

氮掺杂 TiO_2 纳米粉体的制备及其可见光催化性能

Preparation and Visible Light Photocatalytic Activity
of Nitrogen-doped Nano- TiO_2 Powders

赵宏生, 郭子斌, 李自强, 张凯红

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

ZHAO Hong sheng, GUO Zi bin, LI Zi qiang, ZHANG Kai hong

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua

University, Beijing 100084, China)

摘要: 以钛酸四丁酯和尿素为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 凝胶前驱体, 干燥后在不同温度下进行热处理得到氮掺杂 TiO_2 纳米粉体; 以 XRD, XPS, UV-Vis DRS 等方法对氮掺杂 TiO_2 纳米粉体的晶相、成分和光学性能进行了分析。结果表明, 氮元素在 TiO_2 晶格中主要以间隙掺杂形式存在, 随着热处理温度升高和时间延长, TiO_2 粉体中氮的掺杂量逐渐减少。与纯 TiO_2 纳米粉体相比, 氮掺杂样品的吸收边均发生明显红移, 最大吸收边达到 700nm。亚甲基蓝在可见光下的降解实验表明, 氮掺杂产物具有良好的可见光催化活性。

关键词: TiO_2 ; 氮掺杂; 溶胶-凝胶法; 可见光催化

中图分类号: O626.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)03-0016-04

Abstract: N-doped nano- TiO_2 (anatase) powders were prepared by calcining titania gel precursor at different temperatures. The gel precursor was obtained by improved sol-gel method using tetrabutyl titanate and urea as source. The samples were characterized and analyzed by XRD, XPS and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The results show that nitrogen element is successfully introduced to titania crystal lattice, and the nitrogen content decreases with the increase in calcination temperature and time. UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS) results indicate that all samples have a red shift, and the absorption band of the sample calcined at 400 °C for an hour shifted up to 700nm. The photodegradation of methylene blue shows that N-doped nano- TiO_2 powders have high visible light photocatalytic properties.

Key words: TiO_2 ; nitrogen doped; sol-gel method; visible light photocatalytic

以其无毒、催化活性高、光化学性质稳定以及抗氧化能力强等优点成为最常用的半导体光催化剂之一。然而 TiO_2 是宽禁带半导体 ($E_g = 3.2\text{eV}$), 只能利用波长小于 380nm 的紫外光, 而紫外光波段的能量只占太阳光的 4% 左右, 绝大部分可见光的能量 (45% 左右) 未得到充分利用。因此, 窄化 TiO_2 禁带宽度, 扩展其光响应范围, 对于 TiO_2 实现实用化具有重要的意义。

2001 年 Asahi 等^[1] 制备出具有可见光响应的氮掺杂 TiO_2 , 并在局域密度近似 (LDA) 的框架内, 采用全电势线性缀加平面波法 (FLAPW) 对 C, N, F, S 等原子代替晶格氧替位掺杂 TiO_2 的能带结构进行计算, 认为 N 替位掺杂可使其 $\text{Ti}2p$ 轨道和 $\text{O}2p$ 轨道杂化从而实现 TiO_2 禁带宽度窄化。此后, N 掺杂成为

TiO_2 掺杂改性的一个热点研究领域, 人们对于实现 N 掺杂的制备方法和掺杂改性机理进行了广泛的研究。N 掺杂 TiO_2 主要包括薄膜和粉体两种形态, 薄膜的制备一般采用溅射法^[1-5]、脉冲激光沉积法 (PLD)^[6,7]、气相沉积法^[8] 等, 掺杂氮源一般为氮气或者氨气, 存在制备复杂、光催化效率不高的问题。N 掺杂 TiO_2 粉体的制备方法相对较多, 有机械化学法^[9,10]、溶胶凝胶法^[11]、水解法^[12,13]、气相渗入法^[1,14] 等, 一般以氨水、铵盐和有机胺类作为氮源。本工作以尿素作为氮源, 采用溶胶-凝胶法制备出高氮含量、高分散 TiO_2 前驱体凝胶, 干燥后在不同的温度下热处理一定时间, 得到高氮掺杂含量的纳米 TiO_2 粉体, 吸收边红移最大达 700nm, 氙灯照射下对亚甲基蓝的降

解实验表明具有良好的可见光催化性能。

1 实验

1.1 氮掺杂 TiO₂ 粉体的制备

将一定量的钛酸四丁酯(TBOT, CP)和无水乙醇混合,按照 N/Ti 摩尔比为 2:1 加入尿素,在搅拌下加热使尿素溶解,然后在 60℃水浴中保持 2h,为 A 溶液;量取少量的无水乙醇,加入适量的去离子水和浓盐酸,为 B 溶液。在搅拌下将 B 溶液缓慢加入 A 溶液中,得到 TiO₂ 前驱体凝胶。凝胶在 100℃下干燥,研磨,得到淡黄色前驱体粉体。前驱体粉体在马弗炉中分别在 300, 400, 500, 600, 700℃保温 1h, 得到一系列颜色从灰褐色到淡黄色逐渐变淡的粉体样品,标记为 N300~N700。同时分别制得 500℃下保温 2h 和 3h 样品。

1.2 氮掺杂 TiO₂ 粉体的表征

用 PHI5300 型 X 射线光电能谱仪分析样品中 Ti, N, O 各元素的价态,激发源为 Al K α 射线,功率约 300W,分析时的基础真空为 6.7×10^{-7} Pa,电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.6eV)校正。用 UV-1901 型紫外可见分光光度计在 250~800nm 范围内,以标准 BaSO₄ 为参比,用积分球漫反射的方式测定粉体的漫反射谱。采用 D/MAX-III D 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,工作条件为:Cu K α 射线($\lambda=0.15418\text{nm}$),Ni 滤波片,扫描角度为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 氮掺杂 TiO₂ 粉体的光催化性能分析

光催化反应在普通烧杯中进行。称取 1.5g 氮掺杂 TiO₂ 粉体,加入 150mL、浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝水溶液中,放在黑暗中磁力搅拌 1h,使催化剂与溶液充分混合。采用 30W 氙灯作为光源,通过在烧杯表面加装紫外光滤光片滤去波长在 400nm 以下的紫外光,磁力搅拌,并用针头向溶液输送氧气。降解过程中定时抽取悬浊液,经过转速为 3000r/min 的离心机分离出清液,然后采用 1901 分光光度计在 656nm 处测定水溶液的吸光度,以外标法计算亚甲基蓝溶液的脱色率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示了不同温度下退火 1h 制备的 N/TiO₂ 粉体的晶体结构, N300~N700 分别表示退火温度为 300~700℃。可以发现, N300 为无定型结构, N400

和 N500 晶体结构为锐钛矿型, N600 为锐钛矿型和金红石型的混合晶型, N700 主要是金红石型。晶粒大小根据 Scherrer 公式 $D = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta}$ 计算得到,其中 λ 为衍射线波长(nm), B 为衍射峰半高宽(rad), θ 为布拉格角, D 为晶体在这一方向的厚度(nm)。400~700℃各温度下煅烧样品的晶粒尺寸依次为: 13, 15, 21, 34nm, 说明随着煅烧温度的增加,样品的粒径在依次增大。600℃下晶粒尺寸急剧增大,是由于 TiO₂ 两种晶型(锐钛矿型和金红石型)的相转变温度在 600℃左右^[15],在这温度区间, TiO₂ 出现晶型转变和晶粒团聚。

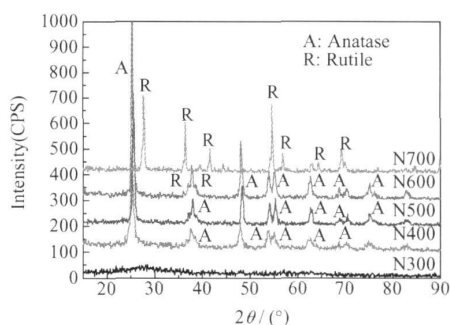


图 1 不同煅烧温度下样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

图 2 为 N/TiO₂ 样品在 500℃下煅烧 1~3h 的 XRD 谱图, N1, N2, N3 分别表示煅烧时间为 1~3h。结果显示,随着煅烧时间的延长,样品的晶体结构没有发生明显的变化,都呈锐钛矿型,说明煅烧时间对于样品晶型影响不大。煅烧时间延长,衍射峰变得尖锐,说明杂质和无定形部分减少,结晶度增加。煅烧时间为 1~3h 的 N/TiO₂ 样品,其晶粒尺寸依次为 14, 30, 34nm,晶粒尺寸随时间的延长而增大。N1 晶粒尺寸较小,原因是煅烧温度较低,时间过短,结晶度低,杂质和无定形部分较多。延长煅烧时间,结晶度增大,晶体完善度增大, N2 晶粒尺寸剧增。

2.2 UV-Vis DRS 漫反射光谱分析

图 3 和图 4 给出了 N/TiO₂ 样品的紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱图。从图 3 看出,与纯 TiO₂ 相比较,各煅烧温度下制备的 N/TiO₂ 样品在紫外区吸光性能相近,但在可见光区吸光性能明显较好,说明 N 掺杂后拓宽了 TiO₂ 的光吸收范围。随着煅烧温度从 300℃增加到 600℃,样品对可见光的吸收性能逐渐降低,300℃下煅烧制得的样品对可见光的吸收最好,这与氮掺杂量有关,随着煅烧温度的升高,吸附在煅烧前

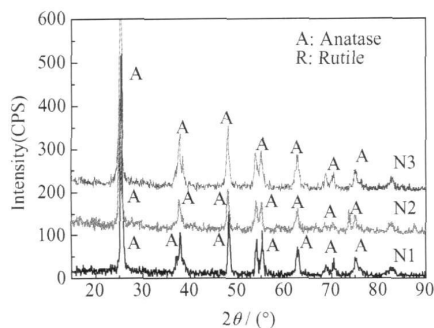


图2 不同煅烧时间样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples
calcined for different time

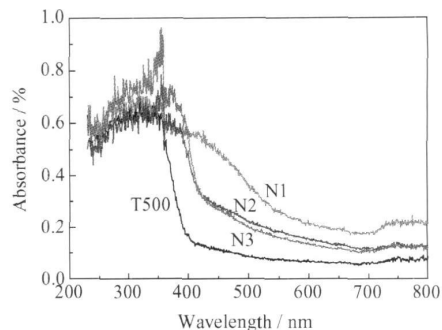
图4 不同煅烧时间 N/TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of N/TiO₂
calcined for different time

驱体表面的氮源分解加快,从而造成了大量氮源很快脱附而未能进行掺杂反应,煅烧温度越高,样品含氮量越低,颜色越浅。300℃和400℃煅烧的样品,最大吸收边达到了700nm,随着温度升高,最大吸收边逐渐减小,500℃和600℃煅烧的样品,其吸收边分别为560nm和530nm;然而样品的可见光吸收边界转折却随煅烧温度的增加而逐渐清晰,这是N/TiO₂样品晶型的逐渐成熟所致。从图4看出,在同一煅烧温度(500℃)下,随着煅烧时间的延长,N/TiO₂样品的可见光吸收能力减弱,最大吸收边减小,吸收边转折逐渐清晰,说明延长煅烧时间与增加煅烧温度具有同等作用,都使N/TiO₂样品晶粒成长成熟,含氮量减少,杂质减少。

峰。O1s和C1s的结合能分别为531eV和284eV。计算表明,N/TiO₂样品中N含量为4.69%(原子分数)。

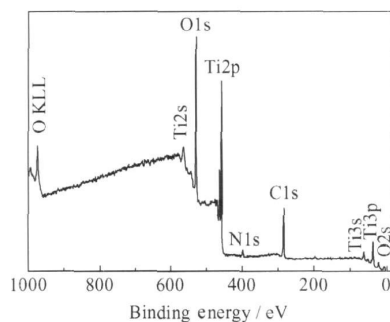


图5 500℃煅烧1h样品的XPS谱图

Fig. 5 XPS spectra of sample calcined at 500℃ for 1h

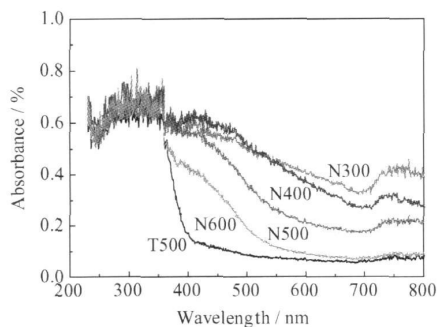
图3 不同煅烧温度 N/TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectra of N/TiO₂
calcined at different temperatures

2.3 XPS 分析

图5是500℃下煅烧1h样品(N500)的XPS全谱扫描图,结果表明,在200~600eV以内依次出现了C1s峰、N1s峰、Ti2p峰以及O1s峰,其中C为表面污染吸附和溶胶凝胶工艺中使用的有机前驱物在热处理过程中的未完全燃烧物。结合能在458eV的是Ti2p

图6为N1s的区间细扫描谱图。结果表明,在结合能400.28、398.91、397.50eV等处出现了较强的N1s的特征峰。397.50eV结合能处的峰,归结于原子β-N,即TiN的形成,与纯TiN中N1s的结合能396.90eV^[16]相比较,由此可知样品中并无单纯的TiN存在,而可能是N取代TiO₂中少量O后形成N-Ti-O结构,O原子的存在使N原子的电子云密度下降,低于正常TiN的N1s的结合能的值。结合能为398.91eV处的N1s峰,一般归结于间隙态N的形成。在间隙N模型中,N原子与一个或多个O原子相连^[17],电子云密度较低,因而结合能比取代态N1s要高。结合能为400.28eV一般归结为样品表面化学吸附的γ-N₂^[1]。由图6可知,N掺杂TiO₂粉体中,间隙态N掺杂为主要形式,取代N原子和吸附N原子都较少。

2.4 光催化性能评价

根据亚甲基蓝浓度吸光度标准曲线,由取样溶液的吸光度计算出了降解过程中亚甲基蓝浓度,然后计算降解率,见下式:

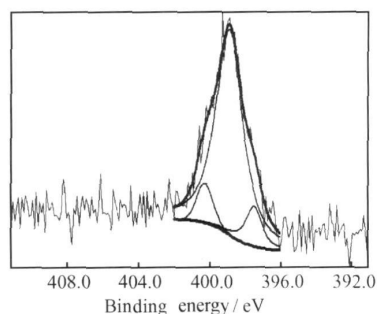


图 6 500℃煅烧 1h 样品的 N 1s XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of N 1s for sample calcined at 500℃ for an hour

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 为降解前亚甲基蓝溶液的吸光度, C_t 为光降解 t 时间后亚甲基蓝溶液的吸光度。

不同样品的可见光催化活性比较见图 7, 结果表明, N/TiO₂ 在可见光区域表现出明显的光响应与催化性能, 500℃下煅烧 2h 的样品光催化性能最强, 其降解一半亚甲基蓝的时间约为 110min。400℃下煅烧 1h 的样品光催化性能最弱, 结合 XRD 和 UV-Vis DRS 谱图分析, N/TiO₂ 在 400℃煅烧, 结晶不完整, 其优良的可见光吸收性能是由于 N 元素的表面吸附所致, 因而可见光响应和催化性能较差。升高温度与延长时间, 都可以使 N/TiO₂ 晶型完整, 然而在较低温度下热处理, N 含量可以维持在较高水平, 同时晶粒尺寸较小, 比表面积较大, 从而与 600℃煅烧 1h 样品比较, 500℃煅烧 2h 样品光催化性能更好。

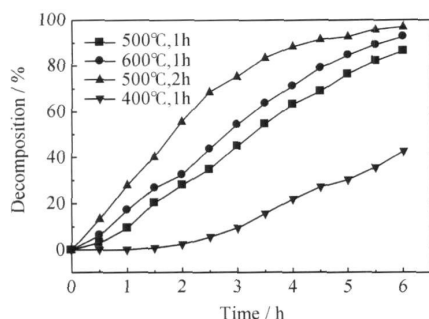


图 7 不同样品的可见光催化活性比较

Fig. 7 Photocatalytic activities of samples calcined with different condition under visible light

3 结论

(1) 以尿素为原料, 通过溶胶-凝胶法制备了淡黄色含氮 TiO₂ 前驱体粉体, 在不同条件下热处理可得到不同氮含量和不同掺杂形式的 N/TiO₂ 催化剂, 其

在 500℃下保温 1h 得到的样品含氮量为 4.69%, 主要为间隙掺杂。

(2) N/TiO₂ 催化剂具有良好的可见光吸收性能, 在 300℃和 400℃下热处理得到的样品最大吸收边达到 700nm, 温度升高和时间延长, 最大吸收边减小, 但边界清晰度增大。

(3) 在 500℃下热处理 2h 的样品晶型完整, 含氮量也较高, 可见光催化性能最好, 其降解一半亚甲基蓝的时间为 110min。

参考文献

- [1] ASAHIR, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxide [J]. Science, 2001, 293(13): 269–271.
- [2] YANG T S, YANG M C, SHIU C B, et al. Effect of N₂ ion flux on the photocatalysis of nitrogen doped titanium oxide films by electron beam evaporation [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3729–3736.
- [3] LINDGREN T. Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering [J]. Phys Chem B, 2003, 107(24): 5709–5716.
- [4] MING Z, ZHUANG D M, ZHANG G, et al. A study on the preparation of TiO_{2-x}N_x films by reactive deposition and their absorption properties in visible region [A]. Fifth pacific rim international conference on advanced materials and processing PRICM-5 [C]. Uetikon Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications, 2005.
- [5] IRIE H, WASHIZUKA S, YOSHINO N, et al. Visible light induced hydrophilicity on nitrogen substituted titanium dioxide films [J]. Chem Commun, 2003, 7(11): 1298–1299.
- [6] SUDA Y, KAWASAKI H, UEDA T, et al. Preparation of nitrogen doped titanium oxide thin film using a PLD method as parameters of target material and nitrogen concentration ratio in nitrogen/oxygen gas mixture [J]. Thin Solid Films, 2005, 475(1): 337–341.
- [7] XU P, MI L, WANG P N. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(2): 433–439.
- [8] CHEN X, BURDA C. Photoelectric spectroscopic investigation of nitrogen doped titania nanoparticles [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(40): 15446–15449.
- [9] YIN S, HIROSHI Y, ZHANG Q W, et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen doped titania and its visible light induced NO_x destruction ability [J]. Solid State Ionics, 2004, 172(1–4): 205–209.
- [10] YIN S, HIROSHI Y, MASAKAZU K, et al. Synthesis of visible light reactive TiO_xN_y photocatalyst by mechanochemical doping [J]. Solid State Sciences, 2005, 7: 1479–1485.
- [11] LIU Y, CHEN X, LI J, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen doped TiO₂ nanocatalysts [J]. Chemosphere, 2005, 61(12): 11–18.

(下转第 90 页)

树脂中的羟基减少,使复合体系的亲水性降低,从而导致四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面疏水性随着羟基硅氧烷含量的增加而随之变好^[15]。

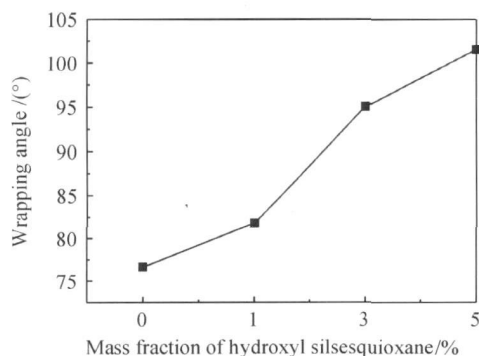


图6 四羟基多面体倍半硅氧烷/环氧树脂复合体系的表面接触角

Fig. 6 The curve of contact angle of hydroxyl silsesquioxane/EP

3 结论

(1) 通过将环己基三氯硅烷在乙腈中水解,成功合成出了纯净的环己基笼型倍半硅氧烷,并对其进行了表征。

(2) 以四氢呋喃作溶剂,将合成的环己基笼型硅氧烷进行水解,合成出了纯净的带有稳定的羟基的四羟基多面体倍半硅氧烷,并进行了表征。

(3) 用合成的四羟基多面体倍半硅氧烷对环氧树脂进行改性,结果表明随着四羟基多面体倍半硅氧烷含量的增加,复合体系的热稳定性,介电性以及表面疏水性都有明显的改善。

参考文献

- [1] 李丽娟, 沈大理, 鲍子娜. 2007-2008 年国外环氧树脂工业进展[J]. 热固性树脂, 2009, 1(1): 49-57.
- [2] PARK SOO-JIN, JIN FAN-LONG, LEE CHANGJIN. Preparation and physical properties of hollow glass microspheres reinforced epoxy matrix resins[J]. Materials Science and Engineering: A,

2005, 402(1/2): 335-340.

- [3] ZHANG ZY, HUANG YH, LIAO B, et al. Studies of waterborne emulsion of chemically modified epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15: 26-29.
- [4] ZHOU JF MING, LUCAS J P. Hygrothermal effects of epoxy resin: Part I: The nature of water in epoxy[J]. Polymer, 1999, 40(20): 5505-5512.
- [5] D'ALMEIDA J RM. An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass microsphere/epoxy matrix composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(14): 2087-2091.
- [6] SELLINGER A, LAINE R M. Silsesquioxanes as synthetic platforms, photocurable, liquid epoxides and inorganic/organic hybrid precursors[J]. 1996, 2(8): 1592-1593.
- [7] 郭增昌, 王云芳, 王汝敏, 等. 倍半硅氧烷合成进展[J]. 高分子通报, 2006, (1): 16-27.
- [8] 沈新春, 王大喜, 栗秀刚. 聚倍半硅氧烷的研究现状和发展趋势[J]. Silicone Material, 2004, 18(1): 22-26.
- [9] 刘玉荣, 黄玉东, 张学忠, 等. POSS 改性传统聚合物的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2005, (2): 6-9.
- [10] 卢婷利, 梁国正, 官兆合, 等. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物[J]. 高分子通报, 2004, (2): 3-6.
- [11] HADDAD T S, VIERS B D, PHILLIPS S H. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11(2): 155-164.
- [12] 陆方, 严宝珍, 胡高飞. 笼型倍半硅氧烷 NMR 的研究[J]. 波谱学杂志, 2004, 21(1): 57-60.
- [13] 郭亚林, 梁国正, 丘哲明, 等. 碳纤维/有机硅改性环氧树脂复合材料性能研究[J]. 材料工程, 2004, (9): 42-44.
- [14] 张斌, 张绪刚, 张密林, 等. 用液态含环氧基丙烯酸酯低聚物改性环氧树脂[J]. 材料工程, 2007, (4): 3-6.
- [15] RATNA D, BANTHIA A K. Toughened epoxy adhesive modified with acrylate based liquid rubber[J]. Polymer International, 2000, 49: 281-287.

收稿日期: 2009-05-29; 修订日期: 2010-03-25

作者简介: 张万里(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事高分子材料方面的研究, 联系地址: 北京市朝阳区北三环东路 15 号北京化工大学 308 信箱(100029), E-mail: zhangwanli0573@163.com

(上接第 19 页)

- [12] 邱炜. 掺氮光敏化纳米晶 TiO₂ 的研制[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(1): 79-83.
- [13] 杨松旺. 简单有效掺氮氧化钛纳米晶的制备及其可见光催化性能[J]. 无机材料学报, 2005, (7): 785-788.
- [14] NAKAMURA R, TANAKA T, NAKATO Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(30): 10617-10620.
- [15] YUAN T C, VORLAR A V. Growth and transformation of nanor TiO₂ powders[J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71(1): 12-17.
- [16] KATO K, TSUZUKI A, YORII Y, et al. Morphology of thin

anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid[J]. J Mater Sci, 1995, 30(3): 837-841.

- [17] 丛野, 肖玲, 陈峰, 等. 氮掺杂改性二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 感光科学与光化学, 2007, 25(2): 147-155.

基金项目: 清华大学基础研究基金资助项目(JCq2005045)

收稿日期: 2010-03-10; 修订日期: 2010-07-21

作者简介: 赵宏生(1973—), 男, 副教授, 从事特种功能材料方面研究工作, 联系地址: 北京清华大学核能与新能源技术研究院新材料研究室(100084), E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn