

不同胺介质中一步合成具有可见光响应的 TiO₂

王祖 , 章福祥 , 杨雅莉 , 崔洁 , 孙青 , 关乃佳

(南开大学化学学院新型催化材料科学研究所, 天津 300071)

摘要 : 以 TiCl₃ 为钛源, 在 140 °C 下采用溶剂热法在不同有机胺体系中一步合成二氧化钛晶体. 采用 X 射线衍射、紫外-可见吸收光谱、元素分析、傅里叶变换红外光谱以及 X 射线光电子能谱对所得粉体进行了表征. 结果表明, 该方法制备的二氧化钛晶体吸收带边明显红移至可见光区, 其中, 在乙二胺体系中制备的二氧化钛晶体对可见光的吸收明显优于三乙胺和二乙胺体系. 在乙二胺体系中制备的二氧化钛对可见光响应的原因为部分氮原子取代氧原子进入了二氧化钛晶体结构中. 苯酚的光催化降解实验表明, 该掺氮型二氧化钛在可见光照射下具有较好的光催化活性.

关键词 : 二氧化钛; 可见光; 胺; 氮掺杂; 苯酚; 降解

中图分类号 : O643/X7 **文献标识码 :** A

One-Pot Synthesis of Visible-Light Responsive TiO₂ in the Presence of Different Amines

WANG Zuyuan, ZHANG Fuxiang, YANG Yali, CUI Jie, SUN Qing, GUAN Naijia*

(Institute of New Catalytic Material Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract : Visible-light responsive TiO₂ catalysts were prepared by a one-pot method at low temperature in different amine systems using TiCl₃ as the precursor. The as-synthesized powders were characterized by X-ray diffraction, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that the absorption regions of the as-synthesized powders red shifted to the visible region, and the ethylenediamine system was obviously prior to the triethylamine and diethylamine systems. The nitrogen atom was located at the oxygen site of TiO₂ lattice to form O-Ti-N structure in the ethylenediamine synthetic system. Phenol degradation was used as a probe reaction to evaluate the photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ and 97.88% phenol was degraded after 6 h under visible light irradiation.

Key words : titanium dioxide; visible light; amine; nitrogen doping; phenol; degradation

二氧化钛是一种重要的半导体光催化剂,因其具有无毒、廉价和高活性的优点,在环境污染的治理方面具有重大应用价值.但是,二氧化钛的能带间隙为 3.0~3.2 eV,对光的吸收仅限于紫外光区,而太阳光中紫外光的含量仅为 3%~4%^[1],从而大大制约了二氧化钛的实际应用.因此,拓展二氧化钛的光响应范围,利用丰富的太阳能资源取代昂贵人工的紫外光源,成为近年来的研究热点^[2,3].

通过染料敏化可实现二氧化钛对可见光的吸收,但该方法存在敏化剂与反应物的竞争吸附以及敏化剂自身不稳定,易发生光腐蚀等缺陷^[4].金属离子掺杂能够显著降低 TiO₂ 带隙能级,但由于金属/金属氧化物的特性,这些掺杂元素无论是作为填隙原子还是置换晶格原子,实际上都是在 TiO₂ 晶体中设置了良好的电子-空穴复合点位,载流子在分离、捕获、迁移和扩散到表面的过程中,大部分都被这些

点位所复合. 因此, 虽然金属离子取代可以使 TiO_2 具有可见光活性, 但同时却显著降低了 TiO_2 在紫外光区的活性^[5,6].

2001 年, Asahi 等^[7]用氮替换 TiO_2 中少量 (0.75%) 的晶格氧, 通过带隙的匹配构建可见光响应的光催化剂, 并在理论上计算了氮掺杂 TiO_2 的能带结构, 认为氮掺杂形成了氮的 $2p$ 态和氧的 $2p$ 态的混合态, 使 TiO_2 的带隙变窄, 对可见光的响应增强. 目前, 氮掺杂 TiO_2 的制备方法有溅射法^[8]、水解法^[9]和化学气相沉积法^[10]等. 这些方法所用设备昂贵, 方法复杂, 大多需要高温灼烧过程, 成本较高, 并容易导致二氧化钛晶粒团聚, 比表面积下降, 从而使其光催化活性降低.

本文采用溶剂热法在不同的有机胺体系中一步合成具有可见光响应的 TiO_2 纳米晶, 利用 X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)、元素分析、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对产物进行了表征, 并以苯酚降解为探针反应, 考察了催化剂在可见光下的光催化活性.

1 实验部分

1.1 光催化剂的制备

利用溶剂热法制备 TiO_2 光催化剂. 分别将 2, 4 和 6 ml 液态 TiCl_3 (15%) 与 8 ml 二乙胺、三乙胺或乙二胺充分混合, 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°C 保温 4 d 后取出, 水冷至室温. 过滤, 产物

用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 在室温下干燥 1 d, 然后放入真空干燥箱于 80°C 保温 12 h.

1.2 光催化剂的表征

催化剂的 XRD 谱在 Rigaku D/Max 2500 V 型 X 射线衍射仪上测定, 石墨单色器, Cu K_α 射线源. UV-Vis 光谱在 JASCO V-570 型紫外-可见分光光度计上测定. 样品的 FT-IR 光谱采用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪测定. 样品中的氮含量采用 Elementar Vario EL 型元素分析仪分析. XPS 测试在 PHI 5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 各元素的结合能以 C 1s (284.6 eV) 为内标加以校正.

1.3 光催化性能评价

以光催化降解苯酚溶液为探针反应, 在三相流化床光催化反应器 (天津鹏翔科技有限公司) 上评价氮掺杂 TiO_2 的光催化活性. 光源为 GGC-100 型高压汞灯 (上海亚明灯具厂), 100 W, 波长大于 420 nm. 将苯酚溶于去离子水中制得 40 mg/L 的苯酚溶液, 避光保存. 取 220 ml 上述苯酚溶液与 0.22 g 催化剂置于石英光催化反应器中, 用循环冷却水保持反应器的温度恒定在 25°C , 打开液泵和气泵开关, 溶液以 15 L/h 的流量强制循环, 空气通过气体分布器鼓入反应器. 苯酚浓度用 Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计在波长 269 nm 处测定.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是不同胺体系中制备的二氧化钛样品的

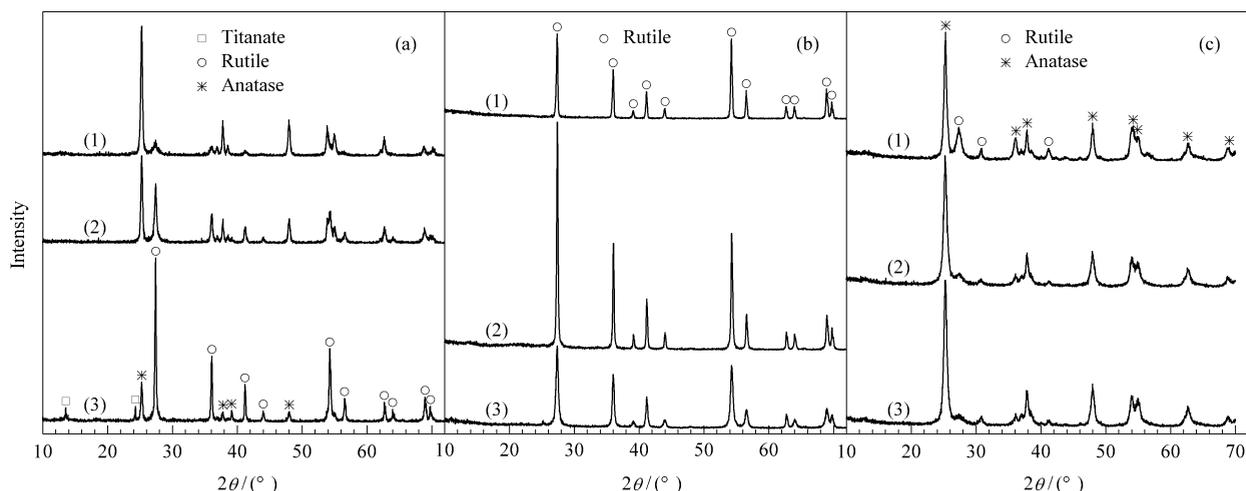


图 1 不同胺体系中制备的 TiO_2 样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of TiO_2 prepared in different amine systems

(a) Diethylamine, (b) Triethylamine, (c) Ethylenediamine; TiCl_3 dosage (ml): (1) 2, (2) 4, (3) 6
(Other conditions: amine 8 ml, 140°C , 4 d.)

XRD 谱。在二乙胺体系中,二氧化钛结晶度较高,在较低的 TiCl₃ 浓度下,主要生成锐钛矿相二氧化钛,并含有少量金红石相,随着钛源浓度的增加,金红石相的比例显著增加,在较高的钛源浓度下,样品以金红石相二氧化钛为主,并含有少量的锐钛矿相二氧化钛和钛酸。由此可知,改变钛源浓度,可以有效实现二氧化钛混晶的相调变。

在三乙胺体系中,由不同 TiCl₃ 浓度制备的样品均为高度结晶的金红石相二氧化钛。而在乙二胺体系中,产物主要是锐钛矿相二氧化钛,并含有少量金红石相,随着钛源浓度的增加,金红石相的比例略有增加,但即使在较高的钛源浓度下,样品仍以锐钛矿相二氧化钛为主,同时含有少量的金红石相。

综上所述,140 ℃ 下在胺体系中制备的所有样品都是高度结晶的二氧化钛,在二乙胺和乙二胺体系中可以通过改变原料的比例来调变混晶中锐钛矿

相和金红石相的比例,而在三乙胺体系中只生成纯金红石相二氧化钛,所有样品中均没有 TiN 的特征吸收峰。

2.2 UV-Vis 光谱分析

在不同胺体系中制备的 TiO₂ 的 UV-Vis 光谱如图 2 所示,以 P-25(27% 金红石相,73% 锐钛矿相)为对比样品。P-25 在波长 400 nm 以上没有吸收峰,而不同胺体系中制备的二氧化钛粉体与 P-25 相比,吸收带边都发生了不同程度的红移,随着钛源浓度的降低,吸收带边进一步红移。体相锐钛矿相二氧化钛的带隙为 3.2 eV,金红石相二氧化钛的带隙为 3.0 eV,所以认为金红石相的出现会引起其吸收带边向长波方向移动。另一方面,氮原子取代氧原子进入二氧化钛晶格时,由于氮的电负性低于氧,所以氮的 2p 态与氧的 2p 态杂化也可导致掺氮的二氧化钛的带隙能减小^[7]。

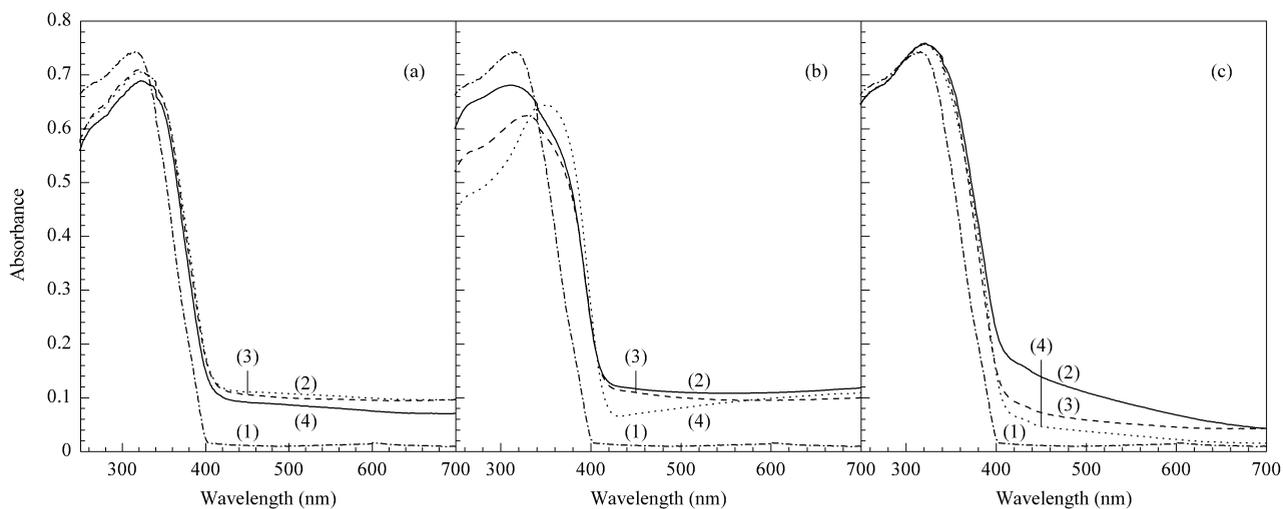


图 2 不同胺体系中制备的 TiO₂ 样品的 UV-Vis 光谱

Fig 2 UV-Vis spectra of TiO₂ prepared in diethylamine (a), triethylamine (b), and ethylenediamine (c) systems
(1) P-25; TiCl₃ dosage (ml):(2) 2, (3) 4, (4) 6

在三乙胺体系中制备的二氧化钛均为金红石相,经计算,其带隙为 2.93~2.95 eV,可以推断红移主要是由金红石相的带隙能引起的,也可能有微量氮原子取代氧原子进入二氧化钛晶格。在二乙胺体系中,随着钛源浓度的减小,所制备的二氧化钛金红石相的相对含量大大减少,但是其带隙从 2.95 减小到 2.92 eV,吸收带边仍然向长波方向移动,说明有微量的氮原子取代氧原子进入了二氧化钛晶格。

在乙二胺体系中,产物主要以锐钛矿相二氧化钛为主,并含有少量金红石相。随着钛源浓度的减小,样品吸收带边明显红移,在 400~650 nm 的可

见光区域出现了新的吸收峰。据此推测,有大量的氮原子进入二氧化钛晶格中取代了氧原子。该结果优于 Kosowska 等^[11]在氮气气氛下高温灼烧获得的氮掺杂二氧化钛样品的最大红移(470 nm)。

2.3 氮元素分析

XPS 分析是有效确定氮是否取代氧原子进入氧化钛晶格的一种表征手段。图 3 为在乙二胺体系中加入 2 ml TiCl₃ 制备的二氧化钛样品的 XPS 谱。图中 400 eV 处的峰通常归属为表面吸附的氮^[12], 396 eV 处的峰为 β-N, 与 TiN 中 N 1s 结合能相同^[2,13]。由 FT-IR 分析(见图 4)可知,与 P-25 样品

相比,在 $4000 \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围内,在乙二胺体系中制备的样品中没有 N-H 键等新的特征吸收峰出现,而由 XRD 分析结果(图 1(c))可知,样品中不存在 TiN。所以可以推测,在本合成体系中,氮取代氧进入了二氧化钛晶格,形成了 O-Ti-N 结构。

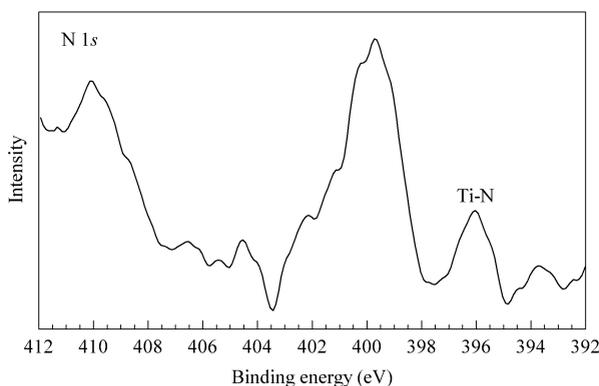


图 3 在乙二胺体系中加入 2 ml TiCl_3 制备的 TiO_2 样品的 XPS 谱

Fig 3 XPS spectrum of TiO_2 prepared in the ethylenediamine system with 2 ml TiCl_3

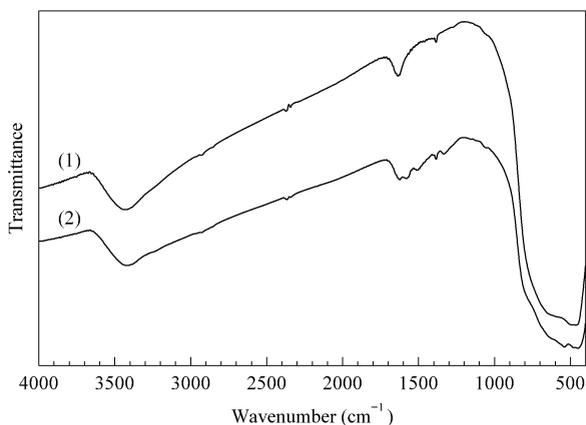


图 4 在乙二胺体系中加入 2 ml TiCl_3 制备的 TiO_2 样品的 FT-IR 光谱

Fig 4 FT-IR spectra of P-25 (1) and TiO_2 prepared in the ethylenediamine system with 2 ml TiCl_3 (2)

对不同胺体系中制备的样品进行 C、H 和 N 元素分析以确定其体相的氮含量,结果如表 1 所示。与 UV-Vis 光谱基本相对应,氮含量较高的样品吸收带边红移较大,带隙能较小。

TiCl_3 水解会导致体系的酸性增强,而酸性条件有利于金红石相二氧化钛的生成^[14]。在胺体系中,随着钛源浓度的增大,所制备的催化剂中氮含量减小,说明体系的酸性降低了氮取代二氧化钛中氧的量。在乙二胺体系中,产物的氮含量较高,这可能与

乙二胺具有很强的螯合作用有关。我们推测,在制备过程中,乙二胺首先与 Ti^{3+} 离子形成稳定的二齿配合物,进入无机骨架中,然后随着温度的升高,从骨架中脱离。另外, Ti^{3+} 的氧化消耗了高压反应釜中的氧气,造成体系中氧分压降低,为乙二胺中的氮原子取代氧原子提供了机会。在有机胺体系中,氮原子取代二氧化钛晶格中的氧原子的机理还有待于进一步探讨。

表 1 不同胺体系中制备的二氧化钛样品的氮含量及其对苯酚的光催化降解性能

Table 1 N content in TiO_2 prepared in different amine systems and its catalytic performance for phenol photodegradation under visible light irradiation

Amine system	TiCl_3 dosage (ml)	N content (%)	Crystal phase	Phenol degradation ratio (%)
Diethylamine	2	0.29	anatase + rutile	51.59
	4	0.25	anatase + rutile	51.27
	6	0.24	anatase + rutile + titanate	42.35
Triethylamine	2	0.44	rutile	44.28
	4	0.38	rutile	35.76
	6	0.34	rutile	33.91
Ethylenediamine	2	1.70	anatase + rutile	97.88
	4	1.09	anatase + rutile	90.67
	6	0.23	anatase + rutile	84.89

Reaction conditions: catalyst 0.22 g, phenol 40 mg/L, flow rate 15 L/h, 25 °C, 6 h.

2.4 光催化活性

不同胺体系中制备的二氧化钛样品对苯酚的光催化降解性能也列于表 1。由于本文所采用的制备方法无高温灼烧过程,所以避免了样品的高温团聚,其可见光光催化活性优于文献[11]。在乙二胺体系中制备的二氧化钛混晶具有较高的可见光催化活性,6 h 后苯酚的降解率达 97.88%。在同一有机胺体系中,N 含量较高的样品由于吸收带边红移,对可见光的吸收较好,所以其催化活性高于 N 含量较低的样品。据文献报道,锐钛矿相二氧化钛的光催化活性普遍高于金红石相二氧化钛,而在一些反应中,二氧化钛混晶的光催化活性高于单一锐钛矿相二氧化钛^[15],所以对于同一有机胺体系,金红石相含量相对较高的样品,其光催化活性较低。

对于不同有机胺体系,催化剂的活性并不完全与氮含量相关。这是由于影响光催化活性的因素很多,不同胺体系中合成样品的晶相组成、晶粒尺寸以及氮元素掺杂导致晶格畸变的程度等差别较大,有待进一步研究。

3 结论

在二乙胺和乙二胺介质中,改变钛源浓度可以有效实现二氧化钛混晶的相调变.与 P-25 相比,在胺介质中合成的二氧化钛吸收带边都发生了不同程度的红移,其中,在乙二胺介质中制备的二氧化钛在 400~650 nm 的可见光区域出现了新的吸收峰,并在可见光液相降解苯酚中表现出较好的光催化活性,可见乙二胺合成体系明显优于二乙胺和三乙胺体系.

参 考 文 献

- 1 Gole J L, Stout J D, Burda C, Lou Y, Chen X. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(4):1230
- 2 Sato S, Nakamura R, Abe S. *Appl Catal A*, 2005, **284**(1/2):131
- 3 Sano T, Negishi N, Koike K, Takeuchi K, Matsuzawa S. *J Mater Chem*, 2004, **14**(3):380
- 4 Chatterjee D, Mahata A. *Appl Catal B*, 2001, **33**(2):119
- 5 Ghosh A K, Maruska H P. *J Electrochem Soc*, 1977, **124**(10):1516
- 6 Choi W, Termin A, Hoffman M R. *J Phys Chem*, 1994, **98**(51):13669
- 7 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**(5528):269
- 8 Lindgren T, Mwabora J M, Avendamo E, Jonsson J, Hoel A, Granqvist C-G, Lindquist S-E. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(24):5709
- 9 Sakthivel S, Kisch H. *ChemPhysChem*, 2003, **4**(5):487
- 10 Justicia I, Ordejon P, Canto G, Mozos J L, Fraxedas J, Battiston G A, Gerbasi R, Figueras A. *Adv Mater*, 2002, **14**(19):1399
- 11 Kosowska B, Mozia S, Morawski A W, Grzmil B, Janus M, Kalucki K. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, **88**(3):269
- 12 Chen X B, Burda C. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(40):15446
- 13 Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, Gopinath C S. *Chem Mater*, 2005, **17**(25):6349
- 14 Zhu H Y, Lan Y, Gao X P, Ringer S P, Zheng Z F, Song D Y, Zhao J C. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(18):6730
- 15 Zhang Q H, Gao L, Guo J K. *Appl Catal B*, 2000, **26**(3):207

(Ed ChRH)