文章编号: 1000-5862(2012)05-0530-04

介孔 TiO_2/珍珠岩催化剂的制备及可见光催化活性研究

卢琴芳[1], 徐常龙[1*], 杨　涛[1], 胡庆华[1], 赖世荣[2]

(1. 九江学院化学与环境工程学院, 江西 九江 332005; 2. 杭州智成环境科技有限公司, 浙江 杭州 310024)

摘要: 为提高可见光在降解染料废水过程中的利用率, 以珍珠岩为载体, 制备了负载型介孔 TiO_2 催化剂. 分析了焙烧时间和负载次数对催化剂降解亚甲基蓝性能的影响及其动力学规律, 并用 SEM 扫描电镜进行了形貌表征. 研究结果表明: 焙烧时间超过 1.5 h 时, 催化剂活性随焙烧时间的增加而降低, 在最佳焙烧时间 1.5 h 的条件下, 可见光对亚甲基蓝的降解率达 71.59%; 多次负载有利于催化剂活性的提高, 其中负载 3 次的降解效果最佳珍珠岩呈现出疏松多孔结构, 珍珠岩负载 1 次的二氧化钛较少; 负载 3 次的较多, 分布比较均匀; 负载 5 次的二氧化钛较集中, 但不及负载 3 次的多. 所制备的催化剂降解亚甲基蓝反应都符合一级或准一级动力学规律, 其中焙烧时间为 1.5 h 及负载次数为 3 次时的一级反应速率常数分别达到最高.

关键词: 介孔 TiO_2; 可见光; 珍珠岩; 亚甲基蓝
中图分类号: X 783　　文献标志码: A

0　引言

介孔 TiO_2 因具有发达有序的孔道结构、孔径均一可调、表面易于改性等特性, 比纳米 TiO_2 的比表面和孔体积更大, 热稳定及水热稳定性更好, 被认为是一种更为高效的光催化材料[1-3]. 在实际应用中为解决催化剂粒子的回收问题, 把催化剂固定于载体上不失为一种较为有效的方法[4]. 活性炭、分子筛、陶粒、膨胀珍珠岩和沸石等都是较好的载体, 其中能长时间漂浮在水面、更好地接受可见光的载体更加引人注目[5-6], 在有机废水处理领域具有较大的发展前途.

本文采用溶胶-凝胶法制备介孔 TiO_2, 以漂浮型膨胀珍珠岩为载体, 制备漂浮型介孔二氧化钛催化剂. 并以亚甲基蓝模拟染料废水, 钨灯模拟可见光, 分析漂浮型介孔二氧化钛催化剂焙烧时间及负载次数对光催化活性的影响及其动力学规律, 并用 SEM 进行形貌表征.

1　实验部分

1.1　主要试剂与仪器

钛酸四丁酯(分析纯)、亚甲基蓝(分析纯)、珍珠岩(筛取 1~2 mm 的膨胀珍珠, 用稀 HCl 浸泡, 蒸馏水洗净, 烘干待用); 721 可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)、马弗炉(型号: SX2-4-10A, 上海雷韵试验仪器制造公司)、电热鼓风干燥箱(型号: GZX-9140, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、扫描电镜(型号: VEGA II, 捷克泰思肯有限公司).

1.2　催化剂制备

介孔 TiO_2 制备方法参考文献[5], 负载时在溶胶中加入珍珠岩并搅拌 3 h, 再用滤网将珍珠岩与溶胶分离, 接着把负载二氧化钛的珍珠岩放置在干燥箱内干燥 0.5 h, 最后将其放在马弗炉里焙烧, 焙烧温度为 500 ℃, 制得漂浮型介孔 TiO_2 催化剂. 如需再次负载, 待催化剂冷却后再将介孔二氧化钛倒入溶胶中, 同样经过搅拌、分离、干燥、焙烧得到多次负载催化剂.

1.3　光催化活性的测试

光催化反应器由钨灯(150 W)、烧杯(500 mL)及集热式磁力搅拌器等组成, 在初始浓度为 3.0 mg/L、体积为 100 mL 的亚甲基蓝溶液中加入 TiO_2 光催化剂 3.30 g, 先使其达到吸附平衡, 然后用启动光源照射, 每隔一段时间取一定量的反应溶液, 测定溶液在最大吸收波长处的吸光度 A_t, 根据公式(1)计算降解率 η

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%, \tag{1}$$

收稿日期: 2012-08-10
基金项目: 国家自然科学基金(21161009), 江西省教育厅科技课题(GJJ09599)和九江学院质量工程课题(11XSCXXSY4)资助项目.
作者简介: 卢琴芳(1974-), 女, 江西景德镇人, 副教授, 硕士, 主要从事化学工艺和环境工程研究.

其中 A_0 为光照前目标降解溶液的吸光度；A_t 为目标降解溶液反应后的吸光度.

2　结果与讨论

2.1　焙烧时间对降解率的影响

在焙烧时间分别为 0.5、1.5、3.0 和 4.5 h 的条件下制备了介孔 TiO_2/珍珠岩复合催化剂，并用来降解亚甲基蓝溶液，考察了焙烧时间对降解率的影响，降解率随降解时间的变化如图 1 所示.

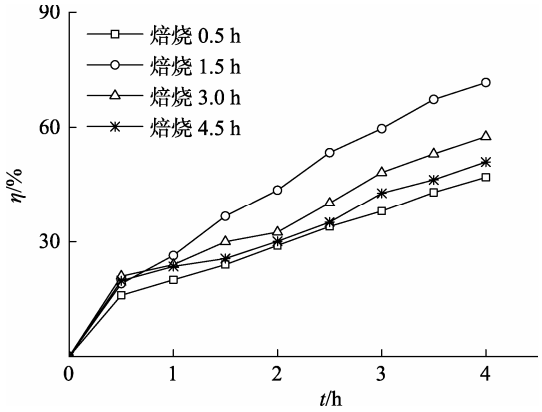


图 **1**　焙烧时间对降解率的影响

从图 1 可以看出，在可见光作用下催化剂对亚甲基蓝溶液具有较好的降解效果，焙烧时间超过 1.5 h 时，催化剂活性随焙烧时间的增加而降低，在焙烧时间为 1.5 h、可见光降解 4 h 的条件下对亚甲基蓝溶液的降解率达 73.59%，而焙烧 0.5 h 及 4.5 h 时制备的催化剂活性较差. 若焙烧时间过短，模板剂还未完全脱除，部分 TiO_2 还未晶化，会影响催化剂的活性；若焙烧时间较长时，模板剂虽然可以完全去除，但是较长时间的高温环境又破坏了催化剂的孔结构，使孔道烧塌，降低了催化剂的比表面积，从而降低了催化剂的活性. 因此，珍珠岩负载介孔 TiO_2 催化剂的最佳焙烧时间应为 1.5 h.

2.2　负载次数对降解率的影响

在焙烧时间为 1.5 h 的条件下，通过负载 1 次、负载 3 次、负载 5 次制备不同型号的催化剂，研究了负载次数对漂浮型介孔二氧化钛催化剂降解亚甲基蓝光性能的影响，负载次数对降解率的影响见图 2.

从图 2 可以看出，负载 3 次制得的介孔 TiO_2 光催化活性最高，负载 5 次制得的介孔 TiO_2 次之，而负载 1 次制得的介孔 TiO_2 光催化活性最差. 可能负载 1 次时载体表面催化剂粒子还未达到饱和，催化剂活性点接受光照强度不够，使得催化剂的活性还未达到最佳；负载 5 次时，虽然载体表面可以负载更多的催化剂粒子，但催化剂孔口更容易被堵塞，又影响了催化剂的活性. 因此，最佳负载次数应为 3 次.

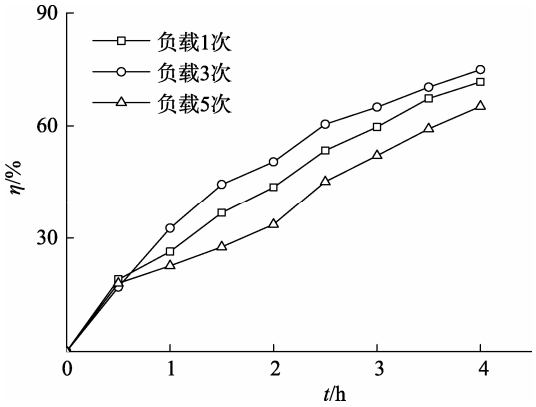


图 **2**　负载次数对降解率的影响

2.3　光催化降解动力学分析

目前光催化反应的动力学方程可以用Langmuir-Hinshelwood模型来描述[8-9]，若污染物浓度足够高时，吸附速率较快，一般表现为零级反应；当污染物浓度较低时，吸附速率较慢，则表现为一级或准一级反应[10]，方程为

$$\ln\frac{C_0}{C_t} = K't + B, \tag{2}$$

其中 C_0 和 C_t 分别为初始和降解到 t 时刻时的污染物浓度，单位为 mg/L；K 为表观速率常数，单位为 h^{-1}；B 为常数，无量纲.

由于亚甲基蓝溶液浓度较低，本研究尝试以实验结果计算 $\ln(C_0/C_t)$-t 的关系，并由方程(2)回归得到不同焙烧次数和负载次数下的一级反应动力学方程，结果如图 3、图 4 和表 1 所示.

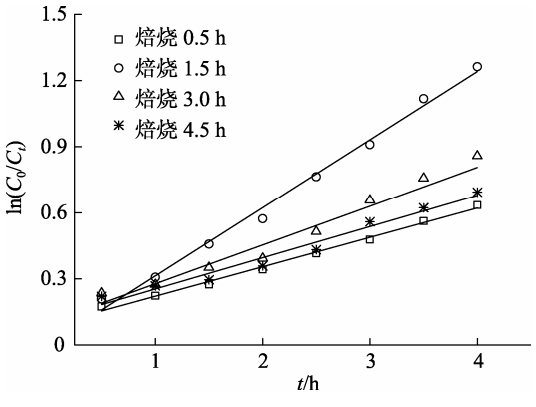


图 **3**　不同焙烧时间下降解的 $\ln(C_0/C_t)$-t 关系曲线

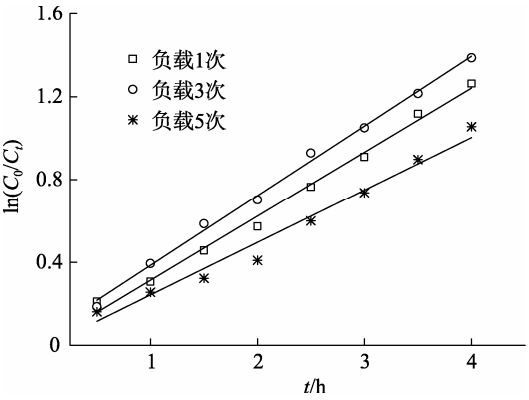


图 4 不同负载次数下降解的 $\ln(C_0/C_t)$-t 关系曲线

表 1 不同焙烧时间和负载次数下亚甲基蓝降解一级动力学方程

制备条件		动力学方程	R^2
焙烧时间/h	0.5	$\ln(C_0/C_t) = 0.133\,4\,t + 0.088\,0$	0.994 2
	1.5	$\ln(C_0/C_t) = 0.309\,1t + 0.004\,5$	0.991 6
	3.0	$\ln(C_0/C_t) = 0.186\,0\,t + 0.086\,8$	0.967 6
	4.5	$\ln(C_0/C_t) = 0.141\,6\,t + 0.112\,6$	0.968 3
负载次数/次	1	$\ln(C_0/C_t) = 0.308\,7\,t + 0.005\,5$	0.991 3
	2	$\ln(C_0/C_t) = 0.336\,2\,t + 0.049\,3$	0.995 9
	3	$\ln(C_0/C_t) = 0.259\,3\,t - 0.028\,6$	0.975 3

从图 3 和图 4 可以看出, $\ln(C_0/C_t)$与反应时间 t 呈现出良好的线性关系, 表 1 中线性拟合方差 R 值均大于 0.96, 说明利用一级反应动力学方程的模拟结果和实验数据的吻合程度较高, 因此, 本研究制备出的漂浮型介孔 TiO_2/珍珠岩催化剂降解亚甲基蓝溶液过程中的反应都符合一级或准一级动力学规律. 焙烧时间为 1.5 h 及负载次数为 3 次时的一级反应速率常数分别达到最高, 这时溶液可以吸收最多的有效光子能量, 从而提高了催化剂的催化活性. 过短或过长的焙烧时间以及太少或太多的负载次数都不利于一级反应速率常数的提高.

2.4 SEM 形貌表征

利用 SEM 扫描电镜对珍珠岩及其不同负载次数的催化剂进行了形貌表征, 结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出, 珍珠岩呈现出疏松多孔结构, 用作载体非常适合. 负载 1 次的珍珠岩上二氧化钛较少; 负载 3 次的较多, 分布比较均匀; 负载 5 次的二氧化钛较集中, 但并不比负载 3 次的多. 因此, 负载 3 次效果较好.

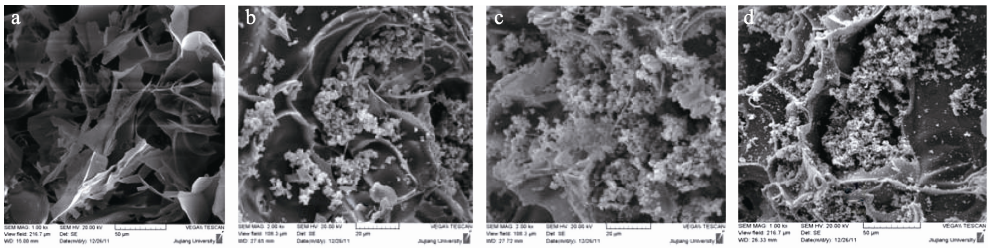
3 结论

利用漂浮型珍珠岩为载体, 采用溶胶-凝胶法制备了珍珠岩负载介孔 TiO_2 催化剂, 考察了焙烧时间和负载次数对可见光条件下催化剂降解亚甲基蓝性能的影响及其动力学规律, 并用 SEM 扫描电镜对珍珠岩负载介孔 TiO_2 催化剂的形貌进行了表征.

(1)当焙烧时间超过 1.5 h 时, 催化剂活性随焙烧时间的增加而降低, 焙烧时间为 1.5 h 时最佳, 此时光降解 4 h 的条件下对亚甲基蓝的降解率达 73.59%.

(2)多次负载有利于催化剂活性的提高, 其中负载 3 次的降解效果最佳, 珍珠岩呈现出疏松多孔结构, 负载 1 次的珍珠岩上二氧化钛较少, 负载 3 次的较多, 分布比较均匀, 负载 5 次的二氧化钛较集中, 但不比负载 3 次的多.

(3)制备出的介孔 TiO_2/珍珠岩催化剂降解亚甲基蓝溶液过程中的反应都符合一级或准一级动力学规律, 其中焙烧时间为 1.5 h 及负载次数为 3 次时的一级反应速率常数分别达到最高.



a: 未负载珍珠岩 b: 负载1次 c: 负载3次 d: 负载5次

图 5 SEM 形貌图

4 参考文献

[1] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, et al. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 224(1): 202-204.

[2] Huang Xianhao, Leal M, Li Qilin. Degradation of natural organic matter by TiO_2 photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure memabrens [J]. Water Research, 2008, 42(4/5): 1142-1150.

[3] 雷雪飞, 刘文占, 张洪林, 等. 纳米二氧化钛粉体光催化染料脱色的研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2006, 30(1): 84-87.

[4] 谢倩, 赵秀兰. TiO_2/AC 负载型光催化剂的制备及光催化性能的研究 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2011, 33(3): 63-67.

[5] 宁寻安, 袁斌, 周伟坚. 漂浮型 TiO_2 光催化剂的研制及其除油实验研究 [J]. 工业水处理, 2008, 28(8): 28-29.

[6] 井强山, 方林霞, 郑艳萍. TiO_2/膨胀珍珠岩漂浮型光催化剂制备、表征及其活性研究 [J]. 非金属矿, 2008, 31(1): 59-61.

[7] 胡庆华, 张蔚萍, 刘凌强, 等. Fe^{3+}掺杂介孔 TiO_2 催化降解甲基橙 [J]. 工业催化, 2009, 17(8): 66-71.

[8] Wanga W Y, Irawanb A, Kub Y. Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube [J]. Water Research, 2008, 42(19): 4725-4732.

[9] 张爱勇, 任玉辉, 肖羽堂, 等. Cu 改性悬浮型光催化纳滤膜反应器处理阿特拉津溶液的降解效率及动力学研究 [J]. 环境化学, 2007, 26(6): 735-739.

[10] 廖杨槟, 孟昭福, 郑萍英. 表面活性剂光催化降解动力学研究 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(8): 1832-1838.

The Preparation and Photoeatalytic Activity under Visible Light of Mesoporous TiO_2/EP Catalysts

LU Qin-fang[1], XU Chang-long[1*], YANG Tao[1], HU Qing-hua[1], LAI Shi-rong[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China;
2. Hangzhou Zhicheng Enviroment Technology Company, Hangzhou Zhejiang 310024, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of the visible light in the degradation of dye wastewater, the light expanded perlite (EP) was selected as the carrier for preparation of the mesoporous TiO_2. The effects of the roasting time and load times on the degradation of methylene blue were examined. The kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue was studied. The morphology was characterized by SEM techniques. The results showed that the activity of catalyst decreased with the increase of the roasting time which was over 1.5 h. Under visible light irradiation for 4 h, 71.59% of methylene blue was removed over mesoporous TiO_2/EP rosasted for 1.5 h. Repeated load was beneficial to improve the catalyst activity.The degradation of methylene blue were the optimisticest with loading 3 times. The EP showed a porous structure. Loading one time showed less TiO_2 on the EP. Loading 3 times showed more TiO_2 relatively uniform distributed. The TiO_2 was more concentrated with loading 5 times than 3 times. The photodegradation profiles of the methylene blue at different roasting time and load times were fit to the first or pseudo-order kinetics equations, in which the apparent reaction rate constants reached the highest level with rosasting 1.5 h and loading 3 times respectively.

Key words: mesoporous TiO_2; visible light; expanded perlite; methylene blue

(责任编辑: 刘显亮)