

甲酰胺对介孔 N-TiO₂ 微结构及光催化性能的影响

王伟岗 黄 伟 景文珩* 金万勤 邢卫红

(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:以钛酸四丁酯为前驱体,甲酰胺为氮源,采用溶胶凝胶法制备了具有可见光活性氮掺杂二氧化钛(N-TiO₂)光催化剂。通过 XPS、XRD、低温 N₂ 吸附-脱附和 UV-Vis 等表征,考察甲酰胺加入量对样品微结构和可见光活性的影响。当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比为 2、4、8、13 时,制备的样品晶粒粒径在 8~12 nm 范围内,孔径在 9~16 nm 范围内,孔隙率在 54%~63% 之间。甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比为 13 时,所制备样品具有较强的可见光吸收性能,其最大吸收边扩展到 570 nm 左右,禁带宽度减小至 2.18 eV,比纯二氧化钛禁带宽度 3.20 eV 降低了 1.02 eV。结果表明:随着甲酰胺加入量的增加,样品的晶粒粒径、孔径、孔隙率明显变大,禁带宽度减小。对甲基橙的室内自然光降解实验证明,氮掺杂二氧化钛具有良好的光催化活性,当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比为 13 时,催化剂对甲基橙的降解率最高,为 98.3%。

关键词: 甲酰胺; 二氧化钛; 氮掺杂; 光催化

中图分类号: O614.41·1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0301-05

Effect of Formamide on Microstructure and Photocatalytic Activity of Mesoporous N-TiO₂

WANG Wei-Gang HUANG Wei JING Wen-Heng* JIN Wan-Qin XING Wei-Hong*

(The State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: A visible-light-driven nitrogen-doped titanium dioxide (N-TiO₂) photocatalyst was synthesized by sol-gel method, using titanium tetrabutoxide as Ti-precursor and formamide as nitrogen source. The effect of formamide on the microstructure and the visible light absorption activity was also studied by means of XPS, XRD, low temperature nitrogen adsorption-desorption, UV-Vis techniques. The results show that when the molar ratio of formamide to titanium tetrabutoxide is 2, 4, 8 or 13, nitrogen-doped titanium dioxide will be obtained and the grain size, mesoporous pore size and porosity will be in the range of 8~12 nm, 9~16 nm and 54%~63%, respectively. Especially, when the molar ratio is 13, the materials show excellent visible light absorption, the absorption band is shifted to about 570 nm and the band gap is reduced to 2.18 eV, which is 1.02 eV less than that of pure TiO₂. Furthermore, the grain size, pore size, porosity of the material increase and the band gap decreases with the increase in the concentration of formamide. The photocatalytic activity evaluation using methyl orange as model pollutant shows that nitrogen-doped titanium dioxide is a better photocatalytic catalyst, and over 98.3% of methyl orange could be degraded under indoor natural light after 7 h reaction when the photocatalyst is prepared with molar ratio of 13 for formamide to titanium tetrabutoxide.

Key words: formamide; titanium dioxide; nitrogen-doped; photocatalysis

收稿日期:2008-10-07。收修改稿日期:2008-11-13。

国家 863 计划项目(No.2006AA03Z534),国家自然科学基金(No.20436030),中国博士后科学基金(No.20060400927),江苏省自然科学基金(No.BK2006566),江苏省博士后科研资助计划(No.0601023B),教育部新世纪优秀人才支持计划,江苏省六大人才高峰项目(No.06-A-048)资助。

*通讯联系人。E-mail: jingwenheng@yahoo.com.cn; xingwh@njut.edu.cn

第一作者:王伟岗,男,24岁,硕士研究生;研究方向:光催化材料合成和应用。

二氧化钛作为一种光催化剂,由于其良好的化学稳定性和热稳定性,能将组成细菌和病毒的有机物以及大气中存在的有毒 SO_2 和 NO_x 等氧化分解,从而具有防臭、杀毒、防污、净化空气等功能,成为目前引人注目的环境净化材料。但是二氧化钛是一种宽禁带半导体,其禁带宽度为 3.2 eV,只有在波长小于 387 nm 紫外光的激发下才能表现出光催化活性,然而到达地面的太阳光中这部分紫外光的含量只占 4%~6%^[1,2],因此人们通过复合或掺杂其它材料来扩大二氧化钛纳米材料的光谱响应范围,以提高其光催化效率。2001 年,Asahi 等^[3]首次提出了氮掺杂取代二氧化钛中少量晶格氧,使二氧化钛的禁带宽度变窄,在不降低紫外光活性的同时使二氧化钛具有可见光活性。另外,其它非金属离子如 C、S、F、I、P 等掺杂研究也取得了重要进展。本课题组也曾报道了具有可见光活性的光催化剂,如碳掺杂 TiO_2 ^[4]、不同离子如 S/N^[5]、La/C 共掺杂 TiO_2 ^[6] 等催化剂。

TiO_2 可见光催化性能是由掺杂基团、微结构和光谱特性等物化性质决定的,而材料的制备方法是影响其物化性质的重要因素。目前制备氮掺杂二氧化钛催化剂的方法主要有溶胶-凝胶法^[7]、高温焙烧法^[8]、机械化学法^[9]、溅射法^[10]等,由于溶胶-凝胶法可以在低温下制备纯度高、粒径分布均匀、化学活性大的单组分或多组分催化剂而具有更大的潜能^[11]。甲酰胺作为一种良好的极性溶剂,具有较高的介电常数和多氢键形成能力,在溶液中水解产生大量 HCOO^- 和 NH_4^+ ,可以提高溶液的离子强度^[12]。景文珩等^[13]采用二次膜射流乳化法在甲酰胺体系下制备出 TiO_2 大孔陶瓷材料,但以甲酰胺为氮源对 TiO_2 进行氮掺杂,系统考察甲酰胺加入量对 N- TiO_2 微结构、光谱特性和可见光催化性能的影响,目前尚未见文献报道。

本工作以钛酸四丁酯为前驱体,甲酰胺为氮源,采用溶胶凝胶法制备具有可见光活性 N- TiO_2 光催化剂,采用 XPS、XRD、低温 N_2 吸附-脱附、UV-Vis 等手段,表征 N 在 TiO_2 晶格中的掺杂形式,系统研究甲酰胺加入量对 N- TiO_2 微结构和光谱特性的影响,同时以甲基橙为降解模型,在室内自然光照射下,考察甲酰胺加入量对光催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$, 化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;甲酰胺 (HCONH_2) , 分析纯,国药集团化

学试剂有限公司;乙酰丙酮 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$, 分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;正己烷 $(\text{C}_6\text{H}_{14})$, 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品的制备

25.5 mL 钛酸四丁酯中加入等物质的量的乙酰丙酮螯合剂,搅拌均匀后得到溶液 A;按甲酰胺与钛酸四丁酯的不同物质的量的比 $\{x=n(\text{HCONH}_2)/n[\text{Ti}(\text{OBu})_4]\}$,取相应体积的甲酰胺和适量的去离子水组成溶液 B(x 分别取 2、4、8、13;去离子水与钛酸四丁酯的物质的量的比为 3.5)。在搅拌情况下将溶液 B 加入到溶液 A 中,所得混合溶液在 30 °C 恒温水浴条件下搅拌 1 h 后,用 2 倍体积过量的正己烷萃取水解产生的丁醇^[14]。得到的混浊萃取液在 90 °C 的恒温水浴下加热、搅拌至澄清,即得钛溶胶。将得到的钛溶胶在室温下静置陈化,然后在 70 °C 干燥箱中干燥。形成凝胶后,放于马弗炉中在 400 °C 煅烧,并在 400 °C 下保温 3 h,得到 N- TiO_2 光催化剂。

1.3 表征

利用 Thermo ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪对样品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;利用德国 Bruker 公司的射线衍射仪(D8 Advanced)对样品晶型进行分析,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波片,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描速度为 $0.2^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围(2θ)为 $20^\circ\sim 80^\circ$;利用 BELSORPII 比表面和孔径吸附测定仪测定样品氮气等温吸附-脱附曲线、孔径分布和孔容, N_2 为吸附质,在液氮温度下测定;样品紫外-可见漫反射光谱在日本岛津公司的 UV-2401TC 型紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis)上表征,采用 BaSO_4 作参比,波长扫描范围为 200~800 nm。

1.4 光催化性能的评价

光催化性能通过室内自然光照射催化降解甲基橙评价。将 0.5 g 样品加到 100 mL 浓度为 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙水溶液中,在暗光条件下搅拌 10 min 以达到甲基橙的吸附平衡,此时甲基橙的浓度即为光催化反应的初始浓度。在磁力搅拌下使样品悬浮于溶液中,定时取样,样品离心后取上层清液,用 GS54 型紫外可见分光光度计(上海棱光技术有限公司)测定不同降解阶段的甲基橙浓度。

2 结果与讨论

2.1 氮掺杂形式的表征

图 1 是甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比为

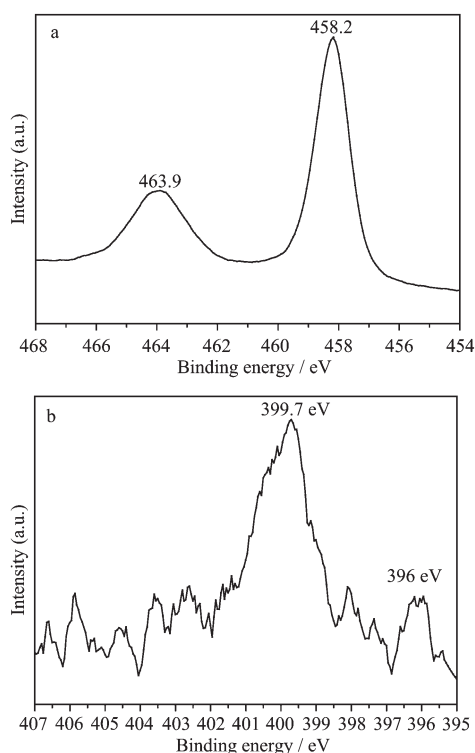
图1 $R=4$ 时 $Ti2p$ (a) 和 $N1s$ (b) 的 XPS 谱图

Fig.1 $Ti2p$ (a) and $N1s$ (b) XPS spectrum of sample when $x=4$

4 时制备样品的 $Ti2p$ 和 $N1s$ 轨道 XPS 谱图,信号经过 284.6 eV 处 $C1s$ 峰校正。图 1(a) 为样品 $Ti2p$ 轨道的 XPS 谱图。从图中可以看出,样品 $Ti2p_{3/2}$ 和 $Ti2p_{1/2}$ 的结合能分别为 458.2 eV 和 463.9 eV,据文献报道^[15] 纯 TiO_2 的 $Ti2p_{3/2}$ 和 $Ti2p_{1/2}$ 结合能为 459.1 eV 和 464.8 eV。甲酰胺的加入,使得氮元素掺杂到 TiO_2 晶格中, $Ti2p$ 的结合能降低。图 1(b) 为样品 $N1s$ 轨道在 400 eV 附近的 XPS 谱图。在图 1(b) 中 399.7 eV 处存在很强的峰,这归属于样品表面的 N-O 信号^[16],即在 TiO_2 表面形成了 Ti-O-N 结合区域,而不是表面吸附的 $\gamma-N_2$,因为在室温合成条件下, N_2 很难化学吸附于金属氧化物如 TiO_2 的表面。在 396 eV 附近 Ti-N 结合键产生的峰并不明显^[3],表明样品中 N 主要以 Ti-O-N 的形式存在。XPS 半定量结果显示,N 与 Ti 物质的量比约为 1.02%。催化剂的 $Ti2p$ 和 $N1s$ 轨道的 XPS 谱图证实,以甲酰胺为氮源,经 400 °C 煅烧得到的样品形成了 N 的有效掺杂。

2.2 甲酰胺加入量对晶体结构的影响

图 2 中(a)~(d)分别为甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=2, 4, 8, 13$ 时,样品经过 400 °C 煅烧、研细后测试所得 X 射线衍射图。其中衍射角(2θ)为 25.3°、38.3°、48.2°、54.5°、62.5°分别属于锐钛矿相的

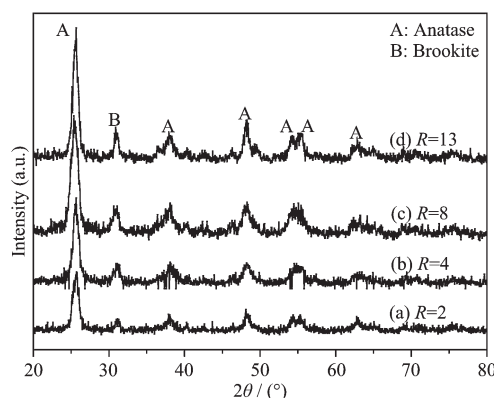


图2 不同甲酰胺加入量制备样品 400 °C 煅烧后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of samples calcined at 400 °C for different amounts of formamide

(101)、(004)、(200)、(105 和 211)、(204)晶面衍射峰;衍射角(2θ)为 30.8°属于板钛矿相(121)晶面衍射峰。从图 2 中可以看出,N 元素的掺杂未出现 TiO_2 特征峰的移动,表明 N 元素的掺杂并不改变 TiO_2 的晶相结构,但随着甲酰胺加入量的增加,锐钛矿(101)相和板钛矿(121)相的特征峰逐渐尖锐,说明样品晶相逐渐趋于完整,结晶度提高。采用 Scherrer 方程测定样品的平均晶粒粒径,根据锐钛矿(101)相峰强度计算得到样品的晶粒粒径分别为 8.6、9.3、10.2、11.6 nm,表明随着甲酰胺加入量的增大,样品晶粒粒径进一步增大。

2.3 甲酰胺加入量对介孔结构的影响

图 3 中(a)~(d)分别为甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=2, 4, 8, 13$ 时样品经过 400 °C 煅烧后的 N_2 等温吸附-脱附曲线。从 N_2 等温吸附-脱附曲线中可以看到,当压力接近于饱和蒸气压 P_0 时,曲线

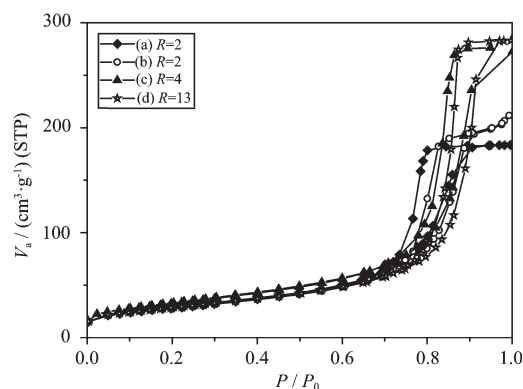


图3 不同甲酰胺加入量制备样品 N_2 吸附-脱附等温线
Fig.3 N_2 adsorption and desorption isotherms of samples prepared with different concentrations of formamide

呈趋于与纵轴平行的渐近线,这是由于氮气分子在介孔孔道内发生毛细凝聚而使吸附量急剧增加所致; N_2 等温吸附-脱附曲线中存在着由吸附曲线与脱附曲线组成的滞后环,这是典型的介孔结构吸附脱附等温线。

图 4 是对应样品的 BJH 模型孔径分布曲线,由图 4 可以看出样品的孔径主要分布在 2~50 nm 之间,进一步表明所获得样品具有介孔结构;随着甲酰胺加入量的增加,样品的介孔孔径逐渐增大,孔径分布也随着变宽。

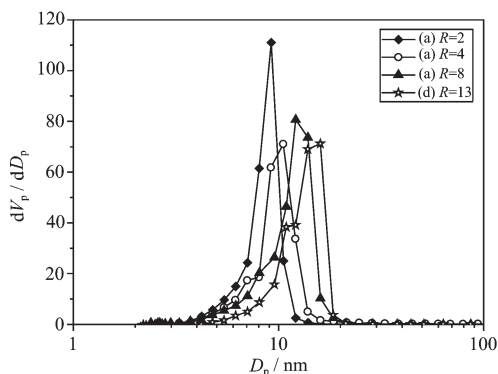


图 4 样品的 BJH 模型孔径分布曲线

Fig.4 BJH pore size distribution of samples prepared with different concentrations of formamide

不同甲酰胺加入量制备样品的主要结构参数,如孔径、孔体积、孔隙率、比表面积列于表 1。由表 1 可知,通过改变甲酰胺的加入量可以适当的调节样品的介孔结构。甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比由 $x=2$ 提高到 $x=13$ 时,样品的平均孔径由 9.2 nm 增加到 16.0 nm,同时孔体积、孔隙率也相应的增加。所制备的样品均具有较大的比表面积,不同甲酰胺加入量下样品的比表面积均大于 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 1 甲酰胺加入量对样品的孔结构性能的影响

Table 1 Pore Structure Properties of samples prepared with different concentrations of formamide

Sample	Pore diameter / nm	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{BET} / ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porosity / %
(a) $x=2$	9.2	0.30	104	54
(b) $x=4$	10.6	0.33	102	56
(c) $x=8$	12.1	0.43	120	62
(d) $x=13$	16.0	0.44	105	63

2.4 甲酰胺加入量对光谱特性的影响

图 5 为不同甲酰胺加入量制备样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图。从图中可以看出, $R=4$ 时,制备的样品产生新的吸收边,吸收边向低能量的可见

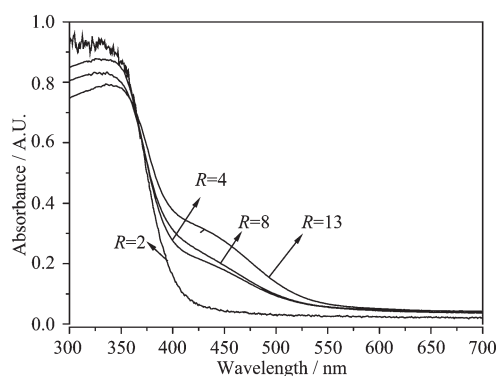


图 5 不同甲酰胺加入量样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of samples prepared with different concentrations of formamide

光区移动。新吸收边的产生表明 TiO_2 中出现新的能级结构,即 N 部分取代 O 后,N 原子的 $2p$ 轨道与 O 原子的 $2p$ 轨道形成了新的杂化轨道^[7],形成一个禁带宽度较小的新能级,而新能级在波长大于 387 nm 的光照下就能发生电子跃迁。样品在可见光区的吸收范围和强度是决定其可见光活性的重要因素之一。氮元素的掺杂使样品光响应范围扩展并进入可见光区,提高了二氧化钛的可见光吸收性能。对比不同甲酰胺加入量下样品的紫外-可见漫反射吸收光谱图,均出现了不同程度的红移现象,而其中当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=13$ 时最为明显,该样品在可见光区具有相对最大吸收的新吸收带,最大吸收边扩展到 570 nm 左右,相比之下, $x=2$ 时制备的样品的吸收边仅在近紫外区有红移。

利用光子能量方程 $E=hc/\lambda$ 推导出带隙宽度 $E_g(\text{eV})$ 与入射光波长 $\lambda(\text{nm})$ 之间的关系式 $E_g=1240/\lambda$ ^[18],结合紫外-可见漫反射吸收光谱图,估算出样品的禁带宽度如表 2。从表 2 中可以看出,随着甲酰胺加入量的增加,样品的禁带宽度降低,当 $x=13$ 时,制备的样品的禁带宽度仅为 2.18 eV,比纯二氧化钛禁带宽度 3.20 eV 降低了 1.02 eV。

表 2 甲酰胺加入量对禁带宽度的影响

Table 2 Band gap of samples prepared with different concentrations of formamide

Sample	First absorption edge / nm	Band gap / eV	Second absorption edge / nm	Band gap / eV
(a) $x=2$	402	3.08	—	—
(b) $x=4$	407	3.05	545	2.27
(c) $x=8$	414	3.0	550	2.25
(d) $x=13$	427	2.9	570	2.18

2.5 甲酰胺加入量对光催化性能的影响

不同甲酰胺加入量制备样品的光催化性能比较如图6。图中 C_0 为甲基橙的初始浓度, C 为其降解后的浓度。由图可见,不同甲酰胺加入量下制备的样品均具有明显的光催化性能,并且随着甲酰胺加入量的增加,样品的光催化性能逐渐增强。当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=13$ 时,样品的光催化性能最高,经过 7 h 光照实验,样品对甲基橙的降解率达到 98.3%,而甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=2$ 时,样品对甲基橙的降解率仅为 45.6%。由于可见光几乎不能使纯 TiO₂ 激发,因此此处样品光催化性能的提高是 N 掺杂的结果,制备的样品均具有可见光催化性能,这与前述表征一致。

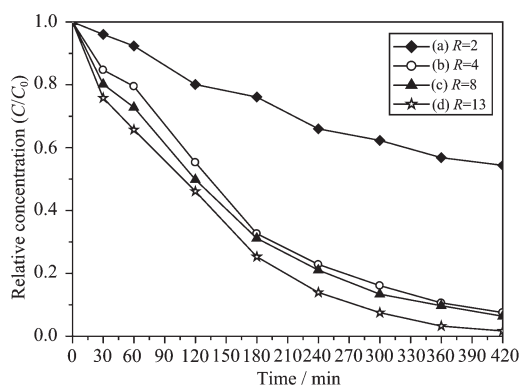


图6 不同甲酰胺加入量样品光催化性能比较

Fig.6 Photocatalytic activity of samples prepared with different concentrations of formamide

3 结 论

(1) 以钛酸四丁酯为前躯体,甲酰胺为氮源,采用溶胶凝胶法制备具有可见光活性氮掺杂二氧化钛光催化剂,掺杂的氮主要以 Ti-O-N 形式存在,当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=4$ 时,样品中 N 与 Ti 物质的量比约为 1.02%。

(2) 以甲酰胺为氮源制备具有可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂,其晶相组成主要以锐钛矿相和板钛矿相混合形式存在,具有介孔结构和较高的比表面积($>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。甲酰胺加入量的增加,样品晶相逐渐趋于完整,结晶度提高,同时晶粒粒径、孔径、孔隙率也随着增大。

(3) 随着甲酰胺加入量的增加,样品形成新的能级结构,吸收边向低能量的可见光区移动,禁带宽度变窄,提高可见光吸收性能。室内自然光照射催化降解甲基橙实验结果表明,在不同甲酰胺加入量条件

下,所得样品的光催化性能随着甲酰胺加入量的增加而升高,当甲酰胺与钛酸四丁酯的物质的量的比 $x=13$ 时,催化剂对甲基橙的降解效果最好,降解率为 98.3%。因此,采用本方法制备 N 掺杂 TiO₂,不仅有利于拓展 TiO₂ 光响应范围,同时可有效提高样品光催化性能。

参考文献:

- [1] Zhao W, Ma W, Chen C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126** (15):4782~4783
- [2] Chen X B, Mao S S. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**(7):2891~2959
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki K, et al. *Science*, **2001**, **293** (5528):269~271
- [4] Cheng Y P, Sun H Q, Jin W Q, et al. *Chem. Eng. J.*, **2007**, **128**(2~3):127~133
- [5] Sun H Q, Bai Y, Cheng Y P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, **45**(14):4971~4976
- [6] SUN Hong-Qi(孙红旗), CHENG You-Ping(程友萍), JIN Wan-Qin(金万勤), et al. *Chinese J. Chem. Ind. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2006**, **57**(7):1570~1574
- [7] Di Valentin C, Pacchioni G, Selloni A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:11414~11419
- [8] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(23):5483~5486
- [9] Yin S, Zhang Q, Saito F, et al. *Chem. Lett.*, **2003**, **32**(4):358~359
- [10] Diwald O, Thompson T L, Goralski E G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(1):52~57
- [11] Piscopo A, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, **139**(2):253~2561
- [12] DANG Wen-Xiu(党文修), HAN Shu-Hua(韩书华), XU Jun(许 军), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(6):679~682
- [13] Jing W H, Wu S H, Xu N P, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2007**, **15**(4):616~618
- [14] Imhof A, Pine D J. *Nature*, **1997**, **389**(30):948~951
- [15] Shao G S, Zhang X J, Yuan Z Y. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, **82**(3~4):208~218
- [16] Chen X, Lou Y B, Samia A C S, et al. *Adv. Func. Mater.*, **2005**, **15**(1):41~49
- [17] Saha N C, Tompkins H G. *J. Appl. Phys.*, **1992**, **72**(7):3072~3079
- [18] BAO Nan(包 南), SUN Jian(孙 剑), ZHANG Feng(张 锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(1):101~108