

## 表面强化及功能化

具有循环净化性能的纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭  
复合表面的构筑翟梦娇<sup>1,2</sup>, 黄晶<sup>2</sup>, 凤晓华<sup>2</sup>, 刘奕<sup>2</sup>, 肖通虎<sup>1</sup>, 李华<sup>2</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 海洋材料及相关技术重点实验室 b. 慈溪生物医学工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** **目的** 构筑净化性能优异的纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合表面。**方法** 采用溶凝胶模板法构筑球形表面, 将乳化法制备的石蜡球和复合活性炭的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶挤压成形, 温和处理后形成规则稳定的球形表面。使用 SEM、XRD 和 FTIR 进行表面微观结构、形貌和物相检测, 采用 X 射线断层扫描对球形表面结构进行重构和球面特征分析。分析测定了不同当量直径球形表面的样品对亚甲基蓝的净化效果。**结果** 温和处理工艺维持了原始 P25 粉末的晶型和晶粒尺寸, 溶凝胶模板法可以形成贯通、多面、多孔径的结构和簇状均匀表面。3DCT 结果显示, 活性炭的复合使样品形成了碳增强的 TiO<sub>2</sub> 球形表面。构筑成功的纳米 TiO<sub>2</sub> 复合活性炭样品, 在 8 个周期的循环吸附-净化中可以完全将亚甲基蓝净化降解。平均当量直径为 0.67 mm 的样品, 在 9 个周期的净化反应中, 净化率可以保持 100%。**结论** 溶凝胶模板法成功构筑了纳米 TiO<sub>2</sub> 复合活性炭的球形连续表面, 球形表面之间大的孔道连接和活性炭在纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒之间的复合, 可以提高传质效率, 从而提高循环净化性能。

**关键词:** 均匀球面; 贯通多孔; 传质效率; 表面吸附催化; 纳米 TiO<sub>2</sub>; 异质催化**中图分类号:** TB306 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0194-08**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.020Construction of Nano-TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Composite  
Surface with Cycle Purification PerformanceZHAI Meng-jiao<sup>1,2</sup>, HUANG Jing<sup>2</sup>, FENG Xiao-hua<sup>2</sup>, LIU Yi<sup>2</sup>, XIAO Tong-hu<sup>1</sup>, LI Hua<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. a. Key Laboratory for Marine Materials and Related Technologies, b. Cixi Institute of Biological Engineering, Ningbo Institute of Materials Technology &amp; Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** The work aims to construct a nano-TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite surface with excellent purification

收稿日期: 2019-05-12; 修订日期: 2019-07-03

**Received:** 2019-05-12; **Revised:** 2019-07-03**基金项目:** 浙江省重点研究发展计划 (2017C01003); 国家自然科学基金 (31500772); 浙江省自然科学基金 (LY18C100003); 宁波国际科技合作项目 (2017D10011)**Fund:** Supported by the Key Research and Development Program of Zhejiang Province (2017C01003), National Natural Science Foundation of China (31500772), Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (LY18C100003), and International Scientific and Technological Cooperation Project of Ningbo (2017D10011)**作者简介:** 翟梦娇 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化材料。**Biography:** ZHAI Meng-jiao (1994—), Female, Master, Research focus: catalysis materials.**通讯作者:** 李华 (1971—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为热喷涂与增材制造。邮箱: lihua@nimte.ac.cn**Corresponding author:** LI Hua (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: thermal spray and additive manufacturing. E-mail: lihua@nimte.ac.cn

performance. The sol-gel template method was used to construct the spherical surface. The paraffin ball was prepared by emulsification method and extruded with the nano-TiO<sub>2</sub>/activated to form a regular stable spherical surface. The surface microstructure, morphology and phase were detected by SEM, XRD and FTIR. The spherical surface structure was reconstructed and analyzed by spherical X-ray tomography. The purification effect of the samples with different equivalent diameters spherical surfaces on methylene blue was analyzed. The mild treatment process maintained the phase and grain size of the original P25 powder, and interconnected, multi-faceted and multi-pore structure and cluster-like uniform surface could be formed by sol-gel template method. The 3DCT results showed that the composite of activated carbon allowed the sample to form carbon-reinforced TiO<sub>2</sub> spherical surfaces of different sizes. The successfully constructed nano-TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite surface could completely degrade methylene blue after 8 cycles of adsorption-catalysis test. The purification of the sample with an average equivalent diameter of 0.67 mm maintained at 100% after a 9-cycle purification reaction. Therefore, the sol-gel template method can construct the of nano-TiO<sub>2</sub>/activated carbon composite spherical continuous surface. The large pore connection between the spherical surfaces and the composite of activated carbon can promote the mass transfer efficiency and improve the cycle purification performance.

**KEY WORDS:** uniform spherical surface; through-hole; mass transfer efficiency; surface adsorption catalysis; nano-TiO<sub>2</sub>; heterogeneous catalysis

解决水污染和大气污染的环境净化材料的探索成为近年来的研究热点<sup>[1-2]</sup>。先进氧化工艺(AOPs)可以通过原位产生高活性反应基团成功消除有机化合物、病原体等污染物<sup>[3-4]</sup>。光催化氧化技术是一种可以实现完全净化污染物的高级氧化技术,光催化半导体材料在受到大于其禁带的光( $h\nu$ )激发时,价带(VB)电子会跃迁到空带(CB),在空带形成激发电子,并在价带形成空穴,这些光生电子和光生空穴可以和其接触的有机物发生还原反应和氧化反应<sup>[5-6]</sup>。TiO<sub>2</sub>光响应活性高、价格低廉、性能稳定,是目前使用最广泛的光触媒材料,但常以纳米粉末形式存在,难以回收,容易造成二次污染<sup>[7-8]</sup>。TiO<sub>2</sub>的成膜/涂层技术研究可以解决这个弊端<sup>[9-10]</sup>,但涂层制备技术昂贵、过程复杂、构筑效率低。TiO<sub>2</sub>自身低吸附性能限制了其传质效率,使得光催化效率难以提升。因此可以通过掺杂高吸附效率的物质,如活性炭,构筑复合连续表面,为催化和吸附过程提供足够的反应位点,也可以为负载其他净化材料和活性基团提供结合位点<sup>[3,11]</sup>,从而提升材料的综合净化性能。

本文为了提高纳米 TiO<sub>2</sub> 的净化效率,首次采用溶凝胶模板法构筑纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合球形表面,这种贯通、多面、多孔径、簇状均匀表面可以显著提高材料的活性和净化能力。所采用的温和的制备过程有效阻止了锐钛矿相向金红石相的转变<sup>[12-13]</sup>,可保证 TiO<sub>2</sub> 的高催化活性。模板挤压法实现了相互连接的球形表面的高效制备和复合活性炭的纳米二氧化钛球形表面的高效构筑。采用 SEM 和 3DCT 检测对其表面形貌、结构和特征进行了分析,采用 XRD 和 FTIR 对球面物相、成分进行了检测,通过亚甲基蓝吸附催化降解试验证明,纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合材料具有加速传质作用的效果,循环净化能力明显高于表面为纯纳米 TiO<sub>2</sub> 的连续球面。球面平均当量直径也通过

影响相互作用的传质效率,从而影响亚甲基蓝的净化效率。

## 1 实验

### 1.1 主要药品和仪器

实验所用的主要药品为 P25、聚乙烯醇(AR)、N,N-二甲基乙酰胺(AR)、氯化锂(AR)、甲壳素(AR)、硝酸银(AR)、活性炭。所用主要仪器有:85-2 恒温加热磁力搅拌器,GZX-9030MWE 数显鼓风干燥箱,HH-1 数显恒温水浴锅,Spectra Max190 酶标仪。

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合三维多孔球面结构制备

#### 1.2.1 蜡球造孔剂的可控制备

使用乳化法制备小蜡球作为造孔剂。将一定量的聚乙烯醇加入去离子水中,在油浴 105 °C 下进行封口,并机械搅拌至聚乙烯醇完全溶解于去离子水,时间约为 60 min。将固体石蜡置于 75 °C 的水浴金属锅中,约 20 min 后,蜡球溶解为蜡油后,将水浴锅温度调至 60~70 °C。取出聚乙烯醇溶液放在水浴锅中,以一定速度进行均匀搅拌,并将蜡油倒在搅拌的聚乙烯醇溶液表面,10 min 后快速倒入 0 °C 的冰水,使蜡油在剪切力作用下凝固成球形,之后反复清洗,去除表面的聚乙烯醇,低温烘干,分筛备用。

#### 1.2.2 纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合溶胶浆料的制备

将 5 g 氯化锂粉末加入到 130 mL 二甲基乙酰胺中,完全密封后进行搅拌溶解,搅拌 30 min 后,向溶液中加入 0.8 g 清洗干燥后的甲壳素,密封磁力搅拌 12 h 后,溶液形成淡黄色黏稠前驱体胶液;再加入 7 g P25 粉末后,密封搅拌 12 h;最后在所得的混合液体中加入 7 g 活性 C 粉末,再密封搅拌 12 h,最终

得到  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合溶胶胶料。对照样：相同步骤下,后两步一次性加入 14 g P25 粉末,密封搅拌 12 h。

### 1.2.3 $\text{TiO}_2$ /活性炭复合连续球形表面的成形

试验通过溶胶-模板法制备连续球形表面,成形方式为挤压成形,过程如图 1 所示。模具中加入一定颗粒粒径的小蜡球,振动模具使蜡球球壁互相搭接,初步构成蜡球骨架,然后在模具中注入适量的  $\text{TiO}_2$  料浆,均匀加压,使料浆完全填充蜡球之间的孔隙,然后将蜡球与浆体整体推出至无水乙醇中,浸没 12 h 后凝固成形。将凝固后的样品取出,置入正己烷中浸没,并在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  水浴锅中加热,每 30 min 更换新的正己烷,直至石蜡完全溶出,最后将样品置入  $65\text{ }^\circ\text{C}$  水中加热,以浸出多余的氯化锂,用  $\text{AgNO}_3$  滴定法判定  $\text{LiCl}$  是否完全去除。

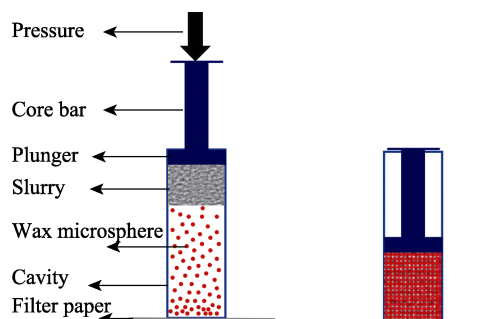


图 1 挤压成形模型示意图

Fig.1 Schematic diagram for extrusion model

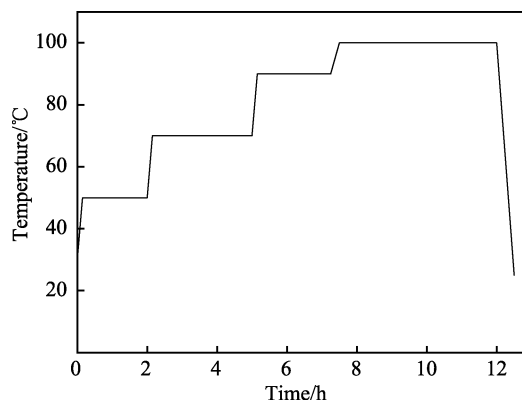
### 1.2.4 $\text{TiO}_2$ /活性炭复合多孔连续球形表面的干燥和烧结

取出水浴后的样品,在通风橱中室温充分干燥后进行初步烘干成形。由于温度的变化和水分减少会使材料内部的胀缩值发生变化而产生应力,使用缓慢升温的方法并进行梯度升温,可以减少这种应力对材料的结构形貌和力学强度产生影响,所以采用如图 2a 所示的梯度干燥曲线。为了测定样品中  $\text{TiO}_2$  颗粒的分布,将干燥后的样品按图 2b 的温度曲线进行烧结,  $320\text{ }^\circ\text{C}$  保温是为了使甲壳素充分分解<sup>[14]</sup>,  $\text{TiO}_2$  熔融温度在  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  左右<sup>[15]</sup>,但其在  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时已经发生明显的晶粒长大现象,此时保温可以使半软化或半熔融的  $\text{TiO}_2$  颗粒相互融合。

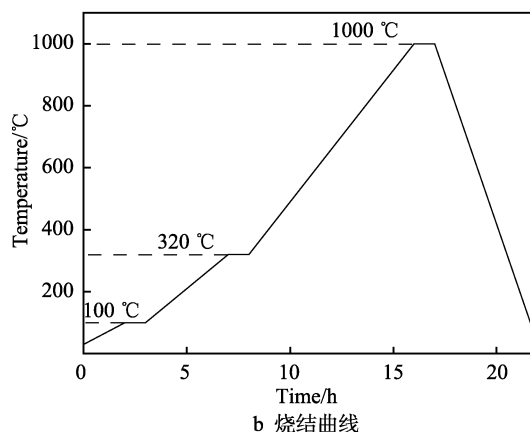
## 1.3 表征及性能测试

### 1.3.1 微观结构及组分表征

采用 X-射线衍射仪 (Bruker-AXS) 表征所形成结构的主要物相组成,以单色  $\text{CuK}\alpha$  为辐射源,操作电压、电流分别为  $40\text{ kV}$ 、 $40\text{ mA}$ ,扫描时间为  $10\text{ min}$ ,  $2\theta$  角度范围为  $10^\circ\sim 90^\circ$ 。使用扫描电子显微镜 (FEI Quanta FEG250 型号) 对球形表面的微观形貌进行表征。采用智能傅里叶红外光谱仪 (FTIR-NICOLET 6700 美国 Thermo) 对表面存在的有机结构进行表征。



a 干燥曲线



b 烧结曲线

图 2  $\text{TiO}_2$  基多孔连续球形表面的干燥和烧结曲线  
Fig.2 Drying (a) and sintering (b) curve of  $\text{TiO}_2$ -based porous continuous spherical surface

使用 X 射线三维断层扫描 (NSI 工业 CT X5000) 对孔道连接的  $\text{TiO}_2$  进行三维重构和分析,工作电压为  $105\text{ kV}$ ,电流为  $20\text{ }\mu\text{A}$ ,分辨率为  $2.1\text{ }\mu\text{m}$ ,可以分析得出球面的球形度、当量直径、比表面积以及体积参数。

### 1.3.2 净化性能测试

纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合球形表面和纳米  $\text{TiO}_2$  球形表面的循环吸附-催化性能,通过亚甲基蓝降解实验来评价。将等质量的样品浸入  $20\text{ mL}$   $0.001\%$  亚甲基蓝溶液中,经过  $20\text{ min}$  无光照吸附后,用紫外光照射,隔  $20\text{ min}$  取一次样,检测所取样品的吸收峰 (紫外可见分光光度计),评价溶液降解效果。4 次取样后,将残余亚甲基蓝溶液吸出,再加入等量同浓度的亚甲基蓝溶液进行循环实验,如此往复。取样后表面残留的吸附液体,可用紫外灯照射样品一定时间后,使孔隙内和表面的亚甲基蓝降解,再重复循环利用。不同当量直径的纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合球形表面的循环净化性能,也用亚甲基蓝吸脱附降解实验来评价,无光照条件下,等质量的样品置于  $20\text{ mL}$   $0.001\%$  亚甲基蓝溶液中,每隔  $1\text{ h}$  取一次样,  $3\text{ h}$  后吸出多余的溶液,少量残留液体可用紫外灯照射使其完全降解,再对同一个样品进行循环实验。

## 2 结果及分析

### 2.1 不同尺寸蜡球

蜡球的尺寸可由制备过程中聚乙烯醇的浓度、水浴温度、分散蜡油时所用的机械搅拌速度等因素来控制, 不同的制备参数会得到不同尺度范围的蜡球模板。表 1 为不同参数下蜡球模板的尺寸大小。

表 1 不同参数下蜡球的尺寸大小  
Tab.1 Wax balls size in the different parameters

PVA/(g·L <sup>-1</sup> )	Temperature/°C	Speed/(rad·min <sup>-1</sup> )	Size/mm
20	65	225	1
20	68	225	0.6
20	73	225	
20	68	175	2
20	68	200	1.5
20	68	250	0.7
20	68	275	0.4
20	68	300	0.1
20	68	325	<0.03
25	68	225	1.2
15	68	225	0.7

熔融蜡油在聚乙烯醇表面上分散时, 主要受搅拌对蜡油的剪切力影响, 最直接影响这种剪切力的是机械搅拌时所选用的速度。PVA 浓度主要影响了溶液的黏度, 黏度又会影响蜡油的运动快慢, 间接地影响了剪切力。水浴温度的变化直接影响液体的黏度, 从而影响蜡油状态, 最终影响形成蜡球的尺寸, 温度升高会导致黏度变小, 从而减少剪切力, 使受到急冷时产生的蜡球尺寸减小。由表 1 可知, 通过调节聚乙烯醇的浓度、水浴温度、分散蜡油时所用的机械搅拌速度, 可以得到尺度为微米级和毫米级的蜡球模板, 这些模板具有不同弧度的球形表面。

### 2.2 纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合表面的微观结构分析

由球面截面扫描图(图 3a、b)可以看出, 在挤压成形之后, 凝胶形成球形均匀表面, 球面之间通过贯通的孔隙相互连接。这些孔隙是在挤压过程中, 模板颗粒间相互接触挤压而形成的。在更大的倍数下(图 3c), 可以看出, 纯纳米 TiO<sub>2</sub> 球状表面形成了均匀的簇状结构。继续放大这些簇状结构(图 3d), 可以看出, 这些簇状结构是由纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末在溶凝胶过程中团簇成尺寸约几百纳米的大颗粒组成, 这些大颗粒在凝胶作用下相互连接。

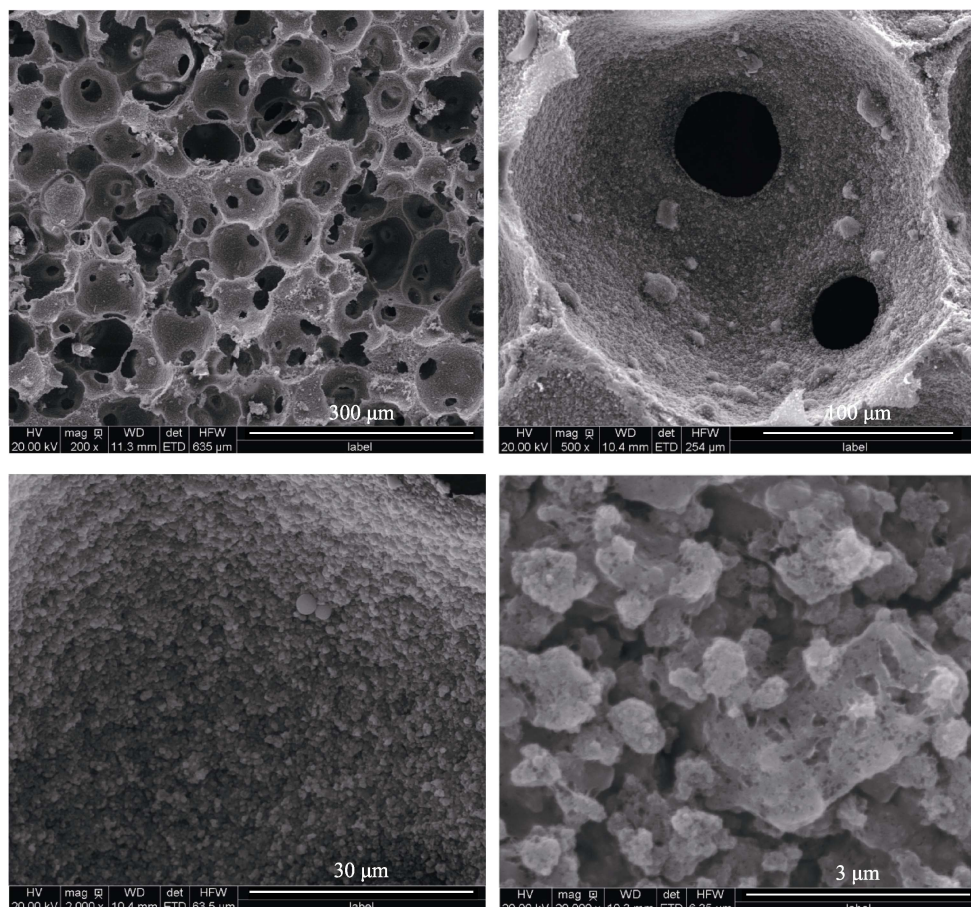


图 3 不同放大倍数下纯 TiO<sub>2</sub> 球形连续表面干燥图片  
Fig.3 SEM images of TiO<sub>2</sub> spherical continuous surface after drying

图 4a 中, 纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合球形表面明显较为粗糙, 这是因为活性炭颗粒的尺寸远大于纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 从图 4a 中可以看出, 这些球形表面的突起部分是表面构筑的活性炭结构造成的。这些活性炭被纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒均匀包裹, 并在活性炭表面形成簇状均匀结构。活性炭由于具有大比表面积, 发达的孔结构和超强的吸附能力, 可以在球形表面作为载体负载纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒, 促进吸附和催化反应的进行。

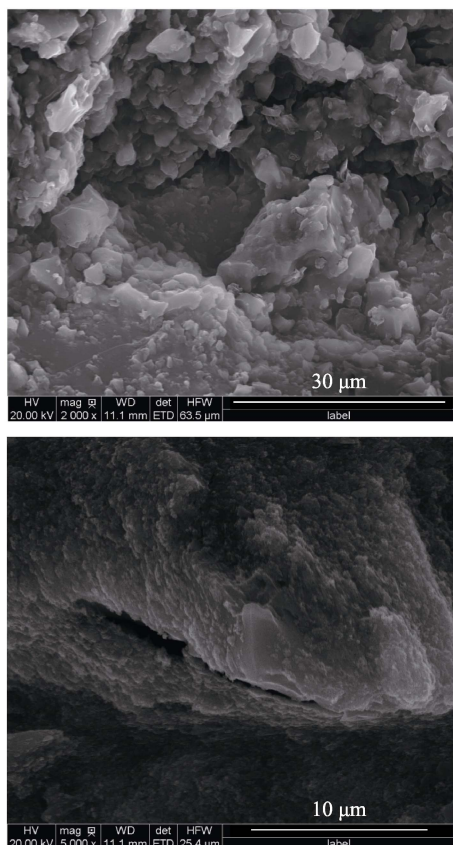


图 4 干燥后  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合连续多孔球面微观结构图  
Fig.4 SEM images of  $\text{TiO}_2$ /activated carbon composite continuous surface after drying

在进行高温烧结后 (图 5a), 球面上的突起部分消失, 连接纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的凝胶成分和活性炭全部在高温下逸出, 此时表面  $\text{TiO}_2$  颗粒靠长大后或半熔融颗粒相互结合。从图 5b 和图 3d 发现, 烧结后的球形表面由于缺少凝胶中有机物的覆盖, 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒之间未连接的部分出现了纳米尺度的空隙, 表面也更粗糙。但是图 5b 中可以观察到, 此时纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒之间连接更紧密, 这表明构筑的纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合材料的净化表面中, 纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒分布更均匀, 但此时可以发现纳米  $\text{TiO}_2$  晶粒出现了明显的长大现象。因为  $\text{TiO}_2$  的相变温度在  $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  [16-17] 之间, 当温度达到  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  进入半熔融状态并保温后, 将会发生不可逆的相变, 这对  $\text{TiO}_2$  的催化性能产生不利的影响 [18-19]。所以净化性能的评价只在干燥处理后, 而不进行烧结处理, 此时纳米  $\text{TiO}_2$  之间不能靠

相互熔融连接, 但可以在凝胶作用下形成稳定结合的贯通、球状表面结构。

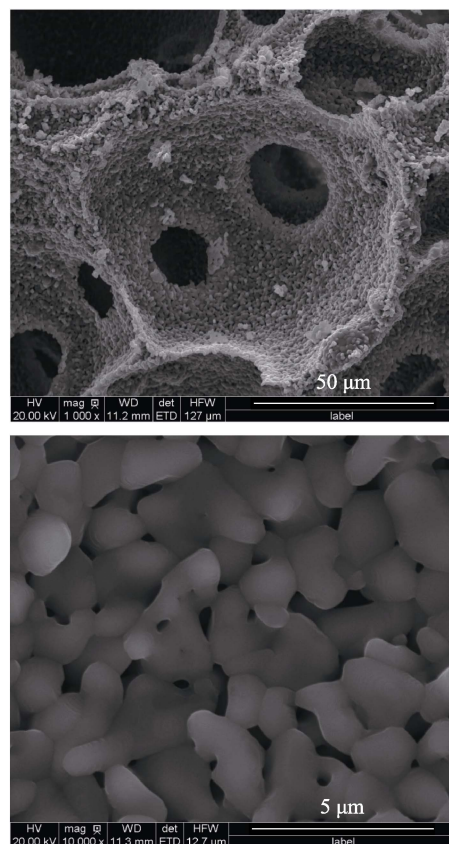


图 5 烧结后  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合连续多孔球面微观结构图  
Fig.5 SEM images of  $\text{TiO}_2$ /activated carbon composite continuous porous spherical microstructure after sintering

## 2.3 纳米 $\text{TiO}_2$ /活性炭复合多孔结构的 XRD 结果分析

纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合多孔结构材料在干燥和烧结后的 XRD 晶型变化曲线如图 6 所示, 仅作梯度干燥处理的样品和原始 P25 粉末中  $\text{TiO}_2$  的相结构基本相同, 但是经过烧结后的样品只在  $2\theta$  角度为  $27.463^\circ$ 、 $36.055^\circ$ 、 $41.225^\circ$ 、 $54.336^\circ$ 、 $68.997^\circ$  处检测到峰, 刚好对应金红石相的 (110)、(101)、(111)、(211) 和 (301) 晶面的特征峰 [20-21], 完全没有检测到属于锐钛矿相的特征峰, 这与 SEM 推断结果一致, 表明此时  $\text{TiO}_2$  已经完全发生相变。金红石相具有更窄的带隙和较差的光催化性能, 因此温和的低温干燥成形可以保证样品的良好催化性能, 也为碳材料在多孔样品中的构筑提供可能。但是即使在仅作干燥处理的表面中也没有检测到属于活性炭的特征峰, 这是因为活性炭仅在  $20^\circ\sim 30^\circ$  之间有微弱的无定形峰, 这和锐钛矿相主峰重合, 或者由于表面被团簇的纳米  $\text{TiO}_2$  包裹无法被检测到 [22]。XRD 和 SEM 的结果表明, 经过温和的溶凝胶模板和挤压成形的样品, 在低温干燥处理后, 成功形成了纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合的连通、多孔、

均匀球形表面，并保有原始材料的光催化活性相。

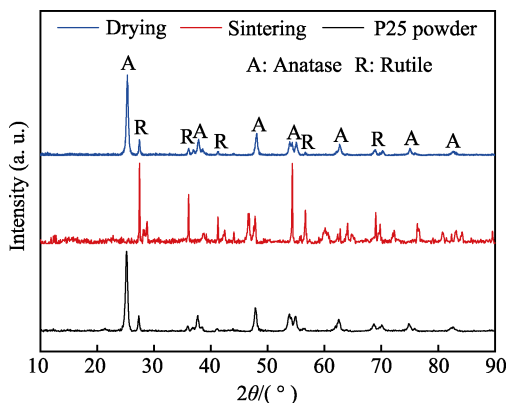


图 6 不同处理方式形成样品的 XRD 曲线  
Fig.6 XRD curves of samples treated by different methods

## 2.4 纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合表面的红外表征分析

图 7 为纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合多孔结构的红外谱图。3200~3500 cm<sup>-1</sup> 处的宽峰属于 ν(N—H)和 ν(O—H) 的伸缩振动，2930 cm<sup>-1</sup> 和 2890 cm<sup>-1</sup> 处的尖峰是饱和 C—H 键伸缩振动产生的吸收峰，1550 cm<sup>-1</sup> 左右的尖峰为酰胺 II 带的 δ(N—H)吸收峰，1421、1379、1314 cm<sup>-1</sup> 处分别为 CH<sub>2</sub> 的弯曲振动、CH<sub>3</sub> 的对称变形振动和 CH 的弯曲振动峰，这表明球形表面存在酰胺 III 谱带。但在 1600~1700 cm<sup>-1</sup> 处存在属于酰胺 I 谱带的特征峰，说明样品在成形干燥过程中，甲壳素的部分键发生了断裂。此外，C—O—C 和 C—O 的不对称面内环伸缩振动，使谱图分别在 1070 cm<sup>-1</sup> 和 1010 cm<sup>-1</sup> 处产生特征峰<sup>[23-24]</sup>。另外，在 800 cm<sup>-1</sup> 左右的骨振动区域可以看出因 Ti—O 振动产生的特征峰<sup>[25]</sup>。联合 SEM 分析结果可知，在构筑纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合多孔球形表面时，纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒之间主要靠有机物的存在相互连接，甲壳素在样品发生凝胶化过程并且梯度干燥后基本完好存在。红外谱图中基本没有显示出属于二甲基乙酰胺的特征峰，这是由于二甲基乙酰胺

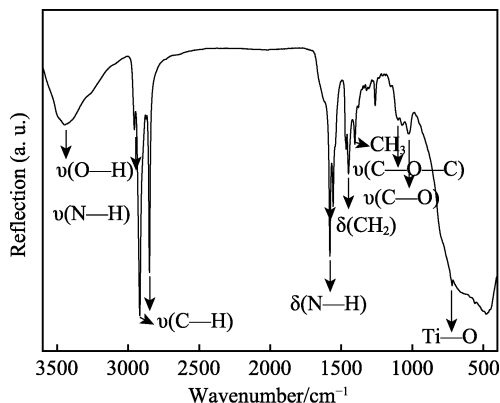


图 7 TiO<sub>2</sub>/C 球形表面的 FTIR 曲线  
Fig.7 FTIR curves of TiO<sub>2</sub>/C sphere surface

极易溶于水和乙醇等溶剂，在样品生成的过程中已经完全消失，二甲基乙酰胺本身具有一定毒性，这保证生成的样品绿色无毒。

## 2.5 球面尺寸特征分析

由模板法制成的球形表面是通过溶胶对蜡球裹覆形成的，相当于球壳表面之间通过孔道连接形成贯通结构，得到的球形表面性质随模板尺寸而变化。如图 8 所示，选取纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合球面的平均当量直径为 0.045 mm 和 0.67 mm 的样品进行研究分析。小直径尺寸样品单位质量的表面积可达 30 488 mm<sup>2</sup>/g，孔容积可达 1656 mm<sup>3</sup>/g，而大直径尺寸样品单位质量的表面积为 26 831 mm<sup>2</sup>/g，孔容积为 1504 mm<sup>3</sup>/g。可以看出，小孔尺寸样品具有较高的孔隙率，因为当蜡球模板的尺度越小，它们在整个块体中越能形成密集的堆积，中间浆体组成的支架部分就越少，其球形孔隙的表面积和孔容积也就越大。此外，通过样品的球度计算每个样品球面的球形率来评价 TiO<sub>2</sub> 的规则程度，球度是指与颗粒体积相等的圆球外表面积 S<sub>s</sub> 与颗粒实际的外表面积 S<sub>p</sub> 的比值，球度越接近 1，说明越接近球形，越小说明越不是球形<sup>[26]</sup>。由图 8 可以看出，溶凝胶模板法制成的样品中，小尺寸模板制备的样品球度高于大尺寸模板制备的样品球度，因为小尺寸石蜡模板在溶出过程中产生的作用力较小，样品内部孔隙易保持良好的球形结构，这两种样品的球度都在 0.75 以上，说明球形骨架结构较完整未发生坍塌，这些均匀的球面结构联合多孔活性炭，为光催化吸附降解提供了足够多的反应位点。

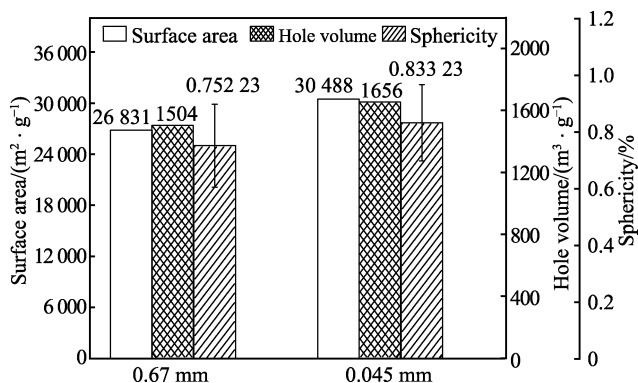


图 8 不同直径球面样品的球形特征分析  
Fig.8 Analysis of characteristics of different samples with different spherical diameters

## 2.6 纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合球形表面的净化性能研究

纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合多孔球形表面结构的净化作用，通过亚甲基蓝的循环吸附降解实验来评价。图 9 中纳米 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合多孔样品，在紫外光照射下对亚甲基蓝具有明显的降解效果，第一个循环周期内（80 min），降解率达到了 100%。与此相对，未复合

活性炭的纳米  $\text{TiO}_2$  样品在第一个循环周期内降解率仅为 50%，在 4 个周期后降解率接近 0%，即和原溶液吸收率相当，几乎没有降解效果；而复合活性炭的样品在经过 8 个循环周期后，仍保有较高的吸附降解水平，超过 65% 的降解率。样品对亚甲基蓝溶液进行净化时，首先发生吸附作用，活性炭在球形表面的构筑使吸附反应可以快速进行，亚甲基蓝溶液浓度很快降低，溶液颜色变浅，使得紫外光更容易透过溶液到达催化剂表面，激发电子跃迁产生催化降解反应，将活性炭吸附的污染物进行降解，促进一个良性循环，使得吸附降解反应可以持续进行。此外，活性炭除了自身的吸附作用外，还具有很好的传质效果<sup>[27-30]</sup>， $\text{TiO}_2$  颗粒自身的传质效率并不高，球面间连通孔隙的物理吸附也远低于活性炭。这说明，复合活性炭的纳米  $\text{TiO}_2$  球面结构的成功构筑，可以提高球形表面对亚甲基蓝的净化效率和循环净化性能，活性炭加快了污染物和催化剂之间的固液传质效率，纳米  $\text{TiO}_2$  将吸附在表面的污染物进行降解的同时，使活性炭实现脱附再进行新一轮的吸附降解过程，活性炭的吸附和传质作用与纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒的光催化降解作用相互促进，使样品对污染物的净化可以持续进行，纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合多孔结构的样品又可以再回收使用，不产生二次污染物，为光催化剂的高效便捷使用提供了新的解决方法。

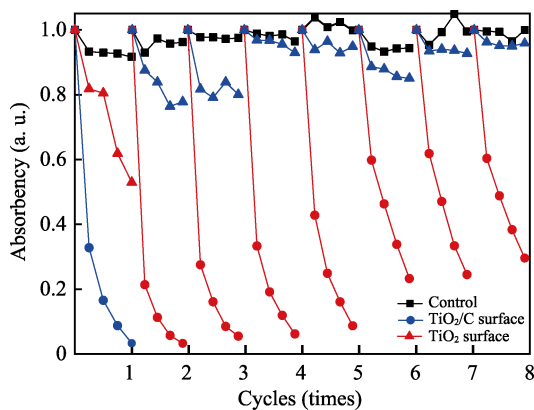


图 9 不同成分的样品对亚甲基蓝的循环吸附-降解曲线  
Fig.9 Cycle adsorption-degradation experiments of different samples for MB

## 2.7 不同直径球面的构筑对净化性能的影响

由前面对纳米  $\text{TiO}_2$ /活性炭复合多孔球面的球面尺寸特征分析可知，不同直径球面样品的形状特征不同。图 10 为不同直径球面的样品对亚甲基蓝吸附催化降解效果的影响。在第一个净化周期内（4 h），直径为 0.67 mm 的球面样品吸附降解率可以达到 100%，而直径为 0.045 mm 的样品 4 h 的降解率接近 80%，这样降解效果维持了四五个循环周期。但是在第 5 个周期后，小直径样品对亚甲基蓝的净化性能逐渐衰减，到第 9 个周期时降解率不到 60%，而大直径样品

对亚甲基蓝的降解率仍接近 100%，即在 4 h 内仍可使亚甲基蓝完全发生降解。这和不同尺寸球面的特征有关，一般来说，孔隙率越高<sup>[10,27]</sup>，催化和吸附效率越好，但是在异质催化和吸附反应中，大孔径有利于液体或气体流动，可以提高传质效率。在此样品和亚甲基蓝溶液的反应体系中，首先进行吸附反应，同等大小的样品，小直径样品在固液传质过程中容易发生堵塞，传质速率受到限制，而较大直径的多孔样品中，孔道堵塞较少，传质通畅，吸附降解反应可以维持良性循环，不断持续地进行。

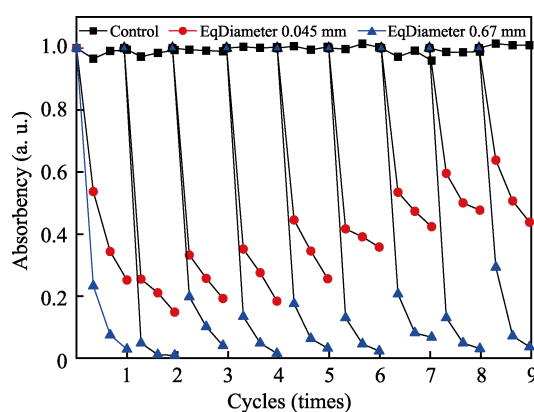


图 10 不同球面直径样品对亚甲基蓝的循环吸附-降解曲线  
Fig.10 Cycle adsorption-degradation experiments of samples with different spherical diameter for MB

## 3 结论

1) 溶凝胶模板法可以实现常温下高效构筑表面复合活性炭的纳米  $\text{TiO}_2$  材料。模板挤压法可使材料形成贯通、连续的球形表面，活性炭复合纳米  $\text{TiO}_2$  表面呈现明显凸起，活性位点增多。

2) 温和的干燥成形过程，使得多孔球形表面结构的纳米  $\text{TiO}_2$  块体相组分未发生改变，颗粒之间依靠有机凝胶相互连接。形成的球面尺寸可由模板大小灵活调控。

3) 多孔球形表面结构的纳米  $\text{TiO}_2$  样品的净化性能受活性炭的复合和球面直径影响。活性炭在样品中所起的吸附传质作用和纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化作用相辅相成，使材料表面保持良好的循环催化性能。球面直径为 0.67 mm 的样品，在 9 个净化周期后仍保持近 100% 的降解率。

## 参考文献:

- [1] 刘志强, 李先国, 冯丽娟, 等. 二氧化钛薄膜的改性技术研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 41-43.  
LIU Zhi-qiang, LI Xian-guo, FENG Li-juan, et al. Progress in modification of  $\text{TiO}_2$  thin films[J]. Surface technology, 2006, 35(1): 41-43.
- [2] UYGUNER-DEMIREL C S, BIRBEN N C, BEKBOLET M. Elucidation of background organic matter matrix effect

- on photocatalytic treatment of contaminants using TiO<sub>2</sub>: A review[J]. *Catalysis today*, 2017, 284: 202-214.
- [3] LI Qilong, JIA Rongrong, SHAO Jiahui, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO<sub>2</sub> nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor [J]. *Journal of cleaner production*, 2019, 209: 755-761.
- [4] LI D, BULOUS S, GAUTIER N, et al. Nanostructure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films deposited at low temperature by pulsed PECVD[J]. *Applied surface science*, 2019, 466: 63-69.
- [5] 张一兵, 阿娜尔古丽·约麦尔. 铁掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末的制备及其光催化性能[J]. *电子元件与材料*, 2019, 38(1): 36-41. ZHANG Yi-bing, ANAERGUL · Omar. Preparation and photocatalytic activity of iron-doped TiO<sub>2</sub> powders[J]. *Electronic components and materials*, 2019, 38(1): 36-41.
- [6] RIMOLDI Luca, MERONI Daniela, FALLETTA Ermelinda, et al. The role played by different TiO<sub>2</sub> features on the photocatalytic degradation of paracetamol[J]. *Applied surface science*, 2017, 424: 198-205.
- [7] ORGE C, FARIA J L, PEREIRA M F R. Photocatalytic ozonation of aniline with TiO<sub>2</sub>-carbon composite materials [J]. *J environ manage*, 2017, 195: 208-215.
- [8] MISHRA A, MEHTA A, BASU S. Clay supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6: 6088-6107.
- [9] PARALE Vinayak, KIM Taehee, PHADTARE Varsha, et al. Enhanced photocatalytic activity of a mesoporous TiO<sub>2</sub> aerogel decorated onto three-dimensional carbon foam[J]. *Journal of molecular liquids*, 2019, 277: 424-433.
- [10] LU Li-li, SHAN Rui, SHI Yue-yue, et al. A novel TiO<sub>2</sub>/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 391.
- [11] AGHASILOO Peyman, YOUSEFZADEH Maryam, LATIFI Masoud, et al. Highly porous TiO<sub>2</sub> nanofibers by humid-electrospinning with enhanced photocatalytic properties [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 790: 257-265.
- [12] WANG S, LIAN J S, ZHENG W T, et al. Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystal particles prepared by sol-gel technique[J]. *Applied surface science*, 2012, 263: 260-265.
- [13] BERGAMONTI Laura, ALFIERI Ilaria, LORENZI Andrea, et al. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by sol-gel: Characterisation and photocatalytic activity on modica and comiso stones [J]. *Applied surface science*, 2013, 282: 165-173.
- [14] 刘廷国, 吴小说, 郭军, 等. 交替共聚物改性甲壳素对染料吸附性能的初步研究[J]. *化工新型材料*, 2017(10): 244-246. LIU Ting-guo, WU Xiao-shuo, GUO Jun, et al. Preliminary study on the adsorption of chitin modified by styrene-maleic anhydride alternating copolymer[J]. *New chemical materials*, 2017(10): 244-246.
- [15] LUO Liming, YUAN Mingliang, SUN Hongjuan, et al. Effect of calcination temperature on the humidity sensitivity of TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites[J]. *Materials science in semiconductor processing*, 2019, 89: 186-193.
- [16] WANG Yijie, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Effects of magnesium and cooling rate on titanium phase transformation for production of TiO<sub>2</sub>[J]. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2016, 26: 2518-2522.
- [17] ALLEN Norman, MAHDJOUR Noredine, VISHNYAKOV Vladimir, et al. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)[J]. *Polymer degradation and stability*, 2018, 150: 31-36.
- [18] LIU Rui-di, LI Hui, DUAN Li-bing, et al. Influences of annealing atmosphere on phase transition temperature, optical properties and photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> phase-junction microspheres[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 789: 1015-1021.
- [19] DUAN Ying-wei, CHEN Xin-wei, ZHANG Xiang-xiang, et al. Influence of carbon source on the anatase and brookite mixed phase of the C-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. *Solid state sciences*, 2018, 86: 12-18.
- [20] YAMASHITA Yukiya, ISHIGURO Kei, NAKAI Daisuke, et al. The study of the effect of external additives on the synthesis of fumed TiO<sub>2</sub> with a high content of rutile structure by the novel natural dropping thermal treatment [J]. *Advanced powder technology*, 2019, 30: 1051-1057.
- [21] RETAMOSO C, ESCALONA N, GONZÁLEZ M, et al. Effect of particle size on the photocatalytic activity of modified rutile sand (TiO<sub>2</sub>) for the discoloration of methylene blue in water[J]. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 2019, 378: 136-141.
- [22] 何玮, 高琳, 卢振伟, 等. 煤质和木质吸金活性炭的结构与性能研究[J]. *化学试剂*, 2011, 33(3): 245-249. HE Wei, GAO Lin, LU Zhen-wei, et al. Structure and performances of the gold adsorption activated carbon based coal and wood[J]. *Chemical reagents*, 2011, 33(3): 245-249.
- [23] 于小磊, 赵大军. 不同品种蚂蚁甲壳素与壳聚糖的制备[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(29): 14363-14364. YU Xiao-lei, ZHAO Da-jun. Preparation of chitin and chitosan from different kinds of ant[J]. *Journal of Anhui agricultural sciences*, 2009, 37(29): 14363-14364.
- [24] 李小波, 褚夫江, 沈娟, 等. 水溶性蝇蛆甲壳素的提取及红外光谱分析[J]. *生物化工*, 2016(2): 4-7. LI Xiao-bo, CHU Fu-jiang, SHEN Juan, et al. The preparation of water-soluble chitin from fly maggot and FTIR analysis[J]. *Biological chemical engineering*, 2016(2): 4-7.
- [25] RAJAMANNAN B, MUGUNDAN S, VIRUTHAGIRI G, et al. Linear and nonlinear optical studies of bare and copper doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol gel technique[J]. *Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2014, 118: 651-656.
- [26] 戴煜, 李礼. 等离子火炬雾化制备金属 3D 打印专用钛合金粉体技术分析[J]. *新材料产业*, 2018, 300(11): 55-60. DA Yu, LI Li. Plasma torch atomization preparation technical analysis of titanium alloy powder for metal 3D printing[J]. *Advanced materials industry*, 2018, 300(11): 55-60.
- [27] MONGA D, BASU S. Enhanced photocatalytic degradation of industrial dye by g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Role of shape of TiO<sub>2</sub>[J]. *Advanced powder technology*, 2019, 30: 1089-1098.
- [28] QU Wen-yuan, YUAN Tong, YIN Guo-jun, et al. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption[J]. *Fuel*, 2019, 249: 45-53.
- [29] 田龙. 高中孔率木质素基活性炭的制备及表征[J]. *太阳能学报*, 2019, 40(3): 877-883. TIAN Long. Optimization and characterization of preparation of lignin activated carbon with high-mesoporosity [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2019, 40(3): 877-883.
- [30] 李章良, 饶艳英, 赵晓旭, 等. 微波诱导改性活性炭催化降解邻苯二甲酸二甲酯[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(2): 341-347. LI Zhang-liang, RAO Yan-ying, ZHAO Xiao-xu, et al. Degradation of dimethyl phthalate in aqueous solution by microwave-induced catalytic oxidation with modified activated carbon[J]. *Chinese journal of environmental engineering*, 2019, 13(2): 341-347.