

氮、铅改性二氧化钛光催化活性的研究

Research for Photo-catalysis Activity of TiO₂ Modified with Nitrogen and Plumbum

王振华¹, 主沉浮¹, 董厚欢¹, 蔡元兴²

(1 山东大学 化学与化工学院, 济南 250100; 2 山东建筑大学 材料学院, 济南 250101)

WANG Zhen-hua¹, ZHU Chen-fu¹, DONG Hou-huan¹, CAI Yuan-xing²

(1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2 College of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

摘要: 以 TiO₂ 为基体, 用 N 修饰 Pb 掺杂的 TiO₂ 进行改性, 提高其光催化活性, 0.5% (质量分数) Pb-N 改性的 TiO₂, 可将 20 mg/L 的甲基橙水溶液在 35 min 内完全降解。用扫描电镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱及紫外可见光谱进行了样品表征, 并讨论了催化活性提高的机理: 可能是改性样品中的 Pb 和 N 元素起到了协同作用, 降低了 TiO₂ 的带隙能, 提高了对可见光的吸收能力。

关键词: 二氧化钛; 改性; 光催化活性

中图分类号: TB321; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)05-0066-05

Abstract: The Pb doped titanium dioxides were modified with nitrogen to enhance its photo-catalysis activity of TiO₂. The experimental results showed that TiO₂ modified with N-0.5% Pb (mass fraction) could degrade aqueous methyl orange (20mg/L) within 35min. Meanwhile, particles' appearances were characterized by XPS, XRD, SEM and UV-VIS, and discussed the mechanism for the enhancement of photo-catalysis activity: titanium dioxides modified with N-Pb had a synergistic effect that could decrease the energy of band gap and increase the visible absorption capacity of samples.

Key words: titanium dioxide; modification; photo-catalysis activity

TiO₂ 具有独特的光物理化学性能, 能将有机污染物彻底降解为二氧化碳, 成为非常有前途的一种污染治理方法。TiO₂ 因具有带隙能适中, 光催化效率性较高, 无毒, 反应条件温和, 可减少二次污染等特点而日益受到人们的关注, 各国学者相继进行了大量的研究。但是, 由于锐钛型 TiO₂ 的带隙能 ($E_g = 3.2\text{eV}$) 较宽, 需要能量较高的紫外光 ($\lambda < 360\text{nm}$) 才能使价带中电子受激跃迁而表现出催化活性。自然界中, 紫外光辐射含量较低, 仅占太阳光的 6.5% 左右, 因此对太阳光的利用率较低, 从根本上限制了该技术的实际应用^[1-3]。

研究者采取多种方法进行改性以得到能被可见光激发的高效 TiO₂ 光催化剂。例如, Wolfgang^[4] 等研究了负载 Ag 对 TiO₂ 光催化氢化丙烯醛的影响; Choi^[5] 等人发现 Fe, Mo, Ru, Os, Re, V 以及 Rh 等掺杂可提高 TiO₂ 对水溶液中 CHCl₃ 的光降解能力; 杨睿婷^[6] 等人研究 Pb 掺杂 TiO₂ 时发现 Pb 掺杂使 TiO₂ 粒径变小, 光催化活性有一定提高。但 Pb 掺杂对改变 TiO₂ 吸收边红移的效果有限; R. Asahi^[1] 等人首先发现 N

元素改性的纳米 TiO₂ 薄膜的吸收带边红移至可见光范围。缺点是, 氮化过程要在 600℃ 以上的 NH₃ 气氛下进行, 高温烧结使得氮化过程样品的比表面积只有纯品的 25%。改性可以比较有效地提高 TiO₂ 的光催化性能, 如 Hideki Kato^[7] 等人研究了铈、铬掺杂的 TiO₂, 发现其对可见光的吸收有较大的增加。关于 Pb 和 N 改性 TiO₂ 光催化剂的研究较少报道。

本工作研究了非金属 N 和金属元素 Pb 改性的 TiO₂ 光催化剂。Pb 掺杂有助于纳米 TiO₂ 在煅烧及高温氮化过程中保持较高的比表面。N-Pb 改性的协同作用可以提高 TiO₂ 对可见光的吸收。实验证明, 两种元素改性的纳米 TiO₂ 在可见光的激发下, 对甲基橙的降解效率比未改性及一种元素改性的 TiO₂ 明显提高。

1 实验

1.1 实验原料

钛酸四丁酯 [Ti(OBu)₄], 无水乙醇 (C₂H₅OH),

浓硝酸(HNO_3), 硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 均为分析纯, 本实验中所用的水均为二次蒸馏水。

1.2 样品的制备

1.2.1 未掺杂及 Pb 掺杂的 TiO_2 的制备

采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)制备未掺杂及 Pb 掺杂的 TiO_2 。制备过程如下: 将钛酸四丁酯溶于无水乙醇中, 制得溶液 A, 体积比为 1: 3; 将无水乙醇与水混合, 并加入浓硝酸作为钛酸四丁酯水解抑制剂, 体积比 1: 1: 0.2, 调节 pH 值至 2.0, 制得溶液 B; 在强烈搅拌下, 将溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中, A、B 体积比为 3: 1, 继续搅拌 2h, 室温下自然陈化 6h 后减压干燥得 TiO_2 干凝胶; 将干凝胶放于过量正丁醇中, 强烈搅拌, 直至形成均匀、稳定悬浊液。将此悬浊液进行共沸蒸馏, 温度升至正丁醇的沸点, 继续回流 0.5h, 完成整个蒸馏过程。将所得混合物真空干燥后放入马弗炉中, 于 500°C 条件下煅烧 2h 得到锐钛型纳米 TiO_2 。

Pb 掺杂纳米 TiO_2 的制备是在制备溶液 B 时, 将水换成同体积不同浓度(质量浓度)的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 其他步骤与制备纯 TiO_2 相同。

1.2.2 纳米 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 的制备

将未掺杂及掺杂 Pb 的纳米 TiO_2 放入自制的石英管式炉中, 于 NH_3 (体积比为 67%)/ Ar 气氛中分别升温至 $500, 550^\circ\text{C}$ 以及 600°C 。升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 并保持炉温 2h, 然后切断电源在 NH_3/Ar 气氛下, 降至室温, 得到 N 以及 N 和 Pb 改性的 TiO_2 样品。为表述方便, 分别以 $\text{TiP}(x)$, $\text{TiN}(y)$ 和 $\text{TiP}(x)\text{N}(y)$ 代替 Pb 掺杂, N 掺杂和 Pb, N 改性的纳米 TiO_2 , 其中 x 代表 Pb 的原子浓度, y 代表氮化温度。

1.3 样品的表征

纳米 TiO_2 样品的 XRD 测试采用 Dmax-RC 型 X 射线粉末衍射仪, 利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154\text{nm}$), 电压为 40kV , 电流为 50mA ; 采用 JSM-6700F 场扫描电子显微镜来观察晶粒的尺寸及形貌; 采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 双光束紫外可见光光度计测定紫外-可见光谱; XPS 图谱通过美国 PHI 公司 PHI 5300 X 射线光电子能谱来测试, 测试条件为: $\text{AlK}\alpha$, 电压为 12.5kV , 电流为 20mA 。

1.4 样品的光催化活性测试

以光催化降解甲基橙为模型反应, 研究样品的光催化性能。光催化反应在耐热玻璃皿中进行。将 0.10g 样品分散于 100mL 浓度为 $20\text{mg}/\text{L}$ 的甲基橙水溶液中, 用硝酸调节 pH 值至 5.0。在避光条件下, 将含有样品催化剂的甲基橙水溶液超声震荡 10min, 使悬浊液稳定并达到吸附平衡。400W 高压汞灯作为紫外-可见激发光源, 使用滤光片, 选择 $350\sim 450\text{nm}$

范围内的入射光, 光源距离液面 20cm , 垂直入射, 反应在磁力搅拌下进行。每隔一定的反应时间, 取少量悬浊液, 离心分离并用 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜除去催化剂, 使用紫外-可见光谱仪在 460nm 处测量甲基橙的吸收强度。

2 结果与讨论

2.1 改性 TiO_2 的表征

2.1.1 样品的 XRD

图 1 显示了样品的 XRD 图谱, 结果表明未改性、 0.1% Pb 掺杂和 N-Pb 改性 TiO_2 中锐钛和金红石结构共存, 根据最高衍射峰的强度, 使用公式: 锐钛矿型含量($\%$) = $100 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$ (I_A : 锐钛矿型 TiO_2 最强衍射线(面指数 101)的强度; I_R : 金红石型 TiO_2 最强衍射线(面指数 110))^[8], 估算锐钛矿结构的质量分数为 $86\%, 63\%, 54\%$ 以及 21% , 近年来研究发现, 锐钛矿结构和金红石结构以适当比例共存体系光催化效果更佳^[9]。改性试样的 XRD 图谱并未显示掺杂离子的特征衍射峰, 主要原因是 N, Pb 元素在 TiO_2 中浓度较低。利用 Debye-Scherrer 公式: $D_c = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ (λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角)^[10], 估算改性与未改性试样的平均晶粒尺寸分别为 $19, 10, 13, 15\text{nm}$ 。

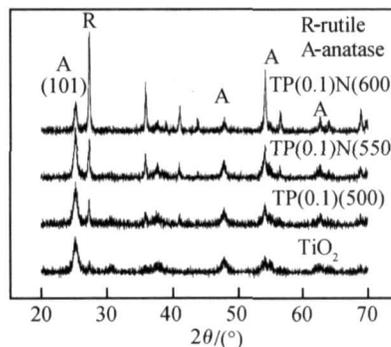


图 1 改性及未改性二氧化钛的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD spectra of TiO_2 powder

2.1.2 样品的 SEM 形貌

图 2 显示了改性与未改性 TiO_2 试样的 SEM 照片。未改性 TiO_2 粒子的粒径在 $15\sim 27\text{nm}$ 之间(见图 2a), 0.1% Pb 掺杂试样的粒径在 $13\sim 19\text{nm}$ 之间(见图 2b), 550°C 氮化, 粒径长大为 $15\sim 20\text{nm}$ (见图 2c), 而 600°C 下 2h 粒径长大为 $17\sim 23\text{nm}$ (见图 2d), 较 XRD 结果偏大。结合 XRD, 可以看出, 一方面, Pb 掺杂抑制了二氧化钛晶粒的长大; 另一方面, 随煅烧温度的增加, 晶粒逐渐长大。

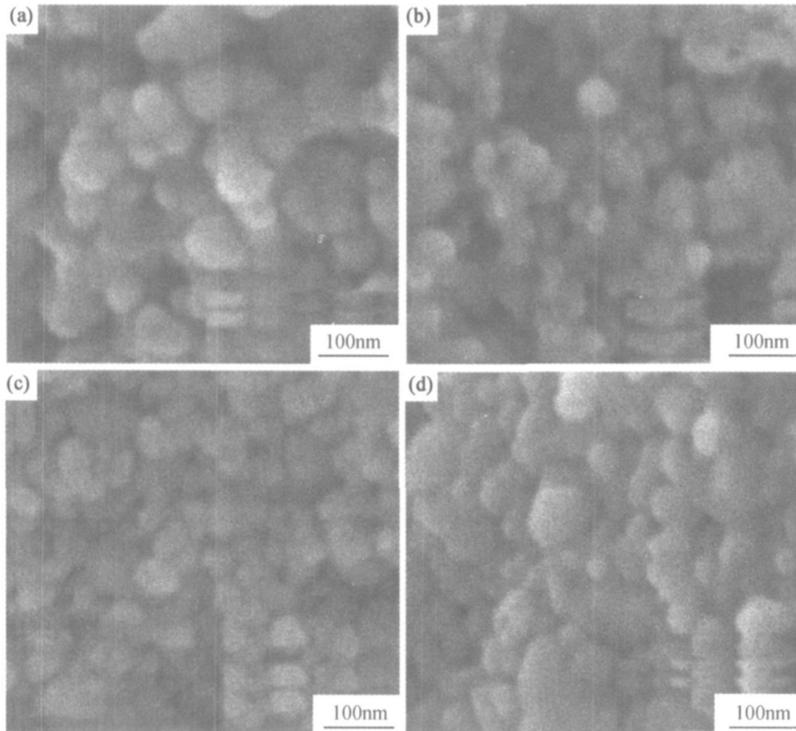


图 2 样品的 SEM 照片

(a) TiO_2 ; (b) TP(0.1); (c) TP(0.1)N(550); (d) TP(0.1)N(600)Fig. 2 SEM micrographs of modified TiO_2 (a) TiO_2 ; (b) TP(0.1); (c) TP(0.1)N(550); (d) TP(0.1)N(600)

2.1.3 样品的 XPS

图 3 是未改性及 N 改性 TiO_2 的 XPS 图谱, 由图谱可以看出, N 改性的 TiO_2 在 395~400 eV 范围出现一个较弱谱峰, 可以认为是 $\text{N}1s$ 的谱峰位置^[11], 而未改性 TiO_2 在相应位置没有观察到谱峰, 由此推断 N 改性 TiO_2 样品中含氮化物, 而 N 的含量可由通往石英管式炉中氨气流量控制。

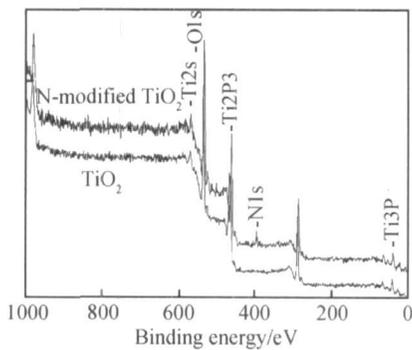


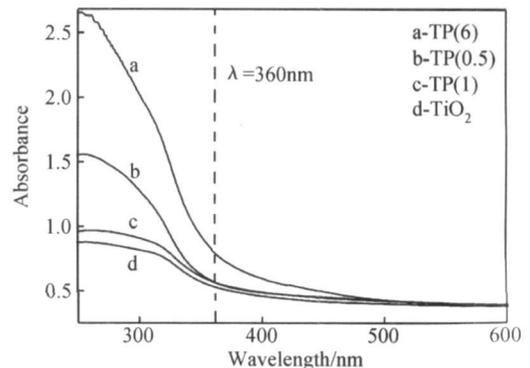
图 3 样品的 XPS 图谱(煅烧温度为 550℃)

Fig. 3 XPS spectra of TiO_2 and N-doped TiO_2 (calcined at 550℃)

2.2 样品的紫外可见吸收光谱

由图 4 可见, 各改性样品在紫外区吸收强度均较未改性样品有所增加, 这可能是 Pb 掺杂导致样品粒

径减小、比表面增加, 纳米粒子所具有的普遍量子尺寸效应起作用的结果; Pb 掺杂样品与纯 TiO_2 相比其吸收边有不同程度的红移。Pb 离子掺杂量低于 1% 时, 紫外-可见吸收光谱中样品的吸收边红移现象较小, 只有掺杂量较大时, 样品的吸收边才发生明显红移, 原因可能是: 一方面, 过量的 Pb 聚集在样品表面没有进入 TiO_2 晶格中, 以 PbO 形式存在, 阻碍了粒子的团聚使粒径减小, 此时量子尺寸效应起作用的结果; 另一方面, Pb 离子掺入到 TiO_2 的晶格中形成了新相 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, 引入了杂质能级, 使 TiO_2 的禁带宽度变小, 从而使 Pb 掺杂 TiO_2 纳米粒子对可见光也有一定的光

图 4 Pb 掺杂 TiO_2 紫外可见吸收光谱Fig. 4 UV-visible absorbance spectra of Pb doped TiO_2

响应,但从实际催化效果看,当掺 Pb 量太高时,有 Pb_2O_3 和 $PbTiO_3$ 生成,使 TiO_2 的相对含量减少,从而使其光催化活性降低^[12]。

图 5a 显示了纯 TiO_2 以及 Pb 离子含量为 0.1%、N 改性不同煅烧温度的 N-Pb 改性纳米 TiO_2 的紫外-可见吸收光谱。可见,在 Pb 的相同掺杂浓度下, N-Pb 改性 TiO_2 对紫外-可见光的吸收强度均较纯 TiO_2 及单独掺杂 Pb 的 TiO_2 有不同程度的增加,而且氮化温度为 550℃ 时样品的吸收强度最大。Asahi^[11] 等人在研究中指出,少量 N 原子进入 TiO_2 晶格中,将会在价带上方产生新的杂质能级,使得纳米 TiO_2 的带隙能变窄,有利于对可见光的吸收。光吸收强度随氮化温度的升高而增加,直到氮化温度为 600℃ 时开始下降,这是由于随 N 原子浓度的增加, TiO_2 的晶格结构发生改变所致。

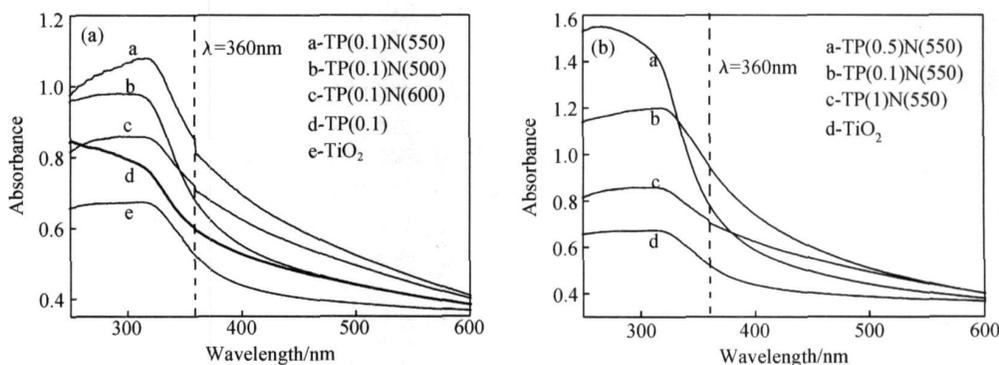


图 5 Pb-N 改性的紫外可见吸收光谱 (a) 不同氮化温度; (b) 不同 Pb 浓度

Fig. 5 UV-visible absorbance spectra of Pb, N co-doped TiO_2 with different calcined temperature (a) and different Pb concentration (b)

由图 5 还可以发现, Pb 含量达到 1% 时, N-Pb 改性样品对可见光的吸收反而减弱, 可以认为: Pb 离子掺杂主要作为电子捕获阱, 而 N 主要作为空穴捕获阱, 两种捕获阱在晶体中浓度增大, 捕获阱之间距离减小, 增加了电子空穴对复合机率而使样品对可见光的吸收减弱。

2.3 样品的光催化活性

样品 TiO_2 , TP(0.1), TN(600), TP(0.1)N(550) 分别对甲基橙的降解效率如图 6 所示。由图 6 可以看出, 单纯 Pb 或 N 改性 (TP(0.1), TN(600)) 都能提高 TiO_2 对甲基橙的降解效率, 但相同条件下, N 和 Pb 改性样品对甲基橙的降解效率比未改性样品提高了三倍。样品 TP(0.1)N(550) 可以在 45min 之内将甲基橙降解, 而同样条件下, TP(0.1) 降解甲基橙需要 65min, TN(600) 需要 55min。可以认为, 这是因为 N 掺杂使 TiO_2 的带隙能变窄, 增强了其对可见光的吸收

图 5b 显示了纯 TiO_2 以及 Pb 离子含量分别为 0.1%, 0.5%, 1% 的 Pb-N 改性纳米 TiO_2 的紫外-可见吸收光谱。改性 TiO_2 的吸收光谱相对于纯 TiO_2 来说, 一方面在紫外区吸收强度均增加, 且随掺杂量增大而增加, 这可能是因为 Pb 离子的加入抑制了粒子的团聚, 降低了纳米 TiO_2 的粒径, 使掺杂纳米 TiO_2 具有较高的比表面积, 而加大了样品在紫外区的吸光能力。另一方面, N-Pb 改性的 TiO_2 吸收边均较纯 TiO_2 有明显红移。400 nm 处 TP(0.5)N(550) 的吸光度约是未掺杂 TiO_2 的两倍、TP(6) 的 1.2 倍。可能的原因: 一是少量 N 原子进入 TiO_2 的晶格中, 使得 TiO_2 的带隙能变窄^[11]; 二是由于 Pb 离子掺入到 TiO_2 中生成了新相 $Pb_xTi_{1-x}O_2$, 引入了杂质能级, 或是形成 PbO_2 和 TiO_2 的固熔体, 使其禁带宽度变窄^[13], 使样品的光谱响应范围向可见光区移动。

效率。同时, N-Pb 改性起到了协同作用, Pb 掺杂后杂质能级主要位于导带下方, 而 N 的杂质能级位于价带上方, 改性形成的杂质能级较单独掺杂 N 或 Pb 的能级更低, 使改性样品对可见光的吸收更强, 增强了其在

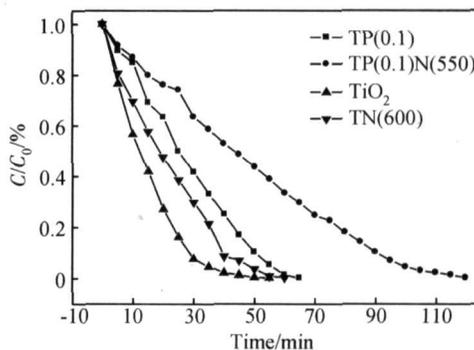


图 6 改性 TiO_2 对水中甲基橙的降解率

Fig. 6 Decomposition rates of methyl orange in the water solution catalyzed with modified TiO_2

可见光下降解甲基橙的能力。

由图 7 可知, 样品 TP(0.5)N(550) 可以在 35min 之内将甲基橙完全降解, 而 TP(0.1)N(550), TP(1)N(550), TP(6)N(550) 分别需要 45, 50, 65min 才能将甲基橙完全降解, 在一系列 N-Pb 改性纳米 TiO₂ 中, Pb 掺杂量有一个最佳值, 就本实验来看, Pb 掺杂量在 0.5% 时最佳。可以认为: 掺杂量过小, 掺杂形成的电子-空穴捕获中心不足, 不能使电子-空穴对有效分离, 降解效率不高; 同样, 掺杂过高, Pb 掺杂形成的捕获中心距离太近, 又使电子-空穴容易复合, 也可造成催化效率不高的情况发生^[13]。

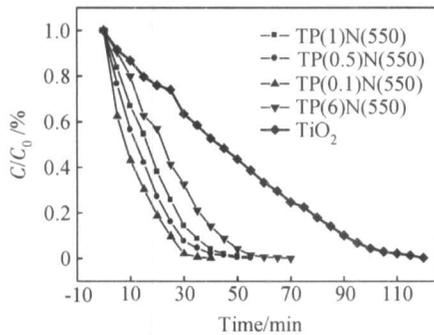


图 7 不同浓度 N-Pb 改性纳米 TiO₂ 对水中甲基橙的降解率

Fig. 7 Decomposition rates of methyl orange in the water solution by N-Pb modified TiO₂

3 结论

(1) Pb 掺杂降低了纳米 TiO₂ 的粒径, 增大了样品的比表面积, 同时, Pb 离子进入晶格或形成固溶体, 使其对紫外光及可见光的吸收增加。

(2) N 改性降低了纳米 TiO₂ 的带隙能, 增强了其对可见光 (350 < λ < 450nm) 的利用。

(3) N-Pb 改性起到了协同作用, 改性形成的杂质能级较单独掺杂 N 或 Pb 的能级更低, 使改性样品对可见光的吸收更强, N 和 Pb 改性的 TiO₂ 在可见光下表现出较高的催化活性, 0.5% Pb 掺杂的 TiO₂ 于 NH₃(67%) / Ar 气氛中煅烧 2h 后, 可将 20mg/L 的甲基橙水溶液在 35min 内完全降解。

参考文献

[1] ASAHIR, MORIKAWAT, OHWAKIT, et al. Visible-light

photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5528): 269- 271.

- [2] IRIE H, WANATABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders [J]. J Phys Chem B, 2003, 107(23): 5483- 5486.
- [3] SAILA KARVINEN, RALF-JOHAN LAM MINMAKI. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase [J]. Solid State Sciences, 2003, 5(8): 1159- 1166.
- [4] WOLFGANG G, ANGELIKA B, HERBET H, et al. Structural properties of Ag/TiO₂ catalysts for acrolein hydrogenation [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(18): 5709- 5717.
- [5] CHOI W, TERMIN A and HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, 98(51): 13669- 13679.
- [6] 杨睿婷, 李文军, 王明文, 等. 掺铅 TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能 [J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(4): 462- 464.
- [7] HIDEKI KATO, AKIHIKO KUDO. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts co-doped with antimony and chromium [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(19): 5029- 5034.
- [8] 方佑龄, 赵文宽, 张国华, 等. 用浸涂法制备漂浮负载型 TiO₂ 薄膜光催化降解辛烷 [J]. 环境化学, 1997, 16(5): 413- 417.
- [9] 袁志好, 孙永昌, 王玉红, 等. 铁酸锌掺杂对二氧化钛结构相变及光催化性能的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(10): 1875- 1878.
- [10] ZHANG Qing-hong, GAO Lian, GUO Jing-kun, et al. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis [J]. Appl Catal B, 2000, 26(3): 207- 215.
- [11] SAHA N C, TOMPKINS H G. Titanium nitride oxidation chemistry: an X-ray photoelectron spectroscopy study [J]. J Apply Phys, 1992, 72(7): 3072- 3079.
- [12] 孙晓君, 井立强, 蔡伟民, 等. 掺 Pb 的 TiO₂ 纳米功能材料的制备及其光催化性能 [J]. 压电与声光, 2002, 24(3): 232- 235.
- [13] KRISHNA K M, SHARON M, MISHRA M K, et al. Theoretical investigation of optimal mixing ratio for PbO₂ and TiO₂ to produce a low-band-gap non-corrosive photo-electrode [J]. Chem Phys, 1992, 163(3): 401- 412.

收稿日期: 2007-10-25; 修订日期: 2008-03-28

作者简介: 王振华(1975—), 男, 硕士生, 主要从事光催化材料研究, 联系地址: 山东大学化学与化工学院(250100)。E-mail: wzh312@mail.sdu.edu.cn