

N 制掺 CNT/SiO₂/TiO₂ 复合光催化材料的 制备及性能

苑廷玉 盛永刚*

(沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯和钛酸四正丁酯为复合溶胶前驱体,利用二乙醇胺控制正硅酸乙酯和钛酸四正丁酯的缩聚反应速率,通过原位生长法制备了 N 掺杂的碳纳米管/二氧化硅/二氧化钛(CNT/TiO₂/SiO₂)复合材料。采用扫描电镜(SEM)、光电子能谱(XPS)、粉末 X 射线衍射(XRD)等手段表征复合材料的表面形貌及结构,通过亚甲基蓝的光催化降解实验表征样品的光催化性能。结果表明:N 掺杂的 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料较光催化剂商业二氧化钛(P25)具有更好的紫外光催化性能。此外,由二乙醇胺引入的 N 元素掺杂到 TiO₂ 晶格中,由于 N 和 O 的 2p 轨道杂化,使复合材料的禁带宽度收窄,产生可见光活性,从而使 N 掺杂 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料具有良好的可见光光催化性能。

关键词 复合材料,光催化,二氧化钛,溶胶-凝胶法

中图分类号 TB332

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0120-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.027

Preparation and performance of N-doped CNT/SiO₂/TiO₂ composite photocatalytic material

Yuan Tingyu Sheng Yonggang

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract Adopting sol-gel method, using ethyl orthosilicate and tetra-*n*-butyl titanate as precursors of composite sol, and using diethanolamine to control the polycondensation reaction of isopropyl titanate and ethyl orthosilicate, N-doped CNT/TiO₂/SiO₂ composites were prepared by in-situ growth method. Scanning electron microscope (SEM), photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray powder diffraction (XRD) were used to characterize the surface morphology and structure of the composite material, and characterized the photocatalytic performance of samples by photocatalytic degradation of methylene blue. The results shown that the N-doped CNT/TiO₂/SiO₂ had better UV photocatalytic performance than the photocatalyst P25. In addition, the N element introduced by diethanolamine was successfully doped into the TiO₂ lattice. Due to the hybridization of the 2p orbitals of N and O, the band gap width of the material was narrowed and generated the visible light activity, thereby making N-doped CNT/TiO₂/SiO₂ composites had good visible light photocatalytic performance.

Key words composite material, photocatalysis, TiO₂, sol-gel method

TiO₂ 是应用最广泛的光催化剂之一^[1-5],然而光催化反应的量子效率很低,只有 1% 左右,使其难以实用化;同时其禁带宽度(锐钛矿 $E_g = 3.2\text{eV}$)较宽,只能利用占太阳光谱 3%~5% 的紫外光^[6],而占太阳光谱能量 45% 的可见光得不到有效利用,严

重制约了其实际应用。因此 TiO₂ 的改性一方面需要减小禁带宽度,增加可见光响应,使其吸收边拓展到可见光区^[7-8],以提高对太阳能的利用率;另一方面需要阻止光生电子/空穴对的复合,改善光催化反应量子效率。

收稿日期:2020-02-07;修回日期:2021-02-21

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(20180550539)

作者简介:苑廷玉(1995-),女,硕士研究生,主要从事无机非金属材料研究,E-mail:15204042290@163.com。

通讯作者:盛永刚(1975-),男,博士,讲师,主要从事无机非金属材料研究,E-mail:yygara@qq.com。

国内外研究人员围绕 TiO₂ 的掺杂、改性进行了大量的研究工作^[9-12],包括非金属阴离子掺杂、金属阳离子、染料敏化和半导体材料复合等手段。最近,非金属阴离子掺杂研究取得了有意义的进展,主要有 C、S、B、N、P、F、I、Br 和 Cl 等元素的阴离子掺杂^[13-21]。其中 N 和 C 掺杂 TiO₂ 的效果尤为突出,具有良好的可见光响应和光催化性能。

碳纳米管(CNT)具有导电性和敏化作用,而 SiO₂ 等半导体可调控材料的比表面积和晶粒尺寸。本研究以上述工作为基础,借鉴国内外研究成果,通过改进复合材料的制备过程,引入 N 原子到 TiO₂ 晶格,通过 N 掺杂,使该复合材料获得良好的可见光光催化性能。研制 N 掺杂 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料,同样借助高交联度的 SiO₂ 作为支撑骨架,以钛酸四正丁酯和正硅酸乙酯为溶胶前驱体,以二乙醇胺作为碱催化剂控制 SiO₂ 溶胶的水解-缩聚过程,同时,二乙醇胺代替乙酰丙酮为螯合剂控制 TiO₂ 溶胶的水解-缩聚过程,制备具有网络结构的 TiO₂/SiO₂ 复合溶胶。再将硝酸铁溶于上述稳定溶胶,凝胶化得到高交联度的 (Fe₂O₃)-TiO₂/SiO₂ 复合材料,然后采用化学气相法(CVD)在 (Fe₂O₃)-TiO₂/SiO₂ 复合材料上原位生长 CNT。二乙醇胺除作为螯合剂和碱催化剂外,还是 N 掺杂 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料的 N 源。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

1.1.1 制备(Fe₂O₃)-TiO₂/SiO₂ 前驱体

在 100mL 无水乙醇中溶入 10.2g 0.03mol 钛酸四正丁酯,得到溶液 a;在另一份 100mL 无水乙醇中按照摩尔比钛酸四正丁酯:二乙醇胺:水=1:0.8:4 溶入二乙醇胺和去离子水,得到溶液 b;搅拌过程中将溶液 b 加入到溶液 a 中,得到溶液 c;在 10mL 乙醇中溶入 0.62g 0.003mol 正硅酸乙酯,得到溶液 d。取 25mL 无水乙醇,将硝酸铁按 TiO₂ 理论质量 1% 溶于 25mL,得到溶液 e。然后将溶液 d、e 在搅拌过程中滴加到溶液 c 中,搅拌 30min,得到溶液 f;在室温下将溶液 f 静置 1w,得到溶胶,静置 3w 后得到凝胶,在真空条件下将凝胶干燥脱溶剂制备成干凝胶,再将其放置在 110℃ 下干燥 1h,得到 (Fe₂O₃)-TiO₂/SiO₂ 前驱体 n。

1.1.2 制备 N 掺杂 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料

称取 1g 样品 n 于石英坩埚中,然后将其放在立式反应炉内,以氩气为载气(流速为 300mL/min),

以 10℃/min 的速率升温到 700℃,通入乙炔气体,在 700℃ 下化学气相沉积 15min,乙炔浓度为 5%。结束后,停止通入乙炔气体,在氩气保护下降到室温,得到 N 掺杂 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料,命名为 CTS-N。然后将其与光催化剂商业二氧化钛(P25)进行对照研究,并对该复合材料进行综合评价。

1.2 复合材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料的表面形貌;借助 X 射线光电子能谱仪(XPS),并结合相关元素的电子结合能,分析各元素的化合情况,进而确定复合材料的化学结构;利用粉末 X 射线衍射仪(XRD)确定复合材料的晶型,并根据 XRD 衍射峰宽化程度和峰面积计算晶粒尺寸和晶相组成含量;利用亚甲基蓝的光催化降解实验测试样品的光催化性能。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为复合材料 CTS-N 的 SEM 图。由图可见,TiO₂ 为大小不等的块状颗粒,在 TiO₂ 表面生长了伸展到 TiO₂ 颗粒外部的长度约为 3~8μm,直径约为 20~50nm 的 CNT,存在于颗粒间空隙中的 CNT 能够促使光生电子向 TiO₂ 颗粒的表面和外部快速转移,有效地分离其与光生空穴,光生电子/空穴对的量子效率大大提高,从而使其光催化性能得到改善。

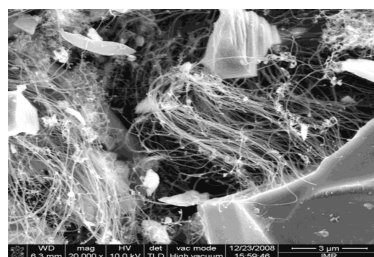


图1 复合材料 CTS-N 的 SEM 图

2.2 复合材料 CTS-N 的结构分析

图 2 为复合材料 CTS-N 的 XPS 全谱图。由图可见,复合材料 CTS-N 在 103eV 附近的光电子能谱峰对应 Si 2p 电子结合能,在 285eV 附近的光电子能谱峰对应污染碳和 CNT 以及石墨的 C 1s 电子结合能,460eV 附近的光电子能谱峰对应 Ti 2p 电子结合能,530eV 附近的光电子能谱峰对应 O 1s 电子结合能^[22-24]。除此之外,复合材料 CTS-N 还有一个在 400eV 左右的光电子能谱峰,对应于 N 1s 电

子结合能,说明复合材料 CTS-N 表面存在 O、Ti、Si、C 元素以及掺杂的 N 元素。

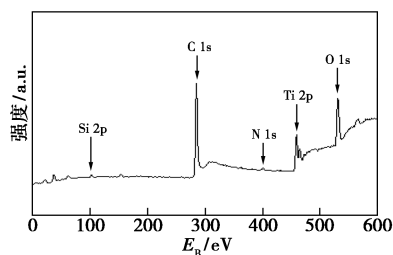


图 2 复合材料 CTS-N 的 XPS 全谱图

为详细分析 N 元素的结合方式,在上述光电子能谱峰附近进行高分辨率扫描,得到 N 1s 电子的高分辨率光电子能谱图,见图 3。根据高斯分布进行拟合、分峰,可以得到不同化合态的光电子能谱峰。由图可见,复合材料 CTS-N 有 2 个光电子能谱峰,其中位于 399.3 eV 处的光电子能谱峰对应于 N 原子处于 N-Ti-O 环境中的电子结合能^[25],说明 TiO₂ 复合材料中引入了 N 原子,即实现了 N 的掺杂,而复合材料表面被氧化了的 N 元素对应 401.1 eV 处的光电子能谱峰^[26]。

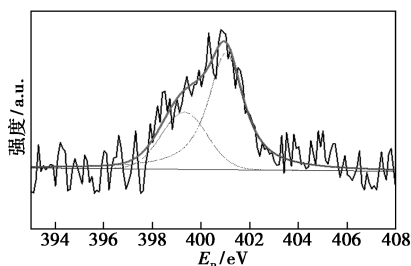


图 3 复合材料 CTS-N 的 N 1s 高分辨率光电子能谱图

综上分析,通过掺杂的方式将 N 原子引入到复合材料 CTS-N 中,使 N-Ti-O 结构存在于材料表面,这样复合材料中同时存在 Ti-N 键和 Ti-O 键,使 N 元素的 2p 轨道与 O 元素的 2p 轨道进行杂化,由于 N 的 2p 轨道位于 O 的 2p 轨道上方,将会使新的杂化轨道(价带)能量升高,变窄导带与价带之间的能量带隙,使吸收带发生红移,产生可见光光催化活性^[27]。

复合材料 CTS-N 主要由 CNT、TiO₂ 和 SiO₂ 复合而成。材料中大量存在的 Ti-O-Si 结构使 TiO₂ 与 SiO₂ 充分交联在一起,依靠 SiO₂ 的热稳定性,不仅可以抑制 TiO₂ 在 CVD 过程中的凝结和团聚,同时还对 TiO₂ 晶化过程的质量运输产生影响,而影响材料光催化性能的一个重要因素就是 TiO₂ 的晶型结构。

图 4 为复合材料 CTS-N 的 XRD 谱图。由图可

见,复合材料 CTS-N 在 $2\theta = 27.4^\circ$ 处出现金红石 (110) 晶面特征峰,在 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 53.9° 、 55.2° 处出现锐钛矿的特征峰。据衍射峰面积推断,构成复合材料 CTS-N 的主要晶型为锐钛矿,除此之外,还有金红石和锐钛矿的混晶,通过相关公式^[28]可以计算出锐钛矿所占比例为 88.5%,金红石为 11.5%。根据谢乐公式 $D_T = (0.9\lambda)/(\beta \cos\theta)$,计算出锐钛矿的晶粒尺寸约为 7.5 ± 0.2 nm,金红石的晶粒尺寸约为 21.8 ± 0.2 nm。SiO₂ 的引入使复合材料 CTS-N 具有锐钛矿为主的混晶结构和较小的晶粒尺寸,少量的 SiO₂ 抑制了 TiO₂ 晶粒生长和锐钛矿向金红石的相变。由于 TiO₂ 的质量运输被连通的 Si-O-Ti 网络限制,从而使晶粒的生长速度降低,抑制了晶型的转变。

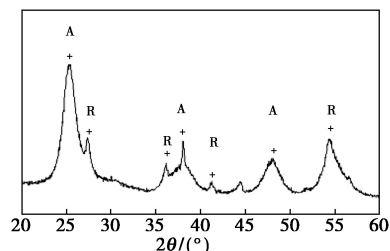


图 4 复合材料 CTS-N 的 XRD 谱图

根据 TiO₂ 光催化反应基本原理,在锐钛矿中存在少量金红石相和小的晶粒尺寸对提高 TiO₂ 的光催化性能有积极的作用。因此,结合晶型结构和晶粒尺寸,复合材料 CTS-N 将会具有良好的光催化性能。

2.3 复合材料 CTS-N 的光催化性能分析

通过亚甲基蓝的光降解实验考察复合材料的光催化性能,复合材料 CTS-N 和 P25 的紫外光光催化降解亚甲基蓝的浓度/时间曲线见图 5。由图可见,在 365 nm 为主的紫外光照射下,复合材料 CTS-N 和 P25 均具有非常好的光催化性能,使亚甲基蓝的降解率在 120 min 内达到 90%。复合材料 CTS-N 的光催化性能较 P25 有明显改善。这是

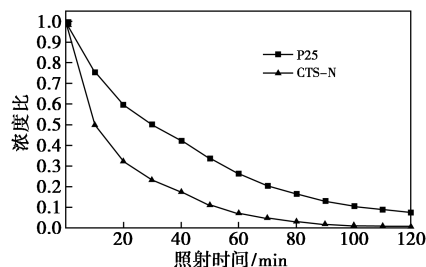


图 5 复合材料 CTS-N 与 P25 的紫外光光催化降解亚甲基蓝的浓度/时间曲线图

因为复合材料 CTS-N 除了具有较小的晶粒尺寸外,还有大量 CNT 存在其表面,CNT 能够传递电子,在光照条件下使材料产生的光电子传递到颗粒表面,促使其与材料中形成的空穴再复合几率降低,有效地分离光生电子/空穴对,从而提高材料的光催化反应量子效率。

在可见光照射下,复合材料 CTS-N 和 P25 的可见光光催化降解亚甲基蓝的浓度/时间曲线见图 6。由图可见,P25 在可见光照射下有微弱的光催化活性,亚甲基蓝在 32h 内降解率为 4.0%,复合材料 CTS-N 具有良好的光催化活性,亚甲基蓝在 32h 内降解率接近 90%。P25 的光催化活性较微弱是因为其光催化活性由少量未滤掉的紫外光引起;复合材料 CTS-N 通过 N 掺杂,使其价带能量增加,导致禁带宽度变窄,从而具有可见光活性和良好的可见光光催化性能。

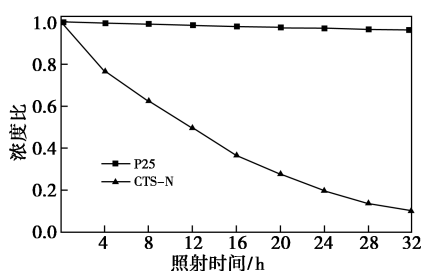


图6 复合材料 CTS-N 与 P25 的可见光光催化降解亚甲基蓝的浓度/时间曲线图

3 结论

采用传统的溶胶-凝胶方法,以钛酸四正丁酯和正硅酸乙酯为复合溶胶前驱体,以二乙醇胺代替乙酰丙酮和氨水控制钛酸异丙酯和正硅酸乙酯的缩聚反应,通过原位生长法制备了 N 掺杂的 CNT/TiO₂/SiO₂ 复合材料(CTS-N)。由于二乙醇胺的双重作用,将使 TiO₂ 和 SiO₂ 的水解、缩聚反应位点很近,从而使两者交联度增大,最终使 CTS-N 具有良好的光催化性能。同时,由二乙醇胺引入的 N 元素掺杂到 TiO₂ 晶格中,由于 N 和 O 的 2p 轨道杂化,使复合材料的禁带宽度收窄,产生可见光活性,从而使其具有良好的可见光光催化性能。

参考文献

[1] Bailón-García E, Elmouwahidi A, Álvarez M A, et al. New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 201: 29-40.

[2] Pitre S P, Yoon T P, Scaiano J C. Titanium dioxide visible light photocatalysis: surface association enables photocatalysis with visible light irradiation[J]. Chemical Communications, 2017, 53(31): 4335-4338.

[3] Garusinghe U M, Raghuwanshi V S, Batchelor W, et al. Water resistant cellulose-titanium dioxide composites for photocatalysis[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 2306-2318.

[4] Chen H, Nanayakkara C E, Grassian V H. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 5919-5948.

[5] Zhu Z, Cai H, Sun D W. Titanium dioxide(TiO₂) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75: 23-35.

[6] Mrowetz M, Balcerski W, Colussi A J, et al. Oxidative power of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts under visible illumination[J]. Physical Chemistry B, 2004, 108(45): 17269-17273.

[7] Ramos-Delgado N A, Hinojosa-Reyes L, Guzman-Mar I L, et al. Synthesis by sol-gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide[J]. Catalysis Today, 2013, 209: 35-40.

[8] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 125: 331-349.

[9] Grujić Brojčin M, Armaković S, Tomić N, et al. Surface modification of sol-gel synthesized TiO₂ nanoparticles induced by La-doping[J]. Materials Characterization, 2014, 88(2): 30-41.

[10] Park S K, Yun T K, Bae J Y. Combined embedding of N/F-doping and CaCO₃ surface modification in the TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells[J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2016, 16(3): 2571-2575.

[11] Hung H C, Lin Y J, Ke Z Y. Interface modification of MoS₂: TiO₂ counter electrode/electrolyte in dyesensitized solar cells by doping with different Co contents[J]. Journal of Materials Science, 2016, 27(5): 5059-5063.

[12] Dehdouh H, Bensaha R, Zergoug M. Structural modification, photoluminescence, and magnetic property enhancement with Er³⁺ doping, of sol-gel TiO₂ thin films[J]. Materials Research Express, 2017, 4(8): 086408.

[13] Yang G D, Jiang Z, Shi H H, et al. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst[J]. Materials Chemistry, 2010, 20(25): 5301-5309.

[14] Yu H F. Photocatalytic abilities of gel-derived P-doped TiO₂[J]. The Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(4): 600-607.

[15] Liu G, Han C, Pelaez M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light activated C-doped TiO₂ nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2012, 23(29): 294003.