文章编号：1000-5773(2013)01-0051-06

氮掺杂 TiO_2 的冲击合成及可见光催化活性研究*

刘建军[1]，张红玲[1]，陈鹏万[2]，高　翔[2]，崔乃夫[2]

（1.北京化工大学理学院，北京　100029；
2.北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室，北京　100081）

摘要：冲击相变及冲击诱导化学反应可导致材料的物理、化学性能发生显著改变。采用炸药爆轰驱动飞片高速碰撞产生冲击波的方法，对富氮掺杂物双氰胺（$C_2N_4H_4$）与 P25 TiO_2 或偏钛酸（H_2TiO_3）的粉末混合物进行冲击加载，对回收产物进行 X 射线粉末衍射、透射电子显微镜、X 光电子能谱、比表面积及紫外-可见漫反射光谱表征，通过亚甲基蓝和罗丹明 B 评价了回收产物的可见光催化降解活性。结果表明：以 P25 TiO_2 为原料的冲击氮掺杂浓度可达 8.88%，掺杂样品具有明显的可见光吸收，能带宽度减小到 1.75 eV，样品中形成了少量 Srilankite 高压相；而以偏钛酸为原料的冲击氮掺杂浓度为 3%～4%，能带宽度变化较小，但是由于其独特的冲击脱水膨胀机理，比表面积剧增。冲击氮掺杂样品对亚甲基蓝和罗丹明 B 染料有较好的吸附和可见光催化降解作用，其中高飞片速度处理的样品有更高的光催化降解活性。

关键词：二氧化钛；冲击合成；氮掺杂；光催化降解
中图分类号：O521.23　　**文献标识码**：A

1　引　言

固体物质在冲击波的高压、高温及高应变速率作用下，会发生一系列诸如晶粒破碎，颗粒压实，孔隙塌陷，冲击波诱导相变、活化、分解和化合等物理及化学变化[1]。利用冲击加载方法合成新材料已成为目前非常活跃的研究领域，例如：利用冲击诱导相变，合成金刚石、立方氮化硼等功能材料；冲击诱导活化和改性，提高催化剂的催化活性和陶瓷的烧结活性；冲击诱导化学反应，形成复合金属氧化物、金属间化合物等[2-4]。

TiO_2 半导体因具有强氧化性、稳定的化学性质、低廉的价格等优点，在太阳能转换和环境净化领域具有巨大的应用价值。但是，TiO_2 的禁带宽度较大，对应的本征光吸收在紫外区（波长 $\lambda<420$ nm），极大地限制了 TiO_2 对太阳光能的有效利用[5]。因此，研制具有可见光活性的改性 TiO_2 光催化剂，对于充分利用太阳光降解多种环境污染物、廉价高效地分解水制氢等，具有重要的应用价值。元素掺杂是实现 TiO_2 光吸收性能改性的主要方式，包括金属掺杂、非金属掺杂等多种掺杂方式，其中非金属掺杂是目前提高 TiO_2 可见光响应能力的主要研究方向[6]，但是常规掺杂方法的元素掺入量较低，难以大范围拓展 TiO_2 对可见光的高效吸收。

本研究采用炸药爆轰驱动飞片高速碰撞产生冲击波的方法，对富氮掺杂物与 P25 TiO_2 或偏钛酸的

* **收稿日期**：2011-09-05；**修回日期**：2011-11-17
基金项目：国家自然科学基金（10972039，10972025）
作者简介：刘建军（1971－），男，博士，副教授，主要从事动高压下功能材料的合成及性质研究. E-mail：ljj-717@163.com

粉末混合物进行冲击加载，以实现冲击诱导氮元素的高浓度掺杂及对可见光的宽谱吸收，通过亚甲基蓝和罗丹明 B 染料分析该掺杂催化剂的光催化降解活性。

2 实 验

2.1 样品的冲击加载

前体材料采用商用 P25 TiO_2 混晶和偏钛酸(H_2TiO_3)，其中 P25 TiO_2 为德国 Degussa 公司生产的纳米 TiO_2，是通用的 TiO_2 光催化剂标样，具有一系列可供对比研究的结构和光催化数据；掺杂氮源采用富氮的双氰胺($C_2N_2H_4$)，质量分数为 10%。实验前，将前体材料(P25 TiO_2 或偏钛酸)与 $C_2N_2H_4$ 混合，充分研磨后，压装到铜质样品盒中。冲击波掺杂改性装置如图 1 所示。实验条件列于表 1，其中 ρ_{00}、ρ_0 分别为前体的压装密度和理论密度。主装药为硝基甲烷液体炸药，密度为 1.18 g/cm^3，爆速为6.3 km/s。起爆药柱采用直径为 20 mm、高度为 20 mm 的 8701 炸药，压装 8701 炸药的密度为 1.673 g/cm^3，爆压为 28.7 GPa，爆速为 8.24 km/s。起爆雷管(8 号工业雷管)通过 8701 传爆药柱引爆主装药硝基甲烷液体炸药，爆轰驱动钢飞片，通过控制装药高度及飞片厚度，使飞片以 2.0～3.0 km/s 的速度对样品腔体进行高速撞击，产生瞬时高温高压，从而对 TiO_2 的能带宽度进行调节[7-8]。

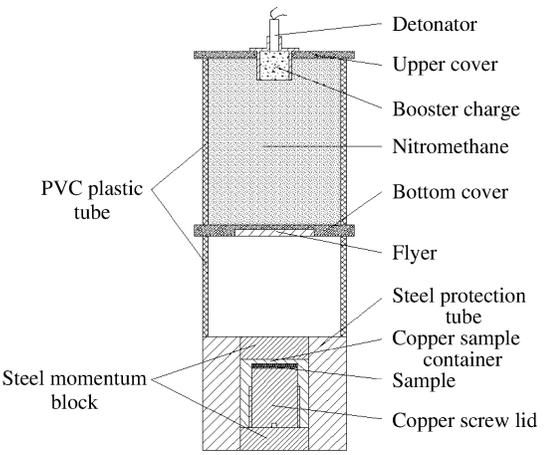


图 1 冲击加载装置示意图

Fig. 1 Schematic of shock-loading apparatus

表 1 冲击氮掺杂 TiO_2 的实验条件

Table 1 The experimental conditions of N-doped TiO_2 induced by shock wave

Sample	Precursors	ρ_{00}/(g/cm^3)	ρ_{00}/ρ_0	Impact velocity /(km/s)	Shock pressure /(GPa)	Shock temperature /(K)
93#	P25 TiO_2 + $C_2N_4H_4$	1.64	0.50	2.25	13.0	1810
98#	H_2TiO_3 + $C_2N_4H_4$	1.68	0.51	2.74	16.2	2020
99#	H_2TiO_3 + $C_2N_4H_4$	1.73	0.52	2.25	14.0	1980

2.2 回收样品表征

冲击处理结束后，用车床将回收样品盒剖开，取出样品，充分研磨后，对样品进行表征。分别采用 Rigaku D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_α 辐射，电压 40 kV，电流 200 mA，扫描速度 4°/min)、Hitachi-800 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy，TEM)、美国 ASAP 2020 比表面积分析仪(Brunauer-Emmett-Teller 方法)、Shimadzu UV-Vis 250 IPC 型紫外-可见光谱仪及 Thermo ESCA LAB 250 型 X 射线光电子能谱仪，对回收样品的物相结构、颗粒度及形貌、比表面积、紫外-可见漫反射光谱及氮掺杂元素进行分析，其中氮掺杂浓度以 N1s 结合能对应的氮原子浓度确定。

2.3 光催化活性评价

采用 500 W 的氙灯模拟太阳光，以亚甲基蓝(Methylene Blue，MB)和罗丹明 B (Rhodamine B，RB)为目标降解物，对冲击氮掺杂 TiO_2 的光催化活性进行评价。将光源悬挂于暗箱中，与反应液面的距离保持在 15 cm。称取 50 mg 冲击样品，添加到 100 mL MB 或 RB 的水溶液(浓度均为 10 mg/L)中，磁力搅拌使之充分接触。光催化反应开始前，暗反应 30 min，使 MB 或 RB 在催化剂表面达到吸脱附平衡。

每隔 10 min 取样一次,离心分离,取上层清液,用 752 型紫外-可见分光光度计(MB 和 RB 的最大吸收波长分别为 663 nm 和 553 nm)测定吸光度,以测量点吸光度(A)与初始点吸光度(A_0)的比值表征样品的吸附降解和光催化降解活性。

3 结果与讨论

3.1 回收样品的相组成及形貌

图 2 为不同回收样品的 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)谱。从图 2 可以看出,不同的 TiO_2 前体在冲击波加载下产生不同的相变结果。在相同的飞片速度(2.25 km/s)下,P25 TiO_2 除了原有的锐钛矿相和金红石相外,还出现了少量的 Srilankite 高压相。Srilankite 高压相最早由 Linde 等人[9]在冲击加载金红石相 TiO_2 至 45 GPa 时发现,是一种热力学亚稳相。以 H_2TiO_3 为前体时,H_2TiO_3 在冲击脱水形成 TiO_2 的过程中,只转变为纯锐钛矿相;在更高的飞片速度(2.74 km/s)下,H_2TiO_3 仍只转变为具有锐钛矿纯相的 TiO_2。从 TiO_2 的热力学相图来看,锐钛矿相也是热力学亚稳相[10]。可见,冲击波加载的高温、高压及高淬火速率,有利于得到亚稳非平衡相。在 3 种回收样品的 XRD 谱中,均没有出现掺杂氮源 $C_2N_2H_4$ 的衍射峰,表明在此条件下 $C_2N_2H_4$ 已被完全冲击分解。

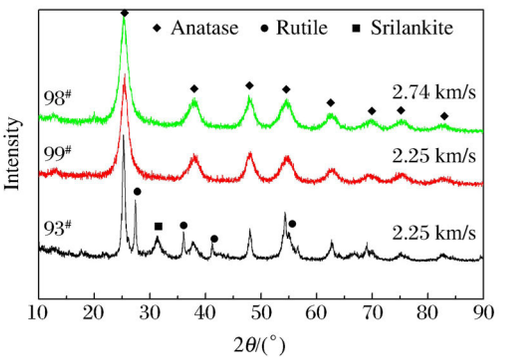
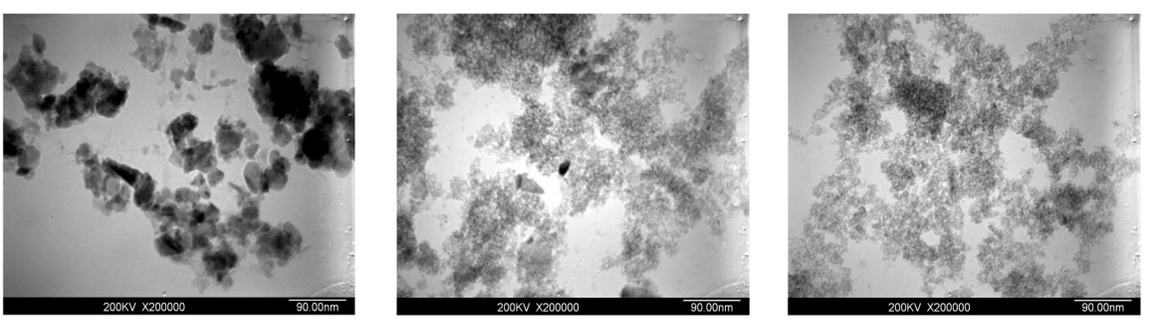


图 2 不同回收样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the recovered samples

图 3 为 3 种回收样品的 TEM 图像。从图 3 中可以看出:P25 TiO_2 与 $C_2N_2H_4$ 的冲击回收产物(93# 样品)的晶粒较大,粒径为 30～50 nm,形貌不规则,有较严重的团聚现象,如图 3(a)所示;而 H_2TiO_3 与 $C_2N_2H_4$ 的冲击回收产物(98#、99# 样品)的晶粒很小,粒径为 3～5 nm,也有明显的团聚现象,如图 3(b)、图 3(c)所示;较高飞片速度冲击的 98# 样品中出现了少量粒径为 10～20 nm 的大晶粒,可解释为较高飞片速度加载时产生的冲击和卸载温度较高,导致团聚颗粒局部增大。



(a) 93# (b) 98# (c) 99#

图 3 不同回收样品的 TEM 图像

Fig. 3 TEM photos of the recovered samples

表 2 列出了冲击氮掺杂 TiO_2 的实验结果,其中 x_N 为 N 的原子分数,S_{BET} 为比表面积,$A_{MB,ads}$、$A_{MB,photocata}$ 分别为冲击氮掺杂 TiO_2 对 MB 溶液的吸附活性和光催化降解活性,$A_{RB,photocata}$ 为冲击氮掺杂 TiO_2 对 RB 溶液的光催化降解活性。从表 2 中 3 种回收样品的比表面积 S_{BET} 可以看出:99# 样品因适度冲击脱水,晶粒非常细小,有很高的比表面积;而 98# 样品因冲击温升,晶粒局部长大,致使比表面积有所降低;93# 样品的晶粒最大,且团聚严重,因此比表面积相对最低。

表 2 冲击氮掺杂 TiO_2 的实验结果

Table 2 The experimental results of N-doped TiO_2 induced by shock wave

Sample	Precursors	x_N/(%)	S_{BET}/(m^2/g)	$A_{MB,ads}$	$A_{MB,photocata}$	$A_{RB,photocata}$
93#	P25 TiO_2 + $C_2N_4H_4$	8.88	4.45	0.83	0.77	0.96
98#	H_2TiO_3 + $C_2N_4H_4$	2.72	98.96	0.76	0.71	0.82
99#	H_2TiO_3 + $C_2N_4H_4$	3.93	352.42	0.59	0.81	0.91

3.2 氮掺杂及光吸收性能研究

图 4 为原料 P25 TiO_2 及 3 种回收样品的紫外-可见光吸收谱。由图 4 可知：原料 P25 TiO_2 显示出其本征的紫外光吸收，无可见光吸收特性，而所有冲击回收样品都有不同程度的红移；93# 样品的氮掺杂效果最明显，包括 400～550 nm 的氮掺杂二次吸收以及 550～800 nm 的宽谱吸收，由截止吸收波长（$\lambda_{cut\text{-}off}$=710 nm）可计算出禁带宽度 E_g 为 1.75 eV，与 P25 TiO_2 原料的 E_g=3.1 eV（$\lambda_{cut\text{-}off}$=400 nm）相比，减小了 1.35 eV；而以 H_2TiO_3 为原料的样品（98#、99# 样品），红移并不明显，但表现出 400～800 nm 的宽谱吸收，该吸收可归结于冲击诱导致使 TiO_2 晶格中产生氧空位、缺陷及 Ti^{3+} 等新的光吸收中心[8]。X 射线光电子能谱仪测定的样品 93#、98# 及 99# 的氮元素浓度 x_N 分别为 8.88%、2.72% 和 3.93%（见表 2），与图 4 中吸收光谱的移动规律一致，即氮掺杂浓度越高，TiO_2 的可见光响应越明显。

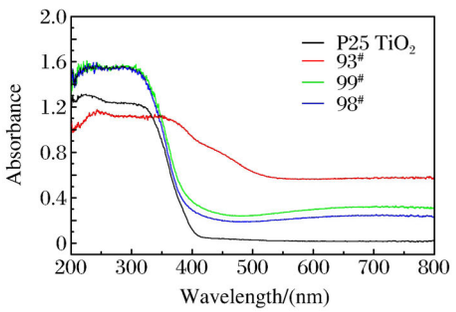


图 4 不同回收样品的紫外-可见光吸收谱

Fig. 4 UV-Vis spectra of the recovered samples

3.3 可见光催化活性评价

对 3 种回收样品进行了可见光催化降解 MB 及 RB 的评价，结果如图 5、图 6 及表 2 所示。冲击掺杂样品对 MB 的催化降解表现出明显的两段式降解，即前 15 min 的吸附（Adsorption）及其后的光催化降解（Photocatalytic Degradation）。根据吸附后的吸光度与初始吸光度的比值（A/A_0），计算得到吸附活性为 $A_{MB,ads,99\#} > A_{MB,ads,98\#} > A_{MB,ads,93\#}$，与比表面积有很好的对应关系；但随后的光催化降解活性为 $A_{MB,photocata,98\#} > A_{MB,photocata,93\#} > A_{MB,photocata,99\#}$。对于 RB 的降解，3 种回收样品没有表现出明显的吸附效应，而是满足较典型的一级反应动力学关系，降解活性为 $A_{RB,photocata,98\#} > A_{RB,photocata,99\#} > A_{RB,photocata,93\#}$。可见，样品 98# 对两种染料都具有较好的可见光催化降解作用。结合表 2 数据可知，样品 98# 的比表面积适中，氮元素掺杂浓度较低，但飞片速度最高，冲击压力和温度最高，因此较高的光催化活性可能与冲击诱导产生的缺陷浓度有关，对此还需进行更深入的研究。

3.4 冲击掺杂及高分散机理分析

由表 2 可知，对于以 P25 TiO_2 为原料的冲击掺杂样品（93#），其氮浓度可以达到 8.88%，远高于常规的掺杂方法。结合 XRD 物相分析可知，除原有的锐钛矿相和金红石相外，93# 样品中还形成了新的 Srilankite 高压相。推测 93# 样品的氮掺杂机理是：在冲击诱导 TiO_2 相变过程中，晶体点阵互变，掺杂氮源被强制扩散进入点阵中，从而实现高浓度掺杂[11]。而以 H_2TiO_3 为原料的冲击产物（98#、99# 样品）中，只有纯锐钛矿相 TiO_2，没有发生相变，因此掺杂浓度较低。由于本研究中的纳米 TiO_2 晶粒很难再被冲击破碎，因此以 P25 TiO_2 为原料的冲击掺杂主要以冲击压实为主，最终使样品的比表面积由 P25 TiO_2 的 50 m^2/g 降低到只有 4.45 m^2/g。而在以 H_2TiO_3 为原料的冲击产物（98#、99# 样品）中，H_2TiO_3 因冲击诱导发生化学反应，即 $H_2TiO_3 \longrightarrow TiO_2 + H_2O$，分解成具有极小粒径的高分散纯锐钛矿相 TiO_2，晶粒粒径为 5～7 nm，同时在冲击加载的高温高压作用下，反应生成的水被压缩到纳米

TiO_2 晶粒间，卸载时以膨胀气体形式释放，抑制了 TiO_2 晶粒的长大及团聚，导致最终产物 TiO_2 的晶粒较小、分散性较好、比表面积较大。

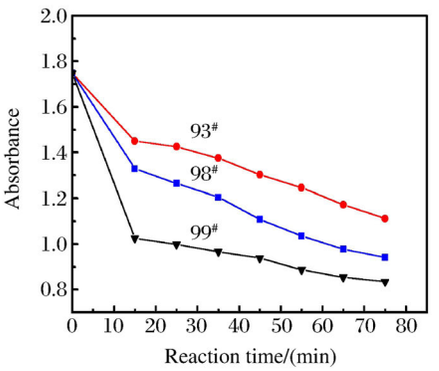


图 5　不同样品对 MB 的光催化降解

Fig. 5　The photocatalytic degradation of different samples to methylene blue

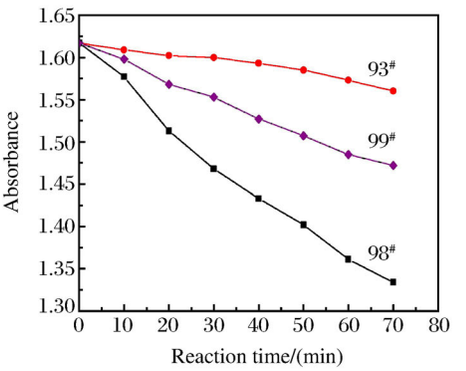


图 6　不同样品对 RB 的光催化降解

Fig. 6　The photocatalytic degradation of different samples to Rhodamine B

4　结　论

对于以 P25 TiO_2 为原料的冲击样品，其氮掺杂浓度可达 8.88%，具有明显的可见光吸收，能带宽度降低到 1.75 eV，同时形成了少量 Srilankite 高压相。而以 H_2TiO_3 为原料的冲击样品，其氮掺杂浓度为 3%～4%，能带宽度变化较小，由于其独特的冲击脱水膨胀机理，使比表面积剧增。冲击氮掺杂样品对 MB 和 RB 有较好的吸附和可见光催化降解活性，其中高飞片速度处理的样品具有更高的光催化降解活性。

References：

[1] Graham R A. Solids under High-Pressure Shock Compression: Mechanics, Physics and Chemistry [M]. Translated by He H L. Beijing: Science Press, 2010: 179. (in Chinese)
Graham R A. 固体的冲击波压缩：力学、物理和化学 [M]. 贺红亮，译. 北京：科学出版社，2010：179.

[2] Thadhani N N. Shock-induced chemical reactions and synthesis of materials [J]. Prog Mater Sci, 1993, 37(2): 117-226.

[3] Yang S Y, Jin X G, Wang J X, et al. Shock loading technique and the application in materials research [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2008, 22(2): 120-124. (in Chinese)
杨世源，金孝刚，王军霞，等. 冲击波加载技术及其在材料研究中的应用 [J]. 材料研究学报，2008，22(2)：120-124.

[4] Thadhani N N. Shock-induced and shock-assisted solid-state chemical reactions in powder mixtures [J]. J Appl Phys, 1994, 76(4): 2129-2138.

[5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(13): 269-271.

[6] Fang X M, Zhang Z G, Chen Q L. Nitrogen doped TiO_2 photocatalysts with visible-light activity [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(9): 1282-1290. (in Chinese)
方晓明，张正国，陈清林. 具可见光活性的氮掺杂二氧化钛光催化剂 [J]. 化学进展，2007，19(9)：1282-1290.

[7] Gao X, Liu J J, Chen P W. Nitrogen-doped titania photocatalysts induced by shock wave [J]. Mater Res Bull, 2009, 44(9): 1842-1845.

[8] Gao X, Chen P W, Liu J J. Enhanced visible-light absorption of nitrogen-doped titania induced by shock wave [J]. Mater Lett, 2011, 65(4): 685-687.

[9] Linde R K, de Carli P S. Polymorphic behavior of titania under dynamic loading [J]. J Chem Phys, 1969, 50(1): 319-325.

[10] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO_2 during high energy milling [J]. J Mater Sci, 2000, 35(23): 6015-6026.

[11] Gao X, Chen P W, Liu J J, et al. Effects of shock doping on the energy gap of TiO_2 [J]. Mater Sci Forum, 2011, 673: 149-154.

Shock Synthesis of N-Doped Titania and Its Photocatalytic Activity under Visible Irradiation

LIU Jian-Jun[1], ZHANG Hong-Ling[1], CHEN Peng-Wan[2], GAO Xiang[2], CUI Nai-Fu[2]

(1. *Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing* 100029, *China*;
2. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing* 100081, *China*)

Abstract: Shock transformation and shock-induced chemical reaction in materials can lead to their obvious changes of physical and chemical properties. In this paper, the powder mixtures of nitrogen-rich of $C_2N_4H_4$ and P25 TiO_2 or metatitanic acid were shocked by the impact of flyer plates driven by explosive detonation, and the recovered samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis and UV-Vis spectra and evaluated by the photocatalytic degradation of methylene blue and Rhodamine B. The results indicate that the doping level of nitrogen-doped TiO_2 reaches 8.88% (atom fraction) using the P25 TiO_2 as raw materials which exhibits obvious absorption in visible region. Its energy gap decreases to 1.75 eV together with the formation of srilankite high-pressure phase. The doping level is 3%-4% (atom fraction) corresponding to the small variation of the energy gap using the metatitanic acid as raw materials. The specific surface area of the sample increases dramatically due to the unique shock dehydration-expansion mechanism. The nitrogen-doped TiO_2 have better adsorption capability and photocatalytic activity under visible irradiation for the degradation of methylene blue and Rhodamine B, among which treated at higher impact velocity shows the higher photocatalytic activity.

Key words: titania; shock synthesis; nitrogen doping; photocatalytic degradation