

## 炭气凝胶孔结构对其负载的 TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙性能的影响

崔华楠, 赵振华, 梁业如, 石建英, 吴丁财, 刘 鸿, 符若文

中山大学化学与化学工程学院, 广东广州 510275

**摘要:** 选用两种孔径不同的炭气凝胶 CA125 和 CA500 制备了碳含量为 20% 的 TiO<sub>2</sub>/CA 光催化剂, 采用 X 射线衍射、扫描电镜和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附对催化剂进行了表征, 并考察了其光催化降解甲基橙反应性能. 结果表明, TiO<sub>2</sub>/CA 样品中 TiO<sub>2</sub> 主要以锐钛矿相存在, 伴随有少量的金红石相, 且均匀分散于炭气凝胶的表面. 催化剂的孔隙率分析表明, 孔结构直接影响到催化剂的光催化活性, 以中孔为主的 TiO<sub>2</sub>/CA125 活性要远高于 TiO<sub>2</sub>/CA500. 这主要源于中孔良好的吸附性能及其合适的空间限域效应.

**关键词:** 炭气凝胶; 氧化钛; 限域效应; 光催化; 甲基橙; 降解

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Influence of Carbon Aerogel (CA) Pore Structure on Photodegradation of Methyl Orange over TiO<sub>2</sub>/CA

CUI Huanan, ZHAO Zhenhua, LIANG Yeru, SHI Jianying\*, WU Dingcai\*, LIU Hong, FU Ruowen

School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China

**Abstract:** Two kinds of carbon aerogel (CA), CA125 and CA500, with pore diameters of ~18 nm and > 50 nm, respectively, were used as supports to prepare TiO<sub>2</sub>/CA photocatalysts with the CA content of 20%. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and N<sub>2</sub> adsorption-desorption were used to characterize the crystal structure, morphology, and pore structures of the TiO<sub>2</sub>/CA photocatalysts, respectively. The loaded TiO<sub>2</sub> was mainly anatase with a little amount of rutile, which was homogeneously dispersed on the CA support. The activity of TiO<sub>2</sub>/CA125 was much higher than that of TiO<sub>2</sub>/CA500 in the photodegradation of methyl orange. The photodegradation rate over TiO<sub>2</sub>/CA is mainly influenced by the pore structure of the catalysts. The favorable adsorption and suitable confinement effect of mesopore structure are beneficial to the photodegradation of methyl orange. Therefore, TiO<sub>2</sub>/CA125 with the large amount of mesopores displays the higher photocatalytic activity than TiO<sub>2</sub>/CA500.

**Key words:** carbon aerogel; titania; confinement effect; photocatalysis; methyl orange; degradation

自 1977 年 Frank 等<sup>[1,2]</sup>发现分散于水中的 TiO<sub>2</sub> 经光照后可降解腈化物以来, 人们对 TiO<sub>2</sub> 在污水处理中的应用开展了大量的研究. 与传统水处理方法 (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和芬顿等) 相比, 光催化技术采用半导体催化剂, 不引入其他杂质, 成本低廉, 无有毒有害中间产物, 甚至可用来净化饮用水<sup>[3~6]</sup>.

TiO<sub>2</sub> 具有化学性质稳定、无毒和来源丰富等优点, 是优良的半导体光催化材料. 但是, TiO<sub>2</sub> 带隙较宽, 对太阳光的利用效率较低; 并且 TiO<sub>2</sub> 内光生电

子-空穴的复合几率高, 致使光催化反应的量子效率较低. 改性是提高 TiO<sub>2</sub> 光量子效率的重要手段<sup>[7]</sup>. 利用多孔碳材料与纳米 TiO<sub>2</sub> 复合是目前光催化领域的研究热点<sup>[8~17]</sup>. 碳纳米管是当前应用最多的碳材料<sup>[8~11]</sup>. 然而, 碳纳米管制备工艺复杂、产品质量低, 作为载体需要进一步纯化处理; 其它技术 (如电弧放电、激光刻蚀等) 合成的纳米碳管虽然纯度高, 但价格昂贵. 因此, 急需寻找制备工艺简单、价廉的可替代纳米碳管的多孔碳载体.

收稿日期: 2010-09-30. 接收日期: 2010-10-12.

联系人: 石建英. Tel: (020)84114227; E-mail: shijying@mail.sysu.edu.cn

吴丁财. E-mail: wudc@mail.sysu.edu.cn

基金来源: 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室开放课题 (N-10-01); 中央高校基本科研业务费专项资金 (10lgpy35).

作为一种新型纳米介孔炭材料,炭气凝胶具有比表面积大、孔隙率高、密度低及稳定性较好的特点,是最佳的催化剂载体之一.更为重要的是,我们发展了工艺简便、绿色环保的微乳模板调控溶胶-凝胶聚合,水溶剂常压干燥制备炭气凝胶的方法<sup>[18]</sup>.基于此,本文选用两种不同孔径的炭气凝胶为载体,制备了负载型  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  催化剂,考察了其光催化降解甲基橙反应性能,并考察了催化剂孔结构对其光催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

选用的两种不同孔径炭气凝胶 CA125 (~18 nm) 和 CA500 (> 50 nm) 来自中山大学化学与化学工程学院材料所,合成方法参见文献<sup>[18]</sup>.采用溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  光催化剂.将适量钛酸异丙酯(上海晶纯试剂有限公司)溶于 20 ml 无水乙醇,称取一定量的 CA 加入到上述溶液中,持续搅拌至形成干凝胶,放置老化一周后,在室温下真空干燥过夜.将干燥后的样品研磨,置于管式炉中,以  $\text{N}_2$  为载气,在 400 °C 焙烧 2 h 得到碳含量为 20% 的  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  光催化剂.作为对比,同法制备了  $\text{TiO}_2$  催化剂.

### 1.2 催化剂的表征

采用 Bruker Advance D8 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的晶相结构, Cu 靶  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), 扫描范围  $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ . 利用 Quanta 400F 型热场发射环境扫描电镜 (SEM) 观测催化剂的形貌. 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附实验在 ASAP 2010 型物理吸附仪上进行. 吸附等温线在静态模式下记录, 分别用 BET 及密度函数理论 (DFT) 法计算催化剂的比表面积和孔隙率.

### 1.3 催化剂的评价

以甲基橙为目标污染物, 300 W 汞灯作为光源, 在内照式反应器中评价  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  的光催化活性. 将 8.0 mg 催化剂分散于 160 ml 甲基橙溶液 (10 mg/L) 中, 待催化剂达到吸附饱和后, 开灯反应, 按一定的时间间隔进行取样分析. 在整个反应过程中不断向系统中通入空气. 样品中甲基橙浓度在日本岛津 UV-2450 型紫外-可见分光光度计上进行定量分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2/\text{CA}$ 催化剂的晶相结构、形貌及孔结构

图 1 为  $\text{TiO}_2$  及 CA125 和 CA500 负载  $\text{TiO}_2$  前后的 XRD 谱. 可以看出, 各炭气凝胶样品上出现 2 个宽的衍射峰, 表明具有类石墨微晶结构;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  三个样品的谱峰相似, 即均以锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  为主, 同时还在  $2\theta = 27.4^\circ$ ,  $36.1^\circ$  和  $54.3^\circ$  处出现弱的衍射峰, 表明各样品中均含有少量金红石相  $\text{TiO}_2$ .

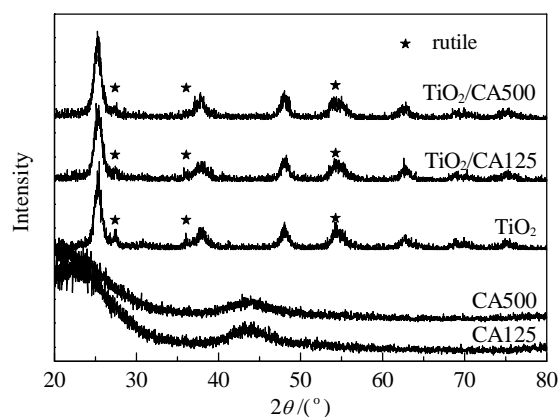


图 1  $\text{TiO}_2$  及 CA125 和 CA500 负载  $\text{TiO}_2$  前后的 XRD 谱  
Fig. 1. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  and CA125 and CA500 before and after loading  $\text{TiO}_2$ .

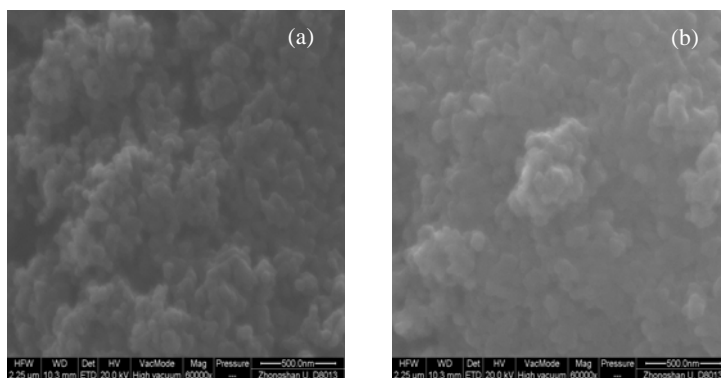
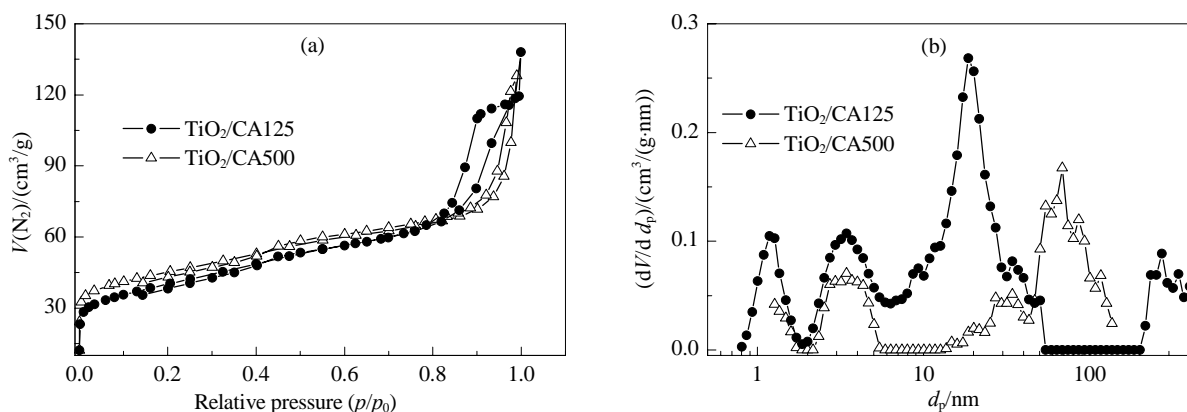
图 2 为 CA500 和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  样品的 SEM 照片. 可以看出, 载体 CA500 只有疏松多孔的结构特征; 负载  $\text{TiO}_2$  后, 样品仍具有多孔的结构特征, 但部分孔结构被  $\text{TiO}_2$  堵塞.

图 3(a) 为  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线. 可以看出, 两条曲线均呈现典型的 IV 型特征, 其中  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  具有明显的回滞环. 图 3(b) 为  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  催化剂的 DFT 孔径分布. 可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  催化剂以 2~50 nm 的中孔为主, 而  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  则以大于 50 nm 的大孔居多.

### 2.2 $\text{TiO}_2/\text{CA}$ 光催化降解甲基橙反应性能

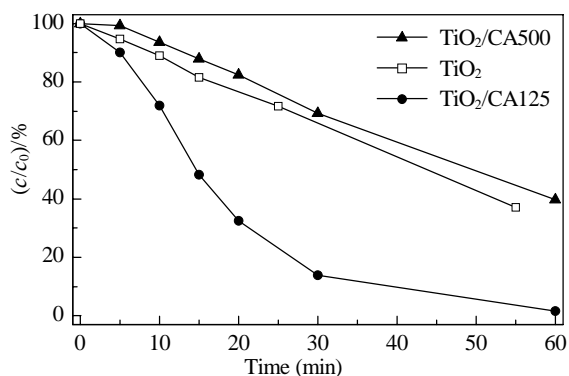
图 4 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  光催化降解甲基橙的曲线. 可以看出,  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  样品的光催化活性明显高于  $\text{TiO}_2$ , 反应 60 min 时, 甲基橙完全降解; 而  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  光催化降解活性略低于  $\text{TiO}_2$ .

多孔碳载体的采用使得半导体催化剂活性提

图2 CA500 (a) 和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  (b) 的 SEM 照片Fig. 2. SEM images of CA500 (a) and  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  (b) samples.图3  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线 (a) 和 DFT 孔径分布 (b)Fig. 3.  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms (a) and DFT pore size distribution (b) of  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  and  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  catalyst samples. DFT—Density functional theory.

高, 源于载体对反应物的吸附和富集, 提高了局部的反应物浓度, 即提高了光催化反应的传质效率; 另一方面则来源于碳载体优良的导电性能, 有利于光生载流子的分离, 从而进一步提高光催化活性. 本

文所用的两种碳载体呈现出不同的结果, 即 CA125 大幅度提高了  $\text{TiO}_2$  活性, 而 CA500 对活性几乎无影响. 这两种载体采用相同的方法制得, 其导电性的差别不足以引起光催化活性如此大的差别;  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$  催化剂中  $\text{TiO}_2$  负载量相同, 且具有相似的晶相结构, 这些也不应是两者活性差别的主要原因.

图4  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{CA}$  光催化降解甲基橙的曲线Fig. 4. Photodegradation of methyl orange over  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{CA}$ . Catalyst concentration 50 mg/L; Methyl orange concentration 10 mg/L; 300 W mercury lamp.

炭气凝胶由纳米炭颗粒相互连接而成. 这些纳米炭颗粒在三维空间相互堆叠形成丰富的中孔, 在纳米炭颗粒内部、表面及相互连结处还存在一定量的微孔. 表1为各载体和相应催化剂样品的孔结构数据. 可以看出, 由于负载的  $\text{TiO}_2$  在载体孔道内的分散, 使得 CA125 和 CA500 比表面积大幅度减小, 其中  $\text{TiO}_2/\text{CA125}$  的比表面积略小于  $\text{TiO}_2/\text{CA500}$ . 可见, 比表面积的差别仍不能解释两者催化活性的差别. 还可以看出,  $\text{TiO}_2$  在载体孔道内的分散导致 CA125 和 CA500 的孔体积也大幅度减小, 其中,

表 1 TiO<sub>2</sub>/CA 催化剂样品的孔结构数据Table 1 Pore structure parameters of the TiO<sub>2</sub>/CA catalysts\*

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mes}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mac}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{DFT}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	$P_{\text{mic}}/\%$	$P_{\text{mes}}/\%$	$P_{\text{mac}}/\%$
CA125	607	0.174	0.900	0.032	1.106	15.7	81.4	2.9
TiO <sub>2</sub> /CA125	140	0.019	0.134	0.018	0.171	11.1	78.4	10.5
CA500	520	0.187	0.324	0.098	0.608	30.7	53.3	16.0
TiO <sub>2</sub> /CA500	156	0.033	0.037	0.042	0.111	29.7	33.3	37.0

\*Micro-, meso- and macropore ratios ( $P_{\text{mic}}$ ,  $P_{\text{mes}}$ , and  $P_{\text{mac}}$ , respectively) are calculated according to the following equations:  $P_{\text{mic}} = (V_{\text{mic}}/V_{\text{DFT}}) \times 100\%$ ,  $P_{\text{mes}} = (V_{\text{mes}}/V_{\text{DFT}}) \times 100\%$ , and  $P_{\text{mac}} = 100\% - P_{\text{mic}} - P_{\text{mes}}$ , where  $V_{\text{mic}}$ ,  $V_{\text{mes}}$ ,  $V_{\text{mac}}$ , and  $V_{\text{DFT}}$  are the cumulative volume of micro-, meso-, macropore, and total pore.

TiO<sub>2</sub>/CA125 的孔体积较大, 并且中孔体积占总孔体积的 78%; 而 TiO<sub>2</sub>/CA500 催化剂总孔体积比 TiO<sub>2</sub>/CA125 的中孔体积还要小, 其中大孔体积占 37%, 中孔和微孔各占 30% 左右。

光降解反应中所用的甲基橙分子尺寸为 1.47 nm × 0.53 nm × 0.53 nm<sup>[19]</sup>。催化剂中的微孔由于孔径小, 且部分分布于传质阻力很大的纳米炭颗粒内部, 不能有效吸附反应物分子; 催化剂的大孔可吸附反应物, 但使得分子在孔道内自由进出, 不利于反应活性的提高; 相比之下, 中孔在有效吸附甲基橙的同时, 其合适的空间限域效应有利于光催化反应的有效进行。因此, 以中孔结构为主的 TiO<sub>2</sub>/CA125 光催化活性较高。

### 3 结论

选用两种孔径不同的炭气凝胶为载体, 制备了负载型 TiO<sub>2</sub>/CA125 和 TiO<sub>2</sub>/CA500 光催化剂, 其中 TiO<sub>2</sub>/CA125 光催化降解甲基橙的活性较高。催化剂的中孔具有良好的吸附性能以及合适的孔道限域效应, 是光催化降解活性提高的主要原因。因此, 以中孔为主的 TiO<sub>2</sub>/CA500 催化剂的光催化活性较高。

### 参 考 文 献

- 1 Frank S N, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1977, **99**: 303
- 2 Frank S N, Bard A J. *J Phys Chem*, 1977, **81**: 1484
- 3 Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**: 1522
- 4 Bahnemann D. *Solar Energy*, 2004, **77**: 445
- 5 Blanco-Galvez J, Fernandez-Ibanez P, Malato-Rodriguez S. *J Solar Energy Eng*, 2007, **129**: 4
- 6 Duffy E F, Al Touati F, Kehoe S C, McLoughlin O A, Gill L W, Gernjak W, Oller I, Maldonado M I, Malato S, Cassidy J, Reed R H, McGuigan K G. *Solar Energy*, 2004, **77**: 649
- 7 Anpo M, Takeuchi M. *J Catal*, 2003, **216**: 505
- 8 Woan K, Pyrgiotakis G, Sigmund W. *Adv Mater*, 2009, **21**: 2233
- 9 Xu Y J, Zhuang Y B, Fu X Z. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 2669
- 10 Gao B, Chen G Z, Puma G L. *Appl Catal B*, 2009, **89**: 503
- 11 Tsubota T, Ono A, Murakami N, Ohno T. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 533
- 12 和东亮, 孟祥举, 陶艳春, 张琳, 肖丰收. 催化学报 (He D L, Meng X J, Tao Y Ch, Zhang L, Xiao F Sh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 83
- 13 肖义, 党利琴, 安丽珍, 白士英, 雷志斌. 催化学报 (Xiao Y, Dang L Q, An L Zh, Bai Sh Y, Lei Zh B. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 31
- 14 Zhong J, Chen F, Zhang J L. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 933
- 15 Ravichandran L, Selvam K, Swaminathan M. *J Mol Catal A*, 2010, **317**: 89
- 16 Park Y, Kim W, Park H, Tachikawa T, Majima T, Choi W. *Appl Catal B*, 2009, **91**: 355
- 17 Chen C, Long M C, Zeng H, Cai W M, Zhou B X, Zhang J Y, Wu Y H, Ding D W, Wu D Y. *J Mol Catal A*, 2009, **314**: 35
- 18 Wu D C, Fu R W, Dresselhaus M S, Dresselhaus G. *Carbon*, 2006, **44**: 675
- 19 范山湖, 孙振范, 邬泉周, 李玉光. 物理化学学报 (Fan Sh H, Sun Zh F, Wu Q Zh, Li Y G. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**: 25