

烟梗丝模板合成 Ni 掺杂 TiO₂ 及其光催化降解罗丹明 B 的研究

唐石云¹, 杨建云¹, 张翼鹏¹, 李振杰¹, 罗智方², 陈永娟^{2*}

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南省烟草化学重点实验室, 云南 昆明 650231;
2. 云南大学化学科学与工程学院, 云南 昆明 650091)

摘要: 使用硝酸镍溶液处理的烟梗丝作为模板, 得到一系列 Ni 掺杂的具有丰富孔道结构的 TiO₂ 材料 (Ni-STiO₂)。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、氮气吸附-脱附分析、X-射线光电子能谱和紫外-可见漫反射光谱等手段对样品进行表征。结果表明, Ni 的掺杂对材料的比表面积、禁带宽度有较大影响。在可见光照射下, 研究了所制备材料对罗丹明 B (Rh B) 的光催化降解性能, 结果发现, Ni 与 Ti 的摩尔比为 0.5% 时制备的样品 (0.5 Ni-STiO₂) 对 Rh B 的光催化降解效果最好, 其降解速率常数是未掺杂样品 (STiO₂) 的 2.4 倍。

关键词: Ni 掺杂; 烟梗丝; 生物模板; TiO₂; 光催化降解

中图分类号: O614.81; O613.72; Q556

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0137-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.029

Study on preparation of Ni doped TiO₂ with tobacco stem as template and its application in photocatalytic degradation of Rhodamine B

TANG Shi-yun¹, YANG Jian-yun¹, ZHANG Yi-peng¹, LI Zhen-jie¹,
LUO Zhi-fang², CHEN Yong-juan^{2*}

(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Technology Centre, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China; 2. School of Chemical Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: A series of Ni-doped TiO₂ materials with rich pore structure are synthesized by using nickel nitrate solution treated tobacco stalks as templates. The samples are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), nitrogen adsorption-desorption analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The results show that Ni doping has great influence on the specific surface area and band gap width of the material. The performance of the materials in photocatalytic degradation of Rhodamine B (Rh B) is investigated under visible light irradiation. It is found that the sample prepared at a molar ratio of Ni to Ti being 0.5% (0.5 Ni-STiO₂) has the best photocatalytic degradation effect on Rh B, over which the degradation rate constant is 2.4 times that over the undoped sample (STiO₂).

Key words: Ni doped; tobacco stem; bio-template; TiO₂; photocatalytic degradation

以 TiO₂ 为基础的半导体光催化技术由于可利用太阳能而具有强大的氧化能力, 可以处理难降解的有毒物质, 并且环境友好、反应条件温和、成本低、不产生二次污染, 具有广阔的应用前景。相较于传统制备方法, 生物模板法可以利用自然界中具有特殊光学性质或对光能够高效利用的模板获得具有高效光催化活性的材料。云南大学王家强课题组, 以葱皮、葡萄皮^[1]等模板得到具有类似植物组织结构的 TiO₂ 材料; 以硅藻为模板合成出了人工“光子

晶体”TiO₂@SiO₂ 光催化材料^[2]; 以黑藻为模板成功制备出了具有异相结的 ZnIn₂S₄ 高效光催化材料^[3]。由此可见, 这些生物模板不仅可以为催化剂提供特殊的结构形貌, 还可以实现元素的自掺杂, 甚至调控材料的晶型, 从而提高催化剂的光催化活性。本课题组利用烟梗丝作为模板, 制备得到具有丰富孔结构的 TiO₂ 材料, 在模拟太阳光条件下对尼古丁表现出了优异的光催化降解活性^[4]。如何进一步减小 TiO₂ 的带隙、提高其对太阳光的利用效率是

收稿日期: 2022-02-23; 修回日期: 2022-04-04

基金项目: 国家自然科学基金 (21773204); 云南省烟草化学重点实验室开放课题 (2019539200340161); 云南中烟工业有限责任公司技术中心科技项目 (11300295); 云南中烟工业有限责任公司科技项目 (2021JC04, 2021JC03)

作者简介: 唐石云 (1984-), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事烟草化学研究, tshiyun@126.com; 陈永娟 (1983-), 女, 博士, 副教授, 主要从事光催化领域研究, 通讯联系人, chen Yongjuan@ynu.edu.cn。

TiO₂ 研究的核心问题。过渡金属掺杂是提高纳米 TiO₂ 光催化性能最经济有效的手段之一^[5-8], 被广泛应用于光催化研究中。

本文以烟梗丝作为生物模板, 制备得到 Ni 掺杂的具有丰富孔道结构的 TiO₂ 材料, 并且在可见光条件下考察了其对于罗丹明 B 的光催化降解性能, 结果表明, 其具有优异的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: 钛酸四丁酯、硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O]、异丙醇、丙三醇、戊二醛、盐酸 (HCl, 36%~38%)、氢氟酸 (HF, 40%)、无水乙醇、丙酮、罗丹明 B (Rh B), 以上均为分析纯; 烟梗丝由云南中烟工业有限责任公司技术中心提供。

仪器: TTR III X 射线粉末衍射仪 (日本理学株式会社), Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司), JEM-2100 型透射电子显微镜 (日本电子株式会社), K-Alpha⁺ 型 X-射线光电子能谱分析仪 (美国赛默飞世尔科技公司), TriStar II 3020 型比表面积测定仪 (美国麦克仪器公司), UV-2600 型紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司), XPA 型光反应器 (南京胥江机电厂)。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 烟梗丝的处理

烟梗丝先分别用 5% 戊二醛水溶液、5% HCl 溶液以及 30%、50%、90% 的乙醇溶液梯度脱水浸泡处理后烘干备用。根据理论计算得到 Ni 与 Ti 的摩尔比, 配制 20 mL 不同浓度的硝酸镍溶液, 取 2 g 处理过后的烟梗丝浸泡 24 h 后烘干。

1.2.2 光催化剂的制备

取 50 mL 异丙醇、1.2 mL 钛酸四丁酯、10 mL 甘油, 分别加入至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 室温下搅拌均匀后再加入经过处理的烟梗丝, 超声 30 min 后静置 24 h。放置在烘箱中, 180℃ 下反应 24 h, 然后冷却至室温, 分别用去离子水与乙醇各洗涤 3 次, 于 60℃ 下烘干。将烘干的材料放入马弗炉中, 以 2℃/min 的升温速率升至 450℃, 在空气氛下煅烧 10 h, 即得到烟梗丝模板 Ni 掺杂的 TiO₂ 材料 Ni-STiO₂, 根据 Ni 浸泡浓度不同命名为 0.25 Ni-STiO₂、0.5 Ni-STiO₂、0.75 Ni-STiO₂ (S 表示烟梗丝, 0.25 Ni、0.5 Ni、0.75 Ni 代表材料中 Ni 与 Ti 的摩尔比 *n* 分别为 0.25%、0.5%、0.75%)。作为对比, 在其他条件不变的情况下, 不加入 Ni 得到的样品标记为 STiO₂。

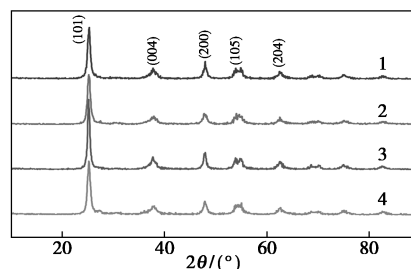
1.3 光催化性能评价

取 50 mL 浓度为 10 mg/L 的 Rh B 水溶液于光反应器中, 加入 30 mg 光催化剂, 避光磁力搅拌过夜, 使光催化剂对 Rh B 达到吸附-脱附平衡; 使用 350 W 的氙灯 (加滤光片使 λ > 420 nm) 作为光源, 分别在开灯光照后每隔 30 min 取 1 次样, 每次取样 3 mL, 离心处理后进行吸光度的测试。使用过的催化剂用丙酮清洗 3 次, 然后在 60℃ 烘干后收集准备下一次再使用, 在其他实验条件均不改变的情况下, 进行重复实验, 以此循环 5 次。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

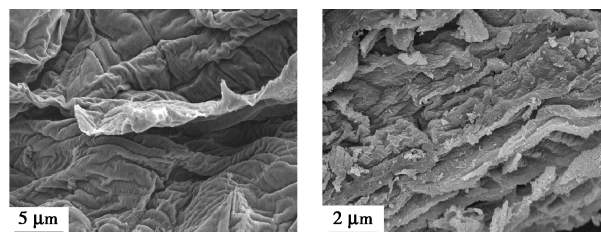
制备材料的 XRD 图见图 1, 从中可以看到所制备的样品均为锐钛矿相 TiO₂, 材料中的衍射角 (2θ) 25.38°、37.80°、48.02°、53.89°、55.05°、62.70° 分别对应的晶面是 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204), 除此之外没有其他杂峰, 所以可以判断所制备的样品为纯的锐钛矿型 TiO₂。STiO₂、0.25 Ni-STiO₂、0.5 Ni-STiO₂ 和 0.75 Ni-STiO₂ 的颗粒平均尺寸分别为 20.1、12.1、16.3、12.4 nm; 相比之下 Ni 掺杂的材料比未掺杂的材料有更小的颗粒尺寸, 这可能是由于 Ni 的引入抑制了晶体生长。



1—STiO₂; 2—0.25 Ni-STiO₂; 3—0.5 Ni-STiO₂; 4—0.75 Ni-STiO₂

图 1 制备材料的 XRD 图

烟梗丝与合成材料的 SEM 图见图 2。通过对比发现, 合成的材料均可很好地复制烟梗丝的植物组织形貌; 因为制备过程中的高温煅烧, 所以表面呈现出收缩的褶皱状形貌; 掺杂 Ni 以后样品更为粗糙, 表面由很多线状的颗粒组成。



(a) 烟梗丝

(b) STiO₂

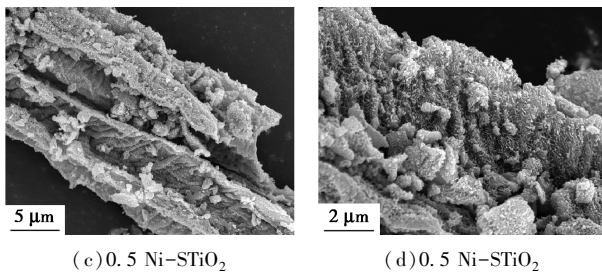


图2 烟梗丝及合成材料的 SEM 图

合成材料的 TEM 图见图 3。图 3 显示未掺杂 Ni 的样品为颗粒结构,而掺杂了 Ni 以后样品由线状纳米粒子组成,与 SEM 结果一致。图 3(d) 是 0.5 Ni-STiO₂ 的高分辨 TEM 图,图中晶格衍射条纹晶面间距约为 0.351 nm,与锐钛矿(101)晶面间距($d=0.352$ nm)接近,由此判断合成的 0.5 Ni-STiO₂ 以锐钛矿相为主,与合成材料 XRD 谱图分析的结果一致。

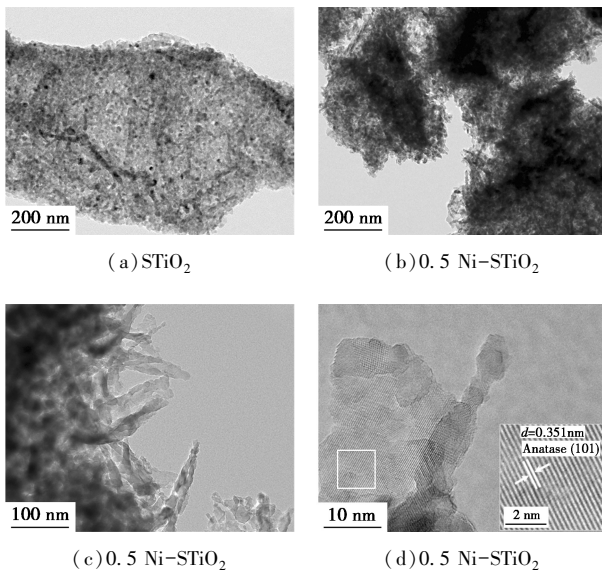


图3 合成材料的 TEM 图

图 4 为所制备样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。根据 IUPAC 分类标准,这些等温线是典型的 IV 型,这说明所制备的材料中具有介孔结构。样品的孔径分布曲线表明,其孔径均集中分布在 0~40 nm 左右。表 1 为所制备样品的 BET 数据,结果显示,Ni 掺杂的样品比表面积比未掺杂的样品要大,其中 0.25 Ni-STiO₂ 具有最高的比表面积,达到了 85.0 m²/g。但 Ni 掺杂的样品比表面积的大小并不与 Ni 浸泡浓度成比例关系,而是与根据 XRD 计算出的颗粒尺寸大小相对应,即材料的颗粒平均尺寸越小,合成材料的比表面积就越大。

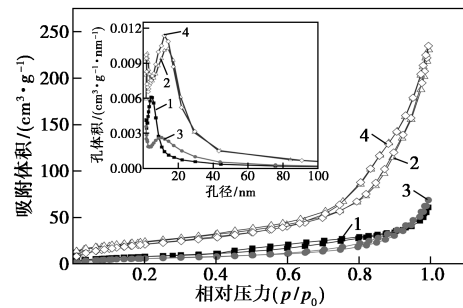
1—STiO₂;2—0.25 Ni-STiO₂;3—0.5 Ni-STiO₂;4—0.75 Ni-STiO₂图4 所制备样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图

表1 所制备样品的 BET 数据

材料名称	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
STiO ₂	31.1	0.07	8.3
0.25 Ni-STiO ₂	85.0	0.29	12.6
0.5 Ni-STiO ₂	46.9	0.12	15.5
0.75 Ni-STiO ₂	83.6	0.30	13.2

通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)测定了所制备样品的吸光性能,结果如图 5 所示。以烟梗丝模板制成的 TiO₂ 材料在可见光区域都表现出一定程度的光吸收,这可能是由于生物模板残留下来的元素所致。Ni 掺杂的样品带隙有一定程度的减小,STiO₂、0.25 Ni-STiO₂、0.5 Ni-STiO₂ 和 0.75 Ni-STiO₂ 的带隙分别为 3.11、2.98、2.97 和 3.10 eV,相较于报道过的一般锐钛矿 TiO₂(3.2 eV)都明显变窄^[9]。Ni 掺杂后可见光吸收增大可能是由于在 TiO₂ 的导带下方和价带边缘上方存在 Ni²⁺/Ni⁺ 的新能级^[10],这样的新能级和氧气金属掺杂产生空位,通过掺杂剂与晶体场中的导带或价带或 $d-d$ 跃迁之间的电荷转移,引起带隙跃迁的深色位移和可见光吸收^[11]。

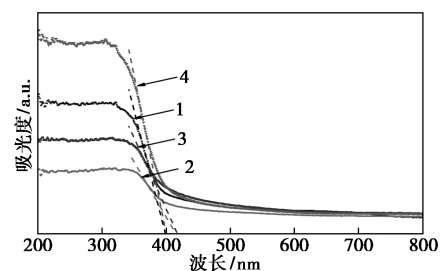
1—STiO₂;2—0.25 Ni-STiO₂;3—0.5 Ni-STiO₂;4—0.75 Ni-STiO₂

图5 所制备样品的紫外-可见漫反射光谱

用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析了 0.5 Ni-STiO₂ 元素的化学状态, 如图 6 所示。全谱图显示其主要存在的元素有 O、C 和 Ti, 其中 C 为杂质峰。Ti 2p 在 458.5 和 464.2 eV 处的峰分别对应 TiO₂ 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}; O 1s 在 529.8 和 531.4 eV 的结合能分别为晶格氧 (Ti-O) 的作用^[12] 和表面羟基中的氧^[13]。Ni 的 XPS 图谱显示 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的波峰分别出现在 854.9 和 873.0 eV 的位置, 表明 Ni 在材料中是以 +2 价的形式存在^[14]。

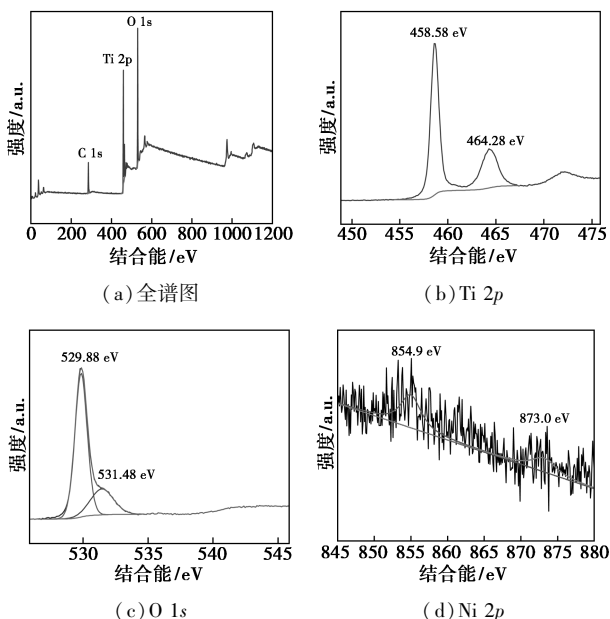
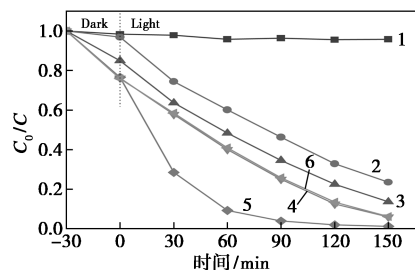


图 6 0.5 Ni-STiO₂ 的 XPS 图

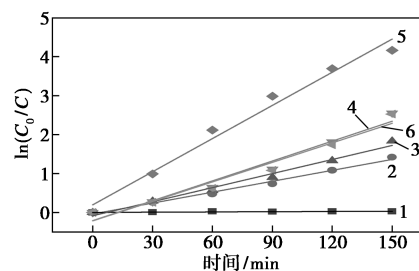
2.2 光催化降解 Rh B 活性分析

以 Rh B 为模拟污染物测试了所制备样品在可见光条件下的光催化性能, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看到, 掺杂了 Ni 以后样品吸附 Rh B 的能力有了很大程度的提高, 这可能是由于一方面 Ni 的掺杂增大了样品的比表面积, 另一方面由于表面羟基的存在增强了对阳离子染料 Rh B 的吸附。在可见光的作用下, 德固赛 P25 TiO₂ 也表现出了一定的光催化活性, 这可能是由于 Rh B 敏化作用的结果^[15]。当光照 90 min 后, 0.5 Ni-STiO₂ 几乎可以将 Rh B 全部降解, 其光催化降解速率常数为 0.028 min⁻¹, 明显高于其他材料。此外, 其他掺杂 Ni 的材料光催化性能均优于未掺杂的样品和 P25, 这说明 Ni 的掺杂对材料的光催化性能有明显增强作用, 主要原因可能是 Ni 以掺杂的形式进入到 TiO₂ 晶格中, 使禁带宽度变窄, 合成材料的光吸收区变宽, 可见光响应增强, 促进了材料的光催化性能; 另外, Ni 掺杂能够让材料的有效比表面积增大, 提高

了材料的光催化活性。



(a) 光催化活性



(b) 光催化一级反应模拟图

1—空白; 2—P25; 3—STiO₂; 4—0.25 Ni-STiO₂; 5—0.5 Ni-STiO₂; 6—0.75 Ni-STiO₂

图 7 样品在可见光下的光催化降解 Rh B 性能

0.5 Ni-STiO₂ 光催化降解 Rh B 的吸收光谱见图 8。从图 8 可以看到, 在降解 Rh B 的过程中最大吸收波长从 554 nm 蓝移至了 498 nm, 这主要是因为 Rh B 中的 4 个乙基逐步脱掉, 而最大吸收波长的减小是因为发色团被破坏, 这在之前的报道中已经被证实^[16]。脱乙基的发生主要是由于空穴直接氧化 Rh B 导致的, 而这一过程发生的最主要前提条件是 Rh B 通过 -N(Et)₂ 官能团在催化剂表面吸附^[17-18], 这与吸附实验的结果是相符的, 因此掺杂了 Ni 以后样品吸附 Rh B 的能力有了很大程度的提高。

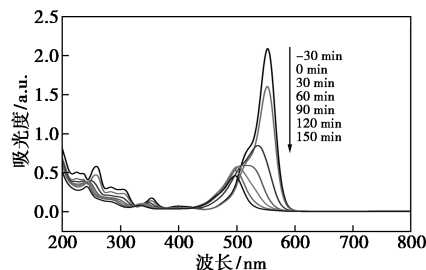


图 8 0.5 Ni-STiO₂ 光催化降解 Rh B 的吸收光谱图

对 0.5 Ni-STiO₂ 进行重复性降解实验, 结果如图 9 所示, 经过 5 次循环使用后, Rh B 的去除率依然保持在 90% 以上, 这一结果也充分说明 0.5 Ni-STiO₂ 是一个稳定、高效的光催化剂。

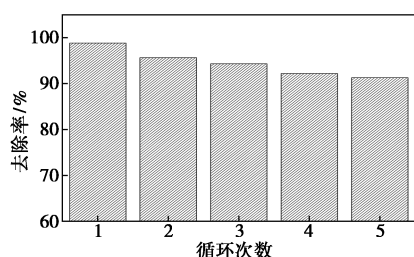


图 9 0.5 Ni-STiO₂ 光催化降解 Rh B 循环利用实验

3 结论

使用硝酸镍溶液处理的烟梗丝作为模板,得到 Ni 掺杂的 TiO₂ 材料。Ni 的掺杂不仅可以使材料禁带宽度变窄、增强可见光响应,还使其比表面积增大,在可见光条件下表现出了优异的光催化活性。

参考文献

- [1] Miao Y, Zhai Z, He J, *et al.* Synthesis, characterizations and photocatalytic studies of mesoporous titania prepared by using four plant skins as templates[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2010, 30:839-846.
- [2] He J, Chen D, Li Y, *et al.* Diatom-templated TiO₂ with enhanced photocatalytic activity: Biomimetics of photonic crystals[J]. *Applied Physics A*, 2013, 113:327-332.
- [3] Chen Y, He J, Li J, *et al.* Hydrilla derived ZnIn₂S₄ photocatalyst with hexagonal-cubic phase junctions: A bio-inspired approach for H₂ evolution[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 87:1-5.
- [4] 李振杰,王钰田,蒋昆明,等.烟梗丝模板制备 TiO₂ 及其光催化降解尼古丁的研究[J]. *安全与环境学报*; DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2021.0867.
- [5] 马瑾,王新海.金属掺杂改性纳米二氧化钛对废水中有机物催化降解的研究进展[J]. *能源化工*, 2020, 41(4):7-13.
- [6] 欧玉静,石俊青,赵丹,等.金属离子掺杂 TiO₂ 光催化剂及其表征技术的研究进展[J]. 2021, 2(52):2018-2024.
- [7] Park B G. Photocatalytic activity of TiO₂-doped Fe, Ag, and Ni with N under visible light irradiation[J]. *Gels*, 2022, 8(1):14.

- [8] Mathew S, John B K, Abraham T, *et al.* Metal doped titanium dioxide for environmental remediation, hydrogen evolution and sensing: A review[J]. *Chemistry Select*, 2021, 6(45):12742-12751.
- [9] Sun S, Zhang J, Gao P, *et al.* Full visible-light absorption of TiO₂ nanotubes induced by anionic S₂²⁻ doping and their greatly enhanced photocatalytic hydrogen production abilities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206:168-174.
- [10] Ubongchonlakate K, Sikong L, Tontai T, *et al.* P. aeruginosa inactivation with silver and nickel doped TiO₂ film coat on glass fiber riving[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 150-151:1726-1731.
- [11] Sharma S D, Singh D, Saini K, *et al.* Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 314(1):40-46.
- [12] Sajjad A K L, Shamaila S, Zhang J. Tungstate/titanate composite nanorod as an efficient visible light photo catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235:307-315.
- [13] Lopez T, Moreno J, Gomez R, *et al.* Characterization of iron-doped titania sol-gel materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(3):714-718.
- [14] Zou M, Feng L, Ganeshraja A S, *et al.* Defect induced nickel, nitrogen-codoped mesoporous TiO₂ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Solid State Sciences*, 2016, 60:1-10.
- [15] He J, Wang J, Chen Y, *et al.* A dye-sensitized Pt@UiO-66 (Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(53):7063-7066.
- [16] Chen C, Zhao W, Lei P, *et al.* Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO₂ dispersions under visible light irradiation: Mechanistic implications[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2004, 10(8):1956-1965.
- [17] Wang Q, Chen C, Zhao D, *et al.* Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation[J]. *Langmuir*, 2008, 24(14):7338-7345.
- [18] Chen Y, Huang R, Chen D, *et al.* Exploring the different photocatalytic performance for dye degradations over hexagonal ZnIn₂S₄ microspheres and cubic ZnIn₂S₄ nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(4):2273-2279. ■

(上接第 136 页)

- [10] Pradilla Diego, Ramirez Jeferson, Zanetti Fabio, *et al.* Demulsifier performance and dehydration mechanisms in colombian heavy crude oil emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(10):103699-10377.
- [11] 钟铮,呼文财,戴俊峰,等.油田破乳剂评价方法研究综述[J]. *化学工程与装备*, 2021, (6):222-223.
- [12] 曾丽华,亓树成,冯金城,等.介电常数法在原油破乳剂脱水性能评价中的应用[J]. *石油化工*, 2015, 44(3):366-369.
- [13] 徐程,施帅帅,郭礼荣.油田破乳剂的研究与应用进展[J]. *广州化工*, 2021, 49(12):18-20.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1884—2000 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)[S]. 北京:中国标准出版社, 2000.

- [15] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 0520—2008 原油粘度测定 旋转粘度计平衡法[S]. 北京:石油工业出版社, 2008.
- [16] 中华人民共和国国家能源局. SY/T 5280—2018 原油破乳剂通用技术条件[S]. 北京:石油工业出版社, 2018.
- [17] 王光卿. 稠油脱水效率影响因素的分析研究[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2018, 38(7):33-34.
- [18] 张国伟,崔蕊,刘芳.一种混合原油破乳剂的筛选与评价[J]. *当代化工*, 2020, 49(12):2791-2794.
- [19] 檀国荣,刘伟,蒋珊珊,等. DW 原油破乳剂的性能及在渤海油田的矿场应用技术[J]. *油田化学*, 2016, 33(3):532-536.
- [20] 王志锋,吴仲岩,邓军,等.高效破乳剂的合成、性能研究和现场中试[J]. *现代化工*, 2014, 34(10):116-119. ■