

文章编号: 1000-5013(2010)04-0438-05

# 纳米 $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$ 光催化薄膜的制备及其性能表征

刘如东, 薛秀玲

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  溶胶, 负载于玻璃微珠表面, 并采用  $\text{NH}_3$  气氛焙烧法制得掺氮纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜. 运用 X 射线粉末衍射仪、扫描电镜和紫外-可见漫反射吸收光谱等技术, 考察不同焙烧温度和负载次数对掺氮的  $\text{TiO}_2$  样品性能的影响. 研究表明, 350、400、450  $^{\circ}\text{C}$  热处理的样品的晶相为锐钛矿相, 而在 500  $^{\circ}\text{C}$  时开始出现金红石相, 且随温度的进一步升高, 金红石相的含量逐渐增多; 掺氮的  $\text{TiO}_2$  样品具有可见光吸收性能, 450  $^{\circ}\text{C}$  热处理的样品达到最佳, 其吸收边红移至约 720 nm. 另外, 薄膜的厚度对样品的光催化性能影响显著, 负载 3 次后, 样品对罗丹明 B 的光催化活性最高.

**关键词:**  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$ ; 薄膜; 可见光; 光催化; 溶胶-凝胶法

**中图分类号:** O 643.36; O 484

**文献标识码:** A

染料废水成分复杂、色度深、排放量大, 前体及其降解中间产物具有致癌性等特点, 一直是废水处理中的难题<sup>[1]</sup>. 20 世纪 90 年代, 光催化降解染料废水的研究取得了可喜的成果<sup>[2-3]</sup>. 纳米  $\text{TiO}_2$  是最适宜的多相光催化剂<sup>[4]</sup>, 但由于  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度(约 3.2 eV)较宽, 只有在紫外光的激发下才能显示出催化活性, 因此, 光响应范围较窄, 应用收到限制. 为了窄化带隙, 为了提高其光利用率, 人们从半导体的缺陷理论出发, 对  $\text{TiO}_2$  进行了大量掺杂的改性研究<sup>[5-7]</sup>. 从公开报道的文献来看, 对于二氧化钛薄膜, 氮掺杂主要采用磁控溅射<sup>[8-9]</sup>、激光沉积<sup>[10]</sup>等方式来实现. 对于二氧化钛粉末, 氮掺杂主要通过溅射法、胺盐与  $\text{TiO}_2$  胶体反应法、高速球磨法, 以及对非晶  $\text{TiO}_2$  粉末在高温下通  $\text{NH}_3$  作热处理来实现<sup>[8, 11]</sup>. 但对于掺氮改性的  $\text{TiO}_2$  粉末, 难以从处理后的悬浮液中分离, 严重限制了  $\text{TiO}_2$  的应用. 近年来, 人们尝试将  $\text{TiO}_2$  负载在活性炭、沸石分子筛、介孔分子筛、玻璃等<sup>[12]</sup>载体上, 形成负载型  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 大大改善了  $\text{TiO}_2$  的形态和光催化性能. 本文选用玻璃微珠作为载体, 将  $\text{TiO}_2$  溶胶-凝胶负载于其表面, 制得负载型  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$  光催化剂, 研究其复合结构及光催化性能的内在关系.

## 1 实验部分

### 1.1 负载型催化材料的制备

取 10 mL 的钛酸正丁酯, 在不断搅拌下溶于 10 mL 无水乙醇, 然后逐滴加入 200 mL 离子水和 1.0 g 聚乙二醇(PEG)混合溶液, 调节 pH 值为 1.5, 继续搅拌 24 h, 制备成略显金黄色的透明溶胶. 溶胶经透析陈化过夜, 制得  $\text{TiO}_2$  溶胶. 将 0.5 mm 大小的玻璃微珠(GM)在 600  $^{\circ}\text{C}$  下煅烧 3 h, 然后再用质量分数为 0.5% 的 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (质量比为 1:1)溶液浸泡 6 h, 再用体积分数为 10% 的稀硝酸浸泡 12 h; 然后, 用去离子水漂洗至中性, 烘干后备用.

将上述处理过的玻璃微珠按等体积浸渍法加入适量的溶胶中, 使玻璃微珠与溶胶混合均匀, 放入 60  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中烘干, 依次重复负载; 然后, 将负载好的样品置于在管式炉, 在  $\text{NH}_3$  气氛, 一定温度下焙烧 3 h, 制得负载型  $\text{TiO}_2-x\text{N}_x$  光催化剂.

### 1.2 催化剂表征

Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪(铜靶,  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ , 工作电压 40 kV, 电流 40

收稿日期: 2008-11-19

通信作者: 薛秀玲(1975-), 女, 讲师, 主要从事环境化学分析的研究. E-mail: xiulingxue@163.com.

基金项目: 福建省青年科技人才创新项目(2005J029)

mA, 扫描速度  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ); Hitachi S-3500N 型扫描电镜(工作电压 20 kV); Shimadzu UV-2550 型紫外-可见漫反射光谱(以标准  $\text{BaSO}_4$  为参比, 扫描范围为 350~ 800 nm).

1.3 可见光催化降解实验

为验证氮掺杂的有效性, 进行可见光照射下的降解有机物实验. 图 1 为自制的可见光催化实验装置, 所用的模型污染物分别是罗丹明 B(RhB) 和亚甲基蓝, 起始质量浓度均为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液体积为 80 mL, 催化剂样品的负载量为 60 mg.

实验过程中, 首先将含模型污染物及光催化剂的悬浊液置于自制反应器中避光搅拌 30 min, 使反应物在样品表面的吸附/ 脱附达到平衡; 然后, 开启灯源, 每隔一定时间取样, 用  $0.45 \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤. 根据模型污染物最大特征吸收处的吸光值计算降解率. 光源为 Q/YXKC33 型卤钨灯(500 W, 荷兰 Philips 公司), 光束经过外层循环冷凝水和 GRB3-JB420 型组合滤光片(江苏汇虹光电仪器厂), 可得到波长为 800~ 420 nm 的可见光.

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉末衍射分析

由于负载在玻璃微珠上的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  量少, 采用相同条件下制备的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  粉体进行 X 射线粉末衍射(XRD) 表征, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 不同温度处理得到的样品, 在 25.4, 37.5, 48.0, 53.0, 55.0 $^\circ$  附近均出现了 5 个较强的衍射峰, 分别对应于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  (101), (103), (200), (105), (211) 的晶面衍射. 随着热处理温度的升高, 样品的衍射峰锐化明显, 其晶粒逐渐长大.

以(101)晶面的衍射峰为例, 由 Scherrer 公式<sup>[13]</sup>可知, 当焙烧温度由 350 $^\circ\text{C}$  升高至 550 $^\circ\text{C}$ , 其晶粒由 6 nm 逐渐长大至 30 nm; 另外, 当焙烧温度超过 500 $^\circ\text{C}$  后, 样品中开始出 现金红石晶相, 如 27.4 $^\circ$  处的衍射峰对应于(110)晶面; 随着焙烧温度的继续升高, 金红石相的含量逐渐增大. 但是, 焙烧温度的升高有可能使部分掺杂的氮流失, 不利于掺杂.

2.2 扫描电镜分析

450 $^\circ\text{C}$  焙烧下, 不同负载次数的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜的扫描电镜(SEM) 照片, 如图 3 所示. 由图 3 可知, 原始玻璃微珠的表面粗糙、洁净, 适于负载; 负载 1~ 2 次后, 在玻璃微珠表面形成不连续的薄膜; 负载 3 次后, 样品的薄膜连续、均匀、致密; 负载 4 次后薄膜, 膜层加厚, 且出现龟裂; 负载 5 次后, 膜层进一步加厚, 龟裂更明显. 产生这一现象的主要原因是, 煅烧过程中膜层和载体间不同的膨胀系数. 膜层很薄时, 样品在与载体表面分散均匀, 样品分子间的作用力小, 膜层与载体间的热膨胀影响较小, 膜层不易破裂. 随着膜层增厚, 样品分子间的作用力变大, 膜层和载体间热膨胀作用影响显著, 膜层容易破裂.

对于膜催化剂, 表面粗糙度也是影响其催化活性的重要指标. 随着涂层增加, 膜的粗糙度增加, 比表面积增大, 有利于与污染物分子的接触, 使之降解. 涂层太厚, 膜层和载体间热膨胀作用影响显著, 导致膜易脱落, 影响催化性能. 另外, 薄膜厚度的增加, 也削弱了光催化薄膜的透光性能, 影响其光利用率. 因此, 薄膜均匀和膜层厚度适当, 是膜光催化剂获得理想催化降解性能的重要制备条件.

2.2 紫外-可见漫反射光谱分析

不同焙烧温度下,  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  样品的紫外-可见漫反射吸收谱图(UV-Vis DRS), 如图 4 所示. 由图 4 可知, 与未掺氮样品 P-25 相比, 掺氮样的吸收边明显红移, 其吸收范围拓展至可见光区, 且随焙烧温度

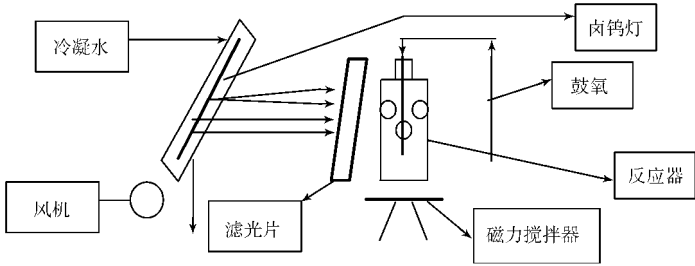


图 1 自制可见光反应装置图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic apparatus

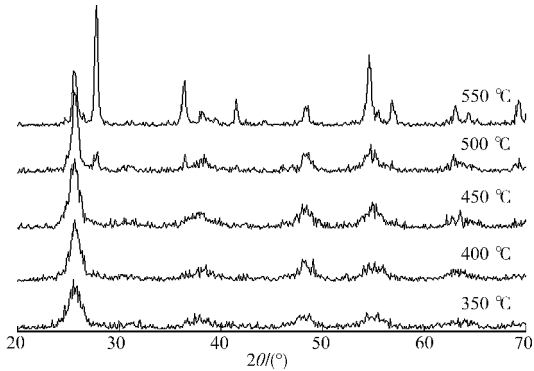


图 2  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  films

升高,样品的吸收边红移更显著.当焙烧温度升至 450 ℃时,样品对可见光的吸收最强,其吸收边红移至约 720 nm 处;当焙烧温度继续升高后,样品的吸收边又逐渐蓝移.

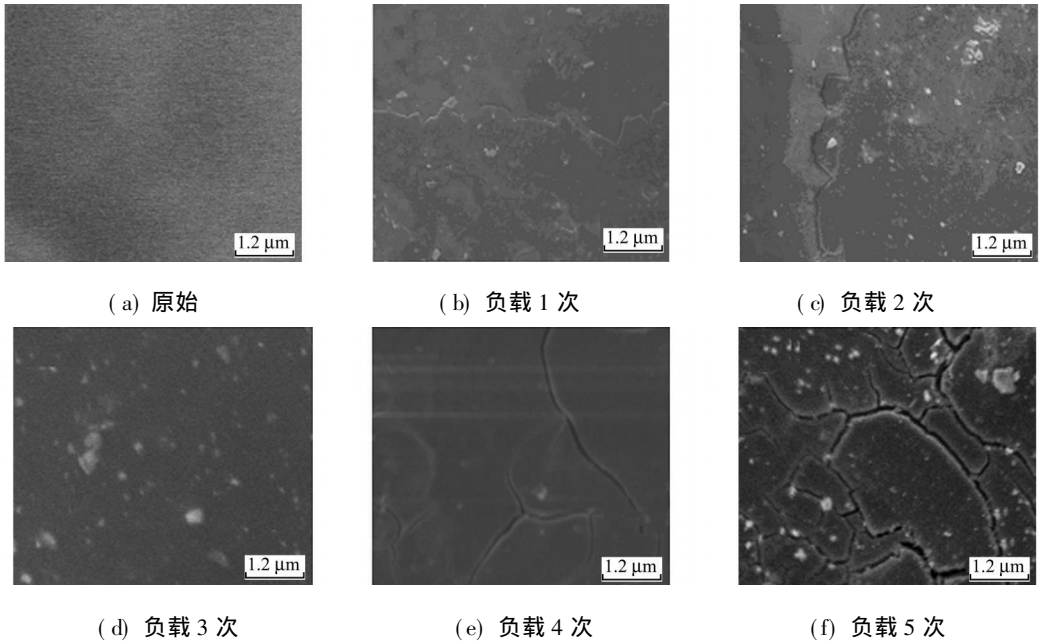


图 3 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> films

Jansen 等<sup>[14]</sup>的研究表明,在金属氧化物中氧元素被氮元素替代以后,能够形成氮氧化物的特殊结构,该结构能够吸收可见光,使样品呈现黄色. TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 样品的吸收边发生红移的原因正是由于煅烧过程中氮物质扩散到 TiO<sub>2</sub> 的晶格中,替代了 TiO<sub>2</sub> 中的氧原子,形成了 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 结构,且随焙烧温度的升高,氮的掺杂量逐渐提高,样品对可见光的吸收能力逐渐增强.但是,较高温度时氮氧化物不稳定,当焙烧温度高于 450 ℃后,氮氧化物发生分解,样品中氮的掺杂量又不断降低,样品对可见光的吸收减弱.

2.3 样品的光催化活性测试

不同焙烧温度下, TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜样品(负载 3 次)可见光光催化降解 RhB 的活性比较,如图 5 所示.从图 5 可知,与空气中焙烧的样品(450 ℃焙烧)不同, NH<sub>3</sub> 气氛中焙烧得到的 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜样品具有明显的可见光光催化活性.随着焙烧温度的升高,膜样品的活性逐渐提高;当焙烧温度为 450 ℃时,膜样品对 RhB 的可见光活性达到最高;反应 180 min 后, RhB 的脱色率达 96%,继续升高焙烧温度,膜样品的活性却逐渐降低.这一规律与 UV-Vis DRS 的表征结果一致,说明膜催化剂的光吸收性能是影响其光催化活性的重要因素.

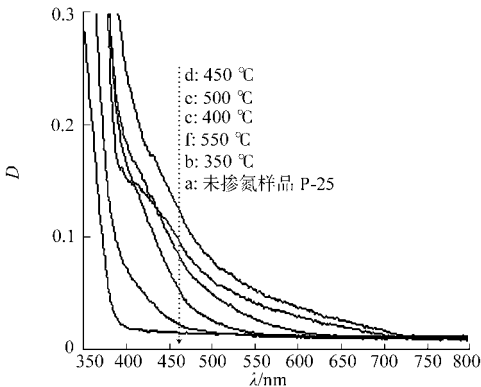


图 4 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜的紫外-可见漫反射吸收谱  
Fig.4 UV-Vis DRS of the TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> films

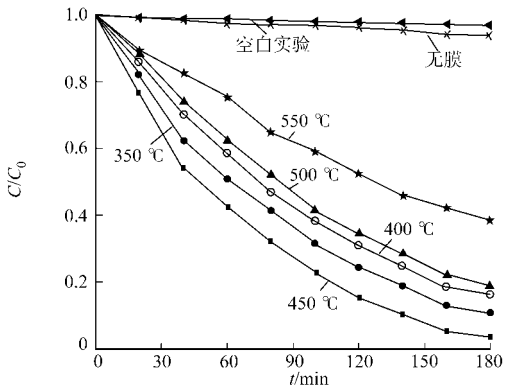


图 5 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜可见光光催化降解 RhB  
Fig.5 Photocatalytic degradation of Rhodamine B on  
TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> films sintered at different temperature

450 ℃焙烧下,考察负载次数对 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 膜样品光催化活性的影响,如图 6 所示.由图 6 可知,随

着负载次数的增加,膜样品的活性不断提高,负载 3 次后,膜样品对 RhB 的活性达到最高;180 min 后,RhB 的脱色率达 96%。但是,随着负载次数的继续增加,膜样品的光催化活性反而降低。结合 SEM 的分析结果可知,随着负载次数的增加,玻璃微珠表面  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的负载量逐渐增多,样品的活性提高;负载 3 次后, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  薄膜连续、均匀、致密,样品的光催化活性达到最高。但是,继续增加负载层数,膜层易破裂、脱落,且增厚的膜层又大大地削弱了对光的透过,减少了对光的吸收,因此活性反而降低。

450 °C 焙烧下,考察  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜样品与  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  粉末样品的活性比较,如图 7 所示。由图 7 可知,相同反应条件下, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  薄膜样品的光催化活性明显高于粉末样品。一方面,薄膜催化剂在反应器中分散状态较好,催化剂与 RhB 分子及反应所需的氧分子<sup>[15]</sup>的接触机率大,使更多的 RhB 分子被光催化降解成为可能;另一方面,薄膜催化剂透光性好,入射光程较长,光利用率高,有利于污染物的降解。

由图 5~7 可知,焙烧温度为 450 °C,负载 3 次的  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  负载膜样品,对 RhB 的催化降解效果最佳。罗丹明 B 可能对二氧化钛有敏化作用,会影响  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  负载膜可见光光催化效果的评价<sup>[16]</sup>。

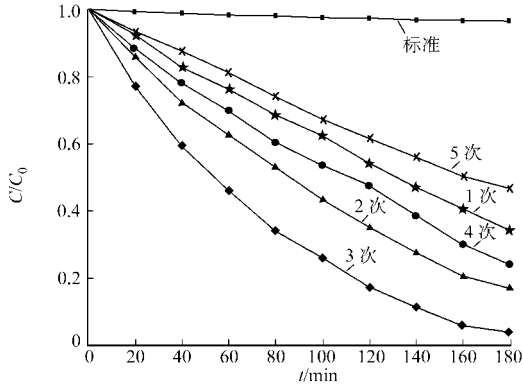


图 6 负载次数对  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜光催化活性的影响  
Fig. 6 Effect of coated times of the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  films on the photocatalytic activity towards RhB degradation

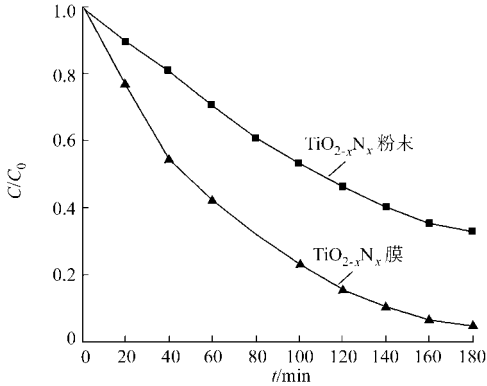


图 7  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜和粉末样品的活性比较  
Fig. 7 Compare of photocatalytic performance of the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  film and the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  powder samples

为此进一步选择亚甲基蓝 (MB) 为目标物,相同条件下,对  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的催化效果进行验证,结果如图 8 所示。亚甲基蓝是一种碱性活体染色剂,其激发态电位在  $\text{TiO}_2$  的导带电位之下,不能对  $\text{TiO}_2$  进行电子注入,在可见光下不发生敏化作用<sup>[8]</sup>。罗丹明 B 是一类较易敏化的染料,其敏化较为突出<sup>[16]</sup>。

由图 8 可知,两类不同的染料均具有明显的降解效果,这证明了催化降解并不完全是由染料敏化导致的。至于该实验亚甲基蓝的降解效果高于罗丹明 B,和染料本身的性质有关。

3 结束语

利用溶胶-凝胶法,在  $\text{NN}_3$  气氛中焙烧合成了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ /玻璃微珠复合光催化材料。与粉体光催化剂相比,该膜催化剂具有光利用率高、活性高、易分离回收等优点,有效避免了固体粉末的二次污染。当焙烧温度为 450 °C,等体积浸渍 3 次后, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ /玻璃微珠复合光催化剂的吸收边拓展至可见光范围(约 720 nm),对罗丹明 B 的降解活性最高。

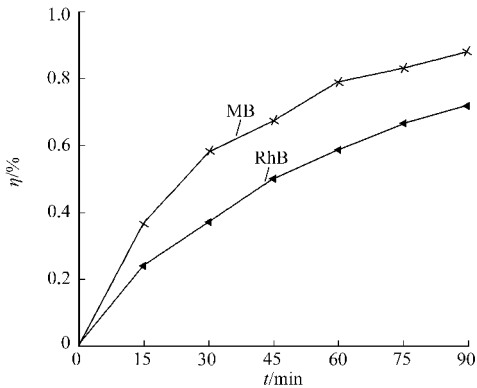


图 8  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  膜样品的可见光光催化降解  
Fig. 8 Photocatalytic degradation on  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  films

参考文献:

[1] ALATON I A, BALCIOGLU I A, BAHNEMENN D W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  and  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$  processes[J]. Water Res, 2002, 36(5): 1143-1154.  
[2] LEGRINI O, OLIVEROS E, BRAUN A M. Photochemical processes for water treatment[J]. Chem Rev, 1993, 93

- [ 3 ] HORIKOSHI S, SERPONE N, HISAMATSU Y, et al. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions (3): Photooxidation of a solid polymer: TiO<sub>2</sub>-blended poly(vinyl chloride) film[ J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(24): 4010-4016.
- [ 4 ] CHOI W Y, TERMIN A, MICHAEL R, et al. The role of metal-ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge-carrier recombination dynamics[ J]. Phys Chem, 1994, 98(51): 13669-13679.
- [ 5 ] 王艳芹, 张莉, 程虎民, 等. 掺杂过渡金属离子的 TiO<sub>2</sub> 复合纳米粒子光催化剂: 罗丹明 B 的光催化降解[ J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 958-960.
- [ 6 ] DVORANOV D, BREZOV V, MAZFIR M, et al. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts[ J]. Applied Catalysis (B): Environmental, 2002, 37(2): 91-105.
- [ 7 ] SAKTHIVEL S, NEPPOLIAN B, SHANKAR M V, et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>[ J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 77(1): 65-82.
- [ 8 ] ASAHIR, MORIKAWA T, OHWAHI T, et al. Visible light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides[ J]. Science, 2001, 293(5528): 269-273.
- [ 9 ] CHEN S Z, ZHANG P Y, ZHUANG D M, et al. Investigation of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> photocatalytic films prepared by reactive magnetron sputtering[ J]. Catalysis Communications, 2004, 5(11): 677-680.
- [ 10 ] YOSHIKAKI S, HIROHARU K, TSUYOSHI U, et al. Preparation of high quality nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method[ J]. Thin Solid Films, 2004, 453/454: 162-166.
- [ 11 ] SHU Yin, HIROSHI Y, ZHANG Qifeng, et al. Mechanochemical synthesis of nitrogen-doped titania and its visible light induced NO<sub>x</sub> destruction ability[ J]. Solid State Ionics, 2004, 172(1/4): 205-209.
- [ 12 ] 王森林. TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化性能[ J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 129-132.
- [ 13 ] EINAGA H, FUTAMURA S, IBUSUKI T. Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese oxides[ J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(9): 1880-1884.
- [ 14 ] JANSEN M, LETSCHERT H P. Inorganic yellow-red pigments without toxic metals[ J]. Nature, 2000, 404(6781): 980-982.
- [ 15 ] MARTA M, WILLIAM B, COLUSSI A J, et al. Oxidative power of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible illumination[ J]. J Phys Chem (B), 2004, 108(45): 17269-17273.
- [ 16 ] 籍宏伟, 赵进才, 马万红, 等. 可见光诱导 TiO<sub>2</sub> 光催化的研究进展[ J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199-2204.

## Preparation and Characterization of Nitrogen-Doped Nano-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Film

LIU Ru-dong, XUE Xiu-ling

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** The TiO<sub>2</sub> sol was prepared by sol-gel method and then coated on glass microballoons surface. Nitrogen-doped nano-TiO<sub>2</sub> films were prepared by sintering in a NH<sub>3</sub> atmosphere with precursors. The effects of different sintering temperature and times of coating on the properties of samples were characterized by XRD, SEM and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, etc. The results reveals as follows: XRD patterns indicated that crystalline phase of the samples sintered at 350 °C, 400 °C and 450 °C are anatase. When sintered beyond 500 °C, rutile TiO<sub>2</sub> was produced and increased with the heating temperature. The UV-Vis diffuse response spectroscopy showed that all of the nitrogen-doped samples absorbed visible light obviously. The sample sintered at 450 °C exhibited a comparative excellent absorption property, which has red-shifted well into visible region up to 720 nm. In addition, experimental results indicated that the thickness of the films had a significant effect on its photocatalytic performance. After coated three times, the sample showed the highest activity towards RhB degradation.

**Keywords:** TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>; film; visible light; photocatalysis; sol-gel method

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)