

球形 TiSAPO-34 分子筛的合成、表征及其对亚甲基蓝的吸附性能

罗五魁^{*,1} 陈 峰¹ 颜桂炀¹ 白云山²

(¹ 宁德师范学院化学与材料学院,福建省特色生物化工材料重点实验室,宁德 352100)

(² 陕西师范大学化学与化工学院,西安 710062)

摘要: 利用水热法合成了 TiSAPO-34 分子筛,通过扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、N₂ 吸附-脱附、紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)、热重(TG)等方法对其形貌、物相组成、孔径等进行表征。以亚甲基蓝的水溶液模拟污染物评价 TiSAPO-34 分子筛吸附性能,考察了钛的掺杂量及样品再生后对亚甲基蓝吸附性能的影响。结果表明:样品形貌为球形,是一种微孔分子筛,具有较好的热稳定性。样品中部分 Ti 原子成功进入骨架,仍保持了 SAPO-34 分子筛的骨架结构。在 190 °C 晶化 24 h 得到的样品吸附性能较好,0.3 g 样品吸附 1 h 对 0.01 g·L⁻¹ 亚甲基蓝的水溶液模拟污染物吸附率达到 80%。

关键词: 微孔材料; 分子筛; 合成; 吸附

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)04-0629-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.080

Synthesis, Characterization and Adsorption Property for the Methylene Blue of the Sphere-like TiSAPO-34 Molecular Sieve

LUO Wu-Kui^{*,1} CHEN Feng¹ YAN Gui-Yang¹ BAI Yun-Shan²

(¹ Fujian Province Key Laboratory of Featured Materials in Biochemical Industry,

College of Chemistry and Materials, Ningde Normal University, Ningde, Fujian 352100, China)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The TiSAPO-34 molecular sieves have been successfully synthesized via a facile hydrothermal method. Scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), N₂ adsorption-desorption, UV-Vis diffuse reflectance spectra (UV-Vis DRS) and thermogravimetric (TG) have been employed to determine the properties of the samples. The TiSAPO-34 molecular sieves could be served as efficient adsorbents for adsorbing a typical contaminants, methylene blue (MB) from water. Moreover, the doped amount of titanium, the stability and recyclability of the catalysts have been investigated in detail. The results revealed that the resulting samples were the spherical microporous molecular sieve, which with good thermal stability. Interestingly, a certain amount of Ti atoms could embed the matrix of SAPO-34 molecular sieves successfully, and the skeleton structure of SAPO-34 molecular sieves still maintained. Importantly, the samples synthetic after crystallization at 190 °C for 24 h exhibited the optimal adsorption performance for the adsorption of MB, giving an adsorption rate of 80% after 1 hour.

Keywords: microporous materials; molecular sieve; synthesis; adsorption

收稿日期: 2018-10-29。收修改稿日期: 2019-01-20。

国家自然科学基金(No.21473096)、福建省教育厅中青年项目(No.JAT160536)和宁德师范学院科研项目(No.FJKL-FMBI201710、2016Q47)资助。

*通信联系人。E-mail: luowukui222@163.com

0 引言

随着经济的快速发展,工业上生产出来的染料越来越多,而染料废水中含有大量的苯基、氨基、偶氮基等有机物,对染料废水处理不当会危害环境及人类健康,而亚甲基蓝被广泛应用于染料工业和纺织印染工业。亚甲基蓝对环境有潜在的危害,在水体中浓度过高,会影响水的色度、浊度等。当吸入或经皮吸收亚甲基蓝溶液剂量过大时会使人出现恶心、腹痛、头痛等症状,严重时会导致神志不清,因此对染料废水的处理已成为近年备受关注的问题^[1-3]。

杂原子的引入改变了磷酸硅铝系列分子筛的孔道结构及表面酸性,显示出了中强酸到强酸的特殊机能,得到的杂原子分子筛具有良好的热稳定性,且同时具有 L 酸和 B 酸中心,这些特性使其可以作为干燥剂、吸附剂、催化剂、离子交换剂等^[4-7]。SAPO-34 分子筛是磷酸硅铝系列分子筛家族中重要的成员,对其改性的报道也较多,如孔祥力等^[8]利用含有模板剂的分子筛浆料为原料,合成了 Cu-SAPO-34 分子筛,并进行选择性催化还原处理氮氧化物;Andonova 等^[9]合成了 Fe/SAPO-34 分子筛,并考察了其催化活性及高温时的稳定性。

负载 Ti 或 TiO₂ 材料具有氧化能力强、催化活性高、性质稳定等优点,在污水处理方面有着广泛的应用。如陈志等^[10]采用控制胶体合成法制备了掺铁 TiO₂ 粉体,并考察了其催化降解甲基橙的活性;Natarajan 等^[11]制备了富集羟基的 TiO₂ 纳米管,并研究了其对亚甲基蓝的吸附能力。

分子筛具有丰富的孔道结构,良好的水热稳定性,在催化降解及吸附处理污水方面有着广泛的应用。如 Xu 等^[12]制备了 N-Ti-MCM-22 分子筛催化剂,并研究了其催化降解亚甲基蓝的活性;张武等^[13]制备了 FeY 型分子筛,构建了非均相的 Fenton 体系,并运用于催化降解亚甲基蓝。含钛分子筛因其兼有钛的催化性能和分子筛的择形效果,将钛原子引入到分子筛骨架的研究长期以来是分子筛研究的热点之一。目前含钛分子筛的研究已取得很大进展,如 TS-1^[14]、Ti-MOR^[15]、TSAP-37^[16]、Ti-MWW^[17] 等含钛分子筛,但含钛磷酸硅铝分子筛的报道还较少^[18-20]。

近年来利用对环境友好的光催化技术催化降解亚甲基蓝^[21-23],对于染料废水的处理有很大的应用前景。基于此,以盐酸胍为模板剂,水热合成了含钛磷酸硅铝分子筛,利用 SEM、XRD、TG、UV-Vis DRS 等

研究方法对合成的分子筛进行表征,并考察了合成分子筛对亚甲基蓝的吸附性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷酸,质量分数为 85%,西陇化工股份有限公司;氢氧化铝,分析纯,天津福晨化学试剂有限公司;正硅酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;盐酸胍,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;亚甲基蓝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫酸钛,国药集团化学试剂有限公司;氨水,西陇化工股份有限公司;去离子水,自制。

北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1810 型紫外可见分光光度计;美国麦克仪器公司 ASAP 2020 型物理吸附仪(在 300 °C 脱气, -196 °C 下用液氮与其充分接触达到吸附平衡);日本日立公司 SU 8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 工作电压为 5.0 kV);日本岛津公司 SHIMADZU UV-2700 型紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS, 以 BaSO₄ 为参比);德国耐驰公司 STA409 PC 型同步热分析仪(TG, 实验温度为 25~1 000 °C);德国 Bruker AXS 公司 D8 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ 、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描区间 5°~35°)。

1.2 TiSAPO-34 的制备

将 1.8 g 磷酸加入 15 g 去离子水中,再加入 2.7 g 正硅酸乙酯并进行搅拌,然后加入适量硫酸钛,待硫酸钛完全溶解后依次加入 0.6 g 氢氧化铝和 3.5 g 盐酸胍,合成原料的物质的量之比 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{CH}_6\text{ClN}_3}=1:1.4:0.42:4.0$ 。合成液经氨水调节 pH 值至 6.7,最后装入有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中加热晶化,在 160~200 °C 晶化 24 h。待晶化完成后洗涤、干燥样品,可得到分子筛原粉,将分子筛原粉置于 500 °C 马弗炉中恒温 5 h,除去模板剂盐酸胍,得到焙烧后的含钛分子筛。采用上述方法,在合成样品时分别加入 0.5、0.7、0.9、1.1 及 1.3 g 硫酸钛,所得样品分别标记为 T1、T2、T3、T4 和 T5。

1.3 SAPO-34 的制备

将磷酸、正硅酸乙酯、氢氧化铝、盐酸胍及去离子水按一定配比搅拌均匀,原料物质的量之比 $n_{\text{P}_2\text{O}_5}:n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{Al}_2\text{O}_3}:n_{\text{CH}_6\text{ClN}_3}=1:90:1.4:0.42:4.0$ 。合成液经氨水调节 pH 值至 7.0~8.0,再装入有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中加热晶化,在 190 °C 晶化 24 h,可得到

SAPO-34 分子筛原粉。将分子筛原粉置于 500 ℃ 马弗炉中恒温 5 h, 除去模板剂得到焙烧后的 SAPO-34 分子筛。

1.4 吸附性能测定

以亚甲基蓝为模拟污染物, 称取 0.3 g 样品加入到 50 mL 浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝水溶液中, 每隔 15 min 取样一次, 离心后取上层液, 用紫外-可见分光光度计测定溶液的吸光度。在 664 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度, 并以吸光度代替浓度, 采用公式 $\eta = C_0 - C_t / C_0$ 计算吸附效率 η , 式中 C_0 为亚甲基蓝初始含量, C_t 为吸附后溶液中亚甲基蓝的含量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1a 是在 190 ℃ 时, 不同钛掺杂量合成分子筛样品的 XRD 图。从图中可以看出, 样品 2θ 在 9.9° 、

12.1° 、 17.4° 及 30.5° 出现了 SAPO-34 分子筛特征峰。可能由于 Ti 原子的引入改变了分子筛规整有序的结构, 使 2θ 在 20° 、 25° 处的特征峰不明显。图 1b 是硫酸钛的加入量为 0.9 g 时, 在不同温度下合成分子筛样品的 XRD 图。在 160、170 ℃ 时, 样品的结晶度不高, 当温度达到 180 ℃ 时, 出现样品分子筛的特征峰。从图中可以看出样品在 190 和 200 ℃ 时的结晶度较好, 实验时选 190 ℃。

2.2 SEM 分析

图 2 是在 190 ℃ 晶化 24 h 合成样品的 SEM 照片。从图中可以看出, 合成样品的晶体形貌均为规则的球形。样品 T1 和 T5 纯度较低, 晶体结晶程度没有其它样品好, 出现大量碎屑状物质, 晶体的规整性下降出现缺陷(图 2(a,e))。样品 T2 中粒径大小不太一致(图 2b)。样品 T3 和 T4 的纯度较高, 很少有杂质, 且粒径比较均匀(图 2(c,d))。SAPO-34 分子筛的

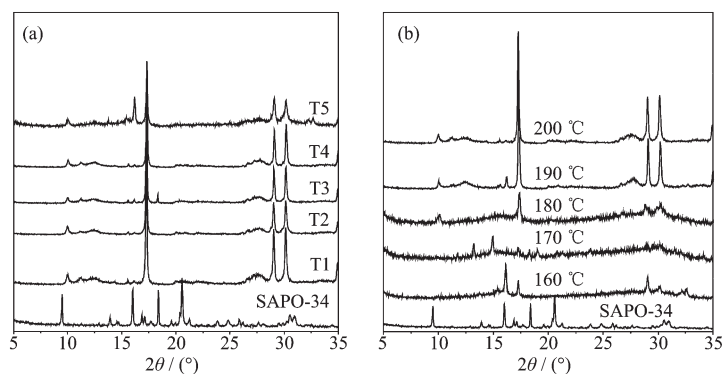


图 1 不同钛掺杂量下合成 TiSAPO-34 分子筛 (a) 和不同温度下合成 TiSAPO-34 分子筛的 XRD 图 (b)

Fig.1 XRD patterns of TiSAPO-34 molecular sieves prepared at different amounts of Ti (a) and at different temperatures (b)

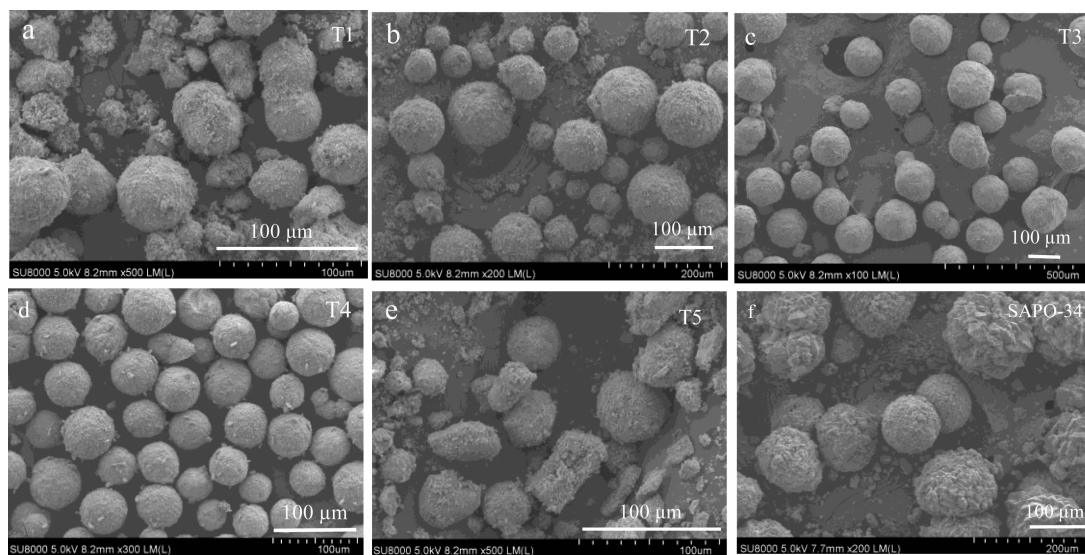


图 2 TiSAPO-34 和 SAPO-34 分子筛的 SEM 图

Fig.2 SEM images of TiSAPO-34 and SAPO-34 molecular sieves

形貌也为球形,但表面不光滑(图 2f)。

2.3 UV-Vis DRS 分析

图 3 是在 190 °C 晶化 24 h 合成的 T3 样品原粉及焙烧后样品的 UV-Vis DRS 图。在 230~300 nm 处观察到了吸收峰,该峰归属于骨架钛原子的 2p 轨道电子跃迁到四配位骨架的 3d 空轨道所产生的电荷

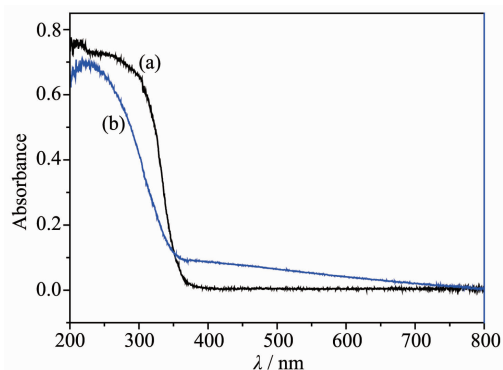


图 3 TiSAPO-34 分子筛原粉 (a) 和焙烧后 (b) 的 UV-Vis DRS 图

Fig.3 UV-Vis DRS spectra of the as-synthesized (a) and calcined (b) of TiSAPO-34 molecular sieves

转移^[24],说明了部分的 Ti 原子进入了分子筛骨架。

2.4 N₂ 吸附-脱附分析

图 4a 是在 190 °C 晶化 24 h 合成样品的 N₂ 吸附-脱附等温线。由于样品 T1 和 T5 纯度不高,故没有进行分析测试。图 4b 是合成样品的孔径分布图,样品 T2、T3 及 T4 的孔径分别约为 1.29、1.09 及 1.12 nm,比表面积为分别为 15、50 及 53 m²·g⁻¹,说明合成的 T2、T3 及 T4 样品均为微孔分子筛。当钛掺杂量增大后,合成样品的孔径相对 T2 有所减小,可能是引起的孔道堵塞所致。

2.5 TG 分析

图 5a 是在 190 °C 晶化 24 h 合成 T3 样品的 DSC-TG 曲线图。通过曲线图可知:在 50~150 °C 失重约为 3%,这是由样品孔道中吸附的水分子所引起;在 200~400 °C 失重约 26%,这是由填充在分子筛孔道中的模板剂脱附所引起。图 5b 是合成 SAPO-34 分子筛样品的 DSC-TG 曲线图,样品在 200~400 °C 失重约 20%。以上结果表明合成的 TiSAPO-34 保持 SAPO-34 分子筛良好的热稳定性。

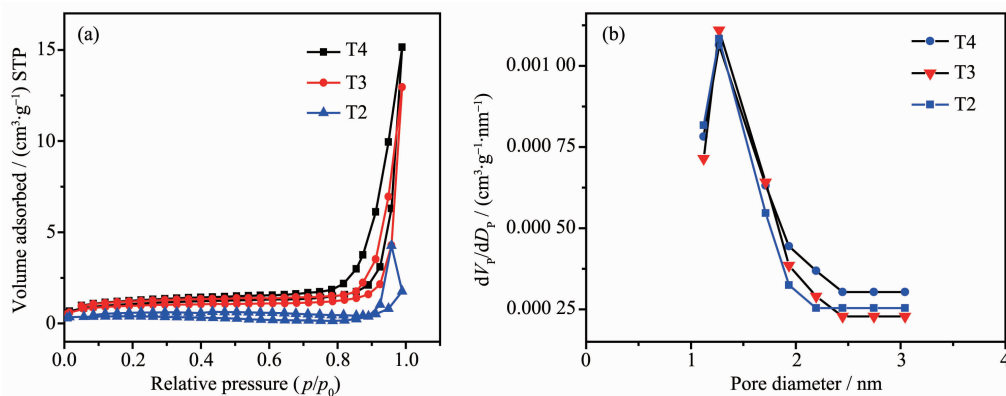


图 4 TiSAPO-34 分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布图 (b)

Fig.4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of TiSAPO-34 molecular sieves

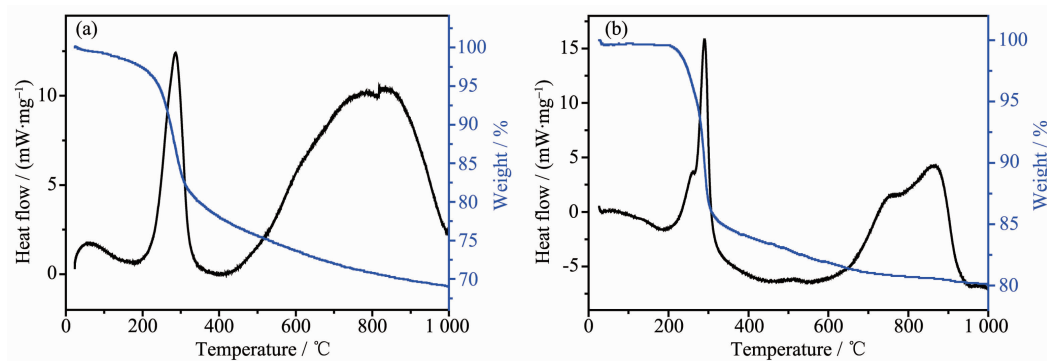


图 5 TiSAPO-34 (a) 和 SAPO-34 分子筛 (b) 的 DSC-TG 图

Fig.5 DSC-TG curves of TiSAPO-34 (a) and SAPO-34 molecular sieves (b)

2.6 FT-IR 分析

图 6 是合成样品的 IR 曲线图。由图可知合成含钛分子筛样品具有基本相同的骨架振动吸收谱带,与文献报道基本一致^[25]。波数在 480 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O 弯曲振动峰; 650 cm^{-1} 的吸收峰是双六元环振动峰; 715 cm^{-1} 处的吸收峰是 P-O 或 Al-O 对称振动峰; $1\ 070\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 O-P-O 的非对称振动峰; $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是孔道中的模板剂所致; $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由分子筛孔道中吸附水所致。在样品 T3、T4 的谱图中,在 950 cm^{-1} 处出现了微弱的吸收峰,而在其余样品中没有出现,此处有吸收峰则说明 Ti 原子进入了分子筛骨架,这与 UV-Vis DRS 分析结果一致。而合成的 SAPO-34 分子筛样品在 650 cm^{-1} 处的双六元环振动峰及 715 cm^{-1} 处的 P-O 或 Al-O 对称振动峰不明显,可能是合成样品的有序性有所破坏,从而使骨架振动峰发生了一些变化。

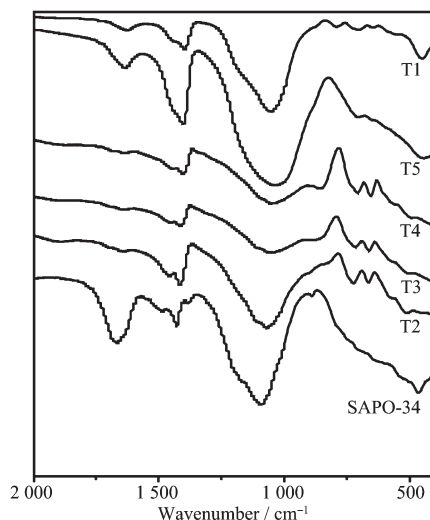


图 6 TiSAPO-34 分子筛的红外光谱图

Fig.6 IR spectra of TiSAPO-34 molecular sieves

2.7 不同掺杂量对吸附性能的影响

图 7 是不同钛掺杂量的 TiSAPO-34 分子筛吸附性能曲线图。在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 24 h , pH 值为 6.7 的条件下合成样品,分别称取 0.3 g 的 T1、T2、T3、T4、T5 及 SAPO-34 样品。从图中可以看出,不同 TiSAPO-34 和 SAPO-34 分子筛样品的吸附性能顺序为 $T3>T2>T4>T1>T5>\text{SAPO-34}$, 样品 T1、T2、T3、T4、T5 及 SAPO-34 分子筛的吸附率分别约为 41%、50%、80%、46%、40%、35%。当钛的掺杂量增大时,样品的吸附活性也随着增大,但当钛的掺杂量进一步增加后,其吸附活性反而下降,可能是过量的钛堆

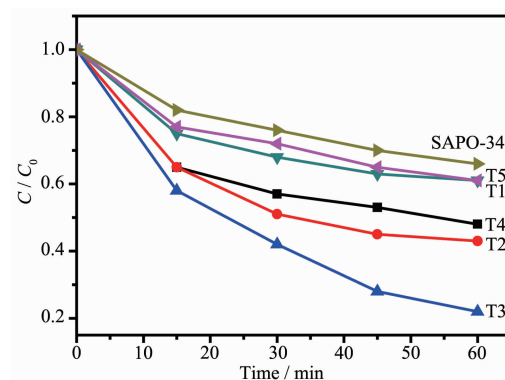


图 7 不同钛掺杂的 TiSAPO-34 分子筛吸附性能图

Fig.7 Adsorption activities of TiSAPO-34 molecular sieves with different amounts of titanium

积在孔道内影响了吸附性能。

2.8 循环吸附性能

图 8 是样品 T3 循环吸附 3 次的吸附活性曲线图,曲线 a、b、c 分别为样品 T3 第 1 次、第 2 次及第 3 次的吸附曲线。由图可知前 2 次吸附效率变化不大,但再生后循环第 3 次时,样品的吸附性能下降明显。吸附性能下降可能是由于在再生过程中,亚甲基蓝不能完全脱附,还有部分残留在分子筛表面和孔道中,造成了吸附性能下降。

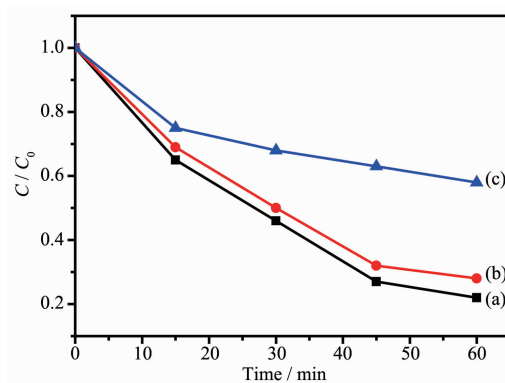


图 8 TiSAPO-34 分子筛循环 3 次的吸附性能图

Fig.8 Adsorption activities of TiSAPO-34 molecular sieve for 3 cycles

3 结 论

以盐酸胍为模板剂,硫酸钛为钛源,经水热法合成了微孔的 TiSAPO-34 分子筛,其晶体形貌为球形,结晶度较好且纯度较高,具有较好的热稳定性。当硫酸钛的加入量为 0.9 g 时,在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 24 h , pH 值为 6.7 的条件下合成的样品对亚甲基蓝吸附性能最好, 0.3 g 样品对 $0.01\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝的吸附率达到 80%。该实验合成过程简单,合成样品对亚

甲基蓝的吸附具有一定的效果, 在处理污水中的亚甲基蓝方面具有应用前景。

参考文献:

- [1] An A K, Guo J X, Jeong S, et al. *Water Res.*, **2016**,**103**:362-371
- [2] Adeyemo A A, Adeoye I O, Bello O S. *Appl. Water Sci.*, **2017**,**7**(2):543-568
- [3] Yao L, Zhang L Z, Wang R, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, **301**:462-470
- [4] HAO Zhi-Xian(郝志显), ZHAO Hai-Tao(赵海涛), WANG Li-Jun(王利军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**,**25**(5):829-834
- [5] Liu Y X, Liu X M, Zhao L M, et al. *J. Catal.*, **2017**,**347**:170-184
- [6] Wang C X, Zhang L H, Liu Y T. *Appl. Catal. B*, **2013**,**136** (12):48-55
- [7] Kikhtyanin O V, Toktarev A V, Ayupov A B, et al. *Appl. Catal. A*, **2010**,**378**(1):96-106
- [8] KONG Xiang-Li(孔祥力), QIU Ming-Hui(邱鸣慧), YANG Lu(杨璐), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2018**,**33** (9):956-962
- [9] Andonova S, Tamm S. *Appl. Catal. B*, **2016**,**180**:775-787
- [10] CHEN Zhi(陈志), LIU Xing-Ping(刘兴平), LIU Song(柳松). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(6):989-996
- [11] Natarajan T S, Bajaj H C, Tayade R J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2014**,**433**(1):104-114
- [12] Xu G Y, Lu M, Sun G G. *Transition Met. Chem.*, **2012**,**37**: 235-240
- [13] ZHANG Wu(张武), JI Yan-Yan(纪妍妍), PENG Han(彭涵). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2018**, **39**(9):1985-1992
- [14] Deng X J, Wang Y N, Shen L, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(3):1190-1196
- [15] Ding J H, Wu P. *Appl. Catal. A*, **2014**,**488**:86-95
- [16] Yadav R, Singh A K, Sakthivel A. *Catal. Lett.*, **2016**,**146**(4): 800-810
- [17] Jin F, Wu Y X, Liu S W, et al. *Catal. Today*, **2015**,**264**:98-108
- [18] Novara C, Alfayate A, Berlier G, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,**15**(26):11099-11105
- [19] Kulkarni S J, Rao R R, Subrahmanyam M, et al. *Appl. Catal. A*, **1996**,**139**(1):59-74
- [20] HU Song-Qing(胡松青), XU Ben-Jing(许本静), YAN Zi-Feng(阎子峰), et al. *Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science*(中国石油大学学报:自然科学版), **2006**,**30**(3):113-118
- [21] GU Wei(顾巍), YAN Ming(严铭), SUN Lin(孙林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):493-500
- [22] YU Yang(喻洋), TONG Ming-Xing(佟明兴), HE Yu-Lan(何玉兰), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2017**,**32**(4): 365-371
- [23] Li X Y, Pi Y H, Xia Q B. et al. *Appl. Catal. B*, **2016**,**191**: 192-201
- [24] Perego C, Carati A, Ingallina P, et al. *Appl. Catal. A*, **2001**, **221**(1):63-72
- [25] LIU Hong-Xing(刘红星), XIE Zai-Ku(谢在库), ZHANG Cheng-Fang(张成芳), et al. *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), **2003**,**16**(6):521-526