

Br-N 共掺杂 TiO₂/磁性炭复合材料的制备及其可见光催化性能

王佳忆, 王学江*, 黄嘉瑜, 王鑫, 宋靖珂, 赵建夫

(同济大学 环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以活性炭(AC)为原材料, 采用铁盐化学沉淀法耦合壳聚糖-戊二醛交联改性技术制备磁性活性炭(MAC)。以 MAC 为载体, 采用溶胶-凝胶法制备不同 Br/Ti 掺杂比的 Br-N 共掺杂 TiO₂/MAC 可见光催化复合材料(Br_x-N-TiO₂/MAC)。通过 XRD、UV-Vis 漫反射、BET 吸附实验、SEM、XPS 表征其结构和化学特征。以水杨酸为模型分子进行光催化降解, 评价不同 Br_x-N-TiO₂/MAC 材料的可见光催化活性。实验结果表明, 相较于 N-TiO₂/MAC 可见光催化剂, Br-N 共掺杂更能促进催化剂对可见光的吸收。Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的降解效果最好, 暗吸附 1 h、光催化 3 h 后, Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的降解率达到 83%, 高浓度水杨酸会对光催化反应产生一定的抑制作用, 该催化材料重复利用三次后仍有 78% 的去除率, 显示了较好的稳定性。

关键词: 磁性活性炭; Br-N 共掺杂; 可见光催化; 复合材料; 水杨酸

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)04-0890-09

Preparation and photocatalytic performance of Br-N codoped TiO₂/magnetic carbon composites

WANG Jiayi, WANG Xuejiang*, HUANG Jiayu, WANG Xin, SONG Jingke, ZHAO Jianfu
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Magnetic activate carbon (MAC) coupled by chitosan-glutaraldehyde crosslinking technique was synthesized by ferric salts chemical precipitation method using activate carbon as raw material. Based on MAC, Br-N codoped TiO₂/magnetic carbon composites (Br_x-N-TiO₂/MAC) were prepared by a facile sol-gel method. The synthesized composites were characterized by XRD, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), N₂ adsorption-desorption test (BET), SEM and XPS. The photocatalytic activity of the composites was evaluated by photocatalytic degradation of salicylic acid under visible light irradiation. Compared with N-TiO₂/MAC, Br_x-N-TiO₂/MAC has a better photocatalytic performance. The degradation effect of Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC to salicylic acid is the best, and the photocatalytic degradation rate of Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC for 3 h can reach up to 83% after 1 h dark absorption. High concentration of salicylic acid can inhibit the photocatalytic reaction rate of Br_x-N-TiO₂/MAC. After reused for three times, the removal rate of Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC to salicylic acid can still reach 78%, which proves the composites have a good chemical stability.

Keywords: magnetic activated carbon; Br-N codoped; visible light photocatalysis; composites; salicylic acid

TiO₂ 光催化技术作为一种新兴的绿色技术在环境保护、抗菌消毒和自净材料等方面具有良好的应用前景。近年来,我国环境问题突出,环境污染

物呈现复杂化和多样化的特点。TiO₂ 光催化因其可以利用光能产生强氧化性基团对污染物进行降解而受到广泛关注。但在实际应用过程中,由于环境

收稿日期: 2016-05-06; 录用日期: 2016-06-18; 网络出版时间: 2016-12-05 16:40

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161205.1640.004.html

基金项目: 国家自然科学基金(21277097; 21377095)

通讯作者: 王学江, 博士, 教授, 研究方向为水污染控制及其资源利用化 E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

引用格式: 王佳忆, 王学江, 黄嘉瑜, 等. Br-N 共掺杂 TiO₂/磁性炭复合材料的制备及其可见光催化性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(4): 890-898.

WANG J Y, WANG X J, HUANG J Y, et al. Preparation and photocatalytic performance of Br-N codoped TiO₂/magnetic carbon composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(4): 890-898 (in Chinese).

因素的影响,传统 TiO₂ 光催化技术受到一些限制,包括:(1)TiO₂ 禁带宽度较大(约为 3.2 eV),只能被波长较短的紫外光激发($\lambda < 387\text{ nm}$),而紫外光在太阳光谱中仅占 5%,使得应用中太阳能利用率低;(2)TiO₂ 粉末粒度小,易团聚,难以回收利用,使得催化剂成本增高且易对环境造成二次污染^[1-4]。因此,如何解决好上述问题是将 TiO₂ 光催化技术推广应用的关键。

对于第一类问题,早期研究学者通过 C、N、S、P、B 等元素离子掺杂以期缩短 TiO₂ 的禁带宽度,提高可见光响应,其中以 N 元素的掺杂效果最佳。随着掺杂元素的拓展,卤族元素在掺杂过程中会因为电荷补偿的作用产生 Ti³⁺,有利于产生电子和空穴的有效分离,从而增强光催化活性^[5-8]。而将 N 掺杂和卤素掺杂进行优势结合也成为改性 TiO₂ 领域最具研究价值的方向之一。针对 TiO₂ 存在易团聚的问题,可以通过负载的方法将 TiO₂ 较为均匀地负载至载体表面。在载体选择方面,比表面积是决定负载效果的重要因素,活性炭具有较大的比表面积和丰富的孔隙结构,是目前最为常用的载体材料之一。考虑到实际应用中回收的便捷性,对载体材料赋磁,制备磁性复合材料已经成为提高回收率的主要手段之一^[9-13]。

水杨酸又名邻羟基苯甲酸,是一种重要的化工原料,广泛应用于医药、化妆品和橡胶工业生产过程,其分子结构中含有苯环,是一种典型的难生化降解的有机污染物质^[14]。徐珍^[15]、王有乐等^[16]曾以水杨酸为目标降解物,分别研究了 TiO₂ 粉体和改性 TiO₂ 薄膜的光催化降解活性。另外,水杨酸相较于罗丹明 B、亚甲基蓝等染料有机物,其本身不存在光敏化作用,能够更真实地体现材料的光催化活性。

本研究基于上述考量,以活性炭作为基底材料,采用铁盐化学沉淀法耦合壳聚糖-戊二醛交联改性法制备了磁性好、高比表面积的磁性活性炭(MAC),在此基础上,采用溶胶凝胶法制备了磁性炭负载型 Br-N 共掺杂改性 TiO₂ 的可见光催化剂 Br_x-N-TiO₂/MAC。通过各种表征手段探讨了其结构和化学性质。并以水杨酸为降解目标,评价不同 Br/Ti 比条件下制备的 Br_x-N-TiO₂/MAC 光催化剂的可见光催化活性。

1 实验材料及方法

1.1 主要实验材料

钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)、尿素(CO(NH₂)₂)为

分析纯,上海化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH)、七水硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O)、六水氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、活性炭、壳聚糖(C₅₆H₁₀₃N₉O₃₉)、冰醋酸(C₂H₄O₂)、戊二醛(C₅H₈O₂)、无水乙醇(C₂H₆O)、溴化钾(KBr)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 磁性活性炭(MAC)的制备

把 9.75 g FeSO₄·7H₂O 和 9.45 g FeCl₃·6H₂O 溶于 250 mL 去离子水中,加入 8.25 g 粉末活性炭,磁力搅拌至混合均匀,逐滴加入 1 mol/L 的 NaOH 溶液至 pH 为 10。将混合液静置 2 h,将 0.825 g 壳聚糖加入 50 mL 0.5 vol% 的冰醋酸溶液,然后加入 2 mL 戊二醛交联反应 10 h^[17]。反应结束后将活性炭过滤、清洗、80℃烘干,在 N₂ 保护下在 550℃活化 2 h,即得壳聚糖-磁性活性炭。

1.2.2 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料制备

在磁力搅拌条件下,将 15 mL 钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti)分散到 40 mL 无水乙醇中,依次加入 6 mL 乙酸和 2 g MAC,搅拌 1 h 混合均匀。再逐滴加入溶有一定量的 KBr(Br/Ti 摩尔比分别为 0.05, 0.20, 0.35 和 0.50)和 2 g 尿素的 5 mL 去离子水溶液,室温陈化 24 h 后,80℃烘干,得到干凝胶。将干凝胶在 N₂ 保护下 550℃焙烧 2 h,制得 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料试样。按上述的步骤,不添加 KBr,制备 N-TiO₂/MAC 作为对照试样。

1.3 催化剂的表征

采用德国 Bruker X'pert Pro 型射线衍射仪(XRD)对样品进行晶型分析,X 光管为铜靶,输出功率 12 kW,用镍片清除 Cu K_β 辐射,波长为 1.54 Å,步进扫描方式,2θ 测量范围:10°~90°;光催化材料吸光性能通过日本岛津 UV-2550 型带积分球紫外-可见分光光度计(UV-Vis-NIR)测定,实验样品采用 BaSO₄ 作为空白,扫描波长为 200~800 nm;样品表面形态使用德国 Philip XL-30 ES-EM 扫描电镜进行分析;样品的表面状态和原子组成通过 PerkinElme XL-30ESEM 型能谱分析仪(XPS)测定;比表面积和孔径采用北京精微高博公司生产的 JW-BK122W 型 BET 自动吸附仪测定;采用北京东方荣盛科技有限公司生产的振动样品磁强计来测定催化剂的磁性性能,极头直径不小于 10 cm,灵敏度不低于 1.0×10⁻⁵ emu,最大磁场不小于 1.8 T,磁矩测量范围不小于 5×10⁻⁶~

10^3 emu 。

1.4 光催化实验

光催化反应在黑色的密闭反应器中进行，光催化反应器正中间放置带紫外滤光片的 Xe 灯(Xe-JY 500, 500 W)，四周等距环绕 12 个有效容积为 50 mL 的石英玻璃试管。整个反应在室温、空气曝气的条件下进行。为了维持反应过程中温度的恒定，并防止水蒸汽蒸发，反应器下方安装了急速风冷装置。空气曝气量为 100 mL/min，以补充溶解氧并促进体系的混合。每个玻璃试管都配置磁力搅拌装置，以维持溶液中催化剂和反应溶液的均匀混合。

以水杨酸(SA)为目标污染物，初始反应浓度 C_0 为 30 mg/L，催化剂投加量为 2.0 g/L，暗吸附 1 h 饱和后开灯，反应 3 h，每 30 min 取样一次，用紫外分光光度计测定滤液在 295 nm 波长处吸光度，通过标准曲线换算后计算得到反应溶液浓度值 C 。根据公式 $\eta = (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$ 计算水杨酸的去除率 η 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料晶型结构

图 1 为 $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ 和 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 的 XRD 图谱。可知， $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ 和 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 样品均呈以锐钛矿晶型为主的混晶结构。 Br-N 共掺杂材料在 2θ 为 25.36° 、 37.85° 、 48.02° 、 54.92° 、 63.08° 处出现的衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO_2 的 (101)、(004)、(200)、(211)、(204) 晶面。当 Br/Ti 比为 0.35 时，金红石在 2θ 为 56.90° 处的衍射峰消失，说明此时 Br 的掺杂浓度抑制了金红

石(220)晶面的形成。樊丽霞等^[18]研究也发现， Br 的掺杂提高了 TiO_2 从锐钛矿相向金红石相转变的温度。胡杰珍等^[8]研究表明，锐钛矿表面的薄层金红石有利于提高电子-空穴的分离效率。随着 Br 掺杂浓度的提高，催化剂表面会吸附有少量 KBr 。另外在试样衍射峰中均检测到 Fe_3O_4 晶体的存在，说明制得的磁性活性炭上负载了一定的 Fe_3O_4 磁性成分。

2.2 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料 UV-Vis 吸光度

图 2 为 $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ 和 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱。可知，相比较单一 N 掺杂，随着 Br 的掺入，复合材料的可见光吸收度逐渐提高，但 Br 的浓度过高不利于材料对可见光的吸收，当 Br/Ti 比达到 0.5 时，可见光吸收发生大幅下降。对比几种催化材料发现 $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 的可见光吸收波长范围更宽，响应强度更大，表明其对可见光的吸收能力最强。这与于洋洋^[19]、樊丽霞^[18]、刘守新^[20]等的研究相一致。他们认为对 TiO_2 进行 N 掺杂后， N 的间隙掺杂使 N 的 2p 态和 O 的 2p 态杂化，减小了带隙，而 Br 的掺杂使 TiO_2 在 240~360 nm 处的吸光性能有所增强。活性炭的强吸光特性使得 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 在可见光区的吸收范围明显提高。

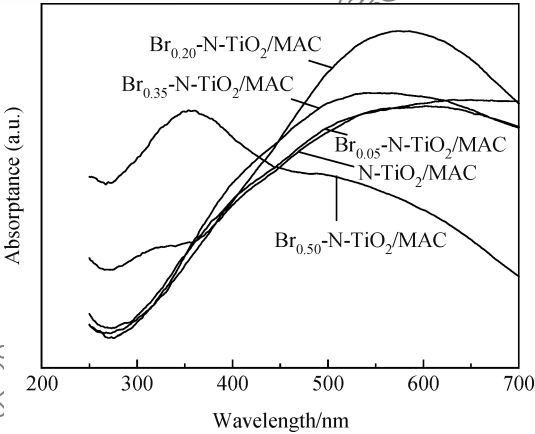


图 2 $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ 和 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料的 UV-Vis 漫反射图谱
Fig. 2 UV-Vis DRS spectra of $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ and $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ composites

2.3 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料比表面积及孔径孔径

图 3 为不同 Br/Ti 摩尔比光催化剂材料的 N_2 吸附/脱附等温曲线，表 1 为其计算所得的比表面积、孔径、总孔容参数。可知，该系列光催化材料的 N_2 吸附/脱附等温曲线的滞后环形状相同，均为 IV

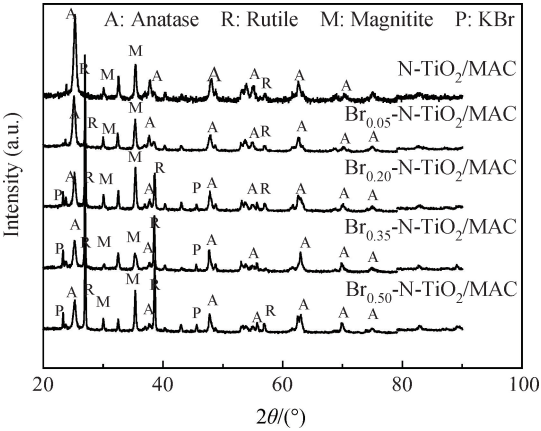


图 1 $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ 和 $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{N-TiO}_2/\text{MAC}$ and $\text{Br}_x\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ composites

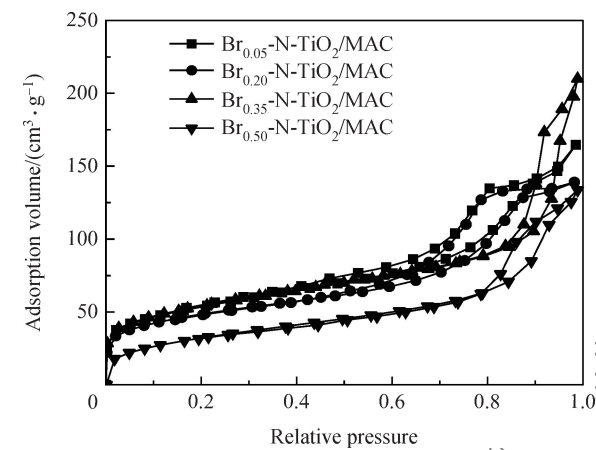


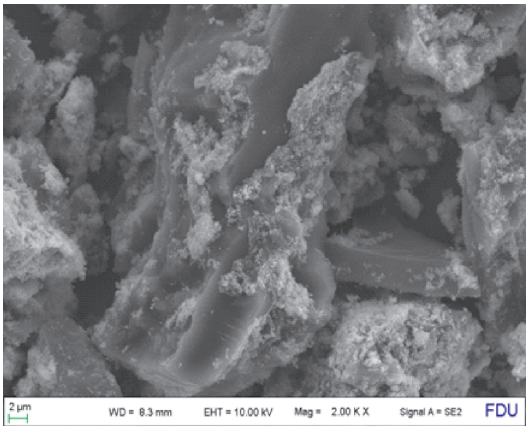
图 3 不同 Br/Ti 摩尔比的 Br-N-TiO₂/MAC 复合材料的 N₂ 吸附/脱附等温线

Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isothermal diagram of Br-N-TiO₂/MAC composites with different Br/Ti doped mole ratios

型吸附/脱附等温线的典型特征。在初始阶段,其 N₂ 吸附量随相对压力 (p/p_0) 的增大而增大,表明材料中存在一定的微孔结构;相对压力在 0.3~0.8 区间,脱附曲线和吸附曲线发生分离,出现明显的 H₂ 型滞后环,表明材料中存在大量的中孔结构,且孔结构是两端都开放的管状毛细孔。当相对压力大于 0.9 时,中孔吸附基本结束,主要为大孔吸附。由表 1 可知,当 Br/Ti 摩尔比为 0.35 时,Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 光催化材料的比表面积达到 188.319 m² · g⁻¹,明显高于其他样品。进一步增加 Br 的掺杂量,会导致材料的比表面积变小,这是因为过多的 Br 掺杂可能会导致材料孔隙堵塞。

2.4 MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料微观形貌

图 4 为 MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料



(a) MAC

表 1 不同 Br/Ti 摩尔比 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料的比表面积及孔参数

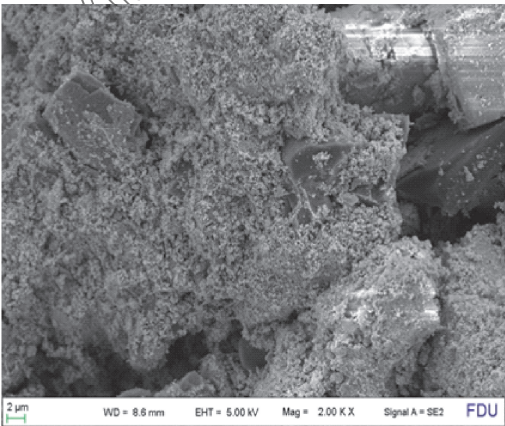
Table 1 BET parameters of Br_x-N-TiO₂/MAC composites with different Br/Ti doped mole ratios

Sample	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore size/nm	Total pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)
Br _{0.05} -N-TiO ₂ /MAC	187.369	5.734	0.255
Br _{0.20} -N-TiO ₂ /MAC	167.874	5.121	0.215
Br _{0.35} -N-TiO ₂ /MAC	188.319	6.897	0.325
Br _{0.50} -N-TiO ₂ /MAC	118.504	6.513	0.207

的 SEM 照片。由图 4(a)可知,MAC 外表凹凸不平,表面分布有铁氧化物磁性颗粒,但呈不均匀分布状态。由于具有亚铁磁性的 Fe₃O₄ 磁性较强,在溶液中分散制样时容易发生团聚现象,因此有部分较大的 Fe₃O₄ 颗粒存在^[21]。磁性颗粒的堆积使得活性炭表面更加粗糙,增加了活性炭材料的比表面积,有利于后续对光催化剂的负载。由图 4(b)可知,Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 材料表面具有较高的负载量,Br_{0.35}-N-TiO₂ 颗粒与磁性颗粒相混合,包覆于活性炭表面,形成蜂窝状的多孔结构,有利于增强光催化剂对污染物的吸附能力,使其与反应组分更多接触,提高可见光催化速率。

2.5 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 元素价态分析

图 5 为 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 的 XPS 光电子能谱图。其中 N 1s 的谱图如图 5(a)所示,可知 N 1s 峰位位于 403.1 eV 和 401.39 eV,分别代表了化学吸附的分子态 NO 和 NO₂ 粒子^[22],以及 N 原子以间隙掺杂的方式进入 TiO₂ 晶格形成的 Ti—N—O 结构^[23]。图 5(b)中 Br 3d 峰位于 69.4 eV,属于 Br



(b) Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC

图 4 MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 可见光催化材料的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of MAC and Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC composites

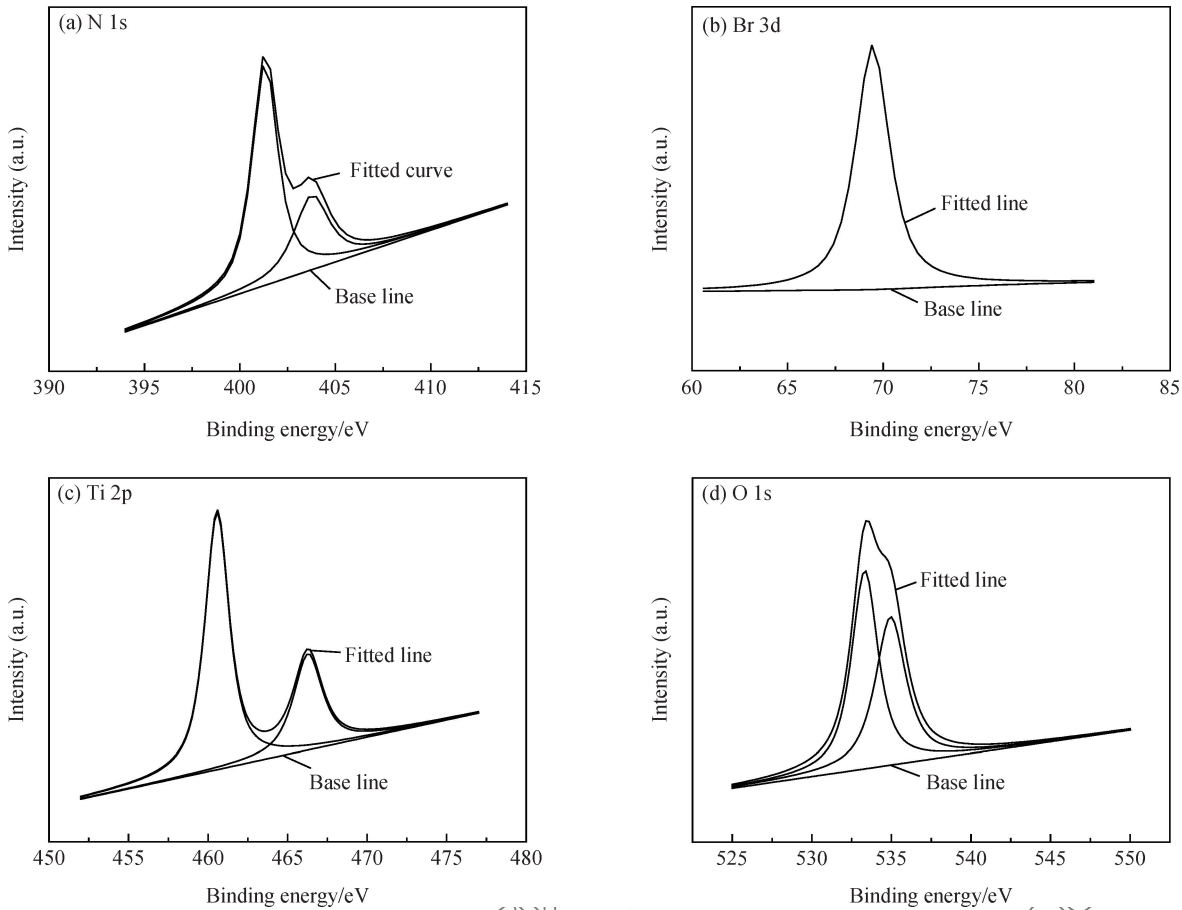


图 5 $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料的 XPS 光电子能谱图
Fig. 5 XPS spectra of $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ composites

3d 5/2 轨道, Br 可能以 -1 价的形式存在。Br 离子进入二氧化钛晶格内部, 起到控制晶型转换, 促进晶体生长的作用。图 5(c) 中在 Ti 2p 3/2 和 Ti 2p 1/2 轨道上的光电子结合能分别为 460.57 eV 和 466.27 eV, 均为 Ti^{4+} [24]。图 5(d) 中 O 1s 峰分别位于 534.95 eV 和 533.33 eV, 分别对应归属为 N—O 和 C—O。表 2 为计算得磁性可见光材料的主要元素原子分数。可知, $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 材料包含 Ti、O、C、Fe、N、Br 等元素, 其中 N 元素含量为

0.62%, Br 元素含量为 0.61%。

2.6 $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料磁性性能

磁滞回线是磁性材料重要的特征, 它反映了矫顽力、剩磁、饱和磁化强度等磁性指标。矫顽力是表示磁性物质磁化后还能保持磁化状态的能力, 是软磁和硬磁材料主要的划分依据, 一般而言软磁材料指矫顽力在 400 A/m (5 Oe) ~ 0.16 A/m (0.002 Oe) 之间的磁性材料, 硬磁材料指矫顽力在 10 kA/m (125 Oe) ~ 1 MA/m (12 kOe) 之间的磁性材料 [25]。剩磁表征的是外磁场减到零时, 磁性材料保留磁化强度的大小。图 6 为 Fe_3O_4 、MAC、N-TiO₂/MAC 和 $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 的磁滞回线, 其对应的磁性能参数如表 3 所示。可知, 单一 Fe_3O_4 和制得的 MAC 矫顽力均较大, 表明其具有一定的抗退磁能力, 均属于硬磁材料范围。负载 TiO₂ 颗粒后, $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 的剩磁较小, 属于弱磁性材料, 可采用强磁场磁选机进行磁选回收。

表 2 N-TiO₂/MAC 和 $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ 复合材料的主要元素原子分数

Table 2 Main elements atomic fraction of N-TiO₂/MAC and $\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}$ composites

Element	N-TiO ₂ /MAC/%	$\text{Br}_{0.35}\text{-N-TiO}_2/\text{MAC}/\%$
N	0.85	0.62
Ti	4.49	3.56
O	26.59	26.41
C	66.19	67.03
Fe	1.87	1.77
Br	—	0.61

表 3 Fe₃O₄、MAC、N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 试样的磁性能参数

Table 3 Magnetic parameters of Fe₃O₄, MAC, N-TiO₂/MAC and Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC samples

Sample	Coercivity <i>H</i> _c /Oe	Residual magnetism <i>M</i> _r /(emu · g ⁻¹)	Specific saturation magnetization <i>M</i> _s /(emu · g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	167.89	8.590 6	37.535
MAC	152.90	6.921 9	33.207
N-TiO ₂ /MAC	143.99	0.988 40	4.642 9
Br _{0.35} -N-TiO ₂ /MAC	178.72	0.738 74	2.994 9

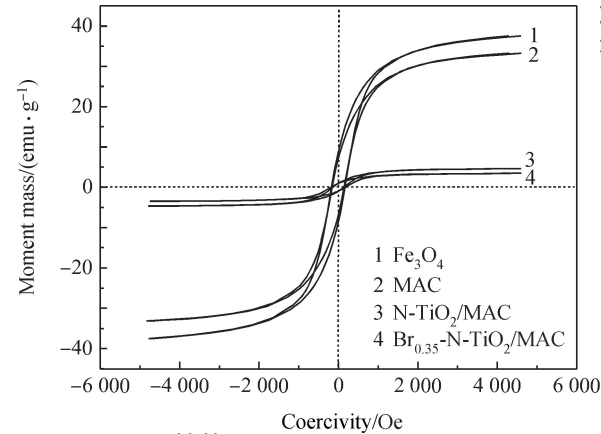


图 6 Fe₃O₄、MAC、N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 试样的磁滞曲线

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops of Fe₃O₄, MAC, N-TiO₂/MAC and Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC samples

2.7 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料可见光催化性能评价

2.7.1 对水杨酸的可见光催化降解

本实验对比了 N-TiO₂/MAC 和 Br_x-N-TiO₂/MAC 可见光催化材料暗吸附和光催化实验,以催化剂对水杨酸的去除效果作为催化剂活性的评价指标。图 7(a)和 7(b)分别为光催化剂作用下水杨酸浓度随时间的变化情况和 Langmuir-Hinshelwood(L-H)一级动力学拟合分析。由图 7(a)可知,光催化剂在无光照情况下对水杨酸均有较好的吸附,其中 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的吸附率约 50%,这也与之前的 BET 分析相符。开灯后,水杨酸的浓度随时间的增加而减小,其中 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的去除效果最好,光照 3 h 后的去除率达到 83%,这与它较高的比表面积和优异的可见光吸收有关。为了更好地理解水杨酸降解的反应动力学,根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程,以 $-\ln(C_0/C)$ 对时间 t 作图,如图 7(b)所示。可知,不同 Br/Ti 摩尔比的光催化剂对水杨酸降解反应均遵循一级动力学模型。其相关拟

合参数见表 4,其中 k 为一级反应速率常数, R^2 为相关系数。可以看到所有材料的一级反应动力学模型具有较好的相关系数($R^2 > 0.97$),其中 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 的催化降解反应速率常数最大,为 0.006 33 min⁻¹,为单一 N 掺杂光催化剂速率的 3 倍,可见 Br-N 共掺杂有利于促进可见光催化活性,且在 Br/Ti 摩尔比为 0.35 时可见光催化活性最好。

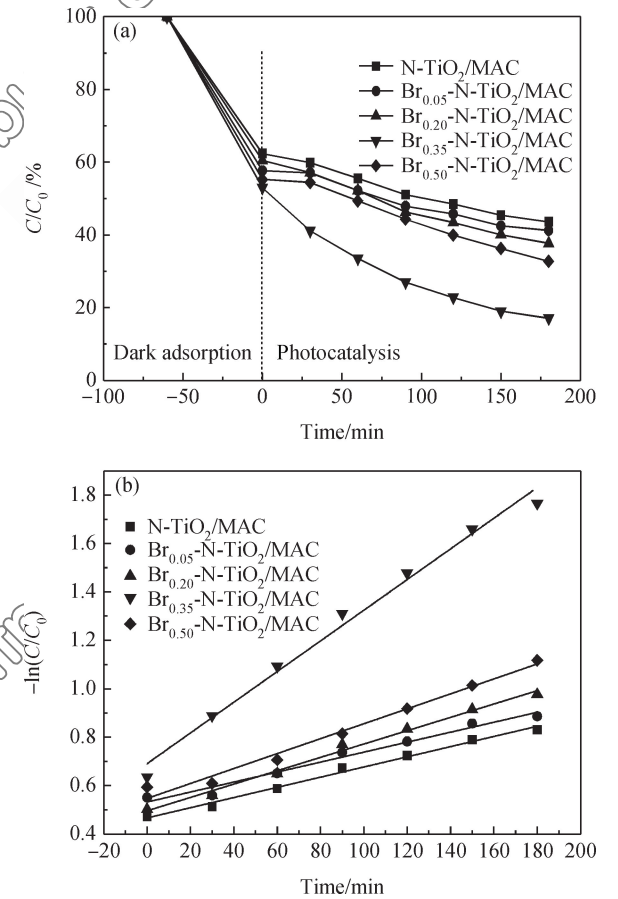


图 7 N-TiO₂/MAC 和 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料对水杨酸的降解动力学曲线(a)和 L-H 动力学方程拟合曲线(b)

Fig. 7 Degradation kinetics curves (a) and L-H kinetics equation fitting curves (b) of N-TiO₂/MAC and Br_x-N-TiO₂/MAC composites to salicylic acid

表 4 N-TiO₂/MAC 和 Br_x-N-TiO₂/MAC 复合材料
反应速率常数 *k* 和相关系数 *R*²

Table 4 Reaction rate constant <i>k</i> and correlation coefficient <i>R</i> ² of N-TiO ₂ /MAC and Br _x -N-TiO ₂ /MAC composites		
Photocatalyst	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>R</i> ²
N-TiO ₂ /MAC	0.002 10	0.990
Br _{0.05} -N-TiO ₂ /MAC	0.002 06	0.974
Br _{0.20} -N-TiO ₂ /MAC	0.002 76	0.990
Br _{0.35} -N-TiO ₂ /MAC	0.006 33	0.987
Br _{0.50} -N-TiO ₂ /MAC	0.003 08	0.980

2.7.2 初始浓度对光催化降解水杨酸的影响

Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 磁性光催化材料对 30 mg/L、50 mg/L 和 70 mg/L 三种不同初始浓度水杨酸的降解效果随时间变化情况和动力学拟合曲线如图 8 所示。由图 8(a) 可知, 当水杨酸初始浓度为 30 mg/L 时, 材料在光催化反应 3 h 后对水杨酸总去除率最大。随着水杨酸初始浓度的增大, 材料对水杨酸的去除率逐渐下降。当水杨酸初始浓度达到 70 mg/L 时, Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的 3 h 去除为 83%。这是因为光催化材料的可吸附底物的活性位数是有限的, 水杨酸浓度的增加会使产生羟基自由基·OH 的活性点位减少, 降低了水杨酸分子与自由基反应的几率。另一方面, 高浓度的水杨酸会导致更多的水杨酸分子吸附在材料表面, 一定程度上阻碍了可见光的射入, 进而阻碍了光照对材料表面的活性位点激发, 降低水杨酸的降解率。光催化降解有机污染物的过程中也会产生较高浓度的中间产物, 这些高浓度的中间产物在材料表面的吸附会影响水杨酸的吸附从而影响去除效果。为了进一步分析 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 在不同初始浓度条件下, 对水杨酸降解效果的差异, 根据 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程进行拟合, 其拟合曲线如图 8(b) 所示, 相关拟合参数如表 5 所示。结合图表, 发现不同水杨酸初始浓度条件下, 材料对其降解反应均符合一级动力学方程。同时, 随着水杨酸的初始浓度的提高, 材料的反应速率常数 *k* 呈现下降趋势。

2.7.3 重复利用性能

N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料对水杨酸的三次重复利用情况如图 9 所示, 在第一次可见光催化降解中, N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-

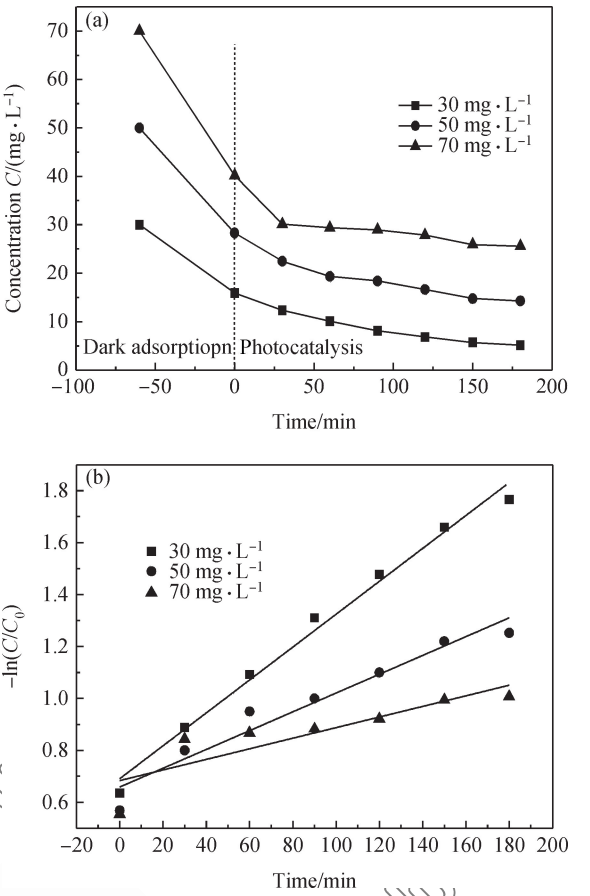


图 8 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料降解不同初始浓度水杨酸的动力学曲线(a)和 L-H 动力学方程拟合曲线(b)
Fig. 8 Degradation kinetics curves (a) and L-H kinetics equation fitting curves (b) of Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC composites to salicylic acid with different initial concentrations

表 5 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料降解不同初始浓度水杨酸的反应速率常数 *k* 和相关系数 *R*²

Table 5 Reaction rate constant <i>k</i> and correlation coefficient <i>R</i> ² of the degradation of Br _{0.35} -N-TiO ₂ /MAC composites to salicylic acid with different initial concentrations		
Concentration/(mg · L ⁻¹)	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>R</i> ²
30	0.006 33	0.987
50	0.003 62	0.936
70	0.002 64	0.716

TiO₂/MAC 对水杨酸的降解率分别 56% 和 83%。随着材料重复利用次数的增加, 材料对水杨酸的降解率稍有降低。重复利用三次后, N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的降解率分别维持在 53% 和 78%, 下降率均保持在 5% 以内。表明材料具有良好的重复利用性能。

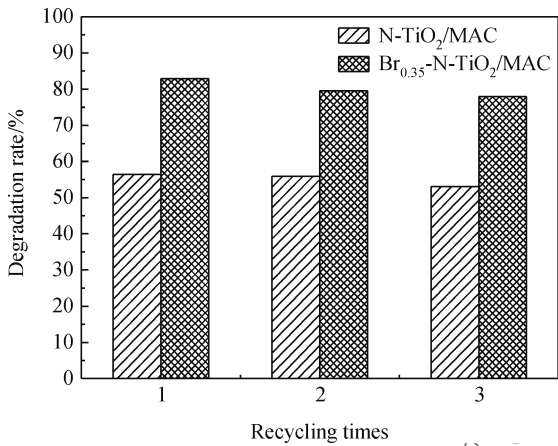


图9 N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 复合材料降解水杨酸的重复利用情况

Fig.9 Degradation rate of recycled N-TiO₂/

MAC and Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC composites to salicylic acid

3 结 论

(1) 以活性炭为原料, 采用铁盐化学沉淀耦合壳聚糖-戊二醛交联法制得磁性活性炭, 进而通过溶胶-凝胶法合成不同摩尔比的 Br-N 共掺杂 TiO₂/MAC 复合材料(Br_x-N-TiO₂/MAC)磁性光催化剂。磁性光催化剂是以锐钛矿为主的混晶结构, 当 Br/Ti 摩尔比为 0.35 时, Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 相对于 N-TiO₂/MAC 具有更好的可见光吸收。

(2) 以水杨酸的光催化降解评价光催化活性发现, Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的去除效果最好, 光照 3 h 后的去除率达到 83%, 其可见光催化反应速率为 0.00633 min⁻¹, 为单一 N 掺杂磁性光催化剂的 3 倍。

(3) 对不同初始浓度水杨酸的光催化降解进行比较发现, 其光催化降解反应复合 L-H 一级动力学方程, 高浓度水杨酸会对光催化产生一定的抑制作用; 重复利用 3 次后, N-TiO₂/MAC 和 Br_{0.35}-N-TiO₂/MAC 对水杨酸的降解率分别维持在 53% 和 78%, 下降率均保持在 5% 以内。实验表明合成的可见光催化复合材料具有较高的稳定性和重复利用性。

参考文献:

[1] 谢英娜, 安胜利, 袁春华, 等. La³⁺-Pr³⁺ 共掺杂纳米 TiO₂ 粉体的光催化性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(6): 97-101.
XIE Y N, AN S L, YUAN C H, et al. Influence of La³⁺ and Pr³⁺ co-doped on photocatalytic properties of TiO₂ nano-particles[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 97-101 (in Chinese).

[2] 夏勇, 王海燕, 沈翔. 氮掺杂 TiO₂ 可见光光催化剂的制备及性能[J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 3073-3078.
XIA Y, WANG H Y, SHENG X. Preparation and performance of nitrogen-doped photocatalyst with visible light response[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 3073-3078 (in Chinese).
[3] 王振华, 主沉浮, 蔡元兴, 等. 掺杂改性纳米 TiO₂ 光催化剂的作用机理及改性途径[J]. 材料导报, 2006, 20(F11): 61-64.
WANG Z H, ZHU C F, CAI Y X, et al. Research progress in mechanism and preparation of doped modification of nanometer titanium dioxide [J]. Materials Review, 2006, 20 (F11): 61-64 (in Chinese).
[4] THEVENET F, GUA O, HERRMANN J M, et al. Photoeatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61(1-2): 58-68.
[5] 尹诗衡, 雷淑梅, 匡同春. 非金属掺杂改性二氧化钛光催化剂研究进展[J]. 广东化工, 2007, 34(5): 37-40.
YIN S H, LEI S M, KUANG T C. Research developments of non-metal doped TiO₂ photocatalyst [J]. Guangdong Chemical Industry, 2007, 34(5): 37-40 (in Chinese).
[6] 朱遂一, 霍明昕, 于琪, 等. 氟掺杂纳米二氧化钛制备及其光催化性能研究进展[J]. 材料导报, 2010, 28(6): 112-115.
ZHU S Y, HUO M X, XU Q, et al. Preparation and photocatalytic properties of nanometer titanium loaded with fluorine: A review[J]. Science & Technology Review, 2010, 28 (6): 112-115 (in Chinese).
[7] 李小红, 郑旭熙, 殷钟意, 等. 氟掺杂提高纳米二氧化钛光催化活性的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(3): 280-286.
LI X H, ZHENG X X, YIN Z Y, et al. Progress in research on improving photocatalytic activity of nanoscale titanium dioxide by doping fluorine[J]. Chemical Research and Application, 2013, 25(3): 280-286 (in Chinese).
[8] 胡杰珍, 邓培昌. 卤族元素掺杂改性 TiO₂ 光催化剂研究进展[J]. 钛工业发展, 2010, 27(3): 8-12.
HU J Z, DENG P C. Progress in research on TiO₂ photo-catalyst by doping halogen element[J]. Titanium, 2010, 27(3): 8-12 (in Chinese).
[9] 姚志强, 李惠娟, 周徐胜, 等. TiO₂/蒙脱土复合材料的制备及光催化降解苯酚性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1581-1589.
YAO Z Q, LI H J, ZHOU X S, et al. The preparation and the performance of photocatalytic degradation for phenol of TiO₂/montmorillonite composite material[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(6): 1581-1589 (in Chinese).
[10] 王伟, 王吟, 王学江, 等. TiO₂ 光催化剂掺杂及负载改性研究进展[J]. 水处理技术, 2013, 39(3): 1-5.
WANG W, WANG Y, WANG X J, et al. Progress in research on TiO₂ photocatalyst by doping modification and im-

- mobilization[J]. *Technology of Water Treatment*, 2013, 39(3): 1-5 (in Chinese).
- [11] 宋绵新, 周天亮, 王峰. TiO_2 光催化剂改性掺杂与负载技术研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(8): 16-20.
SONG M X, ZHOU T L, WANG F. Recent advances in immobilization and doped of TiO_2 photocatalyst[J]. *Materials Review*, 2006, 20(8): 16-20 (in Chinese).
- [12] 张高生, 曲久辉, 刘会娟, 等. 活性炭/铁氧化物磁性复合吸附材料的制备及去除水中酸性橙 II 的研究[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(11): 1763-1768.
ZHANG G S, QU J H, LIU H J, et al. Magnetic adsorbents: Activated carbon /iron oxide composites for AO7 removal from aqueous system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11): 1763-1768 (in Chinese).
- [13] 付乌有, 杨海滨, 刘冰冰, 等. 锐钛矿型 $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(3): 136-140.
FU W Y, YANG H B, LIU B B, et al. Preparation and photocatalytic property of anatase $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ core-shell structure nanoparticles[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 136-140 (in Chinese).
- [14] 王刚. 水杨酸在水溶液中的光化学降解研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2012.
WANG G. Study on the photodegradation salicylic acid in water[D]. Xinxiang: He'nan Normal University, 2012 (in Chinese).
- [15] 徐玲, 徐立红, 李燕. TiO_2 纳米粉体的制备及光催化降解水杨酸的研究[J]. *安徽建筑工业学院学报*, 2005, 13(1): 93-96.
XU L, XU L H, LI Y. Preparation of TiO_2 nanometer powder and photocatalytic degradation of salicylic acid[J]. *Journal of Anhui Institute of Architecture & Industry*, 2005, 13(1): 93-96 (in Chinese).
- [16] 王有乐, 王玉双, 杨艳丽. 改性 TiO_2 薄膜对水杨酸光催化降解的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2007, 33(4): 67-70.
WANG Y L, WANG Y S, YANG Y L. Influence of modified TiO_2 film on photocatalytic degradation of salicylic acid[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2007, 33(4): 67-70 (in Chinese).
- [17] 安小宁, 苏致兴. 高磁性壳聚糖微粒的制备与应用[J]. *兰州大学学报: 自然科学版*, 2001, 37(2): 100-104.
AN X N, SU Z X. Preparation and application of high magnetic chitosan particles[J]. *Journal of Lanzhou University*, 2001, 37(2): 100-104 (in Chinese).
- [18] 樊丽霞, 邓培昌, 王海增, 等. 溴掺杂 TiO_2 光催化剂的制备与性能研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(2): 417-421.
FAN L X, DENG P C, WANG H Z, et al. Preparation and photocatalytic performance of bromine-doped TiO_2 photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(2): 417-421 (in Chinese).
- [19] 于洋, 于美燕, 张玥, 等. 氮掺杂二氧化钛粉体的制备及掺杂机理研究[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(8): 1657-1662.
YU Y, YU M Y, ZHANG Y, et al. Preparation and mechanism of N-doped TiO_2 powders[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(8): 1657-1662 (in Chinese).
- [20] 刘守新, 陈曦. TiO_2 /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.
LIU S X, CHEN X. Sol-Gel preparation and characterization of activated carbon supported TiO_2 photocatalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(1): 19-24 (in Chinese).
- [21] 刘宇, 周辉, 于鹏, 等. 磁性炭基吸附剂的制备及其吸附与再生性能研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(1): 48-51.
LIU Y, ZHOU H, YU P, et al. Study on the preparation of magnetic carbon-based adsorbent and its adsorption and regeneration capabilities[J]. *Industry Water Treatment*, 2015, 35(1): 48-51 (in Chinese).
- [22] LIU G, YANG H G, WANG X W, et al. Visible light responsive nitrogen doped anatase TiO_2 sheets with dominant {001}18 facets derived from TiN [J]. *American Chemical Society*, 2009, 131(36): 12868-12869.
- [23] FANG J, WANG F, QIAN K, et al. Bifunctional N-doped mesoporous TiO_2 photocatalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(46): 18150-18156.
- [24] 陈恒, 龙明策, 徐俊, 等. 可见光响应的氮掺杂 TiO_2 的制备、表征及其光催化活性[J]. *催化学报*, 2006, 27(10): 890-895.
CHEN H, LONG M C, XU J, et al. Preparation characterization and photocatalytic activity of visible light driven chlorine-doped TiO_2 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(10): 890-895 (in Chinese).
- [25] WU M C, LEE P H, LEE D L. Enhanced photocatalytic activity of palladium decorated TiO_2 nanofibers containing anatase-rutile mixed phase[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(13): 4558-4566.