

文章编号: 1004-4353(2022)01-0060-06

Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合材料对 亚甲基蓝去除能力的研究

丁浩洋¹, 金秀颖², 麻新宇², 姜男哲^{1,2}

(1. 延边大学 工学院, 吉林 延吉 133002; 2. 延边大学 理学院, 吉林 延吉 133002)

摘要: 为解决 TiO_2 晶体中载流子寿命低, 且晶体颗粒在溶液中易于团聚、流失而降低光催化效率的问题, 采用溶胶-凝胶法设计制备了一种以四异丙氧基钛(TTIP)为钛源、三水硝酸铜为铜源、精制伊利石为载体的 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合材料, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对样品进行了表征. 在模拟自然光下考察了复合材料对亚甲基蓝(MB)的去除能力, 并对其稳定性进行了检测. 结果显示: 伊利石可抑制 TiO_2 晶粒的生长, 并可有效阻止颗粒间的团聚. 光照 90 min 后, MB 去除率可达 94.8%, 且经 3 次回收利用后 MB 去除率仍保持在 90% 以上. 上述结果说明, 掺杂 Cu^{2+} 的 TiO_2 /伊利石复合材料在处理染料废水中具有良好的应用价值.

关键词: 纳米二氧化钛; 伊利石; 掺杂; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: TD985

文献标识码: A

Study on the removal of methylene blue by Cu^{2+} doped TiO_2 /illite composite

DING Haoyang¹, JIN Xiuying², MA Xinyu², JIANG Nanzhe^{1,2}

(1. College of Engineering, Yanbian University, Yanji 133002, China;

2. College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: In order to solve the low carrier life in crystal, and the reduced photocatalytic efficiency for TiO_2 derived from easy agglomeration and loss of crystal particles in solution, a Cu^{2+} doped TiO_2 /illite composite was designed and prepared by sol-gel method with tetraisopropyl titanium oxide (TTIP) (titanium source), copper nitrate trihydrate (copper source) and refined illite (carrier), which was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The removal ability of composite for methylene blue (MB) was investigated under simulated natural light, and its stability was gauged. The results show that illite can inhibit the growth of TiO_2 grains, prevent the agglomeration between particles effectively, and the removal rate of MB can reach 94.8% after 90 min of illumination. After three times of recycling, the removal rate remains above 90%. All these results indicate that Cu^{2+} doped TiO_2 /illite composite exhibit excellent application value in the treatment of dye wastewater.

Keywords: nano titanium dioxide; illite; doped; photocatalysis; methylene blue

收稿日期: 2021-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(21661031, 21263026)

第一作者: 丁浩洋(2000—), 男, 本科生, 研究方向为光催化.

通信作者: 姜男哲(1973—), 男, 博士, 教授, 研究方向为纳米催化材料.

0 引言

印染废水是工业废水的主要来源之一. 近年来纳米级 TiO_2 不仅因具有成本低廉、生态友好、空穴夺电子能力强和化学稳定性好等优点,而且还因具有较大的比表面积和优于 TiO_2 的光催化活性而受到学者的关注^[1-3]. 但目前纳米级 TiO_2 在实际应用中仍存在一些问题:①纳米级 TiO_2 具有团聚趋势^[4],进而会减少其比表面积和降低其光催化活性^[5];②纳米级 TiO_2 在水溶液中易分散,难以分离回收^[6]. 对此,一些学者通过引入蒙脱土^[7]、高岭土^[8]等黏土类载体来阻止颗粒间的团聚和解决分离回收问题,并取得了良好的效果. 研究表明,在 TiO_2 晶体中掺杂 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等金属阳离子(形成缺陷空位)可延长电子-空穴对的寿命,进而能够提高催化剂的光电转化效率^[9-12];同时引入金属阳离子还可以使晶体结构生成杂质能级^[13],进而可减小半导体材料能级间的带隙,拓宽晶体的吸光范围,提高 TiO_2 可见光区的利用率. 由于伊利石精粉在水溶液中具有良好的分散性,且对染料有着较好的吸附能力,因此本文选用伊利石精粉作为载体, Cu^{2+} 作为掺杂阳离子,采用溶胶-凝胶法制备了一种 Cu^{2+} - TiO_2 /伊利石复合材料,并利用扫描电镜(XRD)、透射电镜(SEM)等对样品进行了表征. 另外,本文还以亚甲基蓝(MB)作为污染源,在可见光下探究了 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合材料对 MB 溶液的去除作用.

1 实验

1.1 试剂和仪器

硝酸(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;四异丙氧基钛(TTIP,分析纯),Acros organics 公司;无水乙醇(分析纯),辽宁泉瑞试剂有限公司;冰乙酸(分析纯),天津市北方天医化学试剂厂;三水硝酸铜(分析纯),Damas-beta 公司;伊利石由吉林省安图县工信局提供;20 nm 纳米 TiO_2 (P25),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;MB,国药集团化学试剂有限公司.

塑料注射器,江苏长城医疗器械有限公司;

HJ-10 多头磁力搅拌器,金坛市科析仪器有限公司;光化学反应器,上海岩征实验仪器有限公司;UV-2600 型紫外分光光度计,日本岛津公司;SU3500 型扫描电镜,日本日立公司;JEM-2100 plus 型透射电镜,日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光衍射仪(XRF),PANalytical 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 伊利石精粉的制备

浮选、球磨伊利石矿石原料,干燥后过筛,取粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的精粉作为实验中的反应材料(记为 IPR).

1.2.2 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 纳米溶胶的制备

取 8 mL TTIP 溶于 10.5 mL 无水乙醇中,充分搅拌 30 min 后加入冰乙酸(与 TTIP 摩尔数比为 0.4 : 1,作为抑制 TTIP 水解的稳定剂),继续搅拌 30 min 后得到透明溶液 A. 取 0.974 mL 水和 1.252 mL 硝酸溶于 5.3 mL 无水乙醇中,然后加入三水硝酸铜(与 TTIP 摩尔数比为 0.009 : 1),搅拌 30 min 后得到溶液 B. 在持续搅拌下将溶液 B 滴入溶液 A 中,均匀混合后即得 Cu^{2+} 掺杂的淡蓝色透明纳米溶胶.

1.2.3 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合材料的制备

在高速搅拌下,将 6.3 g IPR 加入到 Cu^{2+} 掺杂的 TiO_2 纳米溶胶中并持续搅拌 4 h;将所得混合物在室温下静置 60 min 后干燥($60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中),干燥后的固态混合物再经研磨和煅烧 5 h(马弗炉中, $550\ ^\circ\text{C}$)即得 Cu^{2+} 掺杂的 TiO_2 /伊利石复合材料(记为 CTIP). 另外,制备了未经掺杂负载的 TiO_2 纳米颗粒(记为 TNP),用以与 CTIP 进行对比.

1.3 样品的性能表征

1.3.1 样品表征测试

使用 XRD 测定 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合光催化材料的物相组成及晶型结构,使用 SEM 测定 Cu^{2+} 掺杂 TiO_2 /伊利石复合光催化材料的微观形貌特征.

1.3.2 光催化性能评价

在光化学反应器中,以氙灯模拟自然可见光,以 20 mg/L 的 MB 溶液模拟污染源. 打开光化学

反应器冷却循环装置,在装有 80 mL MB 溶液的石英管中分别放入 CTIP 和 P25 (2 个石英管分别记为 A 和 B). 用塑料注射器在 A 和 B 石英管中各抽取 5 mL 混合溶液移入离心管中,然后利用光化学反应器进行吸附-降解 MB (通过调节光源功率旋钮使氙灯的照射功率保持在 500 W).

离心混合溶液 (5 000 r/min, 5 min), 取上清液后在 MB 的最大吸光度波长 ($\lambda = 664$ nm) 下用紫外分光光度计测定其吸光度 A_0 . 按上述方法每隔 15 min 测定一次溶液的吸光度 A (共进行 6 次), 并计算各时间段 CTIP 和 P25 对 MB 的去除率 (R_p). 去除率的计算公式^[14]为:

$$R_p = (1 - A/A_0) \times 100\%.$$

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TNP、IPR 和 CTIP 的 XRD 图谱. 由图 1 可知: ①在 TNP 的 XRD 图谱中, 在 25.34° 、 38.03° 、 48.05° 处附近出现了衍射峰, 这些峰分别对应的是锐钛矿的 (101)、(004)、(200) 衍射面, 其他杂峰则对应的是锐钛矿的其余衍射面, 由此说明所得的 TiO_2 为纯净的锐钛矿. ②在 IPR 的 XRD 图谱中出现多种衍射峰, 其原因是伊利石中存在钾、钠、铝、镁等金属氧化物. ③在 CTIP 的 XRD 图谱中同时出现了 TiO_2 和伊利石的特征峰, 但未出现氧化铜或硅化铜的特征衍射峰, 这可能是由于 Cu^{2+} 含量过少, 且铜元素半径 (0.073 nm) 与钛元素半径 (0.068 nm) 相似所致 (Cu^{2+} 虽然可插入到 TiO_2 的晶格中取代钛元素, 但并不影响 TiO_2 与伊利石间的晶型结构). ④CTIP 中的 TiO_2 仍为单一的锐钛矿相, 伊利石的特征峰强度明显减弱, 但没有发生偏移, 这说明 TiO_2 已负载到伊利石表面, 但并未破坏伊利石的层间结构. 所得的 TiO_2 为单一锐钛矿相的可能原因是: TTIP 水解时, Ti 原子与伊利石表面的负电氧原子形成紧密的化学键, 由此使晶型的转变条件变得更加苛刻^[15].

为了进一步探究在伊利石上负载 TiO_2 对 TiO_2 结构生长所带来的影响, 使用 Debye-Scherrer 公式^[16] 计算了 CTIP 中 TiO_2 晶粒 (101) 面的尺

寸, 结果显示其尺寸为 15.21 nm. 而 TNP 对应的 TiO_2 (101) 面的尺寸为 21.65 nm, 这说明在伊利石上负载 TiO_2 可限制 TiO_2 晶粒 (101) 面的生长^[14].

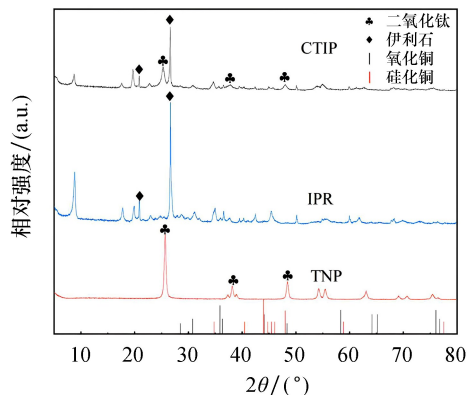


图 1 TNP、IPR 和 CTIP 的 XRD 图

2.2 SEM 形貌分析

图 2 为 TNP、IPR、CTIP 的 SEM 图. 由图可以看出: TNP (图 2(a)) 中的 TiO_2 颗粒分布均匀, 但存在轻微团聚现象; IPR (图 2(b)) 中的伊利石片层结构呈有序堆叠状态; CTIP (图 2(c)) 中的伊利石片层结构呈无序状态, 且在图中难以观察到 TiO_2 颗粒. TiO_2 颗粒在图中难以观察到的原因是负载到伊利石片层上的 TiO_2 粒径较小, 且 TiO_2 颗粒是以化学键的形式结合到伊利石表面上. 上述原因也是图 1 中伊利石的特征峰未发生偏移的原因.

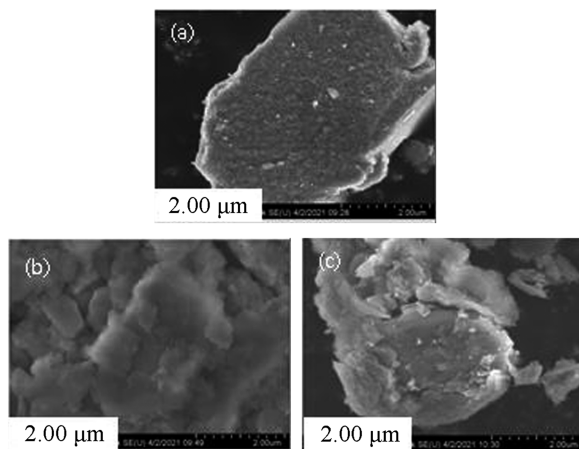


图 2 TNP(a)、IPR(b)、CTIP(c) 的 SEM 图

图 3 为 CTIP 的 SEM-mapping 图. 由图可以看出, Si、Ti、Cu 元素在材料中分布较为均匀 (但 Cu 元素含量较少), 这说明 Cu 元素已成功掺杂

到复合材料中.

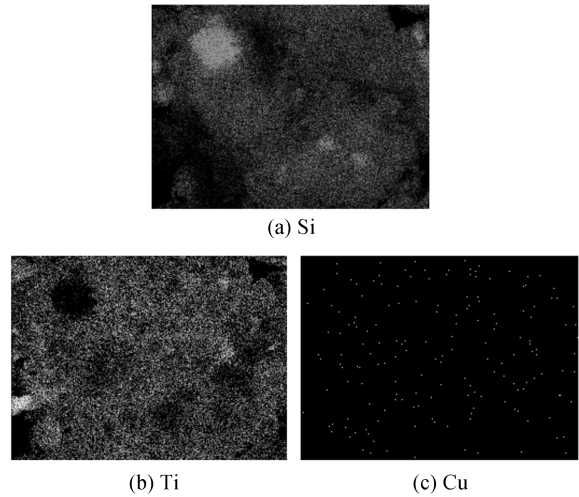


图 3 CTIP 的 SEM-mapping 图

表 1 为 CTIP 的元素含量表(由 SEM-EDX 实验获得).由表 1 也可看出,Cu 元素已成功掺杂进该复合材料中,但其占比较少(质量分数为 0.339%),仅为 Ti 元素质量分数的 1.98%. 该结果与 SEM-mapping 图相符.

表 1 CTIP 的元素含量

靶线	强度/cps	元素	质量分数/%
Ka	956.14	O	40.199
Ka	58.23	Mg	0.674
Ka	1 200.60	Al	13.130
Ka	1 759.21	Si	20.689
Ka	381.35	K	5.940
Ka	698.37	Ti	17.105
Ka	38.27	Fe	1.923
Ka	3.09	Cu	0.339

2.3 复合材料的光催化性能测定

CTIP、P25、IPR 对 MB 的去除率如图 4 所示.由图可知:IPR 对 MB 的去除效果最差,其原因是 IPR 不具备光催化活性.光照时间为 90 min 时,CTIP 和 P25 对 MB 溶液的去除率分别为 93.2% 和 92.1%.由于在 CTIP 中 TiO₂ 与伊利石的质量比为 1 : 3,因此可知在含等量的 TiO₂ 的复合材料中,CTIP 去除 MB 的效率约是 P25 的 4 倍.这可能是由以下因素共同形成的:

- 1)伊利石的吸附作用与改性 TiO₂ 的降解作用相互促进,加快了 MB 的去除过程;
- 2)较低 pH 环境有利于 CTIP 中的 TiO₂ 颗

粒均匀覆盖在伊利石表面^[14];
3)Cu²⁺ 的加入提供了空穴捕获中心,延长了非平衡载流子寿命,进而提高了晶体对可见光的利用率^[17].

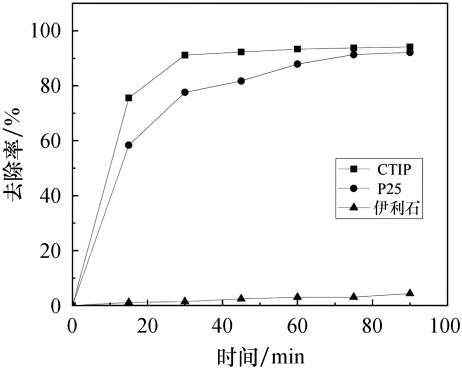


图 4 CTIP、P25、IPR 对 MB 的去除率

为了考察 CTIP 对不同浓度 MB 溶液的去除率,将 0.15 g CTIP 分别置于 5、10、15、20、25 mg/L 的 MB 溶液中,去除率结果如图 5 所示.由图 5 可知,光照 90 min 后 CTIP 对 MB 溶液的去除率分别为 86.7%、87.5%、91.1%、93.3%、90.0%.在实验初期,去除率随着溶液浓度的升高而增加,其原因是 MB 与 TiO₂ 结合后可改善复合材料的光催化活性^[18].当浓度大于 20 mg/L 时,CTIP 对 MB 溶液的去除率出现下降,其原因可能是高浓度溶液中的 MB 分子会阻碍光的传播^[19],进而会降低溶液中 CTIP 的光催化活性.

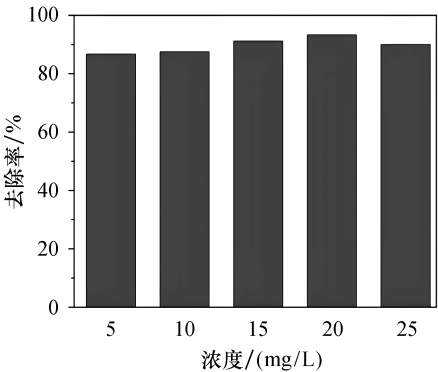


图 5 CTIP 对不同浓度 MB 溶液的去除率

不同复合材料用量及光照时间对 MB 的去除率如图 6 所示.由图 6 可知,光照时间为 15 min、复合材料用量分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 g 时,其对 MB 的去除率分别为 30.9%、50.8%、70.1%、85.9%、90.0%.当光照时间为 90 min 时,

复合材料用量对 MB 的去除率出现先增高后降低的趋势(分别为 80.7%、93.3%、94.7%、94.4%、93.8%)。MB 去除率出现下降的原因可能是随着光照时间增加,复合材料对 MB 的去除率达到饱和,进而出现光催化效率随复合材料用量的增加而降低的现象^[20]。

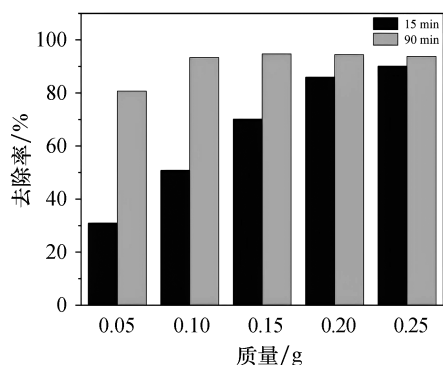


图 6 不同复合材料用量及不同光照时间对 MB 的去除率

图 7 是 CTIP 的循环稳定性测试图。由图可以看出,CTIP 对溶液中 MB 的去除率虽然呈逐渐降低趋势,但 3 次测试所得结果均超过 90%,由此说明 CTIP 复合材料的稳定性较好。去除率逐渐降低的原因是回收过程中复合材料出现一定的损失。

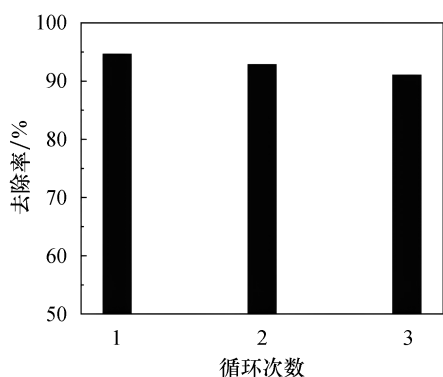


图 7 不同循环次数下 CTIP 对 MB 的去除率

图 8 为 CTIP 的 XPS 谱图。由图 8 可见,在 933.5 eV 处出现了 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 的特征峰,该特征峰与 Cu^{2+} 的结合能相对应,这说明铜是以二价离子的形态掺杂进 TiO_2 /伊利石复合材料中。 Cu^{2+} 掺杂进 TiO_2 /伊利石复合材料中后,由于 Cu^{2+} 与 Ti^{4+} 的半径大小相近,因此 Cu^{2+} 会取代原 TiO_2 晶格中的 Ti^{4+} ,并生成空穴捕获中心。研究^[17]表

明, Cu^{2+} 掺杂后所产生的缺陷位置会吸引带正电荷的光生空穴(h^+),进而可抑制 TiO_2 晶体中的光生电子-空穴的复合,由此可提高 TiO_2 /伊利石复合材料的光催化效率。

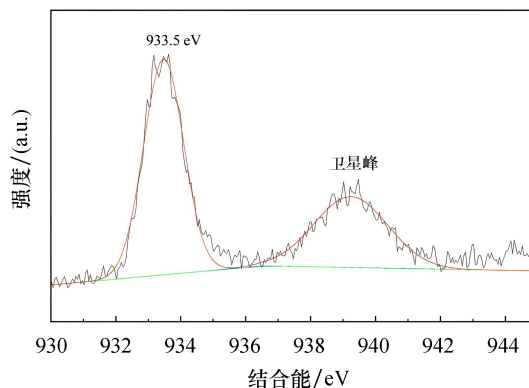


图 8 CTIP 的 XPS 谱图

3 结论

本文研究表明,CTIP 复合材料不仅可解决纳米 TiO_2 易于团聚的问题,还可以提高材料的使用率。复合材料中所掺杂的 Cu^{2+} 可有效延长载流子寿命,并使复合材料的光催化能力显著优于 P25;因此,本文研究结果对利用复合材料处理染料废水具有良好的参考价值。在今后的研究中我们尝试对 CTIP 复合材料中的 TiO_2 进行缺陷工程处理,即通过在 TiO_2 晶体中引入氧空位与钛空位以进一步提高复合材料的光催化效果。

参考文献:

- [1] ZHU Z W, CAI H H, SUN D W. Titanium dioxide (TiO_2) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018,75:23-35.
- [2] MENG A Y, ZHANG L Y, CHENG B, et al. Dual cocatalysts in TiO_2 photocatalysis [J]. Advanced Materials, 2019,31(30):1807660.
- [3] BALACHANDRAN K, MAGESWARARI S, PREETHI A. Photocatalytic decomposition of A549-lung cancer cells by TiO_2 nanoparticles [J]. Materials Today: Proceedings, 2021,37:1071-1074.
- [4] CHEN D J, CHENG Y L, ZHOU N, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO_2 -based photocatalysts: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020,268:12175.
- [5] ZHOU X F, WANG L L, LIU X C, et al. Organic/

- inorganic hybrid consisting of supportive poly (arylene ether nitrile) microspheres and photocatalytic titanium dioxide nanoparticles for the adsorption and photocatalysis of methylene blue[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2019,177:107414.
- [6] 刘明浩,宋武林,卢照,等. 纳米二氧化钛固相载体研究进展[J]. *材料导报*, 2021,35(9):9108-9114.
- [7] HUSSAIN M Z, VAN DER LINDEN B, YANG Z, et al. Bimetal-organic framework derived multi-heterostructured $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ nanocomposites with superior photocatalytic H_2 generation performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,9(7): 4103-4116.
- [8] IBRAHIM A M, EL-MEKKAWI D M, SELIM M M. Supported TiO_2 on Kaolin, Cordierite, and Calcite for photocatalytic removal of dyes from wastewater[J]. *Clean- Soil Air Water*, 2020,48(4): 1900361.
- [9] LIU Y J, ZHANG K, TIAN X C R, et al. Quantitative single-particle fluorescence imaging elucidates semiconductor shell influence on $\text{Ag}@\text{TiO}_2$ photocatalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021,13(6):7680-7687.
- [10] LEE H K, JANG H S, KIM N Y, et al. Cu-doped TiO_2 hollow nanostructures for the enhanced photocatalysis under visible light conditions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 99:352-363.
- [11] 李大玉,张文韬,张超. 不同种类金属掺杂改性 TiO_2 材料光催化性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2019,33(23):3900-3907.
- [12] SUN Y Y, LI G H, GONG Y, et al. Ag and TiO_2 nanoparticles co-modified defective zeolite TS-1 for improved photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:124019.
- [13] YANG Y, MA S S, QU B Y, et al. Atomic structures of V-Ti-O intermixed oxide monolayer on rutile TiO_2 (011) substrate predicted by extensive structural search[J]. *Surface Science*, 2020, 694: 121559.
- [14] DONG Z, LING M, JIANG Y, et al. Preparation and properties of TiO_2 /illite composites synthesized at different hydrothermal pH values [J]. *Chemical Physics*, 2019,525:110394.
- [15] ZENG L, SUN H J, PENG T J, et al. Comparison of the phase transition and degradation of methylene blue of TiO_2 , TiO_2 /montmorillonite mixture and TiO_2 /montmorillonite composite[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019,7:538(1-10).
- [16] HERNANDEZ R, HERNANDEZ - RESENDIZ J R, MARTINEZ - CHAVEZ A, et al. X-ray diffraction Rietveld structural analysis of Au- TiO_2 powders synthesized by sol-gel route coupled to microwave and sonochemistry [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020,95(1):239-252.
- [17] GHOSH S, NAMBISSAN P M G. Evidence of oxygen and Ti vacancy induced ferromagnetism in post-annealed undoped anatase TiO_2 nanocrystals: A spectroscopic analysis[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019,275:174-180.
- [18] CHANG G, ZHANG H, LI S, et al. Effective photodynamic therapy of polymer hydrogel on tumor cells prepared using methylene blue sensitized mesoporous titania nanocrystal[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2019,99:1392-1398.
- [19] 陈洁. TiO_2 的掺杂、复合、负载及其光催化性研究[D]. 北京:中国地质大学,2014.
- [20] OPES J D S, RODRIGUES W V, OLIVEIRA V V, et al. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration[J]. *Applied Clay Science*, 2019,168: 295-303.