

氮和硫共掺杂的纳米二氧化钛的制备及表征

肖文敏², 周家宏¹, 顾晓天¹, 宋开玺², 吴晓红², 冯玉英¹

(1. 南京师范大学分析测试中心, 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 江苏 南京 210097)

(2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 以钛酸丁酯(TPOT)为原料,通过溶胶-凝胶法制得掺有氮和硫两种非金属元素的纳米二氧化钛(TiO_2),并利用紫外-可见光谱(UV-vis)、红外光谱(IR)、X射线光电子能谱(XPS)等方法对其进行了表征。结果表明,该方法的确可以使N和S元素共掺杂到纳米 TiO_2 中,并且使得纳米 TiO_2 的吸收范围拓展到可见光区域,从400 nm拓展到580 nm。

[关键词] 二氧化钛, 非金属元素, 掺杂, 溶胶凝胶法

[中图分类号] TB383 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)04-0055-03

Preparation and Analysis of N,S-doped Titanium Dioxide

Xiao Wenmin², Zhou Jiahong¹, Gu Xiaotian¹, Song Kaixi², Wu Xiaohong², Feng Yuying¹

(1. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal University, Jiangsu Engineering Research Center of Bio-medical Functional Material, Nanjing 210097, China)

(2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The nanometer titanium oxides, doped with N and S atoms were obtained by sol-gel method. The structures of these samples were studied by UV-vis spectroscopy, infrared spectroscopy and X-ray spectroscopy. The results show that N and S atoms can well doped on the nano- TiO_2 by this method and the absorption range of the nano- TiO_2 is extended to the visible light, from 400 nm to 580 nm.

Key words: titanium dioxide, non-metallic element, doped, sol-gel Method

0 引言

由于 TiO_2 具有良好的化学稳定性、抗磨损性、低成本及可直接利用太阳光等特点,因此在光电转换、化学合成以及光催化转化治理环境污染等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。但 TiO_2 光催化剂的吸收仅限于紫外光区,而太阳光中紫外光的含量仅仅是3%~4%,故其太阳能利用率较低,如果能将 TiO_2 光催化剂的吸收阈值拓展到可见光区域,充分利用太阳能作为光催化技术的能源,无论是对生态环境的保护还是从经济效益的角度来说都具有十分重要的意义。大量的系统研究表明在纳米 TiO_2 中掺杂金属离子、金属氧化物和非金属元素等能拓展其吸收域值,但相比较而言,掺杂非金属元素的效果更显著。目前掺杂的非金属元素包括氮、硫和磷^[4-6]等,且均是单一元素掺杂,尚未见多元非金属元素共掺杂的报道。本文尝试对纳米 TiO_2 进行两种非金属元素的共掺杂,通过溶胶-凝胶法制备了掺有N和S的纳米 TiO_2 ,并对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料制备

按Ti:N:S=1:4:4的摩尔比反应制得非金属元素共掺杂样品。按比例将尿素(A.R.)和硫脲(A.R.)

收稿日期: 2005-09-28.

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(04KJD150110, 04KJB150068)。

作者简介: 肖文敏,女,1981—,硕士研究生,主要从事材料合成及表征的学习与研究。E-mail: xiaowenmin6868@163.com

通讯联系人: 冯玉英,女,1951—,教授,主要从事功能材料和光谱分析等领域的教学与研究。E-mail: yfyfeng@njnu.edu.cn

溶解在用盐酸调节 pH 值为 2 的 25 mL 的乙醇溶液中,该溶液为 A 溶液;再取 4 mL 钛酸丁酯(A. R.)加入到 20 mL 乙醇中混合,该混合溶液为 B 溶液。将 B 在磁力搅拌条件下慢慢滴加到 A 中,滴加完毕继续搅拌 5 个小时,旋转蒸发浓缩后 120℃ 烘干,将所得固体粉末研细,在马弗炉中 450℃ 焙烧 3 h 得到掺杂 N 和 S 的 TiO_2 。并且在相同条件下制得了 TiO_2 、掺杂 N 的 TiO_2 、掺杂 S 的 TiO_2 ,用于比较和表征。

1.2 表征

采用日本理学 D/max-rC 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 衍射角 2θ , 步长 0.02° , 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 电压 40 kV, 电流 50 mA 对样品进行 XRD 分析。用尼高力公司 NEXUS670 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片法对样品进行红外光谱分析。利用美国瓦里安公司 Cary5000 型紫外/可见/近红外分光光度计的积分球附件, 取固体粒径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的样品以 BaSO_4 标准白片为参比进行 UV-vis 光谱分析。用英国 VG 公司 ESCALB MK-II 型 X 射线光电子能谱仪, 以 $\text{MgK}\alpha$ 线为射线源, 所测元素的结合能均以 $\text{Cl}1s(284.6\text{ eV})$ 定标, 对样品进行表面态特点分析。上述分析测试表征工作均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 UV-vis 光谱分析

所制样品的 UV-vis 光谱如图 1 所示。从图中可以看出分别掺杂氮、硫的纳米 TiO_2 以及共掺杂氮和硫的纳米 TiO_2 样品的吸收边与纳米 TiO_2 相比, 发生了明显的红移, 其中共掺杂氮和硫的纳米 TiO_2 吸收边红移到 580 nm。结果表明通过共掺杂氮和硫确实可以拓宽纳米 TiO_2 的吸收域值。

2.2 样品的红外光谱分析

图 2 为纳米 TiO_2 和分别掺杂氮、硫的纳米 TiO_2 以及共掺杂氮和硫纳米 TiO_2 的红外光谱。1 000 cm^{-1} 以下为 TiO_2 晶体和表面的 Ti—O 键伸缩振动和弯曲振动, 这是 TiO_2 晶体的特征振动。1 630 cm^{-1} 处为 TiO_2 粒子结构水分子 H—O—H 键之间的弯曲振动峰。3 450 cm^{-1} 附近的吸收峰是表面羟基 O—H 键的伸缩振动引起的, 与毛细孔水和表面吸附水有关。从图 2 可以看出: 掺杂后, 吸附水振动峰减弱; 而代表其结构水分子振动特征的 1 630 cm^{-1} 处吸收峰不仅未发生红移或蓝移, 而且强度也几乎未有改变。这说明掺杂降低了 TiO_2 粒子的亲水性^[7], 但对其结构水影响不大。从图中还可以发现, 掺杂 S 的纳米 TiO_2 以及共掺杂 N、S 的纳米 TiO_2 在 1 050 cm^{-1} 和 1 135 cm^{-1} 处有吸收峰, 这是 SO 键的特征吸收峰, 代表 TiO_2 晶体特征振动的 900 ~ 470 cm^{-1} 处的吸收峰, 因为掺杂使吸收边发生了蓝移。

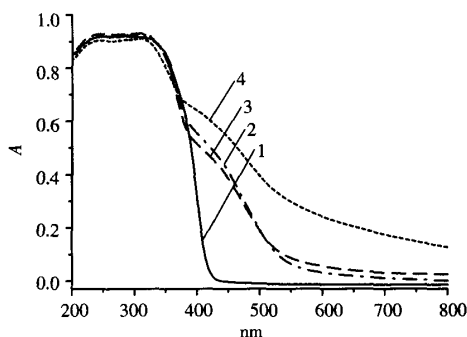
2.3 样品的物相分析

图 3 给出纳米 TiO_2 和分别掺杂氮、硫的纳米 TiO_2

以及共掺杂氮和硫的纳米 TiO_2 的 XRD 图谱。它们都呈锐钛矿晶型, 依据 Scherrer 公式 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 K 取 0.90, 由锐钛矿相(101)面的半峰宽, 计算其平均晶粒尺寸分别为(5.9 nm、5.7 nm、4.9 nm、5.5 nm), 掺杂后的样品粒径变小了。

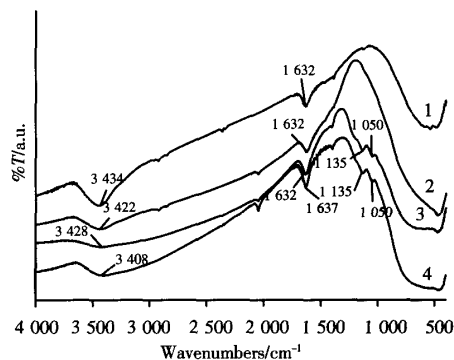
2.4 表面态特点

为了确定 N 和 S 是否进入 TiO_2 晶格, 本文用 X 射线光电子能谱(XPS)对样品的表面态进行了测试。将样品在 450℃ 条件下焙烧形成的掺杂粉体与在相同条件下处理的纯纳米 TiO_2 粉体的 XPS 图谱进行对



1. TiO_2 ; 2. 掺杂 N 的 TiO_2 ; 3. 掺杂 S 的 TiO_2 ; 4. 掺杂 N 和 S 的 TiO_2

图 1 样品的 UV-vis 图谱



1. TiO_2 ; 2. 掺杂 N 的 TiO_2 ; 3. 掺杂 S 的 TiO_2 ; 4. 掺杂 N 和 S 的 TiO_2

图 2 样品的红外光谱图

照.图4为样品的XPS全谱,图5是取图4中的部分放大后得到的图谱.图中1是未掺杂纳米TiO₂的XPS曲线,2是掺有N和S的纳米TiO₂的XPS曲线.

综合图4和图5可以看到,掺杂粉体与纯TiO₂粉体相比,除了都含有Ti、O、C(C元素主要来源于XPS仪器本身的油污染碳和粉体制备过程中使用的有机前驱物在热处理过程中未完全燃烧的残余碳),而掺杂粉体中还多出了S和N的信息.其中171.5 eV的峰是S⁶⁺的S_{2p}的电子结合能,这可能是S⁶⁺置换晶格中金属离子Ti⁴⁺,产生S⁶⁺的掺杂态^[4].403.6 eV的峰是N_{1s}的电子结合能,证明体系中有Ti—N键形成^[8].由此可见,N和S确实已经被掺杂到纳米TiO₂晶格中.

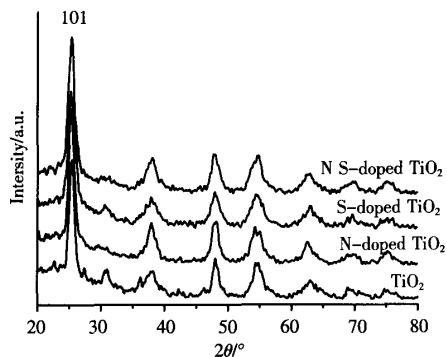
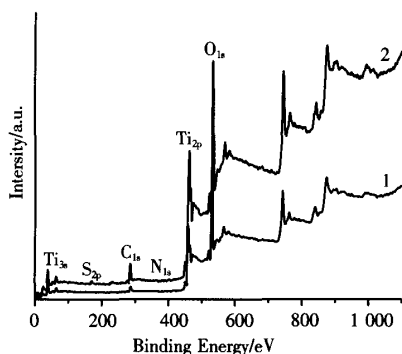
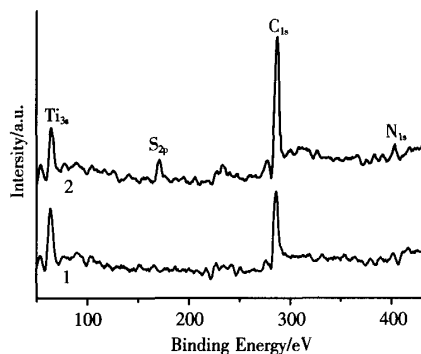


图3 样品的XRD图谱



1.未掺杂TiO₂; 2.掺N和S的TiO₂

图4 样品的XPS全谱



1.未掺杂TiO₂; 2.掺N和S的TiO₂

图5 部分放大的样品XPS图谱

3 结论

采用溶胶——凝胶的方法制备了共掺杂氮和硫的纳米TiO₂,利用紫外——可见光谱、红外光谱、X射线衍射以及X射线光电子能谱等技术分析其进行表征的结果,表明N和S元素的确可以共掺杂到纳米TiO₂中,并且使得纳米TiO₂的吸收范围拓展到可见光区域,从400 nm拓展到580 nm.

[参考文献]

- [1] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical processes for water treatment [J]. Chem Rev, 1993, 90(2):671-698.
- [2] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1993, 93(1):341-357.
- [3] Hagfeld A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. Chem Rev, 1995, 95(1):49-68.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [5] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. Photocatalytic activity of S-doped TiO₂ photocatalyst under visible light[J]. Chem Lett, 2003, 32(4): 364-365
- [6] Li L, Wei L, Yuexiang Z, et al. Phosphor-doped titania—a novel photocatalyst active in visible light[J]. Chem Lett, 2005, 34(3), 284-285.
- [7] 余家国,赵修建,赵青南.催化多孔TiO₂薄膜的表面形貌对亲水性的影响[J].硅酸盐学报,2000,28(3):601-603.
- [8] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(4):1 230-1 240.

[责任编辑:顾晓天]