

# 一步法原位制备碳氮共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料及其光催化制氢性能

纪文强, 孙明轩\*, 徐鹏, 付佳伟, 吴泓要, 柳宇杰  
(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 采用碳化钛(TiC)粉末在氨气气氛中煅烧的方法一步原位制备了碳氮共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射谱(UV-Vis DRS)等手段对其进行了表征。UV-Vis DRS 分析结果表明, 碳氮共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边较 TiO<sub>2</sub> 有显地红移且吸收强度增大。研究了热处理温度对样品的光催化产氢性能的影响, 结果表明, 550℃ 所制备的样品的光催化活性最好。相对于纯 TiO<sub>2</sub> 和碳掺杂 TiO<sub>2</sub>, C 和 N 的引入提高了 TiO<sub>2</sub> 在紫外-可见光区的光催化制氢性能。

**关键词:** TiC; 氨气; 热处理; C-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub>; 光催化制氢

**中图分类号:** O649.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)11-0082-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.019

## One-step *in situ* synthesis of CN co-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials and its enhanced photocatalytic hydrogen evolution performance

Ji Wen-qiang, Sun Ming-xuan\*, Xu Peng, Fu Jia-wei, Wu Hong-yao, Liu Yu-jie  
(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Carbon and nitrogen co-doped titania nanomaterials (CNT) are fabricated by calcining titanium carbide (TiC) nanoparticles under ammonia (NH<sub>3</sub>) atmosphere. The as-prepared samples are characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis DRS), etc. An obvious red shift of absorption edge and intensity is observed for CNT compared with TiO<sub>2</sub>. The effect of calcining temperature on the photocatalytic hydrogen evolution performance of the obtained samples is investigated. The highest photocatalytic activity is observed for CNT obtained by calcining at 550°C. The photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO<sub>2</sub> is effectively improved by C and N co-doping under UV-vis light irradiation compared with CT and TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** titanium carbide; ammonia; thermal treatment; CN-codoped TiO<sub>2</sub>; hydrogen evolution

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup> 发现 TiO<sub>2</sub> 半导体电极可在紫外光照射下将水分解成氢气和氧气以来, TiO<sub>2</sub> 一直是光催化和太阳能利用领域研究的热点材料。TiO<sub>2</sub> 具有无毒、活性高、便宜和耐光腐蚀等优点, 在光催化制氢、光催化降解和染料敏化太阳能电池等方面都具有广泛应用。但 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度较大(锐钛矿型 ~ 3.2 eV, 金红石型 ~ 3.0 eV), 对可见光的吸收差, 极大地阻碍了其在太阳能领域的实际应用。为了提高 TiO<sub>2</sub> 对太阳光的利用率, 利用掺杂修饰改性的方法提高其可见光活性以扩展光电响应范围。

2001 年, Asahi 等<sup>[2]</sup> 报道了 N 掺杂修饰的 TiO<sub>2</sub> 具有可见光响应, 并指出非金属掺杂能影响 TiO<sub>2</sub> 能带, 自此, 非金属掺杂的 TiO<sub>2</sub> (如 C<sup>[3]</sup>、N<sup>[4-5]</sup>、B<sup>[6]</sup>、Si<sup>[7]</sup> 等) 引起了研究人员的极大兴趣<sup>[8]</sup>。特别是非金属共掺杂, 由于掺杂原子的协同效应, 可以进一步

提高 TiO<sub>2</sub> 的可见光活性。目前, 有关非金属共掺杂的文献报道也有很多。Li 等<sup>[9]</sup> 用溶胶-凝胶法制备了硼氮共掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 结果表明, 其可见光活性高于单掺杂的 TiO<sub>2</sub>。Lin 等<sup>[10]</sup> 也用溶胶-凝胶法制备了磷氮共掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 研究发现共掺杂的光催化活性相比单掺杂的样品有进一步的提高。Cong 等<sup>[11]</sup> 通过微乳液-水热法合成了 C 和 N 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, Chen 等<sup>[12]</sup> 用溶胶-凝胶法合成了 C-N 共掺杂的 TiO<sub>2</sub>, 利用 TiCN 试剂也可制备 C-N 共掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体<sup>[13]</sup>, 但 TiCN 的价格较昂贵, 实际应用会受到一定的限制。已经报道的微乳液-水热合成法和溶胶-凝胶法制备 C、N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 涉及的过程较复杂。

本课题组曾利用一步煅烧法制备了 Si-TiO<sub>2</sub><sup>[14-15]</sup>、CN-TiO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>、Ag/N-TiO<sub>2</sub><sup>[17]</sup> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/

收稿日期: 2016-04-18

基金项目: 上海市教育委员会科研创新项目(15ZZ092); 上海市青年教师培养资助计划资助项目(ZZgcd14010); 上海工程技术大学科研启动资助项目(2014-22); 2015 年重点科研平台大学生创新训练项目(cz1505009)

作者简介: 纪文强(1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向为新型光催化材料, smxchengong@163.com; 孙明轩(1983-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为纳米功能材料的制备、修饰及光电和光催化性能研究, 通讯联系人, mingxuansun@sues.edu.cn, smxalan@163.com。

N-TiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>,提高了 TiO<sub>2</sub> 的光电化学和光催化性能。笔者利用 TiC 粉末在氨气气氛中煅烧的方法,一步原位制备了 C-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub>,对得到的样品进行系列表征并研究了其在紫外-可见光下光催化分解水产氢的活性。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

利用在 NH<sub>3</sub> 气氛中热处理 TiC 的方法制备碳氮共掺杂 TiO<sub>2</sub>。具体步骤如下:室温下,将盛有一定量 TiC 粉末的小瓷舟放入管式炉中,向管式炉中通氨气,分别升温至 450、550℃ 和 600℃,在氨气气氛中保温 120 min,之后自然冷却至室温,即可得到碳氮共掺杂 TiO<sub>2</sub>,标记为 CNT<sub>x</sub>,其中 *x* 为煅烧温度。按上述步骤,在空气气氛下热处理 TiC 粉末,可以得到碳掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品(CT),作为对照样品。

### 1.2 样品的表征

样品分析采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO 多功能 X 射线粉晶衍射仪(Cu 靶,40 kV,40 mA)。X 射线光电子能谱(XPS)测试采用美国 PHI 公司的 PHI 5000C ESCA 系统,Mg 靶,高压为 14.0 kV,功率为 250W,通能为 93.9 eV,以 C1s(284.6 eV)峰为基准进行结合能校正。样品的 SEM 测试采用日本电子 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜。样品的紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)由日本岛津公司生产的(UV-3600)紫外-可见漫散射仪进行测量(200~800 nm)。

### 1.3 样品的光催化制氢性能评价

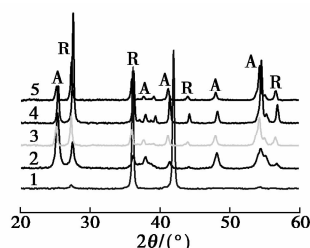
光催化活性通过紫外-可见光照下样品的光催化分解水产氢性能进行表征。光催化产氢实验在自制的石英反应瓶中进行。实验用 500 W 的氙灯(北京畅拓科技有限公司生产)提供紫外-可见光,光强度为 110 mW/cm<sup>2</sup>。光催化制氢过程如下:取 0.1 g 催化剂、200 mL 水和 20 mL 甲醇放入 360 mL 石英

瓶中,超声混合 15 min,通 N<sub>2</sub> 吹扫 30 min 后封闭体系并置于光源下开始光催化反应,每隔 20 min 从石英反应瓶中采集 1 次气体样品进行 H<sub>2</sub> 含量的定量分析(GC7980 型气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司生产)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 XRD 表征

样品 TiC 粉末、CT 和 CNT<sub>x</sub> 的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,当煅烧温度为 450℃ 时,样品 CNT450 的 XRD 图谱中同时出现了 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿和金红石的特征衍射峰,说明在该温度下 TiC 粉末转化为混合晶相(锐钛矿和金红石)的 TiO<sub>2</sub>。选取锐钛矿(101)和金红石(110)的衍射峰强度为标准,计算样品中金红石相的摩尔分数约为 20%。当煅烧温度为 550℃ 时,从样品 CT550 和 CNT550 的 XRD 衍射图谱中可以看出,样品以金红石相为主,金红石型 TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度显著增强,约占 72%。当煅烧温度升高至 600℃ 时,所得样品 CNT600 由锐钛矿相和金红石相组成,金红石型 TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度进一步增大,约占 81%,表明在高温煅烧时 TiO<sub>2</sub> 由锐钛矿相向金红石相转变。由文献和标准 PDF 卡片可知,纯 TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿(101)晶面衍射峰位于 25.3°。从图 1 中还可以看出,



1—TiC;2—CNT450;3—CT550;4—CNT600;5—CNT550  
(A 为锐钛矿 TiO<sub>2</sub>;R 为金红石 TiO<sub>2</sub>)

图 1 样品的 XRD 图谱

(上接第 81 页)

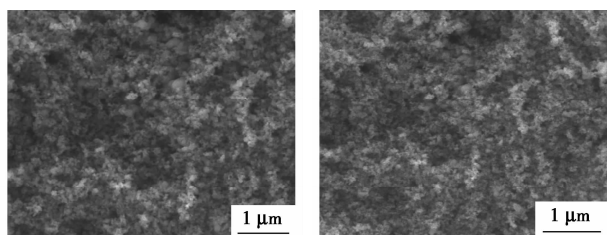
- [9] 杨勇,王奥兰,毋伟,等. 硅灰石-三氧化二锑复合颗粒的制备及在 PA6 中的应用研究[J]. 高校化学工程学报,2014,28(6): 1302-1308.
- [10] 郑水林,卢寿慈. 重质碳酸钙/硅灰石复合填料的填充性能与填充增强原理研究[J]. 中国粉体技术,2002,8(1):1-5.
- [11] 骆振福,任晓玲,乔军,等. 不同品种碳酸钙填充 PVC 性能的研究[J]. 中国矿业大学学报,2012,41(1):69-73.
- [12] 何春霞. 不同纳米材料与石墨混合填充 PTFE 复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报,2002,19(6):111-115.

- [13] 贾娟花,苑会林,夏文广. 硅灰石填充改性尼龙 66 的研究[J]. 塑料,2005,34(6):10-13.
- [14] 孙岳玲. PP/改性滑石粉复合材料性能研究[J]. 塑料科技,2015,43(4):39-42.
- [15] 贺昌城,任世荣. 我国硅灰石及其填充塑料的研究进展[J]. 合成塑料及树脂,2003,20(2):79-82.
- [16] 陈德良,杨华明. 硅灰石深加工及应用进展[J]. 中国粉体技术,2002,8(2):38-41.
- [17] 田春香. 滑石粉等的表面改性及其填充 PP 的研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.
- [18] 曹建红. 微细滑石粉/聚丙烯复合材料的制备及结晶行为[D]. 长沙:中南大学,2004. ■

CNT550 和 CT550 的锐钛矿 (101) 晶面衍射峰分别位于  $25.1^\circ$  和  $25.2^\circ$ , 这是由于 N 和 C 掺入到  $\text{TiO}_2$  晶格中引起晶格畸变<sup>[19]</sup>。

## 2.2 样品的 SEM 表征

550℃ 下煅烧制备的 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  和 C-N 共掺杂  $\text{TiO}_2$  的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在空气或  $\text{NH}_3$  气氛中煅烧 TiC 粉末可以得到颗粒直径约为 39.2 nm 的 C 掺杂  $\text{TiO}_2$  或 45.1 nm 的 C-N 共掺杂  $\text{TiO}_2$ 。样品 CT550 和 CNT550 的形貌差别不大, 纳米颗粒间稍微有些团聚现象, 但总体分散性良好。



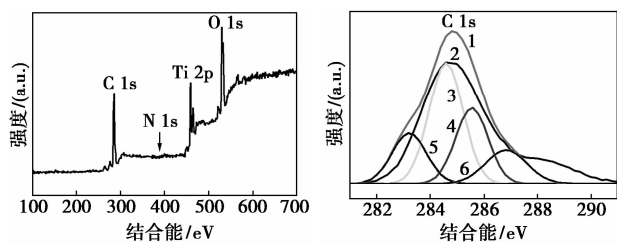
(a) CT550

(b) CNT550

图 2 样品 CT550 和 CNT550 的 SEM 图

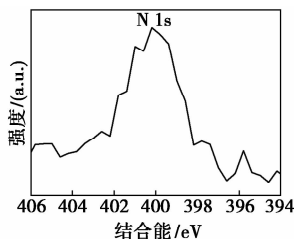
## 2.3 样品的 XPS 测试分析

在 550℃ 煅烧制备的样品 CNT550 的 XPS 谱图如图 3 所示。样品中, C/Ti 和 N/Ti 原子质量分数分别为 0.50 和 0.02, 说明在  $\text{NH}_3$  气氛中煅烧 TiC 粉末能够在  $\text{TiO}_2$  中引入 C 元素和 N 元素。从 XPS 全谱[图 3(a)]中可以看到 Ti、O、N 和 C 元素的特征峰, 表明样品中存在 Ti、O、N 和 C 4 种元素。由图 3(b)可以看出, C1s 在结合能 284.6 eV 处的强峰是



(a) 全谱

(b) C1s



(c) N1s

1—拟合后; 2—原图; 3—284.6 eV; 4—285.6 eV;

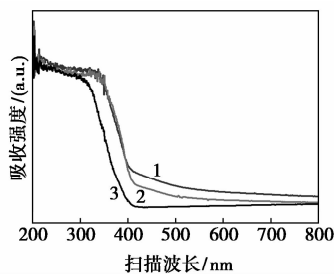
5—283.1 eV; 6—286.9 eV

图 3 样品 CNT550 的 XPS 全谱、C1s 和 N1s 精细谱

样品接触到空气受到污染所致。结合能 285.6 eV 和 286.9 eV 处的肩峰归属于样品表面吸附的一些 C—O 或 C=O、COO 等物种。结合能 283.1 eV 处的峰是由于 C 取代了  $\text{TiO}_2$  晶格中的 O 形成的 C—Ti 键的峰, 说明煅烧过程中 C 取代了  $\text{TiO}_2$  晶格中的 O, 从而形成了 C—Ti—O 键。由图 3(c) 可以看出, 结合能 400 eV 处的特征峰归属于 N—Ti—O 键中的 N, 是由于在煅烧过程中氮原子取代了  $\text{TiO}_2$  晶格中的氧原子所形成的 Ti—N 键引起的, 这与文献报道是一致的<sup>[1]</sup>。由以上 XPS 分析结果可知, 通过在  $\text{NH}_3$  气氛中煅烧 TiC 粉末可以成功制备 C 和 N 共掺杂  $\text{TiO}_2$ 。

## 2.4 样品的 UV-DRS 测试分析

样品  $\text{TiO}_2$ 、CT550 和 CNT550 的紫外-可见漫反射吸收谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,  $\text{TiO}_2$ 、CT550 和 CNT550 的吸收带边分别为 387、428 nm 和 445 nm。半导体材料的禁带宽度可以由公式  $E = hc/\lambda$  推算, 其中  $h$  为普朗克常量 ( $4.13567 \times 10^{-15}$  eV·s),  $c$  为真空中的光速 ( $3 \times 10^{17}$  nm/s),  $\lambda$  为吸收带边 (nm)。经计算,  $\text{TiO}_2$ 、CT550 和 CNT550 的禁带宽度分别为 3.2、2.9 eV 和 2.7 eV。由此可见, C 掺杂和 C-N 共掺杂修饰  $\text{TiO}_2$  均使得  $\text{TiO}_2$  的吸收带边发生了明显地红移, 禁带宽度变窄, 光响应扩展到了可见光区, 且在可见光区的吸收强度增大。其中, C-N 共掺杂修饰  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度值最小, 具有最好的可见光响应能力, 也预示着其应具有最好的可见光光催化活性。

1—CNT550; 2—CT550; 3— $\text{TiO}_2$ 图 4  $\text{TiO}_2$ 、CT550 和 CNT550 的紫外-可见漫反射吸收谱

## 2.5 光催化产氢测试结果

样品在紫外-可见光照射下的光催化产氢性能测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着光照时间的增加, 所有样品的光催化分解水产氢量逐渐增加, 样品 CNT550 的光催化分解水产氢活性最高, 产氢速率为  $3 \mu\text{mol/h}$ , 大于  $\text{TiO}_2$  ( $1.8 \mu\text{mol/h}$ ) 和

C-TiO<sub>2</sub> (2.4 μmol/h) 的产氢速率。C 掺和 C-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化分解水产氢量均大于 TiO<sub>2</sub>, 说明掺杂后样品的光催化活性增强。不同煅烧温度下制备的 C 掺杂和 C-N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化产氢性能如表 1 所示。由表 1 可知, 当煅烧温度分别为 450、550℃ 和 600℃ 时, 所制备的 C 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品在 2 h 内的产氢量分别为 3.2、3.4 μmol 和 3.3 μmol, CN 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的产氢量分别为 3.5、4.1 μmol 和 3.9 μmol, 由此可见, 550℃ 煅烧制备的 C 掺杂和 C-N 共掺杂样品的光催化产氢性能最好。

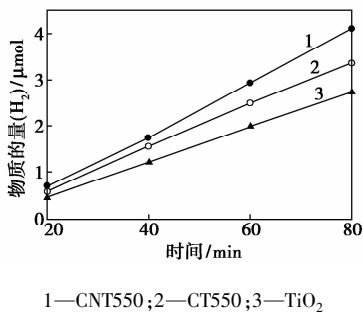


图 5 TiO<sub>2</sub>、CT550 和 CNT550 在紫外-可见光照射下光催化分解水产氢曲线

表 1 煅烧温度对 CT 和 CNT 光催化产氢性能影响

	产氢量/μmol		
	煅烧温度/℃		
	450	550	600
样品 1	3.14	3.36	3.34
样品 2	3.56	4.11	3.98

注: 样品 1 为 CT; 样品 2 为 CNT。

### 3 结论

采用在 NH<sub>3</sub> 气氛中煅烧 TiC 粉末的方法一步原位制备了 C-N 共掺杂的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料。XPS 结果表明, C 和 N 掺进了 TiO<sub>2</sub> 的晶格中, 分别形成了 C-Ti-O 和 N-Ti-O 键。紫外可见漫反射吸收谱表明, C-N 共掺杂使得 TiO<sub>2</sub> 的吸收带边明显红移, 在可见光区的吸收强度增大。光催化制氢结果表明, 550℃ 煅烧制备的 C-N 共掺杂样品的光催化产氢速率最高, 分别为 TiO<sub>2</sub> 和 C 掺杂 TiO<sub>2</sub> 在相同条件下产氢速率的 1.3 和 1.7 倍。这充分说明 C 和 N 掺杂共同修饰改性纳米 TiO<sub>2</sub>, 可以大大提高其光催化产氢性能。

### 参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-38.

[2] Asahi R, Ohwaki T, Aoki K, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271.

[3] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B Jr. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub> [J]. Science, 2002, 29: 2243-2245.

[4] Yamada K, Yamane H, Matsushima S, et al. Effect of thermal treatment on photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> particles under visible light[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 7482-7487.

[5] Tang J, Cowan A J, Durrant J R, et al. Mechanism of O<sub>2</sub> production from water splitting: nature of charge carriers in nitrogen doped nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films and factors limiting O<sub>2</sub> production[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 3143-3150.

[6] Zhao W, Ma W H, Chen C C, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2-x</sub>B<sub>x</sub> under visible irradiation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 4782-4783.

[7] Su Y, Wu J, Quan X, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of phenol using silicon-doped TiO<sub>2</sub> nanofilm electrode [J]. Desalination, 2010, 252: 143-148.

[8] 王丽, 陈永, 赵辉, 等. 非金属掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 147-151.

[9] Li Y X, Ma G F, Peng Sh Q, et al. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 6831-6836.

[10] Lin L, Zheng R, Xie J, et al. Synthesis and characterization of phosphorus and nitrogen co-doped titania[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 76: 196-202.

[11] Cong Y, Chen F, Zhang J, et al. Carbon and nitrogen-codoped TiO<sub>2</sub> with high visible light photocatalytic activity [J]. Chemistry Letters, 2006, 35: 800-801.

[12] Chen D M, Jiang Zh Y, Geng J Q, et al. Carbon and nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> with enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46: 2741-2746.

[13] Dai G P, Liu S Q, Liang Y, et al. A simple preparation of carbon and nitrogen co-doped nanoscaled TiO<sub>2</sub> with exposed {0 0 1} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013, 368-369: 38-42.

[14] Sun M X, Zhang X Y, Li J, et al. Thermal formation of silicon-doped TiO<sub>2</sub> thin films with enhanced visible light photoelectrochemical response[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 16: 26-29.

[15] Sun M X, Song P, Li J, et al. Preparation, characterization and applications of novel carbon and nitrogen codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles from annealing TiN under CO atmosphere[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48: 4271-4276.

[16] Sun M X, Fang Y L, Sun S F, et al. Surface co-modification of TiO<sub>2</sub> with N doping and Ag loading for enhanced visible-light photoactivity[J]. RSC Advances, 2016, 6: 12272-12279.

[17] Sun S F, Sun M X, Fang Y L, et al. One-step in situ calcination synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/N-TiO<sub>2</sub> hybrids with enhanced photoactivity [J]. RSC Advances, 2016, 6: 13063-13071.

[18] Yin J B, Zhao X P. Preparation and enhanced electrochemical activity of TiO<sub>2</sub> doped with chromium ion [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 321-328.

[19] Prokes S M, Gole J L, Chen X, et al. Defect-related optical behavior in surface modified TiO<sub>2</sub> nanostructures [J]. Advanced Functional Materials, 2005, 15: 161-167. ■