

沥青基球状活性炭担载 TiO_2 制备光催化剂 及其降解甲基橙的研究

因 博, 刘小军*, 王际童, 乔文明, 凌立成
(华东理工大学 化学反应工程国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 以微孔型沥青基球形活性炭(PSAC)为载体, 钛酸四正丁酯为钛源, 采用溶胶-凝胶法和浸渍-烧结法分别制备了 TiO_2/PSAC 复合材料. 通过 XRD、SEM、EDS、TGA 等分析技术对 PSAC 及 TiO_2/PSAC 复合材料的结构进行了表征; 以水溶性有机物甲基橙(MO)为探针, 考察了两种方法制备的复合材料对于目标降解物的光催化降解性能以及循环反应性能. 结果表明, 两种方法制备所得样品均为微孔结构, 且具备了光催化降解 MO 的活性. 其中, 溶胶-凝胶法所制备的 TiO_2/PSAC 复合光催化剂在高纯氮气环境下于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, TiO_2 晶型为锐钛矿型, 并以薄膜形式涂覆在 PSAC 表层, 在紫外光照射下对 MO 的光催化降解率可达 96.7%, 第三周期反应结束后降解率仍能保持在 84.0%, 分别高于浸渍-烧结法制备样品的 90.1% 和 69.1%, 而纯 PSAC 吸附对于 MO 的去除率为 55.0% 左右.

关 键 词: 球状活性炭; 二氧化钛; 复合材料; 光降解
中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

自从 20 世纪 70 年代科学界发现纳米 TiO_2 具有催化氧化降解水中溶解的有机物的作用以来, 有关于纳米 TiO_2 应用于水处理领域的研究始终是各国研究人员的研究热点^[1, 2, 3]. 然而单一的粉体纳米 TiO_2 光催化剂存在易聚集、吸附性能差、难以回收等缺点, 严重制约着 TiO_2 光催化性能及该技术的实际应用^[4, 5]. 目前, 解决此问题的多种方法中, 通过多孔载体负载纳米 TiO_2 制备复合催化剂是十分有效的手段之一.^[6, 7]

沥青基球装活性炭(PSAC)是近年来国际上出现的一种新型吸附材料, 以其良好的机械性能和高效的吸附性能, 被广泛应用于医药、环保、半导体工业等^[8, 9]. 与传统的涂膜玻璃珠^[10]、不规则块状活性炭以及粉末状活性炭相比^[11], PSAC 载体催化剂可以有效提高载体比表面积, 最大程度上提高固体载体催化剂堆积密度, 且球状活性炭在反应过程中不易发生载体损耗、易于回收再利用, 同时其球形的特点避免了不规则固体载体由自身形貌带来的光线遮蔽, 提高了光线吸收和利用率. 因此, 对于沥青基球状活性炭作为载体的纳米 TiO_2 复合光催

化剂的制备和研究, 对光催化材料应用于水体环境治理及球装活性炭应用领域的拓展, 将有一定的理论和实际应用参考价值.

因此, 本论文采用沥青基球状活性炭^[12]作为载体, 通过溶胶-凝胶法与浸渍-烧结法与纳米 TiO_2 进行复合, 制备纳米 TiO_2/PSAC 复合光催化剂, 考察了复合光催化剂的结构特征, 并以甲基橙为探针, 对该复合光催化剂的光催化性能进行了评价.

1 实 验

1.1 TiO_2/PSAC 催化剂的制备

1.1.1 溶胶-凝胶法制备 TiO_2/PSAC 量取 3.4 mL 钛酸四正丁酯于烧杯中, 加入 2.4 mL 无水乙醇和 1 mL 冰醋酸, 采用磁力搅拌 10 min 充分混合, 得到均匀透明淡黄色溶液, 标记为 A 溶液. 量取无水乙醇 2.4 mL, 加入冰醋酸 3.8 mL 以及去离子水 2 mL, 磁力搅拌 10 min 均匀混合, 得到混合物标记为 B 溶液.

称取一定量 PSAC 加入溶液 A 中, 磁力搅拌 20 min 均匀混合, 继续搅拌溶液 A 同时采用滴定管

以 1 滴/秒的速度滴加溶液 B, 滴加结束后保持搅拌 10 min 后停止, 得到均匀透明溶胶. 室温下将溶胶静置陈化 24 h 形成凝胶, 并在烘箱中干燥 12 h, 然后将样品放入管式高温石英炉中, 在高纯 N₂ 氛围中以 5 °C/min 升温到 100 °C 恒温 30 min, 然后以 10 °C/min 升温到 450 °C 后恒温 3 h 进行煅烧处理, 自然冷却后取出, 得到溶胶-凝胶法制备的 TiO₂/PSAC 复合光催化剂, 标记为 TiO₂/PSAC-SG. 同时采用相同制备方法制备纯 TiO₂ 粉末做为对比样品.

1.1.2 浸渍-烧结法制备 TiO₂/PSAC 称取一定量 PSAC 于称量瓶中, 逐滴加入采用超声分散的高分散的纳米 TiO₂ 水溶胶 (5-10 nm, VK-T33S, 杭州万景新材料有限公司), 细针管搅拌后静置观察, 待气泡不再逸出时浸渍饱和. 室温下风干 24 h 后在烘箱中干燥 12 h, 然后采用与 1.1.1 中所述相同条件高温煅烧, 冷却后得到浸渍-烧结法制备的 TiO₂/PSAC 复合光催化剂, 标记为 TiO₂/PSAC-IC.

1.2 TiO₂/PSAC 光催化剂的表征

利用美国康塔公司生产的 Quadrasorb SI-MP 吸附仪, 以 N₂ 为吸附介质, -196 °C 条件下测定孔结构参数, 用 BET 法测定比表面积, 总孔孔容 V_t 由相对压力 P/P₀ = 0.99 时测得, 微孔孔容 V_{mic} 由 t-plot 法测得, 孔径分布由 DFT 法得到; 元素分析采用美国 EDAX 公司成产 Falion60s 能谱仪测试; 热重分析在美国 TA 公司生产的 SDT Q-600 综合热分析仪上进行, 在 100 ml/min 空气流速条件下升温至 800 °C, 升温速率 10 °C/min; 利用日本理学电机株式会社生产 Rigaku D/max 2550V 全自动多晶 X 射线衍射仪进行物相分析, Cu 靶射线, 电流 20 mA, 电压 40 KV, 扫描范围 10° ~ 80°; 表面形貌采用荷兰 FEI 公司生产 Phenom 台式快速结构显微观察系统进行观测; 有机反应物降解前后吸光度采用中国普析通用公司生产 T6 紫外-可见分光光度计测定.

1.3 TiO₂/PSAC 光催化剂活性评价

以浓度为 100 mg/L 的甲基橙 (MO) 溶液作为目标降解物模拟水体中的有机污染物, 反应光源选用美国 CERMAX 公司生产 PLS-SXE300UV 氙灯. 取 20 ml 甲基橙溶液, 加入 0.08 g TiO₂/PSAC, 在溶液体系吸附-脱附过程充分进行之后, 在紫外光照条件下磁力搅拌进行反应, 每隔 30 min 取样分析, 每次取样量 200 μl, 待甲基橙吸光度停止变化时认为反应停止. 所取样品采用 T6 紫外-可见分光光度

计在波长 465 nm 处测定甲基橙溶液吸光度, 利用溶液吸光度变化计算甲基橙降解率^[13]:

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

其中 C₀, C_t, A₀, A_t 分别为甲基橙溶液初始浓度、反应时间 t 时的浓度以及初始吸光度和反应时间 t 时的吸光度.

反应结束后, 将样品回收, 反复洗涤 3 次后超声波浸渍 3 h, 100 °C 烘干后在相同实验条件下进行循环反应, 测定甲基橙浓度变化.

2 结果与讨论

2.1 孔结构分析

图 1 为 PSAC、TiO₂/PSAC-SG 以及 TiO₂/PSAC-IC 样品的氮气等温吸附-脱附曲线. 按照 IUPAC 分类, 三个样品的吸附等温线均属于 I 型吸附等温线, 其特征表现为, 在相对压力较低区域, 气体吸附量快速增长, 随后曲线进入近水平平台, 且吸附曲线与脱附曲线几乎重合. 此外, 从图 1 中还可以看到, 在吸脱附曲线进入近水平平台后趋势并非完全走平, 而是随着压力的增大吸附量有着一定的增加, 表明 PSAC、TiO₂/PSAC-SG 以及 TiO₂/PSAC-IC 样品内部结构主要以微孔为主, 同时存在少量中大孔的结构.^[14]

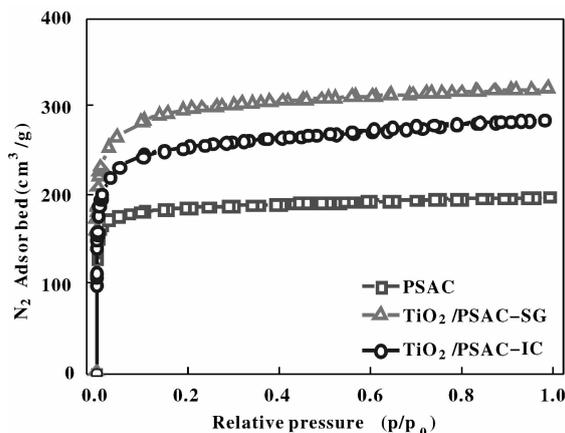


图 1 样品氮气等温吸附-脱附曲线

Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of samples

表 1 中列出了各样品孔结构各参数计算结果, 可以看出, PSAC 经两种方法负载纳米 TiO₂ 制备的 TiO₂/PSAC 复合光催化材料, 与载体 PSAC 相比, TiO₂/PSAC 的 BET 比表面积和孔容均有较大幅度的提升. 其中 TiO₂/PSAC-SG 的 BET 从 PSAC 的

746 m²/g 增加到 1128 m²/g, 总孔容积由 0.31 cm³/g 增加到 0.50 cm³/g; TiO₂/PSAC-IC 的 BET 和总孔容积分别增加到 977 m²/g 和 0.44 cm³/g, 略低于

TiO₂/PSAC-SG. 说明 PSAC 采用溶胶-凝胶法和浸渍法引入纳米 TiO₂ 并经过高温处理后, 其孔隙结构变得更加发达.

表 1 复合催化剂孔结构参数分析结果
Table 1. Pore structure parameters of samples

Samples	BET (m ² /g)	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	D (nm)
PSAC	746.59	0.31	0.28	0.03	1.90
TiO ₂ /PSAC-SG	1128.68	0.50	0.45	0.05	1.96
TiO ₂ /PSAC-IC	976.99	0.44	0.38	0.06	2.01

从表 1 可以看出, TiO₂/PSAC-SG 与 TiO₂/PSAC-IC 的平均孔径相比 PSAC 由 1.90 nm 分别增加到 1.96 nm 和 2.01 nm, 结合孔容数据分析, TiO₂/PSAC-IC 相对于 PSAC 的总孔容增加为 0.13 cm³/g, 低于 TiO₂/PSAC-SG 的 0.19 cm³/g, 然而其中孔容积的增加 0.03 cm³/g, 高于 TiO₂/PSAC-SG 的 0.02 cm³/g, 说明在制备过程中, 浸渍-烧结法相比溶胶-凝胶法使得样品出现了更多的非微孔结构, 从而使得样品的平均孔径增加较多.

TiO₂ 粉体经过测试, 其 BET 比表面积为 90.2 m²/g, 与 PSAC 复合, 在不发生化学反应的情况下, TiO₂/PSAC 复合光催化材料的 BET 比表面积和孔容并不能得到提高, 此外, PSAC 在高温处理后比表面积并不会发生较为明显的变化.

根据以上计算结果分析, 导致材料孔隙结构增加的可能原因是在高温煅烧过程中, 由于金属氧化物 TiO₂ 的存在, TiO₂ 成为碳氧化的活性中心, 载体中的无定型碳原子和不饱和碳原子在金属粒子的催化下发生热化学反应, 部分碳原子被氧化而产生新的孔隙结构, 同时, 在高温条件下, 氧负离子的出现也会与 N₂ 分子共同作用, 使得载体表面发生了扩孔作用.

2.2 EDS 能谱仪分析

图 2 为样品能谱仪分析曲线, 从图可知, PSAC 样品中主要含有 C、O、S 三种元素, 而 TiO₂/PSAC-SG 与 TiO₂/PSAC-IC 样品中主要含有 C、O、S、Ti 四种元素, Ti 元素的存在证明了 PSAC 样品上成功搭载了 TiO₂ 活性组分.

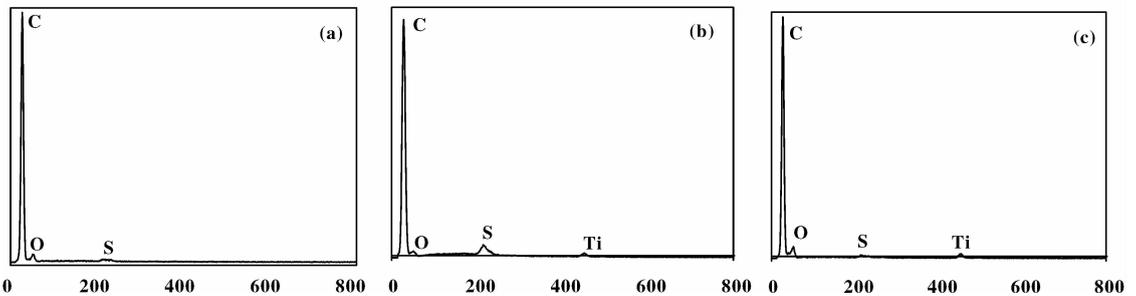


图 2 样品 EDS 元素分析图

Fig. 2. Element analysis spectrum of samples: (a) PSAC (b) TiO₂/PSAC-SG (c) TiO₂/PSAC-IC

根据图 2 能谱仪分析曲线可得到元素含量结果如表 2, 结合图 2 分析, 对比 (b) 与 (c) 可知, TiO₂/PSAC-SG 样品中 Ti 元素含量为 7.92%, 大于 TiO₂/PSAC-IC 所含的 3.08%, 表明溶胶-凝胶法制备的样品比浸渍-烧结法制备样品含有更多 TiO₂ 催化活

性成分, 此方法更利于载体对于 TiO₂ 的搭载. (b) 中 C 含量 72.54%, Ti 含量 7.92%, (c) 中 C 含量 87.32%, Ti 含量 3.08%, 通过前述孔结构测试可知, PSAC 载体以孔径为 2 nm 左右的孔为主, 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 过程中形成的较大网状凝胶结构

无法进入微孔内, 在干燥过程完成后, 凝胶结构最终塌陷形成 TiO₂ 后绝大部分颗粒沉积在载体表面, 从而最终以 TiO₂ 薄膜的形式包覆在载体表面, 所以最终制备所得样品中元素含量仍以载体所含 C 为主, Ti 元素相比 C 含量较少. 而 (b) (c) 样品 O 含量为 15.76% 与 9.26%, 通过计算可知样品中 Ti、O 元素含量之比与 TiO₂ 中摩尔比有着较大不同, 同时与 (a) 中 C、O 元素含量之比有着明显的区别, 由此可证明前述金属氧化物 TiO₂ 组分在高温煅烧过程中与载体 PSAC 表面的 C 元素发生了化学反应, 从而使得样品产生了新的孔道结构.

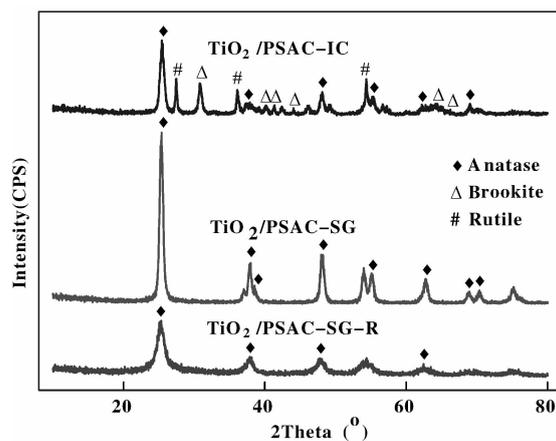
表 2 样品 EDS 元素分析结果

Table. 2 Element analysis results of samples

Samples	C (%)	O (%)	S (%)	Ti (%)
PSAC	92.50	7.01	0.49	0
TiO ₂ /PSAC-SG	72.54	15.76	3.78	7.92
TiO ₂ /PSAC-IC	87.32	9.26	0.34	3.08

2.3 XRD 分析

图 3 为 TiO₂/PSAC 复合催化剂 XRD 表征结果图, 其中 TiO₂/PSAC-SG-R 代表未经过高温热处理的样品, 通过与标准图谱比对可知, TiO₂/PSAC-SG 表面的 TiO₂ 晶型呈锐钛矿型. 同时通过谢勒方程计算^[15] 可得 TiO₂ 晶粒大小为 15-16 nm, 而未进行煅烧的样品其表面晶粒大小为 9-10 nm, 可见在制备过程中, 由于高温处理使得样品表面的纳米 TiO₂ 发生了团聚. 一般情况下, 随着煅烧温度的增加, 纳米 TiO₂ 的晶型会由锐钛矿型向金红石型发生转变^[16], 通常认为, 晶型为锐钛矿的纳米 TiO₂ 光催化效果好于金红石型, 但同时也有部分观点认为以锐钛矿型为主混有少量金红石型的 TiO₂ 其光催化效果是最好的^[17]. 从图 2 中 TiO₂/PSAC-IC 的 XRD 曲线, 可以观察到出现混合晶型以及金红石型特征峰. 表明在 450℃ 热处理后, 此样品出现了部分的晶型转换, 其晶粒大小为 25-30 nm. 而在相同温度进行热处理后, TiO₂/PSAC-SG 的曲线中并未体现出晶型的转换, 仍然呈锐钛矿型, 这说明在高温热处理时 TiO₂/PSAC-SG 相比较 TiO₂/PSAC-IC 更为稳定, 未发生晶型的转化.

图 3 TiO₂/PSAC 复合催化剂 XRD 分析图谱Fig. 3 XRD patterns of the TiO₂/PSAC

2.4 复合催化剂形貌表征

图 4 为各样品的表面形貌. 可以看出, 载体 PSAC 具有较为光滑的表面形貌 (图 4a), 经溶胶-凝胶处理后, 由于制备过程中存在搅拌作用, 球体与搅拌器、球体与球体之间的相互碰撞使得 TiO₂/PSAC-SG 表面出现了裂纹 (图 4b), 而采用浸渍-烧法制备的 TiO₂/PSAC-IC, 其表面未出现裂纹, 从局部看基本保持着载体 PSAC 的表面形貌 (图 4c). 此外, 从图 4 中还可以看到, TiO₂ 以薄膜的形式包覆在载体 PSAC 的表面, 且 TiO₂ 薄膜有脱落的迹象, 这是由于在高温烧结过程中, 颗粒与载体尚未完全牢固结合, 温度升高而导致 TiO₂ 薄膜产生膨胀应力, 从而从载体表面局部发生了脱落.

结合之前计算所得的晶粒大小以及载体表面孔径大小结果, TiO₂ 分子发生团聚形成较大颗粒团, 其所形成的薄膜覆盖并未阻塞载体 PSAC 的开孔结构, 反而由于金属氧化物 TiO₂ 与载体的相互作用使得样品的孔隙结构有所增加. 通过对比图 4b 与图 4c, 可以观察到, TiO₂/PSAC-SG 表面 TiO₂ 包覆与 TiO₂/PSAC-IC 相比更完整和均匀, 这表明制备方法更为柔和的溶胶-凝胶法可以更大程度上得到粒径相对更小、分布相对更均一的 TiO₂ 薄膜, 这与之前 XRD 测试后计算结果相吻合.

2.5 TGA 热重分析

分别将 TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC, PSAC 进行热重分析, 各样品在氧气环境下于约 400℃ 左右 PSAC 开始逐步燃烧失重. 当升温至 800℃ 后, 样品的失重已经趋于平衡, 根据平衡后质量百分数, 计算可得到 TiO₂/PSAC-SG 与 TiO₂/PSAC-IC 样

品中 TiO₂ 担载量分别为 2.01% 和 1.68% (TiO₂ 质量比样品总质量), 进一步说明了样品对于催化活性

组分实际担载量有限, 在微孔载体上 TiO₂ 主要以薄膜形式包覆在载体表面而非进入载体孔道内.

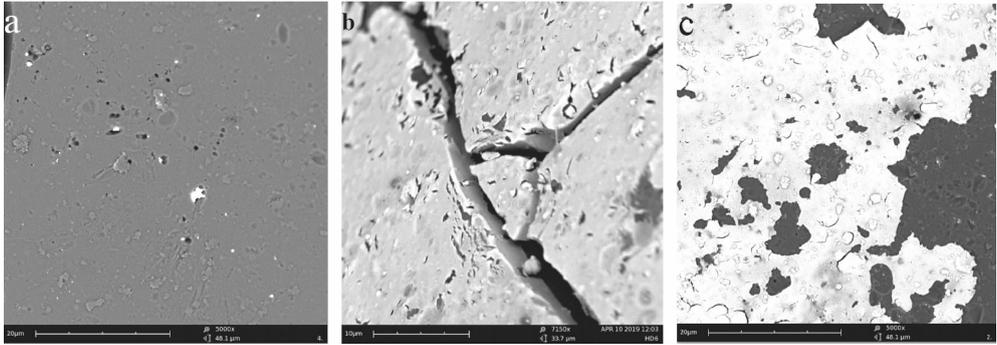


图 4 样品 SEM 形貌照片

Fig. 4 SEM images of the samples; a. PSAC b. TiO₂/PSAC-SG c. TiO₂/PSAC-IC

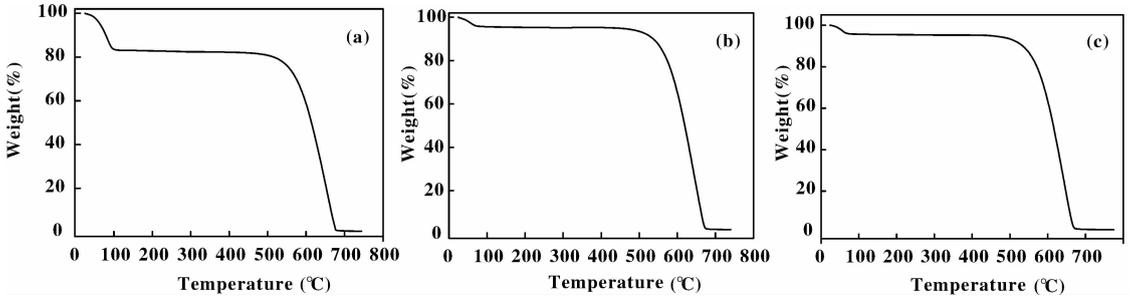


图 5 样品 TGA 热重分析曲线

Fig. 5 TGA profiles of the samples; a. PSAC b. TiO₂/PSAC-SG c. TiO₂/PSAC-IC

2.6 复合催化剂光降解活性评价

图 6(a) 为无光照暗反应条件下 TiO₂/PSAC-SG、TiO₂/PSAC-IC 以及 PSAC 对甲基橙的去除率曲线. 由图可得, 反应进行至约 270 min 时基本达到平衡, 最终 420 min 时对于甲基橙的去除率可分别达到 61.1%、58.4% 以及 55.4%, 由于载体 PSAC 为多微孔材料, 其较大的比表面积以及微孔孔容对

于甲基橙分子存在吸附作用, 所以在暗反应条件下, 样品对于甲基橙的去除能力是由样品本身吸附能力所带来的. 同时可以观察到, 在负载 TiO₂ 之后, 样品比表面积以及孔容有不同程度的增加, 所以导致了吸附能力的变化, 这也与之前 N₂ 吸附实验结果相吻合.

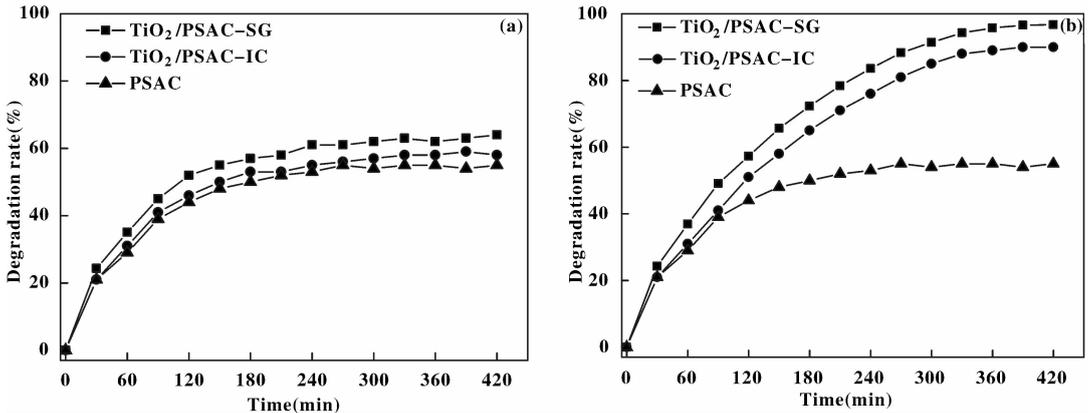


图 6 TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC, PSAC 对甲基橙去除率随时间变化关系

Fig. 6 Degradation rate of TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC and PSAC

催化剂活性评价时, 反应初始在遮光条件下进行, 反应吸附-脱附过程充分进行之后(30 min 后)于紫外光照射条件下进行反应. 图 6(b) 为室温下 TiO₂/PSAC-SG、TiO₂/PSAC-IC 以及 PSAC 对甲基橙的降解率曲线. 与图 6(a) 对比可得, TiO₂/PSAC-SG 样品在反应进行到 420 min 后甲基橙浓度几乎不再变化, 对甲基橙最终去除了可达 96.7%; 而 TiO₂/PSAC-IC 样品在反应时间 390 min 左右已经停止反应, 对于甲基橙的去除率达到 90.1%; 对于原料 PSAC 而言, 其对于甲基橙的去除仍维持在 55.0%, 这证明了载体在搭载了 TiO₂ 后, 在紫外光的激发下产生了光降解反应. 根据光催化反应机理, 其反应速率由强氧化性自由基(包括 ·OH、·O₂⁻、·HO₂ 等)的浓度决定, 这些自由基是由氧或水分子在与 TiO₂ 受到紫外光激发所产生并到达催化剂表面的光生电子及空穴相结合后而生成^[18]. 在采用微孔球状活性炭作为载体时, TiO₂ 以薄膜形式负载在载体表面, 而在载体高吸附性能的作用下, 反应时溶液中的甲基橙分子会在催化剂载体表面局部微区富集, 形成高浓度局域空间, 提高了载体表面催化活性自由基与反应物的接触几率, 从而提高整体反应效率. 此时在活性炭载体吸附与纳米 TiO₂ 光降解的协同作用下, 样品同时具有吸附与光降解的功能, 从而可以更加有效地去除水中的有机物甲基橙^[19].

观察图 6(b) 中 TiO₂/PSAC-SG 降解曲线可知, 反应对甲基橙去除率达到 75% 时仅需 200 min, 而整个反应所需时间约为 420 min, 这表明反应初始速率较快, 但是随着反应的进行, 载体吸附性能逐渐降低, 反应物甲基橙浓度逐渐下降, 同时搅拌会导致小部分 TiO₂ 从载体上脱落损失, 所以反应速率逐渐变慢, 从而影响了整个反应所需时间.

从图中还可以看到, 反应过程中单位体积溶液催化剂加入量相同条件下, 甲基橙去除率 TiO₂/PSAC-SG > TiO₂/PSAC-IC > PSAC, 对于半导体粉末催化剂来说, 由于量子化效应^[20], 随着尺寸减少, 半导体带隙变宽, 在激发态时其导带和价带分别具有更强的氧化和还原能力, 催化活性也随之提高^[21]. 前述光催化剂表征结果发现溶胶-凝胶法制备的纳米级 TiO₂ 以薄膜形式包覆在载体表面, 在高温煅烧时相对于浸渍法, 抑制了颗粒团聚, 更易形成粒径分布更为均匀且更小的颗粒, 从而有效提高了光降解反应活性.

图 7 为 TiO₂/PSAC-SG 样品与甲基橙溶液反应前后对比图, 由图可以直观、清晰地看出经过反应之后, 原本呈现深橙黄色的甲基橙溶液颜色几乎褪去, 与纯净水对比后几乎无差别, 这表明 TiO₂/PSAC-SG 对于水溶性有机物甲基橙的去除十分有效.

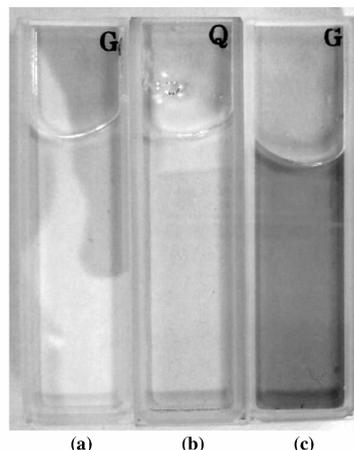


图 7 甲基橙溶液光催化评价反应前后对比图

Fig. 7 Picture of MO solution before and after the reaction

(a) Purified water (b) MO solution after reaction
(c) MO solution before reaction

2.7 复合催化剂循环反应能力评价

图 8 为紫外光照条件下 TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC, PSAC 样品回收后循环反应甲基橙降解率曲线. 由图中看到, 经过第三周期反应之后, TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC, PSAC 对于甲基橙的去除率分别为 84.0%, 69.1% 以及 52.3%, 相比第一周

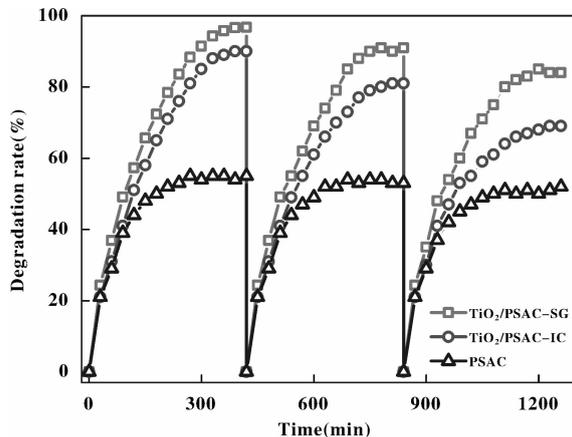


图 8 TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC, PSAC 样品循环去除甲基橙性能曲线

Fig. 8 Recycle of TiO₂/PSAC-SG, TiO₂/PSAC-IC and PSAC under UV irradiation

期反应最终去除率, $\text{TiO}_2/\text{PSAC-SG}$ 仍保持了较高的甲基橙去除能力, 而 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-IC}$ 则由 90.1% 下降到了 69.1%, 这是由于直接浸渍-烧结法制备的样品表面 TiO_2 与载体 PSAC 结合程度低于溶胶-凝胶法制备的样品, 所以在反应过程中更容易发生脱落损失, 使得样品光催化能力有所降低, 由于 PSAC 样品通过吸附去除甲基橙, 在回收、洗涤过程中吸附能力可充分恢复, 故第三周期反应结束后仍能保持较为稳定的甲基橙去除效率。

4 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法以及浸渍-烧结法制备复合光催化剂后, 其比表面积相比载体 PSAC 由 $746 \text{ m}^2/\text{g}$ 分别增加至 $1128 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $976 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容由 $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ 分别增加至 $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及 $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$. $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-SG}$ 样品表面 TiO_2 呈锐钛矿型, 而 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-IC}$ 样品表面则发生了部分晶型转换, 兼具锐钛矿型和金红石型。

(2) TiO_2 以薄膜形式包覆于载体 PSAC 表面并形成有效反应层, $\text{TiO}_2/\text{PSAC-SG}$ 样品中 TiO_2 质量分数约 2.01%, 其表面晶粒大小为 15-16 nm, 而 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-IC}$ 样品中 TiO_2 质量分数为约 1.6%, 同时其表面晶粒大小为 25-30 nm。

(3) TiO_2/PSAC 复合光催化剂对于水溶液中的甲基橙具有明显的吸附-光降解双功能去除效果, 溶胶-凝胶法制备的复合催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-SG}$ 对于水溶液中甲基橙的去除率可达到约 96.7%, 高于浸渍-烧结法制备的复合催化剂 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-IC}$ (90.1%), 而 PSAC 对于甲基橙吸附去除率仅为 55.0%。

(4) TiO_2/PSAC 复合光催化剂在循环反应去除甲基橙过程中可保持相对较高的去除率, 第三周期反应结束后 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-SG}$ 与 $\text{TiO}_2/\text{PSAC-IC}$ 的甲基橙去除率仍能达到 84.0% 和 69.1%。

参考文献:

[1] Fujishima A., Honda K.. *Nature*. [J], 1972, **238**: 37-38

[2] a. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.. *Chem. Rev.* [J], 1993, **93**(2): 671-698

b. Guo Wei(郭蔚), Gong Ye(龚叶), Hu Jiangman(胡江曼), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(1): 57-63

c. Zhao Feng-wei(赵凤伟), Song Han(宋寒),

Shang Jing(尚静), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2010, **24**(4): 372-377

[3] Bahnemann D. *Sol. Energy*. [J], 2004, **77**(59): 445-459

[4] Shen Yi(沈毅), Zhang Qing-long(张青龙), Wu Guo-you(吴国友), et al. *Mining Research and Development*(矿业研究与开发)[J], 2006, **26**(4): 39-43

[5] Shan Zhi-jun(单志俊), Deng Hui-ping(邓慧萍). *China Resources Comprehensive Utilization*(中国资源综合利用)[J], 2007, **25**(2): 7-11

[6] Liu Zheng-Feng(刘正锋), Liu Shou-xin(刘守新), Li Xiao-hui(李晓辉), et al. *Chemical Newsletter*(化学通讯)[J], 2008, **71**(10): 755-764

[7] Zhang Jin-ling(张金岭), Bao Xu-chen(鲍旭晨), Dai Xiao-dong(代晓东), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2009, **23**(6): 574-578

[8] Zhang Yong-gang(张永刚), Wang Cheng-yang(王成扬), Yan Fei(闫斐). *Mat. Rev. (China)*(材料导报)[J], 2002, **16**(2): 46-48

[9] Lu Chun-xiang(吕春祥), Li Kai-xi(李开喜), Lu Yong-gen(吕永根). *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2002, **17**(3): 11-14

[10] He Yu(何侯), Zhu Yong-fa(朱永法), Yu Fang(喻方). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2004, **19**(2): 385-390

[11] Li You-ji(李佑稷), Li Xiao-Dong(李效东), Li Jun-wen(李君文), et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2005, **13**(5): 537-543

[12] Liu Xiao-jun(刘小军). *Doctoral dissertation of East China University of Science and Technology*(华东理工大学博士论文)(D). 2009

[13] Zhou Yun-long(周云龙), Hu Zhi-biao(胡志彪), Chen Wu-hua(陈武华), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2010, **41**(2): 197-199

[14] Darmstadt H, Roy C, Kaliaguine S, et al. *Carbon*. [J], 2002, **40**(14): 2 673-2 683

[15] Mills A., Hunte S. L.. *J. Photochem. Photobiol., A*. [J], 1997, **108**(1): 1-35

[16] Pan Chao(潘超), Li Qi(李琪), Qiao Qing-dong(乔庆东). *Science & Technology in Chemical Industry*(化工科技)[J], 2004, **12**(1): 26-28

[17] Zhang Hui(张慧), Chen Jian-hua(陈建华), Chen Hong-bo(陈鸿博), et al. *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2006, **20**(3): 249-254

[18] Fox M. A., Dulay M. T.. *Chem. Rev.* [J], 1993, **93**(1): 341-357

[19] Yu JC, Y JJ, Ho W, et al. *Chem. Commun.* [J],

2001, 1 942 - 1 943

[21] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., *et al.* *Chem.*

[20] Satoh N, Nakashima T, Kamikura K, *et al.* *Nat. Nano.*

Rev. [J], 1995, **95**(1): 69 - 96

[J], 2008, **3**(2): 106 - 111

Study on Preparation of TiO₂/PSAC Composite Photocatalyst and Degradation of Methyl orange

YIN Bo, LIU Xiao-jun^{*}, WANG Ji-tong, QIAO Wen-ming, LING Li-cheng

(*State key Laboratory of Chemical Engineering, East china University of Science and
Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract: The TiO₂/PSAC composites were prepared by sol-gel method and impregnation-calcination method, respectively, with tetrabutyl titanate as titanium source and pitch-based spherical activated carbon (PSAC) as carrier. The composite catalysts were characterized by XRD, SEM, EDS, TGA. The photocatalytic degradation activity and cyclic reaction of samples were studied using methyl orange as probe. The results indicated that the samples synthesized from the two methods exhibits microporous structure and shows high photocatalytic activity. The composite prepared by sol-gel method sintered at 450°C in a N₂ atmosphere has an anatase crystal model coating on the surface of carrier, and its photocatalytic activities for MO can reach 96.7% after cycle reaction, 84.0% after third cycle, while the activities of composite sample prepared by impregnation-calcination method can just reach 90.1% and 69.1%, respectively, superior to pure PSAC just about 55.0%.

Key words: PSAC; titanium dioxide; composites; photocatalytic degradation