

掺 N 纳米 TiO_2 光催化材料的制备 及其光催化性能研究

熊乐艳 张楠 郭赞如 马伟 郑龙珍*

(华东交通大学材料科学与工程学院,南昌 330013)

摘 要 以尿素为氮源,利用钛酸四丁酯水解,通过溶胶-凝胶法和水热法制备了 N- TiO_2 纳米粒子。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、荧光光谱、X 射线光电子能谱等表征手段对所制材料进行了表征。分析结果表明,所制 N- TiO_2 材料粒径约为 20nm,与纯 TiO_2 相比,材料的光电复合能力明显下降。以 4N- TiO_2 -500 为最合适的光催化剂对罗丹明 6G 进行了模拟光降解实验。实验结果表明,制备的材料具有很好的光催化降解能力,在 500W 高压汞灯光照下,经过 120min,罗丹明 6G 的降解率能达到 99.24%。通过对催化剂的耐久性进行研究,发现所制材料经 6 次循环其光降解率仍高达 85.79%。

关键词 N- TiO_2 , 纳米粒子, 光催化降解, 最优降解条件, 罗丹明 6G

Study on preparation and photocatalytic property of N- TiO_2 composite material

Xiong Leyan Zhang Nan Guo Zanru Ma Wei Zheng Longzhen

(School of Material Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013)

Abstract Carbamide was used as the source of N and tetrabutyl titanate as the source of Ti, by the sol-gel method to prepare N- TiO_2 , and it was characterized by scanning electron microscope (SEM), infrared Spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and fluorescence spectra. The results showed that the size of N- TiO_2 was about 20nm. Photoelectric ability of the composite was greatly reduced compared with the pure TiO_2 . 4N- TiO_2 -500 as the most suitable photocatalyst, the photodegradation of Rhodamine 6G was simulated. The experiment indicated that the sample had a great ability of photocatalytic degradation. After irradiated by 500W high pressure mercury lamp, the degradation rate reached to 99.24%. By studying the catalyst durability, it was found that the rate of photocatalytic degradation of prepared material was up to 85.79% after 6 cycles.

Key words N- TiO_2 , nanoparticle, photocatalytic degradation, optimum degradation condition, Rhodamine 6G

近年来,半导体材料的光催化应用性能受到了研究者的关注^[1-2]。在众多的光催化剂中, TiO_2 因价廉易得、无毒害、强氧化性及持续性的光催化能力而被广泛研究与应用。但是 TiO_2 的宽带隙仅为 3.2eV,导致其只能在紫外光下产生光催化效果。紫外光仅占太阳光的 5%,光能利用率低。因此,大部分的研究集中在对 TiO_2 的改性方面,以降低其带隙宽度提升光催化性能。目前,对 TiO_2 的改性研究主要有两种:一种是掺杂金属离子,但金属离子的掺杂常会产生复合中心^[3-4];另一种则是掺杂非金属元素。自 Asahi 等^[5]报道一种在可见光下响应的

N 掺杂 TiO_2 后,其他研究者也发现掺杂其他如 C、S、I 等元素^[6-8]同样可在可见光下产生光催化活性。在掺杂阴离子的研究中,以 N 掺杂最为广泛。

本研究以经典的溶胶-凝胶法制备 TiO_2 ,以尿素作为氮源,通过水热法制备了 N 掺杂比例不同的 N- TiO_2 ,再通过改变煅烧温度,研究 N- TiO_2 晶型对光催化的影响。通过 X 射线衍射、X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和荧光检测等方法对催化剂进行了表征,通过改变催化剂用量、降解物浓度及降解物 pH 研究反应条件对催化剂活性的影响。将反应后的催化剂收集、洗涤、烘

基金项目:国家自然科学基金(21465011,51563009);江西省主要学科学术和技术带头人计划(20133BCB22007)

作者简介:熊乐艳(1971-),女,副教授,主要研究方向为功能材料。

联系人:郑龙珍(1971-),男,教授,主要从事光谱纳米电化学研究。

干来考察催化剂的重复循环利用能力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯, 国药集团化学试剂有限公司; 罗丹明 6G(R6G), 阿拉丁试剂; 乙醇, 西陇化工股份有限公司; 尿素, 西陇化工股份有限公司; 硝酸, 西陇化工股份有限公司。所有试剂均为分析纯。

光化学反应仪(BL-GHX-V 型), 西安比朗生物科技有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F 型), 日本 JEOL 公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型), 德国 Bruker 公司; 马弗炉(SX2-4-10 型), 沈阳市节能电炉厂; 孔径及比表面积分析仪(AUTOSORB-1 型), 美国康塔公司; 磁力加热搅拌器(78-2 型), 金坛市新航仪器厂; 电子天平(PL203 型), 上海恒平科学仪器有限公司; 高速冷冻离心机(TGL-15B 型), 湘仪离心机公司; 超声波清洗器(KQ3200B 型), 福州华志科学仪器有限公司; 恒温干燥箱(DHG-9000 型), 上海光都仪器设备有限公司。

1.2 N 掺杂 TiO₂ 的制备

通过溶胶-凝胶法合成 TiO₂ 干凝胶。将 4mL 钛酸四丁酯加入到 2mL 无水乙醇中, 剧烈搅拌 30min, 再将 0.4mL 浓硝酸、1mL 蒸馏水和 17mL 无水乙醇的混合溶液滴加至上述溶液中, 继续搅拌直至得到透明溶胶, 将透明溶胶在 110℃ 干燥 6h, 得到 TiO₂ 干凝胶。以尿素为氮源, 将尿素与 TiO₂ 干凝胶按照不同比例混合研磨, 然后加入适当蒸馏水, 进行超声分散, 将所得混合液置于 50mL 高压反应釜中, 在 240℃ 反应 10h。反应产物经 110℃ 干燥后在 200, 300, 400, 500, 600, 700℃ 条件下焙烧 4h, 最终得到 x -N-TiO₂- y (x 为 N 与 TiO₂ 的质量比; y 为焙烧温度)。

1.3 催化剂光催化活性性能测试

通过光催化降解模型污染物 R6G 考察样品的光催化活性。具体步骤如下: 分别称量不同比例的光催化剂各 0.03g 于 100mL 石英试管中, 加入 20mL 去离子水, 超声 10min 使光催化剂均匀分散, 取一定量的溶液离心处理, 取其上清液作为紫外检测的参比溶液。往上清液中加入 45mL 的 R6G, 暗处理 30min, 使催化剂颗粒与 R6G 分子达到吸附脱附平衡。取 5mL 上清液离心处理后作为紫外检测 0min 时刻的降解液(即 R6G 的初始浓度 C_0); 打开光化学反应仪, 在 500W 高压汞灯照射下进行光降

解模拟污染物实验, 每 20min 取一次降解液, 离心处理后取其上清液用于紫外检测, 考察催化剂对 R6G 的光催化降解情况。

1.4 色度分析及数据处理

配制质量浓度为 10mg/L 的 R6G 溶液, 逐级稀释为 7, 5, 3, 1, 0.05, 0.01mg/L 系列溶液。分别将上述溶液在紫外-可见光下扫描得到 R6G 紫外-可见光吸收谱图, 如图 1 所示。在最大吸收波长 526nm 处得到的各浓度吸光光度值如表 1 所示。根据标准溶液的浓度和测定的吸光度作图得到 R6G 的标准曲线, 结果如图 2 所示。

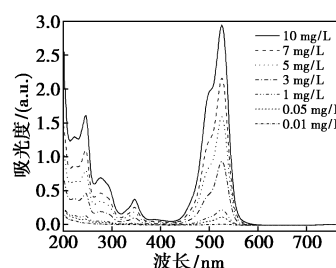


图 1 R6G 的紫外-可见光吸收谱图

表 1 标准溶液与其吸光度值

质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	0.01	0.05	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0
吸光度值	0.0477	0.1139	0.2185	0.9347	1.5928	2.1602	2.9316

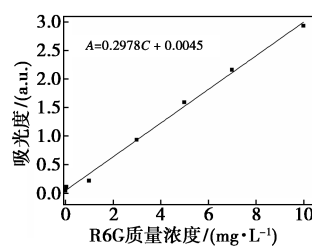


图 2 R6G 标准曲线

采用最小二乘法拟合的标准曲线方程(相关系数 $R^2=0.9953$)如下:

$$A = 0.2948C + 0.0045 \quad (1)$$

式中, A 为吸光度; C 为 R6G 的质量浓度, mg/L。

1.5 光催化机理分析

N 元素进入 TiO₂ 后, 新形成的能级与体相 TiO₂ 形成复合半导体结构, 两者价带电势差可使 TiO₂ 价带的光生空穴向新形成的能级跃迁, 从而有效降低光生电子-空穴复合几率, 进而提高光催化剂的活性。当 N 掺杂量增加时, 新形成的能级向上移动, 禁带宽度减小, 从而使跃迁到导带上的电子容易

与新能级上的空穴复合,即 N 掺杂量过大时,新形成的能级成为电子-空穴的复合中心,从而使催化剂活性降低。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

通过溶胶-凝胶法在 500℃ 焙烧温度下制备了 4N-TiO₂ 纳米材料,使用 SEM 对制备的材料进行了表征,结果如图 3 所示。图 3(b)为图 3(a)的局部放大部分。由图 3 可以看出,所制备的纳米材料粒径约为 20nm。

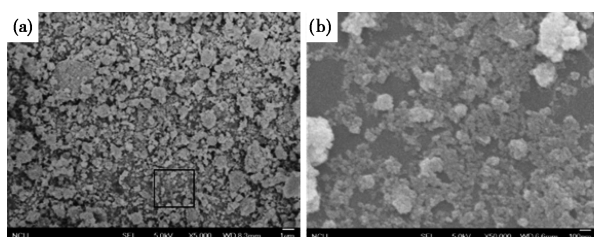


图 3 4N-TiO₂ 纳米材料的 SEM 图

(b 图为 a 图的局部放大部分)

2.2 FT-IR 分析

图 4 为 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的 FT-IR 谱图。从图可以看出:3400cm⁻¹ 处为 H₂O 的—OH 特征吸收峰;1630cm⁻¹ 是 TiO₂ 表面物理吸附的水分子中 H—O—H 键的伸缩振动峰;1000cm⁻¹ 以下的强宽峰为 Ti—O—Ti 的伸缩振动吸收峰^[9];1387cm⁻¹ 附近吸收峰对应于三嗪环的伸缩振动和硝酸根^[10]。

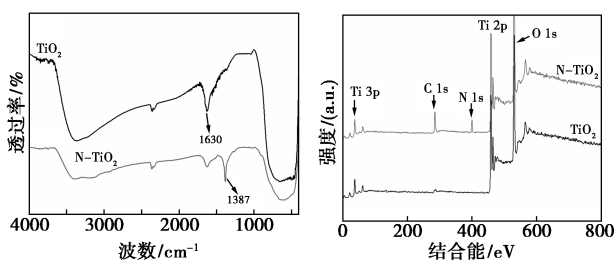


图 4 不同样品的
FT-IR 谱图

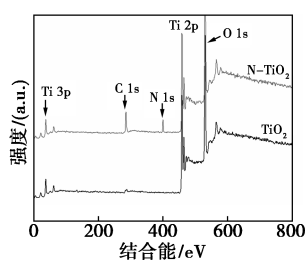


图 5 不同样品的
XPS 谱图

2.3 XPS 分析

图 5 为 TiO₂ 和 N-TiO₂ 的 XPS 谱图。从图可以看出,所制备的 N-TiO₂ 有明显的 N1s 峰。

图 6 为 4N-TiO₂-500 样品的 XPS 谱图及其分峰拟合结果图。从图可以看出,N1s 在 396.8~402.8eV 区间内可分为两个峰,分别代表两类含氮官能团:胺基(—NH₂, 399.7eV)和吡咯式氮(C=N, 400.8eV),含氮官能团由三聚氰胺与氰尿酸特有的三嗪环上的官能团组成。

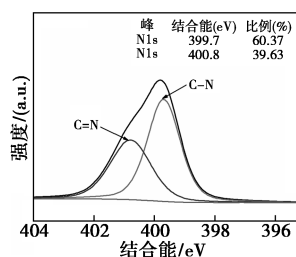


图 6 4N-TiO₂-500 的
N1s 400eV 峰谱图

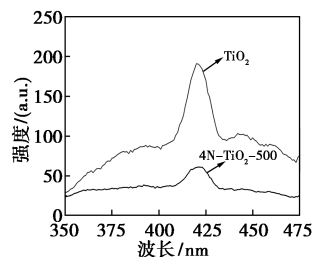


图 7 不同光催化剂
样品的荧光光谱检测谱图

2.4 荧光检测分析

图 7 为 TiO₂ 和 4N-TiO₂-500 的荧光检测光谱图。分子荧光光谱分析是检测半导体固相材料光学性质的有效方法之一,能够反映光生电子和空穴对的分离与复合情况^[11]。一般认为分子荧光光谱信号越强,光生电子-空穴对的复合率越高^[12-13]。TiO₂ 与 4N-TiO₂-500 样品的分子荧光光谱的形状基本相似,但在强度上存在差别,表明 N 的掺杂没有引起新的发光现象,只是影响分子荧光光谱的强度。TiO₂ 的荧光强度高,表明其电子-空穴对的复合率最高;N-TiO₂ 的荧光强度较低,表明复合率较低,光量子化效率较高,光催化活性较强。

2.5 XRD 分析

图 8 是不同煅烧温度下 4N-TiO₂ 的 XRD 谱图。从图可知,4N-TiO₂ 衍射峰的衍射角(2θ)分别为 25.3°,37.8°,48.1°,54.3°,55.1°,分别对应 TiO₂ 锐钛矿相(101)、(004)、(200)、(105)、(211)晶面的衍射峰。2θ 为 27.4°,36.1°,41.2°,56.7°的弱峰对应金红石相(110)、(101)、(111)、(220)晶面的衍射峰。

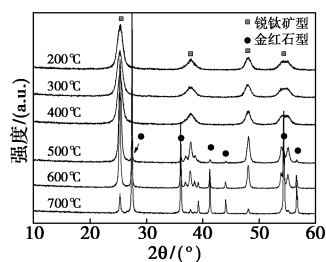


图 8 4N-TiO₂ 在不同煅烧温度下的 XRD 谱图

随着温度的上升,4N-TiO₂ 中锐钛矿型 TiO₂ 向金红石型转换。由图 8 还可以看出:200℃,300℃,400℃时都是锐钛矿型衍射峰;500℃时出现了金红石型衍射峰;600,700℃时,锐钛矿型特征衍射峰明显减弱,金红石型衍射峰逐渐增强。表明掺杂 N 后,能有效地阻止 TiO₂ 锐钛矿型晶型向金红石型晶型转变。

2.6 光催化影响条件分析

以 N-TiO₂ 作为光催化剂,考察其对 R6G 的光降解性能。通过实验可知,R6G 的特征吸收峰位置在 526nm 处,通过观察加入催化剂前后该位置吸收峰强度的变化,可判断催化剂的催化效果。光催化降解率用式(2)表示:

$$D = (C_0 - C)/C_0 \quad (2)$$

式中, D 为光催化降解率,%; C_0 为 R6G 的初始质量浓度,mg/L; C 为光照一定时间后 R6G 的质量浓度,mg/L。

将 N-TiO₂ 加入 R6G 溶液中,R6G 降解浓度与光照时间的关系如图 9 所示。

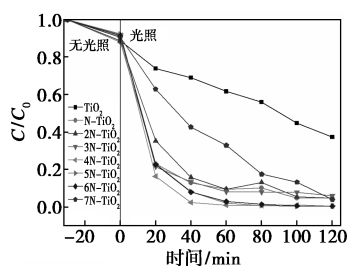


图 9 掺杂不同比例 N 的 TiO₂ 光催化性能

从图 9 可以看出:光照 120min 后,纯 TiO₂ 降解率为 60%,而掺杂 N 元素的 TiO₂ 复合材料的光催化降解率均在 95% 以上;随着掺 N 比例的增加,催化剂的光催化性能也不断增强,但 N 掺杂比例高于 4:1 时,N-TiO₂ 催化剂的催化效果开始减弱。随着 N 含量的增加,TiO₂ 含量不断减少,使得催化剂的活性减弱,但其性能仍高于纯 TiO₂。通过对比可知,4N-TiO₂ 的光催化降解效果最佳。

将 4N-TiO₂ 分别在 200,300,400,500,600 和 700℃ 条件下煅烧,得到的催化剂分别标为 4N-TiO₂-200,4N-TiO₂-300,4N-TiO₂-400,4N-TiO₂-500,4N-TiO₂-600 和 4N-TiO₂-700,考察煅烧温度对催化剂光催化性能的影响(见图 10)。从图 10 可以看出,随着煅烧温度的升高,催化剂的光催化性能先增强,当煅烧温度超过 500℃ 时,催化剂性能却呈下降趋势。这是因为随着煅烧温度的升高,催化剂中锐钛矿型晶型逐渐向金红石型转化,混晶条件下催化剂降解效率最高。但由于过高的温度,使得催化剂晶型大量向金红石型转化,锐钛矿型含量逐渐减少,导致催化剂催化效率下降。通过比较可知,煅烧温度为 500℃ 时,所得催化剂催化性能最佳。故选用 4N-TiO₂-500 催化剂作为后续实验样品。

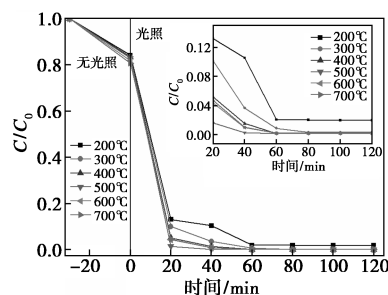


图 10 煅烧温度对催化剂光催化降解的影响

2.7 反应条件对催化剂光催化降解性能的影响

2.7.1 R6G 质量浓度

选取质量浓度为 1,3,5,7,10mg/L 的 R6G 溶液各 45mL,催化剂用量为 0.03g,考察 R6G 质量浓度对催化剂光催化降解性能的影响(见图 11)。经过 120min 光照后,R6G 降解率分别为 99.06%,99.35%,99.41%,95.76% 和 90.12%。随着 R6G 溶液质量浓度的增大,其降解率先增加再降低。由于催化剂用量有限,加之初始浓度过高的 R6G 被吸附在催化剂表面,导致光活性位点减少,激发产生的光生电子数减少,因此催化剂光催化能力下降^[14]。

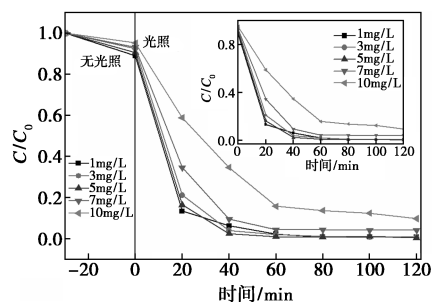


图 11 不同质量浓度 R6G 对催化剂光催化降解的影响

2.7.2 催化剂质量浓度

保持 R6G 质量浓度为 5mg/L 不变,分别选取质量浓度为 0.33,0.67 和 1.00g/L 的催化剂,考察催化剂质量浓度对光催化降解的影响(见图 12)。经过 120min 光照后,不同质量浓度催化剂的降解率分别为 97.65%,98.42% 和 98.11%。随着催化

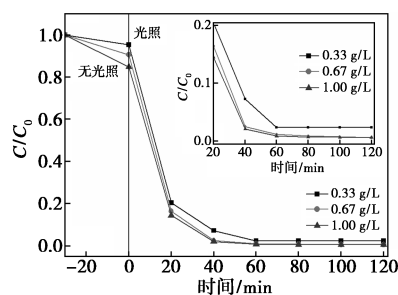


图 12 催化剂质量浓度对光催化降解的影响

剂质量浓度的增加,R6G 的降解率未见明显提升。原因是一定范围内,催化剂质量浓度的增加,使得被光激发产生的光生电子与空穴增加,产生的 $\cdot\text{O}_2^-$ 与 $\cdot\text{OH}$ 量增加,降解效率得到提升。但随着催化剂质量浓度的继续增加,由于被降解物含量一定,因而降解效果未见提升。

2.7.3 pH 对光催化反应的影响

实验中使用 0.1mol/L NaOH 和 0.1mol/L HCl 调节 pH,选取 2、4、6、7、8、10 和 12 作为 R6G 初始溶液的 pH。在其他条件不变的情况下,考察 pH 对光催化剂降解性能的影响(见图 13)。中性条件下,在入射光源的照射下,4N-TiO₂ 中的光生电子和光生空穴被激发到不同位点,因光生电子具有还原性,与催化剂表面的分子态氧形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 自由基;留在表面的光生空穴与表面的 H₂O 氧化形成 $\cdot\text{OH}$,这些 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 能够氧化 R6G 生成小分子的 H₂O 和 CO₂,达到降解的目的。酸性条件下,催化剂表面的光生空穴与 H₂O 作用得到 $\cdot\text{OH}$ 与 H⁺,使得光生电子快速迁移至催化剂表面与表面的分子态氧反应。但由于酸性条件下,加速电子与空穴分离,所以也具有很好的光降解效果。碱性条件下,由于催化剂表面带负电,使得光生电子的脱出功增加,不利于电子到达表面,同时会捕捉空穴,不利于分解反应的进行。

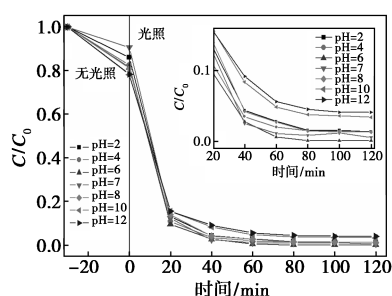


图 13 pH 对催化剂光催化降解的影响

2.8 催化剂循环使用研究

将质量浓度为 0.67g/L 的磁性催化剂,初始质量浓度为 5mg/L 的 R6G 在 500W 高压汞灯照射下

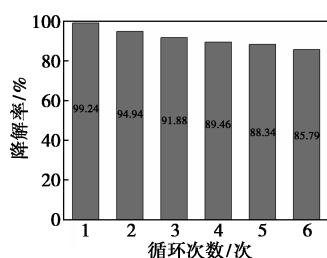


图 14 催化剂循环次数与降解率的关系曲线

反应 2h。每次反应结束后,将催化剂收集、洗涤、烘干,循环 6 次得到催化剂耐久性的研究数据(见图 14)。回收使用的磁性催化剂降解率均小于首次,但降解率都超过 85.79%。实验表明,制备的 4N-TiO₂-500 光催化剂具有很高的光催化降解活性以及耐久性,能够多次重复使用。

3 结论

(1)通过溶胶-凝胶法制备了 N-TiO₂ 纳米粒子。利用 XRD、SEM、XPS 等表征手段对所制复合材料的晶型、形貌以及 N 掺入的类型进行了分析,制备的 N-TiO₂ 催化剂粒径在 20nm 左右,随着煅烧的温度升高,纳米粒子的晶型发生了转变,由锐钛矿型转化成与金红石型的混晶。

(2)在 500W 高压汞灯照射下,对模拟有机染料化合物 R6G 的光催化降解性能进行了研究。研究表明,4N-TiO₂ 具有很强的光催化效果,能够高效降解 R6G 分子。在掺杂比为 4:1、煅烧温度 500℃ 条件下,催化剂光催化降解 R6G 活性最高,光照 120min 后降解率可达 98.42%。

(3)在催化剂质量浓度为 0.67g/L、R6G 质量浓度为 5mg/L、pH=6 的条件下,催化剂降解效率最高,R6G 降解率可达 99.24%。

参考文献

- [1] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. Nature, 1991, 353(6346): 737-740.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Elemental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [3] Serpone N, Lawless D, Disdier J, et al. Spectroscopic, photoconductivity, and photocatalytic studies of TiO₂ colloids: naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺, and V⁵⁺ cations[J]. Langmuir, 1994, 10(3): 643-652.
- [4] S K, Raftery D. Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(14): 2815-2819.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269.
- [6] Hiroshi I, Yuka W, Kazuhito H. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst[J]. Chemistry Letters, 2003, 32(8): 772-773.
- [7] Umebayashi T, Yamaki T, Tanaka S, et al. Visible-light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂ [J]. Chemistry Letters, 2003, 32(4): 330-331.

(下转第 105 页)