

ZnTCPP/TNTs 的制备及其对次甲基蓝的 吸附性能研究

付莹, 王立波, 王惠钢

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 以(四-羧基苯基)锌卟啉(ZnTCPP)和钛酸四丁酯为底物,通过溶胶凝胶法得到 ZnTCPP/TiO₂ 凝胶,并进一步水热合成 ZnTCPP/TNTs。利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)检测 ZnTCPP/TNTs 是管状结构;N₂ 吸附试验表明 ZnTCPP/TNTs 的比表面积为 335.3 m²/g;X-射线衍射(XRD)研究了 ZnTCPP/TNTs 的晶型结构。吸附实验表明 ZnTCPP/TNTs 对次甲基蓝(MB)的吸附动力学符合一级动力学模型。重复性试验进行 5 次之后,其吸附率仍可达 87.56%,重复使用率高。

关键词: ZnTCPP/TNTs; 水热合成; 吸附; 重复利用率

中图分类号: O643.1 **文献标志码:** A

0 引言

近几年来,随着印染、纺织品工业、食品厂的迅速发展,废水中染料已经严重影响人类生活的的环境^[1-2]。而传统处理这些污水的方法就是利用活性炭进行吸附^[3],由于其成本高、再活化难等缺点,因此低成本、可循环利用的吸附剂更适用于光催化污水的降解^[4-5]。

自从 Kasuga 等^[6-7]通过水热合成法成功地制备了 TiO₂ 纳米管,由于其具有较大的比表面积和孔容,并且经过煅烧处理过的 TNTs 具有较好的晶型结构,其对次甲基蓝有较好的吸附能力^[8-9]。众所周知,光催化降解速率与吸附质和吸附剂两者的相互作用有关,具有较好的吸附能力的材料能提高其相应的光催化降解的效率^[10-12]。因此对吸附过程的研究有助于更好地理解光催化反应的机制。本文结合四羧基卟啉敏化的钛酸盐纳米管的结构分析,对次甲基蓝的吸附动力学进行了研究,为深入研究纳米材料的吸附机理奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯(99.0%,中国双香助剂厂);丙酸(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);乙酰丙酮(AR,杭州高晶精细化工有限公司);吡咯(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);次甲基蓝(98.5%,天津市化学试剂有限公司);对羧基苯甲醛(AR,上海化学试剂采购供应五联化工厂);无水乙醇(99.7%,杭州米克化工有限公司)。

透射电子显微镜(JEM-2100 型,日本电子公司);扫描电子显微镜(S-4800 型,日本 Hitachi 公司);X-射线衍射(D8 Discover,德国 Bruker 公司);ASAP 比表面积分析仪(美国麦克仪器公司);紫外可见分光光度计(Cary 50 型,美国 VARIAN ENDOLOGIES 公司)。

1.2 ZnTCPP/TNTs 的制备

a) ZnTCPP 的合成:在 250 mL 圆底烧瓶中将 6.0 g 对羧基苯甲醛溶于 130 mL 丙酸中,加热至丙酸回流温度,通过滴液漏斗缓缓滴入 2.8 mL 新蒸

馏的吡咯和 10 mL 丙酸,滴加完毕后,保持丙酸回流温度 140℃,反应 12 h。室温下缓慢冷却、过滤、水洗、少量丙酮洗涤,真空干燥 24 h,得到粗产品。用 THF 进行重结晶得到紫黑色产物约 4.8 g。

然后在三口烧瓶中加入 $V_{\text{ch}_2\text{cl}} : V_{\text{DMF}} = 1 : 1$ 的混合液 100 mL,加入 0.5 g 的 TCPP 和 1.2 g 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2$,加热回流 2 h,反应结束后,将溶液转移至烧杯内,冷却至室温,加入 120 mL 的去离子水。室温下放置过夜,待紫色沉淀完全析出后,用耐酸过滤漏斗抽滤,水洗,然后用少量丙酮洗涤至洗液无色,真空干燥得到紫红色产物。

b) $\text{ZnTCPP}/\text{TiO}_2$ 凝胶的制备:取 60 mg ZnTCPP 溶于 16 mL 无水乙醇中,得到深紫色溶液(1),在剧烈搅拌的条件下,准确量取 4 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到(1)中,滴加适量的化学添加剂:乙酰丙酮(0.6 mL)、DMF(0.4 mL)、吡啶(0.2 mL),室温搅拌 30 min,混合均匀,然后边搅拌边缓慢滴加所需浓盐酸、2 mL 去离子水和 4 mL 无水乙醇的混和溶液。调溶液的 pH 在 3~4 之间,继续搅拌 2 h,陈化,即得溶胶,煅烧至 100℃ 得到 $\text{ZnTCPP}/\text{TiO}_2$ 凝胶。

c) $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 的制备:将 2.6 g $\text{ZnTCPP}/\text{TiO}_2$ 凝胶分散在 80 mL 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 的水溶液中,搅拌,将此悬浊液转入密闭的不锈钢高压反应釜中,140℃ 下恒温反应 24 h,所得沉淀先用 0.1 mol/L 的 HCL 洗涤至 pH=3,再用水充分洗涤至 pH=7,收集样品于 100℃ 干燥 12 h,即得 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 。

1.3 吸附试验

取 50 mg $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 加入到盛有 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 次甲基蓝溶液的反应瓶中,循环水冷却反应瓶,将反应瓶置于磁力搅拌器上,黑暗状态下搅拌,使其混合均匀。每隔一定时间,取 3 mL 混合溶液离心,在 $\lambda = 665 \text{ nm}$ 处测剩余次甲基蓝的吸光度。根据吸附量的计算公式 $Q = V\Delta C/m$,其中: V 是溶液体积(L); m 是吸附剂质量(g); ΔC 是吸附质溶液前后浓度的变化量(mg/L); Q 是吸附量(mg/g),探究在不同初始浓度下 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 对次甲基蓝的吸附行为。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 的形貌表征

从图 1 SEM 中可以看出, $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 的排列比较紊乱,团聚现象比较严重,纳米管的直径大约

为 15 nm,长度有几百个纳米左右。图 1 中 TEM 结果表明 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 是两端开口、中空的结构,管径为 10~15 nm,与 SEM 表征结果一致。

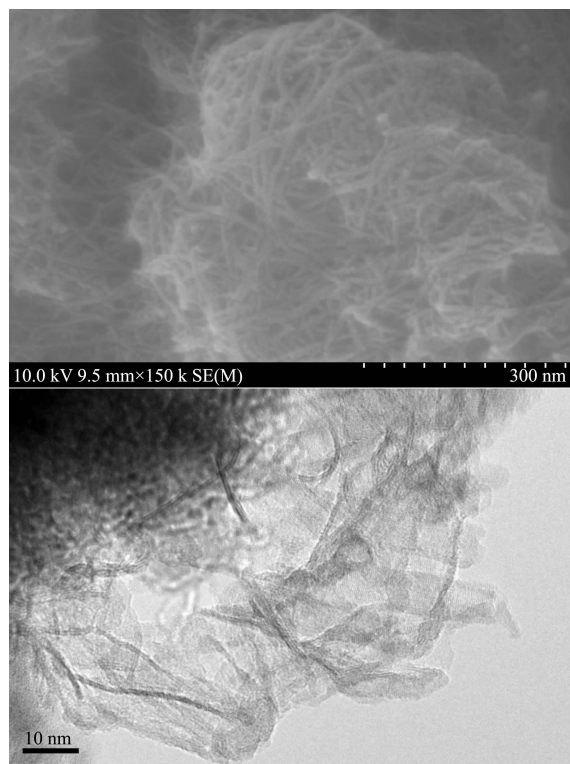


图 1 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 的 SEM(上)和 TEM(下)

2.2 N_2 吸附试验

由表 1 可知,随着煅烧温度的逐渐升高(100、200、300、400℃),相应的锌羧基卟啉纳米管的比表面积(335.3、322.1、311.4 m^2/g 和 154.1 m^2/g)逐渐下降,这是因为随着温度的升高,锌卟啉逐渐被烧毁,敏化后的纳米管中小孔逐渐变成大孔,小孔数量逐渐减少,大孔数量逐渐增加引起的。

表 1 不同煅烧温度下 $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 的比表面积

| 煅烧温度/℃ | 比表面积/(m^2/g) |
|--------|--------------------------------|
| 100 | 335.3 |
| 200 | 322.1 |
| 300 | 311.4 |
| 400 | 154.1 |

2.3 XRD 对晶型结构表征

从图 2 可知, $\text{ZnTCPP}/\text{TNTs}$ 在 100℃ 和 200℃ 时,由于受温度影响不大,其主要晶型为钛酸盐;当煅烧温度升高到 300℃ 时,25.3° 附近出现一个尖峰,这对应于二氧化钛中锐钛矿(101)晶面,400℃ 时这一趋势更明显,说明钛酸盐正在向锐钛矿型转变。另一原因是由于在 300℃ 时锌卟啉被部分烧毁, TiO_2 中羟基数目增多导致的;当煅烧温度为 400℃

时,纳米管的晶型已经变得很好,与 P25 中锐钛矿和金红石相的主要晶面结构比较吻合(图 2 最下面谱图是 P25 标准图),这表明温度对 ZnTCPP/TNTs 的结构还是有很大影响的。

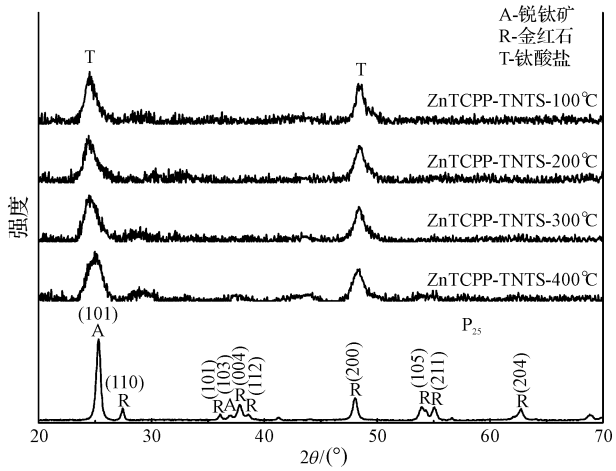
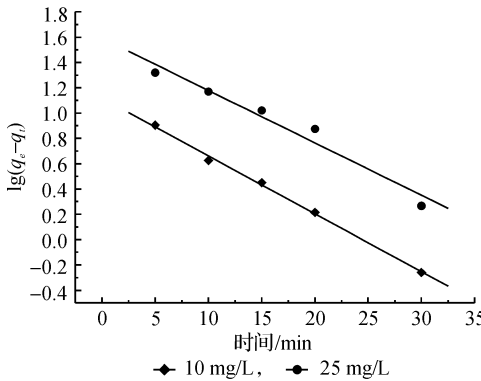


图 2 ZnTCPP/TNTs 的 XRD

2.4 动力学研究

为了能够了解和掌握吸附反应中吸附质与吸附



剂之间的吸附过程,笔者进一步探究了它们的动力学情况。动力学研究中通常用一级动力学公式和二级动力学公式来描述,首先来看一级动力学公式:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

其中 q_e 和 q_t 分别是在平衡时和在时间 t 时的吸附量 (mg/g); k_1 为一级动力学吸附常数 (min^{-1}); 其次是二级动力学公式:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

k_2 为二级动力学常数 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)。

常温下,取次甲基蓝的初始浓度分别为 10、25 mg/L, 400℃ 时 ZnTCPP/TNTs 的质量为 50 mg, 其它条件相同下进行吸附试验, 结果如图 3 所示, 其相应的试验数据如表 2 所示。虽然线性相关系数 R 在二级动力学模型中都相应的比一级动力学模型中的线性相关系数大, 但是由于反应同温下, 故反应速率常数应为定值, 所以 ZnTCPP/TNTs 符合一级动力学模型。

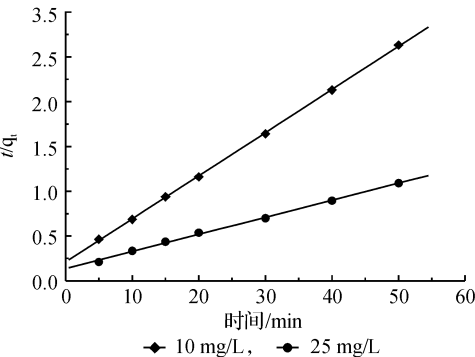


图 3 ZnTCPP/TNTs 的一级反应动力学模型(左)和二级反应动力学模型(右)

表 2 ZnTCPP/TNTs 的一级动力学模型和二级动力学模型的相应的实验参数拟合

| $C_0 / (\text{mg/L})$ | 准一级动力学模型 | | | 准二级动力学模型 | | |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------|---------|---|------------------------|---------|
| | k_1 / min^{-1} | $q_{e1} / (\text{mg/g})$ | R | $k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $q_{e2} (\text{mg/g})$ | R |
| 10 | 0.105 | 15.6 | 0.994 9 | 0.011 | 20.76 | 0.999 9 |
| 25 | 0.095 | 39.2 | 0.980 2 | 0.003 | 52.47 | 0.999 0 |

2.5 吸附重复性试验

取次甲基蓝的浓度为 20 mg/L, ZnTCPP/TNTs-400℃ 的质量为 50 mg, 在黑盒中吸附 1 h, 测上清液吸光度计算吸附量。沉淀回收吸附剂, 分别用去离子水、甲醇和乙醇洗涤活化纳米管吸附剂, 400℃ 时焙烧 12 h, 冷却至室温, 进行在同样条件下的第 2 次吸附, 这样连续重复进行 5 次之后, ZnTCPP/TNTs-400℃ 的吸附效果达到 87.56%, 吸附效果相当好, 重复使用率较高(如图 4)。

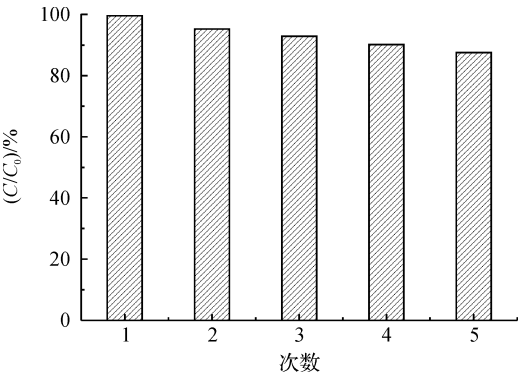


图 4 ZnTCPP/TNTs 的重复使用试验次数与吸附率的关系

3 结 论

本文研究了不同灼烧温度对钛酸盐纳米管比表面积以及晶型的影响, ZnTCPP 的加入有利于形成多孔材料, 从而使复合材料 ZnTCPP/TNTs 的吸附性能有了较大的提高, 通过吸附平衡探究其动力学过程, 确定其吸附过程符合一级动力学模型。实验证明其吸附催化性能基本保持恒定, 重复使用率高。因此, ZnTCPP/TNTs 可能成为一种具有较好发展前景的光催化剂。

参考文献:

- [1] 王 磊, 林俊雄, 汪 澜, 等. 改性克聚糖絮凝丝胶蛋白废水的动力学研究[J]. 丝绸, 2012, 48(12): 1-5.
- [2] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, bioresour [J]. Technol, 2006, 97 (9): 1061-1085.
- [3] Ramakrishna R K, Viraraghavan T. Dye removal using low cost adsorbents [J]. Water Sci Technol, 1997, 36 (2/3): 189-196.
- [4] Netpradit S, Thiravetyan P, Towpratoon S. Application of "waste" metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes [J]. Water Res, 2003, 37(4): 763-772.
- [5] Mohamed M M. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk [J]. Colloid Interf Sci, 2004, 272(1): 28-34.
- [6] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube [J]. Langmuir, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [7] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing [J]. Adv Mater, 1999, 11(17): 1307-1311.
- [8] Sylwia M, Ewa B P, Jacek P, et al. Physico-chemical properties and possible photocatalytic applications of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method [J]. Journal of Physics and Chemistry Solids, 2010, 71 (3): 263-272.
- [9] Lin X, Ye Y. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156(2): 313-320.
- [10] Tryba B, Morawski W A, Inagaki M. Application of TiO_2 -mounted activated carbon to the removal of phenol from water [J]. Appl Catal B, 2003, 41(4): 427-433.
- [11] Zhang X L, Liu P, Su X Z. A new route for preparation of TiO_2/C hybrids and their photocatalytic properties [J]. Mol Catal A Chem, 2006, 248(1/2): 189-197.
- [12] Zhao H, Xu H S, Zhong B J, et al. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO_2 suspension systems [J]. Catal Today, 2004, 93-95 (1): 857-861.

Research on Preparation of ZnTCPP/TNTs and Its Property of Absorbing Methylene Blue

FU Ying, WANG Li-bo, WANG Hui-gang

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper obtains ZnTCPP/ TiO_2 gel with sol-gel method with 4-carboxylphenyl ZnTCPP and tetrabutyl titanate as substrates and further synthesizes ZnTCPP/TNTs with hydrothermal method; detects that ZnTCPP/TNTs is a tubular structure through SEM and TEM. N_2 adsorption test shows that the specific surface area of ZnTCPP/TNTs is $335.3 \text{ m}^2/\text{g}$. X-ray diffraction (XRD) studies the crystal structure of ZnTCPP/TNTs. The adsorption experiment shows that adsorption kinetics of ZnTCPP/TNTs for MB fits with the first-order kinetic model. After 5 repeated tests, its adsorption rate can still reach 87.56%, indicating a high repeated utilization rate.

Key words: ZnTCPP/TNTs; hydrothermal synthesis; adsorption; repeated utilization rate

(责任编辑: 许惠儿)