

绢云母负载 N 掺杂纳米二氧化钛的制备及性能研究*

何早阳 吕 珺** 吴玉程 郑治祥

(合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥, 230009)

摘要 以绢云母为载体,采用水解-沉淀法制备出了绢云母负载纳米 TiO₂ 粉体(TiO₂/M),以尿素为氮源,采用后掺杂法制得具有可见光响应的 N 掺杂 TiO₂/M. 采用 XRD, XPS, SEM, DUV 等手段对样品进行了性能表征;并以日光色镉灯为光源,甲基橙为模拟污染物检测其光催化活性. 研究了 N 的掺杂对粉体中 TiO₂ 晶相结构,粒度和光催化性能的影响. 结果表明,绢云母与 TiO₂ 通过桥氧相连形成包覆层, N 的掺杂抑制了 TiO₂ 晶粒的长大,减缓锐钛矿向金红石相的转变,同时 N 的掺杂形成 Ti—O—N 键,形成新的能级结构,使样品对光的吸收边红移至 440—550 nm,具有明显的可见光响应,对甲基橙的光催化降解率与没有掺 N 的样品相比,最高可达 1.6 倍.

关键词 二氧化钛, 绢云母, 水解-沉淀, 氮掺杂, 光降解.

TiO₂ 光催化剂带隙较宽,只能被波长不大于 387 nm 的紫外光激发,而这部分紫外线(300—400 nm)只占到达地面上的太阳光能的 4%—6%,太阳能利用率很低. 加之光生电子和光生空穴易于复合,光子效率低,严重制约了 TiO₂ 光催化效应的实际应用效率. 同时纳米 TiO₂ 在制备时容易团聚,降解后很难从废液中进行分离回收而重复利用^[1]. 为增强其使用寿命,近年来,以 N、S、F 及其复合的阴离子掺杂的半导体复合技术成为扩展光激发波长的有效途径. 其中 Asahi^[2] 等以氮替代少量的晶格氧使 TiO₂ 的带隙变窄,在不降低紫外光活性的同时,使 TiO₂ 具有可见光活性,掀起了非金属元素掺杂 TiO₂ 的热潮. 同时为了避免团聚和方便回收,研究人员将其负载于各种基体上,包括非金属矿物材料,如层状结构的蒙脱石,石墨,凹凸棒,云母等^[3-5]. 云母具有蕴藏量丰富、成本低廉、比表面积大、吸附性强、化学性质稳定等特点,同时云母具有极好的可剥分性且晶体在(001)解离完全,可劈成径厚比大的片状,提供一个平整光滑的基底,加之其表面羟基的存在,使其显示出优越的亲水性,是做载体的较好材料. 国内外用云母负载纳米 TiO₂ 制得云母钛珠光颜料的报道比较多,而对其光催化性能的研究相对比较少^[5-6].

本研究中的载体材料为安徽滁州片岩型绢云母,采用水解-沉淀法制得绢云母负载纳米 TiO₂ 粉体,以尿素为 N 源,按不同质量比与粉体混合,经不同温度焙烧制得具有可见光响应、且方便回收重复利用的光催化剂样品,并研究了 N 的掺杂对样品中 TiO₂ 的晶相,光谱特征,微观形貌及光催化降解效果的影响.

1 实验部分

1.1 绢云母负载纳米 TiO₂ 粉体的制备

依照四氯化钛:油相=1:4(体积比)配制成一定体积的四氯化钛油溶液,其中油相为油酸与正丁醇体积比为 1:1 的混合液;称取经浓 HCl 酸处理的绢云母(滁州宝塔矿业有限公司,325 目)3 g,加入 60 mL 蒸馏水配成悬浮液,将其放置在水浴锅中,搅拌升温到 75℃后,用 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节其 pH 值为 2—2.5,向其滴加 60 mL 的 TiCl₄ 油溶液,保持中速搅拌,每 30 min 加 10 mL 含钛油相溶液,用 10% 的 NaOH 溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液调节,使微乳液的 pH 值保持在 2—2.5,继续保温搅拌 45 min 后陈化 1h,除去上层油相物质,用蒸馏水和酒精反复洗涤,至无 Cl⁻(用 0.1 mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液检验),于 85℃干燥 12 h 备用.

2010 年 2 月 4 日收稿.

* 教育部博士后基金(20080430758);安徽省教育厅重大科技项目(2009AJZR0081)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0551-2901372; E-mail: lvjun117@126.com

1.2 N 掺杂绢云母负载纳米 TiO₂ 催化剂样品的制备

将尿素与干燥粉体按不同的质量比均匀混合,按 10℃·min⁻¹ 的升温速率,经 350℃、400℃、500℃、600℃ 焙烧 2 h,制得 N 掺杂绢云母负载二氧化钛光催化剂,样品标记为 N-n-t(*n* 为尿素和干燥粉体的质量比,分别为 0、1、2、3、4;*t* 为不同的焙烧温度,分别为 3.5、4、5、6)。

1.3 样品的性能表征

采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定样品的物相(Cu 靶),扫描范围为 20°—70° (2 θ),扫描速率为 4 °·min⁻¹;管电压为 40 kV;管电流为 100 mA;用日本岛津 DUV-3700 型紫外-可见分光光度计及积分球附件检测样品的紫外-可见吸收光谱及光催化活性,标准 BaSO₄ 参比,扫描范围 300—800nm;用 ESCALAB 250 型高性能电子能谱仪对薄膜表面的价态及结合状态进行分析,光源为单色化的 Al K α 线,分析过程中真空度低于 10⁻⁷ Pa,所测元素的电子结合能均以 C1s (284.6 eV) 定标;用日立 FE-SEMS-4800 型场发射扫描电子显微镜观察焙烧后样品的表面微观形貌,加速电压 5 kV。

1.4 样品光催化活性的测定

以甲基橙作为目标降解物进行光催化活性测定,用量筒量取 80 mL,浓度为 20 mg·L⁻¹ 的甲基橙溶液置于光催化反应器中,在磁力搅拌作用下加入 0.4 g 负载样品. 在 400 W 日光色镝灯照射下进行反应,液面距光源 15 cm,每隔 30 min,取 3 mL 溶液,离心分离,取上层清液,用 DUV-3700 型紫外-可见分光光度计测定其在 $\lambda = 464$ nm 处的吸光度,根据溶液浓度与吸光度成正比可计算不同反应时间的溶液浓度和降解率. 低浓度范围内吸光度 *A* 与浓度 *C* 之间有很好的线性关系,遵守朗伯-比耳定律^[7],以脱色率(*D*)来衡量降解程度: $D = (C_0 - C)/C_0 = (A_0 - A)/A_0 \times 100\%$ (式中,*C*₀, *C*, *A*₀, *A* 分别表示溶液的初始浓度及脱色后的浓度、初始吸光度和脱色后的吸光度.)

2 结果与讨论

2.1 样品的 X 射线衍射分析

图 1 为掺 N 量不同和焙烧温度不同制得样品的 XRD 谱图. 样品中 TiO₂ 的物相为锐钛矿相和金红石相. 利用特征 XRD 峰的峰强,采用 Scherrer 公式计算样品中金红石所占的比例分数 *x* 和晶粒平均尺寸 (*D*). 由图 1(a) 可以看出,样品的 XRD 图上无 Ti-N 相的衍射峰出现,同时图中也未出现因 N 掺杂而引起的锐钛矿 TiO 特征峰移动的现象. 随着尿素质量比的增加,2 θ 为 25.5° 锐钛矿特征峰(101)强度越来越弱. 综合前期实验结果,不同焙烧温度和不同掺 N 量样品中 TiO₂ 的平均粒径及晶相组成如表 1 所示. 当尿素与粉体的质量比为 4 时,样品中 TiO₂ 的平均晶粒度由 10.3 nm 降到 7.4 nm,即掺杂后的 TiO₂ 晶粒尺寸比不掺杂的要小,且掺杂浓度越大,晶粒越小. 同时没有掺 N 的绢云母负载 TiO₂ 在 2 $\theta = 27.62^\circ$ 处存在一个金红石的衍射峰,其含量为 21%,而随掺 N 量的增加,样品中金红石相衍射峰逐渐减少,当尿素质量比为 3 时,样品在 2 $\theta = 20^\circ$ —70° 内均为锐钛矿相不同晶面晶相,无金红石相出现.

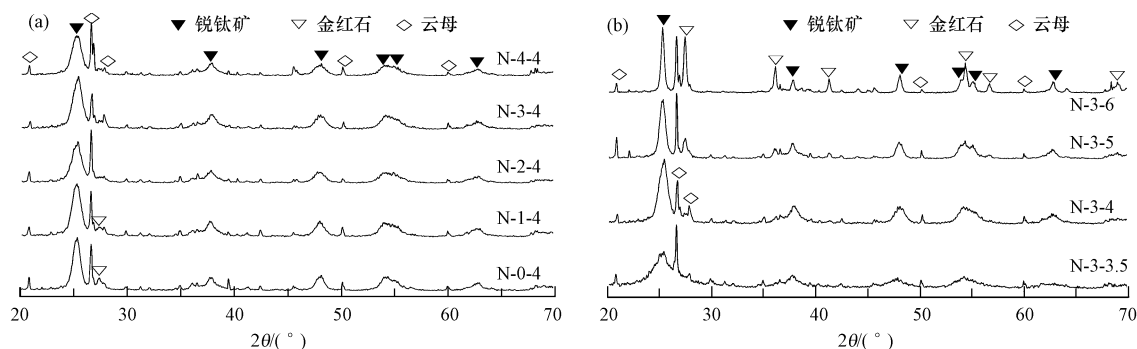


图 1 样品的 XRD 谱图

(a) 400℃ 焙烧掺 N 量不同的样品 (b) 焙烧温度不同掺 N 量相同的样品

Fig.1 The XRD pattern of sample

图 1(b)可以看出,相同掺 N 量下,随着焙烧温度的增加,样品中 TiO_2 由锐钛矿相和金红石相混合组成,且锐钛矿相(101)特征峰强度越来越弱,衍射峰半高宽逐渐变窄,表明样品中锐钛矿相 TiO_2 的晶粒不断长大,结合表 1, N-3-t 样品的平均晶粒度从 350°C 的 3.2 nm 急剧长大为 600°C 的 23.4 nm,其金红石相的含量从 0% 上升至 52%,对比前期实验,没有掺 N 的绢云母负载二氧化钛样品经相同的焙烧温度,其金红石相的含量分别高达 9% 和 74%,表明随着焙烧温度的提高,金红石相的含量逐渐增大,但掺 N 的样品中金红石的含量明显较少,可见 N 掺杂对锐钛矿相 TiO_2 向金红石相的转变有明显抑制作用.其原因是,掺杂 N 进入 TiO_2 晶格中,提高了 TiO_2 晶格缺陷、易致非化学配比,从而使 TiO_2 相变温度升高,相变速率减慢^[8].

表 1 焙烧温度和掺 N 量对样品中 TiO_2 的平均粒径及晶相组成的影响

Table 1 Effect of calcination temperature and N-doping content on physical properties of TiO_2 powders

样品 N-n-t	平均粒径 /nm	金红石相 /%	样品 N-n-t	平均粒径 /nm	金红石相 /%	样品 N-n-t	平均粒径 /nm	金红石相 /%
N-0-4	10.3	21	N-0-3.5	5.0	9	N-3-3.5	3.2	0
N-1-4	8.5	16	N-0-4	10.3	21	N-3-4	8.0	0
N-2-4	8.2	7	N-0-5	14.1	50	N-3-5	12.7	31
N-4-4	7.4	0	N-0-6	27.2	74	N-3-6	23.4	52

2.2 紫外-可见光吸收光谱结果分析

图 2 为不同掺 N 量经 400°C 焙烧所得样品的紫外-可见吸收光谱,由图 2 可见,随尿素质量比的提高,样品与绢云母负载 TiO_2 相比,吸收边从 390 nm 逐渐转变到 540 nm,发生明显的红移,说明掺 N 是一个持续的过程.掺杂理论认为,在掺杂过程中 N 取代了 TiO_2 晶格中的部分 O 离子,使 Fermi 能级移入价带而产生所谓的 Burstein-Moss 移动,在 O 的价带上方形成了一个能量较高的 $\text{N}2\text{p}$ 价带,从这个 $\text{N}2\text{p}$ 价带往导带激发电子要比从 $\text{O}2\text{p}$ 轨道直接跃迁到导带容易得多^[9],这样能使样品对可见光具有光响应.当尿素与绢云母负载的 TiO_2 粉体质量比为 3 时,焙烧制得的样品吸收边红移最为明显,当尿素质量比增大到 4 时,样品可见光的吸收边变化不大.同时 Yuan Jian 等^[10]研究表明,当尿素与纳米 TiO_2 粉体的质量比超过 5 时,其对可见光的吸收不会继续红移.

随焙烧温度的升高,所制得的样品逐渐由白色变为淡黄,直至变为灰白.焙烧温度对掺 N 样品吸收光谱的影响如图 3 所示,由图 3 可见,当温度上升到 400°C 的过程中,样品对可见光的吸收活性逐渐增加,而当焙烧温度超过 400°C ,其吸收活性又降低,由此可认为 N 掺杂绢云母负载纳米 TiO_2 粉体的最佳焙烧温度为 400°C .这可能是因为当温度低于 400°C 时,样品中 TiO_2 的平均粒径较小,尺寸量子化程度较明显,禁带较宽,吸收谱线蓝移;同时低温导致尿素分解及其与 TiO_2 反应不充分,只能形成少量的氧空位,导致可见光吸收率较小.

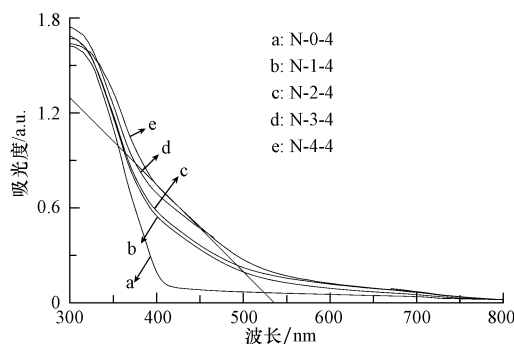


图 2 400°C 焙烧不同掺 N 量样品的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 Diffusing reflectance spectra of powders with different N-doping contents calcined at 400°C

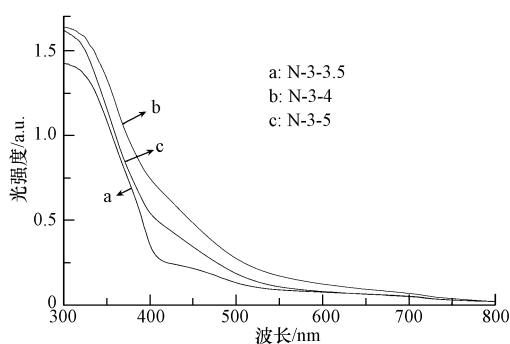


图 3 焙烧温度对样品紫外-可见光吸收光谱的影响

Fig. 3 Diffusing reflectance spectra of powders calcined at 350°C , 400°C and 500°C

随着焙烧温度的增加,样品中 TiO_2 的平均粒径变大,比表面积降低,同时使样品中锐钛矿相转向金红石相. XRD 分析可知,尿素与 TiO_2 粉体质量比为 3 的样品经 600°C 焙烧后,金红石相含量为 52%,而金红石相 TiO_2 对光具有很强的反射作用;另外,焙烧温度增加过高,导致尿素分解速率过快,生成的 NH_3 来不及与粉体中的 TiO_2 反应而挥发,同时高温下形成氧空位的 TiO_2 在空气中易再次氧化,导致掺 N 量的降低. 因此,焙烧温度的变化引起的 TiO_2 平均粒径、晶型及掺 N 量的多少共同作用导致样品可见光吸收活性的降低.

2.3 样品的 XPS 分析

为分析 N 在样品中的含量及结合状态,对样品进行 X 射线光电子能谱分析. 图 4 为尿素质量比为 3,经 400°C 焙烧 2h 所得样品的 XPS 谱图. 图中出现了 $\text{Ti}2\text{p}$ 、 $\text{O}1\text{s}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 和 $\text{C}1\text{s}$ 谱峰. 其中 1113.3 eV 和 982.5 eV 的谱峰分别为 Ti 和 O 的俄歇电子峰, $\text{Ti}2\text{p}$ 峰出现在 459 eV 处,较 TiO_2 中 $\text{Ti}2\text{p}$ 峰能量 (461 eV) 低. 这是因为 N 的电负性比 O 的电负性低,使 Ti 原子周围的电子云密度增加,屏蔽效应增强,电子的结合能有所减小造成的^[11];与纯 TiO_2 的 XPS 谱图相比,样品的 $\text{O}1\text{s}$ 峰在 $531\text{—}534\text{ eV}$ 结合能处出现了新峰. 分峰分析发现,除 530.1 eV 为 Ti—O 的 $\text{O}1\text{s}$ 峰外,在 531.4 eV 和 532.4 eV 处有新峰出现,其中 531.4 eV 处为 Si—O—Ti 键中的桥氧峰,表明绢云母和 TiO_2 通过羟桥结合在一起,同时 532.4 eV 处是 O—Ti—N 键中的 $\text{O}1\text{s}$ 峰^[12].

图 4(b) 是 N 元素的 XPS 区间细扫描谱图,表明在结合能为 398.2 eV 、 400.4 eV 、 402.5 eV 附近出现了 $\text{N}1\text{s}$ 的特征峰. 397 eV 、 402 eV 左右结合能的峰分别代表形成 Ti—N 键的 $\beta\text{-N}$ 和代表化学吸附的 $\gamma\text{-N}$ ^[13];结合能 400 eV 左右出现的峰则是在 N 进入 TiO_2 的晶格形成 Ti—N 键后,由于 N 和 O 的电负性不同,使 Ti 周围的电子云密度变化,从而令其电子结合能发生了变化. 由图 4(b) 可知,样品中 N 的特征峰在 398.2 eV 、 402.5 eV 处较弱,而 400.4 eV 处较强. 故本研究中 N 存在是取代掺杂为主. 根据图 4 中 $\text{Ti}2\text{p}$ 及 $\text{N}1\text{s}$ 的 XPS 谱计算出 N-3-4 样品含 14.95% (原子百分含量) 的 Ti 及 1.52% 的 N 原子.

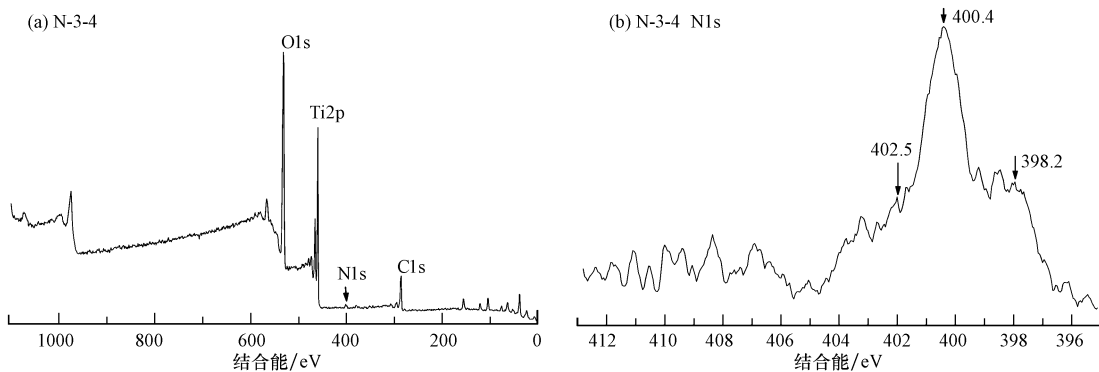


图 4 样品 N-3-4(a)及其元素 N(b)的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectrum of the sample

2.4 样品的电镜扫描分析

用扫描电子显微镜对绢云母和 N 掺杂后的样品进行观察,其形貌如图 5 所示.

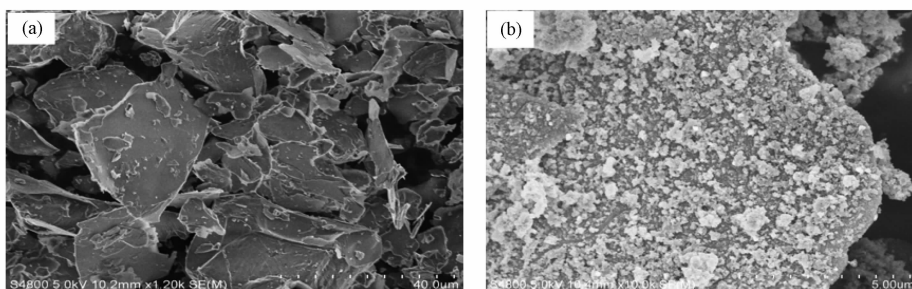


图 5 样品的 SEM 图

(a) 绢云母; (b) 样品 N-3-4

Fig. 5 Scanning electron microscope (SEM) photographs of samples

图 5 中(a),(b)分别为酸化处理后的绢云母和样品 N-3-4 的 SEM 照片. 由图 5(a)可看到,经酸化处理后的绢云母呈层状结构,表面光洁,片径为 10—30 μm ,片层结构十分明显. 从图 5(b)可以看出, N-3-4 样品中 TiO_2 粒子均匀地分布在片层的云母表面,颗粒大小均匀. 由于 TiO_2 的等电点为 2.7, $\text{pH} < 2.7$ 时 Zeta 电位 $\xi > 0$,而云母在 $\text{pH} > 1$ 时 $\xi < 0$,本实验中控制 pH 值在 1—2.7 之间,在此条件下, TiO_2 和云母颗粒表面因 Zeta 电位不同并极性相反使颗粒间产生具有吸引作用的双电层静电势能,从而使 TiO_2 粉体吸附到云母表面形成包覆层, XPS 分析知,纳米 TiO_2 与绢云母通过羟桥结合,由于在包覆层与基体之间形成了化学键,因此包覆层与基体结合牢固,不易脱落^[14].

2.5 样品的光催化活性

2.5.1 样品对甲基橙的降解率

图 6 为最佳焙烧温度下,掺 N 量对样品光催化降解甲基橙的影响. 很明显随尿素质量比的增加,样品光催化活性增强,光照 60 min 绢云母负载二氧化钛的降解率仅为 44%,而尿素质量比由 1 增加到 3 所制得样品的降解率依次为 53%、63%、72%,与未掺 N 样品相比,最高降解率为其 1.6 倍,但继续增加到 4 时其降解率下降为 58%. 吸收光谱分析知,尽管样品 N-3-4 和 N-4-4 的可见光吸收边相近,由于尿素质量比过大,过高的 N 掺杂量在粒子内部产生大量的氧空缺,这些氧空缺过多又会促进空穴和电子的重新复合,这对催化剂的活性有不利的影响^[15],因此本研究中尿素质量比的最佳值为 3.

焙烧温度不同,掺 N 量相同的样品对甲基橙溶液的降解率如图 7 所示. 由图 7 可见,经 400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的样品光催化降解效果最高,光照 60 min 对甲基橙降解率为 72%,随着焙烧温度的升高,500 $^{\circ}\text{C}$ 时样品对甲基橙的降解率为 50%,降低 31%,而经 600 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧制备出的样品对甲基橙的降解率与 500 $^{\circ}\text{C}$ 相比锐减 42%,仅为 29%. 样品光催化活性与样品紫外-可见吸收光谱中对可见光的吸收情况有较好的一致性. 样品光催化活性变化可能是粒径大小、晶型、掺 N 量等因素共同作用的结果. 分析原因为:当反应温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时平均粒径较小,载流子从粒子内部迁移到外部的路程短,电子和空穴在粒子体内的复合几率较小;另外结合 XRD 图谱,此时锐钛矿晶型发育较为完好,这些都有利于提高光催化剂的活性. 当温度高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,尿素分解产生的 NH_3 在加热过程中氧化逸出,使掺入 TiO_2 晶格中的 N 含量降低,同时温度升高样品中 TiO_2 逐渐向金红石相转变,形成混晶结构,而金红石型结构的纳米 TiO_2 与锐钛矿 TiO_2 相比具有较低的光催化活性^[8],从而导致降解率的下降;当温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,吸收光谱分析知样品中 TiO_2 的粒径较细,量子尺寸效应导致吸收谱线蓝移,从而导致 TiO_2 光催化剂对光能的利用率不高.

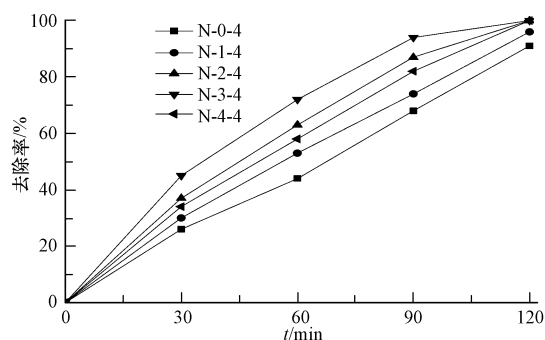


图 6 不同掺 N 量对样品光催化降解甲基橙的影响

Fig. 6 Degradation efficiency of methyl orange by the photocatalysts with different N-doping contents

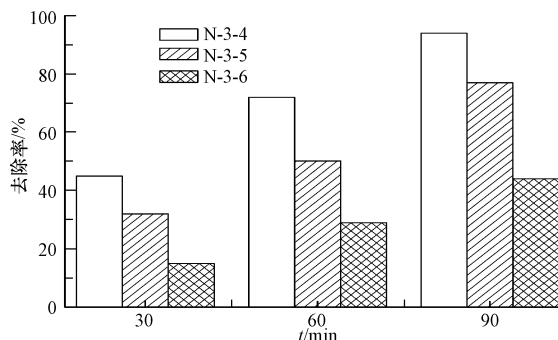


图 7 不同温度焙烧后催化剂对甲基橙的降解效果

Fig. 7 The effect of calcination temperature on degradation of Methyl Orange

2.5.2 样品 N-3-4 光催化剂重复使用性能检测

片层状的绢云母负载 N 掺杂纳米 TiO_2 的密度较小,投入甲基橙溶液后漂浮或悬浮于甲基橙溶液中,能够充分吸收利用紫外光及可见光且易于回收处理和再利用. 图 8 为 N-3-4 样品重复使用时,对甲基橙的降解率曲线,样品重复使用前抽滤分离经 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥处理. 从图 8 中可以看到,前三次样品对甲基橙的降解性能没有明显的变化,第 3 次在光照 60 min 后的降解率仍达到 59%,但第 4 次和第 1 次相比,催化性能明显减弱,在光照 60 min 后的降解率达到 43%,降低了 40%,由图中曲线可知降低速率明显

加快;前期实验表明绢云母负载 TiO_2 经 3 次重复利用后降解率降低为 28%。同时相同条件下,实验测得 120 min 纯绢云母对甲基橙的吸附率仅为 0.03%,这一对比实验表明溶液中甲基橙的降解是因纳米 TiO_2 的降解作用而不是绢云母的吸附。由此可见,适量 N 掺杂制备的绢云母负载纳米 TiO_2 ,由于 N 取代了晶体中部分 O,在晶体中生成大量的缺陷,当缺陷量达到最佳值时,它能有效地阻止电子与空穴的复合,这样能有效地提高样品的量子产率,大大提高样品的光催化活性的同时,可延长其使用寿命^[16]。

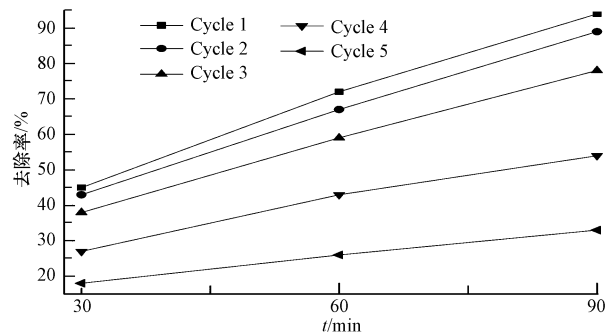


图 8 样品 N-3-4 重复使用对甲基橙的降解率

Fig. 8 Regradation efficiency of Methyl Orange by sample N-3-4 in each cycle

3 结论

(1) 以绢云母为载体, TiCl_4 为钛源,通过水解-沉淀法,制得了绢云母负载 TiO_2 粉体,将尿素与粉体均匀混合焙烧,制得不同掺 N 量的绢云母负载 TiO_2 光催化剂,其 TiO_2 平均粒径为 7—25 nm。非金属 N 的掺杂能抑制纳米 TiO_2 晶粒的长大,同时减缓其由锐钛矿相向金红石相转变。

(2) 制备的 N 掺杂绢云母负载 TiO_2 光催化材料对 440—550 nm 的可见光有明显的响应,当尿素与粉体的质量比为 3 时,经 400℃ 焙烧 2h 的样品,XPS 分析可知 N 进入 TiO_2 晶格在样品中形成 Ti—O—N 键,其对可见光的吸收边红移最明显为 550 nm,样品对甲基橙的降解能力是纯绢云母负载 TiO_2 光催化剂的 1.6 倍;

(3) 径厚比大,片层状结构的绢云母,为 TiO_2 提供了一个平整光滑的基底,降低了纳米 TiO_2 的团聚效应,同时提高了光催化过程中催化剂的可操作性和催化后的易分离回收性。同时 N 的掺杂能有效增加样品的使用寿命,相同条件下重复利用 4 次,光照 60 min 对甲基橙的降解率仍然可高达 43%。

参 考 文 献

- [1] 许珂敬,杨赞中,董抒华. 以多孔陶粒为载体的纳米 Ag/N-TiO₂ 光催化膜的制备与表征[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(8): 1361-1366
- [2] Asahi R, Morikana T, Ohwaki T. Visible-light photocatalysis in nitrogen doped titanium Oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271
- [3] 王慧,张建,宋洪昌. 天然矿物负载纳米 TiO₂ 研究进展[J]. 钛工业进展, 2007, 24(1): 42-44
- [4] 黄绵峰,郑治祥,徐光青,等. 膨胀石墨负载纳米二氧化钛光催化剂的制备、表征与其光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 325-330
- [5] 彭书传,谢晶晶,庆承松. 负载 TiO₂ 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1208-1212
- [6] Ren Min, Yin Hengbo, Wang Ail, et al. Mica coated by direct deposition of rutile TiO₂ nanoparticles and the optical properties[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103: 230-234
- [7] Toshihiko Kondo, Kazuhiko Shindo, Masayasu Arakawa, et al. Microstructure and hydrogen absorption-desorption properties of Mg-TiFe_{0.92}Mn_{0.08} composites prepared by wet mechanical milling [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 375: 283-291
- [8] 陈孝云,刘守新,陈曦. 活性炭修饰对 TiO₂ 形态结构及光催化活性影响[J]. 应用化学, 2006, 23(11): 1218-1222
- [9] 张金龙,陈峰,何斌. 光催化[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2004: 58-60
- [10] Yuan Jian, Chen Mingxia, Shi Jianwei, et al. Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31: 1326-1331
- [11] 谢晓峰,陆文璐,张剑平,等. 拓展作用光范围的纳米 TiO_{2-x}N_x 制备和表征[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(2): 212-215
- [12] Chen X B, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry (B), 2004, 108: 15446-15449

- [13] Hong Y C, Bang C U. Band gap narrowing of TiO₂ by nitrogen doping in atmospheric microwave plasma [J]. Chem Phys Lett, 2005, 413: 454-457
- [14] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 5-6
- [15] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(23): 5483-5486
- [16] Terufumi Okumura, Yasuhiro Kinoshita, Hiroaki Uchiyama, et al. Photoluminescence of nitrogen-doped anatase[J]. Materials Chemistry And Physics, 2008, 15: 486-490

PREPARATION OF N-DOPED TiO₂ FILM ON MICA AND THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

HE Zaoyang LU Jun WU Yucheng ZHENG Zhixiang

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

ABSTRACT

N-doped TiO₂/mica samples were directly prepared by hydrolysis-precipitation method, where mica was used as the base and urea was the resource of N. The as-prepared samples showed photocatalytic activity under visible light. The samples were characterized by XRD, XPS, SEM and DUV methods. The photocatalytic activity of the samples were tested in the degradation of methyl orange using the solar dysprosium-color as light source. The results show that the formation of TiO₂ film on mica was assisted by oxygen bridges. N-doping prevents the grain growth and inhibits the phase transformation from anatase to rutile. N-doping forms a new energy level above the valence band of TiO₂ which extends the adsorption edge of the material to 440—550nm, showing obvious photocatalytic activity under visible light. The photocatalytic degradation rate of methyl orange was 1.6 times higher than those samples without N-doping.

Keywords: TiO₂, mica, hydrolysis-precipitation, nitrogen-doped, photo degradation.