

改性钛白粉复合材料的制备及除污效能

马永明, 郭婷婷, 尹云军, 于 森

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 为了研究工业钛白粉复合材料的光催化性能,以钛白粉为基质,采用水热和一级煅烧法成功制备了 Bi_2O_3 -钛白粉和 Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 负载型复合材料,对比研究了钛白粉、 Bi_2O_3 -钛白粉和 Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 负载复合材料的吸附效能和光催化性能。结果表明,钛白粉对甲基橙的吸附作用有限,去除效率较低,光催化氧化反应的去除效果可达 87.5%;Bi 与 Ti 摩尔比为 12% 时, Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 负载型复合材料对甲基橙的光催化降解效果最优,可达 87.5%;相较而言, Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 复合材料对甲基橙的吸附作用和光催化降解效果最优,吸附率为 41.3%,光催化降解效率为 89.7%。

[关键词] 钛白粉;改性;复合材料;光催化氧化;甲基橙

[中图分类号] Q643;O643.36 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)02-0106-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/xf.2022.02.017

0 前言

光催化降解技术始于 20 世纪 70 年代,是通过将光能转变成化学能从而有效降解有机物的技术^[1-2]。其中,半导体光催化氧化技术具有效率高、能耗低、操作简便、反应条件温和、无二次污染等优点,能有效地将有机污染物转化为无机小分子,实现完全无机化,并且对多种难降解的有机物均有很好的去除效果。因此,半导体光催化氧化技术已成为环保领域的研究热点之一。目前,半导体光催化剂多为宽禁带的 n 型半导体材料,包括 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 等^[3-5]。其中, TiO_2 由于具有催化活性高、稳定性好、价格低廉等优点而备受青睐,被公认为是最具开发前景和应用潜力的环保型光催化材料^[6-8]。

TiO_2 在工业上又称钛白粉,是一种重要的白色无机颜料,其化学性质相当稳定^[9-11]。近年来,钛白粉材料在催化和环境保护方面的良好表现日益彰

显,被广泛应用于日用品、环保等行业,展现了巨大的市场前景。

以采用氯化法制备的工业级钛白粉为研究对象,考察了未改性之前的钛白粉的光催化和吸附效果,利用扫描电镜、X 射线衍射等手段进行了材料表征。并采用水热和一级煅烧法研发了具有锐钛矿晶相、可见光响应能力好、光催化氧化降解效果较好的 Bi_2O_3 -钛白粉,以及易分离且吸附效果较高的 Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 负载型复合材料。为了更好地研究 2 种复合材料的除污染机制和普适性,选用了甲基橙作为去除目标污染物,研究了各种水质参数因素对 Bi_2O_3 -钛白粉和 Bi_2O_3 -钛白粉/PAC 负载型复合材料光催化氧化特性的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用药品甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$)、五水合硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和 1,4-苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) 均购自阿拉丁试剂有限公司,聚乙二醇 (PEG-400) 购自默克公司。以上药品均为分析纯。

试验所用 PAC 为工业用煤质活性炭,碘值为 836.54 mg/g,亚甲蓝吸附值为 141.57 mg/g,灰分 $\leq 15\%$,pH 值为 9~10。

试验所用水样均为人工采用超纯水机 (MilliQ Advantage A10, Millipore, 美国) 配制而成。

[收稿日期] 2022-02-20

[作者简介] 马永明(1983—),男,山西祁县人,硕士,高级工程师,主要从事给排水设计及研究工作。

[基金项目] 雄安新区国家水环境技术转化体系构建与综合示范项目(YG1868)。

[引用格式] 马永明,郭婷婷,尹云军,等. 改性钛白粉复合材料的制备及除污效能[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 106-112,124.

1.2 试验方法

1.2.1 污染物检测方法

污染物甲基橙浓度采用紫外可见分光光度计进行检测。

1.2.1.1 甲基橙最大吸收波长的确定

称取 10 mg 甲基橙粉末于小烧杯中,溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度后摇匀,配成浓度 10 mg/L 的甲基橙溶液。使用 1 cm 比色皿,以去离子水作为参比溶液,使用分光光度计在 250 ~ 600 nm 波长区间测定甲基橙溶液的吸光度。结果如图 1 所示,在波长 464 nm 处出现甲基橙的最大吸收峰,因此在波长 464 nm 处绘制甲基橙标准曲线并进行后续试验。

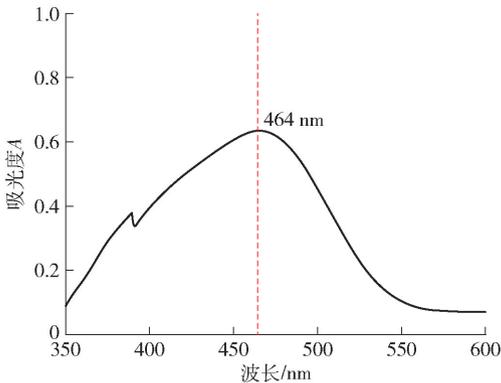


图 1 甲基橙吸光度曲线

Fig. 1 Absorbance curve of methyl orange

1.2.1.2 绘制甲基橙标准曲线

称取 100 mg 甲基橙粉末于小烧杯中,溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,配成浓度 100 mg/L 的甲基橙标准溶液。将此标准溶液进行梯度稀释,得到不同浓度的甲基橙溶液。以去离子水为参比溶液,使用 1 cm 比色皿,在波长 464 nm 处使用紫外可见分光光度计测量各甲基橙溶液的吸光度。以甲基橙浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制甲基橙标准曲线,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在 0 ~ 30 mg/L 浓度范围内,甲基橙浓度与吸光度呈线性关系,标准曲线方程为 $y = 0.06337x + 0.00337$, $R^2 = 0.9998$ 。

1.2.2 吸附试验

配制不同浓度梯度(50 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 和 120 mg/L)的甲基橙水样,投加 0.5 g/L 的 PAC,并使用磁力搅拌器以 300 r/min 的转速使水样混合

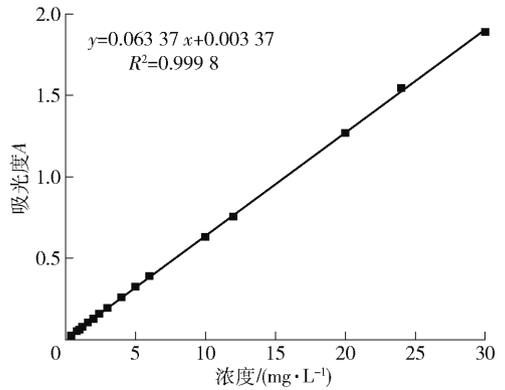


图 2 甲基橙浓度-吸光度标准曲线

Fig. 2 Standard curve of methyl orange concentration and absorbance relationship

均匀,间隔一定时间取样,然后使用 0.45 μm 滤膜过滤。使用紫外可见分光光度计测定滤液的吸光度,并计算其剩余浓度及吸附容量。

1.3 材料表征方法

1.3.1 晶体结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)(D8 Advance 普鲁克,德国)测试样品,样品量定为 1.0 g,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,射线源为 Cu-K α ,采用 Jade 6.0 软件对测试结果进行晶格分析。

1.3.2 表面元素组成

采用 X 射线光电子能谱分析(XPS)(PHI Quantera SXM,日本)对光催化复合材料进行表面元素和价态的测试,样品含量大于 5 mg,测试结果利用 XPS peak 分峰软件进行分析。

1.3.3 紫外可见漫反射分析

采用紫外-可见分光光度计(U-3900,日本日立)对材料进行固体漫反射测试,扫描范围 190 ~ 900 nm。

2 结果与讨论

2.1 钛白粉的吸附与光催化特性研究

2.1.1 钛白粉的吸附作用

甲基橙初始污染浓度选用 2 ~ 10 mg/L,钛白粉投加量分别为 0.5 g/L 和 1.0 g/L,吸附时间均为 90 min。不同钛白粉投加量条件下,钛白粉对不同浓度甲基橙的去除率随吸附时间的变化如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着吸附时间和钛白粉投加量的增加,甲基橙的吸附效果并无明显区别。在钛白粉投加量分别为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 时,钛白粉对浓度

2 mg/L 甲基橙的吸附效果最好,在吸附时间 90 min 时,去除率分别为 7.8% 和 8.9%。整体而言,钛白粉投加量对钛白粉吸附甲基橙效果影响并不明显,吸附效果均不太理想。

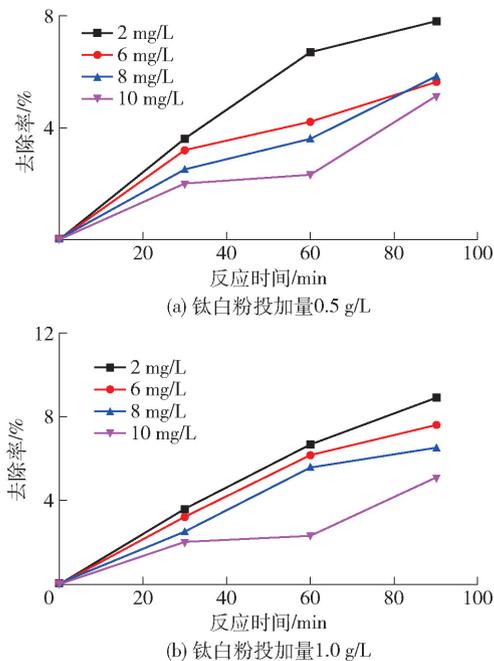


图3 钛白粉对甲基橙的吸附效果
Fig. 3 Adsorption effect of titanium white powder on methyl orange

2.1.1.2 钛白粉的光催化作用

为了与吸附作用进行对比,光催化试验过程中的各参数选取与吸附试验相同,即甲基橙初始污染浓度为 2 ~ 10 mg/L,钛白粉投加量为 0.5 g/L 和 1.0 g/L。光催化时间均为 120 min。在不同钛白粉投加量条件下,钛白粉对不同浓度甲基橙的光催化降解效果随时间的变化如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着钛白粉投加量和光催化时间的增加,甲基橙的降解效果明显提高;初始污染物浓度越低,光催化降解效果越优,在光催化氧化反应 120 min、甲基橙初始浓度为 2 mg/L 条件下,钛白粉投加量为 0.5 g/L 和 1.0 g/L 的甲基橙去除率分别为 85.3% 和 87.5%。

在光催化氧化过程的初始阶段(0 ~ 60 min),钛白粉投加量为 0.5 g/L 的光催化氧化效果高于投加量为 1.0 g/L 的钛白粉,这是由于投加量过高时浊度会增加,从而影响了光的散射,不利于光子的传输。以上结果表明,钛白粉对甲基橙的吸附作用有限,但是光催化氧化作用效果明显。

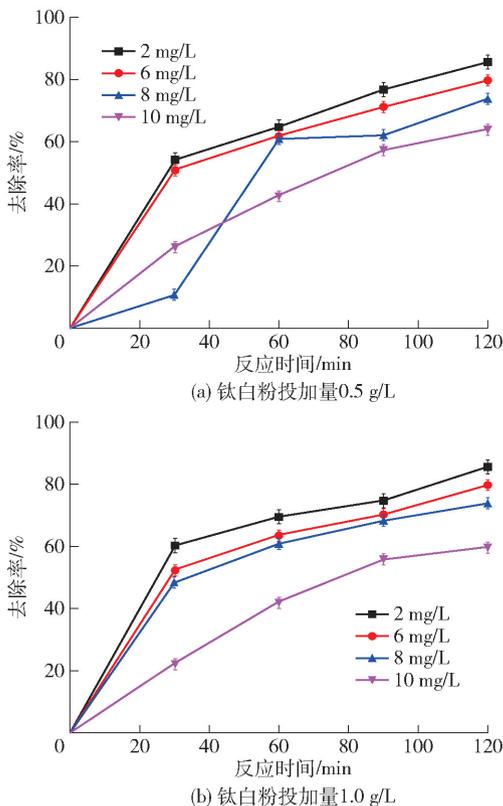


图4 钛白粉对甲基橙的光催化效果
Fig. 4 Photocatalytic effect of titanium white powder on methyl orange

2.1.3 钛白粉的特性表征

2.1.3.1 表面元素组成

采用 XPS 分析钛白粉的表面元素和价态组成,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出钛白粉中的钛(Ti)、氧(O)、钾(K)3种元素的组成。图 5(a)为 Ti 2p 的高分辨电子能谱图,Ti 2p_{3/2} 峰和 Ti 2p_{1/2} 峰分别对应的结合能为 458.2 eV 和 464.1 eV,表明钛白粉中钛元素的价态为正四价^[6]。在图 5(b)中, O 1s 的结合能为 529.8 eV,属于 TiO₂ 中的氧元素^[7]。另外,钛白粉中还含有较多的钾元素, K 2p 的结合能为 285.1 eV 和 288.5 eV。

2.1.3.2 表面形貌特征

钛白粉表面形貌特征和元素含量结果如图 6 所示。从图 6 可知,钛白粉的颗粒分布均匀,仅有少量松散团聚现象,粒径为 200 ~ 300 nm。SEM 结果与上述 XPS 检测结果一致,钛白粉含有钛、氧、钾元素,且钛元素的含量明显高于其他 2 种元素。

2.1.3.3 光响应特性

钛白粉的紫外-可见光谱如图 7 所示。从图 7

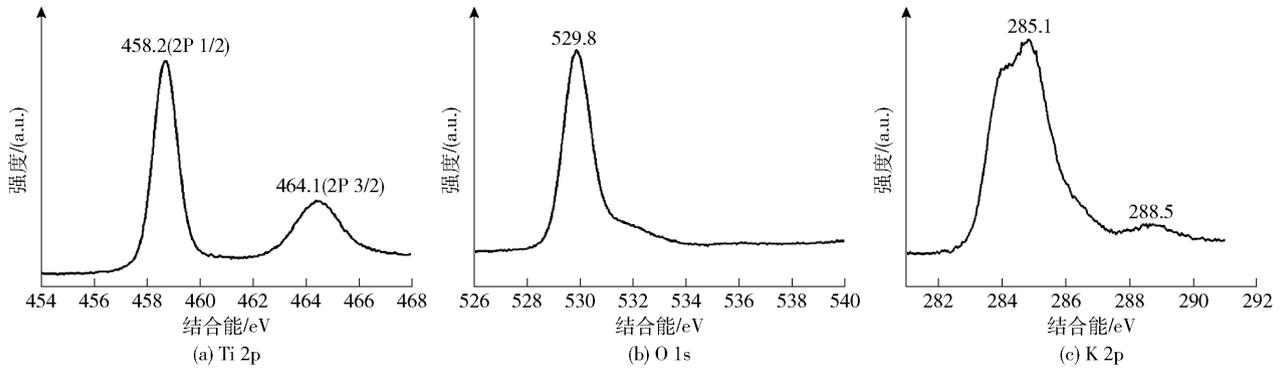


图 5 钛白粉的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS spectrum of titanium white powder

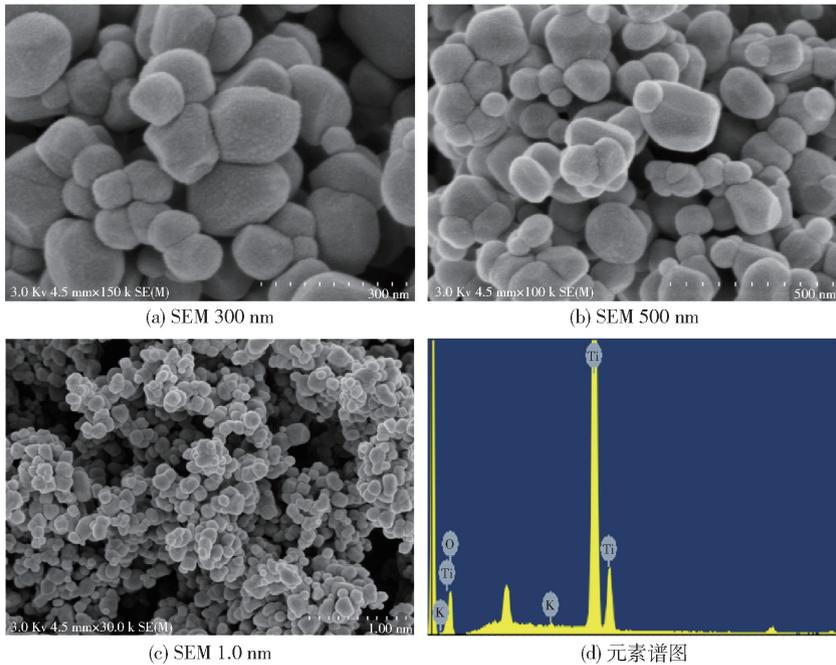


图 6 钛白粉 SEM 表征结果

Fig. 6 Characterization results of titanium white powder by SEM

可以看出,与可见光区域相比,钛白粉在紫外区域具有更强的吸光度,这与上述试验结果一致,钛白粉在可见光区域对甲基橙的效果很有限。

2.2 Bi₂O₃-钛白粉复合材料制备及其光催化特性研究

2.2.1 复合材料的制备

采用水热与煅烧法,制备了 Bi 掺杂量分别为 6%、8%、10% 和 12% 的 Bi₂O₃-钛白粉复合材料,水热温度定为 150 ℃,煅烧温度定为 700 ℃。

分散液的制备:取一定量的 TiO₂ 粉体和一定量的 PEG 400 加入 150 mL 浓度为 20% 的无水乙醇 (99.7%) 溶液中,用 0.1 mol/L 的 NaOH 和盐酸溶

液调节 pH 值为 7,进行磁力搅拌 30 min,再用超声波分散 20 min。

以 10 mg/L 的甲基橙溶液为目标污染物,分别研究了 Bi 掺杂量分别为 6%、8%、10% 和 12% 的 4 种复合材料吸附和可见光催化氧化甲基橙的降解效果。吸附试验的 Bi₂O₃-钛白粉复合材料投加量为 1 g/L,光催化氧化反应中的投加量分别为 0.5 g/L 和 1 g/L。

2.2.2 复合材料的特性研究

2.2.2.1 吸附效果

不同 Bi 掺杂量的 Bi₂O₃-钛白粉复合材料对甲基橙的去除率随吸附时间的变化如图 8 所示,甲基

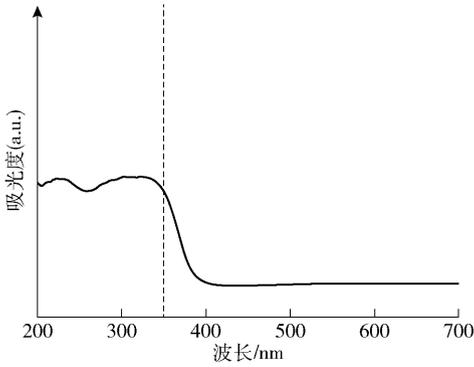


图7 钛白粉紫外-可见光谱

Fig.7 UV-vis spectroscopy of titanium white powder

橙的浓度为 10 mg/L。从图 8 可以看出,4 种复合材料对甲基橙的吸附作用均随着吸附时间的延长而增加,但是吸附效果均不太理想。

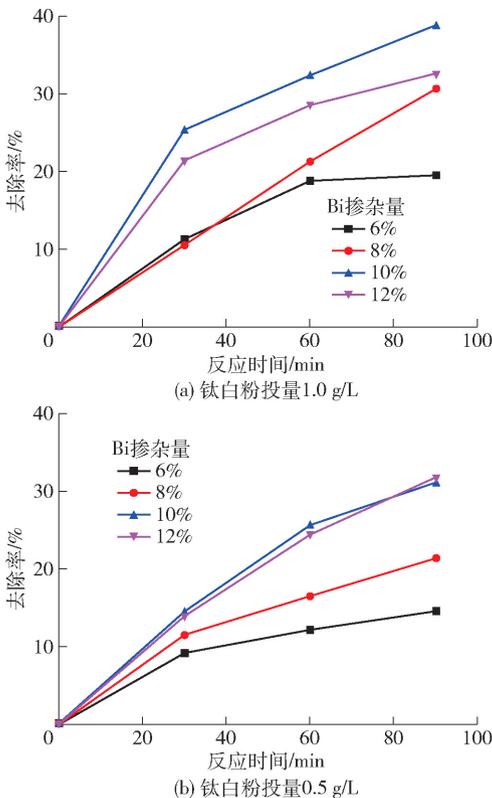


图8 Bi₂O₃-钛白粉复合材料吸附效果

Fig.8 Adsorption effect of Bi₂O₃-titanium white powder composite

相较而言,当 Bi/Ti 物质的量之比为 10%、Bi₂O₃-钛白粉复合材料投加量为 1.0 g/L 时,吸附

效果较好,最大的吸附效率为 38.9%。在 Bi₂O₃-钛白粉复合材料投加量为 0.5 g/L 时,Bi 掺杂量为 10% 和 12% 的 Bi₂O₃-钛白粉复合材料对甲基橙的吸附效果相差不大,且 Bi 掺杂量越大,吸附效果反而越小,这可能是由于 Bi 含量增加会影响钛白粉的孔隙度,减小吸附面积^[8-9]。

2.2.2.2 光催化效能

经过 1 h 暗反应吸附平衡后,再进行 120 min 的可见光光催化反应,结果如图 9 所示。甲基橙的初始浓度为 10 mg/L,光催化剂投加量分别为 0.5 g/L 和 1 g/L。

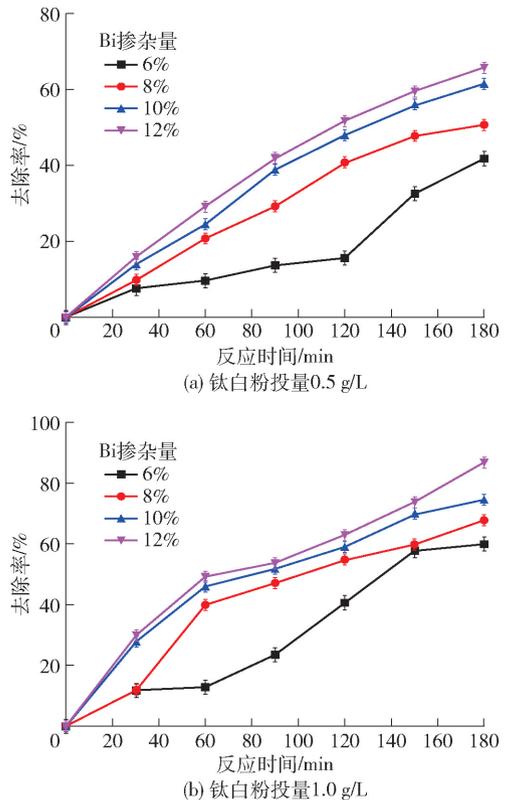


图9 Bi₂O₃-钛白粉复合材料光催化氧化效果

Fig.9 Photocatalytic oxidation effect of Bi₂O₃-titanium white powder composite

从图 9 可以看出,随着反应时间的增加,4 种不同掺杂量的 Bi₂O₃-钛白粉复合材料均能在可见光辐照的条件下对甲基橙产生不同程度的光催化氧化作用。随着 Bi 掺杂量的增加,甲基橙的光催化氧化降解率逐渐升高。在光催化剂投加量为 1.0 g/L, Bi/Ti 物质的量之比为 12% 时,甲基橙去除效率最大,为 86.9%。

2.3 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料制备及其光催化特性研究

2.3.1 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的制备

根据上述试验分析结果,选取 Bi/Ti 物质的量之比为 8% 和 12% 的光催化剂进行活性炭负载试验。具体试验操作如下:称取一定量的硝酸铋和钛白粉混合,然后往混合物中同时倒入无水乙醇(99.7%)和 PEG-400,并在室温下用磁力搅拌器以 350 r/min 的转速搅拌 120 min,同时在搅拌过程中加入一定量的 PAC,然后在室温下将混合液通过磁力混合器以 350 r/min 搅拌 8 h,接着将溶液移入水热反应釜中,在温度 150 °C 条件下反应 12 h。冷却后,获得的沉淀物在 105 °C 下干燥,然后在空气中于温度 400 °C 条件下煅烧 3 h。

2.3.2 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的特性研究

2.3.2.1 吸附效果

试验中,2 种 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的投加量为 1 g/L,甲基橙浓度为 10 mg/L。Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的吸附效果随着时间的变化如图 10 所示。由图 10 可以看出,这 2 种催化剂的吸附效果均随着吸附时间的延长而增加。Bi/Ti 物质的量之比为 12% 的 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的吸附效果最好,甲基橙最大去除率为 37.8%。

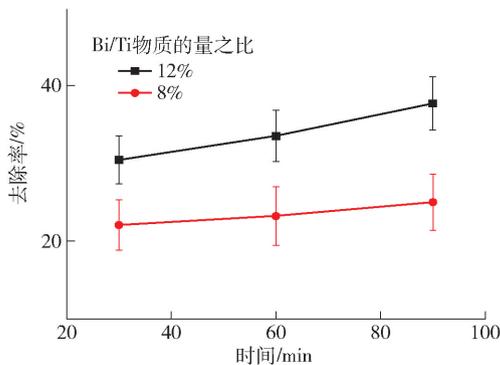


图 10 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料吸附效果

Fig. 10 Adsorption effect of Bi₂O₃-titanium white powder/PAC composite

2.3.2.2 光催化氧化效果

Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的光催化氧化效果如图 11 所示。甲基橙浓度为 10 mg/L,光催化剂的投加量分别为 0.5 g/L 和 1.0 g/L,光催化时间为 180 min。从图 11 可以看出,随着光催化时间的增加,甲基橙的降解效果明显增强;与吸附效果同样的

趋势,Bi/Ti 物质的量之比为 12% 的 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的光催化氧化效果最好,甲基橙最大去除率为 87.5%,这主要是由于悬浮体系下,投加量为 0.5 g/L 的光催化剂透光性优于投加量为 1.0 g/L 的光催化剂。

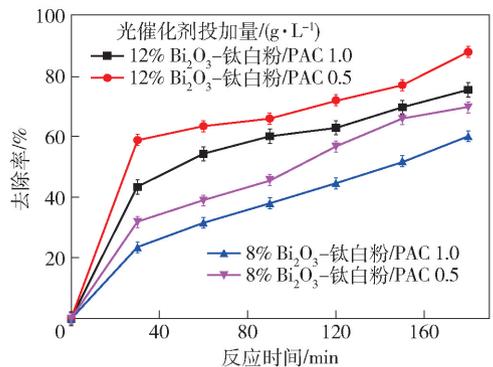


图 11 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料光催化氧化效果

Fig. 11 Photocatalytic oxidation effect of Bi₂O₃-titanium white powder/PAC composite

2.4 复合材料除污效果对比

根据上述研究结果,选取最优投加量的钛白粉、Bi₂O₃-钛白粉复合材料与 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 3 种复合材料,在可见光光催化装置中进行降解甲基橙的效果对比。

2.4.1 吸附效果对比

图 12 显示的是钛白粉、Bi₂O₃-钛白粉和 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的吸附效果对比。甲基橙浓度为 10 mg/L,光催化剂的投加量为 1.0 g/L,吸附时间为 90 min。从图 12 可以看出,这 3 种材料对甲基橙的吸附作用差别较大,吸附作用最优的是 Bi₂O₃-钛白粉/PAC,其吸附率为 41.3%。

2.4.2 光催化氧化效果对比

图 13 显示的是钛白粉、Bi₂O₃-钛白粉和 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的光催化氧化效果对比。甲基橙浓度为 10 mg/L,光催化剂的投加量为 1.0 g/L,光催化氧化时间为 180 min。从图 13 可以看出,对甲基橙的降解作用最优的依然是 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料,去除率为 89.7%。结果表明,Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的光催化效果优于钛白粉、Bi₂O₃-钛白粉,这主要是由于 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料,既有光催化降解的效果,也有 PAC 的吸附能力,对污染物的协同处理效果更佳^[10]。

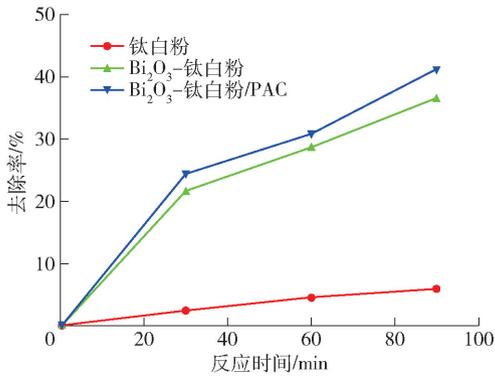


图 12 3 种复合材料吸附效果对比

Fig. 12 Comparison on adsorption effects of 3 kinds of composites

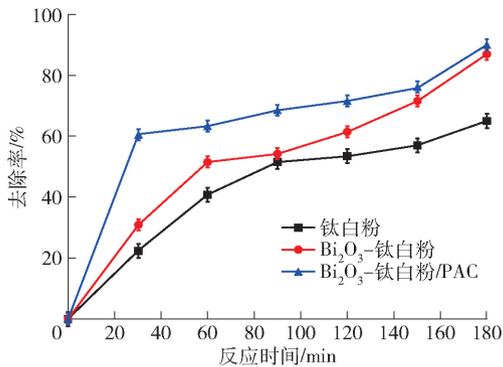


图 13 3 种复合材料光催化氧化效果对比

Fig. 13 Comparison on photocatalytic oxidation effects of 3 kinds of composites

3 结论

1) 钛白粉对甲基橙的吸附作用较有限,去除效率较低。在可见光催化氧化实验中,甲基橙去除效果最优的条件是,甲基橙初始浓度为 2 mg/L,光催化氧化反应时间为 120 min,光催化剂投加量 1.0 g/L 时,甲基橙去除率为 87.5%。

2) SEM、XPS 等表征结果显示,钛白粉的粒径为 200 ~ 300 nm,且在紫外区域有较强的吸收作用;钛白粉由钛、氧和钾元素组成。

3) 随着吸附时间的延长,Bi 掺杂量为 6%、8%、10% 和 12% 的 4 种 Bi₂O₃-钛白粉复合材料对甲基橙的吸附效果并不理想,且相差不大。在 Bi/Ti 物质的量之比为 10%、光催化剂投加量为 1.0 g/L 时,甲基橙的最大吸附效率为 38.9%;在光催化剂投加量为 1.0 g/L,Bi/Ti 物质的量之比为 12% 时,甲基

橙去除效率最大,为 86.9%。

4) 选取 Bi 与 Ti 物质的量之比 8% 和 12% 的光催化剂进行活性炭负载试验。相较而言,在光催化剂投加量为 1 g/L、甲基橙浓度为 10 mg/L 条件下,在 Bi/Ti 物质的量之比为 12% 的 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 吸附效果和光催化氧化效果最佳,甲基橙最大去除率为 37.8% 和;光催化氧化的效果也最好,甲基橙最大去除率为 87.5%。

5) 甲基橙浓度为 10 mg/L,光催化剂的投加量为 1.0 g/L,光催化氧化时间为 180 min 时,钛白粉、Bi₂O₃-钛白粉和 Bi₂O₃-钛白粉/PAC 复合材料的光催化氧化效果对比结果显示,Bi₂O₃ 钛白粉/PAC 复合材料对甲基橙的降解作用最优,去除率为 89.7%。

[参考文献]

- [1] 李翔君. 高级氧化技术处理水中难降解苯系物的研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2018.
LI Xiangjun. The study on the treatment of benzene series in wastewater by advanced oxidation technology [D]. Jinan: Shandong Jianzhu University, 2018.
- [2] 于景. 氧化铜非自由基活化过硫酸盐氧化有机微污染物及无机碘离子[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
YU Jing. Oxidation of organic micro-pollutants and inorganic iodide by persulphate nonradical activation in the presence of copper oxide [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [3] SHI Y, LEI X F, XIA L G, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen production activity of cdS coated with Zn-anchored carbon layer [J]. Chemical Engineering Journal, 2020(393): 124751.
- [4] LIU X Y, CHEN CH SH. Mxene enhanced the photocatalytic activity of ZnO nanorods under visible light [J]. Materials Letters, 2020(261): 127127.
- [5] SUTHAKARAN S, DHANAPANDIAN S, KRISHNAKUMAR N, et al. Hydrothermal synthesis of surfactant assisted Zn doped SnO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic performance and energy storage performance [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020(141): 109407.
- [6] ALI I, PARK S, KIM J. Modeling the photocatalytic reactions of G-C₃N₄-TiO₂ nanocomposites in a recirculating semi-batch reactor [J]. Journal of Alloys and Compounds. 2020(821): 153498.
- [7] XIONG ZH, LEI Z, LI Y Z, et al. A review on modification of facet-engineered TiO₂ for photocatalytic CO₂ reduction [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2018(36): 24-47.
- [8] LIU Q, WANG J Y. Dye-sensitized solar cells based on surficial TiO₂ modification [J]. Solar Energy, 2019(184): 454-465.

(下转第 124 页)