个反应过程中呈现光催化反应速率不断降低,即出现光催化剂的失活现象。

通过分析可以看出,上述光催化动力学模型中存在一个由·OH 氧化为主转变为·OH 和 h<sup>+</sup>共同参与氧化的过渡负荷区间。在存在难降解中间产物的光催化反应中,这一负荷区间与导致光催化剂由稳定到失活的过渡负荷区间一致。表 2 总结了 2.1 节的一些试验结果,在 365 nm 光源下,光催化剂失活的过渡负荷在 1 mg/(L·h) 以下,相应的表面负荷为 2.01 mg/m<sup>2</sup>;而 254 nm 光源下,这一过渡负荷在 10~20 mg/(L·h) 之间,相应的表面负荷为 5.39~18.6 mg/m<sup>2</sup>。根据动力学模型分析,在光催化反应中通过增加光源强度、提高光催化剂活性等手段获得更大反应速率的同时也会使光催化剂失活的过渡负荷区间增大,从而使光催化剂在实用中表现出更好的稳定性。

表 2 不同光源下光催化剂失活的过渡负荷区间

进水有机物负荷 (mg/L·h)	365nm 光源		254nm 光源	
	表面负荷 (mg/m <sup>2</sup> )	稳定性	表面负荷 (mg/m <sup>2</sup> )	稳定性
1	2.01	缓慢失活	-	-
5	4.86	迅速失活	1.06	稳定
10	-	-	5.39	稳定
20	-	-	18.6	缓慢失活

### 3 结论

(1)CB-TiO<sub>2</sub> 薄膜光催化剂在 254nm 光源、低负

荷条件下具有很好的稳定性,其在长达4个月的光催化试验中一直保持活性不变,并且水中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 以及硬度、碱度对稳定性也没有影响,只是使活性略有降低,完全能够满足实际应用的要求,是一种高稳定性的光催化剂。

(2) 在365nm光源以及254nm光源的高负荷条件下,薄膜光催化剂出现失活现象,并与光催化的氧化能力密切相关。本文通过建立羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )和空穴( $\text{h}^+$ )共同参与氧化的动力学模型,将其归结为空穴参与氧化过程导致了难降解中间产物在光催化剂表面的累积,这与气相中大量存在的光催化剂失活的试验结果相吻合。

#### [参考文献]

- [1] 陈中颖,余刚,张彭义,等. 碳黑改性纳米 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化降解有机污染物[J]. 科学通报, 2001, 46(23): 1961-1965.
- [2] 陈中颖,余刚,张彭义,等. 碳黑改性 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化剂的结构性质[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 55-59.
- [3] 陈中颖,余刚,张彭义,等. 碳黑改性 $\text{TiO}_2$ 薄膜光催化剂的研制[J]. 环境污染与防治, 2002, 24(3): 150-153.

- [4] 汪立文,李耀中,周岳溪,等. 负载型 $\text{TiO}_2$ 固定相光催化氧化剂固定化技术研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(9): 8-11.
- [5] Sopyan I, Watanabe M, Murasawa S, et al. A film-type photocatalyst incorporating highly active  $\text{TiO}_2$  powder and fluororesin binder: photocatalytic activity and long-term stability [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 415:183-186.
- [6] Colon G, Hidalgo M C, Navio J A. Photocatalytic deactivation of commercial  $\text{TiO}_2$  samples during simultaneous photoreduction of  $\text{Cr(VI)}$  and photooxidation of salicylic acid [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138:79-85.
- [7] Tanaka T, Ito T, Takenaka S, et al. Photocatalytic oxidation of alkane at a steady rate over alkali-ion-modified vanadium oxide supported on silica [J]. Catalysis Today, 2000, 61:109-115.
- [8] Bulushev D A, Reshetnikov S I, Kiwi-Minsker L, et al. Deactivation kinetics of V/Ti-oxide in toluene partial oxidation [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 220, 31-39.

(收稿2004-11-20;修回2005-01-20)

(上接第22页)

率较慢。根据声化学反应机理,有机物的降解主要通过三条途径实现<sup>[4]</sup>:一是在溶液或空化泡液膜内被空化泡崩溃时产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解;二是进入空化泡内的有机物被空化泡崩溃时产生的机械剪切力断键分解或在空化泡崩溃时产生的高温高压下热解;三是空化作用产生的超临界水氧化。在较强的酸性条件下,酸性嫩黄主要以分子形式存在,酸性嫩黄分子可以扩散通过膜区并进入空化泡内,既能发生自由基氧化反应,又能发生热解反应和超临界水氧化反应,因而降解速率较快。在中性及碱性条件下,酸性嫩黄主要以离子形式存在,只能在空化泡液膜区或溶液主体中被 $\cdot\text{OH}$ 氧化,因而降解速率较慢。

### 3 结论

(1)酸性嫩黄的超声降解符合一级反应动力学规律,降解速率常数随超声波功率的增大而增大。

(2)投加适量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 可提高降解速率,但 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度过高反而会使降解速率降低,而对于初始浓度为25mg/L的酸性嫩黄溶液,适宜的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度为220mg/L。

(3)酸性嫩黄的降解速率随初始浓度的增大而减慢,降解速率常数与初始浓度呈指数关系。

(4)酸性嫩黄溶液的初始pH对降解速率有显著影响,pH<5时,降解速率较快,且pH越小,降解速率越

快;pH $\geq$ 5时,降解速率较慢。

#### [参考文献]

- [1] 佟玉衡. 实用水处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [2] 钟爱国. 功率超声波诱导降解水体中乙酰甲胺磷 [J]. 水处理技术, 2001, 27(1):47-49.
- [3] Chund Wu, Xinhui Liu, Dongbin Wei, et al. Photosonochemical degradation of phenol in water [J]. Water Research, 2001, 35(16):3927-3933.
- [4] Hugo Destailats, Hui-Ming Hung, Michael R Hoffmann. Degradation of alkylphenol ethoxylate surfactants in water with ultrasonic irradiation [J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34:311-317.
- [5] 谢冰. 超声波作用下有机物的降解 [J]. 水处理技术, 2000, 24(2):114-119.
- [6] 古昌红,傅敏,丁培道,等. 超声波降解吡啶溶液[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(3):387-389.
- [7] 叶建忠,陈长琦,方应翠,等. 有机废水超声降解动力学的分析及应用 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2003, 26(1): 71-76.
- [8] Il-kyu Kim, oh-Jin Jung. Sonochemical decomposition of humic substances in wastewater effluent [J]. Bull. Korean Chem. Soc, 2001, 22(10):1093-1100.
- [9] 史惠祥,赵德明,雷乐成,等.  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  协同降解苯酚的动力学研究[J]. 化工学报, 2003, 54(10):1436-1440.

(收稿 2004-11-23;修回 2005-01-31)