

# NH<sub>3</sub>处理温度对N掺杂P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>的可见光催化活性的影响

陈蔚萍<sup>①②</sup>, 王岩<sup>①</sup>, 金振声<sup>①②\*</sup>, 冯彩霞<sup>①</sup>, 张纪伟<sup>①</sup>, 吴志申<sup>①</sup>, 张治军<sup>①</sup>

① 河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475004;

② 河南大学化学化工学院, 开封 475004

\* 通讯作者, E-mail: zhenshengjin@henu.edu.cn

收稿日期: 2008-08-29; 接受日期: 2009-01-19

**摘要** 研究了NH<sub>3</sub>处理温度对N掺杂P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的影响以及可见光催化活性与表面组成和结构的关系. 实验结果表明: NH<sub>3</sub>处理温度在 600℃时, 有最高活性; 在 700℃, P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> 转变为以金红石相为主, 表面未发生N掺杂, 这与700℃时NH<sub>3</sub>分解有关; N掺杂浓度、可见光吸收两者与可见光催化活性之间均不存在顺变关系. 讨论揭示: N掺杂P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>的可见光催化活性是由三个要素协同作用产生: (i) 表面生成大量束缚单电子氧空位(V<sub>o</sub><sup>·</sup>), (ii) 表面有N掺入, (iii) 晶型以锐钛矿为主, 三者缺一不可.

**关键词**

P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>  
氮掺杂  
氨气处理  
光催化  
可见光催化活性

## 1 前言

TiO<sub>2</sub>作为光催化剂虽具有稳定、价廉、无毒的优点, 但因其禁带较宽(锐钛矿晶型的 $E_g = 3.2$  eV), 限制了它在以太阳能作为光源方面的应用, 将TiO<sub>2</sub>的光吸收向可见光范围扩展, 已成为人们多年来进行探索的重要课题, 1986年, Sato等最早报道了N掺杂TiO<sub>2</sub>具有可见光催化活性的结果<sup>[1]</sup>; 2001年Asahi等又用N<sub>2</sub>(40%)-Ar混合气体溅射TiO<sub>2</sub>靶, 获得具有可见光催化活性的TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>膜<sup>[2]</sup>. 自此, 用不同方法制备掺N的TiO<sub>2</sub>研究受到广泛重视. 掺N方法大致可分为三类: (1) 溶液法, 如Ihara等在NH<sub>4</sub>OH溶液中以Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>水解制备了具有可见光活性的N掺杂TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>; (2) 气相法, 如Irie等在高温下用NH<sub>3</sub>对锐钛矿TiO<sub>2</sub>进行掺N<sup>[4]</sup>; (3) 离子注入法, 如Schumuki等对用电化学法制得的纳米管TiO<sub>2</sub>进行N离子注入<sup>[5-7]</sup>. 多数研究者认为, TiO<sub>2</sub>掺N后, 由于N 2P轨道与O 2P

轨道重叠或直接由·N组成价带, 导致TiO<sub>2</sub>禁带变窄, 产生可见光催化活性<sup>[2,8-10]</sup>. 2006年, Serpone等质疑此种解释, 认为N掺杂TiO<sub>2</sub>的可见光活性与色中心的产生有关<sup>[11-13]</sup>. 最近, 王岩、冯彩霞等又以纳米管钛酸为母体进行高温氨处理研究, 制得了高活性的N掺杂TiO<sub>2</sub>(锐钛矿)并进行了可见光活性起源的探讨, 提出活性中心结构为V<sub>o</sub><sup>·</sup>-NO-Ti<sup>[14-17]</sup>.

本文研究了NH<sub>3</sub>处理温度对N掺杂P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的影响, 发现N掺杂只在NH<sub>3</sub>处理温度≤600℃的TiO<sub>2</sub>表面发生, 且表面掺N浓度以及可见光吸收值均与可见光催化活性之间不存在顺变关系, 讨论揭示N掺杂P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>的可见光催化活性是由三个要素协同作用产生, 现报道如下.

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

所用P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>为Degussa 产品(平均粒径≈25 nm,

比表面积  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  $\text{NH}_3$  气纯度为 99.9%. 用小瓷舟称取适量  $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$  置于可进行程序升温控制的管式炉中的石英管内, 先通  $\text{NH}_3$  气赶走石英管内空气, 再升温, 然后分别在 400、500、600、700 $^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$  气流下处理 4 h, 断电后, 在  $\text{NH}_3$  气流中冷却至室温, 取出样品, 分别记为  $\text{N-P}_{25}(400)$ 、 $\text{N-P}_{25}(500)$ 、 $\text{N-P}_{25}(600)$ 、 $\text{N-P}_{25}(700)$ .

## 2.2 可见光催化活性评价

将  $(32 \pm 2) \text{ mg}$  催化剂分散在 10 mL 水中, 均匀涂于  $0.9 \text{ cm} \times 11 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$  薄玻璃片的粗糙表面, 然后在红外线烘箱中干燥, 即制得评价用样片. 以丙烯可见光催化氧化消除反应评价催化剂的活性, 反应器为扁平式石英管, 体积为 14 mL; 光源为 500 W 氙灯, 光束经过  $\lambda \geq 420 \text{ nm}$  截止滤光片得到可见光, 样品位置处的光强为  $0.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ; 评价所用原料气为丙烯(纯度 99.9%)与空气的混合气, 丙烯浓度为 600 ppmV; 丙烯及反应产物  $\text{CO}_2$  的浓度变化采用原位色谱分析, 仪器为日本岛津 GC-9A 型气相色谱仪, 丙烯用氢火焰检测器检测, 检测灵敏度为 1 ppm;  $\text{CO}_2$  是用一个装载有 Ni 催化剂的反应器将其甲烷化后进行分析; 评价所用原料气流速为 100 mL/h, 当原料气中丙烯初始浓度达到稳定后开始加光, 丙烯消除率达

到稳态时, 断去光源, 以断光后丙烯是否回到初始浓度, 检验实验结果的可靠性. 丙烯消除率  $= (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$ .

## 2.3 表征

X-射线衍射谱(XRD)用 Philips X'Pert Pro X-ray diffractometer 测定; X-光电子能谱测定(XPS)在 ESCALAB210 X-ray photoelectron spectrometer 上完成, 以污染碳的结合能  $\text{C } 1s = 284.8 \text{ eV}$  定标, 表面 N 原子浓度由仪器提供的计算机软件, 按灵敏度因子数值求得; 紫外可见扩散反射谱(DRS)在 Shimadzu U-3010 spectrometer 上测定; 电子自旋共振谱(ESR)在室温空气中用 Brüker ESP300E apparatus 测得, 操作在: X 波段(频率 9.80 GHz), 磁场调制 100 kHz, 调幅 0.2 mT, 微波功率 10 mW. 扫描时间 41.9 s. 样品的 ESR 谱测定均用同一石英毛细管(内径  $\approx 1 \text{ mm}$ ), 装入的样品高度相同, 以  $g = 2.0036$  的 diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) 定标.

## 3 结果和讨论

### 3.1 可见光催化活性

图 1(a)~(e) 分别是  $\text{P}_{25} \text{ TiO}_2$ 、 $\text{N-P}_{25}(400)$ 、 $\text{N-P}_{25}(500)$ 、 $\text{N-P}_{25}(600)$ 、 $\text{N-P}_{25}(700)$  催化剂的可见光

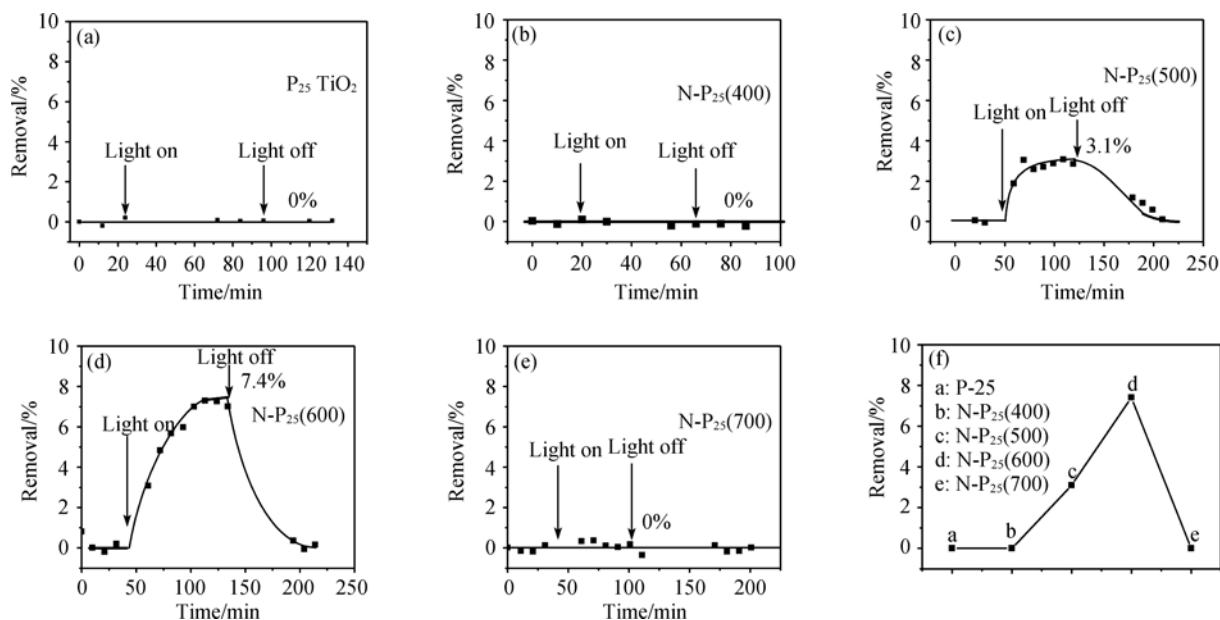


图 1 催化剂在可见光下的活性

(a)  $\text{P}_{25} \text{ TiO}_2$ ; (b)  $\text{N-P}_{25}(400)$ ; (c)  $\text{N-P}_{25}(500)$ ; (d)  $\text{N-P}_{25}(600)$ ; (e)  $\text{N-P}_{25}(700)$ ; (f) 活性综合图

活性评价结果, 图 1(f)为不同催化剂的活性综合. 从图中可以看出, 商品 $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 没有可见光催化活性, 这是由于 $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 不能被可见光激发产生电子-空穴对的原因. 当 $\text{NH}_3$ 处理温度为 500 和 600 $^\circ\text{C}$ 时, 处理后的 $\text{N-P}_{25}\text{ TiO}_2$ 呈现出可见光催化丙烯( $\text{C}_3\text{H}_6$ )氧化消除活性, 600 $^\circ\text{C}$ 活性最高, 达到 7.4%, 但是在 400 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$ 处理后, 催化剂没有显示出活性, 随着处理温度的升高, 催化剂的活性先升高再降低(图 1(f)).  $\text{CO}_2$ 的生成浓度, 样品 $\text{N-P}_{25}(500)$ 和 $\text{N-P}_{25}(600)$ 分别为 26.8 和 60.1ppmV, 样品 $\text{P}_{25}\text{ TiO}_2$ 、 $\text{N-P}_{25}(400)$ 、 $\text{N-P}_{25}(700)$ 均为 0. 不同温度 $\text{NH}_3$ 处理为何会引起 $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 活性有如此大的变化, 本文对此进行了研究.

### 3.2 光吸收性质

$\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 只能吸收紫外光, 但经不同温度 $\text{NH}_3$ 处理后, 吸光性能发生变化(图 2(a)), 在 $\lambda = 410\sim 510\text{ nm}$ 区间出现一可见光吸收带, 以 $\Delta R = R(\text{P}_{25}) - R(\text{N-P}_{25})$ 表示吸收(在 $\lambda = 450\text{ nm}$ 处)<sup>[18]</sup>, 随着处理温度升高, 吸收增强(图 2(b)), 在  $T = 400\sim 600^\circ\text{C}$  范围内, 吸收与

图 1 可见光催化活性存在对应关系, 但在  $T = 700^\circ\text{C}$  时, 可见光吸收虽最强, 却无可见光催化活性, 这说明催化剂的可见光吸收, 虽是可见光催化的前提条件, 但需有其他因素配合, 才能显现出活性.

### 3.3 晶型和表面组成变化

#### (1) 晶型变化

图 3(a)为 $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 在不同温度 $\text{NH}_3$ 气氛下处理后的 XRD 谱. 显然, 在  $T = 400\sim 600^\circ\text{C}$   $\text{NH}_3$  处理后,  $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 的晶型基本未变, 仍以锐钛矿相为主, 对  $T = 600^\circ\text{C}$  样品,  $A : R = 4.6 : 1$  (A 代表锐钛矿相, R 代表金红石相); 当  $T = 700^\circ\text{C}$ , 晶型转变为以金红石相为主,  $A : R = 0.53 : 1$ . 在  $T = 700^\circ\text{C}$  空气中,  $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 晶型亦发生类似 $\text{NH}_3$ 气氛下的相变(图 3(b)), 说明晶型转变是由温度引起, 与 $\text{NH}_3$ 存在无关.

#### (2) 表面组成变化

用 XPS 测定了催化剂表面 N 元素的化学状态. 图 4(a)~(d)给出了催化剂的 N 1s 谱. 从图中可以看到,  $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 在  $T = 400\sim 600^\circ\text{C}$  下 $\text{NH}_3$ 气氛中处理后, 表面

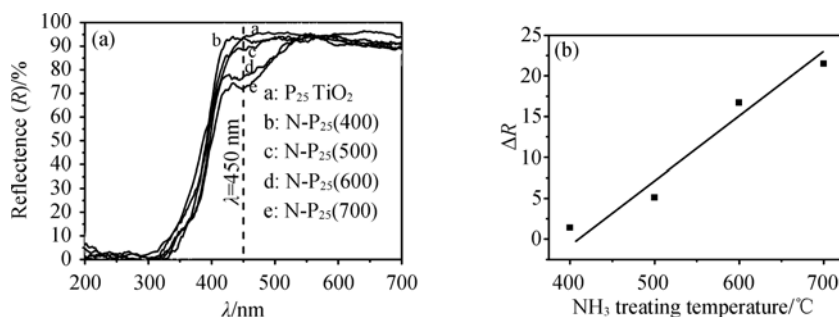


图 2 催化剂的紫外可见漫反射图(a)、催化剂在 450 nm 处对可见光的吸收与温度之间的关系曲线(b)

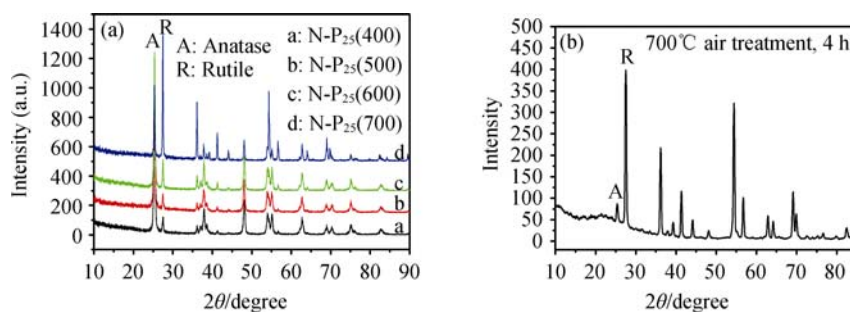


图 3  $\text{P}_{25}\text{-TiO}_2$ 在不同温度 $\text{NH}_3$ 处理后(a)及在 700 $^\circ\text{C}$ 空气中处理后(b)的XRD谱

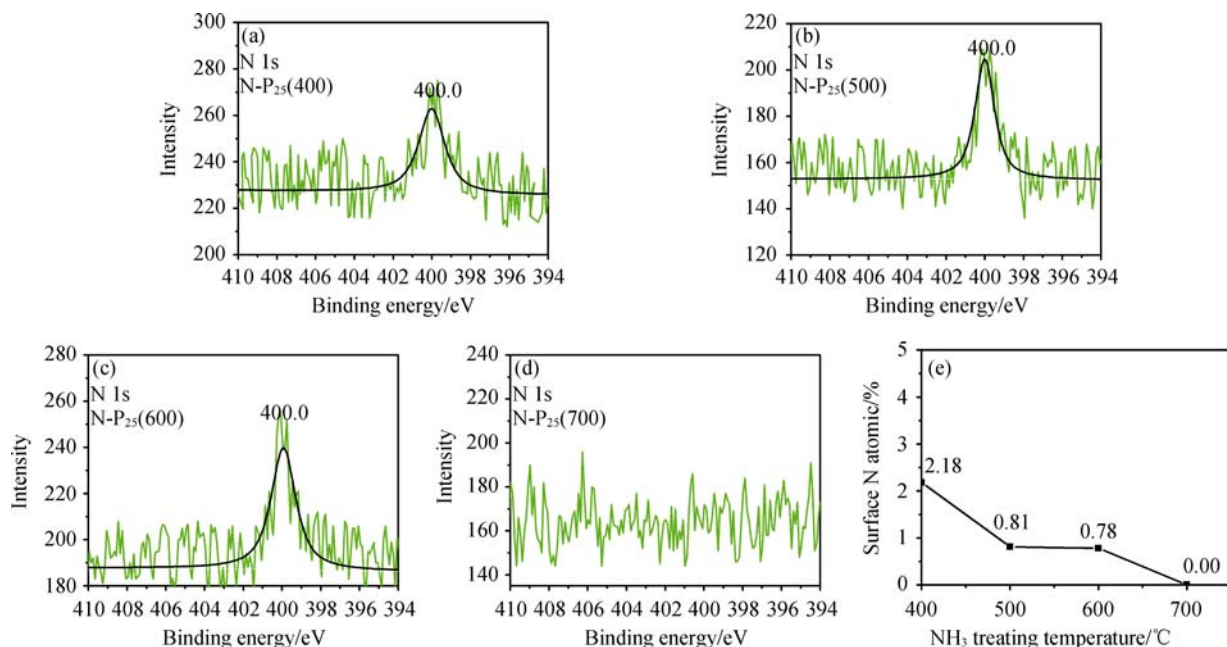


图 4

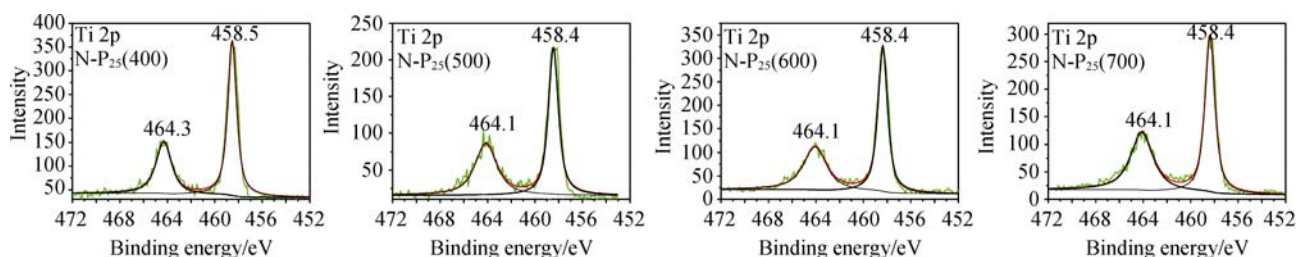
(a)~(d)催化剂 N-P<sub>25</sub>(400-700)的 N 1s XPS 图;(e)催化剂表面 N 含量与温度之间的关系曲线

有N掺入,  $E_b(\text{N}1s)=400.0$  eV, 此峰属于N—O键合N<sup>[18-24]</sup>; 而在 700°C, 则无N 1s峰(图 4(d)), 说明N-P<sub>25</sub>(700)表面没有掺杂N元素. 图 5 为催化剂的Ti 2p谱, 从图中可以看到, 在 $T = 400\sim 700^\circ\text{C}$  NH<sub>3</sub>气氛中处理后, P<sub>25</sub> TiO<sub>2</sub>的表面Ti元素的化合价态不变, 亦无Ti—N键产生<sup>[25]</sup>. 催化剂表面掺N原子浓度与催化剂活性之间的关系见图 4(e), 在 $T = 400\sim 600^\circ\text{C}$ , 表面掺N原子浓度随处理温度增高反而降低, 掺N浓度与图 1 的可见光催化活性之间不存在对应关系, 暗示N掺入不是造成P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的唯一因素; 而当 $T = 700^\circ\text{C}$ 时, 以NH<sub>3</sub>作为N源, 表面则不能掺N, 为解释此现象曾进行如下实验: 将P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>先在

700°C空气中处理 4 h使之转变成金红石相为主后(图 3(b)), 再将此样品分为两部分, 分别进行 600°C和 700°C NH<sub>3</sub>处理 4 h, 前者有N掺入, 后者仍无N掺入, 表明 700°C时不能掺N可能与NH<sub>3</sub>的分解有关, 而与金红石相无关. 但评价结果显示, P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>转变成金红石相后, 再 600°C NH<sub>3</sub>处理即使有N掺入, 亦无可见光催化活性.

### 3.4 催化剂的 ESR 性质

图 6 为P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>经不同温度NH<sub>3</sub>处理后的ESR谱, 原料 P<sub>25</sub> TiO<sub>2</sub>无任何ESR信号. 在ESR谱图中, 谱峰高 $h$ 代表自旋浓度, 宽度 $\Delta H$ 代表弱超精细相互


 图 5 催化剂 N-P<sub>25</sub>(400~700°C)的 Ti 2p XPS 图

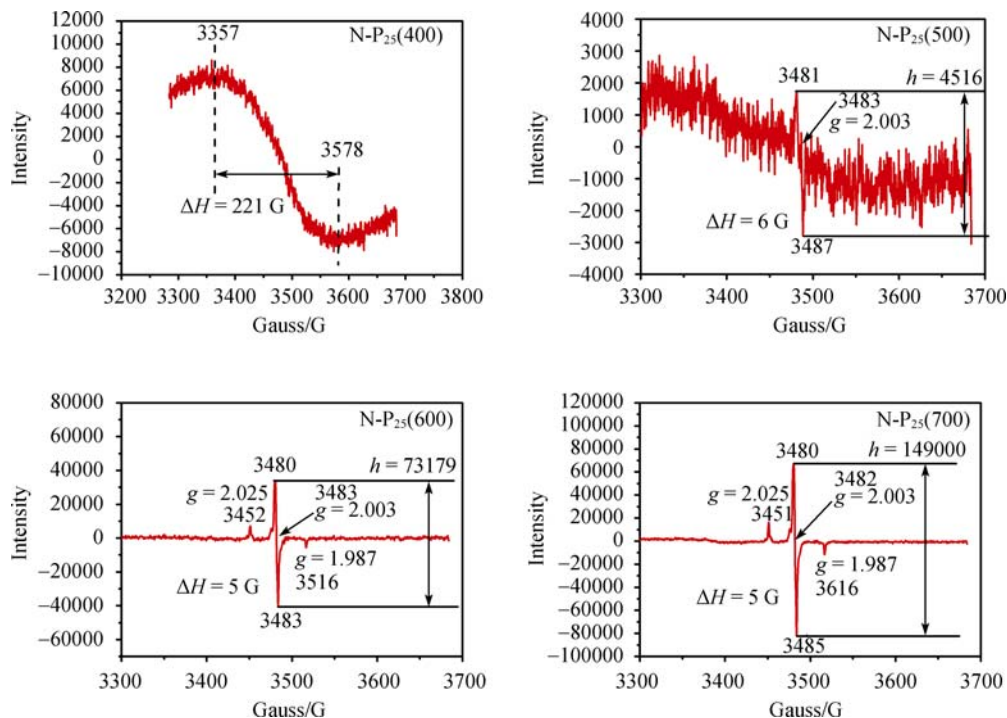


图 6 催化剂的 ESR 谱图

$h$  代表  $g = 2.003$  谱峰高度;  $\Delta H$  代表  $g = 2.003$  谱峰宽度

作用, 波谱分裂因子  $g$  值用来判断被检测的自由基. 已有许多报道表明,  $g$  值=2.003、 $\Delta H \approx 5$  G 的 ESR 对称峰是束缚单电子的氧空位 ( $V_o \cdot$ ) 的特征峰<sup>[26-29]</sup>. P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> 经 500℃, 600℃, 700℃ NH<sub>3</sub> 处理 4 h 后, 出现此特征峰(图(6)), 400℃ 处理后虽产生 ESR 信号, 但不属于  $V_o \cdot$  的特征信号, 其归属有待进一步确定.

### 3.5 可见光催化活性起源

冯彩霞等对用纳米管钛酸为前驱体制备的 N 掺杂 TiO<sub>2</sub>(A) 进行了系统的研究<sup>[16]</sup>, 他们认为: 可见光催化活性不是由 N 2P 轨道与 O 2P 轨道重叠导致 TiO<sub>2</sub> 禁带变窄引起的<sup>[2]</sup>,  $\cdot N$  自由基也不是 N-TiO<sub>2</sub> 的光活性中心<sup>[10]</sup>, 可见光催化活性的起源为  $V_o \cdot$ -NO-Ti 结构(图 7), 即: 经 NH<sub>3</sub> 处理后的 TiO<sub>2</sub>, 生成大量束缚单电子的氧空位 ( $V_o \cdot$ ) 以及化学吸附在  $V_o \cdot$  附近的极性分子 NO, 高浓度  $V_o \cdot$  在禁带内形成子能带, 导致可见光吸收, NO 的存在则抑制了  $V_o \cdot$  缺陷的荧光发射性质, 有利于光生电荷向表面活性位转移, 进行光催化反应. 冯彩霞等的研究揭示了可见光催化活性的两个

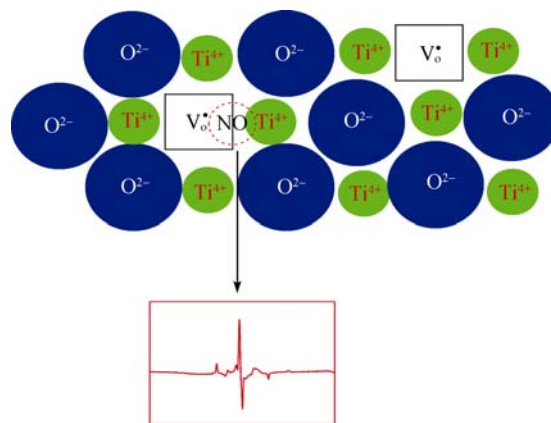


图 7 锐钛矿 N-TiO<sub>2</sub> 的光活性中心

$V_o \cdot$ -NO-Ti 示意图

要素: (i) 在 TiO<sub>2</sub> 中生成大量束缚单电子的氧空位缺陷  $V_o \cdot$ ; (ii) 有极性分子 NO 化学吸附在  $V_o \cdot$  附近. 本文以 P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> 为前驱体的研究结果, 支持 Feng 等<sup>[16]</sup> 的观点, 但发现还需增加第三个要素, 即 TiO<sub>2</sub> 晶型应主要为锐钛矿, 而金红石晶型 TiO<sub>2</sub> 即使掺 N 后亦无丙烯可见光催化氧化消除活性. 这三个要素必须协同作

表 1 N-TiO<sub>2</sub>具有可见光活性的三要素分析

	400℃	500℃	600℃	700℃
Anatase(main)	√	√	√	×
V <sub>o</sub> •	×	√	√	√
Doped-N	√	√	√	×

用, 缺一不可(见表 1)。

上述 500~700℃NH<sub>3</sub>处理后的P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>, 其可见光吸收性能与V<sub>o</sub>•的浓度近似成正比关系(图(8)), 说明V<sub>o</sub>•是可见光吸收中心, 但可见光产生的电子-空穴对(e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup> pair)能否分离和转移至表面, 进行光催化反应, 还受晶型和V<sub>o</sub>•附近化学吸附的极性分子NO

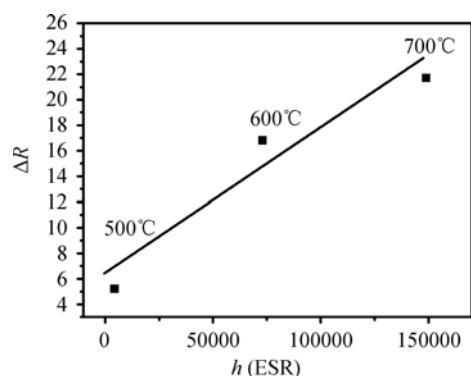


图 8 催化剂可见光吸收性能与氧空位浓度的关系曲线

制约. 因此, 700℃ NH<sub>3</sub>处理的样品虽有高浓度V<sub>o</sub>•和可见光吸收, 但由于缺少另两个要素, 故无光催化活性(表 1); 400℃ NH<sub>3</sub>处理后样品, 其ESR信号所代表的缺陷不属于V<sub>o</sub>•, 因而也不显示活性。

#### 4 结论

NH<sub>3</sub>是弱还原性物质, 在不同温度下, NH<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>表面相互作用生成大量稳定的束缚单电子的氧空位缺陷(V<sub>o</sub>•), 并形成不同的表面化学组成和结构, 从而表现出不同的可见光催化行为:

1. 随着NH<sub>3</sub>处理温度的升高, 掺N的P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>呈现出不同的C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>可见光催化消除活性, 600℃处理活性最高, 400℃和 700℃处理无活性;

2. 表面掺N浓度及可见光吸收两者与可见光催化活性之间均不存在顺变关系, 而g = 2.003 的ESR峰高代表束缚单电子的氧空位(V<sub>o</sub>•)的浓度与可见光吸收存在线性关系;

3. NH<sub>3</sub>处理的P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>须有三个要素协同作用才能产生可见光催化活性: (i) 表面生成大量束缚单电子氧空位(V<sub>o</sub>•), (ii) 表面有N掺入, (iii) 晶型为锐钛矿. 可见光催化活性由三个要素协同作用产生, 缺一不可。

致谢 衷心感谢中国科学院理化技术研究所陈景荣教授对本文 ESR 结果的测定及讨论。

#### 参考文献

- 1 Sato S. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region. *Chem Phys Lett*, 1986, 123: 126—128[DOI]
- 2 Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, 293: 269—271[DOI]
- 3 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. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 42: 403—409[DOI]
- 4 Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 5483—5486[DOI]
- 5 Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, Kunze J, Haeblein V, Frey L, Schumaki P. Ion implantation and annealing for an efficient N-Doping of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 1080—1082[DOI]
- 6 Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, Kunze J, Haeblein V, Kleber S, Schumaki P. TiO<sub>2</sub> nanotube layers: Dose effects during nitrogen doping by ion implantation. *Chem Phys Lett*, 2006, 419: 426—429[DOI]
- 7 Vitiello P R, Macak J M, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick L F P, Schumaki P. N-Doping of anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes using heat treatment in ammonia. *Electrochem Comm*, 2006, 8, 544—548[DOI]
- 8 Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y. Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes. *J*

- Phys Chem B, 2004, 108: 10617—10620 [\[DOI\]](#)
- 9 Lindgren T, Mwabora J M, Avendano E, Jonsson J, Granqvist C G, Lindquist S E. Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped titanium dioxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 5709—5716 [\[DOI\]](#)
  - 10 Livraghi S, Paganini M C, Giamello E, Selloni A, Valentin C D, Pacchioni G. Origin of photoactivity of nitrogen-doped titanium dioxide under visible light. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15666—15671 [\[DOI\]](#)
  - 11 Serpone N. Is the band gap of pristine  $\text{TiO}_2$  narrowed by anion-and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 24287—24293 [\[DOI\]](#)
  - 12 Kuznetsov V N, Serpone N. Visible light absorption by various titanium dioxide specimens. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25203—25209 [\[DOI\]](#)
  - 13 Emeline A V, Sheremetyeva N V, Khomchenko N V, Ryabchuk V K, Serpone N. Photoinduced formation of defects and nitrogen stabilization of color centers in N-Doped titanium dioxide. *J Phys Chem C*, 2007, 111(30): 11456—11462 [\[DOI\]](#)
  - 14 Wang Y, Feng C X, Jin Z S, Zhang J W, Yang J J, Zhang S L. A novel N-doped  $\text{TiO}_2$  with high visible light photocatalytic activity. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 260: 1—3 [\[DOI\]](#)
  - 15 王岩, 张纪伟, 金振声, 吴志中, 张顺利. 新型 N- $\text{TiO}_2$  亚甲基蓝的可见光催化脱色研究. *科学通报*, 2007, 52(16): 1973—1976
  - 16 Feng C X, Wang Y, Jin Z S, Zhang J W, Zhang S L, Wu Z S, Zhang Z J. Photoactive centers responsible for visible-light photocatalytic activity of N-doped  $\text{TiO}_2$ . *New J Chem*, 2008, 32: 1038—1047 [\[DOI\]](#)
  - 17 Zhang J W, Wang Y, Jin Z S, Wu Z S, Zhang Z J. Visible-light photocatalytic behavior of two different N-doped  $\text{TiO}_2$ . *Appl Surf Sci*, 2008, 254: 4462—4466 [\[DOI\]](#)
  - 18 Gole J L, Stout J D, Burda C, Lou Y B, Chen X B. Highly efficient formation of visible light tunable  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *J Phys Chem B*, 2004, 108(4) 1230—1240 [\[DOI\]](#)
  - 19 Burda C, Lou Y B, Chen X B, Samia A C S, Stout J, Gole J L. Enhanced nitrogen doping in  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Nano Lett*, 2003, 3(8): 1049—1051 [\[DOI\]](#)
  - 20 Chen X B, Lou Y B, Samia A C S, Burda C, J L Gole. Formation of oxynitrate as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(1): 41—49 [\[DOI\]](#)
  - 21 Prokes S M, Gole J L, Chen X B, Burda C, Carlos W E. Defect-related optical behavior in surface-modified  $\text{TiO}_2$  nanostructures. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(1): 161—167 [\[DOI\]](#)
  - 22 Sato S, Nakamura R, Abe S. Visible-light sensitization of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts by wet-method N doping. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 284: 131—137 [\[DOI\]](#)
  - 23 Rodriguez J A, Jirsak T, Dvorak J, Sambasivan S, Fischer D. Reaction of  $\text{NO}_2$  with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of  $\text{NO}_3^-$ . *J Phys Chem B*, 2000, 104(2): 319—328 [\[DOI\]](#)
  - 24 Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, Ohshima T. Preparation of high quality nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*, 2004, 453: 162—166 [\[DOI\]](#)
  - 25 Saha N C, Tompkins H G. Titanium nitride oxidation chemistry: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Appl Phys*, 1992, 72(7): 3072—3079 [\[DOI\]](#)
  - 26 Serwicka E, Schlierkamp M W, Schindler R N. Localization of conduction band electrons in polycrystalline  $\text{TiO}_2$  studied by ESR. *Z Naturforsch*, 1981, 36a: 226—232
  - 27 Serwicka E. ESR study on the interaction of water vapour with polycrystalline  $\text{TiO}_2$  under illumination. *Colloids Surf*, 1985, 13: 287—293 [\[DOI\]](#)
  - 28 Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi K. Role of oxygen vacancy in the plasma-treated  $\text{TiO}_2$  photocatalyst with visible light activity for NO removal. *J Mol Catal A: Chem*, 2000, 161: 205—212 [\[DOI\]](#)
  - 29 Qian L, Jin Z S, Zhang J W, Huang Y B, Zhang Z J, Du Z L. Study of the visible-excitation luminescence of NTA- $\text{TiO}_2(\text{AB})$  with single-electron-trapped oxygen vacancies. *Appl Phys A*, 2005, 80: 1801—1805 [\[DOI\]](#)

## Influence of NH<sub>3</sub>-treating temperature on visible light photocatalytic activity of N-doped P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>

CHEN WeiPing<sup>1,2</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>, JIN ZhenSheng<sup>1,2\*</sup>, FENG CaiXia<sup>1</sup>, WU ZhiShen<sup>1</sup> & ZHANG ZhiJun<sup>1</sup>

1. Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China

**Abstract:** The influence of NH<sub>3</sub>-treating temperature on visible light photocatalytic activity of N-doped P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> as well as the relationship between the surface composition structure of TiO<sub>2</sub> and its visible light photocatalytic activity were investigated. The results showed that N-doped P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> treated at 600 °C has the highest activity. The structure of P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> was converted from anatase to rutile at 700 °C, moreover, no N-doping was detected at the surface of P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>. There was no simply linear relationship between the visible light photocatalytic activity and the concentration of doped nitrogen, and visible light absorption. The visible light photocatalytic activity of N-doped P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub> was mainly influenced by the synergistic action of the following factors: (i) the formation of the single-electron-trapped oxygen vacancies (denoted as V<sub>o</sub><sup>•</sup>), (ii) the doped nitrogen on the surface of TiO<sub>2</sub>, (iii) the anatase TiO<sub>2</sub> structure.

**Keywords:** P<sub>25</sub>-TiO<sub>2</sub>, nitrogen doping, NH<sub>3</sub> treatment, photocatalysis, visible light photocatalytic activity