

纳米掺 N TiO₂ 的制备及光谱分析

金振兴¹, 黄红艳¹, 刘守新²

1 渤海大学辽西生态环境研究所, 辽宁 锦州 121013

2 东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040

摘要 以钛酸四丁酯(TBT)及乙二胺(EDA)为前驱体,乙醇为溶剂,冰醋酸为抑制剂,通过溶胶-凝胶法制备了纳米掺 N TiO₂,并对其结构及光谱性质进行了表征,根据差热-热重分析(TG-DTA)确定了所制备样品的晶型转换温度及最佳的煅烧温度;根据紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis/DRS)表征了其光谱吸收特性;根据X射线衍射光谱(XRD)确定了其粒径及晶相结构;根据X射线光电子能谱(XPS)分析了其表面组成。实验考察了光谱吸收带红移程度与乙二胺、钛酸四丁酯的配比及煅烧温度的关系。研究表明,制备的纳米掺 N TiO₂为锐钛矿相,其光谱吸收带发生了明显的红移,乙二胺与钛酸四丁酯的配比及煅烧温度对其光谱吸收有明显的影 响。当乙二胺与钛酸四丁酯的摩尔比为1:10,煅烧温度为600℃时,所制备样品对可见光的吸收最强。

关键词 溶胶-凝胶法; 纳米 TiO₂; 掺 N; 可见光

中图分类号: O644.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)02-0370-04

引言

TiO₂作为一种光催化剂,由于其具有无毒、安全、稳定性好、催化活性高、能耗低、可重复使用等优点,一直是化学、光化学、材料科学、环境科学研究的热点和前沿^[1,3]。但 TiO₂只在紫外光的激发下才显示出催化活性,对太阳光的利用率很低^[4]。可见光敏化技术是提高太阳能利用率的关键技术,通过缩短 TiO₂光催化剂的禁带宽度,能使其吸收光谱向可见光方向移动。通常可见光敏化的方法包括在 TiO₂中掺入金属离子,半导体耦合以及在 TiO₂表面通过化学键连接有机敏化剂等。但这些方法存在敏化剂效率低,化学稳定性差或价格昂贵等缺点^[5,6]。2001年 Asahi^[7]报道了非金属 N 置换少量的晶格氧可使 TiO₂的带隙变窄,在不降低紫外光活性的同时,使 TiO₂具有可见光活性。研究表明, N 掺杂是通过 N 的 2P 轨道取代 O 的 2P 轨道而产生一个低能带,这个低能带位于高价带很近的位置的上方,是可见光活性的中心^[8]。目前已报道的制备方法有采用 RF 磁控溅射法制备掺 N 的 TiO₂薄膜^[7];在氨气流中热处理的方法制备掺 N TiO₂^[7,9];通过有机或无机钛的化合物(如硫酸钛等)在氨水中水解的方法制备掺 N TiO₂^[10],加热尿素和氢氧化钛混合物的方法制备掺 N TiO₂^[4]等。

本文以钛酸四丁酯、乙二胺为前驱体,在溶胶-凝胶的初期使乙二胺中的 N 与 Ti(IV)形成配位键,通过交联式的配位参与胶体粒子骨架结构的生成中,从而保证在形成凝胶时有一部分 N-Ti(IV)配位键,最终得到理想的纳米掺 N TiO₂。采用该法不仅能够确保 N 与 Ti(IV)配位的形式留在凝胶中,且易通过调整乙二胺的量来控制掺 N 的量。目前这种掺 N 方法尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 纳米 TiO₂ 的制备

将一定量的乙二胺在剧烈搅拌下滴加到 35 mL 钛酸四丁酯中,然后缓慢地依次加入 27 mL 无水乙醇和 18 mL 冰醋酸,继续搅拌,得到淡黄色透明溶液(a)。在 5.5 mL 蒸馏水和 14 mL 无水乙醇的溶液中滴加浓盐酸,调溶液的 pH 为 3。将此溶液以约 1 滴·s⁻¹的速率缓慢滴加到溶液(a)中,得到均匀透明的溶胶。继续搅拌后静止一段时间,得到湿凝胶,凝胶经过陈化后在 85~95℃的微波炉中干燥,得到淡黄色晶体。再经过水洗,阴干,研磨后放入箱式电阻炉中,在不同的温度下恒温煅烧 2 h,即得到纳米掺 N TiO₂。若在反应物中不滴加乙二胺,可制得不掺 N 的纳米 TiO₂。

收稿日期: 2006-10-09, 修订日期: 2007-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(30400339)资助

作者简介: 金振兴, 1954年生, 渤海大学辽西生态环境研究所教授

e-mail: jinzhxng1954@163.com

1.2 表征方法

采用日本岛津 UV-2550 紫外可见分光光度仪, 以硫酸钡做参比, 测试样品的光吸收性能; 采用美国 PE 公司的热分析仪, 以 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度通入空气, 升温速度为 $20.00 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 对样品进行差热和热重分析; 用荷兰飞利浦公司的 PW-1700 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶作射线源, 正比探测器, 波长为 0.154250 nm 对样品进行晶型结构分析; 用 ESCALAB 250 电子能谱仪(X 射线源: $\text{AlK}\alpha 1486.6 \text{ eV}$, $\text{MgK}\alpha 1253.6 \text{ eV}$, Mono X-Ray Source) 对样品的表面态进行分析。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 吸收光谱特点

比较掺 N TiO_2 和未掺 N TiO_2 的 UV-Vis 吸收光谱可知(图 1, $T_{\text{烧}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$), 掺 N TiO_2 在 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 可见光区的吸收明显强于未掺 N 的 TiO_2 。随着乙二胺加入量的减少, 样品的吸收由强至弱, 当乙二胺/钛酸四丁酯(摩尔比)为 1:10 时, 样品的吸收最强, 而在紫外区未掺 N 的 TiO_2 的吸收最强。

煅烧温度对掺 N TiO_2 的可见光吸收有明显的影响。图 2 为乙二胺与钛酸四丁酯的摩尔比为 1:10, 在不同温度下煅烧 2h 制备的掺 N TiO_2 的 UV-Vis 吸收光谱。由图可知, 当煅烧温度低于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可见光吸收较小; 随着煅烧温度的升高, 可见光吸收逐渐增强, 当 $T_{\text{烧}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可见光吸收最强。可能的原因是更高的温度下, N 原子具有更高的扩散活性, 更容易进入晶格内部, 因此光敏化效果好。

N 掺杂 TiO_2 出现吸收带红移, 是因为 TiO_2 掺杂 N 后, N($2p$) 轨道和 O($2p$) 轨道发生混杂形成新的价带, 使得禁带宽度减小, 而电子在光激发的情况下由价带跃迁到导带的能量降低, 所以吸收带向可见光方向发生红移。

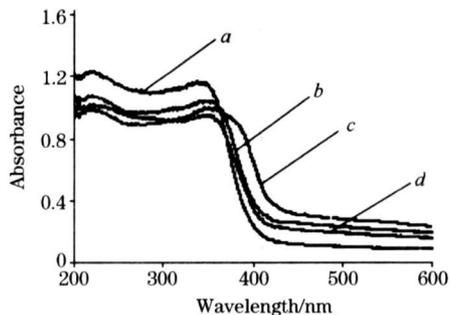


Fig 1 UV-Vis absorption spectra of samples with different contents of EDA

a: EDA/TBT = 0; b: EDA/TBT = 1/8;
c: EDA/TBT = 1/10; d: EDA/TBT = 1/12

2.2 TG-DTA 分析

图 3 和图 4 分别为在相同条件下制备的未掺 N TiO_2 和掺 N TiO_2 的 TG-DTA 曲线。对比可知, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近二者均有一个强的吸热峰, 是由吸附水和有机物挥发所致。在 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间都有一个强的放热峰, 同时热重曲线上对

应的温度位置曲线急剧下降, 固相质量有很大的损失, 这是由有机物燃烧引起的放热峰, 在这一过程中还伴随着 TiO_2 从无定型向锐钛矿转变的晶化过程, 在晶化过程中有一定的热量放出, 曲线变化经历的温区较宽, 说明转变过程是逐渐完成的。图 4 中的差热曲线在 450 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现一个小的放热峰, 这可能是由于 N 氧化引起的。因为在溶胶-凝胶过程中, 乙二胺中的 N 与四价 Ti 可形成配位键, 参与到凝胶骨架中, N 的氧化温度高于碳氢化合物, 故在温度稍高的地方出现了放热峰。从热重曲线看, 此后样品质量基本没变, 表明有机物残渣基本排除。可见, 掺 N 的 TiO_2 和未掺 N TiO_2 的 TG-DTA 曲线基本一致。

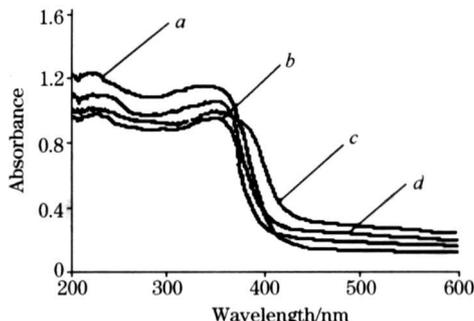


Fig 2 UV-Vis absorption spectra of samples calcined at different temperatures

a: $450 \text{ }^\circ\text{C}$; b: $500 \text{ }^\circ\text{C}$; c: $550 \text{ }^\circ\text{C}$; d: $600 \text{ }^\circ\text{C}$

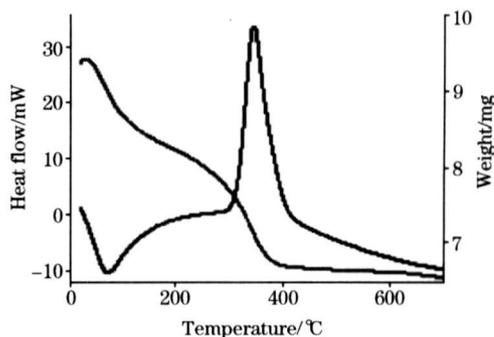


Fig 3 TG-DTA curves for nitrogen undoped TiO_2

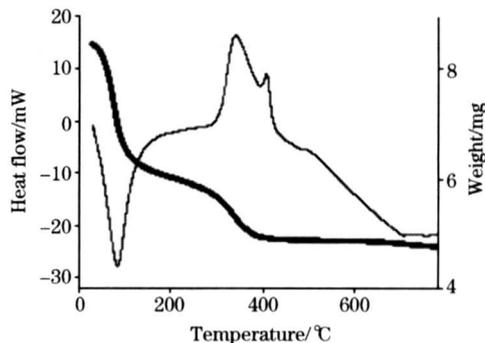


Fig 4 TG-DTA curves for nitrogen doped TiO_2

2.3 物相特点

图 5 为不同煅烧温度下掺 N TiO_2 样品的 XRD 谱图。在

450~600 °C 之间, 掺 N TiO_2 在 $2\theta = 25.2$ 处有明显的衍射峰, 且其余各峰对应的面间距 d 值与 JCPDS 卡中 211272 号锐钛矿型 TiO_2 的 d 值^[11] 完全一致, 说明这四种样品均为锐钛矿晶相, 即使煅烧温度达到 600 °C 也未出现金红石晶相, 可能的原因是 N 掺杂抑制了 TiO_2 由锐钛矿向金红石晶相的转变。Mwabora 等也认为对于 TiO_2 结构类的化合物, N 的掺杂能够抑制锐钛矿向金红石晶相的转变^[12]。并且随着煅烧温度的升高, 峰的尖锐化趋势逐渐增强, 由此推断 TiO_2 的结晶随温度的升高而逐渐完整。

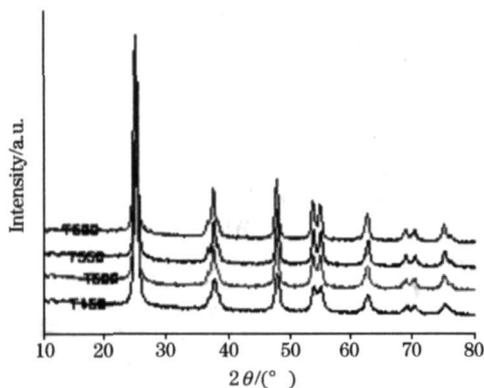


Fig 5 XRD patterns of the nitrogen doped TiO_2 calcined at different temperatures

2.4 XPS 分析

由 600 °C 下煅烧 2 h 的掺 N TiO_2 的 XPS 分析结果(见图 6)可知, 在 399 eV 结合能处出现较弱的 N(1s) 峰, 说明 N 原子通过化学键与 TiO_2 相结合, 可能的结合方式是取代 TiO_2 晶格上的 O 原子形成 Ti—N 键, Ti 的 2p 轨道结合能

为 459 eV, 低于其在 TiO_2 中的 461 eV。这可能是由于 N 的电负性小于 O 的电负性^[13], 从而使 Ti 原子周围的电子云密度增加, 屏蔽效应增强, 电子结合能有所减小。

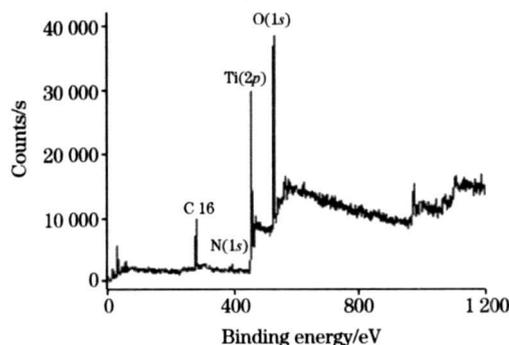


Fig 6 XPS patterns of the nitrogen doped TiO_2 calcined 2 h at 600 °C

3 结 论

(1) 以钛酸四丁酯及乙二醇为前驱体, 采用溶胶-凝胶法使反应物以合适的配比进行反应, 控制水解时间和凝胶时间可制得纳米掺 N TiO_2 。

(2) 纳米掺 N TiO_2 具有可见光活性。UV-Vis 吸收光谱分析显示随着乙二醇与钛酸四丁酯比值的减少, 样品的吸收由强至弱, 当乙二醇/钛酸四丁酯(摩尔比)为 1:10 时, 样品的可见光吸收最强; 随着煅烧温度的升高, 对可见光吸收逐渐增强, 当 $T_{\text{煅}} = 600$ °C 时, 样品的可见光吸收最强, 并且晶型为锐钛矿。

参 考 文 献

- [1] ZHU Yong-fa, LI Wei(朱永法, 李 巍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 494.
- [2] YE Zhao, ZHANG Hair hui(叶 钊, 张汉辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 487.
- [3] CHEN Wei, SUN Shì gang(陈 卫, 孙世刚). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(3): 504.
- [4] Kobayakawa K, Murakami Y, Sato Y. J. Photochem. Photobiol. A, Chemistry, 2005, 170(2): 177.
- [5] Hagfeld Anders. Solar Energy Mater. & Solar Cells, 1994, 32(3): 245.
- [6] Gratzel Michael, Shklover V. Inorg Chem., 1997, 36(25): 5937.
- [7] Asahi R, et al. Science, 2001, 293(7): 269.
- [8] Lindgren T, Mwabora J M, Avendano E, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 5709.
- [9] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 5483.
- [10] Sato S. Chem. Phys. Lett., 1986, 123(F2): 126.
- [11] Lu M Ch, Roam G D, Chen J N, et al. J. Photochem. Photobiol. A, 1993, 76(F2): 103.
- [12] Mwabora J M, Lindgren T, Avendano E, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 20193.
- [13] YIN Yong-jia(印永嘉). Physical Chemistry Concise Handbook(物理化学简明手册). Beijing: Higher Education Press(北京: 高等教育出版社), 1988. 370.

Preparation of N-Doped Nanosize TiO₂ and Spectral Analysis

JIN Zheer xing¹, HUANG Hong yan¹, LIU Shou xin²

1. Institute of Liaoxi Ecological Environment Science, Bohai University, Jinzhou 121013, China

2. College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

Abstract Nitrogen doped nanosize TiO₂ was prepared by sol-gel method with TBT and EDA as forerunner body, ethanol as solvent and glacial acetic acid as inhibitor. The crystalline structure and spectrum character were characterized. According to the curves of differential thermal gravimetric analysis(TG/DTA), the crystal transformation temperature and the best calcining temperature of the obtained samples were determined. According to the ultraviolet-visible diffuse reflection spectrum(UV-Vis/DRS), the spectral absorption characteristic of the obtained samples was characterized; According to the X-ray diffraction spectrum(XRD), the particle size and crystalline phase structure of the prepared samples were determined; and according to the X-ray photoelectron spectrum(XPS), the superficial composition of the prepared samples was analyzed. The relations between the red shift degree of absorption band and the proportion of EDA/TBT and calcining temperature were investigated in this experiment. The results indicate that the crystal phase of the obtained nitrogen doped TiO₂ is anatase, and the absorption band has a red shift obviously. Both the proportion of EDA/TBT and the calcining temperature have an evident effect on the spectral absorption of the prepared samples. When the mol proportion of EDA/TBT is 1:10 and the calcining temperature is 600 °C, the spectral absorption of the prepared samples is the strongest.

Keywords Sol-gel method; Nanoscale TiO₂; Nitrogen doped; Visible light

(Received Oct. 9, 2006; accepted Jan. 16, 2007)