

文章编号:1671-6833(2010)04-0093-04

氮掺杂 TiO_2 纳米管阵列的制备研究

董林^{1,2}, 王宇¹, 张广涛², 贾晓林¹, 关绍康¹

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南安彩高科股份有限公司, 河南 安阳 455000)

摘要: 采用阳极氧化法制备了孔径为 60~80 nm, 壁厚约为 20~30 nm 的高有序 TiO_2 纳米管阵列, 并通过氨气氛下退火处理对 TiO_2 纳米管进行 N 掺杂. 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、喇曼光谱(Raman)及 X 射线光电子能谱(XPS)对得到的薄膜进行表征. SEM 结果显示, 经掺 N 后样品仍呈纳米管阵列的有序结构. XRD 和 Raman 光谱研究表明, 经过阳极氧化并在 NH_3 气氛中 500 °C 退火 30 min 的纳米管阵列为锐钛矿与金红石晶型共存的 TiO_2 , 且 N 的引入促进了 TiO_2 纳米管在低温下由锐钛矿相向金红石相的转变. N 掺杂样品 XPS 中出现了结合能位于 399.7 eV 的 N 1s 峰, 该峰来源于 TiO_2 的间隙 N 杂质原子, 显示此方法在 TiO_2 纳米管中实现了有效的 N 掺杂.

关键词: TiO_2 纳米管; 氮掺杂; XRD; SEM; Raman; XPS

中图分类号: O646.5 **文献标识码:** A

0 引言

随着世界范围内环境污染问题的日益严重, 半导体多相光催化技术在环境污染治理中的巨大应用潜力已引起了广泛的重视, 其中 TiO_2 以其化学性质稳定、光催化活性高、催化降解有机物彻底、不引起二次污染、以及价格低廉等优点而成为研究最多的光催化剂^[1].

然而, TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 光响应范围窄、量子产率低等缺陷严重影响了其实际应用. 为了改善 TiO_2 的光催化活性, 常对 TiO_2 半导体进行表面修饰以促进光生载流子的有效分离, 提高 TiO_2 的光催化效率^[2]. 通过金属离子掺杂, 如碱土金属 (Ca^{2+} , Sr^{2+} 和 Ba^{2+})^[3], 过渡金属 (Fe^{3+} , Cr^{6+} , Co^{3+} , Mo^{5+} , V^{5+})^[4-5] 和稀土金属 (La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+})^[6] 等, 可减小 TiO_2 的禁带宽度, 或在 TiO_2 禁带中形成中间能级, 从而提高催化剂对可见光的响应. 然而, 由于金属掺杂导致 TiO_2 形貌和晶体性质的差异, 无法确认吸收边的红移源于 Ti^{4+} 的均相替代式掺杂, 还是 M_2O_3 团簇形成的结果, 金属掺杂提高可见光催化性能的机理目前仍然存在争议^[7].

人们发现非金属元素 ($\text{B}^{[8]}$, $\text{N}^{[9]}$, $\text{F}^{[10]}$, $\text{C}^{[11]}$) 取代 TiO_2 晶格中的部分氧原子, 能更好地减小 TiO_2 带隙, 制得的光催化剂紫外光活性不降低, 并显示出良好的可见光催化活性. 其中 N 的杂质能级距 TiO_2 的价带很近, 对光生载流子的复合过程影响很小, 因此具有良好的可见光催化活性^[13].

笔者以纯钛片为基底, $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ 溶液为电解液, 铂电极为阴极, 采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管. 随后在浓氨水中浸泡并在 NH_3 气氛下退火, 制备 N 掺杂 TiO_2 纳米管阵列, 并通过 SEM, XRD, Raman 和 XPS 考察样品 N 掺杂前后的结构与物性.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

Ti 箔购自 Alfa-Aresa 公司, 纯度为 99.95%, 厚度 0.25 mm; 磷酸 (H_3PO_4)、氢氟酸 (HF)、浓氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 均为分析纯, 购自国药集团上海化学试剂公司; 实验中使用的去离子水为实验室自制, 由蒸馏水经石英煮沸纯化后而得.

1.2 N 掺杂 TiO_2 纳米管的制备

首先将原始 Ti 片剪切成 3 cm × 1.5 cm 的小片, 在 1.0 wt% HF 和 0.5 wt% H_3PO_4 组成的混

收稿日期: 2010-03-29; 修订日期: 2010-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50872125, 50902125); 河南省教育厅自然科学基金 (2008A430016); 中国博士后基金资助项目 (20090460857) 及河南省博士后基金资助项目

作者简介: 董林 (1975-), 男, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 博士, 从事低维半导体材料研究.

合酸水溶液中浸泡 2 min 进行化学抛光预处理,取出后用去离子水清洗,并以 N_2 吹干。随后以处理后的 Ti 片作为阳极,在质量百分数 0.5% HF 和 0.45% $NH_3 \cdot H_2O$ 的水溶液中,于 25 $^{\circ}C$ 外加电压 20 V 条件下阳极氧化 5 min 制备高有序度二氧化钛纳米管。阳极氧化结束后立即将样品取出,以大量去离子水冲洗,并以 N_2 气吹干后在烘箱中 90 $^{\circ}C$ 干燥。将未退火样品在浓氨水溶液中浸泡 30 min 后于 60 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干,然后在 NH_3 气氛下 500 $^{\circ}C$ 退火 30 min 制备 N 掺杂的二氧化钛纳米管。

1.3 结构与性能表征

X-射线衍射(XRD)物相分析采用瑞士 PHILIPS PW3040/60 型 X-射线衍射仪, $Cu K\alpha$ 射线,石墨单色器,工作电压 40 kV,扫描范围 20 ~ 80 $^{\circ}$; Raman 光谱测试用英国 Renishaw-2000 喇曼光谱仪进行,激发源为 Ar^+ 激光器,激发波长 514 nm,功率 60 mW;采用 JSM-6700F 型扫描电镜观察制备样品的形貌;X 光电子能谱(XPS)表征采用英国 Krato AXIS Ultra DLD 能谱仪,使用单色器的铝靶 X 射线源($Al K\alpha$, $h\nu = 1486.6$ eV),功率 75 W(工作电压 15 kV,发射电流 5 mA),并以 C 1s 峰(284.8 eV)定标,扫描步长 0.1 eV。

2 结果分析与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 所示非掺杂和 N 掺杂样品分别为阳极氧化样品经 O_2 气氛和 NH_3 气氛中 500 $^{\circ}C$ 退火 30 min 所制备。未掺杂和 N 掺杂样品的表面均为垂直有序排列的管状结构,管径在 60 ~ 80 nm,管壁厚约为 20 nm,与退火处理前的样品形貌并无明显差异,保留了阳极氧化形成的高有序纳米管状结构。

2.2 XRD 分析

图 2(a)给出了氮掺杂样品、非掺杂样品与未退火样品的 XRD 图谱。未退火样品的 XRD 结果中仅见金属 Ti 的衍射峰,未观察到与 TiO_2 及 TiO_x 的衍射峰,显示阳极氧化形成的 TiO_2 纳米管为无定形态。样品经 O_2 气氛和 NH_3 气氛中 500 $^{\circ}C$ 退火处理 30 min 后,在 XRD 图谱中除金属 Ti 的强衍射峰之外,在 24.61 $^{\circ}$ 和 26.92 $^{\circ}$ 均分别出现了从属于锐钛矿相 TiO_2 的(101)衍射峰和金红石相 TiO_2 的(110)衍射峰,显示无定形态 TiO_2 纳米管在该退火条件下发生了向锐钛矿相和金红石相的转变。与 O_2 气氛退火所制备未掺杂的 TiO_2 纳米管相比,经氮掺杂后的样品在锐钛矿相(101)晶面和金红石(110)晶面的衍射峰位并未发生明

显移动,但金红石相(110)晶面的相对强度明显增强,并且 FWHM 由 0.37 减小至 0.33,如图 2(b)所示。这种 XRD 衍射峰相对强度与展宽的变化,体现了氮掺杂样品与非掺杂样品中锐钛矿相与金红石相组成比例和晶粒尺寸的差异,氮掺杂样品中金红石相所占比例与晶粒直径均明显高于非掺杂样品,显示杂质氮原子的引入促进了 500 $^{\circ}C$ 下 TiO_2 向金红石相的转变。Batzill 等人^[13]通过扫描隧道显微镜对含氮的 TiO_2 单晶表面研究证明,氮将导致 TiO_2 由锐钛矿相向金红石相转变势垒的降低,这与我们的结论完全一致。

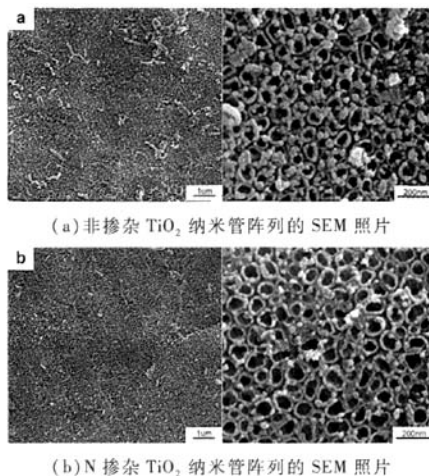


图 1 非掺杂 TiO_2 与 N 掺杂 TiO_2 纳米管 SEM 照片

Fig. 1 The SEM images of undoped and nitrogen-doped titania nanotubes

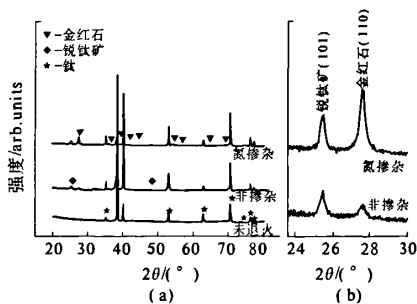


图 2 氮掺杂、非掺杂及新制未退火 TiO_2 纳米管 XRD 图谱

Fig. 2 The XRD patterns of nitrogen-doped, undoped and as-anodized TiO_2 nanotubes

2.3 Raman 分析

图 3(a)为上述各 TiO_2 纳米管样品的喇曼光谱。未退火样品中没有观察到喇曼散射信号,这与前面在 XRD 图谱中确认该样品为无定形态 TiO_2

的结论一致.经 500 °C 退火后样品均呈现锐钛矿相与金红石相共存的喇曼光谱特征.在未掺杂样品喇曼光谱中,位于 143、196、395、514 和 637 cm⁻¹ 处的喇曼峰分别为锐钛矿相 TiO₂ 的 E_g⁽¹⁾、E_g⁽²⁾、B_{1g}、A_{1g}/B_{1g} 和 E_g⁽³⁾ 振动模(在图 3 中分别以 E_g⁽¹⁾(A)、E_g⁽²⁾(A)、B_{1g}(A)、A_{1g}/B_{1g}(A) 和 E_g⁽³⁾(A) 表示),而位于 442 cm⁻¹ 的弱喇曼峰则为金红石相的 E_g 振动模(图中以 E_g(R) 表示),显示非掺杂样品中的 TiO₂ 主要以锐钛矿相存在.图 3(b) 为氮掺杂样品 Raman 光谱的洛伦兹线型拟合曲线,可以看出氮掺杂样品除上述各振动模式之外,在 235 cm⁻¹ 和 610 cm⁻¹ 出现了两个来源于金红石相 TiO₂ 的喇曼峰.其中位于 235 cm⁻¹ 的喇曼散射宽峰属性较为复杂,一般认为与二阶喇曼散射和无序效应有关^[14];而位于 610 cm⁻¹ 的喇曼散射峰则为典型的金红石相 TiO₂ 的 A_{1g} 振动模,在图 3 中以 A_{1g}(R) 表示;同时位于 442 cm⁻¹ 的 E_g(R) 振动峰较未掺杂样品明显增强.通过对 N 掺杂样品喇曼光谱 320 ~ 750 cm⁻¹ 范围特征峰以洛伦兹线型拟合的结果分析,可确定该样品主晶相已转变为金红石相.上述的喇曼光谱变化均显示 N 的引入促进了 500 °C 下 TiO₂ 纳米管由锐钛矿相向金红石相的转变,与前节 XRD 数据讨论结果一致.

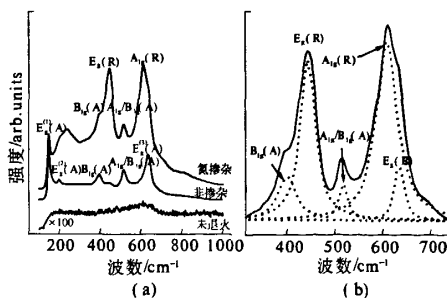


图 3 TiO₂ 纳米管氮掺杂样品、非掺杂样品及未退火样品的 Raman 图谱

Fig. 3 The Raman spectra of the nitrogen-doped, undoped and as-anodized TiO₂ nanotubes

2.4 XPS 分析

图 4(a) 为氮掺杂 TiO₂ 纳米管的 XPS 谱,由图中可以确定样品的表面由 Ti、O、N 和 C 组成,其中 C 为制样过程引入的碳污染. Ti2p 光电子峰的结合能分别为 465.5 和 459.6 eV, O1s 的结合能为 530.8 eV,与 Chen 等人利用高能球磨制备 N 掺杂 TiO₂ 的 XPS 结果相近^[15],但与未掺杂样品相比并未发生明显移动.为了分析 N 在 TiO₂ 基质

中的结合性质,笔者利用 CasaXPS 对 N1s 峰进行分峰拟合,如图 4(b) 所示.可见 N1s 峰由结合能分别位于 400.7 eV、401.9 eV 和 399.7 eV 处的三个峰组成.其中,400.7 和 401.9 eV 处的峰通常被分别指认为各种含 N 的表面氧化态和晶格中的类 TiN 结构,而 399.7 eV 处的峰则被指认为 TiO₂ 晶格中的间隙 N 杂质原子^[16].因此,间隙 N 原子 XPS 峰的出现,显示在 NH₃ 气氛下 500 °C 退火处理后, N 原子有效地进入了 TiO₂ 晶格,实现了 TiO₂ 纳米管的 N 掺杂.

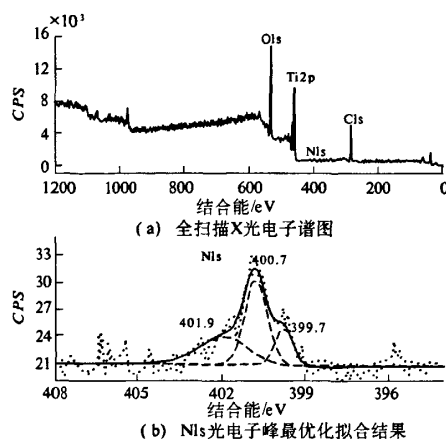


图 4 氮掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的 X 光电子能谱
Fig. 4 The XPS spectra of nitrogen-doped titania nanotubes

3 结论

笔者将阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管在 NH₃ 气氛下退火进行 N 元素掺杂,并用 SEM、XRD、Raman 及 XPS 对其进行了表征.结果显示通过该方法成功制备了高有序氮掺杂 TiO₂ 纳米管阵列,主晶相为金红石相 TiO₂,且氮掺杂原子的引入促进 500 °C 下 TiO₂ 由锐钛矿相向金红石相的转变. TiO₂ 纳米管阵列中氮掺杂原子的存在形式包含多种状态,分别是位于 TiO₂ 表面的含氮氧化态和晶格中的类 TiN 结构与间隙氮原子.

参考文献:

- [1] CARP O, HUISMAN C L, RELLER A. Photo-induced reactivity of titanium dioxide[J], Prog. Solid State Chem., 2004, 32(1/2): 33-177.
- [2] THOMPSON T L, YATES J T. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes[J]. Chem. Rev., 2006, 106(10): 4428-4453.

- [3] AL-SALIM N Y, ABAGSHAW S, BITTAR A, et al. Characterization and activity of sol-gel-prepared TiO_2 photocatalysts modified with Ca, Sr or Ba ion additives [J]. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10: 2358-2363.
- [4] WANG J, UNA S, KLABUNDE K J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels [J]. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004; 48(2): 151-154.
- [5] 徐晶晶, 敖燕辉, 付德刚, 等. 具有可见光响应的 $\text{V-TiO}_2/\text{AC}$ 光催化剂的制备[J]. *郑州大学学报: 工学版*. 2008, 29(4): 22-27.
- [6] XU A W, GAO Y, XU H Q. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2^* nanoparticles [J]. *J. Catal.* 2002, 207(2): 151-157.
- [7] GARCIA F, HOLGADO J P, YUBERO F, et al. Phase mixing in Fe/TiO_2 thin films prepared by ion beam-induced chemical vapour deposition: optical and structural properties [J]. *Surf. Coat. Tech.* 2002, (158): 552-557.
- [8] ZHAO W, MA W H, CHEN C C, et al. Efficient degradation of toxic organic pollutants with $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2-x\text{Bx}$ under visible irradiation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(15): 4782-4783.
- [9] ASAH I, MORIKAWA T, OHWAKI T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(13): 269-271.
- [10] HO W, YU C, LEE S. Synthesis of hierarchical nanoporous F-doped TiO_2 spheres with visible light photocatalytic activity [J]. *Chem. Commun.*, 2006, (10): 1115-1117.
- [11] SHAHED U M K, MOFAREH A, WILLIAM B I. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 [J]. *Science*, 2002, 297(55): 2243-2245.
- [12] WANG H, LEWIS J P. Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO_2 [J]. *J. Phys: Condensed Matter* 2005, 17(21): 209-213.
- [13] MATTIAS B, ERIE H M, ULRIKE D. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO_2 rutile and anatase [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 103(026): 1-4.
- [14] PORTO S P S, FLEURY P A, DAMEN T C. Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 [J]. *Phys. Rev.*, 1967, 154(2): 522-526.
- [15] CHEN S, CHEN L, GAO S, et al. The preparation of nitrogen-doped photocatalyst TiO_2-xNx by ball milling [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 413: 404-409.
- [16] CHEN H, NAMBU A, WEN W, et al. Reaction of NH_3 with titania: N-doping of the oxide and TiN formation [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 1366-1372.

Preparation and Characterization of Nitrogen-doped Titania Nanotube Arrays

DONG Lin^{1,2}, WANG Yu¹, ZHANG Guang-tao², JIA Xiao-lin¹, GUAN Shao-kang¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Ancai Hi-Tech Co. Ltd., Anyang 455000, China)

Abstract: Highly ordered nanotubes with diameter of 60~80 nm, wall thickness of 20~30 nm were obtained by anodic oxidizing method. Nitrogen-doping was carried out by annealing of the anodized titania nanotubes under ammonia atmosphere. The morphologies, crystal structure and composition of both doped and undoped samples were characterized by Scanning Electronic Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The ordered structure of titania nanotubes maintained after the nitrogen doping process as evidenced by SEM observations. XRD and Raman spectra analysis revealed that the resultant nanotube arrays obtained by annealing in ammonia at 500 °C for 1 h are composed of anatase and rutile titania, and the incorporated nitrogen may have facilitated the phase transition of titania nanotube from anatase to rutile. The effective doping of nitrogen into titania nanotubes was evidenced by the occurrence of N1s peak of the nitrogen-doped titania nanotubes in XPS with a binding energy of 399.7 eV, which was attributed to the interstitial nitrogen dopant in the anatase lattice.

Key words: TiO_2 nanotube; nitrogen-doping; XRD; SEM; Raman; XPS