

氧化钛/活性炭纳米光催化剂氧化苯酚的研究

周广阔^{1,2}, 冯贵颖¹, 呼世斌¹, 廖少华¹, 穆军¹

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100;

2 杨凌职业技术学院 林学系, 陕西 杨凌 712100)

[摘要] 以活性炭(AC)为载体,利用溶胶-凝胶工艺制备氧化钛(TiO₂)溶胶,通过浸渍法制备负载型TiO₂/AC纳米光催化剂以及掺杂Fe³⁺和Cu²⁺的M-TiO₂/AC纳米复合光催化剂。以紫外灯做光源,用制得的TiO₂/AC纳米光催化剂对苯酚溶液进行光催化氧化降解试验,并研究了掺杂Fe³⁺和Cu²⁺的M-TiO₂/AC纳米复合光催化剂对苯酚的催化活性。结果表明,在紫外光条件下,TiO₂/AC纳米光催化剂对苯酚的降解率达99%,较日光条件下高;掺杂Fe³⁺能提高M-TiO₂/AC纳米复合光催化剂对苯酚的催化活性。

[关键词] 纳米光催化剂;TiO₂;光催化氧化;苯酚;金属离子

[中图分类号] X703.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2006)03-0078-05

TiO₂作为一种优良的光催化剂,以其价廉、无毒、稳定性好、催化活性较高和反应条件温和等优点而受到广泛关注^[1-2]。国内学者以脂肪酸、芳环酸、酚类、苯胺等为主要目标化合物,研究了TiO₂纳米光催化剂对水中生物难降解有机污染物的去除效果,及其光催化机理^[3-4]。

在废水处理中,悬浮态光催化剂与污染物接触面积大,但存在易失活、易凝聚、难回收,以及后期回收处理成本较高、损失较大等问题而影响该技术的推广应用。因此,TiO₂纳米光催化剂的固定化、负载化技术成为目前研究的热点^[5]。国外一般采用溶胶-凝胶浸渍、表面涂敷、使用粘结剂粘结以及溅射等负载方法,在空心玻璃微球、活性炭纤维(ACF)、多孔硅胶、新型分子筛(HMS)、 γ -Al₂O₃以及金属钛板等载体表面形成TiO₂纳米光催化剂薄膜^[6-7]。

酚类化合物是一种典型的有毒、有害且生物难降解有机污染物,广泛存在于石油、化工、印刷等行业生产的废水中。本研究以颗粒状活性炭(AC)为载体,采用溶胶-凝胶工艺,用浸渍法制备TiO₂/AC纳米光催化剂及掺杂Fe³⁺和Cu²⁺的M-TiO₂/AC纳米复合光催化剂,研究了苯酚初始浓度、TiO₂/AC纳米光催化剂的用量及掺杂Fe³⁺和Cu²⁺对该催化剂活性的影响,为解决TiO₂纳米光催化剂的负载、提高催化活性及太阳光的利用率提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 活性炭颗粒、钛酸四丁酯、乙酰丙酮、正丙醇、苯酚、硝酸铁、乙酸铜等,均为分析纯。

1.1.2 仪器 754型紫外-可见分光光度计(SP-2100UV型号,上海仪器分析总厂)、马弗炉、箱式电炉、磁力搅拌器(880-348型)、20 W紫外灯光源、电磁式空气压缩机(CT82-LG240)、光催化反应器(自制)。

1.2 催化剂的制备

取过40~60目筛(粒径为0.245~0.352 mm)的活性炭颗粒30 g,与300 mL体积分数17% HNO₃溶液混合,在90~100℃搅拌回流2 h,用蒸馏水洗至中性后过滤,110℃烘干得活性炭载体^[8]。然后采用溶胶-凝胶法制备TiO₂/AC纳米光催化剂及掺杂Fe³⁺、Cu²⁺的M-TiO₂/AC纳米复合光催化剂^[9]。先将10.0 mL钛酸四丁酯和3.0 mL乙酰丙酮依次加入到50 mL正丙醇中,混合均匀得到B溶液。再将4.0 mL去离子水和20 mL正丙醇均匀混合得到A溶液。然后在磁力搅拌器的剧烈搅拌下将A溶液缓缓滴加入B溶液中,搅拌30 min后静置12 h(测其pH为5.5),将处理后的活性炭在TiO₂溶胶中等体积浸渍12 h,过滤后在110℃于

[收稿日期] 2005-07-21

[作者简介] 周广阔(1975-),男,宁夏固原人,在读硕士,主要从事废水处理研究。

[通讯作者] 冯贵颖(1954-),女,河南沁阳人,教授,主要从事环境化学研究。

干燥,于马弗炉中逐渐升温至 450 °C 焙烧 1 h,制得 TiO₂/AC 纳米光催化剂,其制备工艺流程如图 1 所

示。在此基础上,制备出掺杂过渡金属 Fe³⁺、Cu²⁺ 的 M-TiO₂/AC 纳米复合光催化剂^[10-12]。

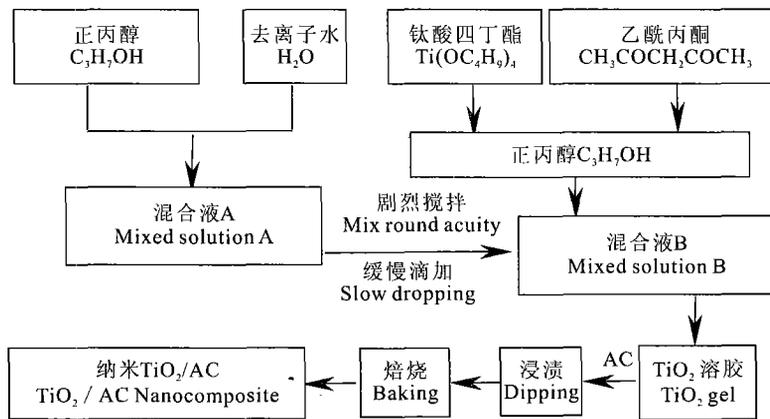


图 1 TiO₂/AC 纳米光催化剂的制备流程

Fig. 1 Fabrication process of nanocomposite TiO₂/AC

1.3 光催化反应

苯酚的光催化降解反应在自制的反应器中进行,光催化氧化装置如图 2 所示。

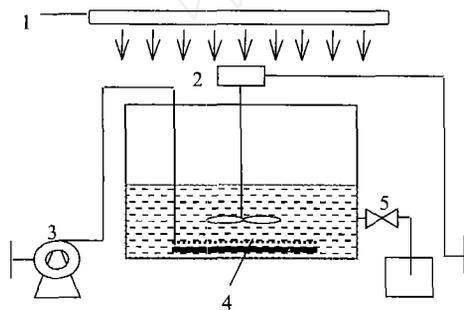


图 2 苯酚的光催化氧化试验装置图

1. 紫外灯; 2. 磁力搅拌器;

3. 空气压缩机; 4. 曝气头; 5. 取样口

Fig. 2 Reactor system used for photocatalytic degradation of phenol

1. Ultraviolet lamp; 2. Magnetic force blender;

3. Air compressor; 4. Aeration meatus; 5. Sampling meatus

1.3.1 纳米光催化剂的用量对苯酚光催化氧化的影响 在 125 mL 5.0 g/L 苯酚溶液中,分别加入 2.0, 4.0, 6.0 和 8.0 g/L TiO₂/AC 纳米光催化剂,在室温、pH=5.5、20 W 紫外灯(主波长为 253.7 nm,光源距液面 8 cm)条件下进行光催化反应。

1.3.2 不同光源对苯酚光催化氧化的影响 在室温、pH=5.5 条件下,分别以日光和 20 W 紫外灯作为光源,用 1.5 g TiO₂/AC 纳米光催化剂对 125 mL 1.0 g/L 苯酚溶液进行催化反应。

1.3.3 M-TiO₂/AC 纳米复合光催化剂的催化活性

分别称取 TiO₂/AC 以及掺杂 Fe³⁺、Cu²⁺ 的纳米复合光催化剂 Fe-TiO₂/AC、Cu-TiO₂/AC 及 Cu-Fe-TiO₂/AC 各 1.5 g,加入 125 mL 5.0 g/L 苯酚溶液,在室温、pH=5.5、20 W 紫外灯条件下进行光催化反应。称取光催化剂 TiO₂/AC 和 Fe-TiO₂/AC 各 1.50 g,加入 125 mL 1.0 g/L 苯酚溶液,在室温、pH=5.5,日光照射条件下进行光催化反应。

用电磁式空气压缩机向反应体系曝气,在不同反应体系中每隔 30 min 取样 1 mL,用紫外-可见分光光度计在 270 nm 处测定吸光度,当苯酚质量浓度为 0~1.0 g/L 时,吸光度与其质量浓度保持良好的线性关系,依据苯酚的标准工作曲线,由吸光度确定苯酚的质量浓度。苯酚的降解率计算公式为:苯酚的降解率=(C₀-C)/C₀,其中 C₀ 为苯酚的初始质量浓度,C 为苯酚降解后的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/AC 纳米光催化剂用量对苯酚光催化氧化的影响

由图 3 可知,TiO₂/AC 纳米光催化剂的用量为 2.0, 4.0 g/L 时,苯酚在 30 min 的降解率分别为 7.6% 和 8.0%,在 120 min 的降解率分别为 9.5% 和 12.9%,变化幅度均不大;TiO₂/AC 纳米光催化剂的用量为 6.0 g/L 时,苯酚在 120 min 的降解率较 2.0, 4.0 g/L 时有所增加,但效果不明显;TiO₂/AC 纳米光催化剂的用量为 8 g/L 时,苯酚在 120

min 的降解率最高,达 35%。

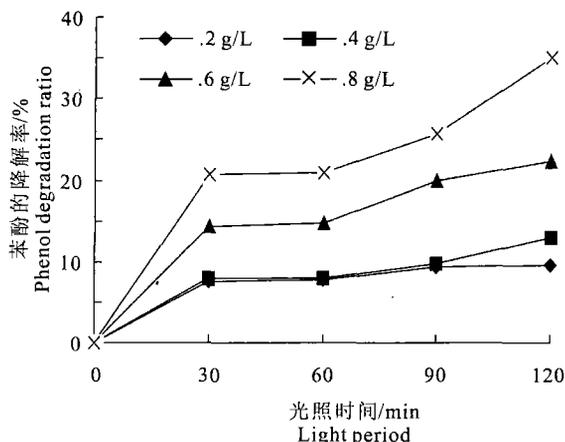


图 3 不同用量 TiO₂/AC 纳米光催化剂对苯酚降解的影响

Fig. 3 Effect of TiO₂/AC nanocomposite on degradation rate of phenol at different photocatalyst content

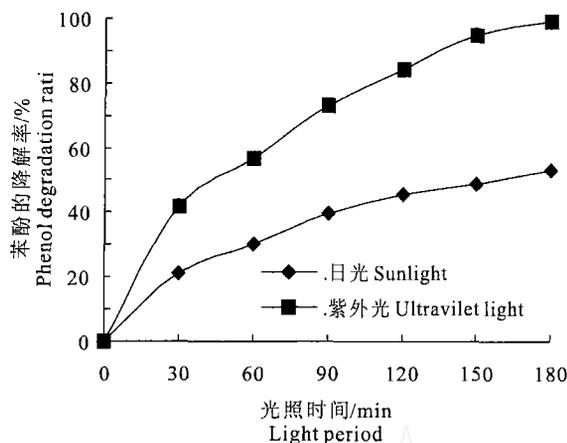


图 4 不同光条件下 TiO₂/AC 纳米光催化剂对苯酚降解的影响

Fig. 4 Effect of TiO₂/AC nanocomposite on degradation rate of phenol under different light

2.2 不同光条件下 TiO₂/AC 纳米光催化剂的催化活性

由图 4 可知,当日光照射 180 min 时, TiO₂/AC 纳米光催化剂对苯酚的降解率为 52.77%, 而 20 W 紫外灯照射 180 min 时, 苯酚的降解率达到 99.03%, 说明在紫外光作用下 TiO₂/AC 纳米光催化剂光催化活性较高。在该反应体系中, TiO₂/AC 纳米光催化剂的载体活性炭(AC)将溶液中的苯酚通过表面吸附, 随着吸附的苯酚及其反应中间产物在纳米 TiO₂ 表面不断被光催化氧化降解, 活性炭吸附的苯酚不断向 TiO₂ 迁移, 进而增强了活性炭的吸附能力。

由图 3.4 可知, 用 TiO₂/AC 纳米光催化剂处理不同质量浓度的苯酚溶液, 在相同条件下 5.0 g/L 苯酚溶液的降解率较 1.0 g/L 苯酚低。这一方面可能是由于苯酚的质量浓度较高, 另一方面光源与催化剂之间的液层会吸收和散射光, 使光吸收减弱, 所以对于负载型催化剂, 应尽可能将其浸在近光表面, 以减小光吸收的障碍。

2.3 掺杂 Fe³⁺、Cu²⁺ 的纳米复合光催化剂的催化活性

由图 5 可知, 对于较高质量浓度(5.0 g/L)的苯酚溶液, 不同纳米复合光催化剂的催化活性各异。对掺杂单一金属制备的光催化剂, 掺杂 Fe³⁺ 的纳米复合光催化剂的催化活性高于掺杂 Cu²⁺ 的纳米复合

光催化剂。掺杂 Fe³⁺、Cu²⁺ 两种的 Fe-Cu-TiO₂/AC 纳米复合光催化剂, 其催化活性高于掺杂 Cu²⁺ 的纳米复合光催化剂而低于掺杂 Fe³⁺ 的纳米复合光催化剂。从图 5 还可以看出, 对于较高质量浓度的苯酚溶液, 纳米复合光催化剂的催化速率并不是匀速的, 其中, 反应时间在 120 min 内, 光催化反应速率较慢; 在 120~180 min, 反应速率较快。如 Fe-TiO₂/AC 纳米复合光催化剂在 120 min 内, 将苯酚质量浓度从 5.0 g/L 降为 4.0 g/L, 降解速率为 8.3 mg/(L·min), 而在 120~180 min 反应时间内, 苯酚的降解速率为 13.3 mg/(L·min)。说明苯酚质量浓度较低时, Fe-TiO₂/AC 纳米复合光催化剂的催化能力明显加强。

由图 6 可知, 对于不同质量浓度的苯酚溶液, 掺杂 Fe³⁺ 的纳米复合光催化剂 Fe-TiO₂/AC 较纳米光催化剂 TiO₂/AC 有较高的催化活性, 这一结果与文献报道^[13]一致。在掺杂过渡金属 Fe³⁺ 的纳米光催化剂 TiO₂/AC 中, Fe³⁺ 可以有效捕获导带中的电子 e⁻, 减少了 TiO₂ 表面电子 e⁻ 与空穴 h⁺ 的复合几率, 进而使 TiO₂ 表面产生更多的 ·OH 和 ·O₂⁻; Fe³⁺ 的掺杂还可以提高 TiO₂/AC 对光的吸收强度, 使其吸收范围发生红移, 进而拓展太阳光的利用范围。据资料^[14-15]报道, 掺杂 Cu²⁺ 的光催化剂对苯酚的降解产生协同作用, 有助于提高纳米 TiO₂ 的光催化活性, 从而加快光的催化过程。但本试验中, 不论

是掺杂了 Cu^{2+} 的 $\text{Cu-TiO}_2/\text{AC}$ 还是 $\text{Fe-Cu-TiO}_2/\text{AC}$ 纳米复合光催化剂,均未提高以活性炭为载体的光催化剂的活性,即未表现出协同作用。这可能是由于:①用浸渍法制备 $\text{Cu-TiO}_2/\text{AC}$ 时,当温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h 之后,活性炭出现了不同程度的

灰化,破坏了少部分活性炭的吸附富集功能,进而影响 TiO_2 的光催化性能;②在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下, Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的掺杂使少部分光催化活性较高的锐钛矿型向活性较低的金红石型转化;③晶粒增大。对该问题还有待进一步深入研究。

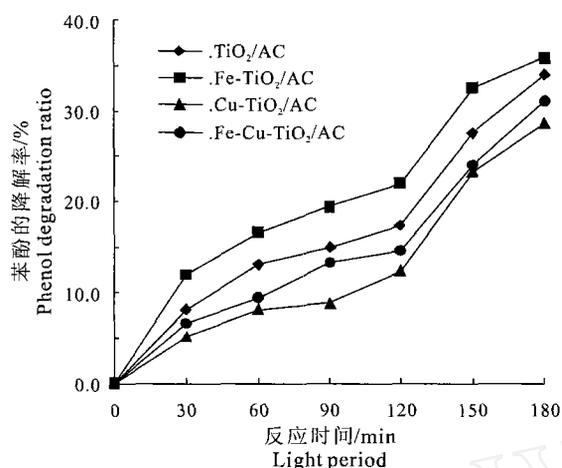


图5 不同类型催化剂对苯酚降解的影响

Fig. 5 Degradation efficiency of different photocatalyst on phenol

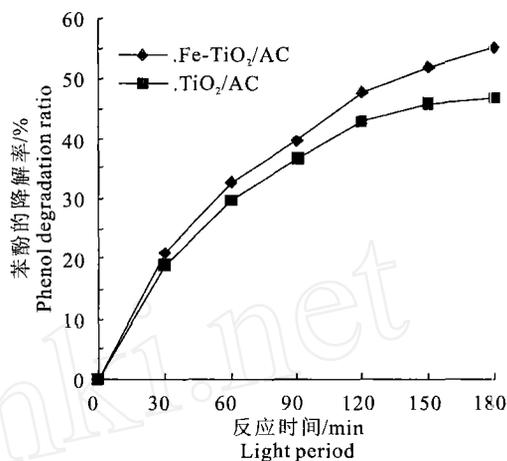


图6 在日光照射下掺杂 Fe^{3+} 的 TiO_2/AC 对苯酚降解的影响

Fig. 6 Effect of TiO_2/AC doped Fe^{3+} on phenol degradation under sunlight

3 结论

以活性炭(AC)为载体,用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2/AC 纳米光催化剂能有效的光催化氧化苯酚,在解决催化剂固定化的同时,提高了光催化降解的速率,对生物难降解废水处理具有借鉴和现实意义。本试验中随着纳米光催化剂用量的增加,光催化氧化效果越明显。

掺杂 Fe^{3+} 能提高 TiO_2 对光的吸收以及对太阳

光的利用范围,有利于提高 TiO_2/AC 纳米光催化剂的催化效果,但掺杂 Cu^{2+} 不适用于以活性炭(AC)为载体的 TiO_2/AC 纳米光催化剂,掺杂 Cu^{2+} 的 TiO_2/AC 纳米复合光催化剂未表现出 Cu^{2+} 提高 TiO_2/AC 光催化活性的协同作用,就过渡金属离子掺杂的 $\text{M-TiO}_2/\text{AC}$ 纳米复合光催化剂的微观结构,还有待进一步的研究。

[参考文献]

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 1: 69-96.
- [2] Hennezel O, Pichat P, Ollis D F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H_2O and HCl pretreated TiO_2 by-products and mechanisms[J]. Photochem Photobiol Chem, 1998, 118: 197.
- [3] Jacoby W A, Nimlos N R, Blake D M. Direct mass spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes[J]. Environ Sci Technol, 1993, 27: 732.
- [4] Anpo M, Shima T, Kubokawa Y. ESR and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radical on small TiO_2 particles[J]. Chem Lett, 1985, 12: 1799.
- [5] 姜安玺, 高洁, 于尔捷, 等. 光催化氧化法的催化剂固定化技术研究[J]. 中国给水排水, 2001, 17(2): 65-67.
- [6] 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究[J]. 环境科学学报, 1995, 15(4): 472-478.
- [7] 陈蕊哲, 张彭义, 祝万鹏, 等. 不同基材上 TiO_2 膜的表征和光催化活性的评价[J]. 催化学报, 2004, 25(8): 641-647.

- [8] 吴遵义,杜玉扣,华南平,等. Zn-TiO₂/AC 复合催化剂的制备及其光催化活性[J]. 感光化学与光化学, 2004, 22(4): 266-271.
- [9] WEN T F, GAO J P, SHEN J Y. Preparation and characterization of TiO₂ thin films by the sol-gel process[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36: 5923-5926.
- [10] 唐怀军,张敏,曹志军,等. Fe³⁺掺杂 TiO₂ 光催化自洁玻璃的研制[J]. 玻璃与搪瓷, 2003, 31(6): 20-21.
- [11] 付川,祁俊生,蔡杭锋. Fe³⁺掺杂对纳米 TiO₂ 薄膜光催化降解苯酚活性的影响[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(11): 74-75.
- [12] 黄仲淘. 工业催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 82-86.
- [13] Butler Z, Davis A P. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions; the influence of dissolved transition metals[J]. Photo Chem Photobiol, 1993, 70(3): 273-283.
- [14] 陈俊水,刘梅川,张继东,等. Cu(Ⅰ)掺杂纳米 TiO₂ 的制备及其应用研究[J]. 水处理技术, 2004, 30(3): 140-142.
- [15] Kim D W, Kim T G, Hong K S. Low firing of CuO-doped anatase[J]. Materials Research Bulletin, 1999, 34(5): 771-781.

Photocatalytic oxidation of phenol in water by TiO₂/AC nanocomposite

ZHOU Guang-kuo^{1,2}, FENG Gui-ying¹, HU Shi-bin¹, LIAO Shao-hua¹, MU Jun¹

(1 College of Life Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Forestry Department, Yangling Vocational and Technical College, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Titanium dioxide/activated carbon prepared by the sol-gel method and a supported catalyst TiO₂/AC prepared by impregnation method were used as a photocatalyst in the reaction of phenol decomposition in water under Uv-lamp radiation. The nano-photocatalysts TiO₂/AC and nanocomposite Cu²⁺ and Fe³⁺-doped M-TiO₂/AC were discussed. The results showed that the nano-photocatalysts TiO₂/AC have high photocatalytic activity for phenol concentration; The total removal efficiency was 99% under Uv-light radiation; And the experiment of Fe³⁺-doped nanocomposite photocatalysts M-TiO₂/AC thin film showed the high activity compared with the un-doped one, while the Cu²⁺-doped method is not available for TiO₂/AC.

Key words: nanocomposite; TiO₂; photocatalytic oxidation; phenol; mental iron