# 机械化学法 N 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备与表征

王金淑,邢朋飞,李莉莉,周美玲 (北京工业大学材料学院,北京 100022)

摘 要:采用机械化学法合成了 N 掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末,对所获得的 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末进行了分析与表征.实验 结果表明,采用六次甲基四胺(HMT)为 N 源,将原料 TiO<sub>2</sub> 和 HMT 混合物经过高能球磨处理后,合成的 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 主要为锐钛矿和板钛矿的混晶相,与原料相比具有小的晶粒度和大的比表面积,对波长大于 400 nm 的可见 光具有良好的吸收性能,其吸收边红移至 530 nm.

**关键词:** 二氧化钛;氮;掺杂;机械化学法 中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-0037(2006)07-0633-05

自 1972 年"Honda-Fujishima 效应"被发现以来, TiO<sub>2</sub> 作为光催化材料受到国际上的广泛重视<sup>[1]</sup>, TiO<sub>2</sub> 是目前唯一进入实用化的光催化材料, 被广泛应用于防雾自清洁涂料、抗菌涂层、空气净化剂等领域. 但 是 TiO<sub>2</sub> 半导体的禁带宽度为 3.2 eV, 仅能吸收波长小于 387.5 nm 的紫外光发生光催化反应, 因而其太阳 光的利用率非常低, 不利于光催化的广泛应用<sup>[2-4]</sup>. 2001 年 Asahi 等人利用高温 600 ℃对 TiO<sub>2</sub> 进行 NH<sub>3</sub> 气氛处理, 制备 N 掺杂 TiO<sub>2</sub>, 获得了具有可见光活性的光催化材料<sup>[5]</sup>, 从而引发了可见光响应光催化研究 的热潮. 研究表明, 利用 N、C、S、F 等非金属离子取代 TiO<sub>2</sub> 中的 O, 可以使材料具有很好的可见光光催化 活性, 拓展了光催化剂的光响应范围, 使光催化具有更好的实用价值<sup>[5-11]</sup>, 其中以 N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 可见光 活性效果最佳而引起了广泛的关注<sup>[5-6,12]</sup>. 众所周知, NH<sub>3</sub> 腐蚀性强、毒性较大, 因此本文没有采用目前广 泛使用的 NH<sub>3</sub> 高温处理的方法, 而是采用简单、易行的高能球磨法, 在低温下、通过机械化学反应方法制 备了 N 掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料.

### 1 实验

### 1.1 样品的制备

将总量为 4 g 的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 与 HMT 按不同的质量比称量、混合均匀, 放入 ZrO<sub>2</sub> 球磨罐中(容积为 48 cm<sup>3</sup>), 在行星式高能球磨机中(P7, Fritsch, Germany), 以 600 r/min 的速度球磨 2 h; 然后将所得粉末在 不同的温度进行焙烧以去除残余反应物. 按掺杂源 HMT 的质量分数为 10%、15% 和 20%, 将试样分别命 名为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>.

### 1.2 样品的表征

在 TG/DSC 分析仪(STA 449C, Netzsch, Germany)上对球磨后的样品进行热重-差热(TG-DTA)分析.利用 X-Ray 衍射仪(D8 ADVANCE, Bruker/AXS, Germany)对样品进行分析,确定粉体的相结构,根据 Scherrer 公式计算粒子的平均晶粒尺寸

$$d = k\lambda / (\beta \cos \theta)$$

(1)

式中,d为平均晶粒尺寸(nm),k为形状因子, 取k = 0.89,  $\lambda$ 为 X 射线波长.本实验 Cu 靶 Ka1 的波长为

收稿日期: 2005-09-12.

基金项目:北京市教育委员会科技发展计划资助项目(KM200610005010);教育部新世纪优秀人材支持计划项目. 作者简介:王金淑(1968-),女,天津人,教授.

采用 N<sub>2</sub> 吸附脱附法,由比表面积分析仪(SA 3 100<sup>™</sup>, Coulter, America)测量样品的 BET(Brunauer、 Emmett 和 Teller)比表面积,根据所得的 BET 比表面积,计算粉体的平均粒径<sup>[13]</sup>

$$d = 6/S_v = 6/(\rho S_w)$$
(2)

式中,  $S_w$  为质量比表面积( $m^2 \cdot g^{-1}$ ),  $S_v$  为体积比表面积( $m^2 \cdot cm^{-3}$ ),  $\rho$  为材料的密度( $g \cdot cm^{-3}$ ), TiO<sub>2</sub> 密 度为 4.26  $g \cdot cm^{-3}$ .

采用 CS500A 型超声波清洗机分散样品, 悬浮法制样, 置于载膜铜网上, 利用透射电子显微镜(JEOL-2010, 日本电子株式会社)观察所获得的 N 掺杂粉体的粒子形貌.使用 X 射线光电子能谱(PHI-5300/XPS, America)检测 N 在掺杂粉体中的存在状态, 用紫外-可见分光光度计(UV-2550, Shimadzu, Japan)测量样品的光吸收性能.

### 2 结果与讨论

经过高能球磨后, 白色的 TiO<sub>2</sub> 与 HMT 混合后变成黑色, 是高能球磨过程中, 作为 N 源的 HMT 由于 机械力的作用发生分解产生碳所致

$$C_6H_{12}N_4 \longrightarrow 4NH_3 + 6C \tag{3}$$

实验过程中,同时还发生了如下反应

$$C_6H_{12}N_4 + 6H_2O \longrightarrow 4NH_3 + 6HCHO$$

虽然本实验没有添加任何液体介质,为干磨实验,但是由于 HMT 本身携带的结晶水以及空气中的水分,足以促使反应(4)的进行.同时由于在高能球磨的机械力作用下,在 TiO<sub>2</sub> 晶体中形成大量的缺陷及纳 米晶界,使扩散距离缩短、储能提高,粉末活性提高,从而在 NH<sub>3</sub> 存在的密闭系统中实现 N 的掺杂.

为了去除产物碳和残余的 HMT, 对球磨后的样品进行了热分析, 图 1 为 1<sup>#</sup>样品经过 600 r/min、2 h

高能行星球磨后的 TG-DTA 分析图. 从图中可以看 出,210℃之前样品失去吸附水及结晶水,失重量约 为10%,反应为吸热反应. 在210~450℃样品持续 减重,失重量为5%,且在290℃和440℃下存在2个 放热峰. 将样品在300℃下进行焙烧处理后,样品仍 为灰黑色,表明样品中仍存在球磨产物碳,因此290 ℃的放热峰可能为残留 HMT 分解所致,而440℃的 放热峰则对应于碳的燃烧反应. 450℃以后样品基本 没有失重,说明副产物及残余有机物已完全去除,因 此确定本实验的焙烧温度为450℃.

图 2 为样品的 XRD 分析结果,从图中可以看出原料粉末为单一的锐钛矿相.经过球磨及 450 ℃、1 h 的焙烧处理后,大部分为锐钛矿相,同时有一定量的板钛矿和微量的金红石生成,定量分析结果显示 1<sup>#</sup>样 品中锐钛矿质量含量为 70.5%,板钛矿为 24.9%,金红石为 4.6%.说明在球磨过程中由于机械力的作 用,TiO<sub>2</sub> 粉末发生了晶型转变生成了板钛矿和金红石相.经过不同温度的焙烧后,板钛矿仍然稳定存在. 600 ℃、1 h 焙烧后的样品中金红石相质量含量增加,锐钛矿相减少,说明在焙烧过程中锐钛矿转变为金红 石相.T. Ozawa 等<sup>[14]</sup>认为,锐钛矿和板钛矿的混晶结构,由于其相互促进作用提高了光生电子空穴对的 稳定性,有利于光催化活性的提高,T. Ohno 等<sup>[15]</sup>也认为锐钛矿和金红石的混晶相有利于光催化性能的 提高.因此预测本实验所获得的混晶结构应具有较好的光催化活性.

根据衍射线的半高宽,利用式(1)计算出样品的粒度,3种样品的粒度基本一致,粒径为20~30 nm.

图 3 为样品的 TEM 照片. 从图中可以看出, 原料 TiO<sub>2</sub> 粉末的颗粒约为 100~200 nm, 呈多边形(见图 3a). 经过高能球磨处理后, 粉末以 2 种形态存在(见图 3b), 一部分为比较大的颗粒, 粒径约为 50~

万方数据



100 nm,可能是由于球磨过程中部分粉末处于球磨罐的底部边缘,没有被充分球磨所致;另一部分为粒径为20~30 nm的颗粒,晶粒大小与 X-射线衍射分析计算所得的结果相符.这些细小的颗粒部分发生团聚,成为团聚体,还有一部分存在于大颗粒的表面.小颗粒的形成是由于在高能球磨过程中,变形主要集中在高密度位错的剪切区,在一定的应力作用下,这些位错湮灭并结合成小角度晶界而将大颗粒破碎变为小颗粒.







图 4 为 1<sup>#</sup> 样品的 XPS 谱图, 从图中可以看出, 经过球磨掺杂以后, 在 400 eV 处出现了 N1s 峰. Asahi<sup>[5]</sup>等认为, N 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 中 400 eV 处的 N1s 为分子态的  $\beta$ -N<sub>2</sub>, 由于在室温下 TiO<sub>2</sub> 金属氧化物表面 不可能吸附 N<sub>2</sub>, 所以不可能有分子态的 N 存在<sup>[16]</sup>; Gole<sup>[17]</sup>等将400 eV的 N1s 峰归结为 Ti—O—N 键的形 成. 结合图 3 的分析结果, 我们认为通过机械球磨后在 TiO<sub>2</sub> 晶格中形成了 Ti—O—N 键, 因此我们采用 机械化学法制备了 N 掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末.

表1为样品的比表面积及根据比表面积计算所得的平均粒径,可以看出,与原料粉末相比经过球磨焙烧以后,所得样品的比表面积得到很大提高,说明在球磨过程中由于机械力的作用,晶粒破碎细化、比表面增加.但根据比表面测试结果,利用式(2)计算所得的粒径与 XRD 以及 TEM 结果相比明显偏大.表1的结果表明,与3\*样品相比,1\*、2\*样品的比表面积大于3\*样品,这是因为3\*样品中的 HMT 含量高,罐体内部的结晶水及吸附水含量多,导致粉末之间形成桥接造成硬团聚,使得粉末平均粒径偏大;同时由于过多的吸附水导致在球磨过程中有过多的粉末黏在罐体内壁,实验中也发现黏结现象比较严重,使得更多的粉末没有被充分球磨,导致其平均粒径比较大、比表面积相对较小.大的比表面积可以提高粉体对有害物



Fig. 4 N1s XPS spectra of sample 1

#### 表1 样品的比表面积及根据比表面所得粒径

The encoifie surface areas and

	1 80.1	The specific surface areas and	
grain size of samples			
	样品	$S_w/(m^2 \cdot g^{-1})$	d/nm
	原料 TiO2	11.022	127.78
	1#	37.911	37.15
	2*	39.427	35.72
	3#	30.907	45.57
-			

635

质的吸附能力,有利于光催化反应的进行<sup>[4]</sup>.可以预测,本实验所获得的粉末与原料相比具有更好的光催化性能.

图 5 为样品的 UV-VIS 谱图,其中 a、b、c、d 分 别为原料 TiO<sub>2</sub>、1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>样品反射谱线,原料 TiO<sub>2</sub> 主要吸收波长小于 400 nm 的紫外光,对 400 nm 以上的可见光几乎没有吸收.经过机械化学法对其 进行 N 掺杂以后,样品存在着 2 个吸收边,一个位于 400 nm附近,为 TiO<sub>2</sub> 的能带结构所致;另一个吸收边 位于 530 nm 附近,处于可见光波长范围. Asahi 等<sup>[5]</sup> 的研究表明,由于 N 在 TiO<sub>2</sub> 中的掺杂,N 取代了 TiO<sub>2</sub> 中的 O 原子,形成了 Ti—N 键,使 TiO<sub>2</sub> 的能隙 窄化,从而导致其光吸收"红移". Irie<sup>[6]</sup>以及 Shinri<sup>[11]</sup>等的研究也表明,由于 N 原子的掺杂,使得 TiO<sub>2</sub> 对可见光敏感,吸收光谱"红移".因此第 2 个吸收边 是由于 N 的掺杂使得原料 TiO<sub>2</sub> 的能隙窄化,吸收边 向可见光区域"红移"所致.



以上结果表明,采用机械化学法进行 N 掺杂以后的样品的光吸收波长范围已经拓展至可见光区域, 有利于提高太阳光的利用率.

### 3 结论

- 1) 以 HMT 为掺杂 N 源,利用机械化学法可以获得具有 N 掺杂的纳米 TiO2 材料.
- 2) 样品主相为锐钛矿相,同时含有一定量的板钛矿相和微量的金红石相,部分粒径为 20~30 nm.
- 3) N 掺杂的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料在可见光范围具有光吸收能力,并形成了新能带.

### 参考文献:

- [1] FUIJISHIMA A, HONDA K. Photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37-38.
- [2] FUIJISHIMA A, RAO T N, TRYK D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1: 1-21.
- [3] ANPO M, TAKEUCHI M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation [J]. Journal of Catalysis, 2003, 216: 505-516.
- [4] 高廉, 郑栅. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 48.
- [5] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [6] IRIE H, WATANABE Y, HASHIMOTO K. Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> powders[J]. Journal Physics Chemical: B, 2003, 107: 5483-5486.
- [7] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, et al. Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265: 115-121.
- [8] LI Y, HWANG D, LEE N H, et al. Synthesis and characterization of carbon-doped titania as an artificial solar light sensitive photocatalyst[J]. Chemical Physics Letters, 2005, 404: 25-29.
- [9] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, ITO H, et al. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81: 454-456.
- [10] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light[J]. Chemistry Letters, 2003, 32: 364-365.
- [11] YAMAKI T, SUMITA T, YAMAMOYO S. Formation of  $TiO_{2-x}F_x$  compounds in fluorine-implanted  $TiO_2[J]$ . Journal

Materials Science Letters, 2002, 21: 33-35.

- [12] SATO S, NAKAMURA R, ABE S. Visible-light sensitization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts by wet-method N doping[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 284: 131-137.
- [13] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 340.
- [14] OZAWA T, IWASAKI M, TADA H, et al. Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281: 510-513.
- [15] OHNO T, TOKIEDA K, HIGASHIDA S, et al. Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 244: 383-391.
- [16] RODRIGUEZ J A, JIRSAK T, DVORAK J, et al. Reaction of NO<sub>2</sub> with Zn and ZnO: Photoemission, XANES, and density functional studies on the formation of NO<sub>3</sub>[J]. Journal Physics Chemical B, 2000, 104: 319-328.
- [17] 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]. Journal Physics Chemical B, 2004, 108: 1230-1240.

## Synthesis and Characterization of Nano-sized Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> by Mechanochemical Method

WANG Jin-shu, XING Peng-fei, LI Li-li, ZHOU Mei-ling

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Nitrogen doped TiO<sub>2</sub> nano-sized powders were prepared by the mechanochemical reaction method and the property of the powders were analyzed and characterized. The mixed powder of doping sources hexamethylenetetramine (HMT) and raw TiO<sub>2</sub> was milled by high energy ball mill. The prepared powders mainly consist of anatase and brookite. Compared with raw material, the N-doped powder has smaller particle size and larger specific surface areas. The N-doped powder shows excellent absorption for visible light  $\lambda > 400$  nm, the absorbed band "red shift" to about 530 nm.

Key words: titanium dioxide; nitrogen; doping; mechanochemical synthesize