

微纳米多孔炭/TiO₂ 的制备及性能

刘成宝^{1,2}, 陈志刚^{1,2,3}, 陈丰^{1,2}, 曹煜², 顾诚³, 吴正颖^{1,2}

- (1. 苏州科技学院 江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009;
2. 苏州科技学院 化学与生物工程学院, 苏州 215009;
3. 江苏大学 材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要: 以炭膜包裹的形式将 TiO₂ 固载到微纳米多孔碳质材料表面, 制得微纳米多孔炭/TiO₂ 复合材料 (MNC-TiO₂)。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、比表面积及孔径分析仪和 X 射线光电子能谱对材料的结构进行表征。结果表明: 当溶液的蔗糖含量为 0.5%、TiO₂ 负载量为 10%, 热处理温度为 750 °C 时, 复合材料具有最好的苯酚处理性能(达 92.7%); 炭膜包裹工艺保证 TiO₂ 均匀涂覆在 MNC 的外表面, 抑制 TiO₂ 的晶型转变, 且降低其禁带宽度; 吸附-催化的协同作用机制使得 MNC-TiO₂ 对于苯酚的总体处理效果大幅提高, 而不是吸附和光催化的简单叠加。

关键词: 微纳米多孔碳质材料; 膨胀石墨; 活性炭; 协同作用机制

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Preparation and properties of micro/nano-porous carbon material-TiO₂

LIU Cheng-bao^{1,2}, CHEN Zhi-gang^{1,2,3}, CHEN Feng^{1,2}, CAO Yu², GU Cheng³, WU Zheng-ying^{1,2}

- (1. Jiangsu Key Laboratory for Environment Functional Materials, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
2. Department of Chemistry and Bioengineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A micro/nano-porous carbon material-TiO₂ (MNC-TiO₂) was prepared by immobilized carbon coated TiO₂ to the surface of MNC. The microstructure of the MNC-TiO₂ was analyzed by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that, at the sucrose content of 0.5% in solution, TiO₂ loading of 10% and heat treatment temperature of 750 °C, the MNC-TiO₂ has the best phenol removal efficiency of 92.7%. In addition, MNC-TiO₂ still retains the original morphology of MNC. TiO₂ were mainly introduced on the outer surface of MNC-TiO₂ while little in internal pores. The structure restrains the transformation of TiO₂ crystal and reduces its band gap. The adsorption-photocatalytic synergistic mechanism plays the key role in improving the effect of adsorption-photocatalytic degradation. The overall phenol treatment by MNC-TiO₂ is not a simple sum of adsorption and photocatalytic activity.

Key words: micro-nano porous carbon material; expanded graphite; activated carbon; synergistic mechanism

基金项目: 国家自然科学基金项目(21071107, 21277094, 21103119); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2012123); 江苏省自然科学基金-青年基金项目(BK2012167); 江苏省高校自然科学基金项目(12KJA430005, 09KJB30003, 11KJB430012); 苏州市环境功能材料重点实验室(SZS201008); 苏州市应用基础研究计划(SYG201242); 苏州市科技支撑计划(SG201138); 江苏省研究生科研创新计划项目(CXZZ11_0954)

收稿日期: 2012-01-10; **修订日期:** 2012-11-15

通信作者: 陈志刚, 教授; 电话: 0512-69379001; E-mail: czg@mail.usts.edu.cn

含酚废水是一类较具代表性的高污染性有机废水,其中苯酚的污染最为突出。苯酚是一种原型质毒物,具有极强的生物毒性,即使在低浓度下对生物体也具有极强的破坏作用。苯酚可与细胞原浆质蛋白质形成不溶性蛋白质,导致细胞失去活力。研究表明苯酚有致突变作用,并怀疑有致癌作用^[1-3]。

对于含酚废水的深度处理,关键是要解决两个难题:一是富集化,二是无害化。前者是将低浓度、呈弥散状分布的苯酚小分子有效富集,将其与水体分离便于治理;后者是实现苯酚的原位分解使其转化为无害物质,也即无害化处理,以避免出现二次污染。当前针对含酚废水的深度处理要么着眼于如何实现其富集,要么主要致力于无害化处理,同时立足于以上两个难题的研究尚不多见^[4-5]。

本文作者在微纳米多孔碳质材料(Micro-nanoporous carbon material, MNC)表面引入光催化剂 TiO₂,制备微纳米多孔炭/TiO₂ 复合材料,一方面利用 TiO₂ 的光催化作用原位降解吸附在微纳米多孔碳质材料表面的苯酚,延长材料的使用寿命;另一方面,微纳米多孔碳质材料的吸附能力又可以为 TiO₂ 的光催化反应提供高浓度污染物环境,从而提高光催化反应速率。另外,针对光催化剂易于脱落、团聚现象严重的问题,本文作者改用炭膜包裹的形式将 TiO₂ 固定在微纳米多孔碳质材料的外表面上,既保证 TiO₂ 的固载从而满足多次重复使用,又能抑制其局部团聚实现均匀铺展,另外还可抑制 TiO₂ 在热处理过程中的晶型转变。

1 实验

1.1 微纳米多孔炭/TiO₂ 复合材料的制备

微纳米多孔碳质材料参照文献[6]制得,所得材料的比表面积及孔容分别为 1 978 m²/g 和 0.99 mL/g。将一定量的 P25 粉置于一定蔗糖含量的溶液中,超声搅拌 30 min,然后将一定量的 MNC 浸于所配悬浆液中,一定时间后滤出并于 80 °C 下烘干。将材料在一定温度、氮气气氛下置于管式炉中进行煅烧,2 h 后取出,经去离子水水洗烘干即得微纳米多孔炭/TiO₂ 复合材料(MNC-TiO₂)。

1.2 苯酚浓度的确定

MNC-TiO₂ 对含酚废水进行处理时,需引入光催化降解,因此溶液中会出现降解中间产物,采用紫外可见分光光度法测定苯酚浓度时将产生较大的误差,因此,本文作者采用 4-氨基安替比林分光光度法来确

定废水中苯酚的浓度,具体操作参照国家标准(GB/T 7490-87)“水质挥发酚的测定”。

1.3 TiO₂ 负载量的确定

将所制备 MNC-TiO₂ 在 500 °C 空气气氛中煅烧 2 h,称量残余 TiO₂ 的质量,即可得到 TiO₂ 负载量。

1.4 吸附与光催化协同机制研究

将一定质量的 MNC-TiO₂ 置于如图 1 所示的自制反应器中,不加光照,置于暗处进行吸附试验,每隔 30 min 取样,参照 1.1.2 的步骤测定其苯酚浓度;取等质量的 MNC-TiO₂,开灯进行吸附加光催化试验,每隔 30 min 取样并测定其苯酚浓度;取与 MNC-TiO₂ 中所含 TiO₂ 等质量的 TiO₂ 粉体,将其置于反应器中,开灯进行光催化实验,每隔 30 min 取样并测定其苯酚浓度。其中,苯酚溶液浓度为 50 mg/L,体积为 200 mL,实验过程中保持磁力搅拌;所用紫外灯为主波长 365 nm 的 125 W 高压汞灯(上海亚明,GGZ125),每次开启后均进行 10 min 的预热。

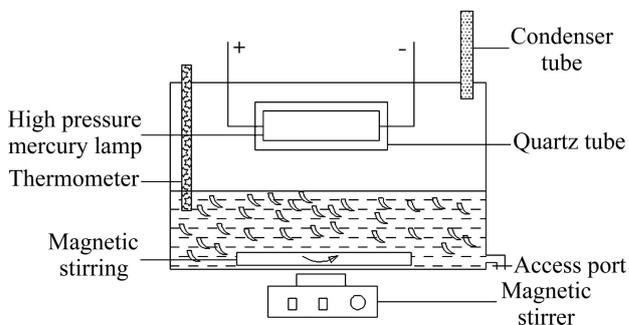


图 1 材料性能评价装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of phenol treatment device

2 材料表征

采用日本理学公司的 D/MAX2500VB3+/PC 型 X 射线衍射仪考察材料的相结构。用日本电子 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM) 和日本电子株式会社(JEOL)的 JEM-2010UHR 型透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察和分析样品的微观形貌,了解 TiO₂ 在 MNC 表面的分布及团聚情况。用美国康塔公司的 NOVA-2000e 型比表面积及孔径分析仪测定样品的比表面积,比表面积由 BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算得到。用美国热电 Thermo-VG Scientific 公司生产的 ESCALAB250 型

电子能谱仪来确定材料表面的元素组成及其价态, 测试条件如下: 单色 Al K α ($h\nu=1486.6$ eV), 功率 150 W, 500 μm 束斑能量分析器固定透过能为 20 eV。

3 结果与讨论

3.1 苯酚标准曲线

苯酚标准曲线所对应的数学表达式及其相关系数如下:

$$c=40n \times (0.2002A - 0.0009), r=1$$

式中: c 为废水中苯酚的浓度; n 为稀释倍数; A 为吸光度; r 为相关系数。

3.2 TiO₂ 负载工艺的确定

3.2.1 溶液的蔗糖含量对 MNC-TiO₂ 苯酚处理效果的影响

图 2 所示为溶液的蔗糖含量对 MNC-TiO₂ 比表面积及苯酚处理效果的影响。其中 TiO₂ 负载量为 10%,

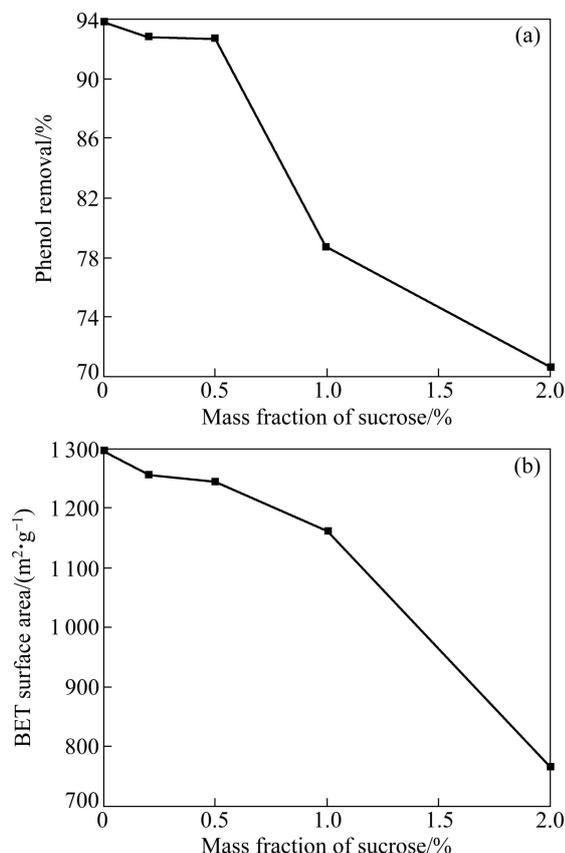


图 2 不同蔗糖含量下 MNC-TiO₂ 的苯酚去除效率和比表面积

Fig. 2 Effect of sucrose concentration on phenol removal (a) and BET surface area (b) of MNC-TiO₂

热处理温度为 750 °C。由图 2 中可以看出, 随着蔗糖含量的增加, MNC-TiO₂ 的比表面积呈逐步下降的趋势, 当蔗糖含量达到 2% 时, 比表面积下降幅度甚至达到了 38.9%; 而其对苯酚的处理效果则是先趋于平稳后迅速降低, 在蔗糖含量为 0~0.5% 时, 比表面积变化不明显, 而在蔗糖含量为 0.5%~2% 时, 比表面积下降幅度超过 23.8%。

产生上述现象的原因是: 初始时, TiO₂ 表面包裹层炭膜很薄, 因此材料比表面积的降低不明显且具有相对稍高的苯酚处理效果, 但过薄的炭膜包裹层会导致材料使用过程中易于发生 TiO₂ 的脱落, 影响材料的继续使用。随着蔗糖含量进一步增加, MNC 表面 TiO₂ 的包裹层炭膜逐渐变厚, TiO₂ 固载良好, 基本不发生脱落, 然而紫外光的穿透能力有限, 穿透深度仅几个 nm, 因此过厚的炭膜包裹层会导致 TiO₂ 对光的利用效率逐渐降低, 其光催化降解能力逐步减弱; 另外过厚的炭膜和 TiO₂ 的负载也使得材料的比表面积降低, 削弱了材料对苯酚的吸附富集能力, 这点从图 2(b) 中可以清楚看出。当蔗糖含量为 0.5% 时, 既保证了 MNC 的吸附性能没有过大削弱, 又实现了 MNC-TiO₂ 较高的苯酚处理效果, 另外还对 TiO₂ 进行了良好的固载。

3.2.2 TiO₂ 负载量对 MNC-TiO₂ 苯酚处理效果的影响

为保证 MNC-TiO₂ 中 TiO₂ 能充分接受到光, 提高 TiO₂ 的利用效率, 结合紫外光穿透能力弱的特点, TiO₂ 须分布在 MNC 的外表面而不能进入材料内部孔隙。

不同 TiO₂ 负载量下 MNC-TiO₂ 的苯酚去除效率和比表面积如图 3 所示, 其中蔗糖含量为 0.5%, 热处理温度为 750 °C。由图 3 可以发现, 随 TiO₂ 负载量的增加, 材料的比表面积呈逐渐下降的趋势, 在负载量为 20% 时, 下降幅度达到了 14.5%; 而 MNC-TiO₂ 对苯酚的处理效果则呈现先上升后下降的趋势, 并在 TiO₂ 负载量为 10% 时, 苯酚的去除效率达到最大(92.7%)。

这是由于随着 TiO₂ 负载量的增加, MNC 的外表面逐渐被炭膜包裹的 TiO₂ 所占据, 并在负载量为 10% 时达到最大的表面利用, 而此时材料的比表面积下降不明显也即吸附性能没有受过大削弱, 因此具有最高的苯酚处理性能。随 TiO₂ 负载量的继续增加, 部分区域将出现 TiO₂ 的堆积, 导致 TiO₂ 对光的利用效率下降, 也即无效 TiO₂ 的量增多; 另外, 过多的 TiO₂ 还会堵塞 MNC 的部分孔隙, 造成其吸附能力下降。

3.2.3 热处理温度对 MNC-TiO₂ 苯酚处理效果的影响

热处理的目的一方面是为了将蔗糖炭化以形成包裹层炭膜固载 TiO₂, 另一方面则是为了提高 P25 粉的结晶度, 也即提高其光催化活性。

图 4 所示为 MNC-TiO₂ 的相结构、苯酚去除效率

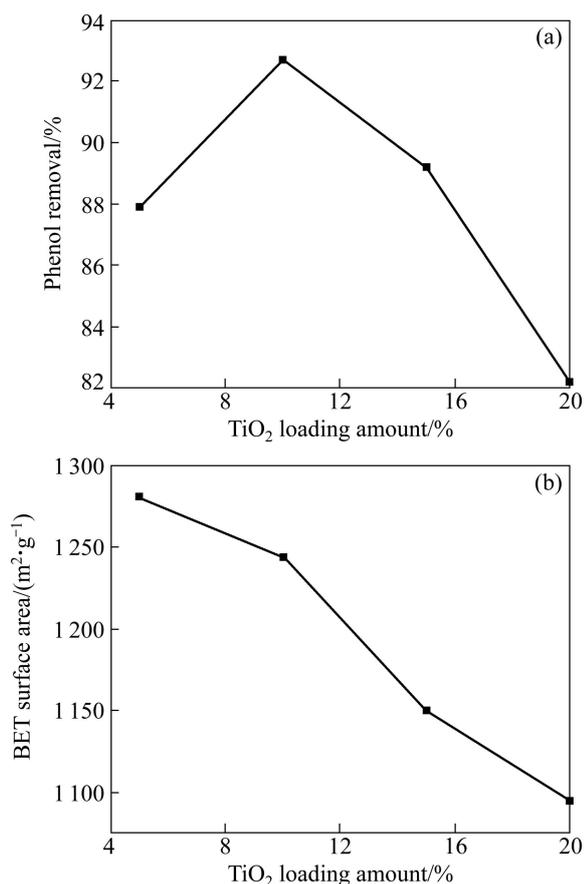


图 3 TiO₂ 负载量对 MNC-TiO₂ 的苯酚去除效率和比表面积的影响

Fig. 3 Effect of TiO₂ loading amount on phenol removal (a) and BET surface area (b) of MNC-TiO₂

和比表面积随热处理温度的变化曲线。其中蔗糖含量为 0.5%, TiO₂ 负载量为 10%。由图 4 中可以清楚的看到, 随着热处理温度的升高, MNC-TiO₂ 的比表面积逐步下降, 且从 550 °C 开始趋于明显, 950 °C 时, 经热处理 2 h 材料的比表面积下降了 30.9%。而 MNC-TiO₂ 对苯酚的去除效率则呈现先上升后下降的趋势, 在热处理温度为 750 °C 时, 处理效率达到最大 (92.7%); 此后, 随热处理温度的升高则迅速下降, 950 °C 时其对苯酚的去除效率大幅下降, 只有 76.2%。

随着热处理温度的升高, MNC-TiO₂ 表面所负载 TiO₂ 的结晶度提高, 增强了其光催化降解能力, 同时热处理也导致 TiO₂ 的晶型转变, 使得 P25 中锐钛型的比例减少, 而金红石型的比例增大又降低了其光催化活性^[7]。两者的竞争机制使得 MNC-TiO₂ 经 750 °C 热处理时达到最高的苯酚去除效率。另外, 随热处理温度的升高, 由于炭源的部分烧蚀及表面平坦化趋势使得 MNC-TiO₂ 的比表面积逐渐降低。综上所述可见,

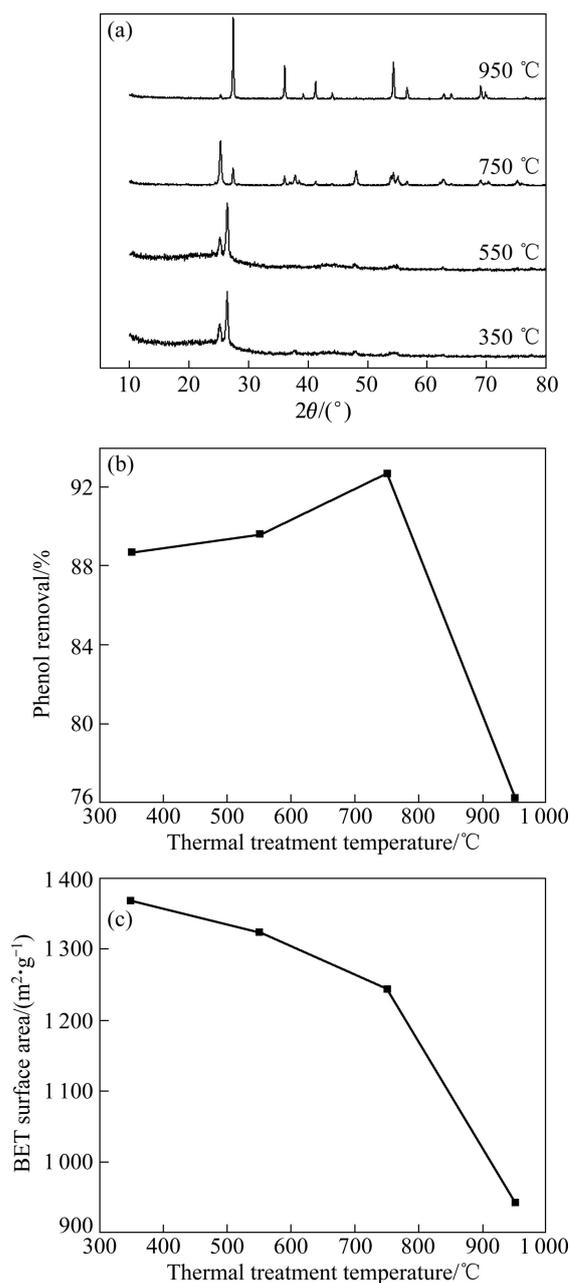


图 4 热处理温度对 MNC-TiO₂ 的相结构、苯酚去除效率和比表面积的影响

Fig. 4 Effect of thermal treatment temperature on XRD patterns (a), phenol removal (b) and BET surface area (c) of MNC-TiO₂

适当的热处理温度是获得较好性能 MNC-TiO₂ 的保证。

3.3 MNC-TiO₂ 的表征

3.3.1 微观形貌表征

图 5 所示为最优工艺下所得 MNC-TiO₂ 的微观形貌图。由图 5 中可以看出, 经 TiO₂ 负载后, 材料依然

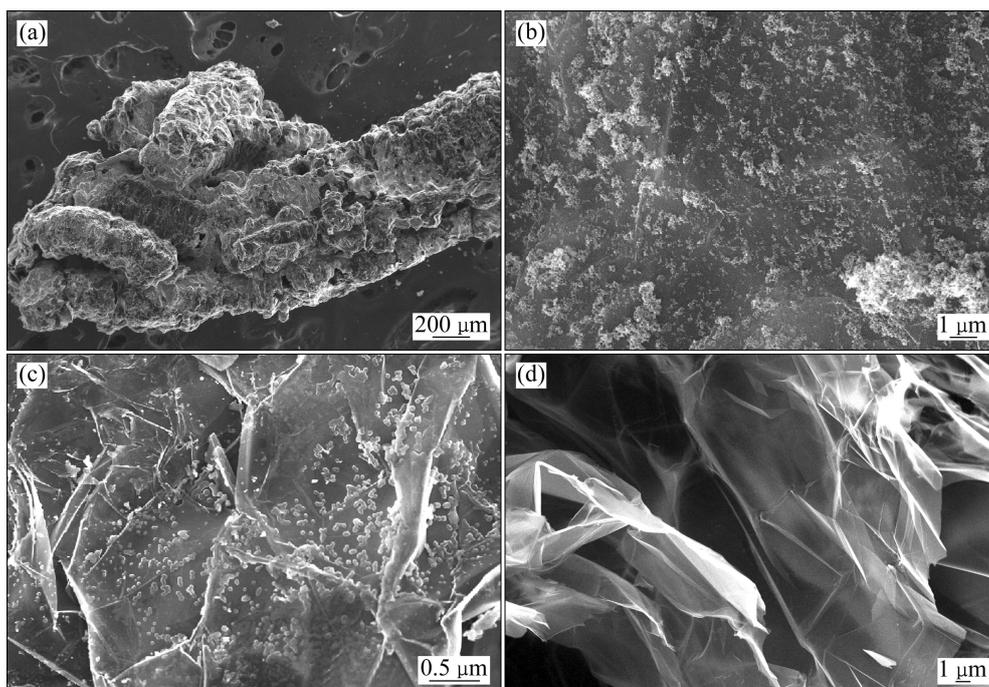


图5 MNC-TiO₂的SEM像

Fig. 5 SEM images of surface and interior of MNC-TiO₂: (a), (b) External surface; (c) Section of internal pore; (d) Vertical section along *c*-axis

保留了其原本的微观形貌(见图 5(a)); TiO₂ 均匀涂覆在 MNC 的外表面上, 团聚现象不明显(见图 5(b)); 部分断面处的内部孔壁上同样均匀涂覆了 TiO₂, 且高倍可见 TiO₂ 表面包裹了一层炭膜(见图 5(c)), 这也就是 TiO₂ 团聚不明显而均匀分布的原因所在。而通过对沿 *c* 轴纵切面的 SEM 图的观测可以清楚地发现材料内部基本没有 TiO₂ 的存在(见图 5(d)), 这说明涂覆工艺引入的 TiO₂ 基本都分布在材料的外表面而很少进入内部, 保证了 TiO₂ 对光的充分利用, 避免了无效 TiO₂ 的引入。

图 6 所示为 MNC-TiO₂ 的 TEM 像。由图 6 中可以明显看出, TiO₂ 的分布相对均匀, 而且其表面包裹了一层炭膜, 这点与图 5(c) 的结果一致。

3.3.2 相结构表征

图 7 所示为 P25、MNC+TiO₂ 和 MNC-TiO₂ 的 XRD 谱。其中 MNC+TiO₂ 是指 MNC-TiO₂ 制备工艺中未引入蔗糖, 也即所负载 TiO₂ 颗粒表面没有炭膜包裹层的存在。另外, 由于 TiO₂ 的负载量相对较低, 因此, 为充分反映材料相结构的变化, 后两者图谱测定所用样品均已去除 MNC 基体。由图 7 中可以明显看出, 当不引入炭膜包裹层而直接进行 TiO₂ 的负载时, 经热处理后, 材料表面所负载的 TiO₂ 基本已经全部转变为金红石相, 锐钛型已不复存在, 导致 TiO₂ 的光催化活性

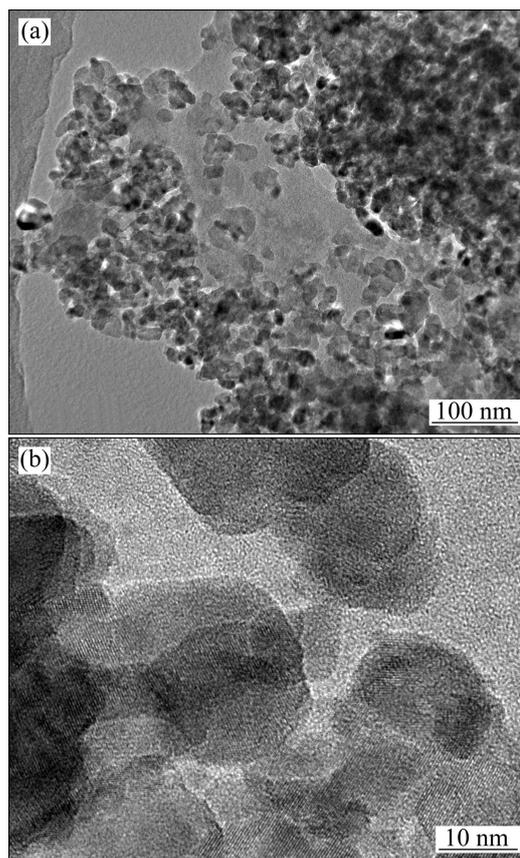


图6 MNC-TiO₂的TEM像

Fig. 6 TEM images of MNC-TiO₂

大幅削弱。而当以炭膜包裹的形式引入时, 尽管在 750 °C 下经过 2 h 的热处理, TiO₂ 依然保留了其原本的锐钛型占主导的晶型, 仅有少量转变为金红石相, 同时又给予了 TiO₂ 较好的结晶度, 因此光催化活性较强, 使得所制备 MNC-TiO₂ 对苯酚的总体处理效果最佳。可见炭膜包裹层在材料制备过程中不仅固载了 TiO₂, 另外还起到了抑制 TiO₂ 晶型转变的作用, 保证了材料

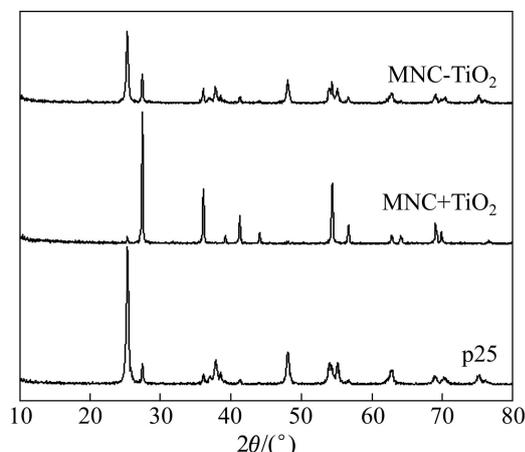


图7 P25、MNC+TiO₂和MNC-TiO₂的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of P25, MNC+TiO₂ and MNC-TiO₂

对苯酚的总体处理性能。

3.3.3 XPS 分析

为确定 MNC-TiO₂ 表面 TiO₂ 的元素组成及其价态, 本文作者针对材料表面的 TiO₂ 进行了 X 射线光电子能谱分析, 分析所用样品为去除基体及炭膜包裹层的 TiO₂ (记为 T-TiO₂)。

图 8 所示为 T-TiO₂ 的全谱、C1s、Ti2p 和 O1s 的 X 射线光电子能谱。从图 8 中可以看出, 样品中只含有 C、O 和 Ti 元素, 且 Ti2p_{3/2}、O1s 和 C1s 的结合能分别为 458.53、529.7 和 284.8 eV, 其具体摩尔分数见表 1。C1s 结合能有两个峰, 其中 284.8 eV 为单质碳的峰, 288.6 eV 处的峰则说明 C—O 键的存在。其中并没有 Ti—C 键位于 282 eV 附近的特征峰存在, 表明样品中没有形成 Ti—C 键, 也即碳并没有取代氧而可能是取代 TiO₂ 晶格中部分 Ti 原子形成了 Ti—O—C 的结构^[8]。

Ti2p_{1/2} 和 Ti2p_{3/2} 分别位于 464.25 和 458.53 eV 处, 峰间距相差 5.72 eV, 为纯 TiO₂ 中的 Ti2p 标准键能, 表明 Ti 元素为 Ti⁴⁺, 而没有 Ti³⁺ 的存在, 也即 TiO₂ 中的钛原子与氧键合而不是与碳键合。因此, 认为 C 取代了 TiO₂ 晶格中的 Ti, 形成了 Ti—O—C 的结

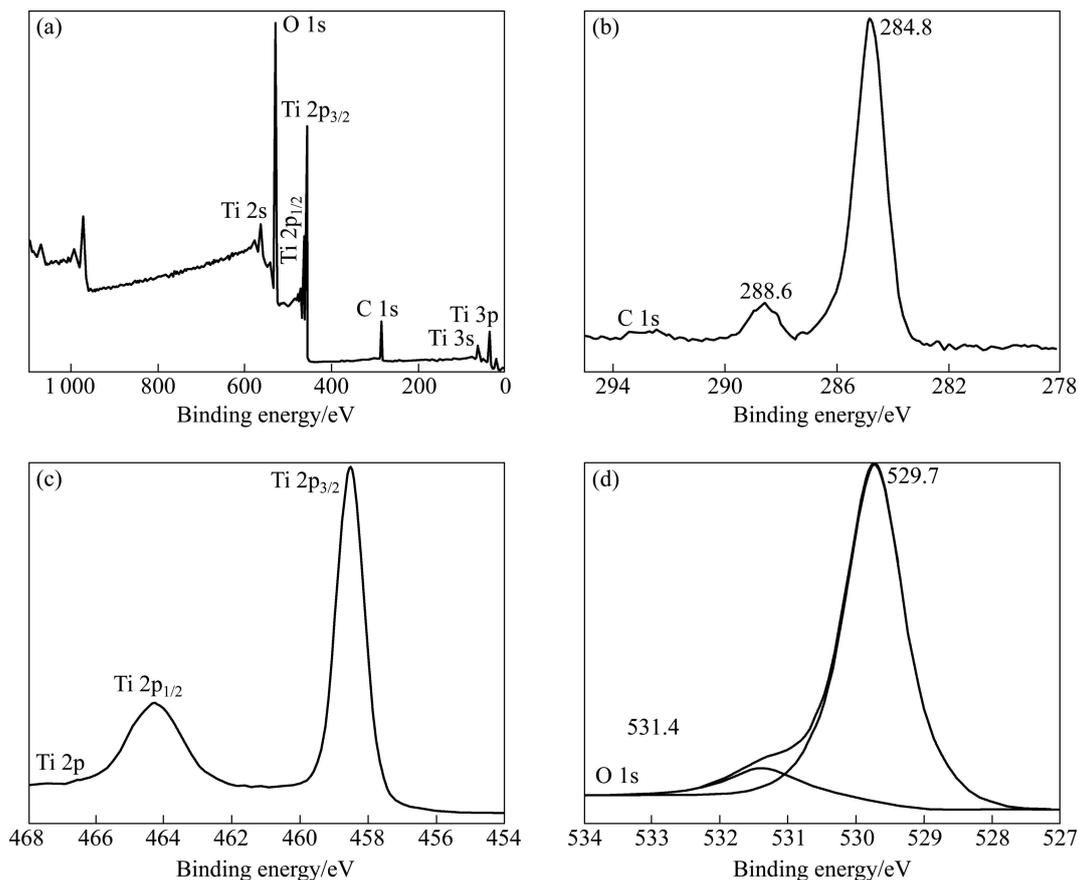


图8 T-TiO₂的全谱以及C1s、Ti2p和O1s的XPS能谱

Fig. 8 Survey spectrum of T-TiO₂ (a) and XPS spectra of C1s (b), Ti2p (c) and O1s (d)

构^[9-10]。另外, TiO₂ 键能为 458.53 eV, 满足标准样品 Ti2p3/2 的键能范围(458.5~459.7 eV), 同样表明样品中没有 Ti—C 键的存在^[11-12]。O1s 结合能谱分为两个峰, 529.7 eV 处的峰表示 Ti—O 键, 而 531.4 eV 处则表示 H—O 键^[13]。

综合可知, 样品中的碳应主要是掺杂碳, 且碳掺杂并没有发生取代掺杂, 而可能是间隙掺杂。这种掺杂降低了 TiO₂ 的禁带宽度, 大幅提升了其光催化活性。尽管高温处理后 TiO₂ 晶型部分转变成了金红石型, 但由于碳的掺杂所形成杂质能带的作用, 使得 TiO₂ 的禁带宽度变窄, 从而在同等强度紫外光照射的条件下, TiO₂ 中激发出的光生电子将具有更高的激活能, 更易于脱离束缚而迁移至 TiO₂ 的表面, 被有机物捕获从而体现更高的催化降解能力。

表 1 T-TiO₂ 的元素组成

Table 1 Element concentrations of T-TiO ₂ (mole fraction, %)		
C	O	Ti
19.50	57.73	22.77

3.4 微纳米多孔碳质材料与所负载 TiO₂ 的协同机制

研究过程中发现, MNC-TiO₂ 对于苯酚的处理效果并不是简单的 MNC 的吸附效果和 TiO₂ 光催化降解效果的叠加, 而是大于二者效果之和。由图 9 中可以看出, 只采用吸附法对含苯酚废水进行处理时, 基本在 120 min 内已经达到平衡, 此时苯酚去除效率为 46.7%; 而单独采用光催化降解法进行时, 基本在 180 min 时达到处理平衡, 此时去除效率为 18.8%; 而当

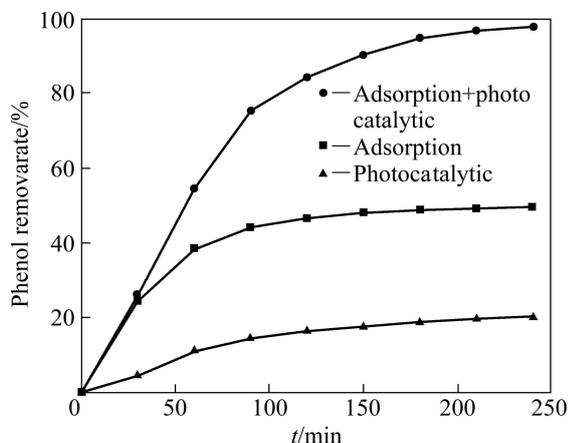


图 9 吸附、光催化及吸附-光催化对含苯酚废水的处理效果图

Fig. 9 Phenol removal efficiency of phenol-containing waste water treated by adsorption, photocatalytic and adsorption-photocatalytic

采用吸附-光催化降解的方法进行时, 可以发现材料的含酚废水处理能力大大提升, 且平衡时间较单一方法大大延长, 经 240 min 处理后, 去除效率已达到 97.6%, 远大于吸附和催化二者之和。

这是由于 MNC 的吸附性能使其成为苯酚的富集中心, 而 MNC 表面的 TiO₂ 在光照情况下产生的强氧化性基团将苯酚催化分解为小分子并进一步矿化为 CO₂ 和 H₂O, 使得表面苯酚浓度降低。因此, 吸附于 MNC 孔隙内部的苯酚以及溶液中的苯酚则不断向材料表面扩散, 形成了材料内部孔隙与表面和材料与溶液之间的浓度差。在浓度差的作用下, 上述吸附富集-光催化降解-扩散过程循环进行, 大大延迟了其达到吸附平衡的时间, 增强了其对苯酚的处理效果^[14-15]。同时, MNC 除了富集苯酚外, 还能捕获中间产物, 阻止其逃逸, 一旦中间产物扩散至 TiO₂ 和 MNC 的界面, 就能够发生光催化降解从而提高了矿化率^[16-17]。上述吸附-光催化的协同作用机制, 就是使得 MNC-TiO₂ 对于苯酚废水的总体处理性能大大提升的主要原因所在, 其中, 最重要的是 MNC 的吸附富集作用。

4 结论

1) 以炭膜包裹的形式成功将 TiO₂ 固定在 MNC 表面, 制得 MNC-TiO₂, 并当蔗糖含量为 0.5%、TiO₂ 负载量为 10%、热处理温度为 750 °C 时, MNC-TiO₂ 具有最高的含酚废水处理性能, 苯酚去除效率达到 92.7%。

2) 负载 TiO₂ 后, MNC 保留了其微观形貌, TiO₂ 均匀涂覆在 MNC 的外表面上, 团聚现象不明显且经高倍可见 TiO₂ 表面包裹了一层炭膜; 涂覆工艺引入的 TiO₂ 基本都分布在材料的外表面, 保证了 TiO₂ 对光的充分利用。

3) 涂覆工艺中, 炭膜不仅作为包裹层固载了 TiO₂ 防止其脱落, 而且保证 TiO₂ 在材料表面的均匀分散以充分利用紫外光, 另外, 还在热处理过程中起到抑制 TiO₂ 晶型转变的作用, XPS 结果表明碳以间隙掺杂的形式进入 TiO₂ 的晶格, 降低其禁带宽度, 提升 TiO₂ 的光催化活性。

4) MNC 的吸附性能使其成为苯酚的富集中心, 其表面的 TiO₂ 在光照情况下产生的强氧化性基团将苯酚催化分解为小分子并进一步矿化为 CO₂ 和 H₂O, 使得材料表面苯酚浓度降低, 形成材料内部孔隙与表面和材料与溶液的浓度差。在浓度差的作用下, 吸附于 MNC 孔隙内部以及溶液中的苯酚不断向材料表面

进行扩散。上述吸附富集-光催化降解-扩散过程循环进行,形成了吸附-催化的协同作用,因此,MNC-TiO₂对于苯酚的总体处理效果并不仅仅是吸附和光催化的简单叠加。

REFERENCES

- [1] 刘仁龙. 纳米TiO₂光催化氧化处理苯酚水溶液的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
LIU Ren-long. Study on photocatalytic degradation of aqueous phenol solution with nano-TiO₂ membrane[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.
- [2] 杨杰, 尤翔宇, 王云燕, 舒余德, 柴立元. 三维电极降解苯酚的新工艺及机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1804-1811.
YANG Jie, YOU Xiang-yu, WANG Yun-yan, SHU Yu-de, CHAI Li-yuan. Novel technology and mechanism of electrochemical degradation of phenol in wastewater with three-dimensional electrode reactor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1804-1811.
- [3] XU J J, CHEN M D, FU D G. Preparation of bismuth oxide/titania composite particles and their photocatalytic activity to degradation of 4-chlorophenol[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 340-345.
- [4] 袁晓卫, 杨骞, 刘琦, 于丽丽, 陈群, 徐正. α -Fe₂O₃空心球的水热法制备及其对苯酚的吸附性能[J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 285-292.
YUAN Xiao-wei, YANG Qian, LIU Qi, YU Li-li, CHEN Qun, XU Zheng. α -Fe₂O₃ hollow spheres: Hydrothermal synthesis and phenol adsorption performance[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(2): 285-292.
- [5] 李丽媛, 江芳, 万海勤, 许昭怡, 郑寿荣. TiO₂纳米薄片的合成及其光催化降解苯酚性能[J]. 无机化学学报, 2011, 27(6): 1041-1046.
LI Li-yuan, JIANG Fang, WAN Hai-qin, XU Zhao-yi, ZHENG Shou-rong. The synthesis of TiO₂ nanosheet and its photocatalytic performance for phenol degradation[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 27(6): 1041-1046.
- [6] LIU C B, CHEN Z G, CHENG X L, WANG Z B, DUAN X T. Preparation and structure analysis of expanded graphite-based composites made by phosphoric acid activation[J]. Journal of Porous Materials, 2010, 17: 425-428.
- [7] 李玉光, PORTER J F, CHAN C K. 焙烧的P-25TiO₂微结构特性和光催化活性[J]. 物理化学学报, 1999, 15(1): 82-86.
LI Yu-guang, PORTER J F, CHAN C K. Microstructure characteristics and photo reactivity of calcined P-25 TiO₂[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(1): 82-86.
- [8] ZHANG L, KOKA R V. A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using XPS and Raman spectroscopy[J]. Materials Chemistry and Physics, 1998, 57(1): 23-32.
- [9] MANIVANNAN A, SEEHRA M S, MAJUMDER S B, KATIYAR R S. Magnetism of Co-doped titania thin films prepared by spray pyrolysis[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(1): 111-113.
- [10] JEONG B S, HEO Y W, NORTON D P, KELLY J G, RAIRIGH R, HEBARD A F, BUDAI J D, PARK Y D. Spatial distribution and electronic state of Co in epitaxial anatase Co_xTi_{1-x}O₂ thin films grown by reactive sputtering[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(14): 2608-2610.
- [11] YOSHITAKE M, THANANAN A, AIZAWAKI T, YOSHIHARA K. Micro-XPS analysis of slide-tested TiN films with/without Cl⁺ implantation[J]. Surface and Interface Analysis, 2002, 34(1): 698-702.
- [12] WANG Y L. Study of the initial stages of TiO₂ growth on Si wafers by XPS[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150(2/3): 257-262.
- [13] ERDEM B, HUNSICKER R A, SIMMONS G W, SUDOL E D, DIMONIE V L, EL-AASSER M S. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation[J]. Langmuir, 2001, 17(9): 2664-2669.
- [14] 刘守新. 活性炭光再生技术与TiO₂-活性炭协同作用机制研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2002.
LIU Shou-xin. Research on photoregeneration of activated carbon and synergy effect of TiO₂-activated carbon[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2002.
- [15] LETTMANN C, HILDENBRAND K, KISCH H, MACYK W, MAIER W F. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(4): 215-227.
- [16] AO C H, LEE S C. Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 44(3): 191-205.
- [17] AO C H, LEE S C. Combination effect of activated carbon with TiO₂ for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 161(2/3): 131-140.

(编辑 李艳红)