

文章编号: 1000-324X(2006)05-1067-06

## 氮掺杂纳米 $\text{TiO}_2$ 粉体的制备研究

李艳红, 曹文斌, 韦 玮, 冉凡勇, 张小宁

(北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系, 北京 100083)

**摘 要:** 以锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  粉体和盐酸胍的混合物为起始反应物, 通过在不同温度条件下对反应物直接进行热处理制得了淡黄色的掺氮纳米  $\text{TiO}_2$  粉体. 采用 XRD、BET、XPS、紫外-可见光漫反射对所制备的粉体进行了性能表征. XPS 测试表明, 掺氮粉体  $\text{N}1s$  的结合能峰位于 396.9eV 处, 表明 N 原子以 Ti-N 键的形式存在于  $\text{TiO}_2$  中, N 原子进入了  $\text{TiO}_2$  晶格, 实现了掺杂. 其中, 在 350°C、保温 2.5h 的条件下所制样品的掺氮量达到 8.3%. XRD 分析表明, 实验制得的氮掺杂  $\text{TiO}_2$  粉体在 350、450、550、650°C 热处理 3h 后仍为锐钛矿相; 掺氮样品均具有好的紫外光吸收, 且吸收边均红移至可见光区; 350°C 保温 2.5h 时具有最好的紫外-可见光响应, 其吸收边红移至 700nm 左右. 亚甲基蓝的可见光降解实验表明氮掺杂样品具有良好的可见光催化活性.

**关 键 词:** 直接热处理法; 掺氮  $\text{TiO}_2$ ; 可见光响应; 光催化

**中图分类号:** TB383 **文献标识码:** A

### 1 引言

自 1972 年 A. Fujishima 和 K. Honda<sup>[1]</sup> 在 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  电极上发现水的光电催化分解作用以来, 多相光催化技术引起了极大的关注. 目前  $\text{TiO}_2$  光催化剂的应用主要集中在抗菌除臭、治理污水、处理重金属离子、废气净化、制造氢气这几个方面. 但是, 由于  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度 (3.2eV) 较宽, 只有在紫外光 (大约占到达地球太阳光能量的 4%) 的激发下才能显示出催化活性, 因此光响应范围较窄, 限制了它的应用范围. 为了窄化带隙, 提高其光催化效率, 人们从半导体的缺陷理论出发, 对二氧化钛进行了大量掺杂改性研究<sup>[2~5]</sup>.

文献 [2,4~6] 证实过渡金属族元素掺杂取得了一定的效果, 但金属离子掺杂物热稳定性差, 同时还增加了载流子的复合中心, 损害了其紫外光照射下的光催化活性. 2001 年 Asahi<sup>[6]</sup> 等在 Science 上报道了氮替代少量的晶格氧可以使  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄, 在不降低紫外光活性的同时, 使  $\text{TiO}_2$  具有可见光活性. 自此, 人们开始关注  $\text{TiO}_2$  的非金属掺杂. 近年来, 有许多科学工作者进行了大量的二氧化钛的氮掺杂研究工作. 从公开报道的文献来看对于二氧化钛薄膜, 氮掺杂主要采用磁控溅射<sup>[6,7]</sup>、激光沉积<sup>[8]</sup>等方式来实现; 对于二氧化钛粉末, 氮掺杂主要通过溅射法、胺盐与  $\text{TiO}_2$  胶体反应法、高速球磨法以及对非晶  $\text{TiO}_2$  粉末在高温下通  $\text{NH}_3$  作热处理来实现<sup>[6,9~12]</sup>. 目前, 掺氮粉体的最大光响应已经达到 735nm<sup>[10]</sup>. 综合而言, 这些方法可以分为过程掺 N(如胺盐与  $\text{TiO}_2$  胶体反应法掺 N<sup>[11]</sup>) 和后续掺 N(如

收稿日期: 2005-07-15, 收到修改稿日期: 2006-03-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50472094)

作者简介: 李艳红 (1980-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 曹文斌. E-mail: wbcao@mater.ustb.edu.cn

TiO<sub>2</sub> 粉末在高温下通 NH<sub>3</sub> 作热处理进行掺氮<sup>[12]</sup>). 就制备方法而言, 除溅射法对设备要求高外, 其他几种方法设备简单, 较易实现.

本实验采用简单的直接热处理法, 将含氮有机物与 TiO<sub>2</sub> 粉末均匀混合后在空气气氛下煅烧, 研磨后即可得到淡黄色掺氮 TiO<sub>2</sub> 粉体.

## 2 实验

### 2.1 氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备

以市售商业纳米锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 粉 (Mitsui, Japan, 比表面为 249m<sup>2</sup>/g) 为基础, 以工业级 (含量 ≥ 99%) 盐酸胍为氮源, 以水为溶剂将两者按比例混合, 干燥后得到白色前驱体. 将白色前驱体在马弗炉中分别在 350、450、550、650°C 保温 1.5、2.0、2.5、3.0h, 得到掺氮的 TiO<sub>2</sub> 粉体. 其实验流程如图 1 所示.

热处理过程中, 有大量的氨味气体放出, 同时白色前驱体变黄, 最终得到黄色蓬松的固体, 研磨后得到淡黄色粉体.

### 2.2 实验表征

利用 Rigaku 公司的 DMAX-RB X 射线衍射仪进行组成分析; 利用 VG ESCALAB MKII 型电子能谱仪进行元素组成分析; 利用 Shimadzu 公司的 UV-2100S 型紫外-可见光光谱仪进行粉体的紫外-可见光漫反射分析; 利用型号为 Quanta chrome 的比表面仪进行 BET 比表面测试.

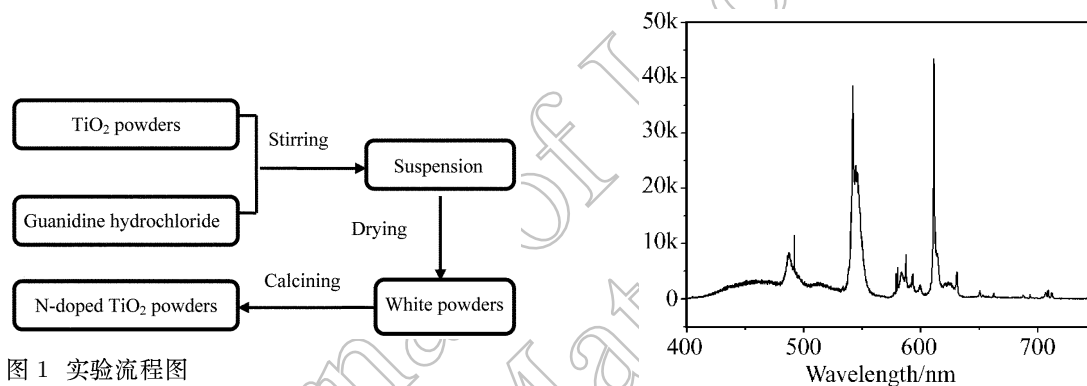


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

图 2 光源的荧光光谱图

Fig. 2 Fluorescence spectrum of the light source

### 2.3 光催化实验

取 4g 氮掺杂粉体放入 10mg/L 400mL 亚甲基蓝 (methylene blue, 下文简称 MB) 溶液中, 在黑暗中磁力搅拌 2h, 使其充分混合后再光照降解. 降解光源为室内用电子节能灯 (欧司朗, 型号为 YPZ220/23-3U.RR.E27), 其荧光光谱如图 2 所示, 均为可见光. 在降解过程中每隔 1.5h 取样一次, 通过离心分离 (3000r/min) 将其中的二氧化钛粉体分离出来, 取清液在 TU-1901 紫外-可见分光光度计下测定其吸光度以检验亚甲基蓝的浓度变化.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 氮掺杂状态及掺氮量

图 3 为在  $350^\circ\text{C}$  下保温 2.5h 样品的 XPS 图谱. XPS 测试表明,  $\text{Ti}2p_{1/2}$  与  $\text{Ti}2p_{3/2}$  的结合能分别为 464.2、458.6eV. 与纯  $\text{TiO}_2$  中  $\text{Ti}2p_{1/2}$  与  $\text{Ti}2p_{3/2}$  的结合能 464.2、458.5eV 一致.  $\text{O}1s$  的结合能为 530.0eV, 也与纯  $\text{TiO}_2$  中  $\text{O}1s$  的结合能 529.9eV 较好地符合. 从图 3(a) 中可以明显看到  $\text{N}1s$  峰的存在. 将图 3(a) 中的  $\text{N}1s$  峰放大得到图 3(b). 由图 3(b) 可知,  $\text{N}1s$  的结合能峰位于 396.9eV 处. Asahi 等<sup>[6]</sup> 认为, 此处的  $\text{N}1s$  峰表明 N 原子以 Ti-N 键的形式存在于  $\text{TiO}_2$  中. 即在热处理过程中, 部分 N 原子进入了  $\text{TiO}_2$  晶格, 实现了晶格掺氮. 此外, XPS 测得的样品中的各元素的原子百分比分别为:  $\text{O}1s$ , 29.91%;  $\text{Ti}2p$ , 18.85%;  $\text{N}1s$ , 8.26%.

C-Ti 形式的  $\text{C}1s$  峰位于 281.6eV 处, 在 XPS 图谱中未见有对应位置的  $\text{C}1s$  峰出现, 结合粉体的 XRD 衍射数据也没有见到  $\text{TiC}$  衍射峰, 据此可认为实验所制粉体没有发生 C 掺杂. 图 3(a) 中  $\text{C}1s$  峰位于 284.6eV, 应为 XPS 的检测采用碳元素作为参照所致, 此外, 也可能在粉体中存在部分残留碳.

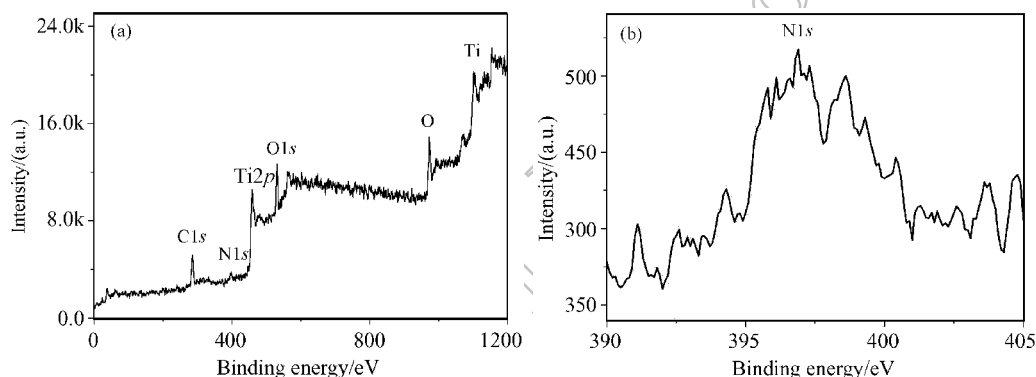


图 3 在  $350^\circ\text{C}$  保温 2.5h 样品的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of the sample prepared at  $350^\circ\text{C}$  for 2.5h

#### 3.2 掺氮 - 未掺氮 $\text{TiO}_2$ 粉体热处理结果分析

图 4 分别为掺氮样品经历  $350^\circ\text{C}$  热处理和不同热处理时间后的 XRD 图谱. 由图 4 可知, 在  $350^\circ\text{C}$  下热处理后二氧化钛的晶型均为锐钛矿型, 没有发生从锐钛矿相向金红石相的相变. 其中, (101) 峰较明显, 其他峰较弱. 保温时间从 1.5h 增加到 2h, 衍射峰强度和结晶度随之提高, 但当保温时间增加到 2.5h 直至 3h 后, 衍射峰强度反而变弱, 结合前面的分析可知, 这可能是因为氮离子进入  $\text{TiO}_2$  晶格, 造成晶格畸变, 从而降低了它的结晶度. 根据谢尔公式  $D_{hkl} = k \cdot \lambda \cdot / (B \cdot \cos\theta)$  计算, 经  $350^\circ\text{C}$  热处理后粉体的粒径, 随着保温时间的增加依次为 10.85、9.80、8.96 和 10.26nm. 直接热处理法得到的掺氮样品经过研磨后, 测得的比表面积主要分布在  $20 \sim 45 \text{m}^2/\text{g}$ . 由于 BET 法测定的比表面受颗粒聚集状态以及颗粒形状的影响, 因此其计算结果与谢尔公式计算所得粒径不一致.

直接将未掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体在  $350^\circ\text{C}$  下热处理 2.5h, 得到白色粉体. 图 5 是掺氮粉体分别在 350、450、550、 $650^\circ\text{C}$  保温 2.5h 的条件下所得样品的 XRD 图谱. 由图 5 可

知, 所得样品均为锐钛矿型, 没有发生从锐钛矿相向金红石相的相变. 但在相同的保温时间下, 随着热处理温度的升高, 掺氮样品的衍射峰强度逐渐增大, 结晶程度越高, 晶粒发育越完整. 比较 350°C 热处理下未掺氮与掺氮样品的 XRD 图谱, 可知掺氮样品的衍射峰强度比未掺氮样品的明显减弱, 这进一步说明掺氮的过程, 导致氮氧置换, 引起晶格变化, 从而降低了二氧化钛的结晶度.

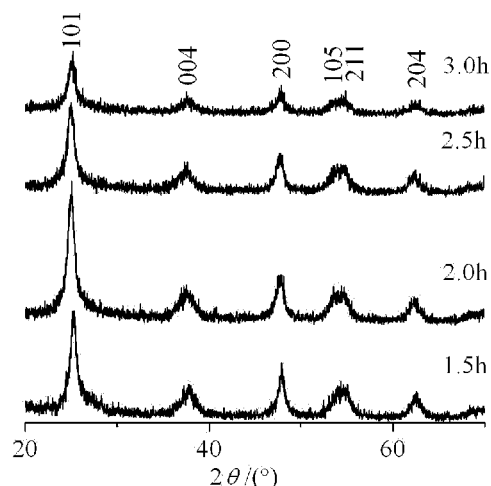


图 4 350°C 不同保温时间的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples prepared at 350°C for different time

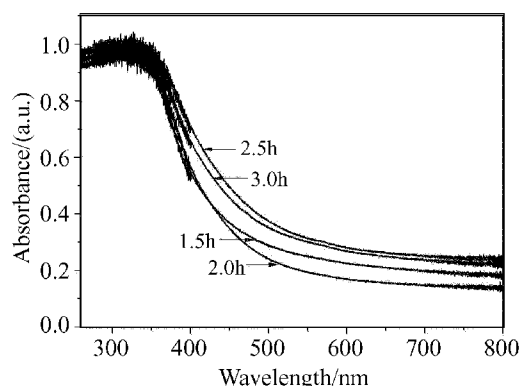


图 6 350°C 不同保温时间样品的紫外 - 可见光吸收谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra of samples calcined at 350°C for different time

### 3.3 紫外 - 可见光漫反射分析

通过对不同保温时间所制备的样品进行紫外 - 可见光漫反射分析, 考察样品的光响应特性. 图 6 是在 350°C 热处理条件下, 所得样品的吸收谱图. 由图 6 可知, 在紫外光波段 (200~350nm) 吸光度大, 样品在紫外光区的吸收强烈; 从 350nm 以后, 吸光度虽然逐渐变小, 但直到可见光区仍然有明显的吸收, 样品的吸收边发生了明显的红移, 其中保温 2.5h

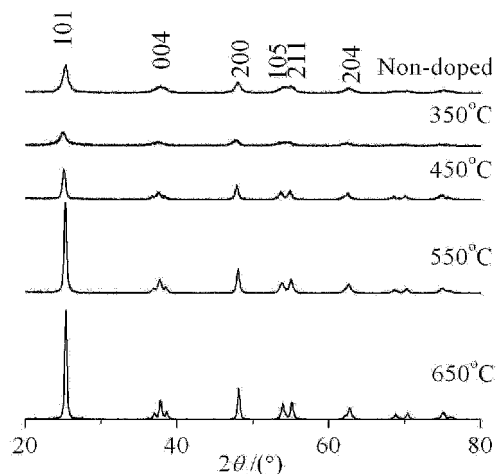


图 5 不同热处理温度下保温 2.5h 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of samples prepared at different temperatures for 2.5h

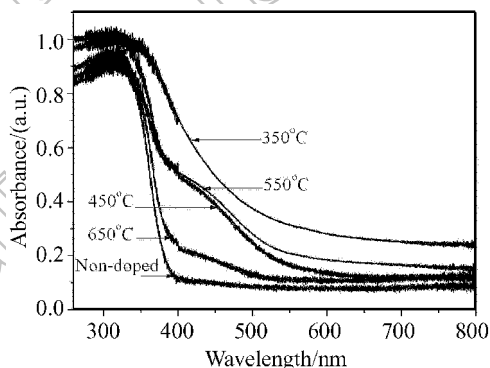


图 7 不同温度下保温 2.5h 所制备样品的紫外 - 可见光吸收谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of samples prepared at different temperatures for 2.5h

样品的吸收边红移至 700nm. Asahi<sup>[6]</sup> 等人通过密度函数理论计算表明: 用 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  对可见光的应答效应是由于 Ti-N 晶格间的半导体带隙降低所致. 本实验 XPS 结果表明 N 原子取代了 O 原子以 Ti-N 的形式存在于  $\text{TiO}_2$  晶格中, 紫外可见光吸收表明样品的光响应红移到可见光区, 这与 Asahi<sup>[6]</sup> 等的说法一致.

图 7 为不同温度下保温 2.5h 的样品的紫外 - 可见光吸收谱. 从图 7 的吸收曲线可知, 掺氮样品在紫外光区都有很好的吸收, 与未掺氮样品对紫外光的吸收相当; 当波长超过 400nm 后, 所有的掺氮样品都具有可见光吸收, 其吸收边较未掺氮的样品有明显的红移, 其中 350°C 热处理的样品的光吸收最好. 由紫外 - 可见光吸收谱可知, 本实验制得的样品紫外光响应良好, 同时不损害  $\text{TiO}_2$  的紫外光响应.

### 3.4 可见光催化活性

图 8 为不同热处理温度下所制样品对 10mg/L MB 溶液的光降解图.  $C/C_0$  表示降解过程中 MB 的浓度与光照起始时间的浓度比值.  $C/C_0$  在光照初始时  $<1$ , 此时, 观察到粉体呈现蓝色, 表明在黑暗中搅拌分散时,  $\text{TiO}_2$  粉体吸附了溶液中部分亚甲基蓝. 在进行降解过程中, 粉体表面均呈黄色, 当降解液完全褪色后, 粉体仍为本来的颜色.

光照开始后, 650 与 350°C 条件下所制备样品均能使亚甲基蓝溶液在 6h 完全褪色. 而 450 与 550°C 条件下制备的  $\text{TiO}_2$  也能够使亚甲基蓝溶液部分褪色. 表明在 650 和 350°C 条件下制备的样品具有较好的可见光光催化活性.

不同温度条件下光催化出现差异可能与氮掺杂量有关. 研究表明<sup>[13]</sup>, 氮原子替代  $\text{TiO}_2$  晶格氧可实现二氧化钛的可见光响应, 但同时也会成为光生载流子的复合中心, 同时由于热处理温度的升高会降低进入晶格的氮含量, 减少了光生载流子的复合位, 因此, 从 450~650°C, 热处理温度越高所制样品的光催化活性越好.

但光催化还受结晶度、比表面等因素的影响, 350°C 所制样品表现出与 650°C 相似的光催化性能可能受到这些因素的影响, 此外, 在所有样品中, 它具有最好的可见光响应也说明粉体的可见光催化活性并不是由氮含量一个因素决定的.

## 4 结论

1. 由 XPS 的测试结果可知, 样品实现了氮掺杂. 其中, 350°C 保温 2.5h 样品的掺氮量达到 8.3at%.
2. XRD 测试表明, 掺氮  $\text{TiO}_2$  的结晶度并不随着保温时间的延长而变得更好, 掺氮降低了二氧化钛的结晶度. 经 350°C 热处理后粉体的粒径在 10nm 左右. 直接热处理法得到的掺氮样品经过研磨后, 测得的比表面分布在 20~45 $\text{m}^2/\text{g}$ .
3. 实验制得的掺氮二氧化钛不仅具有和未掺氮样品同样的紫外光响应, 而且具有可见

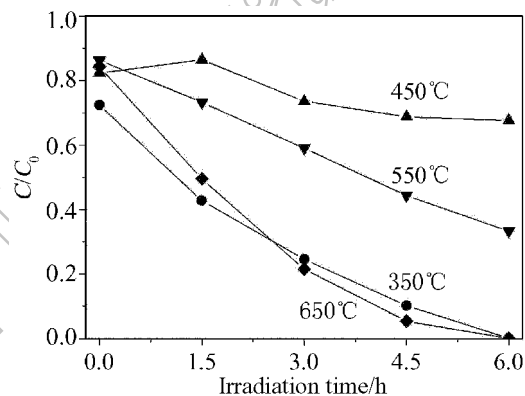


图 8 所制样品对 10mg/L MB 溶液的光降解图  
Fig. 8 Photocatalytic degradation of 10mg/L MB solution with N-doped  $\text{TiO}_2$

光响应, 且可见光响应最高达 700nm. 实验表明掺氮可以拓展二氧化钛的光响应范围.

4. 氮掺杂二氧化钛在可见光照射下能够使亚甲基蓝褪色, 具有良好的可见光催化活性.

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238 (5358)**: 37–38.
- [2] Wonyong Choi, Andreas Termin, Michael R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98 (51)**: 13669–13679.
- [3] 王艳芹, 张 莉, 程虎民, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21 (6)**: 958–960.
- [4] 余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 等. 上海师范大学学报 (自然科学版), 2000, **29 (1)**: 75–82.
- [5] Dana Dvoranová, Vlasta Brezová, Milan Mazúr, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, **37 (2)**: 91–105.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwahi T, *et al.* *Science*, 2001, **293 (5528)**: 269–271.
- [7] Chen Song-Zhe, Zhang Peng-Yi, Zhuang Da-Ming, *et al.* *Catalysis Communications*, 2004, **5 (11)**: 677–680.
- [8] Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tsuyoshi Ueda, *et al.* *Thin Solid Films*, 2004, **453-454**: 162–166.
- [9] Shu Yin, Hiroshi Yamaki, Qiwu Zhang, *et al.* *Solid State Ionics*, 2004, **172 (1-4)**: 205–209.
- [10] Yang Songwang, Gao Lian. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87 (9)**: 1803–1805.
- [11] Clemens Burda, Lou Yongbing, Chen Xiaobo, *et al.* *NANO LETTERS*, 2003, **3 (8)**: 1049–1051.
- [12] Masami Matsushita, Atsuko Y. Nosaka, Junichi Nishino, *et al.* *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2004, **112 (5)**: S1411–S1413.
- [13] 杨松旺, 高 濂 (YANG Song-Wang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Material), 2005, **20 (4)**: 785–788.

## Preparation of Nitrogen-doped Nano-TiO<sub>2</sub> Powders

LI Yan-Hong, CAO Wen-Bin, WEI Yi, RAN Fan-Yong, ZHANG Xiao-Ning

(Department of Inorganic Nonmetallic materials, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Light yellow nitrogen-doped nano-TiO<sub>2</sub> powders were prepared by directly calcining the mixture of anatase TiO<sub>2</sub> powders and guanidine hydrochloride in the muffle furnace at different temperatures. The as-synthesized powders were characterized by XRD, BET, XPS and UV-Vis reflectance spectroscopy. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results show that N atoms are incorporated into the lattice of TiO<sub>2</sub> and the concentration of N is up to 8.3at%. XRD patterns indicate that all the powders are anatase crystalline phase. The UV-visible response and higher absorption in the visible light region can be observed. UV-Vis spectral absorption results show that the synthesized N-doped TiO<sub>2</sub> powder calcined at 350°C for 2.5h, has red-shifted well into visible region up to 700nm. The photodegradation of methylene blue shows that N-doped TiO<sub>2</sub> has high visible light photocatalysis.

**Key words** direct calcining method; N-doped TiO<sub>2</sub>; visible light response; photocatalysis