文章编号：1001-3555(2012)02-0184-08

尿素为氮源 N-TiO_2 的制备、表征及光催化性能

蔡　莉，张　姝
（四川师范大学 化学与材料科学学院，四川 成都 610068）

摘　要：以钛酸丁酯为前驱体，以尿素为氮源，采用溶胶-凝胶法制备了不同 N 含量的 TiO_2 光催化剂（N-TiO_2）. 通过 X-射线衍射（XRD）、紫外-可见吸收光谱（UV-Vis）、分子荧光光谱（PL）、X-射线光电子能谱（XPS）等检测手段对其结构和物理性能进行了表征. 结果表明，N 的掺杂能抑制锐钛矿相 TiO_2 向金红石相的转化，能将 TiO_2 的吸收边波长拓宽到可见光区域，能加速光生电子-空穴对的分离，提高光催化活性. 在以可见光为光源进行重铬酸钾的光催化还原和苯酚的光催化氧化反应中，9% N-TiO_2-500 表现出了最强的光催化活性，且在光催化活性的稳定性实验中，表现出良好的光催化活性的稳定性，能多次重复使用.

关　键　词：N-TiO_2；光催化；溶胶-凝胶法；重铬酸钾；苯酚
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

TiO_2 光催化剂用于环境污染物的治理引起了人们的广泛关注[1]. 然而，由于 TiO_2 的带隙较宽（锐钛矿相电位 3.2 eV），只能响应波长小于 388 nm的紫外光. 而紫外光（400 nm 以下）约占太阳光光谱的 3% ~5%，其太阳能利用率很低[2,3]. 同时，TiO_2 存在光生电子-空穴对易于复合，光量子利用效率不高，光催化活性较低等诸多问题. 研究表明，TiO_2 的光谱吸收和光催化活性取决于能带结构，改变能带结构并扩展其吸收光谱范围最有效的方法是掺杂金属[4]和非金属元素[5]. 自 2001 年，Asahi[6]首次报道了氮掺杂的 TiO_2 后，氮掺杂 TiO_2 成为了人们研究的热点. 但是，现有的方法大多是采用高温下长时间通入氨气流或氮气流来进行掺杂，简单的设备条件很难满足要求，而且反应是在非均相环境下进行，使得掺杂反应很难顺利进行[7].

Cr(VI)主要来源于电镀、制革、采矿和铬盐化工等过程排出的废水，是一种毒性较大的致畸、致突变剂. 一般认为，Cr(VI)的毒性是 Cr(III)的 100 倍[8]. 酚类主要来源于炼焦、炼油、制酚、制药、造纸、医疗等行业排放的有机废水，具有使用广、用量大，且因强腐蚀性和毒性对环境有潜在的危害[9]. 由于光催化反应包含了一系列相关的氧化还原过程，可同时实现对重金属离子的还原和有机物的氧化降解，且可有效阻止光生电子-空穴对的复合，光催化过程中存在协同作用[8]. 因此，将 TiO_2 光催化反应应用于重金属离子与有机物共存污染体系具有重要意义.

我们以尿素为氮源，采用溶胶-凝胶法制备 N-TiO_2，并应用 X 射线衍射（XRD）、紫外-可见吸收光谱（UV-Vis absorption spectra）、分子荧光光谱（PL spectra）、X 射线光电子能谱（XPS）等手段对催化剂进行表征. 以重铬酸钾和苯酚为目标污染物，可见光为光源，评价了不同改性催化剂的光催化活性，并对 N-TiO_2 的催化活性的稳定性进行了讨论.

1 实验部分

1.1 主要试剂

钛酸丁酯（$Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$）、无水乙醇（CH_3CH_2OH）、尿素、苯酚、重铬酸钾、二苯碳酰二肼等试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司，本实验用水均为二次蒸馏水.

1.2 催化剂的制备

20 mL 无水乙醇中加入 15 mL 钛酸丁酯，磁力搅拌下形成透明溶液 A；将一定量的尿素加入到 30 mL硝酸溶液（1 mol(L^{-1})）中，混合形成溶液 B. 将溶液 A 逐滴滴加到溶液 B 中，充分搅拌，然后用氢氧化钠溶液（1 mol(L^{-1})）调节 pH 至 7.0，控制反应温度在 80 ℃左右，强力搅拌 3 h，将产物水洗，

收稿日期：2012-03-19；**修回日期：**2012-04-12.
基金项目：国家自然科学基金(20776090)，四川省教育厅面上项目(11ZB074).
作者简介：蔡莉，女，生于 1977 年，博士，讲师. E-mail：sys1997@163.com.

离心取沉淀物，烘干后在一定温度下煅烧 4 h. 所得样品记为 X% N-TiO_2-Y，X 为 N 掺杂的摩尔百分含量，Y 为煅烧温度（℃）.

1.3 催化剂的表征

样品的晶相结构分析采用荷兰 Philips 公司的 X'pert PRO 型多晶 X-射线粉末衍射仪，Cu Kα 为辐射源，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，石墨单色器，Vantel 探测器，扫描步长 0.049°，每步0.5 s，NaI 闪烁计数器，扫描角度为 20°～70°. 紫外-可见光谱分析采用美国 PE Lamda 35 型紫外-可见分光光度计，带可见积分球. 分子荧光光谱分析采用美国 Fluorolog-3-Tau 型光致发光分析仪，光源为氮灯，激发波长通过光学滤光片获得. X-射线光电子能谱在 Physical Electronics Company Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 能谱仪上进行，以单色 Al Kα 为 X-射线辐射源，以表面污染的 C1s 结合能 284.5 eV 为内标校正其它元素的结合能.

1.4 Cr(VI)的光催化还原和苯酚的光催化氧化

Cr(VI)的光催化还原和苯酚的光催化氧化反应在自制的光催化反应器中进行. 反应器主要由光源、反应釜、恒温水槽、磁力搅拌四部分组成.

实验方法：将含有 0.2 mmol · L^{-1} Cr(VI)和 0.5 mmol · L^{-1} 苯酚的 500 mL 混合溶液加入反应器. 可见光源为功率 200 W、主波长为 420 nm 的金卤灯，并使用滤光片将小于 400 nm 的紫外光滤除，以保证催化反应在可见光条件下进行. 控制反应温度30 ℃ ± 2，催化剂的用量为 1.0 g · L^{-1}. 加入催化剂后，开启光源进行光催化反应. 光催化反应过程中，每隔一定时间取样，离心分离后取上清液，溶液中 Cr(VI)和苯酚的浓度采用紫外-可见分光光度计(UV-2501PC, Shimadzu)进行. Cr(VI)的浓度以二苯碳酰二肼为显色剂，测定波长为 540 nm；苯酚的浓度测定波长为 270 nm.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同煅烧温度下 TiO_2和 9% N-TiO_2样品的 XRD 图. 由图 1 可见，TiO_2和 9% N-TiO_2样品在 400 ℃和 500 ℃煅烧时仅出现锐钛矿相；在 600 ℃煅烧时主要为锐钛矿相，但已有少量的锐钛矿相转变为金红石相；在 700 ℃煅烧时，锐钛矿相进一步转变为金红石相，且 TiO_2的金红石相衍射峰明显强于 9% N-TiO_2，表明在高温煅烧条件下，N 的掺杂能抑制锐钛矿相向金红石相的转变.

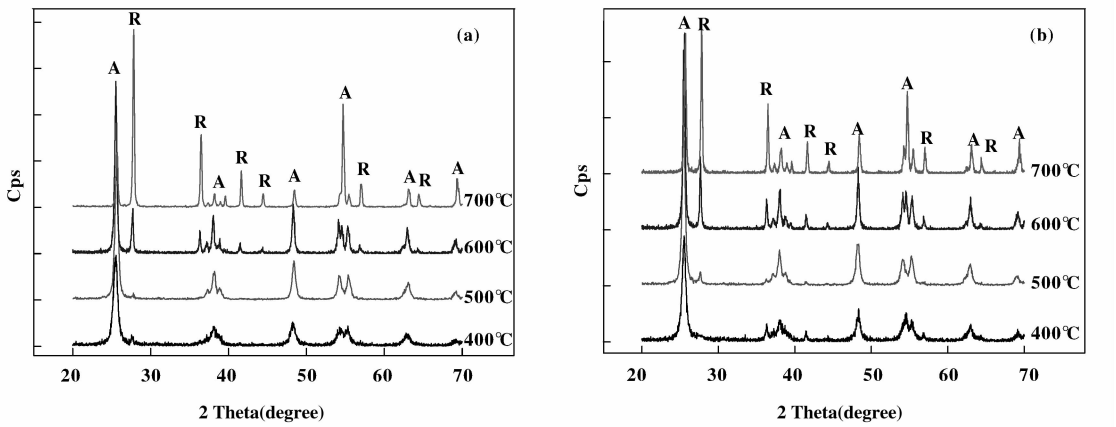


图 1 TiO_2(a)和 9% N-TiO_2(b)在不同煅烧温度下的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2(a) and 9% N-TiO_2(b) at different calcination temperatures (A-anatase, R-rutile)

2.2 UV-Vis 吸收光谱分析

Degussa P25 和本实验制备的未掺杂 TiO_2均为白色，而 N-TiO_2呈黄色，且随 N 掺杂量的增加，黄色加深. 固体物质的颜色通常由其吸收边位置决定，吸收边红移使得固体物质对可见光产生吸收，从而产生颜色[10]. 图 2 为不同 N-TiO_2光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱. 由图 2(a)可知，在相同的煅烧温度下，N 的掺杂可提高 TiO_2光催化剂的可见光吸收性能. 与 Degussa P25 和 TiO_2相比，N-TiO_2在 400～500 nm处有明显的吸收，吸收边波长拓宽到可见光区域，且具有较宽的吸收平台. Jansen 等人[11]的研究表明，金属氧化物中的氧元素能被氮

元素替代，形成氮氧化物的特殊结构，该结构能吸收可见光，使样品呈黄色. N-TiO_2光催化剂的吸收边红移可能是由于煅烧过程中氮物种扩散到 TiO_2 的晶格，使得 TiO_2中出现新的能级结构，即 N 部分替代了 TiO_2中的 O，N2p 轨道与 O2p 轨道中形成新的杂化轨道[12,13]，使 TiO_2禁带宽度变窄，对可见光产生吸收. 同时，N 的掺杂量对 TiO_2的可见光响应有一定的影响. 掺杂量过低或过高，TiO_2对可见光的吸收均较低. 这可能是由于 N 掺杂浓度过低时，TiO_2中没有足够的载流子捕获陷阱；N 掺杂浓度过大，使得 N 离子无法有效地渗入 TiO_2晶格，堆积在晶体表面，占据 TiO_2的催化活性位点，影响 TiO_2的光吸收能力[14]. 因此，从 UV-Vis 吸收光谱的角度分析，最佳的 N 掺杂量为 9%.

图 2(b)为 9% N-TiO_2光催化剂在不同煅烧温度下的 UV-Vis 吸收光谱. 如图 2(b)所示，随着煅烧温度的升高，9% N-TiO_2光催化剂对可见光的吸收先增加后减少. 这可能是由于煅烧温度过低使得 N 无法充分掺入 TiO_2晶格，而煅烧温度过高使得吸附在前躯体表面的 N 源分解速度加快，造成 N 源挥发，N 掺杂量减少，从而导致对可见光吸收强度的减弱. 因此，9% N-TiO_2光催化剂的最佳煅烧温度为 500 ℃.

2.3 分子荧光光谱分析

分子荧光光谱分析是检测半导体固相材料光学性质的有效方法之一，能反映光生电子和空穴对的分离与复合情况[15]. 一般认为分子荧光光谱信号越强，光生电子-空穴对的复合率越高[16-17]. 图 3 为 Degussa P25，TiO_2和 N-TiO_2光催化剂在激发光波长 240 nm，发射光波长 200 ~ 800 nm 范围的分子荧光光谱. 根据 UV-Vis 吸收光谱(图 2)的分析，采用 240 nm的激发光，可保证所有 TiO_2样品被激发. 同时，为保证所有 TiO_2样品均在相同的条件下测定，分子荧光光度计的狭缝宽度为 5 nm，负高压为 150，测试样品的质量为 1 g，测试温度为 25 ℃. 如图 3(a)所示，所有 TiO_2样品的分子荧光光谱的形状基本相似，但在强度上存在差别，表明 N 的掺杂没有引起新的发光现象，只是影响分子荧光光谱的强度. Degussa P25 的荧光强度最强，表明其电子-空穴对的复合率最高；N-TiO_2的荧光强度较低，表明复合率较低，光量子化效率较高，光催化活性可能较强. 同时，N 的掺杂量对分子荧光光谱的强度有较大的影响，荧光光谱的强度随着 N 掺杂量的增加呈先降低后增强的趋势，当 N 掺杂量为 9% 时最低. 这可能是由于 N 的掺杂在 N2p 轨道与 O2p 轨道间形成新的能级结构，此掺杂能级能成为光生电子和空穴的浅势捕获陷阱，改变其运动、寿命和跃迁能[18]. 因此，从分子荧光光谱强度分析，最佳的 N 掺杂量为 9%. 当然要更直观地反映光生电子-空穴对复合的情况，较准确的方法是考察光生电子-空穴对存在的时间，即荧光寿命，这将在以后的研究中进一步讨论.

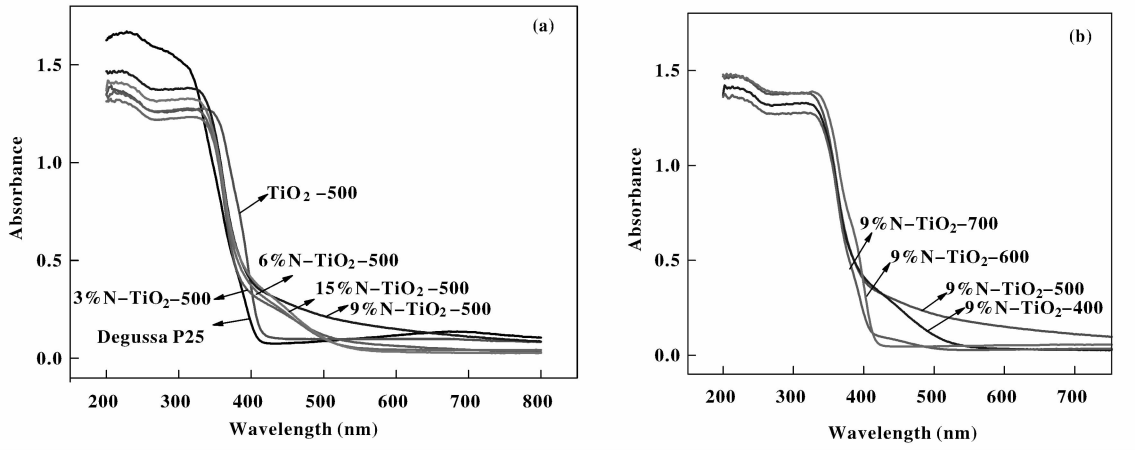


图 2 Degussa P25，TiO_2和 N-TiO_2光催化剂的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of different N-TiO_2 samples

(a) N-TiO_2 calcined at 500 ℃ for 4 h; (b) 9% N-TiO_2 calcined at different temperatures for 4 h

图 3(b)为 9% N-TiO_2光催化剂在不同煅烧温度下的分子荧光光谱图. 如图 3(b)所示，随煅烧温度

的升高，9% N-TiO_2 光催化剂的荧光强度先减少后增加，这可能是由于适当的煅烧温度能保持适当的 N 掺杂量. 因此，从分子荧光光谱强度分析，9% N-TiO_2 的最佳煅烧温度仍 500 ℃.

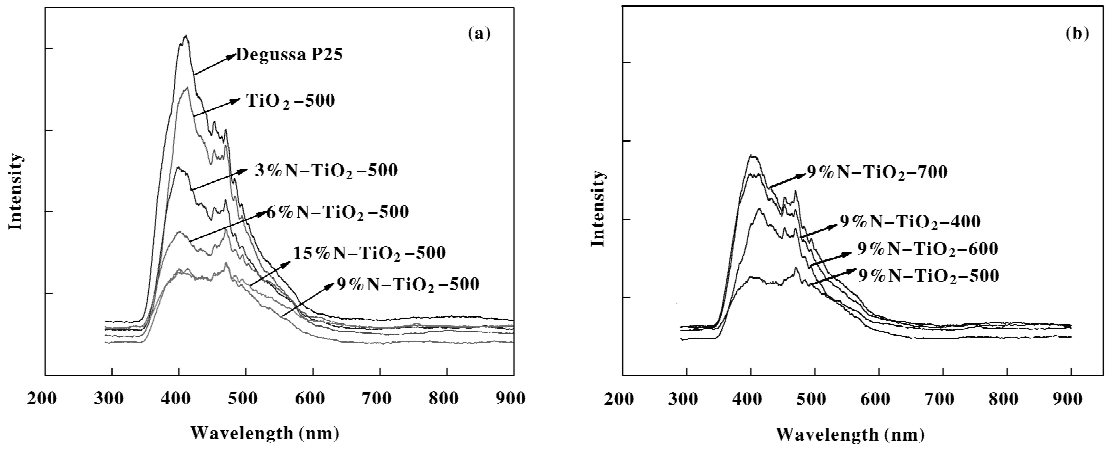


图 3 Degussa P25，TiO_2 和 N-TiO_2 光催化剂的 PL 光谱

Fig. 3 PL spectra of different N-TiO_2 sample

(a) N-TiO_2 calcined at 500 ℃ for 4 h; (b) 9% N-TiO_2 calcined at different temperatures for 4 h

2.4 XPS 分析

图 4(a)是 Ti2p 的 XPS 能谱图，Ti2p 峰对称地分布于 458.4($2p_{3/2}$)和 464.1($2p_{1/2}$) eV 左右，表明 Ti 元素以 +4 价存在[19]. Ti2p 的能谱峰与纯 TiO_2 的能谱峰值比较一致，表明 Ti 同 O 原子键合，证明了 Ti-N 结构不存在.

图 4(b)是 N1s 的 XPS 能谱图，N1s 特征峰为非对称的宽峰，对其进行拟合后发现，400.8 eV 处出现较弱的峰，对应于砒咯式氮(C = N). 这是由于尿素与 TiO_2 共存时在 300 ~ 420 ℃时分解生成氨气和异氰酸，在 TiO_2 表面羟基的作用下，异氰酸进一步反应生成三聚氰胺. 而 400.8 eV 处出现较弱的 XPS 峰正是三聚氰胺与氰尿酰胺所特有三嗪环上的官能团的特征峰[8]. 另外，在 399.7 eV 处有一强峰出现，表明样品中大部分 N 以间隙原子形式存在，即 N 掺杂到 TiO_2 中形成了 Ti-O-N 键[20].

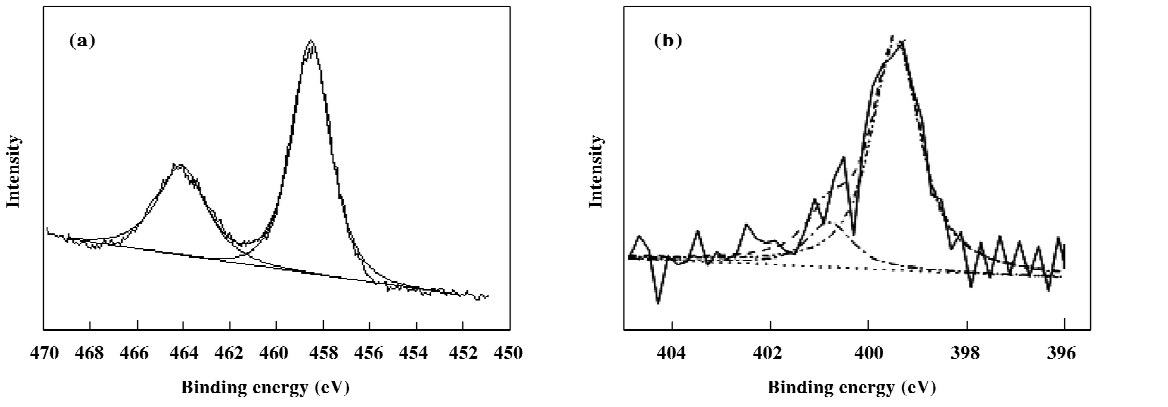


图 4 9% N-TiO_2-500 的 XPS 能谱图

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of 9% N-TiO_2-500

(a) Ti2p peak around 460 eV; (b) N1s peak around 400 eV

2.5 Cr(VI)的光催化还原和苯酚的光催化氧化

图 5 分别为 Degussa P25，TiO_2 和 N-TiO_2 在可见光激发下，光催化 Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率. 如图 5 所示，在中性介质中，缺乏催化剂

的条件下，Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率几乎为零. 这是由于在强酸性介质中 Cr(VI)/Cr(III)电对的 E^{Θ} = 1.33 V，但实际上，在酸性介质中 Cr(VI)/Cr(III)电对的条件电极电位远小于标准电极电位，其氧化能力有限. 尤其在中性介质中，氧化能力很弱，几乎没有氧化性[21]. 因此，可以确定本实验中 Cr(VI)的还原和苯酚的氧化是所加催化剂在可见光光照条件下催化反应的结果. 由图 5 可知，Degussa P25 和 TiO_2 的光催化活性较低，而 N-TiO_2 的光催化活性较高，且随 N 掺杂量的增长呈先增加后减少的趋势，其中 9% N-TiO_2-500 的光催化活性最强. 这与分子荧光光谱和 UV-Vis 吸收光谱的分析结果一致. 如分子荧光光谱和 UV-Vis 吸收光谱所示，掺杂适量的 N 能形成新的杂化能级，使得 TiO_2 禁带宽度变窄，对可见光的吸收增强，并可成为光生电子和空穴的浅势捕获陷阱，降低电子-空穴对的复合率，提高光量子化效率，增强光催化活性.

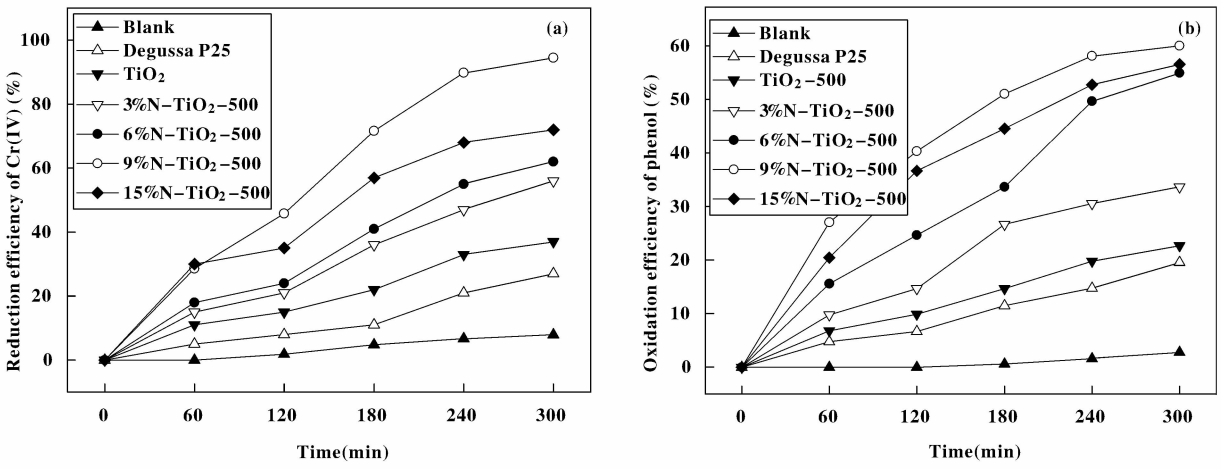


图 5 Degussa P25，TiO_2 和 N-TiO_2 光催化 Cr(VI)的还原效率(a)和苯酚的氧化效率(b)

Fig. 5 Photocatalytic reduction efficiency of Cr(VI) (a) and oxidation efficiency of phenol by Degussa P25, TiO_2 and N-TiO_2 (initial conc. of Cr(VI): 0.2 mmol · L^{-1}, initial conc. of phenol: 0.5 mmol · L^{-1}, 500 mL, pH = 7.0, conc. of catalyst: 1 g · L^{-1}, under 420 nm irradiation)

图 6 分别比较了相同的初始 pH 值条件下(pH = 7.0)，Cr(VI)和苯酚共存体系，与单独存在体系，9% N-TiO_2-500 的光催化效率；及不同初始 pH 值条件下(pH = 3.0，7.0 和 10.0)，Cr(VI)和苯酚共存体系，9% N-TiO_2-500 的光催化效率. 如图 6 所示，在相同的初始 pH 值条件下(pH = 7.0)，Cr(VI)和苯酚共存体系中，Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率均高于两者单独存在的体系. 这是由于 TiO_2 的光催化反应包含了一系列的氧化还原过程，可以同时实现对 Cr(VI)的还原和苯酚的氧化，且在两者共存的体系中可加速光生电子-空穴对的分离，从而提高光催化效率[8]. 因此，在重金属离子与有机物共存污染体系中，9% N-TiO_2-500 的光催化氧化还原研究具有重要意义.

另一方面，在 Cr(VI)和苯酚共存体系中，初始 pH 值对 9% N-TiO_2-500 的光催化反应有较大的影响. 由图 6 可知，反应 300 min 后，初始 pH 值为 3.0 时，Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率分别为 98.7% 和 93.6%；而初始 pH 值为 10.0 时，Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率仅为 73.7% 和 53.0%. 这是由于在酸性介质中 Cr(VI)/Cr(III)电对具有一定的氧化能力，能在 9% N-TiO_2-500 的光催化氧化还原反应中起协同作用，提高 9% N-TiO_2-500 的光催化活性. 因此，在重金属离子 Cr(VI)与有机物污染共存体系中，酸性介质比中性或碱性介质更有利于 Cr(VI)的还原和有机污染物的氧化.

2.6 9%N-TiO_2-500 催化活性的稳定性研究

众所周知，非金属元素掺杂 TiO_2 的稳定性通常较差，在强氧化性物种存在下可能使得部分非金属元素流失，导致催化剂活性下降[22]. 因此，研究 9% N-TiO_2-500 催化活性的稳定性具有重要意义. 图 7 为在可见光(420 nm)激发下，9% N-TiO_2-500 重复使用 7 次，催化降解 Cr(VI)的还原效率和苯

酚的氧化效率. 如图 7 所示，在重复使用中，Cr(VI)的还原效率和苯酚的氧化效率均未出现明显的下降，表明 9% N-TiO_2-500 具有良好的光催化活性的稳定性.

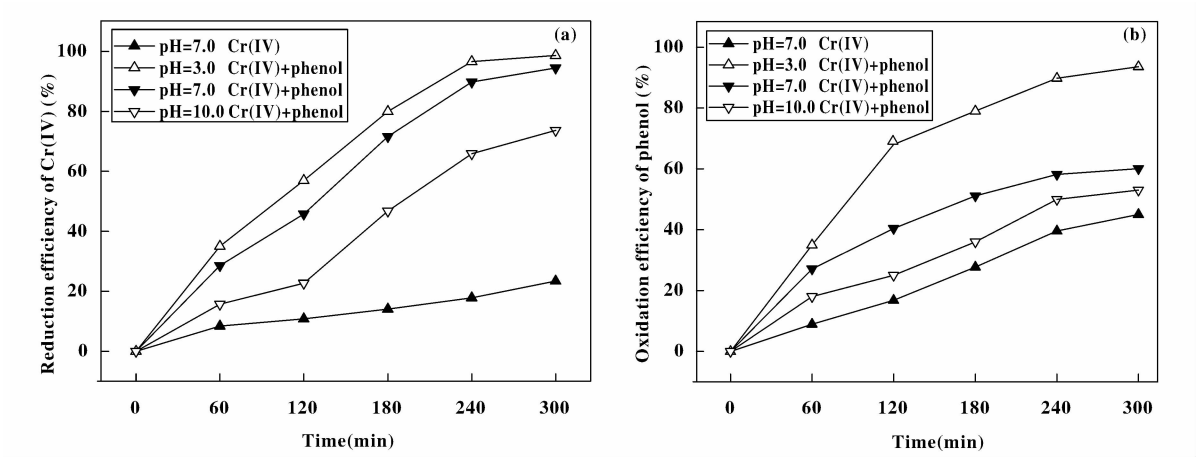


图 6　9% N-TiO_2-500 在不同初始 pH 值条件下光催化 Cr(VI)的还原效率(a)和苯酚的氧化效率(b)

Fig. 6 Photocatalytic reduction efficiency of Cr(VI) (a) and oxidation efficiency of phenol by 9% N-TiO_2-500 at different initial pH (initial conc. of Cr(VI): 0.2 mmol · L^{-1}, initial conc. of phenol: 0.5 mmol · L^{-1}, 500 mL, conc. of catalyst: 1 g · L^{-1}, under 420 nm irradiation)

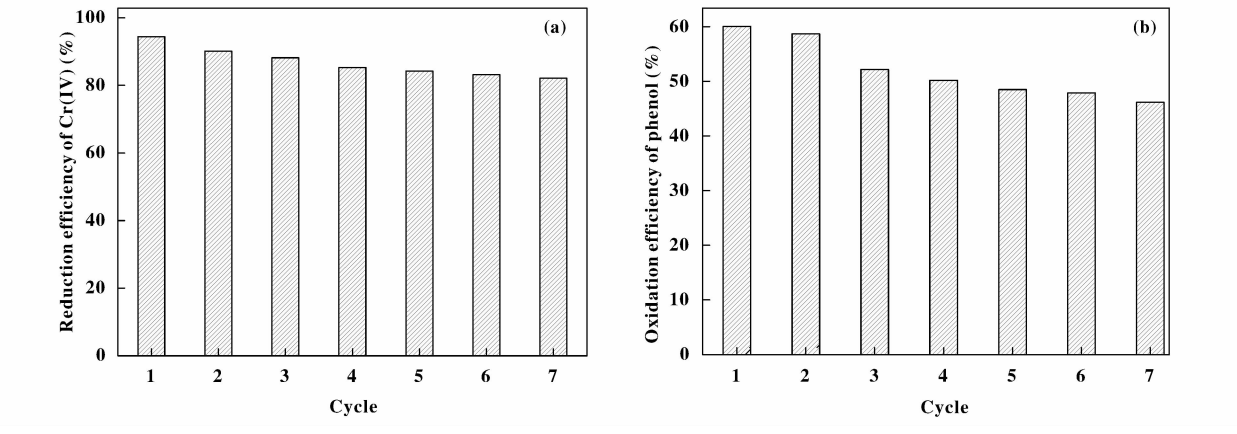


图 7 重复使用时 9% N-TiO_2 光催化 Cr(VI)的还原效率(a)和苯酚的氧化效率(b)

Fig. 7 Photocatalytic reduction efficiency of Cr(VI) (a) and oxidation efficiency of phenol by recycles of 9% N-TiO_2 (initial conc. of Cr(VI): 0.2 mmol · L^{-1}, initial conc. of phenol: 0.5 mmol · L^{-1}, 500 mL, pH = 7.0, conc. of catalyst: 1 g · L^{-1}, reaction time: 300 min, under 420 nm irradiation)

3 结　　论

以尿素为氮源，采用溶胶-凝胶法制备了 N-TiO_2 光催化剂，研究了该催化剂对重金属离子与有机物共存污染体系的光催化活性. 结果表明，N 的掺杂能抑制锐钛矿相 TiO_2 向金红石相的转化，能将 TiO_2 的吸收边波长拓宽到可见光区域，能抑制光生电子-空穴对的复合. N 的最佳掺杂量为 9%，最佳煅烧温度为 500 ℃. 9% N-TiO_2-500 具有较强的光催化活性和催化活性的稳定性.

参考文献：

[1] Huang Lang-huan(黄浪欢), Chen Cai-xuan(陈彩选), Liu Ying-liang(刘应亮). Preparation of nitrogen-doped TiO_2/SiO_2 microspheres with core-shell structure and their photocatalytic activity under visible light (氮掺杂 TiO_2/SiO_2 核壳型复合微球的制备及其可见光催化性

能)[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2006, **27**(12): 1 101 – 1 106

[2] Fang Yi-wen(方奕文), Yu Lin(余 林), Ye Fei(叶飞), *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic performance of Ag-modified TiO_2 catalysis for the degradation of gas-phase toluend (Ag改性TiO_2催化剂的制备、表征及其甲苯气相光催化降解性能)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2011, **25**(6): 569 – 573

[3] Ronnen L, Paul B, Hashem A. Solar spectral optical properties of pigments-Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance andreflectance measurements. [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **8**(4): 319 – 349

[4] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, *et al.* Preparation of Fe^{3+}-doped TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **55**(1): 572 – 579

[5] Yang X X, Cao C D, Ericksona L, *et al.* Kenneth klabunde. synthesis of visible-light-active TiO_2-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping [J]. *J. Catal.*, 2008, **260**(1): 128 – 133

[6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysisin nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293**: 269 – 271

[7] Wang J, Zhu W, Zhang Y Q, *et al.* An efficient two-step technique for nitrogen-doped titanium dioxide synthesizing: visible-light-induced photodecomposition of methylene blue [J]. *J. Phys. Chem.*, 2007, **111**: 1 010 – 1 014

[8] Huang Tao(黄 涛), Zhang Guo-liang(张国亮), Wang Ling(王 玲), *et al.* Preparation of nitrogen-modified titania with urea as nitrogen source and its modification mechanism (以尿素为氮源制备氮改性二氧化钛及其改性机理)[J]. *Chin. J. Catal*(催化学报), 2011, **32**(3): 508 – 512

[9] Peng Shao-hong(彭少洪), Zhong Li(钟 理). Photocatalytic oxidation of orth-nitrophenol by SO_4^{2-}/TiO_2-WO_3 (SO_4^{2-}/TiO_2-WO_3光催化降解硝基苯酚)[J]. *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化), 2007, **21**(3): 245 – 248

[10] Meenal M J, Nitin K L, Priti A M, *et al.* Visible light induced photoreduction of methyl orange by N-doped mesoporous titania [J]. *Appl., Catal., A: General*, 2009, **357**: 26 – 33

[11] Jansen M, Letschert H P. Inorganic yellow-red pigmens without toxic metals [J]. *Nature*, 2000, **404**: 980 – 982

[12] Wu Z B, Dong F, Zhao W R, *et al.* Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO_2 nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2008, **157**, 57 – 63

[13] Jing Wen-heng(景文珩), Wang Wei-gang(王韦岗), Xing Wei-hong(邢卫红). Preparation and photocatalytic activity of macro-mesoporous N-doped TiO_2 (大孔-介孔氮掺杂二氧化钛的制备及其光催化性能测试[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2009, **30**(5): 426 – 432

[14] Fang Yan-Fen(方艳芬), Huang Ying-Ping(黄应平), Liu Li-Ming(刘立明), *et al.* Comparative research on degradation of organic pollutants with nitrogen-doped TiO_2 photocatalyst under visible light (掺氮TiO_2可见光降解有机污染物的比较研究)[J]. *Acta. Chim. Sinica*(化学学报), 2007, **23**(65): 2 693 – 2 700

[15] Chen Y, Dionysiou D D. Bimodal mesoporous TiO_2-P25 composite thick films with high photocatalytic activity and improved structural integrity [J]. *Appl. Catal., B: Environ*, 2008, **80**: 147 – 155

[16] Wist J, Sanabria J, Dierolf C. Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production [J]. *J. Photochem. Photobiol., A*, 2002, **147**: 241 – 246

[17] Peng T, Zhao D, Dai K, *et al.* Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**: 4 947 – 4 952

[18] Wu Jing(吴 晶), Gao Pan(高 攀), Zhu Zhong-qi(朱忠其), *et al.* Preparation and properties of praseodymium and nitrogen co-doped nano-titanium dioxide photocatalyst (镨和氮共掺杂纳米TiO_2光催化剂的制备与性能)[J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*(中国有色金属学报), 2011, **21**(6): 1 481 – 1 484

[19] Tang Jian-jun(唐建军), Wang Yue-jun(王岳俊), Xie Wei-ping(谢炜平), *et al.* Preparation of N-doped TiO_2 photocatalyst and analysis of doping process (N/TiO_2光催化剂的制备及掺杂过程分析)[J]. *Chin. J. Process Eng.*(过程工程学报), 2008, **8**(1): 172 – 176

[20] Ma Peng-ju(马鹏举), Yan Guo-tian(闫国田), Qian Jun-jie(钱俊杰), *et al.* Preparation of novel N-TiO_2 by a solid-state method and its photocatalytic activity (新型N-TiO_2的固相法制备及其光催化性能)[J]. *Chin. J. Catal.*(催化学报), 2011, **32**(8): 1 430 – 1 435

[21] Wu Han University(武汉大学). Analytical chemistry (分析化学)[M]. Bei Jin(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2009, 244

[22] Wang P Z, Cai W M, Hong X T, *et al*. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO_2 suspensions with various light sources [J]. *Appl. Catal.*, *B*: *Environ*, 2005, **57**: 223 – 231

Preparation, Characterization and Photo-catalytic Activities of N-TiO_2 with Urea as Nitrogen Source

CAI Li, ZHANG Shu

(*College of Chemistry and Material*, *Sichuan Normal University*, *Chengdu* 610068, *China*)

Abstract: Nitrogen-doped TiO_2 catalysts (N-TiO_2) with different nitrogen contents were prepared by a modified sol-gel method, using tetrabutyl titanate as the precursor and urea as the nitrogen source. Their structure and physical properties were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence (PL), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the doping of Nitrogen can effectively suppress the phase transformation of TiO_2 from anatase phase to rutile phase, can extent the absorption edge wavelength to visible light, and can accelerate the separation of electron-hole pairs and improve the photo-catalytic activity. The photo-catalytic activities of N-TiO_2 were evaluated using the photo-catalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol under visible light irradiation. It was found that the 9% N-TiO_2-500 exhibits higher activities than those of Degussa P25 and TiO_2 without Nitrogen, and had an excellent long-term stability and can be repeated used.

Key words: N-TiO_2; photo-catalysis; sol-gel method; potassium dichromate; phenol