

文章编号:1672-058X(2009)02-0105-04

负载型二氧化钛光催化剂的研究进展*

李小红, 郑旭煦**, 侯苛山

(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要:综述了负载型二氧化钛(TiO_2)光催化剂载体的作用、类型及负载技术,分析了影响负载型 TiO_2 光催化活性的因素,探讨了其在实际应用中存在的问题,指出了寻找优质载体和负载型方法,提高负载型光催化剂的牢固性和可重复性,设计制造可连续使用的高效光催化反应器等将是继续研究的方向。

关键词:二氧化钛;负载;光催化

中图分类号:O 644

文献标识码:A

纳米二氧化钛光催化氧化法具有氧化能力强、降解彻底、无二次污染等优点,成为最引人注目的废水处理方法之一^[1]。最早研究的纳米 TiO_2 悬浮体系,因其难于分离、回收而限制了实际应用。克服这一缺点的有效方法是制备负载型光催化剂。与单一 TiO_2 体系相比,负载的 TiO_2 体系液固分离较为容易,可回收并重复使用,因此负载型 TiO_2 光催化剂成为人们研究的热点,寻找合适的催化剂载体及开发有效的负载工艺是实现 TiO_2 光催化剂工业应用的关键。

1 TiO_2 光催化剂的载体

1.1 载体的主要作用^[2]

载体可将 TiO_2 固定,克服了悬浮相 TiO_2 粉末易流失、分离回收难的缺点;用载体将 TiO_2 固定,便于对催化剂进行表面修饰并制成各种形状的光催化反应器;将 TiO_2 负载于载体表面,能够避免悬浮相中 TiO_2 的团聚,增加了比表面积,从而提高了 TiO_2 的利用率;有些载体可成为电子的俘获中心,有利于电子-空穴对的分离,有些载体具有吸附性能,可增加对反应物的吸附,提高 TiO_2 的光催化活性;将 TiO_2 制成薄膜后,不存在催化剂粒子间的遮蔽问题,提高了光源的利用率。

1.2 载体的选择

光催化是靠光和催化剂的结合来发挥催化作用的,只有激活的催化剂才具有光催化效果,所以用于光催化的载体不同于一般的催化剂载体。良好的光催化剂载体应具有的特点是:良好的透光性、在不影响 TiO_2 光催化活性的前提下与 TiO_2 颗粒间具有较强的结合力、比表面积大、对被降解的污染物有较强的吸附性、易于固-液分离、有利于固-液传质及化学惰性^[3]。在选择载体时必须综合考虑各方面的因素,如光效率,光催化活性,催化剂负载的牢固性、价格等。

1.3 载体的类型

目前,常用的二氧化钛光催化剂载体主要有玻璃类、陶瓷类、吸附剂类和金属类等。

收稿日期:2008-11-18;修回日期:2008-12-10。

* 基金项目:重庆工商大学研究生创新型项目(YJSCX2008-02)。

作者简介:李小红(1983-),女,河南焦作人,硕士研究生,从事水污染控制理论与技术的研究。

** 通讯作者:郑旭煦(1964-),博士,教授,硕士生导师,从事光催化剂及其应用研究,Email: xuxuzheng@ctbu.edu.cn。

1.3.1 玻璃类

由于玻璃廉价易得,对光具有良好的透过性,而且便于设计成各种形状的光反应器,故大多数研究都选用其作为载体。玻璃类载体有玻璃片、玻璃纤维网或布、空心玻璃微球、玻璃螺旋管、玻璃筒等。

Silvia Gelover^[4]报道了玻璃柱负载 TiO_2 的催化能力几乎可以与 P-25 相媲美。Chen 等^[5]以空心玻璃微珠为载体制备了负载型 TiO_2-xN_x 光催化剂。研究表明, $\text{TiO}_2-x\text{N}_x/\text{beads}$ 催化剂在氨气气氛下 650 °C 焙烧 5 h 后,光催化活性最好。与 TiO_2 相比, TiO_2-xN_x 的光吸收波长约红移 60 nm,光的吸收强度也增加。在可见光照射下, $\text{TiO}_2-x\text{N}_x/\text{beads}$ 比 $\text{TiO}_2/\text{beads}$ 的光催化活性更高。这种材料的密度小于 1.0 g/cm³,它可以漂浮在水面上,便于回收和重新利用,且能更充分地利用太阳光。

但是玻璃表面十分光滑,对 TiO_2 的附着性能相对较差,在其表面负载透光性好,附着牢固、均一,光催化活性高的 TiO_2 需较先进的工艺。

1.3.2 陶瓷类

陶瓷类是一种多孔性物质,对超细颗粒的 TiO_2 具有良好的附着性,耐酸碱性和耐高温性较好,故也常被选作载体。陶瓷类载体有 Al_2O_3 陶瓷片、硅铝陶瓷空心微球、蜂窝状陶瓷柱、陶瓷纸等。

制备此类材料负载 TiO_2 可通过加热或用偶联剂偶联来实现。由于加工简便、经济实用,被众多光催化剂研制公司所采用。如日本投放市场的就有将纳米 TiO_2 用硅偶联剂偶联在空心硅铝陶瓷微球上,制成能重复使用、漂浮在水面的 TiO_2 光催化剂,可降解漂浮于水面的油污。为方便用户水处理操作,将纳米 TiO_2 通过焙烧负载于陶瓷颗粒上做成流动反应床和负载于陶瓷球载体上做成固定反应床^[3],都取得了不错的效果。贺飞等^[6]采用溶胶-凝胶法在自制的陶瓷釉体表面制得粒径大小为 40~100 nm 的 TiO_2 晶粒。它紧密结合,形成透明均一的 TiO_2 光催化薄膜型自洁功能陶瓷,具有超级亲水性和去污功能。

1.3.3 吸附剂类

吸附剂类载体可以将有机物吸附到 TiO_2 颗粒周围,增加界面浓度以及避免中间产物挥发或游离,从而加快反应速度,或其本身参与光催化反应,从而显著提高 TiO_2 光催化能力^[7],是使用最为广泛的一类载体。目前常被用作 TiO_2 载体的有硅胶、沸石、活性炭等。

Zhe O^[8]用化学气相沉积法在硅胶上负载 TiO_2 薄膜,结果表明 TiO_2 粒子几乎全部分布在硅胶的外表面,并且稳定性好。陈孝云等^[9]采用酸催化水解法在粉状活性炭(AC)表面合成 TiO_2 前驱体,在 NH_3/N_2 气氛中程序升温处理制得 N 掺杂 $\text{TiO}_2-x\text{N}_y/\text{AC}$ (TON/AC)光催化剂。研究结果表明,N 以阴离子形式进入 TiO_2 体相并置换晶格中的 O,适量 N 掺杂的 TON/AC 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性。N 掺杂在 TiO_2 表面生成 Ti-O-N 键,形成新的能级结构,使催化剂的吸收红移至 450~550 nm,诱发 TiO_2 可见光催化活性。AC 负载可降低 TiO_2 团聚体的尺寸,增加催化剂比表面积,为光催化降解提供高浓度环境,从而提高光催化效率。同时还可改善催化剂分离性能,提高催化剂使用寿命。

使用吸附剂类载体常遇到的问题是:该类材料本身常呈小颗粒状,在溶液中直接使用仍需以悬浮体系进行,反应后仍存在滤除光催化剂的不便,一些研究者尝试将负载后的光催化剂负载到其他片状基体上,以解决这一问题。

1.3.4 金属类

金属由于价格昂贵,负载困难而使用较少。目前使用的金属载体主要有不锈钢、泡沫镍、钛片等。Kow^[10]以金属为载体,用具有光稳定性的氟树脂作粘结剂固定 TiO_2 粒子,对其结构进行检测,发现 TiO_2 分布在金属载体的表面并保持原来的锐钛矿型。用它来光催化降解 4-氯苯酚表现了很好的稳定性,其光催化活性略低于悬浮态 TiO_2 。张宗权等^[11]以不锈钢箔片为载体,用溅射法制备了 TiO_2 薄膜。“弯曲法”测试表明膜基结合力强,对气相甲醛的降解试验表明,制备的 TiO_2 薄膜具有较好的光催化活性。丁震等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了 3 种掺杂金属离子的纳米 TiO_2 光催化剂,并将其负载于泡沫镍板上。实验结果表明:该 TiO_2 催化剂具有良好的锐钛矿型结构,其晶型完整,在载体表面负载的 TiO_2 薄膜均匀、结实、透明;掺 La^{3+} 的 TiO_2 对甲醛和 VOCs 的降解率最高,最佳掺杂比例为 1.5%。

1.3.5 其他

用于 TiO_2 光催化剂的载体还有阳离子交换剂类、高分子聚合物、柔性网状材料等。但 TiO_2 负载后,有

的光催化活性较负载前有不同程度的降低,因此寻求既能实现催化剂固载化,又能保持原来光催化活性的载体是其研究的方向。

2 TiO₂ 光催化剂的负载技术

制备负载型 TiO₂ 光催化剂的方法有两种:一是先将 TiO₂ 的前驱体负载到载体上,然后再加热使前驱体转变为 TiO₂;二是将 TiO₂ 纳米粉通过各种方式直接负载到载体上。就固载牢度而言,通常情况下,第一种方法因为能形成化学键,形成的固载催化剂的结合强度要高于第二种。目前应用于 TiO₂ 的负载方法主要有粉体烧结法、液相沉积法和溶胶-凝胶法等。

2.1 粉体烧结法

将 TiO₂ 粉末分散在含有分散剂的水中形成悬浮液,将载体浸入其中并加以搅拌或用超声波分散,使载体表面负载上一定量的 TiO₂ 粉末,然后进行常温风干,在 100 °C 左右加热脱水或脱醇,而后进行焙烧^[13]。因为温度过高会导致 TiO₂ 由催化活性较高的锐钛矿型向活性较低的金红石型转化,所以焙烧温度不宜超过 500 °C。

此法的特点是:操作简单,可保持粉末良好的光催化性能。由于 TiO₂ 粉末与载体间是以范德华力结合,故牢固性较差,且分布不均匀,透光性较低。

2.2 液相沉积法(PLD)

PLD 法是利用水溶液中氟的金属配离子和金属氧化物之间的化学平衡反应,将金属氧化物沉积到浸渍在反应液中的载体上。特点是:在室温下不需要特殊的设备就可将 TiO₂ 沉积在比表面积较大、形状各异的载体上;膜厚和 TiO₂ 晶相可控制,但不易得到纯的 TiO₂ 膜。

Shigehito 等^[14]利用 1 mol/L 的 (NH₄)₂TiF₆ 和 H₃BO₃ 溶液进行反应,将载体浸渍在反应液中,保持溶液在 25 °C。经过一定的反应时间,将载体从反应液中取出,用蒸馏水洗涤,然后在室温下干燥,再进行焙烧,可得催化活性较高的锐钛矿型 TiO₂ 膜。宋功保等^[15]利用液相沉积法制备出不同类型(单覆层,多覆层)的 TiO₂-白云母纳米复合材料。该复合材料的 TiO₂ 颗粒直径在 20~60 nm 之间,且颗粒均匀,界限清晰,表面平整。

2.3 溶胶-凝胶法(Sol-gel)

Sol-gel 法一般以钛醇盐及无水乙醇为原料,加入少量水及不同的酸或添加剂经搅拌、陈化制成稳定的涂膜溶胶。再利用溶胶将 TiO₂ 附着在各种载体上。Sol-gel 的特点是:TiO₂ 膜与载体结合牢固,不易脱落;控制焙烧温度可得到所需晶相的 TiO₂ 膜;膜厚可控制^[16]。

Zhang 等^[17]以钛酸丁酯、乙酰丙酮、去离子水和 *n*-丙醇为原料,室温下制备 TiO₂ 溶胶,然后在溶胶中加入纳米碳黑粉末,超声波振荡 10 min,把处理好的铝片浸入溶胶中,然后取出,室温干燥后在 500 °C 焙烧 2 h,制备出 TiO₂ 薄膜,该膜在反应过程中表现出良好的稳定性和持久性。

2.4 其他方法

除了以上方法外,还有一些其他方法,如:化学气相沉积法、物理气相沉积法、电沉积法、溅射法、粘结剂法、离子交换法等。

3 影响负载型 TiO₂ 光催化活性的主要因素

影响负载型 TiO₂ 光催化活性的因素很多,主要因素有:①晶型:TiO₂ 有 3 种晶型,锐钛矿、金红石和板钛矿。通常认为锐钛矿是活性最高的一种晶型,其次是金红石型,而板钛矿和无定型 TiO₂ 没有明显的光催化活性^[18]。但最近的研究已经表明,由锐钛矿和金红石以适当比例组成的混晶通常比单一晶体的活性高。Bacsa 等^[19]人通过实验发现 100% 的锐钛矿与 100% 的金红石活性同样不高,而不同比例的两者的混合体却表现出比纯的锐钛矿或金红石更高的活性,尤以 30% 金红石和 70% 锐钛矿组成的混合晶型活性最高,由此

可见两种晶型的确具有一定的协同效应。② 膜厚:在一定厚度范围内,膜厚度的增加有利于增加膜的吸光效率、反应面积以及对反应物的吸附作用。但当膜太厚时,污染物的传质速度减小,光的衰减增加,膜容易脱落等缺点导致催化活性降低^[20,21]。③ 载体性质:载体不同会直接影响到负载的 TiO₂ 的分散性,以及两者之间结合的牢固程度等。崔高峰等^[22]对 TiO₂ 负载在不同基材上时的脱色活性进行了比较,结果表明,金属基质的负载型光催化膜的光催化活性要优于非金属及半导体基质的光催化膜活性。④ 负载方法:负载方法不同得到的 TiO₂ 的表面状态也不同。一般认为,表面积大、表面粗糙的 TiO₂ 膜对光催化反应是有利的。沈杭燕等^[23]在溶胶-凝胶法的基础上提出了粉末-溶胶法。结果表明,利用粉末-溶胶法制得的 TiO₂ 薄膜催化剂,其表面粗糙度增加,比表面积增大,缺陷增多,膜层变薄,活性优于溶胶-凝胶法制得的光催化剂。

4 展 望

负载型 TiO₂ 光催化剂在废水处理中具有良好的应用前景,但仍存在某些不足与缺点。如催化剂牢固性不够,量子产量较低,光催化效率不十分理想,要完全投入实际应用还需要做很多的工作。进一步研究的主要方向是:寻找优质的载体和负载方法,提高负载型光催化剂的牢固性和重复使用性;将 TiO₂ 的掺杂改性 with 负载相结合,研究既可以循环使用又能充分利用太阳能的催化剂,降低废水处理成本;定量研究各种因素对光催化反应速率的影响,提高降解效率;设计制造可连续使用的高效光催化反应器。

参考文献:

- [1] KIM T, LEE M, LEE S, et al. Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 47(5): 171 - 177
- [2] 马保军, 赵中一, 林克英. TiO₂ 光催化剂固定化技术及光催化反应器研究 [J]. *环境科学与技术*, 2003, 26(6): 87 - 89
- [3] 廖振华, 陈建军, 姚可夫, 等. 纳米 TiO₂ 光催化剂负载化的研究进展 [J]. *无机材料学报*, 2004, 19(1): 17 - 24
- [4] SILVIA G, PEDRO M, ANTONIO J, et al. Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination [J]. *J Photochem and Photobio*, 2004, 165(1-3): 241 - 246
- [5] CHEN S, LIU X, LIU Y, et al. The preparation of nitrogen-doped TiO_{2-x}N_x photocatalyst coated on hollow glass microbeads [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 3077 - 3082
- [6] 贺飞, 唐怀军. 二氧化钛光催化自洁功能陶瓷的研制 [J]. *武汉大学学报:理学版*, 2001, 47(4): 419 - 424
- [7] 宋绵新, 周天亮, 王峰. TiO₂ 光催化剂改性掺杂与负载技术研究进展 [J]. *材料导报*, 2006, 20(8): 16 - 20
- [8] ZHE O, JIN H. Novel silica gel supported TiO₂ photocatalyst synthesized by CVD method [J]. *Langmuir*, 2000, 16(15): 6216 - 6222
- [9] 陈孝云, 刘守新, 张显权. 活性炭负载 N 掺杂可见光型 TiO_{2-x}N_x/AC 光催化剂的制备及性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2008, 23(3): 464 - 470
- [10] KOW W. Preparation and photocatalytic activity of metal-supported resin-bonded titania [J]. *J Environ Sci Health Part A: Toxic/Hazard Subst Environ*, 2000, A35(3): 419 - 443
- [11] 张宗权, 杨宗立, 袁胜利, 等. 不锈钢负载纳米 TiO₂ 光催化膜制备及对气相甲醛降解特性研究 [J]. *机械工程材料*, 2004, 28(4): 39 - 41, 70
- [12] 丁震, 冯小刚, 陈晓东, 等. 金属泡沫镍负载纳米 TiO₂ 光催化降解甲醛和 VOCs [J]. *环境科学*, 2006, 27(9): 1814 - 1819
- [13] 崔爱莉, 王亭杰, 何红, 等. 超细二氧化钛粉末在水溶液中的分散 [J]. *过程工程学报*, 2001, 1(1): 99 - 101
- [14] SHIGEHITO D, YOSHIFUMI A, OSAMU H, et al. Titanium (IV) oxide thin films prepared from aqueous solution [J]. *Chem Lett*, 1996, 6(5): 433 - 434
- [15] 宋功保, 彭同江, 万朴, 等. TiO₂-白云母纳米复合材料的制备及其表面化学特征 [J]. *矿物学报*, 2002, 22(1): 1 - 8
- [16] 颜秀茹, 李晓红, 宋宽秀, 等. 固定相 TiO₂ 催化剂及其反应器研究进展 [J]. *化工进展*, 2000(2): 12 - 14
- [17] ZHANG P Y, LIANG F Y, YU G, et al. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV [J]. *Jphotochem and photobio A: Chemistry*, 2003, 156(1-3): 189
- [18] TANAKA K, CAPULE M F, HISANAGA T. Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action [J]. *Chem Phys Lett*, 1991, 187(1-2): 73 - 76

(下转第 131 页)

Research progress in theoretical research and application of bioflocculants

AO Li – xin, SHAO Cheng – bin, LU Hui, CHEN Wen – feng

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Flocculating method is an economical and convenient water treatment method to improve water quality at home and abroad and flocculants is the core of flocculating method. The research into flocculating theory provides safety for flocculants products. Comparing with traditional flocculants, the bioflocculant has the advantage of safety and without secondary pollution. This paper introduces research situation of bioflocculants and makes expectation for its development trends.

Key words: flocculating method; flocculating theory; bioflocculants

责任编辑:田 静

(上接第 108 页)

- [19] BACSA R, KIWI I. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid [J]. Appl Catal. B: Environ, 1998, 16(1): 19-29
- [20] CHANG H T, WU N M, ZHU F Q, A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst [J]. Wat Res, 2000, 34: 407-416
- [21] DING Z, HU X J, YUE P L, et al. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition [J]. Catal Today, 2001, 68: 173-181
- [22] 崔高峰, 王亚娟. TiO₂ 在不同基质上光催化活性的比较 [J]. 工业水处理, 2001, 21: 26-27
- [23] 沈杭燕, 张晋霞, 唐新硕. TiO₂ 膜光催化剂的改进及表征 [J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 497-500

Development of supported TiO₂ photocatalyst

LI Xiao – hong, ZHENG Xu – xu, HOU Ke – shan

(School of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The effects and types of the supports and immobilization methods of the supported TiO₂ photocatalyst are reviewed. The influencing factors on the photocatalytic activity of the supported TiO₂ are discussed. The problems in practical application and the developing trends of the supported TiO₂ have also been pointed out briefly. The methods for looking for excellent carriers are put forward. Continuing research direction is to raise durable property and repetition, and to design high-efficiency photocatalysis reactor.

Key words: TiO₂; support; photocatalysis

责任编辑:李翠薇