N-P-TiO₂ 纳米粒子的溶胶-水热制备及太阳光下光催化降解 4-氯酚性能

姜洪泉* 王巧凤 李井申 王庆元 李振宇

(哈尔滨师范大学功能材料设计合成与绿色催化黑龙江省高校重点实验室 哈尔滨 150025)

摘要 以尿素和磷酸为掺杂剂、冰醋酸为抑制剂,利用溶胶-水热技术制备了介孔锐钛矿型 N-P-TiO₂ 片状纳米粒子;以 4-氯酚溶液在模拟太阳光照射下的光催化降解评价其光活性;结合 XRD, TEM, BET, XPS, DRS, PL 和 ζ -电位分析,探讨了 N 和 P 掺杂对 TiO₂ 光活性的影响机制. 结果表明,与未掺杂、N 或 P 单掺杂 TiO₂ 相比, N-P 共掺杂 TiO₂ 具有更高的光催化降解 4-氯酚活性. N-P 共掺杂 TiO₂ 的可见光响应是由 N 2p, P 3p 分别与 O 2p 轨道杂化导致带隙窄化引起的. N-P 共掺杂产生协同作用,进一步改善 TiO₂ 的表面织构特性,增加表面羟基,抑制光生 e^-/h^+ 复合,增强表面酸性提高其水分散性,导致 N-P 共掺杂 TiO₂ 的光活性提高.

关键词 纳米 TiO₂; N-P 共掺杂; 溶胶-水热; 可见光响应; 协同效应

Sol-hydrothermal Preparation of N-P-TiO₂ Nano-particles for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol under Sunlight Irradiation

Jiang, Hongquan* Wang, Qiaofeng Li, Jingshen Wang, Qingyuan Li, Zhenyu

(Key Laboratory of Design and Synthesis of Functional Materials and Green Catalysis, Colleges of Heilongjiang Province, Harbin Normal University, Harbin 150025)

Abstract Mesoporous N-P-codoped anatase-TiO₂ nano-sheets were successfully synthesized by a sol-hydrothermal method which utilized urea and phosphorous acid as dopants, and glacial acetic acid as inhibiting agent. Their photoactivities were evaluated by the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol (4-CP) in aqueous solution under simulated sunlight irradiation. In combination with XRD, TEM, BET, XPS, DRS, PL and zeta potential characterization, the effect mechanisms of N and P doping on the photoactivities of TiO₂ were discussed. The results revealed that the N-P-codoped TiO₂ exhibited higher photocatalytic activity for 4-CP degradation than the undoped, N-doped or P-doped TiO₂. The visible light response of the N-P-codoped sample may be attributed to narrowing of the band gap resulted from hybridization by the 2p orbits of N atom, 3p orbits of P atom and the 2p orbits of O atom, respectively. The N-P-codoping can further improve the surface texture properties of TiO₂, and increase the surface hydroxyl, and inhibit the recombination of photogenerated electrons and holes, and enhance the dispersive capacity in water due to the increase of the surface acidity, which imply that the N-P-codoping produces synergetic effects, therefore resulting in the enhanced photoactivity of N-P-codoped TiO₂.

Keywords nano-TiO₂; N-P-codoping; sol-hydrothermal; visible light response; synergetic effect

1 引言

随着氯酚类物质作为防蛀剂、杀螨剂、杀虫剂、除草剂、杀菌剂、杀真菌剂和木材防腐剂的广泛应用,氯酚对环境造成严重威胁,可在地表水、土壤、工业用水、生态系统和人体中发现. 氯酚中多数有毒性,有致突变或致癌作用,在环境中持久并累积,在天然水中存在会产生严重的环境问题,已被美国环保署和欧洲联合指令列为“优先污染物”^[1,2]. 氯酚难生物降解,生物法处理耗时相当长,仍难达标. 活性炭吸附法需要对饱和炭及

时处理,易产生二次污染. 氯酚仅吸收波长小于 290 nm 的紫外光,不能在自然环境中直接光解. 基于产生强氧化性羟基自由基(OH $\cdot$)的高级氧化过程(advanced oxidation processes, AOPs),如光 Fenton、臭氧氧化和光催化等,能够将水和废水中的有机污染物彻底矿化为无害的 CO₂, H₂O 和无机酸. 其中,半导体光催化可利用太阳光在常温下实现难降解有机污染物的彻底矿化,是高效、低耗、安全、绿色的环境污染治理新技术.

在众多半导体材料中,锐钛矿纳米 TiO₂ 因其光催化效率高、氧化还原能力强、化学稳定性好、无生物毒

* E-mail: h.q.jiang1119@163.com

Received June 25, 2012; published September 24, 2012.

Project supported by the Research Foundation for Young Academic Core of Harbin Normal University (No. 08XBSK89) and the Program for Scientific and Technological Innovation Team Construction in Universities of Heilongjiang Province (No. 2011TD010).

项目受哈尔滨师范大学青年学术骨干资助计划(No. 08XBSK89)和黑龙江省高校科技创新团队建设计划(No. 2011TD010)资助.

性、价格便宜、原料易得等优点而最具应用潜能. 然而, 它仅能被波长小于 387 nm 紫外光激发(约占太阳能 5%); 另外, 光生电子和空穴易复合, 量子效率低. 这些缺点导致太阳能利用率低, 严重阻碍纳米 TiO_2 光催化技术在环境污染治理领域的实用化进程^[3].

为拓宽 TiO_2 的光响应范围和提高光催化活性, 人们进行了大量探索. 据报道, 非金属(如 N, C, B, F, P, S, Cl, Br, I 等)掺杂有利于提高纳米 TiO_2 的可见光活性. Asahi 等^[4]理论计算表明 N 2p 与 O 2p 轨道杂化导致带隙窄化而引起可见光响应, 认为 N 是拓宽光响应范围最有效的非金属掺杂元素. N 掺杂解决了可见光响应问题, 然而光生载流子复合仍是阻碍 TiO_2 光催化剂实际应用的主要问题^[5]. 尽管 P 掺杂对 TiO_2 可见光响应问题尚存争议, 但 P 以阳离子形态掺杂能显著增大比表面积、增加表面羟基含量和热稳定性而备受关注^[6-8].

单掺杂改性的不足激发人们对共掺杂改性的研究, 期望通过不同元素共掺杂的协同作用, 进一步改善 TiO_2 可见光活性. Lin 等^[9]分别以次磷酸和氨为 P 和 N 源, 利用溶胶-凝胶法制得 P 和 N 共掺杂 TiO_2 , 紫外和可见光活性显著提高. Han 等^[10]以作物种子为非金属生物前驱体合成了介孔生物 N-P 共掺杂 $\text{TiO}_2(\text{BNP-TiO}_2)$, 在 500 W 氙灯照射下对结晶紫的光催化降解率约是 TiO_2 的 3 倍.

本文旨在开发可见光响应高活性纳米复合光催化剂, 以尿素和磷酸为掺杂剂、冰醋酸为抑制剂, 采用溶胶-水热技术制备了介孔锐钛矿 N-P- TiO_2 纳米粒子, 利用多种现代仪器分析技术研究了 N 和 P 掺杂对 TiO_2 物理化学性能的影响规律, 评价了样品在模拟太阳光照射下的光催化降解 4-氯酚活性, 并探讨了 N-P 共掺杂对提高 TiO_2 光活性的协同机制. 为进一步设计开发宽谱响应高性能 TiO_2 基光催化新材料提供依据.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO_2 样品的 X 射线衍射谱图. 图 1 中, 未发现掺杂引起的杂质峰, 说明样品中掺杂剂的含量低于检测限. 所有样品均呈现单一的锐钛矿相; 掺杂导致衍射强度降低、衍射峰变宽, 畸变度增大, 说明掺杂原子有效进入 TiO_2 晶格, 抑制晶粒长大. XRD 分析结果列于表 1, 可见 P 掺杂对 TiO_2 晶粒生长的抑制作用强于 N 掺杂和 N-P 共掺杂, N-P 共掺杂并未对抑制 TiO_2 晶粒生长产生协同作用. 分析认为, N^{3-} 的离子半径(171 pm)大于 O^{2-} 的(132 pm), N^{3-} 替代 TiO_2 晶格中 O^{2-} 应引起晶格膨胀, 然而 N 掺杂并未改变(101)晶面间距, 说明 N 没有进入 TiO_2 晶格内部, 而是在晶界或晶格隙间形成 N—Ti—O 或 Ti—O—N 键合结构, 阻碍了晶粒直接接触或晶格点阵的重排, 抑制了晶粒生长. 相反地, P^{5+} 的离子半径(35.0 pm)远小于

Ti^{4+} 的(68.0 pm), P^{5+} 替代 TiO_2 晶格中 Ti^{4+} 应引起晶格收缩, 而事实上 P 掺杂却导致(101)晶面间距增大, 这可能是 PO_4^{3-} 与 TiO_2 表面羟基间键合的缘故^[11]. 其反应式如下:

因而 P 掺杂显著抑制晶粒生长. 这与 Xu 等^[12]报道一致.

图 1 样品的 X 射线衍射谱图

Figure 1 X-ray diffraction patterns of the samples

表 1 样品的 XRD 分析结果

Table 1 Analytic results of XRD for the samples

样品	平均晶粒尺寸 D/nm	(101)晶面间距/nm	晶格畸变 ϵ
TiO_2	15.2	0.3517	0.0101
N- TiO_2	12.4	0.3517	0.0123
P- TiO_2	10.5	0.3520	0.0146
N-P- TiO_2	12.9	0.3528	0.0119

2.2 TEM 分析

图 2 为 N-P- TiO_2 样品的 TEM (a) 和 HRTEM (b) 照片. 由图 2(a) 可见, N-P- TiO_2 样品呈不规则的片状纳米粒子, 平均直径在 13 nm 左右, 与 XRD 表征结果一致. 这与 Qi 等^[13]在无模板剂的条件下通过水热的溶胶-凝胶过程制备的无序蠕虫状介孔结构的锐钛矿 TiO_2 晶体形貌完全不同. 样品的选定区电子衍射图[图 2(a)内插图]呈现出锐钛矿的特征衍射环, 表明样品为结晶完好的锐钛矿多晶. 并可通过相应的 HRTEM 照片[图 2(b)]得到进一步证实. 由图 2(b) 可以观察到样品清晰的晶格条纹, 条纹间距为 0.353 nm 的晶面, 对应于锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面, 说明本文采用溶胶-水热法制备的 N-P- TiO_2 样品主要外露热力学稳定的(101)晶面, 这与 XRD 分析结果完全吻合.

2.3 BET 分析

图 3 为未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO_2 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 由图 3 可见, 所有样品均呈现具有 H2 型滞后环的 IV 型等温线, 表明样品含介孔结构; 孔径呈单峰分布.

图2 N-P-TiO₂样品的TEM (a)和HRTEM (b)照片
Figure 2 TEM (a) and HRTEM (b) images of N-P-TiO₂ sample

图3 样品的N₂吸附-脱附等温线和孔径分布曲线
Figure 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of the samples

样品的表面织构特性列于表2。与未掺杂TiO₂相比, N掺杂导致样品比表面积和孔容略有增大, 平均孔径略有降低; P掺杂导致样品比表面积和孔容显著增大, 平均孔径明显降低, 说明P对改善TiO₂表面织构特性具有重要作用; N-P共掺杂进一步增大了比表面积和孔容, 尤其值得注意的是N-P共掺杂样品的平均孔径(9.67 nm)没有进一步减小, 反而略大于未掺杂的(9.58 nm), 这表明N-P共掺杂产生了协同作用, 进一步改善了TiO₂的表面织构特性, 有利于光催化反应的传质过程。分析认为,

表2 样品的表面织构特性

Table 2 Textural characteristics of the samples

样品	比表面积 $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	孔容 $V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	平均孔径 D/nm
TiO ₂	61.3	0.171	9.58
N-TiO ₂	69.4	0.186	7.90
P-TiO ₂	105.8	0.268	6.60
N-P-TiO ₂	106.6	0.347	9.67

掺杂形成的N—Ti—O和P—O—Ti表面键合结构可能阻碍矩阵粒子调整和晶格重排, 从而增强了样品表面织构的热稳定性。

2.4 XPS 分析

利用XPS分析研究N-P-TiO₂纳米粒子的表面元素化学形态及含量。图4为未掺杂TiO₂和N-P-TiO₂的Ti 2p XPS谱图。如图4所示, N-P-TiO₂的Ti 2p XPS峰出现在459.475 (Ti 2p_{3/2})和465.35 (Ti 2p_{1/2}) eV, 表明Ti主要以+4价氧化态存在(Ti⁴⁺); 与未掺杂TiO₂相比, 共掺杂样品的Ti 2p XPS峰的结合能升高了1.25 eV。根据下文表征结果, 可能是由于电负性更大的P⁵⁺取代了TiO₂晶格表面或近表面区的Ti⁴⁺形成P—O—Ti键合结构, 其诱导效应导致O—Ti键上的电子偏离Ti原子, 引起Ti 2p结合能略有升高^[14]。

图4 未掺杂TiO₂和N-P-TiO₂的Ti 2p XPS谱图
Figure 4 XPS spectra of Ti 2p for un-doped TiO₂ and N-P-TiO₂

图5(a)为N-P-TiO₂的P 2p XPS谱图。样品P 2p_{3/2}区的XPS峰位于134.84 eV, 表明样品中P主要以+5价氧化态存在(P⁵⁺)。掺杂的P⁵⁺可能取代TiO₂晶格中的部分Ti⁴⁺形成P—O—Ti键合结构^[8]。

图5(b)为N-P-TiO₂的N 1s XPS谱图。由图5(b)可见, 存在一个从397~405 eV较宽的特征峰, 经解卷积处理可拟合为397.78, 400.6, 403.38 eV三个特征峰, 表明样品中N元素以三种结合状态存在。通常氮化钛中N 1s特征峰结合能应为396~397 eV^[4]。此处397.78 eV的特征峰应归于N取代了TiO₂晶格中的O原子形成了N—Ti—O键合结构, 占19.32%; 400.6 eV的特征峰应归于N—O—Ti键合结构的形成, 占46.59%; 403.38 eV的特征峰应归于N—O—P存在, 占34.09%。由于O的电负性大于N, N—Ti—O键和N—O—Ti键中O原子的存在将导致N原子价轨道的电子云密度降低, 从而减弱对内层轨道的屏蔽作用, 使内层轨道电子与原子核的相互作用增强, 致使XPS谱上轨道结合能向高端位移。由于电负性更大的P⁵⁺取代了N—O—Ti结构中的Ti⁴⁺, 进一步降低了N原子价轨道的电子云密度, 因而N 1s结合能进一步升高。Peng等^[15]研究表明, 无论是取代N还是

间隙 N 掺杂都有利于提高可见光活性.

图5 N-P-TiO₂的(a) P 2p和(b) N 1s XPS谱图
Figure 5 XPS spectra of (a) P 2p and (b) N 1s for N-P-TiO₂

样品表面 O 1s XPS 谱是不对称的, 说明样品表面不仅仅含有单一的晶格氧. 未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO₂ 样品表面 O 1s XPS 谱拟合结果列于表 3. 由表 3 可见, 样品表面的氧化物是由晶格氧(529.59 eV)和羟基氧(531.60 eV)组成; N 掺杂导致表面羟基含量稍有降低, P 掺杂导致表面羟基含量明显提高, N-P 共掺杂进一步增加了表面羟基含量. 结果表明, N-P 共掺杂对增加样品表面羟基产生了协同作用. 表面羟基在光催化反应中发挥重要作用, 能捕获光生 h^+ 产生强氧化性羟基自由基($\cdot OH$), 降解污染物.

表3 样品表面 O 1s XPS 谱拟合结果

Table 3 Curve fitting results of XPS spectra for O 1s regions on the sample surfaces

样品	结合能/eV(物种的百分含量/%)	
	O1s (Ti-O)	O1s (OH)
TiO ₂	529.59 (88.52)	531.60 (11.48)
N-TiO ₂	529.70 (88.95)	531.60 (11.05)
P-TiO ₂	529.99 (81.25)	531.73 (18.75)
N-P-TiO ₂	530.75 (74.34)	532.26 (25.66)

2.5 DRS 分析

图 6 为未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO₂ 样品的 UV-Vis 吸收谱图和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光能($h\nu$)作图. 可见, 所有样品在波长小于 390 nm 的紫外光区产生强吸收, 归因于 TiO₂ 的本征带隙跃迁; 显然, N 或 P 掺杂均导致纳米 TiO₂ 吸收带边红移, 说明 N 或 P 掺杂改变了纳米 TiO₂ 的电子结构, 降低了带隙能; 然而, 与单掺杂样品相比, N-P 共掺杂样品的红移程度略有降低, 表明 N-P 共掺杂并没有进一步降低 TiO₂ 的带隙能. 这不同于 Lin 等^[9]报道的 N-P 共掺杂进一步增强可见光吸收.

图6 样品的 UV-Vis 吸收谱图和 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光能($h\nu$)作图
Figure 6 UV-Vis absorption spectra and plot of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ for the samples

假设掺杂样品与 TiO₂ 类似为间接半导体, 根据 Kubelka-Munk 函数利用 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对光能($h\nu$)作图(见图 6 内插图)估算未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO₂ 样品的带隙能分别为 3.05, 2.94, 2.96, 2.97 eV, 表明 N, P 掺杂将 TiO₂ 的光响应范围拓展至可见光区. Asahi 等^[4]理论计算表明 N 2p 与 O 2p 轨道杂化导致带隙窄化而引起 N 掺杂 TiO₂ 的可见光响应. Xu 等^[12]理论计算认为 P 掺杂 TiO₂ 的可见光响应是由 P 3p 与 O 2p 轨道杂化导致带隙窄化引起的. 由于 N 2p 与 P 3p 能级差异较小, N-P 共掺杂并未进一步降低 TiO₂ 的带隙能.

2.6 PL 分析

图 7 为未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO₂ 样品在 325 nm 紫外光激发下的 PL 谱图. 由图 7 可见, 所有样品在 400~800 nm 之间产生明显 PL 信号, 源于光生载流子的间接跃迁和表面复合过程; PL 谱曲线形状相似, 表明掺杂并没有引发新的 PL 现象. N 掺杂导致 PL 信号增强, 说明 N 掺杂促进了光生载流子的复合; P 掺杂导致 PL 信号强度明显降低, 说明 P 掺杂能够有效抑制光生载流子的复合; N-P 共掺杂导致 PL 信号强度进一步降低, 说明 N-P 共掺杂对抑制光生载流子的复合产生协同作用.

半导体材料表面存在大量氧空位, 氧空位易于束缚电子形成激子, 并在接近导带底的位置出现激子能级,

产生 PL 现象. 氧空位越多, PL 信号越强^[16]. 分析认为, N^{3-} 取代晶格中的 O^{2-} 产生电荷不平衡, 将通过表面羟基的减少或氧空位增加得到补偿, 导致 PL 信号增强; P^{5+} 取代晶格中 Ti^{4+} 引起的电荷不平衡能够通过表面羟基的增多或氧空位的减少得到补偿, 导致 PL 信号减弱; XPS 分析表明 N-P 共掺杂进一步增加了表面羟基含量, 因而进一步减少了氧空位, 导致 PL 信号强度进一步降低.

图 7 在 325 nm 紫外光激发下样品的 PL 谱图

Figure 7 PL spectra of the samples at excitation wavelength of 325 nm

2.7 ζ -电位分析

图 8 为未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO_2 样品在不同 pH 值下的 ζ -电位. 由图 8 可见, 未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO_2 样品的等电点 pH_{PZC} 分别为 6.58, 6.0, 3.7, 3.1, 说明 N 或 P 掺杂降低了 TiO_2 表面的 pH_{PZC} ; N-P 共掺杂导致 TiO_2 表面的 pH_{PZC} 进一步降低, 说明 N 或 P 掺杂增加了样品表面酸性, N-P 共掺杂产生协同作用, 样品表面酸性进一步增强.

图 8 pH 值对样品 ζ -电位的影响

Figure 8 Effect of pH on zeta-potentials of the samples

一般来说, 纳米粒子的团聚主要由范德华力和表面电荷的静电排斥力影响. 粒子表面的 ζ -电位值是静电斥力大小的指示. 掺杂改变了 TiO_2 表面结构特征, 引起表

面酸性和表面电荷改变, 从而改变纳米粒子在水中的分散行为^[17]. 因而, N-P 共掺杂样品表面酸性的增强能提高其水分散性, 将有利于其光活性的充分发挥.

2.8 N-P 掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响及协同机制

在模拟太阳光照射下, 未掺杂、N 掺杂、P 掺杂、N-P 共掺杂 TiO_2 样品对溶液中 4-氯酚的光催化降解活性如图 9 所示. 结果表明, 与未掺杂 TiO_2 样品相比, N 掺杂样品在太阳光全谱下光催化降解 4-氯酚的活性有所降低; P 掺杂样品光催化降解 4-氯酚的活性明显升高; N-P 共掺杂导致样品光催化活性进一步升高, 说明 N-P 共掺杂对提高 TiO_2 光催化活性产生了协同作用. 在模拟太阳光照射不同时间下 N-P- TiO_2 悬浮液中 4-氯酚的 UV-Vis 吸收谱见图 10, 光催化反应 2.5 h 后, 4-氯酚彻底降解.

图 9 不同样品在模拟太阳光照射下对 4-氯酚的光催化降解活性

Figure 9 Photocatalytic degradation of 4-CP under simulated sunlight irradiation over different samples

图 10 模拟太阳光照射不同时间 N-P- TiO_2 悬浮液中 4-氯酚的 UV-Vis 吸收谱

Figure 10 UV-Vis absorption spectra for 4-CP in the suspension of N-P- TiO_2 at different time of simulated sunlight irradiation

尽管 N 掺杂能够降低 TiO_2 的带隙能, 拓展光响应范围, 增强可见光吸收能力, 同时也降低了光生 e^-/h^+ 的氧化还原能力; 此外, N 掺杂降低表面羟基含量, 促

进光生 e^-/h^+ 复合, 这些因素均可导致其在太阳光全谱下的光催化活性降低. P 掺杂抑制 TiO_2 晶粒生长, 增大比表面积和孔容, 增加表面羟基, 拓展光响应范围至可见光区, 抑制光生 e^-/h^+ 复合, 提高水分散性, 以上因素均有利于提高其在太阳光全谱下的光催化活性.

N-P 共掺杂产生协同作用, 进一步改善 TiO_2 的表面织构特性, 增加表面羟基, 抑制光生载流子复合, 增强表面酸性提高其水分散性, 上述因素共同作用导致 N-P 共掺杂样品的光催化活性进一步提高.

3 结论

以尿素和磷酸为掺杂剂、冰醋酸为抑制剂, 采用溶胶-水热技术制备了介孔锐钛矿 N-P- TiO_2 片状纳米粒子. 与未掺杂、N 或 P 单掺杂 TiO_2 相比, N-P 共掺杂 TiO_2 纳米粒子在模拟太阳光照射下具有更高的光催化降解 4-氯酚活性. N-P 共掺杂样品的可见光响应应归功于 N 2p, P 3p 分别与 O 2p 轨道杂化导致带隙窄化引起的. N-P 共掺杂产生协同作用, 进一步改善 TiO_2 的表面织构特性, 增加表面羟基, 抑制光生载流子复合, 增强表面酸性提高其水分散性, 导致 N-P 共掺杂 TiO_2 的光催化活性进一步提高.

4 实验部分

4.1 N-P- TiO_2 纳米粒子的制备

采用溶胶-水热法制备 N-P- TiO_2 纳米光催化剂. 其具体过程如下: 将 12 mL 钛酸四丁酯缓慢加入 24 mL 无水乙醇中, 形成混合溶液 A. 将 24 mL 无水乙醇、10 mL 二次蒸馏水、0.95 mL 冰醋酸及一定量的尿素(N/ TiO_2 质量比为 1:4)和磷酸($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ 质量百分数为 5%)混合形成透明溶液 B. 在室温磁力搅拌下, 将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中, 形成淡黄色溶胶. 将所得溶胶转移到 100 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜, 经 160 °C 水热反应 3 h 后, 自然冷却至室温. 产物经蒸馏水洗涤、120 °C 下干燥后, 置于马弗炉中, 在 500 °C 焙烧 0.5 h, 即制得 N-P- TiO_2 纳米光催化剂.

为了对比研究, 按上述步骤, 分别不加掺杂剂、单加尿素或单加磷酸, 其它条件相同, 制得 TiO_2 、N- TiO_2 、P- TiO_2 纳米光催化剂.

4.2 光催化剂的表征

采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型转靶 X 射线衍射(XRD)仪表征相结构、相组成和晶粒尺寸; 采用 FEI 公司 Tecnai G²TF20 透射电子显微镜(TEM)在加速电压 200 KV 条件下观察样品的形貌、电子衍射及晶格条纹;

采用美国 Quantachrome 公司 NOVA2000E 比表面积分析仪测试 BET 比表面积、孔容和平均孔径; 采用美国物理电子公司 PHI5700 (ESCA System) X 射线光电子能谱(XPS)仪测试粒子表面元素组成和元素化学状态; 采用日本岛津 Shimadzu UV-2550 型分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射光谱(DRS); 采用日本日立 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测试样品的表面光致发光谱(PL); 采用 SZ-100 纳米粒子分析仪测试样品的 ζ -电位.

4.3 光催化活性的评价

以 4-氯酚溶液在模拟太阳光照射下的光催化降解为探针反应评价样品的光催化活性. 实验方法如下: 在 250 mL 夹层烧杯中, 将 80 mg 光催化剂分散于 100 mL 初始浓度为 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 4-氯酚溶液中, 避光下超声分散 30 min 以达到吸附平衡, 4-氯酚溶液的吸附平衡浓度记为 C_0 . 采用 500 W 氙灯为模拟太阳光, 烧杯中液面与光源之间的垂直距离为 35 cm, 并在烧杯和光源之间插入隔热片滤去红外光部分以消除热效应的影响, 每光催化反应 30 min 取反应液 4 mL, 经 8000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速离心 15 min 后, 采用 UV-2550 型分光光度计测试 4-氯酚上清液的吸光度 C . 测试后, 将 4-氯酚溶液和分离的光催化剂再加入光催化反应体系.

References

- [1] Kais, E.; Olfa, H.; Najwa, M.; Ayman, M.; Mohamed, K. *J. Environ. Sci.* **2012**, 24(3), 479.
- [2] Sylwia, M.; Kamila, B.; Magdalena, J.; Antoni, W. M. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 203~204, 128.
- [3] Wang, C. Y.; Jiang, H. Q.; Li, J. S.; Lu, Z. Y.; Yan, P. P. *J. Donghua Univ. (Eng. Ed.)* **2010**, 27, 385.
- [4] Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Taga, Y. *Science* **2001**, 293, 269.
- [5] Thind, S. S.; Wu, G. S.; Chen, A. C. *Appl. Catal. B. Environ.* **2012**, 111~112, 38.
- [6] Wang, S. H.; Zhou, S. Q. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 185, 77.
- [7] Lv, Y. Y.; Yu, L. S.; Huang, H. Y.; Liu, H. L.; Feng, Y. Y. *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 314.
- [8] Zheng, R. Y.; Guo, Y.; Jin, C.; Xie, J. L.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 319, 46.
- [9] Lin, L.; Zheng, R. Y.; Xie, J. L.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. *Appl. Catal. B. Environ.* **2007**, 76, 196.
- [10] Han, T.; Fan, T. X.; Chow, S. K.; Zhang, D. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 6829.
- [11] Kim, J. W.; Choi, W. Y. *Appl. Catal. B. Environ.* **2011**, 106, 39.
- [12] Xu, L.; Tang, C. Q.; Qian, J.; Huang, Z. B. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 2668.
- [13] Qi, L. M.; Wang, Y. M.; Ma, J. M. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, 21, 1301.
- [14] Jin, C.; Zheng, R. Y.; Guo, Y.; Xie, J. L.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 313, 44.
- [15] Peng, F.; Cai, L.; Yu, H.; Wang, H.; Yang, J. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 130.
- [16] Xiao, Q.; Ouyang, L. L.; Gao, L.; Jiang, W. J. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 124, 1210.
- [17] Sahu, M.; Suttiponpanit, K.; Suvachittanont, S.; Charinpanikul, T.; Biswas, P. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, 66, 3482.

(Qin, X.)