doi:10.3969/j.issn.1005-3026.2015.01.016

亚甲基蓝在 $CaTiO_3$ 上的吸附动力学

韩 冲,杨 合,薛向欣
(东北大学 材料与冶金学院,辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 详细考察了 $CaTiO_3$ 投加量、溶液 pH 值以及亚甲基蓝(methylene blue,MB)初始质量浓度对 MB 在 $CaTiO_3$ 上的平衡吸附率的影响,分析了 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附等温式.结果表明,$CaTiO_3$ 投加量对 MB 的平衡吸附率影响很小.溶液 pH 值为 7 时 MB 的平衡吸附率高于溶液 pH 值为 4 和 10 时 MB 的平衡吸附率,说明中性条件有利于 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附.MB 在 $CaTiO_3$ 上的平衡吸附率随 MB 初始质量浓度增加而显著降低.MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,MB 在 $CaTiO_3$ 上的饱和吸附量为 1.64 mg/g.

关 键 词: $CaTiO_3$;亚甲基蓝;吸附率;吸附等温式;动力学
中图分类号: X 703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)01-0073-04

Adsorption Kinetics of Methylene Blue on $CaTiO_3$

HAN Chong, *YANG He*, *XUE Xiang-xin*
(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Chong, E-mail: hanch@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The effects of $CaTiO_3$ dosage, solution pH value, and initial methylene blue (MB) mass concentration on equilibrium adsorption rate of MB on $CaTiO_3$ were experimentally investigated in detail. The adsorption isotherm of MB on $CaTiO_3$ was also discussed. The results showed that $CaTiO_3$ dosage has little effect on equilibrium adsorption rate of MB. The equilibrium adsorption rate of MB on $CaTiO_3$ at the solution pH value of 7 is greater than that at the solution pH values of 4 and 10, suggesting that neutral condition is in favor of the adsorption of MB on $CaTiO_3$. The equilibrium adsorption rate of MB on $CaTiO_3$ decreases significantly with increasing initial mass concentration of MB. The adsorption of MB on $CaTiO_3$ follows the Langmuir adsorption isotherm and the adsorption saturation capacity of MB on $CaTiO_3$ is 1.64 mg/g.

Key words: $CaTiO_3$; methylene blue; adsorption rate; adsorption isotherm; kinetics

自从利用 TiO_2 单晶电极光分解 H_2O 制取 H_2 和 O_2 以来[1],光催化反应引起了研究人员的广泛关注.由于 TiO_2 仅在紫外光照条件下具有光催化活性,研究人员利用金属或非金属元素掺杂、耦合其他半导体材料等方法对 TiO_2 活性进行了改进[2-3].为了更好地利用太阳辐射,研究人员还制备出 $A_2B_2O_7$ 型材料、钨基材料等光催化剂[4-5].钙钛矿型复合氧化物也表现出良好的光催化活性.钙钛矿型金属氧化物的化学组成可用 ABO_3 表示,其中 A 通常为离子半径较大(>0.09 nm)的碱金属、碱土金属及镧系元素,B 通常为离子半径较小(>0.05 nm)的过渡金属元素以及 Al,Sn 等,O 为氧元素.A 位离子不直接参与反应,控制活性组分 B 位离子的价态及分散状态,起稳定结构的作用.B 位阳离子是光催化活性组分,对 ABO_3 型复合氧化物的光催化活性有着重要影响.在固态过渡金属氧化物中,不是单一的二价氧离子(O^{2-}),而是普遍存在着 O^- 的构型(p5 构型的氧缺陷),这会引起极化和双极化效应.易于流动的氧缺陷可以改变氧的化学性能和迁移性能,从而影响氧化物的催化活性.

目前有关钙钛矿型光催化剂的研究主要集中

收稿日期: 2013-12-16
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130302004);国家自然科学基金资助项目(51090384);国家高技术研究发展计划项目(2012AA062304);国家重点基础研究发展计划项目(2012CBA01205).
作者简介: 韩冲(1985-),男,河北唐山人,东北大学讲师,博士;薛向欣(1954-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

于 $SrTiO_3$ 基材料在光催化降解有机污染物以及光催化还原或氧化气态污染物方面的应用[6-11]. 应当指出的是,$CaTiO_3$ 也是一种重要的钙钛矿材料. 但是,仅少量文献报道了 $CaTiO_3$ 的光催化活性[12-14]. 吸附过程是光催化反应的基础,然而对有机污染物在 $CaTiO_3$ 上的吸附动力学的研究还很少. 因此,本文详细研究了亚甲基蓝(methylene blue,MB)在 $CaTiO_3$ 上的吸附动力学,考察了不同 $CaTiO_3$ 投加量、溶液 pH 值以及 MB 质量浓度等条件下 MB 在 $CaTiO_3$ 上的平衡吸附率,利用 Langmuir 吸附等温式分析了 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附模式.

1 实验方法

将一定质量的 MB 溶于水,以制备不同质量浓度的 MB 水溶液. $CaTiO_3$ 通过摩尔比为 1:1 的 $CaCO_3$ 和 TiO_2 的混合物在温度为 1 400 ℃条件下焙烧 2 h 而合成[12-14]. 称取一定质量的 $CaTiO_3$,在暗条件下将 $CaTiO_3$ 投入 100 mL 一定浓度的 MB 水溶液中,随后持续进行磁力搅拌. 吸附过程在室温常压条件下进行,溶液 pH 值通过 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节. MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附一定时间后,取 5 mL 悬浮液并在 3 000 r/min 速率条件下进行离心. 利用 UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定离心后的上清液的吸光度. 根据 MB 质量浓度与吸光度之间的标准曲线计算 MB 质量浓度在吸附过程中的变化. MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附率可表示为

$$q = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\% . \qquad (1)$$

式中:t 为反应时间;ρ_0 为 MB 初始质量浓度;ρ_t 为 t 时刻的 MB 质量浓度;q 为 MB 的吸附率.

2 结果与讨论

图 1 显示了 MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附过程中 500~800 nm 范围内 MB 溶液的紫外-可见光吸收光谱随时间的变化趋势. 当吸附时间为 0.25 h 时,MB 最大吸收波长 664 nm 处的吸光度显著降低,说明 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附是一个快速过程. 在吸附时间大于 0.5 h 时,MB 最大吸收波长 664 nm 处的吸光度随吸附时间变化很小,意味着 MB 在 $CaTiO_3$ 上达到吸附-脱附的平衡状态. 应当指出的是,暗条件下 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附过程中,MB 溶液的紫外-可见光光谱未出现其他物种的特征峰,说明未有新物种生成,MB 质量浓度的降低归因于 $CaTiO_3$ 的吸附作用.

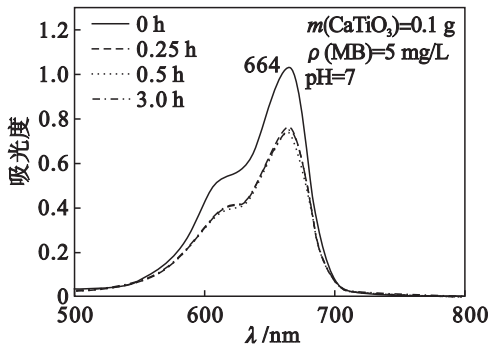

图 1 MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附过程中 MB 溶液的紫外-可见光光谱的变化

Fig. 1 Changes in UV-visible light spectra of MB solution during the adsorption process of MB on $CaTiO_3$

图 2 显示了 $CaTiO_3$ 投加量对 MB 吸附率随时间变化的影响. 当 $CaTiO_3$ 投加量为 0.05~0.40 g 时,MB 的吸附率在 0~0.5 h 范围内从 0 增加到 10%~11%,但是 MB 的吸附率在0.5~3.0 h 范围变化很小,进一步证实了在 0.5 h 时 MB 在 $CaTiO_3$ 上达到吸附-脱附平衡. $CaTiO_3$ 投加量对 MB 的平衡吸附率影响很小,当 $CaTiO_3$ 投加量为 0.05~0.40 g 时 MB 的平衡吸附率为 10%~11%,说明0.05 g 的 $CaTiO_3$ 对 10 mg/L MB 溶液中 MB 的吸附已经足够.

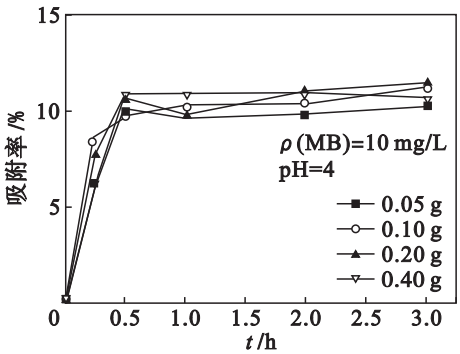

图 2 $CaTiO_3$ 投加量对 MB 吸附率的影响

Fig. 2 Effect of $CaTiO_3$ dosage on adsorption rate of MB

图 3 显示了溶液 pH 值对 MB 吸附率随时间变化的影响. 在不同溶液 pH 值条件下,时间为 0~0.5 h 范围内 MB 的吸附率从 0 增加到11%~15%,而在时间为 0.5~3.0 h 范围内 MB 的吸附率几乎不变,说明溶液 pH 值对 MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附-脱附的平衡时间影响很小. 当溶液 pH 值分别为 4,7,10 时,MB 的平衡吸附率分别为 11%,14%,12%. 相对于溶液 pH 值为 4 和 10 时 MB 的平衡吸附率,pH 值为 7 时 MB 的平衡吸附

率分别增加了 27.2% 和 16.7%，说明中性条件最有利于 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附.

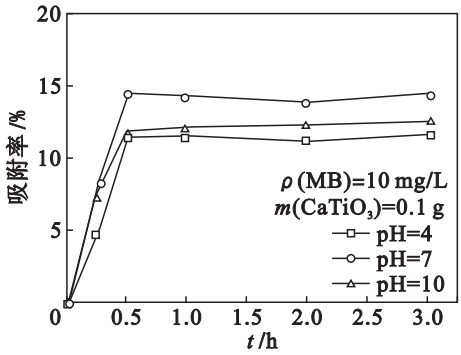

图 3　溶液 pH 值对 MB 吸附率的影响
Fig. 3　Effect of solution pH value on adsorption rate of MB

图 4 显示了 MB 质量浓度对 MB 吸附率随时间变化的影响. 在 0 ~ 0.5 h 范围内，MB 质量浓度分别为 1，5，10，15 mg/L 时，MB 吸附率从 0 分别增加到 38%，29%，14%，10%. 在 0.5 ~ 3.0 h 范围内，不同 MB 质量浓度条件下 MB 的吸附率随时间几乎不变，说明 MB 质量浓度对 MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附 - 脱附的平衡时间影响很小. 但是，MB 的平衡吸附率随 MB 质量浓度增加而显著降低. MB 质量浓度为1 mg/L时平衡吸附率为 40%，而 MB 质量浓度为 15 mg/L 时平衡吸附率仅为 10%.

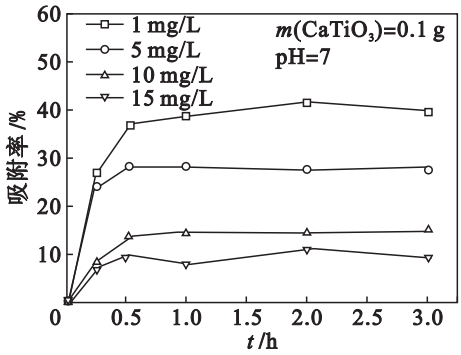

图 4　MB 质量浓度对 MB 吸附率的影响
Fig. 4　Effect of MB concentration on adsorption rate of MB

根据吸附前和平衡后 MB 的质量浓度，可通过式(2)计算单位质量 $CaTiO_3$ 对 MB 的平衡吸附量.

$$Q = (\rho_0 - \rho) V / m . \qquad (2)$$

式中：ρ_0 为吸附初始时刻 MB 的质量浓度；ρ 为吸附平衡时 MB 的质量浓度；V 为溶液体积；m 为 $CaTiO_3$ 的投加量；Q 为单位质量 $CaTiO_3$ 的平衡吸附量(mg/g). 如图 5a 所示，Q 与 ρ_0 呈非线性特征. 当 ρ_0 从 1.0 mg/L 增加到 5.0 mg/L 时，Q 从 0.40 mg/g 增加到 1.40 mg/g. 而在 ρ_0 为 5.0 ~ 15 mg/L 时，Q 随 ρ_0 增加变化很小. 一般情况下，可用 Langmuir 吸附等温式描述 Q 与 ρ 之间的关系. 假设 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式，Q 与 ρ 之间的关系可表示为

$$\rho / Q = 1 / Q_\infty K + \rho / Q_\infty . \qquad (3)$$

式中：Q_∞ 为 $CaTiO_3$ 的饱和吸附量(mg/g)；K 为常数；ρ 为平衡质量浓度. 因此，对不同 MB 初始质量浓度条件下的 ρ/Q 与 ρ 进行了线性拟合. 如图 5b 所示，ρ/Q 与 ρ 之间呈线性正相关，R^2 为 0.99，证实了 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式. 根据直线斜率和截距可分别计算得到 Q_∞ 为 1.64 mg/g，K 为 1.31.

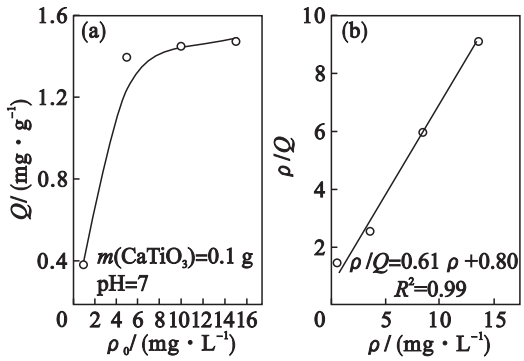

图 5　MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附等温线
Fig. 5　Adsorption isotherm of MB on $CaTiO_3$

(a)—Q 随 MB 初始质量浓度增加的变化；
(b)—ρ/Q 与 ρ 之间的关系.

事实上，吸附过程对光催化过程有着重要影响. 在 $CaTiO_3$ 光催化降解 MB 过程中，$CaTiO_3$ 投加量、MB 初始质量浓度对 MB 光催化降解率的影响类似于其对 MB 吸附率的影响，意味着在 $CaTiO_3$ 投加量、MB 初始质量浓度影响光的利用效率之外[14]，部分原因还可归因于 $CaTiO_3$ 投加量、MB 初始质量浓度对 MB 吸附率的影响. pH 值对 MB 吸附率及其光催化降解率的影响并不完全一致[14]. MB 吸附率在中性条件最高，而 MB 光催化降解率在碱性条件最高，说明 pH 值除影响吸附过程之外，还显著影响了 $CaTiO_3$ 对 MB 的光催化过程. 这可能是由于碱性条件有利于光生空穴向 $CaTiO_3$ 表面迁移以及羟基自由基的产生，从而导致 pH 值对光催化的促进起着主导作用.

3　结　　论

1) 通过紫外 - 可见光光谱证实了 MB 在 $CaTiO_3$ 上吸附 0.5 h 时达到吸附 - 脱附平衡.

$CaTiO_3$ 投加量为 0.05 ~ 0.40 g 时 MB 的平衡吸附率为 10% ~ 11%,说明 $CaTiO_3$ 投加量对 MB 的平衡吸附率影响很小. 相对于溶液 pH 值为 4 和 10 时 MB 的平衡吸附率,溶液 pH 值为 7 时 MB 的平衡吸附率分别增加了 27.2% 和 16.7%,中性条件有利于 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附.

2) MB 在 $CaTiO_3$ 上的平衡吸附率随 MB 初始质量浓度增加而显著降低,MB 初始质量浓度为 1 mg/L 时平衡吸附率为 40%,而 MB 初始质量浓度为 15 mg/L 时平衡吸附率仅为 10%.

3) 通过分析不同 MB 初始质量浓度条件下 MB 在 $CaTiO_3$ 上的平衡吸附量与 MB 平衡质量浓度之间的关系,证实了 MB 在 $CaTiO_3$ 上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,MB 在 $CaTiO_3$ 上的饱和吸附量为 1.64 mg/g.

参考文献:

[1] Fujishima A, Kenichi H. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37 – 38.

[2] Yang X, Cao C, Hohn K, et al. Highly visible-light active C- and V-doped TiO_2 for degradation of acetaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(2): 296 – 302.

[3] Yu C, Yu J C, Zhou W, et al. WO_3 coupled P-TiO_2 photocatalysts with mesoporous structure [J]. *Catalysis Letters*, 2010, 140: 172 – 183.

[4] Luan J, Pan B, Paz Y, et al. Structural, photophysical and photocatalytic properties of new Bi_2SbVO_7 under visible light irradiation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(29): 6289 – 6298.

[5] Xu C, Wei X, Guo Y, et al. Surfactant-free synthesis of Bi_2WO_6 multilayered disks with visible-light-induced photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44: 1635 – 1641.

[6] Subramanian V, Roeder R K, Wolf E E. Synthesis and UV-visible-light photoactivity of noble-metal-$SrTiO_3$ composites [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(7): 2187 – 2193.

[7] Sulaeman U, Yin S, Sato T. Visible light photocatalytic activity induced by the carboxyl group chemically bonded on the surface of $SrTiO_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102: 286 – 290.

[8] Tsumura T, Sogabe K, Toyoda M. Preparation of $SrTiO_3$-supported TiO_2 photocatalyst [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2009, 157: 113 – 115.

[9] Wang J, Yin S, Zhang Q, et al. Mechanochemical synthesis of $SrTiO_{3-x}F_x$ with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 2348 – 2352.

[10] Xie T, Sun X, Lin J. Enhanced photocatalytic degradation of RhB driven by visible light-induced MMCT of Ti(IV)-O-Fe(II) formed in Fe-doped $SrTiO_3$[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(26): 9753 – 9759.

[11] Wang D, Ye J, Kako T, et al. Photophysical and photocatalytic properties of $SrTiO_3$ doped with Cr cations on different sites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(32): 15824 – 15830.

[12] 韩冲,杨合,薛向欣. 固相合成钛酸钙的光催化性能[J]. 环境化学,2010,29(5):831 – 834.
(Han Chong, Yang He, Xue Xiang-xin. Photocatalytic property of the solid-phase synthesized titanate calcium[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(5): 831 – 834.)

[13] 杨合,韩冲,李清伟,等. 焙烧时间对钛酸钙光催化性能的影响[J]. 功能材料,2010,41(11):1888 – 1891.
(Yang He, Han Chong, Li Qing-wei, et al. Effect of baking time on photocatalytic properties of titanium calcium[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(11): 1888 – 1891.)

[14] 杨合,韩冲,薛向欣. 焙烧温度对钛酸钙光催化性能的影响[J]. 东北大学学报:自然科学版,2010,31(9):1296 – 1299.
(Yang He, Han Chong, Xue Xiang-xin. Effect of baking temperature on photocatalytic properties of calcium titanate [J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2010, 31(9): 1296 – 1299.)