

微/介孔氮掺杂 TiO_2 的合成与 表征及催化性能的研究

王璐^a, 黑晓慧^b, 陶红^b

(上海理工大学 a. 理学院; b. 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 以碱处理后的 13X 分子筛、硅酸钠为原料, 加入模板剂和钛酸四丁酯, 同时引入氮源, 在水热条件下晶化生成具有良好的光催化性能的新型微/介孔氮掺杂 TiO_2 复合材料。通过 XRD、TEM、 N_2 吸附-脱附等技术对复合材料的微观结构进行了表征分析; 通过降解邻苯二甲酸二丁酯实验检测复合材料的催化性能和影响复合材料合成中的各项因素, 如硅铝比、氮钛比、合成体系 pH、晶化时间、煅烧温度等, 确定了最佳的制备工艺参数。结果表明: 通过氮掺杂能引起复合材料的激发吸收光谱明显红移并具有较好的可见光催化活性。

关键词: 微孔-介孔复合材料; 合成; 表征; 邻苯二甲酸二丁酯

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2012)06-0079-04

Study on the synthesis of mirco/mesoporous composite N - doped TiO_2 and the performance of photocatalysis

WANG Lu^a, HEI Xiaohui^b, TAO Hong^b

(a. College of Science; b. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for
Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: A new kind of Mirco/mesoporous Composite N - doped TiO_2 was synthesized with alkali treatment of 13 X molecular sieve, sodium silicate as raw materials, adding organic template and $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$, then introducing the nitrogen source under hydrothermal condition. Many techniques such as XRD, TEM, N_2 adsorption-desorption were used to characterize the microstructure of the composite material. The degradation experiments of Di-n-butyl phthalate (DBP) were carried out to test the catalytic activity of the composite material and optimize the experimental conditions such as Si/Al (molar ratio), pH value, N/Ti (molar ratio), crystal duration and calcination temperature. The results indicate that the N-doping can make the light absorption of the photocatalyst obviously extended into visible-light region, and increase the visible-light photocatalytic activity.

Key words: micro-mesoporous composite material; synthetization; characterization; DBP

0 前言

1992 年 Mobil 公司的 Kresge 和 Beck 等首次以表面活性剂为模板, 合成了新颖的有序介孔氧化硅材料 MCM-41 (Mobile Composition Material 41)^[1-2], 其孔道呈六方有序排列, 具有很大的比表面积和吸附容量, 可以弥补微孔分子筛的不足, 为大分子反应提供有利的空间构型。但与微孔分子筛^[3]相比, 介孔分子筛存在两个致命的弱点即酸性较弱和水热稳定性较差。为了克服上述两种材料的不足之处, 研究者合成了同时含有微孔和介孔的复

合分子筛, 该复合分子筛具有较为理想的空间构型、较强的酸性和水热稳定性。

将 TiO_2 负载到复合分子筛上作为光催化剂, 实验表明复合材料在紫外光下有高效的催化活性^[4]。众多研究发现通过 TiO_2 进行掺杂改性^[5], 可以改变其表面特性, 使其吸收带边向可见光区扩展, 并具有可见光催化活性。其中 N 元素掺杂被认为具有较好的可见光催化活性^[6]。2001 年 Asahi 等^[7]报道了氮替代少量的晶格氧可以使 TiO_2 的带隙变窄, 在不降低紫外光下活性的同时, 使 TiO_2 具有可见光活性。

邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 是一种邻苯二甲酸酯

收稿日期: 2012-07-20; 修回日期: 2012-09-04

基金项目: 上海市优青基金项目 (slg10016)

作者简介: 王璐 (1985-), 女, 山西人, 硕士, 助理实验师, 从事环保材料的研究。

通讯作者: 陶红 (1967-), 女, 贵阳人, 博士, 教授, 从事环保材料的开发及应用研究。

类(PAEs),主要用作塑料工业生产中的增塑剂和软化剂,用来增加一些塑料制品的弹性和柔韧性^[8],其在塑料制品中的含量占 20%~30% 左右,有时可高达 50%^[9]。DBP 可通过食品和空气接触进入人和动物体内,并且具有中度蓄积作用,总的毒性作用表现为机体内营养过程的损害,体重变化,神经系统、肝和肾功能紊乱等。近来的研究指出,其主要的危害在于极低的浓度下就可干扰人和动物的内分泌系统^[10]。

本文利用碱处理后的 13X 分子筛、硅酸钠为原料,加入模板剂和钛酸四丁酯,同时引入氮源,在水热条件下晶化生成具有良好的吸附性能和光催化性能的新型微/介孔氮掺杂 TiO_2 复合材料,通过降解邻苯二甲酸二丁酯测定复合材料的催化性能和确定最佳工艺参数。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,化学纯,上海化学试剂总厂)、13X 分子筛(国药集团化学试剂有限公司)、尿素(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、钛酸四丁酯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司)、邻苯二甲酸二丁酯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(分析纯,上海彤晟化工科技有限公司)、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 样品的合成

以水热合成法制备微/介孔氮掺杂 TiO_2 复合材料。称取一定量的 13X 分子筛于适量的 NaOH 溶液(1.5 mol/L)中,按照一定的固液比(50, g/ml)在室温下搅拌处理 30 min,在搅拌的同时加入将一定量的硅酸钠(Na_2SiO_3),继续搅拌 30 min;之后量取一定量的质量分数为 10% 的 CTAB 溶液于上述溶液中,继续搅拌 30 min 后加入一定量的钛酸四丁酯和尿素,继续剧烈搅拌至溶液成胶体状。用 2 mol/L 的 HCl 调节混合液的 pH 值,然后将混合液移至内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中,一定的温度下晶化一定的时间。将晶化反应后的产物抽滤、干燥后于一定的温度下煅烧 5 h,得到微介孔复合分子筛。

1.3 样品表征

分子筛的物相与结构用 X 射线衍射仪(XRD)测定,测定所用仪器为日本理学 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪。采用透射电子显微镜法(TEM)

(Philip CM 30 ST 电子显微镜)来观察样品的结构。 N_2 静态吸附实验在贝士德仪器科技(北京)有限公司的 3H-2000 型比表面及孔径分析仪上进行。

1.4 DBP 的光降解实验

先用 UV-Vis 型分光光度计对 DBP 溶液进行波长扫描,确定其最大吸收波长为 232 nm。配制初始浓度为 10 mg/L 的 DBP 溶液,作为实验模拟废水。用 HCl 或 NaOH 调节溶液 pH 值,分别投加不同浓度的微/介孔氮掺杂 TiO_2 复合材料作为催化剂,置于光反应仪中。分别在 300 W 汞灯和 300 W 氙灯照射下光解,定时取样,并将悬浮液离心过滤(8000 r/min, 20 min),取其上清液,用紫外-可见分光光度计测定 DBP 吸光度,并根据标准曲线计算 DBP 浓度,从而计算 DBP 的去除率。

2 材料最佳工艺参数的确定

2.1 Si/Al 比对复合材料的影响

在材料合成中硅含量的增加有利于结晶度的提高,而较高的铝含量则导致较差的结晶度。由图 1 复合材料的光催化降解效率图可知,降解效率随 Si/Al 的增加先升后降,在 Si/Al = 15 时达到最大值。因此,有效地合成该复合材料的最佳 Si/Al 为 15。

2.2 合成体系的 pH 值对复合材料的影响

将所得复合材料用于光催化降解 DBP 模拟废水中,见图 2,催化降解效率随 pH 的增加先上升后下降,在 pH = 9 时达到最大。在 pH 值较低时,硅酸根聚合度较高,多聚硅酸根之间的聚合速度超过在静电作用下表面活性剂周围聚合硅酸根的界面排列速度,难以形成介孔^[13]。pH 值在 9 左右时,材料相对结晶度最好。当 pH > 9 之后,硅酸盐阴离子大多数以单聚和二聚形式存在^[14],在填充 MCM 41 壁后,没有形成较好的缩合条件,所以容易在水热环境中被破坏。

2.3 晶化时间对复合材料的影响

图 3 给出了不同晶化时间合成的复合材料对 DBP 的光催化降解效率,随着晶化时间的延长,降解效率先增后减。随着晶化时间的延长,材料的结晶度和有序度逐渐升高,当晶化时间为 48 h 时,对邻苯二甲酸二丁酯的去除率高达 91% 以上。

2.4 煅烧温度对复合材料的影响

图 4 是不同煅烧温度下复合材料光催化降解 DBP 的效率,当焙烧温度从 300℃ 升至 450℃ 时,去除率逐渐上升,因为温度上升模板剂被不断去除,其增强了材料的吸附性能。

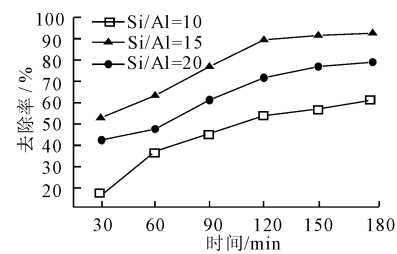


图 1 不同硅铝比的复合材料对 DBP 的去除率

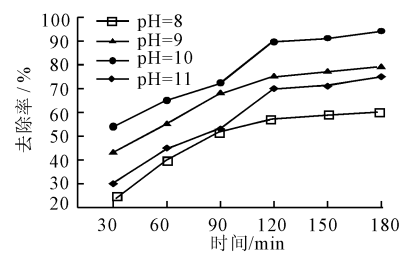


图 2 不同 pH 合成的复合材料对 DBP 的去除率

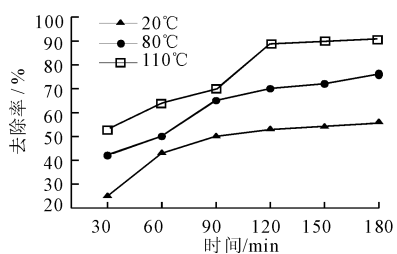


图 3 不同晶化时间的复合材料对 DBP 的去除率

当焙烧温度从 350℃ 升至 450℃ 时,去除率反而下降,因为较高的温度下,TiO₂ 微粒可能与分子筛中金属离子形成钛酸盐,作为光生电子和空穴的复合中心,降低了复合材料的光催化活性。

2.5 N/Ti 摩尔比对复合材料的影响

由图 5 可知,光催化降解效率随 N/Ti 的增加先升后降,最佳值为 2。当 N/Ti 从 1 增加至 2 时,复合材料中氮源的含量增加,有利于提高复合材料的光谱响应范围。N/Ti 为 4,氮源的引入可能会使晶体生长缓慢,阻碍了介孔结构的附晶生成^[15],过量的氮源引入可能导致复合材料孔道堵塞,降低了材料的吸附能力,因此复合材料的光催化效率的下降。

2.6 可见光下掺 N 和不掺 N 复合材料的对比

掺氮和不掺氮复合材料的 UV-Vis 图如图 6,

与不掺氮的材料相比,掺氮的复合材料吸收带发生了明显的红移至可见光区。图 7 显示了掺 N 和不掺 N 复合材料在紫外光和可见光下对 DBP 的去除率,由图可知掺 N 复合材料在紫外和可见光下均有较高的催化活性,不掺 N 的复合材料仅在紫外灯下有较好的降解效率。纯纳米 TiO₂ 的不足是禁带较宽(3.2 eV),只在紫外光照射下才有光催化活性,没有可见光光催化活性。在 TiO₂ 结构中,可通过氮掺杂取代 Ti 或 O,或处于 TiO₂ 晶格的间隙位置,以拓宽 TiO₂ 的光谱响应范围,把吸收边红移至可见光区,使其具有可见光催化活性^[16]。在可见光下复合材料的催化活性可达 86% 左右,虽然小于紫外光下的催化效率,仍具有较高的催化活性,可有效地利用可见光。

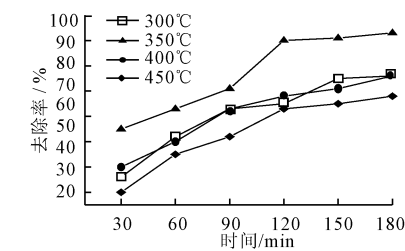


图 4 不同煅烧温度的复合材料对 DBP 的去除率

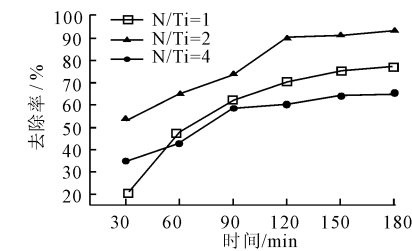


图 5 不同 N/Ti 的复合材料对 DBP 的去除率

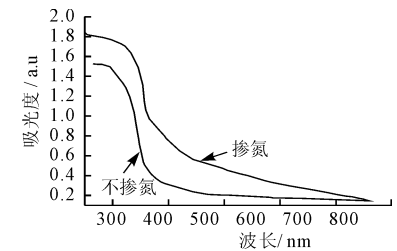


图 6 掺氮和不掺氮复合材料的 UV-Vis 图

3 材料的表征

3.1 样品的 XRD 分析

合成样品的 XRD 谱图如图 8,由图 8 可知,样品在 2°左右有一个较强的峰,在 3~6°之间有两个

小的衍射峰出现,这与 MCM-41 在(100)、(110)、(200)的特征峰相类似,说明在样品中存在 MCM-41^[11]。根据图 9 显示,在 20°、23°、26.5°等附近出现了与 13X 分子筛的特征峰相符的衍射峰^[12],这说明了复合材料中微孔结构的存在。

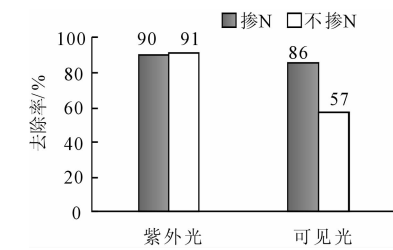


图 7 复合材料在紫外和可见光下对 DBP 的去除率

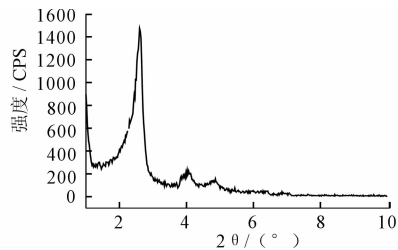


图 8 复合材料的小角度 XRD 图

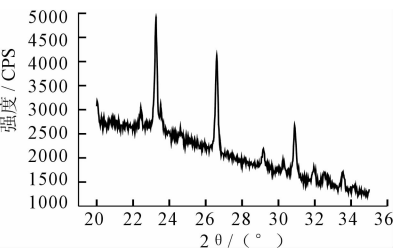


图 9 复合材料的大角度 XRD 图

3.2 样品的 TEM 分析

合成样品的高分辨 TEM 照片如图 10, 由该图可以看出, 复合材料形成了较为有序的六方晶体结构和分布均匀的孔道。结合 XRD 结果, 可以进一步说明所合成的物质为具有介孔孔道及微孔结构单元的复合分子筛, 而不是介孔与微孔分子筛的机械混合物, 够进一步提升材料光催化性能。

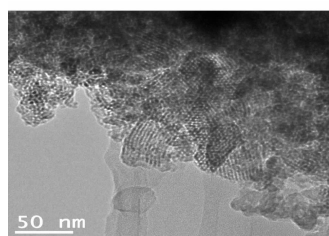


图 10 复合材料的 TEM 图

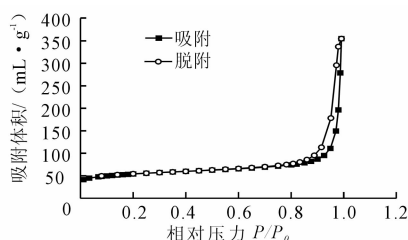


图 11 复合材料的 N₂ 吸附脱附等温线

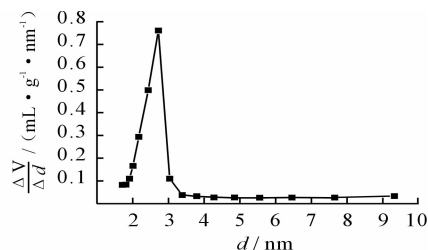


图 12 复合材料的孔径分布曲线

4 结 语

(1) 水热合成法制备新型微/介孔氮掺杂 TiO₂ 复合材料, 通过降解邻苯二甲酸二丁酯光催化实验确定了合成材料的最佳工艺参数为: 硅铝比 15, pH 为 9, 晶化时间是 48h、焙烧温度是 350℃, 氮钛比 2。

(2) 通过 XRD、N₂ 吸附-脱附、TEM 等手段对复合材料进行了表征, 说明复合材料具有较大的孔径, 孔壁变厚, 其介孔相的水热稳定性和酸性均有所提高。

(3) 复合材料在可见光下体现了较高的催化活性, 氮掺杂提高了复合材料的光谱响应范围, 把吸收边红移至可见光区, 使其具有可见光催化活性。

参考文献:

- [1] Beck J C, Vartuli J C, Roth W J, et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal Templates[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 114(27): 10834 - 10843.
- [2] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquidcrystal template mechanism[J]. Nature, 1992: 359 - 710.
- [3] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗, 等. 沸石分子筛的结构与合成[M]. 吉林: 吉林大学出版社, 1987: 11 - 42.
- [4] 陶红, 刘静, 郝思秋, 等. 去除水中双酚 A 的新型微介孔光催化材料的性能研究[J]. 水资源与水工程学报, 2009, 20(3): 15 - 18.
- [5] Borgarello E, Kiwi J, Gratzel M, et al. Laser photolysis studies of the light - induced formation of spiropyran - mero - cyanine complexes in solution[J]. Journal of Photochemistry, 1980, 104: 89 - 97.
- [6] Kobayakawa K, Murakami Y, Sato Y. Visible - light active

3.3 样品的 N₂ 吸附 - 脱附

图 11 给出了样品的氮气吸脱附曲线, N₂ 吸附-脱附曲线中存在着由吸附曲线与脱附曲线组成的滞后环, 表明样品具有介孔结构, 它是 N₂ 气在复合材料内产生的毛细管凝聚的结果; 分子筛的 BET 比表面积为 758 m²/g。复合材料的孔径分布曲线如图 12 所示, 孔径分布集中, 孔径大小为 2.72 nm。

N - doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 170: 177 - 179.

- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxide[J]. Science, 2001, 293: 269 - 271.
- [8] Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, et al. The environmental fate of phthalate esters: A literature review[J]. Chemosphere, 1997, 35: 667 - 749.
- [9] Mersiwsky I, Weller M, Ejlerstsson J. Fate of plasticized PVC products under landfill conditions: a laboratory - scale landfill simulation reactor study[J]. Water Res, 2001, 35: 3063 - 3070.
- [10] Gu J D, Li J X, Wang Y Y. Biochemical pathway and degradation of phthalate ester isomers by bacteria[J]. Water Sci & Technol, 2005, 52(8): 241 - 248.
- [11] 吴秀文, 马鸿文, 李志宏, 等. Ti 离子在介孔分子筛 MCM - 41 中涂敷合成条件研究[J]. 材料导报, 2005, 19(10): 139 - 142.
- [12] 王 姗, 窦 涛, 李玉平, 等. 一类新颖的介孔 - 微孔复合分子筛的合成[J]. 科学通报, 2005, 50(1): 24 - 27.
- [13] Wang X Z, Dou T, Xiao Y Z. Effects of crystallization temperature and pH adjustment on mesoporous MCM - 41 molecular sieve synthesis[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 1998, 29: 24 - 27.
- [14] 李福祥, 吴 岚, 秦 梦, 等. 中孔 MCM - 41 分子筛在微孔沸石 ZSM - 5 上附晶生长的研究[J]. 燃料化学学报, 1998(2): 102 - 106.
- [15] 任 凌, 杨发达, 张渊明, 等. 氮掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2008(4): 541 - 546.
- [16] 胡裕龙, 刘宏芳, 郭兴蓬. 氮掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010(3): 535 - 541.