

文章编号:1671-9352(2007)09-0025-05

Pb-N 共掺杂 TiO₂ 纳米晶的制备、表征 及光催化性能的研究

王振华¹, 主沉浮^{1*}, 董厚欢¹, 蔡元兴²

(1. 山东大学 化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东建筑大学 材料学院, 山东 济南 250101)

摘要:通过溶胶凝胶法制备了 Pb 掺杂 TiO₂ 纳米晶、在管式炉中 NH₃(67%)/Ar 气氛下制备 N 掺杂及 Pb-N 共掺杂的 TiO₂ 纳米晶,利用 XRD, XPS, SEM 及 UV-VIS 对样品进行了表征,并研究了样品对甲基橙溶液的降解.结果表明: Pb 掺杂可以降低纳米晶的粒径,Pb-N 共掺杂可以起到协同作用,降低样品的带隙能,提高样品对可见光的吸收,Pb-N 共掺杂的 TiO₂ 在可见光作用下表现出较高的催化活性,0.5% Pb-N 共掺杂的 TiO₂,可将 20 mg/L 的甲基橙水溶液在 35 min 内完全降解.

关键词:二氧化钛;共掺杂;制备;光催化

中图分类号:O643.3; TB321 **文献标志码:**A

Preparation, characterization and photo-catalysis of TiO₂ nanoparticles co-doped with nitrogen and plumbum

WANG Zhen-hua¹, ZHU Chen-fu^{1*}, DONG Hou-huan¹, CAI Yuan-xing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China;

2. College of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract: The Pb doped titanium dioxide nanoparticles were prepared by the sol-gel method. Nanoparticles of TiO₂ powder co-doped with Pb and N were prepared using a sol-gel method followed by being calcined for two hours at a temperature ranging from 500 to 600 °C in a NH₃/Ar atmosphere. Particle appearances were characterized by XPS, XPS, SEM and UV-VIS, and the photo-catalysis of TiO₂ was studied by degrading methyl orange. Results indicate that Pb doping could decrease the particle size of nanoparticles, and Pb-N co-doping has a synergistic effect that could decrease the band gap energy and increase the visible absorption capacity of samples. Pb-N co-doped TiO₂ appears to have higher photo-catalysis activity under visible light than TiO₂ and Pb doped TiO₂. 0.5% Pb-N co-doped TiO₂ could degrade aqueous methyl orange (20 mg/L) within 35 minutes.

Key words: titanium dioxide; co-dope; preparation; photo-catalysis

0 引言

近年来,以 TiO₂ 为代表的半导体多相光催化材料的研究进入了一个崭新的阶段.作为一项新的污染治理技术,因其带隙能适中,对污染物吸附能力强、光催化效率性高,可催化多种污染物,且具有无

毒、反应条件温和、操作简便、可减少二次污染等特点而日益受到人们的关注.但由于锐钛型 TiO₂ 的带隙能($E_g = 3.2$ eV)较宽,需要能量较高的紫外光($\lambda < 387$ nm)才能使其价带中电子受激跃迁而表现出催化活性.但在自然界中,阳光中的紫外光辐射含量较低,仅占太阳光的 6.5% 左右,因此对太阳光的利用率较低,从根本上限制了该技术的实际应用^[1-3].

收稿日期:2007-04-19

作者简介:王振华(1975-),男,硕士研究生,主要从事光催化材料研究. Email: wzh312@mail.sdu.edu.cn

* 通讯作者: Email: chenfuz@sdu.edu.cn

为了得到能被可见光激发的高效 TiO_2 光催化剂,研究者在化学合成中采用了掺杂等方法.例如,Choi^[4]等人发现 Fe, Mo, Ru, Os, Re, V 以及 Rh 等掺杂可提高 TiO_2 对水溶液中 CHCl_3 的光降解能力;杨睿婷^[5]等人研究了 Pb 掺杂 TiO_2 时发现 Pb 掺杂使 TiO_2 粒径变小,光催化活性有一定提高.但 Pb 掺杂对改变 TiO_2 吸收边红移的效果有限;R. Asahi^[1]等人首先发现 N 元素掺杂的 TiO_2 纳米晶薄膜的吸收带边红移至可见光范围.缺点是,氮化过程要在 600 °C 以上的 NH_3 气氛下进行,高温烧结使得氮化过程样品的比表面积只有纯品的 25%.共掺杂可以比较有效地提高 TiO_2 的光催化性能,如 Hideki Kato^[6]等人研究了铈、铬共掺杂的 TiO_2 发现其对可见光的吸收有较大的增加.关于 Pb 和 N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的研究尚未见报道.

研究了金属元素 Pb 和非金属 N 共掺杂的 TiO_2 光催化剂. Pb 掺杂有助于 TiO_2 纳米晶在煅烧及高温氮化过程中保持较高的比表面. Pb-N 共掺杂的协同作用可以提高 TiO_2 对可见光的吸收.实验证明,两种元素共掺杂的纳米晶在可见光的激发下,对甲基橙的降解效率比未掺杂及单一掺杂的 TiO_2 明显提高.

1 实验部分

1.1 实验原料

钛酸四丁酯 [$\text{Ti}(\text{OBu})_4$], 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 浓硝酸 (HNO_3), 硝酸铅均为分析纯,所用的水均为二次蒸馏水.

1.2 样品的制备

1.2.1 未掺杂及 Pb 掺杂的 TiO_2 纳米晶的制备

采用溶胶-凝胶法(sol-gel)制备未掺杂及 Pb 掺杂的纳米晶.制备过程如下:

将钛酸四丁酯溶于无水乙醇中,制得溶液 A,体积比为 1:3;将无水乙醇与水混合,并加入浓硝酸作为钛酸四丁酯水解抑制剂,体积比 1.0:1.0:0.2,调节 pH 值至 2.0,制得溶液 B.在强烈搅拌下,将溶液 A 逐滴加入到溶液 B 中,继续搅拌 2 h,室温下自然陈化 6 h 后减压干燥得 TiO_2 干凝胶.将干凝胶放于过量正丁醇中,强烈搅拌,直至形成均匀、稳定悬浊液.将此悬浊液进行共沸蒸馏,温度升至正丁醇的沸点,继续回流 0.5 h,完成整个蒸馏过程.将所得混合物真空干燥后放入马弗炉中,于 500 °C 条件下煅烧 2 h 得到锐钛型 TiO_2 纳米晶.

Pb 掺杂的 TiO_2 纳米晶的制备是在制备溶液 B 时,将水换成同体积不同质量浓度的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,其他步骤与制备纯 TiO_2 相同.

1.2.2 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米晶的制备

将未掺杂及掺杂 Pb 的 TiO_2 纳米晶放入自制的石英管式炉中,于 NH_3 (67%)/Ar 气氛中分别升温至 500, 550, 600 °C.升温速率为 5 °C/min,并保持炉温 2 h,然后切断电源在 NH_3 (67%)/Ar 气氛下,降至室温,得到 N 掺杂以及 N, Pb 共掺杂的 TiO_2 样品.为表述方便,分别以 $\text{TiP}(x)$, $\text{TiN}(y)$ 和 $\text{TiP}(x)\text{N}(y)$ 代替 Pb 掺杂, N 掺杂和 Pb, N 共掺杂的 TiO_2 纳米晶,其中 x 代表 Pb 的摩尔分数, y 代表氮化温度.

1.3 样品的表征

TiO_2 纳米晶样品的 XRD 测试采用 Dmax-RC 型 X 射线粉末衍射仪,利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$),电压 40 kV,电流 50 mA;采用 JSM-6700F 场扫描电子显微镜来观察晶粒的尺寸及形貌;采用北京普析通用仪器有限责任公司 TU-1901 双光束紫外可见光光度计测定紫外-可见光谱;XPS 图谱通过美国 PHI 公司 PHI 5300 X 射线光电子能谱来测试,测试条件为: $\text{AlK}\alpha$, 电压 12.5 KV, 电流 20 mA.

1.4 样品的光催化活性测试

以光催化降解甲基橙为模型反应,研究样品的光催化性能.光催化反应在耐热玻璃皿中进行.将 0.10 g 样品分散于 100 mL 质量浓度为 20 mg/L 的甲基橙水溶液中,用硝酸调节 pH 值至 5.0.在避光条件下,将含有样品催化剂的甲基橙水溶液超声震荡 10 min,使悬浊液稳定并达到吸附平衡.400 W 高压汞灯作为激发光源,使用滤光片,选择 350 ~ 450 nm 范围内的入射光,光源距离液面 20 cm,垂直入射,反应在磁力搅拌下进行.每隔一定的反应时间,取少量悬浊液,离心分离并用 0.45 μm 微孔滤膜除去催化剂,用紫外-可见光谱仪在 460 nm 处测量甲基橙的吸收强度.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米晶样品的微结构表征

2.1.1 XPS 图谱分析

图 1 是未掺杂(a)及 N 掺杂(b) TiO_2 纳米晶的 XPS 图谱.由图谱可知, N 掺杂 TiO_2 纳米晶在 396 eV 出现一个谱峰,可以认为是由 Ti-N 键引起的^[7],而未掺杂 TiO_2 在相应位置没有观察到谱峰,由此推断掺 N 的 TiO_2 样品中含氮化物,而 N 的含量可由通往

石英管式炉中氨气流量控制.

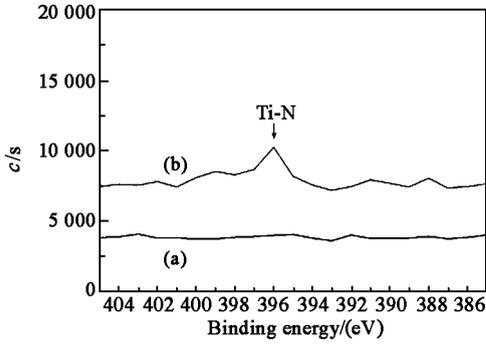


图1 样品的 XPS 图谱(煅烧温度为 550 °C)
 (a) 未掺杂 TiO₂ 纳米晶; (b) N 掺杂 TiO₂ 纳米晶
 Fig.1 XPS spectra of TiO₂ powder (a) and N-doped TiO₂ powder calcined at 550 °C

2.1.1.2 掺杂及未掺杂 TiO₂ 纳米晶的 XRD

图2显示了试样的 XRD 图谱,结果表明未掺杂、0.1% Pb 掺杂和 Pb, N 共掺杂的 TiO₂ 纳米晶中锐钛和金红石结构共存,根据最高衍射峰的强度,根据公式:锐钛矿型质量含数(%) = 100/(1 + 1.265 I_R/I_A),估算锐钛矿结构的质量分数为 86%, 63%, 54%, 21%. 近年来研究发现,锐钛矿结构和金红石结构以适当比例共存体系光催化效果更佳^[8]. 掺杂试样的 XRD 图谱并未显示掺杂离子的特征衍射峰,主要原因是 Pb, N 元素在 TiO₂ 纳米晶中掺杂比例较低. 利用 Debye-Scherrer 公式: $D_c = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ (λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角)^[9], 估算掺杂与未掺杂试样的平均晶粒尺寸分别为 19, 10, 13, 15 nm.

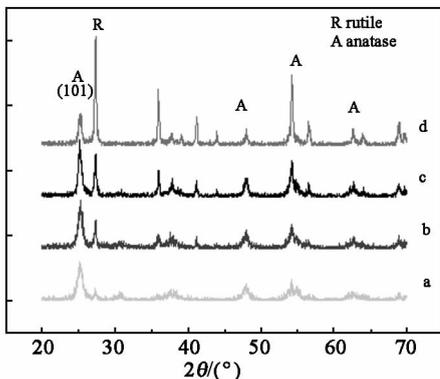


图2 掺杂及未掺杂二氧化钛纳米晶的 X 射线衍射图谱
 (a), TiO₂; (b), TP(0.1)N(500); (c), TP(0.1)N(550); (d), TP(0.1)N(600).
 Fig.2 XRD spectra of TiO₂ powder
 (a), TiO₂; (b), TP(0.1)N(500); (c), TP(0.1)N(550); (d), TP(0.1)N(600).

2.1.1.3 样品的 SEM 照片

图3显示了掺杂与未掺杂 TiO₂ 试样的 SEM 照片. 未掺杂 TiO₂ 粒子的粒径在 15 ~ 27 nm 之间(图 3

(a)), 0.1% Pb 掺杂试样的粒径在 13 ~ 19 nm 之间(图 3(b)), 550 °C 氮化, 粒径长大为 15 ~ 20 nm(图 3(c)), 而 600 °C 下 2 h 粒径长大为 17 ~ 23 nm(图 3(d)), 较 XRD 结果偏大. 结合 XRD 可知: 一方面, Pb 掺杂抑制了二氧化钛晶粒的长大. 另一方面, 随煅烧温度的增加, 晶粒逐渐长大.

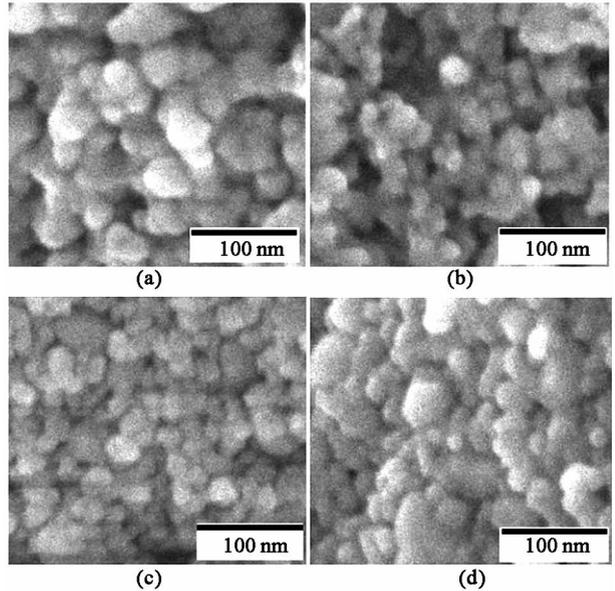


图3 样品的 SEM 照片(×150,000)
 (a), TiO₂; (b), TP(0.1); (c), TP(0.1)N(550); (d), TP(0.1)N(600).
 Fig.3 SEM micrographs of doped TiO₂ nanocrystalline
 (a), TiO₂; (b), TP(0.1); (c), TP(0.1)N(550); (d), TP(0.1)N(600).

2.1.1.4 TiO₂ 纳米晶样品的紫外可见吸收光谱

图4(a)显示了纯 TiO₂ 以及 Pb 离子掺杂摩尔分数为 0.1%, 不同煅烧温度 N 掺杂的 Pb-N 共掺杂 TiO₂ 纳米晶的紫外 - 可见吸收光谱. 由图 4(a) 可见, 在 Pb 的相同掺杂浓度下, Pb-N 共掺杂 TiO₂ 对紫外 - 可见光的吸收强度均较纯 TiO₂ 及单独掺杂 Pb 的 TiO₂ 有不同程度的增加, 而且氮化温度为 550 °C 时样品的吸收强度最大. Asahi^[1] 等人在研究中指出, 少量 N 原子进入 TiO₂ 晶格中, N 的 2p_n 轨道代替了 O 的 2p_n 轨道与 Ti 的 d_{xy} 轨道相互作用, 将会在价带上方产生新的杂质能级, 使得纳米 TiO₂ 的带隙能变窄, 有利于对可见光的吸收. 光吸收强度随氮化温度的升高而增加, 直到氮化温度为 600 °C 时开始下降, 这是由于随 N 原子浓度的增加, TiO₂ 的晶格结构发生改变所致.

图4(b)显示了纯 TiO₂ 以及 Pb 离子掺杂摩尔分数分别为 0.1%, 0.5%, 1% 的 Pb-N 共掺杂 TiO₂ 纳米晶的紫外 - 可见吸收光谱. 共掺杂 TiO₂ 纳米晶的吸收光谱相对于纯 TiO₂ 来说, 一方面在紫外区吸收

强度均增加,且随掺杂量增大而增加,这可能是由于 Pb 离子的加入抑制了粒子的团聚、降低了纳米晶的粒径,而加大了样品在紫外区的吸光能力.另一方面, Pb-N 共掺杂的 TiO_2 纳米晶吸收边均较纯 TiO_2 有明显红移.400 nm 处 TP(0.5)N(550)的吸光度约是未掺杂 TiO_2 的 2 倍,TP(6)的 1.2 倍.可能的原因一是少量 N 原子进入 TiO_2 的晶格中,使得 TiO_2 的带隙能变窄^[1,7];二是由于 Pb 离子掺入到 TiO_2 纳米晶中生成了新相 $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$,引入了杂质能级,或是形成了 PbO 和 TiO_2 的固熔体,使其禁带宽度变小^[11,12],从而使样品的光谱响应范围向可见光区移动.以上两点中,N 的掺入是引起 TiO_2 吸收带边红移的主要因素.

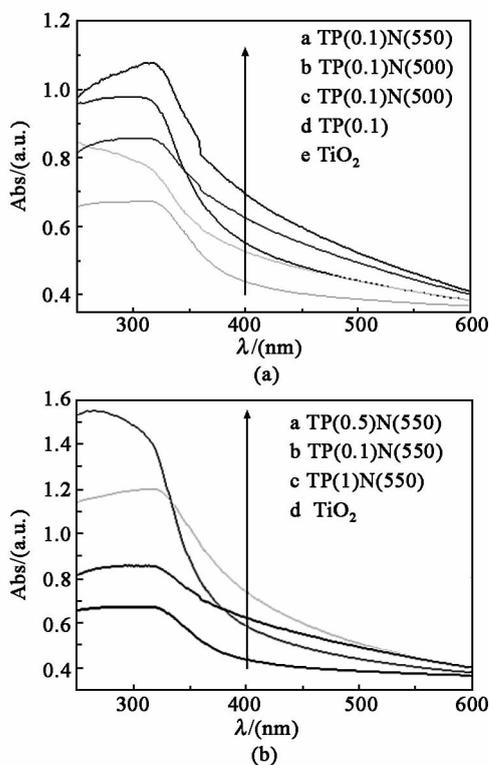


图4 Pb-N 共掺杂的紫外可见吸收光谱

Fig.4 UV-visible absorbance spectra of Pb,N co-doped TiO_2 nanocrystallin

2.2 样品的光催化活性

样品 TiO_2 , TP(0.1), TN(600), TP(0.1)N(550) 分别对甲基橙的降解效率如图 5 所示.由图可以看出,单纯 Pb 或 N 掺杂 (TP(0.1), TN(600)) 都能提高 TiO_2 对甲基橙的降解效率,但相同条件下, Pb 和 N 共掺杂样品对甲基橙的降解效率比未掺杂样品提高了 3 倍.样品 TP(0.1)N(550) 可以在 45 min 之内将甲基橙降解,而同样条件下,TP(0.1)降解甲基橙需要 65 min, TN(600)需要 55 min.这是因为 Pb-N 共掺杂起到了协同作用:一方面, N 掺杂使 TiO_2 的带隙

能变窄,增强了其对可见光的吸收效率.另一方面, Pb 掺杂使粒径变小,抑制了晶型的转变,同时,可形成新相 $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$,也降低了 TiO_2 的禁带宽度^[12].共同作用的结果使 TiO_2 的光谱响应范围增大,增强了其在可见光下降解甲基橙的能力.

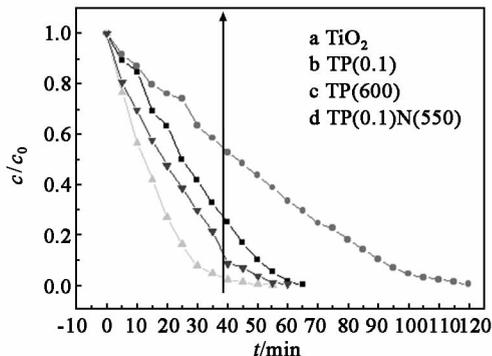


图5 掺杂不同物质 TiO_2 纳米晶对水中甲基橙的降解率

Fig.5 Degradation rates of methyl orange in water solution under visible light of 350 to 450 nm

由图 6 可知,样品 TP(0.5)N(550) 可以在 35 min 之内将甲基橙完全降解,而 TP(0.1)N(550), TP(1)N(550), TP(6)N(550) 分别需要 45, 50, 65 min 才能将甲基橙完全降解,在一系列 Pb-N 共掺杂 TiO_2 纳米晶中, Pb 掺杂量有一个最佳值,就本实验来看, Pb 掺杂量在 0.5% 时最佳.掺杂量过小,掺杂形成的电子-空穴捕获中心不足,不能使电子-空穴对有效分离,降解效率不高;同样,掺杂过高, Pb 掺杂形成的捕获中心距离太近,又使电子-空穴容易复合,也可造成催化效率不高的情况发生^[11].

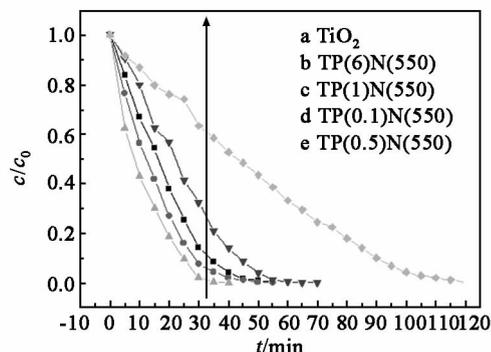


图6 不同浓度 Pb-N 共掺杂 TiO_2 纳米晶对水中甲基橙的降解率

Fig.6 Degradation rates of methyl orange in water solution by Pb-N co-doped TiO_2 nanocrystallin

3 结论

Pb-N 共掺杂起到了协同作用,共掺杂样品对可见光的吸收增强:一方面, N 掺杂降低了 TiO_2 纳米晶的带隙能,另一方面, Pb 掺杂降低了纳米晶的粒

径,同时,Pb离子进入晶格或形成固溶体,使其对紫外光及可见光的吸收增加,结果是增强了对可见光的利用.Pb-N共掺杂TiO₂在可见光下表现出较高的催化活性,0.5% Pb掺杂的TiO₂于NH₃(67%)/Ar气氛中煅烧2 h后,可将20 mg/L的甲基橙水溶液在35 min内完全降解.

参考文献:

- [1] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528):269-271.
- [2] IRIE H, WANATABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders[J]. *J Phys Chem B*, 2003, 107(23):5483-5486.
- [3] Saila Karvinen, Ralf-Johan Lamminmaki. Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase[J]. *Solid State Sciences*, 2003, 5(8):1159-1166.
- [4] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: Correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. *J Phys Chem*, 1994, 98(51):13669-13679.
- [5] 杨睿婷,李文军,王明文,等. 掺铅TiO₂薄膜的制备及光催化性能[J]. *北京科技大学学报*, 2005, 27(4):462-464.
- [6] Hideki Kato, Akihiko Kudo. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium[J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(19):5029-5034.
- [7] SAHA N C, TOMPKINS H G. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study [J]. *J Apply Phys*, 1992, 72(7):3072-3079.
- [8] 袁志好,孙永昌,王玉红,等. 铁酸锌掺杂对二氧化钛结构相变及光催化性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2004,25(10):1875-1878.
- [9] ZHANG Qinghong, GAO Lian, GUO Jingkun, et al. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis [J]. *Appl Catal B*, 2000, 26(3):207-215.
- [10] 孙晓君,井立强,蔡伟民,等. 掺Pb的TiO₂纳米功能材料的制备及其光催化性能[J]. *压电与声光*, 2002, 24(3):232-235.
- [11] KRISHNA K M, SHARON M, MISHRA M K, et al. Theoretical investigation of optimal mixing ratio for PbO₂ and TiO₂ to produce a low-band-gap non-corrosive photo-electrode [J]. *Chem Phys*, 1992, 163(3):401-412.
- [12] RAHMAN M M, MILI T, KRISHNA K M, et al. Structural and optical characterization of Pb_xTi_{1-x}O₂ film prepared by sol-gel method [J]. *Material Science and Engineering B*, 1996, 41(1):67-71.

(编辑:胡春霞)