

N、F 共掺杂可见光响应介孔 TiO₂ 光催化剂： 纤维素模板剂合成及活性

陈孝云^{*1} 陆东芳² 卢燕凤¹

(¹ 福建农林大学材料工程学院, 福州 350002)

(² 福建农林大学园林学院, 福州 350002)

摘要: 以纤维素为模板剂, TiCl₄ 为钛源, 采用液相水解-沉淀法制备了浅黄色的 N、F 共掺杂可见光响应介孔 TiO₂ 催化剂 (TiONF)。以苯酚为模型物, 考察了 TiONF 在紫外光区、可见光区及太阳光下催化活性; 采用 X 射线光电子能谱 (XPS)、傅里叶变换红外 (FTIR)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)、X 射线衍射 (XRD)、热重/量热扫描 (TG/DSC)、透射电镜 (TEM) 及低温 N₂ 物理吸附-脱附等技术对 TiONF 催化剂的结构进行了表征。结果表明, 以纤维素为模板剂合成适量 N、F 共掺杂的 TiONF 催化剂在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性, 且高于无模板剂合成的 TiONF 催化剂的活性。N、F 共掺杂提高了 TiO₂ 表面羟基数量和锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相转变的温度; N 掺杂形成新的能级结构, 诱发 TiO₂ 可见光催化活性; F 掺杂促进 TiO₂ 粒子表面氧空穴产生, 致使 TiO₂ 粒子表面酸度和 Ti³⁺ 增加。另外, 纤维素的加入可减小 TiONF 颗粒平均尺寸, 改善催化剂分散性, 提高催化剂比表面积。

关键词: TiO₂; N-F 共掺杂; 纤维素; 模板剂; 光催化剂; 可见光

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2012)12-2513-10

Mesoporous N-F Codoped TiO₂ Photocatalyst with Visible-Light Response: Preparation Using Cellulose Template and Catalytic Performance

CHEN Xiao-Yun^{*1} LU Dong-Fang² LU Yan-Feng¹

(¹ College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

(² College of Landscape Architecture, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A yellow-colored and mesoporous N-F codoped TiO₂ photocatalyst (TiONF) with visible-light response was prepared by a hydrolysis-precipitation method using cellulose as the template and TiCl₄ as the precursor. The photocatalytic activity was evaluated through the photocatalytic degradation of phenol under ultraviolet (UV), artificial visible (Vis) and solar light irradiation, respectively. The catalysts were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry-differential scanning calorimetry (TG/DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) and N₂ adsorption-desorption. The results show that the TiONF obtained by using the cellulose template with suitable N-F doping exhibits higher activity under UV, Vis and solar light irradiation than that obtained without the cellulose template. N-F codoping can increase the amount of surface OH⁻ of TiO₂, and retards phase transformation. N-doping can form a new band-gap to extend the light response of TiO₂ to visible region, F-doping can promote generation of oxygen vacancies on the surface of TiO₂, and can increase surface acidity and Ti³⁺ of TiO₂. The addition of the cellulose template can reduce the average grain size and increase the specific area of TiONF.

Key words: TiO₂; N-F codoped; cellulose; template; photocatalyst; visible light

收稿日期: 2012-02-06。收修改稿日期: 2012-07-06。

国家自然科学基金 (No.31000269); 福建省高等学校杰出青年科研人才培养计划 (No.JA11072); 福建省教育厅基金 (No.JA00121) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fjchenxy@126.com, Tel: 13178389782

近年来利用 TiO_2 光催化氧化技术解决日益严重的水、空气、土壤等环境污染问题的研究发展非常迅速^[1-2]。但从应用角度看,目前还存在问题:光催化剂光谱响应范围 $<387\text{ nm}$,对太阳能利用率低^[3-4];以电驱动的紫外光源其电光转换效率低($<25\%$),而大部分电能转化为热能转移出反应体系未被利用,反应系统总能量利用率低^[5];常规 TiO_2 光催化剂的量子效率低;光催化剂吸附性能较差,活性偏低等大大限制了 TiO_2 光催化氧化技术产业化应用^[6]。因此,研制太阳光响应光催化剂拓展其光谱响应范围($>387\text{ nm}$),增加光催化剂的比表面积,提高光催化量子效率,成为世界范围的研究热点^[7-8]。

近年来研究发现,N、S、F、C 等非金属离子掺杂在提高 TiO_2 可见光响应能力方面表现出较好的效果^[8-12]。但采用传统的方法所制得的非金属离子掺杂可见光响应 TiO_2 催化剂,它在光催化活性、光吸收效率、吸附性能等方面还不甚理想^[13-14]。一些学者以纤维素为模板剂合成介孔材料,利用纤维素在水溶液中能够分散成均匀的网状结构,同时其表面含有大量的羟基能够参与反应生成晶核,以引导晶粒自组装成具有一定形貌结构的材料^[15-16]。Wang 等^[17]利用甲基纤维素水凝胶的空间网络结构的特点,制备了沸石分子筛的纳米粒子。张志腾等^[18]同样以甲基纤维素为模板剂,通过调控硅酸四乙酯的水解的速率,制备出孔径在 $3\sim5\text{ nm}$,颗粒球形度与分散性较好的介孔 SiO_2 微球。曾威等^[19]以正硅酸乙酯为原料、细菌纤维素为模板制备了高产率、尺寸均匀、超大长径比、具有较稳定宏观形貌的 SiO_2 纳米管。Zhang 等^[20]以羧甲基纤维素和十六烷基三甲基溴化铵为双模板,制备出了二维六方结构的 MCM-41 介孔分子筛,这种分子筛具有更高稳定性且高度有序。Fryxell 等^[21-22]以硝酸纤维素和一系列阴离子表面活性剂为双模板,制备了孔隙结构可调的介孔 SiO_2 ,这种材料具有很好的比表面积和孔径分布。Dujardin 等^[23]以具有高长/宽比和窄粒径分布的纳米微晶纤维素(NCC)为模板剂,制备了孔结构分布统一的陶瓷材料。Zhou 等^[24]利用 NCC 作为形貌诱导剂制备出方形纳米 TiO_2 。李伟等^[25]以 NCC 为模板剂,采用酸催化水解法制得规整球形结构的介孔 TiO_2 ,并认为 NCC 长链结构之间羟基键合所形成的狭小空间构成的微反应器,可有效限制 TiO_2 前驱体的生长和团聚,诱导其晶粒自组装成球形结构,并抑制锐钛矿相向金红石相转变。本课题组以碱法纳

米纤维为模板剂制备了介孔 TiO_2 光催化剂,该 TiO_2 具有良好的孔隙结构,且比表面积大幅度提高;在光催化降解苯酚时表现出较高的催化活性^[26]。由此可见,以纤维素为模板剂制备介孔材料展现出良好的效果。

本工作以纤维素为模板剂,采用液相水解-沉淀法制得浅黄色的 N、F 共掺杂可见光响应介孔 TiO_2 催化剂。采用 XPS、FTIR、UV-Vis DRS、XRD、TG/DSC、TEM 及低温 N_2 物理吸附-脱附等技术对催化剂进行表征,系统研究了 N、F 共掺杂对 TiO_2 微观结构及光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在恒温水浴($25\text{ }^\circ\text{C}$)和搅拌的条件下,将 10 mL 的 TiCl_4 (AR,阿拉丁)缓慢滴加到装有纤维素和蒸馏水混合溶液的三口烧瓶中,以 $200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率搅拌 30 min 后,升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 30 min ,再以浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 $\text{pH}=7$,继续反应 30 min 。将固相产物于室温下陈化 10 h ,然后用蒸馏水洗涤,洗至无 Cl^- 检出(滴加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 无白色沉淀产生),再用乙醇(AR,阿拉丁)洗 2 次,并转移到陶瓷坩埚,加入一定量的氟化铵(AF)(AR,阿拉丁)(控制 $n_{\text{Ti}}/n_{\text{AF}}=1:0.10, 1:0.25, 1:0.50$)和乙醇,并在搅拌下反应 2 h ,室温下陈化 10 h , $85\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥,研磨后移入坩埚反应器中,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至指定温度并恒温焙烧 2 h ,即制得浅黄色的 TiONF 催化剂。在相同条件下不加纤维素模板剂制得 N、F 共掺杂 TiO_2 催化剂(标记为 TiONF-A);对照样 TiO_2 在相同条件下不加氟化铵(AF)制得;对照样 P-25 TiO_2 催化剂德国 Degussa 公司生产。

1.2 催化剂的表征

利用美国物理电子公司的 PHI5700 型光电子能谱仪测试 TiONF 的表面组成、化学态及元素含量,X 射线源采用 $\text{Al K}\alpha(h\nu=1486.6\text{ eV})$ 射线,采用污染碳 $\text{C1s}(E_a=284.62\text{ eV})$ 作能量校正。利用紫外-可见漫反射光谱分析 TiONF 粉末的能带结构以及对光的吸收性能,UV-Vis DRS 测试在装有积分球的 TU-1901 型紫外-可见分光光度计上进行,以 BaSO_4 做参比。利用日本理学的 D/max-r B 型 X 射线衍射仪分析 TiONF 粉体晶型结构,测定条件:室温,辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$),靶电压 45 kV ,靶电流 40 mA ,扫描范围($2\theta=10^\circ\sim90^\circ$),步长

0.02°; 根据 Scherrer 公式计算晶粒平均尺寸。TG/DSC 分析在德国耐驰仪器公司的 STA-449 综合热分析仪上进行,测定条件:白金坩锅、加盖、空气气氛、升温速度 10 °C·min⁻¹、测试温度 30~1 000 °C。利用美国尼力高公司的 Nicolet-380 型傅立叶变换红外光谱仪研究 TiONF 界面变化情况,采用 KBr 压片法。利用荷兰飞利浦公司的 TECANAI 10 型透射电子显微镜观察 TiONF 粒子形貌与大小,制样方法:将少量样品分散到乙醇中,采用浸涂法将样品涂覆到碳膜铜网上。在北京彼奥德公司的 SSA4300 型孔隙及比表面积分析仪上进行 N₂ 吸附-脱附实验,样品测试前在 200 °C 脱气 2 h,按照 BET 方程计算 TiONF 比表面积;根据 BJH 公式计算孔径分布。以甲基红为指示剂,采用正丁胺滴定法测定 TiONF 真空干燥粉末的表面酸度^[27]。

1.3 催化剂的活性评价

光催化反应在自制石英/玻璃夹套式反应器(250 mL)中进行^[28],石英/玻璃管内置 8 W 低压汞灯($\lambda_{\text{ML}}=365$ nm)为紫外光光源或 350 W 球型氙灯($\lambda_{\text{ML}}=500$ nm,以玻璃滤光管滤去 $\lambda_{\text{ML}}<450$ nm 的光)为可见光光源,向反应器外层夹套通入冷却水以使反应温度维持在(25±1) °C,反应器外层以铝箔包覆,以避免其它光干扰。光催化反应前避光磁力搅拌 30 min,使 0.05 g·L⁻¹ 的苯酚水溶液在催化剂表面吸附达平衡,并通入 80 mL·min⁻¹ 空气,用来搅拌和补充溶解氧,催化剂用量为 1.0 g·L⁻¹。每 20 min 取样 5 mL,离心分离,取上层清液以 TU-1901 型紫外-可见分光光度计于 270 nm 处测量吸光度,根据郎伯-比尔定律计算苯酚浓度。

太阳光活性测试:称 0.1 g 催化剂倒入直径为 15 cm 的平皿,加入 0.05 g·L⁻¹ 的苯酚溶液 100 mL,在磁力搅拌下吸附 30 min,然后用保鲜膜封住平皿口,放在太阳光下照射。日期 2011 年 8 月 20 日,时间 9:00—15:30,温度 26~38 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XPS 分析

图 1 为以纤维素为模板剂合成的 TiONF 前驱体经 600 °C 焙烧的 XPS 谱。图中出现了 Ti2p_{1/2}、

Ti2p_{3/2}、Ti2s、Ti3s、Ti3p、O1s、F1s、Cl1s 和 N1s 谱峰,其中 Cl1s 为有机碳污染峰;981.3 eV 和 1113.1 eV 的峰分别为 O 和 Ti 的俄歇电子峰;从图 1(b) F1s 高分辨 XPS 谱,可以看出 TiONF 样品只有在 688.2 eV 的峰,未出现 685.5 eV F 的吸附峰,由此可见 F 通过化学键与 TiO₂ 相结合^[29]。由于 F 原子半径与 O 原子半径相当,所以 F 原子易于取代 TiO₂ 晶格中的 O 原子而直接与 Ti 原子相连。O 空缺产生的电荷不平衡由 Ti⁴⁺离了价态的降低来补偿,从而在 TiO₂ 的能隙间形成一个浅势,从而诱发可见光催化活性^[30]。从图 1(c) N1s 的高分辨率 XPS 谱中,可以看出 TiONF 样品在 401.8 eV 和 398.1 eV 出现 2 个峰,其分别为吸附 N₂ 峰和晶格 N 峰。说明存在 Ti-N 结合键,N 进入 TiO₂ 晶格中,形成可诱发可见光催化活性的窄带新能级^[31-33]。从图 1(d) Ti2p 的高分辨率 XPS 谱中,可以看出纯 TiO₂ 的 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的结合能为 459.0 和 464.8 eV,而 TiONF 为 458.7 和 464.5 eV。由此可见掺杂 N、F 后使 Ti2p 结合能减小 0.3 eV,这是因为 F 取代 TiO₂ 晶格氧位置产生多余的负电荷,这种多余负电荷与 Ti⁴⁺结合形成 Ti³⁺,从而减小 Ti-O-Ti 的结合能^[34]。从图 2(e) O1s 的高分辨率 XPS 谱,可以看出 O1s 谱峰形状的不对称性,说明样品中存在不同化学态的氧。按照结合能增加的顺序可依次解析出晶格氧(529.8 eV)和羟基氧(531.1 eV)2 个峰,按峰面积大小计算出晶格氧和羟基氧的比例,结果见表 1。可以看出,N、F 共掺杂提高了 TiO₂ 表面羟基氧数量,TiO₂ 晶格氧的比例降低。而表面羟基是光生空穴的捕获剂,捕获光生空穴后可生成活性物种·OH 自由基,它在吸附相和溶液相中都易引发物质的氧化反应,从而提高光催化氧化效率^[35,36]。从表 2 催化剂表面酸度测定结果,可以看出 N、F 共掺杂

表 1 TiO₂ 和 TiONF 催化剂羟基氧和晶格氧含量
Table 1 Amount of OH⁻ and O²⁻ of TiO₂ and TiONF catalysts

Catalyst	$n_{\text{O}^{2-}} / \%$	$n_{\text{OH}^-} / \%$	$w_{\text{OH}^-} / w_{\text{O}^{2-}} / \%$
TiO ₂	69.05	30.95	44.82
TiONF (1:0.10)	63.26	36.74	58.08
TiONF (1:0.25)	61.41	38.59	59.91
TiONF (1:0.50)	60.13	39.87	66.31

表 2 TiO₂ 和 TiONF 催化剂表面酸点的数量

Table 2 Amount of surface acid sites of TiO₂ and TiONF catalysts

$n_{\text{Ti}}:n_{\text{AF}}$	TiO ₂	TiONF (1:0.10)	TiONF (1:0.25)	TiONF (1:0.50)
Amount of surface acid-site / (mmol·g ⁻¹)	0.065	0.089	0.110	0.125

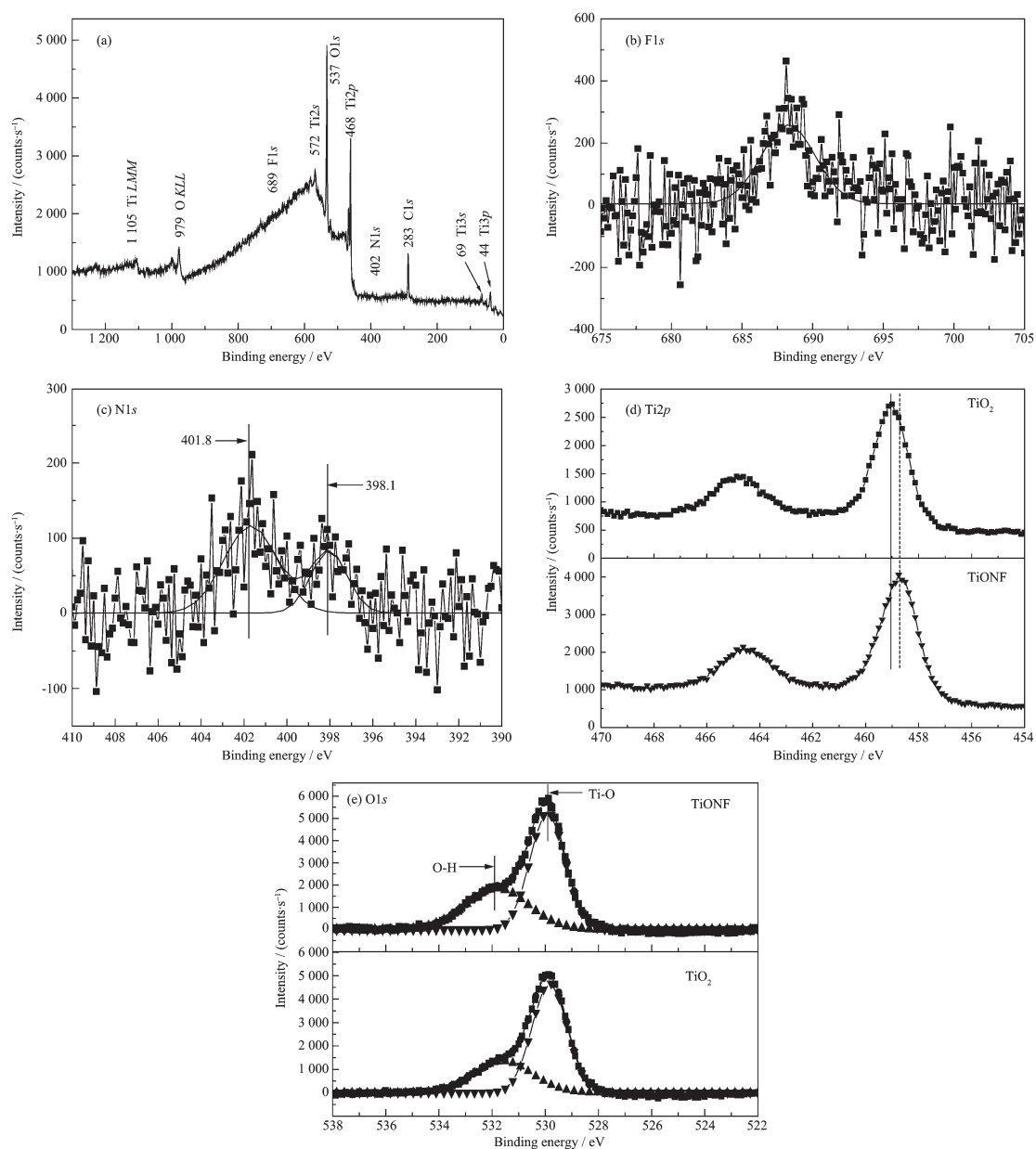


图 1 纤维素模板剂合成 TiONF (a)、F1s (b)、N1s (c)、Ti2p (d) 和 O1s (e) 的 XPS 谱

Fig.1 XPS spectra of (a) TiONF (b) F1s (c) N1s (d) Ti2p and (e) O1s synthesis using cellulose template

表 3 TiO_2 和 TiONF 催化剂的 XPS 元素含量分析结果

Table 3 XPS elements analysis results of TiO_2 and TiONF catalysts

$n_{\text{Ti}}/n_{\text{AF}}$	$T / ^\circ\text{C}$	$n_{\text{Ti}} / \%$	$n_{\text{O}} / \%$	$n_{\text{N}} / \%$	$n_{\text{F}} / \%$
TiO_2	600	26.35	73.65	0.00	0.00
TiONF (1:0.10)	600	26.35	72.93	0.40	0.32
TiONF (1:0.25)	600	26.34	72.47	0.62	0.57
TiONF (1:0.50)	600	26.36	71.80	0.89	0.95
TiONF (1:0.25)	500	26.32	72.01	0.60	1.07
TiONF (1:0.25)	700	26.33	72.22	0.56	0.89
TiONF (1:0.25)	800	26.32	72.71	0.31	0.66
TiONF (1:0.25)	900	26.34	73.66	0.00	0.00

后 TiO_2 粒子表面酸度有较大幅度的提高, 且随 N、F 掺杂量的增大而增加。其原因可能是 F 掺杂促进 TiO_2 粒子表面氧空穴的产生, 致使 TiO_2 粒子表面酸度与 Ti^{3+} 增加^[37], 而 TiO_2 粒子表面酸度与 Ti^{3+} 增加有利于减少电子-空穴复合率, 从而提高其光催化活性^[37-38]。表 3 为催化剂的 XPS 元素分析结果。可以看出, 各样品中 Ti 含量基本相同, 随着 N、F 掺杂量的增加 TiO_2 晶格的 O 含量明显减少; 且晶格中 N、F 含量随焙烧温度的升高逐渐减少, 当焙烧为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时已检测不到 TiO_2 晶格中的 N 和 F。

2.2 催化剂的 FTIR 分析

图 2 为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得 TiONF 催化剂的 FTIR 谱。图中主要在 3450 、 1630 、 1070 和 $480\sim 680\text{ cm}^{-1}$ 处出现 4 个吸收带。其中 3450 和 1630 cm^{-1} 分别为表面吸附的水分子或 TiO_2 催化剂表面 O-H 伸缩和弯曲振动峰, N、F 共掺杂可引起吸附水或羟基的伸缩振动特征峰增加、且变宽, 可归因于掺杂 N、F 与 H 的相互作用^[28]。这进一步证实了 XPS 分析结

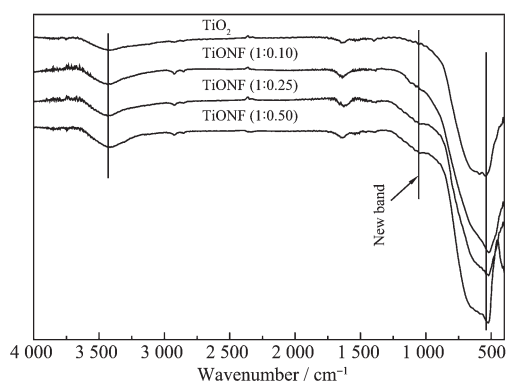


图 2 TiONF 催化剂的 FTIR 谱
Fig.2 FTIR spectra of TiONF catalysts

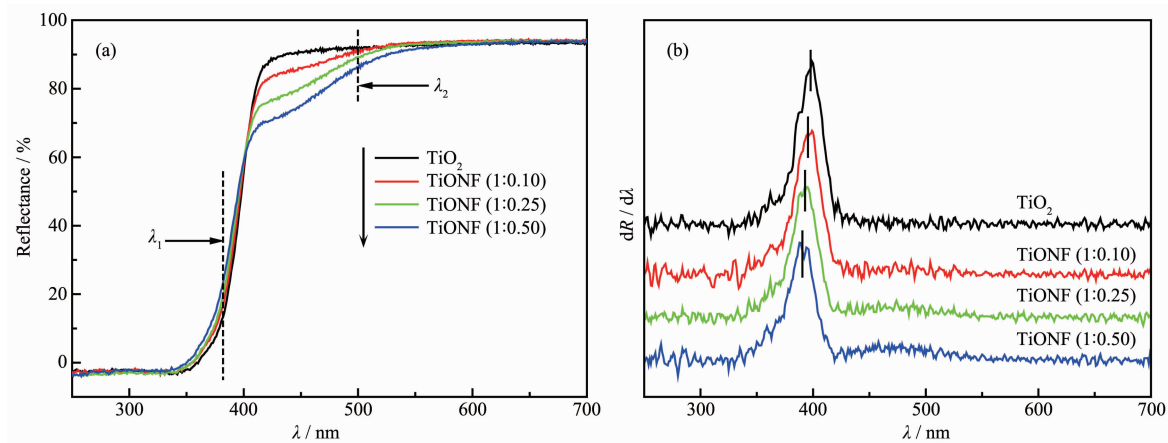


图 3 TiONF 催化剂的漫反射光谱(a)及其一阶求导图 (b)

Fig.3 UV-Vis DRS spectra (a) and the first derivative of diffuse reflectance spectra (b) for TiONF catalysts

果, N、F 共掺杂后 TiO_2 表面羟基数量增多。 $480\sim 680\text{ cm}^{-1}$ 为 Ti-O 伸缩振动峰, N、F 共掺杂后 Ti-O 伸缩振动特征峰变尖锐, 且向低波数移动, 同时在 1070 cm^{-1} 出现 Ti-O-N 特征吸收峰, 且随掺杂量的增加吸收峰强度加强。Liu 等^[28,39]制备的 N 掺杂 TiO_2 可见光催化剂 Ti-O-N 键的 FTIR 特征吸收峰出现在 1059 cm^{-1} 。而本文与之相比 Ti-O-N 吸收峰向高波速偏移, 其原因可能是受晶格中电负性较强的 F 的影响, 使 Ti-O-N 键的特征吸收峰向高波速偏移。

2.3 催化剂的 UV-Vis DRS 分析

图 3a 为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得不同 N、F 共掺杂量 TiONF 催化剂的 UV-Vis DRS 谱。可以看出, 随着 N、F 掺杂量的增大 TiO_2 在可见光区域的反射明显减弱, 使参与光催化反应的光子数量增加。由 DRS 曲线的拐点可以看出, TiONF 催化剂的光吸收阈值发生改变: 首先是在 387 nm 处锐钛矿相 TiO_2 的特征吸收阈值发生蓝移且随 N、F 掺杂量的增加, 蓝移量增大。其原因, 一方面可能是受 Ti-O-N 化学键的作用, 导致在载流子由 TiO_2 价带向导带激发的过程中产生了附加势垒, 电子激发所需能量增大^[40]; 另一方面可能是部分来自量子尺寸效应的影响, 量子尺寸效应理论认为, 半导体粒径越小, 带隙越宽, 吸收带边蓝移量越大, 而 XRD 测试结果也证实了, 随 N、F 掺杂量的增加, TiONF 晶粒子尺寸减小。其次是在 $450\sim 530\text{ nm}$ 处因 N、F 掺杂而产生第二个拐点, 且随 N、F 掺杂量的增大第二拐点光吸收阈值向长波移动量增加。第二拐点的出现表明 TiO_2 中出现新的能级结构。即 N、F 离子掺杂导致 TiO_2 晶格发生局部微变, 形成一个禁带宽度较小的新能级, 而新能级在 $\lambda \geq 387\text{ nm}$ 的光照射下就能发生电子跃

表 4 TiONF 催化剂的物理性质
Table 4 Characteristics of TiONF catalysts

Sample $n_{\text{Ti}}:n_{\text{AF}}$ 600 °C	Crystalline size / nm	S_{BET} / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	λ_1 / nm	E_{g1} / eV	λ_2 / nm	E_{g2} / eV
TiO ₂	23.1	132	392.7	3.158	—	—
TiONF-A	13.7	79	389.4	3.185	453.9	2.732
TiONF (1:0.10)	11.2	156	388.8	3.190	462.7	2.680
TiONF (1:0.25)	10.5	160	387.6	3.199	469.4	2.642
TiONF (1:0.50)	10.0	161	384.4	3.226	476.6	2.602

λ_1 : 1st adsorption edge; λ_2 : 2nd adsorption edge; E_{g1} : 1st energy gap; E_{g2} : 2nd energy gap.

迁。从 DRS 的一阶求导图(图 2 b)中可求出各条件下制备的 TiONF 催化剂的吸收阈值, 及其为依据, 根据带隙能公式 $E_{\text{g}}=1240/\lambda$ 计算出的催化剂禁带宽度^[41], 结果见表 4。

2.4 催化剂的 XRD 分析

图 4 为以纤维素为模板剂不同温度下制得 TiONF 催化剂的 XRD 图。可以看出, 图中未出现因 N、F 共掺杂而引起锐钛矿或金红石相 TiO₂ 特征峰移动现象。TiONF 前驱体为无定型结构, 经 400 °C 焙烧就已基本转变为锐钛矿相; 经 600 °C 焙烧, 锐钛矿晶核生长趋于完善, 具有较高的结晶度; 900 °C 焙烧开始有少量金红石相(8.5%)出现。而相同条件下以纤维素为模板剂合成的 TiO₂ 经 500 °C 焙烧时金红石相(10.0%), 600 °C 焙烧金红石相(47.1%), 700 °C 焙烧已基本完全转变为金红石相^[26]。由此可见, N、F 共掺杂提高了锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相转变的温度。N、F 共掺杂抑制 TiO₂ 金红石相生成的原因可能是^[32,42] N、F 离子与 Ti⁴⁺ 生成配位体, 而这种配位

体的存在能阻止锐钛矿相 TiO₂ 八面体的螺旋形链向金红石相 TiO₂ 八面体的直链转变, 故而抑制了金红石相的生成。

2.5 催化剂的 TG/DSC 分析

图 5 为以纤维素为模板剂合成的 TiO₂ 及 TiONF 前驱体的 TG/DSC 分析曲线图。由图 5(a) DSC 曲线可见: TiO₂ 前驱体在 38~152 °C 吸热峰是由水和有机物的蒸发而产生, 在 223~310 °C 的放热峰是有机物燃烧所产生; 在 420~500 °C 的放热峰是锐钛矿相 TiO₂ 向金红石型转化过程的放热, 同时也包括了残余炭进一步氧化燃烧的放热峰。由图 5(b) DSC 曲线可见: TiONF 前驱体在 38~143 °C 处吸热峰是由水和有机物的蒸发而产生, 在 258~325 °C 处的放热峰是有机物的燃烧放热所产生; 在 361~385 °C 处放热峰是 TiO₂ 晶格中部分氧被 N、F 取代产生的放热; 在 401~541 °C 的放热峰是残余炭进一步氧化燃烧放热。在 870~891 °C 处小的放热峰是锐钛矿相 TiO₂ 向金红石型转化的过程而产生。由此可见, N、F 共掺杂提高了锐钛矿相 TiO₂ 向金红石相转变的温度, 这与 XRD 的测试结果一致。

由图 5 (a) TG 曲线可见: TiO₂ 前驱体的失重主要集中在 30~170 °C、170~320 °C 和 320~500 °C 3 个温度区间。分别为 TiO₂ 催化剂表面上物理吸附水和有机物挥发失重, 有机物燃烧失重, 残余炭的进一步氧化燃烧以及脱除 TiO₂ 催化剂体内的结合水失重^[26,43], 失重率为 21.6%、9.9% 和 7.3%。由图 5(b) TG 曲线可见: TiONF 前驱体的失重主要集中在 30~160 °C、160~320 °C、320~400 °C 和 400~580 °C 4 个温度区间。分别为 TiO₂ 催化剂表面上物理吸附水和有机物挥发失重, 有机物燃烧失重, 氟化铵的分解, 残余炭的进一步氧化燃烧以及脱除 TiO₂ 催化剂体内的结合水失重^[26,43], 失重率为 12.2%、11.2%、3.6%、和 5.7%。

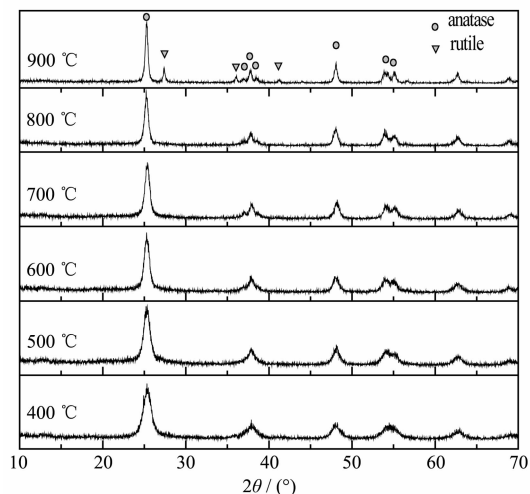
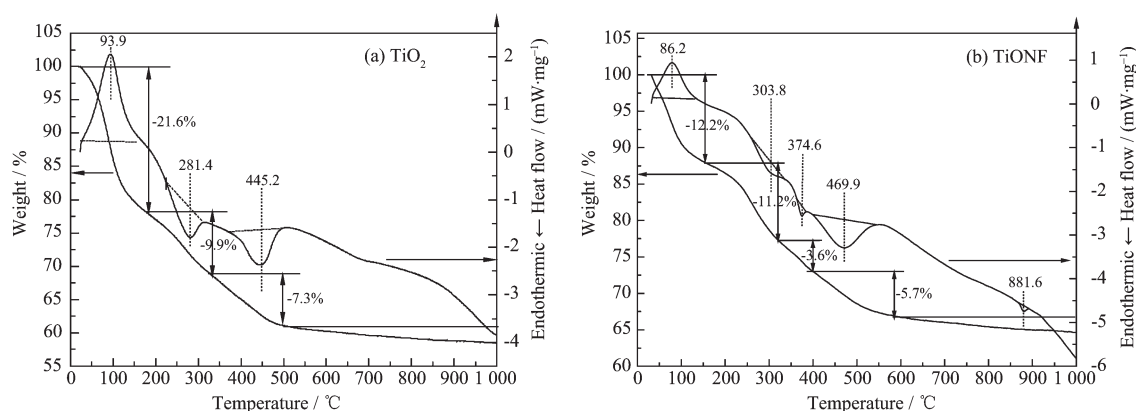


图 4 不同温度下制得 TiONF 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of TiONF with different temperatures

图 5 以纤维素为模板剂合成 TiO_2 及 TiONF 前驱体的 TG/DSC 曲线Fig.5 TG/DSC curves of TiO_2 (a) and TiONF (b) precursor with cellulose template

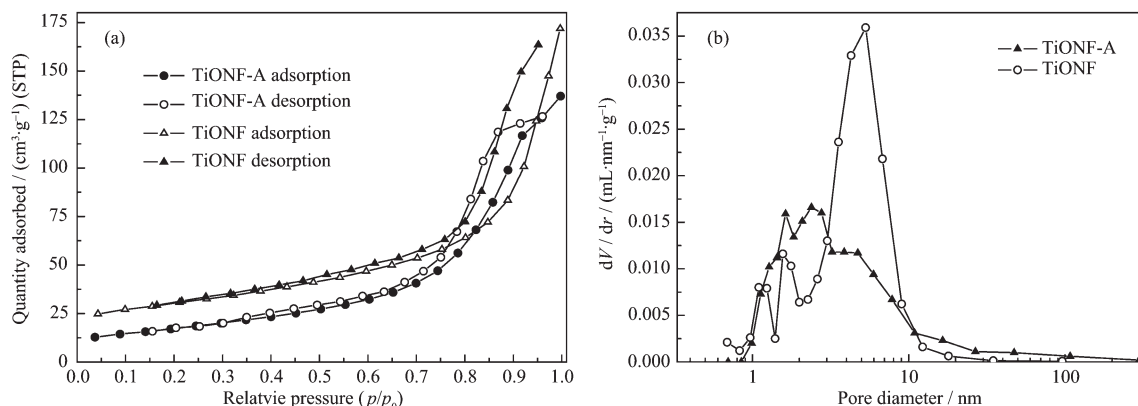
2.6 催化剂的 BET 比表面积及孔径分析

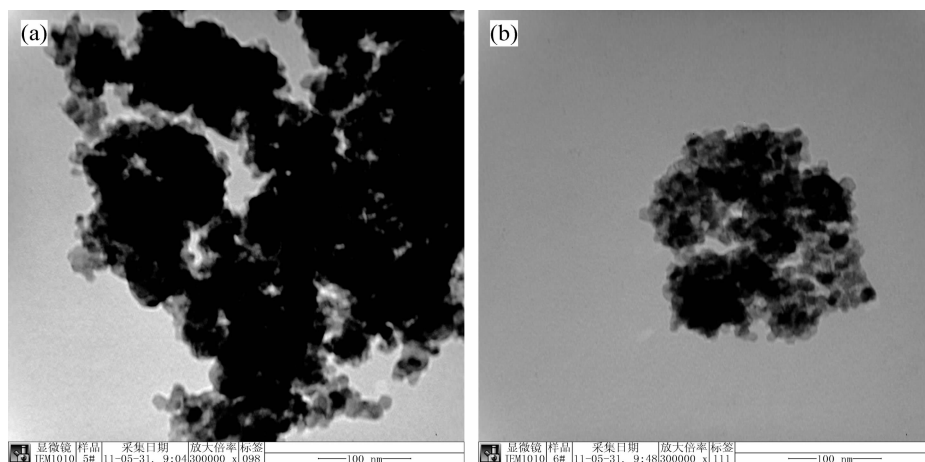
图 6 为无模板剂合成的 TiONF-A 前驱体及以纤维素为模板剂合成的 TiONF 前驱体经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。由图 6(a) 可知, 2 种样品都具有 IV 型吸附-脱附等温线和滞后环。在相对压力较低时, 吸附量随着相对压力升高而逐渐增加, 此时 N_2 分子以单层或多层吸附在孔内表面; 当 N_2 相对压力为 0.8 时, 吸附量产生突跃, 这是由于 N_2 在介孔孔道中发生毛细凝结所致, 曲线中所形成滞后环说明催化剂存在介孔结构; 当 N_2 相对压力大于 0.95 时, 吸附量基本不变, 表明吸附已达到饱和。用 BJH 方法对吸附-脱附等温线进行计算, 得到孔径分布曲线如图 6(b) 所示。由图可知, 以纤维素为模板剂合成的 TiONF 孔径主要分布在 $2\sim 9\text{ nm}$ 间, 平均孔径 6.2 nm , 总孔容积 $0.27\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$; 无模板剂合成的 TiONF-A 孔径主要分布在 $1\sim 8\text{ nm}$ 间, 平均孔径 5.1 nm , 总孔容积 $0.20\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

g^{-1} 。由 BET 计算结果见表 4, 以纤维素为模板剂合成的 TiONF 催化剂的比表面积为 $160\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 高于无模板剂合成 TiONF-A 催化剂的比表面积 $79\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见, 纤维素的加入使 TiONF 催化剂的孔径、孔容积和比表面积显著增加。

2.7 催化剂的 TEM 分析

图 7 为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下制得无模板剂合成的 TiONF-A 及以纤维素为模板剂合成的 TiONF 催化剂的 TEM 照片。可以看出, 以纤维素为模板剂合成的 TiONF 催化剂的颗粒分散性较好, 颗粒较小, 颗粒直径 $10\sim 15\text{ nm}$ 。无模板剂合成的 TiONF 颗粒有团聚现象, 且颗粒较大, 颗粒直径 $20\sim 35\text{ nm}$, 由此可见纤维素的加入可以改善 TiONF 颗粒分布, 减小 TiONF 颗粒团聚体尺寸。而较小的粒度有利于受光激发产生的载流子迅速转移到 TiO_2 颗粒表面参与光催化反应, 降低了载流子复合几率, 提高光催化反应量子效率^[44-45]。

图 6 TiONF 催化剂的吸附等温线(a)及孔径分布图(b)Fig.6 Nitrogen adsorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) for TiONF catalysts



(a) Without cellulose template, (b) With cellulose template

图 7 TiONF 光催化剂的 TEM 图

Fig.7 TEM images of TiONF

2.8 催化剂的活性

图 8 苯酚直接光解对照实验结果表明,苯酚直接光解生成聚合物^[26],在 270 nm 处吸光度增大。无光照条件下催化剂暗吸附试验表明,催化剂对苯酚

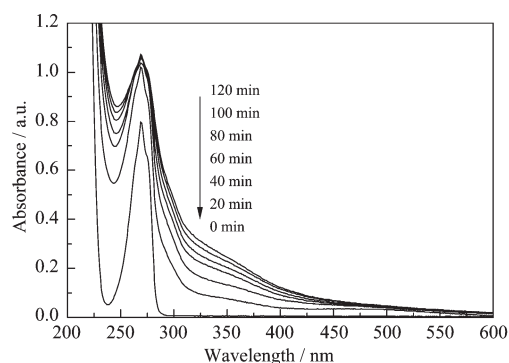


图 8 苯酚直接光解过程中吸光度的变化情况

Fig.8 Absorbance change during the direct photolysis of phenol

的吸附在 30 min 内几乎达到吸附平衡,吸附时间继续增加时苯酚溶液的浓度不再发生变化。

从图 9a、10a 催化剂的可见光活性测试结果。可以看出,N、F 共掺杂后 TiO_2 的可见光催化活性显著提高,TiONF ($n_{\text{N}}:n_{\text{AF}}=1:0.25$, 600 °C 焙烧时活性最高,反应 120 min,苯酚完全去除;而在相同条件下 TiO_2 、P-25 以及 TiONF-A 对苯酚去除率分别为 20.6%、12.9%和 91.3%。另外,结合 DRS 实验可知,第二吸收阈值向长波方向移动并不能保证催化剂的可见光活性增加,而是存在一个最佳值。其原因可能是^[46],N、F 共掺杂后新形成的能级与体相 TiO_2 形成复合能级结构,两者价带电势差可使 TiO_2 价带光生空穴向新形成能级迁移,从而有效降低光生电子-空穴复合几率,进而提高催化剂活性;当 N、F 掺杂量增加时,新形成的能级向上移动,禁带宽度减小,从而使跃迁到导带上的电子容易与新能级上的

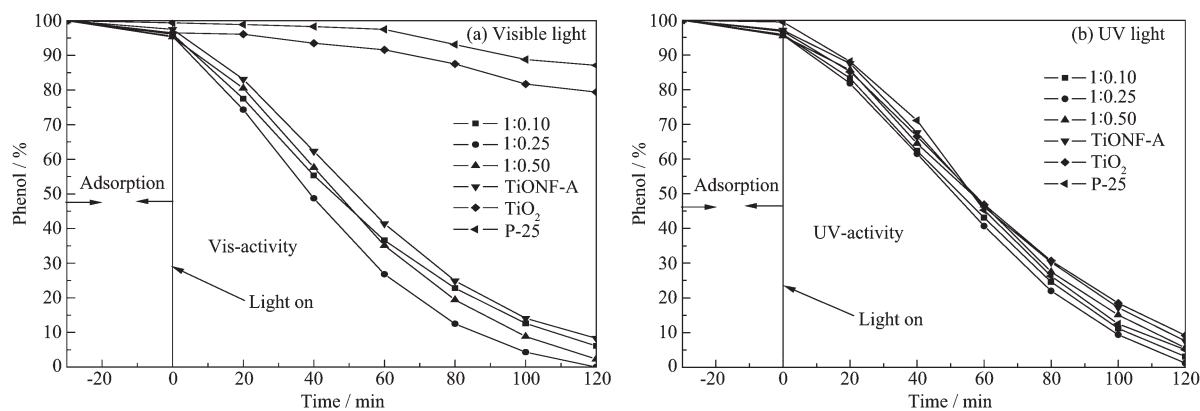
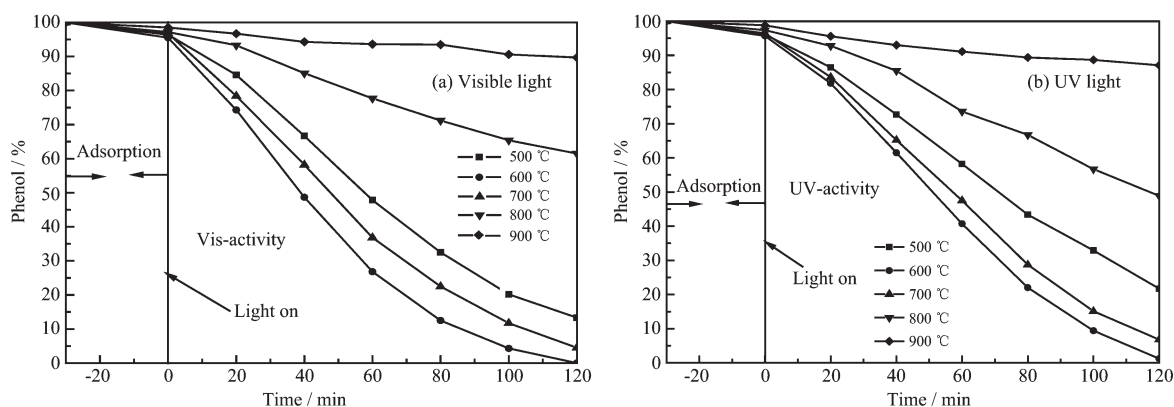
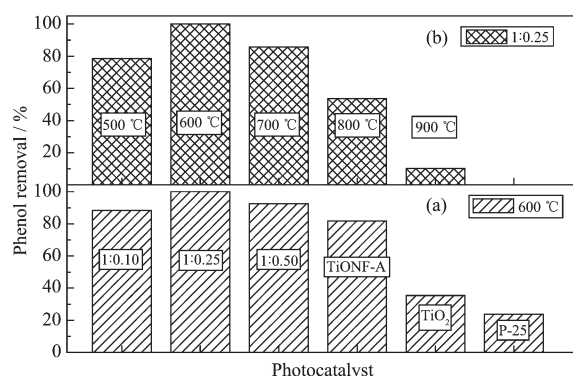


图 9 不同 N、F 掺杂量 TiONF 的光催化活性

Fig.9 Photocatalytic activity of TiONF with different N-F codopings

图 10 不同焙烧温度制得 TiONF 的光催化活性Fig.10 Photocatalytic activity of TiONF calcinated at different temperatures

空穴复合,即 N、F 掺杂量过大时新形成能级成为电子-空穴的复合中心,从而使催化剂活性降低。图 9b、10b 催化剂紫外光活性测试结果表明,采用本方法制的适量 N、F 共掺杂的 TiONF 催化剂不仅在可见光区保持较高活性,其紫外光区活性亦高于 TiO_2 、P-25 及 TiONF-A 催化剂。从图 11 太阳光活性实验可以看出,N、F 共掺杂后 TiO_2 催化剂的活性显著提高,而 TiO_2 和 P-25 对苯酚的去除率都 35% 以下。对照无模板剂合成的 TiONF-A 活性,发现以模板剂合成的 TiONF 在可见光区、紫外光区及太阳光下活性都高于无模板剂合成的 TiONF-A 。由此表明,采用本方法制备的 N、F 共掺杂 TiO_2 ,不仅有利于拓展 TiO_2 光响应范围,同时亦可有效提高催化剂紫外光区活性。

图 11 太阳光下 TiONF 的光催化活性: (a) 不同 N、F 掺杂量的 TiONF , (b) 不同焙烧温度制得 TiONF Fig.11 Photocatalytic activity of TiONF under solar light(a) TiONF with different N-F codopings(b) TiONF calcinated at different temperatures

3 结 论

以生物可再生资源纤维素为模板剂,采用液相

水解-沉淀法制得浅黄色的 N、F 共掺杂可见光响应介孔 TiONF 催化剂。研究表明,以纤维素为模板剂合成适量 N、F 共掺杂的 TiONF 在紫外光区、可见光区及太阳光下均表现出较高的活性,且高于无模板剂合成 TiONF 的活性。N、F 共掺杂提高了 TiO_2 表面羟基数量和锐钛矿相 TiO_2 向金红石相转变的温度;N 掺杂形成新的能级结构,诱发 TiO_2 可见光催化活性;F 掺杂促进 TiO_2 粒子表面氧空穴产生,致使 TiO_2 粒子表面酸度和 Ti^{3+} 增加,光催化活性提高。另外,纤维素的加入可减小 TiONF 颗粒平均尺寸,改善催化剂的分散性,提高催化剂比表面积。

参考文献:

- [1] Yu J G, Zhou M H, Cheng B, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**246**(1/2):176-184
- [2] Mori K, Maki K, Kawasaki S, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2008**, **63**(20):5066-5070
- [3] Bilgin V, Akyuz I, Ketenci E, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, **256**(22):6586-6591
- [4] CHEN Ping(程萍), GU Ming-Yuan(顾明元), JIN Yan-Ping(金燕苹). *Chem. Prog.(Huaxue Jinzhan)*, **2005**,**17**(1):8-14
- [5] LU Wen-Shen(鲁文升), XIAO Guang-Sen(肖光参), LI Dan-Zhen(李旦振), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1495-1499
- [6] Ihara T, Miyoshi M, Iriyama Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **42**(4):403-409
- [7] Kim C, Choi M, Jang J. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**(5):378-382
- [8] Lee S H, Yamasue E, Ishihara K N, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**,**93**(3/4):217-226
- [9] Cantau C, Pigot T, Dupin J C, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2010**,**216**(2/4):201-208
- [10] CHEN Yan-Min(陈艳敏), ZHONG Jin(钟晶), CHEN Feng

- (陈锋), et al. *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2010**, **31**(1): 120-125
- [11] TANG Yu-Chao(唐玉朝), HUANG Xian-Huai(黄显怀), YU Han-Qing(俞汉青), et al. *Chem. Prog. (Huaxue Jinzhan)*, **2007**, **19**(203):225-233
- [12] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), HUANG Jin-Feng(黄锦锋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(1):161-169
- [13] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), LIN Shu-Fang(林淑芳). *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2012**, **33**(6):993-999
- [14] Li X K, Yue B, Ye J H. *Appl. Catal. A*, **2010**, **390**(1/2):195-200
- [15] Marques P A A P, Trindade T, Neto C P. *Compos. Sci. Technol.*, **2006**, **66**(7/8):1038-1044
- [16] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(1):159-163
- [17] Wang H T, Holmberg B A, Yan Y S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:9928-9929
- [18] ZHANG Zhi-Teng(张志腾), YANG Li-Ming(杨立明), WANG Yu-Jun(王玉军), et al. *Chem. Ind. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2008**, **59**(10):2638-2643
- [19] ZENG Wei(曾威), WANG Jun-Ying(王俊影), DONG Lin(董琳), et al. *J. Tianjin University of Science & Technology (Tianjin Keji Daxue Xuebao)*, **2011**, **26**(1):31-35
- [20] Zhang L, Yan Z F, Qiao S Z, et al. *J. Mol. Catal. China*, **2008**, **22**:315-320
- [21] Li X S, Fryxell G E, Wang C M, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, **9**(1):7-9
- [22] Williford R E, Fryxell G E, Li X S, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, **84**(1/3):201-210
- [23] Dujardin E, Blaseby M, Mann S. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**(4):696-699
- [24] Zhou Y, Ding E Y, Li W D. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**(28):5050-5052
- [25] LI Wei(李伟), ZHAO Ying(赵莹), LIU Shou-Xin(刘守新). *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2012**, **33**(2):342-347
- [26] CHEN Xiao Yun(陈孝云), CHEN Xing(陈星), HONG Shi-Wei(洪时伟), et al. *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2011**, **32**(11):1762-1767
- [27] Benesi H A. *J. Phys. Chem.*, **1957**, **61**:970-973
- [28] LIU Shou-Xin(刘守新), CHEN Xiao-Yun(陈孝云), CHEN Xi(陈曦). *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2006**, **27**(8):697-702
- [29] HUANG Dong-Gen(黄冬根), LIAO Shi-Jun(廖世军), DANG Zhi(党志). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2006**, **64**(17): 1805-1811
- [30] LI Xiao-Hui(李晓辉), LIU Shou-Xin(刘守新). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(11):2019-2024
- [31] Pelaez M, Cruz A A, Stathatos E, et al. *Catal. Today*, **2009**, **144**(1/2):19-25
- [32] Li Y X, Jiang Y, Peng S Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **182**(1):90-96
- [33] Ling Q C, Sun J Z, Zhou Q Y. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **254**(10):3236-3241
- [34] Lin H, Kumon S, Kozuka H, et al. *Thin. Solid Films*, **1998**, **315**(1/2):266-272
- [35] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, **1993**, **93**(1):341-357
- [36] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**(1):69-96
- [37] SU Ya-Ling(苏雅玲), LI Yi(李轶), DU Ying-Xun(杜瑛珣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(4):939-945
- [38] Yu J C, Yu J G, Ho W K, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**(9): 3808-3816
- [39] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LU Dong-Fang(陆东芳), ZHANG Shu-Hui(张淑慧), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(2):307-313
- [40] HUANG Lang-Huan(黄浪欢), CHEN Cai-Xuan(陈彩选), LIU Ying-Liang(刘应亮). *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2006**, **27**(12):1101-1106
- [41] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingter W B. *Science*, **2002**, **297**(27):2243-2244
- [42] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**(4):579-584
- [43] BAI Bo(白波), ZHAO Jin-Lian(赵景联). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2005**, **10**:776-780
- [44] Choi E H, Hong S I, Moon D J. *Catal. Lett.*, **2008**, **123**(1/2): 84-89
- [45] Zhang Z, Wang C, Zakaria R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**(52):10871-10878
- [46] CHEN Xiao-Yun(陈孝云), LIU Shou-Xin(刘守新). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):701-708