

氮掺杂二氧化钛薄膜的制备与光催化性能

赵宏生, 胡红坡, 张凯红, 李自强

(清华大学, 北京 100084)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了氮掺杂改性的 TiO₂ 薄膜, 用表面形貌仪、扫描电镜和光电子能谱仪等分析薄膜的厚度、表面形貌和成分, 研究了薄膜对亚甲基蓝的光催化降解速率。结果表明, 通过加入尿素实现了氮离子在 TiO₂ 晶格间的间隙掺杂和替位掺杂。薄膜厚度在 50~200 nm 之间, 表面平整。氮离子掺杂使 TiO₂ 薄膜的光催化活性大大提高, 当氮掺杂 TiO₂ 薄膜中 N/Ti 原子比为 0.015 时, 单层氮掺杂 TiO₂ 薄膜降解亚甲基蓝一半所需要的时间为 2.5 h。

关键词: TiO₂; 光催化剂; 氮掺杂

中图分类号: O614.41⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1815-03

TiO₂ 以其无毒、催化活性高、光化学性质稳定以及抗氧化能力强等优点成为最常用的半导体光催化剂之一, 在污染物处理和光能转换等方面都有很大的应用价值。但纯 TiO₂ 的效率较低, 而掺杂改性是提高 TiO₂ 光催化活性的重要手段之一^[1]。金属离子掺杂虽然可实现可见光催化活性, 但容易降低紫外光波段的光催化效率, 而非金属掺杂能够在不降低紫外光催化活性的基础上实现可见光催化^[2]。目前研究的非金属掺杂元素主要有 C、P、N、S、F 等。1986 年, Sato 等^[3]发现氮的引入可使 TiO₂ 具有可见光活性。2001 年 Asahi 等^[4]报道了在可见光具有高催化活性和超亲水性的 TiO_{2-x}N_x (x=0.75) 粉末和薄膜光催化剂。目前所制备的氮掺杂 TiO₂ 光催化剂主要有粉末和薄膜两种^[5-15]。寻找合适的催化剂载体对 TiO₂ 进行负载仍是今后努力的一个方向。氮掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备工艺较多, 但是掺杂状态和掺杂量没有形成统一的认识, 还没有形成可以精确控制的工艺。对掺杂后的电子、微观结构、能级状态以及掺杂后光催化剂寿命的了解都比较少, 只有对其掺杂改性机制有了充分的认识, 才能制备出更有效且符合实际要求的氮掺杂 TiO₂ 光催化剂。

本实验采用溶胶-凝胶法制备氮掺杂改性的 TiO₂ 薄膜, 研究薄膜的成分、形貌和光催化活性等及其变化机制。

1 实验

TiO₂ 溶胶的前驱体为钛酸四丁酯, 水解抑制剂为二乙醇胺, 原料摩尔比为: $n(\text{TBOT}):n(\text{二乙醇胺})$:

$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{HCl}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1:30:2:0.03$, 尿素与钛酸四丁酯的比例分别为: 0.067:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.5:1, 1:1, 混合后得到稳定清澈掺杂尿素的 TiO₂ 溶胶。采用浸渍提拉法在玻璃表面制备掺杂氮元素的 TiO₂ 薄膜, 湿膜在 100 °C 干燥 10 min 后, 在 500 °C 热处理 2 h。按尿素与钛酸四丁酯的比例, 制得的氮掺杂 TiO₂ 薄膜样品分别记为 A、B、C、D 和 E。

采用 Talysurf 5P-120 型表面形貌仪测试薄膜的厚度, 采用 PHI-5300 型 X 射线光电子能谱仪分析薄膜的化学组成, 采用 Sirion200 型高分辨扫描电镜观察薄膜的表面形貌, 采用 UV3100 型 UV-Vis-NIR 分光光度计测量薄膜的吸光度和透光率。光催化性能的评价在自制的光催化反应器内进行, 以 20 mg/L 的亚甲基蓝为降解物。光源采用 20 W 紫外杀菌灯 ($\lambda_{\text{max}}=253.7$ nm), 薄膜距灯管约 60 mm。由 721 型分光光度计测定降解前后亚甲基蓝溶液在 $\lambda=668$ nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 膜厚

测试结果表明, 氮掺杂二氧化钛薄膜表面平整, 没有明显缺陷, 薄膜的厚度在 50~200 nm 之间。薄膜的厚度主要取决于溶胶黏度、提拉速度和镀膜层数。提拉速度越慢, 薄膜越厚。在提拉初期, 提拉速度由零变化到设定速度, 所以膜厚存在由厚到薄的变化, 并随着提拉速度固定而最终稳定。多次镀膜的膜层厚度与热处理工艺有关, 只经过中间烘干后进行重复提拉镀膜, 不能线性增加薄膜的厚度, 溶胶可能会对前

收稿日期: 2008-09-26

基金项目: 清华大学基础研究基金 (JCq2005045); 凝固技术国家重点实验室开放课题

作者简介: 赵宏生, 男, 1973 年生, 博士, 副教授, 清华大学核研院新材料研究室, 北京 100084, 电话: 010-89796090, E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn

次的干凝胶膜起溶蚀作用。如果要增加薄膜的厚度需要在每次重复镀膜前，对薄膜进行中间焙烧，使其与基底结合牢固，防止被镀膜溶胶侵蚀。

2.2 薄膜成分

氮掺杂 TiO₂ 薄膜的光电子能谱如图 1 所示。可以看出，TiO₂ 薄膜中含有 Ti、O、N 以及 Na、Ca、C 等元素，表明实现了在 TiO₂ 薄膜中掺入 N 元素，而 Na 和 Ca 的存在说明在焙烧过程中发生了玻璃组分向 TiO₂ 膜层中扩散，C 则可能是由于焙烧不完全留下或表面吸附的有机物造成的。氮掺杂 B、C、D 3 个样品 TiO₂ 薄膜的 N 1s 电子能谱结果表明，N/Ti 原子比分别为 0.026、0.015、0.019，说明氮原子的掺入量很低，并且和尿素与钛酸四丁酯的比例没有明显对应关系。氮在 TiO₂ 中以替位掺杂、间隙掺杂和表面化学吸附 3 种状态存在^[8,9]，对应的结合能分别为 396、400 和 402 eV，其中结合能为 396 eV 的 β-N 态是有效提高其可见光催化活性的掺杂态，结合能为 400 eV 对应的是 Ti-O-N 的氮掺杂状态，结合能为 402 eV 则对应化学吸附的 γ-N₂ 态。N 1s 电子能谱的拟合结果表明，B、C、D 3 个样品都只有结合能为 396 eV 的 β-N 态和结合能为 400 eV 的 Ti-O-N 的氮掺杂态，而没有出现结合能为 402 eV 的 γ-N₂ 态，说明经过热处理后，氮主要是以 Ti-O-N 键或者替位掺杂的状态存在，在 TiO₂ 表面没有吸附态的氮原子存在。

图 2 为 TiO₂ 薄膜的 Ti 2p 光电子能谱拟合曲线。从图 2 可以看出，在 C 样品中 Ti 以 3 种状态存在：Ti⁴⁺、Ti³⁺和 Ti²⁺，所占的比例分别为：41.3%、36.4% 和 22.3%。Ti⁴⁺主要以 Ti-O-N 键的形式存在，Ti³⁺和 Ti²⁺的存在是由于焙烧过程中有机物对 Ti⁴⁺的还原造成的。图 3 为 C 样品的 O1s 光电子能谱拟合曲线。O1s 光电子能谱被分解为 6 个小峰，分别来自 TiO₂、Ti₂O₃、TiO、-OH、C-O 键和 H₂O。C-O 键可能是由于薄膜中残余的有机基团引起的，-OH 可能来自薄膜表面吸附水与 TiO₂ 作用生成或者有机物残留，前者是引起羟基

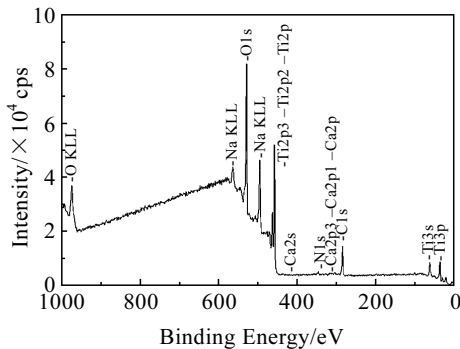


图 1 氮掺杂 TiO₂ 薄膜的 X 射线光电子能谱
Fig.1 XPS spectra of N-doped TiO₂ coating

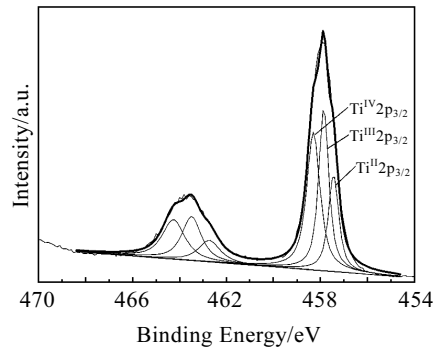


图 2 氮掺杂 TiO₂ 薄膜 Ti 2p 的 X 射线光电子能谱
Fig.2 XPS spectra of N-doped TiO₂ coating in Ti 2p

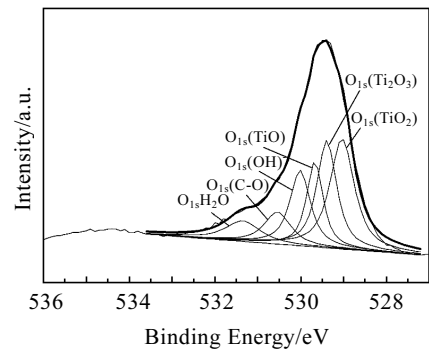


图 3 氮掺杂 TiO₂ 薄膜 O 1s 的 X 射线光电子能谱
Fig.3 XPS spectra of N-doped TiO₂ coating in O 1s

含量变化的主要原因。

2.3 光催化性能

图 4 为不同掺杂量对亚甲基蓝的降解率随时间的变化曲线。图 5 为经过 4 h 后，不同掺杂量的 TiO₂ 对亚甲基蓝的降解率。由图 5 可知，尿素掺杂存在一个最佳量，当尿素与钛酸四丁酯摩尔比为 0.2 时，尿素掺杂 TiO₂ 的光催化性能最佳。和纯 TiO₂ 薄膜相比，单层氮掺杂 TiO₂ 薄膜降解亚甲基蓝一半所需要的时间能够缩短至 2.5 h。经过 4 h 催化降解后，亚甲基蓝被降解率接近 80%。

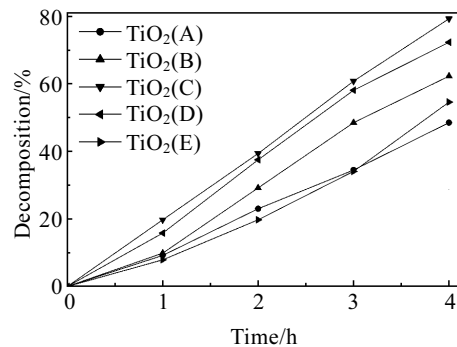


图 4 不同氮掺杂量的 TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率
Fig.4 Methylene blue degradation rate of N-doped TiO₂ coating with different N content

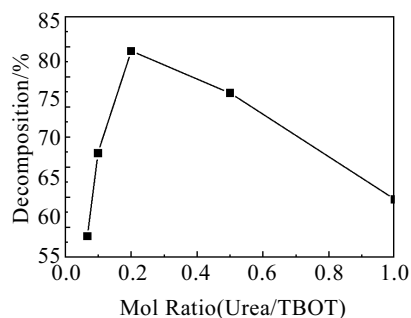


图 5 经过 4 h 后不同氮掺杂量 TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率

Fig.5 Methylene blue degradation rate of N-doped TiO₂ coating after 4 h with different N content

研究发现, 通过加入尿素实现了 TiO₂ 薄膜的氮离子掺杂, 但是光催化活性并不是随着掺杂浓度提高而提高, 光催化活性与掺杂阴离子存在的状态有很大关系。理论计算表明, 氮的替位掺杂可最有效提高光催化活性, 它的 2p 态通过与 O2p 态的杂化, 对带隙起到窄化作用^[4]。N1s 电子能谱的拟合结果表明, C 样品含有更多比例的替位掺杂的 β-N 态。而 B 和 D 样品, 虽然测试结果表明氮的掺杂量高于 C 样品, 但是替位掺杂的 β-N 态要少一些。因而 C 样品的光催化活性更好一些。

3 结 论

1) 通过加入尿素实现了氮离子在 TiO₂ 薄膜的掺杂, 薄膜的厚度在 50~200 nm 之间, 表面平整。

2) 光催化活性并不是简单的随着氮掺杂浓度的提高而提高, 光催化活性与氮离子的掺杂状态有很大关系。氮离子在 TiO₂ 薄膜中主要是间隙掺杂和替位掺杂, 使 TiO₂ 薄膜的光催化活性大大提高。

3) 当尿素与钛酸四丁酯摩尔比为 0.2, 即 N/Ti 摩尔比为 0.4 时, 得到的氮掺杂 TiO₂ 薄膜中 N/Ti 原子比为 0.015, 此时的光催化活性最高, 单层氮掺杂 TiO₂ 薄膜降解亚甲基蓝一半所需要的时间为 2.5 h。

参考文献 References

- [1] Tang Yuchao(唐玉朝) et al. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2005, 21(11): 1747
- [2] Burda C et al. *Nano Letters*[J], 2003, 3(8): 1049
- [3] Sato S. *Chemical Physics Letter*[J], 1986, 123(1~2): 126
- [4] Asahi R et al. *Science*[J], 2001, 293: 269
- [5] Prabakar K et al. *Journal of Vacuum Science Technology*[J], 2006, 24(4): 1156
- [6] Irie H et al. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2003, 107(23): 5483
- [7] Tachikawa T et al. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110: 13158
- [8] Kosowska B et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2005, 88: 269
- [9] Maeda M et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2006, 153(3): 186
- [10] Guo Y et al. *Materials Science & Engineering B*[J], 2006, 135: 83
- [11] Yates H M et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*[J], 2006, 179: 213
- [12] Sathish M et al. *Chemical Material*[J], 2005, 17: 6349
- [13] Wu P G et al. *Applied Physics A*[J], 2005, 81: 1411
- [14] Shen H et al. *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(17): 7024
- [15] Wan L et al. *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(17): 4764

Preparation and Photocatalysis Property of N-Doped TiO₂ Film

Zhao Hongsheng, Hu Hongpo, Zhang Kaihong, Li Ziqiang

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nitrogen-doped modified TiO₂ films were prepared through sol-gel method. The thickness, surface microstructure and composition were analyzed by nano indenter, scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The photocatalytic activity of N-doped TiO₂ films was researched through the degradation experiment of methylene blue under UV light. Results showed that nitrogen ions are doped into TiO₂ films by adding urea and they are between TiO₂ crystal lattices and mainly in interstitial configuration and substitution configuration. The films are very flat with the thickness of between 50-200 nm. Nitrogen ions doping improves the photocatalytic activity of TiO₂ films. When N/Ti=0.015 (atom ratio) in TiO₂ films, it takes single N-doped TiO₂ film 2.5 h to decompose the methylene blue solution.

Key words: TiO₂ film; photocatalyst; N-doping

Biography: Zhao Hongsheng, Ph. D., Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-89796090, E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn