

掺杂基团对氮改性 TiO₂ 紫外光催化活性影响的机理研究

刘会景, 柏源, 孙红旗, 金万勤

(南京工业大学 化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 以 TiCl₄ 为钛前驱体, 采用沉淀法制备了氮掺杂和纯 TiO₂. X 射线衍射 (XRD) 和 N₂ 吸附-脱附等温线表征结果表明: 所制催化剂以锐钛矿相为主, 具有介孔结构. X 射线光电子能谱 (XPS) 证实掺杂的氮以系列 NO_x 存在. 由紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis) 可知: 氮掺杂 TiO₂ (N-TiO₂) 在 400 ~ 550 nm 的可见光区出现新的吸收带. 4-氯苯酚 (4-CP) 降解实验表明, N-TiO₂ 的紫外和可见光催化活性均高于纯 TiO₂. N-TiO₂ 具有较高紫外光活性的原因可归于催化剂中含有的 NO_x. NO_x 在不改变 TiO₂ 禁带宽度的情况下, 拓展了它的感光范围, 激发更多的光生电子和空穴参与反应, 并可降低电子和空穴的复合几率, 从而提高了催化剂的紫外光活性.

关键词: 二氧化钛; 氮掺杂; 光催化; 紫外光

中图分类号: TB383

文献标识码: A

Mechanism of the Doping Species Controlling the UV Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped TiO₂

LIU Hui-Jing, BAI Yuan, SUN Hong-Qi, JIN Wan-Qin

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Nitrogen-doped and pure TiO₂ photocatalysts were synthesized by precipitation method using TiCl₄ as titanium precursor. Both X-ray diffraction (XRD) and N₂ adsorption-desorption isotherms show that the as-prepared samples consist of anatase phase except for trace brookite phase with mesoporous structure. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirms that the incorporated nitrogen element exists as the chemical state of NO_x. The UV-Vis diffuse reflection absorption spectra (UV-Vis) reveal that the nitrogen-doped TiO₂ shows a new absorption region at 400 ~ 550 nm. The photocatalytic activities of the nitrogen-doped TiO₂ utilized for the photodegradation of 4-chlorophenol (4-CP) are higher than those of the pure TiO₂ under UV and visible light irradiation. The improved photocatalytic activities under UV light irradiation of the nitrogen-doped TiO₂ are attributed to the presence of NO_x. With no influence on the energy gap of TiO₂, NO_x can extend the optical response of TiO₂, excite more photoinduced electrons-holes for photocatalysis and reduce the recombination probabilities of carriers.

Key words: titanium dioxide; nitrogen-doped; photocatalysis; UV light

光催化是近年来发展起来的一种新型环境污染治理技术. 它具有能耗低、无二次污染、降解范围广等优点, 可将多种有机污染物氧化分解, 并最终矿化为二氧化碳和水等无机小分子, 因此得到广泛研究^[1,2]. 光催化材料是光催化技术研究的核心内容之一. TiO₂ 具有光化学稳定性好、无毒、价廉、催化活性高等优点, 是目前进入实用化的光催化材料之一, 但

它的禁带宽度较宽 (锐钛矿 3.2 eV), 不能利用占太阳光能量中 42% 左右的可见光部分能量. 本课题组前期系统研究了氮掺杂、碳掺杂、硫-碳共掺杂等 TiO₂ 基可见光催化材料, 用综合实验和分子模拟手段探讨了制备方法及其制备过程中焙烧温度、焙烧时间、pH 值等因素对催化剂物化性质、掺杂基团、催化活性的影响^[3-10], 发现碳掺杂、硫-碳共掺杂 TiO₂ 虽然具有较高

的可见光活性,但它的紫外光活性却低于纯 TiO_2 ;氮掺杂 TiO_2 不仅具备可见光活性,也具有较高的紫外光活性. 本工作通过 XRD、BET、XPS 和 UV-Vis 等表征技术和光催化降解实验,研究粒径和晶相组成相近的氮掺杂和纯 TiO_2 ,探讨了氮掺杂对 TiO_2 可见光特别是紫外光催化活性的影响机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

强烈搅拌条件下,取一定量的 TiCl_4 缓慢滴加到 NH_4Cl 溶液中;用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至 5.5;搅拌 4h,静置陈化 12h,过滤、水洗至用 AgNO_3 溶液检验没有 Cl^- 存在;80℃干燥、研磨,在不同的温度下焙烧 4h 即得氮掺杂 TiO_2 粉体,焙烧温度为 400、450、500℃的光催化剂分别编号为 TN400、TN450、TN500. 用去离子水代替 NH_4Cl 溶液,1mol/L 的 NaOH 溶液代替氨水调节混合液的 pH 值至 5.5 制得纯 TiO_2 ,400℃焙烧 4h 的纯 TiO_2 记为 T400.

1.2 催化剂的表征

采用德国 BRUKER 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{nm}$)对催化剂的粒径和晶型进行表征. 紫外-可见漫反射光谱在美国 PerkinElmer 公司 LAMBDA 950 紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)上进行. 通过美国 QUANTACHROME 公司的 CHEMEET-300 测定催化剂的比表面积. 采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂表面掺杂氮的化学态进行分析,单色 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{eV}$)为 X 射线源,污染碳 C1s ($E_a = 284.8\text{eV}$)作能量校正.

1.3 光催化降解实验

光催化反应器为实验室自制,250W 氙灯作为可见光源,通过 400nm 滤光片(武汉理邦)滤除紫外光部分,水浴反应温度为 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. 4-氯酚的初始浓度为 $1.5 \times 10^{-4}\text{mol/L}$,催化剂用量为 1.0g/L,降解产物经两次高速离心分离,用 LAMBDA 950 紫外-可见分光光度计测定其在 225nm 处的吸光度以确定其浓度. 250W 的高压汞灯作为紫外光源,以相同方法进行紫外光降解实验.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射表征

图 1 为所制催化剂的 XRD 谱图. 其中衍射角 2θ 为 25.25° 、 37.7° 、 48.15° 、 54.0° 、 55.18° 、 62.75° 、 68.83° 、 70.45° 、 75.1° 分别属于锐钛矿相(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(220)、

(215) 晶面衍射峰,衍射角 2θ 为 30.85° 属于板钛矿相(121)晶面衍射峰. 图中未出现金红石相的衍射峰. 由图可见,随着焙烧温度的升高,锐钛矿相(101)面衍射峰逐渐增强并略有变窄,表明催化剂的结晶化程度逐渐提高,粒径随之增大.

根据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算催化剂的粒径,由锐钛矿(101)面和板钛矿(121)面峰强度计算催化剂的晶相组成^[11],计算结果见表 1. 不同 N- TiO_2 光催化剂粒径随着焙烧温度的升高而增大,锐钛矿相含量逐渐增加,即催化剂的结晶化程度增强. TN400 和 T400 粒径相差不大,其晶相组成相似.

2.2 比表面积(BET)和孔结构表征

图 2 是 TN400 和 T400 的孔径分布曲线和氮吸附-脱附等温线. 由吸附等温线的线性部分计算得 TN400 和 T400 的比表面积分别为 97.6 和 $143.9\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,由脱附等温线运用 BJH(Barrett-Joyner-Hanlenda)法得到 TN400 和 T400 的平均孔径为 10.6 和 7.0nm . 催化剂 TN400 孔径大于 T400,而催化剂的孔是由其晶粒堆集而成的,孔径大小与分布反映了晶粒尺寸的变化. 此外,粒径越小,比表面积越大,T400 比表面积大于 TN400,这与 XRD 表征结果吻合. 从 TN400 和 T400 氮吸附-脱附等温线可见,样品均具有典型的第 IV 类等温线,说明催化剂具有介孔结构,吸附-脱附等温线之间的滞后回线表明存在扩散瓶颈,这可能是由

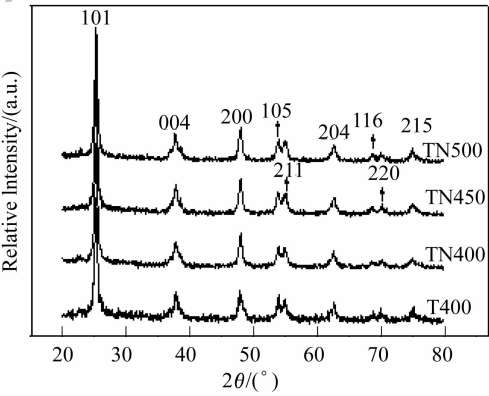


图 1 不同催化剂样品的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of various photocatalysts

表 1 不同光催化剂的晶粒尺寸和晶相组成
Table 1 Crystalline sizes and phase contents of various photocatalysts

Sample	Crystalline size/nm	Crystalline phase content /%	
		Anatase	Brookite
TN400	14.5	88.97	11.03
TN450	15.0	89.56	10.44
TN500	15.1	91.68	8.32
T400	13.6	88.96	11.04

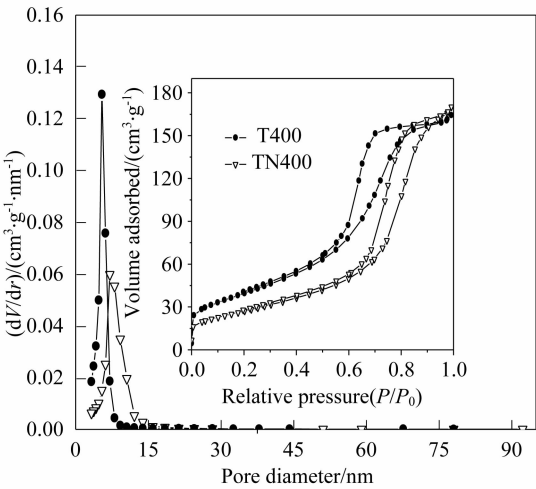


图 2 样品 TN400 和 T400 的孔径分布曲线和氮吸附-脱附等温线(插图)

Fig.2 Pore size distribution curves and the corresponding nitrogen adsorption-desorption isotherms (inset) of samples TN400 and T400

非均匀的孔径引起的^[12]. 滞后回线处于 0.6~0.9 压力较高区域,这归因于大孔道的毛细管收缩^[13].

2.3 X 射线光电子能谱表征

图 3 为 TN400 样品的 N1s XPS 谱图. 一般而言, N1s 在 396eV 结合能处的信号源于 β -N,即 N 取代 O 形成 Ti-N 键^[14]. 在 396~400eV 范围内的信号可能来源于 N-Ti-O 链接中的 N⁻^[15, 16]或者 N-O 信号^[17-21]. 高于 400eV 的信号来源于较高价态的氮氧化物,如 NO₂ 以及连二次硝酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐等^[17, 18]. 本研究范围中, XPS 图上只存在 399.9eV 峰,没有发现 396eV 峰,表明没有检测到 Ti-N 键结合的氮. 大量研究表明,氮信号只出现在 400eV 左右,在 396eV 处没有发现取代氮的 N-TiO₂ 同样具备可见光响应的能力,但在 400eV 左右处的氮信号归属及可见光响应机理仍存有争议. Irie 等^[14, 19, 20]认为 400 和 402eV 左右的信号来源于分子形式的化学吸附 N₂,即 γ -N₂,但这不是氮掺杂 TiO₂ 具有可见光催化活性的原因. Chen^[17]和 Sato^[21]等认为 400eV 结合能处的氮主要以 NO 的形式存在,可见光活性源于在 TiO₂ 晶格中形成 NO 位或 NO 的杂质敏化作用. Burda 等^[22]研究认为 N1s 400eV 处的信号应是 NO 的信号. Valentin 等^[23]对只出现 400eV 处氮信号的 N-TiO₂ 进行电子顺磁共振(EPR)分析发现,掺杂物种为 NO,但存在两种形式:NO 和 NO₂⁻,后者是 NO 与 TiO₂ 的表面氧原子结合的结果. 结合以上文献报导及本课题组以前的研究工作^[3, 5, 9, 10],图 3 中结合能为 399.9eV 的信号应归属于 N-O 信号,催化剂中掺杂的氮主要以系列氮氧化物的形式存在,即在 TiO₂ 表面形成了 Ti-O-N 结合区域,而不是催化剂表面

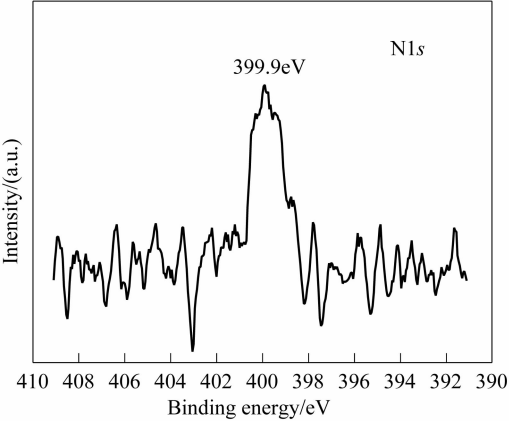


图 3 TN400 的 N1s XPS 谱图

Fig.3 N1s XPS spectrum of TN400

吸附的 γ -N₂,因为在室温合成条件下,N₂ 很难化学吸附于金属氧化物,如 TiO₂ 的表面^[17, 21].

2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)

图 4 为不同氮掺杂及纯 TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱. 样品的禁带宽度由催化剂的吸收截止波长通过方程 $E_g(\text{eV}) = 1240/\lambda(\text{nm})$ ^[5, 19]估算. 由图 4 可知,纯 TiO₂ 的吸收截止波长为 392.06nm,对应的禁带宽度为 3.16eV. 氮掺杂 TiO₂ 的吸收边较纯 TiO₂ 略有红移,TN400、TN450、TN500 的禁带宽度分别为 3.08、3.11 和 3.12eV. 由 XPS 表征结果可知,掺杂的氮主要以系列氮氧化物的形式存在,通过密度泛函(DFT)计算发现,氮氧化物并没有使 TiO₂ 的禁带宽度减小^[24],N-TiO₂ 禁带宽度的微小变化是由取代 O 的痕量 N 引起的,但这微量的取代 N 低于 X 射线光电子能谱仪的检测限,所以在 396eV 处没有发现 β -N 信号. 从图上还可看出,N-TiO₂ 均在 400~550nm 的可见光区域产生了新的吸收带,其吸收强度为 TN400 > TN450 > TN500,而 T400 在此区域基本没有

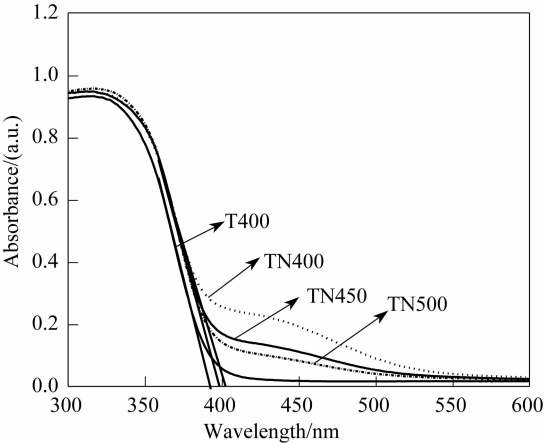


图 4 不同催化剂的紫外-可见漫反射吸收光谱图

Fig.4 UV-Vis diffuse reflection absorption spectra of various catalysts

吸收,说明 NO_x 的存在使 N-TiO_2 具备可见光响应能力. 焙烧温度升高, N-TiO_2 在此区域的吸收强度逐渐减弱,这是因为 N-TiO_2 可见光吸收强度与催化剂中含有的 NO_x 成正比,而催化剂中 NO_x 含量随着焙烧温度升高而下降^[5, 15].

2.5 催化剂的活性表征

图 5 是不同催化剂分别在可见光和紫外光照射下对 4-氯酚的降解曲线. 图 5(a) 显示,可见光照射 6h 后,TN400、TN450、TN500 降解率依次为 37.93%、20.61%、16.79%,T400 在可见光照射下几乎没有催化活性. 可见光吸收是光催化剂具有可见光活性的必要条件,由样品的紫外-可见漫反射吸收光谱可知,催化剂对可见光的吸收强度随焙烧温度的升高逐渐减弱,所以 N-TiO_2 可见光活性随焙烧温度升高而降低;T400 在可见光区基本没有吸收,因此没有可见光催化活性.

图 5(b) 是紫外光照射下 4-氯酚的降解曲线. 紫外光照射 15min 后,TN400、TN450、TN500 和 T400 的降解率分别为 75.47%、77.17%、82.63% 和 53.48%. 与可见光降解结果不同,随着焙烧温度的升高, N-TiO_2 的紫外光催化活性随之提高. 一般地,锐钛矿相 TiO_2 的光催化效果好于板钛矿和金红石相,由 XRD 表征结果, N-TiO_2 锐钛矿相含量随焙烧温度的升高逐渐增加,故其紫外光活性逐步提高. 此外,TN400、TN450、TN500 的紫外光催化活性均高于 T400. XRD 表征结果显示,TN400 和 T400 晶相组成相似,但 TN400 的粒径大于 T400,比表面积小于 T400. 粒径越小,光生电子和空穴复合的几率越小;比表面积越大,吸附底物的能力越强,催化剂的活性越高^[25]. T400 的粒径小,比表面积大,但是其紫外活性却低于 TN400,这说明氮掺杂在使 TiO_2 具有可见光活性的同时提高了它的紫外光活性.

由估算的催化剂的禁带宽度结果可看出, N-TiO_2 较纯 TiO_2 的禁带宽度略有减小,但不足以响应可见光具备可见光活性. XPS 和 UV-Vis 表征结果证实了 N-TiO_2 中掺杂的氮主要以系列氮氧化物的形式存在, NO_x 使 N-TiO_2 在 400 ~ 550nm 的可见光区出现新的吸收边带,拓展了 TiO_2 的响应波长,使 TiO_2 具有可见光催化活性^[3, 5, 18, 23]. N-TiO_2 较纯 TiO_2 紫外光催化活性高的原因在于:第一,催化剂中存在的 NO_x 在催化剂价带和导带间形成新能级^[17, 18, 23, 24],因此参与光催化反应的光生电子有两部分组成,同时从价带以及新能级上激发产生电子,即氮掺杂可产生更多的光生电子和空穴参与光催化反应. 第二,DFT 计算表明:氮氧化物并不改变 TiO_2 的禁带宽度,所以价带和导带上光生载流子的能量并没有减小,仍具有很强的氧化还原能力^[24]. 第三,由于两相价带和导带能级的不同,适量的氮掺杂可能促进了氮掺杂 TiO_2 中光生电子-空穴的有效分离,加快了电子和空穴向表面迁移的速度和概率^[12]. 以上三方面的因素使 N-TiO_2 与金属离子掺杂或一些非金属元素掺杂 TiO_2 不同,在具有可见光活性的同时具有较高的紫外光催化活性.

3 结论

以沉淀法制备了氮掺杂和纯 TiO_2 光催化剂. 与具有相似晶相组成(锐钛矿相组成相差 0.01%)和粒径大小(粒径相差 0.9nm)的 T400 相比,TN400 不但具有可见光活性,6h 对 4-氯酚的降解率为 37.93%,而且在紫外光照射下降解率高出 21.99%. 通过 UV-Vis、XPS 表征分析,结合 DFT 计算结果得出氮掺杂比纯 TiO_2 紫外光活性高的原因为催化剂中含有的 NO_x 在价带和导带间形成新能级,受光激发产生的电子和空穴增多;因禁带宽度基本不变($\pm 0.05\text{eV}$),价

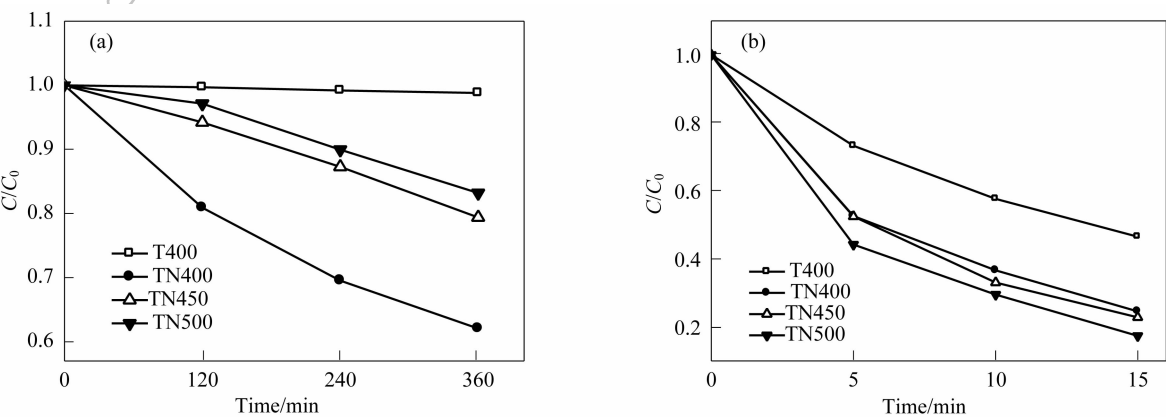


图 5 4-氯酚在各种催化剂作用下的降解曲线
Fig. 5 Time dependence of degradation of 4-CP in the presence of various photocatalyst
(A) Under visible light irradiation; (B) Under UV light irradiation

带和导带上光生载流子的能量并不减少,仍具有很强的氧化还原能力;且氮掺杂可能会抑制光生电子-空穴的复合几率,提高电子-空穴向表面的迁移速度和概率。

参考文献:

- [1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**(1): 69-96.
- [2] Zhao W, Ma W H, Chen C C, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(15): 4782-4783.
- [3] Sun H Q, Bai Y, Liu H J, *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(34): 13304-13309.
- [4] Sun H Q, Bai Y, Cheng Y P, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**(14): 4971-4976.
- [5] Sun H Q, Bai Y, Jin W Q, *et al.* *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2008, **92**(1): 76-83.
- [6] Cheng Y P, Sun H Q, Jin W Q, *et al.* *Chem. Eng. J.*, 2007, **128**(2-3): 127-133.
- [7] Cheng Y P, Sun H Q, Jin W Q, *et al.* *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, **15**(2): 178-183.
- [8] 孙红旗,程友萍,金万勤,等. 化工学报, 2006, **57**(7): 1570-1574.
- [9] 柏源,孙红旗,金万勤(BAI Yuan, *et al.*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(2): 387-392.
- [10] 柏源,孙红旗,刘会景,等. 高等学校化学学报, 2008, **29**(11): 2232-2238.
- [11] Hong X T, Wang Z P, Cai W M, *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, **17**(6): 1548-1552.
- [12] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**(9): 3808-3816.
- [13] Peng T Y, Song H B, Xiao J R, *et al.* *Non-Cryst Solids*, 2006, **352**(30-31): 3167-3174.
- [14] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* *Science*, 2001, **293**(13): 269-271.
- [15] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, **17**(25): 6349-6353.
- [16] Chen X F, Wang X C, Hou Y D, *et al.* *J. Catal.*, 2008, **255**(1): 59-67.
- [17] Chen X B, Lou Y B, Samia A C-S, *et al.* *Adv. Func. Mater.*, 2005, **15**(1): 41-49.
- [18] Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(50): 19384-19387.
- [19] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(23): 5483-5486.
- [20] Saha N C, Tompkins H G. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(7): 3072-3079.
- [21] Sato S, Nakamura R, Abe S. *Appl. Catal. A*, 2005, **284**(1-2): 131-137.
- [22] Qiu X F, Zhao Y X, Burda C. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(22): 3995-3999.
- [23] Valentin C D, Pacchioni G, Selloni A, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(23): 11414-11419.
- [24] Sun H Q, Bai Y, Liu H J, *et al.* *J. Photochem. Photobiol. A*, 2009, **201**(1): 15-22.
- [25] 高谦,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用, 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 15-16.