

氮掺杂二氧化钛粉体的制备及掺杂机理研究

于洋洋 于美燕* 张 玥* 孙伟伟 刘 盈

(中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛 266100)

摘要: 以钛酸四丁酯为钛源, 尿素为氮源制备了 N 掺杂二氧化钛粉体。采用 X 射线衍射、透射电镜和紫外-可见吸收光谱对粉体晶粒尺寸、物相及光吸收性质进行了表征。结果表明, N 掺杂有效抑制了二氧化钛晶粒的长大, 并使 TiO_2 光吸收效果大大提高。采用密度泛函方法对掺杂机理进行研究证明, N 掺杂有效减小了 TiO_2 带隙宽度, 使吸收谱红移, 相比替位氮掺杂, 间隙氮掺杂更有利于提高光吸收效率。

关键词: 氮掺杂; 密度泛函; 替位氮; 间隙氮

中图分类号: O782+.1; O781 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)08-1657-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.284

Preparation and Mechanism of N-Doped TiO_2 Powders

YU Yang-Yang YU Mei-Yan* ZHANG Yue* SUN Wei-Wei LIU Ying

(Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: N-doped TiO_2 powders have been prepared using tetrabutyl titanate and urea. The properties of phase/size/absorbance were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-Vis absorption spectroscopy. The results indicate that particle size of N-doped TiO_2 decreased and the absorption effect increased greatly. In order to prove the experimental results, we studied the doping mechanism using DFT. The band gap has been decreased effectively because of doping. Compared with substitutional N-doped TiO_2 , interstitial N-doped TiO_2 is more beneficial to the light absorption.

Key words: N-doped; DFT; substitutional N; interstitial N

0 引 言

TiO_2 半导体由于具有无毒、价廉、性能稳定和耐腐蚀性等优点成为应用最广泛的光催化剂^[1]。然而, 从其光催化效率来看, 二氧化钛光催化剂还存在一些局限性: 由于其禁带宽度为 3.2 eV, 光吸收波段窄(主要在紫外区), 太阳光利用效率低^[2]; 半导体载流子的复合率高, 量子效率低等。因此, 对 TiO_2 进行掺杂、修饰以扩大其光响应范围, 从而提高其在可见光区的光催化活性是目前 TiO_2 光催化领域最具有挑战性的课题。

Sato 等^[3]发现, 非金属元素 N 的引入, 可以使 TiO_2 具有可见光活性。Asahi 等^[4]制备了 N 掺杂 TiO_2 薄膜, 并利用第一性原理计算证明了 N 掺杂能减小 TiO_2 带隙, 但是对于氮掺杂机理众说纷纭。Nakano 等^[5]利用深能级谱计算出在导带下方 2.48 eV 处存在 $\text{N}2p$ 态, 由于 $\text{N}2p$ 与 $\text{O}2p$ 态的杂化导致禁带宽度减小, 从而提高了光催化作用。然而 Irie 等^[6]用紫外光和可见光照射 N 掺杂的 TiO_2 , 发现作为受主能级 $\text{N}2p$ 上电子激发到导带是 TiO_2 吸收可见光的原因。实验还发现, 随着氮掺杂量的增加, 量子产率 QY 降低, 说明 $\text{N}2p$ 也会成为电子和空穴的复合中

收稿日期: 2012-12-26。收修改稿日期: 2013-05-06。

国家自然科学基金(No.51072188, No.21203171)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yumeiyan@ouc.edu.cn, zhangyue@ouc.edu.cn; Tel: 15053220796, 13906395276

心,降低光催化性能。Batziil 等^[7]认为,掺氮破坏了 TiO_2 的电中性,为了维持电中性, N^{3-} 被氧空位所补偿,这样氧空位就应运而生。同时,掺氮产生的热不稳定性可以导致氧空位的形成,氧空位捕获空穴,从而降低光催化性能。实验中对 N 的掺杂位也有争论,有人认为 N 是以间隙位(Ti-O-N)的形式掺杂的,也有人认为 N 以替位(N-Ti-O)的形式掺杂。Valentine 等^[8-9]利用第一性原理构建并优化了替位和间隙位 N 掺杂 TiO_2 ,认为两种掺杂都在禁带中引入了单电子占据的杂质轨道,从而成为光生电子的复合中心,减小光电效率,相比而言,间隙位 N 掺杂能够更大的减小禁带宽度。

但是,大多的理论计算都侧重于阴离子替位掺杂,对于间隙位置的理论计算却很少提及。本文设计了替位和间隙 N 掺杂计算模型,结合实验研究对 N 掺杂改性的原理进行了研究。

1 实验部分

1.1 N 掺杂 TiO_2 粉体的制备

首先将 8 mL 钛酸四丁酯 $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$ 加入到 40 mL 无水乙醇中搅拌溶解直到均匀,得到 A 溶液;取 0.703 g 尿素(原料比 $n_{\text{Ti}}:n_{\text{N}}=1:1$)溶解于 40 mL 乙醇中,依次滴入 1.5 mL(36%~38%)盐酸和 3.0 mL 去离子水,搅拌均匀后得到 B 溶液(pH=2~3)。然后把 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中,边滴加边搅拌(滴加速度不能太快,以免生成沉淀),滴加完后搅拌 30 min。将上述混合溶液移入 100 mL 的聚四氟乙烯不锈钢反应釜中,放入烘箱,180 °C 热处理 8 h。待冷却后将液体离心分离,沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 遍,然后将沉淀物在 80 °C 干燥 24 h 后研磨得到粉末,最后将粉末在箱式电阻炉中 450 °C 烧结 3 h,得到最终样品。

1.2 样品表征

用日本理学 Rigaku D/Max-RB12X 型 X 射线衍射仪(XRD Cu $K\alpha$)对样品进行物相分析和颗粒大小的推算,工作电压 40 kV。用日本 JEOL JEM-840 型透射电镜对样品的形貌进行测试。利用日本中立公司 U-3010 型紫外吸收分光光度计测量光吸收情况。

1.3 理论计算方法与参数的设置

本文通过 CASTEP 软件包,采用密度泛函方法(Density Function Theory, DFT)分别计算建立了替位 N 和间隙 N 掺杂的锐钛矿 TiO_2 模型,采用局域密度

近似(Local Density Approximation, LDA)中的(Ceperley-Alder and Perdew-Zunger, CA-PZ)函数对晶体模型进行结构优化后,再采用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的 Perdew Burke and Ernzerhof(PBE)进行能量计算。计算设置的各项参数:价电子平面波函数的截断能设置为 380 eV,对不可约布里渊区的积分计算采用 $3 \times 7 \times 3$ 的 Monkhorst-park 特殊 k 点进行取样求和,迭代过程中的收敛标准设置为原子位移不大于 5×10^{-4} nm,原子间作用力不大于 0.1 eV,原子间的内应力不大于 0.02 GPa,体系总能量变化每原子不大于 5×10^{-6} eV。为了得到稳定精确的计算结果,先根据能量最小化原理得到合适的晶格常数,并优化其内坐标,然后在此基础上进行电子结构和光学性质的计算。在计算光学性质^[10]时使用了“剪刀算符”修正:1.01 eV(带隙的测量值与计算结果之差),并采用多晶模型的光吸收系数,使用光子波长作为横轴,计算得到光吸收强度谱。

1.4 实验结果与讨论

1.4.1 XRD 表征

图 1 是纯二氧化钛和氮掺杂二氧化钛的 XRD 谱图,在衍射角为 25.4°处的衍射峰对应着锐钛矿(101)面衍射峰,所有的衍射峰都对应锐钛矿,即 N 掺杂并没有在 TiO_2 晶体中引入新的晶相。利用谢乐公式对(101)晶面计算纯二氧化钛和氮掺杂二氧化钛纳米粉体的平均粒径分别为 6.018 nm 和 4.849 nm。由此可见,氮掺杂在一定程度上抑制了晶体颗粒的长大。

为了进一步确定氮原子进入晶格内部,我们根

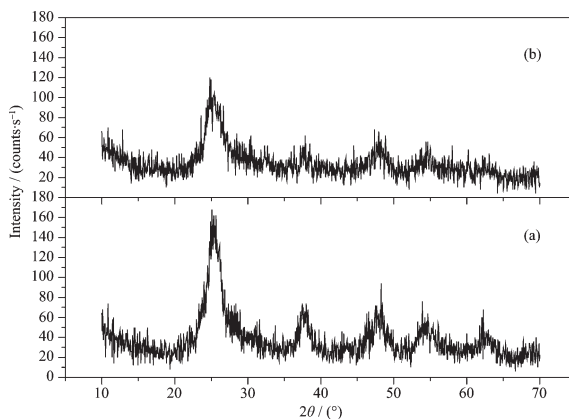


图 1 二氧化钛的 XRD 图(a) 纯二氧化钛;(b) 氮掺杂二氧化钛($n_{\text{Ti}}/n_{\text{N}}=1$)

Fig.1 XRD patterns of TiO_2 (a) pure TiO_2 ; (b) N-doped TiO_2 ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{N}}=1$)

表 1 纯二氧化钛和氮掺杂氧化钛粉体的晶格参数
Table 1 Lattice parameter of pure and N-doped TiO₂

Lattice parameter / nm	Pure TiO ₂	N-doped TiO ₂ ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{N}}=1$)	Theoretical value
a	3.782 8	3.794 4	3.785 2
c	9.520 2	9.571 1	9.513 9

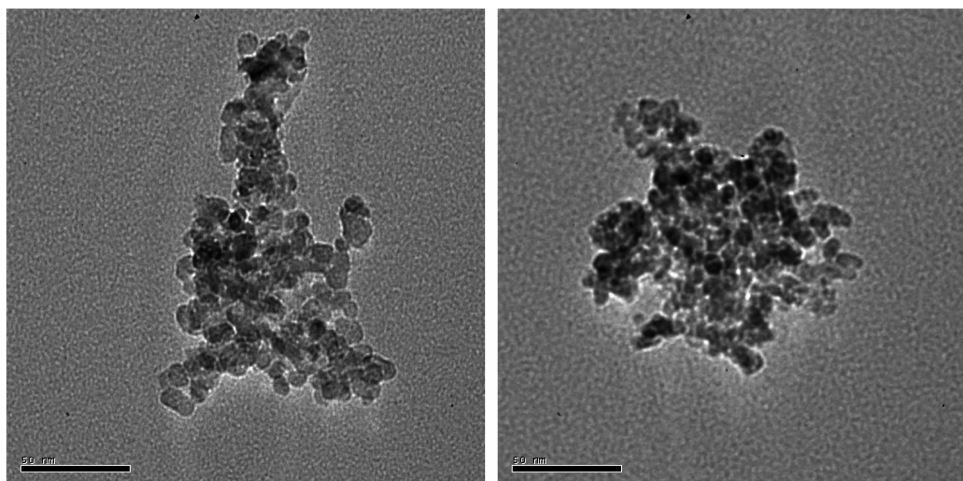


图 2 二氧化钛的透射电镜照片(a) 纯二氧化钛;(b) 氮掺杂二氧化钛($n_{\text{Ti}}/n_{\text{N}}=1$)

Fig.2 TEM images of TiO₂ (a) pure TiO₂; (b) N-doped TiO₂ ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{N}}=1$)

据 XRD 图,利用 Jade 软件计算其晶格常数,考察晶格常数的变化。从表 1 可以看出,N 的掺杂并没有引起 TiO₂ 晶格参数 a 值的明显变化,但 c 值明显变大,因此 N 的掺杂引起 TiO₂ 晶格膨胀,而且 N 掺杂位的不同也会引起不同的晶格膨胀,具体在下面理论研究中分析。

1.4.2 透射电镜分析

为了进一步确认晶粒的大小和形貌,对样品进行透射电镜分析,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,所得粉体的平均粒径为直径小于 10 nm 的球形颗粒,且 N 掺杂粉体晶粒尺寸明显减小,证实了 XRD 验证的结果:氮掺入晶格引起畸变,从而抑制晶粒的长大。

1.4.3 XPS 表征

图 3 是 N 掺杂 TiO₂ 样品的 XPS 谱图。从图中可以看出,在 399 eV 附近对应于 Ti-N-O 的键能,说明 N 原子以间隙掺杂的方式进入二氧化钛晶格中。在 394 eV 的弱峰是氮替代氧形成的峰。

1.4.4 紫外-可见吸收光谱分析

图 4 给出了不同 N 掺杂量的纳米 TiO₂ 粉体的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出 N 掺杂 TiO₂ 的吸收光谱发生明显红移,光的吸收范围扩大,这可能是由于氮替位和间隙掺杂,使氮的 $2p$ 态与氧的 $2p$ 态杂化,减小带隙^[11]。

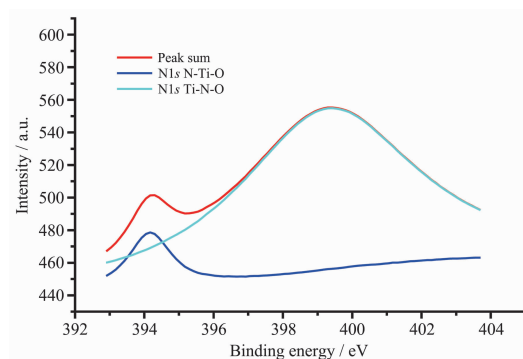


图 3 氮掺杂 TiO₂ 粉体 XPS 谱图

Fig.3 XPS patterns of N-doped TiO₂

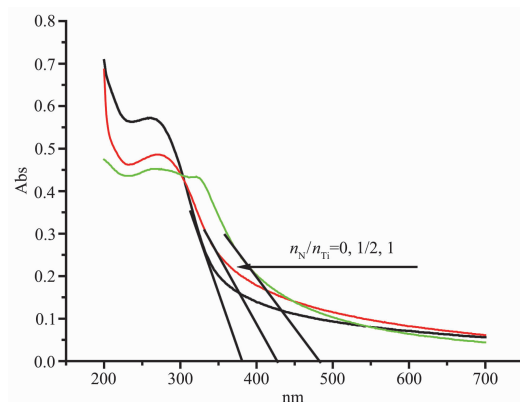


图 4 $n_{\text{N}}/n_{\text{Ti}}$ 比不同的纳米二氧化钛粉体的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-Vis absorption of TiO₂ with different $n_{\text{N}}/n_{\text{Ti}}$ molar ratio

为了深入研究 N 掺杂改性的原理并进一步确定 N 的掺杂位置, 我们利用 Materials Studio 中的 CASTEP 模块对不同位置的 N 掺杂进行建模和理论计算, 获得可靠地 N 掺杂模型和电子结构, 来解释实验中 N 掺杂改性的现象。

2 N 掺杂改性理论的研究

2.1 N 掺杂模型的建立和结构优化

根据相关的实验和理论研究^[8,12], N 在 TiO₂ 中的掺杂形式有两种, 替代位置和间隙位置, 为了更好的模拟实验中 N 的存在形式, 我们根据实验和理论研究, 选取 48 原子的 2×2×1 超晶胞, 建立了 N 替代位掺杂和间隙位掺杂的理论模型, 如图 5 所示。对于 N 替代位掺杂模型(图 5a)结构优化后, N 以阴离子的形式与周围 3 个 Ti 原子作用, 间隙 N 掺杂后(图 5b), 间隙 N 与邻近的晶格 O 结合而形成了 N-O 键。

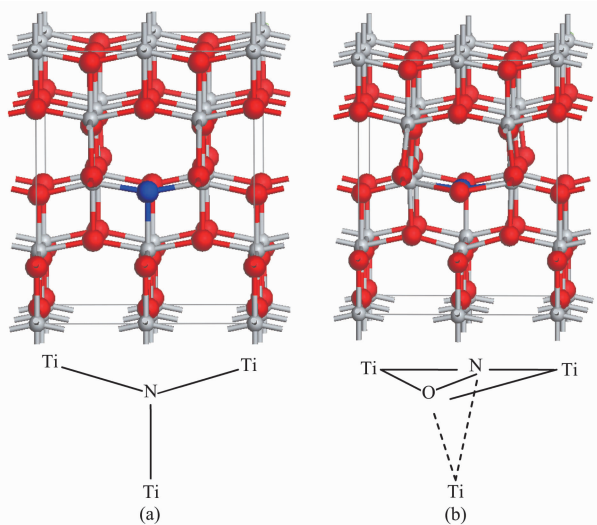


图 5 N 掺杂 TiO₂ 模型(a) N 替代位置掺杂(b) N 间隙位置掺杂

Fig.5 Models of N-doped TiO₂ (a) substitutional N (b) interstitial N

由于掺杂原子与被替换原子在性质(原子半径、电负性、核外电子分布等)上有较大差异, 因此会引

起晶格畸变。同时, 由于掺杂方式不同, 掺杂所造成的晶格畸变程度也就不相同。根据表 2, 替代 N 掺杂主要沿 *a* 轴方向膨胀, *c* 轴方向收缩; 而间隙位 N 掺杂沿 3 个轴的方向都是膨胀的, 其中沿 *c* 轴方向膨胀最大, 总体来说间隙位 N 掺杂引起的晶格畸变较大。

根据 2.3.1 中 XRD 分析可知, 实验制备的 N 掺杂 TiO₂ 粉体的晶格参数沿着 *a* 轴和 *c* 轴都有膨胀, *c* 轴膨胀更明显, 我们推断实验中制备的 N 掺杂 TiO₂ 为替代位和间隙位 N 共同存在, 而且间隙位 N 相比替代位浓度更大。

2.2 N 掺杂能量分析

为了比较不同掺杂结构的相对稳定性, 我们计算了两种 N 掺杂 TiO₂ 的缺陷形成能, 形成能计算公式如下^[13-14]:

氮替代位掺杂的形成能为:

$$E_{\text{form}} = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - \mu_{\text{N}} + \mu_{\text{O}}$$

氮间隙位掺杂的形成能为:

$$E_{\text{form}} = E(\text{doped}) - E(\text{pure}) - \mu_{\text{N}}$$

式中 E_{form} 为形成能, $E(\text{doped})$ 为掺杂后晶胞的总能量, $E(\text{pure})$ 为纯 TiO₂ 的总能量, 在考虑 N 的化学势 μ_{N} 时, 分别引入化合物 N₂ 和 NO 形式, 探讨掺杂制备条件和结构的稳定性。根据实验中存在的氧化气氛和还原气氛的不同, 在计算形成能时分为富氧条件(即氧化气氛)和富钛条件(即还原气氛)两种形式进行分析。利用公式 $\mu_{\text{TiO}_2} = \mu_{\text{O}_2} + \mu_{\text{Ti}}$, 其中富钛条件, 即假定钛的化学势 μ_{Ti} 为金属钛单质的化学势 $\mu_{\text{Ti}}^{\text{metal}}$, 代入公式可以计算出氧原子的化学势, 而富氧条件下假定氧的化学势 $\mu_{\text{O}} = \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}$, 代入公式计算出钛的化学势, 再利用形成能公式计算出不同条件下的形成能, 如表 3 所示。

从表中可以看出, 富氧条件下两种 N 掺杂缺陷均有较高的缺陷形成能, 间隙位置形成能相对替代位置较低, 其中以 NO 为掺杂物的形成能最低(3.802 eV)。富 Ti 条件下, 两种 N 掺杂缺陷都比较容易形成,

表 2 晶格参数和体积变化

Table 2 Variations of lattice parameter and volume

Lattice parameter	Pure TiO ₂	Substitutional N-doped TiO ₂		Interstitial N-doped TiO ₂	
	Lattice parameter	Lattice parameter	Expansion rate	Lattice parameter	Expansion rate
<i>a</i> / nm	3.739	3.761	0.593%	3.744	0.132%
<i>b</i> / nm	3.739	3.740	0.036%	3.748	0.233%
<i>c</i> / nm	9.500	9.460	-0.420%	9.552	0.550%
2θ / (°)	132.811	133.086	0.207%	134.029	0.917%

表 3 N 不同位置掺杂形成能计算
Table 3 Calculation of different formation energy

Formation energy / eV	Oxygen enrichment		Titanium enrichment	
	N ₂	NO	N ₂	NO
Substitutional N-doped	5.313	4.910	0.161	-5.396
Interstitial N-doped	4.206	3.802	4.206	-1.350

尤其是以 NO 为掺杂物的两种缺陷形成能均为负值,而且替代位置掺杂相对间隙位置掺杂更加稳定。

总之,两种 N 掺杂方式都比较倾向于在富钛条件下形成,主要是由于 N 具有较强的电负性,在还原气氛下比较容易以负离子的形式进入晶格,而在富氧条件下,由于 N 的电负性比 O 差,以阴离子的形式进入晶格需要更大的能量。

2.3 N 掺杂能带结构和态密度分析

为了进一步分析 N 掺杂对 TiO₂ 光电性能的影响,我们计算了不同形式 N 掺杂 TiO₂ 的能带结构(图 6、图 7)。

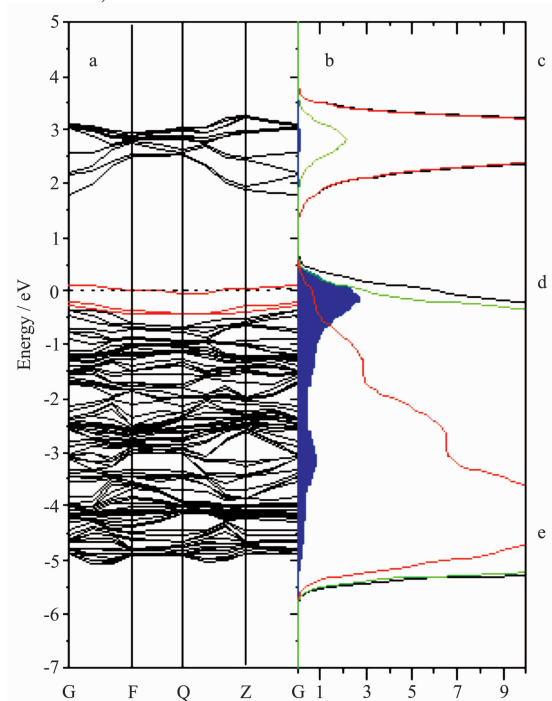


图 6 N 替代掺杂的能带结构(a) 态密度;(b) 分子轨道图;(c),(d),(e) 分别为自上而下 3 条杂质能级对应的分子轨道(总态密度、Ti3d、O2p、N2p 分态密度分别用黑、红、绿、蓝色线表示)

Fig.6 Band structure of substitutional N-doped TiO₂ (a) state density; (b) the pattern of molecular orbital; (c),(d),(e) molecular orbital of three impurity levels from above to below (total and partial density of states, Ti3d, O2p, N2p signed with different color, black, red, green and blue respectively)

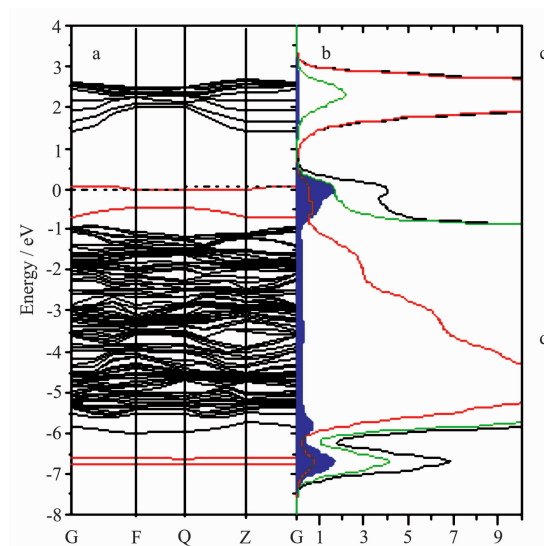


图 7 N 间隙掺杂的能带结构(a) 态密度;(b) 分子轨道图;(c) 带隙中 2 条杂质能级的分子轨道;(d) 价带下方 2 条能级的分子轨道(蓝色轨道对应低能级,绿色轨道对应高能级)(总态密度、Ti3d、O2p、N2p 分态密度分别用黑、红、绿、蓝色线表示)

Fig.7 Band structure of interstitial N-doped TiO₂ (a) state density; (b) the pattern of molecular orbital; (c) molecular orbital of two impurity levels; (d) molecular orbital of two energy levels under valence band (blue: low level; green: high level) (total and partial density of states, Ti3d, O2p, N2p signed with different color, black, red, green and blue respectively)

从图 7 可以看出,N 取代 O 后带隙减小为 1.748 eV,而 Ti3d 能级有少许移动,这与 Ti 周围的晶体场的不对称增强有关,即 TiO₆ 八面体发生了扭曲。一方面,N 原子外层电子比 O 少一个电子,N2p 能级电位稍高于 O2p 能级;另一方面,N2p 与 Ti3d 轨道杂化,使 N2p 态发生分裂,在带隙中形成 3 条杂质能级,一部分下移至价带,与 O2p 态交叠,另有 1 条能级上移至价带上方 0.428 eV 处,与费米能级交叠在一起。

从图 7 可以看出,N 间隙位置掺杂 TiO₂ 在带隙中形成两条杂质能级,使带隙减小为 1.358 eV。2 条

位于 $-6.604\sim-6.810$ eV 的成键能级为 $N2p$ 与 $O2p$ 轨道的 $\pi-\pi$ 共轭键,同时在价带上方形成 2 条反键能级,1 条位于 $O2p$ 态上方 0.324 eV 处(蓝色),另一条能级由于与 $Ti3d$ 轨道交叠作用,上移至 $O2p$ 态上方 0.974 eV 处,与费米能级交叠。

总之,两种掺杂模型都在带隙中引入 $N2p$ 杂质能级,有效的减小了禁带宽度,使吸收光谱发生红移。相比而言,间隙 N 掺杂在带隙中引入的 $N2p$ 态比替位 N 掺杂更高,对带隙有更好的修饰,具有更广泛的光谱吸收。

2.4 N 掺杂模拟吸收光谱

图 8 给出了不同形式 N 掺杂 TiO_2 晶体在紫外-可见光区内的理论吸收光谱。

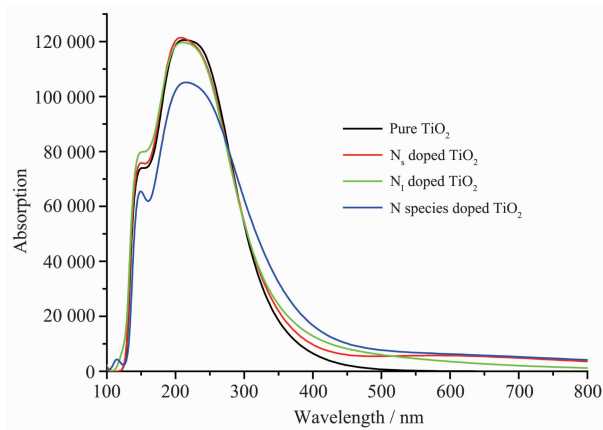


图 8 不同形式 N 掺杂 TiO_2 的模拟紫外-可见吸收光谱

Fig.8 UV-Vis simulative absorption of different N-doped TiO_2

从图中可以看出,间隙位 N 掺杂具有较大的光吸收起峰范围,延续至可见光区;而替位 N 掺杂,吸收范围比间隙 N 掺杂窄,但是在可见光驱(500~800 nm)有较小的吸收区域,这与之前分析的不同形式 N 掺杂 TiO_2 晶体的能带结构及态密度的分析是相符的。当两种形式的 N 共同存在时,如图中的 N species doped TiO_2 曲线,吸收光谱发生很大的红移,同时由于 N 掺杂浓度的增大,在紫外光区的吸收强度下降。我们的模拟光谱与实验中的吸收光谱有很好的对应,说明我们的理论设计可以较好的解

释实验中的现象。

3 结 论

本文以钛酸四丁酯为钛源,尿素为氮源制备了 N 掺杂二氧化钛光催化剂,通过表征可知,氮掺杂二氧化钛粉体晶粒尺寸大大减小,有利于提高光吸收效果。运用理论计算对掺杂原理进行研究可知,N 掺杂有效减小了带隙宽度,使吸收谱红移。相对于替位 N 掺杂,间隙 N 掺杂对带隙有更好的修饰,理论研究发现,实验制备 N 掺杂二氧化钛粉体中替位掺杂和间隙掺杂两种掺杂方式共存。

参考文献:

- [1] Keshmiri M, Mohseni M, Troczynski T, et al. *Mater. Sci. Eng. Appl. Catal. B*, **2004**,**53**:209-219
- [2] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. *Am. Catal. A*, **2004**,**265**:115-121
- [3] Sato S. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**,**123**:126-128
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**:269-271
- [5] Nakano Y, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:132104-132106
- [6] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:5483-5486
- [7] Batzill M, Morales E H, Diebold U. *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, **96**:026103-026106
- [8] Cristiana D V, Gianfranco P, Annabella S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:11414-11419
- [9] Cristiana D V, Gianfranco P, Annabella S. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:6656-6665
- [10] Tian F H, Liu C B, Zhang D J, et al. *Chem. Phys. Chem.*, **2010**,**11**:3269-3272
- [11] ZHAO Zong-Yan(赵宗彦), LIU Qing-Ju(柳清菊), ZHANG Jin(张瑾), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**,**56**:6593-6599
- [12] Stefano L, Maria C P, Elio G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:15666-15671
- [13] Run L, Niall J E. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**94**:132102-132104
- [14] Run L, Niall J E. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**,**478**:175-179