

以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理

黄 涛, 张国亮, 王 玲, 刘良军, 孙茜萍

浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310014

摘要: 以钛酸丁酯为前驱体, 以尿素为氮源, 采用改进溶胶-凝胶法制备了不同 N 含量的改性 TiO_2 光催化剂 (N-TiO_2)。以重铬酸钾为目标污染物, 以甲酸为空穴捕获剂, 评价了可见光下该催化剂的催化还原活性。结果表明, N-TiO_2 催化剂活性明显高于未改性催化剂, 当催化剂中 N/Ti 摩尔比为 10%、焙烧温度为 400°C 时, 其光催化还原活性最高。X 射线衍射、X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱和紫外可见漫反射吸收光谱等表征结果显示, 于 400°C 焙烧时尿素分解生成了可起光敏化作用的氰尿酸胺。这可能是相应 N-TiO_2 样品具有较高可见光活性的原因。

关键词: 氮改性; 尿素; 二氧化钛; 溶胶凝胶法; 氰尿酸胺; 重铬酸钾

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Nitrogen-Modified Titania with Urea as Nitrogen Source and Its Modification Mechanism

HUANG Tao, ZHANG Guoliang*, WANG Ling, LIU Liangjun, SUN Xiping

College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

Abstract: A nitrogen-modified TiO_2 (N-TiO_2) catalyst with different nitrogen content was prepared by a modified sol-gel method, using tetrabutyl titanate as the precursor and urea as the nitrogen source. The catalyst samples were used in the photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light, using formic acid as a hole scavenger to enhance the photocatalytic reduction reaction. The results demonstrated that the N-TiO_2 catalyst had higher photocatalytic activity than bare TiO_2 , and the N-TiO_2 sample with 10% (molar ratio) nitrogen calcined at 400°C held the highest photocatalytic efficiency. The N-TiO_2 samples were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and ultraviolet visible diffuse reflectance spectroscopy. The results showed that the higher photocatalytic activity of the N-TiO_2 sample calcined at 400°C was mostly attributed to the melon condensation products, which acted as visible-light sensitizers.

Key words: nitrogen-modification; urea; titania; sol-gel method; melon; potassium dichromate

TiO_2 是目前应用最广泛的光催化剂, 具有活性高、稳定性好和无毒、价廉等优点^[1]。然而, 由于 TiO_2 带隙较宽 (锐钛矿为 3.2 eV), 只能被波长较短的紫外光线 ($\lambda < 387\text{ nm}$) 激发。紫外光 (400 nm 以下) 仅占太阳光谱的 3%~5%, 而可见光 ($\lambda = 400\sim 750\text{ nm}$) 却占 45%, 其太阳能利用率很低^[2]。因此, 通过对 TiO_2 进行改性, 使其具有可见光响应一直是近年来该领域研究的热点。

2001 年, Asahi 等^[3]制备了 N 掺杂 TiO_2 (N-TiO_2) 光催化剂。研究表明, N 可以替代少量的

晶格氧, 以阴离子形式形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, 从而减小 TiO_2 的禁带宽度, 将其光激发波长扩展到可见光区, 并保持紫外区催化活性不变。自此采用非金属对 TiO_2 光催化剂进行改性成为热潮^[4-6]。然而目前对掺 N 诱导可见光响应的机理尚存在着争议, 尤其是以尿素为 N 源时, 很多人认为是氧空位在其中起着关键作用^[7]。

Cr(VI) 主要来源于电镀、制革、采矿和铬盐化工等过程排出的废水, 是一种毒性较大的致畸、致突变剂。一般认为, Cr(VI) 的毒性是 Cr(III) 的 100

收稿日期: 2010-11-23. 接收日期: 2011-01-05.

联系人: 张国亮. Tel/Fax: (0571)88320863; E-mail: guoliangz@zjut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20976163); 浙江省重大科技攻关计划 (2008C13014-2).

倍^[8]。由于光催化反应包含了一系列相关的氧化还原过程, 可以同时实现对重金属离子的还原与有机物的氧化降解, 且可有效阻止空穴电子对的复合, 过程中存在协同作用^[9]。因此, 重金属离子与有机物共存污染体系的光催化氧化还原研究具有重要意义。

本文采用改进的溶胶-凝胶法制备 N-TiO₂, 并应用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和紫外-可见光漫反射吸收光谱 (UV-Vis/DRS) 等手段对催化剂进行了表征。以重铬酸钾为目标污染物, 可见光为光源, 评价了不同改性催化剂的光催化活性, 并探讨了尿素为 N 源改性 TiO₂ 时其可见光响应提高的相关机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在 20 ml 无水乙醇 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 中加入 15 ml 钛酸丁酯 (CP, 上海美兴化工厂), 在磁力搅拌下形成透明溶液 A; 将一定量的尿素 (AR, 宁波化学试剂有限公司) 加入到 30 ml 硝酸溶液 (1 mol/L) 中, 混合形成溶液 B。将溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中, 并充分搅拌, 然后用氢氧化钠溶液 (1 mol/L) 调节 pH 至 7, 油浴控制反应温度在 80 °C 左右, 强力搅拌 3 h, 将反应液水洗, 离心取沉淀物, 烘干后在一定温度下焙烧 4 h (升温速率 5 °C/min)。所得样品记为 N-TiO₂-X, X 为煅烧温度 (°C)。

1.2 催化剂的表征

催化剂物相分析采用日本 Rigaku D/MAX 2550PC 型 XRD 仪进行测定。FT-IR 分析采用 KBr 薄片技术在美国 Thermo 公司 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪上进行测定。XPS 分析采用美国 PHI 公司 PHI 5000C ESCA 型光电子能谱仪, 选用 Al 为阳极靶。样品 UV-Vis 光谱在日本 Shimadzu UV-2550 型紫外可见分光光度计上测定。

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在自制圆柱形反应器中进行, 有效体积为 1.2 L。光源为 100 W 卤素灯, 浸入装有亚硝酸钠溶液 (2 mol/L) 的玻璃管后置于反应器中间, 亚硝酸钠溶液可有效滤掉紫外光。通过还原重铬酸钾溶液 (20 mg/L) 来测定催化剂可见光下的催化活性。催化剂用量为 1 g/L, 反应溶液为 750 ml,

体系中空穴捕获剂甲酸浓度为 4 mmol/L。打开光源前将反应体系于避光条件下搅拌吸附 30 min, 使催化剂吸附达平衡。

光催化反应过程中, 每隔一定时间取样, 离心分离后取上层清液, 采用 VIS-7220 型分光光度计 (上海精科仪器有限公司) 测定溶液中 Cr(VI) 浓度, 以二苯碳酰二肼为显色剂, 测定波长为 540 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为不同温度下焙烧的 10%N-TiO₂ 样品的 XRD 谱。由图可见, 样品在 400 或 500 °C 焙烧时仅出现纯锐钛矿相; 在 600 °C 焙烧时, 样品中除锐钛矿相外, 还出现了金红石相和几个杂质峰, 后者可能是样品中残留的硝酸盐在高温下与 O₂ 反应生成的金属氧化物。由 Scherrer 公式计算可知, 400, 500 和 600 °C 下焙烧样品的平均粒径分别为 5.6, 6.2 和 6.7 nm。这是由于随着焙烧温度的升高, 晶粒受热聚结导致粒径变大。

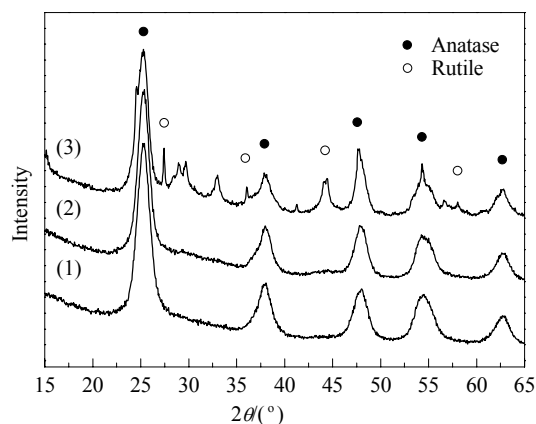


图 1 不同温度下焙烧的 10%N-TiO₂ 样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of 10%N-TiO₂ calcined at different temperatures. (1) 400 °C; (2) 500 °C; (3) 600 °C.

2.2 FT-IR 结果

图 2 为不同温度下焙烧的 10%N-TiO₂ 与 TiO₂ 光催化剂的 FT-IR 谱。由图可见, 各样品均在 1630 cm⁻¹ 处出现 TiO₂ 表面物理吸附的水分子中 H-O-H 键的伸缩振动峰。与未改性 TiO₂ 相比, 经 400 或 500 °C 焙烧后, N-TiO₂ 样品表面存在更多官能团, 均在 3341, 2428 和 1750 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 分别对应于 -NH₂, -CN 和 C=O; 且 400 °C 焙烧样品还

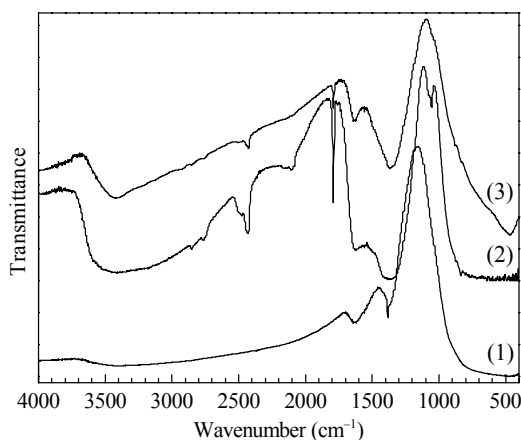


图 2 不同温度下焙烧的 TiO_2 及 10%N- TiO_2 光催化剂样品的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of TiO_2 and 10%N- TiO_2 photocatalyst samples calcined at different temperatures. (1) TiO_2 -400; (2) 10%N- TiO_2 -400; (3) 10%N- TiO_2 -500. The number after the sample means the calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$).

在 2104 和 1052 cm^{-1} 处出现两个峰, 对应于 $-\text{NCO}$ 和 N-H , 且峰形更大更宽. 这在一定程度上说明 10%N- TiO_2 -400 样品粒径相对较小, 且生成了更多的新物质. 另外, 在 1380 cm^{-1} 附近吸收峰对应于三嗪环的伸缩振动和硝酸根. 可以看出, 改性 TiO_2 样品上该吸收峰更强, 其中 10%N- TiO_2 -400 样品的吸收峰位置较未改性样品发生了偏移. 这应该是改性样品的三嗪环与硝酸根的吸收峰重叠所致. 综上可见, 当以尿素作为氮源时, 制备过程中有新物质产生, 而这些物质的存在可能对其可见光响应性造成较大影响.

2.3 XPS 结果

图 3 为 10%N- TiO_2 -400 样品的 XPS 谱及其分峰拟合结果. 可以看出, N 1s 在 396.8~402.8 eV 区间内可分为三个峰, 分别代表三类含氮官能团: 吡啶式氮 (C-N , 398.6 eV), 胺基 ($-\text{NH}_2$, 399.4 eV) 和 砒咯式氮 (C=N , 401 eV). 这是三聚氰胺与氰尿酸胺所特有有官能团组成. 值得一提的是, 谱图在 409 eV 处也出现峰, 且峰面积较大. 一般认为, 氧化的氮官能团才具有较高的 N 1s 结合能, 说明样品中可能存在部分经焙烧仍未分解的硝酸盐.

2.4 UV-Vis/DRS 结果

图 4 为不同温度下焙烧的 TiO_2 及 10%N- TiO_2 光催化剂样品的 UV-Vis 谱. 由图可见, 相对于未改

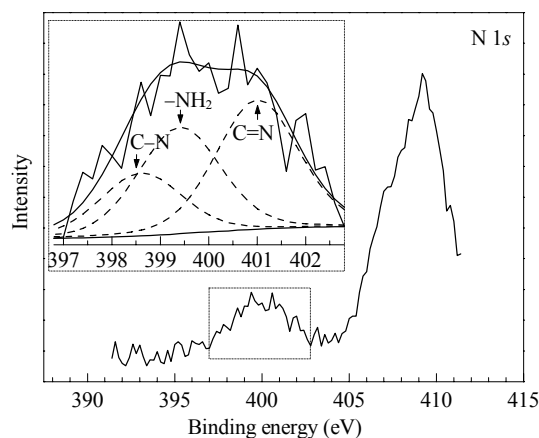


图 3 10%N- TiO_2 -400 样品的 XPS 谱

Fig. 3. XPS spectra of 10%N- TiO_2 -400 sample.

性 TiO_2 , 10%N- TiO_2 样品在 $\lambda = 400\sim 800\text{ nm}$ 范围内可见光吸收均有不同程度的提高; 其中以 10%N- TiO_2 -400 样品最为明显. 这说明 N 改性可使 TiO_2 吸收光范围发生红移. 还可以看出, 样品经 500 或 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧后, 其吸收带边基本没有提高, 显然这用晶格掺杂机理是无法解释的. 氧空位理论一般认为, 随着焙烧温度的升高, 晶格中的取代 N 会有部分逸出, 但这并不会造成可见光响应性的大幅度下降.

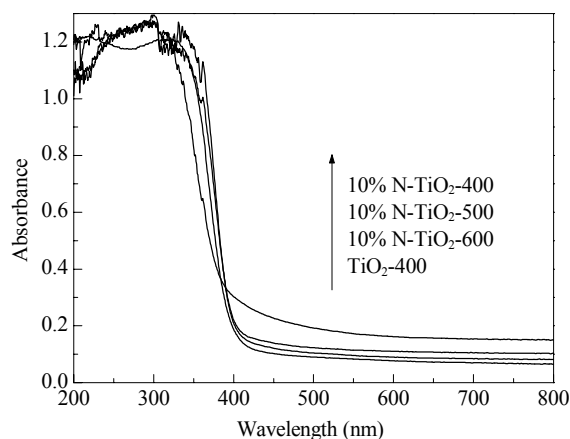


图 4 不同温度下焙烧的 TiO_2 及 10%N- TiO_2 光催化剂的 UV-Vis 谱

Fig. 4. UV-Vis spectra of TiO_2 and 10%N- TiO_2 photocatalyst samples calcined at different temperatures.

2.5 N- TiO_2 光催化剂的催化活性

实验表明, 不加催化剂时, 分别在避光和光照条件下静置 1 h, Cr(VI) 都不能被还原; 加入甲酸后,

对 Cr(VI) 具有微弱的还原性,基本可以忽略.加入催化剂后,无光照条件下溶液达吸附平衡后 Cr(VI) 浓度即不发生变化.因此,可确定 Cr(VI) 还原是由于所加催化剂在光照条件下对 Cr(VI) 发生了催化反应.

图 5 为 N 含量和焙烧温度对 N-TiO₂ 样品光催化还原效率的影响.由图 5(a) 可见,于 400 °C 焙烧所制备的未改性 TiO₂ 几乎没有可见光活性;而 N-TiO₂ 的还原效率均有明显提高.当 N 含量为 10% 时,样品的可见光催化活性最高(反应 2 h 后 Cr(VI) 的还原率达 63%).可见 N 含量存在最优值.

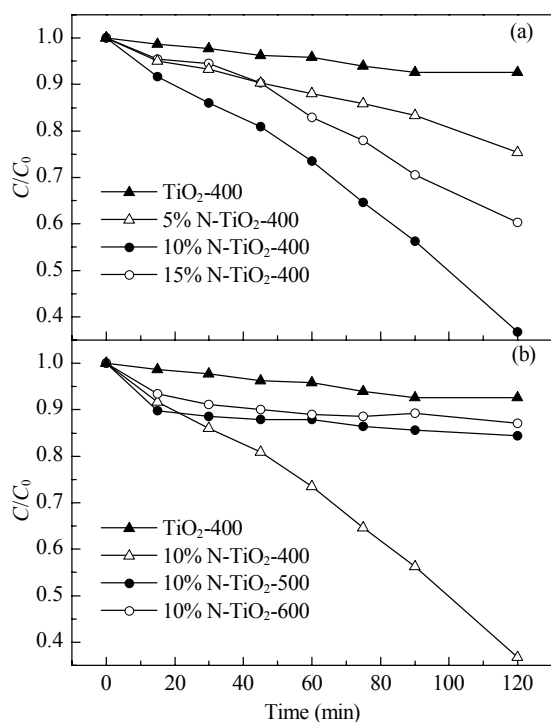


图 5 不同 N-TiO₂ 样品在可见光下对 Cr(VI) 的还原效率
Fig. 5. Photocatalytic reduction efficiency of various N-TiO₂ samples for Cr(VI) under visible light irradiation. (a) With different N contents; (b) With different calcination temperatures. Reaction conditions: C(Cr(VI)) = 20 mg/L, C(TiO₂) = 1 g/L, pH = 3.

由图 5(b) 可以看出,当焙烧温度为 400 °C 时,10%N-TiO₂ 样品的可见光催化活性要远高于 500 或 600 °C 焙烧样品.这与 UV-Vis 结果一致.

2.6 可见光催化机理分析

目前对于掺氮诱导可见光响应性的微观机理研究已有大量报道,包括轨道杂化说、独立能级说和氧空位说等^[10-12].其中氧空位理论被更多的学者认可^[13-15].他们认为,对 TiO₂ 进行掺 N 时,在焙烧过

程中 N 会进入 TiO₂ 晶格中取代 O,从而使样品在可见光区有吸收;随着焙烧温度的升高,样品中部分进入晶格的 N 重新逸出,从而导致可见光活性降低.并且一般随着焙烧温度的升高,催化剂粒径的增加及金红石相 TiO₂ 生成也会导致光催化活性下降.然而,本文中随着焙烧温度升高催化剂光催化活性急剧下降,故推测可能存在其它影响因素.

Mitoraj 等^[16]采用浸渍法将 TiO₂ 和尿素以质量比 1:2 的比例混合,在 400 °C 焙烧后催化剂显示出良好的可见光性能,其主要原因是尿素与 TiO₂ 共存时会在 300~420 °C 时发生分解生成氨气和异氰酸,在 TiO₂ 表面羟基的作用下,异氰酸会进一步发生反应生成三聚氰胺,而三聚氰胺可以起到一种光敏化剂的作用.

结合图 2 可知,10%N-TiO₂-400 样品中存在 -CN 和 -NCO 基团,说明焙烧过程中尿素热解产生了异氰酸,进而转化为氰胺;而 -NH₂, 三嗪环和 N-H 的出现意味着三聚氰胺的存在. XPS 结果也充分证实,样品表面存在 C-N, C=N 以及胺基,这些正是三聚氰胺以及氰尿酸胺所特有的三嗪环上的官能团组成.尽管 10%N-TiO₂-500 样品也出现了上述的部分官能团,但 500 °C 并非尿素的最好热解温度.通过观察样品表面颜色我们进一步发现,10%N-TiO₂-400 粉末带有淡淡的黄色,而 10%N-TiO₂-500 样品基本呈白色.据此可以推测,在 10%N-TiO₂-400 表面部分三聚氰胺缩聚形成了黄色的氰尿酸胺,并与 TiO₂ 表面的羟基作用相结合,通过光敏化作用使得样品具有良好的可见光响应性.推测机理如图式 1 所示.正是由于光敏化的作用,当尿素添加量过多时,产生的光敏剂占据 TiO₂ 表面的大量吸附位,从而影响到样品的光催化活性.因此,尿素的添加量存在最优值.

3 结论

采用改进的溶胶-凝胶法成功制备了结晶性能好、粒径小于 10 nm 的 N-TiO₂ 粉末.经 400 °C 焙烧所得 N-TiO₂ 样品在可见光区域的吸收明显提高,它在可见光区的光催化活性明显高于未改性 TiO₂ 和经 500 及 600 °C 焙烧后的 N-TiO₂ 样品.400 °C 下尿素在 TiO₂ 的作用下会发生热解生成三聚氰胺,并进一步缩聚形成氰尿酸胺.该物质与 TiO₂ 表面的羟

