

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0245-04

可见光响应 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的水热法合成及表征

于爱敏¹, 沈雯雯², 苗双¹, 孙晓红¹, 章福祥¹, 关乃佳¹

(1. 南开大学 化学学院 新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450000)

摘要: 以低温溶剂热法合成的 Cr,N-共掺杂的 TiO₂ 为前驱体, 采用水热法合成了可见光响应 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管; 采用 XRD、TEM、BET 等手段对其结构进行了表征, 并采用 XPS、UV-vis 等手段对 Cr、N 的存在方式和样品的可见光响应进行了测定。结果表明, 采用这种方法合成的可见光响应 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管具有 6~7 nm 的均一孔径和较大的比表面积(400 m²/g), 并且具有钛酸盐的典型结构特征; Cr 和 N 分别以 Cr(III)和 O-Ti-N 的状态存在; 合成的样品具有比离子交换法和未交换样品更强的可见光响应。

关键词: 可见光响应; Cr,N-共掺杂; 钛酸盐; 纳米管

中图分类号: **文献标识码:** A

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cr, N-CODOPED TITANATE NANOTUBES WITH VISIBLE LIGHT RESPONSE

YU Ai-min¹, SHEN Wen-wen², MIAO Shuang¹, SUN Xiao-hong¹,
ZHANG Fu-xiang¹, GUAN Nai-jia¹(1. *Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071, China;**2. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450000, China)*

Abstract: Cr,N-codoped titanate nanotubes with visible-light response were synthesized by hydrothermal process by using Cr,N-codoped TiO₂ as precursor. The as-synthesized sample was characterized by XRD, TEM, BET, XPS and UV-vis to obtain the physical properties, the state of the Cr and N and the intensity of visible light response. It is confirmed from the XRD, TEM, BET results that the as-synthesized sample showed high quality uniform pore size of 10 nm and high BET surface of 400 m²/g. The result of the XPS showed the Cr presented as Cr(III) meanwhile the N presented as O-Ti-N in the titanate nanotubes. From the UV-vis spectra, it was detected that the Cr,N-codoped titanate nanotubes showed higher visible-light response than that of the Cr exchanged titanate nanotubes.

Key words: visible-light response; Cr,N-codoped; titanate; nanotube

一维纳米管状材料由于其独特的物理化学性能, 其特殊的光、电、磁学性能, 在光电磁、应用催化以及光电转化等领域展现出良好的应用前景和研究价值^[1-4], 近年来已成为材料科学领域研究的热点之一。TiO₂ 纳米管因其具有较大的比表面积和 6~7 nm 的均一孔径, 往往表现出显著的尺寸效应, 更加受到人们的广泛关注。

以 TiO₂ 和 NaOH 为原料水热法合成孔径均一的钛酸盐纳米管^[5], 由于其产物质量高、操作简便、产率高等优点受到了研究者的广泛关注, 成为近年来合成高品质钛酸盐纳米管的首选途径。但钛酸盐的禁带宽度为 3.3 eV, 严重影响了其在各个领域尤其是光催化领域的实际应用。为了提高钛酸盐纳米管的可见光响应, 大多数研究者采用了

收稿日期: 2008-08-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2003CB615801)、国家自然科学基金项目(20573059 和 20603019)资助

通讯联系人: 关乃佳, 女, 教授, Tel: +86-22-2350-0341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

NH_3 或贵金属盐交换的方法对钛酸盐纳米管进行处理,然后在空气中焙烧的方法进行 N 掺杂^[6]或贵金属负载^[7],有效地拓展了钛酸盐纳米管在可见光区的应用,取得了良好的效果。宋旭春等^[8-9]以过渡金属掺杂的 TiO_2 为前驱体合成了过渡金属掺杂的钛酸盐纳米管,但他们并未研究金属掺杂钛酸盐纳米管的可见光活性。目前尚未见有关合成可见光响应的金属,N-一步掺杂钛酸盐纳米管的报道。

笔者首先在乙二胺体系中采用低温溶剂热方法合成了 Cr,N-共掺杂 TiO_2 ,然后以掺杂的 TiO_2 为前体,采用简单的水热合成法合成了可见光响应 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管。该方法简单易行,能够合成出大比表面积的具有可见光响应的钛酸盐纳米管。继续推广到其它过渡金属掺杂的 TiO_2 纳米管的合成,将为下一步的光催化研究奠定良好基础。

1 实验部分

1.1 样品的合成

1.1.1 Cr,N-共掺杂 TiO_2 的合成

以 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 TiCl_3 为原料,在乙二胺体系中于 $160 \sim 180^\circ\text{C}$ 、高压反应釜中晶化 $12 \sim 36$ h,水洗,干燥。

1.1.2 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的合成

称取一定量的 Cr,N-共掺杂 TiO_2 前驱体,加入一定量的 10 mol/l NaOH 水溶液,搅拌均匀,于 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ 、高压反应釜中晶化 $12 \sim 48$ h,先用 0.1 mol/l HCl 中和至 pH 值为 $5 \sim 6$,去离子水洗至无 Cl^- ,干燥。

采用文献^[5]的方法合成纯钛酸盐纳米管,Cr 交换的钛酸盐纳米管则是将纯钛酸盐纳米管用硝酸铬水溶液交换获得。

1.2 样品的表征

采用德国 Bruker AXS D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行 XRD 检测,Cu 靶,波长 0.154 nm 。采用美国 NOVA 2000e 型 N_2 吸附仪测定样品的比表面积,测试前样品在 300°C 下抽真空并保持 2 h 。在 PHI 5300 ESCA XPS 分析仪上获得样品表面信息,所得元素的结合能以 C_{1s} (284.6 eV) 定标。在 JASCO V-570 型紫外-可见分光光度计上测定样品的 UV-Vis 谱。

1.3 样品的活性测试

以甲基橙为降解物,考察催化剂的可见光活性。光源为超高压球形汞灯(上海亚明灯具厂产品), 125 W ,波长大于 420 nm 。将 200 ml 20 mg/l 的甲基橙溶液与 0.1 g 粉末样品倒入石英光催化反应器(自制),不断搅拌,反应时间 5 h 。产物经离心后通过 Shimadzu UV-240 紫外分光光度计在波长 467 nm 处测定甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管样品的物化性能

图 1 为合成的 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的 TEM 照片,图 1(a)放大倍数较低,图 1(b)放大倍数较高。由图 1 可以清楚地看到,笔者合成的钛酸盐纳米管基本上都具有纳米管的典型形貌特征,在较大的范围内基本没有发现未反应的原料颗粒,而且合成的产物具有较大的长/径比。从图 1(b)可以清楚地看到,合成的产物具有纳米管的典型结构,

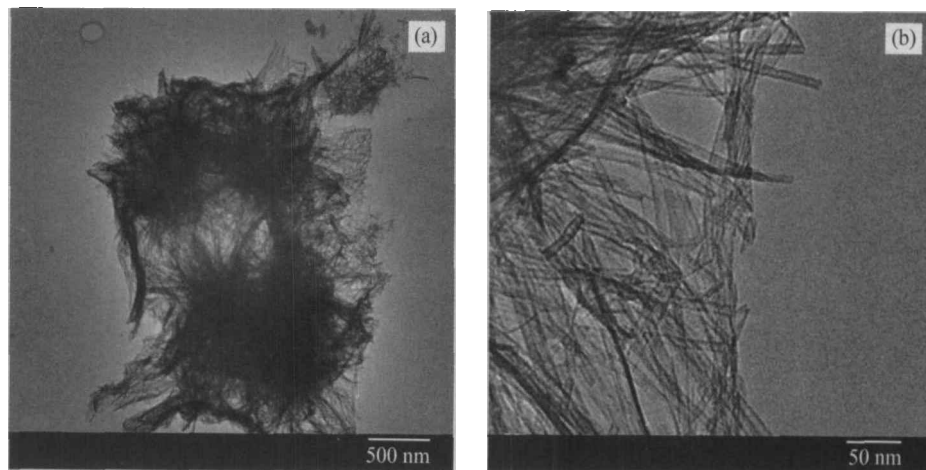


图 1 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of Cr,N-codoped titanate nanotubes

(a) 500 nm ; (b) 50 nm

并且具有较为均一的孔径, 内径基本在 6~7 nm 左右。说明采用水热法合成能够得到高长/径比、高产率、孔径均一的 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管。

图 2 为 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管、Cr 离子交换钛酸盐纳米管及未改性钛酸盐纳米管的 XRD 谱图。从图 2 可以看出, 笔者合成的 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管具有钛酸盐的典型结构, 并且没有 Cr_2O_3 或者 TiN 的特征衍射峰, 说明 Cr、N 都均匀地掺杂在钛酸盐纳米管的晶格中, 以离子状态或者晶格填隙的状态存在; Cr 离子交换的钛酸盐纳米管也没有 Cr_2O_3 的峰出现, 说明交换后的 Cr 仍然以离子状态存在。上述样品的比表面积数据列于表 1。由表 1 可以看到, 所合成的 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的比表面积跟未掺杂的钛酸盐纳米管的比表面积相近, 略大于 Cr 离子交换的钛酸盐纳米管的比表面积, 说明交换的过程对比表面积有一定的损失。

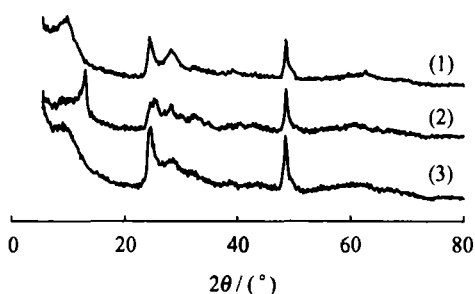


图 2 3 种钛酸盐纳米管样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of three titanate nanotubes samples

(1) Cr,N-codoped titanate nanotubes;

(2) Cr exchanged titanate nanotubes; (3) Titanate nanotubes

表 1 3 种钛酸盐纳米管样品的比表面积

Table 1 BET surface area of three titanate nanotubes samples

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Cr,N-codoped titanate nanotubes	400
Cr exchanged titanate nanotubes	388
Titanate nanotubes	392

图 3 为 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管样品的 Cr_{2p} 和 N_{1s} 的 XPS 谱图。由图 3 可见 Cr 和 N 元素的存在, 并且根据文献[10]结果可以认定掺杂后的位于 577 eV 的 Cr_{2p} 结合能, 说明掺杂的 Cr 元素以 Cr(III) 状态存在; N_{1s} 结合能在 400 eV 处的峰通常归属为表面吸附的氮^[11]。由 XRD 分析的结果(见图 2)可知, 样品中不存在 TiN, 并且 FT-IR 的结

果表明, 在 480~4000 cm^{-1} 波长范围内, 没有诸如 N—H 键等新的特征吸收峰出现。所以可以推测, 在本合成体系中, 氮取代氧原子进入了氧化钛晶格, 形成了 N—Ti—O 的结构。

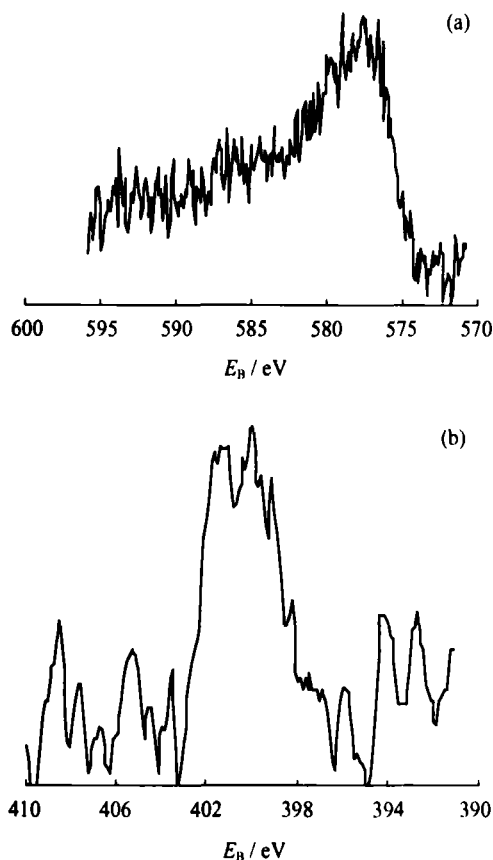


图 3 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS results of the Cr,N-codoped titanate nanotubes

(a) Cr_{2p} ; (b) N_{1s}

图 4 为 3 种钛酸盐纳米管的 UV-vis 谱图。由图 4 可以看到, Cr 离子交换和未改性的钛酸盐纳米管在 400 nm 以上基本没有可见光吸收, 而所合成的 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管却有较高的可见光吸收, 并且吸收边带明显红移。UV-vis 结果进一步认证了 Cr,N-共掺杂的成功, 并且有效地拓展了钛酸盐纳米管在可见光区的吸收。

2.2 可能的形成机理

根据上述表征结果及参考文献, 笔者认为合成可见光响应 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管的可能机理是: 在高压反应釜这样一个密闭的高压体系中, NaOH 和 Cr,N-共掺杂的 TiO_2 反应生成钛酸盐, 原来掺杂在 TiO_2 晶格中的 Cr、N 在形成钛酸盐的过程中掺杂在钛酸盐的晶格中, 进而经过水洗和中和过程, 形成了 Cr,N-共掺杂的钛酸盐纳米管。具体的机理仍在进一步的研究中。

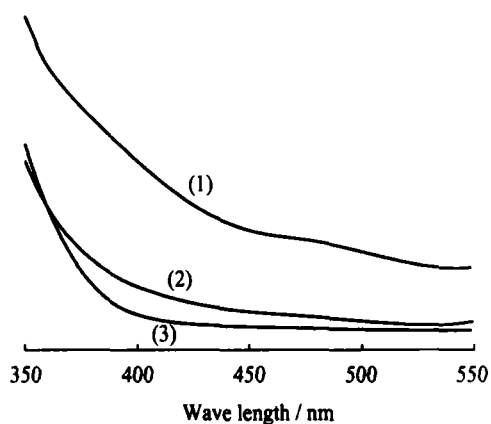


图4 3种钛酸盐纳米管样品的 UV-vis 谱图

Fig. 4 UV-vis spectra of three titanate nanotubes samples

(1) Cr,N-codoped titanate nanotubes;

(2) Cr exchanged titanate nanotubes; (3) Titanate nanotubes

2.3 Cr,N-共掺杂钛酸盐纳米管样品的可见光活性

笔者以甲基橙降解为探针反应,考察了所得纳米管的可见光活性,结果如表2所示。

表2 可见光下3种钛酸盐纳米管样品的甲基橙降解活性
Table 2 The degradation activity of three titanate nanotubes samples for methyl orange under visible light

Sample	Degradation ratio/%
Cr,N-codoped titanate nanotubes	40
Cr exchanged titanate nanotubes	10
Titanate nanotubes	0

由表2可以看到,光照5h后,Cr,N-共掺杂的钛酸盐纳米管具有最好的甲基橙降解率,而纯的钛酸盐纳米管几乎没有可见光活性,活性测定结果

与UV-vis结果相一致。

3 结论

以Cr,N-共掺杂TiO₂为前驱体,采用简单的水热合成条件合成了Cr,N-共掺杂的钛酸盐纳米管,合成产物具有均一的孔径结构。研究发现,通过Cr,N-共掺杂可以实现钛酸盐纳米管的可见光化,并且对甲基橙染料在可见光区具有较好的降解活性。

参 考 文 献

- [1] 张青红,高濂,郑珊,等.化学学报,2002,60(8):1439-1444.
- [2] 赖跃坤,孙岚,左娟,等.物理化学学报,2004,20(9):1063-1066.
- [3] JUNG J H, KOBAYASHI H, VAN BOMMEL K J C, et al. Chem Mater, 2002, 14: 1445-1447.
- [4] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. J Mater Res, 2001, 16(12): 3331-3334.
- [5] KASUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, et al. Langmuir, 1998, 14: 3160-3163.
- [6] TOKUDOME H, MIYAUCHI M. Chem Lett, 2004, 33: 1108-1109.
- [7] HUANG L H, SUN C, LIU Y L. Applied Surface Science, 2007, 253: 7029-7035.
- [8] 宋旭春,岳林海,刘波韩,等.无机化学学报,2003,19(8):899-901.
- [9] 宋旭春,郑遗凡,曹广胜,等.无机化学学报,2005,21(12):1897-1900.
- [10] 杨亚辉,陈启元,尹周澜,等.无机化学学报,2007,23(5):771-777.
- [11] CHEN X B, CLEMENS B. J Phys Chem B, 2004, 108(40): 15446-15449.