

TiO₂ - AC 复合材料的制备及其光催化性能的实验研究

陈丁南 朴桂林 张居兵 谢 浩

(南京师范大学 能源与机械工程学院 江苏 南京 210042)

摘要: 以竹子为原材料, CO₂ - K₂CO₃ 为活化剂, 利用正交实验法制备竹质活性炭。对竹质活性炭进行 TiO₂ 负载, 再通过烧结制成 TiO₂ - AC 复合材料。采用 BET 比表面积、扫描电镜及 X 射线衍射等方法对复合材料的结构进行分析, 最后通过有机废水的降解实验考察了复合材料的光催化性能。结果表明: 竹质活性炭的比表面积可达 1959 m²/g, 中孔孔隙较发达; TiO₂ - AC 复合材料比表面积大幅减小, 中孔含量变化更明显; 较低温度烧结的复合材料对含有 DMF 水样的光催化降解效果较好, 降解率可达到 99%。

关键词: 活性炭; TiO₂ - AC 复合材料; 光催化

中图分类号: O643.36; TD861

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2013)03-0060-05

Preparation of TiO₂ - AC composite material and experimental study on its photocatalysis property

CHEN Dingnan, PIAO Guilin, ZHANG Jubing, XIE Hao

(School of Material and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: Taking CO₂ - K₂CO₃ as activating agent, bamboo as raw material, first prepared bamboo-based activated carbon with orthogonal experimental method. Then the bamboo-based activated carbon was used as carrier for titanium dioxide (TiO₂) loading to produce TiO₂ - AC composite material by sintering. The BET specific surface area, scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis were applied to characterize the structure of composite material. The photocatalysis property of composite material was estimated by degradation ratio of organic waste in organic wastewater. The results show that the BET surface area of bamboo-based activated carbon can reach 1959 m²/g, the mesopore structure is well developed. The BET surface area of TiO₂ - AC composite material decrease significantly, especially the mesopore content. The TiO₂ - AC composite material sintered under low temperature presents high photocatalysis property, the DMF degradation ratio can reach up to 99 percent.

Key words: activated carbon; TiO₂ - AC composite material; photochemical catalysis

0 引 言

活性炭是一种具有大表面积微孔结构、高吸附容量、高表面活性的吸附剂, 丰富的内部孔隙结构和较高的比表面积使其广泛应用于化工、环保、食

品加工和军事化学防护等领域。目前国内制备活性炭的原材料主要为煤炭, 而煤炭的不可再生性以及制备活性炭过程中产生较多的环境污染物使其应用受到限制。以生物质为原材料制备的活性炭具有和煤质活性炭相同的高吸附性能, 且生物质还

收稿日期: 2013-03-12 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 韶关市海粤生物科技发展有限公司科技开发项目

作者简介: 陈丁南(1987—)男, 江苏徐州人, 在读研究生, 主要从事复合材料的光催化性能研究。E-mail: chendingn@163.com。

引用格式: 陈丁南, 朴桂林, 张居兵, 等. TiO₂ - AC 复合材料的制备及其光催化性能的实验研究[J]. 洁净煤技术, 2013, 19(3): 60-64.

具有可再生性,具有更大的发展空间。

竹子具有生长周期短、资源丰富等优点。以竹子为原材料制备竹质活性炭成为活性炭的研究热点之一^[1-6]。鉴于其较高的比表面积和优良的吸附性能,竹子正逐渐成为活性炭生产的主要原材料之一。竹质活性炭具有高比表面积和发达的孔隙结构,可以作为优良的载体^[7-10]。

TiO₂ 是目前应用最广泛的光催化剂之一,具有高活性、高化学稳定性和无二次污染等特点,可以对污染物进行有效的光催化分解。但纳米 TiO₂ 催化剂易凝聚,对太阳光的利用率不高,TiO₂ 微粒在降解有机污染物之后回收难度较大,同时对低浓度有机污染物的光催化效果较差。在实际应用中,可以采用具有大比表面积的活性炭负载 TiO₂,既能提高 TiO₂ 的光催化性能,又有助于催化剂的回收及重复使用。TiO₂ 的负载主要采用溶胶-凝胶法^[11-13],但该方法的操作时间较长、操作过程复杂,因此需要探索实用性较强的负载方法。

首先以竹子为原料制备高比表面积活性炭,然后

表 1 竹子工业分析和元素分析

工业分析 / %						元素分析 / %					热值 /
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	M_{ar}	A_{ar}	$\omega(C_{ad})$	$\omega(H_{ad})$	$\omega(O_{ad})$	$\omega(N_{ad})$	$\omega(S_{ad})$	(MJ · kg ⁻¹)
9.63	6.92	66.53	16.92	9.63	6.92	39.96	4.34	36.4	2.75	0	16.1

采用正交实验法制备竹质活性炭。先将竹子在干燥箱中充分干燥,然后放入立式加热炉的石英管中 N₂ 氛围下恒温(500 ℃) 1 h 得到竹炭。将竹炭粉碎过筛后,与 K₂CO₃ 以一定比例在去离子水中充分混合。将竹炭与 K₂CO₃ 混合物干燥后放置在立式加热炉的石英管中,以 20 ℃/min 的升温速率升至预设温度,恒温加热一定时间。恒温结束后,关闭电源并连续通入 N₂ 进行冷却。冷却至室温后,将活性炭取出,用去离子水多次洗涤、干燥备用^[14-18]。

采用 ASAP-2020 比表面积分析仪测定活性炭的比表面积,得到最佳实验工况。选取比表面积最大的活性炭为载体,将 TiO₂ 与活性炭质量比为 0.08:1 的混合物在去离子水中混合吸附一定时间后干燥,在 N₂ 氛围中以不同温度对混合物进行烧结,即得到 TiO₂-AC 复合材料。测定 TiO₂-AC 复合材料的比表面积,观察其变化情况。采用 D/max-rC 型 X 射线衍射仪进行复合材料的 XRD 分析,测定 TiO₂-AC 复合材料中 TiO₂ 的物相变化和粒径变化。通过 JSM5610LV 型射线能谱仪的测试,可以

利用自制活性炭的高吸附性能将纳米级 TiO₂ (5 ~ 10 nm) 固定在其表面,再对吸附后的活性炭进行烧结,从而得到 TiO₂-AC 复合材料。采用 BET,SEM 和 XRD 等测试方法对复合材料样品的结构特征进行分析,并进一步通过对比含二甲基甲酰胺(DMF)废水在光催化分解前后的 COD 值分析 TiO₂-AC 复合材料的光催化性能。

1 实验

图 1 为 TiO₂-AC 复合材料制备装置。

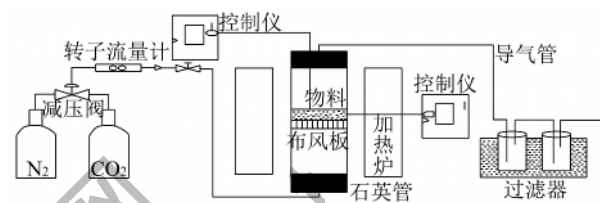


图 1 TiO₂-AC 复合材料制备装置

表 1 为实验用竹子的工业分析及元素分析。由表 1 可以看出竹子不含硫元素,减少了对环境的污染。

观察活性炭与 TiO₂-AC 复合材料的孔隙分布及负载量情况。采用 TiO₂-AC 复合材料光催化降解含 DMF 的废水,通过微波消解测出水样经复合材料吸附、光催化后的 COD 值,以 COD 的降低率表征复合材料光催化性能。

2 结果与分析

2.1 活性炭及 TiO₂-AC 复合材料的比表面积

通过活性炭对液氮的吸附、解吸曲线,得到活性炭及复合材料的比表面积,分别见表 2、表 3。

根据表 2 的极差分析可知,对竹活性炭比表面积影响大小的顺序:活化温度 > 碱炭比 > 活化时间。随着活化温度的升高,竹质活性炭比表面积逐步增大。当温度低于 800 ℃ 时,活性炭的比表面积较小,活性炭的孔隙不发达,说明 K₂CO₃ 和 CO₂ 与竹炭中的碳在较高温度下才会剧烈反应。CO₂ 活化剂主要起扩展活性炭中孔及大孔的作用。丰富的中孔及大孔有利于 TiO₂ 的牢固负载。K₂CO₃ 主要扩展活性炭的微孔结构,增强活性炭的吸附性能。

表2 制备条件对活性炭比表面积的影响

原材 料	活化 温度/ ℃	活化 时间/ min	碱 炭 比	总比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔及大孔 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC ₁	600	30	1:1	1420	611
AC ₂	600	60	2:1	1522	685
AC ₃	600	90	3:1	1406	647
AC ₄	700	30	2:1	1748	784
AC ₅	700	60	3:1	1692	721
AC ₆	700	90	1:1	1623	698
AC ₇	800	30	3:1	1802	793
AC ₈	800	60	1:1	1862	801
AC ₉	800	90	2:1	1959	823
K ₁	4348	4970	4905		
K ₂	5063	5076	5229		
K ₃	5623	4988	4900		
R	1275	106	329		

表3 制备条件对 AC₉ - TiO₂ 复合材料比表面积的影响

原材料	烧结 温度/ ℃	烧结 时间/ min	比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔及大孔 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC ₉ - TiO ₂	500	60	1087	457
AC ₉ - TiO ₂	550	60	1118	472
AC ₉ - TiO ₂	600	60	1031	445

由表3可知,TiO₂ - AC 复合材料的比表面积较活性炭有较大幅度减少,这是由于一部分 TiO₂ 负载在活性炭的大孔和中孔中,使活性炭的比表面积大幅下降。大孔和中孔孔隙中的 TiO₂ 与活性炭具有较牢固的结合力,不容易脱落,因此 TiO₂ - AC 复合材

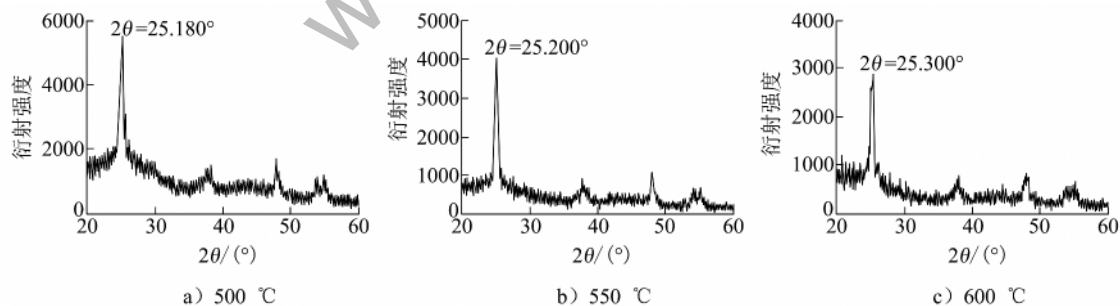


图3 TiO₂ - AC₉ 复合材料的XRD图

由图3可知,TiO₂ - AC 复合材料的烧结温度小于600 °C时,TiO₂ 以锐钛矿(如图3a)中,2θ = 25.180°对应的峰值)的形式存在。由德拜 - 谢乐公式($D = K\lambda / B \cos\theta$,其中K值为0.89;D为晶粒尺寸,nm;B为积分半高宽度;θ为衍射角;λ为X射线波长,为0.154056 nm)计算可知,通过高温烧结负

料可以长时间多次使用。

2.2 SEM图和XRD分析

活性炭及复合材料的SEM和XRD分析结果如图2、图3所示。由SEM图可知,图2b) 2c) 2d)中TiO₂ 并没有完全堵塞活性炭的孔隙(圆形框所示),因此复合材料仍具有较强的吸附性能。但是在高温下,TiO₂ 有明显的团聚现象^[19](矩形框所示),而团聚会减弱TiO₂ 的光催化性能。由于TiO₂ - AC复合材料孔隙仍然较发达,具有较强的吸附性能,所以在废水处理中可以很好地吸附聚集有机污染物,加强TiO₂ - AC复合材料的光催化性能。

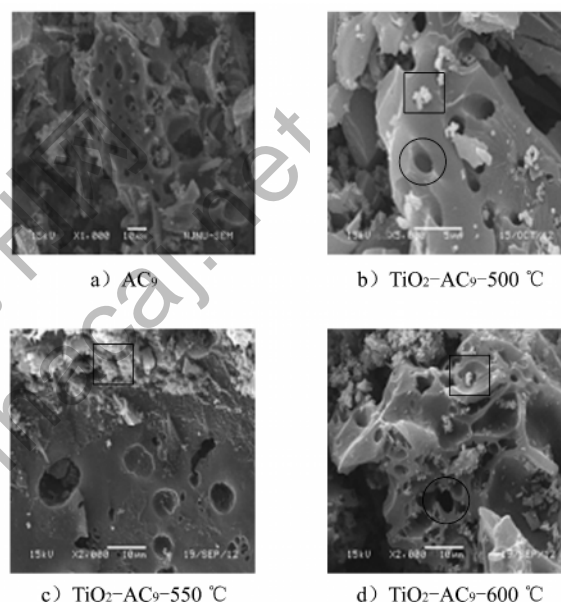


图2 AC₉ 及 TiO₂ - AC₉ 复合材料的SEM图

载后,图3a) 3b) 3c)中TiO₂ 的尺寸分别为11.2, 13.4, 15.1 nm,说明随着烧结温度的增加,2θ角对应的峰值变尖锐,TiO₂ 的晶粒尺寸增大^[20],出现较明显的团聚现象,不利于TiO₂ 的光催化分解。

2.3 复合材料光催化性能的测试

称取1 g复合材料,加入500 mL含DMF的废

水(初始 COD 值为 329)中 将 100 W 的紫外灯照射光源放入废水中,通过微波消解法定时测量废水 COD 值,通过处理前后废水 COD 值的变化率表征复合材料的光催化分解性能^[21]。

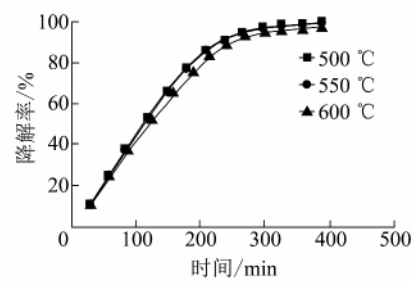


图 4 TiO₂-AC₉ 复合材料的光催化降解效果

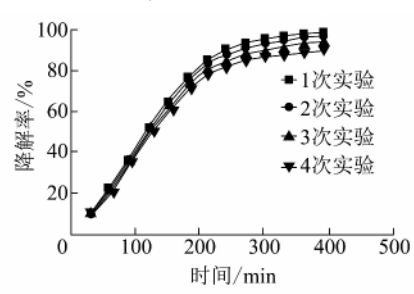


图 5 TiO₂-AC₉-500 °C 复合材料的光催化降解效果

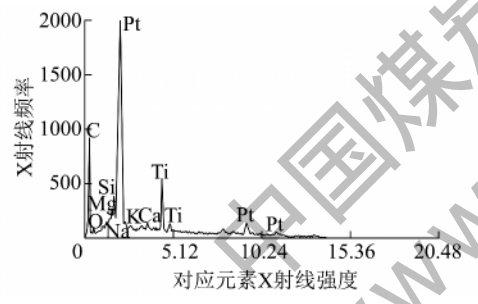


图 6 钛(Ti)的 EDS 分析

表 4 AC₉-TiO₂ 复合材料 EDS 分析结果

元素	百分含量/%	元素	百分含量/%
C-K	77.17	Ti-K	5.75
O-K	13.66	Ca-K	0.50
Si-K	1.84	Na-K	0.32
K-K	0.29	Mg-K	0.47

图 4 为不同复合材料对废水降解率随时间的变化。由图 4 可以看出,烧结温度为 500 °C 和 550 °C 时,TiO₂-AC₉ 复合材料对 DMF 具有更高的分解效率,且两者的分解效果差距较小;烧结温度增加到 600 °C 后,TiO₂-AC₉ 复合材料的光催化性能出现一定程度的减弱,这是因为高温下 TiO₂ 产生团聚,降低了复合材料的光催化性能。图 5 为 TiO₂-AC₉-500 °C 复合材料的光催化降解效果。由图 5 可以看

出,各次实验降解率分别为 99.0%、97.1%、94.7%、90.0%。随着实验次数的增加,TiO₂-AC₉-500 °C 复合材料光催化性能有一定程度减弱,即复合材料失活。图 6 为钛(Ti)的 EDS 分析,其中 Pt 为放置复合材料的载体。由图 6 可以看出,TiO₂-AC₉-500 °C 复合材料经过 4 次实验后,TiO₂ 含量降低至 5.75%,因此光催化性能降低。其次,可能由于多次实验后活性炭部分孔隙中会吸附一些不溶性或难溶物质,影响了复合材料的光催化性能。

3 结 论

- 1) 高比表面积 TiO₂-AC 复合材料能更有效地吸附富集有机污染物,增强复合材料的光催化性能,使其保持较高的光催化效率和活性;
- 2) 有必要进一步对 TiO₂-AC 复合材料的再生和成型技术进行研究,为 TiO₂-AC 复合材料在实际生产和生活中的广泛应用奠定实验基础;
- 3) 可以进一步对 TiO₂-AC 复合材料光催化降解 NO_x、SO_x 等气体污染物进行探索研究,为 TiO₂-AC 复合材料光催化降解空气污染物,减少环境污染创造实验条件。

参考文献:

- [1] 张文辉,梁大明,袁国君.太西超纯煤制备活性炭试验研究[J].洁净煤技术,1999,5(2):34-36.
- [2] 王秀芳,张会平,陈焕钦.KOH 活化法高比表面积竹质活性炭的制备与表征[J].功能材料,2006,37(4):675-679.
- [3] 王秀芳,张会平,肖新颜,等.高比表面积活性炭研制进展[J].功能材料,2005,36(7):975-980.
- [4] 王玉新,时志强,周亚平.孔隙发达竹质活性炭的制备及其电化学性能[J].化工进展,2008,27(3):399-403.
- [5] 高龙兰,刘玉环,罗爱香,等.KOH 微波活化法处理竹炭的研究[J].林产化学与工业,2009,29(1):91-94.
- [6] 包永洁,吴再兴,王树东,等.不同竹材制备活性炭的孔结构特性比较研究[J].竹子研究汇刊,2010,29(4):32-35.
- [7] A K Subramani, K Byrappa, G N Kumaraswamy. Hydrothermal preparation and characterization of TiO₂:AC composites[J]. Materials Letters, 2007, 61(26):4828-4831.
- [8] Hye-Ju Jung, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh. A study on removal efficiency of phenol and humic acid using spherical activated carbon doped by TiO₂[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(9):1882-1888.

- [9] A K Subramani ,K Byrappa ,S Ananda ,et al. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon [J]. Bulletin of Materials Science , 2007 ,30(1) : 37 - 41.
- [10] M Janus ,E Kusiak ,A W Morawski. Carbon modified TiO₂ photocatalyst with enhanced adsorptivity for dyes from water [J]. Catalysis Letters ,2009 ,131(3/4) : 506 - 511.
- [11] 成泽伟 ,苍大强 ,全 魁. 光催化去除焦化废水中氰化物的影响因素研究 [J]. 洁净煤技术 ,2009 ,15(1) : 110 - 113.
- [12] 李佑稷 ,李效东 ,李君文 ,等. TiO₂/活性炭复合体的制备及其表征 [J]. 材料科学与工艺 ,2005 ,13(5) : 537 - 539.
- [13] 刘守新 ,陈曦. TiO₂/活性炭负载型光催化剂的溶胶-凝胶法合成及表征 [J]. 催化学报 ,2008 ,29(1) : 19 - 24.
- [14] Zhonghua Hu ,Madapusi P Srinivasan ,Yaming Ni. Preparation of mesoporous high-surface-area activated carbon [J]. Communications ,2000 ,12(1) : 62 - 65.
- [15] 邓晓虎 ,乐英红 ,高滋. K₂CO₃ 活化煤矸石制备活性炭吸附剂 [J]. 应用化学 ,1997 ,14(3) : 49 - 52.
- [16] Jun ´ichi Hayashi ,Mikihito Uchibayashi ,Toshihide Horikawa ,et al. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃ [J]. Carbon , 2002 ,31(8) : 2747 - 2752.
- [17] 锥和明 ,刘杰 ,冯辉霞 ,等. KOH - K₂CO₃ 活化废弃焦粉制备活性炭的研究 [J]. 燃料与化工 ,2008 ,39(4) : 42 - 45.
- [18] Li-Yeh Hsu ,Hsisheng Teng. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal [J]. Fuel Processing Technology , 2000 ,64(1/3) : 155 - 166.
- [19] 李佑程 ,李效东 ,李君文 ,等. 活性炭载体对 TiO₂/活性炭中二氧化钛晶粒生长及相变的影响 [J]. 无机材料学报 ,2005 ,20(2) : 291 - 298.
- [20] 刘守新 ,刘正锋. TiO₂/ACF 复合材料的 Sol - Gel 法制备及其对苯的去除性能 [J]. 无机材料学报 ,2009 ,24(2) : 209 - 214.
- [21] 姜勇 ,解强 ,张婷婷 ,等. 活性炭载体对 TiO₂/AC 光催化降解苯酚影响研究 [J]. 工业水处理 ,2011 ,31(8) : 28 - 31.

(上接第 45 页)

2) 煤基活性炭 AC6 用作超级电容器电极材料,在有机电解液中,50 mA/g 电流密度下比电容达 127 F/g,电流密度增大至 2500 mA/g,容量保持率达到 66.1%;大电流充放电下经 1000 次循环,容量保持率为 93.6%,且漏电流很小,是一种良好的电极材料。

参考文献:

- [1] 戴贵平 ,刘敏 ,王茂章 ,等. 电化学电容器中炭电极的研究与开发 I. 电化学电容器 [J]. 新型炭材料 ,2002 ,17(1) : 71 - 79.
- [2] 时志强. 炭基电化学电容器电极材料的制备与电容性能研究 [D]. 天津: 天津大学 ,2007.
- [3] 卢春兰 ,徐绍平 ,干一雄 ,等. 预炭化对石油焦氢氧化钾活化的影响 [C]//第一届全国化学工程与生物化工年会论文集. 南京 :[s. n.] ,2004.
- [4] 夏彩虹 ,刘洪波 ,陈杰 ,等. 炭化温度对酚醛树脂基活性炭孔结构及电化学性能的影响研究 [J]. 功能材料 ,2009 ,40(12) : 2023 - 2026.
- [5] 乔志军 ,李家俊 ,赵乃勤 ,等. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响 [J]. 新型炭材料 ,2004 ,19(1) : 53 - 56.
- [6] Shin S Jang J ,Yoon S H ,et al. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR [J]. Carbon ,1997 ,35(12) : 1739 - 1743.
- [7] 邵景景 ,高丹 ,薛红艳 ,等. 黑龙江配煤制备活性炭的工艺研究 [J]. 洁净煤技术 ,2009 ,15(4) : 83 - 86.
- [8] 邵景景 ,钟乃良 ,薛红艳. 配煤制备活性炭的动力学研究 [J]. 洁净煤技术 ,2009 ,15(3) : 49 - 52.
- [9] 傅翔 ,王鹏 ,梁大明 ,等. 多膛炉活化颗粒活性炭的实验研究 [J]. 洁净煤技术 ,2012 ,18(5) : 45 - 48.
- [10] 梁大明. 用于饮用水深度净化的煤基生物活性炭 [J]. 洁净煤技术 ,2008 ,14(6) : 25 - 28.
- [11] 张传祥. 煤基活性炭电极材料的制备及性能 [M]. 北京: 煤炭工业出版社 ,2009.
- [12] 邢伟 ,张明杰 ,阎子峰. 超级活性炭的合成及活化反应机理 [J]. 物理化学学报 ,2002 ,18(4) : 340 - 345.
- [13] 刘亚菲. 超级电容器活性炭电极材料的孔径调控和表面改性 [D]. 上海: 同济大学 ,2008.
- [14] B. E. Conway. 电化学超级电容器科学原理及技术应用 [M]. 陈艾 ,吴孟强 ,张绪礼 ,等 ,译. 北京: 化学工业出版社 ,2005.
- [15] 邢宝林 ,张传祥 ,谯伦建. 双电层电容器用煤基活性炭的制备与电化学性能表征 [J]. 材料导报 ,2009 ,23(11) : 106 - 109.