

N 掺杂可见光光催化剂的研究

孙秀云 李欣 段传玲 李健生 王连军*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

关键词: N 掺杂; 光催化; 可见光; 斯蒂酚酸

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0517-06

N-doped Visible Light Responsive Photocatalysts

SUN Xiu-Yun LI Xin DUAN Chuan-Ling LI Jian-Sheng WANG Lian-Jun*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The N-doped, yellow colored titanium oxide photocatalysts were prepared with $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ and NH_4HCO_3 as precursors by precipitation method. The photocatalytic ability under the irradiation of UV or visible light for the catalysts prepared was studied by degradation of styphnic acid. The materials were characterized by EDS, XRD, FTIR, UV-Vis DRS, and XPS. The results indicate that the photocatalytic ability of catalysts is improved, especially the ability of visible light response. The results of UV-Vis DRS show that the response wavelength range of N-doped nitrogen is red shifted, the absorption region is expanded to 476 nm.

Key words: N-doped; photocatalytic; visible light; styphnic acid

在众多半导体光催化剂中, TiO_2 以其光催化活性高、无毒、稳定性好、氧化能力强、成本低等特点, 成为具有应用潜力的半导体光催化剂, 尤其是在环境治理领域中展现出广阔的应用前景。 TiO_2 具有较大的禁带宽度, 其光催化活性只能在紫外光照射下才能被激发, 因此, 开发廉价、清洁、高效的可见光响应光催化材料, 充分有效地利用可见光是目前急需解决的难题。 Asahi 等^[1]最近报道的非金属 N 替换了少量(0.75%)的晶格氧带来的可见光活性无疑是一项开创性的工作, 由此引发了使用阴离子掺杂制备改性可见光化 TiO_2 的研究热潮。在 TiO_2 半导体中掺氮可采用 TiO_2 或 H_2TiO_3 在 NH_3 气氛中热处理^[2,3]、离子溅射^[4]、离子源辅助电子束蒸镀(ion-assisted electron-beam evaporation)^[5]、低温等离子体(cold plasma)^[6]、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)^[7]、在 NH_3 气氛

中球磨^[8]等方法制备, 存在仪器设备昂贵、操作控制过程复杂等问题。

本工作采用实验条件简便、过程易控的 Ti 盐水解-沉淀-热处理法, 以硫酸钛为钛源、在较低的焙烧温度下制备掺氮 TiO_2 粉体, 同时分析 SO_4^{2-} 对 N 掺杂光催化剂光催化性能的影响。使用化学性质稳定、难生物降解的硝基酚类物质作为目标降解物。

1 实验部分

1.1 实验仪器与药剂

硫酸钛, 化学纯, 上海南汇彭镇营房化工厂; 碳酸氢铵, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司; 硫酸, 分析纯, 南京化学试剂一厂; 二氧化钛, 化学纯, 舟山明日纳米材料有限公司。选用斯蒂酚酸溶液(三硝基间苯二酚)为待降解物。

收稿日期: 2006-10-01。收修改稿日期: 2006-12-23。

江苏省省级环保科技项目(No.2005005), 南京理工大学科技发展基金(No.XKF05012)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

第一作者: 孙秀云, 女, 36岁, 副教授, 硕士; 研究方向: 环境功能材料。

紫外光催化反应在南京斯东柯电器设备有限公司生产的 SGY-I 型多功能光化学反应仪中进行,可见光反应器为自制。

1.2 N 掺杂改性光催化剂的制备

取去离子水 500 mL,加入 24 g 硫酸钛,用硫酸调 pH 值=1,磁力搅拌溶解,缓慢滴入饱和碳酸氢氨直到沉淀完全,室温下进行反应,陈化 12 h。将生成的沉淀物分成两份,一份超声清洗(记为 A1 号样,下同),离心分离;另一份不洗涤(记为 A2 号样,下同),离心分离。将所得样品在 85 °C 下烘干至恒重,放入玛瑙钵中碾碎。在不同温度、氮气气氛下焙烧样品 2 h,升温速率为 3 °C·min⁻¹。(样品代号为:A1-焙烧温度,或 A2-焙烧温度。)

1.3 N 掺杂改性光催化剂的表征

采用美国 EADX 公司 Genesis2000 型 X 射线能谱仪分析;采用日本岛津公司 XRD6000X 射线衍射仪进行物相分析,粉末法,Cu K α 靶,管压/管流为 40 kV/30 mA,发射狭缝 1°,散射狭缝 1°,接收狭缝 0.16 mm。扫描范围(2 θ):10°~80°;采用公式(1)计算锐钛矿相和金红石相的混晶中金红石所占的分数 x :

$$x=(1+0.8I_A/I_B)^{-1} \quad (1)$$

式中: I_A 、 I_B 分别为锐钛矿相 2 θ =25.3°和金红石相 2 θ =27.4°时衍射峰的强度。红外光谱的测定由德国 BRUKER 公司的 TENSOR27 型傅立叶中红外光谱仪进行,KBr 压片法,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;样品的光吸收范围用美国 Varian 公司的 Cary 5000 紫外-可见分光光度计,配备积分球,进行 UV-Vis DRS 测定,扫描范围为 250~850 nm,标准 BaSO₄ 为参比;采用英国 VG 公司的 ESCALab MK-II 型 X 电子能谱仪得到样品 XPS,以 Mg K α 线为射线源,所测元素结合能均以 C1s(284.6 eV)定标。对所制得的 N 掺杂改性光催化剂进行样品的元素分析、颗粒晶型组成、吸光范围、化学结构及电子能谱等性质进行表征。

1.4 N 掺杂改性光催化剂催化活性的测定

取一定量粉体催化剂溶于 200 mL 一定浓度的斯蒂酚酸溶液中,配制成光催化剂浓度为 1 g·L⁻¹ 的斯蒂酚酸溶液。在光催化仪中进行紫外光催化反应,曝气并搅拌,定时取样,对样品进行离心分离,将上清液进行紫外-可见光谱扫描;在模拟可见光下进行可见光催化反应,模拟光源选用 100 W 白炽灯泡,光源距离反应液 5 cm,曝气并搅拌,定时取样,操作

步骤与紫外光催化反应一致。

2 结果与讨论

2.1 N 掺杂改性光催化剂的 XRD 分析

随着焙烧温度的升高,A1 系列催化剂的颜色从鲜黄色(A1-300)变为土黄色,最后变为灰褐色(A1-800),说明该系列样品可吸收波长已向可见光区域移动,而 A2 系列催化剂均为纯白色。EDS 测试结果表明,经过洗涤的样品中硫含量在 1%以下,未经洗涤的样品,其硫含量较高,从后面的红外图谱中也可确认这一点。据此可初步推测 N 的掺杂在制备 A1 系列催化剂的过程中产生影响,使制备而得的固体粉末吸收带边发生红移,而 A2 系列中由于 S 的存在,抑制了这一影响^[9]。

图 1、图 2 分别为 A1、A2 在 300、400、500 和 800 °C 温度下焙烧而得的催化剂 XRD 图。使用式(1)计算制得样品混晶中金红石所占百分比分数。经计算得:A1 经 300、400、500 和 800 °C 焙烧后,金红石相含量分别为 3.3%、6.1%、6.9% 和 75.9%,A2 经 400、500 和 800 °C 焙烧后,金红石相含量分别为 3.4%、5.3% 和 59.4%。

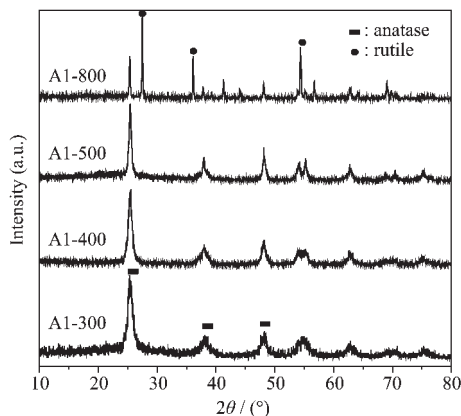


图 1 A1 在不同焙烧条件下 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of catalysts A1 calcined at different temperatures

从图中可以看出,A1 在 400 °C 焙烧时晶型已较好,A1-300 的晶型有所欠缺;而 A2 在 500 °C 焙烧时晶型较好。由计算结果可得知:两个系列的催化剂中金红石相的含量均随着焙烧温度的提高而升高;同一温度下,A2 系列催化剂中金红石相含量比 A1 系列的更低,这暗示了 S 的存在抑制金红石相的生成。N 掺杂可以改变高温焙烧条件下金红石型与锐钛矿型的比例^[10],从而改变催化剂的催化效果。另外,XRD 图上未出现新的物相,由此可推断 N 高度分散

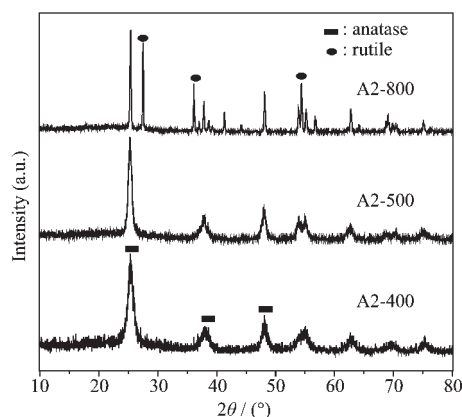


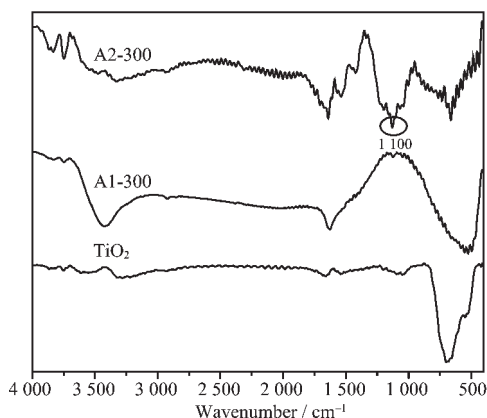
图2 A2在不同焙烧条件下XRD图

Fig.2 XRD patterns of catalysts A2 calcined at different temperatures

在TiO₂内部。

2.2 光催化剂的红外光谱分析

图3为TiO₂、A1-300及A2-300的FTIR谱图。查阅标准谱图^[11]可知,在低波数区域,Ti-O-Ti特征振动的吸收峰为650~400 cm⁻¹的平头峰,与纯TiO₂相比,A1-300与A2-300在这个吸收峰的位置与强度均发生变化,出峰位置移动到500 cm⁻¹附近,甚至更低。这可能是由于非金属N的掺杂,造成了Ti-O成键的变化,即可能形成了N-Ti-O的不对称伸缩振动峰,且向低波数移动,这与文献^[12]中的研究成果保持一致性。

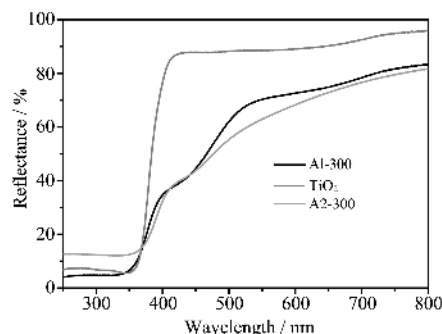
图3 TiO₂、A1-300与A2-300的红外谱图Fig.3 FTIR spectra of TiO₂, A1-300 and A2-300

对比A1-300、A2-300的红外谱图曲线可以明显观察到在1110 cm⁻¹附近A2-300红外谱图上SO₄²⁻离子的特征伸缩振动的吸收峰,该峰可归属于含离子型S=O键的无机螯合状双配位吸附^[13,14],表明此时SO₄²⁻在TiO₂表面以螯合双配位形式吸附。经过洗涤的样品A1-300,其1100 cm⁻¹处特征峰消失,这意

味着SO₄²⁻被超声洗涤脱除。在A1-300与A2-300的FTIR图谱中,可以明显观察到波数1530 cm⁻¹附近的弱峰,这个吸收峰与NH₂基团、NO₂或NO有关系^[15]。

2.3 催化剂UV-Vis DRS图谱分析

图4为A1-300、A2-300及商品TiO₂在250~800 nm波长范围内UV-Vis DRS图谱。

图4 A1-300、A2-300及商品TiO₂的紫外-可见漫反射吸收光谱Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra of A1-300, A2-300 and TiO₂

由图可见,在紫外区(250~400 nm)A1-300和商品TiO₂两种催化剂的吸光率均较高,同时可以观察到在此区域内A1-300比商品TiO₂的吸光率更高,可推断N的掺杂提高催化剂在紫外区的吸光能力,A2-300在紫外区的吸收有所降低。经计算得TiO₂、A1-300及A2-300在紫外区的吸收带边分别为:373、377及386 nm。催化剂在紫外区的UV吸收峰是由于O²⁻→Ti⁴⁺电荷的跃迁,相应于处于价带的O2p电子受激发跃迁至导带Ti3d处,氮的掺杂并不影响TiO₂电子激发的机理^[6],A2-300紫外段吸收率的降低可能是由于S元素的存在;在可见光400~500 nm区域内,商品TiO₂几乎没有吸收,而N掺杂改性后的A1-300样品对可见光的吸收增强,其吸收带边范围拓展到468 nm,吸收带明显红移,这与紫外段及可见光下催化实验的结果是一致的。Asahi等人^[1]将这一能量的变化归因于取代的掺杂态的N,并认为这是由于原子价态的N2p_π电子(而不是TiO₂中原子价态的O2p_π电子)受激发跃迁至导带Ti3d_{xy}处。

N的掺杂使催化剂在可见光(440 nm)区域具有一定的吸收强度,经计算得A1-300吸收率为27%~58%,略低于Ihara^[8]的掺氮吸收结果40%~60%;A2-300吸收带边范围拓展到476 nm,在可见光段吸收率为32%~59%,略大于A1-300,这可能是由于S的

掺杂,S 的掺杂导致的可见光的吸收强于 N 掺杂同时抑制了它们的作用^[1,17,18]。

掺杂 N 的 TiO_2 粉末的吸收带边向长波方向移动^[19,20,29],这意味着其带隙能降低。带隙能可以从 $(\alpha)^{1/2}$ 与光子能量($h\nu$)的关系曲线中估算出^[19,20]。经计算得:A1-300 带隙能为 2.67 eV,带隙能的降低说明了氧与氮 2p 轨道电子的能量水平的不同: $E_{2p}(\text{O}) = -14.8$ eV, $E_{2p}(\text{N}) = -13.4$ eV。据此可推断出可见光范围内额外吸收峰的出现是由于 N 掺杂进入 TiO_2 晶格里氧的位点中($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$)^[21]。

2.4 XPS 光谱分析

图 5 为 A1-300 的 XPS 全谱图,由图可以看出,所制得的改性光催化剂表面元素主要为 Ti 和 O。经计算得 N 的含量为 1.09at%,S 的含量为 0.31at%,可见 S 基本上被洗涤掉,这也可由红外谱图上得到验证。

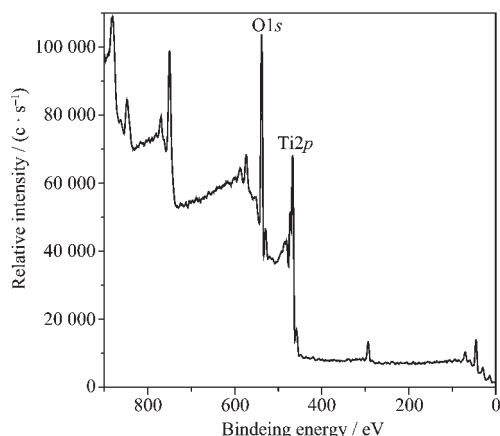


图 5 A1-300 光电子能谱全谱谱图

Fig.5 XPS survey spectrum of A1-300

图 6 所示为改性催化剂中 N1s 电子结合能谱图,其中,N1s 的结合能在 396.5、399.1、400.4、

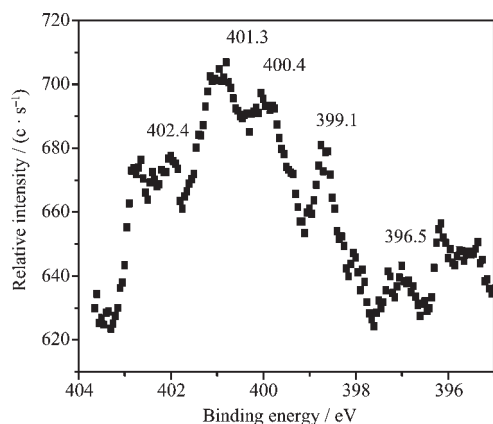


图 6 A1-300 N1s 光电子能谱图

Fig.6 N1s XPS spectrum of A1-300

401.3、402.4 eV 均出峰。N1s XPS 图谱中 396.5 eV 左右通常被认为是 Ti-N 键的形成,观察到该处的出峰情况意味着 N 对晶格 O 的取代,可见光催化活性得到提高,400 eV 左右处的峰则可解释为含氮化合物如 NH_4^+ 、 N_2 及 NO_x 的化学吸附,或可能是由于 N-Ti-O 键的形成^[22-25]。本研究中,396.5 eV 处的出峰在图中表现得不明显,并且从 XRD 图中无法确定 Ti-N 微晶的形成,表示 N 对晶格 O 的取代替换作用随机地发生。有研究显示,N 的掺杂并不是发生在 TiO_2 表面,其主要分布在表面以下 20 nm 以内,在 9 nm 处达到最大值^[26]。

2.5 催化剂的催化活性

图 7 为 A1、A2 经 300 °C 焙烧所得到的样品与纯商品 TiO_2 在紫外段光催化活性的对比图。不难看出,经洗涤后焙烧制得的样品(A1),其紫外段光催化活性有一定的提高,非金属 N 的掺杂没有降低 TiO_2 对紫外光的响应效率,这也是非金属 N 掺杂和以往金属离子或金属氧化物掺杂所得可见光催化剂显著不同之处^[27]。而未经洗涤直接焙烧制得的样品(A2),其紫外段光催化活性有一定减弱,实验结果与漫反射图谱是相符的。这是因为,未洗涤的样品中有一定的 SO_4^{2-} 残余,红外光谱以及 XPS 分析中也明显证明了这一点。虽然按照 Asahi 的理论计算,S 掺杂和 N 掺杂的 TiO_2 应该有同样的效果,能够有效传递载流子。但由于 S 离子尺寸太大,不可能在 TiO_2 隙间或置换 O 产生掺杂态。但也有学者^[28]认为,S 虽然不可能像 Asahi 所言产生置换氧的可能性,但可能产生置换晶格金属离子 Ti^{4+} 形成阳离子 S^{6+} 的掺杂。只是,S 掺杂的 TiO_2 与单纯的 TiO_2 相比紫外光激发下活性显著降低,这与我们的实验结果是吻合的。

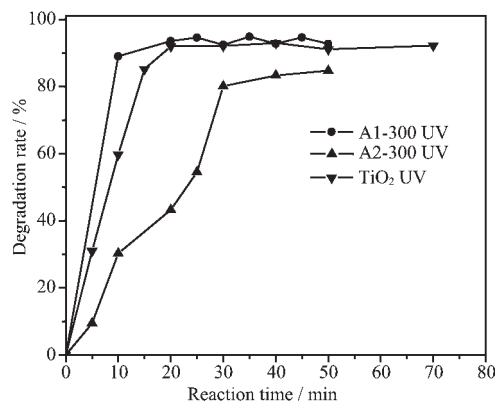


图 7 A1-300、A2-300 与纯 TiO_2 紫外段催化活性对比

Fig.7 Photoactivity comparison between A1-300, A2-300 and TiO_2 under UV irradiation

图8为A1、A2经300℃焙烧所得到的样品与纯商品TiO₂在可见光下光催化活性的对比图。从图中可以看出,无论是否经过洗涤,制备样品的可见光光催化活性较商品TiO₂均有所提高。在商品TiO₂曲线上可观察到,长时间光照反应后,污染物的降解率保持在5%左右,故可推测这主要是由于吸附作用。在A1-300、A2-300曲线上可以看出,光照反应的最初阶段,污染物的降解率较高,这可归因于催化剂对目标污染物的吸附作用,制备而得催化剂的吸附性能比商品TiO₂的更强,这可能是由于化学制备过程及焙烧过程,使得所制备催化剂微晶表面产生多孔性所致^[29]。随着光照的继续,对污染物进一步降解。在图中可以看出,吸附作用的过程迅速,而光降解作用较为缓慢。

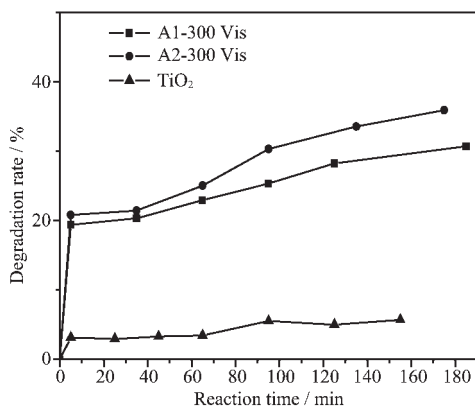


图8 A1-300、A2-300与纯TiO₂可见光光催化活性对比

Fig.8 Comparison of photoactivity between A1-300, A2-300 and TiO₂ under Vis irradiation

其次,未经洗涤直接焙烧制得的样品(A2-300),其可见光下光催化活性略高于经过洗涤后焙烧制得的样品(A1-300)。这是因为未经洗涤的样品中残余SO₄²⁻、S掺杂的TiO₂虽然在紫外段的光催化活性有所下降,但它的可见光活性有所提高^[23]。对于经过洗涤制得的样品,即N掺杂的改性催化剂,其可见光催化活性较商品TiO₂有明显提高,而且,这样的可见光活性是以不损失紫外光激发效率而可独立存在的。

3 结 论

(1) 采用简单易控的制备方法、在较低的焙烧温度(300℃)下成功制备出N掺杂型光催化剂,实现了非金属N的掺杂,在不损失紫外段催化能力的情况下提高了催化剂的可见光活性,其吸收光波长范围拓展至468 nm;

(2) 通过洗涤可去除非金属离子S,S的存在会抑制N的掺杂,置换了晶格金属离子Ti⁴⁺形成阳离子S⁶⁺,紫外光响应降低,但能提高可见光催化活性。为进一步制备S-N共掺杂催化剂,同时提高催化剂的紫外-可见光光催化活性提供了基础。

参考文献:

- [1] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K. *Science*, **2001**,**293**(5528):269~271
- [2] Silveyra R, Sáenz L, Flores W, et al. *Catalysis Today*, **2005**, **107~108**:602~605
- [3] Wawrzyniak B, Morawski A W. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**,**62**:150~158
- [4] Premkumar J. *Chemistry of Materials*, **2004**,**16**(21):3980~3981
- [5] Yang M, Yang T, Wong M. *Thin Solid Films*, **2004**,**469~470**: 1~5
- [6] Yamada K, Nakamura H, Matsushima S, et al. *Comptes Rendus-Chimie*, **2006**,**9**:788~793
- [7] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, et al. *Thin Solid Films*, **2005**, **475**(1~2):337~341
- [8] Liu G, Li F, Chen Z, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**,**179**:331~335
- [9] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**,**42**(4):403~409
- [10] Silveyra R, Sáenz L D L T, Flores W A, et al. *Catalysis Today*, **2005**,**107~108**:602~605
- [11] Nyquist R A, Kagel R O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (3 800~450 cm⁻¹). London: Academic Press, **1971**.
- [12] LIU Shou-Xing(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), CHEN Xi(陈曦). *Cuihua Xuebao(Chinese Journal of Catalysis)*, **2006**,**27**(8):697~702
- [13] HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compound (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [14] WANG Yan-Ming(王燕茗), CHEN Chang-Zhang(陈长章), LUO Jun-Hua(罗军华), et al. *Jiegou Huaxue (Structural Chemistry)*, **1999**,**18**(3):175~181
- [15] Wawrzyniak B, Morawski A W. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**,**(62)**:150~158
- [16] Larribial M A, Ramis G, Busca G. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**,**27**:145~151
- [17] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. *Applied Catalysis A: General*, **2004**,**265**:115~121
- [18] Bacsá R, Kiwi J, Ohno T, et al. *Journal of Physics and Chemistry B*, **2005**,**109**:5994~6003

- [19]Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *Chemistry of Materials*, **2002**, **14**(9):3808~3816
- [20]Yu J G, Yu H G, Cheng B, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**,**107**(50):13871~13879
- [21]Mozia S, Tomaszewska M, Kosowska B, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2005**,**55**:195~200
- [22]Jang J S, Kimb H G, Jia S M, et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2006**,**179**:1067~1075
- [23]Saha N C, Tompkins H G. *Journal of Applied Physics*, **1992**, **72**(7):3072~3079
- [24]Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer Co, **1979**.
- [25]Yamada K, Nakamura H, Matsushima S, et al. *Comptes Rendus-Chimie*, **2006**,**9**(5~6):788~793
- [26]Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, et al. *Journal of Physics and Chemistry B*, **2004**,**108**(1):52~57
- [27]XIN Bai-Fu(辛柏福), JIN Li-Qiang(井立强), FU Hong-Gang(付宏刚), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2004**,**25**(6):1076~1080
- [28]Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**,**160**(1):3~9
- [29]Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**,**246**(1~2):176~184