

氮掺杂 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 纳米片复合材料的制备及其可见光催化性能

吕洪杰^{1,2} 高欣^{1,2} 孟承启^{2,3} 程婷^{1,2} 刘超^{*2}

陈小卫² 董鹏玉⁴ 孟强强⁴ 奚新国^{*5}

(¹ 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(² 盐城工学院材料科学与工程学院, 盐城 224051)

(³ 安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

(⁴ 江苏省新型环保重点实验室, 盐城工学院, 盐城 224051)

(⁵ 盐城工学院化学化工学院, 盐城 224051)

摘要: 首先采用高温固相法制备层状前驱体 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, 通过与硝酸进行质子交换反应可得到层状 HTi_2NbO_7 , 然后将 HTi_2NbO_7 分散在四丁基氢氧化铵(TBAOH)溶液中进行剥离反应, 得到 HTi_2NbO_7 纳米片悬浮液, 并进行冷冻干燥处理。以尿素为 N 源, 将冷冻干燥的 HTi_2NbO_7 纳米片与 TiO_2 前驱体(钛酸异丙酯)混合物进行高温焙烧处理, 成功地合成了新型氮掺杂 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 纳米片(N-TTN)复合材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、高倍透射电子显微镜(HRTEM)、X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附–脱附测试、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)及电化学测试等对材料的形貌、晶体结构、比表面积、孔分布和光吸收性能等进行表征与分析。研究发现锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒均匀地分散在 HTi_2NbO_7 纳米片表面, 在两组分间形成异质结结构。通过在可见光下降解有机污染物罗丹明 B(RhB)来评价不同样品的光催化活性。结果表明, N-TTN 复合材料具有最优的光催化降解活性, 活性的增强主要归功于 N 元素的掺杂、异质结的构筑、增大的比表面积和丰富的介孔结构。

关键词: TiO_2 ; HTi_2NbO_7 纳米片; 氮掺杂; 复合材料; 光催化性能

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)03-0422-11

DOI: 10.11862/CJIC.2019.053

Synthesis and Visible Light Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ Nanosheet Nanocomposite

LÜ Hong-Jie^{1,2} GAO Xin^{1,2} MENG Cheng-Qi^{2,3} CHENG Ting^{1,2} LIU Chao^{*2}

CHEN Xiao-Wei² DONG Peng-Yu⁴ MENG Qiang-Qiang⁴ XI Xin-Guo^{*5}

(¹School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

(³School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(⁴Key Laboratory for Advanced Technology in Environmental Protection of Jiangsu Province,

Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

(⁵School of Chemistry and Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

Abstract: The nitrogen-doped nanocomposite based on TiO_2 nanoparticles and HTi_2NbO_7 nanosheets was successfully synthesized by the following procedures: Layered $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ was firstly prepared by high temperature solid-state method, and then treated with HNO₃ solution to obtain layered HTi_2NbO_7 by proton-exchange reaction. The

收稿日期: 2018-09-05。收修改稿日期: 2018-12-03。

国家重点研发计划项目(No.2016YFC0209202), 国家自然科学基金(No.21403184, 51772258), 住房和城乡建设部科学技术项目(No.2018-K1-004), 江苏省自然科学基金(No.BK20160434), 江苏省高校自然科学研究项目(No.14KJB150025, 15KJA430007, 14KJB430023), 江苏省省级新型墙体材料专项基金(No.2016-14)和盐城市农业科技创新专项引导资金项目(No.YK2016031)资助。

*通信联系人。E-mail: xi_xinguo@ycit.edu.cn, cliu@ycit.edu.cn

resulted layered HTi_2NbO_7 was well dispersed in tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) solution in order to prepare HTi_2NbO_7 nanosheets by exfoliation reaction and then freeze-dried treatment. Finally, to prepare nitrogen-doped $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ nanosheets (denoted as N-TTN) nanocomposites, the mixtures of the freeze-dried HTi_2NbO_7 nanosheets and titanium(IV) isopropoxide were calcinated in the presence of urea as N source. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoelectrochemical properties measurements, UV-Vis spectroscopy as well as N_2 adsorption-desorption measurements. It was found that anatase TiO_2 nanoparticles were well-distributed on the surface of HTi_2NbO_7 nanosheets, resulting in the formation of heterojunction structure between two components. The photocatalytic activities of samples were evaluated by the photodegradation of rhodamine B (RhB) under visible light irradiation. It indicated that the resultant N-TTN nanocomposite showed a highest photocatalytic activity toward the degradation of RhB, owing to the synergistic effects of nitrogen doping, the formation of heterojunction, increased specific surface area and rich mesoporous structure.

Keywords: TiO_2 ; HTi_2NbO_7 nanosheet; N-doped; composite; photocatalytic properties

0 引言

半导体光催化技术具有高效、绿色、节能、可循环利用等优点，有望解决目前日趋严重的环境污染和能源短缺问题。该技术在基础理论和实际应用方面得到了广泛的研究，且在环境污染和能源供应方面也获得了很大的应用价值^[1-4]。 TiO_2 作为一种典型的应用最广泛的光催化材料，在理论基础和实际应用方面都得到了深入的研究，这得益于 TiO_2 廉价、稳定的化学性质、无毒及优异的光电特性等优点^[5-6]。然而， TiO_2 除了具有以上优点之外还有一些缺点，如较大的禁带宽度、对可见光不响应、量子转换效率低等^[7-8]，这限制了它的实际应用前景。因此，开发新型可见光催化剂是当前的首要任务^[9]。

近年，众多过渡金属层状化合物被广泛地应用于光催化领域^[10-14]，主要是因为这类材料具有独特的层状结构，并显示出优异的结构可塑性、良好的电子传导和光子响应性。目前采用一些改性手段能够提高其光催化剂活性。例如，南京大学侯文华教授课题组^[15]使用剥离-重组法成功地制备了具有高可见光活性和优异生物相容性的 $\text{NiO}/\text{HTiNbO}_5$ 纳米复合材料。另外，又通过氮掺杂、酸交换、苯胺插层和原位聚合制备出了具有较高可见光响应的聚苯胺(PAIN)/ N-HTiNbO_5 纳米复合材料，其对亚甲基蓝的光降解显示出更高的光催化性能^[16]。在过渡金属层状化合物中， $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 是一种典型的阳离子层状钛铌酸盐^[17]，结构如图 1 所示，即 TiO_6 八面体和 NbO_6 八面

体共角或共边组合而成的晶体结构，层间的 Cs^+ 用来补偿层板间电荷平衡，根据离子的可交换性、可柱撑、可剥离重组而进行改性^[18]。在这层状钛铌酸盐的预撑过程中，首先将其进行酸交换，形成具有酸性特征的 HTi_2NbO_7 ，然后利用酸碱反应将一些碱性物质引入层间。例如有机烷基铵，随着反应的进行，烷基铵链长数目的增加使得层状钛铌酸盐的层间距也随之增加，层板之间的作用力不断减弱。当层板间距达到一定距离时，层板间的作用力消失，此时层板之间的结构被破坏，以单层纳米片结构分散在溶液中，剥离后的单层纳米片不仅具有微米尺寸的大小、纳米级的厚度、独特的二维各向异性等特点，而且它带有负电荷。利用这个性质可以引入带有正电荷的离子或进行重组，从而提升其结构性能。

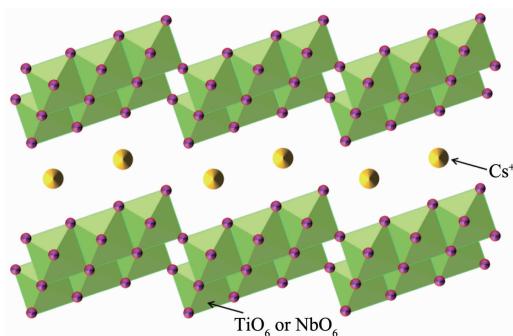


图 1 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 的晶体结构
Fig.1 Crystal structure of $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$

通常层状化合物的禁带宽度比较大，且无孔结构，比表面积小，仅在占太阳光 4% 的紫外光照下才

能激发生光电子-空穴对。为了提高太阳光利用率,开发新型的可见光催化活性纳米复合材料具有较突出的意义。研究发现,采用插层法将不同种类的无机纳米颗粒与纳米片复合,可形成异质结,这不仅可以提高比表面积、改善孔隙结构,而且在光催化过程中有利于抑制光生电子-空穴对的复合,提高载流子迁移率,进而提高光催化效率^[19-23]。同时,对材料进行非金属元素掺杂改性,可以缩短半导体的光吸收边,提高可见光响应特性,进而提高光催化材料的性能^[24-25]。目前,虽然一些金属元素的掺杂也能够对层状化合物的结构进行改性,使其具有可见光响应,增强光催化活性^[26-28]。但是金属元素掺杂还存在一些缺点,例如它往往会导致热稳定性降低,形成更多载流子复合中心,降低光的量子产率^[29]。而且在非金属元素中N原子和O原子尺寸相似,更容易掺杂到半导体的O位进入其晶格中,离子化能量较小,形成N掺杂后的复合材料结构稳定。

因此,以CsTi₂NbO₇为前驱体,通过酸化、剥离、冷冻干燥处理获得冷冻干燥HTi₂NbO₇纳米片。然后将TiO₂前驱体与冷冻干燥HTi₂NbO₇纳米片在一定条件下混合,以尿素作为氮源,通过焙烧处理,成功地合成了N掺杂TiO₂/HTi₂NbO₇纳米片复合材料,并对该材料的结构性能进行表征分析,通过模拟可见光下降解有机污染物罗丹明B(RhB)来评价不同样品的光催化活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

通过高温固相法合成CsTi₂NbO₇^[18],即采用原料为分析纯的Cs₂CO₃、Nb₂O₅、TiO₂按照物质的量之比1.1:1:4混合,置于研钵中充分研磨,将混合研磨后的样品置于马弗炉中,升温速度为10 °C·min⁻¹,分别在750、950、1 050 °C各保温12 h,合成前驱体CsTi₂NbO₇。

采用离子交换法制备HTi₂NbO₇:将2.0 g的CsTi₂NbO₇加入到200 mL的HNO₃(1 mol·L⁻¹)溶液中,在不断搅拌下60 °C处理72 h,每隔24 h更换一次HNO₃,将所得样品使用去离子水洗涤数次,在60 °C干燥得到层状HTi₂NbO₇。

将1.0 g层状HTi₂NbO₇分散在100 mL去离子水中,再将一定量的四丁基氢氧化铵溶液(TBAOH)逐滴加入到上述悬浮液中,直至pH值达到9.5~10.0之间,在室温下搅拌7 d。将所得的溶液在高速离心

机中离心分离,取上层清液,即为HTi₂NbO₇纳米片溶胶。同时使用冷冻干燥处理,即为冷冻干燥HTi₂NbO₇纳米片(缩写为TN)。

首先将0.20 g的TN重新分散在50 mL无水乙醇中,进行超声分散后磁力搅拌1 h,确保HTi₂NbO₇纳米片重新分散在无水乙醇中;然后将8 mL的钛酸异丙酯逐滴加入到上述溶液中并进行磁力搅拌2 h,所得的溶液转移到培养皿中自然挥发干燥;最后将1.0 g所得上述样品与2.0 g尿素混合并研磨30 min,在450 °C下焙烧2 h(升温速率为10 °C·min⁻¹),所得样品去离子水洗涤数次,并在60 °C下干燥即可获得N掺杂TiO₂/HTi₂NbO₇复合材料(缩写为N-TTN)。为了比较,未加入尿素的TiO₂/HTi₂NbO₇复合材料样品通过相似的步骤制备出来,样品标注为TTN(TiO₂含量约为73%(w/w))。

TiO₂的制备:将8 mL的钛酸异丙酯缓慢逐滴加入到50 mL无水乙醇中并磁力搅拌12 h,搅拌均匀,待乙醇自然挥发干燥,将所得的白色固体粉末(TiO₂前驱体)1.0 g在450 °C下煅烧2 h(升温速率10 °C·min⁻¹),可得到TiO₂。

N掺杂HTi₂NbO₇纳米片(缩写为N-TN)的制备:将一定质量的TN同尿素混合研磨(质量比1:2),450 °C下焙烧2 h(升温速率为10 °C·min⁻¹),所获样品使用去离子水洗涤数次,在60 °C下干燥。

N掺杂TiO₂的制备:取上述制备的TiO₂前驱体与尿素按质量比1:2充分混合并研磨,450 °C下焙烧2 h(升温速率10 °C·min⁻¹),即N-TiO₂。

1.2 催化剂的表征

通过日本的Shimadzu XRD-6000型X射线粉末(XRD)进行样品的物相分析,使用Cu K α 射线($\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$)为射线源,配有石墨单色镜,管压为40 kV,管流为40 mA,扫描速度为2°·min⁻¹,扫描角度范围为5°~65°。样品的形貌表征通过QUANTA200型扫描电镜(SEM)(美国FEI公司)和JEM-2100型透射电镜(TEM)(日本JEOL公司)进行观测,其中SEM与TEM的工作电压分别为5和200 kV。样品比表面积和孔分布测试分析在Coulter SA 3100型吸附-脱附仪(美国贝克曼·库尔特公司)上进行,测试前在120 °C下对样品进行脱气2 h,然后在液氮温度(77 K)下进行比表面积与孔分布的测量。样品所含元素的化合态通过X射线电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)上进行检测,其电子能量分析器:分析面积为0.02~8 mm连续可调;工作模式:固定分

析器能量(CAE)和固定减速比(CRR);理论能量分辨:0.02~8 eV(CAE),0.02%~2.0%(CRR)。样品的光谱响应特征在UV-3600 Plus型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)进行,以 BaSO_4 做基线校正,测试范围:200~800 nm。

1.3 材料的光电流及光催化性能测试

材料的光电流性能测试在三电极体系CHI660E电化学工作站进行。首先,将作为工作电极的ITO玻璃片在丙酮、无水乙醇和蒸馏水中分别超声30 min,自然晾干;然后,在50 mL蒸馏水中加入20 mg催化剂样品超声分散60 min,将形成的均匀悬浮液缓慢滴加到ITO玻璃片导电面上;最后,将工作电极红外烘干。以 Ag/AgCl 作为参比电极,Pt丝为对比电极,将三电极都放入1 mol·L⁻¹的 Na_2SO_4 电解质中,300 W的氘灯($\lambda>400$)作为光源,在0.2 V偏压下对样品进行光生电流响应测试。

模拟在可见光下催化降解一定浓度的RhB溶液,进行样品的光催化活性评价。首先,取0.1 g样品均匀分散在100 mL浓度为2 mg·L⁻¹的RhB溶液中,采用光催化循环冷却水烧杯装置,去除光催化过程中光的热效应。以氘灯模拟光源,强度300 W,在光源前装置一个滤波片,去除波长小于400 nm的紫外光,从而达到模拟可见光条件下照射。在开灯光照前,将含有光催化剂的悬浮液在暗处磁力搅拌30 min,以达到吸附-脱附平衡,打开光源后每隔一定反应时间(10 min),取4 mL反应溶液,再对所取反应溶液进行离心处理取清液,进行吸光度检测。根据样品的降解率公式: $D=(1-A_t/A_0)\times 100\%=(1-C_t/C_0)\times 100\%$,其中,D表示样品降解率, A_0 和 A_t 分别为降解前后RhB溶液的吸光度, C_0 和 C_t 分别为降解前后降解物的质量浓度,mg·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

如图2所示,根据索引对照 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 样品的XRD图与标准卡片(PDF No.73-0680)一致^[30]。所制备的 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 在 $2\theta=9.62^\circ$ 的特征衍射峰处具有主晶面(020)面,显示其层状结构特征,并通过布拉格方程($2dsin\theta=\lambda$,d为面间距, θ 为X射线与晶面夹角, λ 为X射线波长)计算可得层间距为0.92 nm。

经离子交换后, HTi_2NbO_7 的(020)面移动至 $2\theta=8.2^\circ$ 处,同样通过布拉格方程计算可得层间距为1.04 nm,表明层间 Cs^+ 离子被 H^+ 取代后,层间距受到显著

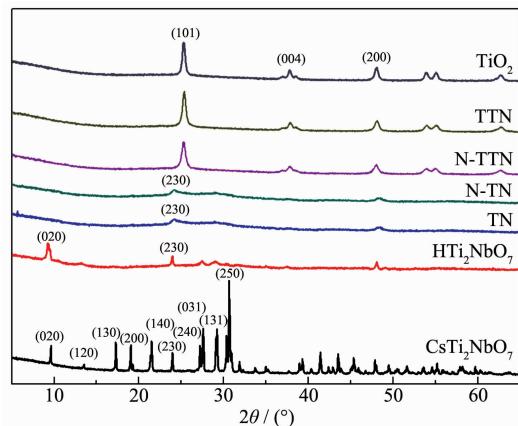


图2 样品 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 、 HTi_2NbO_7 、TN、N-TN、 TiO_2 、TTN和N-TTN的XRD图

Fig.2 XRD patterns of $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, HTi_2NbO_7 , TN, N-TN, TiO_2 , TTN and N-TTN

影响,但晶型结构仍然保持着良好的层状结构。

经过剥离后,TN纳米片与层状 HTi_2NbO_7 相比,(020)面特征衍射峰消失,只在 $2\theta=24.09^\circ$ 和 47.9° 位置保留2个较宽衍射峰,说明结晶度及其层状结构的周期性明显变差。

为了对比,将冷冻干燥的 HTi_2NbO_7 纳米片同尿素混合,发现450 ℃焙烧N掺杂 HTi_2NbO_7 纳米片(N-TN)与经过相同温度时间焙烧后的 HTi_2NbO_7 纳米片(TN)具有相似的XRD衍射峰型,即N掺杂不会影响TN的晶型结构变化。

N-TTN与 TiO_2 具有相似的XRD衍射峰,说明生成了锐钛矿型 TiO_2 。但是,发现一些层状特征衍射峰消失,如(020)面层状结构衍射峰,这很可能是高温焙烧过程中层状结构的塌陷导致的,另一方面也可能由于锐钛矿型 TiO_2 含量高,具有较强的衍射峰强度,从而把层状结构的衍射峰覆盖掉。虽然经过了煅烧,但是没有 Nb_2O_5 的特征衍射峰出现,因此不能断定层状 HTi_2NbO_7 在煅烧过程中分解成 Nb_2O_5 与 TiO_2 ,这将在后面的高分辨透射电镜中进行详细的讨论。综合上述,锐钛矿型 TiO_2 产生并且均匀的分布在 HTi_2NbO_7 纳米片上。通过比较,未掺杂样品TTN与N-TTN具有相似的XRD衍射峰型,这说明尿素的添加不会影响TTN晶型结构变化。

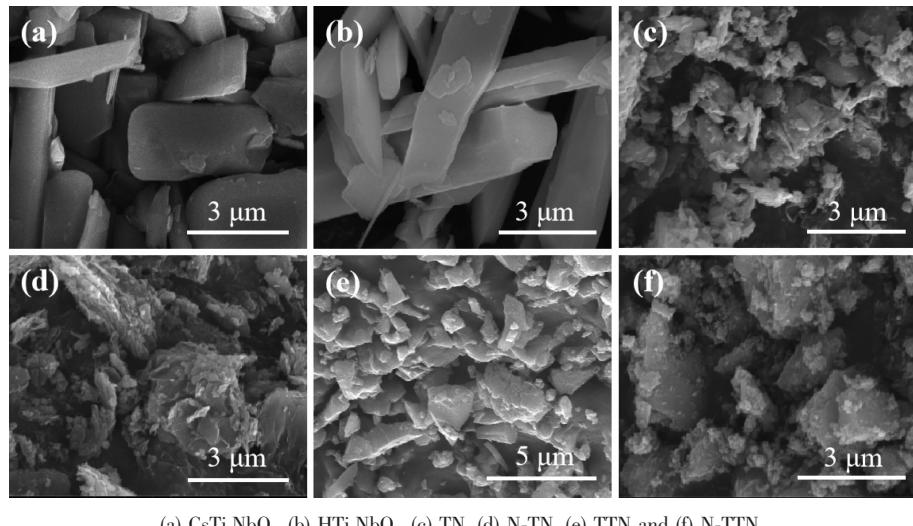
2.2 形貌分析

图3(a,b)分别为样品 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 和 HTi_2NbO_7 的SEM图,可知高温固相法合成的 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ 由非常明显的片状结构堆积而成,通过离子交换后的样品 HTi_2NbO_7 结构无明显变化,堆积的相对比较疏松,片

层之间有序度略有下降,主要是经过酸化处理所致。 HTi_2NbO_7 纳米片与原始的 HTi_2NbO_7 不同,纳米片堆积的更加杂乱,形成粗糙的表面,这是由剥离成纳米片后冷冻干燥,纳米片重新堆积形成的(图3(c))。而图3(d)与图3(c)非常相似,N掺杂后,使得表面更粗糙,同时可以清晰的看到蠕虫状孔结构,片状结构已不明显,有序度严重降低,这主要是在N的掺入过程中,尿素分子分解在杂乱的片状材料表面所致。图3

(e,f)分别为TTN与N-TTN,从图(e)中可以看出 TiO_2 和 HTi_2NbO_7 纳米片复合后,形成的TTN无明显片层状结构,而是形成块状,相对 HTi_2NbO_7 纳米片显得更紧凑,主要是由于2种化合物具有相同的 TiO_6 八面体结构,因此两者紧密结合具有很好的结晶性能。而图3(f)与图3(e)相似,但是表面上有松散的小颗粒,显得较粗糙,可能是氮的掺入而形成的。

图4为 HTi_2NbO_7 纳米片、N-TN和N-TTN的



(a) $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$, (b) HTi_2NbO_7 , (c) TN, (d) N-TN, (e) TTN and (f) N-TTN

图3 样品扫描电镜图

Fig.3 SEM images of samples

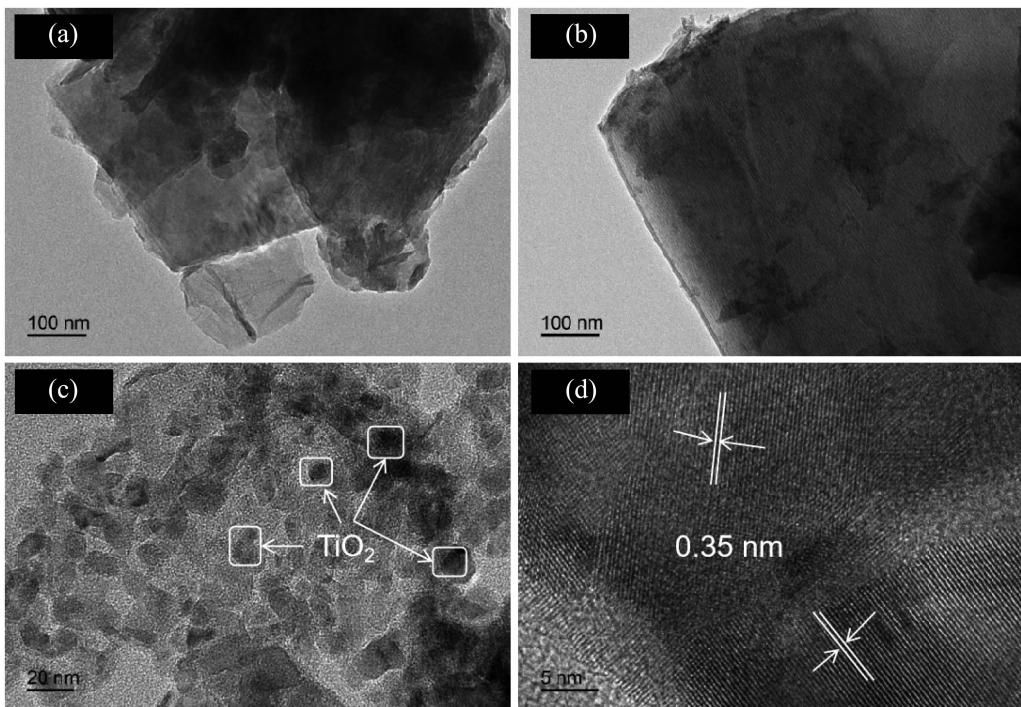


图4 (a) HTi_2NbO_7 纳米片和(b) N-TN的TEM图;(c, d) N-TTN的HRTEM图

Fig.4 (a) TEM images of HTi_2NbO_7 nanosheets and (b) N-TN; (c, d) HRTEM images of N-TTN

TEM 和 HRTEM 图。从图 4(a)可以看出, HTi_2NbO_7 近似于单层薄膜状, 可认为已成功剥离成纳米片。如图 4(b)所示, 通过 N 掺杂复合后的 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 纳米片表面存有色彩深浅不一的黑色斑点, 可能是 N 的掺杂或 TiO_2 复合引起的。锐钛矿型 TiO_2 颗粒尺寸为 5~10 nm, 而图中深色斑点与之相近, 可以认定其复合在 HTi_2NbO_7 纳米片的表面(图 4(c))。通过图 4(d)晶格参数表征可见沉积在 HTi_2NbO_7 纳米片表层的 TiO_2 纳米颗粒, 其晶面间距为 0.35 nm, 根据锐钛矿型 TiO_2 的晶体学相关对称性可知, 主要暴露的晶面为(101)面, 说明晶面间距 0.35 nm 的锐钛矿型 TiO_2 纳米颗粒沉积在 HTi_2NbO_7 纳米片表层。根据文献^[31-33]可知锐钛矿型 TiO_2 晶体的(101)面具有还原性, 可作光生电子的储存场所, 其较强的活性表面使得载流子与 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 从而促进电荷分离, 提高光生电子-空穴分离效率, 提高光催化活性。

2.3 比表面积与孔结构

通过 N_2 吸附-脱附实验对样品的比表面积与孔结构进行了测试(图 5(a)), 根据最新的 IUPAC 分类标准, HTi_2NbO_7 具有Ⅲ型等温线特征, 可以看出在它的等温脱附曲线中, 并未出现回滞环, 证明 HTi_2NbO_7 材料没有介孔结构。不过, TTN 和 N-TTN 却具有Ⅳ型等温线, 说明两者具有典型的介孔结构,

且 N-TTN 的回滞环为 H3 型, 这说明 N-TTN 材料的孔结构为层片状材料与颗粒堆积而成。而制备出的 TTN 材料的回滞环为 H2 型, 这表明介孔材料 TTN 具有比较规则的孔结构。另外, N-TTN 和 TTN 纳米复合材料在相对压力(P/P_0)较低的情况下, 显示出较低的 N_2 分子吸附平台, 这说明微孔结构对 N_2 分子吸附贡献很少, 材料主要以介孔结构存在。

经过复合掺杂后的样品, 所得的比表面积较原始层状 HTi_2NbO_7 均有明显的增加(表 1)。层状 HTi_2NbO_7 的比表面积约 $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而 TTN 的比表面积达到了 $26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。将所得的 TTN 样品进行 N 掺杂后, 其比表面积进一步增加, 约为 $61 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要归因于纳米片的重组, 另外, 尿素在焙烧过程中会挥发, 这在一定程度上也可增加比表面积。因此, 可以推断出原子掺杂复合材料可以有效地提高材料的比表面积, 进而增加其光催化活性位点, 因此样品的光催化活性也会相应地提高。

根据 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算所得各样品孔分布结果如图 5(b)所示, 在 5.8 nm 处, TTN 有 1 个较为明显较窄的峰, 说明该样品具有较窄的介孔分布。结合样品孔径尺寸与层间距分析可知这个孔结构变化主要是由于纳米复合材料的堆积, 而不是因为插层结构引起。TTN 与 N-TTN 的平均孔径

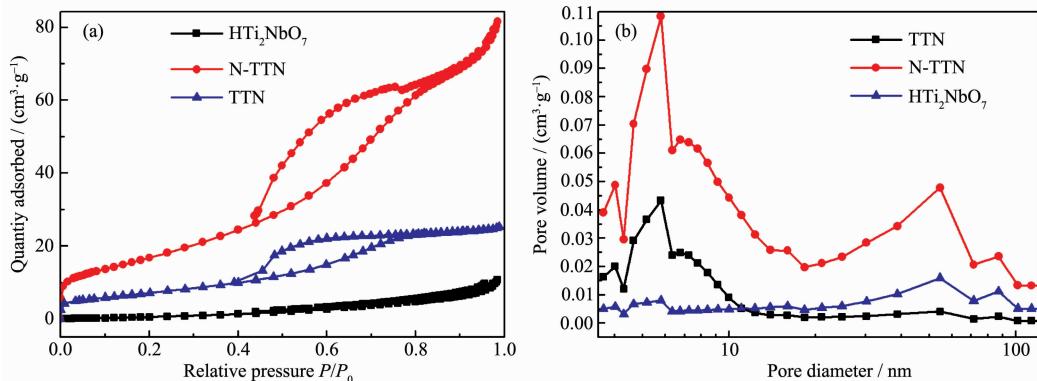


图 5 样品 HTi_2NbO_7 、TTN、N-TTN 的 (a) N_2 吸附-脱附等温线和(b) 孔径分布曲线

Fig.5 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of HTi_2NbO_7 , TTN and N-TTN

表 1 样品的比表面积(S_{BET})、孔容(V_t)和平均孔径(D)

Table 1 Specific surface area (S_{BET}), pore volume (V_t) and average pore size (D) of samples

Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t^{\text{b}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D^{c} / nm
HTi ₂ NbO ₇	3	—	—
TTN	26	0.05	5.8
N-TTN	61	0.11	5.6

^aBET specific surface area calculated from the linear part of BET plot; ^bTotal pore volume taken from the volume of N_2 adsorbed at $P/P_0=0.98$; ^cAverage pore diameter was estimated from the Barrett-Joyner-Halenda formula

分别为 5.8 和 5.6 nm(表 1), 因此可以推断出孔的形成是由 TiO_2 的纳米颗粒和 HTi_2NbO_7 纳米片堆积而来的, 与尿素的掺杂关系不大。综上所述, 所制备的复合材料都具有介孔结构和较大的比表面积, 有利于对提高光催化降解有机污染物的性能。

2.4 X 射线电子能谱分析

通过 XPS 测定样品中所含元素组成及其化学状态。从图 6(a)可以看出复合材料 N-TTN 中含有 N, O, Ti 和 Nb 元素。图 6(b)为样品 N-TTN 中的 N1s 峰, 在 398~403 eV 范围内有一明显的结合能峰。从拟合后的曲线可以看出分别位于 399.6 和 400.3 eV 两个 N1s 峰。根据文献可知在 399.6 eV 处的峰表明氮原子存在于二氧化钛晶格间隙位置^[34-35], 而在 400.3 eV

处的 N1s 峰可能来自于吸附态的 N_2NH_4^+ 或者 $\text{NO}^{[36]}$, 结合实验, 可将位于 400.3 eV 的 N1s 峰推断为吸附态的 NH_4^+ 。

图 6(c)所示, 在 N-TTN 中, 位于 458.7 和 464.5 eV 的结合能峰归属于 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$, 这与 HTi_2NbO_7 和 TiO_2 中的 Ti 的位置相同, 因此推断钛位于钛八面体中, 并与氧原子相连。同时, 图 6(d)中 2 个 Nb3d 峰分别位于 207.2 和 209.9 eV, 与 HTi_2NbO_7 中的 Nb3d 结合能峰位置相似, 结果表明 Ti 和 Nb 原子是与 O 原子通过化学键连接, 而不是与 N 原子通过化学键连接。由此可知, Ti 与 Nb 原子在 N 掺杂过程中并没被修饰, 氮原子存在于 TiO_2 的间隙位置。

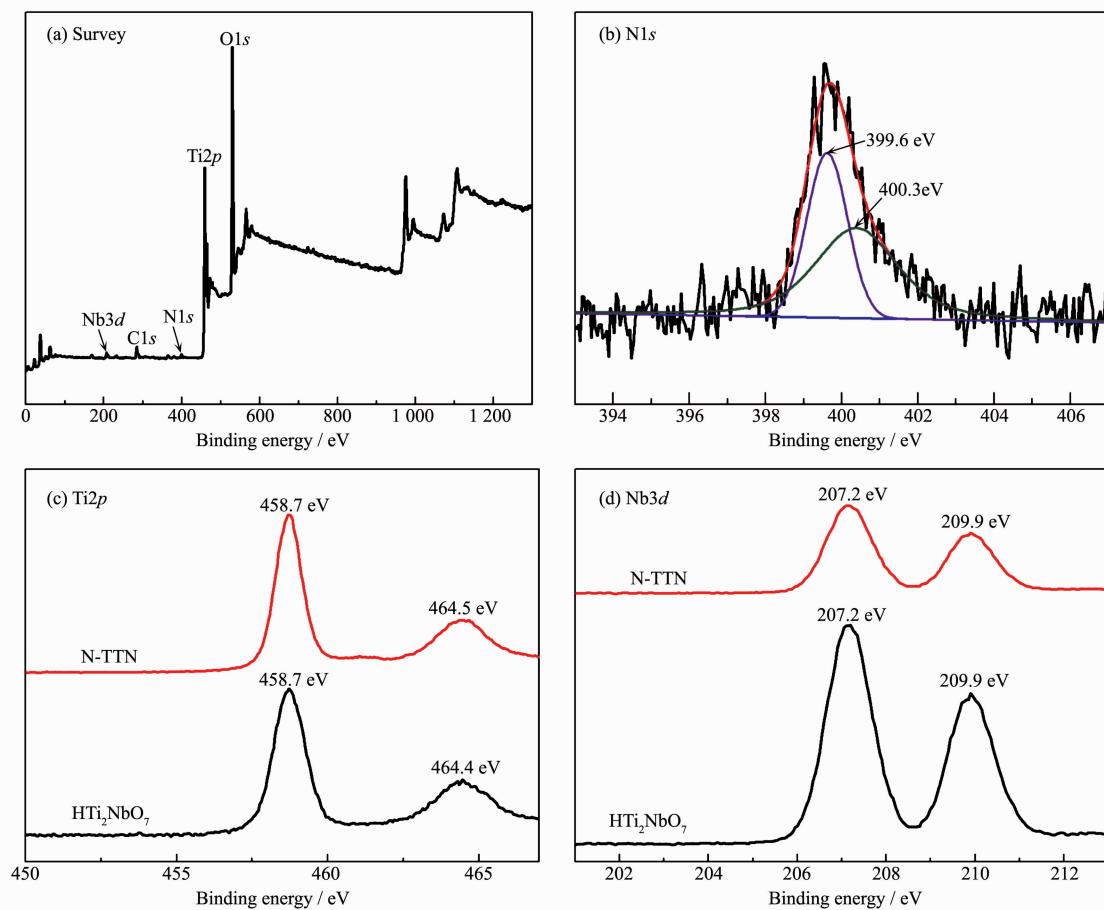


图 6 N-TTN 样品的 XPS 全谱图 (a) 和 N1s 谱图 (b); HTi_2NbO_7 和 N-TTN 的 Ti2p (c) 和 Nb3d 谱图 (d)

Fig.6 XPS survey spectra (a) and N1s spectra (b) of N-TTN sample; XPS spectra of Ti2p (c) and Nb3d (d) of HTi_2NbO_7 and N-TTN sample

2.5 紫外-可见漫反射光谱分析(UV-Vis DRS)

图 7 为样品 HTi_2NbO_7 、N-TN、TTN 和 N-TTN 的紫外-可见漫反射光谱。层状化合物 HTi_2NbO_7 仅仅在紫外光区域具有较强的吸收, 这主要是由

HTi_2NbO_7 的本征跃迁引起的; 而对纳米片进行氮掺杂后, 形成的 N-TTN 不仅在紫外光区的光吸收明显增强, 而且在可见光区的光吸收也有所增强, 这是因为氮的掺入减小了 HTi_2NbO_7 的禁带宽度而引起的;

当 HTi_2NbO_7 纳米片与 TiO_2 复合, 所得复合物 TTN 能够有效提高可见光区域的光吸收, 但在紫外区域的吸收有所降低, 除了可能存在的量子尺寸效应^[37], 主要可能原因是由于锐钛矿型 TiO_2 在 HTi_2NbO_7 纳米片表面沉积, 两者之间形成了纳米异质结结构, 即界面上 2 种组分紧密接触。由于存在能带差异, 高能带的电子会向低能带转移, 而空穴正好相反, 从而有效的提高了电子和空穴的分离效率; 通过 N 掺杂后, 得到的 N-TTN 与相应未掺杂的样品 TTN 相比, 不仅可以有效增强可见光区光的吸收, 对紫外光区域的光吸收也有明显的增强, 这可能是由于杂质能级的引入, 缩短了原复合材料的禁带宽度, 从而拓宽了光谱响应范围。综上所述, 通过 N 原子掺杂后的 N-TTN 复合材料, 可以使得纳米层状 HTi_2NbO_7 材料吸收边向可见光区进一步迁移, 理论上具备较好的可见光光催化降解活性。

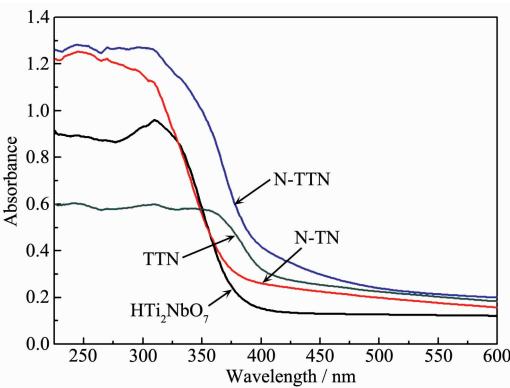


图 7 HTi_2NbO_7 、N-TN、TTN 和 N-TTN 的紫外-可见漫反射光谱

Fig.7 Diffuse reflectance UV-visible diffuse reflection spectra of HTi_2NbO_7 , N-TN, TTN and N-TTN

2.6 光电流-时间谱

为了进一步研究光电子-空穴对的分离和迁移, 测量了 HTi_2NbO_7 、N-TN、TTN、N-TTN 在可见光 ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 照射下的瞬态光电流。光电流的衰减表明空穴与电子的复合, 并且当电子-空穴对的产生和传递达到平衡时形成恒定电流。如图 8 所示, HTi_2NbO_7 是一种宽带隙材料, 在可见光照射下, 几乎没有光电流产生, 这说明它不具有可见光催化活性。N 掺杂后形成的 N-TN, 在可见光照射下产生了较低的光电流强度, 随着光照时间延长, 光电流有微弱的衰减现象, 表明 N 的掺入提高了材料的可见光响应。随着光照的进行, 光生载流子被材料表面缺陷捕获, 光生电子和空穴发生复合。同时, HTi_2NbO_7 与

TiO_2 复合材料(TTN)在可见光照射下, 也具有一定的光电流强度, 且随着光照时间的延长电流强度逐渐趋于稳定, 与 N-TN 相比具有相对较高和稳定的光电流强度。以上现象表明 HTi_2NbO_7 与 TiO_2 之间的电子产生了耦合作用, 能够使光生载流子得到更快的转移, 所以从光照到稳定, 光电流强度损失更少。此外, 样品 N-TTN 受到可见光照射后, 光电流强度迅速增加, 随着光照的进行, 光电流强度趋于稳定, 而且相比于 N-TN 和 TTN, N 掺杂的复合材料表现出更高的光电流强度, 说明 N 的引入使复合材料在提高光生载流子的分离效率的同时减小了复合材料的带隙, 从而提高了可见光响应范围。

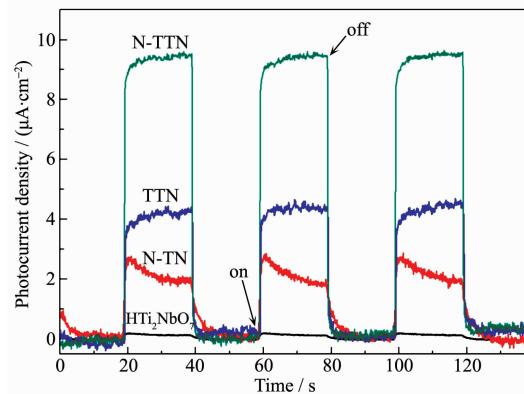


图 8 HTi_2NbO_7 、N-TN、TTN 和 N-TTN 的光电流响应图

Fig.8 Photocurrent response of HTi_2NbO_7 , N-TN, TTN and N-TTN

2.7 光催化活性

通过在可见光下降解 RhB 溶液, 评价所制备的纳米复合材料光催化活性。图 9(a)表明 HTi_2NbO_7 样品经过 120 min 约降解 24% 的 RhB, 这主要是因为层状化合物的禁带宽度较大, 可见光无法被激发, 因此其活性低, 仅仅依靠吸附和光敏化作用所致。

当 HTi_2NbO_7 纳米片与 TiO_2 复合后, 复合材料 TTN 显示出了比纯 HTi_2NbO_7 更高光催化活性, 主要是因为异质结的形成, 促进了光生电子-空穴对的分离; 此外, 比表面积增加, 反应活性位点增多有利于光催化活性的增强^[28]。

作为比较, 考察了 N-TiO₂ 和 N 掺杂 HTi_2NbO_7 纳米片的可见光光催化活性(图 9(a))。与 N-TiO₂ 相比, N-TN 的光催化活性更高, 可能是由于二维层状 N-TN 与颗粒状的 N-TiO₂ 形貌不同所致, 即 N-TN 纳米片杂乱堆积所形成的介孔结构, 增大的比表面积, 提高了光催化活性^[16]。

而 N-TTN 与 N-TiO₂、 HTi_2NbO_7 相比, N-TTN 具

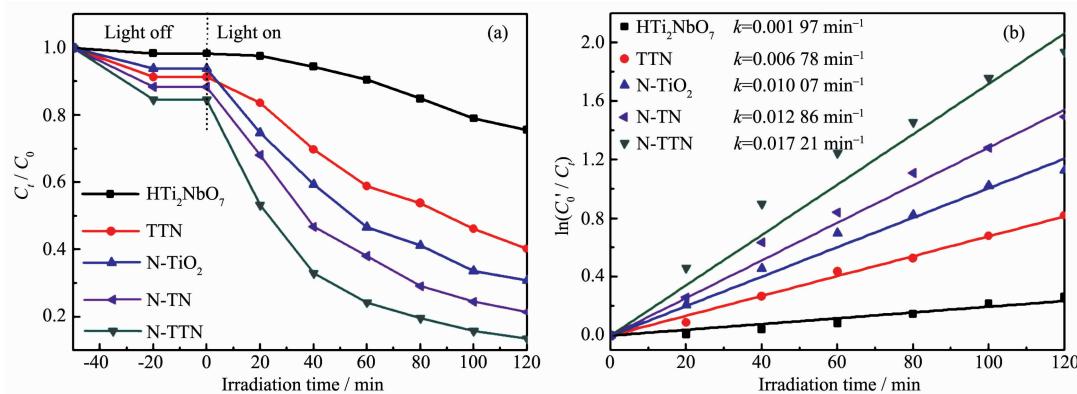


图9 不同样品(a)可见光催化RhB溶液降解图和(b)光催化反应速率常数

Fig.9 Visible light photocatalytic degradation rate (a) and photocatalytic reaction rate constant (b) of RhB by different samples

有更高的可见光催化活性,根据一级反应动力学方程 $\ln(C'_0/C_t)=kt$ (k :反应速率常数; t :反应时间, C'_0 :暗反应后的初始浓度),得出各样品光催化降解RhB的动力学曲线如图9(b)所示,其中样品的光催化性能可以通过反应速率常数 k 值来评价, k 值越大样品的光催化性能越好。图9(b)表明样品 HTi₂NbO₇、TTN、N-TiO₂、N-TN 和 N-TTN 的反应速率常数分别为 0.001 97、0.006 78、0.010 07、0.012 86 和 0.017 21 min⁻¹,显然 N-TTN 的催化活性最高,结合上述表征与测试分析,主要原因为:(1)样品比表面积提高,增多了催化反应位点,同时提供更多的可见光吸收,促进光催化性能;(2)样品具备丰富的介孔结构,从催化反应动力学角度,可促进反应物与产物在材料表面的吸附与扩散性能,使得反应物位于材料表面活性位点,有更好吸附与反应,增强光催化反应活性;(3)由于锐钛矿型 TiO₂ 纳米粒子复合于 HTi₂NbO₇ 纳米片表层,且 TiO₂ 纳米粒子(101)面暴露于表面,这促进了光生电子-空穴的迁移,能有效抑制光生电子-空穴的复合,也能有效提高光催化活性^[25]。

研究样品 N-TTN 在可见光催化降解 RhB 溶液的实验过程中,随反应时间的延长,RhB 溶液的紫外-可见吸收光谱和颜色的变化如图 10 所示。在可见光区,反应溶液吸收峰的位置随着反应时间的延长,从波长为 550 nm 逐渐偏移至 480 nm 处,吸收峰强度也不断随之降低,此过程对应了一系列 RhB 溶液在降解过程中逐步形成的脱乙基中间产物的变化^[38],随着可见光照射时间继续延长,吸收峰位置不再偏移,并且在波长 480 nm 处的吸收峰强度继续下降,表明 RhB 的脱乙基中间产物能够进一步降解成小分子物质。此后,在可见光区新的吸收峰没有出现,吸收峰强度的降低主要归因于染料分子的降解。

在可见光照射下,RhB 溶液的颜色逐渐变淡,这表明了 RhB 染料分子的生色团发生了裂解。在紫外光区,RhB 溶液的吸收峰强度也在逐渐降低,说明 RhB 分子的结构已被破坏。分析整个结果可知光催化过程对染料分子是降解过程,而并非是单纯的脱色过程。

光催化降解稳定性是影响光催化剂实用性的首要因素之一。通过再循环光催化剂在可见光照射下降解 RhB,研究了 N-TTN 的光降解稳定性(图 11)。在重复实验 4 次后,光催化剂没有明显的失活,说明所制备的 N-TTN 复合材料表现出优异的稳定性和去除 RhB 的活性(图 11(a))。此外,图 11(b)为 N-TTN 反应前和 4 次反应后的 XRD 图,表明反应前后样品之间没有明显的差异,说明 N-TTN 具有高稳定性。综上所述,N-TTN 在可见光降解 RhB 过程中水溶液和 RhB 染料对光催化剂的结构影响很小,仍然能够维持高光催化活性。

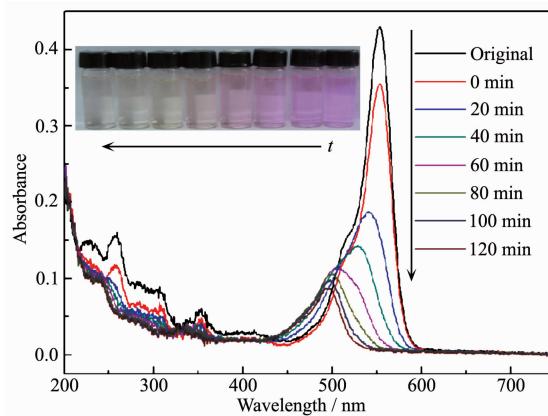


图 10 样品 N-TTN 可见光催化降解 RhB 溶液不同时间颜色变化和相应 UV-Vis 吸收光谱曲线

Fig.10 UV-visible spectra and color changes of RhB over N-TTN under visible-light irradiation

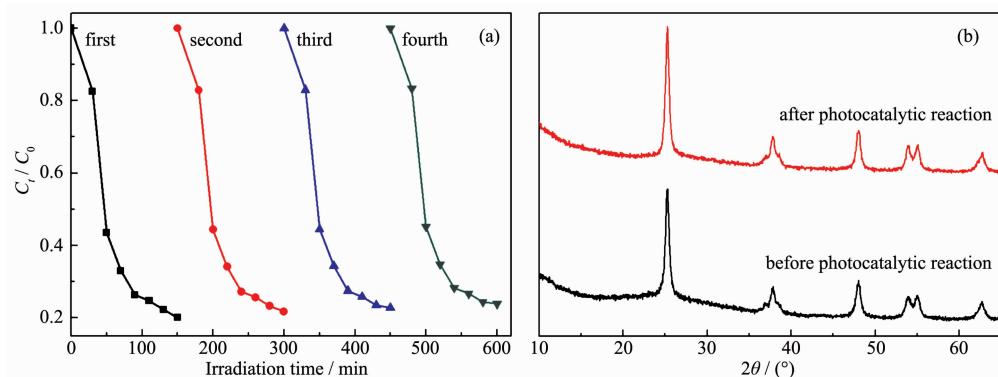


图 11 (a) 样品 N-TTN 经过 4 次循环的可见光催化降解 RhB 溶液效果图; (b) N-TTN 光催化前后的 XRD 图

Fig.11 (a) Recycle tests of N-TTN for visible photodegradation RhB; (b) XRD patterns of N-TTN before and after photocatalytic reaction

2.8 光催化机理探讨

根据以上实验分析,可以推测反应机理如图 12 所示。在可见光的照射下,N-TTN 产生了光生电子-空穴对。由于 N 掺杂在 TiO_2 晶格间隙位置,杂质能级的引入减小了 TiO_2 的带隙宽度,从而更容易被可见光所激活,因此光生电子首先从 N- TiO_2 的价带(VB)受激发跃迁到导带(CB),然后因为不同能级的半导体之间存在能级差,光生电子从 N- TiO_2 的导带转移到 HTi_2NbO_7 的导带上,而空穴可以从 HTi_2NbO_7 的价带转移到 N- TiO_2 价带上,于是空穴累积到 N- TiO_2 表面与 H_2O 和 OH^- 反应形成高活性的 $\cdot\text{OH}$,而电子累积到 HTi_2NbO_7 的表面与吸附的氧气分子反应形成活性物种 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OOH}$ 和 $\cdot\text{OH}$,从而有效地分离光生电子与光生空穴。同时,在表面形成的活性物种($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{OOH}$)最终把 RhB 与脱乙基中间产物光催化氧化降解。

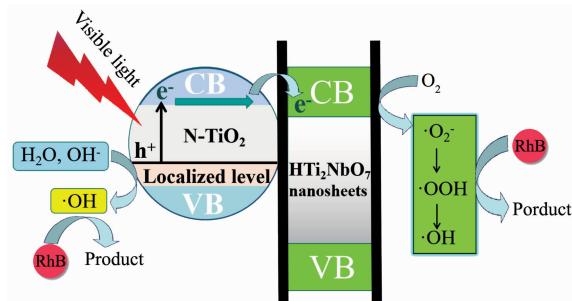


图 12 N-TTN 可见光降解 RhB 机理图

Fig.12 Mechanism of photocatalytic degradation of RhB over the N-TTN under visible light irradiation

3 结 论

通过高温焙烧法成功地制备了 N 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 新型复合光催化材料,发现锐钛矿 TiO_2 纳

米颗粒以锐钛矿形式均匀地分散在 HTi_2NbO_7 纳米片表面,在两组分间形成异质结。通过对样品的光电流测试,发现 N 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 具有良好的光电效果,表明 N 掺杂有效地提高了光生电子的转移,减少了光生电子与空穴的复合,从而增加了光催化活性。通过降解 RhB 考察了它的可见光催化性能。与原始的无孔结构、比表面积小的 HTi_2NbO_7 材料的相比,该复合材料丰富的孔结构,比表面积较大。通过对复合材料具有掺杂 N,材料吸收边进一步向可见光区迁移,具有更高的可见光响应特性。催化活性研究表明氮掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 催化剂对 RhB 的可见光催化降解效果最好。N 掺杂的 $\text{TiO}_2/\text{HTi}_2\text{NbO}_7$ 新型复合光催化材料不仅可以丰富其孔结构,增加比表面积,而且可以提高催化剂可见光响应,光催化性能稳定,为可见光催化反应提供了一个有效的思路。

参 考 文 献:

- [1] Chen Y P, Lu C L, Xu L, et al. *CrystEngComm*, **2010**, *12*(11): 3740-3747
- [2] Xu L, Yang X Y, Zhai Z, et al. *CrystEngComm*, **2011**, *13*(24): 7267-7275
- [3] Tan C W, Zhu G Q, Hojaberdiiev M, et al. *Appl. Catal. B*, **2014**, *152-153*(1):425-436
- [4] Du G D, Guo Z P, Wang S Q, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*(7):1106-1108
- [5] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*(3):735-758
- [6] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, et al. *App. Catal. B*, **2012**, *125*(33):331-349

- [7] Zhang Y C, Yang M, Zhang G, et al. *Appl. Catal. B*, **2013**, **142-143**:249-258
- [8] Zhang Y C, Li J, Xu H Y. *Appl. Catal. B*, **2012**, **123-124**(23): 18-26
- [9] Wang S C, Yun J H, Luo B, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2017**, **33**(1):1-22
- [10] He J, Li Q J, Tang Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2012**, **443-444**: 145-152
- [11] Zhang L H, Hu C H, Cheng L Y, et al. *Chin. J. Catal.*, **2013**, **34**(11):2089-2097
- [12] He J, Xu A D, Hu L F, et al. *Powder Technol.*, **2015**, **270**: 154-162
- [13] Zhang G H, Lin B Z, Yang W W, et al. *RSC Adv.*, **2014**, **5**(8):5823-5829
- [14] JIANG Shao-Feng(蒋少峰), YAO Qian-Ru(姚倩茹), GAO Bi-Fen(高碧芬), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2015**, **31**(3):514-520
- [15] Zhai Z, Yang X Y, Xu L, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**(2):547-556
- [16] Liu C, Wu L, Chen J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, **16**(26):13409-13417
- [17] Hervieu M, Raveau B. *J. Solid State Chem.*, **1980**, **32**(2):161-165
- [18] Dias A S, Lima S, Carriazo D, et al. *J. Catal.*, **2006**, **244**(2): 230-237
- [19] Yang H C, Zhang S W, Cao R Y, et al. *Sci. Rep.*, **2017**, **7**(1):8686-8686
- [20] HU Li-Fang(胡丽芳), HE Jie(何杰), LIU Luan(刘媛), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2016**, **32**(3):737-744
- [21] Zhang Y J, Wang N N, He J, et al. *Nano*, **2016**, **11**(2):1813-1818
- [22] Li J, Xu L, He J, et al. *Nano*, **2017**, **12**(8):1750100
- [23] Li J, Xu L, He J, et al. *New J. Chem.*, **2018**, **42**:10279-10289
- [24] Zhai Z, Hu C H, Yang X Y, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(36):19122-19131
- [25] Liu C, Han R, Ji H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, **18**(2):801-810
- [26] Hwang D W, Kim H G, Lee J S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(6):2093-2102
- [27] Okazaki Y, Mishima T, Nishimoto S, et al. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3337-3340
- [28] Wang B, Li C S, Hirabayashi D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**(8):3306-3312
- [29] Gu D E, Yang B C, Hu Y D. *Catal. Commun.*, **2008**, **9**(6): 1472-1476
- [30] Liu C, Zhang C, Wang J S, et al. *Mater. Lett.*, **2018**, **217**: 235-238
- [31] Wu N Q, Wang J, Tafen D N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**(19):6679-6685
- [32] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, **90**(14):2011-2075
- [33] Ye L Q, Liu J Y, Jiang Z, et al. *Nanoscale*, **2013**, **5**(19):9391-9396
- [34] Soni S S, Henderson M J, Bardeau J F, et al. *Adv. Mater.*, **2008**, **20**:1493-1498
- [35] Spadavecchia F, Cappelletti G, Ardizzone S, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, **96**:314-322
- [36] Lee S H, Yamasue E, Ishihara K N, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**, **93**:217-226
- [37] Chen Z J, Lin B Z, Chen Y L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, **71**(5):841-847
- [38] Chen C C, Zhao W, Li J Y, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, **36**(16):3604-3611