

TiO₂ 陶瓷光催化剂制备与催化活性*

胡春, 王怡中(中国科学院生态环境研究中心国家重点环境水化学室, 北京 100085, E-mail: huchun@mail.rcees.ac.cn)

摘要: 利用溶胶凝胶的方法制备具有不同比表面和孔大小的氧化钛陶瓷, 形成高活性氧化钛的最佳合成路线为: $H^+/TiO_2 \sim 1$, 胶体溶液在敞口烧杯中于 85~95℃ 下加热 12h, 在室温和一定湿度下形成半透明的干胶, 500℃ 下煅烧干胶 5h. 以甲基橙为模型化合物, 通过它在高压汞灯下的脱色评价氧化钛催化剂的光效率. 20mg/L 的甲基橙经光照的氧化钛 2h 的催化, 脱色率达到 55.6%. 最佳催化剂的活性随着反应时间趋于平衡.

关键词: 溶胶凝胶, 多孔氧化钛颗粒, 光催化.

中图分类号: 703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)03-0071-03

Preparation of Titania Ceramics Photocatalyst for Destruction of Contaminants*

Hu Chun, Wang Yizhong(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China E-mail: huchun@mail.rcees.ac.cn)

Abstract A variety of porous titania ceramics with different specific area and pore size was prepared by sol-gel techniques. The high active photocatalyst was obtained by the following conditions. The suitable range of acidity was $H^+/TiO_2 \sim 1$, colloidal solution in an open beaker was heated in air at 85~95℃ for 12h, and then forming a stable sols, the later, a transparent xerogel titania occurred in room temperature and given humidity, finally, the xerogel titania was calcined in air at 500℃ for 5h. The photocatalytic efficiency of titania ceramics was evaluated by the photodegradation of methyl orange under high-pressure mercury lamp irradiation. 55.6% decolorization conversion of methyl orange was got by titania ceramics photocatalysis for 2h. Photoactivity of titania gradually changed steady with reaction time.

Keywords: sol-gel, porous titania, photocatalyst.

多相光催化氧化对于处理生物难降解的工业废水具有较大的优势. 已证明多数有毒有机污染物被光催化降解为无毒的化合物^[1-4]. 利用太阳能的氧化钛光催化方法是有前途的水处理技术. 污染物在氧化钛悬浆体系的光降解已被广泛的研究. 但是, 氧化钛粉末与水的分离很困难, 而且费用很高. 对于可溶性超细粉末分离更加困难. Legrini 等提出这项技术的发展和和应用取决于氧化钛的固化和新型光反应器的研制^[5]. 已有一些研究者研究了氧化钛固化, 以多孔硅胶^[6]、光学纤维^[7,8]、玻璃^[9]等为载体, 通过化学键或物理粘结等方法, 形成键联型或负载

型氧化钛固定床.

本文对溶胶凝胶制备氧化钛方法进行初步探索, 目标是制得多孔氧化钛颗粒, 制成颗粒堆积反应器或氧化钛陶瓷膜反应器.

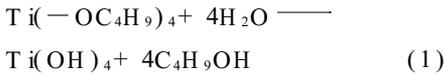
1 实验

1.1 多孔氧化钛陶瓷的制备

具有一定浓度的钛酸四丁酯的乙醇溶液在

* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by the National Natural Science Foundation of China): 29637010, 59878051
作者简介: 胡春(1966~), 女, 在读博士生, 助研, 从事多相光催化的研究.
收稿日期: 1999-09-28

室温下水解, 即:



通过加入适量的硝酸水溶液, 氢氧化钛沉淀被分散, 形成胶体溶液. 然后采用如下几种方法制成溶胶到干胶: (a) 胶体溶液在敞口烧杯中于 85~95℃ 下加热 12h, 冷却至室温, 得到稳定的溶胶. 在室温和一定湿度下, 经数天形成半透明的干胶. (b) 胶体溶液在密封的烧杯中于 85~95℃ 下加热 12h, 冷却至室温, 得到稳定的溶胶. 在室温和一定湿度下, 经数天形成半透明的干胶. (c) 胶体溶液在敞口烧杯中于室温下自然反应 3d 形成稳定的溶胶. 然后以溶胶与水的比为 1:40 混合溶液经渗透膜(截流分子量 3500 的膜)过滤 4d, 最后过滤的出水 pH 为 2.44, 将滤过的溶胶在烘箱中蒸发掉水分形成干胶.

将上述方法制得的干胶经 500℃ 5h 的烧结, 得到固体颗粒氧化钛. 最后, 经研磨筛选出一定粒度的氧化钛用于光反应.

1.2 多孔氧化钛光催化效率

实验用的光反应器示意图见文献[10], 以高压汞灯为光源, 利用的波长为 330~450nm, 以甲基橙作为模型化合物, 研究催化剂的活性. 在所有反应中, 反应液体积 410ml, 起始浓度 20mg/L, 氧化钛浓度 2.44g/L (60 目~100 目、100 目~200 目粒度的氧化钛颗粒各占一半). 甲基橙的光催化脱色反应动力学近似为一级, 即: $\ln c_0/c = Kt$, 式中 c_0 为甲基橙初始浓度; c 为反应 t 时刻甲基橙浓度; K 为反应动力学常数. 催化剂的光效率由 K 表示.

2 结果与讨论

2.1 多孔氧化钛的物理性能

分别取相同粒度的 3 种条件下制得的氧化钛, 分析它们的比表面及孔大小. 根据比表面的数据, 分别确定 4m^2 表面积所需的不同氧化钛的量, 分别加入 100ml pH = 3.8 硫酸水溶液. 然后经 1h 超声, 立刻离心, 取上清液, 分别测 pH, 以表示氧化钛表面的酸碱性. 表 1 所示结果表明, 在室温条件下制得的氧化钛具有较大

的比表面积, 较小的孔尺寸, 表面显酸性. 在敞口烧杯中加热条件下制得的氧化钛比表面最小, 孔径最大, 表面酸性接近中性. 制备条件不同, 氧化钛表面具有不同的酸碱性. 图 1 是这 3 个样品 XRD 分析的结果. 在每一个样品中锐钛矿占主要成分, 还有部分金红石. 其中(a)条件下的氧化钛含锐钛矿的量较高.

表 1 不同氧化钛的物理性能

制备条件	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔大小/ \AA	表面酸性(pH)
(a)	28.021	92.029	6.24
(b)	34.936	68.760	4.67
(c)	56.172	49.769	5.14

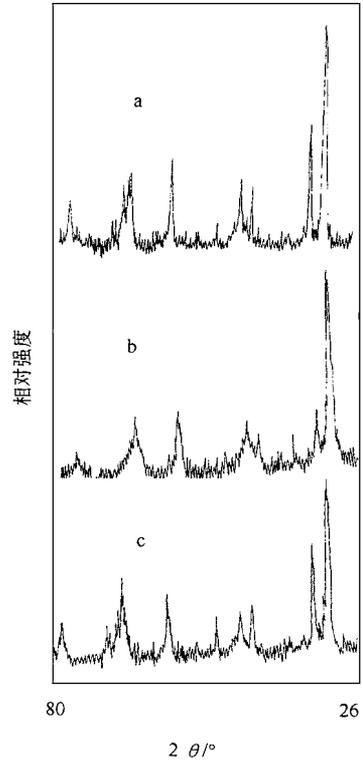


图 1 不同氧化钛 X 射线衍射谱图

2.2 不同条件制得氧化钛的光效率

实验结果如表 2 所示, (a) 条件制备的催化剂具有的催化效率是其它 2 种氧化钛的 10 倍, 可能主要是由于表面酸性的影响. 确定(a)为制备条件, 合成一系列的氧化钛陶瓷膜.

2.3 不同 H^+/Ti 值对氧化钛陶瓷膜催化性能的影响

氧化钛陶瓷膜形成的一个必要条件是先形

表 2 甲基橙的降解反应速率常数

解胶条件	$K/m \text{ in}^{-1}$
(a)	0.0046
(b)	0.0009
(c)	0.0011

成稳定的溶胶^[11], 而 H^+/Ti 值对溶胶的形成影响很大, 从而影响催化剂的活性. 当 H^+/Ti 在 0.1 ~ 1.0 之间, 能够形成稳定的溶胶. 小于 0.1 时, 氢氧化物沉淀不能被分散开, 水蒸发后形成粉末堆积的颗粒. 不同 H^+/Ti 条件下制备的氧化钛催化效率如图 2 所示, 显然, 当 H^+/Ti 为 0.08 时, 甲基橙的降解速率最低. 当 H^+/Ti 分别是 0.34, 0.4, 0.7 时, 甲基橙的降解速率变化不大. 在解胶过程中, 滴加酸的量可在 0.1 ~ 1.0 (H^+/Ti) 范围.

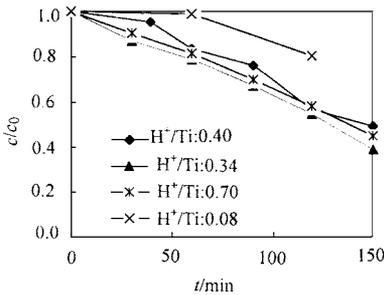


图 2 甲基橙在不同氧化钛光催化下降解

2.4 催化剂的寿命

选择活性较高的氧化钛, 对它进行重复利用 4 次, 试验有机物的反应对催化剂寿命的影响. 结果发现新制的催化剂活性较高, 回收的催化剂的活性有一个明显的锐减. 但是, 经第 1 次试用后, 该催化剂的活性变得稳定了, 结果如图

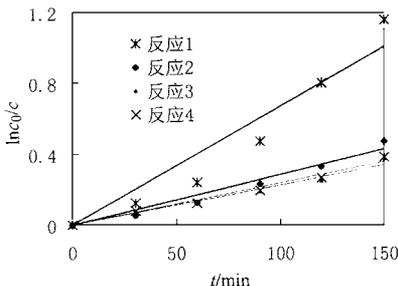


图 3 回收的催化剂对甲基橙的降解

3 所示. 很明显, 在反应 2, 3, 4 中, 甲基橙的脱色速率常数几乎相等. 说明新制的催化剂表面有一些活性位, 在光反应中被钝化之后变得稳定.

3 结论

初步探讨了溶胶凝胶制备多孔氧化钛陶瓷方法, 得到制备高催化活性氧化钛陶瓷的最佳工艺条件. 自制的氧化钛对甲基橙有较好脱色效果, 该催化剂经重复利用活性趋于稳定. 活性较高的氧化钛表面接近中性, 所以控制溶胶的 pH 很重要.

参考文献

- Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Envir. Sci Technol.*, 1991, **25**: 1523~ 1529.
- Rinucci L, Borgarello E, Minero C, Pelizzetti E. *Purification and Treatment of Water and Air*, Ontario, Canada: Elsevier Science Publisher, 1993. 585~ 594.
- 张桂兰, 全雯. 染料废水在旋转式光催化反应器中的降解研究. *环境科学*, 1999, **20**(3): 79~ 81.
- 陈士夫等. 玻璃纤维负载 TiO_2 光催化降解有机磷农药. *环境科学*, 1996, **17**(4): 33~ 35.
- Legrini E, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, **93**: 671~ 698.
- 王怡中, 胡春. 有机物多相光催化降解反应中催化剂固定化技术研究. *环境科学*, 1998, **19**(4): 40~ 42.
- Peill N J, Hoffmann M R. Development and optimization of a TiO_2 -coated fiber optic cable reactor; photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Envir. Sci Technol.*, 1995, **29**(12): 2974~ 2981.
- Peill N J, Hoffmann M R. Chemical and physical characterization of a TiO_2 -coated fiber optic cable reactor. *Envir. Sci Technol.*, 1996, **30**(9): 2806~ 2812.
- Hussain A F E, Serpone N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. photocatalytic degradation of chlorinated phenol in aerated aqueous solution over TiO_2 supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 5726~ 5731.
- 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究. *环境科学学报*, 1995, **15**: 471~ 479.
- Anderson M A, Glesslmann M J, Xu Q Y. Titania and alumina ceramic membranes. *J. Membr. Sci.*, 1988, **39**: 243~ 258.