

TiO₂ 晶须在深度净化饮用水过程中失活原因分析

文高飞, 杨祝红, 李伟, 冯新, 陆小华*

(南京工业大学化学化工学院, 南京 210009)

摘要: 研究了 TiO₂ 晶须在光催化深度净化饮用水过程中失活的原因及相应的再生方法. 对 TiO₂ 薄膜失活前后的 AFM、XRD 表征, 以及对失活前后 TiO₂ 晶须酸洗液的 ICP 分析表明, TiO₂ 晶须失活的主要原因是难溶性碳酸钙在催化剂表面的沉积. 由于自来水中钙离子的存在以及有机物光催化降解过程中产生的二氧化碳, 生成的难溶性碳酸钙覆盖在催化剂的表面, 影响了紫外光的透光率, 限制了光生电子和光生空穴的生成, 导致催化剂的光催化能力逐渐下降直至失活; 失活的催化剂通过 1 mol/L 的盐酸酸洗 4 h 后, 光催化活性可以恢复到 95% 左右; 多次失活/再生的催化剂的光催化活性保持较好的稳定性.

关键词: TiO₂ 晶须; 光催化; 饮用水净化; 失活; 再生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2025-05

Deactivation of Titania Whiskers Used for Purification of Drinking Water

WEN Gao-fei, YANG Zhu-hong, LI Wei, FENG Xin, LU Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The reason of deactivation of titania whiskers used for deep purification of drinking water and the corresponding regeneration methods were presented. AFM, XRD and ICP were carried out to characterize the titanium dioxide. The experimental results suggest that the main reason of deactivation of titania whiskers is the deposition of calcium carbonate on the catalyst surface. The surface of titania whiskers is covered by the insoluble carbonates generated from carbon dioxide produced during the degradation of organics and metal ions such as calcium in the tap water, and the activity of the titania whiskers decreases gradually till deactivation. After washing by 1mol/L hydrochloric acid for four hours, the photocatalytic activity of the titania whiskers can achieve 95 percent of that before deactivation. The photocatalytic activity of the titania whiskers which regenerated for many times keeps steady.

Key words: titania whiskers; photocatalyst; purification of drinking water; deactivation; regeneration

饮用水质量与人们的生活水平和身体健康息息相关, 也是公众关注的热点. 近 20 a 来, 我国在经济高速发展的同时也给水环境带来了较大的污染. 特别是近来各种突发污染事件的发生, 使得饮用水的深度净化显得尤为重要. 目前, 光催化技术在水净化方面的研究热度和研究成果有目共睹^[1-4], 而 TiO₂ 光催化剂具有稳定性好、活性高、价格低廉以及无毒等许多优良的性质, 特别是对低浓度的有机污染物彻底矿化方面有着显著的优势, 因此在饮用水深度净化方面有着十分诱人的应用前景^[5]. 随着研究的深入, 学者们开始关注 TiO₂ 在光催化过程中的失活及再生问题^[6-8], 但这个环节研究的相对滞后阻碍了光催化的应用进程.

TiO₂ 晶须具有微米级的尺寸、纳米级的结构, 其不但具有与 P25 相当的光催化活性, 而且也解决了纳米催化剂回收难的问题^[9, 10], 在此基础上已经形成了规模化的水处理中试装置^[3]. 为使此装置能够应用, 必须研究催化剂在深度净化饮用水过程中的寿命以及相应的再生方法. 并通过对催化剂失活原因的分析, 为催化剂的再生及寿命的提高起到良好

的指导作用.

本研究从分析 TiO₂ 薄膜的失活原因入手, 在同样的实验条件下比较 TiO₂ 晶须与 TiO₂ 薄膜的失活原因, 通过对 TiO₂ 薄膜失活前后的 AFM 表征, 以及对失活前后 TiO₂ 晶须酸洗液的 ICP 分析, 研究 TiO₂ 晶须在深度净化饮用水过程中的失活原因以及相应的再生方法.

1 材料与方法

1.1 主要原料和试剂

TiO₂ 晶须(自制)^[9], TiO₂ 薄膜(自制)^[11], 自来水([Ca²⁺] = 1.18 × 10⁻³ mol/L, [Mg²⁺] = 3.29 × 10⁻⁴ mol/L, pH = 6.8), 甲基橙(指示剂, 上海化学试剂有限公司), 盐酸(分析纯, 上海化学试剂有限公司).

1.2 实验装置和仪器

收稿日期: 2006-09-22; 修订日期: 2006-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20246002, 20236010); 江苏省环保科技发展项目(2005001-2); 中石油技术开发项目(W06-03C-01-03-02)

作者简介: 文高飞(1981~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为饮用水净化, E-mail: wengf@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: xhlu@njut.edu.cn

UV-2802S 型紫外可见分光光度计(上海尤尼科仪器有限公司),表征溶液中甲基橙的浓度;光催化中试装置深度净化自来水,在自来水中加入甲基橙来加快催化剂的失活过程;XPA-Ⅱ型夹套式光化学反应器(南京胥江机电厂),验证 TiO₂ 晶须的光催化活性^[12];TiO₂ 晶须晶型采用德国 BRUKER 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定,电流 30 mA,电压 40 kV,扫描范围 5 ~ 60°,扫描步长 0.05(°)/步,扫描速率 0.5 s/步;电感耦合等离子发射光谱(ICP, optima 2000DV, Perkinelmer Instrument, 分析谱线 214.423 nm,检测限 0.03 mg/L)分析溶液中钙、镁离子的浓度;采用美国 Park 公司 Auto Probe Research 型原子力显微镜(AFM,室温下大气中接触式成像,针尖半径小于 15 nm,扫描速度为 0.5 ~ 3.0 Hz)观察失活前后的 TiO₂ 薄膜表面形貌变化情况。

1.3 实验步骤

在光催化中试装置上以 TiO₂ 晶须为催化剂,以甲基橙溶液(自来水配置)为降解对象.溶液在中试装置中循环,待一批甲基橙降解完全后继续在装置中补充甲基橙,每批甲基橙的初始浓度为 3.06×10^{-5} mol/L,如此循环往复.经过 36 h 的运行得到活性仅为初始值 20% 的 TiO₂ 晶须,备用.

以 TiO₂ 薄膜为催化剂,以 1.53×10^{-6} mol/L 甲基橙溶液(自来水配置)为降解对象.254 nm 的 15 W 紫外灯为光源(TiO₂ 薄膜处光强为 8 mW/cm²),30 min 更换一次甲基橙溶液.24 h 后得到活性降低的 TiO₂ 薄膜,备用.

分别取活性降低和新鲜的 TiO₂ 晶须各 5 g, 450℃煅烧 2 h,升温速率 5 ℃/min,备用.

分别取活性降低和新鲜的 TiO₂ 晶须各 2 g,经 100 mL 1 mol/L 盐酸酸洗 4 h,过滤,滤液经 ICP 分析;滤饼 110℃烘干,备用.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 薄膜失活前后的 AFM 表征

图 1 是 TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 晶须的 X 射线衍射图谱.由图 1 可以看出,TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 晶须的晶型均为锐钛矿型 TiO₂,又因为 TiO₂ 薄膜和 TiO₂ 晶须的光催化实验条件相同,所以二者的失活原因有一定的可比性.以 TiO₂ 薄膜作为研究模型,借助 AFM 表征,从微观上考察 TiO₂ 晶须在深度净化自来水过程中的失活原因.

图 2、3 是失活前后的 TiO₂ 薄膜的形貌变化情

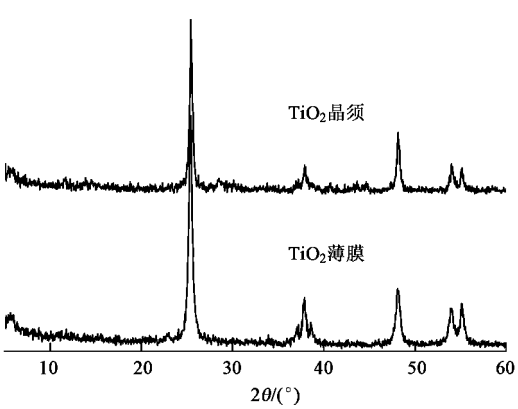


图 1 TiO₂ 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of titanium dioxide

况.从中可以看出,失活后的 TiO₂ 薄膜表面的 TiO₂ 颗粒的粒径明显增大.对失活前后的 TiO₂ 薄膜表面上的 TiO₂ 颗粒的粒径以及高度进行统计,结果如图 4 ~ 7.

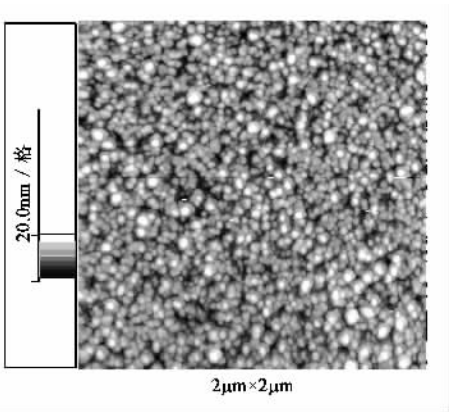


图 2 失活前 TiO₂ 薄膜的表面形貌
Fig.2 Topographic images of titania thin films before deactivation

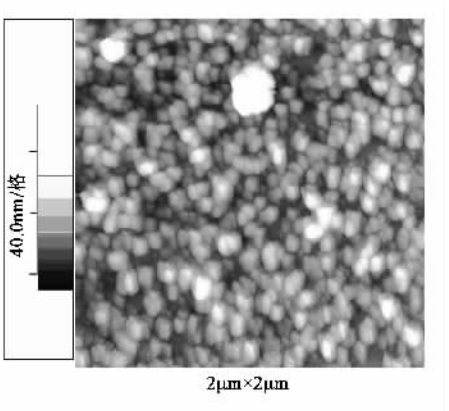


图 3 失活后 TiO₂ 薄膜的表面形貌
Fig.3 Topographic images of titania thin films after deactivation

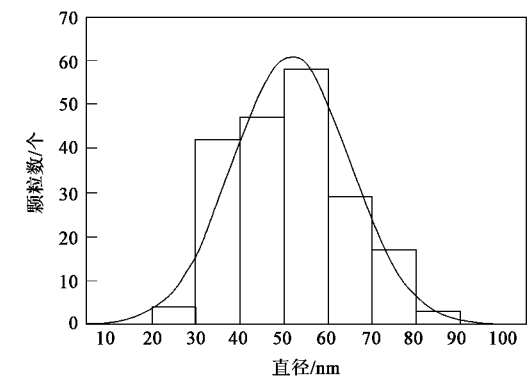


图 4 失活前 TiO₂ 颗粒的粒径分布

Fig.4 Distribution of diameter of the titanium dioxide in titania thin films before deactivation

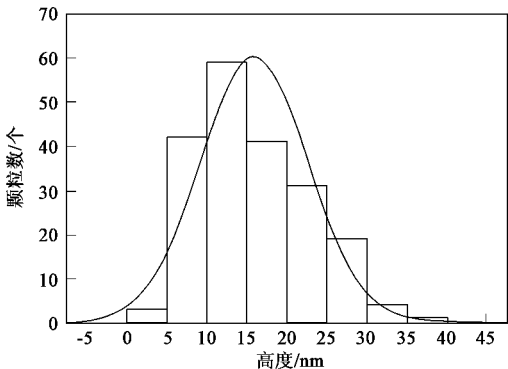


图 7 失活后 TiO₂ 颗粒的高度分布

Fig.7 Distribution of height of the titanium dioxide in titania thin films after deactivation

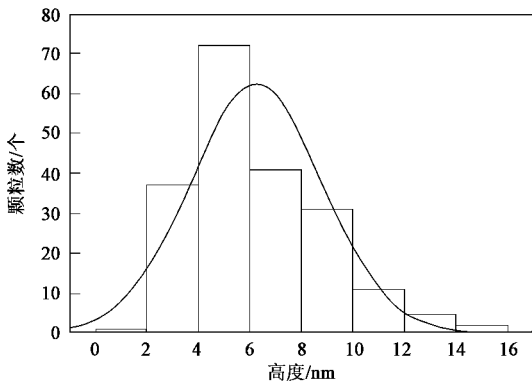


图 5 失活前 TiO₂ 颗粒的高度分布

Fig.5 Distribution of height of the titanium dioxide in titania thin films before deactivation

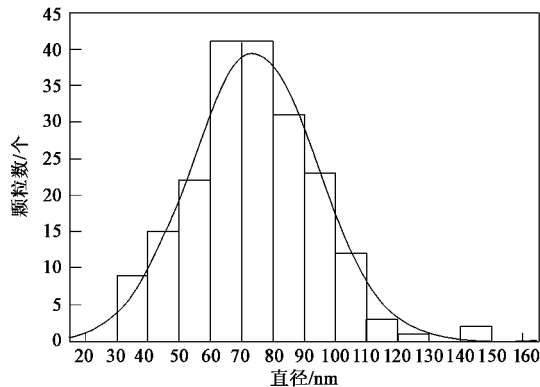


图 6 失活后 TiO₂ 颗粒的粒径分布

Fig.6 Distribution of diameter of the titanium dioxide in titania thin films after deactivation

从图 4、5 的统计结果可以看出,失活前 TiO₂ 颗粒的粒径主要分布在 51 nm 左右,高度分布在 6 nm 左右,而从图 6、7 可以知道失活后 TiO₂ 颗粒的粒径

主要分布在 73 nm 左右,高度分布在 15 nm 左右.可见,失活后 TiO₂ 颗粒的粒径以及高度都有一定程度的增加,说明有新的物质覆盖在催化剂表面,使得 TiO₂ 颗粒的粒径以及高度增大,新物质覆盖了催化剂的表面,影响了紫外透光率,使得反应后 TiO₂ 薄膜的光催化能力下降.

2.2 TiO₂ 晶须失活原因的推测

考虑到 TiO₂ 晶须和 TiO₂ 薄膜失活原因的可比性,初步认为 TiO₂ 晶须的失活也是因为物质覆盖在催化剂表面而引起的,本文将分析覆盖在催化剂表面的物质种类.

有文献报道,催化剂因有机物或降解中间产物在催化剂表面的覆盖或者积累而导致的失活,失活的催化剂可以通过高温煅烧的方法再生^[13].图 8 反映了经过不同方法处理后的 TiO₂ 晶须光催化降解甲基橙能力效果.可以看出,失活的 TiO₂ 晶须经过煅烧后光催化活性基本没有变化,而且实验证实煅烧并不影响新鲜晶须的光催化能力,所以排除煅烧对催化剂活性点的影响.因此,TiO₂ 晶须在深度净化饮用水过程中催化剂失活的原因并非是有有机物在催化剂表面的积累.从一个侧面也说明催化剂的失活与溶液中有机的浓度以及光催化降解的外部条件有一定的关系.

2.3 酸洗后的催化剂的光催化活性以及滤液的 ICP 分析

考虑到自来水都是有一定硬度的,而光催化反应必然会在溶液中产生一定量的二氧化碳,当水中两者的浓度达到了碳酸钙或是碳酸镁的溶度积时就有可能生成难溶性碳酸盐沉积在催化剂的表面,从而引起催化剂的光催化能力下降.

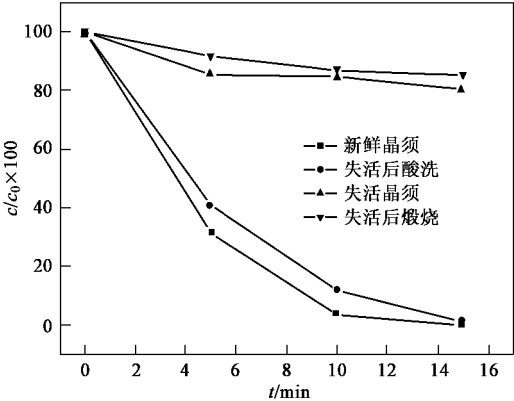


图 8 在不同情况下 TiO_2 晶须的光催化活性

Fig.8 Photocatalytic activity of the titania whisker in different conditions

本实验将失活的 TiO_2 晶须用 1 mol/L 的盐酸酸洗 4 h, 洗涤分离出的 TiO_2 晶须再进行光催化实验. 从图 8 中可以看出, 失活的 TiO_2 晶须经过盐酸酸洗后的光催化活性提高到新鲜晶须的 95% 左右, 而且实验也证实新鲜晶须经过酸洗后光催化活性不发生变化, 说明失活晶须的光催化活性提高并非是因盐酸本身增加了催化剂的活性点, 而是沉积在催化剂表面的覆盖物质被盐酸去除的结果.

随后本实验对盐酸酸洗新鲜晶须以及失活后晶须的滤液中存在的钙、镁离子浓度进行了对比, 表 1 是酸洗 TiO_2 晶须后滤液的 ICP 分析结果.

表 1 盐酸洗后溶液的 ICP 分析结果/mol·L⁻¹

Table 1 Results of the ICP analysis /mol·L⁻¹

盐酸酸洗种类	钙离子浓度	镁离子浓度
新鲜晶须	6.53×10^{-5}	未检测到
失活后晶须	1.07×10^{-3}	未检测到

结果表明, 相对于新鲜晶须而言, 失活的 TiO_2 晶须经盐酸酸洗后, 酸洗液中的钙离子浓度有了很大的增加, 没有检测到镁离子的存在.

图 9 是 TiO_2 晶须在不同条件下的晶型. 从中可以看出, 酸洗后的 TiO_2 晶须的晶型和新鲜晶须没有任何的变化, 说明盐酸酸洗并没有破坏 TiO_2 晶须的晶型结构. 而且 TiO_2 晶须失活后的晶型也没有变化, 仍然保持原有的锐钛矿晶型.

根据盐酸酸洗可以使得 TiO_2 晶须的活性提高到新鲜晶须的 95% 左右, 以及酸洗的滤液中含有大量的钙离子, 同时结合 TiO_2 薄膜的 AFM 表征结果,

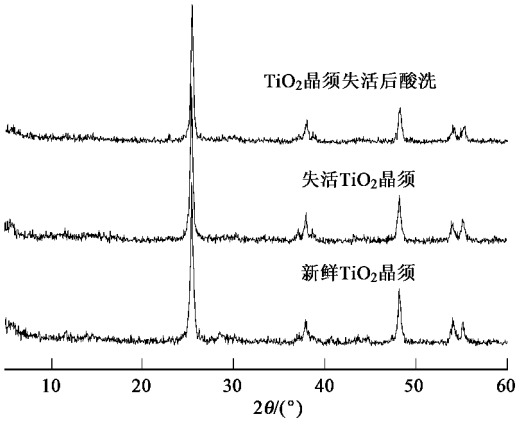


图 9 不同情况下 TiO_2 晶须 XRD 晶型

Fig.9 XRD patterns of titania whisker in different conditions

可以推断 TiO_2 晶须在深度净化饮用水的过程中光催化活性逐渐降低的原因主要由于碳酸钙在催化剂表面的沉积.

2.4 TiO_2 晶须多次失活/再生效果的稳定性考察

为了考察失活 TiO_2 晶须再生效果的稳定性情况, 取再生的 TiO_2 晶须在光催化中试装置中继续运行, 实验条件与首次实验条件一致. 同样经过 36 h 的运行得到 2 次失活的 TiO_2 晶须, 取 2 次失活的 TiO_2 晶须 2 g 在 100 mL 1 mol/L 的盐酸中酸洗 4 h, 在光催化反应器验证 2 次再生晶须的光催化降解甲基橙能力情况. 图 10 是 2 次再生、1 次再生与新鲜 TiO_2 晶须的光催化降解甲基橙能力效果对比.

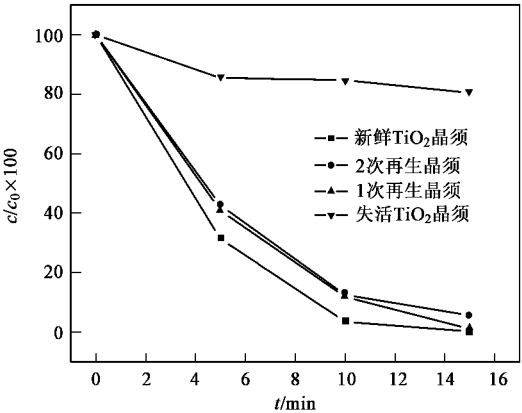


图 10 在不同情况下 TiO_2 晶须的光催化活性

Fig.10 Photocatalytic activity of the titania whisker in different conditions

从图 10 可以看出, 2 次再生与 1 次再生的 TiO_2 晶须光催化能力相当. 2 次再生的 TiO_2 晶须光催化能力也可以恢复到新鲜晶须的 95% 左右, 所以 TiO_2

晶须经过多次的失活/再生,光催化能力仍然保持较好的稳定性.

3 结论

(1)TiO₂ 晶须在深度净化饮用水过程中,催化剂存在着较为严重的失活现象.催化剂失活的主要原因是催化剂表面被难溶性的碳酸钙沉积覆盖,影响了紫外光的透过率,从而影响了光生电子和光生空穴的生成,导致光催化能力逐渐下降直至失活.

(2)针对 TiO₂ 晶须在此过程中的失活原因,失活的 TiO₂ 晶须可以通过盐酸酸洗的方法再生;在 1 mol/L 的盐酸中酸洗 4 h,光催化活性可以恢复到原始晶须的 95%左右.

(3)在光催化中试装置中,TiO₂ 晶须经过多次失活/再生后的光催化能力仍然保持较好的稳定性.

参考文献:

[1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**(1): 69 ~ 96.

[2] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants[J]. *Environ Sci Tech*, 1991, **25**(9): 1523 ~ 1529.

[3] 陆小华,杨祝红,冯新,等.一种连续降解含有机物废水的光催化反应装置及其处理技术[P].中国专利:ZL 031127290, 2003-01-23.

[4] 王怡中,符雁,汤鸿霄.甲基橙溶液多相光催化降解研究[J].

环境科学,1998, **19**(1): 1 ~ 4.

[5] Chen P H, Jenq C H. Kinetics of photocatalytic oxidation of trace organic compounds over titanium dioxide[J]. *Environ Intern*, 1998, **24**(8): 871 ~ 879.

[6] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2002, **38**(3): 215 ~ 225.

[7] Chang C P, Chen J N, Lu M C. Photocatalytic oxidation of gaseous DMF using thin film TiO₂ photocatalyst [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(8): 1071 ~ 1078.

[8] 梁鹏,孟耀斌,黄霞,等.膜悬浮光催化降解反应器中催化剂活性及其影响因素分析[J].环境化学,2002, **21**(4): 380 ~ 384.

[9] He M, Lu X H, Feng X, *et al.* A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium Dtitanate [J]. *Chem Comm*, 2004 (19), 2203 ~ 2204.

[10] Bao N Z, Feng X, Yang Z H, *et al.* Highly Efficient Liquid-Phase Photooxidation of an Azo Dye Methyl Orange over Novel Nanostructured Porous Titanate-Based Fiber of Self-Supported Radially Aligned H₂Ti₈O₁₇ • 1.5H₂O Nanorods[J]. *Environ Sci Tech*, 2004, **38**(9): 2729 ~ 2736.

[11] 周雪锋,钱清华,胡煜艳,等.溶胶凝胶法制备平整 TiO₂ 薄膜及其表征[J].南京工业大学学报,2006, **28**(1): 22 ~ 26.

[12] 刘志国,杨祝红,陆小华,等.氧化剂增强 TiO₂ 纤维光催化降解 DMF 研究[J].环境科学,2006, **27**(1): 47 ~ 50.

[13] Cao L X, Gao Z, Suib S L, *et al.* Photocatalytic Oxidation of Toluene on Nanoscale TiO₂ Catalysts: Studies of Deactivation and Regeneration[J]. *J Catal*, 2000, **196**(2): 253 ~ 261.