

N 掺杂纳米 TiO₂ 在 4-氯苯酚中的可见光催化活性及动力学研究

Catalytic Activity and Kinetic Equation of Nitrogen-doped TiO₂ Nanoparticle for 4-Chlorophenol Under Visible Light

郑旭煦, 於 煌, 殷钟意, 方明建, 侯苛山, 李小红
(重庆工商大学 环境与生物工程学院, 重庆 400067)

ZHENG Xu-xu, YU Huang, YIN Zhong-yi, FANG Ming-jian, HOU Ke-shan, LI Xiao-hong
(College of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

摘要: 以 NH₄Cl 为氮源, 采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂纳米 TiO₂, 以 4-氯苯酚和 TOC 降解率为指标, 考察灼烧温度、搅拌速度、溶液 pH 值等因素对 N 掺杂 TiO₂ 可见光活性及动力学方程的影响。结果表明, N 掺杂 TiO₂ 对 4-氯苯酚具有良好的降解作用, 在灼烧温度 400℃、快速搅拌、pH 值为 4.6 下, 4-氯苯酚降解率最大, 在可见光辐射 6h 时达到 87%。降解反应符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程。
关键词: N 掺杂 TiO₂; 可见光; 4-氯苯酚; 动力学方程
中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0039-04

Abstract: N-doped TiO₂ nanoparticle was prepared through a sol-gel procedure using NH₄Cl as the nitrogen source. The photocatalytic degradation yield of 4-chlorophenol and the removed yield of total organic carbon (TOC) were measured. The main influence factors including the calcination temperature, stirring speed, and pH value of 4-chlorophenol were investigated for the catalytic activity and kinetic equation of N-doped TiO₂ under visible light ($\lambda > 400\text{nm}$). The results showed that the N-doped TiO₂ had obvious catalytic activity under visible light, when the calcination temperature was 400℃, stirring speed was quick and pH value of 4-chlorophenol was 4.6, the degradation yield of 4-chlorophenol was the maximum. As the irradiation time was 6 h, the degradation yield of was 87%. The kinetic equation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol was corresponded to Langmuir-Hinshelwood equation.
Key words: nitrogen-doped TiO₂; visible light; 4-chlorophenol; kinetic equation

TiO₂ 是宽带半导体, 只有在紫外光下才具有催化活性, 而紫外光只占到达地球表面太阳光的 3% ~ 4%, 在太阳光谱中占绝大多数的可见光部分未得到有效利用^[1], 从而阻碍了 TiO₂ 的实际应用。为了延伸 TiO₂ 的响应波长, 众多研究者都在研究其改性方法, 其中非金属元素 N 的掺杂已成为近年来的研究热点^[1-3]。在 TiO₂ 光催化降解有机物的动力学研究方面, 国内外研究者也作了大量工作。Vinodgopal 等^[4]发现偶氮染料在 TiO₂ 光催化氧化反应过程中符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程, Liu 等^[5]发现 N 掺杂 TiO₂ 在紫外光和太阳光下降解染料酸性橙 7 (AO7)、刚果红 (MX-5B) 和反应黑 5 (RB5) 的反应也为一级反应, 反应速率可用 Langmuir-Hinshelwood

描述。这些研究大都局限于染料, 对 N 掺杂纳米 TiO₂ 在可见光($\lambda > 400\text{nm}$)下降解一般有机化合物的动力学还鲜有人研究。本工作以 NH₄Cl 为氮源, 采用溶胶-凝胶法制备 N 掺杂纳米 TiO₂, 探讨其在 4-氯苯酚中的可见光催化活性, 并利用这些可见光降解数据建立动力学方程。

1 实验

1.1 催化剂的制备

取钛酸丁酯(国药集团化学试剂有限公司) 5mL 溶解于 95mL 无水乙醇(重庆西南化学试剂有限公司), 用 HNO₃ 调节其到一定 pH 值, 缓慢逐滴加入

1mol/L 氯化铵 5mL, 并维持反应体系的 pH 值。陈化 1 d, 将生成的凝胶于 70℃ 下真空干燥, 碾磨后在一定温度下灼烧 2 h, 即得 N 掺杂纳米 TiO₂ (记为 NT) 催化剂粉末^[6]。

1.2 可见光催化活性评价

取 0.1g 催化剂粉末, 加入 12mg/L 的 4 氯苯酚 100mL, 置入暗处吸附 30 min (使其吸附平衡), 放置于套有冷凝管的 500W 氙灯下, 并在反应容器上盖有 400nm 滤光片 (陕西宏山光电科技有限责任公司), 光照 6h, 每隔 1h 取样, 以 0.2μm 滤膜过滤, 滤液以分光光度计 (751GD, 上海分析仪器厂) 在 224nm 测定吸光度值, 并用 TOC (岛津 TOG-V CPH) 仪测定 TOC, 计算降解率。

2 结果与讨论

2.1 N 掺杂纳米 TiO₂ 的可见光催化活性

采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO₂ 和 N 掺杂纳米 TiO₂, 在 400℃ 下灼烧 (分别记为 T400, NT400, 下同), 对比二者在可见光下降解 4 氯苯酚 (6 h) 的效果, 见图 1。

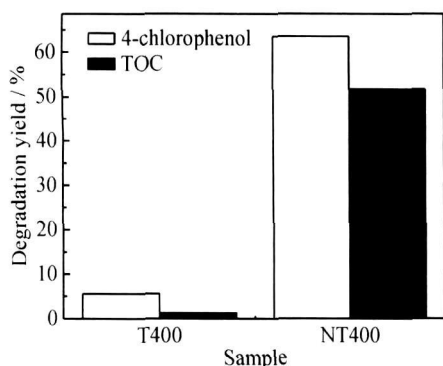


图 1 纳米 TiO₂ 和 N 掺杂纳米 TiO₂ 的可见光催化活性对比

Fig 1 Comparison of catalytic activity with TiO₂ and N-doped TiO₂ under visible light

由图 1 可知, 未掺杂的纳米 TiO₂ 对 4 氯苯酚几乎没有可见光催化活性, 其微弱的降解作用可能是由于 TiO₂ 的吸附所致。与之相比, 400℃ 下灼烧的 N 掺杂纳米 TiO₂ 具有明显的可见光催化活性, 光照 6h 后, 4 氯苯酚的降解率达 63.5%, TOC 的降解率达 51.7%, 与文献报道结果相当^[2]。因 TOC 的降解率低于 4 氯苯酚的降解率, 提示 4 氯苯酚可能尚未完全矿化。实验结果表明, N 掺杂减小了 TiO₂ 的带隙, 扩展了光响应波长范围, 使 TiO₂ 能够响应可见光, 具有可见光催化活性。

2.2 影响因素分析

为提高 N 掺杂纳米 TiO₂ 对 4 氯苯酚的可见光催

化活性, 实验研究了灼烧温度、搅拌速度、溶液 pH 值等因素的影响, 以此确定光催化反应的适宜条件。

2.2.1 灼烧温度

考察了不同灼烧温度 (300, 400, 500, 600, 700℃ 和 800℃) 下制备的 N 掺杂纳米 TiO₂, 在 4 氯苯酚中光照不同时间的可见光催化降解效果, 见图 2, 其中 C₀ 为 4 氯苯酚初始浓度, C 为 4 氯苯酚 t 时刻的浓度。

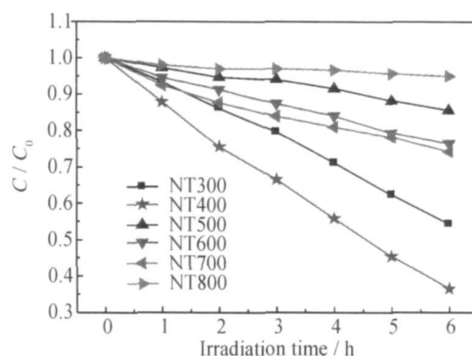


图 2 灼烧温度对 N 掺杂 TiO₂ 的可见光催化活性的影响

Fig 2 Influence of calcination temperature on catalytic activity of N-doped TiO₂ under visible light

由图 2 可见, N 掺杂 TiO₂ 可见光催化活性随可见光辐射时间的增加而增大, 不同灼烧温度下制备的 N 掺杂 TiO₂ 的可见光催化活性差别较大。400℃ 时的可见光催化活性最大, 300℃ 时的次之, 这是因为不同灼烧温度下制备的 N 掺杂 TiO₂ 晶型不同, 300℃ 时的基本上为无定型, 400℃ 时的全部为锐钛矿晶型, 500~700℃ 的为锐钛矿与金红石的混合晶型^[6]。所以 400℃ 时的 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化活性最大。

图 3 对比了不同灼烧温度制备的 N 掺杂 TiO₂ 对 4 氯苯酚和 TOC 降解率的影响 (光照 6h)。由图 3 可以看出, 灼烧温度对 TOC 的影响与对 4 氯苯酚的影响情况大致相同, 400℃ 下制备的 N 掺杂 TiO₂ 对 4 氯苯酚和 TOC 的降解率均达到最大。

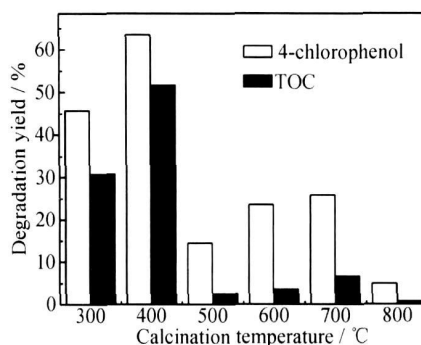


图 3 灼烧温度对 4 氯苯酚和 TOC 降解率的影响

Fig 3 Influence of calcination temperature on degradation yield of 4 chlorophenol and TOC

图 4 为不同灼烧温度制备的 N 掺杂 TiO₂ 在 400nm 处的吸光度值与 4-氯苯酚降解率的对比。

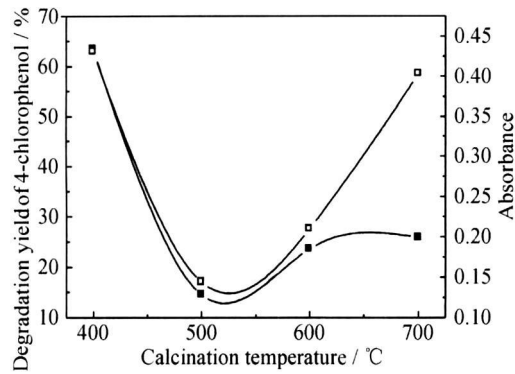


图 4 N 掺杂 TiO₂ 在 400nm 处的吸光度(□)与 4-氯苯酚降解率(■)的比较

Fig 4 Comparison of absorbance of N doped TiO₂ at 400nm and degradation yield of 4-chlorophenol

由图 4 可知, N 掺杂 TiO₂ 的可见光吸收强弱顺序为: NT400> NT700> NT600> NT500, 而可见光下 4-氯苯酚的降解率也为: NT400> NT700> NT600> NT500, 表明 N 掺杂 TiO₂ 的可见光活性高低与其对可见光的吸收强弱基本一致。与可见光吸收强度相比, 灼烧温度 700℃ 时下制备的 N 掺杂 TiO₂, 对 4-氯苯酚的降解率并没有可见光吸收那么大, 可能是由于随着灼烧温度的升高, N 掺杂 TiO₂ 粉末开始团聚, 造成晶粒大小随之变大^[6], 比表面积减小, 从而影响其可见光降解 4-氯苯酚的活性。因此, N 掺杂 TiO₂ 对可见光的吸收强度是影响其可见光活性的重要因素, 而催化剂的晶相组成、晶粒大小等物理特性也不可忽略。

2.2.2 搅拌速度

图 5 为搅拌速度对 N 掺杂 TiO₂ 可见光降解 4-氯苯酚的影响。

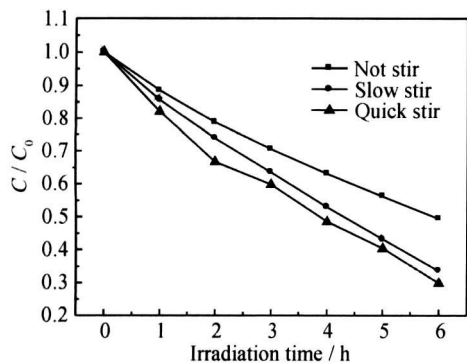


图 5 搅拌速度对 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化活性的影响
Fig 5 Influence of stirring speed on catalytic activity of N-doped TiO₂ under visible light

由图 5 可知, 搅拌速度对 N 掺杂 TiO₂ 的可见光催化活性的影响较为明显。在可见光辐射 6h 下, 不搅拌时, N 掺杂 TiO₂ 对 4-氯苯酚的降解率仅为 50% 左右; 当快速搅拌后, N 掺杂 TiO₂ 对 4-氯苯酚的降解率明显提高, 达到 70%。这是由于该反应为一个多相反应, 搅拌有利于多相反应中固液的接触与分散, 从而提高了光催化活性。

2.2.3 溶液 pH 值

图 6 为快速搅拌下, 溶液 pH 值对 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化降解 4-氯苯酚的影响。考虑到 NO₃⁻ 在 4-氯苯酚的最大吸收波长 224nm 处也有吸收, 所以实验采用盐酸调节溶液的 pH 值。

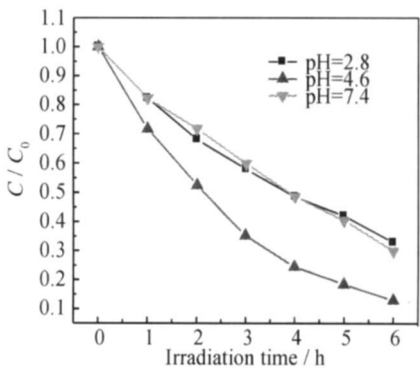


图 6 溶液 pH 值对 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化活性的影响
Fig 6 Influence of pH value on catalytic activity of N-doped TiO₂ under visible light

从图 6 可以看出, 选择适当的 pH 值, 对提高 N 掺杂 TiO₂ 可见光降解 4-氯苯酚较为重要。pH 值从 2.6 变化到 4.6 再变化到 7.4, 4-氯苯酚的降解率呈现从小到大再到小的变化趋势, 当 pH 值为 4.6 时, 光照 6h 后, 4-氯苯酚的降解率达到 87%。其原因可能是由于 pH 值影响了 N 掺杂 TiO₂ 表面的电位, 而 4-氯苯酚为弱酸性物质, 在弱酸性条件下可能更有利于其吸附^[3]。

因此, 在 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化降解 4-氯苯酚的反应中, 外界因素对光催化效率具有很重要的影响。在实际应用中, 应选择合适的外界条件, 以提高 N 掺杂 TiO₂ 的可见光催化降解效率。

3 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化动力学研究

将不同灼烧温度、搅拌速度、溶液 pH 对 N 掺杂 TiO₂ 可见光催化活性影响的实验数据——即图 2、图 5 和图 6 的纵坐标 (C₀/C) 取对数, 用 ln(C₀/C) 对时间 t 作图, 得到一系列直线, 将这些直线按 Langmuir-Hinshelwood 模型拟合, 得到相应的动力学方程, 见表 1。

表 1 不同因素水平下 N 掺杂 TiO₂ 可见光降解 4 氯苯酚的动力学方程

Table 1 Kinetic equation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with different factors and levels

Factor	Level	Kinetic equation	Correlativity / R
Calcination temperature	300℃	$\ln(C_0/C) = 0.1012t - 0.0362$	0.99064
	400℃	$\ln(C_0/C) = 0.16597t - 0.04109$	0.99438
	500℃	$\ln(C_0/C) = 0.02502t - 0.00148$	0.98933
	600℃	$\ln(C_0/C) = 0.04435t + 0.00364$	0.99854
	700℃	$\ln(C_0/C) = 0.04701t + 0.02229$	0.99143
Stirring speed	Not stir	$\ln(C_0/C) = 0.11586t + 0.00246$	0.99982
	Slow stir	$\ln(C_0/C) = 0.17749t - 0.03622$	0.99507
	Quick stir	$\ln(C_0/C) = 0.19127t - 0.01002$	0.99448
pH value of 4-chlorophenol	2.8	$\ln(C_0/C) = 0.17895t + 0.01037$	0.99855
	4.6	$\ln(C_0/C) = 0.34318t - 0.00609$	0.99945
	7.4	$\ln(C_0/C) = 0.19385t - 0.02809$	0.99474

由表 1 可知, $\ln(C_0/C)$ 与光照时间 t 呈良好的线性关系, 其线性相关系数均大于 0.99。因此, 我们认为不同灼烧温度制备的 N 掺杂 TiO₂, 在不同搅拌速度和不同 pH 值下的可见光催化降解 4 氯苯酚的反应, 符合一级动力学规律, 并且表观反应速率大小与图 2、图 5 和图 6 得到的光催化反应快慢结果一致。

4 结论

- (1) 与未掺杂 TiO₂ 相比, 采用溶胶-凝胶法制备的 N 掺杂纳米 TiO₂ 具有明显的可见光催化活性。
- (2) 灼烧温度、搅拌速度和 pH 值等因素对 N 掺杂 TiO₂ 可见光降解 4 氯苯酚的影响较大, 当灼烧温度为 400℃、快速搅拌、溶液 pH 为 4.6 时, N 掺杂 TiO₂ 在 4 氯苯酚中的可见光催化活性最高, 光照 6 h 时 4 氯苯酚的降解率达到 87%。
- (3) N 掺杂大大提高了 TiO₂ 对可见光的吸收, N 掺杂 TiO₂ 的可见光活性与其对可见光的吸收强度紧密相关, 且催化剂的晶相组成、晶粒大小等的影响也不可忽略。
- (4) N 掺杂 TiO₂ 可见光降解 4 氯苯酚符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程。

参考文献

[1] GOLE J L, STOUT J D, BURDA C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(4): 1230- 1240.

[2] SAKTHIVEL S, KISCH H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide [J]. Chemphyschem, 2003, 4(5): 487- 490.

[3] MOON J, YUN C Y, CHUNG K W, et al. Photocatalytic activa-

tion of TiO₂ under visible light using acid red 44[J]. Catalysis Today, 2003, 87(1- 4): 77- 86.

[4] VINODGOPAL K, BEDJA I, KAMAT P V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and Its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye[J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(8): 2180- 2187.

[5] LIU Y, CHEN X, LI J, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts [J]. Chemosphere, 2005, 61(1): 11- 18.

[6] YU H, ZHENG X X, YIN Z Y, et al. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle and its catalytic activity under visible light[J]. Chemical Engineering of Chinese, 2007, 5(6): 802- 807.

基金项目: 重庆市自然科学基金项目资助(CSTC, 2007BB7208)
收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-15
作者简介: 郑旭熙(1964—), 女, 教授, 博士, 从事光催化技术及其应用研究, 联系地址: 重庆工商大学环境与生物工程学院(400067)。E-mail: xuxuzheng@ctbu.edu.cn

- (上接第 38 页)
- [14] 詹雪艳, 宋丹丹, 曾胜年, 等. TiO₂ 光催化氧化去除有机污染物的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(4): 387- 390, 466.
- [15] 王雪莲, 王林格, 黄勇. 木质素磺酸盐在 UV/H₂O₂ 下的降解[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(3): 98- 102.

基金项目: 乐山市科技局重点项目(06GZD042)
收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-15
作者简介: 李晓燕(1960—), 女, 教授, 研究方向为纳米半导体的制备及其应用, 联系地址: 乐山师范学院化学与生命科学系(614000)。E-mail: ddli0833@163.com