

## 溶胶-凝胶法低温制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化剂

盛永刚<sup>1,2</sup> 梁丽萍<sup>1,2</sup> 徐 耀<sup>\*,1</sup> 姜 东<sup>1,2</sup> 吴 东<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

(<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 为了满足低温制备可见光光催化材料的需要, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米晶溶胶, 再与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)直接反应制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化剂。通过 XPS 分析, 说明 N 取代了部分晶格中的 O, UV-Vis 漫反射吸收光谱显示, 光催化剂具有明显的可见光响应, 这是由于 N 原子的 2p 轨道位于 O 原子的 2p 轨道之上, 从而使得价带和导带间的能量带隙变窄, 引起吸收带红移, 产生明显的可见光吸收。依靠亚甲基蓝(MB)的可见光降解实验证明, N 掺杂光催化剂具有良好的可见光光催化活性, 16 h MB 降解率接近 25%。

**关键词:** TiO<sub>2</sub>; 光催化; 可见光

中图分类号: O614.41<sup>1</sup>; O644.14

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0078-05

## Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> Visible Photocatalyst under Low Temperature via Sol-gel Process

SHENG Yong-Gang<sup>1,2</sup> LIANG Li-Ping<sup>1,2</sup> XU Yao<sup>\*,1</sup> JIANG Dong<sup>1,2</sup> WU Dong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001)

(<sup>2</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049)

**Abstract:** Using a facile sol-gel method, N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with obvious absorption in visible region was prepared at low temperature (100 °C), through a direct reaction between nanocrystalline TiO<sub>2</sub> sol and Polyvinylpyrrolidone (PVP). The results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed the existence of N-Ti-N and O-Ti-N species, indicating the successful doping of N atoms, which were substituted for lattice oxygen without any influence on the crystalline phase of TiO<sub>2</sub>. In contrast to the undoped samples, the N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst could readily photodegrade methylene blue (MB) under visible light irradiation. The visible-light catalytic activity of thus-prepared photocatalyst resulted from the effect of the doped nitrogen, which gives high absorbance in the visible light range. In the substitutional N to O structure some N2p states lie above the O2p valence band, leading to a band-gap narrowing and obvious visible response.

**Key word:** TiO<sub>2</sub>; photocatalysis; visible light

TiO<sub>2</sub> 是应用最广泛的光催化剂<sup>[1-4]</sup>, 但是其禁带宽度(锐钛矿  $E_g=3.2$  eV)较宽, 只能利用占太阳光 3%~4% 的紫外光<sup>[5]</sup>, 严重制约了其对太阳能的有效利用, 必须对其进行改性, 使其吸收边延伸到可见光区<sup>[6,7]</sup>。众多的研究结果表明<sup>[8-11]</sup>, 非金属 N 阴离子掺

杂 TiO<sub>2</sub> 具有出色的可见光响应和光催化活性, 从而引起普遍关注<sup>[6,7,12]</sup>。但是, 现有的方法大多是采用高温下长时间通入氨气流或氮气流来进行掺杂, 简单的设备条件很难满足要求, 而且反应是在非均相环境下进行, 使得掺杂反应很难顺利进行<sup>[13]</sup>。

收稿日期: 2007-08-08。收修改稿日期: 2007-11-24。

国家自然科学基金(No. 20133040)资助。

\*通讯联系人。E-mail: xuyao@sxicc.ac.cn

第一作者: 盛永刚, 男, 32 岁, 博士生; 研究方向: 胶体与表面化学。

本工作采用溶胶-凝胶方法,通过对钛醇盐的水解、缩聚过程调控,制备 TiO<sub>2</sub> 纳米晶溶胶,然后直接与聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)进行反应,制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 可见光光催化剂。通过 XPS、UV-Vis 漫反射吸收光谱和亚甲基蓝的可见光降解实验考察催化剂的结构和光催化性能,旨在为可见光光催化剂制备提供一个简单有效的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 溶胶和光催化剂样品的制备

室温下,3 mL 无水乙醇与钛酸四异丙酯(TTIP, CP, 天长助剂厂)按物质的量的比 1:1 充分反应,得到无色透明溶液;在强烈搅拌下将该无色透明溶液缓慢滴加到 100 mL 二次去离子水中,生成白色沉淀;再将反应物体系超声处理 15 min,得到均匀的白色悬浊液,然后用硝酸(A.R., 浓度 65~68%, 太原化肥厂化学试剂厂)调节反应体系 pH 值为 0.5,再转入 150 mL 自压釜中于 100 °C 下胶溶、晶化 5 h,最终得到浅蓝色透明溶胶样品 T5100。为测试和表征需要,在真空度为 2.6 kPa 下减压蒸馏得到乳白色的干凝胶样品 T5100X,并在 110 °C 烘箱里烘干。

以稳定的 TiO<sub>2</sub> 溶胶 T5100 为原料,在快速搅拌下加入聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP, A.R., 北京化学试剂公司)。反应液溶胶逐渐变为淡黄色,继续回流 8 h,反应液溶胶颜色加深,反应结束。将反应液溶胶经减压蒸馏(真空度为 2.6 kPa)得到干凝胶,再以乙醇为萃取剂进行抽提,去除有机物残留,然后在 110 °C 烘箱里烘干,得到黄色粉末样品 T5100-PVP。对样品 T5100-PVP、T5100X 和催化剂 P25 (TiO<sub>2</sub>, 白色粉末,德国 Degussa 公司)进行结构表征和光催化性能考察,进行比较研究。

### 1.2 光催化剂样品表征

样品的 X-射线衍射分析在德国 Bruker AXS 公司的 D8 Advance 型 X-射线衍射仪上进行。采用铜靶 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),功率为 1 600 W(40 kV $\times$ 40 mA),采用固体探测器(Sol-X)测量 X-射线的强度,扫描范围为 20°~70°。材料表面化学组成及其结合能在美国 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司的 PHI5300X 光电子能谱仪(XPS)上进行分析,采用 Mg K $\alpha$  靶(1 253.6 eV),功率为 250 W(12.5 kV $\times$ 20 mA),以污染碳峰的 C1s(284.6 eV)为定位标准,结合能数据的误差为 $\pm 0.2\ \text{eV}$ ,扫描范围为 0~750 eV。样品的漫反射吸收光谱 (Diffuse reflection absorption

spectra, DRAS) 分析在日本 Shimadzu 公司的 UV-3150 型分光光度计上进行。采用 BaSO<sub>4</sub> 作参比,波长扫描范围为 200~800 nm,狭缝宽度为 1 nm。

## 2 结果与讨论

图 1 为光催化剂样品 T5100-PVP、T5100-X 及 P25 的 XRD 图,T5100-PVP 和 T5100-X 均为锐钛矿和板钛矿的混晶,在  $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 55.2^\circ, 62.7^\circ$  处出现明显的锐钛矿特征峰,在  $2\theta=30.8^\circ$  处出现板钛矿的(121)特征峰。根据衍射峰强度通过相关公式<sup>[14]</sup>计算可得锐钛矿和板钛矿所占比例,T5100-X 为 80.3%和 19.7%,T5100-PVP 为 82.5%和 17.5%。根据锐钛矿(101)晶面衍射峰宽化程度,利用谢乐(Sherrer)<sup>[15]</sup>公式,计算锐钛矿的晶粒尺寸,T5100-X 为  $(6.5\pm 0.2)\ \text{nm}$ ,T5100-PVP 为  $(6.8\pm 0.2)\ \text{nm}$ ,说明掺杂过程几乎没有引起晶型的改变和晶粒的长大。而 P25 为锐钛矿和金红石的混晶,锐钛矿和金红石分别约为 75%和 25%,晶粒尺寸为  $30\ \text{nm}\pm 0.2\ \text{nm}$ 。

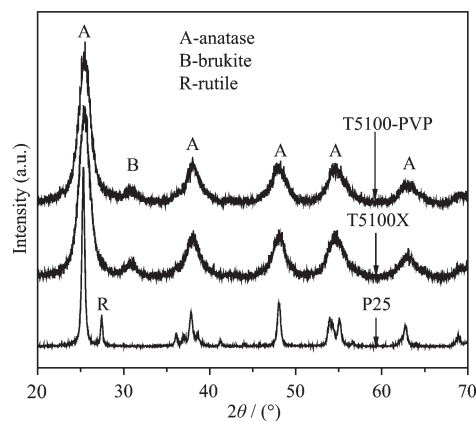


图 1 样品 T5100-PVP、T5100-X 及 P25 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of samples, T5100-PVP, T5100-X and P25

一般认为,较宽的禁带宽度对应较强的氧化还原能力,板钛矿的禁带宽度为 3.4 eV,略大于锐钛矿(3.2 eV)<sup>[16]</sup>。锐钛矿、板钛矿的混晶共存时相当于两种半导体复合,使得光生电子和空穴发生有效分离,有效抑制光生电子和空穴的复合<sup>[17,18]</sup>,有利于提高 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的量子效率,提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性。同时,由于 T5100-PVP 的晶粒尺寸小于 10.0 nm,光生电子和空穴从 TiO<sub>2</sub> 内部扩散到表面的时间较短,它们在 TiO<sub>2</sub> 内部复合的几率较小,到达表面的电子和空穴数量增多,从而提高光催化活性。因此,T5100-PVP 的混晶晶相结构和纳米级的晶

粒尺寸必将有利于提高光催化性能。

图 2 为样品 T5100-PVP 和 T5100X 的 XPS 扫描全谱,在 0~750 eV 范围,都分别在 284.6 eV $\pm$ 0.2 eV、459 eV $\pm$ 0.2 eV 和 530 eV $\pm$ 0.2 eV 左右出现了 C1s、Ti2p 和 O1s 电子结合能峰,其中 284.6 eV $\pm$ 0.2 eV 的 C1s 电子结合能峰为测试中引入的污染碳,而 459 eV $\pm$ 0.2 eV 和 530 eV $\pm$ 0.2 eV 的 Ti2p 和 O1s 则对应于 TiO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>。相比于干凝胶样品 T5100X, T5100-PVP 在 400 eV 附近额外存在 N1s 电子结合能峰<sup>[19]</sup>, N 原子含量可以通过如下公式计算获得:  $N\% = (A_N/s_N) / \sum (A_i/s_i)$ , A 为峰面积,可通过积分获得, s 为灵敏度因子。N 和 O 的灵敏度因子分别为 0.33 和 0.57, 计算得 N 含量为 1.26%<sup>[19]</sup>。初步可以说明, N 原子取代了 TiO<sub>2</sub> 晶格中的部分 O 原子。样品 T5100-PVP 的具体键合情况,见 N1s 和 Ti2p 电子的芯能级光电子发射谱分析。

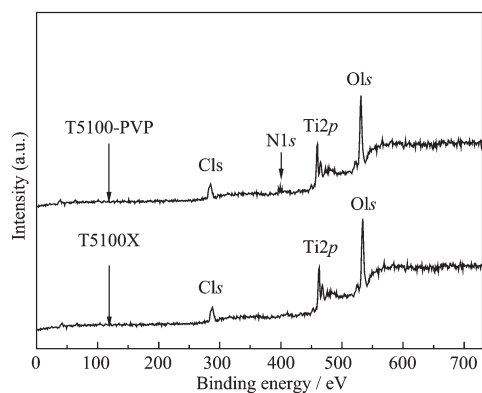


图 2 样品 T5100-PVP 和 T5100X 的 XPS 扫描全谱  
Fig.2 XPS full scan spectra of samples, T5100-PVP and T5100X

图 3 为 T5100-PVP 的 N1s 芯能级光电子发射谱,根据高斯分布进行分峰拟合,分别在 402.5 eV、399.3 eV 和 396.5 eV 处得到 3 个电子结合能峰,

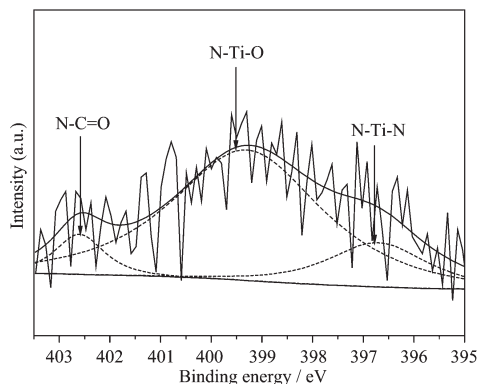


图 3 样品 T5100-PVP 的 N1s 电子芯能级光电子发射谱  
Fig.3 N1s core-level spectrum of sample T5100-PVP

402.5 eV 对应于 N-C=O 环境中的电子结合能,属于未反应的酰胺键<sup>[19,21]</sup>, 399.3 eV 对应于 N 原子处于 N-Ti-O 环境中的电子结合能<sup>[13,19,20]</sup>, 396.5 eV 对应于 N 原子处于 N-Ti-N 环境中的电子结合能<sup>[22-25]</sup>。从以上分析可以得出结论, N 原子成功地取代了 TiO<sub>2</sub> 晶格中的 O 原子,并与 Ti 原子形成了 Ti-N 键。进一步确认见下面对 Ti2p 电子的芯能级光电子发射谱分析。

图 4a,b 分别为样品 T5100X 和 T5100-PVP 的 Ti2p 电子芯能级光电子发射谱,根据高斯分布进行分峰拟合。样品 T5100X(图 4a)得到了 2 个电子峰,位于 458.6 eV 的光电子峰对应 Ti2p<sub>3/2</sub> 电子结合能,位于 464.4 eV 的光电子峰对应 Ti2p<sub>1/2</sub> 电子结合能<sup>[19,26]</sup>,恰好与纯 TiO<sub>2</sub> 的电子结合能相吻合,说明样品 T5100X 是具有较为严格的化学计量比组成的 TiO<sub>2</sub>。样品 T5100-PVP(图 4b)得到两对电子结合能峰(Ti2p<sub>3/2</sub>/Ti2p<sub>1/2</sub>),分别为 457.1 eV/462.8 eV 和 458.6 eV/464.3 eV,其中 457.1 eV/462.8 eV 对应于 Ti-N 键的光电子发射谱<sup>[19]</sup>,而 458.6 eV/464.3 eV 对应于 TiO<sub>2</sub> 的光电子发射谱<sup>[19,26]</sup>。

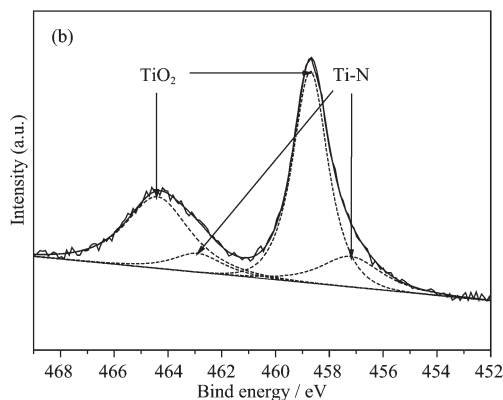
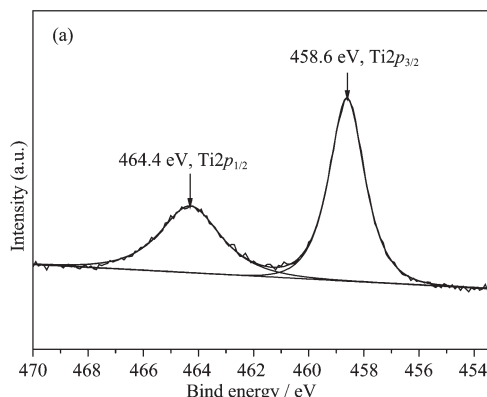


图 4 样品 T5100X(a)和 T5100-PVP(b)的 Ti2p 电子芯能级光电子发射谱

Fig.4 Ti2p core-level spectrum of sample T5100X (a) and T5100-PVP (b)

结合样品 T5100-PVP 的 N1s 电子的光电子发射谱 (图 3), 可以确定样品 T5100-PVP 在制备过程中, PVP 中的 N 原子成功地在 TiO<sub>2</sub> 晶格中取代了部分 O 原子。由于 N 原子的 2p 轨道位于 O 原子的 2p 轨道之上, 从而提高了价带的能量, 使得价带和导带间的能量带隙变窄, 可望引起吸收带红移, 产生明显的可见光响应<sup>[27]</sup>。

样品 T5100-PVP、T5100X 及 P25 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱见图 5, 考察光催化剂对光谱响应情况。如 XPS 分析结果所预测的那样, 黄色粉末 T5100-PVP 在 400~550 nm 之间的可见光范围有明显吸收, 白色粉末 P25 在 400 nm 以上没有吸收, 乳白色粉末 T5100X 在 400~450 nm 之间有微弱吸收, 这与各个样品颜色相对应。不过所有样品的吸收边都在 380~400 nm 左右, 即各样品的直接光学带隙都为 3.1~3.2 eV, 由 TiO<sub>2</sub> 本身特性决定。

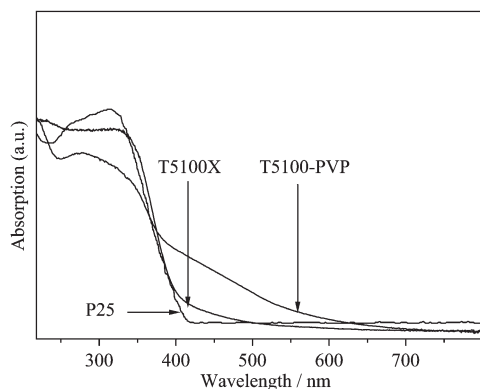


图 5 样品 T5100-PVP、T5100X 及 P25 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra of T5100-PVP, T5100X and P25

### 3 催化剂可见光光催化性能

T5100-PVP 可见光光催化性能通过可见光照射催化降解亚甲基蓝(MB)评价, 为保证光催化性能评价的可靠性, 对催化剂进行无光照的空白实验; 另外, 分别以样品 T5100X 及 P25 为光催化剂进行平行实验, 进行比较研究。

光源选用卤化物灯(250 W, Philips 公司生产), 置于柱状套管中, 套管内使用循环水, 保持溶液温度恒定, 将套管放入耐热玻璃容器中, 使用滤波器过滤掉低于 420 nm 的紫外光, 从而确保反应体系只有可见光照射; 将 250 mg 催化剂样品加到 250 mL 浓度为 50 mg·L<sup>-1</sup> 的 MB 水溶液中, 在暗光条件下搅拌

30 min 以达到 MB 的吸附平衡, 此时 MB 的浓度即为光催化反应的初始浓度; 之后开始进行可见光照射降解实验, 每隔 2 h 取样 4 mL, 离心后过滤除去催化剂, MB 的浓度用 UV-Vis 分光光度计在 665 nm 处测定; 事先做一个 MB 浓度标准曲线, 通过标准曲线读出不同降解阶段的浓度。

图 6 为样品 T5100-PVP、T5100X 和 P25 的可见光光催化降解 MB 的浓度/时间关系曲线。从图中可以看出, 样品 T5100X 和 P25 几乎没有光催化活性, 样品 T5100-PVP 具有良好的光催化活性, 16 小时 MB 降解率接近 25%。这是因为样品 T5100X 和 P25 在可见光没有吸收或微弱的吸收, 因此几乎不能利用可见光进行光催化反应, 而样品 T5100-PVP 在可见光有明显的吸收, 所以能够利用可见光降解 MB。

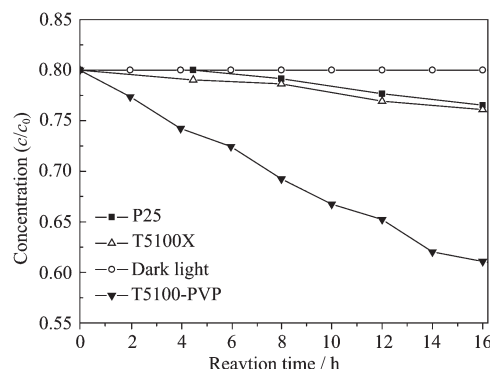


图 6 样品 T5100-PVP、T5100X 和 P25 的可见光光催化降解 MB 的浓度/时间关系曲线

Fig.6 Kinetics of the photocatalytic decomposition of MB under visible light irradiation on the samples of T5100-PVP, T5100X and P25

上述可见光光催化性能考察进行 3 次重复实验, 所得结果基本一致(相对标准偏差为 4.41%)。暗光空白实验显示, 在没有光照的情况下, MB 的浓度达到吸附平衡后几乎不再发生变化, 说明样品 T5100-PVP 的光催化实验体系中 MB 浓度的明显降低是由 MB 的光催化降解引起, 光照和可见光响应光催化剂的存在是 MB 降解反应的必要前提。

### 4 结 论

通过 PVP 与 TiO<sub>2</sub> 纳米晶溶胶直接反应, 得到 N 掺杂光催化剂 T5100-PVP; 借助 XPS 确定 N 原子成功地取代了 TiO<sub>2</sub> 晶格中的部分 O 原子, 并计算出 N 原子的摩尔含量; 利用 UV-Vis 漫反射吸收光谱证明, 催化剂样品 T5100-PVP 具有明显的可见光吸收; 如我们所料, 通过 MB 降解实验证实, 光催化剂

样品 T5100-PVP 具有良好的可见光光催化性能。

#### 参考文献:

- [1] Chen S, Chen L, Gao S, et al. *Powder Techn.*, **2005**,**160**: 198~202
- [2] Goswami D Y, Vijayaraghavan S, Lu S, et al. *Solar Energy*, **2004**,**76**:33~43
- [3] Burda C, Lou Y, Chen X, et al. *Nano letters*, **2003**,**3**:1049~1051
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:735~758
- [5] Mrowetz M, Balcerski W, Colussi A J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:17269~17273
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269~276
- [7] Irie H, Wanatabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**:5483~5486
- [8] Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:19384~19387
- [9] Kobayakawa K, Murakami Y, Sato Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2005**,**170**:177~179
- [10] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**42**:403~409
- [11] Yin S, Yamaki H, Komatsu M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:2996~3001
- [12] Valentin C D, Pacchioni G, Selloni A. *Phys. Rev. B*, **2004**, **70**:85116~85119
- [13] Wang J, Zhu W, Zhang Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:1010~1014
- [14] Zhang H Z, Banfield J F. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:3481~3487
- [15] Cullity B D. *Addison-Wesley: Reading, MA*, **1978**
- [16] Koelsch M, Cassaignon S, Guillemoles J F, et al. *Thin Solid Films*, **2002**,**403/404**:312~319
- [17] Yu J C, Zhang L Z, Yu J G. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**:4647~4653
- [18] YAN San-San(燕姗姗), WU Lian-Di(吴连弟), CHEN Feng (陈 锋), et al. *Chinese Journal of Chemical Physics(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):414~418
- [19] WANG Jian-Qi(王建祺), WU Wen-Hui(吴文辉), FENG Da-Ming(冯大明). *XPS/AES/UPS(电子能谱学)*. Beijing: National Defense Industry Press, **1992**
- [20] Diwald O, Thompson T L, Zubkov T, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:6004~6008
- [21] Schmiers H, Friebe J, Streubel P, et al. *Carbon*, **1999**,**37**: 1965~1978
- [22] Casagrande A, Glisenti A, Lanzoni E, et al. *Surface and Interface Analysis*, **1992**,**18**:525~531
- [23] Cardinaud C H, Lemperiere G, Peignon M C, et al. *Applied Surface Science*, **1993**,**68**:595~603
- [24] Huravlev J F, Kuznetsov M V, Gubanov V A. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **1992**,**38**: 169~176
- [25] Chopra D R, Smith G C, Kumar S. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1992**,**10**:1218~1220
- [26] Fahlman A, Nordling C, Johansson G, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**,**30**:1835~1847
- [27] Lin Z, Orlov A, Lambert R M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:20948~20955