

文章编号: 1674-2869(2018)06-0627-05

# 微波辐照法制备氮掺杂二氧化钛空心球及其光催化性能

江学良, 郜艳荣, 张玉婷, 李晨健, 邓 琪

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘要:**以聚(苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)[P(St-HEA)]共聚微球为模板制备了二氧化钛空心球( $\text{TiO}_2\text{HS}$ ),采用微波法,以水合肼为氮源对空心球进行掺杂,制备了氮掺杂二氧化钛空心球(N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ )。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X射线衍射分析(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外可见漫反射光谱分析(UV-vis DRS)等方法表征了N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ 的形貌、晶型及氮元素的掺杂状态,用重铬酸钾溶液模拟废水,研究了样品的光催化性能。实验结果表明,煅烧去除P(St-HEA)微球模板,成功得到了 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 。水合肼引入的氮元素以 $\text{N}^{3-}$ 的形态取代了 $\text{TiO}_2$ 晶格中 $\text{O}^{2-}$ 离子,形成O-Ti-N键,且掺杂后对 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 的形貌和晶体结构影响不大。N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ 光催化性能优于 $\text{TiO}_2\text{HS}$ ,在紫外光下照射2 h, N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ 降解重铬酸钾的催化效率为95.8%,较 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 提高了约25%。

**关键词:**氮掺杂;二氧化钛;空心球;光催化;微波法

中图分类号:TB34 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.06.008

## Preparation of Nitrogen Doped $\text{TiO}_2$ Hollow Spheres by Microwave Irradiation and Its Photocatalysis Property

JIANG Xueliang, GAO Yanrong, ZHANG Yuting, LI Chenjian, DENG Qi

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Titanium dioxide hollow spheres ( $\text{TiO}_2\text{HS}$ ) were prepared with polystyrene-hydroxyethyl acrylate [P(St-HEA)] copolymer microspheres as templates, which were then doped with hydrazine hydrate as nitrogen source by microwave irradiation method. The nitrogen-doped titanium dioxide hollow spheres (N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ ) were synthesized as the final products. The morphology, crystal type and state of elemental nitrogen in N- $\text{TiO}_2\text{HS}$  were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, ultraviolet visible diffuse reflectance spectra. Photocatalytic properties of the samples under ultraviolet irradiation were investigated with potassium dichromate solution as the simulated wastewater. The results show that  $\text{TiO}_2\text{HS}$  are successfully obtained by removing P(St-HEA) microspheres template. The element of nitrogen from hydrazine hydrate presents in the form of  $\text{N}^{3-}$  which substitutes  $\text{O}^{2-}$  in the titania lattice, and forms O-Ti-N bond, however, this exerts little effect on the morphology and crystalline structure of  $\text{TiO}_2\text{HS}$ . The photocatalysis performance of N- $\text{TiO}_2\text{HS}$  is superior to that of the pure  $\text{TiO}_2\text{HS}$ . The catalytic efficiency of N- $\text{TiO}_2\text{HS}$  for degradation of potassium dichromate is 95.8% under ultraviolet irradiation for 2 h, which is about 25% higher than that of  $\text{TiO}_2\text{HS}$ .

**Keywords:** nitrogen doped; titanium dioxide; hollow spheres; photocatalysis; microwave irradiation method

收稿日期:2018-06-10

基金项目:国家自然科学基金(51273154);湖北省自然科学基金(2011CBD220)

作者简介:江学良,博士,教授。E-mail:jiangxl@wit.edu.cn

引文格式:江学良,郜艳荣,张玉婷,等.微波辐照法制备氮掺杂二氧化钛空心球及其光催化性能[J].武汉工程大学学报,2018,40(6):627-631.

二氧化钛(titanium dioxide,  $\text{TiO}_2$ )具有良好的光稳定性、化学稳定性、价廉且无毒等优点,在净化水、空气及治理保护环境方面有着广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。 $\text{TiO}_2$ 由于禁带宽度较宽,只能在紫外光照射下才有较好的光催化活性,对太阳光的利用率极低,难以在实际中生产应用。为了有效利用太阳光,拓宽 $\text{TiO}_2$ 的光谱响应范围,使其具有可见光催化活性,需要对 $\text{TiO}_2$ 进行改性研究<sup>[5-7]</sup>。掺杂是一种提高可见光催化活性最简单有效的方法,它可以有效抑制电子空穴对的复合几率,提高光量子效率及 $\text{TiO}_2$ 表面的吸附能力,进而增强 $\text{TiO}_2$ 的可见光催化活性。掺杂方法通常包括金属掺杂和非金属掺杂<sup>[8-9]</sup>。Li等<sup>[10]</sup>以乙二胺为氮源,采用溶胶凝胶法制备出N- $\text{TiO}_2$ 。所制备的N- $\text{TiO}_2$ 拓宽了在可见光内的吸收范围,并呈现出良好的光催化性能。Zhang等<sup>[11]</sup>用聚苯乙烯做为模板,通过溶胶凝胶法合成了N- $\text{TiO}_2$ 空心球,测试结果显示,在可见光下对罗丹明具有优异的降解效果。Jiang等<sup>[12]</sup>以三聚氰胺-甲醛树脂微球为模板,通过溶胶凝胶法制备出Yb- $\text{TiO}_2$ 空心球,研究发现在可见光下对甲基橙的降解率达89%。

不同形态的 $\text{TiO}_2$ 有着不同的光催化性能。与 $\text{TiO}_2$ 粉体相比,具有空心结构的 $\text{TiO}_2$ 具有低密度、高比表面积、良好的表面渗透性、高捕光效率等优点,光催化活性更加优异<sup>[13-15]</sup>。空心球的制备方法种类繁多,主要分为无模板法和模板法两种<sup>[16-17]</sup>。但无模板法难以控制产物的形态和尺寸,而由模板法制备的空心球不仅形态和尺寸可控,还能改变空心球的壳层厚度,因此,模板法制备空心球的应用更为广泛。

微波辐照法对比常用的加热合成方式,具有反应时间短、选择性反应等优点。本文以聚(苯乙烯-丙烯酸羟乙酯)[poly(styrene-hydroxyethyl acrylate), P(St-HEA)]共聚微球为模板制备了二氧化钛空心球(titanium dioxide hollow spheres,  $\text{TiO}_2\text{HS}$ ),并以水合肼为氮源,采用微波法对空心球进行掺杂。最后用重铬酸钾溶液模拟废水,研究了氮掺杂二氧化钛空心球(nitrogen doped titanium dioxide hollow spheres, N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ )在紫外光下的光催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

十二烷基溴化铵(天津博迪化工有限公司,分析纯),钛酸四丁酯(上海实验试剂有限公司,化学纯),无水乙醇(上海振兴化工一厂,分析纯),水合

肼(上海振兴化工一厂,化学纯),二苯胺基脒(上海三爱思试剂公司,分析纯),碳粉(工业品,郑州阿尔法化工有限公司);聚苯乙烯-丙烯酸羟乙酯P(St-HEA)微球,实验室自制;去离子水,实验室自制。

### 1.2 试样制备

将0.3 g已制备好的P(St-HEA)微球溶解于一定量的无水乙醇中,超声分散10 min,再加入0.1 g十二烷基溴化铵,并搅拌均匀,然后将1 mL钛酸四丁酯缓缓滴加至混合液中,加入少量去离子水,在80 °C下恒温反应4 h,反应冷却至室温后抽滤,并用无水乙醇和去离子水各洗涤3次,50 °C下干燥12 h,得到P(St-HEA)/ $\text{TiO}_2$ 复合微球,再于500 °C下煅烧4 h,得到 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 。

将适量的 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 和碳粉混合均匀后置于培养皿中,再加入适量水合肼,将培养皿置于密闭容器中进行微波辐照。最后用无水乙醇和去离子水各抽滤、洗涤3次,50 °C干燥12 h,得到N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ 。

### 1.3 测试与表征

采用日本JEOL公司JSM-5510LV型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)及JEM-2100型透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)表征样品的形貌和尺寸;采用日本岛津公司XD-5A型X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析样品的晶体结构;用KRATOS XSAM-800型X光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)仪对微球表面进行精细谱扫描;用岛津mini-1240型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱(ultraviolet visible diffuse reflectance spectra, UV-vis DRS)。

### 1.4 光催化性能测试

将一定量的微波改性前后的 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 分别加入50 mL烧杯中,加入1.6 mL重铬酸钾溶液,超声5 min使试样均匀分散。在上海艾测电子科技有限公司ZF7型三用紫外分析仪照射下进行反应,光源距离液面20 cm,光照时间共120 min。取样时加入15 mL水,离心,取5 mL上层清液,向上层清液中加入0.3 mL的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,再加入0.5 mL的二氯苯异氰酸酯溶液,立即摇匀,全部转入10 mL比色管,测定其最大吸光度值。初始样的浓度记为 $c_0$ 、吸光度值为 $A_0$ ,每隔0.5 h取样,浓度为 $c_t$ 、吸光度值为 $A_t$ ,降解率 $\alpha = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌分析

图1为 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 、N- $\text{TiO}_2\text{HS}$ 的SEM图和TEM

图。如图1(a)所示,通过溶胶凝胶法制备的 $\text{TiO}_2\text{HS}$ ,粒径大小均一,分散均匀,通过部分破裂的球可以看出其内部是空心结构。图1(b)中的 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 与 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 在形貌和尺寸上并未发生明显

变化。图1(c)、图1(d)分别是 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 、 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的TEM图,通过照片观察到存在明显的衬度,进一步证明样品是空心结构。

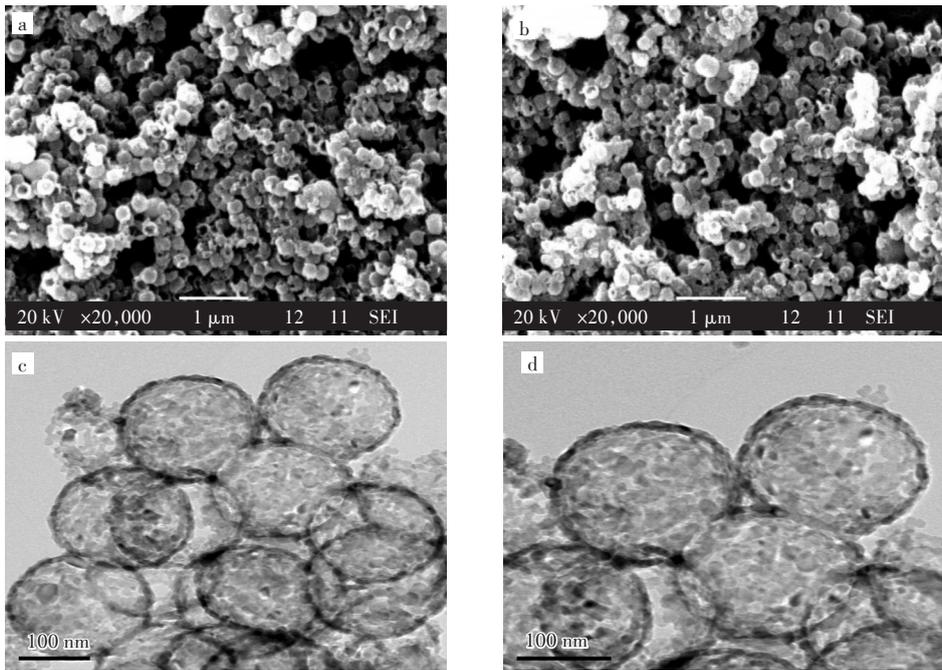


图1 样品SEM和TEM图:(a)  $\text{TiO}_2\text{HS}$  SEM, (b)  $\text{N-TiO}_2\text{HS}$  SEM, (c)  $\text{TiO}_2\text{HS}$  TEM, (d)  $\text{N-TiO}_2\text{HS}$  TEM

Fig. 1 SEM and TEM images of samples: (a)  $\text{TiO}_2\text{HS}$  SEM, (b)  $\text{N-TiO}_2\text{HS}$  SEM, (c)  $\text{TiO}_2\text{HS}$  TEM, (d)  $\text{N-TiO}_2\text{HS}$  TEM

## 2.2 XRD表征

图2为 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 和 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的XRD图。由图2可知, $\text{TiO}_2\text{HS}$ 和 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 在衍射角 $2\theta$ 为 $25.37^\circ$ 、 $37.87^\circ$ 、 $48.05^\circ$ 、 $53.68^\circ$ 、 $62.59^\circ$ 、 $68.53^\circ$ 附近出现特征峰值,分别对应锐钛矿型的(101)面、(004)面、(200)面、(105)面、(211)面、(204)面和(116)面,特征峰与JCPDS(CARD No. 21-1272)相一致,未出现其他杂峰。这表明经过 $500^\circ\text{C}$ 、2 h热处理后, $\text{TiO}_2\text{HS}$ 和 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 都是单一的锐钛矿晶型。但 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的衍射峰强度稍弱于未掺杂的 $\text{TiO}_2\text{HS}$ ,这是由于在 $\text{TiO}_2$ 内部或表面形成了 $\text{N-Ti-O}$ ,阻碍晶粒间的接触从而抑制了晶粒的生长。

## 2.3 XPS能谱分析

从图3(a)中看出,与 $\text{TiO}_2\text{HS}$ 的XPS能谱图相比, $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的XPS能谱图中不仅有Ti、O、C元素特征峰,还有N元素特征峰,由此证明了样品中含有Ti、O和N元素,其中C元素可能是反应有机物残留或者仪器污染所引起的。图3(b)显示了 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的Ti 2p图谱,图中在 $458.11\text{ eV}$ 和 $463.86\text{ eV}$ 处出现波峰,分别对应Ti 2p<sub>3/2</sub>和Ti 2p<sub>1/2</sub>的特征峰,表明样品中Ti元素主要以 $\text{Ti}^{4+}$ 的形态存在。由于 $\text{N}^{3-}$ 代替了 $\text{O}^{2-}$ ,引起电荷失衡,导致部分 $\text{Ti}^{4+}$ 还原为 $\text{Ti}^{3+}$ ,自由电子浓度增加,进而提高了光催化的速率<sup>[18]</sup>。图3(c)显示了O1s的谱图,图中O1s谱图分裂成2个峰,分别位于 $529.98\text{ eV}$ 和 $531.18\text{ eV}$ 。 $529.98\text{ eV}$ 处的峰值对应空气中氧元素与 $\text{TiO}_2$ 中的Ti相结合形成 $\text{Ti-O}$ 键, $531.18\text{ eV}$ 处的峰值对应由氧空位产生的 $-\text{OH}$ 键,说明氧元素是以 $\text{O}^{2-}$ 的形态存在。图3(d)显示了N1s的谱图,能谱图中在结合能为 $400.2\text{ eV}$ 处出现了波峰,说明N元素以 $\text{N}^{3-}$ 的形态取代了原有的 $\text{O}^{2-}$ 进入 $\text{TiO}_2$ 晶格中形成 $\text{O-Ti-N}$ 键。

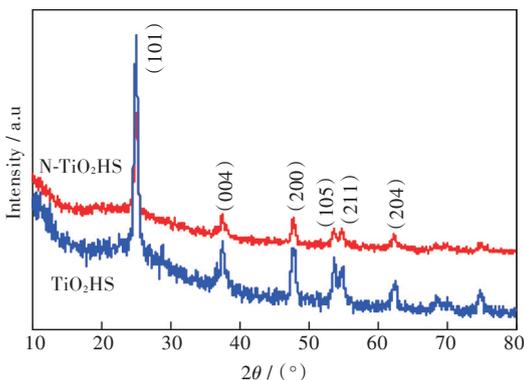


图2  $\text{TiO}_2\text{HS}$ 和 $\text{N-TiO}_2\text{HS}$ 的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{TiO}_2\text{HS}$  and  $\text{N-TiO}_2\text{HS}$

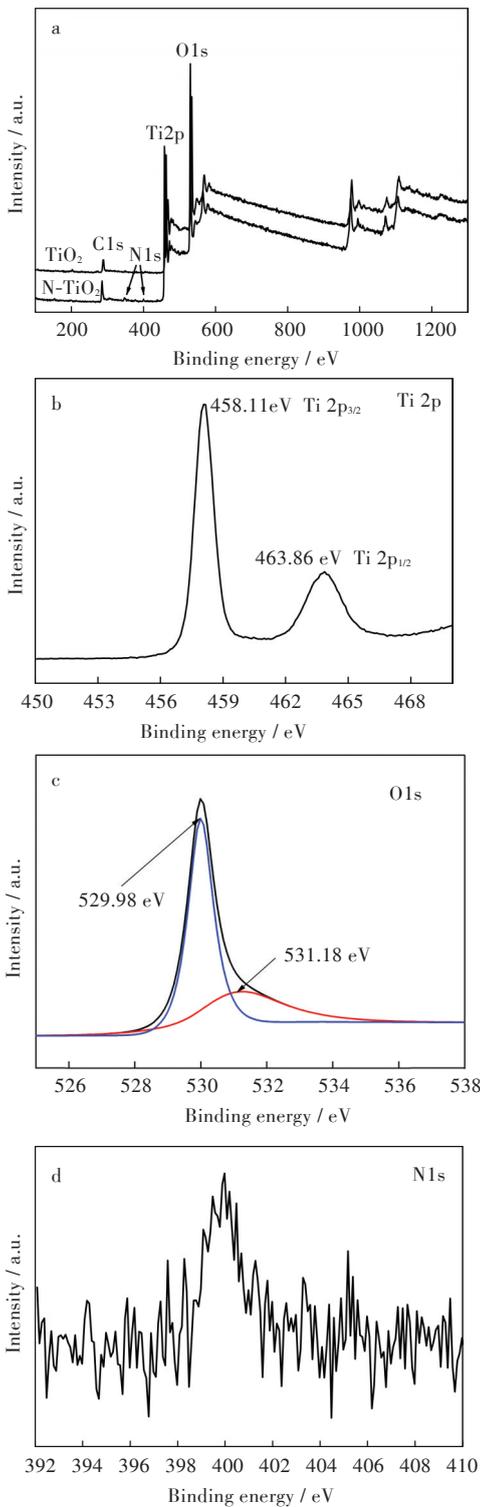


图3 N-TiO<sub>2</sub>HS的XPS能谱图:

(a)全谱,(b)Ti 2p,(c)O1s,(d)N1s

Fig. 3 XPS spectra of TiO<sub>2</sub> hollow spheres:

(a) full-scale spectrum, (b)Ti 2p, (c)O1s, (d)N1s

## 2.4 UV-Vis 光谱分析

图4是TiO<sub>2</sub>HS和N-TiO<sub>2</sub>HS的UV-Vis DRS图,从图4中可以看出TiO<sub>2</sub>HS在波长范围为250 nm~350 nm之间有较强吸收,即在紫外区吸收较强,但在可见光区吸收较弱。N-TiO<sub>2</sub>HS在波长范围为

250 nm~550 nm之间有较强吸收,即在可见光区也有较强吸收,吸收带明显红移,这可能是由于氮掺杂导致在TiO<sub>2</sub>的电子结构中形成了杂质能级,缩短了禁带宽度,从而提高TiO<sub>2</sub>的光催化性能。

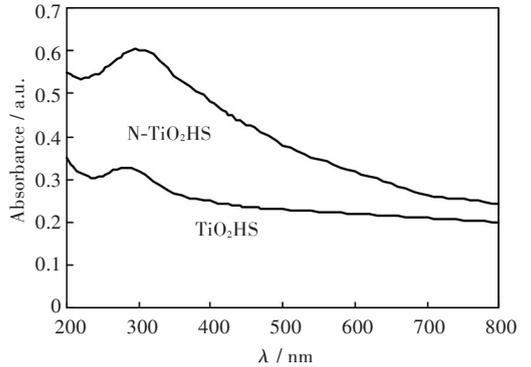


图4 TiO<sub>2</sub>HS和N-TiO<sub>2</sub>HS的UV-Vis DRS图

Fig. 4 UV-vis diffuse reflectance spectra of TiO<sub>2</sub>HS and N-TiO<sub>2</sub>HS

## 2.5 光催化性能测试

图5是氮掺杂前后TiO<sub>2</sub>空心球的光催化性能曲线。由图5可知,氮掺杂前后TiO<sub>2</sub>空心球的降解率均随光照时间的增加而增加,说明样品能将重铬酸钾中的Cr<sup>6+</sup>催化还原为Cr<sup>3+</sup>。但在相同照射时间下,N-TiO<sub>2</sub>HS的降解效果明显高于TiO<sub>2</sub>HS,当照射时间为120 min时,TiO<sub>2</sub>HS的降解率为70.5%,此时N-TiO<sub>2</sub>HS的降解率达95.8%。这说明氮掺杂提高了TiO<sub>2</sub>HS的光催化性能。

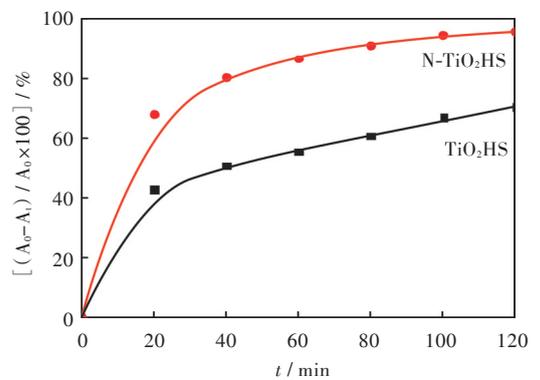


图5 TiO<sub>2</sub>HS和N-TiO<sub>2</sub>HS的光催化性能

Fig. 5 Photocatalysis performances of TiO<sub>2</sub>HS and N-TiO<sub>2</sub>HS

## 3 结语

本文通过微波辐照对TiO<sub>2</sub>HS进行掺杂改性,成功制备出分散性良好、尺寸均一的N-TiO<sub>2</sub>HS。样品的形貌、尺寸及结构在掺杂前后未发生明显改变,氮元素以N<sup>3+</sup>的形式取代O<sup>2-</sup>进入TiO<sub>2</sub>的晶格结构中形成了O-Ti-N键,产生杂质能级,缩短了

TiO<sub>2</sub>的禁带宽度,提高光催化性能。N-TiO<sub>2</sub>HS对重铬酸钾的降解率达95.8%,比TiO<sub>2</sub>HS提高了约25%。

#### 参考文献:

- [1] TAHIR M, TAHIR B, AMIN N A S, et al. Selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH over Cu-promoted In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocatalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 46–55.
- [2] LI H L, GAO Y, WU X Y, et al. Fabrication of heterostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag-TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst with enhanced performance in photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> under simulated sunlight irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 198–207.
- [3] AKPLE M S, LOW J, QIN Z Y, et al. Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity for CO reduction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(12): 2127–2134.
- [4] ZHAO H L, CHEN J T, RAO G Y, et al. Enhancing photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by coating an ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on oxygen deficient TiO<sub>2</sub> nanorods through atomic layer deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 404: 49–56.
- [5] WU H Y, WU X L, WANG Z M, et al. Anchoring titanium dioxide on carbon spheres for high-performance visible light photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 207: 255–266.
- [6] ZHU M P, MUHAMMAD Y, HU P, et al. Enhanced interfacial contact of dopamine bridged melamine-graphene/TiO<sub>2</sub> nano-capsules for efficient photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232: 182–193.
- [7] WANG F L, HO J H, JIANG Y J, et al. Tuning phase composition of TiO<sub>2</sub> by Sn<sup>4+</sup> doping for efficient photocatalytic hydrogen generation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(43): 23941–23948.
- [8] MUHICH C L, WESTCOTT J Y, FUERST T, et al. Increasing the photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> through B, C, and N doping [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(47): 27415–27427.
- [9] SANTOS R D S, FARIA G A, GILES C, et al. Iron insertion and hematite segregation on Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained from sol-gel and hydrothermal methods [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(10): 5555–5561.
- [10] LI H, HAO Y B, LU H Q, et al. A systematic study on visible-light N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst obtained from ethylenediamine by sol-gel method [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 344: 112–118.
- [11] ZHANG Y, ZHAO Z Y, CHEN J R, et al. C-doped hollow TiO<sub>2</sub> spheres: in situ synthesis, controlled shell thickness, and superior visible-light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 715–722.
- [12] JIANG X L, LI C J, LIU S, et al. The synthesis and characterization of ytterbium-doped TiO<sub>2</sub> hollow spheres with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(40): 24598–24606.
- [13] JIANG X L, YU L, YAO C, et al. Facile fabrication and characterization of ytterbium oxide hollow spheres using carbon spheres as template [J]. *Nano*, 2016, 11(6): 1650067–1650074.
- [14] JIANG X L, YU L, YAO C, et al. Synthesis and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow microspheres using a template-directed method [J]. *Materials*, 2016, 9(5): 323–333.
- [15] JIANG X L, ZHANG J, YU L, et al. Synthesis of mono-dispersed ceria hollow nanospheres by a hydrothermal method [J]. *IET Micro & Nano Letters*, 2016, 11(3): 137–141.
- [16] WANG M G, HAN J, HU Y M, et al. Carbon-incorporated NiO/TiO<sub>2</sub> mesoporous shells with p-n heterojunctions for efficient visible light photocatalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(43): 29511–29521.
- [17] 房洪杰, 刘慧, 闫芳, 等. 以三聚氰胺甲醛微球为模板制备介孔二氧化硅和二氧化钛空心微球 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(2): 215–221.
- [18] MANDARI K K, POLICE A K R, DO J Y, et al. Rare earth metal Gd influenced defect sites in N doped TiO<sub>2</sub>: defect mediated improved charge transfer for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(4): 2073–2082.