

活性炭负载 N 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其可见光催化活性研究

胡华国, 王玉萍, 顾凌燕, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏南京 210097)

[摘要] 以尿素为 N 源、以钛酸四丁酯和乙醇为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂 TiO₂, 并用浸渍法将 TiO₂ 负载于粒状活性炭上, 通过烧结制成 N-TiO₂/AC 光催化剂. 并利用 TG-DTA、XRD、BET 对催化剂的结构、尺寸等特征进行分析和表征, 同时考察了亚甲基蓝溶液初始浓度、催化剂用量、亚甲基蓝溶液 pH 值、催化剂负载次数对 N-TiO₂/AC 光催化剂在可见光下降解亚甲基蓝的影响. 其结果表明负载于活性炭上的 N-TiO₂ 平均粒径约为 9.3 nm, 晶型为锐钛矿型, 其比表面积为 746.9 m²/g. 最佳条件下在亚甲基蓝溶液初始浓度为 100 mg/L, 制备催化剂用量为 0.4 g, 亚甲基蓝溶液 pH 值为 1.0 时, 经 100W 钨灯 5 h 照射后, 亚甲基蓝的去除率为 91.43%, 相同条件下比 N-TiO₂ 和纯 TiO₂ 催化活性分别提高了 2.580 倍和 65.31 倍.

[关键词] N 掺杂, 活性炭, 负载催化剂, 亚甲基蓝

[中图分类号] O643 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)01-0052-07

Preparation of Nitrogen-doped TiO₂/Activated Carbon and Photocatalytic Activity Under Visible Light

Hu Huaguo Wang Yuping Gu Lingyan Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract N-doped TiO₂ photocatalysts were fabricated by mixing tetrabutyl titanate with urea in ethanol and water by sol-gel method and immobilized to granular activated carbon by coating. The prepared N-TiO₂/AC was characterized by XRD, TG-DTA, FT-IR, BET. The effect of various experimental parameters on the photocatalytic activity of N-TiO₂/AC photocatalysts were investigated, which involved bading times, N-TiO₂/AC amount, pH value of methylene blue and initial concentration of Methylene blue. The results showed that the optimal condition include bading three times, N-TiO₂/AC amount 0.4 g, pH value of methylene blue 1, initial concentration of Methylene blue 100 mg/L. The sample has anatase crystal structure and the medial diameter is about 9.3 nm, BET is about 746.86 m²/g. The photocatalytic ability showed that over 91.43% methylene blue could be degraded after 5 h reaction under visible light, and the degradation rate is 65.31 times compared to pure TiO₂, 2.58 times compared to N-TiO₂ in the same condition.

Key words N-doped, activated carbon, supported catalysts, methylene blue

悬浮光催化剂的后期处理和回收比较困难, 限制了其在实际废水处理中的应用. 故而, 固定相光催化氧化法引起了环境科学工作者的重视^[1]. 常用的载体有玻璃、陶瓷、金属、吸附剂(如硅胶、分子筛、活性炭)等^[2-6], 其中应用最广的为活性炭. Mats^[7]等将 TiO₂ 纳米粉体与活性炭混合, 发现由于混合体系的协同效应, 对苯酚和 4-氯酚降解效果更好, 但悬浮态体系在实际应用中不易分离, 可能产生二次污染. Lu 研究的以活性炭为载体制备复合体的光催化活性比以玻璃珠、沸石及石英为载体的强, 但对杀虫剂残毒的降解速率比普通的 TiO₂ 低^[8]. Asahi Yang T S 等制备的 N 掺杂 TiO₂ 在不降低紫外光活性的同时, 使二氧化钛具有可见光活性, 对机污染物的降解效果也较为理想^[9, 10]. 由于活性炭的协同效应, 活性炭负载 TiO₂

收稿日期: 2009-01-28

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK2009409)、南京师范大学“211工程”三期重点学科建设基金.

通讯联系人: 王玉萍, 副教授, 研究方向: 环境监测及工业“三废”处理及资源化实用技术. E-mail: wangyuping@njjnu.edu.cn

在紫外光下的活性有很大提高^[11, 12], 但活性炭负载 N 掺杂 TiO_2 在可见光下的催化性能报道则较少。

本文以尿素为 N 源、以钛酸四丁酯和乙醇为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂 TiO_2 , 并用浸渍-烧结法将 N 掺杂 TiO_2 负载于粒状活性炭上。采用 TG-DTA、XRD、BET、钛的负载量测定手段对催化剂进行了表征。以亚甲基蓝为目标降解物, 研究考察 N- TiO_2 /AC 负载型催化剂在可见光下的催化活性。

1 实验部分

1.1 载体的预处理

以活性炭为载体, 将活性炭经孔径为 40~60 目标准分样筛筛选后用蒸馏水多次清洗, 然后用 pH 为 4.0 的稀盐酸溶液浸泡 24 h 取出后蒸馏水洗至中性, 将其放入恒温干燥箱中 100℃ 烘干后密封保存待用。

1.2 样品的制备

1.2.1 N 掺杂 TiO_2 溶胶的制备

以钛酸四丁酯为钛源, 乙酰丙酮作为反应的抑制剂, 采用改进的 Sol-gel 法制备 N 掺杂 TiO_2 。具体方法是: 将钛酸四丁酯 (5 mL)、无水乙醇 (10 mL) 以及一定量的乙酰丙酮 (5.2 mL) 充分混合形成 A 溶液。一定量的饱和尿素溶液和无水乙醇 (5 mL) 混合并依次加入等量的抑制剂乙酰丙酮 (5.2 mL), 蒸馏水 (106 mL) 混合后用稀 HCl 调节 pH 值为 2.5 得到 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入 B 溶液中, 控制滴速每秒 1 滴。同时将已配好的 PEG (1 g) 乙醇溶液滴加到 A 溶液中。滴加完毕, 继续激烈磁力搅拌 1 h 后超声分散 30 min 反应 5 h 后得到淡黄色溶液。

1.2.2 N- TiO_2 /AC 的制备

称取预处理后的活性炭 5g 浸入上述制备好的 TiO_2 溶胶中, 开启空气泵搅拌 30 min 后静置 5 h, 将活性炭滤出后在 100℃ 烘干, 然后再放入马弗炉中 500℃ 煅烧 2 h (升温速度为 2℃/min), 自然冷却至室温。制得负载一次的 TiO_2 薄膜。重复浸渍、烘干, 可制得负载不同次数的 N 掺杂负载型 TiO_2 /AC 催化剂 (以下简称 N- TiO_2 /AC)。

1.3 样品的表征

采用 D/max-2500VL/PC X-射线粉末衍射仪确定所制备负载性催化剂粒子的物相; 采用 ASAP2010MC 氮吸附仪测定样品的比表面积 (BET); 采用 Pyris Diamond/DTA 热分析系统; 采用 Cary 5000 紫外可见近红外分光光度计 UV-vis 吸收光谱法测定 TiO_2 负载量。

1.4 N- TiO_2 /AC 光催化剂中 TiO_2 负载量的测定

N- TiO_2 /AC 光催化剂中 TiO_2 负载量用分光光度法测定^[13]。将 0.3 g N- TiO_2 /AC 光催化剂加入到 20 mL H_2SO_4 (12 mol/L) 和 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合液中, 加热溶解其中的 TiO_2 , 分离、定容后, 用 5% H_2O_2 显色, 在波长为 410 nm 处测定 TiO_2 的质量百分含量。以钛标准液 (GSB G62104-90) 为标准样绘制标准曲线。

1.5 光催化活性的测定

光催化降解反应在通冷却水的圆柱形玻璃反应器中进行。以 100W 钨灯为光源。一般认为钨灯光谱区域为 325 nm~1100 nm, 主波长在 500 nm 处, 400 nm 以下较少, 可认为是可见光光源。钨灯离溶液液面的距离为 10 cm。取一定浓度的亚甲基蓝溶液 100 mL 倒入玻璃反应容器中, 加入一定量的 N- TiO_2 /AC 后在避光条件下开启空气泵搅拌 4 h 使得亚甲基蓝和催化剂充分接触达到吸附平衡, 打开光源开始光催化反应, 每隔 30 min 取出少量溶液, 离心分离后取上层清液在紫外-可见分光光度计 (Cary 5000 型, 美国 Varian 公

司) 上测定溶液的吸光度, 用 $E = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$ (c_0 为初始浓度, c_t 为不同反应时间的浓度) 计算亚甲基蓝的去除率。

2 结果与分析

2.1 TG-DTA 分析

按实验方法 1.2.2 制备未煅烧的催化剂, 在烘箱中 100℃ 烘干 2 h 该样品的 TG-DTA 结果如图 1 所示。

从图 1 中的 TG 和 DTA 曲线可以看出, 干凝胶的质量损失过程有 3 个阶段: 第一阶段从室温到 420℃,

失重约为 25%,质量的减少主要是由于干凝胶中所吸附的水和乙醇等的脱附以及乙酰丙酮、尿素和 PEG 的挥发造成的. 对应于 DTA 曲线上, 364.9°C 左右的放热峰, 主要是溶解在乙醇中的尿素受热熔化所致. 第二个阶段从 420°C 到 600°C, 失重约 8%, 质量的减少主要是由于残存的有机物的挥发和燃烧所致. 第三个阶段从 600°C 至 750°C, 失重约 3.1%. 可能是残存的极微量的有机物的挥发和燃烧所致. 在 509.9°C, 728.9°C 处分别出现了第二、第三个放热峰, 对应于失重的第二和第三个阶段, 主要 TiO_2 由无定型相转变为锐钛矿相变所致及 TiO_2 由锐钛矿转变为金红石的相变所致.

2.2 催化剂的 XRD 表征

图 2 为纯活性炭和 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 的 XRD 谱图.

由图中 AC 在 27° 可观察到很宽的活性炭的衍射峰. $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂经过 500°C 煅烧 2 h 后, XRD 图谱上可观察到在 25.4° 时出现了锐钛矿型 TiO_2 (101) 晶面的特征吸收峰. 而没有出现金红石 (110) 等晶面的特征吸收峰, 说明 500°C 的高温热解没有发生 TiO_2 晶型由锐钛矿型向金红石型的转变. 根据 XRD 谱图中的谱图最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公式, 计算催化剂晶粒, N-TiO_2 晶粒约为 9.3 nm. 本实验溶胶-凝胶法制备出的 N 掺杂二氧化钛颗粒粒径较小, 基本处于 10 nm 以下, 这可能是由于多孔炭比表面积和孔径较大, 使 TiO_2 分散更加均匀, 对 TiO_2 晶粒的团聚起到了阻抑作用, 使其相变活化能增大, 晶变温度升高. 结合 TG-DTA 与 XRD 结果判定, 选择 500°C 焙烧负载催化剂, 既可防止活性炭载体被炭化, 又可获得锐钛矿型的 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂.

2.3 活性炭比表面积的测定

一般测定催化剂的比表面积来考察活性炭的吸附能力, 本试验采用 N_2 吸附法测试负载次数对催化剂比表面积的影响, 结果如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 随着负载次数的增加, 催化剂的比表面积不断减小. 在通常情况下, 物质的比表面积越小, 物质的吸附性能就越小. 从比表面积的结果可见, 修饰后得到的催化剂的比表面积均小于基体活性炭. 说明负载后 TiO_2 在活性炭表面及孔道内成膜, 且有部分进入吸附孔道内部, 减弱了活性炭的吸附性.

图 3(A) 显示了多次负载的 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 氮吸附-脱附等温线与原样炭基本相同, 但是吸附平台及其斜率和孔体积有所下降, 说明负载 TiO_2 后的活性炭的比表面积、孔容和孔径等有一定的下降, 这也与表 1 中结果一致. 图 3(B) 的活性炭的孔径分布分析结果表明, 负载对于活性炭的孔径结构影响不大, 纯活性炭和经过 3 次负载的活性炭最可几孔径分别都在 28 nm 左右. 然其比表面积、孔容和平均孔径虽然小于活性炭粉末的对应值, 但同样具有明显的大比表面积优势, 说明制备的光催化剂中 TiO_2 得到了很好的分散, 能得到粒径较小的催化剂粒子, 这也与 XRD 结果相一致.

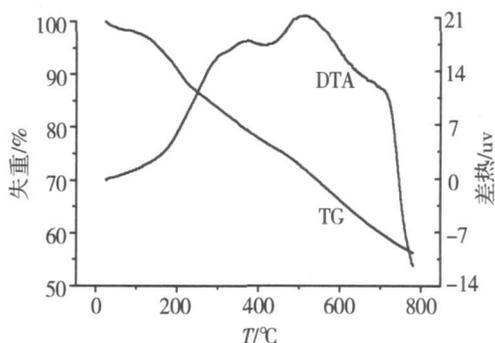


图 1 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ sample

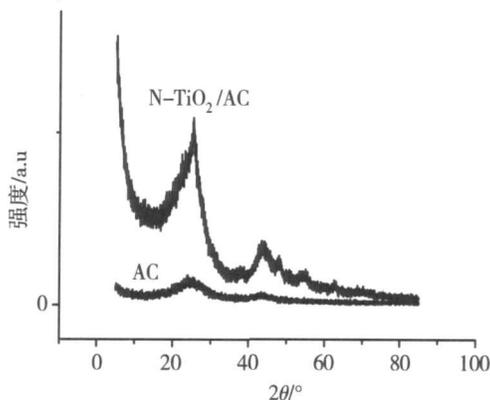


图 2 纯活性炭和样品的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of pure AC and $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$

表 1 各催化剂样品上 BET 面积、孔容和孔径

Table 1 BET surface area pore volume pore size on the different samples

样品	比表面积 / (m^2/g)	孔容 / (cm^3/g)	平均孔径 / nm
0次负载	919.8	0.5346	23.25
1次负载	946.0	0.5355	22.65
2次负载	848.8	0.4892	22.45
3次负载	746.9	0.4301	23.03
4次负载	694.0	0.3910	22.53

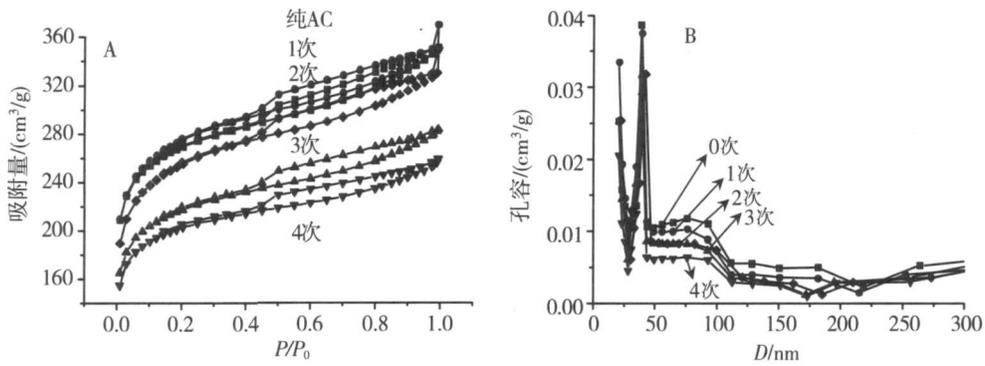


图3 活性炭的液氮吸附等温线(A)与孔径分布(B)

Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution (B) of activated carbons

2.4 TiO_2 负载量的测定

按实验方法 1.4 分别测定了一次, 二次, 三次, 四次负载催化剂上 TiO_2 的含量, 结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出, 随着负载次数的增加, 负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂 N-TiO_2 的含量也随之升高。通过光催化降解实验也可以看出随着负载次数的增加, 其对亚甲基蓝的去除率也随之增加。

表 2 催化剂上 TiO_2 的负载量

Table 2 TiO_2 loadings on the different samples

催化剂	负载活性炭质量 /g	二氧化钛负载量 /%
一次负载	0.30	2.56
二次负载	0.30	9.37
三次负载	0.30	9.88
四次负载	0.30	13.6

2.5 N 掺杂 TiO_2/AC 对亚甲基蓝染料的吸附特性

取 100 mL 亚甲基蓝溶液直接注入反应器, 投加 0.4 g 的 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂, 避光条件下开启空气泵并开始计时, 取样分析后得到无光条件下 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 对亚甲基蓝溶液的吸附去除率, 实验结果见图 4

由图 4 可知, 经 4 h 的避光吸附实验后, 亚甲基蓝溶液的浓度变化趋于平缓, 说明 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 已基本达到吸附饱和。此时, $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 对亚甲基蓝的吸附去除率分别达到 53.4%, 说明 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 对亚甲基蓝染料均具有很好的吸附性能。负载后的 N-TiO_2 在活性炭表面及孔道内部形成膜, 并有部分 N-TiO_2 进入吸附孔道内部, 从而降低了纯 AC 的吸附性能。

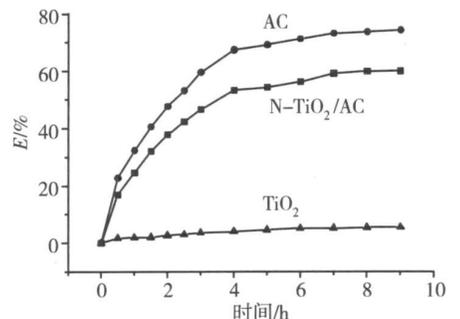


图 4 催化剂对亚甲基蓝的暗态吸附

Fig.4 Different catalysts adsorb methylene blue with light

2.6 催化剂的光催化活性研究

2.6.1 不同负载次数对亚甲基蓝去除率的影响

图 5 为不同的镀膜次数的 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 催化剂对亚甲基蓝去除率的影响。按照实验方法 1.5 取 100 mg/L 亚甲基蓝溶液 100 mL, pH 值为 1, 催化剂 0.4 g 在 100 W 钨灯可见光照射下反应 5 h 考察了不同镀膜次数的 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂对亚甲基蓝的去除率影响, 实验结果见图 5

由图 5 可以看出, 随着镀膜次数由 1 次增加到 3 次, 负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂对亚甲基蓝的去除率也随之升高, 但是镀膜次数再增加后, 负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 对亚甲基蓝色度去除反而降低。这表明镀膜的厚度的增加对负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 的光催化活性的提高只在一定范围内有效。一般而言镀膜的厚度小于其特征厚度 (特征厚度与耗尽层的厚度相当), 负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 的光催化活性较低, 镀膜的厚度增加能提高其光催化活性。当镀膜的厚度与其特征厚度相当时, 其催化活性最高; 镀膜厚度大于其特

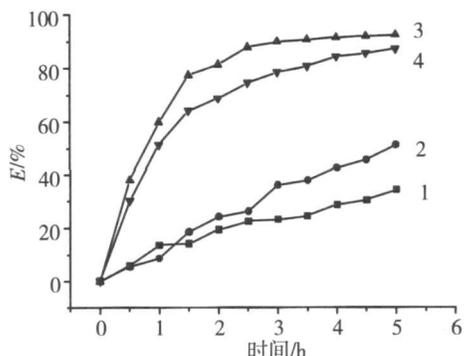


图 5 不同的镀膜次数对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.5 The influence of different loading times on the degradation rate of methylene blue

征厚度时, 必须考虑薄膜厚度增加对光吸收能力变化及催化剂可能存在的晶型结构梯度的影响^[14]. 所以, 导致镀膜 4 次的负载型 N-TiO₂/AC 对亚甲基蓝溶液的色度去除率下降, 是因为镀膜厚度大于特征厚度, 负载型 N-TiO₂/AC 对可见光的吸收下降所造成的.

2. 6. 2 不同的催化剂用量对亚甲基蓝去除率的影响

图 6 为不同催化剂用量对亚甲基蓝去除率的影响. 按照实验方法 1. 5 取 100mg/L 亚甲基蓝溶液 100mL, pH 值为 1, 固定光照时间 5 h 在 100W 钨灯可见光照射下, 考察 3 次负载 N-TiO₂/AC 光催化剂用量对亚甲基蓝的去除率影响, 实验结果见图 6

由图 6 可知, 随着催化剂用量增加, 亚甲基蓝的去除率变大, 当催化剂用量为 0. 4 g 时, 亚甲基蓝的去除率最高. 这是因为随着催化剂量的增加, 光催化反应活性中心浓度也相应增大, 反应的活性点变多, 去除率增高.

2. 6. 3 不同亚甲基蓝溶液 pH 值的影响

图 7 为不同亚甲基蓝溶液 pH 值对降解率的影响. 按照实验方法 1. 5 取 100mg/L 亚甲基蓝溶液 100mL, 3 次负载光催化剂 0. 4 g 固定光照时间 5 h, 在 100W 钨灯可见光照射下, 考察了不同亚甲基蓝溶液 pH 值对其去除率影响, 实验结果见图 7.

由图 7 可知, 低 pH 值有利于亚甲基蓝染料的光催化降解, 随着溶液 pH 值的升高, 催化剂对亚甲基蓝的去除率降低. pH 值为 1. 0 时, 亚甲基蓝的去除效最为显著, 达到了 63. 39%. 根据 TiO₂ 的价电位公式 $E_{VB} = 3. 15 - 0. 05pH$, 可知 pH 值越低, E_{VB} 越高, 催化剂氧化有机物越容易^[14]. 同时 TiO₂ 的等电点在 6. 3 附近, 低 pH 时 TiO₂ 分子表面的 ζ 电势为正, 有利于光生电子向 TiO₂ 的表面迁移, 从而抑制光生载流子的复合, 同时光生电子与表面吸附的电子受体 O₂ 反应, 生成 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot OH$. 而在光照射下产生羟基自由基和超氧自由基, 他们均可作用于有机染料, 使其降解, 且具有较好的光催化活性.

2. 6. 4 负载型 N-TiO₂/AC 光催化剂对亚甲基蓝光催化降解动力学分析

图 8 为不同初始浓度下的亚甲基蓝 $\ln(C_0/C) - t$ 的关系曲线. 按照实验方法 1. 5 当 pH 为 1, 3 次负载催化剂用量 0. 4 g 时, 取不同浓度的亚甲基蓝溶液 100 mL, 固定光照时间 5 h 在 100W 钨灯可见光照射下, 考察不同初始浓度的亚甲基蓝溶液对亚甲基蓝的去除率影响, 实验结果见图 8

由图 8 可知, 在亚甲基蓝浓度为 100 mg/L 到 200 mg/L 范围内, $\ln(C_0/C) - t$ 基本符合直线关系. 此时亚甲基蓝溶液的光催化降解反应基本符合一级动力学规律. 当亚甲基蓝初始浓度达到 250 mg/L 时, 略有不符. 以 N-TiO₂/AC 为催化剂的光催化反应速率受到基质在催化剂表面的吸附速率控制, 该降解反应基本符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程. 亚甲基蓝的光降解初级速率可用下列方程式表示:

$$r_0 = \frac{dc}{dt} = k_r \times \frac{k_a c_0}{1 + k_a c_0},$$

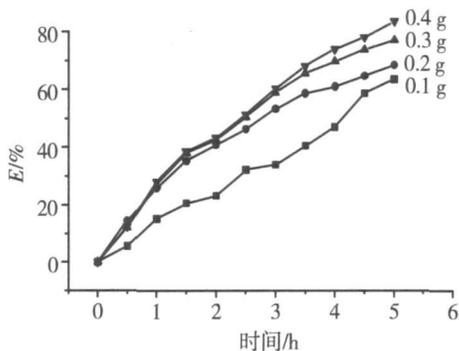


图 6 催化剂用量对亚甲基蓝降解率的影响

Fig.6 The influence of N-TiO₂/AC amount on the degradation rate of methylene blue

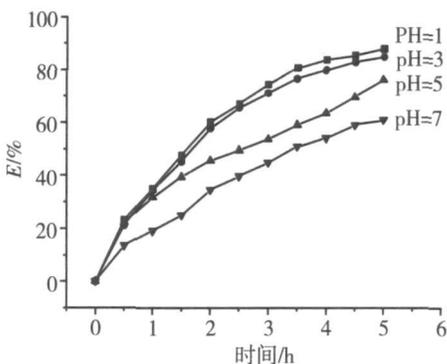


图 7 不同 pH 值对亚甲基蓝降解率的影响

Fig.7 Effect of pH the on degradation rate of methylene blue

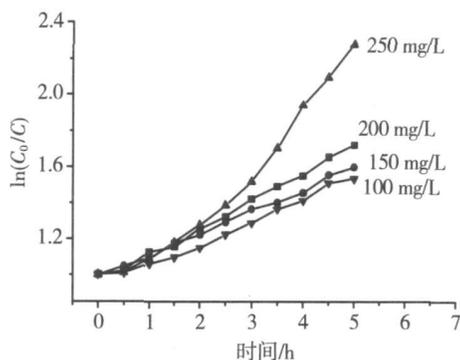


图 8 不同初始浓度时光照时间对亚甲基蓝降解率的影响

Fig.8 Effect of time on the degradation rate of methylene blue at initial concentration

整理得:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r k_a} \times \frac{1}{c_0} + \frac{1}{k_r}$$

式中 r_0 和 c_0 分别为 L-酸的反应初始速率和反应的初始浓度, k_r 为表观反应速率常数, k_a 为表观吸附平衡常数. 以光催化反应前 30 min 内亚甲基蓝的降解速率为准计算初始速率的倒数与初始浓度的倒数之间的关系见图 10 $1/r_0$ 与 $1/c_0$ 的线性回归得到一条较好的直线, 拟合得到 $y = 5.31x - 0.79$ ($r = 0.9906$), 从式中, 我们得到 $k_r = 1.27 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $k_a = 1480 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6.5 不同体系对亚甲基蓝去除率的影响

图 10 为取 100 mg/L 亚甲基蓝溶液 100 mL, pH 值为 1, 0.4 g 3 次负载 N-TiO₂/C 光催化剂及纯 TiO₂ 和 N-TiO₂ 粉末, 固定光照时间 5 h 在 100W 钨灯可见光照射下, 光催化降解亚甲基蓝时光照时间与亚甲基蓝的去除率的关系曲线.

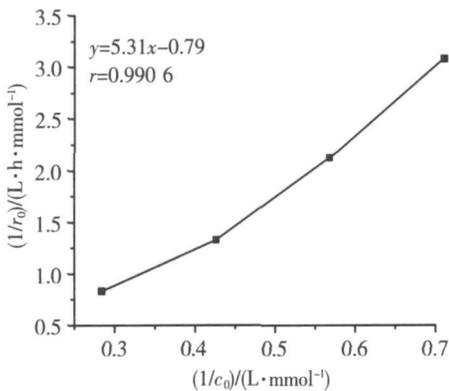


图 9 L-H 模型对 r_0 - c_0 关系的线性拟合

Fig.9 The description of the relationship between r_0 and c_0 by L-H

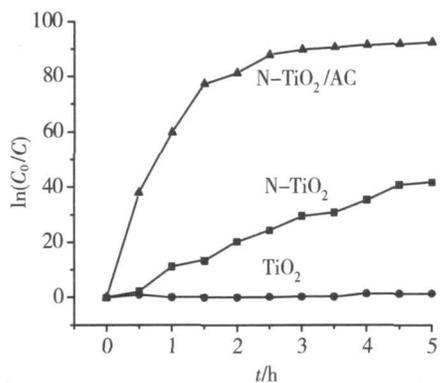


图 10 不同体系催化剂对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.10 The influence of different catalysts on the degradation rate of methylene blue

由图 10 可见, N-TiO₂/C 光催化剂对亚甲基蓝的去除率明显高于 N 掺杂 TiO₂ 和纯 TiO₂ 粉体催化剂. 在光照 5 h 后, 对亚甲基蓝的去除率分别为 91.43%、35.41% 和 1.40%, 相同条件下比 N-TiO₂ 和纯 TiO₂ 催化剂活性分别提高了 2.58 倍和 65.31 倍. N-TiO₂/C 负载光催化剂较 N 掺杂 TiO₂ 粉末催化剂性能有了进一步的提高. 光催化反应可以分为吸附和化学反应 2 个步骤, 只有有机物分子吸附到催化剂表面才能被光催化氧化. 因此, 有机污染物分子在光催化剂表面的吸附性能与其光催化降解速率有密切的关系. 由于活性炭有着较大的比表面积、吸附性能较强的优点, 同时由于活性炭载体和 N-TiO₂ 的协同作用使得水中污染物进行快速的吸附净化和表面富聚, 加快光催化降解反应速度, 提高光催化活性.

2.7 N-TiO₂/AC 光催化剂重复利用次数的影响

为考察 N-TiO₂/AC 光催化剂多次使用的效果, 以 100 mg/L 亚甲基蓝溶液为待降解物, 加入 0.2 g 的 N-TiO₂/AC 光催化剂, 按照实验方法 1.5 对亚甲基蓝溶液光催化降解并计算 5 h 的去除率. N-TiO₂/AC 光催化剂重复使用前应清水洗涤烘干. 重复进行 4 次实验, 实验结果见表 3

由表 3 可知, 随着使用次数的增加, N-TiO₂/AC 光催化剂去除效果略有下降, 可能是因为反复使用后催化剂数量有所减少造成的. 说明所制备的 N-TiO₂/AC 光催化剂可以反复使用.

3 结论

通过溶胶-凝胶和浸渍烧结法工艺制备了具有高催化性能的 N-TiO₂/AC, 通过为 500°C 焙烧制备的 N-TiO₂/AC 光催化剂中 TiO₂ 含量为 9.88%, TiO₂ 粒子的平均粒径为 9.3 nm, 催化剂的 BET 面积为 746.9 m²/g 在亚甲基蓝溶液初始浓度为 100 mg/L, 最优化条件下制备催化剂用量为 0.4 g 亚甲基蓝溶液

表 3 重复使用次数对光催化降解的影响

Table 3 Effects of repeated using times

使用次数	亚甲基蓝的去除率
1	63.39%
2	60.18%
3	59.40%
4	57.21%

pH 值为 1.0 时,经 100W 钨灯可见光 5 h 照射后,负载型 $\text{N-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂对亚甲基蓝的去除率为 91.43%,其光催化性能优于 N-TiO_2 粉末的 35.41% 和纯 TiO_2 的 1.40%,催化剂的可见光催化性能有了很大的提高.在亚甲基蓝浓度为 100 mg/L 到 200 mg/L 范围内, $\ln(C_0/C) - t$ 基本符合直线关系.此时亚甲基蓝溶液的光催化降解反应基本符合一级动力学规律.该催化剂反复使用 4 次,降解率基本不变.由于该负载型催化剂的粒子远大于单纯的 TiO_2 粉末,使得催化剂的分离、回收更加容易,减少了催化剂的流失浪费,从而有利于其应用于废水处理的工业化.

[参考文献]

- [1] 王怡中,胡春. 有机物多相光催化降解反应中催化剂固定技术研究[J]. 环境科学, 1998, 19(4): 40-43
- [2] Yamashita H, Honda M, Harada M, et al. Preparation of titanium oxide photocatalysts anchored on porous silica glass by a metal ion-implantation method and their photocatalytic reactivities for the degradation of 2-propanol diluted in water[J]. J Phys Chem B, 1998, 102(52): 10 707-10 711.
- [3] 赵文宽,覃榆森,方佑龄,等. 水面石油污染物的光催化降解漂浮负载型 TiO_2 光催化剂的制备[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 368-372
- [4] Takeda N, Torimoto T, Sampath S, et al. Effect of inert supports for titanium dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gaseous propionaldehyde[J]. J Phys Chem, 1995, 99(24): 9 986-9 991.
- [5] 戴清,路春娥,翁葵平,等. 载钛中孔二氧化硅分子筛的光催化性能[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 313-316
- [6] Lee D K, Kim S C, Cho I C, et al. Photocatalytic oxidation of microcystin-LR in a fluidized bed reactor having TiO_2 -coated activated carbon[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 34(1/3): 59-66
- [7] Matos J, Laine J, Hermann JM. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania[J]. J Catal, 2001, 200(1): 10-20
- [8] Lu M C, Chen J N, Chang K T, et al. Effect of adsorbents coated with titanium dioxide on the photocatalytic degradation of propoxur[J]. Chemosphere, 1999, 38(3): 617-627
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(13): 505-516
- [10] Yang Tianshi, Yang Minchi, Shi Chingbin, et al. Effect of N_2 ion flux on the photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films by electron-beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3 729-3 736
- [11] 李佑稷,李效东,李君文,等. 负载型 TiO_2 /活性炭的制备及光催化降解罗丹明 B 研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(7): 918-924
- [12] Hiroyuki U, Shigeyoshi I, Hiroshi Y. Photocatalytic decomposition of propyzamide using TiO_2 supported on activated carbon[J]. Chem Lett, 1993(12): 1 995-1 998
- [13] Ma X Y, Yin Q. Analysis on TiO_2 in vanado-titano-magnetite[J]. Southern Iron and Steel, 2000, 116(5): 20-22
- [14] Natalie S, Anna E, Olga R. Synthesis and characterization of photocatalytic porous $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2$ layers on glass[J]. J Sol-Gel Sci Tech, 2001, 21(1/2): 109-113

[责任编辑:顾晓天]