

氮掺杂纳米 TiO_2 的制备及其可见光催化活性的研究

胡华国, 王玉萍, 顾凌燕, 彭盘英

(南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以钛酸四丁酯为原料, 尿素为氮源, 采用溶胶-凝胶法制备了 N 掺杂 TiO_2 光催化剂. 研究了溶胶液的 pH、溶胶液的温度、N 掺杂量以及焙烧温度对 TiO_2 光催化剂催化活性的影响, 并用 XRD、UV-Vis、XPS 等手段对催化剂性能进行了表征, 考察了催化剂在可见光和紫外光下的催化活性. 结果表明最佳的制备条件为: 饱和尿素溶液的加入量为 4 mL, 溶胶液的 pH 为 2.5, 溶胶液的反应温度为 40℃, 焙烧温度为 500℃. 制得的 N/ TiO_2 催化剂为锐钛矿相、平均粒径为 18.5 nm. 该催化剂在钨灯可见光照射 5 h 后对亚甲基蓝溶液的去除率为 41.8%, 比同样条件下用纯 TiO_2 高 11.9 倍.

[关键词] 氮掺杂, 光催化, TiO_2 , 亚甲基蓝

[中图分类号] TQ424 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)03-0076-08

Preparation of Nitrogen-doped TiO_2 and Photocatalytic Activity Under Visible Light

Hu Huaguang Wang Yuping Gu Lingyan Peng Panying

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract N-doped TiO_2 photocatalysts were fabricated by mixing tetrabutyl titanate with urea in ethanol and water by sol-gel method. The effect of various experimental parameters on the photocatalytic activity of N-doped TiO_2 photocatalysts was investigated, which involved sol pH value, sol temperature, urea content and calcinated temperature. The N/ TiO_2 photocatalyst was characterized by XRD, XPS, UV-Vis and the photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of methylene blue under visible light and ultraviolet irradiation. The results showed that the optimal condition including dopants being 4 mL saturation urea solution, sol reaction temperature 40℃, sol pH value 2.5, and calcined temperature 500℃ respectively. The average particle diameter of resultant N/ TiO_2 was about 13.8 nm and its crystal form was anatase. The photocatalytic degradation efficiency of methylene blue of $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with N/ TiO_2 can reach 41.8% under visible-light illuminated 5 h and was 11.9 times of pure TiO_2 in same condition.

Key words N-doped photocatalysis, TiO_2 , methylene blue

TiO_2 光催化氧化是一种有潜力和发展前途的废水末端处理技术, TiO_2 是当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化剂^[1-2]. 但是 TiO_2 是宽禁带 ($E_g = 3.2 \text{ eV}$) 半导体化合物, 对应的激发光波长在 387 nm, 属于紫外光区, 而这部分紫外线 (300~400 nm) 只占到达地面上的太阳光能的 4%~6%^[3], 太阳能利用率很低. 从利用太阳能的角度出发, 必须提高 TiO_2 的可见光活性.

非金属 (N, S, C, F) 掺杂对提高 TiO_2 催化剂可见光响应能力具有较好的效果^[4]. 2001 年 Asahi 等^[5] 在 NH_3 气氛下对 TiO_2 进行 600℃ 的热处理, 制备了 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 催化剂, 他们的实验表明, 随着 N 含量的增多, 催化剂降解亚甲基蓝的速率加快, 但是含量过高时, 降解速率反而下降. 此后, 很多文献报道了非金属 N 的掺杂^[6-7]. 对 N 掺杂 TiO_2 纳米材料的制备方法也进行探索^[8-10]. 但由于合成方法不同产生的结果也不

收稿日期: 2008-07-05

基金项目: 江苏省教育厅自然科学研究指导性计划 (01KJD610011) 资助项目.

通讯联系人: 王玉萍, 副教授, 研究方向: 环境监测及工业“三废”处理及资源化实用技术. E-mail: wangyuping@njjnu.edu.cn

同。

本文以尿素为 N 源, 采用了溶胶-凝胶法制备 N 掺杂 TiO_2 , 利用 UV-VIS、XRD、XPS 等手段考察了制备条件如 pH 值、焙烧温度、反应温度、饱和尿素溶液加入量等对 N/ TiO_2 催化剂的结构、可见光响应范围和晶粒大小的影响。以亚甲基蓝水溶液为目标物, 研究了催化剂的用量、不同温度下制备的催化剂及不同光源对 N/ TiO_2 的光催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

以钛酸四丁酯为钛源, 乙酰丙酮作为反应的抑制剂, 采用改进的 Sol-gel 法制备 N/ TiO_2 。具体方法是: 将钛酸四丁酯 (5 mL), 无水乙醇 (10 mL) 以及一定量的乙酰丙酮 (5.2 mL) 充分混合形成 A 溶液。一定量的饱和尿素溶液和无水乙醇 (5 mL) 混合并依次加入等量的抑制剂乙酰丙酮 (5.2 mL), 蒸馏水 (106 mL) 混合后用稀 HCl 调节 pH 值得到 B 溶液。将 A 溶液缓慢加入 B 溶液中控制滴速。滴加完毕继续激烈磁力搅拌 1 h 后超声分散 30 min 反应 5 h 后得到淡黄色溶液。放入恒温干燥箱 (控制温度 70°C) 烘 12 h 后将得到的胶状产物取出, 放入马弗炉中在一定的温度下煅烧 5 h 用玛瑙研钵将干燥的产物研磨, 制得 N 掺杂纳米 TiO_2 。

1.2 样品的表征

催化剂的光吸收性能用 Varian 公司的 Cary5000 型 UV-VIS 光谱仪进行检测, 所有光谱已经对光谱响应进行了修正, 测量在室温下进行。粉体的晶相用 XRD 表征, 原始粒径分别由 X 射线衍射展宽法测定。光催化剂的 XPS 谱图由美国 PHI 公司的 PHI 550 型多功能电子能谱仪测定 (A 靶, 130 mA, V: 10 kV)。

1.3 光催化活性的测定

光催化降解反应在通冷却水的圆柱形玻璃反应器中进行。分别以 100 W 钨灯和 250 W 高压汞灯为光源。光源离溶液液面的距离为 10 cm。取 25 mg/L 亚甲基蓝溶液 150 mL 倒入玻璃反应容器中, 加入一定量的催化剂粉体后先让悬浮液在避光条件下激烈搅拌 30 min 使得亚甲基蓝溶液和催化剂充分接触达到吸附平衡, 打开光源开始光催化反应, 每隔 30 min 取出少量溶液, 离心分离后取上层清液在紫外-可见分光光度计 (Cary5000 型, 美国 Varian 公司) 上测定溶液的吸光度, 用 $E = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\%$ (c_0 为初始浓度, c_t 为不同反应时间的浓度) 计算亚甲基蓝的去除率。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的表征

图 1(a) 是 pH 为 2.5 饱和尿素溶液加入量为 4 mL、不同焙烧温度所制催化剂的 XRD 图谱。在焙烧温度为 400°C 时, 产物颜色为灰色, 样品中的有机物未被完全碳化, 焙烧温度为 500°C 时, 催化剂的颜色为黄色, 随着焙烧温度的升高, 黄色逐渐变浅。从图 1(a) 可见随着焙烧温度的增加, 峰的强度增强和尖锐化程度变大, 通过计算可知其粒径也逐渐增大 (见表 1)。从 400°C 到 600°C 所制 TiO_2 粉末在衍射角 2θ (400°C) = 25.32° , 37.92° , 47.94° ; 2θ (500°C) = 25.26° , 37.82° , 48.16° ; 2θ (600°C) = 25.28° , 37.80° , 48.06° 处都有明显的主衍射峰, 分别为锐钛矿的 (101) 面, (004) 面, (200) 面; 这于 JCPDS 卡中 21-1272 号锐钛矿 TiO_2 的 d 值一致, 说明从 400°C 到 600°C 时所得到的样品为单一的锐钛矿型 TiO_2 。当温度到达 700°C 时, 衍射角 2θ (700°C) = 27.44° , 36.08° , 54.34° 处出现强衍射峰, 它们属于金红石相的 (110) 面, (101) 面, (211) 面; 这于 JCPDS 卡中 29-1360 号金红石 TiO_2 的 d 值一致, 可知在此温度下焙烧得到的主要是金红石相的 TiO_2 。图 1(b) 为焙烧温度为 500°C , 饱和尿素溶液加入量为 4 mL, 不同 pH 值所制催化剂的 XRD 图谱。图 1(c) 为焙烧温度为 500°C , pH 值为 2.5 不同尿素加入量所制催化剂的 XRD 图谱。从图 1(b) 和 (c) 可知, 加入 1 mL ~ 5.5 mL 饱和尿素和 pH 为 1.5 ~ 4.5 条件下制备的 N/ TiO_2 均为锐钛矿相。根据 XRD 谱图中的最强衍射峰的半高宽 β 和 Scherrer 公式计算催化剂晶粒大小, 根据 XRD 谱图中的 (101) 和 (110) 晶面相对衍射强度由公式 $X_A = [1 + 1.26 (I_R/I_A)]^{-1}$ 计算锐钛型 TiO_2 的相对含量 X_A , 计算结果列于表 1。

图 2 为不同制备条件下催化剂的 UV-VIS 光谱图。

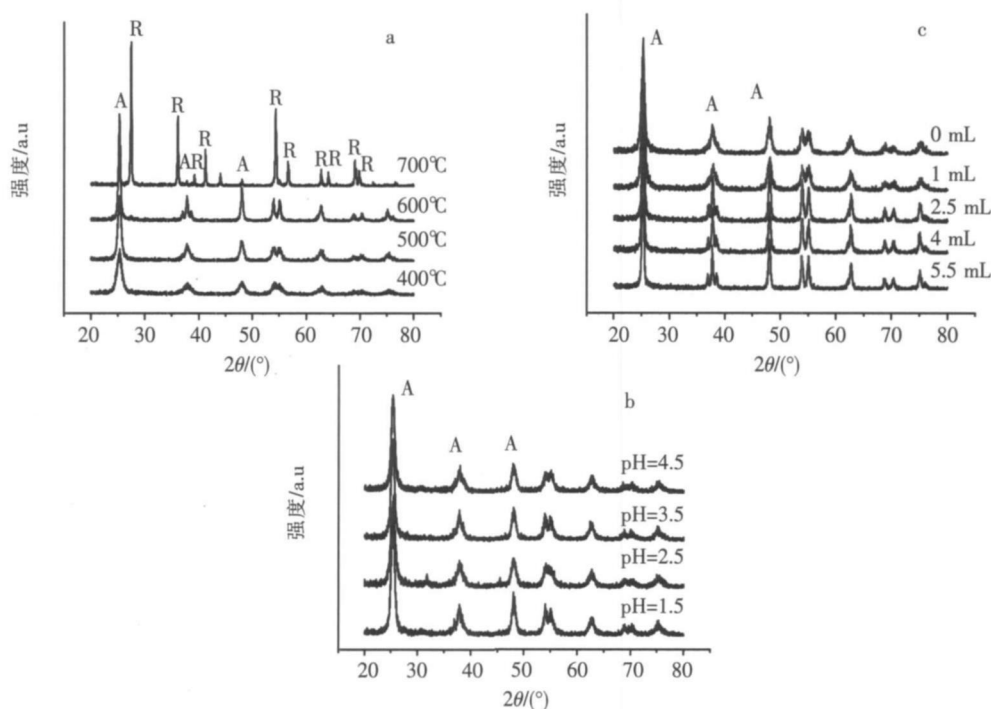


图 1 不同制备条件下 N/TiO₂ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of N-doped TiO₂ at (a) different calcinated temperature; (b)different pH value; (c)different urea content

由图 2 (a)可以看出,在紫外和可见光范围内, N / T i O₂ 样品对光的吸收明显大于未掺杂的 T i O₂ 样品.不同的饱和尿素溶液加入量、pH 值及焙烧温度对催化剂的光吸收范围及强度都有影响.在 UV - V is漫反射图谱中,采用直线外推法与波长方向的交点,确定吸收曲线吸收边边界的起始点 λ_{0s} ,由 $E_g = 1\,240 / \lambda_{0s}$ 计算出带宽^[11].各种不同制备条件下的吸收带边及对应的禁带宽度的计算结果列于表 1 中.

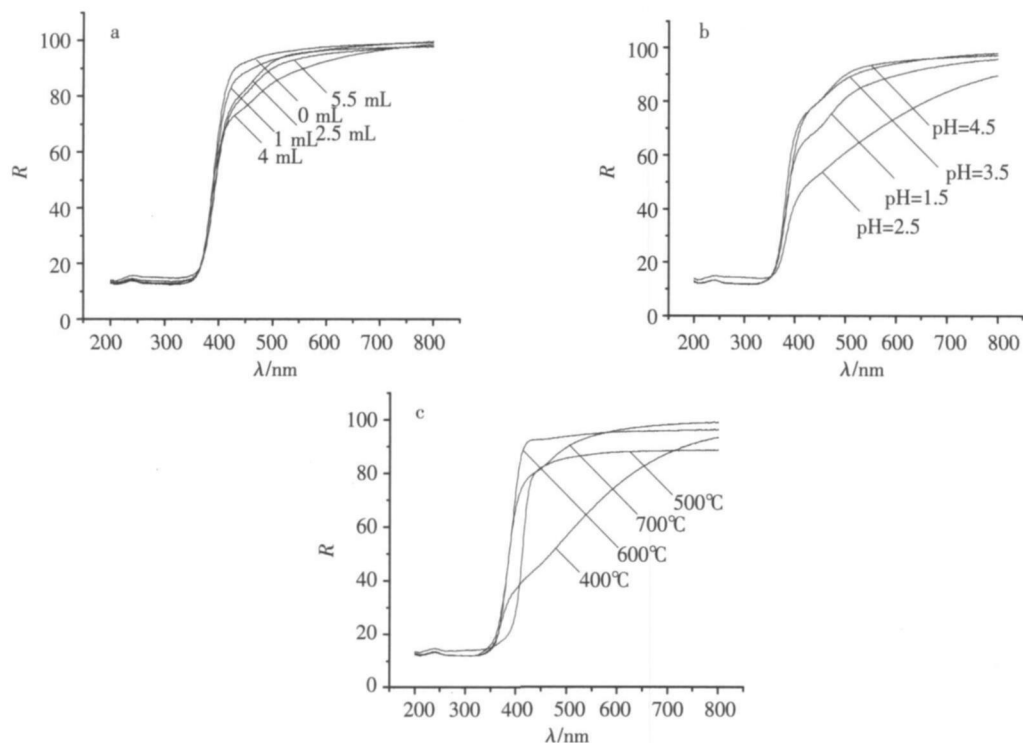


图 2 不同的条件下 N/TiO₂ 的 UV-Vis 谱(a)不同尿素加入量; (b)不同 pH; (c) 不同焙烧温度

Fig.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of different condition (a) different urea content; (b) different pH value; (c) different calcinated temperature

表 1 不同制备条件下 TiO_2 的粒径、吸收带边、锐钛相的含量
Table 1 Crystalline size, absorption band and content of anatase of catalysts at different condition

焙烧温度 /℃	pH	饱和尿素溶液 的加入量 /mL	锐钛矿相的 百分含量%	纳米 TiO_2 粒径 /nm	吸收带边 /nm	对应的禁带 宽度 /eV
400	2.5	4	100	6.9		
500	1.5	4	100	9.3	450	2.76
500	2.5	0	100	9.2	391	2.96
500	2.5	1	100	9.3	440	2.82
500	2.5		100		450	2.76
500	2.5	2.5	100	13.8	470	2.64
500	2.5	4	100	8.7	450	2.76
500	2.5	5.5	100	13.9	410	2.77
600	2.5	4	100	13.8	425	3.02
700	2.5	4	8.82	37.9	440	2.82
500	3.5	4	100	9.2	430	2.88
500	4.5	4	100	9.3		

从图 2 和表 1 可知, 在其它条件相同的情况下, 焙烧温度影响催化剂的晶相、粒径, 对催化剂的光吸收范围也有较大影响. 焙烧温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 吸收带边红移达到 470 nm , 而随着焙烧温度升高, 红移逐渐变小. 这是因为随着焙烧温度的升高, 样品的颜色开始变浅, 吸附在焙烧前驱体表面的氮分解加速, 致使氮很快脱附而未能掺杂到样品中去.

溶液的 pH 值对溶胶的形成有一定的影响^[12]. 实验发现, 当 pH 值较小时, 形成凝胶的时间延长, 这是因为溶液中 $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ 水合离子部分游离出的 OH^- 与溶液中的 H^+ 反应, 生成了相对稳定的 Ti^{4+} , 延长了凝胶的时间. 此外, 溶液较大的酸度抑制了水分子的电离和水解. 增大 pH 值溶液酸度减弱, $[\text{OH}^-]$ 浓度增大, 聚合反应速度增大, 凝胶时间明显缩短. 反之, 如果制备水溶胶时的 pH 值过高, 溶液中的 TiO^{2+} 会以 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 沉淀形式析出, 不能生成透明的溶胶, 并且过高的 pH 值制得粉体的形态变得不规则. 一般应该保证溶液的 pH 值为 $2\sim 3$ 此时生成的溶胶性能稳定, 无色透明, 钛含量高, 静置长时间不会发生混浊. 从表 1 可知当 $\text{pH} = 2.5$ 时制得的样品的粒径最小. 从图 2 和表 1 可知, 尿素加入量对催化剂的粒径影响不大, 而对催化剂的吸收带边影响较大. 实验结果表明, 在 pH 为 2.5 焙烧温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 饱和尿素溶液加入量为 4 mL 催化剂的粒径为 8.7 nm , 吸收带边可达 470 nm .

图 3 为最佳条件下制备的 N/ TiO_2 纳米粒子的 XPS 图谱.

从图 3(a) 中可以看出 N/ TiO_2 光催化剂主要包含 Ti, O, N 元素及表面吸附污染物元素 C. 图 3(b) 可见在 403.6 eV 结合能 (以下简称 BE) 处出现 N $1s$ 特征峰. N 的 $1s$ 特征峰从 $390\sim 405\text{ eV}$ 都有较多的峰存在, 其中在 396 eV 附近存在的峰通常被认为是 $\gamma\text{-N}$, 其键能和 Ti-N 键间能相一致^[13]. 而 Burda 等认为 401.3 eV 是 N 的掺杂峰, 且形成了 O-Ti-N 键^[14]. 从图 3(b) N $1s$ 放大谱图可见, 本法所制备的 N 掺杂样品中的 N 在 400 eV 出现明显的特征峰, 396 eV 附近出现微弱的特征峰. 其中 396 eV 的峰归属于 Ti-N 键 $\beta\text{-N}$ 原子, 是取代氧的 N. 而 400 eV 的峰归属于 O-Ti-N 中的 N^- ^[14]. 通过计算可知 N 的掺杂量是 1.3% . 图 4(c) 中在 458 eV ($\text{Ti}_{2p_{3/2}}$) 和 463.6 eV ($\text{Ti}_{2p_{1/2}}$) 现出 Ti_{2p} 特征峰. 与文献 [15] 中的纯 TiO_2 的 XPS 标准谱图中 Ti 的 $2p_{3/2}$ 峰 BE 值 458.5 eV 、Ti 的 $2p_{1/2}$ 峰的 BE 值 464.2 eV 相比较均向较小的 BE 值移动. 这可能是由于 N 的掺杂引起的. 样品中 Ti 以 Ti^{4+} 形式存在^[16]. 图 3(d) 中在 530 eV 附近出现 O 的 $1s$ 特征峰, 拟合后可知在 530.4 eV 和 531.3 eV 有 2 个峰, 它们分别对应于晶格氧和羟基氧^[17].

表 2 中列出了纯 TiO_2 和 N/ TiO_2 中 Ti, O 的 BE 值和含量. 从表 2 可知, 纯 TiO_2 中 O/Ti 含量比为 2.40 N/ TiO_2 中 O/Ti 含量比为 2.41 . 由于 N 的掺杂导致掺杂催化剂中 O 含量略有增加, 但变化较小.

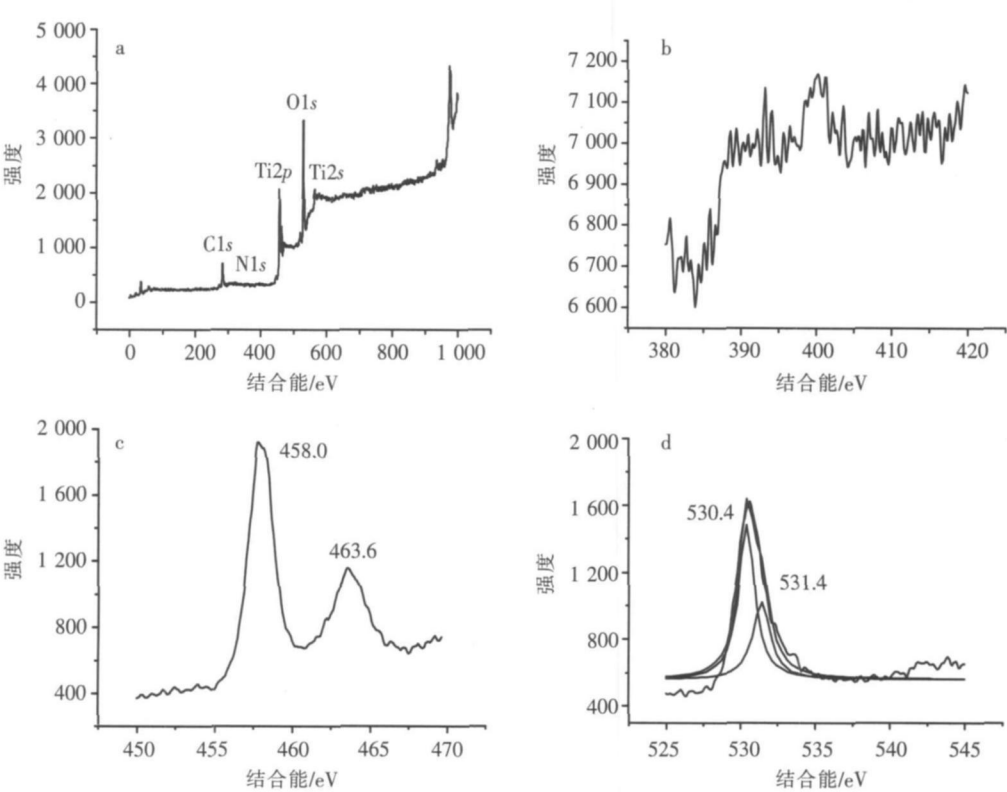


图 3 N 掺杂 TiO₂ 的 XPS 谱图(a)全部谱图;(b) N 的 1s XPS 谱图;(c)Ti 的 2p XPS 谱图;(d)O 的 1s XPS 谱图

Fig.3 XPS survey spectra of samples as-prepared N-doped TiO₂ (a) all spectra; (b) The N 1s XPS spectrum

(c) The Ti 2p XPS spectra; (d) The O 1s XPS spectra

表 2 样品中 Ti O, N 的 XPS 能谱位置以及含量

Table 2 Results of curve fitting of the high-resolution XPS spectra for the Ti 2p, O 1s and N 1s regions

样品	Ti		O		N	
	Ti(2p _{3/2})	Ti(2p _{1/2})	O(1s)		N (1s)	
BE(eV)	459	464.5	532.4			
含量 %	24.58		58.89			
BE(eV)	458	463.6	530.4	531.3	396	403.6
含量 %	20.74		49.98		1.3	

2. 2 催化剂的光催化活性研究

2. 2. 1 亚甲基蓝的去除率与光照时间的关系

取浓度为 25 mg/L 的亚甲基蓝溶液, 按照 1. 3 进行下列对比实验 (1)加 2% 催化剂及可见光照射; (2)加 2% 催化剂无可见光照射; (3)可见光照射未加催化剂; (4)用可见光照射加 2% 未掺杂的催化剂; (5)无可见光照射无催化剂, 结果见图 4 一般认为钨灯光谱区域为 325 nm~ 1 100 nm, 主波长在 500 nm 处, 400 nm 以下较少可认为是可见光. 从图 4 可知, 在可见光下, N / T O₂ 光催化剂光反应 5 h 亚甲基蓝的去除率达到 42 %, 纯 T O₂ 仅为 1. 5%. 无催化剂只有可见光的条件下, 反应 5 h 亚甲基蓝的去除率为 5. 61%, 这可能是亚甲基蓝光作用下的自然降解所致. 在无光照条件下 N / T O₂ 对亚甲基蓝的去除率为 7. 56%, 可能是由于催化剂本身对亚甲基蓝的吸附造成的. 在无光照无催化剂条件下反应 5 h 亚甲基蓝基本没有降解.

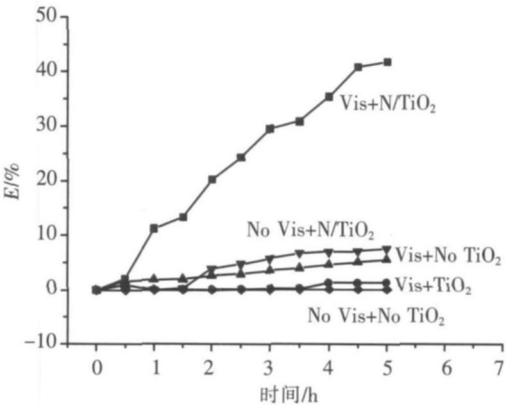


图 4 光照时间对亚甲基蓝去除率的影响

Fig.4 The influence on the degradation rate of methylene blue with illumination time

由此可知, 对亚甲基蓝的去除需要光源和掺杂催化剂共同作用.

2.2.2 催化剂用量对亚甲基蓝去除率的影响

按照实验方法 1.3 取 25 mg/L 亚甲基蓝溶液 150mL, 在 100W 钨灯可见光照射下反应 5 h, 考察了 N/TiO_2 光催化剂用量对亚甲基蓝的去除率影响, 实验结果见图 5

由图 5 可知, 随着催化剂量增加, 亚甲基蓝的去除率变大, 当催化剂用量为 0.3 g 时, 亚甲基蓝的去除率最高. 这是因为随着催化剂量的增加, 反应的活性点增多, 去除率增高. 但当催化剂量过多时, 溶液浊度高, 光线透射差, 去除率反而降低. 由此可见, 催化剂量有一最佳值.

2.2.3 不同制备条件的催化剂对亚甲基蓝去除率的影响

图 6 为不同制备条件的 N/TiO_2 对亚甲基蓝去除率的影响. 按照实验方法 1.3 取 25 mg/L 亚甲基蓝溶液 150mL, N 掺杂光催化剂 0.3 g 在 100W 钨灯可见光照射下反应 5 h, 考察了不同条件下制备的 N/TiO_2 对亚甲基蓝溶液的去除, 实验结果见图 6

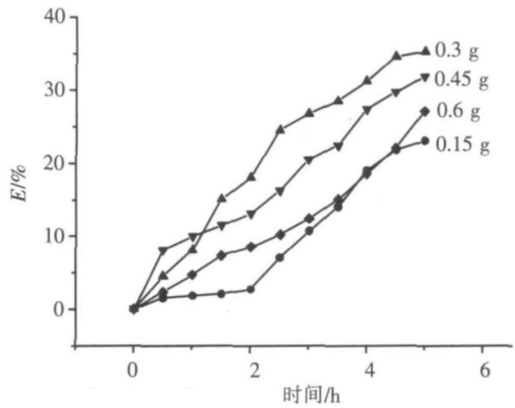


图 5 催化剂量对亚甲基蓝降解率的影响

Fig.5 The influence on the degradation rate of methylene blue with N doped TiO_2 amount

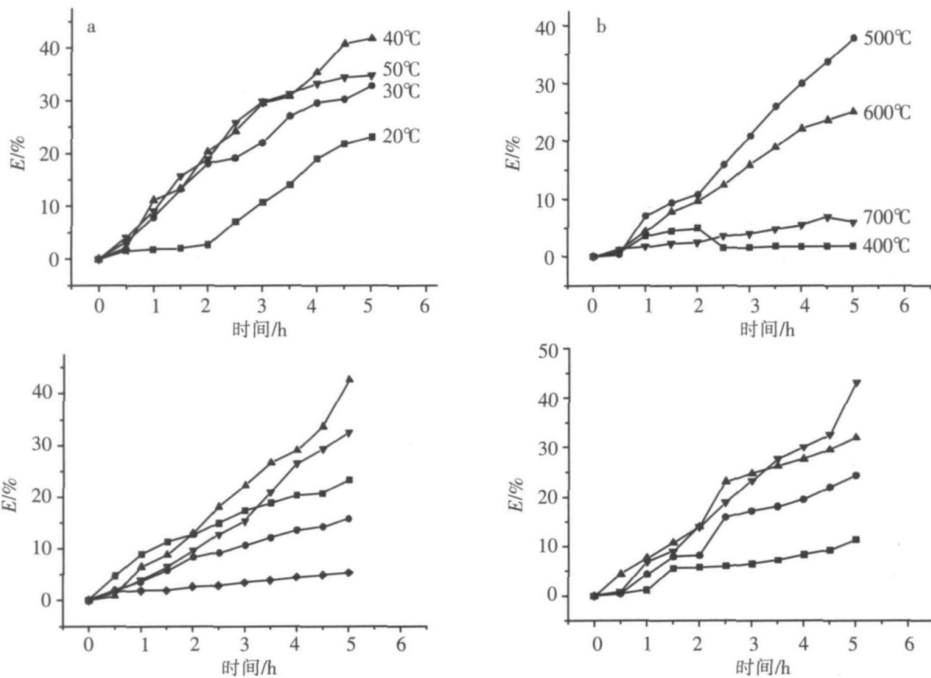


图 6 不同条件制备的催化剂对亚甲基蓝去除率的影响(a)溶胶液反应温度;(b)焙烧温度;(c) 尿素加入量;(d)溶胶液 pH 值

Fig.6 The influence on the degradation rate of methylene blue with different condition (a) different sol temperature; (b) different calcinated temperature;(c) different urea content;(d) different sol pH value

由图 6 可知, 不同条件下制备的催化剂对亚甲基蓝的降解率有着很大的影响. 图 6 (a) 是焙烧温度是 500°C、饱和尿素溶液的加入量为 4 mL、溶胶液 pH 值为 2.5 时不同溶胶液反应温度制备的光催化剂对亚甲基蓝去除率的影响. 由图 6 (a) 可知当溶胶反应的温度为 40°C 时制备的催化剂光催化活性最好. 这是因为, 当溶胶反应液温度较低时, 溶胶粒子的形成主要是受扩散反应控制. 温度升高, 扩散加快, 有利于晶核的形成. 晶核的生成速率大于长大速率^[18]. 但当温度过高时, 水解反应速率越快, 缩聚产物碰撞更加频繁, 粒子的生成速度超过了扩散速度, 粒子团聚生长的机率就越大. 另外, 温度过高, 溶剂挥发过快, 缩聚得到的聚合物浓度也增大, 极大地缩短了凝胶时间, 得到的粒子的粒径也较大. 图 6 (b) 是饱和尿素溶液的加入量为 4 mL、溶胶液 pH 值为 2.5、溶胶液的温度为 40°C 时不同焙烧温度制备的光催化剂对亚甲基蓝

去除率的影响. 图 6(c)是溶胶液 pH 值为 2. 5 溶胶液的温度为 40℃、焙烧温度为 500℃时, 不同尿素加入量制备的光催化剂对亚甲基蓝去除率的影响. 图 6(d)是溶胶液的温度为 40℃、焙烧温度为 500℃、饱和尿素溶液加入量为 4 mL 时不同溶胶液 pH 值制备的光催化剂对亚甲基蓝去除率的影响. 由 b, c, d 可知煅烧温度为 500℃、饱和尿素溶液加入量为 4 mL、溶胶液 pH 值为 2. 5 时降解率最高, 这与 XRD、UV - Vis 的结果一致.

2. 2. 4 不同光源对亚甲基蓝去除率的影响

按照实验方法 1. 3 取 25 mg /L 亚甲基蓝溶液 150 mL, N 掺杂光催化剂 0. 3 g 在 100W 钨灯可见光照射下反应 5 h, 试验了 N /TiO₂ 催化剂和纯 TiO₂ 在不同光源下对亚甲基蓝溶液的去除. 实验结果见图 7.

由图 7 可以看出不同的光源和催化剂对亚甲基蓝的去除率有着较大影响. 可见光下 N 掺杂对催化剂活性有较大提高, 在 100W 钨灯可见光照射下反应 5 h 对亚甲基蓝溶液的去除率为 41. 8%, 而纯 TiO₂ 对亚甲基蓝溶液的去除率为 3. 51%. 同样条件下, N /TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝的去除率比纯 TiO₂ 高 11. 9 倍. 在紫外光照射下反应 5 h N /TiO₂ 和纯 TiO₂ 对亚甲基蓝溶液的去除率分别为 82. 2% 和 72. 5%. 可见, N /TiO₂ 也有较好的紫外光活性. TiO₂ 粒子含有能带结构, 稳态时 TiO₂ 的电子充满于价带之中, 导带是一系列空能级轨道的集合体, 之间为禁带. 当能量大于其禁带宽度的光照射到 TiO₂ 表面时, 价带上的电子获得光子的能量从价带跃迁到导带上, 产生光电子 (e⁻); 而价带中则相应地形成光生空穴 (h⁺). 在体系内电场的作用下, 电子与空穴发生分离, 迁移到粒子表面的不同位置. 空穴有很强的得电子能力, 可夺取吸附于粒子表面的有机物或溶剂中的电子, 使原本不吸收入射光的物质活化而被氧化, 而电子受体则可以通过接受 TiO₂ 颗粒表面的电子而被还原; 这个过程是载流子向吸附物种的转移过程, 也是对光催化起贡献作用的过程. 但产生的电子 - 空穴对很容易复合. N 元素的掺杂, 在 TiO₂ 的能带中引入了掺杂能级, 使得 TiO₂ 的能带变窄. 由表 1 可知制备的催化剂带隙能达到 2. 64 eV, 导致样品的吸收边向可见光区域“红移”对可见光的吸收提高. 其次 N /TiO₂ 中的 N 原子是缺电子的, 因此能够作为电子捕获中心抑制光生电子和空穴的复合, 提高了光生电子——空穴的分离效率, 从而使得催化剂的本征量子效率得到提高^[19]. 因此, N /TiO₂ 不仅具有较高的可见光活性, 同时也具有较好的紫外光活性.

3 结论

本文通过采用 Sol-gel 法, 制备了具有较好的可见光活性的 N /TiO₂ 催化剂. 通过实验得知最佳制备条件为溶胶液的反应温度为 40℃、溶胶液的 pH 为 2. 5 焙烧温度为 500℃、饱和尿素溶液的加入量为 4 mL 时制得的 N /TiO₂ 粒子的粒径最小, 对可见光的吸收也最强, 光吸收边带红移至 470 nm 处. 对 25 mg/L 的亚甲基蓝溶液的降解实验表明在 100W 钨灯可见光下照射 5 h 亚甲基蓝的去除率达到 41. 8%, 同样条件下, N /TiO₂ 催化剂对亚甲基蓝的去除率比纯 TiO₂ 高 11. 9 倍. 在紫外光照射下反应 5 h N /TiO₂ 和纯 TiO₂ 对亚甲基蓝溶液的去除率分别为 82. 2% 和 72. 5% .

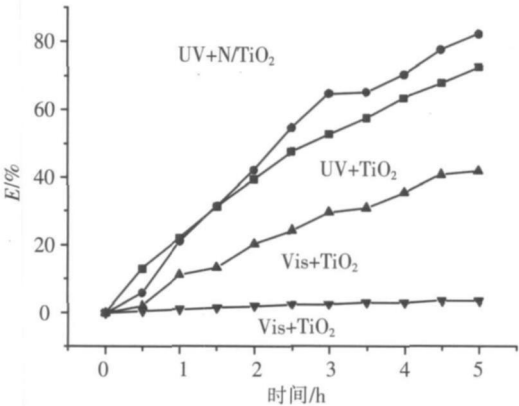


图 7 不同光源和催化剂共同作用下对亚甲基蓝去除率的影响
Fig.7 The influence on the degradation rate of methylene blue with different lamp-house and catalyst

[参考文献]

[1] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev 1995, 95(1): 69-96
[2] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochem Photobiol C: Photochemistry Reviews, 2000, 1(1): 1-21.

- [3] 菅盘铭,夏亚穆,李德宏,等. 掺杂TiO₂纳米粉的合成、表征及催化性能的研究[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 161-164
- [4] 程萍,顾明元,金燕苹. 光催化剂可见光化研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(1): 8-10
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1/2): 505-516
- [6] Xu Peng, Mi Lan, Wang Peinan. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289(2): 433-439
- [7] Kenji Yamada, Hiroyuki Nakamura, Shigenori Matsushima, et al. Preparation of N-doped TiO₂ particles by plasma surface modification[J]. C R Chimie, 2006, 9(5/6): 788-793
- [8] Yang Tiensyh, Yang Minchi, Shiu Chingbin, et al. Effect of N₂ ion flux on the photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films by electron-beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3729-3736
- [9] Li Y, Chen X, Li J, et al. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nano catalysts[J]. Chemosphere, 2005, 61(1): 11-18
- [10] Yin Shu, Zhang Qi-wu, et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen-doped titania and its visible light induced NO_x destruction ability[J]. Solid State Ionics, 2004, 172(1/4): 205-209
- [11] 李立清,刘宗耀,唐新村,等. B/Fe₂O₃共掺杂纳米TiO₂可见光下的催化性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2098-2103
- [12] Zhou Wuyi, Cao Qingyun, Tang Shaoqiu. Effects on the size of nano-TiO₂ powders prepared with sol-emulsion-gel method[J]. Powder Technology, 2006, 168(2): 32-36
- [13] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photo-catalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(13): 269-271
- [14] Burda C, Lou Y, Chen X, et al. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles[J]. Nano Letters, 2003, 3(8): 1049-1151
- [15] Saha N C, Tompkins H G. Titanium nitrile oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Appl Phys, 1992, 7(72): 3072-3079
- [16] Reddy B M, Rao K N, Reddy G K, et al. Characterization and catalytic activity of V₂O₅/Al₂O₃-TiO₂ for selective oxidation of 4-methylanisole[J]. Mol Catal A: Chem, 2006, 253(1): 44-51
- [17] 刘赵穹,马骏,张昭良,等. CO为还原剂同时还原SO₂和NO的SnO₂-TiO₂固溶体催化剂II. 催化剂的物理化学性质[J]. 2004, 25(4): 302-308
- [18] 李青,汤林. 溶胶-凝胶法制备超细TiO₂的研究[J]. 中南林学学报, 2006, 26(5): 72-73
- [19] 李艳霞,管俊芳,雷绍民,等. 掺N纳米TiO₂光催化活性的研究进展[J]. 资源环境与工程, 2007, 21(2): 193-195

[责任编辑: 顾晓天]