

硫酸钛水解沉淀法在活性炭上制备纳米 TiO_2 膜

张显球, 王力友, 贾国正, 江亭桂

(南京师范大学动力工程学院, 210042, 南京)

[摘要] 以硫酸钛为原料, 采用水解沉淀法在活性炭上制得 TiO_2 膜, 并试验研究了膜的光催化性能, 考查了反应液 pH、反应液浓度、烧结温度等条件的影响。

[关键词] 光催化剂, 固定化 TiO_2 , 活性炭, 硫酸钛

[中图分类号] TB383, **[文献标识码]** B, **[文章编号]** 1672-1292(2002)04-0010-03

纳米 TiO_2 光催化氧化作为废水处理的一种高级氧化技术越来越受到科技工作者的重视。稳定、牢固并具有高活性的纳米 TiO_2 膜是光催化技术实用化需要解决的关键问题, 也是近年来研究的热点。一般说来, 制备 TiO_2 膜, 需要考虑反应体系、固定方法、载体选择、烧结温度等因素。目前制备纳米 TiO_2 膜的方法有 TiO_2 粉末固定法、溶胶—凝胶法、水解沉淀法等, 其中 TiO_2 粉末固定法和溶胶—凝胶法最为常用, 水解沉淀法报道则比较少。另一方面, 载体材料选择对膜性能的好坏也具有明显的影响, 采用具有大比表面积、多孔惰性的吸附剂(沸石、活性炭等)作为载体, 是加快光催化降解反应速度、提高光催化活性的有效途径之一。活性炭具有巨大的比表面积, 对有机物有很强的吸附能力, 而且价廉易得, 是近年来受到人们关注和重视的吸附载体^[1]。本文以硫酸钛为原料, 采用水解沉淀法在活性炭上制得 TiO_2 膜, 试验研究了膜光催化性能, 考查了反应液 pH、反应液浓度、烧结温度等条件的影响。

1 实验部分

1.1 试剂、材料

试剂: 硫酸钛、乙二醇单甲醚、碳酸氢氨(均为化学纯), 甲基橙(分析纯)。

材料: 活性炭(果壳类, 破片状, 上海活性炭厂生产)。

1.2 实验方法

TiO_2 膜制备: 将 9.6 g 硫酸钛溶解于 200 mL 去离子水中, 加入 1 mL 乙二醇单甲醚、6 g 活性炭(AC 需经煮沸、烘干处理), 加热至沸腾, 回流 1 h 后加入碳酸氢氨饱和溶液以调节料液的 pH 值。冷却后取出活性炭, 用去离子水洗涤至中性, 放入烘箱于 120 $^{\circ}\text{C}$ 恒温 1 h, 再置于马弗炉中于 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 1 h。

光催化实验: 以甲基橙水溶液为研究体系, 镓灯为光源, 500 mL 烧杯为反应器。每次取质量浓度为 10 mg/L 甲基橙溶液 150 mL 置于 500 mL 的烧杯中, 加入光催化剂(AC/ TiO_2) 0.5 g, 磁力搅拌, 用一不透明盒子罩住实验装置防止紫外线对人的伤害。打开光源即开始计时, 待反应 30 min 后关闭镓灯, 取样。用紫外—可见分光光度计分别测定初始样品和反应后样品的浓度, 用样品的浓度差(单位 mg/L)来表征催化剂的光催化性能。

收稿日期: 2002-11-01.

基金项目: 南京师范大学青年基金项目(2001DLYQNBQ12)。

作者简介: 张显球, 1971-, 东南大学环境工程系博士研究生, 南京师范大学动力工程学院建筑环境工程系讲师, 主要从事水与废水处理技术的教学与科研。

2 结果与讨论

2.1 乙二醇单甲醚的影响

乙二醇单甲醚影响水合 TiO₂ 的颗粒均匀度及其在母液中的聚集状态. 加量太少, 水合 TiO₂ 颗粒不均匀, 易聚集而难以得到纳米 TiO₂ 膜; 加量过多, 会影响活性炭对纳米 TiO₂ 的吸附, 一般以每 100 mL 钛液中加入 0.5 mL 乙二醇单甲醚为宜^[2].

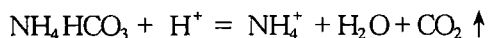
2.2 烧结温度的影响

TiO₂ 的晶型与光催化活性有很大的关系. 一般说来, 锐钛矿型光催化活性较好. TiO₂ 的晶型与温度有关, 当烧结温度低于 550℃ 时主要以锐钛矿型存在^[3]. 本实验考虑到活性炭载体系碳质材料, 对高温有一定的承受力, 故烧结温度选取在 350℃.

2.3 反应液 pH 对催化剂光催化性能的影响

硫酸钛水解反应的速度和程度与反应液 pH 有很大关系. pH 低, 反应速度较慢, 反应程度也较低, 有利于抑制粒子聚合, 但造成钛液的浪费; pH 高, 反应速度较快, 反应程度也较彻底, 不利于抑制粒子聚合, 但能够获得较多的 TiO₂, 可以节约硫酸钛用量. 在 Ti(SO₄)₂ 的浓度为 0.2 mol/L 的条件下研究了反应液 pH 对催化剂光催化性能的影响, 结果表明反应液的 pH 控制在 2 以下比较好, 如图 1 所示.

在对反应液进行 pH 调节时, 要注意选用合适的试剂. 本实验中选用饱和碳酸氢氨溶液来提高反应液 pH. 当加入饱和碳酸氢氨溶液会有如下反应发生:



选用饱和碳酸氢氨溶液的好处是可以缓慢地提高反应液 pH, 因此可以缓慢地提高水解反应的程度而不会造成水解反应速度的过快增加. 如果选用 NaOH, pH 则很难控制.

2.4 反应液浓度的影响

硫酸钛溶液的浓度也直接影响到水解反应速度与程度. 其实硫酸钛溶液的浓度对水解反应速度与程度的影响本质上与 pH 的影响机理相同. 当其浓度很低时, 虽然由于水解溶液呈酸性但酸性较弱, 所以水解反应进行得比较彻底; 而溶液浓度比较高时, 发生水解反应的分子数实际上要比低浓度时多, 溶液的酸性较强, 反过来抑制了水解反应的进一步进行. 在分散剂乙二醇单甲醚浓度为 0.5%, pH 调节至 2 的条件下, 硫酸钛溶液的浓度对膜的光催化性能影响结果见图 2. 从图 2 可以看出在本实验研究的浓度范围内 (0.1~1.5 mol/L), 硫酸钛溶液的浓度对膜的光催化性能影响不大.

2.5 活性炭载体上二氧化钛膜的形貌

在硫酸钛溶液的浓度为 0.2 mol/L、反应液 pH 为 2、烧结温度 350℃ 条件下制得的活性炭二氧化钛膜的扫描照片 (TEM) 见图 3.

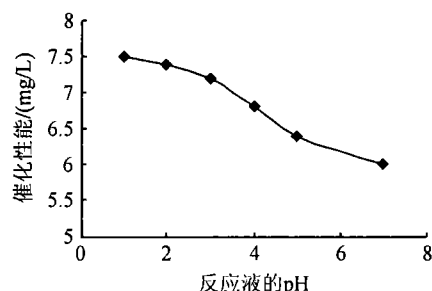


图1 反应液 pH 对催化性能的影响

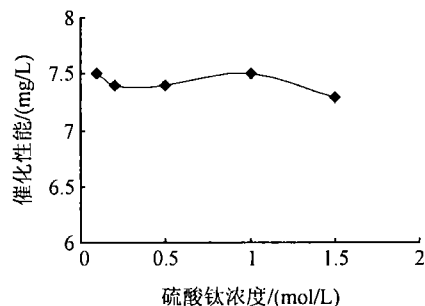


图2 反应液浓度对光催化性能的影响

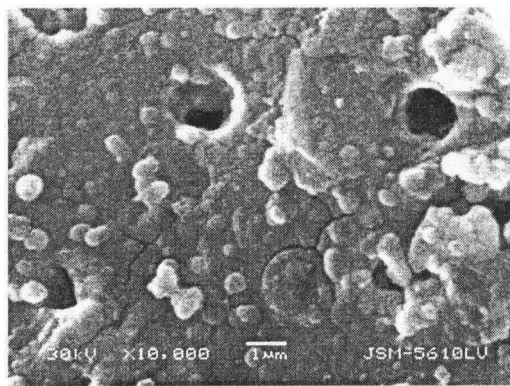


图3 二氧化钛膜的扫描照片 (TEM)

从二氧化钛膜的扫描照片可以看出,活性炭表面负载了很多二氧化钛粒子,有呈单粒子状的,也有多粒子团状的,粒子直径大约在 200 nm 以上.照片也反应出二氧化钛膜还不够均匀,可能与活性炭不规则的表面有关.要制得更均匀的二氧化钛膜还有待进一步研究.

2.6 光照下活性炭(AC)与光催化剂(AC/TiO₂)处理甲基橙溶液的对照实验

实验考察了等量活性炭对甲基橙溶液的处理效果,结果表明 30 min 内根本看不出脱色效果,单纯光照同样无脱色效果,但光照下 AC 的脱色效果十分明显,第一次 30 min 处理前后样品的浓度差达到 8.0 mg/L,其效果优于 AC/TiO₂ (催化反应前后样品的浓度差为 7.5 mg/L),第二次两者相当,第三次后 AC/TiO₂ 的处理效果开始优于 AC,并且随着使用次数的增加,AC/TiO₂ 的脱色效果保持稳定,而 AC 因吸附能力有限,效果越来越差.对照实验结果见图 4 (脱色性能指处理 30 min 后样品浓度与初始样品浓度之差,mg/L).对照实验的结果证明了 AC/TiO₂ 的光催化能力.

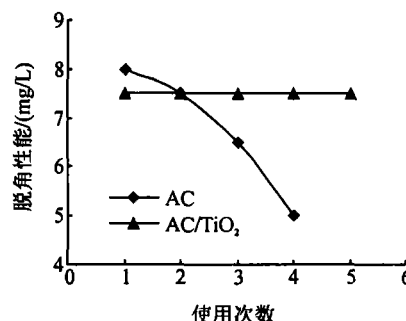


图4 光照下使用次数对
AC 和 AC/TiO₂ 脱色性能的影响

3 结论

(1)采用硫酸钛水解沉淀法,可以在活性炭载体上制得具有光催化活性的二氧化钛膜.其粒子直径大约在 200 nm 以上,改善膜的均匀性有待进一步研究.

(2)制备条件对固定化膜性能的影响为:0.5%的乙二醇单甲醚有利于抑制粒子聚合,反应液 pH 低于 2 时制得的膜的光催化性能较好,硫酸钛溶液的浓度对膜的光催化性能影响不大.

(3)采用本法制得的光催化剂多次使用后性能仍然保持稳定.

[参考文献]

- [1] Torimoto T, Ito S, Kuwabata S, *et al.* Effects of adsorbents used as supports for titanium dioxide loading on photocatalytic degradation of Propylamide[J]. Environ Sci & Technol, 1996, 30: 1275~1281.
- [2] 陈代荣, 孟永德, 樊悦明. 工业硫酸钛液制备 TiO₂ 纳米分体[J]. 无机化学学报, 1995, (3): 228~231.
- [3] 高伟, 吴凤清, 罗臻, 等. TiO₂ 晶型与光催化活性关系研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, (4): 660~662.

Preparation of TiO₂ Films on Activated Carbon from Titanium Sulphate by Hydrolysis-precipitation Method

Zhang Xianqiu, Wang Liyou, Jia guozheng, Jiang Tinggui

(College of Power Engineering, Nanjing Normal University, 210042, Nanjing, PRC)

Abstract: This paper studied the preparation of titanium dioxide thin films on activated carbon from titanium sulphate by hydrolysis-precipitation method and its photocatalytic performance. The effects of the pH, concentration titanium sulphate solution and the calcining(or calcination) temperature on the catalytic performance were investigated.

Key words: photocatalist, TiO₂ Films, activated carbon, titanium sulphate

[责任编辑:严海琳]