

TiO₂/竹炭复合材料对直接耐酸大红 4BS 的光催化降解研究

胡志彪¹, 周云龙¹, 陈武华^{1,2}

(1. 龙岩学院 化学与材料学院, 福建 龙岩 364012; 2. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要:研究了 TiO₂/竹炭复合材料在紫外光作用下对直接耐酸大红 4BS 的催化降解情况。结果表明, TiO₂ 含量为 48.34% 的复合材料对直接耐酸大红 4BS 的光催化降解效果最好。在紫外灯光照射下, 复合材料投加量为 120~160 g/L 时, 对 100 mg/L 的直接耐酸大红 4BS 溶液可达到良好的降解效果; pH 越小, 降解率越好, 在 pH 值为 0.38 时, 对 100 mg/L 的直接耐酸大红 4BS 溶液的降解率达 99.14%; 随直接耐酸大红 4BS 浓度的升高, 降解率先升高后降低; 随着时间的延长, 降解率升高。复合材料对直接耐酸大红 4BS 的光催化降解符合反应一级动力学方程。

关键词: 竹炭; 直接耐酸大红 4BS; 光催化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-3741(2015)02-15-04

DOI: 10.14078/j.cnki.1001-3741.2015.02.004

Photocatalytic degradation ability to direct fast scarlet 4BS of bamboo charcoal supported TiO₂ composite

Hu Zhi-biao¹, Zhou Yun-long¹, Chen Wu-hua^{1,2}

(1.College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Fujian Longyan 364012, China; 2.College of Materials, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: Photocatalytic degradation properties of TiO₂/bamboo charcoal composites to direct fast scarlet 4BS under ultraviolet radiation were studied. The results showed that the degradation rate can reach the best when the content of TiO₂ is 48.34% in the composites. Under the ultraviolet radiation, the photocatalytic effect to 100 mg/L direct fast scarlet 4BS is the best with 120~160 g/L composites in it. The lower the pH value is, the better the degradation rate is. When pH value is 0.38, the degradation rate of 100 mg/L direct fast scarlet 4BS reaches 99.9%. The photocatalytic degradation rate increases with the increasing of the photocatalytic time, and first increases and then reduces with the increase of the initial concentration. The photocatalytic degradation to direct fast scarlet 4BS on the composites fits in with the first-order kinetic equation.

Key words: Bamboo charcoal; direct fast scarlet 4BS; photocatalysis

随着人类环保意识的增强和全球环保标准的提高, 环境污染控制问题已成为全球关注的焦点。半导体多相光催化作为一项新的污染治理技术, 在处理水中有机污染物方面已显示出很大的应用潜力^[1]。TiO₂ 因其价廉、无毒、光活性强和稳定性好等优点, 在该领域广泛被用作光催化剂^[2]。通常的单一悬浮相光催化氧化法存在与水分离困难、催化剂用量大、光活性低、寿命短、需要很好的再生技术等问题, 而催化剂固定化是催化剂分离回收的有效途径^[3]。

竹炭因其具有丰富的孔隙结构, 较大的比表面

积等, 赋予其优良的吸附性能^[4]。利用竹炭很强的吸附能力, 可将其用于吸附水中的有害物质, 与传统使用的活性炭相比, 竹炭的生产成本较低, 在水处理等方面的应用前景广阔, 可成为 TiO₂ 的有效载体。

染料废水主要来源于染料及染料中间体生产行业, 具有浓度高、色度深、有机物成分复杂、毒性大、生物降解性差等特点。目前常用的处理方法包括絮凝沉淀、电解、氧化、吸附和生物降解法等, 但在处理效果和成本等方面尚不能令人满意。而近年来发展起来的光催化技术在处理这类废水方面表现出了独到之处, 该方法工艺简单, 无二次污染, 矿化彻底, 能把有机物转化成 CO₂ 和 H₂O^[5], 因而备受国内外学者的广泛关注。本文以溶胶-凝胶法制得

基金项目: 福建省青年人才项目(2007F3076), 福建省教育厅 A 类项目(JA12318)

作者简介: 胡志彪 男 1972 出生, 博士, 副教授。

收稿日期: 2014-08-31

的竹炭负载型 TiO₂ 作为光催化剂,在紫外光照射下降解直接耐酸大红 4BS,处理效果优异。

1 实验

1.1 TiO₂/竹炭复合材料的制备

TiO₂/竹炭复合材料按文献[6]制备。

1.2 光催化实验

取一定浓度的直接耐酸大红 4BS 染料溶液 25 mL 置于烧杯中,加入一定量的 TiO₂/竹炭复合材料,用高压汞灯作光源进行紫外光催化降解。照射一定时间后(保持搅拌,光源与烧杯间的距离为 17.5 cm),分离并测定清液在 500 nm^[7]处的吸光度。按式(1)计算直接耐酸大红 4BS 的降解率^[8]。

$$D = (c_0 - c) / c_0 \quad (1)$$

其中 c₀、c 分别为直接耐酸大红 4BS 溶液初始和经光照后浓度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 含量的影响

溶胶-凝胶法制备 TiO₂/竹炭复合材料时,分别取 1.50, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 7.00 g 竹炭与溶胶混合,按文献[6]所述工艺方法制备出不同 TiO₂ 含量的复合材料。分别称取 0.60 g 上述所制得的复合材料光催化降解 25 mL 浓度为 25 mg/L 的直接耐酸大红 4BS,于室温下光照 30 min 后,分离并测定残余中直接耐酸大红 4BS 的吸光度,计算降解率,结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,降解率先随 TiO₂ 含量的增加而增加,刚开始比较快,当 TiO₂ 含量为 48.34% 时,降解率最高,达 79.21%,随着竹炭继续增加,降解率不增反降。TiO₂ 的含量升高,导致竹炭的孔隙率降

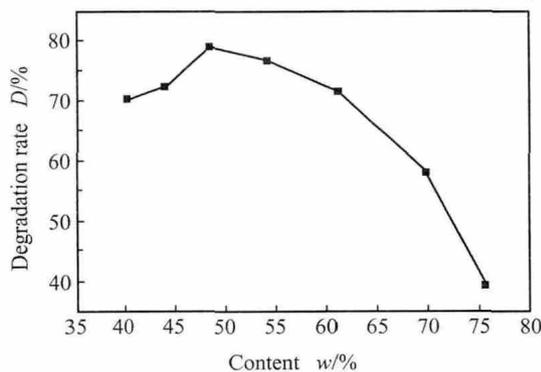


图 1 不同 TiO₂ 含量的复合材料对光催化降解的影响
Fig.1 The effect of content of TiO₂ in the composites on the photocatalytic degradation rate

低,比表面积降低,吸附能力降低,导致降解率降低,TiO₂ 的含量为 48.34% 时,降解效果最好。以下实验中均选择 TiO₂ 含量为 48.34% 的复合材料。

2.2 复合材料用量的影响

分别将 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 g/L 的 TiO₂ 含量为 48.34% 的复合材料加入到 25.0 mL 浓度为 100 mg/L 直接耐酸大红 4BS 溶液。于室温下(12.8 °C)在紫外光下催化降解 60 min 后,过滤,取滤液测定残余直接耐酸大红 4BS 的吸光度,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出降解率先随复合材料投加量的增加而增加,刚开始比较快,复合材料用量为 120 g/L 时,降解率为 94.77%,复合材料用量为 160 g/L 时,降解率接近 100%,因此适宜投加量为 120~160 g/L。

光催化降解的过程首先是复合材料将有机物吸附在其表面上,然后进行光催化氧化,因此当复合材料投加量太少时,不能够引起足够的吸附和产生足量的·OH,使直接耐酸大红 4BS 的降解率较低。而复合材料投加量过大,则会引起溶液变浑浊,影响光线的透射,降解率变化不大。因此,光催化反应必须选用适当的复合材料投加量。

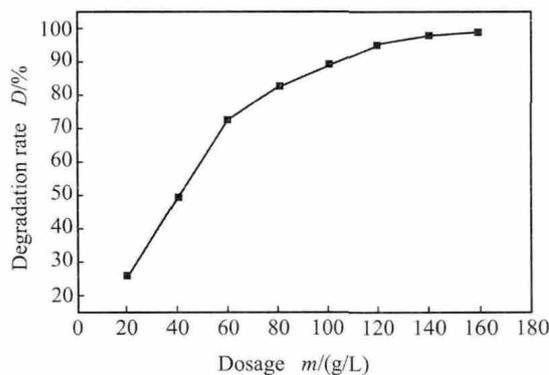


图 2 复合材料用量对降解率的影响
Fig.2 Effect of composites amount on the photocatalytic degradation rate

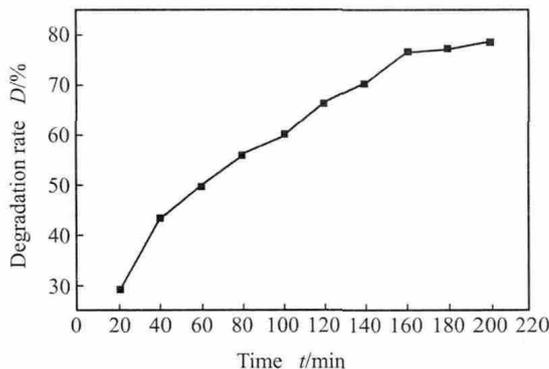


图 3 降解时间对降解率的影响
Fig.3 Effect of time on the photocatalytic degradation rate

2.3 光催化降解时间的影响

称取 1.00 g 的复合材料 9 份, 分别添加入 25 mL 浓度为 100 mg/L 直接耐酸大红 4BS 溶液中, 于室温(12.8 °C)下分别在紫外光下光照 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 min 后, 过滤, 取滤液测定滤液中残余 4BS 的吸光度, 结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出: 降解初期, 随着时间的增加, 降解率上升; 但在 160 min 后就趋于平缓, 复合材料此时已达到光催化降解饱和。这主要是因为降解初期, TiO₂/竹炭复合材料内部的孔隙有较大的比表面积, 易对直接耐酸大红 4BS 进行吸附并降解。随着时间的推移, 这些孔隙对吸附质的吸附逐渐达到饱和和状态, 吸附质很难被吸附到竹炭表面上, 吸附量开始减小, 降解率减小, 最终达到降解平衡。

2.4 初始浓度的影响

称取 1.00 g 的复合材料 5 份, 分别添加 25 mL 浓度分别为 5.0, 25.0, 50.0, 75.0, 100.0, 150.0 mg/L 直接耐酸大红 4BS 溶液, 于室温下(18.8 °C)在紫外光下催化降解 60 min 后过滤, 取滤液测定滤液中残余直接耐酸大红 4BS 的吸光度, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出: 降解率随直接耐酸大红 4BS 初始浓度的增加先增加而后降低。在 50.0 mg/L 时, 直接耐酸大红 4BS 的降解率为 73.73%; 对于 TiO₂ 多相光催化反应, 其反应速率由强氧化性自由基(包括·OH、·O₂⁻、·HO₂等)的浓度决定, 这些自由基通过氧气或水分子与紫外光激发 TiO₂ 产生的, 并到达催化剂表面的光生电子及空穴相结合而生成; 当反应物浓度较高时, 反应物分子可在催化剂表面达到吸附饱和, 从而使 TiO₂ 表面缺陷减少, 电子-空穴对的复合加快, 最终导致强氧化性自由基浓度下降, 体系反应速率减慢; 另外一个重要原因可能是由于浓度越大, 溶液颜色越深, 影响了光线的入射深度和传播, 致使降解相对缓慢; 而当反应物浓度较低时, 反应物分子将优先吸附在活性中心位置, 使光降解

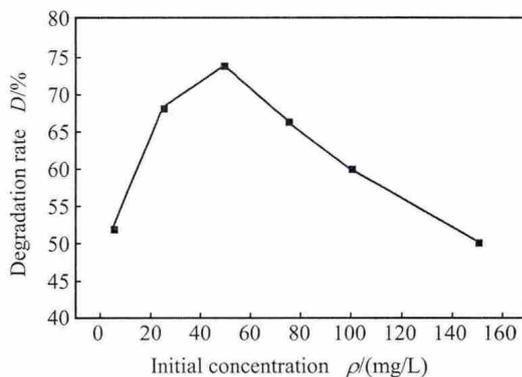


图 4 初始浓度对降解率的影响

Fig.4 Effect of the initial concentration on the photocatalytic degradation rate

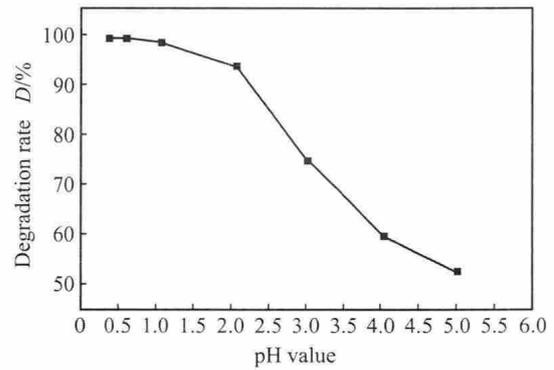


图 5 pH 值对降解率的影响

Fig.5 Effect of pH on the photocatalytic degradation rate

率提高^[9]。

2.5 pH 值的影响

称取 1.00 g 的复合材料 7 份, 分别添加 25 mL 浓度为 100 mg/L pH 值分别为 0.38、0.60、1.07、2.05、3.03、4.04、5.02 直接耐酸大红 4BS 溶液, 于室温(18.8 °C)紫外光催化降解 60 min 后, 过滤, 取滤液测定滤液中残余直接耐酸大红 4BS 的吸光度, 结果如图 5 所示。

由图 5 可看出: pH 值越小, 催化剂对染料吸附量越大, 而在较高 pH 值时, 催化剂对染料的吸附量小, 降低了光催化活性。这与不同 pH 值溶液中直接耐酸大红 4BS 存在的形式与固体表面带电情况有关: 在较高 pH 值下, 直接耐酸大红 4BS 分子和固体表面均带负电, 不利于吸附, 也就不利于其降解。在较低 pH 值下, 固体表面带正电, 直接耐酸大红 4BS 带负电, 吸附作用强, 降解率高, 因此, pH 值越小, 降解率越好。

2.6 复合材料的光催化氧化动力学

图 6 是将 100 mg/L 4BS 溶液在室温下紫外光催化降解率随时间的变化数据进行积分处理, 从图中可以看出: $-\ln(c/c_0)$ 随时间变化呈直线关系, 相关系数 R 为 0.995, 说明直接耐酸大红 4BS 光催化降解反应符合一级动力学 $-\ln(c/c_0)=kt$ ^[10]。

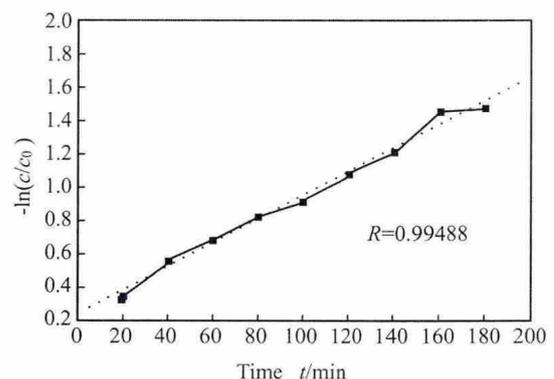


图 6 $-\ln(c/c_0)$ 与反应时间 t 的关系

Fig.6 The relationship of $-\ln(c/c_0)$ and reaction time

3 结论

复合材料用量越大,复合材料对直接耐酸大红 4BS 的降解效果越好。复合材料对直接耐酸大红 4BS 的降解率随其浓度增加先增后降,最佳浓度为 50 mg/L。复合材料对直接耐酸大红 4BS 降解率随时间的增加,先增加后趋于平缓。pH 越小,降解率越高。复合材料对直接耐酸大红 4BS 的光催化氧化实验符合反应一级动力学规律。

参考文献:

[1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95 (1): 69-96.

[2] Khalid N R, Hong Zhonglian, Ahmed E, et al. Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO₂ under visible light [J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (15): 5827- 5834.

[3] Tang Jianshe, Huang Xin, Huang Xianhua, et al. Photocatalytic degradation of imidacloprid in aqueous suspension of TiO₂ supported on H-ZSM-5[J]. Environ Earth Sci, 2012, 66(2): 441-445.

[4] Zhu Lisi, Huang Zheng-Hong, Wen Donghui, et al. Preparation and performance of biologically activated bamboo charcoal for removing quinoline [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71 (4): 704 - 707.

[5] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. Chem Rev, 2007, 107 (7): 2891-2959.

[6] 周云龙, 胡志彪, 陈武华, 等. TiO₂ /竹炭复合材料研究 ()—制备与表征[J]. 功能材料, 2010, 41(1): 94-95, 99.

[7] Zhu Chunmei, Wang Liangyan, Kong Linren, et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2000, 41 (3): 303-309

[8] Dai Kai, Dawsonb Graham, Yang Song, et al. Large scale preparing carbon nanotube/zinc oxide hybrid and its application for highly reusable photocatalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 571-578

[9] 周天亮, 宋绵新, 敬晓峰, 等. TiO₂/沸石光催化性能的研究[J]. 太阳能学报, 2006, 27(12): 1270-1275.

[10] Sobana N, Muruganandam M, Swaminathan M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(2): 262-268.

[上接第 5 页]

[24] Zhang Y L, Li H J, Fu Q G, et al. High performance SiC oxidation protective coating with ZrO₂ particle dispersion for carbon/carbon composites [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(10): 986-989.

[25] Yamamoto G, Omori M, Hashida T, et al. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties [J]. Nanotechnology, 2008, 19(31): 1-7.

[26] Zheng G B, Mizuki H, Sano H, et al. CNT-PyC-SiC/SiC double-layer oxidation-protection coating on C/C composite[J].Carbon, 2008, 46(13): 1808-1811.

[27] Zheng G B, Sano H, Uchiyama Y. A carbon nanotube-enhanced SiC coating for the oxidation protection of C/C composite materials [J]. Composites: Part B, 2011, 42(8): 2158-2162.

[28] 陈旻, 王成国, 赵伟. 两步法制备具有自愈能力的纯 SiC 涂层[J]. 物理化学报, 2012, 28(1): 239-244.

[29] Chu Y H, Fu Q G, Li H J, et al. Influence of SiC nanowires on the properties of SiC coating for C/C composites between room temperature and 1500 °C[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 3048-3083.

[30] Chu Y H, Fu Q G, Li H J, et al. Effect of SiC Nanowires

on the mechanical and oxidation protective ability of SiC coating for C/C composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(2): 739-745.

[31] Chu Y H, Li H J, Fu Q G, et al. Bamboo-shaped SiC nanowire-toughened SiC coating for oxidation protection of C/C composites [J]. Corrosion Science, 2013, 70(13): 11-16.

[32] Li H J, Yang X, Chu Y H, et al. Oxidation protection of C/C composites with in situ bamboo-shaped SiC nanowire-toughened Si-Cr coating [J]. Corrosion Science, 2013, 74(13): 419-423.

[33] Chu Y H, Li H J, Fu Q G, et al. Oxidation protection and behavior of C/C composites with an in situ SiC nanowire-SiC-Si/SiC-Si coating [J]. Corrosion Science, 2013, 70 (13): 285-289.

[34] Chu Y H, Fu Q G, Cao C W, et al. SiC nanowire-toughened SiC-MoSi₂-CrSi₂ oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 413-418.

[35] Wei J, Li K Z, Li H J, et al. Growth and morphology of one-dimensional SiC nanostructures without catalyst assistant [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95(1): 140-144.