

碳黑改性 TiO_2 薄膜光催化剂的研制

陈中颖 余 刚 张彭义 蒋展鹏 徐湛坤

(清华大学环境科学与工程系环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要 通过掺杂碳黑来提高 TiO_2 薄膜光催化剂的吸附性能, 消除固定膜反应体系中经常出现的传质限制问题, 使催化剂的活性由未经改性的 3.2 mg/L 提高到 4.8 mg/L , 相当于浓度为 0.2 g/L Degussa P25 TiO_2 悬浮体系的效果。同时研究了影响催化剂活性的主要制备条件。获得的适宜制备条件为浓硝酸添加量 1.0 mL , 热处理温度 500°C , 热处理时间 2 h , 最佳涂覆次数为 8 次。

关键词 光催化氧化 TiO_2 薄膜 碳黑改性 溶胶-凝胶法

Preparation and evaluation of TiO_2 thin film photocatalyst modified by carbon black Chen Zhongying, Yu Gang, Zhang Pengyi, et al. Environment Simulation and Pollution Control State Key Point Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 10084

Abstract The photocatalytic film with higher adsorbability was prepared by doping carbon black, avoiding mass transfer limitation often occurring in the photocatalytic system of fixing film. The activity of modified photocatalyst is improved from 3.2 mg/L to 4.8 mg/L , which are the same efficiencies of the suspended system with the concentration of 0.2 g/L Degussa P25 TiO_2 . Furthermore, we also studied the important preparing conditions of catalysts influencing activity. And the appropriate preparing conditions of modified catalysts is that the amount of HNO_3 is 1.0 mL , the temperature and time of thermal treatment is respectively 500°C and 2 h , the optimum coating times is 8.

Keywords Photocatalytic oxidation TiO_2 thin film Carbon black modification Sol-gel technology

光催化氧化技术具有很强的氧化能力, 在对空气中挥发性有机物^[1,2]、饮用水中微量有机物^[3,4]以及废水的深度处理与回用^[5,6]等方面显示出了巨大的应用潜力。近年来, 为了加快实用化进程, 固定化的光催化反应体系越来越受到重视。由于催化剂固定后吸附能力大大下降, 在反应中经常会出现传质限制^[7-9]。许多研究者通过改进反应器的设计^[10,11]或选择有吸附性的载体(如颗粒活性炭^[12])来改善传质条件, 但很少有关于高吸附性催化剂制备方面的研究。本文通过掺杂高吸附性的碳黑来对 TiO_2 薄膜光催化剂进行改性, 使其光催化活性大大提高, 还对影响催化剂活性的几个主要制备条件进行了考察。

1 试验部分

1.1 试剂和材料

钛酸四丁脂为 C. P. 级; 浓硝酸、正丙醇为 A. R. 级; 碳黑为 Degussa 公司提供的 Printex L 6 导电碳黑; 光催化活性评价的模型化合物为市售染料活性艳红 X-3B。

催化剂附载的基材为 L 4M 型铝板。

1.2 薄膜的制备

催化剂薄膜的制备以溶胶-凝胶法为基础。先将一定量的正丙醇与钛酸四丁脂混合成溶液_A; 正丙醇、去离子水、浓硝酸与一定量的碳黑混合成溶液_B, 并用超声波分散 10 min , 使之形成均匀的悬浮液。然后将两者充分混合, 制成碳黑和 TiO_2 质量比分别为 0.90% 和 0.15% 的涂覆液(组成见表 1)。 TiO_2 涂覆液配制方法类似, 只是不加碳黑。

表 1 涂覆液中各组份的配比

涂覆液组份	添加量/mL
碳黑	12.15 或 2.02 mg
正丙醇	70
钛酸四丁脂	10
浓硝酸	0.6~1.0
水	4

以 $150 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 铝板为薄膜催化剂的基材, 采用浸润提拉法涂覆。涂覆过的平板经室温干化后在不同条件下热处理。经过多次涂覆与高温热处理, 获得均匀、牢固且具有较高光催化活性的 TiO_2

第一作者: 陈中颖, 男, 1974 年出生, 博士生。

光催化剂薄膜

1.3 光催化活性评价

催化剂的光催化活性评价装置如图 1 所示。活性评价方法如下: (1) 将催化剂平板放置在反应器的反应平板上, 并向储液槽中加入 200 mL 浓度约为 10 mg/L 的活性艳红 X-3B 水溶液; (2) 开启蠕动泵, 使水溶液以 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速循环流过催化剂薄膜的表面, 混合均匀后取初始样品 10 mL; (3) 用主波长为 365 nm、功率为 20 W 的黑光灯透过液膜垂直辐照催化剂, 使其表面发生光催化氧化反应; (4) 反应 30 min 后取样 10 mL。

采用 Shimadzu 公司 UV 250 型紫外-可见分光光度计在 538 nm 处测定水样吸光度。将此条件下反应前后样品的浓度差定义为催化剂的活性, 单位为 mg/L 。

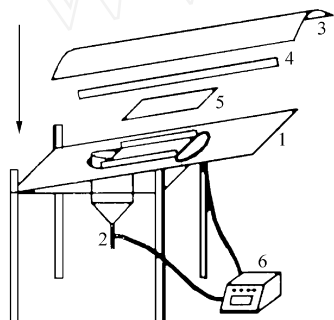


图 1 光催化活性评价装置

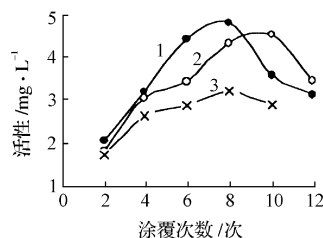
1 储液槽; 2 放空阀; 3 灯罩;
4 黑光灯; 5 催化剂; 6 蠕动泵

2 结果与分析

2.1 碳黑改性对催化剂活性影响

为了探讨碳黑改性对催化剂活性的影响, 图 2 给出了不同碳黑掺杂量和未经改性的三种催化剂薄膜在不同涂覆次数时的光催化活性。结果表明, 碳黑改性使催化剂的活性大大提高。在最佳涂覆次数时, 两种改性催化剂的活性由 3.17 mg/L 分别提高到 4.75 mg/L 和 4.48 mg/L , 相当于同样反应条件下浓度为 0.2 g/L P-25 TiO_2 悬浮体系的催化效果^[13]。进一步分析图 2 中三种催化剂活性随涂覆次数的变化趋势, 能够初步了解碳黑改性提高催化剂活性的机理。

首先考虑未经改性的催化剂。在刚开始涂覆(2~4 次)时, 活性随涂覆次数增加迅速上升。这主要是由于此时 TiO_2 的附载量较少, 光反应速率很低, 整个光催化过程受光反应限制。随涂覆次数增加, TiO_2 附载量增多, 光反应速率增大, 因此催化剂活



1-CB/ TiO_2 = 0.9%; 2-CB/ TiO_2 = 0.15%; 3- TiO_2

图 2 催化剂活性随涂覆次数的变化

浓硝酸添加量 $L = 0.6 \text{ mL}$, 热处理温度 $\theta = 500$,
热处理时间 $t = 3 \text{ h}$, 符号含义下同

性迅速上升。继续增加涂覆次数(6~8 次), TiO_2 附载量足够多, 光催化过程逐渐由光反应限制转变为传质限制, 因而活性上升较缓, 并且在涂覆 8 次时活性达到最高。进一步增加涂覆次数(10 次), 由于膜层结合力下降, 出现了轻微的脱落现象, 导致催化剂活性下降^[14]。

对于 0.90% 碳黑掺杂量的催化剂, 由于其吸附性能有了很大程度的改善, 反应过程中并未表现出传质限制, 所以活性随涂覆次数一直上升, 直到涂覆 8 次达到最大值后下降。而对于 0.15% 碳黑掺杂量的催化剂, 其吸附性能介于前两者之间, 因而在涂覆次数较少时(4~6 次)与未改性的催化剂类似, 光催化过程由光反应限制逐渐转变为传质限制; 而在涂覆次数多时(8~10 次), 由于碳黑的量足够多, 也表现出与高碳黑掺杂量催化剂相似的情况, 其最佳涂覆次数比前两者要多。

通过以上分析, 可以初步推断: 碳黑改性能够通过改善催化剂的吸附性能, 消除经常在固定膜系统出现的传质限制, 使催化剂的反应活性大大提高。

2.2 制备条件对催化剂活性的影响

2.2.1 溶剂种类

试验中针对未改性 TiO_2 催化剂, 考察了在溶胶中溶剂种类对活性的影响(见表 2)。结果显示, 不同溶剂对催化剂活性影响很大, 由高到低的顺序为正丁醇 > 正丙醇 > 乙醇。这主要是它们在粘度、挥发性以及分子体积等方面的差异造成的。

随碳原子数的增加, 醇的挥发性降低, 使薄膜涂覆后的干化时间较长, 水解进行得较为充分; 分子体积增大, 在凝胶经过热处理去除溶剂等有机物之后会具有更大的孔隙率(需进一步试验证实); 粘度增大, 使每层薄膜的厚度增加, 导致薄膜牢固性降低。

综合考虑催化剂的活性和牢固性, 本文认为使用正丙醇作为溶剂较佳。

表2 不同溶剂对催化剂活性影响 mg/L

溶剂	乙醇	正丙醇	正丁醇
活性	2.76	3.17	3.63

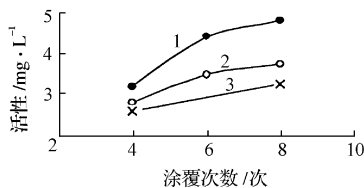
$L = 0.6 \text{ mL}$, $\theta = 500$, $t = 3 \text{ h}$

2.2.2 水解抑制剂的添加量

溶胶-凝胶过程主要包括水解、缩聚和络合三个相互制约的反应。通过控制不同的水解和缩聚、络合速度可以获得具有不同交联程度和空间结构的凝胶^[15], 热处理后会影响到催化剂的晶粒大小、孔隙率等性质, 使最终催化剂活性产生很大差异。由于涂覆于平板基材上的薄膜在制备过程中其表面暴露于空气, 溶剂迅速挥发, 薄膜的干化时间远小于成胶时间, 因此控制溶胶初始的水解速度就显得更为重要。

图3给出了涂覆液中使用不同添加量浓硝酸作为水解抑制剂时催化剂的活性。结果表明, 随硝酸添加量的增大, 催化剂的活性降低, 从添加量为 0.6 mL 的 4.75 mg/L 降低到 1.0 mL 的 3.2 mg/L 。

对应本试验中使用 0.6 、 0.8 、 1.0 mL 3种硝酸添加量涂覆液的成胶时间分别为 6 、 10 、 18 min 左右。其中添加量为 0.6 mL 的催化剂由于涂层较厚, 在涂覆次数超过8次后出现轻微的脱落现象, 且胶化时间缩短, 增大了操作难度。因此, 从操作和活性两方面考虑, 该试验条件下浓硝酸添加量以 1.0 mL 更为合适。



1- 0.6 mL ; 2- 0.8 mL ; 3- 1.0 mL

图3 硝酸添加量对催化剂活性的影响

2.2.3 热处理温度

热处理主要是氧化去除凝胶中大量存在的有机物, 并使 TiO_2 由无定型转变为锐钛矿, 成为具有光催化作用的薄膜。通常随热处理温度的升高和时间的延长, 会使薄膜的残留有机物减少、晶化度提高、晶粒增大、比表面积减少、基材物质迁移到薄膜的过程加剧, 并且还可能出现一定量的金红石, 从而导致催化剂的活性随热处理温度的升高呈现升高后下降的变化趋势。^[16, 17]

图4为不同热处理温度下催化剂的活性变化情况。从中可以看出, 催化剂在 500°C 热处理后活性达到最大, 进一步升高温度活性则迅速下降。同时在涂覆次数较少时催化剂活性随热处理温度的变化较大, 而涂覆次数较多时则变化较缓, 产生这种差异的

原因主要是在薄膜较薄时, TiO_2 附载量较少, 整个反应为光反应限制, 因而随热处理温度升高, 活性迅速提高; 在薄膜较厚时, 附载量足够大, 主要为传质限制, 因而随热处理温度升高, 活性缓慢提高。

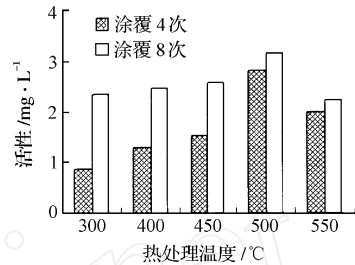


图4 热处理温度对催化剂活性的影响

2.2.4 热处理时间

热处理时间对催化剂结构性质的影响机理与热处理温度不同, 热处理温度为热力学上的变化提供了可能性, 而热处理时间则主要涉及动力学上的可行性, 但它们产生的影响却大致相似。

图5为不同热处理时间催化剂活性的变化情况。从中可以看出, 不同涂覆次数时, 催化剂活性随热处理时间具有不同的变化趋势。涂覆次数少时, 活性随时间延长而略有降低; 涂覆次数多时, 活性则随时间延长而提高, 尤其在由 4 h 延长到 6 h 的过程中表现得更为显著。如前所述, 这一过程涉及的影响因素众多, 较为复杂, 本文认为产生这一现象的主要原因是在薄膜较薄时基材的影响成为主要因素, 随时间的延长, 杂质的迁移量增多, 导致活性略有降低; 而在薄膜较厚时, 受基材影响较小, 晶化和相变过程则成为主要因素, 因而活性随时间延长而提高。

根据图5中催化剂涂覆8次的活性变化规律, 并考虑到尽可能简化制备过程, 热处理时间选择 2 h 较佳。

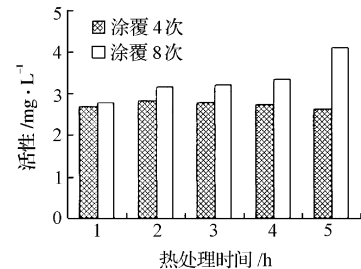


图5 热处理时间对催化剂活性的影响

3 结论

(1) 通过碳黑改性可以改善催化剂的吸附性能, 消除固定膜光催化体系中出现的传质限制, 使薄膜催化剂的活性由原来的 3.17 mg/L 提高到 4.75

mg/L , 相当于同样反应条件下浓度为 0.2 g/L P-25 TiO_2 悬浮体系的催化效果。

(2) 溶剂种类、水解抑制剂、热处理温度与时间等制备条件对催化剂活性有不同程度的影响, 初步确定的较佳制备参数为加 1.0 mL 浓硝酸、热处理温度 500°C 、热处理时间 2 h 、最佳涂覆次数为 8 次。

参考文献

- 1 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
- 2 Benoit-Marquie F, Wilkenhoner U, Simon V, et al. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO_2 photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 132: 225~ 232
- 3 Bens 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
- 4 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
- 5 Li X Z, Zhao Y G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. *Water Science and Technology*, 1999, 39 (10/11): 245~ 255
- 6 Balcioglu I A, Arslan I. Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the kraft bleaching process and textile industry. *Environmental pollution*, 1998, 103: 261~ 268
- 7 胡德文, 程沧沧. 利用太阳能和斜板式光反应器降解耐晒翠蓝染料的研究. *环境科学与技术*, 1999, 86(3): 28~ 30
- 8 程沧沧, 胡德文, 赵刚敏. 水泥负载 TiO_2 光催化降解染料水溶液的研究. *重庆环境科学*, 1998, 20(4): 28~ 31
- 9 Chen D W, Ray A K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23: 143~ 157
- 10 Ray A K, Beenackers A A. Novel swirl-flow reactor for kinetic studies of semiconductor photocatalysis. *AIChE Journal*, 1997, 43(10): 2571~ 2578
- 11 Periyathamby U, Ray A K. Computer simulation of a novel photocatalytic reactor using distributive computing environment. *Chemical Engineering and Technology*, 1999, 22 (10): 881~ 888
- 12 Lu M C, Chen J N, Chang K T. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. *Chemosphere*, 1999, 38(3): 617~ 627
- 13 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 固定二氧化钛膜的制备及其光催化性能. *中国环境科学*, 2000, 20(5): 436~ 440
- 14 武正策, 赵君鞭. 用四异丙醇钛镀膜在光催化下处理苯酚溶液. *太原理工大学学报*, 1999, 30(1): 22~ 26
- 15 黄元龙, 赵光明. 溶剂、催化剂对 TiO_2 溶胶-凝胶过程的影响. *功能材料*, 1997, 28(1): 37~ 41
- 16 黄建炎. 纳米 TiO_2 微粉烧结过程中的相变与晶粒生长. *安徽大学学报(自然科学版)*, 1998, 22(3): 89~ 94
- 17 Negishi N, Takeuchi K. Structural changes of transparent TiO_2 thin films with heat treatment. *Materials Letters*, 1999, 38: 150~ 153

责任编辑: 胡佩芳 (收到修改稿日期: 2001-04-12)

(上接第 139 页)

3 结 论

(1) 在采用常规三段漂的造纸厂漂白废水中, 造成废水色度的主要污染物为各种长碳链烷烃、烯烃以及苯基酯类、醇类化合物, 这些物质可为菌体初生代谢提供能量。

(2) 在批次反应中, 菌体对数生长阶段可脱色 55% , 为主要脱色阶段。

参考文献

- 1 李群. 木素降解菌 *Phanerochaete chrysosporium* 营养条件及其交互作用对选择性指数的影响. *天津轻工业学院学报*, 2001, (1): 1~ 6
- 2 Khadar Valli, Michael H Gold. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by the lignin-degrading fungus *phanerochaete chrysosporium*. *Journal of bacteriology*, 1991, 173(1): 345~ 351
- 3 Diane Dietrich. Degradation of 4, 4'-dichlorobiphenyl, 3, 3', 4, 4'-tetrachlorobiphenyl, and 2, 2', 4, 4', 5, 5'-Hexachlorobiphenyl by the White rot fungus *phanerochaete chrysosporium*. *Applied and environmental microbiology*, 1995, 61 (11): 3904~ 3909
- 4 R Wang. Decolorization and dechlorination of organics in pulp bleach plant effluents by photo-oxidation processes. In: Seventh International Symposium on Wood and Pulp Chemistry Proceedings, Vol Two, Beijing, P. R. China, May 25-28, 1993: 942~ 950
- 5 国家环保局编. 水和废水检测分析方法 第2版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989

责任编辑: 滕华妹 (收到修改稿日期: 2001-01-15)