



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102962089 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210489315. 8

(22) 申请日 2012. 11. 26

(71) 申请人 杭州电子科技大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区 2 号大街

(72) 发明人 张峻 付伟 席俊华 季振国

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公司 33200

代理人 杜军

(51) Int. Cl.

B01J 27/24 (2006. 01)

C02F 1/72 (2006. 01)

C02F 1/30 (2006. 01)

C02F 103/30 (2006. 01)

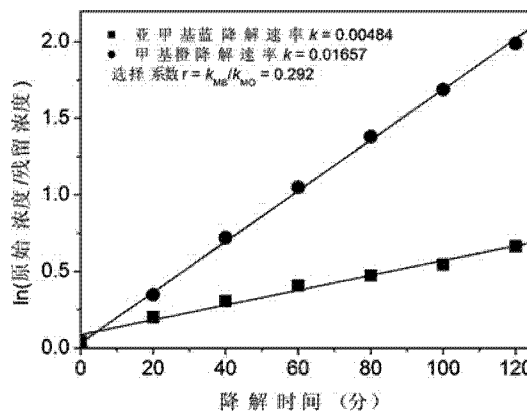
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种制备氮掺杂金红石 TiO₂ 选择性光催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备氮掺杂金红石 TiO₂ 纳米杆选择性光催化剂的方法。本发明方法将氮化钛与硝酸、盐酸混合水热反应制备出氮掺杂金红石 TiO₂ 纳米杆,用于选择性光降解有机物。实验证实氮掺杂金红石 TiO₂ 纳米杆在亚甲基蓝与甲基橙混合水溶液体系中具有对甲基橙的选择性光降解作用,说明其对分子尺寸接近的有机物具有选择性光降解能力,其降解能力来自于表面掺杂氮原子形成的不饱和化学键。本发明开拓了一种实现选择性光降解的新途径。



1. 一种制备氮掺杂金红石 TiO_2 选择性光催化剂的方法,其特征在于该方法的具体步骤是:

步骤(1). 将氮化钛、 HNO_3 和 HCl 按照摩尔比 $1:8:2 \sim 1:12:4$ 混合成前驱物,将前驱物作为反应物,置于水热反应釜中进行水热反应,水热反应温度为 $180 \sim 200^\circ\text{C}$,恒温时间为 $24 \sim 30$ 小时;

步骤(2). 将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 $3 \sim 5$ 次后在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下烘干 $10 \sim 16$ 小时;

步骤(3). 将烘干后产物在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 烧结 $90 \sim 120$ 分钟除去表面化学吸附物;

步骤(4). 将烧结之后的产物研磨成粉末,即得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆,该氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆用于调控选择性光降解。

一种制备氮掺杂金红石 TiO_2 选择性光催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆选择性光催化剂的方法。

[0002] 背景技术

选择性光降解是指光催化剂对不同有机物具有不同的光催化降解速率,能够对混合物中的某种有机物具有优先降解能力,而其它有机物则能保留下来。选择性光降解可用于有机物分离、精细化工合成等方面。选择性光降解是一个很有挑战的化学难题,因为光催化降解主要靠半导体光催化剂(例如 TiO_2)吸收光子后产生的自由羟基 $\cdot\text{OH}$,自由羟基 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原势能达到 2.8 eV,能降解绝大多数有机物,这导致其基本没有光降解选择性。

[0003] 目前一些实现选择性光降解的方法主要可以归纳成两种:

1) 将光催化剂制备成介孔结构,或者负载在介孔模板上,这样分子尺寸比介孔大的有机物分子不能穿过介孔、吸附在光催化剂表面,因而无法被降解,通过这种方法可以实现分子尺寸差异较大的不同有机物的选择性光降解,但对于分子尺寸接近的有机物没有选择性。

[0004] 2) 通过化学方法修饰光催化剂表面,在其表面接上不同基团,使其在水溶液中呈不同电性,这样可以实现对水解电性不同(正电性或者负电性)的有机物的分离,但对水解电性相同的有机物没有选择作用。

[0005] 综合上述讨论,可以看出,目前的选择性光催化方案受限制较多,对分子尺寸接近的有机物分子难以实现选择性,此外选择性的效率还有待提高。

[0006] 鉴于此,申请人试图从改变光催化剂 TiO_2 表面结构入手,制备氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆,将这种光催化剂用于选择性光降解含氮染料,实现了在分子大小相似的体系中对甲基橙的优先选择性催化。

[0007] 发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种制备选择性光催化剂的新方法。

[0008] 本发明为解决上述技术问题所提供的方案是:将氮化钛与 HNO_3 、 HCl 混合,制备出氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆用于选择性光降解,实现在分子大小相似的体系中对甲基橙含氮染料的选择性光催化。

[0009] 本发明方法的催化剂制备具体包括如下步骤:

步骤(1). 将氮化钛、 HNO_3 和 HCl 按照摩尔比 1:8:2 ~ 1:12:4 混合成前驱物,将前驱物作为反应物,置于水热反应釜中进行水热反应,水热反应温度为 180 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$,恒温时间为 24 ~ 30 小时。

[0010] 步骤(2). 将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 3 ~ 5 次后在 80 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 10 ~ 16 小时。

[0011] 步骤(3). 将烘干后产物在 600 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 90 ~ 120 分钟除去表面化学吸附物。

[0012] 步骤(4). 将烧结之后的产物研磨成粉末,即得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆。

[0013] 本发明方法制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆用于调控选择性光降解。

[0014] 本发明的有益效果:本发明所制备得到的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆可用于选择性

光降解含氮染料,实现了在分子大小相似的体系中对甲基橙的优先选择性催化。

附图说明

- [0015] 图 1 为实施例 1 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的 X-射线衍射 (XRD) 对比图 ;
图 2 为实施例 2 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的高分辨透射电镜图 (HRTEM) ;
图 3 为实施例 3 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的 X 射线光电子能谱图 (XPS) ;
图 4 为实施例 4 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的光谱吸收图 ;
图 5 为对比例 1 的商业 P25 TiO_2 对亚甲基蓝和甲基橙混合物选择性光降解的效果图。
[0016] 图 6 为对比例 2 制备的纯金红石 TiO_2 对亚甲基蓝和甲基橙混合物选择性光降解的效果图。
[0017] 图 7 为实施例 1 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆对亚甲基蓝和甲基橙混合物选择性光降解的效果图。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图和实施例对本发明进一步阐述 :

实施例 1 :

将 0.39Kg 氮化钛和 4L 浓度为 10M 的 HNO_3 、1L 浓度为 10M 的 HCl 混合成前驱物,置于水热反应釜中 180°C 下恒温 24 小时 ;将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 3 次后在 80°C 下烘干 10 小时 ;将烘干后产物在 600°C 烧结 90 分钟 ;将烧结产物研磨成粉末,得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆。

[0019] 实施例 2 :

将 0.39Kg 氮化钛和 5L 浓度为 10M 的 HNO_3 、1L 浓度为 10M 的 HCl 混合成前驱物,置于水热反应釜中 180°C 下恒温 27 小时 ;将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 3 次后在 80°C 下烘干 13 小时 ;将烘干后产物在 600°C 烧结 100 分钟 ;将烧结产物研磨成粉末,得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆。

[0020] 实施例 3 :

将 0.39Kg 氮化钛和 5L 浓度为 10M 的 HNO_3 、2L 浓度为 10M 的 HCl 混合成前驱物,置于水热反应釜中 190°C 下恒温 30 小时 ;将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 4 次后在 90°C 下烘干 16 小时 ;将烘干后产物在 700°C 烧结 100 分钟 ;将烧结产物研磨成粉末,得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆。

[0021] 实施例 4 :

将 0.39Kg 氮化钛和 6L 浓度为 10M 的 HNO_3 、2L 浓度为 10M 的 HCl 混合成前驱物,置于水热反应釜中 200°C 下恒温 30 小时 ;将水热反应后的固液混合物进行固液离心分离,倒出液态产物,将固态产物取出,用去离子水洗涤 5 次后在 100°C 下烘干 16 小时 ;将烘干后产物在 700°C 烧结 120 分钟 ;将烧结产物研磨成粉末,得到氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆。

[0022] 对比例 1 :

购买商业 P25 TiO_2 (平均粒径 20-40nm,70% 为锐钛矿相,30% 为金红石相)。

[0023] 对比例 2 :

将商业 P25 TiO_2 置于加热炉中 700°C 烧结 120 分钟,让其相变充分,得到纯金红石 TiO_2

纳米颗粒。

[0024] 图 1 所示为实施例 1、对比例 1、2 制备的 TiO_2 的 X-射线衍射 (XRD) 对比图,从中可以看出,实施例 1、对比例 2 制备的 TiO_2 为纯金红石结构。

[0025] 图 2 所示为实施例 2 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的高分辨透射电镜图 (HRTEM),从中可以看出,实施例 2 制备的 TiO_2 为纳米杆结构,直径厚度在 20-30 纳米,为金红石结构。

[0026] 图 3 所示为实施例 3 制备的氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆的 X 射线光电子能谱 (XPS) 图,从中可以看出:实施例 3 成功被实施氮掺杂。

[0027] 为了更好地理解本发明的实质,下面用氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆光催化降解亚甲基蓝与甲基橙混合水溶液来说明起选择性光降解的用途:

一、降解亚甲基蓝与甲基橙混合水溶液实验

1. 实验材料与方法

通过比较商业 P25 TiO_2 、纯金红石 TiO_2 和氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆光催化降解亚甲基蓝与甲基橙混合水溶液来研究氮掺杂对 TiO_2 光催化选择性能性能的影响。反应使用 250 W 高压汞灯作为光源(飞利浦亚明照明有限公司),距液面 8 cm。50 mg 光催化样品放入 100 mL 浓度为 1×10^{-5} M 的亚甲基蓝和 1×10^{-5} M 的甲基橙混合水溶液中,先在黑暗环境中静置 2 小时使吸附解吸达到平衡。混合液不断搅拌,每隔一定时间取 3 mL 溶液,用 4000 转/分离心机除去水溶液中的催化剂,清液用紫外可见光谱仪测试最大吸光率来判断其剩余浓度。

[0028] 2. 实验结果

实施例 1 以及对比例 1、2 的实验结果分别如图 5-7 所示。在亚甲基蓝与甲基橙混合水溶液体系中,亚甲基蓝与甲基橙分子尺寸接近,实验证实氮掺杂金红石 TiO_2 纳米杆具有对甲基橙的选择性光降解作用,说明该光催化剂对分子尺寸接近的有机物具有选择作用,而对比例 1 的普通 TiO_2 纳米颗粒基本没有选择性光降解作用,此外对比例 2 的纯金红石 TiO_2 对亚甲基蓝具有选择性光催化作用,证实氮掺杂是造成对甲基橙选择性光降解的主要原因。理论分析认为掺杂氮原子取代 TiO_2 表面氧原子形成不饱和化学键是造成光催化选择性的主要原因。

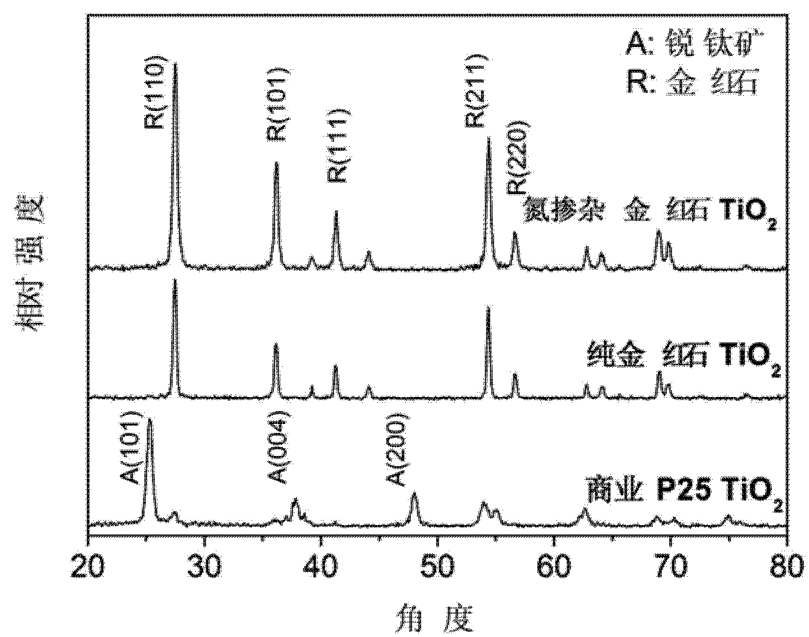


图 1

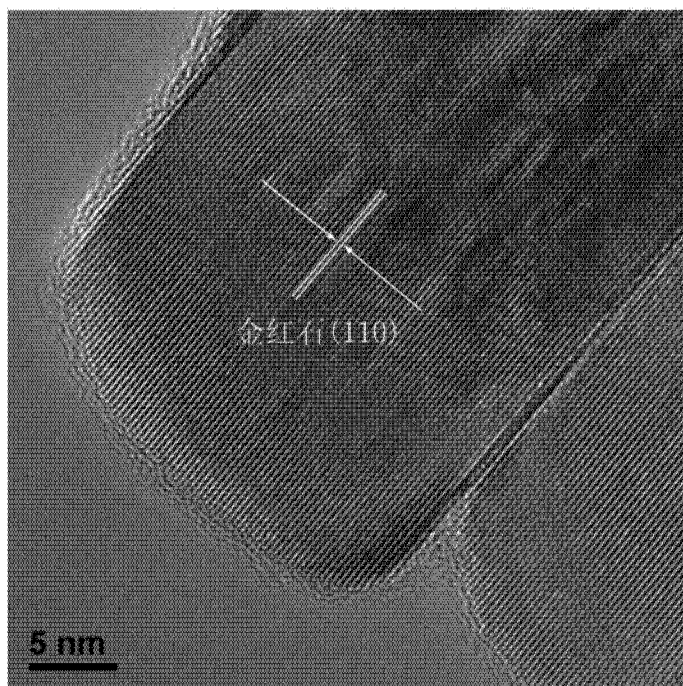


图 2

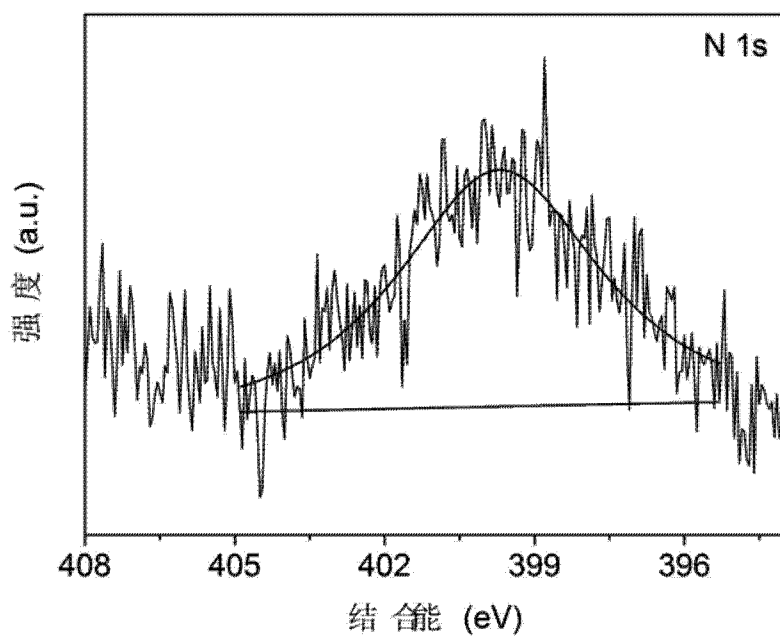


图 3

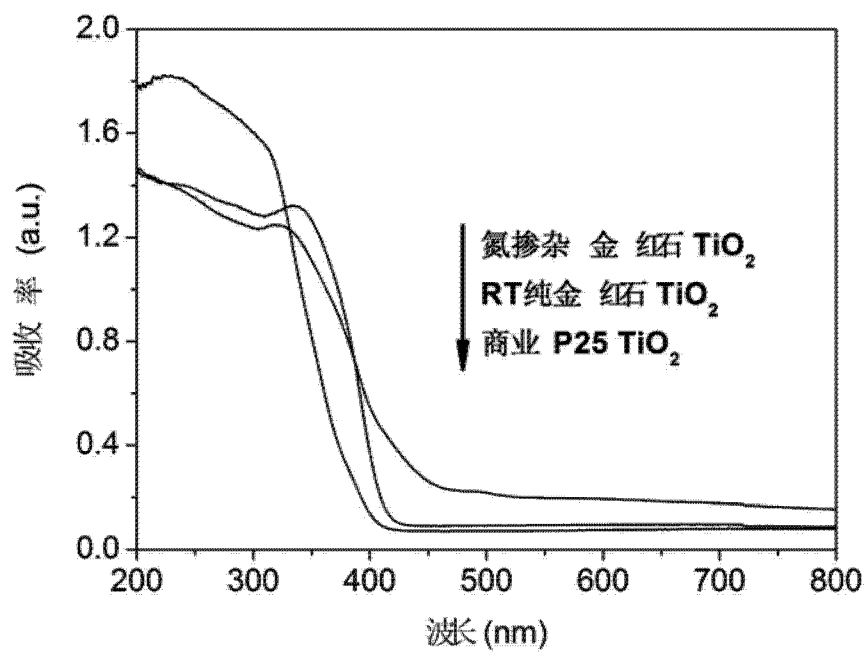


图 4

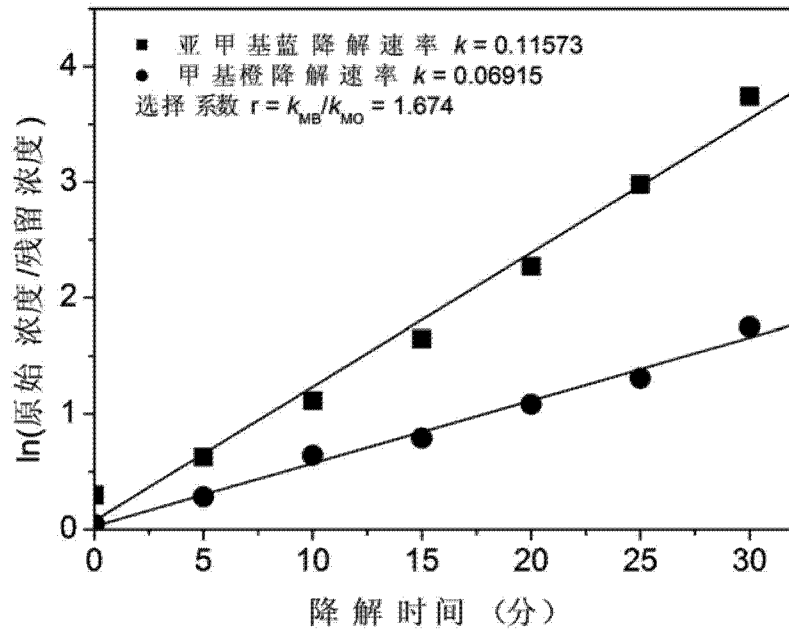


图 5

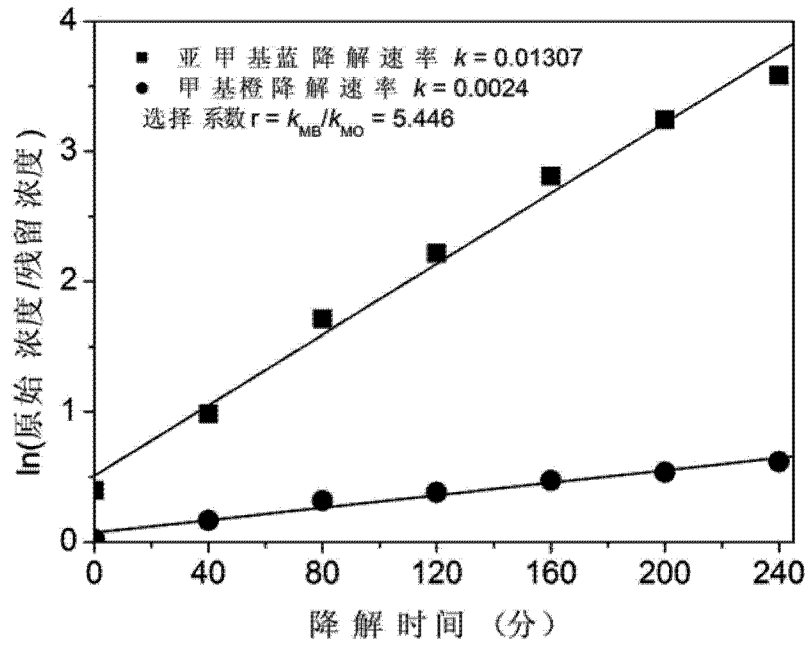


图 6

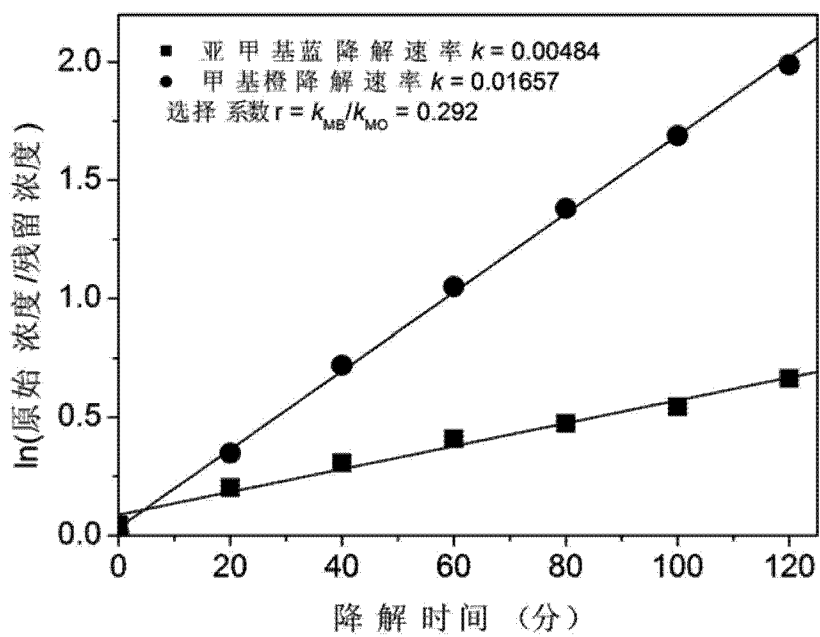


图 7