



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

活性炭-TiO₂复合材料的 合成、性质及应用

刘守新 著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

活性炭-TiO₂ 复合材料的 合成、性质及应用

刘守新 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对活性炭吸附和 TiO_2 光催化在环境污染净化领域的应用局限,将二者有机结合,研制功能复合材料,以解决各自应用过程中存在的现实问题。本书将阐述活性炭- TiO_2 光复合材料在液相、气相领域的应用,重点介绍材料的制备、微观结构和作用机理;研究活性炭复合对 TiO_2 晶相结构、能带结构、微观形貌以及光催化活性的作用机制;研究活性炭孔结构、表面化学官能团结构对 TiO_2 光催化活性的影响规律;合成吸附-光催化双功能活性炭、吸附-光催化-热催化功能活性炭。此外,本书还将探索活性炭光再生的影响因素,阐明活性炭的光再生机理,揭示活性炭- TiO_2 的协同作用机制。

本书可作为林产化工、材料科学和环境科学等领域的技术人员和高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

活性炭- TiO_2 复合材料的合成、性质及应用/刘守新著. —北京:科学出版社,2014.8

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-041501-1

I. ①活… II. ①刘… III. ①活性炭-复合材料-研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 169578 号

责任编辑:牛宇锋 唐保军 / 责任校对:刘亚琦

责任印制:肖 兴 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 8 月第一次印刷 印张:19 1/2

字数:368 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《材料科学技术著作丛书》编委会

顾 问 师昌绪 严东生 李恒德 柯 俊
 颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主 编 黄伯云

编 委 (按姓氏笔画排序)

千 勇	才鸿年	王占国	卢 柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张 泽	陈立泉	欧阳世翥
范守善	罗宏杰	周 玉	周 廉
施尔畏	徐 坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

前 言

多孔炭材料因其孔结构发达、吸附性能强等优点,被广泛用作高效吸附剂和催化载体。其对吸附质的去除主要通过两相之间吸附质的相转移过程实现。该方法存在如下缺陷:吸附容量有限,短时间即可达吸附饱和而失效,成为二次污染源;吸附饱和和失效多孔炭需无害化再生处理。功能多孔炭(如生物多孔炭、光催化功能多孔炭)是解决上述问题的有效途径。

光催化反应是利用光能进行物质转化的一种方式,是光和物质之间相互作用的多种方式之一,是物质在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。光催化是催化化学、光电化学、半导体物理、材料科学和环境科学等多学科交叉的新兴研究领域。

多年以来,作者以揭示多孔炭-纳米氧化物半导体的协同作用机制为主要目标,系统研究多孔炭复合对 TiO_2 晶相结构、能带结构、微观形貌以及光催化活性的作用机制;系统研究多孔炭孔结构、表面化学官能团结构对 TiO_2 光催化活性的影响规律;探索杂原子修饰对多孔炭复合光催化剂的活性提高机理;指导控制合成出新型氧化物半导体氧化物及生物质基多孔炭载体;阐明光照条件下纳米氧化物半导体对多孔炭的原位再生机理;揭示多孔炭-纳米氧化物半导体的协同作用机制;合成出吸附-光催化双功能多孔炭、吸附-光催化-热催化功能多孔炭系列功能炭吸附材料。

鉴于学术创新的理念及多年来耕耘之实践,编撰此书,期盼与全国同仁共勉。

本研究及本书的出版得到国家自然科学基金(31170545,30400339,30771692)、教育部新世纪优秀人才支持计划、黑龙江省杰出青年基金等项目的资助,诚致谢忱。

尽管作者力图在本书中注重系统性、实践性和前沿性,但由于书中内容涉及较多学科,新成果、新应用层出不穷,同时由于作者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

作 者

2014年8月

目 录

前言

第 1 篇 活性炭与光催化

第 1 章 活性炭	3
1.1 活性炭的概述	3
1.1.1 活性炭的历史	3
1.1.2 活性炭的种类	4
1.1.3 活性炭的孔径结构	7
1.1.4 活性炭的化学结构	9
1.1.5 活性炭的吸附性能	11
1.2 活性炭的应用	14
1.2.1 概述	14
1.2.2 活性炭吸附装置	15
1.2.3 活性炭在气相中的应用	17
1.2.4 活性炭在液相中的应用	21
1.2.5 活性炭与催化	24
参考文献	26
第 2 章 TiO_2 光催化原理与催化剂改性	28
2.1 TiO_2 光催化反应原理	28
2.1.1 光催化反应基本原理	28
2.1.2 光催化反应步骤	30
2.1.3 氧在光催化氧化反应中的作用	30
2.2 光催化反应类型	31
2.2.1 光催化反应实验	31
2.2.2 光催化与光化学和热催化反应的关系	33
2.3 TiO_2 光催化活性	34
2.3.1 热力学因素	34
2.3.2 动力学因素	38
2.3.3 热处理对纳米 TiO_2 光催化活性影响机理	42

2.4	TiO ₂ 光催化技术存在问题	46
2.5	TiO ₂ 光催化剂改性	48
2.5.1	贵金属沉积	48
2.5.2	复合半导体	49
2.5.3	离子掺杂	51
2.5.4	光敏化	56
2.5.5	表面还原处理	56
2.5.6	表面螯合及衍生作用	57
2.5.7	超强酸化	57
2.6	光催化与其他技术耦合	59
2.6.1	微波场助光催化	60
2.6.2	热催化与光催化的耦合	62
2.7	TiO ₂ 光催化剂失活与再生	63
2.7.1	TiO ₂ 气固多相光催化反应的催化剂失活	63
2.7.2	TiO ₂ 液固多相光催化反应的催化剂失活	66
2.7.3	研究光催化剂失活的常用方法	69
2.7.4	解决催化剂失活问题的途径	70
2.8	光催化研究的新动向	73
2.8.1	新结构光催化剂	73
2.8.2	复合光催化剂	73
2.8.3	负载助催化剂和添加剂	74
2.8.4	CdS	75
	参考文献	75

第 2 篇 活性炭-TiO₂ 复合材料在液相中的应用

第 3 章	活性炭-TiO ₂ 协同作用机制	83
3.1	TiO ₂ 光催化活性的提高	83
3.1.1	高浓度的有机环境	83
3.1.2	界面效应	84
3.1.3	催化剂表面 pH 的改变	85
3.1.4	中间产物分布的改变	85
3.1.5	晶相、粒径诱导效应	86
3.1.6	表面化学作用	88
3.1.7	抑制失活因素	89

3.2 活性炭吸附性能的增强	91
参考文献	91
第4章 活性炭负载光催化剂 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 的溶胶-凝胶法合成及表征	94
4.1 实验部分	94
4.1.1 催化剂制备	94
4.1.2 催化剂的表征	95
4.1.3 催化剂活性测试	95
4.1.4 催化剂使用寿命测试	95
4.2 结果与讨论	96
4.2.1 XRD 及比表面积分析	96
4.2.2 SEM 及 EDAX 分析	98
4.2.3 光谱分析	100
4.2.4 光催化活性	101
4.3 结论	103
参考文献	103
第5章 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 复合催化剂的酸催化水解合成及表征	106
5.1 实验部分	106
5.1.1 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化剂的制备	106
5.1.2 测试与分析方法	106
5.2 结果与讨论	107
5.2.1 对照实验	107
5.2.2 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化活性	107
5.2.3 pH 对 $\text{TiO}_2/5\text{AC}$ 光催化剂活性影响	109
5.2.4 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化剂的 DRS 分析	110
5.2.5 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化剂的 XRD 分析	110
5.2.6 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化剂的 FTIR 分析	111
5.2.7 $\text{TiO}_2/x\text{AC}$ 光催化剂的 SEM 分析	112
5.2.8 TiO_2 与 AC 复合提高光催化活性的机理	113
5.3 结论	114
参考文献	114
第6章 活性炭修饰对 TiO_2 形态结构及光催化活性的影响	116
6.1 实验部分	116
6.1.1 催化剂制备	116
6.1.2 催化剂活性测试	116
6.1.3 催化剂表征	117

6.2	结果和讨论	117
6.2.1	光催化剂活性	117
6.2.2	活性炭修饰对 TiO ₂ 晶相结构的影响	118
6.2.3	活性炭修饰对 TiO ₂ 粒径的影响	119
6.2.4	活性炭修饰对 TiO ₂ 光谱特征的影响	119
6.2.5	活性炭修饰对 TiO ₂ 表面结构的影响	120
6.2.6	活性炭修饰对 TiO ₂ 形貌的影响	121
	参考文献	121
第7章	活性炭孔结构对 TiO ₂ /AC 复合光催化剂光催化活性的影响	123
7.1	实验部分	123
7.1.1	原料活性炭	123
7.1.2	TiO ₂ /AC 光催化剂的制备	124
7.1.3	吸附性能与催化活性测试	124
7.1.4	活性炭和 TiO ₂ /AC 光催化剂表征	124
7.2	结果与讨论	125
7.2.1	TiO ₂ /AC 的光催化活性	125
7.2.2	TiO ₂ /AC 的吸附性能	126
7.2.3	活性炭的孔径结构	127
7.2.4	XRD 测试	128
7.2.5	SEM 分析	129
7.3	结论	131
	参考文献	131
第8章	活性炭负载 N 掺杂宽光域响应 TiO _{2-x} N _y /AC 光催化剂的制备 及性能研究	133
8.1	实验部分	133
8.1.1	光催化剂制备	133
8.1.2	光催化剂活性测试	134
8.1.3	光催化剂表征	134
8.2	结果与讨论	134
8.2.1	光催化剂物相结构	134
8.2.2	光催化剂晶型结构及比表面积	135
8.2.3	光催化剂光谱特征	137
8.2.4	光催化剂表面特征	137
8.2.5	光催化剂形貌特征	138
8.2.6	光催化剂活性	139

8.3 结论	141
参考文献	141
第 9 章 N 掺杂 TiO_2/AC 复合催化剂对 CEH 漂白废水的太阳光催化降解 ..	144
9.1 实验部分	144
9.1.1 TON/AC 光催化剂的制备	144
9.1.2 光催化剂表征	145
9.1.3 太阳光降解	145
9.2 结果与讨论	145
9.2.1 TON/AC 光催化剂结构	145
9.2.2 TON/AC 对 CEH 漂白废水的降解	147
9.3 结论	149
参考文献	149
第 10 章 可见光响应杀菌功能活性炭的制备及表征	151
10.1 实验部分	152
10.1.1 TiN/GAC 的制备	152
10.1.2 样品表征	152
10.1.3 细菌培养	152
10.1.4 细菌灭活实验	153
10.1.5 空白实验	153
10.2 结果与讨论	153
10.2.1 杀菌活性及抗流失性能测试	153
10.2.2 晶型结构分析	154
10.2.3 表面形貌分析	154
10.2.4 FTIR 分析	155
10.2.5 样品孔结构特征及吸附性能	155
10.3 结论	157
参考文献	157
第 11 章 吸附-光催化双功能炭吸附材料的合成与表征	159
11.1 实验部分	159
11.1.1 材料的制备	159
11.1.2 材料表征	160
11.1.3 避光条件下对苯酚的去除性能测试	160
11.1.4 光照条件下对苯酚的去除性能测试	160
11.2 结果与讨论	160
11.2.1 SEM 测试结果	160

11.2.2 孔径结构	161
11.2.3 避光条件下对苯酚的暗吸附	162
11.2.4 光照条件下对苯酚的去除性能	163
11.2.5 50TiO ₂ /AC 的重复使用性能	164
11.3 结论	165
参考文献	165

第 3 篇 活性炭-TiO₂ 复合材料在气相中的应用

第 12 章 吸附-光催化联用去除室内 VOCs	169
12.1 吸附-光催化联用的吸附剂类型	169
12.1.1 沸石分子筛	169
12.1.2 活性炭	170
12.1.3 硅胶	172
12.1.4 活性炭纤维	173
12.1.5 碳纳米管	174
12.2 吸附-光催化联用对光催化剂结构和性能的影响	176
12.2.1 联用对催化剂比表面积及其界面效应的影响	176
12.2.2 联用对传质过程的影响	177
12.2.3 联用对催化剂表面酸碱性的影响	178
12.2.4 联用对催化剂失活的影响	178
12.2.5 联用对水蒸气副作用的影响	179
12.3 吸附-光催化复合材料的制备	180
12.3.1 物理法	180
12.3.2 化学法	180
12.4 吸附-光催化联用反应器	182
12.5 结论	184
参考文献	184
第 13 章 TiO ₂ /ACF 复合材料的溶胶-凝胶法制备及其对苯的去除	189
13.1 实验部分	190
13.1.1 TiO ₂ /ACF 的合成	190
13.1.2 材料表征	190
13.1.3 苯的去除性能测试	190
13.1.4 中间产物分析	191
13.2 结果与讨论	191

13.2.1 苯的去除性能测试结果	191
13.2.2 SEM 及比表面积测试结果	192
13.2.3 XRD 测试结果	193
13.2.4 中间产物分析	194
13.3 结论	197
参考文献	197
第 14 章 Gd 掺杂 TiO_2/ACF 复合材料的制备及表征	199
14.1 实验部分	199
14.1.1 复合材料的制备	199
14.1.2 光催化活性测试	200
14.1.3 光催化剂的表征	201
14.1.4 中间产物分析	201
14.2 结果与讨论	201
14.2.1 光催化活性	201
14.2.2 XRD 测试结果	202
14.2.3 FTIR 测试结果	203
14.2.4 比表面积测试结果	204
14.2.5 GC-MS 测试结果	205
14.3 结论	207
参考文献	208
第 15 章 丝网印刷制备 TiO_2/ACF 复合光催化材料	209
15.1 实验部分	209
15.1.1 实验原理	209
15.1.2 实验的主要原料	210
15.1.3 TiO_2 前驱体的制备	210
15.1.4 TiO_2/ACF 复合光催化剂的制备	210
15.1.5 材料表征	211
15.2 结果与讨论	211
15.2.1 催化结果分析	211
15.2.2 XRD 结果分析	212
15.2.3 SEM 结果分析	212
15.3 结论	213
参考文献	214
第 16 章 可见光响应 La 掺杂 TiO_2 膜的制备及其对甲苯的去除性能	215
16.1 实验部分	215

16.1.1	光催化剂的制备	215
16.1.2	催化剂表征	216
16.1.3	甲苯去除性能测试	216
16.2	结果和讨论	216
16.2.1	甲苯的去除性能测试结果	216
16.2.2	XPS 分析	217
16.2.3	FTIR 分析	218
16.2.4	XRD 及 BET 分析	219
16.2.5	SEM 和 EDS 分析	220
16.2.6	DRS 分析	221
16.3	结论	222
	参考文献	223
第 17 章	可见光响应 Pt 沉积 La ₂ O ₃ /TiO ₂ 制备及其对甲苯的光热催化去除 ..	226
17.1	实验部分	226
17.1.1	催化剂的制备	226
17.1.2	催化剂表征	227
17.1.3	甲苯去除性能测试	227
17.2	结果和讨论	227
17.2.1	XPS 分析	227
17.2.2	FTIR 分析	229
17.2.3	XRD 及 BET 分析	230
17.2.4	TEM 分析	231
17.2.5	DRS 分析	231
17.2.6	温度对于催化剂降解甲苯的影响	231
17.3	结论	233
	参考文献	233
第 18 章	光/热催化功能炭吸附材料的制备及其对 VOCs 去除性能研究	235
18.1	实验部分	235
18.1.1	光/热催化功能炭吸附材料的制备	235
18.1.2	中间产物分析	236
18.2	结果与分析	236
18.2.1	吸附平衡时间的确定	236
18.2.2	吸附、光催化、热催化的协同作用	237
18.2.3	中间产物及甲苯降解历程分析	238
18.2.4	色谱-质谱联用分析	238

18.2.5 中间产物分析	239
18.3 结论	240
参考文献	241
第 19 章 活性炭负载纳米 TiO_2 中空微球的制备	243
19.1 实验部分	243
19.1.1 粒径可控纳米 TiO_2 中空微球的制备	243
19.1.2 活性炭负载中空纳米 TiO_2	243
19.1.3 催化剂活性测试	243
19.1.4 材料表征	244
19.1.5 吸附性能测试	244
19.2 结果和讨论	244
19.2.1 SEM 分析	244
19.2.2 TEM 分析	245
19.2.3 XPS 分析	246
19.2.4 XRD 分析	246
19.2.5 比表面积及孔结构分析	248
19.2.6 TiO_2 中空微球形成机理	249
19.2.7 光催化活性评价	249
19.2.8 活性炭负载中空 TiO_2 复合材料比表面积及孔结构分析	251
19.2.9 活性炭负载中空 TiO_2 复合材料 SEM 分析	251
19.2.10 活性炭负载中空 TiO_2 复合材料对苯和甲苯的去除	252
19.3 结论	252
参考文献	253

第 4 篇 活性炭的光再生

第 20 章 活性炭光再生技术研究进展	257
20.1 活性炭的再生及再生方法	257
20.1.1 活性炭再生	257
20.1.2 活性炭再生方法	258
20.2 活性炭的光再生理论及研究现状	260
20.2.1 光再生的理论基础及有机物光催化降解机理	260
20.2.2 国内外活性炭光再生研究现状	262
参考文献	263
第 21 章 活性炭的光催化再生机理	265

21.1 实验部分	265
21.1.1 实验材料	265
21.1.2 活性炭的光催化再生实验	265
21.1.3 分析方法	265
21.2 结果与讨论	266
21.2.1 活性炭光催化再生反应步骤	266
21.2.2 光催化剂改性对再生反应速率的影响	266
21.2.3 再生温度对再生反应速率的影响	267
21.2.4 外加氧化剂对再生反应速率的影响	268
21.2.5 活性炭的光催化再生机理	269
参考文献	270
第 22 章 光催化再生型活性炭的研制	271
22.1 实验部分	271
22.1.1 实验材料	271
22.1.2 光催化再生性活性炭的合成	271
22.1.3 吸附和再生性能评价	272
22.1.4 分析和表征方法	272
22.2 结果与讨论	272
22.2.1 吸附及光催化再生性能	272
22.2.2 光催化剂 TiO ₂ 的分布	274
22.2.3 活性炭的孔结构	274
22.3 结论	276
参考文献	276
第 23 章 煤质活性炭光催化再生研究	278
23.1 实验部分	278
23.1.1 实验试剂	278
23.1.2 活性炭的再生实验	278
23.1.3 再生炭孔结构特征分析	279
23.1.4 光催化再生装置	279
23.1.5 实验仪器	279
23.2 结果与讨论	279
23.2.1 悬浆体系活性炭的光再生	279
23.2.2 光催化剂改性对再生率的影响	280
23.2.3 再生温度对再生率的影响	281
23.2.4 再生次数对再生率的影响	281

23.2.5 pH 对再生率的影响	282
23.2.6 外加氧化剂对再生率的影响	282
23.2.7 无机阴离子对再生率的影响	283
23.2.8 再生活性炭的微孔结构特征	284
23.3 结论	284
参考文献	285
第 24 章 木质活性炭的光催化再生	286
24.1 实验部分	286
24.1.1 实验试剂	286
24.1.2 模型化合物的选择	286
24.1.3 活性炭的再生实验	287
24.1.4 光催化再生装置	287
24.1.5 实验仪器	287
24.2 结果与讨论	287
24.2.1 再生温度对光再生效果的影响	287
24.2.2 再生时间对再生效果的影响	288
24.2.3 活性炭粒度对再生效果的影响	289
24.2.4 再生次数对再生效果的影响	289
24.2.5 pH 对再生效果的影响	290
24.2.6 光催化剂在活性炭表面的分布	291
24.3 结论	291
参考文献	291

第 1 篇 活性炭与光催化