



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114392732 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 26

(21) 申请号 202210069290.X

B01J 35/08 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.21

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/30 (2006.01)

(71) 申请人 北京师范大学

C02F 1/36 (2006.01)

地址 100044 北京市海淀区新街口外大街  
19号

C02F 1/467 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

(72) 发明人 黄敬 黄国和 姚尧 张鹏  
陈秀娟 申健

C02F 101/30 (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理  
有限公司 11246

代理人 张文宝

(51) Int. Cl.

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/66 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

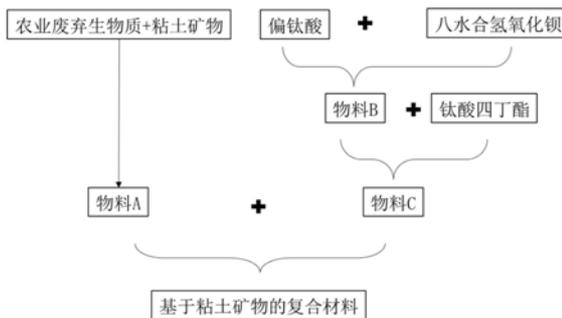
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种基于粘土矿物的复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了属于复合微球颗粒制备技术领域的一种基于粘土矿物的复合材料及其制备方法。所述方法首先利用粘土矿物及农业废弃物合成基底材料,再分步合成掺杂了金属元素的纳米二氧化钛及钛酸钡纳米线的复合颗粒,再将掺杂了金属元素的纳米二氧化钛及钛酸钡纳米线的复合颗粒固定在基底材料表面形成微球颗粒。本发明复合材料具有吸附并催化降解有机污染物的能力,并具有较强的可再生能力,适用于废水处理及环境修复等领域。



1. 一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,所述复合材料为金属元素掺杂的纳米二氧化钛-钛酸钡纳米线复合颗粒固定在基底材料表面形成的微球颗粒;

制备过程包括以下步骤:

1) 将农业废弃物生物质与粘土矿物混合均匀,其中农业废弃物生物质的质量比例为20%~40%;将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比(3~40):1进行研磨,研磨结束后取出放入管式炉中,在氮气氛围中,300~850℃条件下焙烧2~6小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A,即基底材料;

2) 将偏钛酸与八水合氢氧化钡混匀,控制钛与钡元素的摩尔比为1:1,边搅拌边加入金属元素的硝酸盐溶液,其中金属元素与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30~40分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,依次用盐酸、去离子水、乙醇、去离子水冲洗,得到的产物烘干、研磨后得到物料B,即掺杂金属元素的钛酸钡纳米线;

3) 取24mL无水乙醇及2mL质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4mL钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50wt%的乙醇溶液及金属元素的硝酸盐溶液,将得到的混合溶液与物料B混合,物料B的质量分数为10%~40%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,使金属元素掺杂的钛酸钡纳米线上生长金属元素掺杂的二氧化钛,研磨后得到物料C,即金属元素掺杂的纳米二氧化钛-钛酸钡纳米线复合颗粒;

4) 将物料A加入质量分数为20%~60%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成基底材料悬浮液;另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入基底材料悬浮液中,磁力搅拌3~6小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗3~5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧2~4小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

2. 根据权利要求1所述一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤1) 原料使用前,农业废弃物生物质经粉碎后过80目筛,粘土矿物经粉碎后过80目筛;

所述研磨过程为加入球磨机中研磨6小时;

所述农业废弃生物质包括作物秸秆、稻壳或落叶一种或多种;

所述粘土矿物包括凹凸棒土或蒙脱石一种或多种。

3. 根据权利要求1所述一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2) 中冲洗过程中,每次冲洗2~4遍;盐酸冲洗剂的浓度为0.2mol/L;烘干温度为80℃。

4. 根据权利要求1所述的一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,所述金属元素的硝酸盐溶液包括过渡金属的硝酸盐溶液、稀土金属的硝酸盐溶液。

5. 根据权利要求4所述的一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2) 金属元素的硝酸盐溶液包括硝酸银溶液、硝酸锌溶液或硝酸铈溶液。

6. 根据权利要求1所述的一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3) 所述的金属元素的硝酸盐溶液添加量为钛酸四丁酯摩尔含量的1%~10%。

7. 权利要求1-6任一项所述方法得到的基于粘土矿物的复合材料。

## 一种基于粘土矿物的复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合微球颗粒制备技术领域,尤其涉及一种基于粘土矿物的复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 粘土矿物及生物炭具有比表面积大的特点,对于环境中的重金属及有机污染物具有良好的吸附效果,且价格低廉,原材料来源广泛,是理想的吸附材料,在环境修复及水处理中均具有较为广泛的应用。然而,作为传统的吸附材料,达到吸附饱和之后,需要通过较为苛刻的条件对其进行再生,再生过程复杂,且容易造成二次污染。因此,需要寻找一种吸附能力强且容易再生的吸附材料。高级氧化的方法能有效降解有机污染物,将高级氧化与吸附相结合,能够有效解决吸附材料的再生问题。光催化作用一种具有广阔应用前景的高级氧化技术得到了广泛关注。多种光催化材料相继问世并被推广使用。纳米二氧化钛作为一种目前应用最为广泛的光催化材料之一,具有较宽的禁带宽度,只能吸收波长小于387.5nm的紫外光,因此,纳米二氧化钛只能在紫外光下发生光催化反应,在可见光下不产生光催化效果,然而太阳光中只有不足5%的紫外光可被利用,单纯的二氧化钛对太阳光的利用率很低,而掺杂了金属元素的纳米二氧化钛的禁带宽度变窄,吸收波长向可见光方向移动,能有效提高太阳光的利用率。为了提升纳米二氧化钛的催化降解污染物的性能,研究人员尝试使用多种方法对其进行改性,其中,掺杂金属元素对提升二氧化钛的光催化性能具有显著效果。另外,与其他化合物合成异质结构也能有效提升纳米二氧化钛的光催化性能。此外,将纳米二氧化钛与压电材料形成复合材料,显著提升其光催化性能的同时也能显著提升压电材料的压电催化能力,从而获得更强的催化降解有机污染物的能力。钛酸钡纳米线是一种具有优异压电性能的纳米材料,掺杂金属元素能够有效提升钛酸钡的压电性能。因此,亟待提出一种利用金属掺杂的钛酸钡及二氧化钛,得到一种兼具强效去除水中有机污染物、再生能力且易于合成,并且应用前景广泛的复合材料。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述问题,本发明提出了一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,所述复合材料为金属元素掺杂的纳米二氧化钛-钛酸钡纳米线复合颗粒固定在基底材料表面形成的微球颗粒;

[0004] 制备过程包括以下步骤:

[0005] 1) 将农业废弃物生物质与粘土矿物混合均匀,其中农业废弃物生物质的质量比例为20%~40%;将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比(3~40):1进行研磨,研磨结束后取出放入管式炉中,在氮气氛围中,300~850℃条件下焙烧2~6小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A,即基底材料;

[0006] 2) 将偏钛酸与八水合氢氧化钡混匀,控制钛与钡元素的摩尔比为1:1,边搅拌边加入金属元素的硝酸盐溶液,其中金属元素与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30~40分钟,

将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,依次用盐酸、去离子水、乙醇、去离子水冲洗,得到的产物烘干、研磨后得到物料B,即掺杂金属元素的钛酸钡纳米线;

[0007] 3) 取24mL无水乙醇及2mL质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4mL钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50wt%的乙醇溶液及金属元素的硝酸盐溶液,将得到的混合溶液与物料B混合,物料B的质量分数为10%~40%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,使金属元素掺杂的钛酸钡纳米线上生长金属元素掺杂的二氧化钛,研磨后得到物料C,即金属元素掺杂的纳米二氧化钛-钛酸钡纳米线复合颗粒;

[0008] 4) 将物料A加入质量分数为20%~60%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成基底材料悬浮液;另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入基底材料悬浮液中,磁力搅拌3~6小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗3~5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧2~4小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

[0009] 所述步骤1) 原料使用前,农业废弃物生物质经粉碎后过80目筛,粘土矿物经粉碎后过80目筛;

[0010] 所述研磨过程为加入球磨机中研磨6小时;

[0011] 所述农业废弃生物质包括作物秸秆、稻壳或落叶一种或多种;

[0012] 所述粘土矿物包括凹凸棒土或蒙脱石一种或多种。

[0013] 所述步骤2) 中冲洗过程中,每次冲洗2~4遍;盐酸冲洗剂的浓度为0.2mol/L;烘干温度为80℃。

[0014] 所述步骤2) 金属元素的硝酸盐溶液包括过渡金属的硝酸盐溶液、稀土金属的硝酸盐溶液。

[0015] 所述金属元素的硝酸盐溶液包括硝酸银溶液、硝酸锌溶液或硝酸铈溶液。

[0016] 所述步骤3) 金属元素的硝酸盐溶液添加量为钛酸四丁酯摩尔含量的1%~10%。

[0017] 所述方法得到的基于粘土矿物的复合材料。

[0018] 本发明的有益效果在于:

[0019] 1、本发明通过将金属元素改性后的纳米二氧化钛-钛酸钡复合颗粒嫁接到粘土基生物炭的基底材料上,实现光催化及压电材料的固定化,提高纳米复合材料的光催化性能及压电催化性能,并将这一复合材料应用于废水处理领域。

[0020] 2、在光照及超声条件下,金属掺杂的钛酸钡及金属掺杂的二氧化钛复合后形成的异质结构表现出优于纯钛酸钡和二氧化钛单一构型的催化性能。将掺杂金属元素的二氧化钛-钛酸钡复合颗粒固定在粘土基生物炭表面形成的微球颗粒,不仅能够通过吸附作用及催化作用去除水中的有机污染物,且能够利用材料的催化降解特性使其具备可再生功能。

[0021] 3、在太阳光(100mW/cm<sup>2</sup>)及外加压力(超声50W,27kHz)环境的条件下,复合材料表现出优于单独二氧化钛及钛酸钡的降解能力,对亚甲基蓝、罗丹明B等在4h的去除率能接近100%;对甲基橙等污染物在2h的去除率能接近100%。复合材料在9次循环使用后,对水中

有机污染物仍然能够保持良好的去除效果,去除率保持在95%以上,实现了良好的循环性能。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明复合材料的制备流程图。

## 具体实施方式

[0023] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明:

[0024] 一种基于粘土矿物的复合材料的制备方法,首先利用粘土矿物及农业废弃物合成基底材料,再分步合成掺杂了金属元素的纳米二氧化钛及钛酸钡纳米线的复合颗粒,再将掺杂了金属元素的纳米二氧化钛及钛酸钡纳米线的复合颗粒固定在基底材料表面形成微球颗粒。

[0025] 利用水热合成的方法得到金属元素改性的钛酸钡,再结合原位原位生长及水热合成得到金属元素掺杂的二氧化钛-钛酸钡的复合颗粒,再将复合颗粒嫁接到粘土基生物炭的基底材料上,合成了一种能够高效去除水中有机污染物的微球颗粒复合材料。

[0026] 金属元素的掺杂能够有效提升复合颗粒的光催化及压电催化性能,显著提升微球颗粒降解污染物的效率。另外,将复合颗粒固定在粘土基生物炭的过程中,粘土基生物炭表面容易形成缺陷,与复合颗粒中的元素相结合,能够进一步提升复合颗粒的催化性能。同时,粘土基生物炭具有比表面积大的特点,在去除水中有机物的过程中,为有机物的吸附提供大量的吸附位点。相较于传统的吸附材料,本发明涉及的微球颗粒利用其表面附着的复合颗粒,通过光催化及压电催化降解其表面吸附的有机污染物,使其自身保持较高的吸附性能,从而获得较强的再生能力。本发明涉及的微球颗粒具有吸附并催化降解有机污染物的能力,并具有较强的可再生能力,适用于废水处理及环境修复等领域。

[0027] 其制备过程如图1所示,包括以下步骤:

[0028] 1) 将农业废弃生物质粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的农业废弃物生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按照一定比例混合均匀,其中农业废弃物粉末所占质量比例为20%~40%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为(3~40):1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,300~850℃条件下焙烧2~6小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0029] 2) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,边搅拌边加入金属元素的硝酸盐溶液,其中金属元素与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗2~4遍,再用去离子水冲洗2~3遍,再用乙醇溶液冲洗2~3遍,最后用去离子水冲洗3~4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0030] 3) 取24毫升无水乙醇及2毫升质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4毫升钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50%的乙醇溶液及过滤金属的硝酸盐溶液,将得到的混合溶液与物料B按照一定比例混合

后,物料B的质量分数为10%~40%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料C;

[0031] 4) 将物料A加入质量分数为20%~60%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌3~6小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗3~5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧2~4小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

#### [0032] 实施例1

[0033] 1) 将农作物秸秆粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的农业废弃物生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按照一定比例混合均匀,其中农业废弃物粉末所占质量比例为20%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为10:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,800℃条件下焙烧3小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0034] 2) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,边搅拌边加入硝酸铈溶液,其中铈与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗4遍,再用去离子水冲洗2=3遍,再用乙醇溶液冲洗3遍,最后用去离子水冲洗4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0035] 3) 取24毫升无水乙醇及2毫升质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4毫升钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50%的乙醇溶液及硝酸铈溶液,将得到的混合溶液与物料B按照比例混合后,其中物料B的质量分数为10%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料C;

[0036] 4) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌5小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

#### [0037] 对比例1

[0038] 1) 将农作物秸秆粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的农业废弃物生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按照一定比例混合均匀,其中农业废弃物粉末所占质量比例为20%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为10:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,800℃条件下焙烧3小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0039] 2) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,

边搅拌边加入硝酸铈溶液,其中铈与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗4遍,再用去离子水冲洗2=3遍,再用乙醇溶液冲洗3遍,最后用去离子水冲洗4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0040] 3) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料B加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌5小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到材料。

[0041] 对比例2

[0042] 1) 将农作物秸秆粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的农业废弃物生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按照一定比例混合均匀,其中农业废弃物粉末所占质量比例为20%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为10:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,800℃条件下焙烧3小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0043] 3) 取24毫升无水乙醇及2毫升质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4毫升钛酸四丁酯,继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50%的乙醇溶液及硝酸铈溶液,将得到的混合溶液持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料C;

[0044] 4) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌5小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到材料。

[0045] 对比例3

[0046] 1) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,边搅拌边加入硝酸铈溶液,其中铈与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗2~4遍,再用去离子水冲洗2~3遍,再用乙醇溶液冲洗2~3遍,最后用去离子水冲洗3~4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0047] 2) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料B加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌3~6小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到材料。

[0048] 对比例4

[0049] 1) 将农作物秸秆粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的农业废弃物生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按照一定比例混合均匀,其中农业废弃物粉末所占质量比例为20%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为

10:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,800℃条件下焙烧3小时,待冷却至室温后,研磨得到材料。

[0050] 性能测试

[0051] 对上述实施例1以及对比例1~4中,将实施例1方法制备得到的复合材料记作材料A,将未掺杂的二氧化钛记作材料B,未掺杂的钛酸钡记作材料C,将本发明中同样方法制备的二氧化钛与钛酸钡的复合颗粒作为材料D,未负载纳米复合颗粒的粘土基生物炭记作材料E。分别取0.01g上述5种材料,将称取的材料在黑暗条件下分别加入50mL浓度为10ppm的亚甲基蓝溶液中,并在黑暗条件下震荡12小时后,再分别置于单独光照(100mW/cm<sup>2</sup>)环境、单独超声(50W,27kHz)环境以及光照+超声同时进行的环境中,开始记录反应时间,检测反应不同时间段之后,亚甲基蓝的去除率,结果如下表1所示。

[0052] 表1不同材料在不同反应环境中的去除率情况

[0053]	去除率 (%)	材料 A			材料 B			材料 C			材料 D			材料 E		
		光照	超声	光照+超声	光照	超声	光照+超声	光照	超声	光照+超声	光照	超声	光照+超声	光照	超声	光照+超声
0h	30	31	29	4	5	4	<1	<1	<1	5	6	6	22	21	22	
1h	54	32	68	42	<1	42	<1	3	3	47	12	59	23	21	22	
2h	67	46	77	52	<1	52	<1	8	8	52	19	61	24	20	21	
4h	87	62	>99	76	<1	76	<1	9	9	71	30	80	23	22	23	

[0054] 另外,对材料A的再生性能进行测试,取0.01g材料A,放入50mL(10ppm)亚甲基蓝溶液中,黑暗条件下震荡12小时后,置于光照+超声的条件下,反应6小时后,测得亚甲基蓝的去除率,作为第1次循环使用时的去除率,再将材料A分离出来,干燥后,重新放入50mL(10ppm)亚甲基蓝溶液中,重复上述反应过程,得到去除率2,作为第2次循环使用时的去除率,依次类推,得到材料A重复使用效果如下表2所示。

[0055] 表2复合材料去除效果的循环测试实验

[0056]	循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	去除率 (%)	>99	>99	98	97	97	95	95	96	95

[0057] 由此可见,多次重复使用后,材料A对亚甲基蓝仍然具有很高的去除效果。

[0058] 实施例2

[0059] 1) 将农作物秸秆粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将凹凸棒土粉碎后过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的作物秸秆与筛选出的凹凸棒土粉末按照比例混合均匀,其中作物秸秆粉末所占质量比例为20%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为10:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,800℃条件下焙烧3小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0060] 2) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,边搅拌边加入硝酸锌溶液,其中锌与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液

加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗4遍,再用去离子水冲洗2=3遍,再用乙醇溶液冲洗3遍,最后用去离子水冲洗4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0061] 3) 取24毫升无水乙醇及2毫升质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4毫升钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50%的乙醇溶液及硝酸锌溶液,将得到的混合溶液与物料B按照比例混合后,其中物料B的质量分数为15%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料C;

[0062] 4) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅拌5小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

[0063] 按照上述性能测试步骤将实施例2得到的复合材料用于去除罗丹明B。取0.01g复合材料,在黑暗条件下加入50mL浓度为10ppm的罗丹明B溶液中,并在黑暗条件下震荡12小时后,再置于光照(100mW/cm<sup>2</sup>)+超声(50W,27kHz)的条件下,反应4小时之后,对罗丹明B的去除率高于98%。

[0064] 实施例3

[0065] 1) 将落叶粉碎后过80目筛,取筛下物备用,再将蒙脱石粘土矿物过80目筛,取筛下物备用,将筛选出的落叶生物质粉末与筛选出的粘土矿物粉末按比例混合均匀,其中落叶粉末所占质量比例为30%,将混匀后的混合粉末与尿素按照质量比为20:1的比例加入球磨机中研磨6小时,研磨结束后取出混合粉末,放入管式炉中,在氮气氛围中,700℃条件下焙烧5小时,待冷却至室温后,研磨得到物料A;

[0066] 2) 将0.15克偏钛酸与0.05mol/L的八水合氢氧化钡混匀,钛与钡的摩尔比为1:1,边搅拌边加入硝酸锌溶液,其中锌与钛的摩尔比为1:100,再持续搅拌30分钟,将混合溶液加入高压反应釜中,在210℃的条件下煅烧85分钟,待冷却后,取出样品,研磨粉碎后,用0.2mol/L盐酸溶液冲洗4遍,再用去离子水冲洗2=3遍,再用乙醇溶液冲洗3遍,最后用去离子水冲洗4遍,得到的产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料B;

[0067] 3) 取24毫升无水乙醇及2毫升质量分数为80%的醋酸混匀形成混合液,在磁力搅拌的条件下,向混合液中加入1~4毫升钛酸四丁酯,再继续搅拌30分钟,再向混合液中加入50%的乙醇溶液及硝酸锌溶液,将得到的混合溶液与物料B按照比例混合后,其中物料B的质量分数为20%,再持续搅拌12小时,得到的胶体在80℃的条件下烘干,烘干后的样品放入管式炉中在缺氧环境中以5℃/min的升温速率升高至300℃,保温煅烧2小时后,再以5℃/min的降温速率将至室温,取出煅烧产物,研磨至粉末,并用去离子水冲洗4~6遍并过滤,再将过滤产物置于80℃条件下烘干,研磨后得到物料C;

[0068] 4) 将物料A加入质量分数为40%十六烷基三甲基溴化铵溶液中,磁力搅拌30分钟,形成悬浮液A,另称取物料C加入去离子水中,搅拌5分钟,边搅拌边加入悬浮液A中,磁力搅

拌5小时,将混合物分离后,用去离子水冲洗5遍,60℃真空干燥,经研磨后,再放入管式炉中,在氮气氛围下,加热至300℃,保温煅烧3小时后,自然冷却至室温后,经研磨得到复合材料。

[0069] 按照上述性能测试步骤将得到的复合材料用于去除甲基橙。取0.01g复合材料,在黑暗条件下加入50mL (10ppm) 甲基橙溶液中,并在黑暗条件下震荡12小时后,再分别置于光照 ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ) + 超声 (50W, 27kHz) 的条件下,反应2小时之后,对甲基橙的去除率超过为95%。

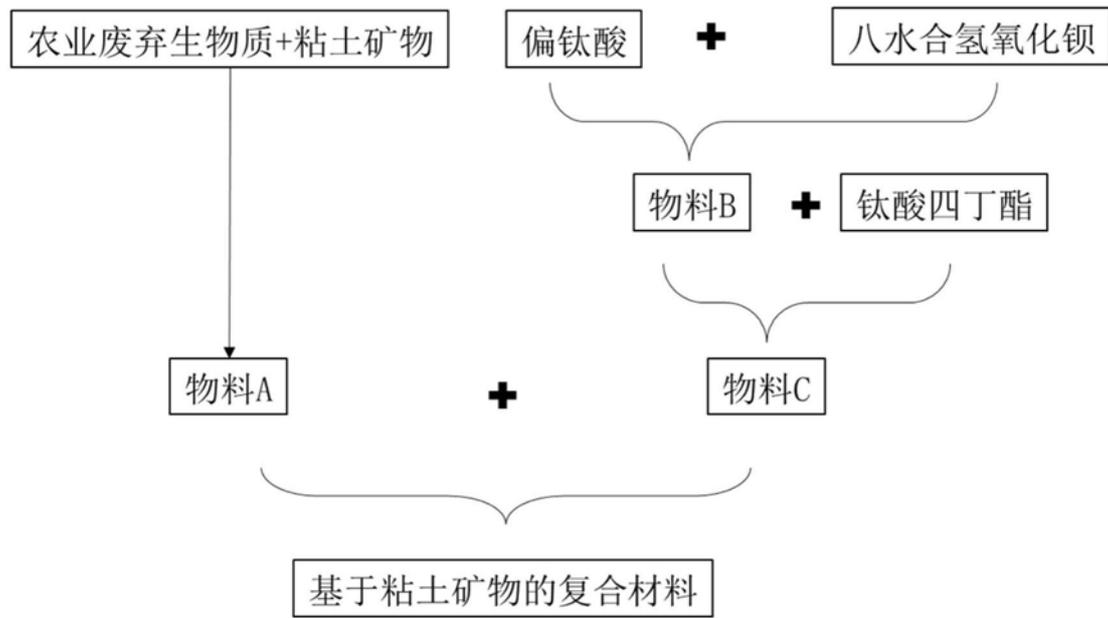


图1