

负载型改性 TiO_2 光降解亚甲基蓝研究进展

李翠珍^{1,2} 邓慧宇^{1,2} 邹丽霞^{1,2}

(1.东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室,南昌 330013;

2.东华理工大学化学生物与材料科学学院,南昌 330013)

摘 要 亚甲基蓝是印染行业常用的一种阳离子染料,每年产生的大量染料废水不仅破坏了水体环境甚至会引起人类“三致”(致畸、致癌、致突变)。TiO₂ 光催化技术具有低能耗、操作简单、彻底解决有机污染物等优点,但直接使用存在 TiO₂ 与水分分离难、重复利用率低等问题。而负载型改性 TiO₂ 不仅可解决上述问题,且可借助载体比表面积大、孔隙率高的特点提高光催化速率和效率。介绍了近年来矿物材料、碳(炭)材料等负载型改性 TiO₂ 复合光催化剂的制备及其对亚甲基蓝光催化降解的效果,指出负载型 TiO₂ 光催化剂未来的发展方向。

关键词 亚甲基蓝,负载型二氧化钛,光催化降解

Development of photocatalytic degradation of methylene blue by the supported modified TiO₂

Li Cuizhen^{1,2} Deng Huiyu^{1,2} Zou Lixia^{1,2}

(1.Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment of Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013; 2.School of Chemical Biology and Materials Science Institute, East China University of Technology, Nanchang 330013)

Abstract Methylene blue is a kind of cationic dye usually used in dyeing and printing industry. Due to the endanger to the water environment and the harmful influence on human being, its wastewater must be treated carefully. Titanium dioxide has become the most promising photocatalyst in environmental field for its low-energy consumption, simple operation, the complete degradation of organic pollutants during the past years. However, the direct usage of TiO₂ particles can result in the difficulty separation and the lower reuse efficiency. The supported modified TiO₂ has high specific surface area and high porosity, thus its application in wastertater can resolve the above questions and improve the photocatalytic efficiency. The development on the preparation and effect of supported modified TiO₂ on the photocatalytic degradation of methylene blue in wastewater were reviewed and the future research trend was also pointed out.

Key words methylene blue, supported titanium dioxide, photocatalytic degradation

亚甲基蓝是印染行业中常用的一种阳离子染料,每年产生的大量染料废水不仅造成水生植物死亡和水体有氧环境破坏,而且会引起人类的“三致”(致畸、致癌、致突变)^[1],因此必须对排放的染料废水进行处理。目前处理染料废水的方法主要有吸附法、生物法和化学法等,其中光催化化学降解法因高效、低耗、不造成二次污染等优点而受到广泛关注。但亚甲基蓝在光照下降解率较低^[2],需借助光催化剂的作用提高降解效率。

TiO₂ 是一种高性能半导体光催化材料,具有化

学性质稳定、催化效率高、氧化性能强、无毒无害、无二次污染等优点,被广泛用作光催化剂处理有机污水。但直接利用粉末状 TiO₂ 进行悬浮光催化氧化反应虽能达到有效降解有机物的目的,却仍存在 TiO₂ 与水分分离困难、催化剂用量大、光催化活性低、寿命短、再生技术难等问题,限制了其应用。为解决上述问题,研究人员将 TiO₂ 负载于载体上制备负载型 TiO₂ 复合催化剂,不仅解决了 TiO₂ 固定、团聚、回收难的问题,而且利用载体的大比表面积和强吸附性,实现了污染物在载体表面富集,提高了

基金项目:国家自然科学基金(21666002,51463001);江西省科技厅科技计划项目(20171BBE50031);江西聚合物微纳制造和器件重点实验室开放实验室项目(1410600834)

作者简介:李翠珍(1973-),女,博士,主要从事材料制备及应用研究工作。

TiO₂ 的光催化效率。

1 矿物材料作为负载载体

矿物材料指由某种或几种物理、化学特性可供利用,由矿物构成或加工成的原材料。这类材料具有来源广泛、价格低廉的优点,常作为载体的矿物材料有蒙脱土、沸石和分子筛、海泡石等。

1.1 蒙脱土作为载体

蒙脱土主要成分为蒙脱石,是一种由 2 层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的层状黏土矿物,层间阳离子具有可交换性,利用蒙脱土较强的离子交换及其结构特性,在其层间交联柱撑特定功能组分,可制备蒙脱土基纳米复合材料。陈小泉等^[3]利用 TiO₂ 溶胶与蒙脱土复合再灼烧的方法制备 TiO₂/蒙脱土复合光催化剂。结果表明,该催化剂在中性或碱性环境中能有效地吸附和降解亚甲基蓝有机染料。董梦琴等^[4]以乙醇水溶液为溶剂,以六亚甲基四胺为沉淀剂,以 TiCl₄ 为前驱体,通过醇-水溶剂热法合成出 TiO₂ 柱撑蒙脱土复合纳米光催化剂。结果表明,复合催化剂具有良好的介孔结构,较大的比表面积,对亚甲基蓝的催化效果较好。李新平等^[5]利用 TiCl₄ 水解法将纳米 TiO₂ 引入蒙脱土层间,经 500℃ 煅烧后得到结构稳定的 TiO₂ 柱撑蒙脱土,再通过化学还原法将金属银负载于其上,合成出载银/二氧化钛柱撑蒙脱土(Ag-TiO₂/蒙脱土)复合光催化剂。结果表明该复合催化剂对亚甲基蓝的光催化活性高于商业催化剂 P25-TiO₂ 的光催化活性。

1.2 沸石和分子筛作为载体

天然沸石是具有架状构造的含水碱金属或碱土金属的铝硅酸盐矿物,其孔隙率高、比表面积大、离子交换能力强,且耐酸、耐高温、耐辐射,但杂质含量高,须活化处理才能使用。相比而言,人造沸石与天然沸石具有相似的结构和功能,人造沸石杂质含量低,因此应用更广泛。王卫东等^[6]以 40~60 目人造沸石为载体、钛酸正丁酯为原料、无水乙醇为溶剂,采用溶胶-凝胶法制备负载型 TiO₂ 光催化剂。结果表明,催化剂样品在波长 253.7nm 紫外光照射下,对亚甲基蓝的脱色率达 80% 以上。分子筛是一种人工合成的具有筛选分子作用的水合铝硅酸盐,其结构由孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴组成。Yang 等^[7]以钛酸异丙酯为前驱体,通过溶胶-凝胶法制备 SBA-15 负载 TiO₂ 光催化剂。结果表明,SBA-15 分子筛可阻止锐钛型 TiO₂ 向金红石型 TiO₂ 的转变及晶粒的生长,对亚甲基蓝的光催化降

解作用明显强于商品催化剂 P25-TiO₂。刘兆清等^[8]以钛酸异丙酯为前驱体,采用两步法将 TiO₂ 负载在硅基介孔分子筛 SBA-15 和 MSU-1 的孔道中。实验表明,经 700℃ 高温处理,TiO₂ 负载量为 30%(质量分数)的 SBA-15 光催化剂显示出最佳的光催化活性,其光催化活性是相同条件下商业催化剂 P25-TiO₂ 的 2 倍多,而 MSU-1 负载的催化剂样品不能显著提高 TiO₂ 的光催化活性,其光催化降解亚甲基蓝的能力远不如 TiO₂/SBA-15。

1.3 海泡石作为载体

海泡石是一组具有链式层状结构的富镁硅酸盐粘土矿物,具有比表面大、吸附性强的特点。贾娜等^[9]利用溶胶-凝胶法制备负载型 TiO₂/海泡石催化剂。实验结果表明:经 450℃ 处理的 TiO₂/海泡石催化剂与经 550℃ 处理的纯 TiO₂ 光催化活性相当,具有最高的光催化活性且更易回收;海泡石载体未改变 TiO₂ 的吸收波段,可见光照射下海泡石载体对亚甲基蓝仍无降解作用。栾亚兰等^[10]利用强迫回流沸腾法制备了 TiO₂/海泡石催化剂,在高压汞灯照射 6h 条件下,该催化剂对质量分数 0.001% 的亚甲基蓝溶液脱色率达 99.55%,在充足的太阳光照射 6h 条件下,亚甲基蓝溶液脱色率能达到 97.46%。

1.4 硅藻土作为载体

硅藻土是由远古时代大海或江湖中的硅藻死亡后沉积在海底或湖底的产物,经过成岩作用而形成的一种非金属矿物。作为一种优良的多孔性表面吸附剂,硅藻土除具有来源广泛、价格低廉、性质稳定的优点外,其表面有大量硅羟基基团,能更好地实现光生空穴的捕获,抑制电子-空穴对的复合。何媛媛等^[11]以硫酸钛[Ti(SO₄)₂]和硅藻土为原料,采用浸渍法制备 TiO₂ 硅藻土复合光催化剂。结果表明:在 160W 紫外光照射、光催化剂投加量为 1g/L、反应时间为 30min 条件下,该催化剂对质量浓度 20mg/L 亚甲基蓝水溶液的脱色率为 96%。

2 碳(炭)材料作为负载载体

碳(炭)材料是以煤、石油或其加工产物等有机物质作为主要原料经过一系列加工处理得到的一种非金属材料,其主要成分是碳。这类物质具有质轻、性能稳定的特点。

2.1 活性炭作为载体

活性炭是经过加工处理所得的粉末状或颗粒状无定形碳,具有良好的化学稳定性、大比表面积和大孔隙,被广泛应用于载体和吸附剂。邢新艳等^[12-13]

以椰壳活性炭和煤质活性炭颗粒为载体,分别采用溶胶-凝胶法和水热法,制备了活性炭负载 TiO₂ 复合光催化剂。结果表明:复合催化剂对亚甲基蓝的光催化降解效果优于纯 TiO₂。载体结构对复合催化剂的光催化活性有明显影响。椰壳活性炭对亚甲基蓝溶液的光催化降解率明显高于煤质活性炭的光催化降解率,且随着煅烧温度的升高,复合催化剂的光催化效果越来越好。Le 等^[14]采用化学蒸汽凝聚法制备了椰壳活性炭负载 TiO₂ 复合光催化剂。结果表明,复合催化剂对亚甲基蓝的光催化效果高于纯 TiO₂ 和椰壳活性炭的光催化效果。陈伟等^[15]采用超临界流体沉淀法将钛酸丁酯沉积在活性炭上,经两段热处理过程(低温空气和高温氮气),成功将 TiO₂ 纳米颗粒负载在活性炭载体上,增大了 TiO₂ 与活性炭载体间的结合力和负载量。实验表明:TiO₂/活性炭复合催化剂对亚甲基蓝的光催化活性比商业催化剂 P25-TiO₂ 以及 TiO₂ 与活性炭混合体的光催化活性强。

2.2 活性炭纤维作为载体

活性炭纤维亦称纤维状活性炭,是通过将某种含碳纤维(如酚醛基纤维、聚丙烯腈基纤维、粘胶基纤维、沥青基纤维等)经过高温活化处理,使其表面产生纳米级的孔径、增加其比表面积的一类碳(炭)材料。因活性炭纤维表面分布有大量的微孔,能够吸附废水中的有机污染物分子,而涂覆在纤维表面的 TiO₂ 可将吸附的有机污染物降解为 CO₂、H₂O,有利于多次吸附。李学佳等^[16]以粘胶基活性炭纤维为基体,通过溶胶-凝胶浸渍涂覆法将 TiO₂ 负载在粘胶基活性炭纤维上,制备了活性炭纤维负载 TiO₂ 复合光催化剂。结果表明紫外光直接照射对亚甲基蓝基本无降解作用,对活性炭纤维有一定降解作用;随着 TiO₂ 负载量的增加,复合物的吸附性能得到提高,对亚甲基蓝的降解作用也得到增强。Yuan 等^[17]通过向含 TiO₂ 的浸渍液中添加环氧树脂粘结剂并高温热处理的方法,制备出活性炭纤维毡负载纳米 TiO₂ 光催化剂。结果表明:循环利用 6 次后,催化剂样品对亚甲基蓝的光降解能力仍高于商业催化剂 P25-TiO₂。Kadirova 等^[18]采用浸渍法分别制备了聚酯碳纤维/TiO₂ 和聚乙烯纤维/TiO₂ 光催化剂。结果表明,TiO₂ 质量分数为 29% 的聚酯碳纤维/TiO₂ 催化剂的结构为微孔结构,而 TiO₂ 质量分数为 35% 的聚乙烯/TiO₂ 催化剂为介孔结构,后者对亚甲基蓝的吸附及光降解性能优于前者。陈影声等^[19]将用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备的碳

纤维浸渍于钛酸丁酯中,再经过热处理和煅烧过程,最终得到负载型纳米 TiO₂ 催化剂。结果表明,光催化降解 40min 后,负载型纳米 TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝光催化降解率接近 75%。孙艺飞等^[20]以活性炭纤维为载体,采用溶胶-凝胶法制备了活性炭纤维负载 TiO₂ 光催化剂。结果表明:大部分 TiO₂ 以膜的形式均匀地包裹在活性炭纤维丝上,还有一部分 TiO₂ 是以颗粒形式负载在活性炭纤维上。活性炭与 TiO₂ 之间生成 Ti—O—C 键,TiO₂ 与活性炭纤维结合牢固,TiO₂ 不易脱落,且煅烧温度为 500℃ 制备的 TiO₂/活性炭纤维其光催化性能和循环使用性最好,经过 4 次循环后该催化剂对亚甲基蓝的去除率仍达到 90.2%。

2.3 碳纳米管作为载体

碳纳米管(CNTs)具有特殊的比表面积和空隙结构,因其表面的原子配位不全,因此增加了表面的活性位点,使之成为优良的催化剂载体材料^[21]。王环颖等^[22-23]以钛酸丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法在 PVP 非共价修饰的 CNTs 表面均匀沉积 TiO₂ 粒子制得纳米复合材料。结果表明:均匀沉积在 CNTs 上的 TiO₂ 为具有介孔结构的纯锐钛矿相,无金红石和板钛矿相,比表面积明显大于纯 TiO₂ 的比表面积,紫外光照射下降解亚甲基蓝的催化活性高于纯 TiO₂ 和 CNTs/TiO₂。马葆禄等^[24]以钛酸四丁酯为前驱体,在不使用表面活性剂的条件下,先用浓硝酸酸洗 CNTs,再用 NaOH 碱洗,通过溶胶-凝胶法成功制备出 CNTs/TiO₂ 复合物。实验表明:经 450℃ 煅烧,锐钛矿相 TiO₂ 通过 C—O—Ti 键均匀地涂覆在 CNTs 表面,CNTs/TiO₂ 复合物对亚甲基蓝的催化降解效率比纯 TiO₂ 提高 11.7%。丛野等^[25]以多壁碳纳米管(MWCNTs)为反应性模板,金属钛粉为钛源,先采用熔盐法制备碳化钛涂覆的 MWCNTs 中间体,然后通过控制氧化过程制备 TiO₂ 涂覆的 MWCNTs 复合光催化剂。结果表明:TiO₂ 涂层在 MWCNTs 表面分布均匀,且与 MWCNTs 形成了 Ti—O—C 键,从而使两者结合紧密,该催化剂样品对亚甲基蓝表现出较高的可见光催化活性。

2.4 石墨烯作为载体

石墨烯是由单层碳原子六方紧密堆积而成的理想二维晶体,比表面积大,对有机物具有良好的吸附效果。王喜全等^[26]以钛酸丁酯和氧化石墨烯为前驱物,通过水热法制备石墨烯/TiO₂ 复合光催化剂。结果表明:复合催化剂中 TiO₂ 为锐钛型晶体,粒径

25nm 左右,分散在薄纱状的石墨烯上,在紫外光照射下复合催化剂对亚甲基蓝的光催化性能有所提高,对可见光产生响应,加入适量 H_2O_2 能提高反应速率,碱性条件下对亚甲基蓝的降解效率更高。

3 其他物质作为负载载体

电纺超细纤维具有比表面积大、强度高的优点,是近年来载体材料的重要研究方向。陶丽琴等^[27]以静电纺聚四氟乙烯(PTFE)超细纤维为载体,采用浸渍-烧结法制备出 PTFE 超细纤维负载 TiO_2 催化膜。结果表明:所制超细纤维催化膜对亚甲基蓝溶液催化降解率可达 99%;经过 5 次循环后,催化剂对亚甲基蓝的降解率仍达 46%,回收利用率较高。

4 结语

制备负载型 TiO_2 复合光催化剂的载体应具有较大的比表面积和较高的孔隙率,这样便于提高对亚甲基蓝的吸附,从而提高光催化降解速率和效率。但目前负载体多为光惰性材料,无光学活性,改性 TiO_2 催化剂仅能提高紫外光区降解效果,在可见光区降解效率仍较低。未来应设计、开发和利用具有光催化性能的多孔负载体,使其达到与 TiO_2 协同光催化的效果,提高在自然光或太阳光下的降解效果。

参考文献

- [1] 梁楠,胡鲲,杨先乐.亚甲基蓝代谢及生物毒性研究概况[J].渔业致富指南,2016(10):17-19.
- [2] 章丹,徐斌,朱培娟,等. TiO_2 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J].华东师范大学学报:自然科学版,2013(5):35-43.
- [3] 陈小泉,李芳柏,李新军,等.二氧化钛/蒙脱土复合光催化剂制备及对亚甲基蓝的催化降解[J].土壤与环境,2001,10(1):30-32.
- [4] 董梦琴,刘建军,左胜利,等.二氧化钛柱撑蒙脱土的溶剂热合成及光催化活性[J].化学研究,2006,19(1):18-21.
- [5] 李新平,刘建军,徐东升,等. Ag-TiO_2 /蒙脱土复合纳米光催化剂的研究[J].分子催化,2006,20(4):355-359.
- [6] 王卫东,黄章勇,张乃军,等.沸石负载 TiO_2 光催化降解性能研究[J].吉林化工学院学报,2010,27(3):4-7.
- [7] Yang Jun, Zhang Jun, Zhu Liwei, et al. Synthesis of nano titanium particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 137(2): 952-958.
- [8] 刘兆清,杨骏.SBA-15 和 MSU-1 分子筛负载 TiO_2 光催化剂的制备及其光催化性能研究[J].广州化工,2008,35(177):17-21.
- [9] 贾娜,王海滨,霍冀川.负载型 TiO_2 /海泡石光催化氧化亚甲基蓝的效果[J].矿业研究与开发,2006,26(2):58-61.
- [10] 栾亚兰,刘恒,马成义,等.海泡石/ TiO_2 的制备及光降解有机物性能研究[J].矿产综合利用,2004,(4):7-10.
- [11] 何媛媛,李正山,范莉,等. TiO_2 硅藻土复合光催化剂研制及光催化氧化水中亚甲基蓝的研究[J].染料与染色,2005,42(1):52-54.
- [12] 邢新艳,马玉雪,赵东方,等.Sol-Gel 法制备活性炭负载 TiO_2 复合光催化剂及其光催化降解亚甲基蓝[J].河南师范大学学报,2014,42(1):82-86.
- [13] 邢新艳,樊广燕,赵东方,等.活性炭负载 TiO_2 复合光催化剂的光催化活性研究[J].化工新型材料,2014,42(9):112-114.
- [14] Le H A, Linh L T, Chin S, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO_2 -anatase and coconut shell activated carbon[J]. Powder Technology, 2012, 225(7): 167-175.
- [15] 陈伟,刘建本,李佑稷,等. TiO_2 /活性炭复合超临界沉淀法制备及其光催化性能[J].材料科学与工程学报,2011,29(6):943-948.
- [16] 李学佳,王清清,夏鑫,等. TiO_2 和活性炭纤维复合物光催化降解亚甲基蓝[J].化工新型材料,2009,39(9):118-120.
- [17] Yuan Rusheng, Guan Rongbo, Shen Wenzhong, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO_2 and activated carbon fibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282(1): 87-91.
- [18] Kadirova Z C, Hojamberdiev M, Katsumata K, et al. Photodegradation of gaseous acetaldehyde and methylene blue in aqueous solution with titanium dioxide-loaded activated carbon fiber polymer materials and aquatic plant ecotoxicity tests[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(6): 4309-4319.
- [19] 陈影声,陈震,卢才英,等.纳米碳纤维固载 TiO_2 [J].应用化学,2010,27(10):1188-1191.
- [20] 孙艺飞,李小波,关建建,等. TiO_2 /ACFs 催化剂光催化降解染料废水活性研究[J].环境科学与技术,2012,35(5):102-105.
- [21] Ajayan P M. Nanotubes from carbon[J]. Chem Rev, 1999, 99(7): 1787-1799.
- [22] 王环颖,李文军,常志东,等.非共价修饰碳纳米管/二氧化钛复合材料的合成及性能[J].无机化学学报,2011,27(2):269-275.
- [23] 王环颖,李文军,常志东,等.表面修饰碳纳米管/二氧化钛复合光催化剂制备及催化活性研究[J].光谱学与光谱分析,2011,31(9):2529-2532.
- [24] 马葆禄,张玥.NTs/ TiO_2 复合物制备及光催化性能研究[J].无机材料学报,2015,30(9):937-942.
- [25] 丛野,秦云,李轩科,等.二氧化钛涂覆多壁碳纳米管的制备及可见光催化活性[J].物理化学学报,2011,27(6):1509-1515.
- [26] 王喜全,赵丹丹,于丽红.石墨烯/二氧化钛降解亚甲基蓝的研究[J].环境工程,2015,32:38-42.
- [27] 陶丽琴,赵义侠,康卫民,等.聚四氟乙烯超细纤维负载二氧化钛光催化性能[J].硅酸盐学报,2016,44(1):89-94.

收稿日期:2017-11-21

修稿日期:2018-12-11