第41卷 第7期 太 阳 能 学 报 Vol. 41, No. 7
2020年7月 ACTA ENERGIAE SOLARIS SINICA Jul., 2020

文章编号:0254-0096(2020)07-0017-09

介孔生物质基活性炭负载TiO_2的光催化降解动力学研究

李彦涵，梁淑芬，刘孟浩，张争艳，蒋恩臣，简秀梅

（华南农业大学材料与能源学院，广州 510640）

摘 要：采用介孔生物质基活性炭作为载体负载TiO_2，研究载体比表面积、不同煅烧温度、不同负载比例下的载体负载TiO_2光催化剂对光催化降解水体有机污染物亚甲基蓝的影响，通过比表面积测试法（BET）、扫描电子显微镜（SEM）和X射线衍射（XRD）分析手段对其表面形貌和晶体结构进行表征。结果表明，载体的比表面积和孔隙结构与光催化反应效果呈正向影响关系，当活性炭与TiO_2质量比为1.3∶1，煅烧温度为500 ℃时的样品（记为1.3AC4@1TiO_2-500）比表面积为460.10 m^2/g，对亚甲基蓝溶液的光催化降解量可达到24.06 mg/g。光催化剂煅烧温度与TiO_2锐钛晶型的完善程度和晶粒尺寸呈正向影响关系，因而提高煅烧温度可增强光催化反应效果，当活性炭与TiO_2质量比为1.3∶1，煅烧温度为700 ℃时的样品（记为1.3AC4@1TiO_2-700）对亚甲基蓝溶液的光催化降解量可达到26.72 mg/g。活性炭负载比例与光催化反应效果呈正向影响关系，活性炭负载比例的增加可促进TiO_2光生载流子的分离，增强光电流响应强度，从而提高光催化活性。拟合结果表明，采用介孔生物质基活性炭负载TiO_2对亚甲基蓝的光催化反应可用伪一级动力学方程较好表示。

关键词：光催化；TiO_2；有机污染物；介孔材料；生物质；活性炭

中图分类号：TQ426 **文献标志码**：A

0 引 言

光催化工艺可用于有机污染物的去除，具有反应条件温和、净化效果彻底的特点[1]。TiO_2是光催化中常用的催化剂，具有优良的光催化活性、耐光腐蚀性、稳定性、对环境友好等优点[2-4]。为解决全球性环境污染问题，以TiO_2光催化剂为重点的光催化技术研究成为环境修复领域的热点之一[5]。TiO_2光催化剂颗粒过细，易于失活、凝聚及悬浮，回收和重复利用困难，因而需要利用负载物提高其催化性能。陈顺生等[6]研究表明，TiO_2通过与其他材料复合可拓宽其光谱响应范围，实现光催化利用并有效分离光生电子与空穴对，提高其量子分离效率；另一方面，TiO_2通过与不同材料的复合，利用复合基元自身的优点可产生协同效应，实现共催化，提升其催化效率。以污水处理为例，TiO_2本身对有机物的吸附能力较弱，若采用吸附性载体负载TiO_2则可显著提高TiO_2的光催化效率。张楠等[7-8]研究表明因石墨烯具有优越的导电性、较高的比表面积及稳定的化学性，故其作为载体可提升TiO_2光催化剂电子-空穴分离和光生电荷载流子的分离，这是光催化反应的关键步骤。故可用活性炭这一与其具有相似特性且性价比更为合适的碳材料作为半导体光催化剂载体。

生物质基活性炭是以农林废弃物为原料，通过热化学技术制备而成的，因其吸附性能优异，能增加催化剂与底物的接触机率，增大降解速率，从而提高复合材料的光催化效率，具有作为光催化剂载体的潜能[9]。使用生物质基活性炭作为载体一方面减少了对不可再生资源的消耗，另一方面可充分利用农林废弃资源。研究表明，生物质基活性炭比表面积、孔隙结构等参数均会影响光催化剂的催化降解性能。但目前研究调控生物质基活性炭载体的比表面积、催化剂的煅烧温度与活性炭负载比例对光催化效果影响的文献较少。本文通过优化载体比表面积、催化剂煅烧温度以及活性炭负载比例的制备参数，利用比表面积测试法（BET）、扫描电子显

收稿日期：2019-01-14

基金项目：国家自然科学基金（21606093；51576071）；2017校级质量工程项目-能源与环境系统工程专业主干课程群教学团队（K17263）

通信作者：简秀梅（1977—），女，博士、讲师，主要从事环境材料功能性应用方面的研究。silkcotton@scau.edu.cn

微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)等分析手段,研究光催化降解动力学,揭示其组成、形貌、孔隙结构的内在关系、协同效应和降解机理,以此制备出性能优异的活性炭负载光催化材料。

1 材料与方法

1.1 光催化剂材料制备

1.1.1 生物质基活性炭制备

生物质基活性炭以油茶壳与竹子作为原料,炭化温度500 ℃,保温时间1 h,再升温至800 ℃进行30 min的物理活化,通过控制活化过程的水蒸气流量,可获得不同比表面积和孔径结构的活性炭载体,全程以N_2作为载气。

制备后的活性炭采用2种不同的预处理方式:A类:对活性炭进行扩孔,从而扩大其比表面积;B类:采用液相氧化法,去除活性炭中的灰分,引入含氧官能团。

1.1.2 光催化剂制备

光催化剂前驱体利用溶胶-凝胶法来制备,即在室温下将12 mL的钛酸四丁酯(含有TiO_2 2.72 g)边搅拌边缓慢滴加到30 mL无水乙醇和2 mL乙酸的混合液中,得到均匀透明的溶液A。将2.5 mL乙酸边搅拌边加入到2 mL去离子水和30 mL无水乙醇的混合液中,得到溶液B。称取3.5 g活性炭加入到溶液A中并充分搅拌30 min(活性炭与TiO_2质量比为1.3∶1),得到浑浊液C。在搅拌下,将溶液B缓慢滴加到浑浊液C中,并继续搅拌2 h。该试验的活性炭载体的粒径均为200目。负载膜的制备是将所得到的凝胶放在通风处自然干燥48 h,然后放入65 ℃烘箱干燥24 h,最后将干燥后的产物放入石英管中,升温至所需煅烧温度,全程以N_2作为载气。

为探究不同活性炭负载比例对TiO_2光催化剂性能的影响,设定活性炭与TiO_2质量比分别为0.3∶1、0.6∶1、1.2∶1。溶液A、溶液B、浑浊液C的制备与上述制备方法一致,仅改变活性炭负载用量,分别称取0.81、1.62和3.24 g活性炭用于制备光催化剂的前驱体。不同光催化剂样品的制备方法如表1所示。

表1 实验样品的制备方法

Table 1 Preparation method of experimental samples

样品名称	原料	预处理	煅烧温度/℃	影响因素
1.3AC1@1TiO_2-500	茶壳	—	500	表面结构
1.3AC2@1TiO_2-500	茶壳	—	500	表面结构
1.3AC3@1TiO_2-500	茶壳	A类	500	表面结构
1.3AC4@1TiO_2-500	竹子	B类	500	煅烧温度
1.3AC4@1TiO_2-400	竹子	B类	400	煅烧温度
1.3AC4@1TiO_2-600	竹子	B类	600	煅烧温度
1.3AC4@1TiO_2-700	竹子	B类	700	煅烧温度
0.3AC4@1TiO_2-700	竹子	B类	700	负载比例
0.6AC4@1TiO_2-700	竹子	B类	700	负载比例
1.2AC4@1TiO_2-700	竹子	B类	700	负载比例

注:"—"代表无此过程;AC代表活性炭,AC1~AC4代表不同比表面积的生物质活性炭。

1.2 光催化效果测试

采用OHSP-350 UV紫外光谱分析仪测定试验所用紫外灯辐照度,测得其值为2.56 mW/m^2。参与光催化反应的生物质基活性炭负载TiO_2光催化剂用量均为1 g/L,亚甲基蓝溶液质量浓度为100 mg/L。

活性炭负载TiO_2对水体有机物光催化降解分为2个阶段:1)暗反应阶段时活性炭吸附亚甲基蓝;2)光反应阶段时光催化剂降解亚甲基蓝。亚甲基蓝溶液的吸附量(降解量)随时间t变化的计算公式如式(1)所示[10]。

$$q_t=\frac{C_0-C_t}{m_s} \tag{1}$$

式中,q_t——光催化剂对亚甲基蓝的吸附量(降解量),mg/g;C_0——亚甲基蓝溶液的初始浓度值,mg/L;C_t——反应至t时亚甲基蓝溶液的平衡浓度,mg/L;m_s——单位溶液中催化剂的用量,g/L。

1.3 材料表征

采用GEMINI Ⅶ 2390型比表面及孔隙分析仪进行活性炭比表面积及孔径分布表征;以99.99%高纯氮作为吸附介质,77.3 K下测定N_2吸附-脱附等温线;以BET方法与BJH理论来计算样品的比表面积,介孔容积和孔径分布。采用XD-2X/M4600型X射线衍射仪对样品相进行分析,采用Cu K_α靶,管电压为36 kV,管电流为30 mA,使用连续扫描方式,采样步宽0.02°,步速设定为10°/min(2θ),扫描范围2θ=5°~80°,狭缝1 mm,对应衍射峰结果由晶面参数确定。采用EVO18型扫描式电子显微镜于高真空条件下对样品微观形貌及孔隙特征进行观察。采用RF-5301PC型荧光光度计对样品光生载流子分离程度进行分析,扫描范围设定为300~600 nm,激发波长为250 nm。采用CHI650E型电化学工作站通过对样品进行光电流响应强度来分析其光电化学性能。本实验中光电化学池由有机玻璃制成。三

电极为:样品为工作电极,铂为对电极,氯化银为参比电极。工作电极光照面积为 1.5 cm^2,电解质溶液采用 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4溶液。

2　结果与分析

2.1　光催化剂载体表征

2.1.1　比表面积及孔隙结构分析

活性炭的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布如图 1、图 2 所示。由图 1 可知,整个压力范围内吸附-脱附等温线可归为为 I 型等温线(根据 IUPAC 分类),在相对压力低于 0.05 的区域,气体吸附量存在有一个快速增长,这是由于发生了微孔填充过程。随后在相对压力为 0.05~0.85 的区域内,气体吸附量已接近饱和,表明微孔已充满,无进一步的吸附发生。在相对压力大于 0.85 的区域(到达饱和压力),由于出现吸附质凝聚,曲线有所上升,由此表明 4 种活性炭样品的孔隙结构主要为大量介孔(根据 IUPAC 定义,孔径介于 2~50 nm 之间的称为介孔)和少许微孔[11]。由图 2 可知,活性炭样品 AC1、AC2、AC3 和 AC4 的孔径集中在 2~4 nm,表明样品均含大量介孔。不同活性炭材料的孔结构参数如表 3 所示。4 种样品其比表面积由大到小依次排列为:AC4>AC3>AC1>AC2。

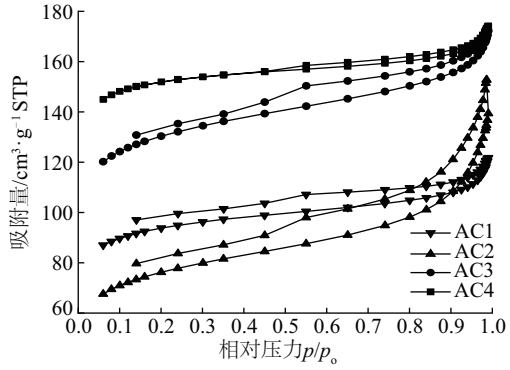


图1　氮气吸附-脱附等温线

Fig. 1　Nitrogen adsorption-desorption isotherm

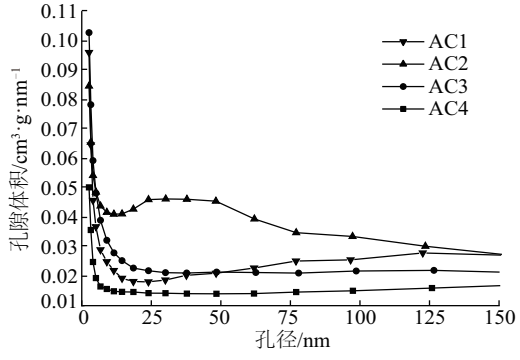


图2　孔径分布曲线

Fig. 2　Pore size distribution curve

表3　样品的孔结构参数

Table 3　Pore structure parameters of samples

样品	S_{BET}/$m^2·g^{-1}$	V_{tot}/$cm^2·g^{-1}$	W_{BET}/nm
AC1	289.40	0.18	2.52
AC2	241.88	0.21	3.42
AC3	404.20	0.26	2.57
AC4	460.10	0.26	2.30

2.1.2　XRD 分析

不同煅烧温度处理的活性炭负载光催化材料的 XRD 结果如图 3 所示。采用 Jade5.0 X 射线分析软件结合标准 PDF 卡片库,以确定 TiO_2在各状态下的相组成和晶体结构参数的变化情况。4 个样品均出现明显的锐钛矿相特征峰,且随着煅烧温度的升高,锐钛型 TiO_2的(101)、(004)和(200)晶面都出现明显且尖锐的峰型;煅烧温度从 400 ℃升高到 700 ℃时,锐钛型 TiO_2的(105)、(211)和(220)晶面也逐渐显现出来,且锐钛矿峰型随煅烧温度的升高变得更为尖锐,晶粒尺寸也随煅烧温度的升高而增大,锐钛矿相峰强度亦随之逐渐增大,这与黄绵峰等[12]研究结果一致。

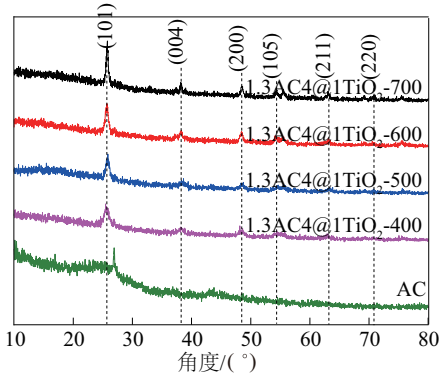
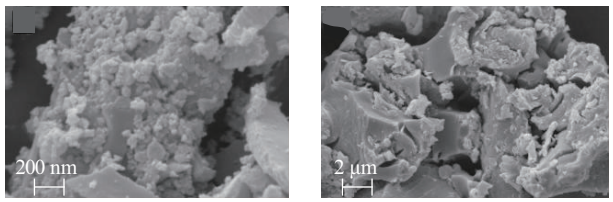


图3　样品的XRD图谱

Fig. 3　XRD patterns of samples

2.1.3　SEM 分析

未进行负载的竹炭(200 目)和负载 TiO_2后 500 ℃煅烧的竹炭(200 目)的扫描电镜图如图 4 所示。负载 TiO_2煅烧后的样品表面更为光滑,是由于煅烧使负载于竹炭表面的 TiO_2发生晶化,竹炭的介孔基本被 TiO_2填充。负载 TiO_2煅烧后的样品颗粒物明显变大,是由于负载过程采用溶胶-凝胶法使 TiO_2生成团聚并附着于竹炭表面而造成的[13]。



a. 未负载 b. 负载TiO_2,500 ℃煅烧

图4 样品扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of samples

2.1.4 荧光光谱分析

不同活性炭负载比例的TiO_2光催化材料的荧光发射光谱如图5所示。不同活性炭负载比例样品的荧光发射光谱互不相同,说明不同活性炭负载比例对TiO_2光催化活性有明显影响。Araminiya等[14]研究表明,荧光强度的降低可有效抑制光生载流子的复合,从而使光生载流子的分离得到提高。

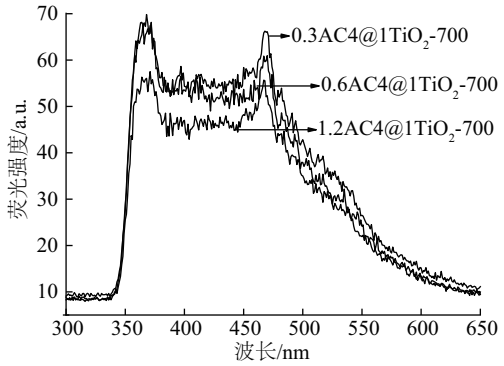


图5 样品的荧光发射光谱

Fig. 5 PL spectra of samples

由图5可知,3个不同活性炭负载比例的样品的荧光强度大小为:0.3AC4@1TiO_2-700>0.6AC4@1TiO_2-700>1.2AC4@1TiO_2-700,因此光生载流子分离程度排列为:1.2AC4@1TiO_2-700>0.6AC4@1TiO_2-700>0.3AC4@1TiO_2-700。活性炭负载比例的提高促进了TiO_2光生电子与空穴的进一步分离,从而抑制了TiO_2氧空位能级的光生电子与价带光生空穴的复合,提高光生载流子分离程度,从而提高TiO_2的光催化活性。

2.1.5 光电化学测试

不同活性炭负载比例的TiO_2光催化材料的光电流响应曲线如图6所示。由于样品0.3AC4@1TiO_2-700所产生的光电流过小,故未示于图6中。由图6可知,3个不同活性炭负载比例样品的光电流响应强度大小排列为:1.2AC4@1TiO_2-700>0.6AC4@1TiO_2-700≫0.3AC4@1TiO_2-700。在PLS-SXE300/300UV型氙灯照射下,随着活性炭负载比例的提高,样品光电流响应强度明显增强。活性炭材料的负载可有效促进电子和空穴的分离,提高TiO_2半导体催化剂对紫外光的利用率,从而提升其催化活性。

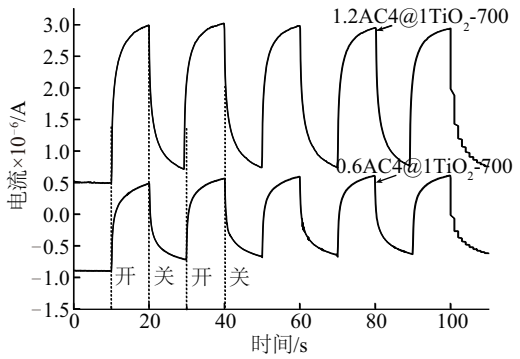


图6 样品的瞬态光电流响应曲线图

Fig. 6 Photocurrent curves of samples

2.2 不同比表面结构活性炭载体对光催化效果及动力学分析

不同比表面积的介孔活性炭载体对光催化反应的影响结果及伪一级动力学拟合曲线如图7与图8所示,

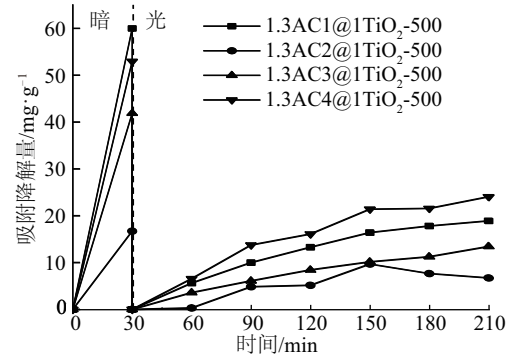


图7 不同比表面积样品光催化的影响结果

Fig. 7 Effect of photocatalysis of samples with different specific surface areas

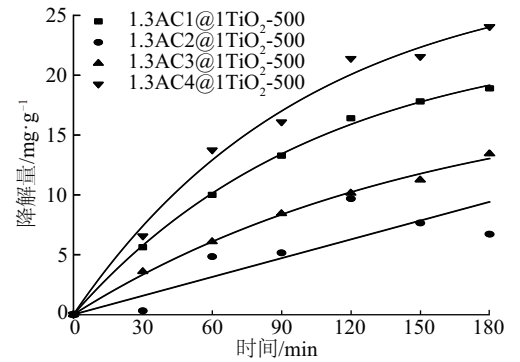


图8 不同比表面积样品的伪一级动力学拟合曲线

Fig. 8 Pseudo first-order kinetic fitting curve of samples with different specific surface areas

光催化反应效果排列为：1.3AC4@1TiO_2-500>1.3AC1@1TiO_2-500>1.3AC3@1TiO_2-500>1.3AC2@1TiO_2-500。不同比表面积活性炭负载物的催化剂的反应活性与其比表面积有正向关系，比表面积大则活性相对较高，反之则低[15]。暗反应阶段，比表面积越大则有利于介孔活性炭将更多的亚甲基蓝分子聚集在其表面上，从而提高催化剂对亚甲基蓝的前期吸附（暗反应）效果。光反应阶段，1.3AC4@1TiO_2-500的光降解反应效果最优。比表面积增大，则会提高催化剂对亚甲基蓝的后期降解（光反应）效果，使光催化剂与亚甲基蓝分子的接触面积变大，从而提高降解效果，1.3AC4@1TiO_2-500比表面积越大，所负载的TiO_2也越多，故对亚甲基蓝的后期降解效率越高，本试验结果与Meghdad等[16]研究结果表现一致。

为了比较不同比表面积的介孔活性炭载体对活性炭负载TiO_2复合材料的光催化性能的影响，分别用零级方程、伪一级动力学方程和伪二级动力学方程对光降解数据进行拟合，拟合结果如表4所示。结果表明，与其他2个拟合方程相比，伪一级动力学拟合的相关系数r^2更接近1，拟合效果较佳，从而得出活性炭负载光催化剂的降解行为符合伪一级动力学方程。图8为伪一级动力学方程的拟合曲线，由此可计算出不同比表面积的介孔活性炭载体样品中的TiO_2反应动力学常数k。由表4可知，随比表面积的增大，k值明显增加。当样品比表面积为460.10 m^2/g时，光催化表现达到最优，由此进一步说明较大的比表面积有利于TiO_2的负载，从而可提升高光催化反应效率。

表4　不同比表面积样品的零级、伪一级、伪二级动力学方程的拟合参数

Table 4　Fitting parameters of zero-order, pseudo-first-order, pseudo second-order dynamic equation of samples with different specific surface areas

方程名称	公式	样品	参数		
			a/h^{-1}	k_0/h^{-1}	r^2
零级	$q_t = a + k_o t$	1.3AC1@1TiO_2-500	2.3435	0.1042	0.9290
		1.3AC2@1TiO_2-500	0.6854	0.0472	0.6551
		1.3AC3@1TiO_2-500	1.1718	0.0711	0.9681
		1.3AC4@1TiO_2-500	3.0075	0.1308	0.9124
			$q_e/mg\cdot g^{-1}$	k_1/h^{-1}	r^2
伪一级	$q_t = q_e(1-e^{-k_1 t})$	1.3AC1@1TiO_2-500	23.493	0.0094	0.6408
		1.3AC2@1TiO_2-500	−22113	0.0000	0.9953
		1.3AC3@1TiO_2-500	19.0168	0.0064	0.9880
		1.3AC4@1TiO_2-500	8.9464	0.0098	0.9984
			$q_e/mg\cdot g^{-1}$	$k_2/g\cdot mg^{-1}\cdot h^{-1}$	r^2
伪二级	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	1.3AC1@1TiO_2-500	4.3548	0.0274	0.9801
		1.3AC2@1TiO_2-500	63.724	−0.3138	0.3986
		1.3AC3@1TiO_2-500	7.5500	0.0351	0.9626
		1.3AC4@1TiO_2-500	3.5283	0.0213	0.8914

注：q_t—光催化剂对亚甲基蓝的吸附量（降解量），mg/g；k_o、a—常数，mg/g；q_e—常数，mg/g；k_1—释放过程的伪一阶速率常数，h^{-1}；k_2—释放过程的伪二阶的速率常数，g/(mg·h)。

2.3　不同煅烧温度活性炭载体对光催化效果影响及动力学分析

不同煅烧温度活性炭载体对光催化反应的影响结果及伪一级动力学方程的拟合曲线如图9与图10所示。由图9可知，不同煅烧温度活性炭负载TiO_2催化剂的光催化反应效果排列为：1.3AC4@1TiO_2-700>1.3AC4@1TiO_2-600>1.3AC4@1TiO_2-500>1.3AC4@1TiO_2-400。煅烧温度为700 ℃时活性炭负载TiO_2催化剂所具有的催化性能最优，随着煅烧温度的升高TiO_2锐钛晶型逐渐趋于完善和尖锐，同时晶粒尺寸也迅速增大，从而使其光催化性能最优，故煅烧温度对催化剂存在至少2个因素的影响，即晶型完整性和晶粒尺寸。煅烧温度的升高使部分TiO_2由锐钛矿相转变为金红石相，由Bickley等[17]研究分析其原因可能为纯锐太矿相与纯金

红石相的光催化活性均较差，而金红石和锐钛矿混晶的TiO_2具有更高的光催化活性。

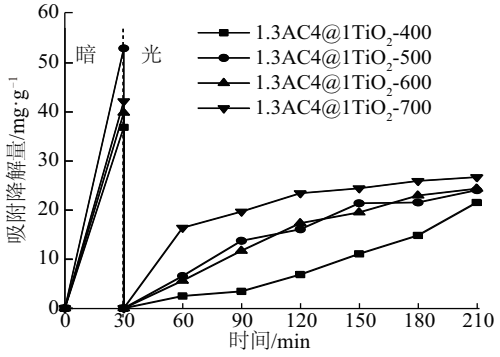


图9 不同煅烧温度样品光催化的影响结果

Fig. 9 Effect of photocatalysis of samples with different calcination temperatures

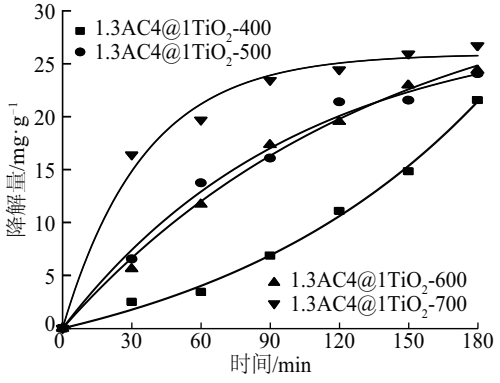


图10 不同煅烧温度样品的伪一级动力学拟合曲线

Fig. 10 Pseudo first-order kinetics fitting curves of samples with different calcination temperatures

用零级、伪一级和伪二级动力学方程对不同煅烧温度对光降解的影响进行拟合，结果如表5所示，方程与表4一致。结果表明，与其他2个拟合方程相比，伪一级动力学拟合的相关系数r^2更接近1，拟合效果较佳，从而得出活性炭负载光催化剂的降解行为符合伪一级动力学方程，拟合曲线如图10所示。同时由表5可知，随着煅烧温度的升高，k值呈现明显增加的趋势。当煅烧温度为700 ℃时光催化表现最优。由此进一步说明活性炭负载TiO_2的催化剂的晶粒尺寸与晶型的完成程度与反应活性具有正向关系。

2.4 不同负载比例活性炭载体对光催化效果影响及动力学分析

不同负载比例的活性炭载体对光催化反应的影响结果及伪一级动力学拟合曲线如图11、图12所示。由图11可知，3种样品的光催化反应效果排列为：

表5 不同煅烧温度样品的零级、伪一级、伪二级动力学方程的拟合参数

Table 5 Fitting parameters of zero-order, pseudo-first-order, pseudo second-order dynamic equation of samples with different calcination temperatures

方程名称	样品	参数		
		a/h^{-1}	k_0/h^{-1}	r^2
零级	1.3AC4@1TiO$_2$-400	−1.7806	0.1155	0.9397
	1.3AC4@1TiO$_2$-500	3.0068	0.1308	0.9125
	1.3AC4@1TiO$_2$-600	2.1193	0.1376	0.9473
	1.3AC4@1TiO$_2$-700	8.3768	0.1238	0.6854
		q_e/mg·g^{-1}	k_1/h^{-1}	r^2
伪一级	1.3AC4@1TiO$_2$-400	−6.2220	−0.0083	0.9953
	1.3AC4@1TiO$_2$-500	28.9472	0.0098	0.9880
	1.3AC4@1TiO$_2$-600	34.2173	0.0072	0.9937
	1.3AC4@1TiO$_2$-700	25.9242	0.0283	0.9860
		q_e/mg·g^{-1}	k_2/g·mg^{-1}·h^{-1}	r^2
伪二级	1.3AC4@1TiO$_2$-400	16.2290	−0.0406	0.4073
	1.3AC4@1TiO$_2$-500	3.5283	0.0213	0.8914
	1.3AC4@1TiO$_2$-600	4.4064	0.0147	0.7936
	1.3AC4@1TiO$_2$-700	0.9760	0.0322	0.9970

1.2AC4@1TiO$_2$-700>0.6AC4@1TiO$_2$-700>0.3AC4@1TiO$_2$-700。不同负载比例的活性炭载体催化剂与光催化反应活性有正向关系，活性炭负载比例越高光催化降解性能相对越好。

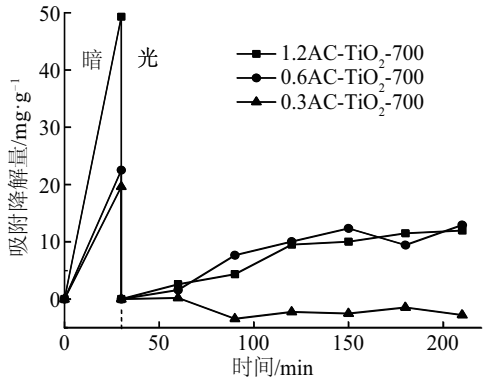


图11 不同负载比例样品光催化的影响结果

Fig. 11 Effect of photocatalysis of samples with different proportions

在暗反应阶段，样品 1.2AC4@1TiO_2-700 优于 0.6AC4@1TiO_2-700 及 0.3AC4@1TiO_2-700。活性炭负载比例的提高使活性位点随之增加，吸附性能提高，更多的亚甲基蓝分子吸附在光催化剂表面上，明显提高催化剂对亚甲基蓝的吸附效果。在光反应阶段，样品 1.2AC4@1TiO_2-700 与 0.6AC4@1TiO_2-700 光催化效果均明显优于样品 0.3AC4@1TiO_2-700，但 1.2AC4@1TiO_2-700 与 0.6AC4@1TiO_2-700 的光催化效果无明显差异。这是由于随着活性炭负载比例的提高，其吸附性能提高，催化剂与亚甲基蓝的接触机率增加，从而光催化效果提高。同时，活性炭负载比例提高促使半导体催化剂活性增强，与荧光发射光谱测试结果表现一致，这是由于活性炭能促进光生电子与空穴分离，从而提高 TiO_2 的光催化活性[18-21]。然而，1.2AC4@1TiO_2-700 与 0.6AC4@1TiO_2-700 在光反应阶段无明显差异，表明相同质量的 TiO_2 催化剂与亚甲基蓝的催化反应接近饱和，再提高活性炭负载比例，仅能提高其暗反应阶段的吸附性能，其光催化活性无明显提高。

选取光降解效果明显的 1.2AC4@1TiO_2-700 与 0.6AC4@1TiO_2-700 进行动力学方程拟合。用零级方程、伪一级动力学方程和伪二级动力学方程对不同负载比例的光催化剂的光降解效果的拟合结果如表 6 所示，方程与表 4 一致，拟合曲线如图 12 所示。由表 6 可知，与其他 2 个拟合方程相比，伪一级动力学拟合的相关系数 r^2 接近 1，拟合效果较佳，从而得出不同活性炭负载比例的光催化剂的降解行为符合伪一级动力学方程。

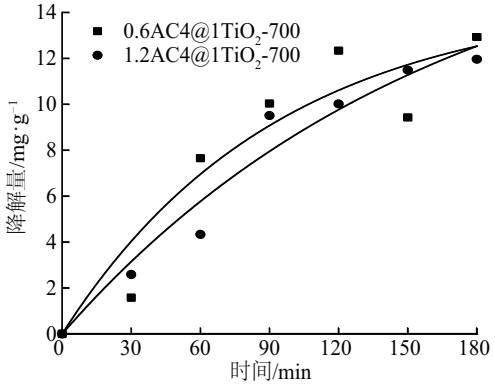


图 12　不同负载比例样品的伪一级动力学拟合曲线

Fig. 12　Pseudo first-order kinetics fitting curves of samples with different proportions

表 6　不同负载比例样品的零级、伪一级、伪二级动力学方程的拟合参数

Table 6　Fitting parameters of zero-order, pseudo-first-order, pseudo second-order dynamic equation of samples with different proportions

方程名称	样品	参数		
		a/h^{-1}	k_0/h^{-1}	r^2
零级	0.6AC4@1TiO_2-700	1.3686	0.0704	0.7741
	1.2AC4@1TiO_2-700	0.7671	0.0706	0.9138
		q_e/mg·g^{-1}	k_1/h^{-1}	r^2
伪一级	0.6AC4@1TiO_2-700	14.6552	0.0107	0.8766
	1.2AC4@1TiO_2-700	18.7599	0.0061	0.9536
		q_e/mg·g^{-1}	k_2/g·mg^{-1}·h^{-1}	r^2
伪二级	0.6AC4@1TiO_2-700	6.7548	0.0446	0.0580
	1.2AC4@1TiO_2-700	5.7630	0.0550	0.3986

3　结　论

1）研究表明通过改变介孔生物质基活性炭的制备过程中的通水量和活化预处理方式，扩大其比表面积，提升其负载 TiO_2 能力。样品 1.3AC4@1TiO_2-500 的比表面积为 460.10 m^2/g，在光催化 3 h 后对亚甲基蓝溶液的光催化降解量达到 24.06 mg/g。

2）光催化剂的不同煅烧温度的研究表明，随着煅烧温度的升高 TiO_2 锐钛晶型趋于完善和尖锐，晶粒尺寸迅速增大，从而优化光催化反应效果。样品 1.3AC4@1TiO_2-700 光催化反应效果表现最优，在光催化 3 h 后对亚甲基蓝溶液的光催化降解量达到 26.72 mg/g。

3）光催化剂的不同负载比例的研究表明，活性炭负载比例的增加有利于亚甲基蓝在暗反应阶段的吸附性能的提高，同时有利于提高 TiO_2 半导体催化剂活性，使亚甲基蓝在光反应阶段的降解得到显著提高。

4）以介孔生物质基活性炭为载体负载 TiO_2 制备光催化剂，通过优化载体比表面积、催化剂煅烧温度，生物质基活性炭负载比例等制备参数，提高了催化剂的光催化效率。本试验所研究介孔生物质基活性炭的比表面积、光催化剂的煅烧温度以及生物质基活性炭负载比例对 TiO_2 光催化性能的影响可为后续的研究提供宝贵的经验。

[参考文献]

[1] ATHANASEKOU C, ROMANOS G E, PAPAGEORGIOU S K, et al. Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures[J]. Chemical engineering journal, 2016: S1385894716308403.

[2] 肖素萍, 向芸, 陈林, 等. 活性炭负载TiO_2光催化剂的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(4): 876-879.
XIAO S P, XIANG Y, CHEN L, et al. Progress of TiO_2 photocatalysts supported on activated carbon[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(4): 876-879.

[3] DILGER S, HINTZE C, KRUMM M, et al. Gas phase synthesis of titania with aerogel character and its application as a support in oxidation catalysis[J]. Journal of materials chemistry, 2010, 20(44): 10032-10040.

[4] ADÁN C, MARUGÁN J, MESONES S, et al. Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes[J]. Chemical engineering journal, 2016: S1385894716305411.

[5] SABRY R S, AL-HAIDARIE Y K, KUDHIER M A. Synthesis and photocatalytic activity of TiO_2 nanoparticles prepared by sol-gel method[J]. Journal of sol-gel science and technology, 2016, 78(2): 299-306.

[6] 陈顺生, 曹鑫, 陈春卉, 等. TiO_2基复合光催化剂研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(7): 166-169.
CHEN S S, CAO X, CHEN C H, et al. Research progress of TiO_2-based composite photocatalysts[J]. Functional materials, 2018, 49(7): 166-169.

[7] ZHANG N, YANG M Q, LIU S, et al. Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts[J]. Chemical reviews, 2015: 150903062055001.

[8] YANG M Q, ZHANG N, PAGLIARO M, et al. Artificial photosynthesis over graphene-semiconductor composites. Are we getting better?[J]. Chemical society reviews, 2014, 43(24): 8240-8254.

[9] LU K Q, XIN X, ZHANG N, et al. Photoredox catalysis over graphene aerogel-supported composite[J]. Journal of materials chemistry A, 2018: 10.1039. C8TA00728D.

[10] 杨丽娟. 生物质活性炭的制备及应用发展研究[J]. 黑龙江科学, 2018, 29(5): 1175-1178.
YANG L J. Study on preparation and application development of biomass activated carbon[J]. Heilongjiang science, 2018, 29(5): 1175-1178.

[11] 田明俊. 二氧化钛纤维/活性碳多孔材料的制备及其用于光催化降解有机污染物[D]. 上海: 上海师范大学, 2018.
TIAN M J. Preparation of TiO_2/activated carbon porous material and its application in photocatalytic degradation of organic pollutants[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2018.

[12] 黄绵峰. 负载、掺杂纳米氧化钛光催化剂的制备、表征及光催化性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
HUANG M F. Preparation, characterization and photocatalytic activities of supported and doped nano-TiO_2[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2007.

[13] CAMPBELL L K, NA B K, KO E I. Synthesis and characterization of titania aerogels[J]. Chemistry of materials, 1992, 4(6): 1329-1333.

[14] ARAMINIYA A, DAUD W M A W, MJALLI F S. Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption[J]. Chemical engineering research and design, 2011, 89(6): 657-664.

[15] YANG H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12): 1781-1788.

[16] MEGHDAD P, ANVAR A, MIKA S, et al. Application of carbon quantum dots to increase the activity of conventional photocatalysts: a systematic review[J]. Journal of molecular liquids, 2018: S0167732218335682.

[17] BICKLEY R I, GONZALEZ-CARRENO T, LEES J S, et al. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. Journal of solid state chemistry, 1991, 92(1): 178-190.

[18] ADÁN C, MARUGÁN J, MESONES S, et al. Bacterial inactivation and degradation of organic molecules by titanium dioxide supported on porous stainless steel photocatalytic membranes[J]. Chemical engineering journal, 2017, 318(15): 29-38.

[19] 刘保顺. TiO_2光生载流子迁移过程的功效应及在光催

化中的应用[D]. 武汉：武汉理工大学，2006.
LIU B S. The working effect of TiO_2 photo-induced carrier transferring and its application in photocatalysis [D]. Wuhan：Wuhan University of Technology，2006.
[20] ZHANG N，XU Y J. Semiconductor photocatalysis[J]. Crystengcomm，2016，18：24-37.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION KINETICS OF MESOPOROUS BIO-BASED ACTIVATED CARBON SUPPORTED TITANIUM DIOXIDE

Li Yanhan，Liang Shufen，Liu Menghao，Zhang Zhengyan，Jiang Enchen，Jian Xiumei
(*School of Materials and Energy*，*South China Agricultural University*，*Guangzhou* 510640，*China*)

Abstract：Mesoporous biomass-based activated carbon was used as carrier to support TiO_2. The purpose was to explore the effects of specific surface area of the carrier，calcination temperature and the loading ratio of activated carbon on photocatalytic degradation of methylene blue in water. Meanwhile，crystal structure and surface morphology were analyzed by BET，XRD and SEM. The results demonstrated that the specific surface area and pore structure of the carrier had a positive correlation with the photocatalytic reaction. When the mass ratio of activated carbon to TiO_2 is 1.3∶1 and the calcination temperature is 500 ℃，the specific surface area of the sample is 460.10 m^2/g，and the photocatalytic degradation amount of methylene blue solution can reach 24.06 m^2/g. The TiO_2 anatase crystal form and grain size had a positive correlation with calcination temperature. The efficiency of photocatalytic reaction was improved with the increase of calcination temperature. When the mass ratio of activated carbon to TiO_2 is 1.3∶1 and calcination temperature is 700 ℃，the photocatalytic degradation of methylene blue solution can reach 26.72 mg/g. The loading ratio of activated carbon had a positive correlation with the photocatalytic reaction. Increasing the loading ratio of activated carbon can promote the separation of photoconductive carriers of titanium dioxide，enhance the photocurrent response intensity and improve the photocatalytic activity. The fitting results of degradation kinectics demonstrated that the photocatalytic reaction of methylene blue supported by mesoporous biomass-based activated carbon can be better expressed by the pseudo first-order kinetic equation.

Keywords：photocatalysis；titanium oxides；organic pollutants；mesoporous；biomass；activated carbon