

金属有机骨架负载 TiO_2 催化剂的制备及光催化性能研究

薛晓晓^{1,2} 翁育靖^{1,2} 杨世诚^{1,2} 王晓龙^{1,2} 朱万胜^{1,2} 张玉龙^{1,2*}

(1.河南理工大学化学化工学院,焦作 454000;2.河南省煤炭绿色转化重点实验室,焦作 454000)

摘要 以三水硝酸铜为铜源,采用一步晶化法合成金属有机骨架负载二氧化钛催化剂($\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$)催化剂,研究了其对水相中罗丹明 B 的吸附行为。通过 N_2 吸附-脱附(BET)、X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)等方法对复合材料的微观结构和表面性质进行表征。结果表明:该催化剂具有良好的催化降解效果和循环性能。在光照下 pH=6、30℃ 的条件、20mg/L 罗丹明 B 初始浓度下投放 0.3g/L 的 $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ 催化剂和 3.5mmol/L 的 H_2O_2 ,稳定 120min 有很好的降解作用,脱色率高达 98.15%,并且 $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ 纳米复合材料在循环 4 次使用后,仍能保持很高的脱色率。最后,对催化剂降解罗丹明 B 的反应过程进行分析,并对降解机理进行了讨论。

关键词 金属有机骨架,罗丹明 B,催化降解

中图分类号 X703;TQ426.8

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0266-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.060

Preparation and photocatalytic performance of metal-organic scaffold supported TiO_2 catalyst

Xue Xiaoxiao^{1,2} Weng Yujing^{1,2} Yang Shicheng^{1,2} Wang Xiaolong^{1,2}
Zhu Wansheng^{1,2} Zhang Yulong^{1,2}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000;
2.Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, Jiaozuo 454000)

Abstract The adsorption of Rhodamine B in aqueous phase was studied by one-step crystallization method of metallic organic matrix supported $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ catalyst using cupric nitrate trihydrate as copper source. The microstructure and surface properties of $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ were characterized by N_2 adsorption-desorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results shown that the catalyst had good catalytic degradation effect and cycling performance. $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ catalyst (0.3g/L) and H_2O_2 (3.5mmol/L) were added at the initial concentration of 20mg/L rhodamine B under the condition of light pH=6, 30℃, and stable for 120min. The decolorization rate of $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ nanocomposite was 98.15%. Moreover, the decolorization rate of $\text{TiO}_2/\text{Cu-MOF}$ could still maintain high after 4 cycles. Finally, the degradation process of rhodamine B was analyzed, and the degradation mechanism was discussed.

Key words metal organic framework, Rhodamine B, catalytic degradation

近年来,随着世界经济的迅猛发展和化学工业的高速推进,环境问题已经成为影响当今社会发展的主要问题,工业废水直接影响人类的生命健康^[1]。在常见的水污染中,属染料废水污染的毒性大、色度

深,还非常难以降解^[2-3],解决传统废水的方法有化学法、物理法和生物降解法,但效果都不好^[4]。因此,寻找更可靠、更有效、更简便的废水处理方案,优化对于废水问题的处理是最迫切的问题。

收稿日期:2020-02-12;修回日期:2021-02-22

基金项目:河南省高等学校重点科研项目计划(19A530002);河南省煤炭绿色转化重点实验室(662413/002/001)

作者简介:薛晓晓(1985-),男,博士,主要从事矿物加工与矿物材料应用, E-mail: xuexx2010@163.com。

通讯作者:张玉龙,教授级高级工程师,主要研究方向为煤转化过程的催化, E-mail: yulongz@hotmail.com。

金属有机骨架材料(MOF)在近些年也得到了快速的发展,这种材料主要有两个部分组成,分别是有机配体(一般含有 O、N、S 等配位原子)和无机金属中心,通过自组装形成的一类晶态多孔材料^[5-9], MOF 具有多孔结构和多样化的功能,所以使其在传感、生物制药、催化和分离等领域具有重要的应用潜力^[10-12]。MOFs 作为新型的多孔材料在光催化方面有潜在的应用价值。 TiO_2 被认为光催化领域的热门材料^[13]。高的稳定性、高的活性位点、抗氧化能力强等优点可使其在有机废水治理方面得到很好的推广应用^[14-15]。

本研究在可见光条件下选用具有三维金属骨架、规则孔道、吸附性强的 MOF 材料为载体,通过一步晶化法制备出 Cu-MOF/ TiO_2 复合催化剂,其对罗丹明 B(RhB)溶液的降解取得了非常好的效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

罗丹明 B、N,N-二甲基甲酰胺、过氧化氢(AR)、无水乙醇(99%),天津市科密欧化学试剂开发中心;1,3,5-苯三甲酸(98%)、二氧化钛(TiO_2 , 99.8%),上海麦克林生化科技有限公司;硝酸铜(AR),天津市风船化学试剂科技有限公司。

带能谱仪的扫描电镜(SEM-EDS, Quanta FEG 250 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku 型),日本理学公司;吸附仪(BET, Autosorb-iQ-MP 型),美国康塔公司;紫外分光光度计(TU-1810 型),北京普析通用仪器有限公司。

1.2 Cu-MOF/ TiO_2 的制备

首先,取 2.077g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 15mL 去离子水置于烧杯中,在室温下剧烈搅拌 30min 使 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解,记为溶液 A;再取 N,N-二甲基甲酰胺和乙醇各 15mL 和一定量 1,3,5-苯三甲酸(H_3TBC)依次加入烧杯中搅拌 30min 使 H_3TBC 完全溶解,记为溶液 B;待溶液 A 和 B 内的物质完全溶解后,将溶液 A 加入 B 混合在一起继续搅拌,记为溶液 C。按 Cu/ TiO_2 比例称取相应质量的 TiO_2 ,将其加入溶液 C 中继续磁力搅拌 1h,而后将混合溶液转移到 100mL 聚四氟乙烯衬不锈钢高压釜中 120℃ 水热 12h 后,将所制液体离心洗涤,在 90℃ 下烘干,即得 Cu-MOF/ TiO_2 纳米复合材料。

1.3 测试

将 150mL 一定浓度的罗丹明 B(RhB)溶液装入反应器中,并加入 Cu-MOF/ TiO_2 纳米复合材料,混合溶液的 pH 使用 H_2SO_4 和 NaOH 调节;首先将混合好的溶液用磁力搅拌器搅拌,在无光的条件下,溶液先吸附 30min,待溶液达到物理吸附平衡后,再相应加入过氧化氢溶液。之后,将溶液放在紫外-可见光的照射下,利用低温冷却液循环泵通入循环水来控制温度,开启电源后,以参考电流和参考光强稳定之后的时刻为起点,分别在 15min、30min、60min、120min、150min、180min、240min 取样,取上清液并利用紫外分光光度计在 554nm 处测量各样品的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 SEM-EDS 分析

图 1 为 Cu-MOF 和 Cu-MOF/ TiO_2 的 SEM 图,相应的 EDS 分析结果见表 1。由图可见, CuBTC 为表面光滑的八面体表面形貌,也能清楚看到负载 TiO_2 后八面体表面粗糙, TiO_2 分布均匀这可能是由于 TiO_2 在 CuBTC 表面结晶,为催化降解反应提供了活性位点。由表 1 可见, Cu-MOF/ TiO_2 的主要元素为 Cu、Ti 和 O 元素,对应其 TiO_2 可能已负载于 Cu-MOF 上。

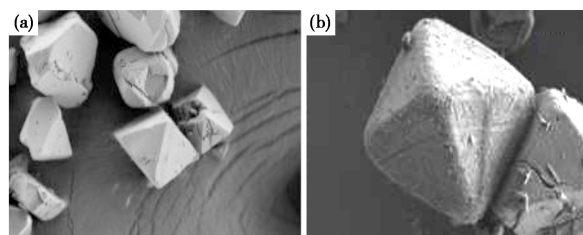


图 1 Cu-MOF(a)和 Cu-MOF/ TiO_2 (b)的 SEM 图片

表 1 Cu-MOF/ TiO_2 的 EDS 数据

元素	质量百分比/%	原子百分比/%
Cu	28.96	14.62
Ti	42.72	28.61
O	28.32	56.77

2.2 XRD 分析

图 2 为 Cu-MOF 和 Cu-MOF/ TiO_2 的 XRD 谱图。由图可见, Cu-MOF 的特征衍射峰清晰可见^[16], 10° 、 15° 和 37° 处为 Cu-MOF 的特征峰,峰比较尖锐,表明 Cu-MOF 结晶度较高。Cu-MOF/ TiO_2 纳米复合材料存在锐钛矿相(004)和(002)及

TiO₂(B)相(001)、(002)、(003)、(310)等特征峰相对应。同时,对比 Cu-MOF 和 Cu-MOF/TiO₂ 中特征峰的位置,发现加入 TiO₂ 后 Cu-MOF 并没有出现明显的偏移,表明负载 TiO₂ 的 Cu-MOF 结构基本没有发生变化。

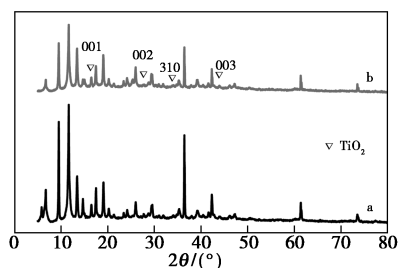


图 2 Cu-MOF(a)和 Cu-MOF/TiO₂(b)的 XRD 谱图

2.3 Cu-MOF/TiO₂ 的孔结构分析

Cu-MOF/TiO₂ 的吸附-脱附等温曲线及 DFT 孔径分布曲线见图 3。由图可见,负载后 TiO₂ 催化剂的孔结构中有大量的中孔(2~5nm),负载 TiO₂ 后 Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料的比表面积为 505.55m²/g,较 Cu-MOF(430m²/g)有所增加,从而看出材料中不但有新的空隙生成且中孔率也有所增长,可使 TiO₂ 在 Cu-MOF 材料上分布地更加均匀。另外,Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料的吸附等温线属于典型的 IV 型等温线,以 IUPAC 分类方法可以看出,这种复合材料中有大量 2~5nm 的中孔。所以污染物被大的比表面积和中孔率的催化剂表面吸附,活性位点的增加也提高了催化剂对目标污染物的降解。

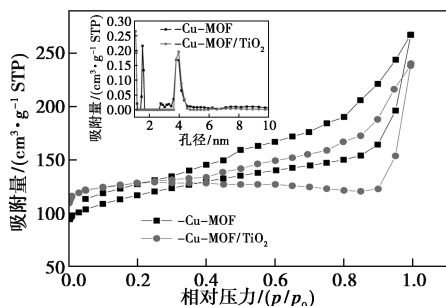


图 3 Cu-MOF/TiO₂ 的吸附-脱附等温曲线图及 DFT 孔径分布曲线图(插图)

2.4 罗丹明 B 脱色效果的影响因素分析

2.4.1 反应体系

本实验在可照光最佳的情况下,将已配好的 RhB 溶液放入暗箱并均匀搅拌 30min 达到物理吸附平衡,其次向溶液中加入 H₂O₂,之后将溶液于紫外-可见光照射下进行吸附。在温度 30℃、罗丹明 B 溶

液初始浓度为 20mg/L、pH = 6、催化剂投加量 0.3g/L、H₂O₂ 投加量 3.5mmol/L 的不同组合条件下与 RhB 反应,考察各影响因素对 RhB 脱色效果的影响。

反应体系对 RhB 脱色率的影响见图 4。由图可见,H₂O₂ + 光、Cu-MOF + 光、Cu-MOF/TiO₂ + 光和 TiO₂ + 光条件下,RhB 的脱色率非常低,但当 H₂O₂ + Cu-MOF/TiO₂ + 光(Cu:TiO₂ = 1:25、1:50、1:75)的条件下,120min 稳定后的脱色率分别为 96.85%、98.15%、96.0%。在光照最佳情况下,催化剂 Cu-MOF/TiO₂ 在加入一定量的 H₂O₂ 时,催化剂与 H₂O₂ 产生了更好的协同作用,使·OH 产生充分,当 Cu:TiO₂ = 1:50 时对 RhB 溶液起到了很好的降解作用。

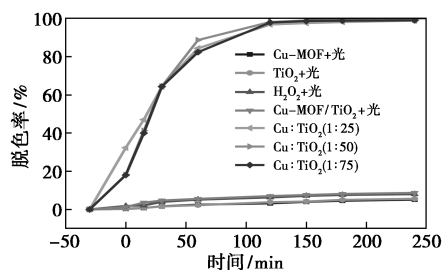


图 4 反应体系对 RhB 脱色率的影响

2.4.2 pH

pH 对 RhB 的降解有着相当重要的影响。pH 对 RhB 脱色率的影响见图 5,所有实验均在不同 pH 条件下,先将 RhB 溶液搅拌均匀,降解 120min 后基本稳定在进行脱色率的测量。由图可见,溶液在酸性或碱性条件下的降解率比较低,pH 在 5—9 时,表面带负电,与带正电的 RhB 具有较强的吸引作用,所以降解效果显著,脱色率有 90% 以上,但在此次实验中,从最便捷和效果最好出发,选择 pH = 6(原始溶液)作为反应的初始 pH,这可能是由于催化剂中 MOF 材料表面活性基团与邻近的 RhB 作用,从而易使其发生降解^[17]。

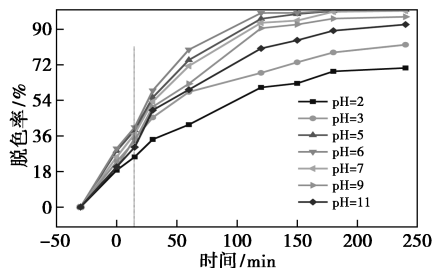


图 5 pH 对 RhB 脱色率的影响

2.4.3 H₂O₂ 浓度

H₂O₂ 浓度对 RhB 降解效果的影响也非常重

要。H₂O₂ 浓度增加使反应溶液中·OH 的浓度有所增加,从而导致反应溶液的降解效果逐步增加。H₂O₂ 浓度对 RhB 脱色率的影响见图 6。由图可见,H₂O₂ 浓度从 1mmol/L 增加到 9mmol/L 时,RhB 溶液 120min 稳定后的脱色率从 93.22% 升至 98.45%,随着 H₂O₂ 浓度的增加,对 RhB 溶液的脱色效果越明显,但过多的 H₂O₂ 投放会造成溶液中·OH 的浓度下降,致使 RhB 溶液的脱色率会有一定的下降。综合实验考虑,3.5mmol/L 的 H₂O₂ 浓度为最优。

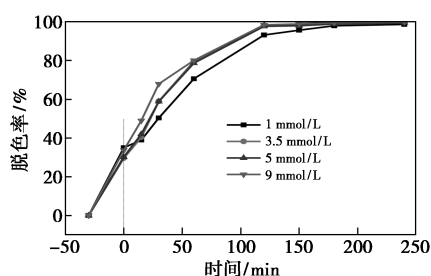


图6 H₂O₂ 浓度对 RhB 脱色率的影响

2.4.4 催化剂投加量

催化剂投加量也是影响降解效果的原因之一,本实验主要以 0.1g/L、0.2g/L、0.25g/L、0.3g/L、0.4g/L 为投放量,降解 120min 后,考察催化剂投加量对 RhB 脱色率的影响,结果见图 7。由图可见,脱色率分别为 70.98%、80.99%、92.15%、98.15% 和 98.65%,呈逐渐增加的趋势,这可能是因为催化剂的投放使反应液中·OH 有所增加,最主要的还是分布地更加均匀,更易于降解罗丹明 B,但随催化剂投加量的增加致使反应液浑浊,透光度不够或溶液中·OH 量减少,从而导致溶液脱色率下降。

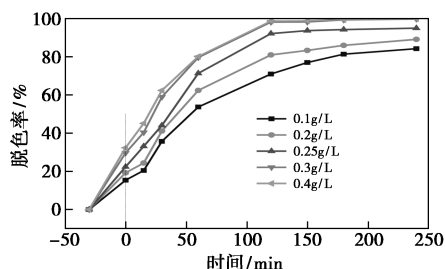


图7 催化剂投加量对 RhB 脱色率的影响

2.5 循环稳定性能分析

本实验催化剂较其他催化剂易回收重复使用。Cu-MOF/TiO₂ 催化剂每 120min 降解稳定后,使用 5000r/min 离心分离后再放入 90℃ 干燥箱中干燥 3h,循环 4 次后脱色率达到 85.32%,说明该催化剂具有良好的循环性能。

上述分析表明,本实验制备的 Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料催化剂具备改善 TiO₂ 光催化性能的能力,同时添加 H₂O₂ 加强了 Cu-MOF/TiO₂ 催化剂的光催化降解性能。制备的复合催化剂的操作简单、材料廉价、绿色环保,而且还有很稳定的循环使用性,也体现了此催化剂具有良好的稳定性。本研究所制备的最佳配比的 Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料对 RhB 光催化降解方面具有一定优势。

3 结论

(1)以三水硝酸铜为铜源,通过一步晶化法合成了 Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料,Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料催化剂是一种典型的介孔材料,比表面积可达 505.55m²/g,孔径主要分布在 2~5nm,复合材料中 TiO₂ 颗粒主要以锐钛矿相和 TiO₂(B)相混合晶结构均匀地分散在 Cu-MOF 表面。光催化罗丹明 B 结果表明,温和的条件下反应 120min 后,罗丹明 B 的降解率可达 98.15%,这是因为催化剂提供了更多的活性位点和电子空穴,有效地去除了罗丹明 B 的色度及有机污染物的含量。

(2)Cu-MOF/TiO₂ 纳米复合材料催化剂的制备过程操作简单、材料廉价、绿色环保,并且通过对催化剂的离心、干燥后还可以很稳定的循环使用,也体现了此催化剂具有良好的稳定性。基于以上优越条件,本实验所制纳米复合材料可以作为一个有潜力的催化降解罗丹明 B 的新型材料。

参考文献

- [1] Azizullah A, Khattak M N K, Rchtr P, et al. Water pollution in Pakistan and its impact on public health—a review[J]. Environment International, 2011, 37(2): 479-497.
- [2] Ruan X, Liu M, Zeng Q, et al. Degradation and decolorization of reactive red X-3B aqueous solution by ozone integrated with internal micro electrolysis[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(2): 195-201.
- [3] Parrott J L, Bartlett A J, Balakrishnan V K. Chronic toxicity of azo and anthracenedione dyes to embryo-larval fathead in now[J]. Environmental Pollution, 2016, 210: 40-47.
- [4] Chen M, Shang T, Fang W, et al. Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl Rhodamine B solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2): 914-921.
- [5] Zhang Z, Yao Z Z, Xiang S, et al. Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(9): 2868-2899.

(下转第 275 页)