

碳黑改性 TiO_2 薄膜光催化剂的结构性质

陈中颖, 余刚, 张彭义, 蒋展鹏(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, E-mail: chenzhy97@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要:通过碳黑掺杂制备了改性的 TiO_2 薄膜光催化剂(CB-TiO_2), 并采用液氮吸附、X 射线衍射(XRD)和紫外-可见光漫反射光谱(DRS)对催化剂的比表面积、物相、晶粒度和最大激发波长等结构性质进行了表征。结果表明, CB-TiO_2 的吸附性能大大改善, 不同热处理温度下, BET 比表面积增加 50%~80%; 同时碳黑掺杂能够减小催化剂的晶粒尺度, 使相变温度降低。相应的光催化降解试验也表明, 碳黑改性 TiO_2 的活性大大提高, 其一级反应速率常数为普通 TiO_2 的 1.5 倍。

关键词:光催化氧化; TiO_2 薄膜; 碳黑改性; 比表面积; XRD; DRS

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0055

Structural Properties of TiO_2 Thin Film Modified by Carbon Black

Chen Zhongying, Yu Gang, Zhang Pengyi, Jiang Zhanpeng (State Key Joint Lab of Environment Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Sci. & Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084, China E-mail: chenzhy97@mails.tsinghua.edu.cn)

Abstract: TiO_2 photocatalytic film(CB-TiO_2) modified by doping carbon black was prepared, and the some structural properties, such as specific surface area, phase, crystal grain size and excitation wavelength were gave, through liquid nitrogen adsorption, X-ray diffraction(XRD) and diffuse reflection spectrum(DRS). The results indicated that adsorbability of CB-TiO_2 was greatly improved, BET specific surface area of which enhanced 50%~80% than that of TiO_2 , baked under 300 °C~500 °C. And CB modification reduced the crystal grain size, so the temperature of phase transformation was decreased. Corresponding, the photocatalytic activity of CB-TiO_2 also was greatly improved, the reaction rate of which was 1.5 times of that of TiO_2 .

Key words: photocatalytic oxidation; TiO_2 thin film; carbon black modification; specific surface area; XRD; DRS

光催化氧化技术具有很强的氧化能力, 在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^[7,8]。许多研究者通过改进反应器的设计^[9]或选择有吸附性的载体(如颗粒活性炭^[10])来改善传质条件, 但却很少有关于高吸附性催化剂制备方面的研究。笔者所在研究组通过掺杂高吸附性的碳黑对 TiO_2 薄膜光催化剂进行改性, 获得了较高的光催化活性。本文在以前研究的基础上通过考察催化剂的结构性质对碳黑改性的机理进行了探讨。

1 试验部分

1.1 试剂和材料

钛酸四丁酯为 C.P. 级; 浓硝酸、正丙醇为 A.R. 级; 碳黑(Carbon Black, CB)为 Degussa 公司提供的 Printex L6 导电碳黑; 光催化活性评价的模型为市售染料活性艳红 X-3B。

催化剂活性评价所用基材为 150 mm × 75 mm × 1.5 mm 的铝板; 结构性质表征所用基材为 75 mm × 38 mm × 0.18 mm 的铝箔。

1.2 薄膜的制备

催化剂薄膜的制备以溶胶-凝胶法为基础。

基金项目: 教育部跨世纪人才培养计划资助项目(1998); 国家自然科学基金青年基金项目(59908004)

作者简介: 陈中颖(1974~), 男, 博士生, 主要从事水处理技术开发研究。

收稿日期: 2001-02-16; 修订日期: 2001-06-01

先将一定量的正丙醇与钛酸四丁酯混合成溶液_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 TiO₂ 质量比为 0.90 %的涂覆液(CB-TiO₂).未改性 TiO₂ 涂覆液配制方法类似,只是不加碳黑.组成见表 1.

采用浸润提拉法涂覆.涂覆过的平板经室温干化后在不同温度下热处理 2 h.经多次涂覆与高温热处理,可以获得均匀、牢固且具有较高光催化活性的 TiO₂ 光催化剂薄膜.

表 1 涂覆液中各组分的配比

Table 1 Components of sol for coating film	
涂覆液组分	添加量
碳黑	23.5 mg
正丙醇	70 ml
钛酸四丁酯	10 ml
浓硝酸	1.0 ml
水	4.0 ml

1.3 测试分析

VU-vis 漫反射光谱(DRS)使用 SHIMADZU 公司 UV2100S 型紫外-可见分光光度计,以 BaSO₄ 为参比测定.

比表面积使用 QUANTASORB 比表面仪,通过液氮吸附测定,并用 BET 方法对结果进行分析.

X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学 D/max-RB 型 X 光衍射仪.

1.4 光催化活性

催化剂的光催化活性评价装置如图 1 所示.模型化合物使用 200 ml 初始浓度为 10 mg·L⁻¹

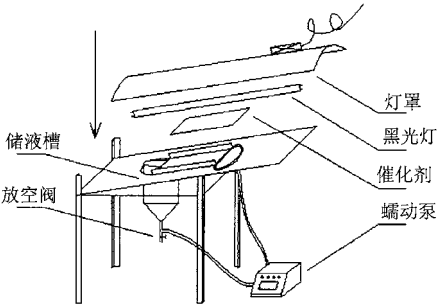


图 1 光催化活性评价装置

Fig.1 Reactor for evaluation of catalytic activity

的活性艳红 X3B 水溶液.光源分别使用主波长为 365nm 的黑光灯和 254nm 的低压汞灯,功率均为 20 W.采用 SHIMADZU 公司 UV250 型紫外-可见分光光度计在 538nm 处测定水样的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 BET 比表面积

附载于平板基材上的薄膜催化剂,在涂覆次数一定的情况下,其投加量体现在薄膜(即基材)的面积上,表面积越大投加量也就越大.因此为了更有效地表征薄膜催化剂的吸附性能,试验中将比表面积定义为单位面积薄膜上的表面积, m²·m⁻².

TiO₂ 和 CB-TiO₂ 2 种催化剂在不同热处理温度下的 BET 比表面积显示于图 2.结果表

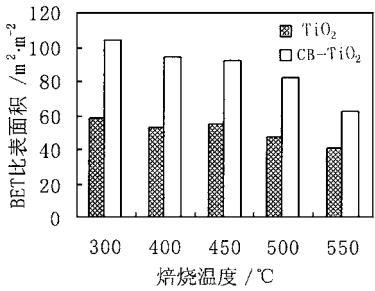


图 2 不同热处理温度下催化剂的比表面积

Fig.2 Specific surface area of catalyst baked under the different temperature

明:①由于碳黑具有很强的吸附能力,改性后使催化剂的比表面积显著增加.在 500℃时,催化剂的比表面积由 TiO₂ 的 47.5 m²·m⁻² 提高到 CB-TiO₂ 的 82.3 m²·m⁻² (不同热处理温度下,约增加 50%~80%);②TiO₂ 的比表面积随热处理温度升高而略有减小,这主要是 TiO₂ 在晶化与相变过程中由于微孔被烧结以及晶粒增大等因素造成的^[11,12];③由于高温下碳黑的氧化程度增加,使 CB-TiO₂ 的比表面积随热处理温度升高而减小的趋势加剧(即 CB-TiO₂ 和 TiO₂ 比表面积的差值随温度升高而减小).

同其他类型的催化反应一样,比表面积是影响光催化剂活性的重要结构参数.大比表面积的催化剂具有较高的吸附容量,水中有有机物

的平衡浓度高,传质推动力大,因而传质速率也较快.同时还能够 在催化剂表面维持相对高的有机物含量,大大提高光催化氧化的反应速率.这对于吸附能力差,经常出现传质限制的固定化薄膜光催化反应体系显得尤为重要.

2.2 物相和晶粒度分析

用作光催化剂的 TiO₂ 主要有锐钛矿和金红石 2 种晶型.它们在结构和性质上存在很大的差异,一般认为锐钛矿在吸附 O₂ 的能力、比表面积和载流子复合速率等方面均优于金红石,因而光催化活性也较高^[13].近来,又有许多研究者提出“混晶效应”,认为含有少量金红石的锐钛矿型 TiO₂ 具有更高的光催化活性^[14,15].为了进一步探讨碳黑改性对 TiO₂ 结构的影响,本研究通过 XRD 对催化剂薄膜的物相和晶粒度进行了分析.

(1) 改性对物相和晶粒度的影响 图 3 给出了 2 种催化剂薄膜经 500 ℃ 热处理的 XRD 谱图.结果显示,催化剂薄膜具有很高的晶化度(谱图中没有非晶峰),其组成主要为锐钛矿,同时含有一定量的金红石(铝相来自于基材).

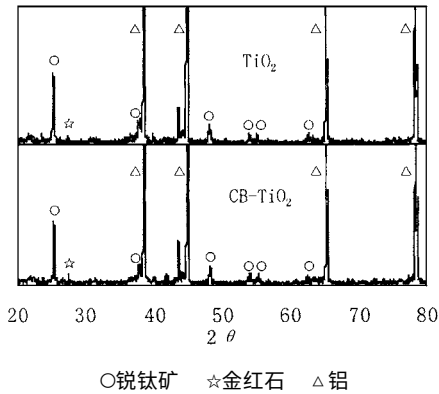


图 3 薄膜催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of photocatalytic film

金红石的质量分数可以通过下式进行计算^[16]:

$$\omega(R)\% = \frac{100 I_R}{I_R + 0.79 I_A}$$

式中, I_A 和 I_R 分别为锐钛矿和金红石的最强衍射峰强度.

锐钛矿的晶粒尺度则可通过其最强衍射峰

的半高宽计算.

催化剂薄膜的晶相组成和锐钛矿晶粒尺度列于表 2.通过比较可以看出,碳黑的改性使催化剂的晶粒尺度减小,同时由于小的晶粒尺度有利于相变过程的进行,CB-TiO₂ 的金红石含量也略高于 TiO₂.碳黑改性使催化剂结构上产生的这种变化,也可能成为提高光催化活性的另一个原因.

表 2 薄膜催化剂的相组成和晶粒尺度

Table 2 Composition of phase and size of crystal particles of photocatalytic film

催化剂	金红石含量 / %	晶粒尺度 / nm
TiO ₂	8.94	57.5
CB-TiO ₂	10.2	51.6

(2) 物相和晶粒度随热处理温度的变化 催化剂的晶粒尺度随热处理温度的升高不断增大,从 300 ℃ 的 40.4 nm 一直变为 550 ℃ 的 58.7 nm(见图 4).同时在较低温度下即有少量金红石出现,其含量在 300 ℃ ~ 450 ℃ 的热处理温度范围内基本维持在 8 % 左右,变化不大.而 450 ℃ 以后,随热处理温度上升,其含量迅速增加,550 ℃ 热处理后催化剂中金红石的含量达 13.9 %.

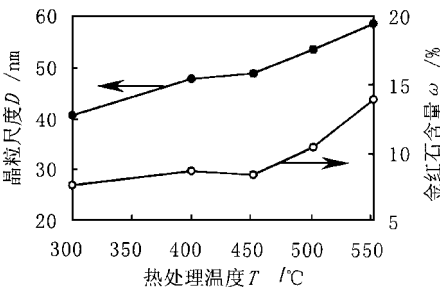


图 4 不同热处理温度下 CB-TiO₂ 的晶粒度和相比

Fig.4 Composition of phase and size of crystal particles for CB-TiO₂ baked under the different temperature

根据图 4 中金红石含量随热处理温度的变化规律,可认为 CB-TiO₂ 中锐钛矿向金红石转变的起始相变温度约为 450 ℃.而 TiO₂ 在 500 ℃ 热处理的金红石含量(表 2)与 CB-TiO₂

在 450 ℃热处理的结果相近.因此,估计 TiO₂ 的起始相变温度接近 500 ℃,高于 CB-TiO₂.

2.3 紫外-可见光漫反射

通过紫外-可见光漫反射光谱考察了不同热处理温度下碳黑改性对薄膜催化剂光敏特性的影响.图5为500 ℃热处理后2种催化剂的

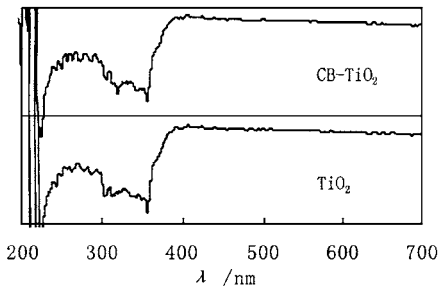


图 5 薄膜催化剂的 DRS 谱图
Fig.5 Diffuse reflection spectrum
of photocatalytic film

DRS 谱图,从中可以看出,2 种催化剂的吸收特性基本相同,有明显的吸收带边,说明它们都具有半导体的特性.图 6 为 DRS 的导数谱,由其可以求得反射谱线上升的拐点,进而确定半导

体吸收带边的位置^[17].结果显示,2 种薄膜催化剂的吸收带边完全相同,而且不同热处理温度也未有变化,均在 360nm 的位置.可见,碳黑改性对催化剂的光敏特性并无影响.

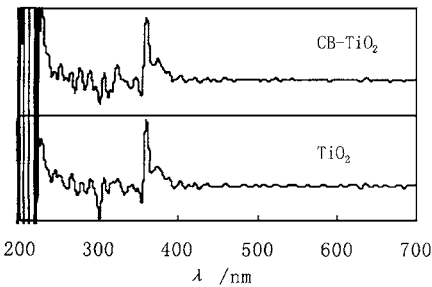


图 6 DRS 谱图的导数分析
Fig.6 Derivative patterns of DRS

2.4 薄膜的光催化活性

表 3 比较了 2 种薄膜光催化剂在不同波长光源下的活性.通过碳黑改性使催化剂的光催化活性大大提高,在 365nm 光源下,其一级反应速率常数由原来的 0.0115 min⁻¹ 提高到 0.0174 min⁻¹,在 254nm 光源下,则由 0.0358 min⁻¹ 提高到 0.0503 min⁻¹.

表 3 催化剂薄膜在不同波长光源下的催化活性

Table 3 Photocatalytic activity of films excited by light source with different wavelength

试验内容	反应条件			脱色率/ %	一级反应速率 常数 k/ min ⁻¹
	催化剂	光源波长 / nm	反应时间 / min		
吸 附 光 解	TiO ₂ 和 CB-TiO ₂	无	30	< 2.5	
	无	365	30	≈ 0	
	无	254	15	17.8	0.0131
光催化	TiO ₂	365	30	29.2	0.0115
	CB-TiO ₂	365	30	40.7	0.0174
	TiO ₂	254	15	41.6	0.0358
	CB-TiO ₂	254	15	53.0	0.0503

3 结论

本研究通过碳黑掺杂制备了改性的 TiO₂ 薄膜光催化剂,其活性大大提高.表征结果表明,改性催化剂的比表面积增大,吸附性能的改善将使反应中的传质速率增大,成为提高催化剂活性的主要因素.此外改性催化剂的晶粒度减小,使相变温度降低,这对提高催化剂活性也将起到一定的作用.

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 et al. VOC photo-degradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst Part I: 1-butanol and 1-butylnamine. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 132:225 ~ 232.

3 Bems B, Jentoft F C et al. 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 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 Chen D W, Ray A K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, **23**:143 ~ 157.

9 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.

10 Lu M C, Chen J N et al. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur. Chemosphere, 1999, **38**(3):617 ~ 627.

11 Negishi N, Takeuchi K. Structural changes of transparent TiO₂ thin films with heat treatment. Materials Letters, 1999, **38P**:150 ~ 153.

12 Alemany L J, Banares M A et al. Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system. Materials Characterization, 2000, **44**:271 ~ 275.

13 沈伟初,赵文宽,贺飞等.TiO₂光催化反应及其在废水处理中的应用.化学进展,1998,**10**(4):349 ~ 361.

14 Zhang Q H, Gao L et al. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, **26**:207 ~ 215.

15 Devi L G, Krishnaiah G M. Photocatalytic degradation of p-aminazobenzene and p-hydroxyazobenzene using various heat treated TiO₂ as the photocatalyst. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, **121**(2):141 ~ 145.

16 何建波,张鑫等.TiO₂薄膜晶相组成对苯胺光催化降解的影响.应用化学,1999,**16**(5):57 ~ 60.

17 孙奉玉,吴鸣等.二氧化钛的尺寸与光催化活性的关系.催化学报,1998,**19**(3):229 ~ 233.

中国科技期刊(环境科学类)总被引频次排序表(2000 年度)¹⁾

名次	期刊名称	总被引 频次	影响 因子	名次	期刊名称	总被引 频次	影响 因子
1	环境科学	948	0.724	16	中国环境监测	198	0.585
2	生态学报	820	0.477	17	资源科学	183	0.296
3	中国环境科学	642	0.721	18	化工环保	175	0.298
4	应用生态学报	586	0.506	19	环境与健康杂志	153	0.226
5	环境科学学报	535	0.540	20	电镀与环保	134	0.284
6	上海环境科学	390	0.287	21	重庆环境科学	122	0.163
7	工业水处理	384	0.302	22	长江流域资源与环境	120	0.402
8	生态学杂志	360	0.302	23	环境科学与技术	118	0.380
9	水处理技术	345	0.435	24	农村生态环境	113	0.272
10	自然资源学报	275	0.619	25	城市环境与城市生态	111	0.240
11	环境污染与防治	263	0.421	26	四川环境	49	0.172
12	农业环境保护	237	0.358	27	环境保护科学	48	0.157
13	环境工程	234	0.353	28	J OF ENVIRONMENTAL SCIENCES	15	0.013
14	环境科学研究	231	0.548	29	工业用水与废水	4	0.020
15	海洋环境科学	203	0.407	30	环境污染治理技术与设备	2	0.000

1) 中国科学技术信息研究所,中国科技期刊引征报告,2001-11.