

CX-TiO₂-La(x)的制备及其可见光下 “富集-降解”增溶废水性能

杨春蕾¹, 陆晓慧¹, 刘新杰¹, 琚成功¹,
王爱静¹, 彭 啸^{2*}, 吴 燕^{1*}

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津 300457)

摘要:以间苯二酚、间苯三酚、甲醛、氯化镧、TiO₂ 纳米粒子为原料, 草酸为催化剂, 制备湿凝胶, 再经恒温干化、N₂ 高温煅烧制备了一系列光催化复合材料 CX-TiO₂-La(x) (x 为 La 掺杂量的 100 倍, La 掺杂量以 TiO₂、甲醛、间苯二酚和间苯三酚的总物质的量为基准, 取值为 0.05、0.5 和 8), 将其用于可见光下处理模拟土壤淋洗废水 (即曲拉通 100 增溶的非)。通过 XRD、SEM、N₂ 吸附-脱附、FTIR 对其进行了表征。结果表明, 该复合材料的晶体组成主要为无定形碳、金红石型 TiO₂ 和 La₂Ti₂O₇。CX-TiO₂-La(0.5) 的比表面积为 549.35 m²/g, 暗态吸附 30 min, 500 W 氙灯照射 5 h 下, 其对曲拉通 100 (质量浓度为 5 g/L) 增溶的非 (质量浓度为 100 mg/L) 的移除率为 83.6%。复合材料增溶非的吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型, 且为自发的化学吸附过程。推测材料内部形成了 La₂Ti₂O₇-CX-TiO₂ 异质结结构扩大了 TiO₂ 的光催化响应范围, 使其在可见光下获得高的光催化降解效率, 经 8 次循环使用后, CX-TiO₂-La(0.5) 仍对增溶非有较高的移除率。

关键词: 钛酸镧; 碳干凝胶; 二氧化钛; 多环芳烃; 表面活性剂; 催化; 降解; 水处理技术

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1234-08

Preparation of CX-TiO₂-La(x) and “enrichment-degradation” degradation of solubilized wastewater under visible light photocatalysis

YANG Chunlei¹, LU Xiaohui¹, LIU Xinjie¹, JU Chenggong¹,
WANG Aijing¹, PENG Xiao^{2*}, WU Yan^{1*}

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-Utilization, Tianjin 300457, China)

Abstract: A series of composites CX-TiO₂-La(x) (x is 100 times La doping amount, and the La doping amount is based on the total substance amount of TiO₂, formaldehyde, resorcinol and phloroglucinol, the values are 0.05, 0.5 and 8) were prepared from solid solution gel, an intermediate formed by resorcinol, phloroglucinol, formaldehyde, lanthanum chloride and TiO₂ nanoparticles using oxalic acid as catalyst, through constant temperature drying and high temperature calcination in N₂ atmosphere. Characterization by XRD, SEM, N₂ adsorption-desorption and FTIR showed that the composites were mainly composed of amorphous carbon, rutile TiO₂ and La₂Ti₂O₇. Analysis by N₂ adsorption-desorption indicated that the specific surface area of CX-TiO₂-La(0.5) reached 549.35 m²/g. When used to treat simulated soil leaching (solubilization) wastewater, which is 100 mg/L (mass concentration) phenanthrene by solubilized with Triton 100 (5 g/L), under visible light, CX-TiO₂-La(0.5) demonstrated a removal rate of 83.6%. Kinetic model analyses proved that the adsorption process of phenanthrene was basically a spontaneous chemical

收稿日期: 2021-11-10; 定用日期: 2022-02-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211144

基金项目: 国家自然科学基金 (21806122)

作者简介: 杨春蕾 (1992—), 女, 硕士生, E-mail: 2624522118@qq.com。联系人: 彭 啸 (1986—), 男, 副教授, E-mail: pengxiao@tust.edu.cn; 吴 燕 (1976—), 女, 教授, E-mail: wuyan_tust@163.com。

adsorption process and in accordance with the second-order kinetic model and Langmuir model. It was speculated that the La₂Ti₂O₇-CX-TiO₂ heterojunction structure was formed, which expanded the correspondingly photocatalytic range of TiO₂ and made it obtain high photocatalytic degradation efficiency under visible light. After 8 cycles of use, CX-TiO₂-La(0.5) still maintained a high removal rate of solubilized phenanthrene.

Key words: lanthanum titanate; carbon xerogel; titanium dioxide; polycyclic aromatic hydrocarbons; surfactants; catalysis; degradation; water treatment technology

多环芳烃 (PAHs) 是由两个以上苯环形成的非极性分子, 易致畸致癌^[1]、不溶于水、难挥发^[2]、不易生物降解, 是存在于土壤中的持久性有机物 (POPs) ^[3]。其中, 表面活性剂对土壤中 PAHs 的异位洗脱处理取得很好的效果, 是 PAHs 污染土壤修复的标准技术之一^[4]。但是关于淋洗 PAHs 污染土壤后的增溶废水的处理仍是一个难题。

国内外关于增溶有机废水的处理方法包括生物法、物理法、高级氧化法等^[5]。然而, 在高浓度 PAHs 下, 微生物存活难度大, 且时效性差。物理吸附法无法从根本上改变有机污染物的结构, 无法彻底消除污染物。高级氧化法选择性处理特定污染物的难度较高。从兼顾经济和效率的角度出发, 实现持久性有机物高效降解的同时, 应尽可能地回收再利用表面活性剂, 同时提高可见光催化效率, 是增溶废水最理想的处理途径。但目前报道的技术难以完美地兼顾以上目标。

与现有的土壤淋洗废水方法比较, “富集-降解”策略具有更好的应用前景。本课题组之前已制备复合材料碳干凝胶-二氧化钛 (CX-TiO₂), 将物理法与高级氧化法结合, 以去除曲拉通 100 (TX-100) 增溶的菲 (PHE) ^[6-7], 相较于 TiO₂, 大幅提高了模拟土壤淋洗废水的移除率。无毒且稳定的 TiO₂ 是光催化氧化中被最广泛研究的半导体材料。但光照后 TiO₂ 的光生电子和空穴易复合, 且由于禁带宽度较窄 (约 3.2 eV) 仅能在紫外光下激发, 仅占自然光 5% 的紫外光使得 TiO₂ 的降解率偏低且无法大规模应用^[8-9]。研究人员通过对 TiO₂ 进行表面修饰^[10]、元素掺杂^[11]、创建异质结^[12]等降低电子空穴复合比例并扩大光响应范围。其中, 构建异质结可以加快界面电荷转移并提高光催化稳定性^[13]。钙钛矿由于其可调节的组成和电子结构性质被广泛研究。La₂Ti₂O₇ 是一种层状钙钛矿, 研究发现其具有比常规钙钛矿更窄的电荷耗尽层, 更有利于光生载流子的分离, 从而具有更高的光催化活性^[14], 常应用在水分解产氢、光催化还原 CO₂、降解污染物、精密光学器件制造等方面^[15-16]。作为一种重要的钙钛矿型氧化物催化剂, 其与 TiO₂ 形成的异质结亦可增强材料的光催化活性并提高复合材料的可见光催化降解效率。

本研究以 CX-TiO₂ 复合材料的制备工艺为基础,

以间苯二酚、间苯三酚、甲醛、氯化镧为原料, 草酸为催化剂, 通过添加商品化 TiO₂ 颗粒 (P25) 制备湿凝胶, 再经恒温干化、N₂ 高温煅烧制备出 CX-TiO₂-La(x) 系列样品。以 PHE 代表 PAHs 作为研究对象, 制备 TX-100 增溶的 PHE 来模拟土壤淋洗废水, 检测可见光下 CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料对 TX-100 增溶 PHE 的移除能力。CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料可同时吸附富集与选择性降解增溶的 PHE, 异质结的存在提高了其在可见光下的降解效率。这种制备方法较为简单, 可提高对增溶有机废水的选择性降解, 同时为增溶剂的回收利用提供可能性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

间苯二酚 (R)、间苯三酚 (P)、甲醛溶液 (F)、二氯甲烷购自天津市大茂化学试剂厂; 草酸 (催化剂 C)、丙酮购自天津市风船化学试剂科技有限公司; 氯化镧水合物 (LaCl₃·7H₂O) 购自天津市江天化工技术有限公司; NaCl 购自福晨 (天津) 化学试剂有限公司; 纳米 TiO₂ (P25) 购自靖江市通高化工有限公司; PHE 购自萨恩化学技术 (上海) 有限公司; TX-100 购自天津市光复精细化工研究所。以上试剂均为 AR。所有试剂未经处理直接使用。

TU-1900 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); SK-G08163-2 型双温区管式炉、HH-ZK2 型二孔智能水浴 (天津市中环实验电炉有限公司); ZWY-200D 智城恒温培养振荡器 (上海智城分析仪器制造有限公司); KH-100DB 型超声波振荡器 (昆山禾创超声仪器有限公司)。

1.2 CX-TiO₂-La(x) 的合成

将 6.9 mL 甲醛水溶液 (质量分数 37%, 91.91 mmol)、4.4 g 间苯二酚 (39.96 mmol)、0.756 g 间苯三酚 (5.99 mmol)、0.005 g 草酸 (0.06 mmol) 和 2.35 g TiO₂ (29.41 mmol) 依次加入 15 mL 水中。分别加入 0.03 g (0.08 mmol)、0.30 g (0.80 mmol)、4.97 g (13.38 mmol) 的 LaCl₃·7H₂O, 搅拌形成凝胶, 于 50 °C 水浴老化 3 d。将老化后的凝胶在丙酮中浸泡 3 d 后, 在 105 °C 下烘 12 h。将烘干后的干凝胶置于 N₂ 气氛中, 以 2 °C/min 的升温速率升至 900 °C,

煅烧 2 h, 得到光催化复合材料 CX-TiO₂-La(*x*), *x* 取值为 0.05、0.5 和 8 (*x* 为 La 掺杂量的 100 倍, La 掺杂量以 TiO₂、甲醛、间苯二酚和间苯三酚的总物质的量为基准, 下同)。

以相同工艺为基础, 将不添加氯化镧得到的产品作为参比, 命名为 CX-TiO₂。CX-TiO₂-La(*x*) 的制备流程示意图见图 1。

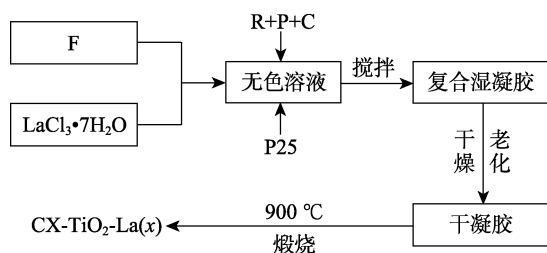


图 1 CX-TiO₂-La(*x*) 的制备流程示意图

Fig. 1 Preparation process flow chart of CX-TiO₂-La(*x*)

1.3 结构表征与性能测试

XRD: Cu 靶, K_α 辐射, 40 kV, 30 mA, 波长为 1.5406 nm, 扫描范围为 10°~80°, 步速为 4 (°)/min, 步距为 0.02°。SEM: 喷金后, 在加速电压为 20 kV 的扫描电子显微镜上测定。FTIR: 采用溴化钾压片法, 扫描分辨率为 1 cm⁻¹, 波数范围为 600~4000 cm⁻¹。

材料吸附降解性能测试: 无光照环境下, 将 100 mL TX-100 (5 g/L) 增溶的 PHE (100 mg/L) 溶液加入接通超级恒温水浴 (25 °C) 的降解反应器中; 再加入 0.3 g 光催化复合材料, 磁力搅拌混匀, 暗态吸附 30 min 取 2 mL 样品, 用氙灯 (500 W) 辐射 5 h。分别在辐射的第 1、2、3、4、5 h 取样, 每次 2 mL, 离心 (10000 r/min, 10 min) 后取 1 mL 上清液, 用 10 mL 二氯甲烷和 5 mL 饱和 NaCl 的混合溶液萃取, 用紫外-可见分光光度计在 PHE 的最大吸收波长 253 nm 处测定系列标准溶液在此处的吸光度, 利用朗伯-比尔定律算出溶液中的 PHE 质量浓度, 3 次实验后取平均值。根据式 (1) 计算对增溶 PHE 的移除率 ($\eta_{\text{移除}}$, %)。

$$\eta_{\text{移除}} / \% = (\rho_0 - \rho_t) / \rho_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 为初始增溶 PHE 质量浓度; ρ_t 为 *t* 时刻的增溶 PHE 质量浓度, 单位均为 mg/L。

吸附动力学实验: 向 100 mL TX-100 (5 g/L) 增溶的 PHE (100 mg/L) 溶液中加入 3 g/L 光催化复合材料, 分别在 298.15、308.15 和 318.15 K 下恒温振荡, 在不同间隔取样, 离心萃取后测定萃取液 (下清液) 的吸光度, 根据式 (2) 计算 PHE 的平衡吸附量。

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e)V / m \quad (2)$$

式中: q_e 为 PHE 的平衡吸附量, mg/g; *V* 为溶液体积,

L; ρ_0 和 ρ_e 分别为初始溶液和吸附平衡溶液中 PHE 的质量浓度, mg/L; *m* 为光催化复合材料用量, g。

为了分析复合光催化材料吸附 PHE 的速率并探讨吸附机理, 采用数学模型对数据进行模拟:

准一级动力学模型表达式:

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (3)$$

准二级动力学模型表达式:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (4)$$

式中: q_e 为吸附 12 h 的 PHE 平衡吸附量, mg/g; q_t 为 *t* 时刻 PHE 的吸附量, mg/g; K_1 为准一级吸附速率常数, min⁻¹; K_2 为准二级吸附速率常数, g/(mg·min)。

吸附等温实验: 向 100 mL TX-100 (5 g/L) 增溶的 PHE (20、40、60、80、100 和 120 mg/L) 溶液中加入 3 g/L 复合光催化剂, 在不同温度下 (298.15、308.15 和 318.15 K) 于恒温振荡器中以 200 r/min 的速度振荡 12 h 至吸附平衡, 离心萃取后测定萃取液 (下清液) 的吸光度, 根据式 (2) 计算 PHE 的吸附量。

用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温方程分别描述均匀表面单层吸附和非均匀表面非均匀吸附, 其表达式分别如式 (5) 和式 (6) 所示。

$$q_e = q_m \frac{k_L \rho_e}{1 + k_L \rho_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: ρ_e 为吸附平衡时 PHE 的质量浓度, mg/L; q_e 为 PHE 的平衡吸附量, mg/g; q_m 为 PHE 的最大吸附量, mg/g; k_L 为吸附平衡常数, L/mg; k_F 为 Freundlich 吸附常数, (mg/g)(L/mg)^{1/*n*}; *n* 为表征吸附强度的 Freundlich 常数。

复合材料的循环使用性能测试: 每周周期增溶 PHE 降解实验完成后, 将加入的 CX-TiO₂-La(*x*) 进行洗涤并抽滤, 将滤渣烘干, 测定复合光催化剂循环使用性能, 重复进行 8 次实验。

2 结果与讨论

2.1 CX-TiO₂-La(*x*) 的结构、形貌表征

2.1.1 XRD 分析

在 900 °C 下 N₂ 氛围煅烧后, CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(*x*) 系列样品的 XRD 图谱如图 2 所示。对于 CX-TiO₂ 来说, 碳的还原性抑制了 900 °C 高温下 TiO₂ 的晶型转变, 样品为金红石 TiO₂ (JCPDS No.21-1276) 和锐钛矿 TiO₂ (JCPDS No.21-1272) 的混合晶型。其中, 2θ 为 25.20° (101)、37.76° (004)、47.98° (200)、55.00° (211)、62.68° (204)、68.76° (116) 对应锐钛矿 TiO₂ 的晶格面; 2θ 为 27.40°

(110)、36.08°(101)、41.22°(111)、54.30°(211)、56.64°(220)、64.00°(310)、72.50°(202)对应金红石 TiO₂ 的晶格面。

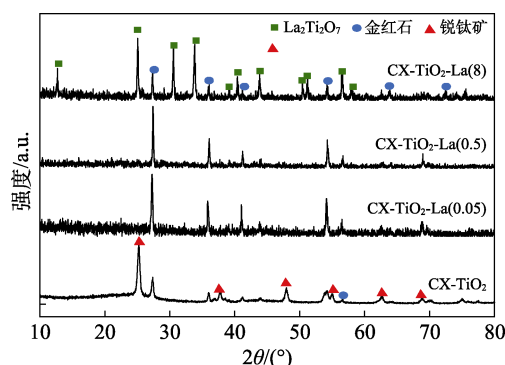


图 2 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(x)

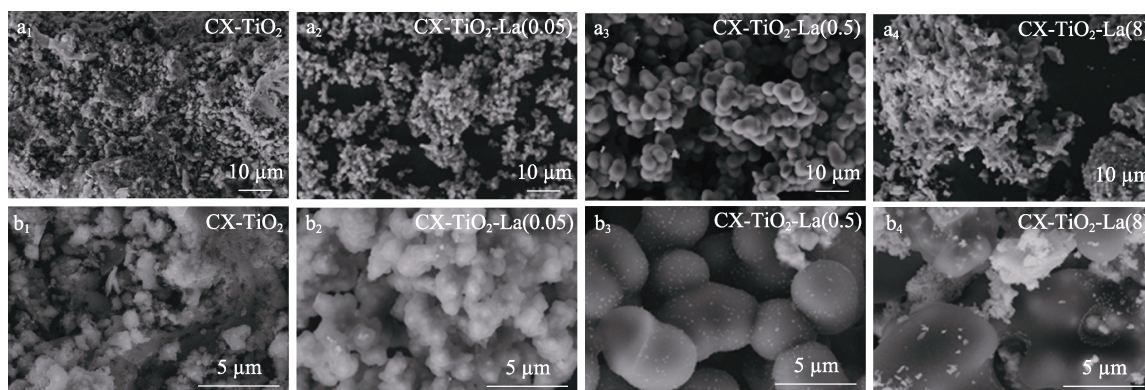


图 3 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 不同放大倍数下的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(x) at different magnifications

从图 3a₁ 与 b₁ 可知, CX-TiO₂ 质地均匀, 骨架小, 碳基颗粒呈球状, 以聚集团簇形式存在, 呈现三维网络空间结构。从图 3a₂~a₄、b₂~b₄ 可知, 随着镧含量的增加, CX-TiO₂-La(x) 骨架结构变大, 碳基颗粒依然呈均匀球状三维网状结构, 且碳基颗粒表面开始出现晶体颗粒。CX-TiO₂-La(0.05) 的碳基颗粒表面出现少量晶体; CX-TiO₂-La(0.5) 表面均匀覆盖

对于 CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料中, 不存在石墨特征峰, 故碳以无定形碳形式存在。La 掺杂量 0.05% 与 0.5% 的材料晶体特征峰基本一致, La₂Ti₂O₇ 的特征峰不明显; 当 La 掺杂量为 8% 时, La₂Ti₂O₇ 的特征峰愈加明显, 是由于 La 含量增加, La₂Ti₂O₇ 含量增加。如图 2 所示, 2θ 为 13.72°(200)、25.09°(211)、30.05°(212)、33.40°(302)、39.00°(402)、40.00°(122)、43.70°(322)、50.63°(323)、51.30°(230)、56.69°(522)、57.90°(232) 对应 La₂Ti₂O₇ (JCPDS No.28-0517) 晶格面。添加镧元素后, CX-TiO₂-La(x) 前驱体在高温炭化过程中 TiO₂ 晶型完全转化为金红石型。

2.1.2 SEM 分析

图 3 为 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.05)、CX-TiO₂-La(0.5)、CX-TiO₂-La(8) 的 SEM 图。

晶体颗粒, 同时出现明显大块晶体; CX-TiO₂-La(8) 的表面不均匀覆有片层状晶体颗粒, 且聚集性片层状晶体颗粒明显, 从所添加物质及 XRD 结果推算, 所出现片层状金属是 La₂Ti₂O₇。

2.1.3 N₂ 吸附-脱附等温线分析

图 4 为 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.5) 的 N₂ 吸脱附等温线及孔径分布图, 测试数据列于表 1。

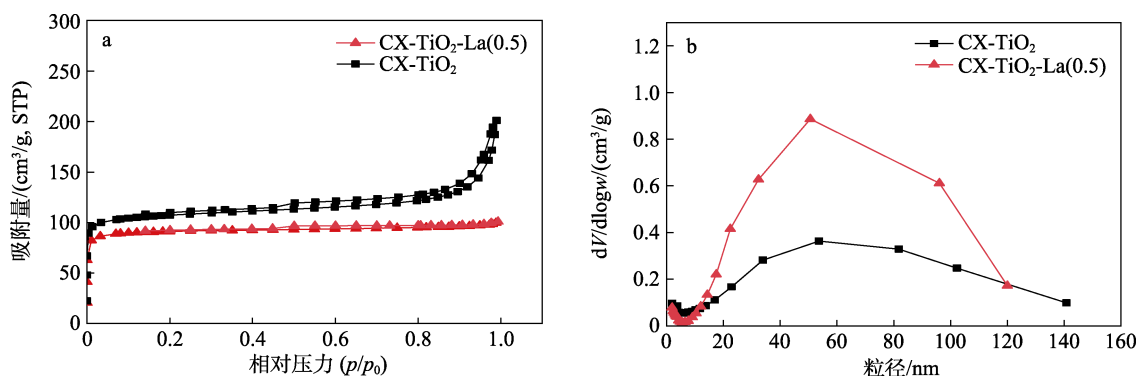


图 4 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.5) 的 N₂ 吸脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b)
Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(0.5)

表 1 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.5)孔结构参数
Table 1 Pore structure parameters of CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(0.5)

样品	比表面积/(m ² /g)	总孔容/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
CX-TiO ₂	324.53	0.32	9.97
CX-TiO ₂ -La(0.5)	549.35	0.89	19.27

由图 4 可见, CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.5)的 N₂ 吸附-脱附曲线都符合 IV 型 IUPAC 等温线^[17]。当 $p/p_0 > 0.9$ 时, CX-TiO₂ 发生尖锐毛细管冷凝现象, 表明其存在大孔结构^[18], CX-TiO₂-La(0.5)拥有 H4 型迟滞环, 未出现毛细管冷凝现象。由 SEM 可知, 镧的掺杂使复合材料内形成凹凸不平的孔洞, 改变形貌的同时改变了复合材料的吸附性。

由表 1 可见, CX-TiO₂-La(0.5)的孔径为 19.27 nm, 以裂隙介孔为主^[19], 仅可透过 PHE, 使其具有对 PHE 的选择性吸附。与 CX-TiO₂ 相比, CX-TiO₂-La(0.5)的比表面积 (549.35 m²/g) 增加了约 70%, 使其具有比 CX-TiO₂ 更强的吸附性, 进而提高了复合材料对 PHE 的选择性吸附。平均孔径变大, 提高了其对增溶有机废水的降解。从 XRD 图中推测, 这是由于草酸催化下, 分散在溶液中的镧离子与酚醛凝胶单体络合成有机复合物单体^[20], 单体表面官能团缩聚成黏连网格结构, 包含分散在溶液中的 P25, 陈化后前驱体凝胶变粗; 干燥后进行炭化, 碳基骨架相对于 CX-TiO₂ 变粗, 同时与氧化了的氯化镧反应, 使得平均孔径相对于 CX-TiO₂ 大幅增大, 且生成的 La₂Ti₂O₇ 均匀分布在碳基颗粒表面, 从而使得 CX-TiO₂-La(0.5)的比表面积出现大幅增加, 吸附性提高, 进而提高了光催化降解效率。

2.1.4 FTIR 分析

图 5 为 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料的 FTIR 图。

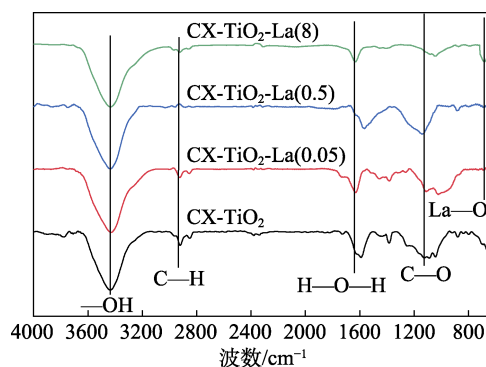


图 5 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 的 FTIR 谱图
Fig. 5 FTIR spectra of CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(x)

从谱图中可见, CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料中 3450 cm⁻¹ 处存在的强宽峰是结构水中—OH 的反对称伸缩振动峰, 1638 cm⁻¹ 处是水的 H—O—H 弯曲振动

峰, 647 cm⁻¹ 处是 La—O 的特征振动峰, 2932、1629、1134 cm⁻¹ 处为未充分煅烧的残留有机物在碳表面的 C—H、C=C、C—O 基团吸收峰^[21]。

2.2 CX-TiO₂-La(x) 的吸附及光催化降解性能表征

2.2.1 可见光照射下降解性能分析

图 6 为可见光下的 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 系列复合材料对 100 mg/L PHE (5 g/L TX-100 增溶) 的移除率。

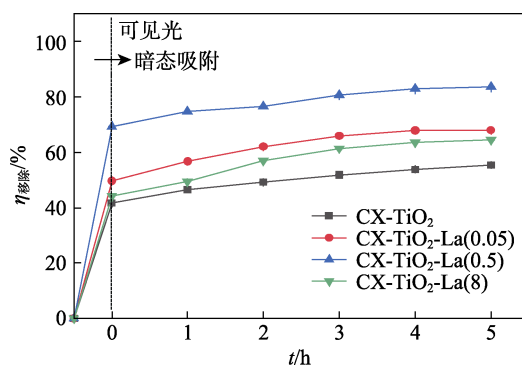


图 6 CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(x) 可见光下的 PHE 移除率
Fig. 6 Removal rate of phenanthrene by CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(x) under visible light

由图 6 可见, 光照射 5 h 后, CX-TiO₂ 及 CX-TiO₂-La(0.05)、CX-TiO₂-La(0.5)、CX-TiO₂-La(8) 对 PHE 的最终移除率分别为 55.4%、68.0%、83.6%、64.5%。各复合材料均对 PHE 表现出较高的移除率, 说明 CX 的存在使材料具有更强的吸附能力^[22-23]。从 30 min 的暗态吸附过程可见, CX-TiO₂-La(0.5) 的整体移除率最高, 对增溶 PHE 的强吸附性能奠定了其高效移除效率的基础。在复合材料的凝胶过程中, 镧元素的存在使 CX 体积高效膨胀^[24], 优化了 CX 的比表面积和孔径, 并且镧元素与 TiO₂ 反应生成 La₂Ti₂O₇, 提高了材料的光催化降解性能。由于不同实验组中 CX-TiO₂-La(x) 中 TiO₂ 的添加量是固定的, 虽然复合材料比表面积增大后吸附位点增多, 但仍不可避免光催化降解位点被稀释。随着镧元素含量增多, 二者持续相互作用下, CX-TiO₂-La(0.5) 对 PHE 的移除率最高, 达到 83.6%。高移除率是由于镧元素的添加提升了增溶体系中 CX-TiO₂ 对增溶 PHE 的吸附, 复合材料优先对已吸附的 PHE 进行降解, 降解为小分子后, 内部空出多余的活性位点, 溶液中的 PHE 进一步脱稳富集到材料内部。由此可见, 镧元素掺杂于 CX-TiO₂ 体系中, 对增溶 PHE 的吸附性能改善尤为重要, 奠定了高效移除增溶 PHE 的基础, 实现了高效可见光下“富集-降解”增溶污水中的 PHE。

表 2 为 CX-TiO₂ 与 CX-TiO₂-La(x) 复合材料光催化移除增溶 PHE 的动力学参数。

由表 2 可见, 复合材料对 TX-100 增溶 PHE 的

光催化移除性能均符合准一级动力学方程, R^2 均大于 0.96。表 2 中所呈现的速率常数大小顺序依次为 CX-TiO₂-La(0.5) > CX-TiO₂-La(0.05) \approx CX-TiO₂-La(8) > CX-TiO₂, CX-TiO₂-La(0.5)的速率常数为 0.14 h⁻¹, 大于其余的, 同一时刻可移除的量最大。

表 2 CX-TiO₂ 与 CX-TiO₂-La(x)增溶 PHE 的光催化降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of photocatalytic degradation of TX-100 solubilized phenanthrene by CX-TiO₂ and CX-TiO₂-La(x)

光催化剂	$\eta_{\text{移除}}/\%$	动力学方程	速率常数/h ⁻¹	R^2
CX-TiO ₂	55.4	$\ln(\rho_0/\rho_t)=0.0575t+0.5540$	0.06	0.9749
CX-TiO ₂ -La(0.05)	68.0	$\ln(\rho_0/\rho_t)=0.1144t+0.7123$	0.11	0.9694
CX-TiO ₂ -La(0.5)	83.6	$\ln(\rho_0/\rho_t)=0.1448t+1.1948$	0.14	0.9798
CX-TiO ₂ -La(8)	64.5	$\ln(\rho_0/\rho_t)=0.1122t+0.5891$	0.11	0.9719

2.2.2 吸附动力学

将 298.15、308.15 和 318.15 K 下 CX-TiO₂-La(0.5) 在 0~12 h 内对 TX-100 增溶 PHE 的吸附量, 以及它们拟合的准一、二级动力学曲线绘制于图 7, 其拟合而得的数据见表 3。

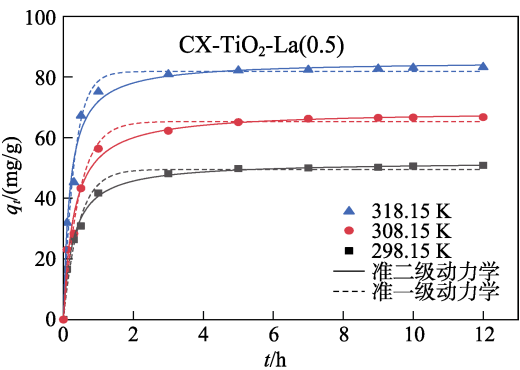


图 7 不同温度下 CX-TiO₂-La(0.5)对 TX-100 增溶 PHE 的吸附动力学模型

Fig. 7 Adsorption kinetic models of CX-TiO₂-La(0.5) for TX-100 solubilized phenanthrene at different temperatures

表 3 CX-TiO₂-La(0.5)对 TX-100 增溶 PHE 的吸附动力学模型拟合参数

Table 3 Dynamic model fitting parameters of adsorption kinetic models of TX-100 solubilized phenanthrene by CX-TiO₂-La(0.5)

T/K	准一级动力学			准二级动力学		
	q_e /(mg/g)	K_1 /min ⁻¹	R^2	q_e /(mg/g)	K_2 /[g/(mg·min)]	R^2
298.15	43.81	1.86	0.9867	46.58	0.04	0.9963
308.15	59.52	1.88	0.9824	63.30	0.06	0.9956
318.15	76.05	2.93	0.9855	79.48	0.06	0.9941

可以看出, 298.15~318.15 K 温度范围内, 复合

材料对 TX-100 增溶 PHE 的吸附相较于准一级动力学模型更符合准二级动力学模型, 以化学吸附为主。这是因为炭化过程中酚醛凝胶内的亚甲基与苯环之间的交联被破坏, 苯环重新组合, 形成多环结构, 与 PHE 发生 π - π 相互作用^[25], 从而吸附较多的 PHE, 温度越高, 吸附速率越快^[26]。

2.2.3 吸附等温线

图 8 为 CX-TiO₂-La(0.5)在不同温度下对 TX-100 增溶 PHE 的吸附等温线, 表 4 为所对应的 Langmuir 和 Freundlich 等温方程拟合常数。Langmuir 等温模型模拟相关系数 ($R^2>0.99$) 大于 Freundlich 等温模型模拟相关系数 ($R^2=0.86\sim0.90$), 故该吸附过程符合 Langmuir 单分子层均匀吸附, 增溶 PHE 脱稳后均匀分布, 未曾聚集。由图 8 可知, 污染物质量浓度在 20~120 mg/L 范围内, 复合材料对 TX-100 增溶 PHE 的平衡吸附量随质量浓度的增大而增大。由图 8 和表 4 可知, 298.15~318.15 K 下, PHE 吸附量随温度升高而增加, q_m 随温度升高而增大, 故该吸附过程为耗能吸热过程。

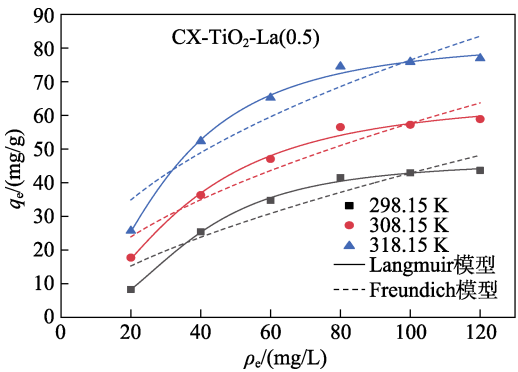


图 8 不同温度下 CX-TiO₂-La(0.5)对 TX-100 增溶 PHE 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of TX-100 solubilized phenanthrene by CX-TiO₂-La(0.5) at different temperatures

表 4 不同温度下 TX-100 增溶 PHE 在 CX-TiO₂-La(0.5) 上的吸附等温方程参数

Table 4 Adsorption isotherm equation constants of TX-100 solubilized phenanthrene on CX-TiO₂-La(0.5) at different temperatures

T/K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	q_m /(mg/g)	k_L /(L/mg)	R^2	$k_F/[(\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n}]$	n	R^2
298.15	47.25	0.0006	0.9967	2.24	1.56	0.8619
308.15	64.56	0.0012	0.9904	4.66	1.83	0.8983
318.15	82.24	0.0011	0.9945	8.10	2.05	0.8703

2.2.4 吸附热力学

表 5 为 CX-TiO₂-La(0.5)吸附增溶 PHE 的热力学参数汇总。从表 5 可知, CX-TiO₂-La(0.5)的 ΔG_0 介

于 $-11.54 \sim -8.60$ kJ/mol 之间,故对增溶 PHE 的吸附为自发吸附。 $\Delta S_0 > 0$,是由于增溶 PHE 在固体复合材料表面的吸附过程比 PHE 在溶液中的增溶过程剧烈,故表现为熵增。且固-液界面混乱度越大,吸附过程越容易发生。 $\Delta H_0 > 0$,表明该吸附过程为吸热,升温有利于吸附进行,与表 4 中的拟合结果吻合。

表 5 TX-100 增溶 PHE 在 CX-TiO₂-La(0.5)上的热力学参数

Table 5 Thermodynamic parameters of TX-100 solubilized PHE on CX-TiO₂-La(0.5)

T/K	K_c /(L/g)	ΔG_0 /(kJ/mol)	ΔH_0 /(kJ/mol)	ΔS_0 /(J/(mol·K))
298.15	42.76	-8.60	2.07	39.63
308.15	51.46	-10.13		
318.15	64.62	-11.54		

注: K_c 为吸附平衡时吸附量(mg/g)和平衡溶液中 PHE 的质量浓度(mg/L)之比。

2.2.5 光催化降解机理

根据上述材料性能表征及降解性能研究,推测 CX-TiO₂-La(0.5)复合材料对 PHE 的光催化降解机理,如图 9 所示。

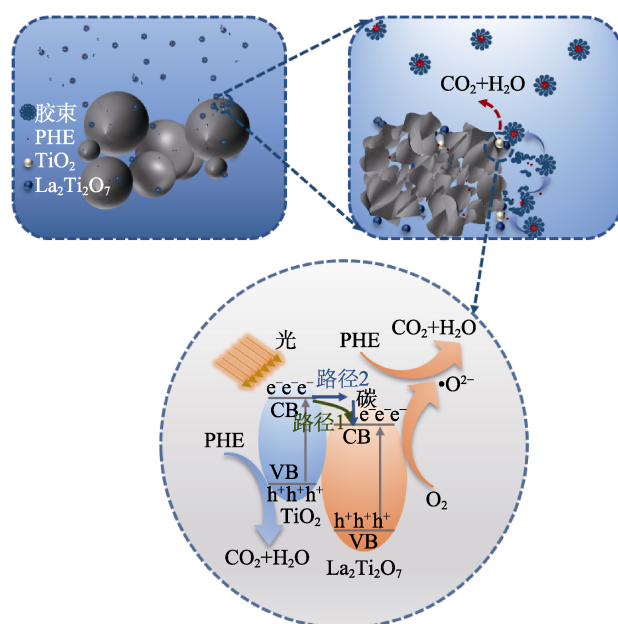


图 9 CX-TiO₂-La(0.5)光催化降解机理图

Fig.9 Photo catalytic degradation mechanism diagram of CX-TiO₂-La(0.5)

已知 PHE 的分子大小为 $1.17 \text{ nm} \times 0.8 \text{ nm} \times 0.34 \text{ nm}$ ^[27],TX-100 胶束的孔径为 11.6 nm ,TX-100 的分子直径为 2.7 nm ^[28],CX-TiO₂-La(0.5)系列复合材料的平均孔径为 19.27 nm 。已知粒子仅可透过自身直径 3 倍以上的孔。故只有 PHE 可透过 CX-TiO₂-La(0.5),从而实现对有机污染物 PHE 的选择性吸附。推测 CX-TiO₂-La(x)复合材料对 PHE 的移除率高的原因是 TiO₂ 和 La₂Ti₂O₇ 的异质结的存

在。质量浓度为 5 g/L TX-100 的疏水基彼此吸引缔合为胶束,有机污染物 PHE 溶解于胶束内部(疏水基内)形成增溶 PHE 胶束。由热力学计算可知,复合材料 CX-TiO₂-La(x)自发吸附增溶 PHE 胶束;推测增溶胶束在定向吸附于复合材料表面的过程中发生脱稳,形成半胶束的同时暴露出增溶的 PHE。当光照射时,半导体 TiO₂、La₂Ti₂O₇ 可以吸收大于禁带宽度的能量,TiO₂ 和 La₂Ti₂O₇ 价(VB)带上的电子都被激发到导带,在价带留下空穴,产生电子-空穴对。普通钙钛矿的光量子产率约 1%,La₂Ti₂O₇ 等层状钙钛矿的光量子产率在 5%~10%间^[29]。在 CX-TiO₂-La(x)复合光催化剂中,由于 TiO₂ 和 La₂Ti₂O₇ 紧密结合形成 La₂Ti₂O₇-CX-TiO₂ 异质结,如路径 1 所示,光激发下 TiO₂ 导带(CB)上的电子会转移到 La₂Ti₂O₇ 的导带,使得电子空穴对有效分离,从而提高光生电子-空穴对的分离效率和扩大可见光吸收的范围。CX 作为电子良导体,如路径 2 所示,可以加快电子从 TiO₂ 到 La₂Ti₂O₇ 的转移速度,进一步增强异质结效果,进而提高复合材料在可见光下对 PHE 的移除效率。

2.2.6 循环使用性能

图 10 为 CX-TiO₂-La(0.5)移除增溶 PHE 的回收性能,使用次数为 8 次。如图 10 所示,随着光催化复合材料使用次数的增加,CX-TiO₂-La(0.5)对 PHE 的移除率逐次降低,但在第 8 次使用后,对 PHE 的移除率依然可达 71.2%,说明 CX-TiO₂-La(0.5)在多次循环应用后仍对 PHE 具有移除性能。

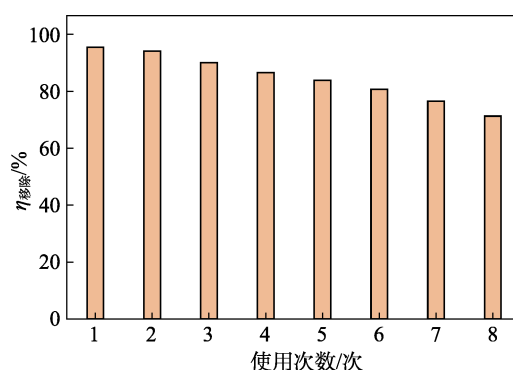


图 10 可见光下 CX-TiO₂-La(0.5)的循环使用性能

Fig. 10 Cyclic performance of CX-TiO₂-La(0.5) under visible light

3 结论

通过材料性能表征,表明 CX-TiO₂-La(x)在可见光下具有比 CX-TiO₂ 更高的对增溶 PHE 的移除率。CX-TiO₂-La(0.5)对 5 g/L TX-100 增溶的 100 mg/L PHE 的移除率为 83.6%,CX-TiO₂ 的移除率为 55.4%。

吸附动力学研究表明,CX-TiO₂-La(0.5)对 PHE

的吸附符合准二级动力学和 Langmuir 单分子层吸附模型,以化学吸附为主。热力学研究表明,PHE在复合材料表面上的吸附是自发过程。在可见光下8次循环降解后,对PHE的移除率依然可达71.2%。故CX-TiO₂-La(0.5)在选择性催化降解增溶有机物的应用方面存在着继续探索的潜力。

参考文献:

- [1] LI W, WANG X, SHI L, *et al.* Remediation of anthracene-contaminated soil with sophorolipids-SDBS-Na₂SiO₃ and treatment of eluting wastewater[J]. *Water*, 2020, 12(8): 2188.
- [2] WILLIAMSON V D G, RAYMOND C L, KIMURA Y C. Release of chemicals from contaminated soils[J]. *J Soil Contam*, 1998, 7: 543-558.
- [3] YANG X, ZHANG S Q, JU M T, *et al.* Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(7): 1365.
- [4] SUN X Q (孙学启). Application of surface active agent in soil pollution control[J]. *Shandong Land and Resources (山东国土资源)*, 2021, 37(8): 44-51.
- [5] WANG A J (王爱静), WU T F (吴腾飞), PENG X (彭啸), *et al.* Preparation of TiO₂/PC-CS and photocatalytic degradation of solubilized toluene in wastewater[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2020, 51(9): 9193-9200.
- [6] WANG A, PENG X, SHI N, *et al.* Study on the preparation of the hierarchical porous CX-TiO₂ composites and their selective degradation of PHE solubilized in soil washing eluent[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127588.
- [7] ZUO Z F (左志芳), YANG R H (杨瑞洪), WANG Y Y (王元有), *et al.* Study on preparation of composite by polyaniline and titanium dioxide and its degradation of nitrobenzene[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2021, 33(4): 735-740.
- [8] LI N (李宁), ZHANG W (张伟), LI G X (李贵贤), *et al.* Research progress in TiO₂ photocatalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2181-2188, 2258.
- [9] WANG X (王鑫), WANG D D (王丹丹), ZHENG Y J (郑永杰), *et al.* Preparation of N-Al/TiO₂ catalysts and visible light degradation dyes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 1325-1330.
- [10] JIANG Y Y (姜英宇). Preparation and photocatalytic performance of nitrogen-doped titanium dioxide nanomaterials modified with silver [D]. Lanzhou: Northwest Minzu University (西北民族大学), 2021.
- [11] CUI L Z (崔龙哲), WEN J L (文景琳), LIN X Y (林晓宇). Photocatalytic reduction of chromium(VI) using S and N doped TiO₂ catalysts in aqueous solution[J]. *Journal of Wuhan Textile University (武汉纺织大学学报)*, 2021, 34(3): 30-36.
- [12] WANG T (王涛), LUO H (罗涵). Progress in research of degradation of organic wastewater with TiO₂ heterojunction photoelectrode[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition) (西南大学学报: 自然科学版)*, 2021, 43(7): 185-194.
- [13] FANG W J, LIU J Y, ZHANG Y C, *et al.* Alkaline induced indium gradient distribution in Zn_mIn₂S_{3-m}/In(OH)₃ heterojunction for improved photocatalytic H₂ generation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 530: 147241.
- [14] YANG Y H (杨亚辉), CHEN Q Y (陈启元), YIN Z L (尹周澜), *et al.* Progress in research of photocatalytic water splitting[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2005, 17(4): 631-642.
- [15] LIANG Y Y (梁媛媛). Studies on the preparation and photocatalytic performance of MoS₂-La₂Ti₂O₇ and NiS-La₂Ti₂O₇[D]. Fuzhou: Fuzhou University (福州大学), 2015.
- [16] HANG L Y (杭良毅), XU J Q (徐均琪), CHENG Y J (程耀进), *et al.* Preparation of LaTiO₃ films and process optimization[J]. *Journal of Applied Optics (应用光学)*, 2015, 36(6): 948-954.
- [17] HE Y S (何余生), LI Z (李忠), XI H X (奚红霞), *et al.* Research progress of gas-solid adsorption isotherms[J]. *Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附)*, 2004, (4): 376-384.
- [18] CHEN J M (陈金妹), TAN P (谈萍), WANG J Y (王建永). Characterization of pore structure and specific surface area based on gas adsorption applied for porous materials[J]. *Powder Metallurgy Industry (粉末冶金工业)*, 2011, 21(2): 45-49.
- [19] XU A Q (徐安琪), LI B (李彬), DU F L (杜芳林). Synthesis of ordered mesoporous TiO₂ and their application for hydrogen production from photocatalytic water-splitting[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2021, 42(4): 978-996.
- [20] LI Y Z (李游祯), WANG J C (王建晨), CHEN J (陈靖), *et al.* Complexation behavior of trivalent lanthanide/actinide with three 18-crown-6 ligands[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry (核化学与放射化学)*, 2020, 42(6): 556-562.
- [21] QU J H (曲家惠), DU L (都玲), ZHAO F X (赵方昕), *et al.* Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of La₂Ti₂O₇/HZSM-5[J]. *Journal of Materials Engineering (材料工程)*, 2017, 45(7): 71-76.
- [22] HU Y Q (胡耀强), FANG D Z (房得珍), YE X S (叶秀深), *et al.* Preparation of watermelon peel-based carbon aerogel and its adsorption properties for dyes[J]. *Materials Review (材料导报)*, 2021, 35(11): 11007-11012.
- [23] DONG X D (董晓丹). Adsorption performance of carbon-based materials for organics from biochemical effluent of cold rolling wastewater[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2021, 48(14): 44-47.
- [24] JI Y J (计亚军), ZHOU J H (周建华), DANG W J (党王娟), *et al.* Synthesis and property of carbon aerogel under addition of transition Metal element catalysis[J]. *Materials Science and Technology (材料科学与工艺)*, 2009, 17(4): 556-560.
- [25] RASTEGAR A, GHOLAMI M, JAFARI A J, *et al.* Use of NH₄Cl for activation of carbon xerogel to prepare a novel efficacious adsorbent for benzene removal from contaminated air streams in a fixed-bed column[J]. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(2): 1141-1149.
- [26] WAFAR E R, NADY A F, SAHAR M E. A novel catalyst of ceria-nanorods loaded on carbon xerogel for catalytic wet oxidation of methyl green dye[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 88: 234-242.
- [27] LIU J F, CHEN J J, JIANG L, *et al.* Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(2): 616-623.
- [28] LI H L, QU R H, LI C, *et al.* Selective removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil washing effluents using biochars produced at different pyrolytic temperatures[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 163: 193-198.
- [29] LYU M (吕明), SU X Y (苏雪筠), WU J Q (吴建青). Layered perovskite photocatalytic materials[J]. *China Ceramics (中国陶瓷)*, 2004, (4): 19-21.