

响应面法优化氮掺杂改性 TiO₂ 薄膜的制备条件

李思敏^{1,2}, 张卉萱^{1,2}, 唐锋兵^{1,2}, 杨博^{1,2}

(1. 河北工程大学 河北省水污染控制与水生态修复工程技术研究中心, 河北 邯郸 056038;
2. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 采用响应面法(RSM)对氮掺杂改性 TiO₂ 薄膜的制备条件进行优化,以制造具有高可见光催化活性的催化剂。以亚甲基蓝(300 mL, 5 mg/L)为目标降解物,分别对溶胶 pH 值、尿素投加量及焙烧温度进行单因素试验,并采用 Design-Expert 8.0 软件设计响应面试验,构建响应面模型,然后对结果进行 ANOVO、等高线与三维曲线分析。结果表明,催化剂的最佳制备条件如下:溶胶 pH 值为 7.3、尿素投加量为 0.70 g、焙烧温度为 435 °C。经验证,此条件下的响应目标模型的预测值与试验值的误差率仅为 0.20%。

关键词: 氮掺杂改性 TiO₂ 薄膜; 响应面; 可见光

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0065-05

Optimization of Preparation Factors for N-doped TiO₂ Film by Response Surface Methodology

LI Si-min^{1,2}, ZHANG Hui-xuan^{1,2}, TANG Feng-bing^{1,2}, YANG Bo^{1,2}

(1. Hebei Engineering Research Center for Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The response surface methodology (RSM) was utilized to optimize the preparation of N-doped TiO₂ film to improve the visible-light photocatalytic activity, which was measured by the photocatalytic degradation of methylene blue (300 mL, 5 mg/L). The effects of sol pH, the dosage of carbamide, and the calcination temperature were studied in single factor experiments. Based on the results, a response surface model including three factors was established in Design-Expert 8.0, which could perform ANOVO, contour and 3D curve analysis. The results revealed that the optimized condition was as follows: sol pH 7.3, carbamide 0.70 g, and calcination temperature 435 °C. The relative error was 0.20% between the modeled and observed values.

Key words: N-doped TiO₂ film; response surface methodology (RSM); visible light

近年来,以二氧化钛为催化剂的光催化氧化作为一种环境友好且降解效果显著的技术,在水污染治理领域得到广泛关注。在波长小于 384 nm 的紫

外光(仅占太阳光的 3%~5%)下,二氧化钛光催化均显示出优越的催化效能。然而,占太阳光高达 50%的可见光却由于其能量小于 TiO₂ 的禁带宽度

(3.2 eV) 而无法使 TiO_2 发挥催化性能^[1]。另外,传统的 TiO_2 粉末不易回收且在处理过程中易流失^[2],会对其催化效能产生负面影响。因此,如何大规模制备出同时具备高可见光活性与高负载率的 TiO_2 成为光催化氧化技术中亟待解决的问题。相关研究表明^[3],采用操作简便的溶胶-凝胶法^[4]进行非金属 N 元素掺杂能有效减小 TiO_2 的能隙宽度,使 TiO_2 吸收边红移至可见光区,从而使其在可见光下也能发挥出较高的催化效能。此外,将溶胶型二氧化钛负载到适当的载体上形成 TiO_2 薄膜能克服粉末 TiO_2 的缺点,使 TiO_2 易于从溶液中有效分离出来并在载体表面形成特殊界面效应^[5]。

笔者以尿素为氮源、可见光为光源、普通玻璃为载体,采用溶胶-凝胶法制备改性光催化薄膜材料。由单因素(pH 值、尿素投加量、焙烧温度)试验确定影响因素的-1、0 与 1 水平,采用 Design-Expert 8.0 软件设计响应面试验,对结果进行 ANOVA、等高线与三维曲线分析,确定最优制备条件,并进行验证。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试验试剂:钛酸丁酯(化学纯)、乙醇(分析纯)、乙酰丙酮(分析纯)、蒸馏水、尿素(分析纯)。

试验仪器:浸渍提拉镀膜机、磁力搅拌器、日光灯管、紫外分光光度计、马福炉。

1.2 光催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为前驱体、无水乙醇为溶剂、乙酰丙酮为水解抑制剂,并以尿素为氮源制备 TiO_2 溶胶。然后采用浸渍提拉法,以普通玻璃片为载体,制备负载型氮掺杂二氧化钛。最后将其放入马福炉中焙烧,阶段升温($5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)至试验温度,随炉冷却后即形成 N- TiO_2 薄膜。

1.3 光催化活性测试

光催化活性测试均在自制的暗箱反应器中进行。反应器顶部设置 3 根 20 W 的日光灯管作为可见光光源,底部设置磁力搅拌器。试验时在工作位置上放置烧杯,烧杯内距离杯底 1/3 处放置自制孔板,将负载催化剂的玻璃片放于孔板上。反应开始时,向烧杯内注入 300 mL 浓度为 5 mg/L 的亚甲基蓝水溶液,同时接通日光灯管,每间隔 2 h 用一次性注射器移取少量溶液至比色管中,通过紫外分光光度计在 664 nm 波长下测量其吸光度。试验时间为 6 h。

1.4 单因素试验

在不同 pH 值、尿素投加量、焙烧温度条件下,考察制得的 N- TiO_2 薄膜在可见光催化下降解亚甲基蓝的效果。

1.5 响应面设计及分析方法

通过设计具有代表性的试验,将所得数据与各因素及其水平进行多元回归拟合,然后对拟合出的回归方程进行方差分析,由 Design-Expert 8.0 软件进行等高线与三维曲线分析,从而确定各因素的最优组合,并预测响应目标的最优值。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 pH 值对可见光催化效率的影响

在可见光催化下,当尿素投加量为 0.75 g、焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,pH 值对所制催化剂降解亚甲基蓝的影响如图 1 所示。

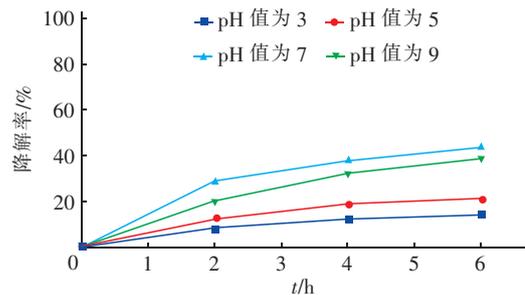


图 1 pH 值对可见光催化效率的影响

Fig. 1 Influence of pH value on photocatalytic activity

由图 1 可知,亚甲基蓝降解率随溶胶 pH 值的升高而增大,当溶胶 pH 值为 7 时降解率最大,为 43.82%,而当 pH 值增大至 9 时亚甲基蓝降解率降至 38.37%。这是由于 OH^- 浓度随着溶胶 pH 值的增大而增加,当溶胶 pH 值较高时,钛酸丁酯的水解更占优势,更易生成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$,缩聚反应中 $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]$ 的交联度较高,使制备的薄膜有较好的结构;但若 pH 值过高会导致 TiO_2 团聚,进而使焙烧过程出现薄膜开裂的情况,降低二氧化钛薄膜的催化活性;当溶胶 pH 值较低时,钛酸丁酯的水解速度降低,不易缩聚成交联度高的 $[\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}]$,因此无法形成完整的网状结构,不利于催化剂发挥催化作用。

2.1.2 尿素投加量对可见光催化效率的影响

在可见光催化下,当 pH 值为 7、焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,尿素投加量对所制催化剂降解亚甲基蓝的影响如图 2 所示。

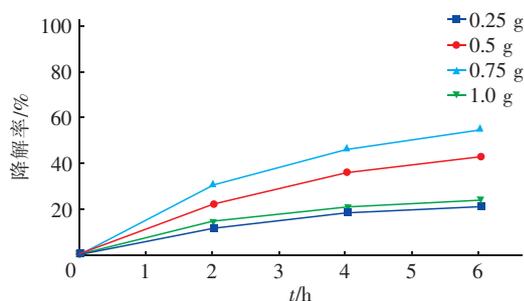


图2 尿素投加量对可见光催化效率的影响

Fig. 2 Influence of carbamide dosage on photocatalytic activity

由图2可知,亚甲基蓝降解率随尿素投加量的增加而增大。当投加量为0.75 g时降解率最高,为54.90%;但当投加量为1.0 g时,降解率不升反降,骤降至24.13%。这是由于当二氧化钛的晶格中掺入过量的氮时,无法达到预期的减小能隙宽度而使吸收边移向长波方向的目的,且多余的氮反而会成为光生载流子的复合中心,在一定程度上促进了电子与空穴的复合,从而抑制了二氧化钛的光催化活性,降低了光催化效率。

2.1.3 焙烧温度对可见光催化效率的影响

在可见光催化下,当pH值为7、尿素投加量为0.75 g时,焙烧温度对所制催化剂降解亚甲基蓝的影响如图3所示。

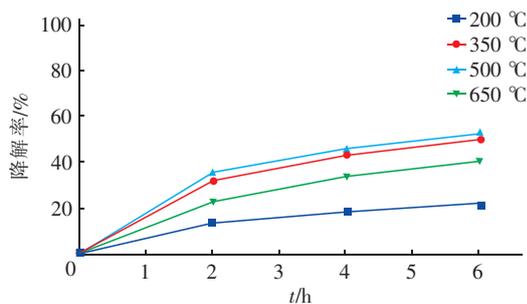


图3 焙烧温度对可见光催化效率的影响

Fig. 3 Influence of calcination temperature on photocatalytic activity

由图3可知,亚甲基蓝降解率随焙烧温度的变化趋势同溶胶pH值和尿素投加量相似。当焙烧温度为500 °C时,降解率最高,达53.25%。但当温度为650 °C时,降解率则下降至40.78%。这是由于二氧化钛在低于500 °C的焙烧温度下,光催化效率高的锐钛矿相形成不完全,光催化效率较低;而当焙烧温度过高时,会导致二氧化钛晶相中光催化效率较低的金红石相所占比例急剧增大,而锐钛矿相组分减少,光催化效率降低。

2.2 TiO₂ 改性薄膜的响应面优化

2.2.1 模型的建立与方差分析

由单因素试验择优选定的响应面因素与水平见表1,结果见表2。

表1 响应面试验的因素与水平

Tab. 1 Level of variables for RSM

项目	水平		
	-1	0	1
溶胶 pH 值	5	7	9
尿素投加量/g	0.50	0.75	1.00
焙烧温度/°C	350	500	650

表2 可见光下响应面结果

Tab. 2 Actual and predicted values of RSM under visible light

编号	A	B/g	C/°C	亚甲基蓝降解率/%	
				试验值	预测值
1	9	0.75	650	22.04	21.22
2	5	0.75	650	20.68	21.28
3	9	0.50	500	39.19	39.66
4	9	0.75	350	41.59	40.99
5	7	0.50	350	50.73	50.86
6	7	0.75	500	58.62	58.11
7	9	1.00	500	22.09	23.04
8	7	0.50	650	41.22	41.57
9	7	0.75	500	57.38	58.11
10	5	1.00	500	27.29	26.82
11	5	0.75	350	26.16	26.98
12	7	0.75	500	58.49	58.11
13	7	1.00	350	48.77	48.42
14	7	0.75	500	58.62	58.11
15	7	1.00	650	32.39	32.26
16	7	0.75	500	57.46	58.11
17	5	0.50	500	22.89	21.94

注: A 为溶胶 pH 值, B 为尿素投加量, C 为焙烧温度。

对表2中的试验值进行多元回归拟合,建立以A、B、C为响应变量,亚甲基蓝降解率(Y)为响应值的多元线性回归模型,见式(1)。

$$Y = -469.35558 + 96.00888 \times A + 261.473 \times B + 0.40919 \times C - 10.95 \times A \times B - 0.011725 \times A \times C - 0.0458 \times B \times C - 5.73863 \times A^2 - 116.712 \times B^2 - (3.352E-004) \times C^2 \quad (1)$$

对该模型进行ANOVA和显著性分析,结果见表3。可以看出,模型的P值<0.0001,为极显著水平。失拟项为0.1157>0.05,不显著,即该模型在

回归区域内拟合很好。对回归方程进行误差统计分析可知,该模型的 $R^2 = 0.998\ 3$, $R^2_{adj} = 0.996\ 0$, 说明 99.6% 响应值的变化能被该模型解释;精密度为 $51.048 > 4$, 合理;CV 为 $2.34\% < 10\%$, 表明试验可信度与精确度高。分析结果显示该回归方程的模型与实际试验具有很好的拟合性,能对试验结果进行有效预测,即用该模型来预测负载型 N-TiO₂ 薄膜的最佳制备条件是可行的。

表 3 响应面回归分析结果

Tab. 3 ANOVA results of RSM

项 目	平方和	自由 度	均方	F 值	显著水平 (P 值)	显著性
模型	3 551.20	9	394.58	444.39	<0.000 1	极显著
A	97.23	1	97.23	109.51	<0.000 1	
B	68.97	1	68.97	77.68	<0.000 1	
C	324.11	1	324.11	365.02	<0.000 1	
AB	115.56	1	115.56	130.15	<0.000 1	
AC	49.49	1	49.49	55.74	0.000 1	
BC	11.80	1	11.80	13.29	0.008 2	
A ²	2 218.56	1	2 218.56	2 498.63	<0.000 1	
B ²	224.04	1	224.04	252.32	<0.000 1	
C ²	239.50	1	239.50	269.74	<0.000 1	
残差	6.22	7	0.89			
失拟项	4.60	3	1.53	3.78	0.115 7	不显著
绝对误差	1.62	4	0.40			
总和	3 557.42	16				

2.2.2 优化模型响应面和等高线分析

图 4 为可见光条件下溶胶 pH 值、尿素投加量及焙烧温度对亚甲基蓝 (300 mL, 5 mg/L, 反应时间为 6 h) 降解率影响的等高线和三维响应曲面。通常认为椭圆形或者马鞍形的等高线表明两个影响因素间有明显的交互作用^[6]。由图 4 可知,两两因素间的等高线均为明显的椭圆形。在所选响应因素与水平下,图中等高线存在一个最小的椭圆,其中心点即为对应两因素下的响应极值点,与之相对应的点体现在三维响应曲面上即为降解率的最高点。

溶胶 pH 值和尿素投加量在焙烧温度为 500 ℃ 的条件下形成的等高线为椭圆形,表明两因素之间具有较为显著的交互作用。当固定溶胶 pH 值时,亚甲基蓝降解率随尿素投加量的增加先上升后下降,在尿素投加量为 0.76 g 附近响应值最大;当固定尿素投加量时,亚甲基蓝降解率随溶胶 pH 值的增加先上升后下降,在 pH 值为 7 左右响应值最大。相比于尿素投加量,溶胶 pH 值的曲线更陡峭且更

密集,这与表 3 结果一致,比较溶胶 pH 值的 F 值与尿素投加量的 F 值可知,溶胶 pH 值对响应值的贡献率大于尿素投加量。

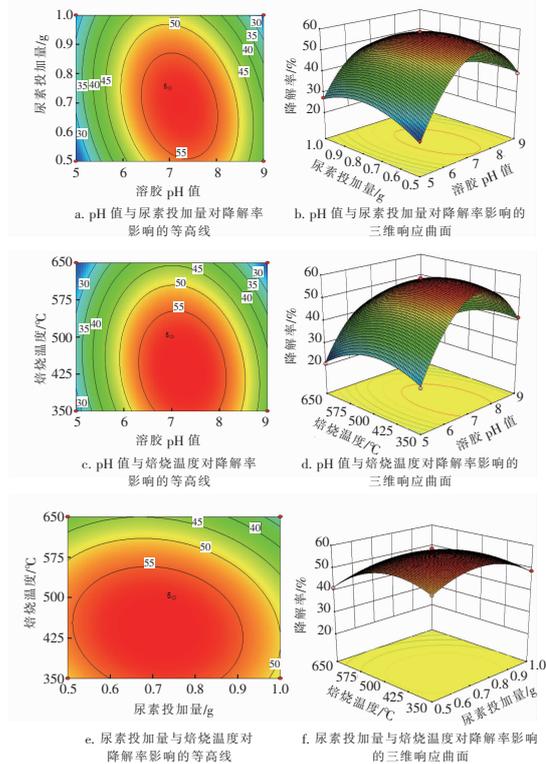


图 4 可见光条件下溶胶 pH 值、尿素投加量与焙烧温度对亚甲基蓝降解率影响的等高线与三维响应曲面

Fig. 4 Contour plots and 3D surface graphs of methylene blue degradation rate showing effect of pH value, dosage of carbamide and calcination temperature under visible light

溶胶 pH 值与焙烧温度相互作用的等高线近似为椭圆形,表明两因素之间存在一定的交互作用。当固定溶胶 pH 值时,亚甲基蓝降解率随焙烧温度的增加先上升后下降,在 510 ℃ 附近时达到最大响应值;当固定焙烧温度时,降解率随溶胶 pH 值的增加先上升后下降,当 pH 值在 7 附近时响应值最大。相比于溶胶 pH 值曲线,焙烧温度曲线更陡峭且密集。这与表 3 的结果一致,比较溶胶 pH 值的 F 值与焙烧温度的 F 值,焙烧温度对响应值的贡献率远大于溶胶 pH 值。

尿素投加量与焙烧温度的交互作用显著。相比于尿素投加量曲线,焙烧温度曲线更陡峭且密集,故焙烧温度对响应值影响的贡献率更大。这与表 3 结果一致,比较尿素投加量与焙烧温度的 F 值,焙烧

温度对响应值的贡献率远大于尿素投加量。

从图 4 还可以看出,等高线和三维响应曲面的分析结果与 ANOVA 一致。3 个响应因素对亚甲基蓝降解率的影响显著性排序为焙烧温度 > pH 值 > 尿素投加量。由 Design-Expert 8.0 软件分析得出使 N-TiO₂ 薄膜达到最高可见光活性的最佳制备条件如下:溶胶 pH 值为 7.26,尿素投加量为 0.70 g,焙烧温度为 435.34 °C。亚甲基蓝(300 mL,5 mg/L,反应时间为 6 h)降解率的预测值为 60.35%。考虑实际操作,最终确定最优制备条件如下:溶胶 pH 值为 7.3,尿素投加量为 0.70 g,焙烧温度为 435 °C。

2.2.3 最佳制备条件的验证

在最佳条件下制备样品,并在可见光下降解亚甲基蓝溶液(300 mL,5 mg/L,反应时间为 6 h)。结果表明,亚甲基蓝降解率的试验值为 60.23%,预测值为 60.35%,两者误差率仅为 0.20%,说明采用响应面法可以有效优化负载型 N-TiO₂ 的制备条件,并可以根据优化参数大规模生产较高可见光活性的 N-TiO₂ 薄膜。

3 结论

① 单因素试验中,随着溶胶 pH 值、尿素投加量和焙烧温度水平的增大,催化剂在可见光下对亚甲基蓝的降解率均不呈现单纯的正比例关系,而是存在一个顶点,之后便呈下降趋势。

② 由等高线与三维曲线分析可知,两两因素的交互性均较好,在 3 个条件中,焙烧温度对负载型 N-TiO₂ 薄膜的光催化活性影响最大。

③ 经响应面法分析和优化,当溶胶 pH 值为 7.3、尿素投加量为 0.70 g、焙烧温度为 435 °C 时,制得的负载型 N-TiO₂ 薄膜在可见光下具有较高的催化活性。经过验证,亚甲基蓝(300 mL,5 mg/L,反应时间为 6 h)的降解率为 60.23%,与预测值 60.35% 进行比较,误差率仅为 0.20%,说明采用响应面法优化所得的制备参数有实际应用的价值,可为光催化剂在工程上的大规模应用提供参考。

参考文献:

[1] Than L D, Luong N, Ngo V D, *et al.* Highly visible light

activity of nitrogen doped TiO₂ prepared by sol-gel approach[J]. *J Electro Mater*, 2016, 46(1): 158 - 166.

- [2] Veisi F, Zazouli M A, Ebrahimzadeh M A, *et al.* Photocatalytic degradation of furfural in aqueous solution by N-doped titanium dioxide nanoparticles [J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23(21): 21846 - 21860.
- [3] Spadavecchia F, Ardizzone S, Cappelletti G, *et al.* Time effects on the stability of the induced defects in TiO₂ nanoparticles doped by different nitrogen sources[J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 1301 - 1312.
- [4] Janitabar-Darzi S, Mahjoub A R, Nilchi A. Investigation of structural, optical and photocatalytic properties of mesoporous TiO₂ thin film synthesized by sol-gel templating technique[J]. *Phys E: Low-dimensional Syst Nanostruct*, 2009, 42(2): 176 - 181.
- [5] 张建宾. 可见光响应负载型光催化剂 Er³⁺: YAlO₃/TiO₂-SAC 的制备与光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
Zhang Jianbin. Preparation of Immobilized and Visible Light Responsive Photocatalyst Er³⁺: YAlO₃/TiO₂-SAC and Its Photocatalytic Activity[D]. Changchun: Jilin University, 2013 (in Chinese).
- [6] Tzikalos N, Belessi V, Lambropoulou D A. Photocatalytic degradation of Reactive Red 195 using anatase/brookite TiO₂ mesoporous nanoparticles: Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetics studies [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2013, 20(4): 2305 - 2320.



作者简介:李思敏(1968 -), 男, 陕西乾县人, 博士, 教授, 主要从事水及废水处理、水生态改善等领域的研究工作。

E-mail: chyeli@126.com

收稿日期: 2017 - 11 - 20