

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0256-04

V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 可见光催化剂的低温合成 及催化降解亚甲基蓝的性能

苗双¹, 皮勇¹, 沈雯雯², 章福祥¹, 关乃佳¹

(1. 南开大学 化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 郑州大学 化学系, 郑州 450000)

摘要: 以乙二醇为溶剂, 以介孔分子筛 SBA-15 为载体, 采用低温溶剂热法成功地合成出 V 和 N 元素共修饰的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 整体式可见光催化剂。将其用于光催化降解亚甲基蓝的反应, 较单一 V 或 N 改性的催化剂具有更强的可见光吸收能力, 表现出更好的催化降解亚甲基蓝的性能。结果也表明, 采用金属、非金属双元素改性及“一锅法”整体合成方法是提高二氧化钛催化活性和实用性的有效方法。

关键词: 低温合成; 双元素改性; 整体式催化剂; 可见光降解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 VISIBLE PHOTOCATALYSTS AND ITS PHOTODEGRADATION ACTIVITY ON METHYLENE BLUE

MIAO Shuang, PI Yong, SHEN Wen-wen, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia

(1. Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: Visible-light-responsive V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 was triumphantly synthesized by ‘one pot’ method at low-temperature with ethylenediamine as solvent. The evaluation of catalytic activity showed that the V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 sample had much superior performance with respect to the single V or N modified TiO₂/SBA-15 in the visible-light photocatalytic purification of methylene. It was indicated that visible-light absorption of the V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 samples were enhanced by co-modification of V and N and ‘one pot’ synthesis.

Key words: low-temperature synthesise; entire photocatalysts; visible degradation

TiO₂ 半导体的光催化效应在环境治理和能源开发等方面引起人们的广泛关注和研究, 可望发展成为直接利用空气中的氧和太阳能降解有毒、有害污染物的绿色氧化技术。但是, TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 对应的激发波长在 387 nm, 属于紫外光区, 仅能被在太阳光中不足 5% 的紫外光所激发。为了有效利用太阳光中占 43% 的可见光, 开发能够被可见光激发的、具有高光催化活性的光催化剂, 正日益成为光催化技术实用化需解决的关键问题之一^[1-2]。非金属与金属对 TiO₂ 的共掺杂,

就是分别利用非金属掺杂减小禁带宽度、扩大光响应范围和金属掺杂捕获光生电子和空穴、抑制电子-空穴复合的特点, 来提高 TiO₂ 的光催化效率^[3]。而光催化剂的负载化对光催化技术的实用化也非常重要。介孔分子筛 SBA-15 具有比表面积大、孔道直径分布均一、孔径可调变、孔壁厚且水热稳定性很高的特点, 可以增加反应的有效比表面积和提供适合的孔结构, 且易于成型, 在本研究中被用于整体式催化剂载体。

收稿日期: 2008-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(20573059, 20777039)和国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2003CB615801)项目资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: (022)23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

1 实验部分

1.1 催化剂制备

介孔 SBA-15 和用乙二胺后处理介孔 SBA-15 (EDA-SBA-15) 均采用文献方法合成^[4-5]。在此基础上以乙二胺为溶剂, 采用低温溶剂热法合成 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 和 V-TiO₂/SBA-15。一定量的金属盐或氧化物溶于适量乙二胺(或蒸馏水)中, 一定量的 TiCl₃ 与该溶液混合, 将已制备好的介孔 SBA-15 加入混合液中, 充分搅拌, 在转动烘箱中保温。结晶后, 固体产物经过过滤、乙醇和蒸馏水洗涤、干燥后得到样品。

1.2 光催化反应

在石英光催化反应器中加入一定浓度的亚甲基蓝溶液和 0.2 g 催化剂, 搅拌, 通入空气, 超高压球形汞灯(主波长 420 nm)做光源。用紫外-可见分光光度计在 352 nm 测反应后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的 XRD 分析

2.1.1 小角 XRD

图 1 为介孔 SBA-15、EDA-SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的小角粉末 XRD 图(Small-angle XRD)。由图 1 可知, 在 0.8°、1.5°和 1.8°处 3 个明显的衍射峰可归属为 SBA-15 的(100)、(110)和(200)晶面, 这是典型的二维六角结构的特征峰^[4], 而且强度非常大, 半峰宽比较窄。经过乙二胺处理后, 介孔 SBA-15(100)晶面的衍射峰强

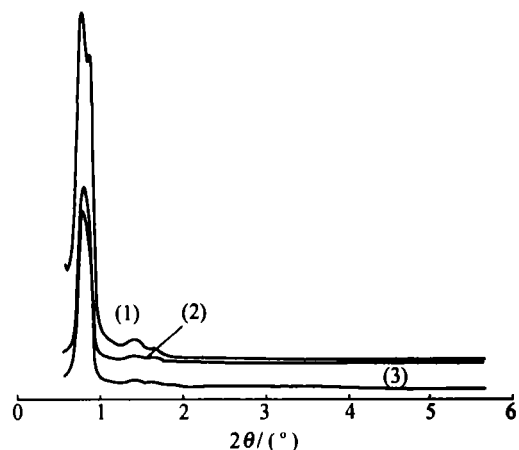


图 1 SBA-15, EDA-SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的小角 XRD 谱图

Fig. 1 Small-angle XRD patterns of SBA-15, EDA-SBA-15 and V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

(1) SBA-15; (2) EDA-SBA-15; (3) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

度虽然减小, 半峰宽增大, 晶体的有序度降低, 但是(110)晶面的衍射峰强度却基本保持不变, 这是 SBA-15 的孔壁结构部分被乙二胺刻蚀的结果。

2.1.2 大角 XRD

SBA-15、EDA-SBA-15、V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 和 Ti-SBA-15 样品的大角度 XRD 表征结果如图 2 所示。从图 2 可知, 介孔 SBA-15 只在 23°出现了一个较宽的衍射峰, 归属于无定型硅, 无明显的晶体 SiO₂ 衍射峰出现。其它 3 个样品中, TiO₂ 晶体(101)、(004)、(200)、(105)和(204)晶面的衍射峰归属于锐钛矿相。在样品 Ti-SBA-15 中还检测到少量金红石相 TiO₂ 的生成。这些结果说明, TiO₂ 形成于介孔 SBA-15 表面。

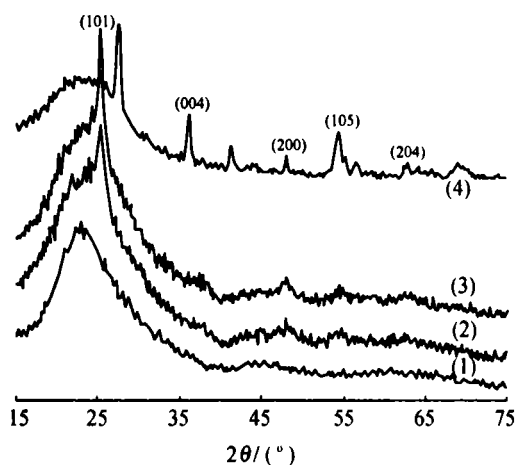


图 2 SBA-15, EDA-SBA-15, V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 和 Ti-SBA-15 的大角 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of SBA-15, V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15, TiO_{2-x}N_x/SBA-15 and Ti-SBA-15

(1) SBA-15; (2) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15; (3) TiO_{2-x}N_x/SBA-15; (4) Ti-SBA-15

2.2 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的 TEM 分析

图 3 是介孔 SBA-15、EDA-SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的 TEM 照片。从图 3 可知, 介孔 SBA-15 具有高度有序的六角二维结构, 多个介孔 SBA-15 粒子间杂乱的堆积在一起。与介孔 SBA-15 相比, EDA-SBA-15 保持了有序的六角二维结构, 具有高度的有序性和规整性。经过乙二胺处理后, 如图 3(b)和图 3(c)所示, 图中出现大量的亮点, 表明由于 SBA-15 孔壁结构部分被乙二胺刻蚀导致透光性增强。沿(100)晶面方向, 介孔 SBA-15 保持了规则的一维孔道结构。乙二胺的处理和钛原子的引入没有明显改变介孔 SBA-15 的结构。

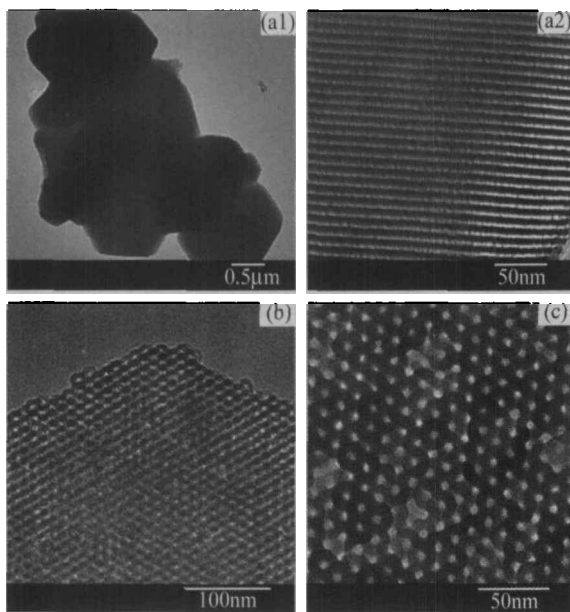


图3 SBA-15, EDA-SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of SBA-15, EDA-SBA-15 and V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 samples

(a) SBA-15; (b) EDA-SBA-15; (c) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

2.3 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的 UV-Vis 分析

图4为有相同 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ ($n(\text{Ti})/n(\text{Si}) = 33\%$) 的 Ti-SBA-15、TiO_{2-x}N_x/SBA-15、V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的 UV-Vis 图。从图4可以看出,在整个可见光波长(400~800 nm)

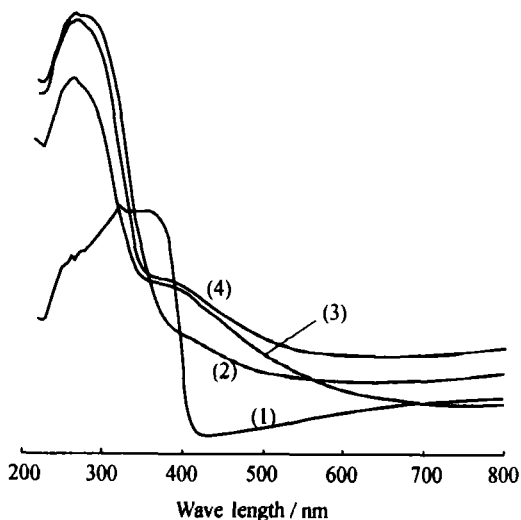


图4 Ti-SBA-15, TiO_{2-x}N_x/SBA-15, V-TiO₂/SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of Ti-SBA-15, TiO_{2-x}N_x/SBA-15, V-TiO₂/SBA-15 and V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

(1) Ti-SBA-15; (2) TiO_{2-x}N_x/SBA-15;
(3) V-TiO₂/SBA-15; (4) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

内,所有改性的催化剂的吸光度均高于改性前的 Ti-SBA-15 的吸光度,且 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的光谱吸收边带向可见光区有了很大的拓展,说明 V 和 N 共掺杂的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 中 TiO₂ 纳米粒子的光谱响应范围向可见光区拓展,具有较强的可见光吸收能力。证明所合成的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 确实具备可见光吸收能力。

2.4 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的组成分析

图5为 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的能谱分析图。表1为采用不同 $n(\text{V})/n(\text{Ti})$ 合成的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 中的 V 元素含量。从图5可以看出, V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 中除 Ti、O 元素外,还存在 N、V 元素。由表1可看出,随着 V 加料量的增加,产物中 V 的含量也随之增加。Ti 的原子序数为 22, V 的原子序数为 23,都是第四周期过渡元素,外围电子层排布均为 $3d^3 4s^2$,二者具有相似性。六配位的 Ti⁴⁺、V⁵⁺ 半径分别为 74.6 和 59.0 pm,离子半径也比较接近。因此在进行 V 掺杂时,V⁵⁺ 容易进入 TiO₂ 晶体中,从而制备出掺杂均匀的可见光响应型光催化剂^[6]。

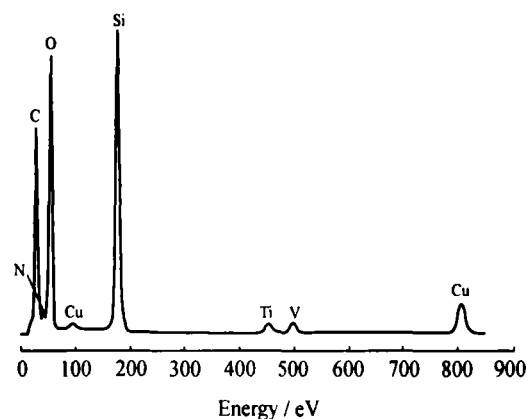


图5 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的能谱分析图

Fig. 5 Energy dispersive spectroscopy of V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

表1 不同 $n(\text{V})/n(\text{Ti})$ 合成的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 中的 V 元素含量

Table 1 The content of V in V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 synthesized with different $n(\text{V})/n(\text{Ti})$

$n(\text{V})/n(\text{Ti})$ (In feed)	$\omega(\text{V})/\%$ (In product)
0.5	0.05
1.0	0.10
1.5	0.17
3.0	0.30
5.0	0.51

2.5 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的可见光降解亚甲基蓝活性

图 6 为不同 V 含量的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 催化剂可见光催化降解亚甲基蓝活性随时间的变化曲线。可以看出, 未经可见光照射的亚甲基蓝降解率几乎为 0, $n(V)/n(Ti)$ 为 1.5% 的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 催化剂可见光催化降解亚甲基蓝的降解率最高。在掺钒量较低时, 光催化活性随掺钒量的增加而提高, 当 $n(V)/n(Ti)$ 为 1.5% 时, 催化剂的活性达到最高。但是当 $n(V)/n(Ti)$ 超过 1.5% 后, 催化剂的光催化活性反而下降。可能由于掺杂的 V⁵⁺ 同时成为光生电子和空穴的复合中心, 且过多的 V⁵⁺ 会以覆盖形式沉积在 TiO₂ 表面, 减弱了可见光吸收, 降低了 TiO₂ 的光催化还原能力。

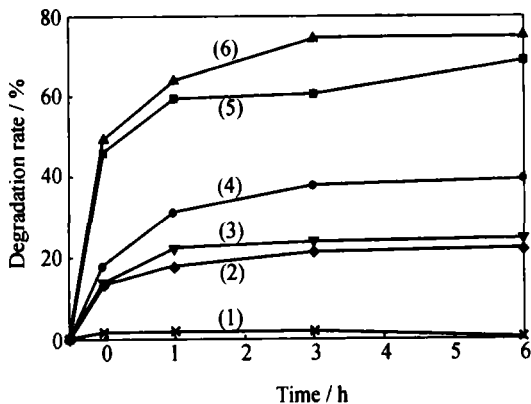


图 6 不同 $n(V)/n(Ti)$ 的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的可见光降解亚甲基蓝活性

Fig. 6 Degradation performance of V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 with different $n(V)/n(Ti)$

$n(V)/n(Ti)$: (1) 1.5% (without irradiation); (2) 0.5%; (3) 5%; (4) 3%; (5) 1%; (6) 1.5%

图 7 为有相同 $n(Ti)/n(Si)$ 的 V-TiO₂/SBA-15, TiO_{2-x}N_x/SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的可见光催化降解亚甲基蓝活性随时间的变化曲线。从图 7 可以看出, V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 催化剂活性性能明显高于相应的单独 V 或 N 改性的催化剂, 与 UV-Vis 光谱(图 4)显示的可见光吸收能力成正比。

3 结论

(1) 催化剂改性和固载化相结合, 低温合成了金属 V 和 N 元素共修饰的 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

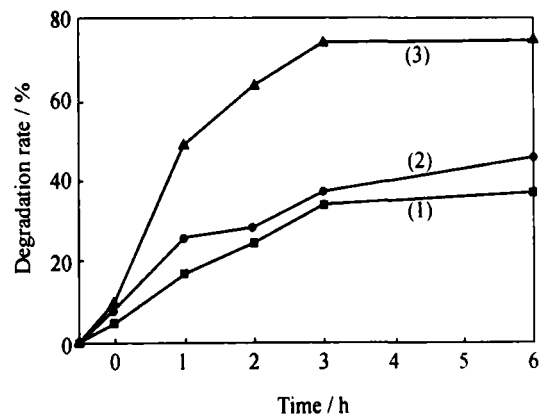


图 7 TiO_{2-x}N_x/SBA-15, V-TiO₂/SBA-15 和 V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 的可见光降解亚甲基蓝活性
Fig. 7 Degradation performance of TiO_{2-x}N_x/SBA-15, V-TiO₂/SBA-15 and V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15

(1) TiO_{2-x}N_x/SBA-15; (2) V-TiO₂/SBA-15;
(3) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15
($n(V)/n(Ti) = 1.5\%$)

整体式可见光催化剂, 提高了 TiO₂ 的可见光催化性能和实用性。

(2) V-TiO_{2-x}N_x/SBA-15 催化剂的可见光降解亚甲基蓝性能明显高于相应的单独 V 或 N 改性的催化剂, 表明双元素改性是提高 TiO₂ 催化性能的一种有效方法。

(3) 钒掺杂量存在一个最佳值, 本试验条件下最佳掺钒量为 1.5%。超过该含量催化活性反而下降。

参考文献

- [1] 胡红波, 赵宏生, 郭子斌. 氮掺杂 TiO₂ 光催化剂研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 39-41.
- [2] 管晶, 梁文懂. 掺钒二氧化钛的可见光催化性能研究[J]. 应用化工, 2006, 35(2).
- [3] CLEMENT B, LOU Y B, CHEN X B, et al. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles[J]. Nano Lett, 2003, 3(8): 1049.
- [4] ZHAO D, SUN J, LI Q, et al. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 [J]. Chem Mater, 2000, 2(2): 275-279.
- [5] 王祖鹏. 钛基可见光催化剂的制备及光催化活性研究[D]. 天津: 南开大学, 2007.
- [6] 邹璇, 邱克辉, 李群, 等. V₂O₅/TiO₂ 复合氧化物光催化性能研究进展[J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 11-18.