

黑色 TiO_2 /高岭石光催化剂的制备及其降解动力学研究

程港莉¹, 胡佩伟^{1, 2, *}, 张炎¹, 高润琴¹

1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;
2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081

中图分类号: TB332.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)03-0166-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.03.025

摘要 黑色 TiO_2 作为一种新型光催化材料被广泛关注,但利用黏土改性黑色 TiO_2 来提升其应用性能却鲜有报道。以高岭石为原料,钛酸四丁酯为前驱体,通过溶剂热法合成黑色 TiO_2 /高岭石(b- TiO_2 /Kaol)光催化剂。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和X-射线光电子能谱(XPS)技术对材料微观形貌及表面结构进行表征。研究了制备条件、负载量对材料可见光催化性能的影响,并结合动力学模型考察了亚甲基蓝(MB)初始pH值对去除效果的影响。结果表明,当摩尔比 $n(\text{Ti}^{4+}):n(\text{BH}_4^-)$ 为1:0.56、 $n(\text{HNO}_3):n(\text{H}_2\text{O})$ 为1:11.5、合成时间为12 h、水热合成温度为180 ℃时,制备黑色 TiO_2 (b- TiO_2)光催化活性最强;b- TiO_2 负载量为20%制得的b- TiO_2 /Kaol具有最佳的光催化性能,对MB的去除率达89.7%,光催化降解过程符合一级动力学模型。MB溶液初始pH为5~7更有利于MB的去除。 Ti^{3+} 的掺杂使得b- TiO_2 光响应范围扩大,高岭石改性b- TiO_2 增强了b- TiO_2 /Kaol的吸附能力,两者协同促进了光催化性能的提高。

关键词 黑色 TiO_2 ;高岭石;溶剂热法;光催化性能;动力学

引言

黑色 TiO_2 (b- TiO_2)作为一种新型光催化材料,通过能级优化增强对光的捕获能力,可有效提高其光催化性能^[1-3]。但b- TiO_2 纳米粒子易团聚,光生电子-空穴对易复合等缺点限制了其实际应用^[4-5]。为进一步增强b- TiO_2 的可见光活性,越来越多的研究致力于对b- TiO_2 进行改性,如半导体复合、非金属掺杂以及贵金属沉积等。Jo等^[6]使用绿色超声工艺制备了g- C_3N_4 (CN)纳米片,并与Ag/黑色二氧化钛纳米复合材料(AgBT)组合,形成二维CN/Ag/黑色二氧化钛三复合材料(CNAgBT)。与掺N的 TiO_2/WO_3 复合材料(43%)和掺N的棒状 TiO_2 (57%)相比,CNAgBT光催化剂分别表现出更高的正己烷降解效率(49%)和间二甲苯分解效率(79%)。Cao等^[7]通过表面蒸发诱

导自组装(EISA)过程,结合蚀刻工艺和原位固体化学还原策略,成功制备了具有高结晶度的介孔黑色N- TiO_2-x 空心球,N和 Ti^{3+} 的共掺杂使得材料带隙缩小为2.37 eV,128 m^2/g 的大比表面积为其提供了更多的表面活性中心,同时独特的空心球结构更有利于光的收集和折射。Duan等^[8]通过光化学还原和后退火成功合成了Ag- TiO_2-x 纳米复合材料,贵金属Ag的沉积大大增加了光吸收并促进了电荷分离。上述b- TiO_2 改性方法均涉及到使用贵金属、复杂的工艺和苛刻的制备条件,而通过复合改性制备负载型b- TiO_2 具有流程简单、条件易控制、实现吸附-催化协同应用的特点,同样有望获得性能优异的光催化复合材料。如碳纳米管、石墨烯和碳纤维等^[9-10]具有高化学稳定性,是b- TiO_2 复合改性常用的材料。

目前采用黏土矿物与黑色 TiO_2 进行复合改性还

收稿日期:2021-04-29

基金项目:湖北省教育厅科学技术研究重点项目(D20191106);武汉科技大学大学生创新训练计划项目(20ZA076)。

作者简介:程港莉(1997-),女,硕士研究生,主要从事环保矿物材料的研究,E-mail: gclucky@163.com。

通信作者:胡佩伟,博士,副教授,E-mail: pwhu@wust.edu.cn。

鲜有报道。高岭石因其独特的层间结构以及低成本、无毒、环保和高稳定性等优点,成为锚定 b-TiO_2 纳米粒子的合适基质。作为载体,高岭石可以促进半导体纳米粒子的分散,有效避免粒子团聚,增加材料的比表面积;同时可以利用自身的高吸附性,增强材料的吸附能力^[11-13]。本文采用溶剂热法一步合成新型 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 光催化剂,以亚甲基蓝(MB)作为模拟污染物,在对 b-TiO_2 合成条件进行优化的基础上,研究了 b-TiO_2 负载率、合成温度和时间对 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 光催化性能的影响,并考察了 MB 溶液初始 pH 值对去除效果的影响及其降解动力学,为负载型 b-TiO_2 的应用和高岭石的功能化提供了新思路。

1 试验方法

1.1 试验试剂和仪器

试剂:高岭石,购自上海沪试化工有限公司;钛酸四丁酯(化学纯);无水乙醇(分析纯);硝酸(分析纯);硼氢化钠(分析纯)等。

仪器:岛津 JSM-5510 型扫描电子显微镜;JEOL JEM-2100 UHR 透射电子显微镜;ESCALAB-250 X 射线光电子能谱;752N 紫外-可见分光光度计;DZF-6210 真空干燥箱等。

1.2 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 光催化剂的制备

量取 35.0 mL 无水乙醇、2.0 mL H_2O 和 0.5 mL HNO_3 混合得到溶液 A,将 8.0 mL 钛酸四丁酯稀释至 32.0 mL 无水乙醇中得到溶液 B,在室温下,磁力搅拌

的同时将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中,得到溶液 C。取一定量的 NaBH_4 加入溶液 C 中,再将溶液 C 搅拌后转移至高压釜中,置于设定温度的恒温干燥箱中进行溶剂热反应,反应至设定时间后。将反应釜中溶液抽滤洗涤并在 80°C 下真空干燥 3 h,得到 b-TiO_2 光催化材料。试验所用的 TiO_2 样品的制备过程同上,在溶液 C 中不加入 NaBH_4 即可。 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 的制备过程同上,只需在上述溶液 A 中加入高岭石,当加入量为 9.39 g、3.13 g 和 2.35 g 时,分别得到负载量(质量分数)为 20%、60% 和 80% 的 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 复合材料。

以亚甲基蓝(MB)为目标降解物。按 50 mg 光催化样品加入 250 mL 的 MB 溶液(10 mg/L)中,在避光条件下磁力搅拌 30 min 使之吸附平衡,并按式(1)计算暗吸附下的吸附率,然后打开氙灯对 MB 溶液进行光催化降解,光源距离反应液面 15 cm。再按式(1)计算不同光照时间后催化剂对 MB 溶液的去除率(R)。

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 R 为 MB 溶液的去除率(%); A_t 为 t 时刻下溶液的吸光度; A_0 为 MB 溶液的初始吸光度,催化剂对 MB 溶液的降解率为去除率减去吸附率。

2 结果与讨论

2.1 b-TiO_2 合成条件的优化

图 1 反映了低光照强度照射下,摩尔比 $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ (a)、 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O})$ (b)、溶剂热合成时间(c)和温度(d)对 b-TiO_2 光催化性能的影响。

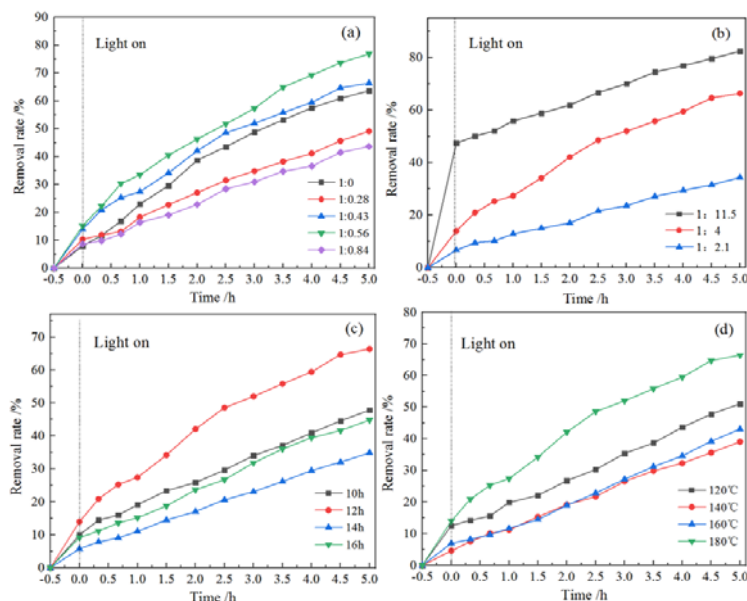


图 1 $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ (a)、 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O})$ (b)、合成时间(c)和温度(d)对 b-TiO_2 性能的影响

Fig. 1 Effects of $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ (a), $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O})$ (b), synthesis time(c) and temperature(d) on the properties of b-TiO_2

由图 1(a)可知,当 $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ 摩尔比为 1 : 0.56 时, b-TiO_2 的光催化性能最好,光照 5 h 后 MB 的去除率为 76.9%,比未添加还原剂 NaBH_4 的 TiO_2 提升了 13.2%;当 $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ 增加至 1 : 0.84 时, b-TiO_2 对 MB 的去除率降低至 43.7%。说明 NaBH_4 的添加量得适宜,即 TiO_2 的还原程度存在一个适宜程度,还原程度太低和太高都不利于 b-TiO_2 的光催化性能。由图 1(b)可知,反应体系中 HNO_3 浓度的变化会显著影响光催化剂的性能。当 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O})$ 为 1 : 11.5 时, b-TiO_2 暗吸附 30 min 的吸附率为 47.4%,光照 5 h 后对 MB 溶液的降解率为 35.0%,整体去除率为 82.4%;增加体系中 HNO_3 浓度,虽吸附率下降到 14.0%,但光照降解率反而提高到 52.4%,与之前相比,降解率提高了 17.4%。从图 1(c)可以看出,当合成时间为 10 h 时, b-TiO_2 对 MB 的吸附率为 10.0%,光照降解率为 37.9%。增加合成时间至 12 h 后,吸附率较 10 h 的样品提高了 4.0%,光照降解率提高到 52.4%。继续延长合成时间, b-TiO_2 的性能下降。从图 1(d)看出,当合成温度为 120 °C 时,

b-TiO_2 对 MB 吸附率为 12.5%,光照降解率为 38.5%。当合成温度升高为 180 °C 时, b-TiO_2 对 MB 的降解率较 120 °C 提高了 13.9%。试验数据表明,在合成时间 12 h 和温度 180 °C 下,当摩尔比 $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-) = 1 : 0.56$ 、 $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 11.5$ 时, b-TiO_2 具有最佳的光催化性能,对 MB 的整体可见光催化去除率可达 80%。

2.2 合成时间与温度对 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 光催化性能的影响

图 2 是在低光照强度下,溶剂热合成时间与温度对 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 性能的影响。图 2(a)看出,随着时间的增加, $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 的光催化性能先增强后减弱。合成时间为 12 h 的样品,光照 5 h 对 MB 的降解率为 29.0%,分别比 10 h 和 16 h 的试样提高了 13.1% 和 14.2%。由图 2(b)可知,随着溶剂热合成温度的增加, $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 对 MB 的降解率先下降后升高。当温度为 120 °C 时,光照 5 h 后 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 对 MB 的降解率为 29.7%,而温度为 140 °C 和 160 °C 时,降解率仅

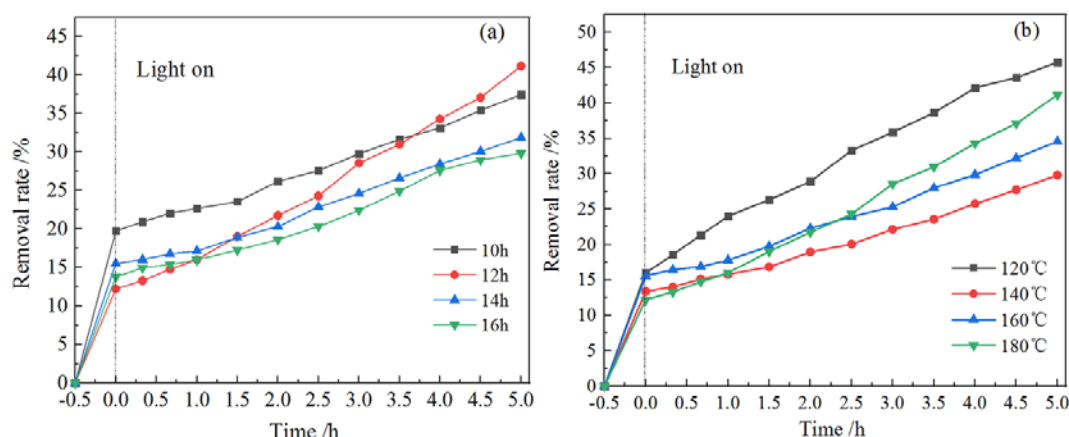


图 2 溶剂热合成时间(a)和温度(b)对 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 光催化降解 MB 的影响

Fig. 2 Effects of hydrothermal synthesis time(a) and temperature(b) on photocatalytic degradation of MB by $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$

为 16.4% 和 19.0%。

2.3 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 的光催化性能比较

图 3(a)比较了不同样品对 MB 的去除效果。如图所示,在 300 W 氙灯照射下 MB 的自然降解率几乎为零。高岭石对 MB 暗吸附 30 min 的吸附率为 44.8%,但光照 3 h 后降解率很低,说明高岭石对 MB 无催化降解能力。 b-TiO_2 具有良好的光催化性能,光照 3 h 后降解率达到了 75.6%,总去除率为 83.3%,与 TiO_2 相比提高了 7.8%。而对于 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 复合材料,当其中的 b-TiO_2 负载量为 20% 时,复合材料对 MB 的整

体去除率最高,达到了 89.7%,比纯 b-TiO_2 的 83.3% 提高了 6.4%。说明经过高岭石改性后的 b-TiO_2 ,比表面积和孔隙率增加,具有更多的反应活性位点,提高了 b-TiO_2 的光吸收性能,协同高岭石的吸附性使得复合材料具有更好的光催化性能。

图 3(b)是 b-TiO_2 负载量对 $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 去除 MB 的影响。随着 b-TiO_2 负载量的增加, $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 对 MB 的去除率呈下降趋势。由图可知,当高岭石不负载 b-TiO_2 时,其对 MB 的去除主要来自吸附,降解率随着时间的延长基本不变。当 b-TiO_2 负载量为 20% 时, $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ 对 MB 的吸附率为 21.3%,光

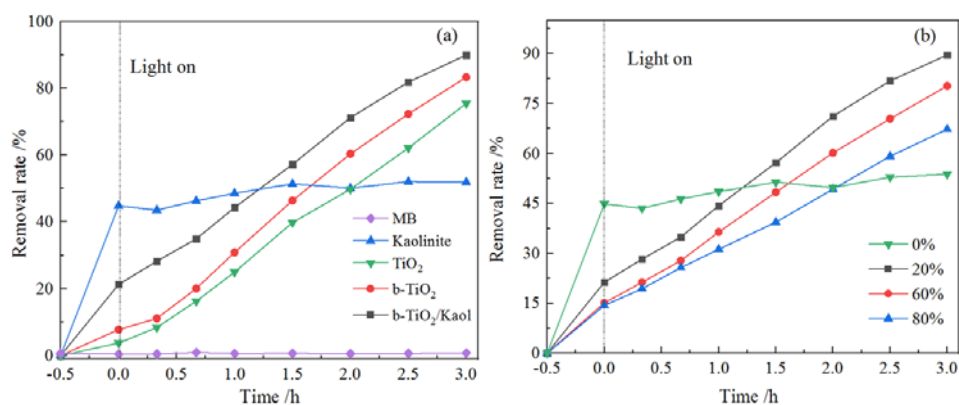


图3 不同样品的光催化性能比较(a)和 b-TiO₂ 负载量对 b-TiO₂/Kaol 去除 MB 的影响(b)

Fig. 3 Comparison of photocatalytic performance of different samples (a) and effect of b-TiO₂ loading amount on MB removal by b-TiO₂/Kaol (b)

照 3 h 后降解率达到 68.4%。若继续增加 b-TiO₂ 负载量, b-TiO₂/Kaol 对 MB 的降解率反而下降。这是因为 b-TiO₂ 负载量过多会导致自身出现团聚现象, 减少 MB 与 b-TiO₂/Kaol 材料表面的接触, 进而影响复合材料的光催化性能。

2.4 b-TiO₂/Kaol 的表征

2.4.1 形貌分析

通过电子显微镜对高岭石和 b-TiO₂/Kaol 的微观

形貌进行观察。如图 4(a) 所示, 高岭石表面光滑, 但片状形貌不规则, 说明结晶度较差, 具有不规则的片层结构; 且高岭石片径大小不等, 堆叠在一起。由图 4(b) 和 (c) 可知, 粒状 b-TiO₂ 尺寸细小, 分散性较好, 依附在高岭石片层的边缘和表面。利用高岭石对其进行固载后可以减小 b-TiO₂ 颗粒间的相互作用, 提高其分散性, 充分发挥了高岭石的比表面积大和吸附能力强的特点。进一步观察 b-TiO₂/Kaol 的 HRTEM (图 4d) 可以看到 b-TiO₂ 中间距为 0.34 nm 的晶格条纹, 对应其 (101) 晶面。

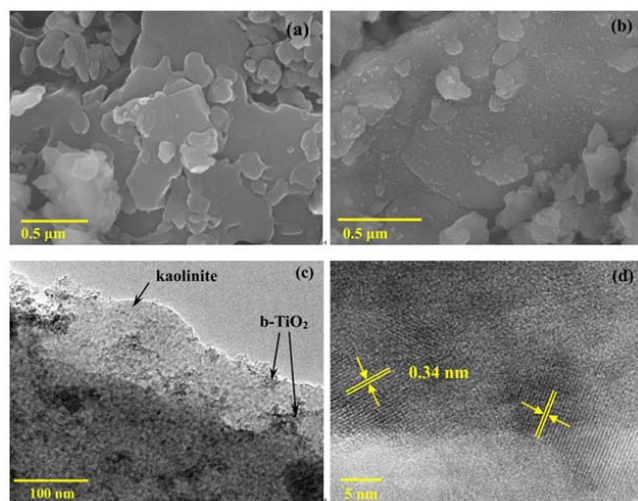


图4 高岭石的 SEM 图(a)、b-TiO₂/Kaol 的 SEM 图(b), TEM 图(c)和 HRTEM 图(d)

Fig. 4 SEM image (a) of kaolinite and SEM (b), TEM (c) and HRTEM (d) images of b-TiO₂/Kaol

2.4.2 XPS 分析

图 5 是 b-TiO₂/Kaol 的 XPS 整谱图和 Ti 高分辨图谱。由图 5(a) 可知, b-TiO₂/Kaol 光催化剂含有

Ti、O、C、B、Al 和 Si 六种元素的特征峰。其中 Ti 来源于锐钛矿型 TiO₂, C 来源于溶剂热过程中产生的碳杂质, Al、Si 则来自于高岭石。

从图 5(b) 中可以观察到, b-TiO₂/Kaol 复合材料

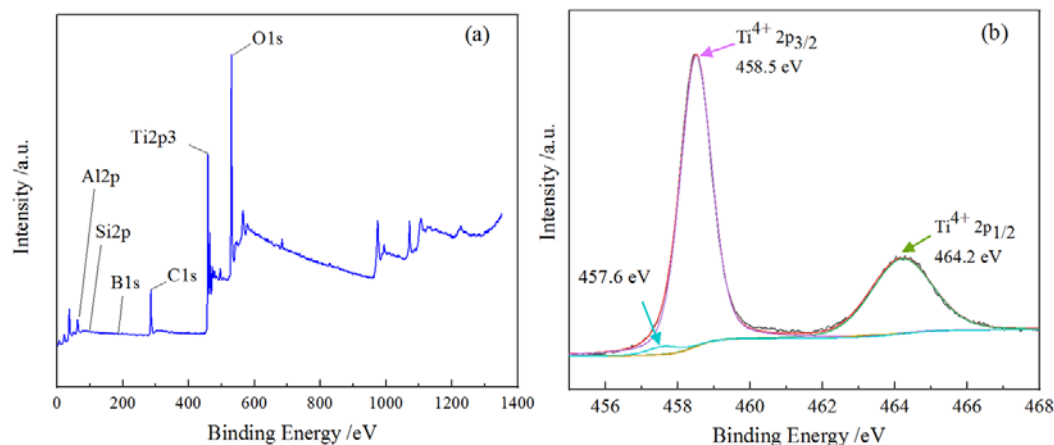


图5 b-TiO₂/Kaol 的XPS 整谱图(a)和Ti2p 高分辨图谱(b)

Fig. 5 XPS survey spectrum (a) and the high-resolution spectrum (b) of Ti2p for b-TiO₂/Kaol

的Ti 2p 轨道出现三个结合能分别为457.6 eV、458.5 eV 和464.2 eV 的特征峰。其中458.5 eV 和464.2 eV 处对应的位置同TiO₂ 和b-TiO₂ 相同,为Ti⁴⁺ 2p_{3/2} 和Ti⁴⁺ 2p_{1/2} 轨道,这说明经过溶剂热处理后,三个样品中的Ti 原子具有类似的键合环境;除此之外,在457.6 eV 处出现了Ti³⁺ 2p_{3/2} 的吸收峰^[14]。该结果证明了Ti³⁺ 和Ti⁴⁺ 两种价态共存于b-TiO₂/Kaol 中。这是由于溶剂热还原TiO₂ 过程中,引入了Ti³⁺ 和氧空位,这有利于TiO₂ 光催化性能的提高。

2.5 pH 值对 MB 去除的影响及去除动力学分析

图6 反应了MB 初始pH 对b-TiO₂/Kaol 去除MB 的影响。由图6(a)可知,随着MB 溶液pH 的增加,b-TiO₂/Kaol 对MB 的降解率先增加后减小,延长光

照时间可以提高MB 的去除率,pH 越高效果越明显。当MB 溶液pH 为2 时,b-TiO₂/Kaol 暗吸附30 min 的去除率为23.4%,光照3 h 后的降解率仅为5.9%。当pH 升至11 时,吸附率为25.3%,光照降解率提升至21.0%。这说明pH 过高或过低均不利于b-TiO₂/Kaol 吸附,但pH 越高有利于b-TiO₂/Kaol 的光催化降解。

在低浓度下,光催化降解反应可视为一级反应^[15],动力学方程为:

$$\ln C_0/C_t = kt \quad (2)$$

式中C₀ 为MB 的初始浓度;C_t 为t 时刻下MB 的浓度;k 为一级表观反应速率常数。为考察MB 溶液在不同pH 下的动力学规律,根据数据作得ln(C₀/C_t)-t 关系,并得到相应的降解方程,结果如图6(b)和表1 所示。

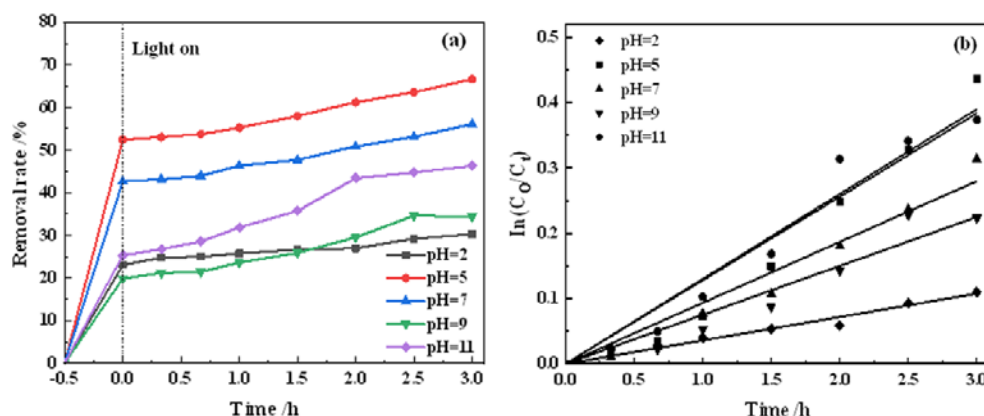


图6 MB 溶液初始pH 对光催化降解过程的影响(a)及其准一级动力学模型(b)

Fig. 6 Effect of initial pH of MB solution on photocatalytic degradation (a) and its fitting diagram of pseudo-first-order kinetic model (b)

表 1 不同 MB 初始 pH 对应的降解方程及参数

Table 1 Degradation equation and parameters corresponding to different initial pH of MB

MB 初始 pH	光催化降解方程	k/min^{-1}	$t_{1/2}/\text{h}$	R^2
2	$\ln C_t = 2.0926 - 0.0358t$	0.0358	19.36	0.9866
5	$\ln C_t = 1.5699 - 0.1279t$	0.1279	5.42	0.9714
7	$\ln C_t = 1.7738 - 0.0932t$	0.0932	7.44	0.9792
9	$\ln C_t = 2.1361 - 0.0749t$	0.0749	9.25	0.9726
11	$\ln C_t = 2.0926 - 0.1299t$	0.1299	5.34	0.9830

由图 6 和表 1 可知,在不同的初始 pH 下,光催化降解过程仍呈较好的线性关系;当初始 pH 为 11 时,光催化降解反应的表现反应速率常数 k 值最高,为 0.129 9,说明此时样品的光活性最强,该结果与 pH 越高降解效果越好的结论相符。整体来看,MB 溶液在 pH=5~7 时更有利于 MB 的去除,这可能是 MB 分子结构中 S 带正电荷,酸性太强的溶液不利于 b-TiO₂ 表面吸附 MB 分子;当 pH 增大,根据 Hoffmann 机理^[16]认为 OH⁻ 可以充当价带空穴的捕获剂,还可避免 4·OH→2H₂O+O₂ 反应的发生,从而有利于光催化反应的进行。

3 结论

以高岭石为载体、钛酸四丁酯为 b-TiO₂ 前驱体,通过溶剂热法制备出新型光催化剂 b-TiO₂/Kaol。当 b-TiO₂ 负载量仅为 20% 时,暗反应 30 min、光催化 3 h 后 b-TiO₂/Kaol 对 10mg/L 的 MB 溶液的去除率达 89.7%。与同样条件下制备的 TiO₂ 相比提高了 7.8%,比 b-TiO₂ 提高了 6.4%。经过高岭石改性后的 b-TiO₂,具有更多的反应活性位点,提高了 b-TiO₂ 的光吸收性能。b-TiO₂/Kaol 对 MB 的光降解过程符合一级动力学模型,当 MB 溶液呈弱酸性时,更有利于 MB 的去除。b-TiO₂ 中 Ti³⁺ 的引入协同高岭石的吸附性使得 b-TiO₂/Kaol 具有优异的光催化性能。b-TiO₂/Kaol 不仅实现了矿物特性和光催化功能材料的结合,还为负载型 b-TiO₂ 的制备与应用提供了一定的理论指导。

参考文献:

[1] CHEN X, LIU L, YU P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals[J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.
[2] GE J J, DU G H, KALAM A, et al. Oxygen vacancy-rich black TiO₂

nanoparticles as a highly efficient catalyst for Li-O₂ batteries[J]. Ceramics International, 2021, 47: 6965-6971.
[3] HAN L J, SU B T, LIU G, et al. Synthesis of oxygen vacancy-rich black TiO₂ nanoparticles and the visible light photocatalytic performance[J]. Molecular catalysis, 2018, 456: 96-101.
[4] NALDONI A, ALLIETA M, SANTANGELO S, et al. Effect of nature and location of defects on bandgap narrowing in black TiO₂ nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(18): 7600-7603.
[5] SUN B J, ZHOU W, LI H Z, et al. Magnetic Fe₂O₃/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions with wide-spectrum response and magnetic separation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 235-242.
[6] JO W K, YOO H J. Combination of ultrasound-treated 2D g-C₃N₄ with Ag/black TiO₂ nanostructure for improved photocatalysis[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 517-525.
[7] CAO Y, XING Z P, HU M Q, et al. Mesoporous black N-TiO₂-x hollow spheres as efficient visible-light-driven photocatalysts[J]. Journal of Catalysis, 2017, 356: 246-254.
[8] DUAN Y Y, ZHANG M, WANG L, et al. Plasmonic Ag-TiO₂-x nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 67-77.
[9] ZHOU G, SHEN L, XING Z, et al. Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/graphene assemblies for unpredicted-high solar-driven photocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of colloid and interface science, 2017, 505:1031-1038.
[10] SW A, JC A, JM A, et al. Defective black Ti³⁺ self-doped TiO₂ and reduced graphene oxide composite nanoparticles for boosting visible-light driven photocatalytic and photoelectrochemical activity[J]. Applied Surface Science, 2019, 467/468:45-55.
[11] HU P W, YANG H M. Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies[J]. Applied Clay Science, 2013, 74: 58-65.
[12] LI X Y, PENG K, CHEN H X, et al. TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies forefficient photocatalytic performance[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 11663-11.
[13] NIU J N, WU A C, WANG D X, et al. Coloadng of TiO₂ and C₃N₄ on kaolinite nanotubes for obviously improved photocatalytic performance in degradation of methylene blue dye[J]. Materials Letters, 2018, 230: 32-35.
[14] HOANG S, GUO S, HAHN N T, et al. Visible light driven photoelectrochemical water oxidation on nitrogen-modified TiO₂ nanowires[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 26-32.
[15] 因博,王际童,徐伟,等. 中孔炭负载二氧化钛光催化剂的制备及降解甲基橙[J]. 新型炭材料,2013,28(1):47-54.
[16] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.

Study on Preparation and Photocatalytic Degradation Kinetics of Black TiO_2 /Kaolinite Composite

CHENG Gangli¹, HU Peiwei^{1,2,*}, ZHANG Yan¹, GAO Runqin¹

1. College of Resources and Environment Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China

Abstract: As a new photocatalytic material, black TiO_2 (b-TiO_2) has been widely concerned. However, there are few reports on the investigation of the b-TiO_2 modified by clay to improve its application performance. Black TiO_2 /kaolinite ($\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$) photocatalyst was synthesized by solvothermal method using kaolinite as raw material and tetrabutyltitanate as precursor. The microstructure and surface structure of the materials were characterized by SEM, TEM and XPS. The effects of preparation conditions and loading rate on the photocatalytic performance of the materials were studied, and the effect of initial pH value of MB on the removal efficiency was investigated by combining with the kinetic model. The results showed that the best photocatalytic activity of b-TiO_2 could be obtained with the $n(\text{Ti}^{4+}) : n(\text{BH}_4^-)$ of 1 : 0.56, $n(\text{HNO}_3) : n(\text{H}_2\text{O})$ of 1 : 11.5, synthesis time of 12 h and temperature of 180 °C. And the photocatalytic activity of $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ was the best when the loading rate of b-TiO_2 was 20%, and the removal rate of MB could reach 89.7%. The photodegradation process of MB by $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$ accorded with the first-order kinetic model. It was more conducive to the removal of MB with the initial pH of MB from 5 to 7. The doping of Ti^{3+} broadened the photoresponse range of b-TiO_2 , and the b-TiO_2 modified by the kaolinite enhanced the adsorption capacity of $\text{b-TiO}_2/\text{Kaol}$, which both promoted the improvement of photocatalytic performance.

Key words: black TiO_2 ; kaolinite; solvothermal method; photocatalytic activity; kinetics

引用格式:程港莉,胡佩伟,张炎,高润琴.黑色 TiO_2 /高岭石光催化剂的制备及其降解动力学研究[J].矿产保护与利用,2021,41(3):166-172.

Cheng GL, Hu PW, Zhang Y, and Gao RQ. Study on preparation and photocatalytic degradation kinetics of black TiO_2 /kaolinite composite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 166-172.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn