

Zr 和 N 共掺杂 TiO₂ 的制备、表征及其光催化性能

丁坚强¹, 许金生^{1,2}, 袁亚莉^{1,3}, 邓 健³, 李 乐¹, 郭建波¹

(1. 南华大学 公共卫生学院, 衡阳 421001;
2. 衡阳师范学院 化学与材料科学系, 衡阳 421008;
3. 南华大学 化学化工学院, 衡阳 421001)

摘要: 利用水解沉淀法制备 TiO₂、N-TiO₂、Zr-TiO₂ 以及 Zr 和 N 共掺杂的纳米 TiO₂, 用 TEM、XRD、XPS 和 UV-Vis-DRs 等方法对光催化剂的结构、元素组成和对可见光的响应等性能进行表征, 并以甲基橙为目标降解物, 测试其光催化降解效果。结果表明, Zr 掺杂能够降低 TiO₂ 光催化剂的粒径; Zr 和 N 共掺杂可以起到协同作用, 提高样品的光催化活性, 同时增强样品在可见光区的响应。Zr 和 N 共掺杂 TiO₂ 在高压汞灯光照下比 TiO₂ 具有更好的光催化效果, 2%Zr 和 N 共掺杂 TiO₂ 光照 3 h 后对甲基橙的降解率比纯 TiO₂ 提高 32%。

关键词: 纳米 TiO₂; 掺杂; 光催化; 水解沉淀法; 甲基橙

中图分类号: O 643 文献标识码: A

Preparation, characterization and photocatalysis of TiO₂ co-doped with zirconium and nitrogen

DING Jian-qiang¹, XU Jin-sheng^{1,2}, YUAN Ya-li^{1,3}, DENG Jian³, LI Le¹, GUO Jian-bo¹

(1. School of Public Health, University of South China, Hengyang 421001, China;
2. Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: TiO₂, N-TiO₂, Zr-TiO₂ and Zr-N codoped TiO₂ were prepared by hydrolyzation- precipitation method. Crystal structure, elemental composition and visible lights response of prepared samples were characterized by XRD, TEM, XPS, and UV-Vis-DRs, and its photocatalysis properties were studied by photocatalytical degradation of methyl orange. The results indicate that Zr doping could decrease the particle size of nanoparticles, and Zr-N co-doping has a synergistic effect that could improve the photocatalysis efficiency and the visible absorption capacity of samples. Zr-N co-doped TiO₂ has higher photo-catalysis activity than TiO₂ under a 250 W high pressure mercury lamp and the degradation efficiency of methyl orange for 2% Zr-N co-doped TiO₂ has a 32% rise than pure TiO₂ after 3 h illumination.

Key words: nano TiO₂; doping; photocatalysis; hydrolyzation-precipitation method; methyl orange

TiO₂作为一种廉价、稳定、无毒、催化性能良好的光催化剂, 近年来成为光催化技术研究的热点。但由于 TiO₂带隙较宽($E_g=3.0\sim3.2$ eV), 只能被 400 nm 以下紫外光激发, 不能充分利用太阳能, 且光催化反应效率不高, 限制了其现实应用。为了扩展 TiO₂ 对可见

光的响应, 提高利用太阳光的效率, 人们将研究重点集中在对其改性方面。前期研究多集中在金属离子掺杂^[1], 但是引入金属离子容易形成载流子复合中心, 降低光催化效率, 而且催化剂稳定性不高^[1-2]。

自 ASAHI 等^[3]发现氮掺杂能减小 TiO₂ 禁带宽度,

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06jj4011)

收稿日期: 2008-03-04; 修订日期: 2008-09-09

通讯作者: 袁亚莉, 教授; 电话: 0734-8282303; E-mail: yuanyali6439@126.com

提高其在可见光区的光学活性以来, 非金属掺杂(如氮^[4]、硫^[5]、碳^[6]等)迅速成为研究的热点。最新的研究结果表明, N与Fe、La和Ta等共掺杂可产生协同作用, 进一步提高光响应范围和光催化活性^[7-9]。有研究表明, Zr掺杂TiO₂能显著提高光催化剂的催化能力^[10]。而关于Zr和N共掺杂TiO₂光催化剂的研究尚未见报道。

本文作者用水解沉淀法制备了Zr和N共掺杂TiO₂, 并研究掺杂Zr和N对催化剂的影响以及Zr和N共掺杂的协同作用, 用TEM、XRD、XPS和UV-Vis等方法对光催化剂结构性能进行表征, 以甲基橙为目标降解物, 测试其光催化降解效果。

1 实验

1.1 光催化剂的制备

1) 取100 mL超纯水置于250 mL烧杯中, 用HNO₃调至pH=3, 配成A液。取10 mL钛酸丁酯在剧烈搅拌下加到30 mL无水乙醇中, 配成B液。在磁力搅拌下将B液缓慢加入A液中, 继续搅拌30 min, 置于80 ℃水浴过夜, 100 ℃干燥48 h, 研磨, 置450 ℃马弗炉烘焙3 h, 制得纯TiO₂。

2) 在A液中加入一定量的Zr(NO₃)₄·5H₂O, 其他步骤同上, 制得白色的Zr掺杂的TiO₂。

3) 按步骤1), 在将B液滴向A液的同时缓慢加入2 mL 28%的氨水, 制得黄色的N-TiO₂。

4) 在A液中加入一定量的Zr(NO₃)₄·5H₂O, 并在B液滴入A液的同时缓慢加入2 mL 28%氨水, 按步骤1), 制得黄色的Zr-N-TiO₂。

1.2 测试和表征

用德国Bruker D8-advance粉晶X射线衍射仪(XRD)分析粉体晶型结构, 并根据Scherre公式计算晶粒平均粒径; 用JEM-1230(HC)型透射电子显微镜(TEM)观察粒子形貌与大小; 用Kratos Axis Ultra DLD multi-technique X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)观察样品表面元素的组成和含量; 用U-3010型紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)观察样品在紫外可见光区的响应。

1.3 光催化实验

取100 mL甲基橙溶液(20 mg/L)放入光反应器, 加入100 mg光催化剂, 超声震荡10 min使催化剂充分分散, 避光搅拌30 min, 使达到吸附洗脱平衡。反应时

用高压汞灯(250 W, 波长≥365 nm)为光源, 距液面10 cm, 底部用磁力搅拌器不断搅拌, 并不断通入空气(80 mL/min), 每30 min取样5 mL, 离心5 min(4000 r/min), 用UV-8500型紫外可见分光光度计在465 nm处检测吸光度, 观测催化剂在高压汞灯照射下对甲基橙光降解的催化效果。同时做有光照无催化剂和有催化剂无光照的空白对照实验。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和表面形态分析

图1所示为TiO₂、N-TiO₂、2%(Zr⁴⁺/Ti⁴⁺原子比率)Zr-TiO₂以及2%的Zr和N共掺杂TiO₂的XRD谱。由图可知, 样品锐钛矿的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)和(204)晶面的特征峰很清晰(相对应的2θ分别为25.4°、37.8°、48.1°、54.0°、55.1°和62.8°)。样品经450 ℃煅烧3 h后, 晶型均没有变化, 没有金红石相出现。其中Zr掺杂的TiO₂未检出ZrO₂相, 说明掺杂的Zr全部进入了TiO₂的晶格之中。Zr和N共掺杂的TiO₂检测出(2θ=30.4°)^[10], 这可能是由于氨水的加入促进了钛醇的水解, 从而导致部分Zr游离于TiO₂晶相之外, 沉积于TiO₂表面。图谱中N-TiO₂和Zr和N共掺杂TiO₂的(101)晶面的峰分别比TiO₂和Zr-TiO₂的更加尖锐, 表明氮取代TiO₂晶格中的氧引起了晶格错嵌。以(101)峰通过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)估算晶体粒度, 得出TiO₂、N-TiO₂、Zr-TiO₂以及Zr和N共掺杂TiO₂的平均晶粒粒径分别为16.5、33.6、10.3和26.6 nm。可知Zr的掺入使TiO₂的粒径变小, 这是由于Zr⁴⁺的半径(约80

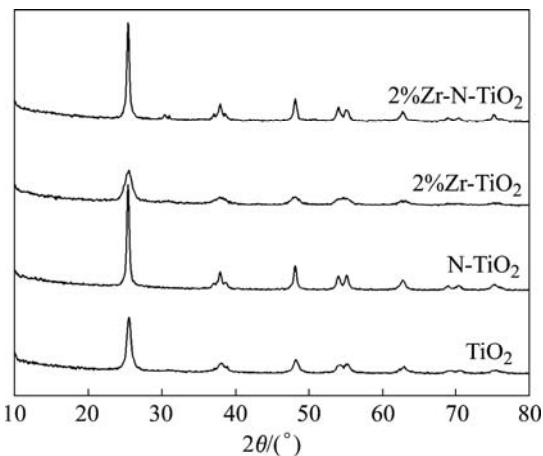


图1 TiO₂、N-TiO₂、Zr-TiO₂和Zr-N-TiO₂样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of TiO₂, N-TiO₂, 2%Zr-TiO₂ and 2%Zr-N-TiO₂

pm)较 Ti^{4+} 的半径(约68 pm)大, Zr^{4+} 进入 TiO_2 晶胞中, 取代 Ti^{4+} 的位置, 引起 TiO_2 晶格错嵌, 抑制晶粒的生长。N的掺入使 TiO_2 的粒径变大, 这是由于氨水的加入促进钛醇的水解, 加速 TiO_2 的结晶速度, 从而引起晶粒变大。

图2所示为 TiO_2 、N-TiO₂、2%Zr-TiO₂以及2%Zr和N共掺杂TiO₂的TEM像。由图可知它们基本上是球形或类球形的, 分布较均匀, 颗粒的平均粒径分别为19.8、39.2、10.3和20.7 nm。

2.2 XPS分析与讨论

图3所示分别为2%Zr和N共掺杂TiO₂经450 °C煅烧后的表面N 1s、Zr 3d、Ti 2p和O 1s的XPS谱。图3(a)所示为N 1s谱, 图中显示N 1s 在399.4 eV 处有结合能峰。ASAHI^[3]和SAHA^[11]等将396 eV的峰归为Ti—N键的峰, 称之为 β -N; 将400 eV和402 eV的峰归为N的化学吸附, 称为 γ -N。然而最近据文献[12–14]报道N掺杂取代晶格氧形成Ti—N键可以以不同相存在, 其在400 eV也有可能出现峰。本研究以为结合能399.4 eV处的

N 1s峰是N取代 TiO_2 晶格中的O原子形成Ti—N键, 由于N和O的电负性不同, 使Ti周围的电子云密度发生变化, 而导致电子结合能发生变化。通过谱图可以估算出N掺杂摩尔分数为0.89%。图3(b)所示为Zr 3d的XPS谱, 通过Gaussian多峰拟合处理, 结果发现, Zr 3d 谱中较强处的峰位于183.5 eV和181.0 eV, 其中183.5 eV处为 ZrO_2 的特征峰, 181.0 eV的能谱峰可能是因为出现 Zr^{3+} 或者为 Zr^{4+} 周围出现氧空缺^[15]。图3(c)所示为Ti 2p能谱, Ti 2p1/2和Ti 2p3/2分别位于464.1 eV和458.5 eV, 这与XPS手册上的数据基本一致。图3(d)所示为O 1s的能谱, 它在529.7 eV和531.4 eV存在2个结合能峰, 二者分别归属于 Ti_2O_4 和 Ti_2O_3 中的氧^[16], 且大部分的氧存在于 TiO_2 中, 仅有少量的氧以 Ti_2O_3 的形式存在, Ti_2O_3 的出现证明了氧空穴的存在。

2.3 紫外可见漫反射分析与讨论

图4所示为 TiO_2 、N-TiO₂、2%Zr-TiO₂以及2%Zr和N共掺杂TiO₂的紫外可见漫反射谱。由图可以看出样品在紫外区都有强烈的吸收。 TiO_2 吸收曲线在380 nm

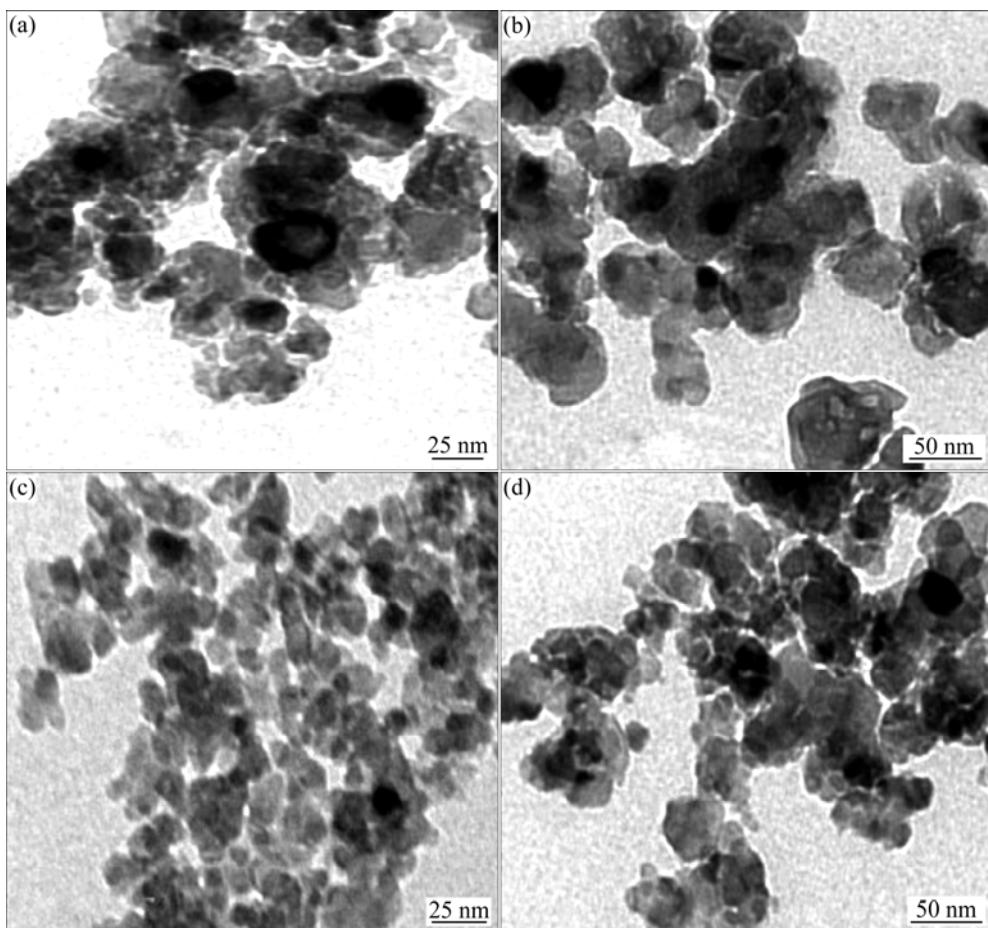


图2 煅烧温度450 °C下样品的TEM像

Fig.2 TEM images of samples calcined at 450 °C: (a) TiO_2 ; (b) N-TiO₂; (c) 2%Zr-TiO₂; (d) 2%Zr-N-TiO₂

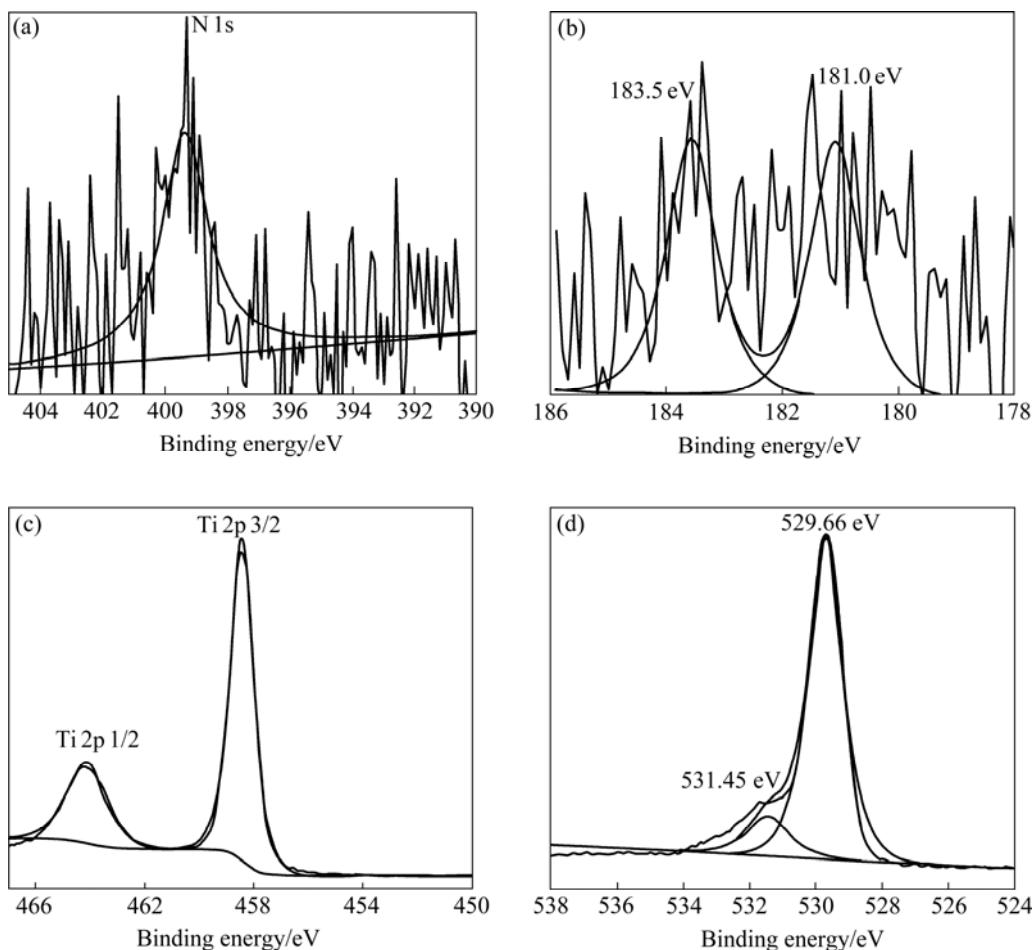


图3 450 °C 烧烧的2%Zr-N-TiO₂的表面各元素的XPS谱

Fig.3 XPS spectra of surface elements of 2%Zr-N-TiO₂ calcined at 450 °C: (a) N 1s; (b) Zr 3d; (c) Ti 2p; (d) O 1s

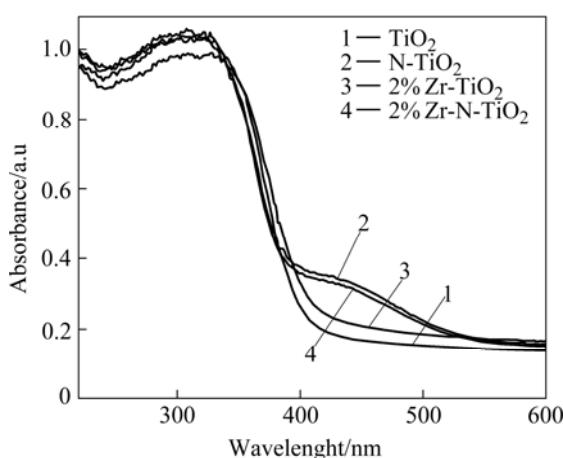


图4 TiO₂、N-TiO₂、2%Zr-TiO₂和2%Zr-N-TiO₂样品的紫外可见漫反射谱

Fig.4 UV-Vis-DRs spectra of TiO₂, N-TiO₂, 2%Zr-TiO₂ and 2%Zr-N-TiO₂

处开始下降, 而掺杂2%Zr的TiO₂相对纯TiO₂有一定的

红移, 这与LUKÁČ等^[15]的研究相符。他们认为Zr的掺入产生了更多的氧空穴。由图可知N-TiO₂、2%Zr和N共掺杂TiO₂可以明显增强TiO₂对可见光的吸收。ASAHI等^[3]认为N掺杂时N元素2p轨道的电子态会与O元素2p轨道的电子态混合, 使TiO₂带隙变窄, 光响应范围扩宽至可见光区。IHARA等^[17]认为N掺杂会在TiO₂表面形成较稳定的氧空位, 增强TiO₂在可见光区的光响应。本研究XPS测试结果显示掺杂后的TiO₂对可见光的响应增强是由于氧空位的产生。

2.4 光催化活性测定

甲基橙溶液在有光照无催化剂条件下3 h的降解率为5.1%, 而在有催化剂(纯TiO₂)无光照条件下3 h(从达到吸附洗脱平衡后计时)的降解率为3.3%。这表明甲基橙的自身光分解很不明显, 同时TiO₂在黑暗条件下无催化降解作用。图5所示为TiO₂、N-TiO₂、2%Zr-TiO₂以及2%Zr和N共掺杂TiO₂在250 W的高压汞灯光照下对甲基橙溶液的光催化降解实验结果。由图可知Zr、

N掺杂均可提高样品的光催化效率，而共掺杂则显示出更高的催化活性，表现出较好的协同作用，3 h后甲基橙的降解率可比纯TiO₂提高32%。Zr的掺入使光催化效率提高是由于Zr掺入使TiO₂具有更高的比表面积，有利于自由电子由中心向表面扩散^[18]；也有研究表明，Zr⁴⁺比Ti⁴⁺能更有效地捕获电子，Zr的掺入产生更多的氧空位，有利于光生载荷子的流动，使更多的空穴到达表面捕获位点^[15]；Zr掺杂引起TiO₂晶格畸变，形成捕获陷阱，提高光生载荷子分离效率^[19]。N掺杂形成的氧空位是由于高温下TiO₂吸附的NH₃分解为N₂和H₂，TiO₂在还原性气氛中煅烧产生可见光活性源氧空位^[16-17]。而Zr掺杂形成的氧空位可能是Zr⁴⁺取代Ti⁴⁺后在晶格中产生诸如空位这样的结构缺陷，使部分氧能够从晶格表面逃逸出来，捕获光生空穴^[20]。在太阳光照射下，N掺杂形成的氧空位与Zr掺杂形成的氧空位产生协同效应，共同提高TiO₂的光催化活性。

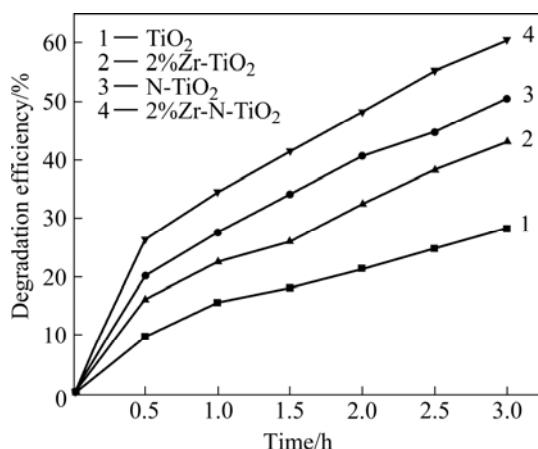


图5 不同样品在光照下对甲基橙的光催化降解

Fig.5 Photocatalytic degradation methyl orange for different samples under illumination

3 结论

1) 用水解共沉淀法在滴加Zr(NO₃)₄·5H₂O的同时滴加浓氨水，制备Zr和N共掺杂纳米TiO₂。

2) N的掺入降低TiO₂的带隙，形成氧空位，使TiO₂在可见光区的响应明显增强。Zr的掺入能够减少粒径，提高比表面积，并产生氧空位，提高光催化效果。Zr和N掺杂TiO₂产生的效应具有协同作用，共同提高TiO₂在可见光区的光催化活性。

3) 光催化降解甲基橙的实验结果表明，Zr和N共掺杂的TiO₂能够较好地提高TiO₂的光催化效果。

REFERENCES

- CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂ correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J Phys Chem, 1994, 98: 13669–13679.
- XU An-wu, GAO Yuan, HAN Qin-liu. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare earth doped TiO₂ nanoparticles[J]. J Catal, 2002, 207(2): 151–157.
- ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K, TAGA Y. Visible-light photocatalysis nitrogen doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269–271.
- 唐建军, 王岳俊, 邓爱华, 袁辉洲, 周康根. N掺杂TiO₂光催化剂的制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2007, 9(17): 1555–1560.
- TANG Jian-jun, WANG Yue-jun, DENG Ai-hua, YUAN Hui-zhou, ZHOU Kang-gen. Preparation and characterization of N-doped TiO₂ photocatalyst[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 9(17): 1555–1560.
- OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, ASAI K, MITSUI T, MATSUMURA M. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265(1): 115–121.
- SAKTHIVEL S, KISCH H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(40): 4908–4911.
- RANE K S, MHALSIKER R, YIN S, SATO T, CHO K, DUNBAR E, BISWAS P. Visible light-sensitive yellow TiO_{2-x}N_x and Fe-N co-doped Ti_{1-y}Fe_yO_{2-x}N_x anatase photocatalysts[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179: 3033–3044.
- LIU Zhong-qing, ZHOU Yan-ping, LI Zheng-hua, WANG Yi-chao, GE Chang-chun. Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co-doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel autoigniting synthesis[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 14(6): 552–557.
- OBATA K, IRIE H, HASHIMOTO K. Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO₂ thin films under visible light [J]. Chemical Physics, 2007, 339: 124–132.
- 刘国光, 张峰, 谢友海, 姚琨, 牛新书, 李红花. Zr/TiO₂纳米颗粒的制备及其光催化活性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(5): 846–850.
- LIU Guo-guang, ZHANG Feng, XIE You-hai, YAO Kun, NIU Xin-shu, LI Hong-hua. Preparation of nanoparticulate Zr/TiO₂ and its photocatalytic activity[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006, 26(5): 846–850.
- SAHA N C, TOMPKINS H C. Titanium nitride oxidation chemistry: An X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 72(7): 3072–3079.

- [12] GOLE J L, STOUT J D, BURDA C, LOU Y, CHEN X J. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}O_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. *J. Phys Chem B*, 2004, 108: 1230–1240.
- [13] NAKAMURA R, TANAKA T, NAKATO Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO₂ film electrodes[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 10617–10620.
- [14] CHEN X B, BURDA C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15446–15449.
- [15] LUKÁČ J, KLEMENTOVÁ M, BEZDIČKA P, BAKARDJIEVA S, ŠUBRT J, SZATMÁRY L, BASTL Z, JIRKOVSKÝ J. Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74: 83–91.
- [16] 费贤翔, 熊予莹. 具有可见光活性的纳米掺氮TiO₂制备和表征[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(2): 223–227.
FEI Xian-xiang, XIONG Yu-ying. Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nano-power absorbing visible light[J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2005, 11(2): 223–227.
- [17] IHARA T, MIYOSHI M, IRIYAMA Y, MATSUMOTO O, SUGIHARA S. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42: 403–409.
- [18] 毕怀庆, 袁文辉, 韦朝海. 掺锆纳米TiO₂制备表征及其对光催化活性的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 24(1): 98–101.
BI Huai-qing, YUAN Wen-hui, WEI Chao-hai. Preparation and characterization of nanosized Zr doped titania particles and influences on photocatalytic activity[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2007, 24(1): 98–101.
- [19] HIDALGO M C, COLÓN G, NAVIO J A, MACIAS M, KRIVENTSOV V V, KOCHUBEY D I, TSODIKOV M V. EXAFS study and photocatalytic properties of un-doped and iron-doped ZrO₂-TiO₂ (photo-) catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2007, 128: 245–250.
- [20] HIRANO M, NAKAHARA C, OTA K, TANAIKE O, INAGAKI M. Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 170: 39–47.

(编辑 陈爱华)