

# Research on the Effect of Pore Structure and Adsorption Property of Activated Carbon by load of Titanium Dioxide

Yong JIANG<sup>1, 2</sup>, Qiang XIE<sup>1\*</sup>, Tingting ZHANG<sup>1</sup>, Xin YAO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Chemical and Environmental Engineering, China University Mining and Technology (Beijing), Beijing 10083

<sup>2</sup> School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003

Email: dr-xieq@163.com

**Abstract:** Photocatalytic ability of nano-titanium dioxide coated on activated carbon (TiO<sub>2</sub>/AC) can be greatly enhanced by the enrichment effect resulted from adsorption capability of activated carbon support. Moreover, composite TiO<sub>2</sub>/AC makes it easy to recover the spent photocatalyst from suspension solution. However, nano-TiO<sub>2</sub> may block pores of activated carbon during coating process, which will negatively affect the adsorption of activated carbon and consequently worsen the photocatalytic activity. In this paper two typical activated carbons, manufactured from lignite and coconut, respectively, were selected as supports in the preparation of photocatalyst by sol-gel method. The specific surface area and pore distribution of activated carbons and composite photocatalysts were characterized by nitrogen adsorption. Besides, the blocking effect of TiO<sub>2</sub> on the activated carbons was investigated and it was also verified by the phenol as adsorbate. The results show that sol-gel method can effectively load TiO<sub>2</sub> on the activated carbons with highly photoactivity; the blocking effect of TiO<sub>2</sub> on the coconut-based activated carbon was stronger than that on coal-based activated carbon. As a result, the absorption capacity of phenol on the composite photocatalyst of coconut-TiO<sub>2</sub>/AC was worse than that of coal-based -TiO<sub>2</sub>/AC.

**Keywords:** titanium dioxide / activated carbon; photocatalyst; pore; adsorption; phenol

## TiO<sub>2</sub> 溶胶负载对活性炭孔结构及吸附性能的影响研究

姜 勇<sup>1,2</sup>, 解 强<sup>1\*</sup>, 张婷婷<sup>1</sup>, 姚 鑫<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京, 中国, 100083

<sup>2</sup> 河南科技大学 化工与制药学院, 洛阳, 中国, 471003

Email: dr-xieq@163.com

**摘 要:** 活性炭负载纳米二氧化钛(TiO<sub>2</sub>/AC)光催化剂能发挥活性炭吸附和二氧化钛光催化的协同效应, 使用后光催化剂易回收。然而, 二氧化钛的负载会对活性炭的孔道造成堵塞, 影响复合光催化剂的吸附及光催化性能。论文选取市售煤基活性炭和椰壳活性炭为载体, 采用溶胶-凝胶法制备了系列 TiO<sub>2</sub>/AC 复合光催化剂, 采用低温氮气吸附对活性炭载体及复合催化剂的比表面积和孔径分布进行了表征, 考察 TiO<sub>2</sub> 溶胶对活性炭孔道的堵塞作用, 并以苯酚为吸附质对孔道堵塞结果进行验证。结果表明: 溶胶-凝胶法能够有效地在活性炭表面负载高催化活性的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>; TiO<sub>2</sub> 对椰壳炭的润湿性高于煤基炭, 因而, TiO<sub>2</sub> 对椰壳活性炭的孔道堵塞作用较煤基活性炭显著, 使得椰壳-TiO<sub>2</sub>/AC 对苯酚的吸附性能变差。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>/AC; 光催化剂; 孔道; 吸附

## 1 引言

TiO<sub>2</sub> 负载活性炭能够有效地解决光催化剂回收

的难题, 且活性炭与 TiO<sub>2</sub> 在污染物降解时具有协同效应<sup>[1]</sup>: 一方面, 活性炭可以为 TiO<sub>2</sub> 负载提供巨大的表面, 抑制 TiO<sub>2</sub> 晶相团聚, 另一方面, 活性炭的吸附也为 TiO<sub>2</sub> 提供局部高浓度污染物环境, 同时还

**基金项目:** 中央高校基本科研业务费资助项目 (2009KH10);  
“863”项目 (2008AA05Z308)

可以吸附光催化反应中间产物,避免二次污染<sup>[2]</sup>。迄今,对复合光催化剂的研究较多关注光催化性能及其与载体活性炭孔结构间的关系<sup>[3-6]</sup>,而对其吸附性能研究较少,尤其是TiO<sub>2</sub>溶胶对孔结构的影响。

活性炭品种繁多,不同的活性炭具有不同的表面结构性质和孔结构性质<sup>[7,8]</sup>。论文选用典型煤基、椰壳基活性炭为载体,采用溶胶-凝胶法制备TiO<sub>2</sub>/AC,研究TiO<sub>2</sub>对不同类型活性炭载体的堵孔作用,对于深入了解TiO<sub>2</sub>在活性炭载体表面的沉积作用机理及TiO<sub>2</sub>和活性炭的协同作用机理也具有重要意义。苯酚是石油化工及煤化工生产过程中产生的一种主要污染物,其分子空间尺寸0.7122nm×0.4915nm×0.2532nm,属于微孔分布范围,TiO<sub>2</sub>负载后,对苯酚吸附量的变化,能够有效地验证TiO<sub>2</sub>负载对活性炭微孔的堵塞程度,进而掌握对复合光催化剂吸附性能的影响规律。

## 2 复合催化剂制备与表征

### 2.1 复合催化剂的制备

选取褐煤基活性炭(代号 M-AC)和椰壳基活性炭(代号 Y-AC),经洗涤、干燥后作为载体,M-AC为灰黑色颗粒状物,Y-AC为黑色片状物,载体炭的性质及粒级见表1。

采用溶胶-凝胶法制备纳米TiO<sub>2</sub>,原料配比按钛酸四丁酯:无水乙酸:无水乙醇:蒸馏水=5:2:34:2(体积比),原料均为分析纯。利用旋转涂布的方法在活性炭载体表面负载纳米TiO<sub>2</sub>,然后75℃干燥至颗粒,氮气保护下,450℃煅烧2h,制备TiO<sub>2</sub>/AC复合光催化剂。为方便起见,对制备的复合催化剂进行编号,如M-TiO<sub>2</sub>/AC-[10]表示以褐煤基活性炭为载体、TiO<sub>2</sub>溶胶与活性炭质量比例为10%负载制备的复合光催化剂。

### 2.2 复合催化剂的表征

采用低温N<sub>2</sub>吸附(NOVA-1200,美国Quanta Chrom)测定吸附等温线,采用BET法计算比表面积,DH法计算中孔分布,DFT法计算微孔分布;TiO<sub>2</sub>负载量采用过氧化氢为显色剂,比色法测定<sup>[6,9]</sup>;苯酚浓度采用紫外分光光度计(Shimadzu 2401PC,日本岛津)270nm比色测定。活性炭吸附性能(碘值、亚甲蓝值)的测定依据《煤质颗粒活性炭试验方法》GB/T7702.7-2008和GB/T7702.6-2008进行。

## 2.3 苯酚吸附实验

向500mL三角瓶中加入0.3g活性炭或TiO<sub>2</sub>/AC复合光催化剂,然后加入300mL浓度为20mg·L<sup>-1</sup>的苯酚溶液,恒温30℃,磁力搅拌,间隔一定时间取样,0.2μm针孔过滤器过滤,测定苯酚浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 活性炭载体的比表面积和孔径分布

两种活性炭的比表面积和孔结构参数见表1。从表中可以看出,Y-AC的比表面积、总孔容和微孔容均大于M-AC,分别高出50.05%、38.67%和76.47%,亚甲基蓝值超出23.87%,说明Y-AC不仅具有较高数量的微孔,同时具有一定比例的中孔,这主要是由原料性质决定的,椰壳活性炭在比表面积和孔结构方面均优于煤基活性炭。

从图1可以看出,Y-AC的吸附等温线明显高于M-AC吸附等温线,说明Y-AC的比表面积高于M-AC,Y-AC吸附等温线属于I型吸附等温线,在 $p/p_0 < 0.2$ 时,曲线爬升速度较快,当 $p/p_0 > 0.2$ 时,吸附等温线出现平台,滞后圈较小,这意味着Y-AC

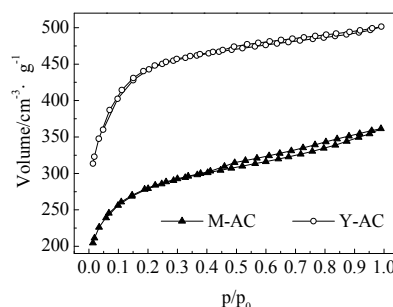


Figure 1. The isotherms of activated carbon samples  
图1 活性炭吸附等温线

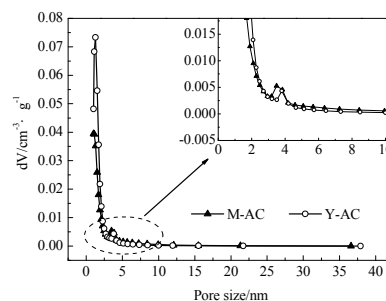


Figure 2. The pore size distribution of activated carbon samples  
图2 活性炭孔径分布曲线

**Table 1. The specific surface area and pore structure of activated carbon samples****表 1 活性炭比表面积和孔结构参数**

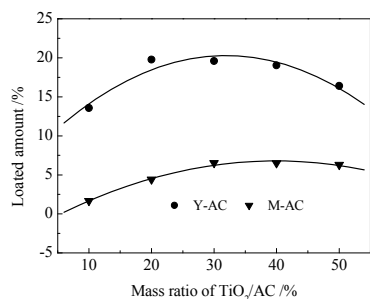
| 样品   | 粒度<br>/mm | 比表面<br>积(BET)<br>/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 总孔容<br>/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 微孔容<br>/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 中孔容*<br>/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> | 碘值<br>/g·g <sup>-1</sup> | 亚甲<br>蓝值<br>/g·g <sup>-1</sup> |
|------|-----------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| M-AC | 1.5-0.5   | 921                                               | 0.556                                    | 0.340                                    | 0.216                                     | 905                      | 143                            |
| Y-AC | 7.5-1.5   | 1382                                              | 0.771                                    | 0.600                                    | 0.171                                     | 1065                     | 180                            |

\*中孔容=总孔容-微孔容。

中具有较多的微孔，一定数量的中孔；而 M-AC 吸附等温线属于 II 型微孔吸附等温线，具有较大的滞后圈，说明 M-AC 具有较多的中孔，从图 2 的孔径分布曲线和表 1 的孔容数据，也可以看出 Y-AC 的比表面积和微孔容高于 M-AC，而中孔容低于 M-AC。

### 3.2 TiO<sub>2</sub> 负载量

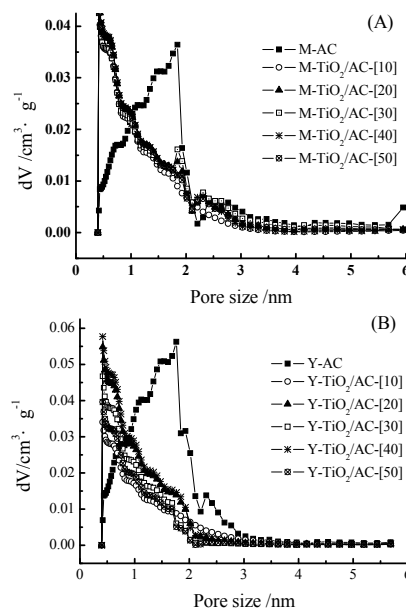
图 3 为 TiO<sub>2</sub>/AC 质量比率与光催化剂 TiO<sub>2</sub> 的负载量变化图。从图中可以看出，TiO<sub>2</sub> 在 Y-AC 上的负载率明显高于 M-AC，主要是由于 Y-AC 比 M-AC 具有更大的比表面积和孔容积，Y-AC 的孔隙较 M-AC 更为发达，部分 TiO<sub>2</sub> 更容易进入孔道内部，使得 TiO<sub>2</sub> 在 M-AC 上的负载率低于 Y-AC，同时也说明，TiO<sub>2</sub> 溶胶对 Y-AC 的润湿性优于 M-AC。随着 TiO<sub>2</sub>/AC 质量比率的增加，TiO<sub>2</sub> 在两种活性炭上的负载率也随之增加，当 TiO<sub>2</sub>/AC 质量比率为 30%，TiO<sub>2</sub> 负载量达到最大，TiO<sub>2</sub>/AC 质量比率继续增大时，M-AC 的负载率趋于定值，而 Y-AC 的负载率逐渐减小，原因是由于 TiO<sub>2</sub> 溶胶浓度过高，自身团

**Figure 3. The load amount of TiO<sub>2</sub> on the AC upon different mass ratio of TiO<sub>2</sub>/AC****图 3 TiO<sub>2</sub>/AC 质量比率与光催化剂 TiO<sub>2</sub> 负载量变化**

聚，颗粒体积增大，难以进入孔道内部形成有效的负载。

### 3.3 复合光催化剂的孔径分布

图 4 为 TiO<sub>2</sub>/AC 复合光催化剂孔径分布曲线。从图中可以看出，TiO<sub>2</sub> 溶胶负载后，活性炭的中孔变化不明显，而 2nm 以下的微孔变化尤为突出，并且，TiO<sub>2</sub> 溶胶浓度的变化对 M-AC 微孔分布影响趋势基本相同，而对 Y-AC 活性炭微孔分布的影响较大(图 4B)，原因是 TiO<sub>2</sub> 溶胶经过大孔扩散进入活性炭的中孔，少量的 TiO<sub>2</sub> 进入微孔中，并在孔道中沉积，使活性炭的孔径变小，使孔结构发生改变，TiO<sub>2</sub> 溶胶浓度较低时，对 Y-AC 的堵孔作用较强，而溶胶浓度较高时，堵孔作用变弱，随着 TiO<sub>2</sub> 溶胶浓度的增加，TiO<sub>2</sub> 颗粒发生团聚，颗粒尺寸增大，使得进入活性炭微孔中的 TiO<sub>2</sub> 量减少，堵孔作用减弱。同时还可以看出，TiO<sub>2</sub> 负载后，M-TiO<sub>2</sub>/AC 的微孔容略有增加，中孔略有减小，这主要是由于 M-AC 本身微孔含量相对较少，中孔含量较多，TiO<sub>2</sub> 沉积到中孔中，使部分中孔变成微孔所致，而 Y-AC 活性炭，微孔含量较多，中孔含量较少，TiO<sub>2</sub> 负载后，微孔容和中孔容均减小，并且，Y-AC 的微孔和中孔

**Figure 4. The pore size distribution of composite photocatalysts of TiO<sub>2</sub>/AC, A is M-AC series and B is Y-AC series****图 4 TiO<sub>2</sub>/AC 复合光催化剂孔径分布**

孔容变化量较 M-AC 显著, 也说明,  $\text{TiO}_2$  溶胶对椰壳 Y-AC 的润湿性较煤基 M-AC 要好。

### 3.4 复合光催化剂的苯酚吸附容量

图 5 为活性炭及复合光催化剂吸附苯酚曲线, 从图中可以清楚地看出, 两种活性炭对苯酚的吸附性能不同, M-AC 对苯酚的吸附性能优于 Y-AC, 主要原因是苯酚的分子结构中含有较强的极性键 (O-H), 在水中可与水形成氢键, 氢键的形成使得苯酚与水的亲和力增加<sup>[10]</sup>, M-AC 属于褐煤基活性炭, 褐煤变质程度较低, 活性炭中灰分含量相对较高, 表面含氧基团数量更多, 与水润湿性相对于 Y-AC 要好, 从而更有利于苯酚的吸附。另外, 从制备活性炭原料考虑, 褐煤主要是芳烃缩聚结构为主, 而椰壳主要以纤维素结构为主, 按相似相溶理论, 苯酚更易在煤基活性炭表面吸附。 $\text{TiO}_2$  负载后, 对 M-AC 吸附苯酚的性能影响不大, 而对于 Y-AC 吸附苯酚的性能影响较大, 随着  $\text{TiO}_2$  溶胶浓度的增加, 孔道堵塞越严重, Y- $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合光催化剂对苯酚吸附量逐渐减小, 这与孔径分布曲线分析结果相一致。

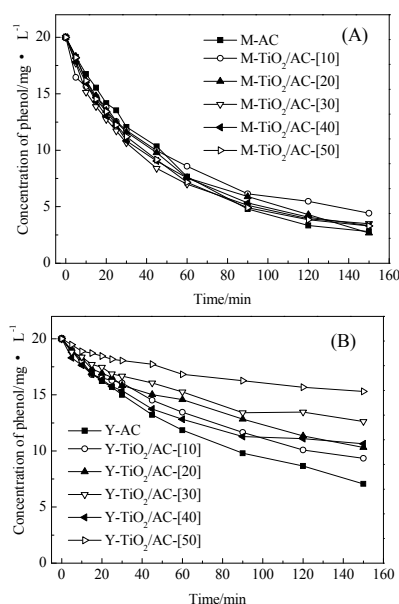


Figure 5. The adsorption isotherms of phenol on the composite photocatalysts

图 5 复合光催化剂吸附苯酚曲线

## 4 结论

(1)  $\text{TiO}_2$  负载对椰壳活性炭的微孔道的堵塞作用比煤基活性炭显著,  $\text{TiO}_2$  对椰壳活性炭的润湿性优于煤基活性炭;

(2)  $\text{TiO}_2$  负载对活性炭的微孔分布影响较大, 对中孔分布影响较小, 对椰壳活性炭的微孔分布的影响较煤基活性炭显著;

(3) 溶胶-凝胶法能够有效地在活性炭表面负载锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ , 且  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  质量比率为 30% 时, 负载率最高。

## References(参考文献)

- [1] Matos J, Laine J, Herrmann J-M. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 18(3-4): 281-91
- [2] Zhang XW, Zhou MH, Lei LC.  $\text{TiO}_2$  photocatalyst deposition by MOCVD on activated carbon. *Carbon*, 2006, 44(2): 325-33
- [3] El-sheikh A H, Nweman A P, Al-daffafface H, *et al.* Deposition of anatase on the surface of activated carbon. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 187(2-3): 284-92
- [4] Ding Z, Hu XJ, Yue P L, *et al.* Synthesis of anatase  $\text{TiO}_2$  supported on porous solids by chemical vapor deposition. *Catalysis Today*, 2001, 68(1-3): 173-82
- [5] Liu SX, Chen XY. Effect of Pore Structure of Activated Carbon on the Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  Composite Photocatalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(3): 533-538  
刘守新, 陈孝云. 活性炭孔结构对  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合光催化剂光催化活性的影响. *物理化学学报*, 2008, 24(3): 533-538
- [6] Chen YJ, Hu ZH, Wang XJ, *et al.* Influence of Pore Size and Surface Area of Activated Carbon on the Performance of  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  Photocatalyst. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(9): 1589-1596  
陈玉娟, 胡中华, 王晓静, 等. 活性炭孔径和比表面积对  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  光催化性能的影响. *物理化学学报*, 2008, 24(9): 1589-1596
- [7] Shen ZM, Zhang WH, Zhang XJ. *The preparation and application of activated carbon material*. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006  
沈曾民, 张文辉, 张学军. 活性炭材料的制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006
- [8] Guo SC. *The technics of coal chemical Industry*. Beijing: Chemical Industrial Press, 2001  
郭树才. 煤化工工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2001
- [9] FRD Snell, LS Ettre. *Encyclopedia of industrial chemical analysis*. 1974
- [10] Tao Z. *Coal Chemistry*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984  
陶著. 煤化学. 北京: 冶金工业出版社, 1984