

二氧化钛/竹炭复合材料的吸附-光催化降解苯酚的动力学研究

程大莉, 蒋身学, 张齐生

(南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037)

摘要: 以竹炭作为纳米二氧化钛(TiO_2)粒子的载体物质, 制备了二氧化钛/竹炭复合材料, 并以苯酚为模型物质, 对其光催化性能进行了研究。研究表明, 此复合材料对苯酚具有较强的吸附性能, 其中吸附平衡常数 K_a 为 $0.0077 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, K_a 与苯酚吸附平衡质量浓度 ρ_e 的乘积为 $0.25 \sim 1.35$, 二氧化钛/竹炭复合体的吸附作用不能忽略。根据 L-H(Langmuir-Hinshelwood)方程积分所得分数级动力学方程较一级动力学方程能更好地描述其光催化降解规律, 相应的光催化降解动力学方程为 $\ln \rho - 0.0077\rho = 6.58 - 0.00239t$ (ρ 为苯酚质量浓度, t 为光照时间)。图 6 参 14

关键词: 林业工程; 竹炭; 纳米改性竹炭; 苯酚; 光催化

中图分类号: S789; TQ351 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5692(2010)02-0205-05

Kinetic behavior of adsorption and photo-catalytic degradation of phenol in TiO_2 /bamboo charcoal composite

CHENG Da-li, JIANG Shen-xue, ZHANG Qi-sheng

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: TiO_2 /bamboo charcoal composite was prepared by loading TiO_2 into bamboo charcoal. The photo-catalytic activity of TiO_2 /bamboo charcoal composite was evaluated using phenol as a model substrate. The experimental results demonstrated that TiO_2 /bamboo charcoal composite had good adsorption capacity. The adsorption equilibrium constant (K_a) was $0.0077 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, $K_a\rho_e$ (ρ_e referred to equilibrium adsorption concentration of phenol) was from 0.25 to 1.35. It was found that the Langmuir-Hinshelwood model in its integral form in describing the fraction order kinetics of phenol photocatalytic degradation in the TiO_2 /bamboo charcoal composite were better than its simplified form as a first-order reaction model, since the significant substrate adsorption on the catalysts was not negligible, the corresponding photocatalytic degradation reaction equation was: $\ln \rho - 0.0077\rho = 6.58 - 0.00239t$ (ρ referred to phenol concentration, and t referred to adsorption time). [Ch, 6 fig. 14 ref.]

Key words: forest engineering; bamboo charcoal; bamboo charcoal modified by nano- TiO_2 ; phenol; photo-catalyze

光催化氧化技术是一种高效节能新兴的氧化技术。纳米二氧化钛(TiO_2)因其自身所具有的优异的物理化学特性, 在太阳能利用和环境净化等方面都有着广阔的应用前景^[1-2], 但由于二氧化钛粒子的分离回收较为困难, 限制了它们在实际应用中的发展^[3-4]。利用多孔性固体作为光催化剂的载体, 不仅解决了二氧化钛粒子回收难的问题, 还可以利用多孔固体的强吸附性能在其吸附剂表面创造一个高

收稿日期: 2009-07-09; 修回日期: 2009-09-10

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD19B0505); 江苏省科学技术攻关项目(BE2006348)

作者简介: 程大莉, 博士研究生, 从事木材科学与技术研究。E-mail: lilicn105@yahoo.com.cn。通信作者: 张齐生, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 从事竹质工程材料研究。E-mail: zhangqs@njfu.com.cn

浓度的“污染物氛围”，大大提高其光催化降解有机物的效率^[5-7]。有研究表明^[8-9]，光催化剂对有机物的降解效果与两者之间吸附作用力的大小有关。竹炭是经高温热解后形成的多孔性固体，是一种机性能性环保材料，在环境保护、医疗保健等领域都具有广泛的应用前途^[10]。本研究以苯酚溶液为光催化反应的模型物质，利用高比表面积的竹炭作为纳米二氧化钛粒子的载体物质，研究了二氧化钛/竹炭复合体的吸附性能对光催化降解苯酚的动力学的影响，解析出相应的动力学参数并拟合出相应的动力学方程。

1 实验材料与方法

1.1 试验仪器与材料

试验材料：竹炭，700℃烧制。纳米二氧化钛粒子，锐钛矿型，由海泰纳米材料有限公司提供。分散剂：聚乙二醇，苯酚，乙酸，均为分析纯(AR级)；乙腈，高效液相色谱专用试剂；甲醇，高效液相色谱(HPLC)级。

试验仪器：美国戴安公司 Ultimate 3000 液相色谱仪，色谱柱采用 C18 反相色谱柱，流动相采用体积比乙腈：水(70：30)，流速为 1 mL·min⁻¹；UV/VIS 检测器波长为 275 nm；进样量为 10 μL。

1.2 二氧化钛/竹炭复合材料的制备

称取一定量竹炭与蒸馏水共混，使竹炭充分浸润；再准确称取纳米二氧化钛粒子(精确至 0.000 1 g)与分散剂共混，强力搅拌均匀，使溶液呈现乳液状态，加热沸腾后，加入竹炭和水的混合液强力搅拌一定的时间，抽滤除去其中的水分，将滤饼放入烘箱中 105℃干燥，取出冷却后碾磨、过 200 目标标准筛，制得二氧化钛/竹炭复合材料，其中纳米二氧化钛的负载量分别为竹炭量的 1%，3%和 6%。

1.3 二氧化钛/竹炭复合材料的光催化剂活性评价

二氧化钛/竹炭复合体的光催化活性采用降解苯酚溶液来表征，具体测试过程与方法如下：将 0.250 0 g 二氧化钛/竹炭复合体和 50 mL 质量浓度为 400 mg·L⁻¹ 的苯酚溶液放入 250 mL 具塞三角烧瓶中，25℃避光条件下震荡一定时间，待达到吸附-脱附平衡。在紫外光照射条件下，进行光催化降解反应实验。待光照一定时间后，将降解液转入真空抽滤装置中，经 0.45 μm 的有机滤膜抽滤后利用高效液相色谱仪测定其质量浓度，并计算其降解率。公式为： $\eta = [(\rho_0 - \rho_t)]/\rho_0 \times 100\%$ 。其中 ρ_0 为苯酚溶液的初始质量浓度； ρ_t 为 t 时刻苯酚溶液的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同纳米二氧化钛负载量对苯酚溶液质量浓度的影响

准确称取 0.250 0 g 二氧化钛/竹炭复合体，加入 50 mL 质量浓度为 400 mg·L⁻¹ 的苯酚溶液中进行吸附试验，同时以 400 mg·L⁻¹ 的苯酚溶液做空白试验。在一定的时间取出苯酚溶液，真空抽滤后取滤液进行测定以确定吸附平衡时间。苯酚溶液质量浓度随吸附时间的变化情况如图 1 所示。研究发现，空白样的苯酚质量浓度几乎不随时间变化而发生降解。因此，苯酚溶液质量浓度的降低可以认为是纳米改性竹炭的吸附作用所致。由图 1 可知，二氧化钛/竹炭复合体的质量浓度在 12 h 达到稳定。因此，在二氧化钛/竹炭复合体进行光催化反应前，先进行 12 h 的恒温震荡吸附，待吸附-脱附平衡后，再在紫外光灯下进行光降解反应，此后苯酚溶液质量浓度的降低可以认为由光催化降解所致。

不同纳米二氧化钛负载量的竹炭对苯酚溶液降解率 η 的变化曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出，光照产生的空穴可以将吸附在纳米二氧化钛表面的 OH⁻和 H₂O 分子氧化成 OH·^[11]，OH·具有很强的氧化分解作用，因此，随光照时间的延长，苯酚溶液的降解率随之增加，并且在 60 min 内增加较快，随着反应中间产物的生成，占据了光催化剂的活性中心，此后随着光照时间的延长，降解率增加缓慢。其中，纳米二氧化钛负载量为 1%，3%和 6%的二氧化钛/竹炭复合体在 100 min 内对苯酚的降解率分别为 43.66%，54.60%和 56.97%。随着纳米二氧化钛负载量的增加，吸收光子的几率增加，降解率随之增加，但是和 3%负载量的二氧化钛/竹炭复合体相比，负载量为 6%的二氧化钛/竹炭复合体的降解率提高的幅度不大。这主要是因为负载于竹炭表面的纳米二氧化钛粒子的质量浓度过大一方面会导致粒子的团聚，使其光催化降解能力下降^[12]，屏蔽了入射光的照射作用，降低了

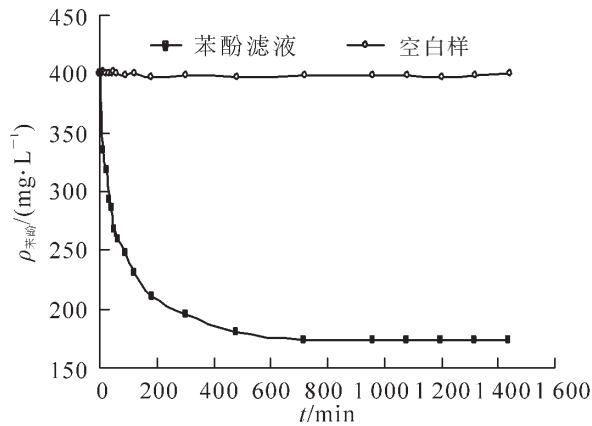


图 1 苯酚溶液的浓度随吸附时间的变化

Figure 1 Concentration varying of phenol with adsorption time

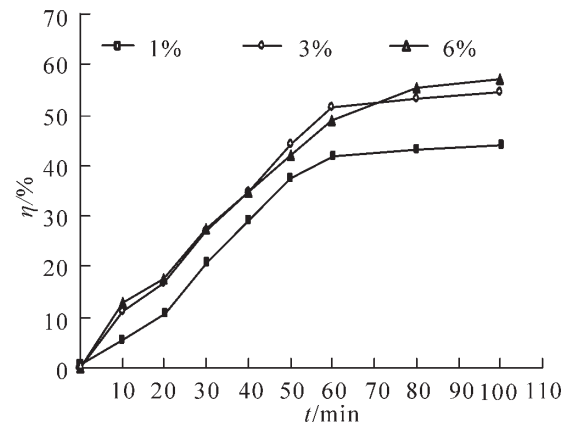


图 2 苯酚在不同 TiO₂ 负载量上的光催化降解率

Figure 2 Photocatalytic degradation ratio of phenol with different TiO₂ contents

光源发射的光子效率,影响了光能的利用效率;另一方面催化剂吸收光子的能力也会达到饱和,此时,催化剂的降解率不会再继续增加或增加幅度不大。因此,从资源利用最大化的角度考虑,纳米二氧化钛粒子的负载量不要超过 3%。

2.2 二氧化钛/竹炭复合体的光催化动力学研究

根据以上分析,选用负载量为 3%的二氧化钛/竹炭复合体进行光催化动力学研究。光催化剂吸附性能的存在可以在一定程度上增加对吸附质的光催化降解速率^[13]。为了研究二氧化钛/竹炭复合体的吸附性能对光催化反应的影响,现对二氧化钛/竹炭复合体的吸附等温曲线进行分析,如图 3 所示,并运用 Langmuir 直线方程^[14]对吸附等温曲线进行拟合,确定吸附平衡常数,以便更加准确地对二氧化钛/竹炭复合材料的光催化动力学进行研究。Langmuir 直线方程为:

$$\rho_e/Q_e = \rho_e/Q_m + 1/K_a Q_m$$

其中: Q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); Q_m 为极限吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); K_a 为吸附平衡常数; ρ_e 为吸附平衡质量浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

由图 3 可知,二氧化钛/竹炭复合体对苯酚具有较强的吸附性能,其中,最大吸附量 Q_m 可以达到 $74.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由图 4 可见, ρ_e/Q_e 与 ρ_e 呈现较良好的线性关系,相关系数 R^2 为 0.970 5,苯酚在二氧化钛/竹炭复合体表面上的吸附行为满足 Langmuir 吸附等温式,吸附平衡常数 K_a 为 $0.007 7 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, K_a 与 ρ_e 的乘积为 0.25 ~ 1.35。

根据光催化反应动力学 L-H(Langmuir-Hinshelwood)方程^[14]:

$$-(d\rho/dt) = K_r[K_a\rho/(1 + K_a\rho)]$$

其中: K_r 为吸附速率常数。如果 K_a 与 ρ_e 的乘积远远小于 1,即吸附质在吸附剂表面是弱吸附,就满足一级动力学方程;若 K_a 与 ρ_e 的乘积同 1 相比相差不大,即吸附质在吸附剂表面是中等吸附,便满足分数级动力学方程。根据不同的吸附条件,运用以下 2 种模型方程对二氧化钛/竹炭复合体的光催化动力学进行研究。

一级动力学方程: $\ln(\rho_0/\rho) = K_r K_a t$; 分数级动力学方程: $\ln(\rho_0/\rho) + K_a(\rho_0 - \rho) = K_r K_a t$ 。

通过上述 2 种动力学方程分别对二氧化钛/竹炭复合体的光催化动力学曲线进行拟合,拟合的曲线如图 5 ~ 6 所示。

如图 5 所示,按照一级动力学方程拟合曲线的相关系数 R^2 为 0.988 4,按照分数级动力学方程拟合曲线的相关系数 R^2 为 0.993 8。可以看出,分数级动力学方程能更好地描述二氧化钛/竹炭复合体的光催化动力学。这主要是因为一级动力学方程认为吸附剂的吸附为弱吸附,可以忽略,通过上述分析可知,二氧化钛/竹炭复合体的吸附性能并不可忽略。根据分数级动力学方程求解得出反应速率常数 $K_a\cdot K_r$ 为 $0.023 9 \text{ min}^{-1}$ 。其相应的光催化动力学方程为: $\ln\rho - 0.007 7\rho = 6.58 - 0.002 39t$ 。由此建立

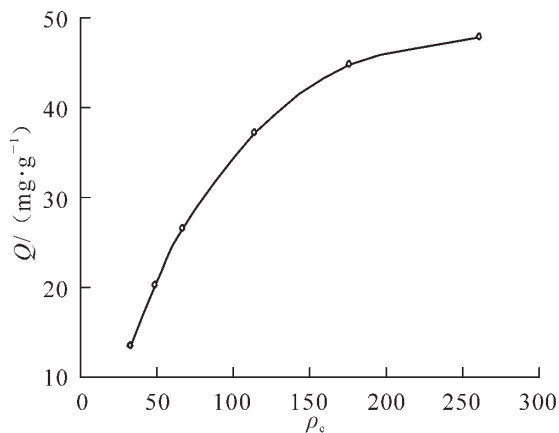


图3 纳米改性竹炭表面的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isothermal curve of phenol on bamboo charcoal modified by nano-TiO₂

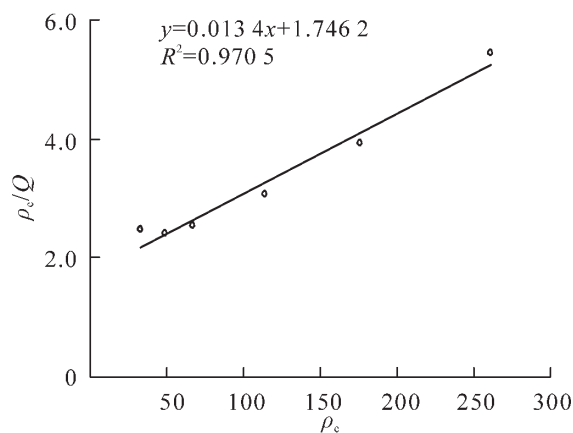


图4 langmuir 模型拟合的直线

Figure 4 Liner fitting according to Langmuir model

起负载量为 3% 的二氧化钛/竹炭复合体的光催化降解率 η 与光照时间 t 的方程为： $\ln(1 - \eta) + 1.38\eta = 3.4 - 0.00239t$ 。

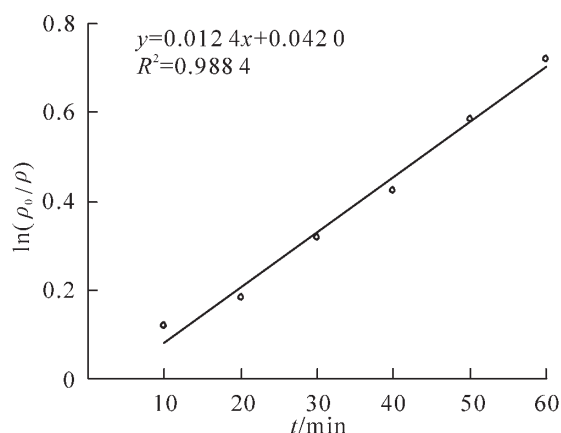


图5 一级动力学方程拟合

Figure 5 Liner fitting according to first-order reaction

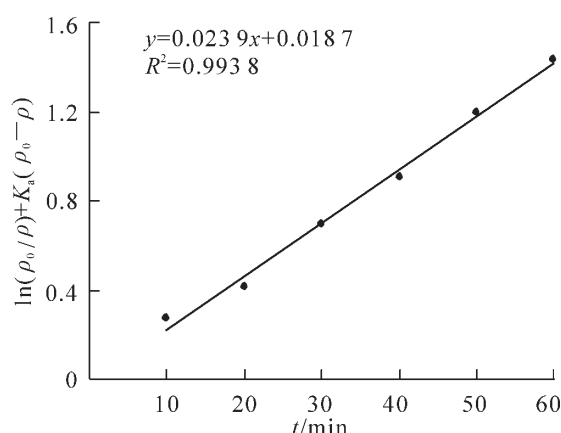


图6 分数级动力学方程拟合

Figure 6 Liner fitting according to fraction-order reaction

3 结论

光催化降解率随二氧化钛负载量的增加而提高,但是 3% 负载量的二氧化钛/竹炭复合材料更能最大限度的发挥二氧化钛的光催化活性。由于二氧化钛/竹炭复合体对苯酚具有较强的吸附性能,吸附曲线能较好的满足 Langmuir 等温模型。根据 Langmuir 直线模型所得吸附平衡常数 K_a 为 $0.0077 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$, K_a 与 C_e 的乘积与 1 相比相差不大,吸附剂表面的吸附为中等吸附,二氧化钛/竹炭复合体的吸附性能不能忽略,分数级动力学方程能更好的描述其光催化动力学。其相应的光催化动力学方程为： $\ln\rho - 0.0077\rho = 6.58 - 0.00239t$,由此建立起负载量为 3% 的二氧化钛/竹炭复合体的光催化降解率 η 与光照时间 t 的方程为： $\ln(1 - \eta) + 1.38\eta = 3.4 - 0.00239t$ 。

参考文献:

[1] 肖奇,邱冠周. 纳米 TiO₂ 制备及其应用新进展[J]. 材料导报, 2000, 14 (8): 35 - 37.

XIAO Qi, QIU Guanzhou. Progress in preparation and application of nano-titania [J]. *Mater Rev*, 2000, 14 (8): 35 - 37.

- [2] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. *J Catal*, 2003, **216**: 505 – 516.
- [3] 丰桂珍. 负载型 TiO₂ 薄膜光催化剂降解亚甲基蓝[J]. 四川环境, 2009, **28** (1): 8 – 10.
FENG Guizhen. Photocatalytic degradation of methylene blue by the supported TiO₂ [J]. *Sichuan Environ*, 2009, **28** (1): 8 – 10.
- [4] 徐慧娟. 光催化剂 TiO₂ 的发展与应用[J]. 廊坊师范学院学报, 2009, **9** (1): 77 – 82.
XU Huijuan. Application and development of TiO₂ photocatalyst [J]. *J Langfang Teach Coll*, 2009, **9** (1): 77 – 82.
- [5] ZHANG F L, ZHAO J C, SHEN T, *et al.* TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants. II. adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation [J]. *Appl Catal B Environ*, 1998, **15** (1/2): 147 – 156.
- [6] RANJIT K T, WILLNER I, BOSSMANN S H, *et al.* Lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts: effective photocatalysts for the enhanced degradation of salicylic acid and t-cinnamic acid [J]. *J Catal*, 2001, **204** (2): 305 – 313.
- [7] SAUCER T, NETO G C, JOSÉ H J, *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor [J]. *J Photochem Photobiol A Chem*, 2002, **149** (1/3): 147 – 154.
- [8] YAMASHITA H, ICHIHASHI Y, ANPO M. Photocatalytic decomposition of at 275K on titanium oxides included within Y-zeolite cavities: the structure and role of the active sites [J]. *J Phys Chem*, 1996, **100** (40): 16041 – 16044.
- [9] NAGAOKA S, HAMASAKI Y, ISHIHARA S, *et al.* Preparation of carbon/TiO₂ microsphere composites from cellulose/TiO₂ microsphere composite and their evaluation [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2002, **177** (2): 255 – 263.
- [10] 张东升, 王戈, 张新萍. 竹炭利用综合评述[J]. 世界竹藤通讯, 2004, **2** (1): 1 – 3.
ZHANG Dongsheng, WANG ge, ZHANG Xinpin. Study on bamboo charcoal utility [J]. *World Bamboo Rattan*, 2004, **2** (1): 1 – 3.
- [11] HIRAKAWA T, NOSAKA Y. Properties of O₂⁻ and OH⁻ formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions [J]. *Langmuir*, 2002, **18** (8): 3247 – 3254.
- [12] XU Nanping, SHI Zaifeng, FAN Yiqun, *et al.* Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38** (2): 373 – 379.
- [13] 阎建辉, 朱政斌, 刘强, 等. 纳米 Ag/TiO₂ 对烯酰吗啉的吸附与光催化降解[J]. 稀有金属, 2008, **32** (1): 78 – 83.
YAN Jianhui, ZHU Zhengbing, LIU Qiang, *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of dimethomorph on nano-Ag/TiO₂ catalyst [J]. *Chin J Rare Met*, 2008, **32** (1): 78 – 83.
- [14] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.