

氮掺杂锐钛矿 TiO_2 光催化剂的制备和表征

程萍¹, 邓长生¹, 顾明元², 戴遐明¹

(1. 清华大学核能与新能源技术研究院北京精细陶瓷实验室, 北京 102201; 2. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要: 采用氨气氮化工艺制备了氮掺杂的 TiO_2 光催化剂, 研究了氮化温度对光催化性能的影响。研究表明, 在 TiO_2 中加入 5% 的 SiO_2 能够有效阻止 TiO_2 在 NH_3 中热处理时可能发生的锐钛矿相向金红石相的转变, 并减缓比表面积降低; 氮化后的 TiO_2 样品中 N 置换 TiO_2 晶格中的 O 原子形成 O—Ti—N 键, 在 TiO_2 的禁带中形成了氮掺杂能级, 从而使 TiO_2 的吸收边发生红移。在 700 °C 的氨气流中氮化处理后的 5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品, N 元素含量为 0.28%, 能够吸收 550 nm 以下的可见光, 比表面积为 129 m^2/g , 全为锐钛矿型 TiO_2 , 表现出最佳可见光光催化性能。

关键词: TiO_2 ; 氮掺杂; 可见光; 光催化

中图分类号: O 614.41

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2007)10-0165-04

Preparation and Characterization of Nitrogen-doped Anatase Titania Photocatalyst

CHENG Ping¹, DENG Chang-sheng¹, GU Ming-yuan², DAI Xia-ming¹

(1. Beijing Fine Ceramic Laboratory, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China; 2. State Key Laboratory of MMCs, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The nitrogen doped titania photocatalysts were prepared by nitridation process. The influence of nitriding temperature on the photocatalytic property has been researched. The addition of 5% SiO_2 effectively prevented the transformation of titania from anatase to rutile as well as the decrease of specific surface area of the photocatalyst. XPS result indicated that N substituted O in TiO_2 crystal lattice to form O—Ti—N, which resulted in an redshift of the absorption edge of TiO_2 . 5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sample calcined at 700 °C for 3 hours in a flow of NH_3 atmosphere can absorb $\lambda < 550$ nm visible light and showed the higher photoactivity compared with samples calcined at 600 °C and 800 °C.

Key words: titania; nitrogen doping; visible light; photocatalysis

TiO_2 具有无毒、化学稳定程度高、耐光腐蚀能力强、价格低廉等优点, 在有机污染物的环境处理、染料敏化太阳能电池、光解水制氢等方面有着诱人的应用前景^[1-4]。用于光催化剂的 TiO_2 主要有 2 种晶型: 锐钛矿相 (anatase) 和金红石相 (rutile), 但锐钛矿相 TiO_2 的光催化活性要高于金红石相 TiO_2 , 因此一般制备 TiO_2 催化剂时尽可能得到锐钛矿相, 而避免金红石相的出现。锐钛矿相 TiO_2 为宽禁带半导体 ($E_g = 3.2$ eV), 只能吸收波长 $\lambda < 387$ nm 的太阳光, 而这部分能量只是到达地面上太阳能的 4%—6%, 太阳能利用率很低, 而可见光却占了太阳能总能量的 45%, 因此使 TiO_2 的吸收光谱向可见光扩展是提高太阳能利用率的技术关键。

自从 Asahi 等^[5]2001 年首次提出了氮掺杂 TiO_2 概念以来, 关于氮掺杂 TiO_2 的研究受到了国内外的广

收稿日期: 2007-06-25.

基金项目: 中国博士后科学基金(20060400055)和清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金.

作者简介: 程萍(1976-), 女, 博士后. E-mail: phedra2008@yahoo.com.cn

泛关注^[6-8]。Asahi等^[5]通过把锐钛矿 TiO₂(ST01)放在 NH₃ 气氛中进行热处理的方法制备了含氮的二氧化钛催化剂,与纯 TiO₂ 相比,氮掺杂 TiO₂ 催化剂能够吸收 $\lambda < 500$ nm 可见光波段的能量,但比表面积明显减小,在 600 °C 氮化 3 h 后比表面积由 270 m²/g 降到 67 m²/g,因此不利于反应时 TiO₂ 与反应物的充分接触,从而限制了 TiO₂ 的光催化性能。溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 一般在 550—800 °C 发生锐钛矿向金红石相的转变^[9],因此纯 TiO₂ 在氮化过程中可能会由锐钛矿转变成金红石相,这也不利于 TiO₂ 的光催化性能。本章利用 SiO₂ 能够有效阻止 TiO₂ 在热处理过程中的相变和晶粒长大的特性^[10,11],向 TiO₂ 中加入一定量的 SiO₂,通过氮化工艺制备了氮掺杂 TiO₂ 可见光光催化剂,对催化剂样品进行微结构表征和可见光催化性能评估。

1 实验

1.1 样品制备

SiO₂/TiO₂ 湿凝胶的制备过程请参见文献[12],所得样品记为 X% SiO₂/TiO₂,其中 X% 是样品中 SiO₂ 摩尔百分数。将湿凝胶置于干燥箱中 70 °C 下干燥 4 h,得到松散的干凝胶粉末,将干凝胶粉末在空气中 500 °C 热处理 2 h,并将经研磨获得的 SiO₂/TiO₂ 粉体在不同温度的 NH₃ 气氛中热处理 3 h,最终得到掺氮的 SiO₂/TiO₂ 粉体催化剂。其中,在 600—700 °C 下氮化的样品均为淡黄色,且随着温度的升高,所得样品的颜色由浅变深;但氮化温度升高到 800 °C 时,所得样品的颜色为黑色。

1.2 样品表征与测试

样品的 N 元素含量用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 2400-II 型元素分析仪测定;红外光谱特征谱带分析在 BRUKER EQUINOX55 型 FT-IR 红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法;D/max-3A 型 X 射线衍射仪被用来分析经不同温度热处理后的样品晶体结构,采用 CuK α 线;紫外-可见漫反射光谱(DRS)在 TU-1901 型紫外-可见分光光度计上进行测试,以 BaSO₄ 的反射率为基准设为 100%;比表面积在美国 QUANTACHROME 公司生产的 NOVA 1000 型比表面积测试仪上进行测定,吸附标准气体为高纯 N₂,脱气温度 300 °C,样品分析温度 77 K。XPS 分析所用仪器为美国 Perkin-Elmer Physics Electronics 公司生产的 PHI-5300 X 射线光电子能谱仪,使用 Al-K α 靶(1 486.6 eV),以污染碳峰的 C1s (284.8 eV) 为标定标准。

样品的光催化性能以降解甲基橙水溶液进行评估。准确称取一定量经不同温度氮化热处理的样品,放入盛有 10 mg/L 的甲基橙水溶液的烧杯中超声分散 30 min 后,在 250 W 高压汞灯照射下,强烈搅拌,每隔 30 min 取样一次,取部分溶液经高速离心分离后,再取上层溶液在 756MC 型分光光度计上检测降解前后甲基橙溶液的吸光度。所有光催化实验都在室温下进行,催化剂用量为 5 g/L。可见光条件是通过让汞灯发射的光线穿过 1 mol/L 的亚硝酸钠溶液来实现。

2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为样品 2% SiO₂/TiO₂ 和 5% SiO₂/TiO₂ 在不同温度的 NH₃ 气氛中热处理后的 XRD 图。从 XRD 结果可以看出,纯 TiO₂ 在 500 °C 的氨气中热处理 3 h 已经开始出现金红石相的衍射峰,而在 600 °C 的氨气中热处理 3 h 后,出现的衍射峰已基本全为金红石相的衍射峰,只有微弱的锐钛矿的衍射峰出现,说

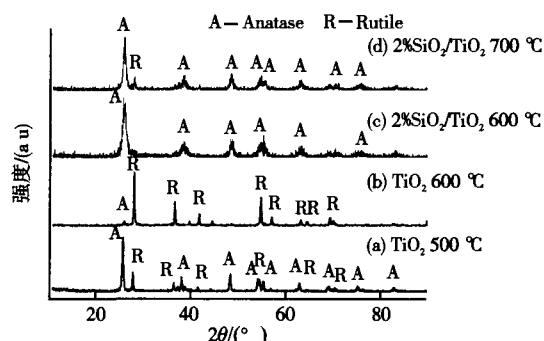


图1 纯TiO₂和2%SiO₂/TiO₂在不同温度的NH₃气氛中处理3 h后的XRD图

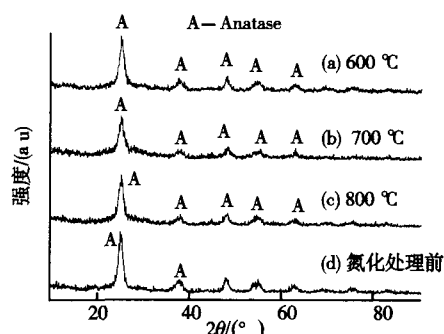


图2 5%SiO₂/TiO₂在不同温度的NH₃气氛中处理3 h后的XRD图

明 TiO₂ 经过 600 °C 氮化处理后,大部分锐钛矿已经转变为金红石相;当加入 2% 的 SiO₂ 后,在 600 °C 的氨气中加热后仍全为锐钛矿,但在 700 °C 时,已有少量金红石相的衍射峰出现;而当 SiO₂ 的含量增加为 5% 时(图 2),样品在 600 °C 和 700 °C 的氨气中加热时,出现的衍射峰全为锐钛矿,甚至在 800 °C 时也没有出现金红石相的衍射峰。

XRD 实验结果表明,纯 TiO₂ 在氨气氮化处理过程中容易发生相变,而向 TiO₂ 中加入一定量的 SiO₂ 有利于阻止相变的发生,5% 的 SiO₂ 就足以保证 TiO₂ 在 600—800 °C 的温度下进行氮化处理时不出现金红石相。因此下述实验均采用 SiO₂ 含量为 5% 的样品。

表 1 列出了 5% SiO₂/TiO₂ 在不同温度的 NH₃ 气氛中处理 3 h 后的氮含量和 BET 比表面积的变化。从表 1 中可以看出,随着氮化温度的升高,样品中的氮含量增加。其中在 600—700 °C 温度区间内,N 含量

表 1 5%SiO₂/TiO₂ 在不同温度的 NH₃ 气氛中处理后的性能参数变化

氮化温度/°C	氮化前	600	700	800
$w(\text{氮})/\%$	0	0.18	0.28	1.28
BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	234	184	129	81

(质量百分比)由 0.18% 增加到 0.28%,变化较为缓慢;但在 700—800 °C 温度区间内,N 含量由 0.28% 增加到 1.28%,N 含量陡峭上升,可见采用的氮化处理工艺能够对 TiO₂ 实现 N 掺杂。Asahi 等^[5]报道的锐钛矿 TiO₂(ST01)在 600 °C 的 NH₃ 中热处理 3 h 后,比表面积由起始的 270 m²/g 急剧下降到 67 m²/g,因此大大限制了催化剂的光催化效率。在 TiO₂ 中加入了一定量的 SiO₂,比表面积变化比较缓慢,这可能是由于 SiO₂ 能够有效阻止氮化过程中 TiO₂ 的晶粒长大,在 700 °C 下氮化处理 3 h 得到的样品,其比表面积仍高达 129 m²/g,远远高于文献中报道的 67 m²/g,因此有利于提高 TiO₂ 的光催化效率。

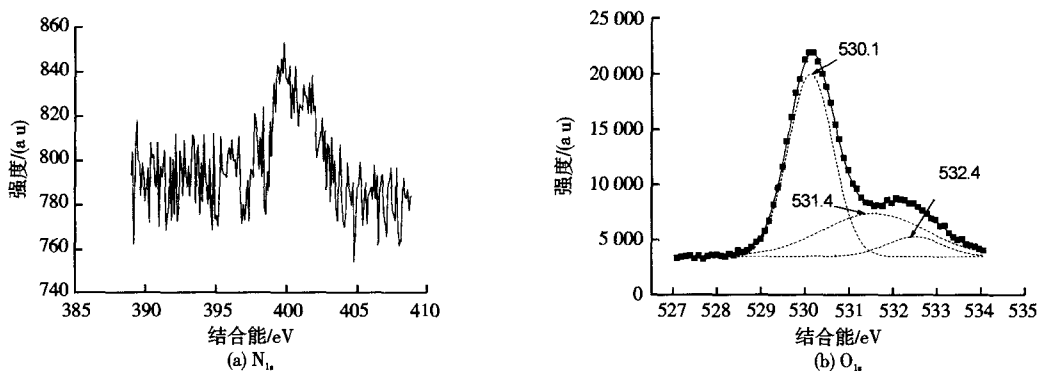


图 3 5%SiO₂/TiO₂在700 °C氮化3 h的XPS窄扫描谱

图 3 为 5% SiO₂/TiO₂ 在 700 °C 的氨气中氮化 3 h 所得样品的 N_{1s}和 O_{1s}XPS 窄扫描谱。从图 3(a)中可以看出,氮掺杂 TiO₂ 中 N_{1s}结合能的特征峰较宽,不对称分布在 398—403 eV 区间,最高峰位于 399.9 eV 处,高于 TiN 的特征结合能(397.2 eV)^[13],认为 399.9 eV 附近的特征峰是 O—Ti—N 中 N_{1s}的结合能。在含 N 元素的物质中,N 化合价较高的 N_{1s}的结合能通常高于化合价较低的 N_{1s}的结合能,如 NaNO₃ 中的 N_{1s}结合能为 408 eV,高于 N₂ 中的 399.0 eV 和 NH₃ 中的 398.8 eV^[14],这是由于 N 化合价较高的物质中,N 周围的电子密度较低。当 N 置换 O—Ti—O 中的 O 形成 O—Ti—N 后,N 周围的电子密度要低于 TiN 中 N 周围的电子密度,因此 O—Ti—N 中 N_{1s}的结合能(399.9 eV)高于 N—Ti—N 中 N_{1s}的结合能(397.2 eV)。此外,Asahi 等^[5]报道的 β-N 原子的特征峰(396.0 eV)和在本实验中并没有出现,这与文献报道的结果相一致^[15,16]。图 3 (b)为 O_{1s}的 XPS 峰,与纯 TiO₂ 的 XPS 谱图相比,N 掺杂 5% SiO₂/TiO₂ 样品的 O_{1s}峰在 531—534 eV 结合能处出现了新峰。分峰后发现,除 530.1 eV 为 Ti—O 的 O_{1s}峰外,在 531.4 eV 和 532.4 eV 处有新峰出现,其中 531.4 eV 为 Si—O—Ti 键中的桥氧峰^[10],532.4 eV 处的结合能是 O—Ti—N 键中的 O_{1s}峰^[15]。综合 N_{1s}和 O_{1s}XPS 谱表明,氮掺杂 TiO₂ 中 N 置换了 TiO₂ 晶格中 O,形成了 O—Ti—N 键。

图 4 是 5% SiO₂/TiO₂ 在不同温度的 NH₃ 气氛中热处理 3 h 后的漫反射光谱。由图 4 可以看出,未经氮化处理的样品只能吸收 400 nm 以下的紫外光,而经氮化处理的 TiO₂ 能够吸收 λ < 550 nm 的可见光。随

随着氮化温度的升高, TiO_2 对可见光波段的吸收增强, 且吸收边发生了红移。根据第一性原理计算^[5], 对于氮掺杂的 TiO_2 , N 在 TiO_2 的带隙中靠近价带的位置形成了氮掺杂能级。这时电子在光子激发的情况下, 就由能量较高的氮掺杂能级直接跃迁到导带, 由于能级之间的能量差减小, 光吸收跃迁所需的光子能量也减小, 所以吸收边发生了红移。随着氮化温度的升高, TiO_2 晶格中氮含量增加, 所以红移量也增大。

图5为5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 在不同温度下氮化3 h后, 在可见光下光催化降解甲基橙溶液的曲线。为排除甲基橙分子自身在光照条件下的降解对氮掺杂5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 光催化活性的影响, 对未加入催化剂的甲基橙溶液进行了光催化实验。结果表明, 在没加催化剂的情况下, 光照3 h后甲基橙溶液几乎没有降解。为研究暗条件下甲基橙溶液在催化剂表面的吸附行为, 光照前, 使甲基橙溶液和催化剂粉体的悬浊液强烈搅拌0.5 h。可以看出, 随着氮化温度的升高, 吸附在催化剂表面的甲基橙溶液分子减少, 这是由催化剂比表面积的减小导致的。在进行加有催化剂的光催化实验时, 由于5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 在750 °C和800 °C时氮化处理后样品部分或全部呈黑色, 其催化性能极差, 所以没有在图中列出。从图5可以看出, 未经氮化处理的纯 TiO_2 在可见光下的光催化活性很低, 经3 h光照后只有9%的甲基橙溶液被降解, 而在600 °C和700 °C下氮化处理后的5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品, 在可见光下光照3 h后, 已有57%和62%的甲基橙溶液被降解。这是由于氮化处理工艺对 TiO_2 实现了氮掺杂, 使 TiO_2 的吸收光谱向可见光方向移动, 且随着氮化温度的升高, 吸收光谱红移程度加剧。其中, 在700 °C下氮化处理的5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品的可见光吸收性能优于在600 °C下氮化处理的样品, 表现出较强的可见光光催化活性。

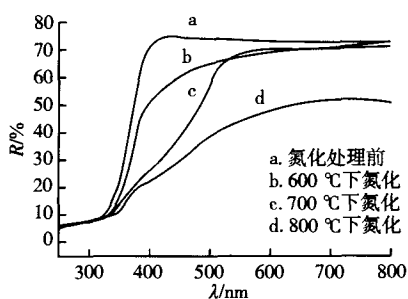


图4 5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 在不同温度的 NH_3 气氛中处理3 h后的漫反射光谱

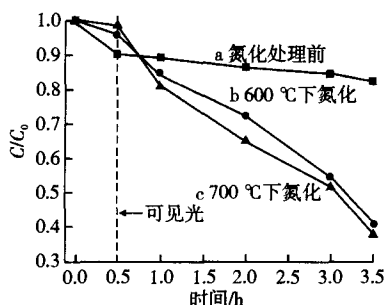


图5 5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 在不同温度下氮化3 h的可见光光催化性能

3 结论

利用溶胶-凝胶法制备了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 粉体催化剂, 通过在不同温度的 NH_3 流中进行氮化热处理实现了氮元素的掺杂。结果表明, 在 TiO_2 中加入5%的 SiO_2 能够有效阻止 TiO_2 在 NH_3 热处理过程中的锐钛矿向金红石相的转变和比表面积的降低。在600 °C和700 °C的氨气中氮化处理的5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品, N元素含量分别为0.18%和0.28%, N置换 TiO_2 晶格中的O原子形成O—Ti—N键, 在 TiO_2 的禁带中形成了氮掺杂能级, 从而使 TiO_2 的吸收边发生红移。其中, 在700 °C下氮化的5% $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品, 能够吸收550 nm以下的可见光, 比表面积为 $129 \text{ m}^2/\text{g}$ (远远高于Asahi等报道的 $67 \text{ m}^2/\text{g}$), 全为锐钛矿型 TiO_2 , 因而表现出了较强的可见光光催化性能。

参考文献

- [1] Lin Y M, Tseng Y H, Huang J H, et al. Photocatalytic Activity for Degradation of Nitrogen Oxides Over Visible Light Responsive Titania-based Photocatalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5):1616-1621.
- [2] Zalas M, Laniecki M. Photocatalytic Hydrogen Generation Over Lanthanides-doped Titania[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(2-3):287-296.
- [3] Ma T L, Akiyama M, Abe E, et al. High-efficiency Dye-sensitized Solar Cell Based on a Nitrogen-doped Nanostructured Titania Electrode[J]. Nano Letters, 2005, 5(12):2543-2547.
- [4] Ito S, Zakeeruddin S M, Humphry-Baker R, et al. High-efficiency Organic-dye-sensitized Solar Cells Controlled by Nanocrystalline- TiO_2 Electrode Thickness[J]. Advanced Materials, 2006, 18(9):1202-1205.
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light Photocatalysis in Nitrogen-doped Titanium Oxides[J]. Science, 2001, 293:269-271.

参考文献

- [1] 李金惠. 废电池管理与回收[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 郑振东. 实用磁性材料[M]. 台北: 台湾全华科技图书公司, 1999.
- [3] 金重勋. 磁性技术手册[M]. 台北: 台湾磁性技术协会, 2002.
- [4] 汪 健. 粉末冶金技术手册[M]. 台北: 台湾粉末冶金协会, 1994.
- [5] 山口乔柳田博. 磁性陶瓷[M]. 黄忠良, 译. 台北: 台湾复汉出版社, 1985.
- [6] Lin C H, Chen S Q. The Synthesis of Ni-Zn Ferrite by Wet Method[J]. Chinese J Mater Sci, 1983, 14(1): 31-45.
- [7] Aururu LD, Felix A L. Synthesis of Nickel-chromium-zinc Powders from Stainless Steel Pickling Liquor[J]. J Mater Res, 1999, 14(8): 3427-3432.

(上接第 168 页)

- [6] Wang X C, Yu Jimmy C, Chen Y L, et al. ZrO₂-modified Mesoporous Mono-crystalline TiO_{2-x}N_x as Efficient Visible Light Photocatalysts[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40: 2369-2374.
- [7] Premkumar J. Development of Super-hydrophilicity on Nitrogen-doped TiO₂ Thin Film Surface by Photoelectrochemical Method Under Visible Light[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 3980-3981.
- [8] Chen S Z, Zhang P Y, Zhuang D M, et al. Investigation of Nitrogen Doped TiO₂ Photocatalytic Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(11): 677-680.
- [9] Ding X Z, Liu X H. Synthesis and Microstructure Control of Nanocrystalline Titania Powders Via a Sol-gel Process[J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Micostructure and Processing, 1997, 224(1-2): 210-215.
- [10] Cheng P, Zheng M P, Huang Q, et al. Enhanced Photoactivity of Silica-titania Binary Oxides Prepared by Sol-gel Method [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(16): 1165-1168.
- [11] Jung K Y, Park S B. Enhanced Photoactivity of Silica-embedded Titania Particles Prepared by Sol-gel Process for the Decomposition of Trichloroethylene[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2000, 25(4): 249-256.
- [12] 顾明元, 程 萍. 可见光响应型二氧化钛光催化剂的制备方法[P]. 中国: 发明专利, CN1613554, 2005.
- [13] Saha N C, Tomkins H C. Titanium Nitride Oxidation Chemistry: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72: 3072-3079.
- [14] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Edited by GE Muilenberg[M]. New York: Perkin-Elmer Press, 1979.
- [15] Chen X B, Burda C. Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-doped Titania Nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 15446-15449.
- [16] Sakthivel S, Kisch H. Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-doped Titanium Dioxide [J]. ChemPhysChem, 2003, (4): 487-490.