TiO₂/AC 复合光催化剂的研究进展

王彬, 邹许邦, 闫军, 杜仕国

(军械工程学院, 石家庄 050003)

摘要: 多孔材料与纳米 TiO₂ 复合是目前光催化领域的研究热点。多孔材料作为吸附中心可为 TiO₂ 光催化剂提供高浓度反应环境, 提高催化剂矿化效率并抑制催化剂失活、解决催化剂分离等难题; 目前, 国内外研究者对 TiO₂/AC(活性炭)的光催化机理、TiO₂ 与 AC 的协同作用机理、TiO₂/AC 的制备方法进行了较为深入的研究。对 TiO₂/AC 复合材料的制备方法进行了综述, 比较了各种制备方法的优缺点。

关键词: TiO₂; 活性炭(AC); 光催化剂; 复合材料

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2011)03-0049-05

Research Progress of TiO₂/AC Composite Photo-catalyst

WANG Bin, ZOU Xu-bang, YAN Jun, DU Shi-guo

(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: For photo-catalysis field, the combination of porous adsorbent with nano-sized TiO₂ photo-catalyst has been the focus of the research. Porous adsorbent can provide high organic concentration environment for loading TiO₂ photo-catalyst to enhance the photo-catalytic rate and efficiency, retarding catalyst deactivation and resolving the separation problem of nano-sized TiO₂. The photo catalytic mechanism of TiO₂/AC, synergistic effect between TiO₂ and AC, preparation methods of TiO₂/AC in China and abroad were studied. The preparation methods of TiO₂ photocatalyst-activated carbon (AC) composite TiO₂/AC were reviewed, and the advantages and disadvantages of the methods were compared.

Key words: titanium dioxide; activated carbon; photocatalysis; composite

1972年日本学者 Fujishima 和 Honda 发现 TiO₂ 单晶电极水解后^[1], 众多学者对 TiO₂ 的应用进行了广泛而深入的研究。TiO₂ 具有物理化学性质稳定、光催化活性强、无毒、价廉等优点^[2-3], 已有资料证明悬浮

型的 TiO₂ 光催化剂具有较高的催化效率^[4], 但悬浮体系存在催化剂易凝结、不易回收等问题, 会造成原料的极大浪费。为了克服这些缺点, 众多研究人员对 TiO₂ 进行改性, 目前研究较多的改性方法是掺杂处

收稿日期: 2010-09-19

项目基金: 国家自然科学基金(50572122); 军械工程学院院基金(YJXM0626)

作者简介: 王彬(1982—), 男, 河北石家庄人, 博士研究生, 主要从事军用化工新材料方面的研究。

理和固定化负载处理,固定化负载技术由于载体稳定、制备方法简便而得到广泛应用。

活性炭(AC)具有发达的孔隙结构、巨大的比表面积、表面非极性的化学性质以及良好的选择吸附性能和再生条件温和等优点,一方面可以满足表面吸附化学反应的要求,另一方面又为光催化剂的分离及其反复利用创造了条件。活性炭不仅作为载体,还可以作为涂层、造孔剂以及助剂,同时,活性炭在复合体中也展现出多方面的作用,不仅可以富集目标污染物,捕获中间产物,还可以抑制水蒸气和其他组分对光催化降解的影响,并且可以抑制热处理时TiO₂相变和晶粒长大^[5],因此,国内外很多研究者选择以活性炭作为TiO₂的载体。近年来,TiO₂/AC复合光催化剂的制备及应用方面的研究十分活跃,文中就TiO₂/AC的研究现状与进展进行综述。

1 TiO₂与AC的协同作用

在固定的光催化反应过程中,反应速率通常会因固-液传质限制而降低^[6]。各种不同的光催化反应都有5个必经步骤:1)反应物通过扩散作用到达催化剂表面;2)反应物被催化剂吸附;3)反应物与催化剂反应产生产物;4)催化剂释放出反应产物;5)反应产物通过扩散作用从催化剂表面脱离^[7]。其中第2步吸附过程是控制步骤,决定着整个光催化降解过程的反应速率。因此,要提高光催化的反应速率和降解效率,关键是提高有机物的吸附速率,保证催化剂与有机物的有效接触面积,同时需要提高降解产物的脱附速率,保证催化剂的再生能力。

TiO₂光催化反应中生成的·OH和O₂⁻等活性基团不能迁移到远离TiO₂表面的体相区域,因此光催化反应仅能发生在催化剂表面纳米尺度范围以内。将TiO₂与AC复合,AC作为吸附中心可对低浓度有机污染进行有效富集、浓缩,为TiO₂提供高浓度反应环境,加快TiO₂的光催化降解速率^[8];活性炭还能捕获中间产物,防止其逃逸,一旦扩散到TiO₂/AC表面,就能发生光催化降解从而提高矿化率;AC为疏水性吸附剂,可有效消除水蒸气的存在对TiO₂光催化的副作用^[9];AC的大比表面积可使催化剂活性组分得到较好分散,活性相结构得到优化;同时,TiO₂作为降解中心可形成AC内外吸附质的浓度差,实现其原

位再生,增加其平衡吸附量^[10-12]。

2 TiO₂/AC复合光催化剂的制备方法

2.1 物理负载法

物理法通常是采用物理手段,直接将TiO₂粉末固定在活性炭上,不涉及化学反应。该法主要包括偶联法、浸涂法和磁控溅射法。

2.1.1 偶联法

此法是将TiO₂粉末通过偶联剂(硅偶联剂、环氧粘合剂等)涂覆到活性炭载体上,然后经干燥、煅烧,得到TiO₂/AC复合催化剂。此法工艺简单,负载较为牢固,但因偶联剂多为有机物,故制得的催化剂活性不高,长期使用会产生裂痕,导致剥落^[13]。黄徽等^[14]以蔗糖作为粘合剂,将TiO₂置于蔗糖的乙醇溶液中猛烈搅拌形成悬浮液,使其粘附于AC表面,然后再煅烧得到TiO₂/AC。结果表明,在光照2h条件下,TiO₂/AC催化剂可以将水中溶解的四氯乙烯量降解90%以上。催化剂可以多次循环使用,光催化反应活性不变。

2.1.2 浸涂法

浸涂法^[15]就是将预处理的基片浸入到制备好的溶胶中,然后以一定的速度提拉基片,经干燥、热处理得到TiO₂薄膜,为了得到不同厚度的薄膜,重复上面的步骤。此法操作简单易行,可以方便地得到不同厚度的薄膜,并且保持粉末良好的光催化性能,但由于TiO₂粉末与载体间是以范德华力结合,故牢固性欠佳,分布不均匀,光透性较差。甘礼华等^[16]将掺铁TiO₂溶胶负载到活性炭上制备掺铁TiO₂活性炭复合光催化剂材料,结果表明,掺铁TiO₂活性炭复合材料具有很大的比表面积,对有机污染物具有优越的吸附性能,在可见光下,复合光催化剂材料由于Fe³⁺引入TiO₂中,对亚甲基蓝溶液具有高的光催化活性。复合光催化剂具有优越的再生性能,经再生处理可多次重复使用。Liu^[17]等利用浸涂法将TiO₂负载在活性炭表面,复合粒子表面出现良好的可见光吸收活性。

2.1.3 磁控溅射法

溅射法是一种新型、低温镀膜方法。该法利用直流或高频电场使惰性气体发生电离,产生辉光放

电等离子体,电离产生的正离子高速轰击靶材,使靶材上的原子或分子溅射出来,然后沉积到基片上形成薄膜。按入射离子的来源不同,可分为直流溅射、射频溅射和离子溅射^[18-20]。孟宪权等^[21]以活性炭纤维为载体,采用磁控溅射法制备出TiO₂/ACF复合光催化材料。结果表明TiO₂在活性炭纤维上的沉积比较均匀、容易控制,但是TiO₂与纤维表面基本为点接触,因而结合不牢固,长期使用会导致剥落。

2.2 化学负载法

此法通常是将TiO₂前驱物通过一系列物理化学变化形成TiO₂沉积在活性炭载体上。该法主要包括溶胶-凝胶法、水解法和化学气相沉积法。

2.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是目前应用最多的一种负载方法。该法特点:工艺简单,制备条件温和,膜厚可控。控制热处理温度可得到所需晶相的TiO₂膜,且所制得的光催化剂具有较高的催化活性,分布均匀,牢固性好,不易脱落^[22-24]。Gambhire等^[25]采用溶胶-凝胶法制备了铬掺杂活性炭负载型TiO₂催化剂。结果表明,活性炭作为载体可以有效抑制锐钛矿型TiO₂向金红石型的转变,并且能够防止电子-空穴的复合,保持多铬酸盐的强氧化还原能力,并对EDTA有显著的降解活性。Zhang等^[26]采用溶胶-凝胶法得到了TiO₂/AC复合材料。该法制备的催化剂在负载量达33%(质量分数)时经紫外照射300 min后,可使甲基橙的光降解效率达96.1%。

2.2.2 水解法

刘守新等^[27]将TiCl₄通过酸催化水解法合成了系列TiO₂/AC复合催化剂,研究了孔隙结构性对TiO₂/AC活性的影响。结果表明,具有发达的微孔及适量中孔结构的TiO₂/AC复合光催化剂的催化活性最高。

Liu等^[28]通过水解法制备了TiO₂/AC复合粒子。结果表明,AC作为吸附中心可对低浓度有机污染进行有效富集、浓缩,加快TiO₂的光催化降解速率,并且可以多次重复使用,pH值的变化对复合颗粒的活性影响很小。

张显球等^[29]利用水解沉淀法制备了TiO₂/AC复合粒子。结果表明,光照30 min条件下甲基橙的降解率达到94%以上,并且可以重复使用且活性基本保持不变。

2.2.3 化学气相沉积法

这是一种利用气态物质在固体表面进行化学反应而生成固态沉积物的工艺过程,包括成核和生长2个阶段。

徐甦等^[30]采用常压金属有机物化学气相沉积技术在活性炭表面沉积构成纳米TiO₂固定化非均相光催化剂。结果表明,煅烧温度为773 K时负载的TiO₂晶型结构为锐钛矿,负载量为8%(质量分数)时负载的TiO₂颗粒的粒径为10~20 nm;载体负载前后BET面积减少仅为6%,对氯苯酚(4-CP)污染物的光催化降解接近商业粉末光催化剂P25,而且可以重复使用,其光催化活性保持不变,显示了较好的废水处理应用前景。武正簧等^[31]采用常压化学气相沉积法在活性炭上镀二氧化钛薄膜。结果表明,活性炭的用量、溶液中加入不同物质、镀薄膜时水的温度等均对酸性品红的转化率有影响。

2.3 仿生合成方法

生物矿化的这种自装配、分级结构、纳米尺度的特征受到了来自化学、物理、材料和生物多个领域科学家的关注。生物矿化与一般矿化的区别在于通过有机大分子和无机物离子在界面处的相互作用,从分子水平上控制无机矿物相的析出,从而使生物矿物具有特殊的多级结构和组装方式^[32]。Takayuki Hirai^[33]等人在假微泡双乳液(W/O/W)仿生合成了碳酸钙颗粒,对其仿生合成工艺进行了探讨,并验证了仿生合成用于陶瓷、薄膜和药物生产的可行性。目前已经利用仿生合成方法制备了纳米微粒、薄膜、涂层、多孔材料和具有与天然生物矿物相似的复杂形貌的无机材料。张旭^[34]等人在PET薄膜上固定钛AG3仿生制备微晶银,对于环保、利用基因工程制造酶提纯贵金属以及制造生物芯片提供了新的思路。

利用生物矿化的思路,如果能在温和的条件下制备纳米TiO₂/AC复合颗粒,实现载体表面原位生成纳米TiO₂,不仅为纳米TiO₂光催化剂固定化提供新方法,而且存在于载体和TiO₂之间的特定界面作用,可赋予催化剂特殊的性能。

3 结语

目前国内外在TiO₂/AC复合光催化剂的制备及

应用方面已取得了显著成果,但仍然存在一定问题。首先,大量研究显示TiO₂/AC复合催化剂在重复使用过程中存在TiO₂脱落现象。解决好这一问题,可在一定程度上提高催化剂的使用效率、节省成本。其次,目前TiO₂/AC复合催化剂大多必须在紫外光源的条件下才能产生光催化作用,既造成能源和经济损失,又不利于大规模的工业应用,今后需开发在自然光源下可以产生良好催化活性的复合光催化剂。另外,仿生合成技术为制备实用新型的无机材料提供了一种新的化学方法,使纳米材料的合成技术朝着分子设计和化学“裁剪”的方向发展,巧妙选择合适的无机物沉积模板是仿生合成的关键。目前尽管其机理还有待探索和证实,但仿生合成在无机材料制备中的潜力不可低估。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(53):37—38.
- [2] CHEN G L, CHANG F C, SHEN K C, et al. Thermal Stability Study of Ni/Tan-GaN Schottky Contacts[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(4):595—597.
- [3] 崔玉民. 负载贵金属的TiO₂光催化剂的研究进展[J]. *贵金属*, 2007, 28(3):62—65.
- [4] 刘山奇. 掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化性能研究[D]. 长沙:中南大学, 2006.
- [5] 黄正宏, 许德平, 康飞宇, 等. 炭与TiO₂光催化剂的复合及协同作用研究进展[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(3):229—238.
- [6] BIDEAU M, CLAUDEL B, DUBIEN C, et al. On the Immobilization of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters[J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1995, 91(2):137—144.
- [7] AMJAD H E, NEWMAN A P, DAFFACE H A, et al. Deposition of Anatase on the Surface of Activated Carbon[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187(2—3):284—292.
- [8] 刘正锋, 刘守新, 李晓辉, 等. 吸附剂负载TiO₂光催化研究进展[J]. *化学通报*, 2008, 71(10):755—764.
- [9] HUANG Zheng-hong, KANG Fei-yu, HUANG Wen-lai. Pore Structure and Fractal Characteristics of Activated Carbon Fibers Characterized by Using HRTEM[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002(249):453—457.
- [10] 刘守新, 孙承林, 张世润. 煤质活性炭的光催化再生[J]. *催化学报*, 2003, 24:355—358.
- [11] 刘守新, 张世润, 孙承林. 木质活性炭的光催化再生[J]. *林产化学与工业*, 2003, 23(2):12—16.
- [12] PRZEPIORSKI J, YOSHIZAWA N, YAMADA Y. Activated Carbons Containing TiO₂: Characterization and Influence of a Preparation Method on the State of TiO₂ Supported[J]. *Mat Sci*, 2001, 36(17):4249—4257.
- [13] SOPYAN I, WATANABE M, MURASAWAS. A Film Type Photocatalyst Incorporating Highly Active TiO₂ Powder and Fluororesinbinder: Photocatalytic Activity and Long Term Stability[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, 415(1—2):183—186.
- [14] 黄徽, 杜伟, 顾云勇. TiO₂/AC的制备及光催化降解四氯乙烯性能[J]. *南通职业大学学报*, 2006, 20(4):106—108.
- [15] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 纳米TiO₂光催化剂负载技术研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, 2(2):47—58.
- [16] 甘礼华, 刘明贤, 张霄英, 等. 掺铁TiO₂-活性炭复合材料的制备及其光催化活性[J]. *同济大学学报*, 2008, 36(4):538—542.
- [17] LIU Ya-zi, YANG Shao-gui. Low-temperature Preparation and Microwave Photocatalytic Activity Study of TiO₂-mounted Activated Carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(1—2):208—215.
- [18] 常铁军, 武秀芳, 孙杰, 等. 磁控溅射制备TiO₂光催化薄膜工艺条件的优化[J]. *应用科技*, 2007, 34(1):66—72.
- [19] YAMASHITA H, HARADA M, TANI A, et al. Preparation of Efficient Titanium Oxide Photocatalysts by an Ionized Cluster Beam Method and their Application for the Degradation of Propanol Diluted in Water[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130(2):1931—1936.
- [20] OGAWA H, HIGUCHI T, NAKAMURA A, et al. Growth of TiO₂ Thin Film by Reactive RF Magnetron Sputtering Using Oxygen Radical[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1—2):375—378.
- [21] 孟宪权, 王君, 何磊, 等. TiO₂薄膜的制备及结构研究[J]. *半导体学报*, 1999, 20(5):395—399.
- [22] HUANG Biao, SAKA Shiro. Photocatalytic Activity of TiO₂ Crystallite Activated Carbon Composites Prepared in Supercritical Isopropanol for the Decomposition of Formaldehyde[J]. *J Wood Sci*, 2003, 49(1):79—85.
- [23] TRYBA B, MORAWSKI A W, INAGAKI M. Application of TiO₂-mounted Activated Carbon to the Removal of Phenol from water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 41(4):427—433.
- [24] ALAM M J, CAMERON D C. Preparation and Characterization of TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method [J]. *Journal of*

- Sol-Gel Science and Technology, 2002, 25(2): 137—145.
- [25] GAMBHIRE A B, LANDE M K, MANDALE A B. Photocatalytic Activity And Characterization of Sol-Gel-Derived Cr(III)-doped TiO₂-coated Active Carbon Composites[J]. Philosophical Magazine, 2008, 88(5): 767—779.
- [26] ZHANG Li-ping, GUO Li, ZHAO Qiao-mei. Study on Preparation of Titanium Dioxide Supported on Active Carbon and Photocatalysis Degradation of Methyl-Orange on It[J]. Huaxue Yu Nianhe, 2006, 28(4): 239—241, 245.
- [27] 刘守新, 陈孝云. 活性炭孔结构对TiO₂/AC复合光催化剂光催化活性的影响[J]. 物理化学学报, 2008, 24(3): 533—538.
- [28] LIU S X, CHEN X Y, CHEN X. A TiO₂/AC Composite Photocatalyst with High Activity and Easy Separation Prepared by a Hydrothermal Method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1—2): 257—263.
- [29] 张显球, 王力友, 贾国正, 等. 硫酸钛水解沉淀法在活性炭上制备纳米TiO₂膜[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2002, 4(2): 10—12.
- [30] 徐甦, 周明华, 张兴旺, 等. 金属有机物化学气相沉积法制备负载型纳米TiO₂光催化剂及性能评价[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 119—123.
- [31] 羊俊. 仿生合成在无机分体制备技术中的应用[J]. 江苏陶瓷, 2007, 40(2): 26—28.
- [32] HIRAI Takayuki, HARIGUCHI Shuichi, KOMASAWA Isao. Biomimetic Synthesis of Calcium Carbonate Particles in a Pseudovesicular Double Emulsion[J]. Langmuir, 1997, 13: 6650—6653.
- [33] ZHANG Xu, CHEN Jin-chun, YANG Peng. Biomimetic Synthesis Silver Crystallite by Peptide AYSSGAPPM PPF Immobilized on PET Film in Vitro[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005, 99: 1692—1697.
- [34] RICHARD L Brutchey, DANIEL E Morse. Template-free, Low-temperature Synthesis of Crystalline Barium Titanate Nanoparticles under Bio-Inspired Conditions[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 6564—6566.

(上接第29页)

7387—1999中参比电极电位稳定性的要求^[10]。从以上结果可以看出海水流动速度对热浸涂法和粉压法制备的Ag/AgCl参比电极的电极电位的影响很大,因此当电极在流动的海水中使用时封装外壳是十分必要的。

3 结论

1) 粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极都具有良好的电位稳定性,但热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的耐极化性能优于粉压法制备的Ag/AgCl参比电极。

2) 粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的温度系数都比较小,温度响应特性较好。从温度系数来看,热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极对温度的变化更敏感一些。

3) 随海水流速增加,粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极的电位都呈下降趋势,但对电极封装外壳可以明显改善粉压法和热浸涂法制备的Ag/AgCl参比电极在流动海水中的电位稳定性能,因此,电极在流动的海水中使用时应封装外壳。

参考文献:

- [1] 胡士信. 阴极保护工程手册[M].北京:化学工业出版社, 1999:295.
- [2] 贝克曼W V, 施文克W. 阴极保护手册[M].北京:人民邮电出版社, 1990:306—307.
- [3] MATSUMOTO T, OHASHI A, ITO N. Development of a Micro-Planar Ag/AgCl Quasi-Reference Electrode with Long-Term Stability for an Amperometric Glucose Sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 462: 253—259.
- [4] 周海晖, 陈范才, 张小华, 等. Ag/AgCl固体参比电极的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 234—235.
- [5] 向斌, 粟京, 李焰, 等. Ag/AgCl固体参比电极性能研究[J]. 高技术通讯, 2006, 16(12): 1265—1268.
- [6] NOLAN M A, TAN S H, KOUNAVES S P. Fabrication and Characterization of a Solid State Reference Electrode for Electroanalysis of Natural Waters with Ultramicroelectrodes [J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(6): 1244—1247.
- [7] 石小燕, 邱富荣, 郑伟希. 海水中高稳定性参比电极的研制[J]. 中国海洋平台, 1999, 14(3): 13—16.
- [8] 向斌, 粟京, 李焰, 等. 全固态参比电极: 中国, 03138856.6 [P]. 2004—07—21.
- [9] 尹鹏飞, 薛桂林, 王均涛, 等. 还原方法对热浸涂银卤化银参比电极的影响研究[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 696—700.
- [10] GB/T 7387—1999, 船用参比电极技术标准[S].