

文章编号:1672-058X(2012)10-0073-06

二氧化钛光催化剂载体研究进展*

刘海涛^{1,2}, 边际^{1,2}, 董帆^{1,2}, 傅敏^{1,2}

(1. 重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067;

2. 重庆工商大学 催化理论与应用技术市级重点实验室, 重庆 400067)

摘要: 纳米 TiO₂ 是理想的光催化材料; 综述了用溶胶凝胶法将 TiO₂ 负载于不同载体后的孔隙大小、催化活性、重复使用效率; 重点介绍了各类载体、负载型 TiO₂ 的研究现状, 分析目前负载型 TiO₂ 存在的问题以及所面临的难题。

关键词: 载体; 纳米 TiO₂; 光催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O643.31

文献标志码: A

半导体多相光催化技术是一种新的污染治理技术。其中纳米 TiO₂ 因其能利用太阳光中含有的紫外光作激发光源或经处理可以在采用可见光光源做激发光源, 产生氧化能力极强的表面光生空穴^[1], 从而具有很强的氧化还原能力, 具有极高的催化活性、很好的热稳定性、较强的耐腐蚀性, 且无毒无害、无二次污染等特征, 成为科研工作者研究和开发纳米光催化剂中最主要的一种催化剂。它是一种新型无机功能材料, 可应用于废水处理、空气净化、去污、除雾以及抗菌方面。近 30 年来, 纳米二氧化钛的光催化技术日益成为国内外研究的热点, 但由于纳米二氧化钛的粒径极小, 在废水、废气处理中存在着容易流失、回收困难、易聚集等缺点, 使光催化剂在应用起来困难, 因此, 研究负载型的光催化剂有助解决这类问题。有研究表明, 由于不同载体的表面具有不同的空隙结构^[2-5]、官能团以及所带电荷等, 载体的选择对 TiO₂ 的光催化性能有较大的影响。现对近几年来不同材料采用溶胶凝胶法负载纳米 TiO₂ 复合光催化剂在污水处理以及气相污染物处理中的研究及应用进行介绍。

1 载体

载体是活性组分起承载作用的物质, 多数情况下, 载体和活性组分之间具有相互作用, 有的情况下载体还直接具有催化作用。载体的组成、比表面积、孔径分布、表面酸碱性等性质会直接影响到催化剂的催化活性。这些载体都具有明显的特征, 含有丰富的大、中、微孔以及纳米孔隙结构。载体的功能有:

(1) 能固定催化剂, 防止催化剂流失、有利于催化剂回收和催化剂的再生使用, 从而提高催化剂的利用率。

收稿日期: 2012-03-15; 修回日期: 2012-04-10.

* 基金项目: 国家自然科学基金(51108487), 国家高新技术发展(863)计划课题(2010AA064905), 重庆市高等学校青年骨干教师计划(2011年).

作者简介: 刘海涛(1987-), 女, 湖南娄底人, 硕士研究生, 从事环境光催化研究.

(2) 减小载体大、中孔的孔径,调整催化剂的比表面积,抑制部分催化剂晶型的转变,且提高载体的热稳定性。

(3) 载体本身的吸附性能能为催化剂提供催化环境,而催化剂的氧化还原作用是污染物降解,在提高催化剂催化活性的同时,实现了载体的再生。

(4) 由于催化剂在载体上成膜,提高了对光源的利用。

(5) 将催化剂固定于载体,有利于制备生成各种形状的催化反应器,使催化剂获得一定的机械强度并能节约活性组分用量。

2 溶胶 - 凝胶法^[6]

溶胶 - 凝胶法是目前最常见的 TiO_2 催化剂固定方法。它是以无机盐类(如 TiCl_4)或是钛酸酯类[如: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$]和无水乙醇为原料,加入少量水及不同种类的酸或有机聚合添加剂,经搅拌、陈化制成稳定的 TiO_2 溶胶,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右或自然状态陈化一定时间形成凝胶。然后用经预处理后的载体基片经浸渍后以一定的速度提拉,或将载体基片固定在转盘上以一定速度旋转,或用喷涂溶胶于载体上,最后将其于一定条件下焙烧,从而在载体表面就形成 TiO_2 膜。工艺简单、制备条件温和、过程容易控制、重复性好、膜厚可控、而且通过调整原料比和制备工艺参数获得狭窄粒径、纳米粒径尺寸的涂层,容易改变载体表面结构,引入微量元素掺杂改性。但是原料成本高,凝胶之间烧结性差,该法获得的无机膜,其质量叫差,容易开裂和出现皱褶。

3 各类载体负载 TiO_2 的研究现状

3.1 活性炭

活性炭是一种黑色固体,有粉状、粒状或者丸状的无定形多孔的碳,除了主要的碳元素外,还含有少量的氧、氢、硫、氮、氯。具有较大的比表面积($500 \sim 1\ 000\ \text{g/mL}$),具有很强的吸附性能,在其表面可吸附气体、液体或者胶态固体,吸附物质的质量可接进其活性炭本身重量。其吸附作用有选择性,非极性物质较极性物质易于吸附。光催化剂以活性炭为载体,目前是研究最多的,多数采用溶胶 - 凝胶法将光催化剂负载于活性炭上。由于活性炭发达的孔隙结构以及其巨大的比表面积,可为负载于表面的光催化剂提供高浓度有机污染物的催化环境。活性炭的种类繁多,不同种类的活性炭作为光催化剂的载体产生不同的处理效果。崔丹丹等^[7,8]用磷酸活化法制备了一系列不同孔径和比表面积的竹活性炭,同时采用溶胶 - 凝胶法制备了负载型二氧化钛光催化剂,并用其处理水溶液中的甲醛,得出在浸渍比为 $3:1$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,活化温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$,活化时间为 $40\ \text{min}$ 得到的活性炭比表面积较大、微孔较多,平均孔径为 $2 \sim 3\ \text{nm}$ 的竹活性炭形成的负载型催化剂活性最高,对甲醛去除率达 99.64% 。卢新成等^[9]用溶胶 - 凝胶法将 TiO_2 负载于不同孔径和比表面积的颗粒经磷酸活化后的活性炭^[10-12]上,经过一些表征手段以及对气态甲苯的降解研究,了解到比表面积大、大中孔丰富的活性炭有利于 TiO_2 的负载,负载后比表面积、孔径都有减少;活性炭与的联用,减少了纳米 TiO_2 的团聚,减少其粒径;增大比表面积、孔径,负载适量的 TiO_2/AC 光催化剂的光催化活性,对甲苯降解率最高可达 97% ,失活时间可达 $11\ \text{h}$ 。

3.2 硅胶

硅胶的化学组成 $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,由 Si-O 四面体相互连结构成骨架结构,骨架中的空间即为硅胶的空隙,结构水以羟基的形式与硅原子连接覆盖与硅胶表面。由此可知硅胶是一种多孔物质,表面带弱酸性,本身对某些反应有催化效应。近年,研究者用将 TiO_2 负载在硅胶上,能提高催化剂的催化活性。杨学灵等^[13]采用超声技术蒸发诱导 TiO_2 分子自组装成纳米、高度有序的多层膜,通过一系列表征手段得知, TiO_2 - SiO_2 较单一的载体硅胶表面光滑; TiO_2 与 SiO_2 之间发生键合作用;800 °C 时开始出金钱红石型,可知 TiO_2 - SiO_2 热稳定性好。可见与硅胶的复合抑制了晶型的转变。邓培昌等^[14]采用通过简单的水热法,一步完成以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为钛源,NaCl 为氯源投加量为 15% 制备了具有高催化活性的硅胶负载氯掺杂二氧化钛光催化剂;750 °C 焙烧 2 h, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 与硅胶物质的量比为 3,并以苯酚为模拟有机污染物,测定了催化剂的光催化活性,探讨了多种制备条件对该催化剂光催化活性的影响,确定了最佳制备条件;催化剂中二氧化钛的晶相是锐钛矿,催化剂以较少的二氧化钛用量,却体现了高于 P_{25} 及高于同条件制备的氯掺杂二氧化钛的光催化活性。

3.3 氧化铝

氧化铝是一种白色固体,在迄今已知的 8 种氧化铝晶态中 γ 型氧化铝系比表面积、孔容和热稳定性较高的晶态^[15],作为工业用催化剂载体得到广泛的应用。汪龙眠等^[16]以氧化铝为载体负载二氧化钛制备光催化剂,发现采用溶胶-凝胶法,得到氢氧化铝凝胶,于 500 °C 下煅烧;再将氧化铝浸泡于钛酸丁酯的乙醇混合溶液中水解,450 °C 焙烧得样品,经分析,氧化铝上所负载的二氧化钛的量达到 62 mg/g(Al_2O_3) 时有较好的活水处理效果, TiO_2 颗粒在 Al_2O_3 表面上主要为锐钛矿型,大小介于微米与纳米级之间,同时在技术、经济上也具有较大优势,有较为广阔的工业化生产和规模化应用的前景。

3.4 多孔陶瓷

多孔陶瓷是一种常用的工业催化剂载体,其内部含有很多通道,这些通道有些是平行的,被分成薄壁的间隔。具有低膨胀性、比表面积大、隔热性好质量轻的优势。张育英等^[17]以钛酸丁酯为前驱体制成凝胶将多孔陶瓷球浸泡一定时间,风干燥 2 h 后,置于烘箱,在 60 °C 温度下经过 3 h 烘干,最后在空气气氛下以 10 °C /min 的速度升温至 500 °C,保持温度 4 h,即得到负载纳米 TiO_2 催化剂;经表征分析,已经负载了锐钛矿型纳米 TiO_2 。采用活性艳蓝染料作为降解物质,5 h 后已基本降解完全,说明所制备的负载型纳米 TiO_2 光催化剂具有较高的光催化活性。梁银华等^[18]以蜂窝陶瓷为载体,采用溶胶-凝胶法在蜂窝陶瓷结构表面负载了多层 TiO_2 光催化剂;由于该种蜂窝陶瓷的壁面孔隙结构非常发达,内部孔径主要集中在 4.3 μm 附近。这种结构使得蜂窝陶瓷具有丰富的比表面积,同时孔径分布也有利于光催化剂涂层的均匀负载,负载后 TiO_2 绝大部分能进入蜂窝陶瓷壁面的孔道并负载在孔道内的壁面上,却没有堵塞其原有孔隙结构, TiO_2 获得了极佳的附着分布状态和高比表面积。这种形态能够有效避免后续吸附降解有机物过程中 TiO_2 发生团聚,保持较高活性。

3.5 分子筛

分子筛具有巨大的表面积、可调节的孔径、高的热稳定性和水热稳定性^[19]。其可以提高催化剂的表面积和吸附能力,使其成为一种理想的载体。朱海斌^[20]等采用模板水热合成分子筛 KFI-6,然后取 1 g 的 KFI-6 分子筛加入到无水乙醇中,在磁力搅拌下逐滴加入一定量的钛酸正丁酯,加入一定量的 TiO_2 ,磁力搅拌 1 h,在得到的溶液中缓慢滴加一定量的蒸馏水,继续搅拌 2-3 h 使钛酸正丁酯水解完全,得到的试样离心分

离,水洗干燥,在 550 °C 焙烧 3 h。经表征表明,负载的 TiO_2 晶型为锐钛矿型,其粒径随负载量的增大而增大,表面积和孔体积随负载量的增加而减小, $\text{TiO}_2/\text{KTI-6}$ 对罗丹明 B 的光催化降解反应遵循一级反应动力学,其中 30% $\text{TiO}_2/\text{KTI-6}$ 的催化活性最高,取 0.01 g 的催化剂对 70 mL 的浓度为 20 mg/L 的罗丹明 B 在 25 min 的降解率达到 94.5% 明显高于纯 TiO_2 的降解率,且具有很好的重复使用率,重复 3 次其催化率仍达到 92.7%。

3.6 天然矿物类

天然矿物主要有硅藻土、天然浮石、高岭土和膨胀珍珠岩等。蛭石(VMT)是一种天然粘土矿物,属于 2:1 型层状硅酸盐结构,层间含有水分子和可交换性阳离子,结构中还存在大量的活性羟基基团、Lewis 酸等活性中心,因此具有较好的层间阳离子交换能力、膨胀能力、吸附能力等特点。孙颖等^[21]以蛭石为载体,采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 前驱体溶胶,与溶胀后的蛭石混合研磨,煅烧 2 h 得 TiO_2/VMT 复合材料,煅烧温度为 400 °C,负载量为 4.0 wt% 时,形成的 TiO_2/VMT 复合材料比表面积最大,在样品用量为 1 g/L,紫外灯功率 60 W,光照时间 20 min 条件下,降解 20 mg/L 的亚甲基蓝溶液,催化剂每次使用后用蒸馏水和工业酒精反复洗涤,80 °C 快速烘干,催化剂经过 3 次重复使用,对亚甲基蓝溶液降解率仍达 80.22%。井强山等^[22]用膨胀珍珠岩为载体,采用载体内溶胶-凝胶法制备了可漂浮于水面的负载 TiO_2 光催化剂,研究表明,经 550 °C 焙烧后的复合光催化剂处理罗丹明 B 时的催化活性最佳,催化剂表面存在锐钛矿相与金红石相混晶;在紫外光强为 167 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 光照 4 h 后,0.15 g 复合催化剂可使 30 mL 浓度为 15 mg/L 的罗丹明 B 的去除率达 95%。王程等^[23]选用累托石、高岭土为载体,采用溶胶-凝胶法制备了矿物负载纳米 TiO_2 光催化材料,研究显示,焙烧后,累托石层间有部分 TiO_2 粒子进入,而高岭土表面的 Si 与 TiO_2 粒子发生键合使其负载于高岭石表面;用制备的光催化材料处理含偶氮染料废水,其对偶氮染料废水的脱色率分别达到了 100% 和 84.65%。

3.7 室内装修材料

室内装修材料长期暴露于日光灯和太阳光下,这两种均为可见光,对进行改性可以使其利用可见光降解室内污染物。目前已有应用将室内所有暴露在光下的室内材料都附上 TiO_2 膜。常见负载的室内材料有室内装饰品、玻璃和地板等。王泽清等^[25]采用钛醇盐水解法与溶胶凝胶法,分别以氨水、尿素、三乙胺为氮源,制备了纳米 $\text{TiO}_2 - x\text{N}_x$ 光催化剂,采用喷涂和浸泡两种工艺将光催化剂负载于室内装饰品,并在模拟太阳光的照射下对室内污染物甲醛进行降解,分析结果表明,在烧结温度为 400 °C 时得到的 3 种 $\text{TiO}_2 - x\text{N}_x$ 是锐钛矿相,其中以尿素为氮源的 $\text{TiO}_2 - x\text{N}_x$ 温度达到 600 °C 时开始发生相转变,3 种 $\text{TiO}_2 - x\text{N}_x$ 在可见光区域的 400 ~ 550 nm 均出现新的吸收;以氨水、尿素和三乙胺为氮源制备的 $\text{TiO}_2 - x\text{N}_x$ 的掺氮量分别为 2.77%、0.29% 和 0.47%。以氨水为氮源制备的光催化剂,14 h 降解甲醛的效率达到了 95%;以三乙胺为氮源制备的光催化剂 7 h 降解甲醛的效率达到了 96%。因此,应用喷涂法在室内装饰品上负载光催化剂降解室内污染物具有很好的应用前景。A. R. Boccaccini^[26]等采用钛酸四丁酯为前驱体、硝酸为催化剂触媒以及乙醇和水为溶剂制备溶胶,将溶胶用刷子在横截面积为 1 cm^2 ,厚度为 1 cm 的蜂窝状玻璃上刷 5-15 层,然后在 200 °C 下烘 20 min 后继续在 450 °C 下烘干 1 h,经测定,在玻璃表面负载有 TiO_2 微球,降解有害物质较纯 TiO_2 高,且具有抗菌性。

4 结论与展望

将 TiO₂ 负载在载体上后,载体的空隙率其粒径随负载量的增大而增大,表面积和孔体积随负载量的增加而减小,载体有助于二氧化钛的催化活性的提高,两者之间是一种协同作用。但在实际应用中,经负载后的催化剂的催化活性降低,这是由于考虑到载体的实用性、经济性以及美观性,致使二氧化钛的负载应用有诸多考虑。现在有研究者开始采用超声波技术和微波技术制备 TiO₂ 膜,以得到更小的晶粒,具有明显的量子效应,较常规方法下制备的样品更加有催化活性。此外,对于负载型的 TiO₂ 的催化机理还是没有明确的定论。这就鼓励之后的研究者们,进一步开拓负载型 TiO₂ 的研究领域。

参考文献:

- [1] DONG F, WANG H Q, WU Z B. One step "green" synthetic approach for mesoporous C-doped TiO₂ with efficient visible light photocatalytic activity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(8): 723-725
- [2] DONG F, ZHAO W R, WU Z B, et al. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2009, 162(2-3): 763-760
- [3] DONG F, ZHAO W R, WU Z B. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure prepared by nano-confinement effect [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(6): 365-370
- [4] FU M, LI Y L, WU S W. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258, 87-91
- [5] DONG F, WANG H Q, WU Z B, et al. The dramatic enhancement of photocatalytic activity and photochemical stability of N-doped TiO₂ nanocrystals by Fe³⁺/Fe²⁺ surface modification [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 200-208
- [6] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [7] 崔丹丹, 蒋剑春, 孙康, 等. 负载二氧化钛竹活性炭的制备及其性能研究 [J]. *生物质化学工程*, 2011, 45(1): 29-31
- [8] 崔丹丹, 蒋剑春, 孙康, 等. 竹活性炭比表面积及其孔径对 TiO₂/BAC 光催化降解甲醛性能的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(4): 2113-2115, 2119
- [9] 卢新成, 蒋剑春, 孙康, 等. 活性炭比表面积、孔径对 TiO₂/AC 光催化性能的影响 [J]. *林产化学与工业*, 2011, 30(6): 29-34
- [10] 邓先伦, 蒋剑春, 应浩, 等. 竹炭制活性炭的研究 [J]. *林产化工通讯*, 2004, 38(5): 27 - 29
- [11] 王志高, 蒋剑春, 邓先伦, 等. 磷酸法竹质颗粒活性炭的制备研究 [J]. *林产化学与工业*, 2007, 27(2): 36 - 40
- [12] 陈孝云, 刘守新, 陈曦, 等. TiO₂/wAC 复合光催化剂的酸催化水解合成及表征 [J]. *物理化学学报*, 2006, 22(5): 517- 522
- [13] 杨学灵, 徐悦华. 超声辅助分子自组装法合成硅胶负载 TiO₂ 光催化剂 [J]. *技术与装备*, 2010(4): 52-53
- [14] 邓培昌, 胡杰珍, 王海增. 硅胶负载氯掺杂二氧化钛光催化剂的水热制备与光催化活性评价 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(4): 915-920
- [15] 董维阳, 王文详. 活性氧化铝的制备与研究 [J]. *河南化工*, 2001, 12(4): 14- 17
- [16] 汪龙眠, 黄涛, 黄凌涛. 氧化铝负载二氧化钛催化剂的制备与光催化降解 COD 性能试验 [J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2008, 37(1): 29-31
- [17] 张育英, 石可瑜, 陈鸿健, 等. 多孔陶瓷球负载纳米晶粒二氧化钛光催化剂的制备及光催化活性 [J]. *城市环境与城市生态*, 2006, 19(5): 18-19
- [18] 梁华银, 王竹梅, 罗民华. 蜂窝陶瓷负载 TiO₂ 降解甲基橙试验研究 [J]. *陶瓷学报*, 2011, 32(2): 235-238
- [19] ARONSON B J, BLANFORD C, FSTEIN A. Solution-phase Grafting of Titanium Dioxide onto the Pore Surface of Mesoporous

Silicates Synthesis and Structural Characterization[J]. Chemistry of Materials, 1997(9):2842-2849

- [20] 朱海斌,贾维龙,陈鑫,等. KIT-6 分子筛负载 TiO_2 对罗丹明 B 光催化降解性能研究 [J]. 山西大学学报:自然科学版, 2011,34(2):290-295
- [21] 孙颖,刘浪,贾殿赠,等. 蛭石负载 TiO_2 光催化剂的制备与性能 [J]. 无机化学学报,2011,27(1):40-46
- [22] 井强山,方林霞. TiO_2 /膨胀珍珠岩漂浮型光催化剂制备、表征及其活性研究[J]. 非金属矿,2008,31(1):59-61
- [23] 王程,龚文琪,李艳,等. 矿物负载纳米 TiO_2 光催化材料的制备及其在偶氮染料废水处理中的应用 [J]. 材料科学与工程学报,2008,26(1):129-133
- [24] 王泽清,郭薇,辛钢,等. 室内装饰品负载氮掺杂氧化钛的光催化性能 [J]. 环境工程学报,2011,5(6):1335-1340
- [25] BOCCACCINI A R, ROSSETTI M, ROETHER J A. Development of Titania Coatings on Glass Foams [J]. Construction and Building Materials, 2009,23:2554-2558

Research Progress in Photo-catalytic Carrier with TiO_2

LIU Hai-tao^{1,2}, BIAN Ji^{1,2}, DONG Fan^{1,2}, FU Min^{1,2}

(1. School of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China;

2. Municipal Key Laboratory for Catalytic Theory and Applied Technology, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Nano- TiO_2 is an ideal photocatalytic material. This paper reviews pore size, catalytic activity and recycling efficiency of TiO_2 immobilized with different carriers by sol-gel method, emphatically introduces the status quo of the research on all kinds of carriers and loaded TiO_2 and analyzes the problems faced by loaded TiO_2 currently.

Key words: carrier; nano- TiO_2 ; photo-catalysis; sol-gel method

责任编辑:田 静