

Br 掺杂纳米多孔 TiO₂ 的制备及其吸附性能

张文莉, 燕 云, 吕红艳, 张福梅, 蒋银花

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘 要: 以钛酸四丁酯为钛源, NH₄Br 为溴源, 应用水热技术制备 Br 掺杂纳米多孔 TiO₂ 材料(Br/TiO₂)。利用 X 射线衍射仪和场发射扫描电镜表征材料的结构和形貌, 并从热力学和动力学角度研究 Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 的吸附行为。结果表明: Br 掺杂有利于形成棒状交联的多孔结构, 增强 TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 的吸附性能, 吸附效率为 92.2%, 是空白样品的 1.56 倍。动力学研究表明: 该吸附行为符合准二级动力学模型, 测得其表观活化能为 14.551 kJ/mol, 说明该吸附属于物理吸附。热力学研究表明: Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 吸附自由能变为 -8.343~-5.600 kJ/mol, 吸附熵变为 137.10 J/(K·mol), 吸附焓变为 33.773 kJ/mol, 该吸附过程是一个自发的吸热过程。

关键词: Br 掺杂; 二氧化钛; 纳米多孔材料; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: O614.111; O647.3

文献标志码: A

Preparation and adsorption property of Br-doped nano porous TiO₂

ZHANG Wen-li, YAN Yun, LÜ Hong-yan, ZHANG Fu-mei, JIANG Yin-hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Br-doped TiO₂ nano porous materials (Br/TiO₂) were prepared using NH₄Br as the bromine precursor and tetrabutylorthotitanate as Ti source by the hydrothermal method. The structure and morphology of the prepared sample were characterized by X-ray diffraction (XRD) and field-emission scanning electronmicroscopy (FE-SEM). The kinetic and thermodynamic parameters for the absorption of cationic blue X-GRL in aqueous solution by Br/TiO₂ were studied. The results show that Br doping favors to form the nano porous network structure composed of TiO₂ nanorods, which helps to the absorption property of cationic blue X-GRL. The adsorption efficiency of Br/TiO₂ is 92.2%, which is the 1.56 times of bare TiO₂. The kinetics study results show that the pseudo-second-order kinetic model is well described for the adsorption of Br/TiO₂ for cationic blue X-GRL. And the apparent activation energy is determined to be 14.551 kJ/mol. The thermodynamics study results show that the values of $\Delta G^\ominus$ are in the range of -8.343~-5.600 kJ/mol, and the values of $\Delta H^\ominus$ and $\Delta S^\ominus$ are 33.773 kJ/mol and 137.10 J/(K·mol), respectively. So, the adsorption process is endothermic and spontaneous.

Key words: Br doping; TiO₂; nanoporous material; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

纺织行业排放的染料废水具有化学成分复杂、浓度高、色度高、排放量大、毒性高等特点, 已成为我国严重的水体环境污染源, 因此染料废水的降解处理

是研究的热门^[1-3]。目前, 印染废水处理有生物处理法、化学氧化法、絮凝沉淀法、电解法、光催化降解法^[4]。其中吸附法因其具有操作简单、能耗较低、

基金项目: 国家博士后基金资助项目(2011M501182); 江苏大学高级人才基金(10JDG142)

收稿日期: 2011-12-23; **修订日期:** 2012-04-30

通信作者: 蒋银花, 副教授, 博士; 电话: 0511-88791800; E-mail: jyinhua@126.com

不引入新的污染物且能从废水中富集分离有机污染物等优点,越来越受到重视,并得到广泛应用^[5-6]。然而,吸附法不能有效地降解有机污染物。目前,以金属氧化物半导体为催化剂光催化降解环境污染物的研究日益受到人们的关注^[7-8]。其中,二氧化钛由于其化学性质稳定、光催化速度快、无选择性等优点,在水污染治理方面有突出的优势^[9]。而光催化降解有机污染物的前提步骤是实现了对污染物的吸附,如何实现对有机污染物的富集对后续的光催化氧化过程至关重要。最近,有关 TiO₂ 对染料的吸附也受到了人们的关注,如 JAFARIN 等^[10]报道了不同晶相的 TiO₂ 颗粒对甲基紫的吸附动力学研究,考虑了不同晶相对吸附的影响;BELESSI 等^[11]报道了 TiO₂ 纳米粒子对溶液中活性艳红 195 的吸附行为,研究溶液的浓度、pH 等因素对吸附的影响;PETTIBONE 等^[12]报道了 TiO₂ 纳米粒子对有机酸吸附行为,考察了纳米粒子的团聚、大小及溶液 pH 的影响。然而,上述报道中所用的 TiO₂ 并没有进行改性。目前,纳米 TiO₂ 的改性研究是光催化降解废水处理中的一个研究热点,如对 TiO₂ 进行非金属离子(如 N^[7]、C^[13]、F^[14]等)掺杂来增强 TiO₂ 的光催化活性是当前研究的重点,所以研究非金属离子掺杂的纳米二氧化钛的吸附行为具有更加重要的意义。有关非金属离子 Br 掺杂的纳米二氧化钛材料的制备及其对染料的吸附行为鲜见报道,本文作者以钛酸四丁酯为钛源、NH₄Br 为溴源,应用水热技术制备了 Br 掺杂纳米多孔 TiO₂ 材料(Br/TiO₂),并以其为吸附剂,探讨溶液的 pH, Br 掺杂对吸附的影响,并对纳米 Br/TiO₂ 吸附阳离子蓝染料的热力学与动力学行为进行较系统的研究,该研究为纳米吸附剂有效去除阳离子染料提供了理论依据。

1 实验

1.1 Br 掺杂的纳米多孔 TiO₂ 的制备及表征

将 1 mmol NH₄Br 加入到 70 mL 的无水乙醇中,搅拌一段时间后向里面逐滴加入 8 mmol 钛酸四丁酯,搅拌至均匀后倒入四氟乙烯内衬的反应釜中,在 180 °C 下反应 12 h,即得溴掺杂 TiO₂ 粉体。

将上述制备的粉体 0.2 g 加入到 60 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液中,然后在超声清洗器中进行超声处理使颗粒均匀地分散在氢氧化钠溶液中,然后倒入反应釜中,110 °C 反应 20 h,结束后用 0.1 mol/L 的盐酸和去离子水反复洗涤至中性,之后离心干燥。最后在 500 °C 下煅烧 1.5 h,即制得 Br 掺杂的纳米多孔

TiO₂(Br/TiO₂)。空白 TiO₂ 制备方法与上面相同,但在制备过程中不加 NH₄Br。

对制得的样品的结构和形貌分别用 XRD 和 FE-SEM 进行了分析。

1.2 吸附性能的评价

取 0.05 g Br/TiO₂ 样品置于 250 mL 的锥形瓶中,分别加入 80 mL 初始浓度为 60 mg/L 的阳离子蓝 X-GRL 溶液,将锥形瓶放入转速为 150 r/min 的恒温振荡器中震荡吸附,该吸附过程在暗处进行。每隔一定的时间间隔取样,经高速离心分离后取上清液,剩余的倒回锥形瓶。上清液用 TU-1810 紫外可见分光光度计测其在最大吸收波长处测量其吸光度,根据标准吸附曲线计算溶液阳离子蓝 X-GRL 的浓度,并用下列方程计算样品对阳离子蓝 X-GRL 的吸附量:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times V \quad (1)$$

式中: q_t 为 Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 在 t 时刻的吸附量, mg/g; V 为阳离子蓝 X-GRL 溶液的体积, L; m 为 Br/TiO₂ 的质量, g; c_0 为阳离子蓝 X-GRL 溶液的初始浓度, mg/L; c_t 为阳离子蓝 X-GRL 在 t 时刻的浓度, mg/L。

2 结果与分析

2.1 样品的 SEM 像

图 1 所示为空白 TiO₂ 和 Br/TiO₂ 的 FE-SEM 像。从图 1 中可以看出,空白 TiO₂ 是由 TiO₂ 小颗粒或短棒堆集成形成多孔结构;而溴掺杂 TiO₂ 的 Br/TiO₂ 由 TiO₂ 纳米细棒相互堆集而形成多孔网络结构,说明 NH₄Br 的加入有利于形成细棒状结构。从图 1(a)和(b)中还可以看出,形成的网状结构中具有大量的小孔,这有利于阳离子蓝 X-GRL 染料的吸附。图 1(c)所示为 Br/TiO₂ 样品的 EDS 图,图中出现 Ti、O、Br 的特征峰,说明 Br 已成功掺入到样品中,而图中出现 Na 的特征峰,可能是在第二次水热时引入的。

2.2 样品的 XRD 谱

所制备的空白 TiO₂ 和 Br/TiO₂ 样品的 XRD 谱如图 2 所示。从 TiO₂ 的 XRD 谱可以看出,样品的主要衍射特征峰在衍射角 2θ 为 25.50°、37.958°、48.06°、54.2°、55.01°、62.68°、69.3°、70.4°和 75.3°,这些特征峰分别对应于 TiO₂ 锐钛矿晶型中(101)晶面、(004)晶面、(200)晶面、(105)晶面、(211)晶面、(204)晶面、

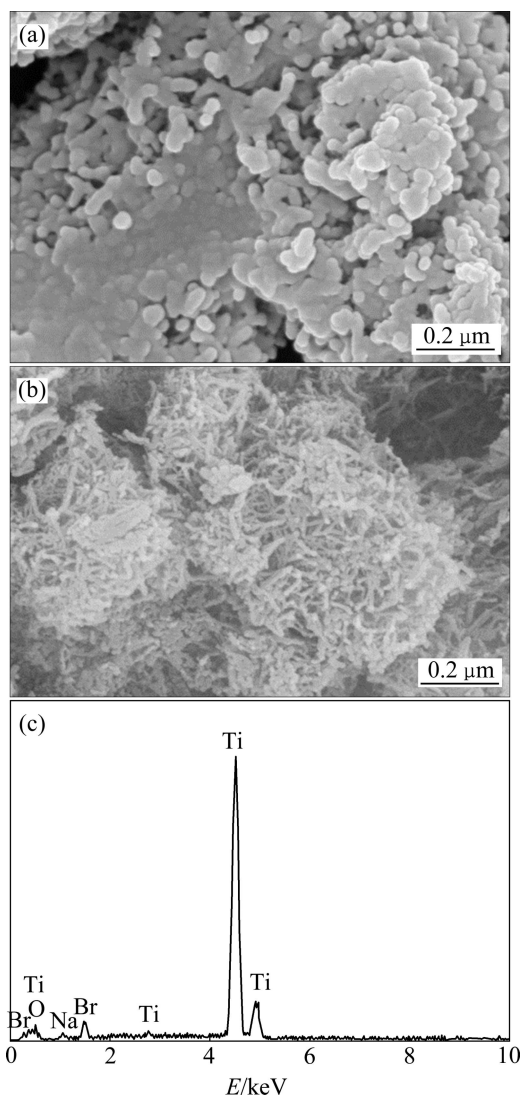


图 1 TiO₂ 和 Br/TiO₂ 的 FE-SEM 像以及 Br/TiO₂ 的 EDS 谱
Fig. 1 FE-SEM images of TiO₂(a) and Br/TiO₂(b) and EDS spectrum of Br/TiO₂(c)

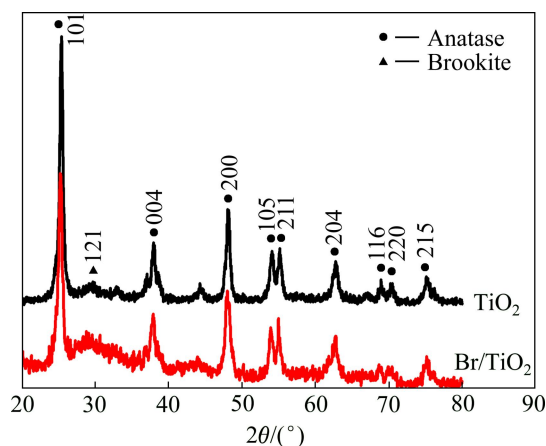


图 2 样品 TiO₂ 和 Br/TiO₂ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of prepared TiO₂ and Br/TiO₂

(116)晶面、(220)晶面以及(215)晶面(PDF# 21-1272, 锐钛矿型 TiO₂), 说明合成的样品以锐钛矿型为主; 同时样品的衍射特征峰比较尖锐, 说明样品结晶性良好。在衍射角 $2\theta=29.96^\circ$ 出现了一弱衍射特征峰, 其对应的为板钛矿型 TiO₂(121)晶面, 说明样品中还含有极少量的板钛矿的结构。而 Br 掺杂后, 样品的特征衍射峰的位置和强度没有发生明显变化, 也是以锐钛矿型晶相为主, 其中含有极少量的板钛矿型结构。

2.3 溶液 pH 值对吸附的影响

溶液的 pH 值对 Br/TiO₂ 吸附剂阳离子蓝 X-GRL 起着重要的作用。由于阳离子蓝 X-GRL 染料在 pH>11 时会发生分解, 所以, 用 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HCl 溶液分别调节阳离子蓝溶液的 pH 为 2~10、温度在 298 K 时进行吸附。在不同 pH 值条件下, Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 的吸附的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 当溶液的 pH 值为 2.13 时, Br/TiO₂ 吸附剂对阳离子蓝 X-GRL 的饱和吸附量仅为 35.37 mg/g; 随着溶液 pH 值的增大, 饱和吸附量也随之增加; 当 pH 为 5.69 时, 饱和吸附量达 88.14 mg/g; 随后的饱和吸附量随着溶液的 pH 的增加则略有增大, 当 pH 为 8.43 时, 溴掺杂样品的饱和吸附容量为 88.49 mg/g, 染料的吸附率达 92.2%。原因可能是由于溴掺杂 TiO₂ 多孔材料表面带负电荷, 在强酸性条件下溶液中存在大量的 H₃O⁺, 而阳离子蓝 X-GRL 带正电荷, 两者相互竞争, 所以不利于染料的吸附; 在碱性条件下, 溶液中负电荷增多, 有利于吸附溶液中的阳离子, 所以碱性条件下饱和和吸附量增大, 故随后的实验选择 pH=8.0 条件下进行吸附。

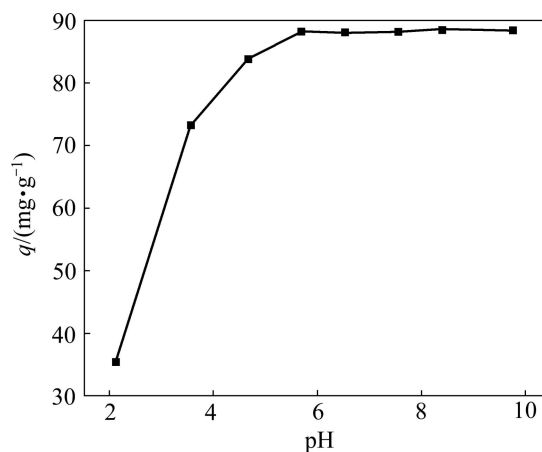


图 3 298 K 时溶液 pH 值对 Br/TiO₂ 多孔材料对阳离子蓝 X-GRL 吸附的影响

Fig. 3 Effect of pH values on adsorption of cationic blue X-GRL on porous Br/TiO₂ at 298 K

2.4 Br 掺杂对阳离子蓝 X-GRL 的吸附影响

图 4 所示为空白 TiO_2 样品和 Br/TiO_2 样品对阳离子蓝 X-GRL 在 298 K 时的吸附等温线。从图 4 中可知, 两样品对阳离子蓝 X-GRL 具有较强的吸附性能, 在 30 min 后达到吸附平衡, 其中空白 TiO_2 的饱和吸附容量为 56.64 mg/g, 而溴掺杂样品的饱和吸附容量为 88.49 mg/g, 染料的吸附率达 92.2%。从数据中可知, 溴掺杂后样品的吸附量明显高于空白样品, 是纯的 TiO_2 吸附量的 1.56 倍。PARK 和 CHOI^[15]报道对 TiO_2 进行 F 掺杂可导致粒子表面的 Zeta 电位呈负电性, Br 与 F 属于同一主族, 对 TiO_2 进行 Br 掺杂也可能使样品的表面负电荷增多, 从而增加了对阳离子蓝 X-GRL 染料的吸附; 同时, 从 SEM 图中可知, NH_4Br 的加入有利于生成棒状的多孔网状结构, 同样有利于对阳离子蓝 X-GRL 染料的吸附。

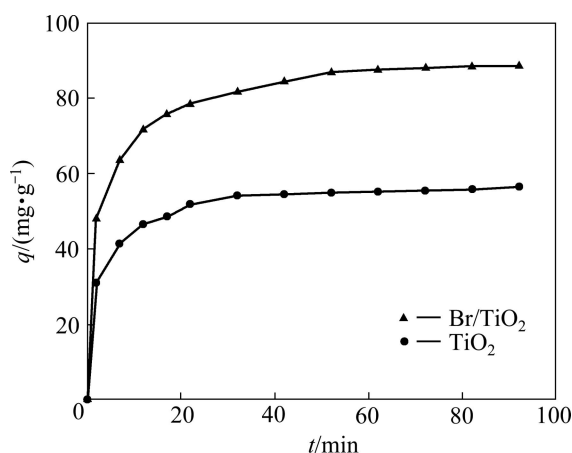


图 4 样品 TiO_2 和 Br/TiO_2 对阳离子蓝 X-GRL 在 298 K 和 pH=8 时吸附等温线

Fig. 4 Adsorption isothermal curves of cationic blue X-GRL by samples of TiO_2 and Br/TiO_2 at 298 K and pH of 8

2.5 吸附动力学研究

图 5 所示为不同温度下 Br/TiO_2 对阳离子蓝 X-GRL 染料的吸附等温线。从图 5 中可以看出, 随着时间的增加, 饱和吸附量也随之增大; 到 30 min 后, 达到吸附平衡。且饱和吸附量随温度的升高也随之增大, 这也与之后计算的热力学参数值相吻合, 属于吸热反应。

为了研究该吸附的动力学性质, 选择准一级动力学模型^[10]和准二级动力学模型^[11]拟合了该吸附数据。准一级动力学方程如式(2)所示:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (2)$$

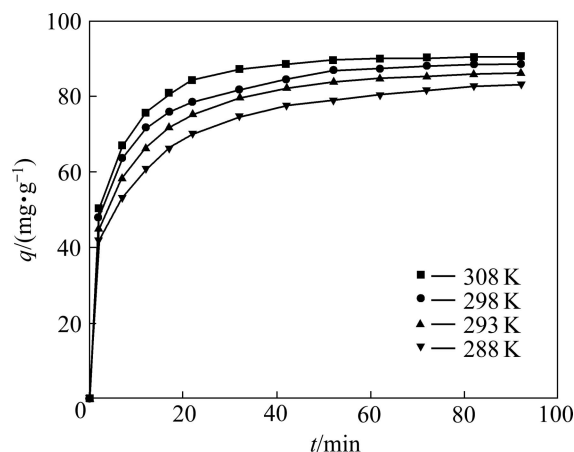


图 5 Br/TiO_2 在不同温度下对阳离子蓝 X-GRL 吸附的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isothermal curves of cationic blue X-GRL on Br/TiO_2 at different temperatures

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡吸附量和不同时间下的吸附量, mg/g; k_1 是准一级动力学常数, min^{-1} ; t 为吸附时间, min。

图 6 所示为在不同温度下的准一级动力学拟合图。根据拟合图求得的平衡吸附量 $q_{e,c}$ 、相关系数 r^2 和准一级动力学常数 k_1 列于表 1。

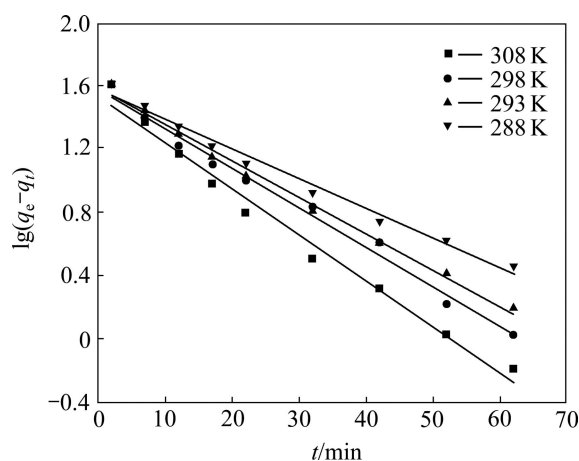


图 6 Br/TiO_2 在不同温度下对阳离子蓝 X-GRL 吸附的准一级动力学拟合曲线

Fig. 6 Pseudo-first-order plots for adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO_2 at different temperatures

准二级动力学方程如式(3)所示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3)$$

式中: q_t 和 q_2 分别是不同时间下的吸附量和平衡吸附量, mg/g; k_2 是准二级动力学常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t 为

吸附时间, min。

图 7 所示为准二级动力学拟合曲线。根据拟合计算出的数值列于表 1 中。由图 6、7 和表 1 可知, 动力学实验数据与根据准二动力学模型计算得到的平衡吸附量几乎相同, 与准二级反应动力学模型有较好的拟合($r_2^2 > 0.998$)。因此, Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 吸附属于准二级动力学吸附。

根据 Arrhenius 提出的化学反应速率常数与温度之间的关系式, 如式(4)所示, 以 T^{-1} 为横坐标、 $\ln k$ 为纵坐标作图, 并进行拟合以此计算出活化能(E_a)值。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

(4)

式中: k 是反应速率常数, g/(mg·min); E_a 是表观活化能, kJ/mol; T 是吸附反应的温度, K; A 是阿伦尼乌斯因子; R 是热力学常数, J/(K·mol)。因该吸附符合准二级动力学模型, 所以选择准二级反应时不同温度下的反应速率常数 k_2 , $\ln k_2$ 对 T^{-1} 作图, 结果见图 8, 由直线的斜率可求得表观活化能 E_a 为 14.551 kJ/mol。

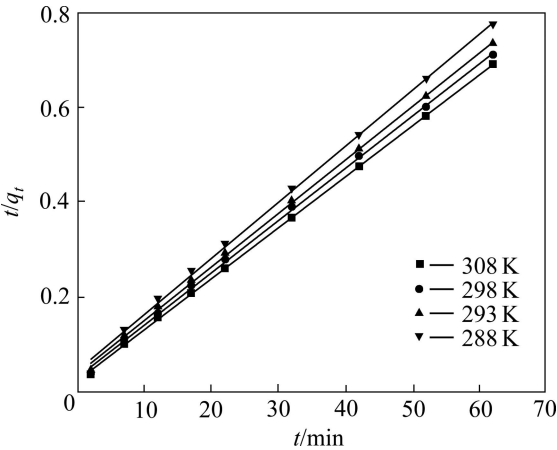


图 7 Br/TiO₂ 在不同温度下对阳离子蓝 X-GRL 吸附的准二级动力学拟合曲线

Fig. 7 Pseudo-second-order plots for adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO₂ at different temperatures

姚超等^[16]报道在低活化能(5~40 kJ/mol)条件下为物理吸附, 而高活化能(40~800 kJ/mol)条件下为化学吸附, 因此该吸附反应属于物理吸附。

2.6 吸附热力学分析

运用 Gibbs 自由能($\Delta G^\ominus$)、焓变($\Delta H^\ominus$)和熵变($\Delta S^\ominus$)研究了此吸附反应的热力学性质。根据公式(5)~(7):

$$K_a = \frac{Q_e}{c_e}$$

(5)

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_a$$

(6)

$$\ln K_a = \frac{\Delta S^\ominus}{R} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT}$$

(7)

式中: K_a 是平衡常数, L/g; Q_e 是平衡吸附量, mg/g; c_e 是平衡是阳离子蓝 X-GRL 的浓度, mg/L; T 是吸附反应的温度, K; R 是气体常数, J/(K·mol)。 $\ln K_a$ 对 T^{-1} 作图, 结果如图 9 所示, 据图 9 计算出焓变($\Delta H^\ominus$)和熵变($\Delta S^\ominus$), 再由吉布斯自由能公式计算出不同温度下的吉布斯自由能($\Delta G^\ominus$), 所有的计算结果见表 2。

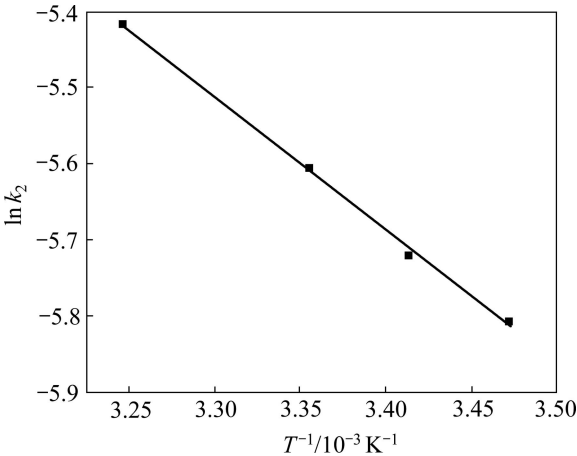


图 8 Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 吸附的阿伦尼乌斯图

Fig. 8 Arrhenius plot for adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO₂

表 1 准一级动力学和准二级动力学拟合数据

Table 1 Kinetic parameters for adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO₂ at different temperatures

Temperature/ K	Pseudo-first-order				Pseudo-second-order		
	$q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$q_{e,c}/(mg \cdot g^{-1})$	k_1/min^{-1}	r_1^2	$q_{e,c}/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	r_2^2
288	83.170	37.980	0.043 3	0.984	84.674	0.003 005	0.998
293	86.145	68.976	0.052 7	0.991	88.731	0.003 277	0.999
298	88.486	38.136	0.057 6	0.987	90.992	0.003 672	0.999
308	90.437	34.222	0.066 9	0.982	93.371	0.004 436	1.000

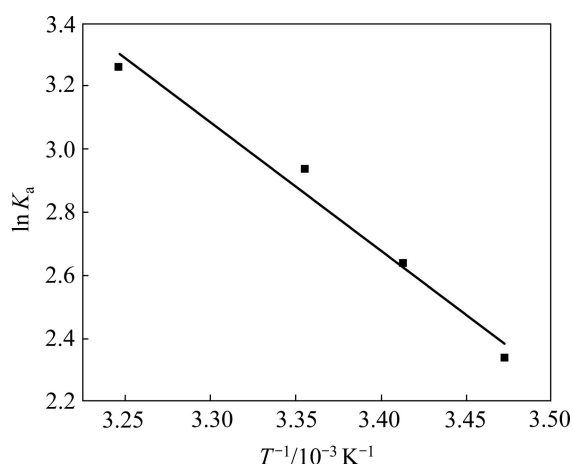


图 9 Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 溶液吸附的 $\ln K_a-T^{-1}$ 曲线

Fig. 9 $\ln K_a-T^{-1}$ curve of adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO₂

从表 2 可以看出, 由于 $\Delta G^\ominus$ 为负值, 表明 Br/TiO₂ 吸附阳离子蓝 X-GRL 是自发过程, 且随着温度的升高, $\Delta G^\ominus$ 绝对值增大, 表明温度越高吸附过程自发趋势越大; $\Delta H^\ominus$ 为正值, 说明该吸附过程为吸热反应; $\Delta S^\ominus$ 为正值, 表明该吸附是熵增过程。

表 2 Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 溶液吸附的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters for adsorption of cationic blue X-GRL on Br/TiO₂

Temperature/ K	$\ln K_a$	$\Delta S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
288	2.339				-5.600
293	2.638	137.10	33.773	0.967	-6.426
298	2.936				-7.274
308	3.258				-8.343

3 结论

1) 以钛酸四正丁酯为原料、NH₄Br 为溴源, 应用水热法成功制备了一种新型结构的 Br 掺杂纳米多孔 TiO₂ (Br/TiO₂)。Br 掺杂有利于 TiO₂ 形成多孔棒状网络结构, 改善 TiO₂ 的表面电荷状态, 从而增加了对阳离子蓝 X-GRL 染料的吸附。

2) 在 pH 为 5.7~9.73 范围内, Br/TiO₂ 对阳离子蓝吸附率可达 91.8% 以上, 强酸性条件不利于阳离子蓝染料的吸附。

3) 动力学研究表明, 该吸附行为符合准二级动力学模型, 其表观活化能为 14.55 kJ/mol, 说明该吸附属于物理吸附。

4) 热力学研究表明, Br/TiO₂ 对阳离子蓝 X-GRL 吸附自由能变为 -8.343~-5.600 kJ/mol, 吸附熵变为 137.10 J/(K·mol), 吸附焓变为 33.773 kJ/mol, 该吸附过程是一个自发的吸热过程。

REFERENCES

- [1] 郑怀礼, 杨 铄, 唐 雪, 焦世俊, 刘 澜, 张 鹏. 微波促进类 Fenton 反应催化氧化脱色降解染料罗丹明 B[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2180-2184.
ZHENG Huai-li, YANG You, TANG Xue, JIAO Shi-jun, LIU Lan, ZHANG Peng. Decoloration and degradation of rhodamine B by microwave-promoted Fenton-like reaction[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(8): 2180-2184.
- [2] 熊良斌, 冯 杰, 胡安正, 闫楠楠, 王 辉. 纳米 TiO₂/Cu₂O 复合物的可见光降解活性艳红和分解水制氢的机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1737-1742.
XIONG Liang-bin, FENG Jie, HU An-zheng, YAN Nan-nan, WANG Hui. Mechanisms of nano-sized TiO₂/Cu₂O composites for degradation of brilliant red X-3B and hydrogen production under visible light[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1737-1742.
- [3] 李红萍, 韩秀丽, 刘国际. 气体膨胀液体处理松针落叶对水体中亚甲基蓝的吸附研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(6): 1059-1064.
LI Hong-ping, HAN Xiu-li, LIU Guo-ji. Study on the adsorption performance of adsorbing methylene blue from its aqueous solution by extraction residues of pine needles extracted in GXLs[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2010, 24(6): 1059-1064.
- [4] 刘凡新, 崔作林, 张志琨. 纳米 TiO₂ 复合薄膜光催化降解甲基橙的研究[J]. 感光科学与光化学, 2003, 21(2): 119-125.
LIU Fan-xin, CUI Zuo-lin, ZHANG Zhi-kun. Photocatalytic degradation of methyl orange on nanometer TiO₂ composite thin film[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2003, 21(2): 119-125.
- [5] ASIM O, NECIP A. Equilibrium and kinetic adsorption study of basic yellow 28 and basic red 46 by a boron industry waste[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(1): 148-156.
- [6] 张 蕾, 刘 娜, 康平利, 杨丽君. 纳米 TiO₂ 对去除水溶液中硒的吸附性能研究[J]. 化学通报, 2009, 11: 1013-1018.
ZHANG Lei, LIU Na, KANG Ping-li, YANG Li-jun. Adsorption behavior of nano-TiO₂ for removal of selenium ions from aqueous solution[J]. Chemistry, 2009, 11: 1013-1018.
- [7] AO Y H, XU J J, ZHANG S H, FU D G. A one-pot method to

- prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(9): 2754–2758.
- [8] LIANG C H, LI F B, LIU C S, LU J L, WANG X G. The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO₂ for the degradation of orange I[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(2): 477–484.
- [9] FUJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1–21.
- [10] JAFARIN S, AZIZIAN S, JALEH B. Adsorption kinetics of methyl violet onto TiO₂ nanoparticles with different phases[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1/3): 618–623.
- [11] BELESSI V, ROMANOS G, BOUKOS N, LAMBROPOULOU D, TRAPALIS C. Removal of reactive red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2/3): 836–844.
- [12] PETTIBONE J M, CWIERTNY D M, SCHERER M, GRASSIAN V H. Adsorption of organic acids on TiO₂ nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation[J]. *Langmuir*, 2008, 24(13): 6659–6667.
- [13] JANUS M, KUSIAK E, CHOINA J, ZIEBRO J, MORAWSKI A W. Enhanced adsorption of two azo dyes produced by carbon modification of TiO₂[J]. *Desalination*, 2009, 249(1): 359–363.
- [14] XIE Y, ZHAO X J, LI Y Z, ZHAO Q N, ZHOU X D, YUAN Q H. CTAB-assisted synthesis of mesoporous F-N-codoped TiO₂ powders with high visible-light-driven catalytic activity and adsorption capacity[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(8): 1936–1942.
- [15] PARK H, CHOI W. Effects of TiO₂ surface fluorination on photocatalytic reactions and photoelectrochemical behaviors[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(13): 4086–4093.
- [16] 姚超, 秦泽勇, 吴凤芹, 李锦春, 王茂华, 魏科年. 直接耐酸性枣红在脱硅稻壳活性炭上的吸附热力学与动力学特性[J]. *化工学报*, 2011, 62(4): 977–985.
- YAO Chao, QIN Ze-yong, WU Feng-qin, LI Jin-chun, WANG Mao-hua, WEI Ke-nian. Kinetic and thermodynamic characteristics of direct fast bordeaux adsorption on activated carbon from silicon-freed rice hull[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2011, 62(4): 977–985.

(编辑 李艳红)