

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0268-05

溶剂热合成条件对氮掺杂 TiO₂ 形貌及性能的影响

王祖鹄¹, 瞿亮², 章福祥¹, 杨雅莉¹, 关乃佳¹

(1. 南开大学 新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 中国石油规划总院 炼化所, 北京 100083)

摘要: 考察了在乙二胺体系下氮掺杂 TiO₂ 的合成机理, 以及溶剂热体系酸碱性、反应时间、原料等对氮掺杂 TiO₂ 形貌的影响, 并考察其在可见光条件下的光催化氧化活性。结果表明, 碱性条件和反应时间的延长有利于 TiO₂ 纳米棒的生长; 后处理的方法无法实现 P-25 TiO₂ 形貌的转变; 乙二胺溶剂热处理后 P-25 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱吸收边带明显红移, 说明在乙二胺的碱性环境中, TiO₂ 晶体结构被部分破坏, 为氮原子的掺杂提供了条件。氮元素的掺杂量和棒状结构共同影响氮掺杂 TiO₂ 纳米棒在可见光和紫外光条件下的光催化活性。在可见光条件下, 反应 6 h 后, 氮含量为 1.7% 的催化剂的苯酚降解率高达 97.9%, 其 TOC 降解率为 95%。

关键词: 溶剂热合成; 二氧化钛; 氮掺杂; 纳米棒

中图分类号: TQ134.1 **文献标识码:** A

EFFECTS OF SOLVOTHERMAL SYNTHESIS CONDITIONS ON THE MORPHOLOGY AND PERFORMANCE OF NITROGEN-DOPED TiO₂

WANG Zu-yuan¹, QU Liang², ZHANG Fu-xiang¹, YANG Ya-li¹, GUAN Nai-jia¹

(1. Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Refining & Petrochem Department, PetroChina Planning & Engineering Institute, Beijing 100083, China)

Abstract: The synthesis mechanism of nitrogen doped TiO₂ in ethylenediamine system, and the effects of pH environment, reaction time and initial materials on its morphology and photocatalytic activity were investigated. The results showed that alkaline environment and long reaction time were propitious to growth of TiO₂ nanorods. Post-synthesis can not make the morphology transformation of P-25 TiO₂. However, the absorption edge of P-25 TiO₂ after post-synthesis was obviously red-shifted. It can be concluded that partly destruction of TiO₂ crystal structure was propitious to nitrogen doping. Nitrogen content and nanorod structure affect photocatalytic activity of catalysts under the illumination of visible light and ultraviolet light. The 97.9% conversion of phenol with TOC degradation ratio of 95% was observed in the 1.7% nitrogen-doped TiO₂ under visible light illumination.

Key words: solvothermal synthesis; titanium dioxide; nitrogen doping; nanorod

球状纳米 TiO₂ 晶体由于有着高的比表面积而具有较高的活性, 但是随着粒子尺寸的减小, 这种优势并没有得到进一步提高。这是因为粒子尺寸减小, 光生电子空穴对的表面复合就会增加, 从而影响材料的性能。相比之下, 棒状材料有着明显的优势。首先, 棒状材料有高的面体积比, 可以提高表面活性; 其次, 纳米棒中具有较多的非离域态载流子, 可以在晶体的长度方向自由移动而有可能降低

电子-空穴的复合率, 提高材料的光电性能^[1-3]。

许多一维纳米材料的制备方法和途径相继被开发出来, 总体上可分为物理方法和化学方法。物理方法主要有电弧放电、激光刻蚀等。化学方法包括化学气相沉积法、熔盐法、微乳液法、模板法、溶胶-凝胶法等。这些方法有些需要精密的设备和苛刻的实验条件, 有些则由于繁杂的后处理过程而引入杂质, 而且多数不适于规模化生产。因此, 开发

收稿日期: 2008-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(20777039, 20573059)和国家重大基础研究发展计划 973 项目(2003CB615801)资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23509140; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

条件温和、设备简单、适宜规模化生产的一维纳米材料的制备技术仍是材料学家面临的一个挑战。因此,研究在低温下以成本较低的软化学法制备单分散一维纳米 TiO₂ 材料非常有意义。

溶剂热法是最近发展较好的软化学方法,在纳米材料的合成方面得到广泛的应用。在溶剂热合成中,有机胺是常见的有机模板剂。在金属氧化物结晶过程中可作为结构导向剂。最近的研究^[4]表明,这些模板剂分子可以进入无机物的开放骨架结构中。其中,乙二胺在合成一维纳米材料方面是一种较好的溶剂,其临界压力较低,为 6.29 MPa,在乙二胺体系中很多反应都可以在较为温和的条件下进行。这大大简化了反应过程,降低了反应温度,有利于单分散纳米材料的合成。笔者考察了在乙二胺体系下氮掺杂 TiO₂ 的合成机理、溶剂热体系酸碱性、反应时间及原料等对合成纳米棒和其光催化氧化活性的影响。

1 实验部分

将一定体积的液态 TiCl₃ (15%)与乙二胺充分混合,放入体积为 25 ml 带有聚四氟内衬的不锈钢高压反应釜中,在反应釜自生压力下于 140℃ 条件下晶化。产物经过滤、洗涤,在室温下干燥 1 d 后,转入真空干燥箱,80℃ 干燥 12 h,待用。采用气-液-固三相流化床光催化反应器评价所制备的一维氮掺杂 TiO₂ 纳米棒的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 氮掺杂 TiO₂ 纳米棒的合成机理

2.1.1 酸碱性的影响

对钛源体积分别为 2 ml (氮含量 1.7%, NT-1)、3 ml (氮含量 1.49%, NT-2)、4 ml (氮含量 1.09%, NT-3)和 5 ml (氮含量 0.23%, NT-4)条件下合成的氮掺杂 TiO₂^[5] 的形貌进行分析,讨论溶液的酸碱性对晶体的生长过程以及形貌的影响。

图 1 为氮掺杂 TiO₂ 的透射电镜照片。从图 1 可看出,在较强的酸性条件下,得到的是横纵比较小的纳米棒 TiO₂,并且伴有一些球形粒子生成,产物的团聚现象比较严重。随着溶液碱度的增大,产物的各向异性增大,晶体的形貌由纳米颗粒逐渐变为横纵比较大的纳米棒,球形颗粒状产物也逐渐消失,得到较为均匀的一维纳米棒状产物,而且粒径分布比较均匀。

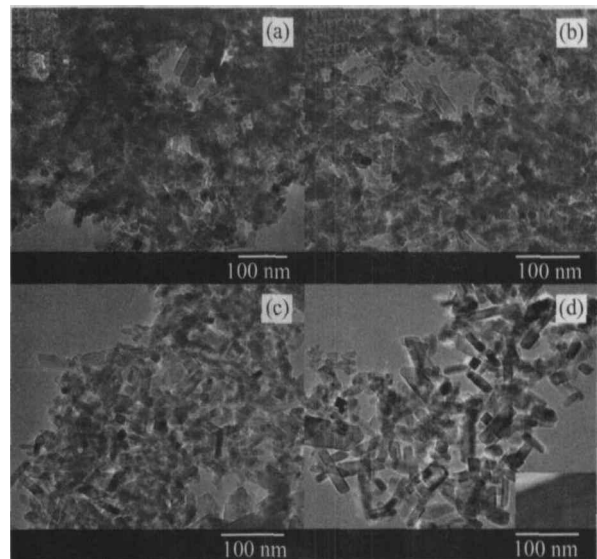


图 1 氮掺杂 TiO₂ 样品的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of nitrogen doped TiO₂ samples

(a) NT-4; (b) NT-3; (c) NT-2; (d) NT-1

由于体系中不同离子水解产物的溶解度与酸碱度之间为非线性关系,酸碱度的大小直接影响前驱物溶解度的大小,而且导致金属离子以不同的聚集体存在,这些聚集体的溶解度与水解度也存在很大的差别,通过调节酸碱度可以调节它们之间的最佳匹配溶解度。因此,控制酸碱度有利于晶体的取向生长。碱性条件有利于 TiO₂ 纳米棒的生长。此外,合成体系的酸碱性也影响样品的氮含量。碱性条件也有利于氮元素的掺杂。

图 2 为样品 NT-1 的高倍透射电镜照片和选区电子衍射(SAD)。从图 2 可看出,晶体的 d 值为 0.35 nm,与锐钛矿 TiO₂ 晶面间距相吻合。通过计算样品的晶胞参数, $A=0.378114 \mu\text{m}$ ($\alpha=90^\circ$), $B=0.3781140 \mu\text{m}$ ($\beta=90^\circ$), $C=0.9495977 \mu\text{m}$ ($\gamma=90^\circ$),晶胞体积为 $0.13576 \mu\text{m}^3$ 。这说明氮原子进入 TiO₂ 的晶格中没有改变平均晶胞尺寸,一维 TiO₂ 纳米棒的主要沿着锐钛矿相 TiO₂ 的(101)晶面定向生长。

2.1.2 晶化时间的影响

氮掺杂 TiO₂ 生长过程透射电镜照片如图 3 所示。从图 3 可看出,晶化时间对 TiO₂ 纳米棒的晶相和形貌也具有较大影响。经 12 h 晶化的样品主要为无定形 TiO₂; 24 h 晶化后则得到的球形的纳米氧化物颗粒,但产物团聚比较严重;当晶化时间超过 48 h 后,产物的团聚程度明显降低,样品中出现了少量横纵比较小的 TiO₂ 纳米棒。随着晶化时间进一步延长至 96 h,纳米棒的数量和横纵比

可进一步提高。

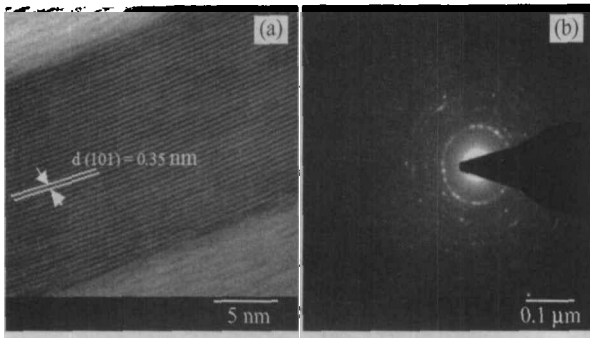


图2 氮掺杂 TiO_2 样品 NT-1 的高倍透射电镜和区域电子衍射图

Fig. 2 HRTEM image and selected area electron diffraction of nitrogen doped TiO_2 sample NT-1

(a) HRTEM image; (b) Selected area electron diffraction

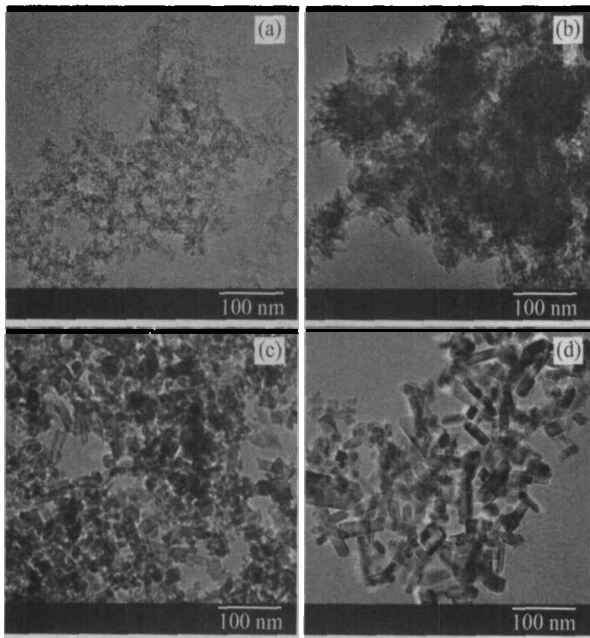


图3 生长过程中的氮掺杂 TiO_2 的透射电镜照片

Fig. 3 TEM images of nitrogen doped TiO_2 in growth process

Crystallization time/h; (a) 12; (b) 24; (c) 48; (d) 96

由于体系中缺少稳定剂, 晶化初期 TiCl_3 水解形成的纳米颗粒(或晶核)因具有较高表面能而团聚; 随着晶化时间的延长, 部分具有较高表面能的小颗粒开始溶解, 导致较小的晶粒逐渐消失, 而相对较大的颗粒(或晶核)则不断生长变大, 表面能不断降低而变得稳定; 同时由于乙二胺的导向作用, TiO_2 在生长过程中呈现各相异性, 最终导致纳米棒的形成^[1]。另外, 随着反应时间的不断延长, 所得纳米棒的结晶度越高, 纵横比也就越大。

2.1.3 直接合成和后合成方法的影响

很多文献都报道了 P-25 TiO_2 可以在强碱性水热条件下, 通过后合成方法由球状结构转变为一维纳米棒、纳米线或纳米管状结构。所以, 笔者对 P-25 TiO_2 在乙二胺体系下进行溶剂热处理, 以考察直接合成和后合成方法对 TiO_2 形貌的影响。

图4为采用乙二胺溶剂热后处理合成得到的 P-25 TiO_2 (N-P-25 TiO_2) 的 XRD 图。从图4可看出, P-25 经乙二胺处理后, 其锐钛矿相和金红石相的晶相组成没有发生明显变化, 但特征衍射峰强度有所减弱, 这说明 TiO_2 晶体结构已被部分破坏。

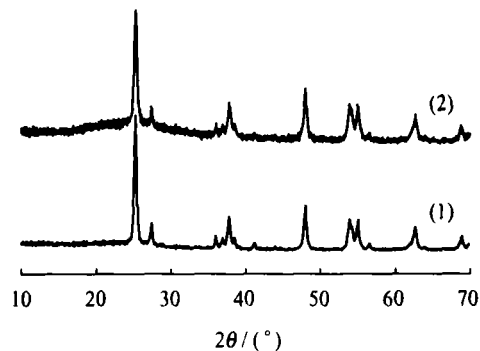


图4 乙二胺体系中溶剂热处理制备的 N-P-25 样品的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of N-P-25 prepared by solvothermal treatment in ethylenediamine

Other conditions: amine 8 ml, 140°C, 4 d

(1) P-25 TiO_2 ; (2) N-P-25 TiO_2

图5为乙二胺溶剂热处理后 P-25 TiO_2 (N-P-25 TiO_2) 的透射电镜图。从图5可看出, 经过乙二胺处理后, N-P-25 TiO_2 的形貌仍然为不规则的球形, 而在强碱性的 NaOH 溶液中, P-25 TiO_2 的形貌为纳米线状的一维结构^[6]。所以, 在相同的乙

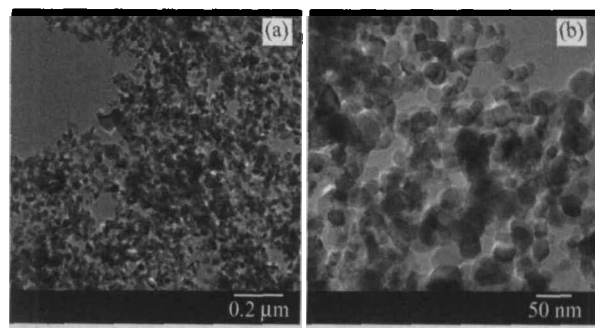


图5 N-P-25 TiO_2 透射电镜照片

Fig. 5 HRTEM images of N-P 25 TiO_2 sample

Other conditions: Amine 8 ml, 140°C, 4 d

(a) P-25 TiO_2 ; (b) N-P-25 TiO_2

二胺溶剂热处理条件下, TiCl₃ 形成了 TiO₂ 纳米棒, 而 P-25 TiO₂ 的形貌仍然为不规则的球形。所以, 在乙二胺溶剂热体系中, 后合成的方法无法实现 P-25 TiO₂ 形貌转变。但是, 如图 6 所示, 乙二胺溶剂热处理后 P-25 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱吸收边带明显红移。这说明在乙二胺的碱性环境中, TiO₂ 晶体结构被部分破坏, 为氮原子的掺杂提供了条件。

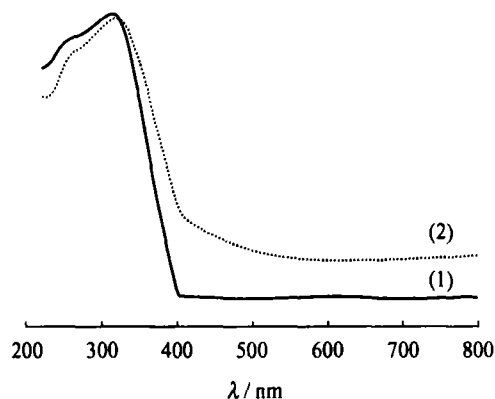


图 6 乙二胺体系中溶剂热合成 N-P-25 TiO₂ 样品的 UV-Vis 光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of N-P-25 TiO₂ in prepared by solvothermal treatment ethylenediamine system

Other conditions: amine 8 ml, 140°C, 4 d

(1) P-25 TiO₂; (2) N-P-25 TiO₂

2.2 氮掺杂 TiO₂ 纳米棒的光催化活性

在催化降解苯酚的反应中, 氮掺杂 TiO₂ 样品的氮元素掺杂量和形貌都可以影响其光催化活性。图 7 为可见光下氮掺杂 TiO₂ (N-TiO₂) 降解苯酚的光催化活性图。从图 7 可看出, 棒状结构横纵比较大的样品, 其光催化活性较高。其中, 反应 6 h 后, 氮含量为 1.7% 的 NT-1 样品的苯酚降解率高达 97.9%, 其 TOC 降解率为 95%。在本研究条件下, 氮掺杂量较大的 N-TiO₂ 样品是在碱性较强的溶剂热条件下合成的, 样品的各向异性增大, 团聚消失, 得到的产物均呈一维纳米棒状结构。棒状结构有高的面体积比, 这样可以提高表面活性, 而且, 纳米棒中具有较多的非离域态载流子, 可以在晶体的长度方向自由移动而有可能降低电子空穴的复合率, 提高催化剂的光催化性能。氮掺杂量较大的 N-TiO₂ 样品, 由于带隙变窄, 对可见光的吸收增强, 有利于可见光催化反应的进行。

N-TiO₂ 样品的紫外光催化活性见图 8。所有样品在紫外光下都表现出良好的光催化活性。苯酚在 30 min 内被迅速转化 98%, TOC 降解率为

62%。在紫外光照射下, 横纵比最高的 NT-1 样品的苯酚降解率不是最优。可能原因是, 在紫外光照射下, 样品的可见光吸收的优势得不到发挥。并且, TiO₂ 晶格中过多的掺杂的氮原子取代了氧原子, 改变了 TiO₂ 固有的晶体结构。氮原子也可以作为电子-空穴的复合位, 对紫外光催化活性的提高带来负面影响。

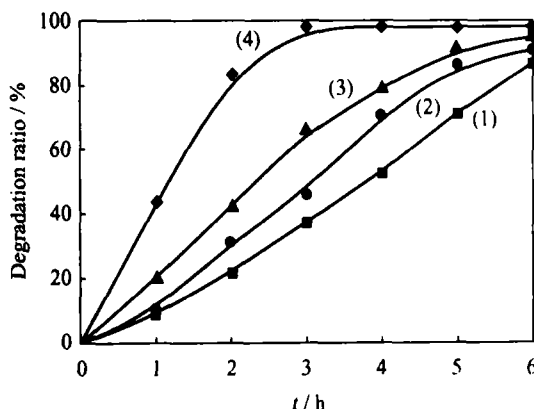


图 7 N-TiO₂ 样品的可见光降解苯酚光催化活性

Fig. 7 The photocatalytic activity of N-TiO₂ samples for phenol degradation under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm)

(1) NT-4; (2) NT-3; (3) NT-2; (4) NT-1

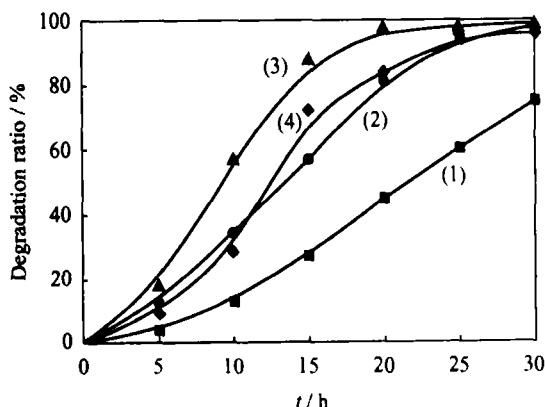


图 8 N-TiO₂ 样品的紫外光降解苯酚光催化活性

Fig. 8 The photocatalytic activity of N-TiO₂ samples for phenol degradation under ultraviolet light irradiation ($\lambda > 360$ nm)

(1) NT-4; (2) NT-3; (3) NT-2; (4) NT-1

3 结论

(1) 乙二胺溶剂热合成大大简化了反应过程, 降低了反应温度, 有利于单分散纳米材料的合成。乙二胺作为双齿配体可以和 Ti 离子配位, 有利于 TiO₂ 在某一结晶面上的聚集和生长, 抑制了在其

它方向上的生长,形成纳米棒。

(2) 随着溶剂热体系碱性的增加,氮掺杂 TiO₂ 产物的各向异性增大,晶体的形貌由纳米颗粒逐渐变为长径比大的纳米棒。碱性条件有利于 TiO₂ 纳米棒的生长。随着溶剂热体系反应时间的延长,所得纳米棒的结晶度越高,横纵比越大。反应时间的延长有利于 TiO₂ 纳米棒的生长。

(3) 在乙二胺溶剂热体系中,后处理的方法无法实现 P-25 TiO₂ 形貌转变。但是,乙二胺溶剂热处理后 P-25 TiO₂ 的紫外-可见吸收光谱吸收边带明显红移,说明在乙二胺的碱性环境中, TiO₂ 晶体结构被部分破坏,为氮原子的掺杂提供了条件。

(4) N-TiO₂ 纳米棒的可见光光催化活性随着氮元素的掺杂量增多而增大。其中,反应 6 h 后,氮含量为 1.7% 的 N-TiO₂ 催化剂的苯酚降解率高达 97.9%,其 TOC 降解率为 95%。棒状结构有高的面体积比,可以提高表面活性,而且,纳米棒中具有较多的非离域态载流子,由于可以在晶体的长度方向自由移动而有可能降低电子-空穴的复合率,提高催化剂的光催化性能。

参 考 文 献

- [1] WEI Q, HIROTA K, TAJIMA K, et al. Design and synthesis of TiO₂ nanorod assemblies and their application for photovoltaic devices[J]. *Chem Mater*, 2006, 18(21): 5080-5087.
- [2] NIAN J N, TENG H. Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ nanorods with nanotubes as the precursor[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(9): 4193-4198.
- [3] COZZOLI P D, KORNOWSKI A, WELLER H. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(47): 14539-14548.
- [4] LI J, CHEN Z, WANG R J. Low temperature route towards new materials: Solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine[J]. *Coordination Chem Rev*, 1999, 190-192: 707-735.
- [5] WANG Zu-yuan, ZHANG Fu-xiang, YANG Ya-li, et al. One-pot synthesis of visible-light-responsive TiO₂ in the presence of various amines[J]. *Chin J Catal*, 2006, 27(12): 1091-1095.
- [6] 马淑芳, 梁建, 孙彩云, 等. TiO₂ 纳米棒的制备与结构表征[J]. *电子显微镜学报*, 2003, 22(6): 540-541. (MA Shu-fang, LIANG Jian, SUN Cai-yun, et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods[J]. *J Chin Electr Microsc Soc*, 2003, 22(6): 540-541.)