

The Preparation And Photocatalytic Performance of Ni-trogen-doped Titanium Dioxide

Chenqi ZHANG

School of Civil Engineering of Chongqing Jiaotong University, Chongqing, 400074, China

Abstract: In recent years the traditional represented by nanometer TiO_2 semiconductor materials, with its advantages of non-toxic, economy, chemical stability and become a promising photocatalyst, however, TiO_2 photocatalyst exist two problems: with wider band gap, can only be shorter wavelength ultraviolet excitation, utilization rate is low. Inspire photoproduction of electrons and holes is easy to compound, led to the decrease of the photocatalytic activity, the decomposition rate is reduced. Modification of TiO_2 can effectively improve the catalytic ability under visible light to reduce the recombination of photo-generated carriers. Doping modification is an effective modification method. this paper adopts hydrothermal method to prepare TiO_2 photocatalysts with different N dosage respectively. I also have done a sample performance characterization by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: N-doped ; TiO_2 ; Methylene blue ; Photocatalytic activity

氮掺杂 TiO_2 的制备及其光催化性能研究

张琛琪

重庆交通大学土木工程学院, 重庆, 中国, 400074

摘要: 近年来以纳米 TiO_2 为代表的传统半导体材料, 以其无毒、经济、化学性质稳定等优点而成为应用前景广阔的光催化, 然而 TiO_2 光催化剂存在两个难题: 带隙较宽, 只能被波长较短的紫外光激发, 利用率低。激发产生的光生电子和空穴易复合, 导致光催化活性下降, 分解率降低^[1]。 TiO_2 的改性能有效改善其光催化能力, 减少光生载流子的复合。其中掺杂改性是一种有效的改性方法, 本文以尿素为氮源, 采用水热法分别制备了不同 N 掺量的 TiO_2 光催化剂。通过光照降解亚甲基蓝溶液的浓度变化从宏观上反映了掺杂改性后的 TiO_2 的光催化性能。并采用红外等手段从微观上对光催化机理进行了分析说明。

关键词: N 掺杂 ; TiO_2 ; 亚甲基蓝 ; 光催化活性

1 N/ TiO_2 光催化剂的制备与性能表征

1.1 尿素水热法 N/ TiO_2 光催化剂的制备

以尿素为氮源, 采用水热法分别制备不同 N 掺量的 TiO_2 光催化剂, 并将初始参数定为: N 的掺量为 3.84%, 煅烧温度为 400℃, 煅烧时间为 2h, 通过控制单一变量, 制备出不同的 N 纳米 TiO_2 。

1.1.1 不同 N 掺量的纳米 TiO_2 光催化剂的制备

分析天平称取 10g 纳米 TiO_2 5 等份, 分别与质量为 0.2143g、0.4286g、0.6429g、0.8571g、1.0714g 的尿素混合, 加水不断搅拌形成乳状混悬溶液。放入烘箱中 85℃ 下烘干, 在玛瑙研钵中将之研碎, 放入马弗炉中煅烧 2h, 控制温度为 400℃, 即可制得不同 N 掺比的 TiO_2 光催化剂粉末, 样品标记为 N/ TiO_2 -

w%, w% 表示掺杂比 (N 占 TiO_2 的质量比)。

1.1.2 不同煅烧温度的 N/ TiO_2 光催化剂的制备

分析天平称取 10g 纳米 TiO_2 , 0.8229g 尿素各 5 等份, 混合后加水不断搅拌形成乳状混悬溶液。放入烘箱中 85℃ 下烘干, 在玛瑙研钵中将之研碎, 分别放入马弗炉中煅烧 2h, 控制温度为 300℃、350℃、500℃、600℃、700℃, 即可制得不同煅烧温度下 N 掺杂的 TiO_2 光催化剂粉末, 样品标记为 N/ TiO_2 -T, T 表示煅烧温度。

1.1.3 不同煅烧时间的 N/ TiO_2 光催化剂的制备

分析天平称取 10g 纳米 TiO_2 , 0.8229g 尿素各 5 等份, 混合后加水不断搅拌形成乳状混悬溶液。放入烘箱中 85℃ 下烘干, 在玛瑙研钵中将之研碎, 将马弗炉温度控制在 400℃, 分别煅烧 1h、3h、4h、5h、

6h。即可制得不同煅烧时间下 N 掺杂的 TiO_2 光催化剂粉末，样品标记为 $\text{N/TiO}_2\text{-t}$ ，t 表示煅烧时间。

1.2 N/TiO_2 光催化剂的表征

1.2.1 $\text{N/TiO}_2\text{-w}\%$ 红外分析

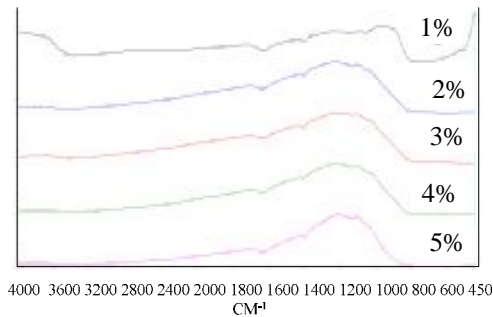


图 1. 不同 N 掺量的 TiO_2 光催化剂红外图谱

1.2.2 $\text{N/TiO}_2\text{-T}$ 红外分析

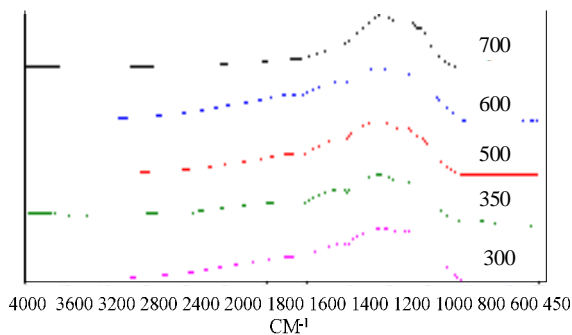


图 2. 不同煅烧温度下的 N/TiO_2 光催化剂红外图谱

1.2.3 $\text{N/TiO}_2\text{-t}$ 红外分析

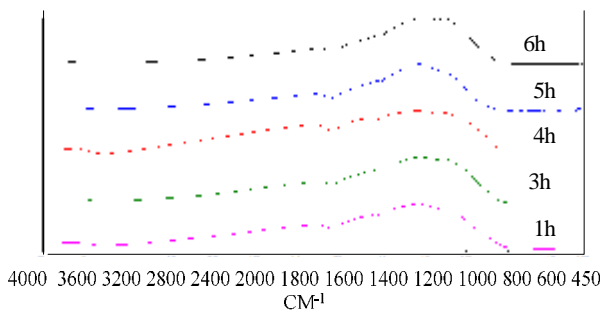


图 3. 不同煅烧时间下的 N/TiO_2 光催化剂红外图谱

在图 1、图 2、图 3 中，样品主要在 3450-3350，

1640-1630，1000-500 cm^{-1} 出现四个吸收带，未出现 NH_4^+ 的吸收峰。其中，1000-500 cm^{-1} 的峰是属于 TiO_2 中 Ti-O-Ti 的伸缩振动峰；在 3450-3350 cm^{-1} 范围的峰 (包括催化剂表面羟基的伸缩振动峰和 NH_2 的伸缩振动峰) N 掺杂后的有点变宽。主要是杂质之间的相互作用，使到催化剂表面的羟基伸缩振动峰和吸附水的伸缩振动峰向低波数区域移动^[2]。然而，尿素分子标准图谱中出现在波数 1680 cm^{-1} 左右的羰基伸缩振动峰没有出现，- NH_2 弯曲振动和 C-N 伸缩振动的混合峰也比较弱，这是因为掺杂氮源尿素参与了形成水合 TiO_2 的化学反应，并可能以形成配位物分子形式存在于水合 TiO_2 中^[3]。

2 N/TiO_2 光催化剂活性分析

光催化活性测试在自制的反应器中室温下进行，光源为紫外光，光照面积 300 cm^2 ，光源与液面距离 20cm，反应器容积为 250ml 的烧杯（烧杯外壁进行避光处理）。取 150ml 的亚甲基蓝溶液（质量浓度为 10mg/L），测试其吸光度记为 A_0 ，随后加入 50mg 的催化剂，先避光超声震荡 30min 以使催化剂表面达到吸附平衡，然后在紫外光照射下每隔 30min 取样 20ml，离心分离取上层清液，用紫外可见分光光度计在 664nm 下测定溶液吸光度，记为 A。由朗伯-比尔定律计算降解率：

$$D = (A_0 - A) / A_0 = (C_0 - C) / C_0$$

式中： A_0 、A、 C_0 和 C 分别表示为初始吸光度，降解后吸光度、初始浓度和降解后浓度。

2.1 不同 N 掺杂浓度的催化剂活性分析

图 4 表示的是不同 N 掺杂浓度的纳米 TiO_2 光催化剂在紫外光下对亚甲基蓝的脱色降解情况，由图可知，不同 N 掺比的样品对亚甲基蓝均有一定的降解作用。N 掺量为 3%、4%、5% 的样品在 90min 内对亚甲基蓝的降解率分别达到 14.38%、12.13%、11.35%。且从图中可以看出，随着光照时间的增加，不同掺量的光催化剂降解效率均呈上升趋势。

图 5 表示的是不同 N 掺量的 N/TiO_2 光催化剂在光照 90min 时的降解率趋势图，从图中可以看出亚甲基蓝的降解率随着 N 掺量的增加先增大后降低，当掺量介于 3%~4% 之间时，降解效率达到最佳。线性回归后可知最佳掺量为 3.48%，过高或过低的掺杂浓度都会导致降解率下降。

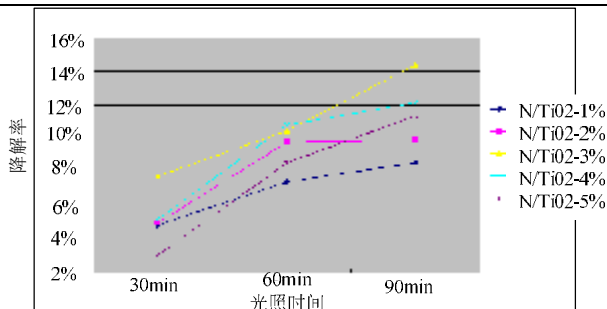


图 4. 紫外光下不同 N 掺量的 N/TiO₂ 降解率

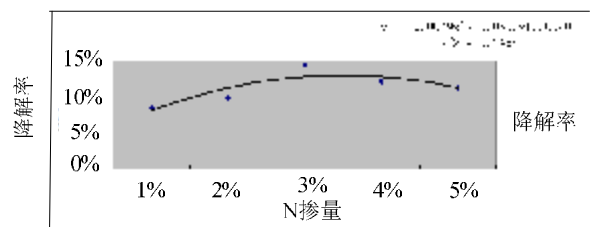


图 5. 不同 N 掺量的 N/TiO₂ 90min 时的降解率

2.2 不同煅烧温度的 N/TiO₂ 催化剂活性分析

图 6 给出了不同煅烧温度的 N/TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝的脱色降解情况，由图可知，在紫外光下，不同煅烧温度的样品对亚甲基蓝均有一定的降解效率。350℃、500℃、600℃ 的样品在 90min 内对亚甲基蓝的降解率分别达到 12.81%、12.47%、10.56%。且从图中可以看出，随着光照时间的加长，在不同温度下煅烧的光催化剂降解效率均呈上升趋势。

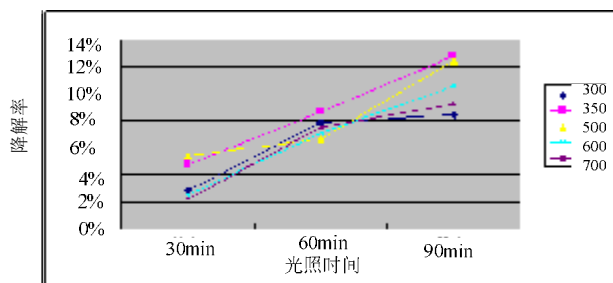


图 6. 不同煅烧温度的 N/TiO₂ 紫外光下的降解率

图 7 表示的是不同掺量的 N/TiO₂ 在光照 90min 时的降解效率走势图，从图中可以看出当掺量介于 350℃~500℃ 之间时，降解效率达到最佳，本实验条件下确定的最佳煅烧温度为 447℃。

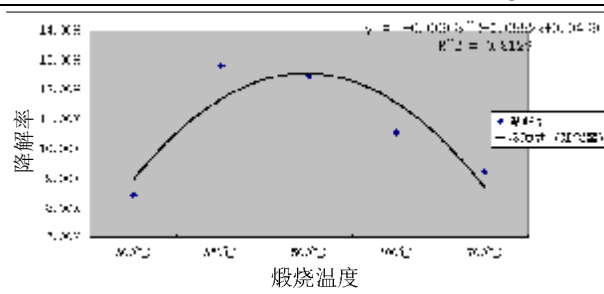


图 7. 不同煅烧温度的 N/TiO₂ 90min 时的降解率

2.3 不同煅烧时间的 N/TiO₂ 催化剂活性分析

图 8 表示的是不同煅烧时间下的 N/TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝在紫外光下的解率，由图可知，煅烧不同时间后所制得的样品对亚甲基蓝均有一定的降解效率。3h、4h、5h 的样品在 90min 内对亚甲基蓝的降解率分别达到 15.28%、13.48%、12.58%。且从图中可以看出，随着光照时间的加长，不同煅烧时间下的光催化剂降解效率均呈增长趋势。

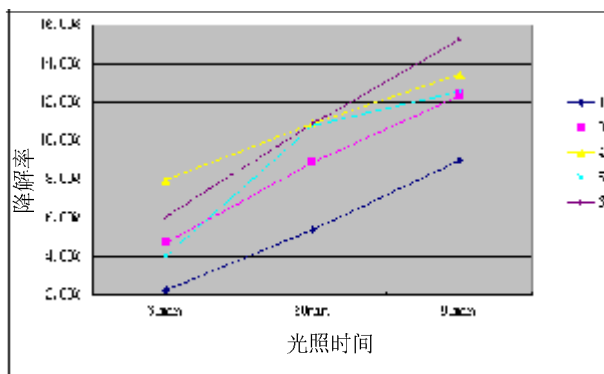


图 8. 不同煅烧时间的 N/TiO₂ 紫外光下的降解率

图 9 表示的是不同煅烧时间的 N/TiO₂ 在光照 90min 时的降解效率趋势图，从图中可以看出当掺量光照时间介于 3h~4h 之间时，降解效率达到最佳，通过线性拟合最终实验确定的最佳煅烧时间为 3.42h。

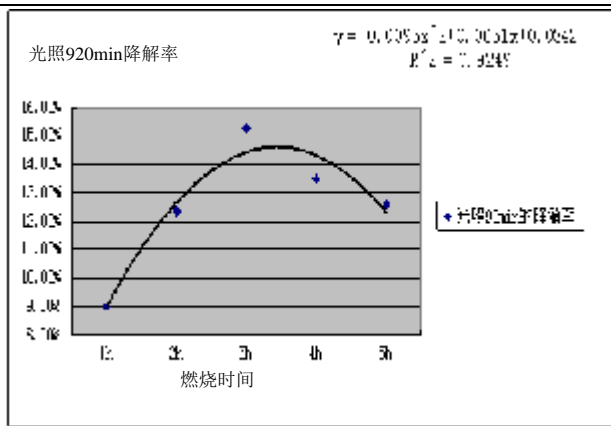


图 9. 不同煅烧时间的 N/TiO₂ 90min 时的降解率

2.4 N 掺杂与未掺杂 TiO₂ 催化剂活性比较

为了说明掺杂后的 N/TiO₂ 在紫外光下活性是否提高，又进行了如下实验：实验了 N/TiO₂-447 和对比催化剂 TiO₂-447（将化学试剂 TiO₂ 直接煅烧 3.42h，煅烧条件与 N/TiO₂-447 制备过程的煅烧条件相同）以亚甲基蓝为模型污染物在紫外光下进行对比实验。

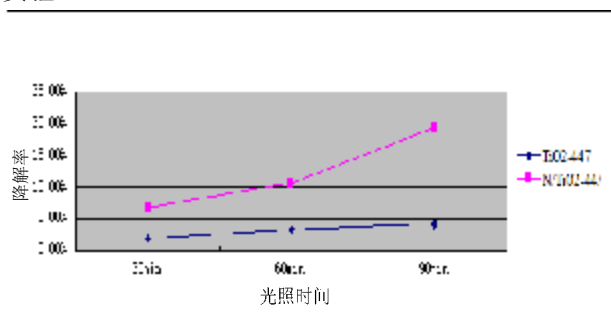


图 10. 紫外光下 N/TiO₂-447 和 TiO₂-447 对亚甲基蓝降解率

图 10 表示的是在紫外光下 N/TiO₂-447 和 TiO₂-447 对亚甲基蓝，由图可知，在紫外光下，N/TiO₂-447 对亚甲基蓝的降解效率明显高于 TiO₂-447，经过 90min 反应，两种催化剂对亚甲基蓝的降解率分别是 19.37%、4.18%，这说明 N 掺杂能够在一定程度上提高 TiO₂ 的光催化降解率。

3 结论与展望

采用尿素与 TiO₂ 混合加热的方法可以制备得到 N 掺杂的 N/TiO₂ 光催化剂，实验结果证明了经过 N 掺杂的光催化剂其光催化效率有一定的提高。

(1)光催化活性试验结果表明，随着光照时间的

增加，降解率均呈增长趋势。

(2)不同的掺杂比对催化剂的活性影响复杂，N/TiO₂-w% 系列光催化剂在紫外光下掺量为 0.746g 的活性最高，低于或超过最佳掺量光催化活性均会受到一定的影响。

(3)光催化活性结果表明，通过尿素水热法掺杂制得的 N/TiO₂ 在紫外光下的活性随着煅烧温度升高先增大后降低，即存在着最佳煅烧温度，低于或超过最佳煅烧温度光催化活性均会受到一定的影响。当温度为 447℃，活性最佳。

(4)控制不同煅烧时间下制备的 N/TiO₂ 样品，其光催化活性随着时间的升高先增大后降低，即存在着最佳煅烧时间，低于或超过最佳煅烧时间光催化活性均会受到一定的影响，当煅烧 3.42h，活性可达最佳。

本论文中 N 掺杂制得的样品虽然取得了一定的降解效果，然而仍与期望值存在较大差距。这是由于在掺杂 N 的制备过程中很容易引入 Ti³⁺和氧空位，导致活性降低，降低了催化剂的实用价值^[4]。如何实现既能得到有效的 N 掺杂，又能够一定程度避免 Ti³⁺和氧空位的形成，从而保证光催化反应的效率是材料制备必须寻求解决的主要问题。

对光催化降解有机物的反应机理研究只是进行了初步的探索，基本阐明了紫外光催化降解的机理和途径主要是基于 OH 自由基的攻击作用^[5]。然而由于有机物种类繁多，而不同的有机物在 N 掺杂 TiO₂ 表面降解的途径和机理并非完全相同，需要探索清楚各类有机物在 N/TiO₂ 表面的光催化反应机理，需要对不同类别和具有不同结构的有机物进行分类研究，这是个工作量非常大的工作，有待于日后进一步的研究。

催化剂的稳定性和持续使用寿命也缺乏研究，掺杂的 N 在光催化反应过程中能够被氧化硝酸根，从催化剂脱离开，这个结果必然会降低催化剂的使用寿命^[6]。提高催化剂的稳定性和连续使用寿命才能降低催化剂的应用成本，如何改进掺杂方法，提高 N 的稳定性有待于进一步研究。

References (参考文献)

[1] 刘保顺, 何鑫, 赵修建. 纳米 TiO₂ 表面能态及光生电子-空穴对复合过程研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(2): 208-212.
 [2] 王振华, 蔡元兴, 姜茂芹. 掺杂改性纳米 TiO₂ 光催化剂的作用机理及改性途径[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 61-63.
 [3] 张晓茹, 林艳红等, N 掺杂 TiO₂ 纳米粒子表面光生电荷特性

-
- 与光催化活性[J], 物理化学学报, 2010, 26(10):2733-2738
- [4] 吴树新, 马智, 秦永宁等. N 掺杂纳米 TiO₂ 光催化性能的研究[J], 物理化学学报, 2004(2), 59(53): 67-69.
- [5] 蔡河山, 纳米 TiO₂ 光催化剂的制备、表征及其光催化活性的研究进展. 辽宁师范大学学报, 自然科学版, 2005, 28(4). : 78-81.
- [6] 张杰, 李希鹏, 崔野. 提高 TiO₂ 光催化性能的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 8 (39): 30-32.