

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2016.04.019

# 纳米 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备及掺氮改性研究

邓仕英\*

(长江大学 工程技术学院,湖北 荆州 434020)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法制得二氧化钛的溶胶溶液,以载玻片为基底,进行浸渍-提拉制备了表面均匀的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜.以水合肼为氮源,用微波法对不同层数的薄膜进行改性,得到了掺氮二氧化钛薄膜.通过紫外可见吸收光谱(UV-vis)、X 射线衍射(XRD)、X 光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和接触角仪等进行表征.结果表明:微波辐照后,薄膜的表面有 N 元素的存在,其表面形貌没有发生变化且具有更好的亲水性,改性后薄膜对光的吸收阈值出现了明显的红移.

**关键词:**二氧化钛薄膜;掺氮;微波

中图分类号:O614.4 文献标志码:A 文章编号:1003-0972(2016)04-0571-05

## Study on Preparation and Modification of N-Doped Nano- $\text{TiO}_2$ Film

DENG Shiying\*

(College of Technology & Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434020, China)

**Abstract:** Nano-sized  $\text{TiO}_2$  thin films were prepared through sol-gel method on soda-lime glass. N doped  $\text{TiO}_2$  thin films with different layers were prepared by microwave method with  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as nitrogen source. The samples were characterized by UV-vis, XRD, XPS, SEM, AFM and contact angle. The results indicated that there was N1S after microwave treatment. There were no apparently change to the crystallographic forms before and after microwave treatment. The light absorption of nano  $\text{TiO}_2$  thin films moved to the visible region.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  film; N-doped; microwave

## 0 引言

$\text{TiO}_2$  薄膜具有样品均匀性好、纯度高、制备工艺简单、无污染及可重复利用等优点.特别是在紫外光诱导下,  $\text{TiO}_2$  薄膜具有降解各类染料、有机物的能力和超亲水性,这一特性使得  $\text{TiO}_2$  薄膜在防污、除臭、杀菌、防雾和自清洁等领域具有较高的应用前景<sup>[1-3]</sup>.而锐钛矿型纳米二氧化钛只有在紫外光照射下才具有催化功能,因此如何制备  $\text{TiO}_2$  薄膜并对其改性使其在可见光甚至是室内光源的激发下显示催化活性成为光催化剂的研究热点.  $\text{TiO}_2$  的改性方式有多种,其中研究最广泛的是掺氮<sup>[4]</sup>.张忠铭等<sup>[5]</sup>通过阳极氧化法制得  $\text{TiO}_2$  纳米阵列,并研究了掺 N 纳米管阵列对甲基橙溶液的光催化降解性能.李宝林等<sup>[6]</sup>以  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液水

解沉淀  $\text{TiCl}_4$  溶液制备水合  $\text{TiO}_2$ ,再置于自制等离子体气氛中制得 N 掺杂  $\text{TiO}_2$ ,并对其性能进行了表征. Edusi 等<sup>[7]</sup>以钛酸四异丙酯和甲醇为原料,采用金属有机化学气相沉积法分别在玻璃、钢和钛基体上合成二氧化钛薄膜,并在不同的基体上得到了不同形貌、晶型的二氧化钛薄膜. Lin 等<sup>[8]</sup>采用溶胶-凝胶悬涂技术,以碳球作为成孔管阵列,再利用超声浸渍法制得 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米管材料,制备出具有可见光活性的掺氮介孔  $\text{TiO}_2$  薄膜.结果表明在降解有机染料时, N 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性为 P25 薄膜的 10 倍.

微波辐射与常规的加热模式相比,具有升温速度快、操作方便、缩短反应时间及选择性反应的优势,被广泛用于各种化学反应.杨莹琴<sup>[9]</sup>等以膨润土为载体,水合肼为氮源,用微波法合成了膨润土

收稿日期:2016-03-07;修订日期:2016-05-26;\*.通信联系人, E-mail: 94027832@qq.com

基金项目:国家高新技术 863 计划(2003AA302330);长江大学工程技术学院科研基金项目(14j0601)

作者简介:邓仕英(1982-),女,湖北荆州人,讲师,硕士,主要从事纳米材料的合成及改性研究.

负载 N/Fe 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂并进行了表征.

本文采用普通玻璃为基底,溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 溶胶并进行浸渍-提拉,制得了 TiO<sub>2</sub> 薄膜,以水合肼为氮源进行微波辐照改性,大大提高了薄膜的可见光响应能力和亲水性能.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

钛酸四丁酯(TNB),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(EtOH),分析纯,上海振兴化工厂;硝酸,分析纯,武汉亚泰化工试剂厂;二苯氨基脲(DCPD),分析纯,上海三爱思试剂公司;氨水,分析纯,武汉联碱厂;乙酰丙酮,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O),化学纯,上海振兴化工厂;碳粉,工业品.

#### 1.2 薄膜的制备

(1)溶胶的制备:准确量取一定体积的钛酸丁酯、无水乙醇(EtOH),按照一定比例混合,倒入三口烧瓶中搅拌 15 min,然后再加入水、乙醇和 HNO<sub>3</sub> 的混合溶液,控制滴速在 2~3 滴/s 左右,室温搅拌 3 h 后,滴入乙酰丙酮搅拌 30 min,得到透明稳定的黄色溶胶.

(2)薄膜的制备:用洁净的普通钠钙玻片作基底从溶胶前驱体中采用浸渍提拉法制备二氧化钛薄膜,控制一定的提拉速度,先浸涂一层,经室温干燥 24 h 后,再浸涂,重复以上步骤得到不同浸提次数的薄膜,置于马弗炉中 500 °C 处理 3 h,即得到二氧化钛薄膜.

(3)掺氮 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备:将上述所得薄膜放入培养皿中,以水合肼为氮源,混入一定量的 C 粉,然后在密闭容器中进行微波处理,完毕进行超声波清洗,烘干即得掺氮 TiO<sub>2</sub> 薄膜.

#### 1.3 分析测试

(1)采用 CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM) 和 JSM-5510LV 型扫描电镜(SEM)对薄膜表面粗糙程度及形貌进行表征.(2)将所制得的薄膜样品(100 mm×25 mm)直接放入岛津 mini-1240 型紫外可见分光光度计中测定 UV-vis 吸收谱.(3)采用 JGW-360B 接触角测定仪,直接量出水与薄膜表面的接触角.利用微量进样器,控制水滴的大小.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 不同层数 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 图谱

图 1 为不同层数 TiO<sub>2</sub> 薄膜 UV-vis 谱图.由图

1 可知,随着 TiO<sub>2</sub> 薄膜层数的增加,吸收边缘出现明显的“蓝移”.在可见光范围内,随着薄膜层数 *N* 的增加,透过曲线上峰的数目 *n* 依次增加,其中薄膜层数 *N* 与吸收峰的数目 *n* 相符,吸收峰的出现是因为光在 TiO<sub>2</sub> 薄膜与玻璃之间界面及 TiO<sub>2</sub> 与空气之间的反射光相互干涉造成的,与膜厚有一定的关系<sup>[10]</sup>.

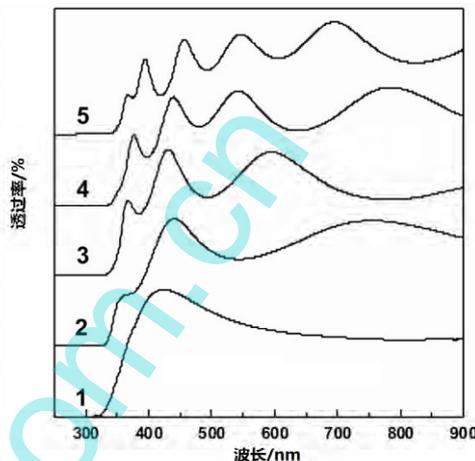


图 1 不同层数 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-vis 光谱图

Fig. 1 UV-vis spectrum of TiO<sub>2</sub> thin films of different layers

#### 2.2 掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜亲水性分析

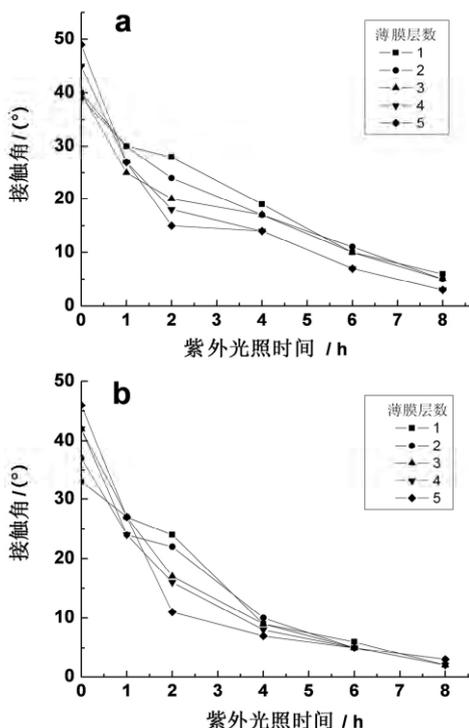


图 2 紫外光照射时间对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性的影响

Fig. 2 Effect of UV irradiation time on hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films

a.二氧化钛薄膜;b.氮杂二氧化钛薄膜

UV-1 型紫外灯为紫外光源,λ=365 nm

由图 2 为微波改性前后, 薄膜随光照时间亲水性的变化. 由图可知, 微波改性前后不同层数的 TiO<sub>2</sub> 薄膜随着紫外光照射时间的增加, TiO<sub>2</sub> 薄膜接触角变小, 薄膜的亲水性逐渐增加. 且薄膜层数越多, TiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角减小的速度越快, 说明亲水性也越好. 这是由于当 TiO<sub>2</sub> 薄膜受到紫外光外光照射时, 表面的电子被激发产生电子-空穴对后, 空穴和桥位氧发生反应, 导致 Ti-O 键断裂, 使桥位氧脱离表面产生氧空位, 同时 Ti<sup>4+</sup> 变成 Ti<sup>3+</sup>, 随后水同氧空位反应形成羟基, 使表面亲水<sup>[11]</sup>. 层数较多的 TiO<sub>2</sub> 薄膜受到紫外光照射时, 由于其 TiO<sub>2</sub> 的含量高, 光的利用率高, 被激发出来的氧空位也多, TiO<sub>2</sub> 薄膜的接触角也越小, 说明亲水性也越好. 另外, 由图可知, 氮杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜经紫外光照射后, 相同层数的薄膜接触角的减小速度与未改性薄膜相差不大, 说明微波辐照改性后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜保持了与未改性的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的紫外光活性, 其亲水性变化不大.

与此同时, 还采用太阳光对薄膜进行照射, 以考察改性薄膜的可见光响应对其亲水性能的影响.

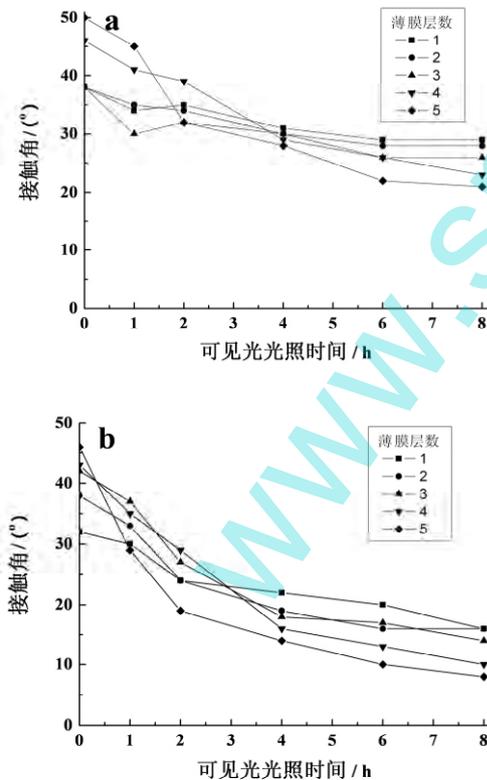


图 3 太阳光光照时间对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性的影响

Fig. 3 Effect of visible light irradiation time on hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> thin films

a: 二氧化钛薄膜; b: 氮杂二氧化钛薄膜

由图 3(a) 可知, 未改性的二氧化钛薄膜在太

阳光的照射下, 其接触角的下降幅度较小, 主要是由于可见光利用率不高, 太阳光中紫外光的含量 (占总量的 4% 左右) 及强度十分微弱, 难以激发产生氧空位, 其对薄膜亲水性的影响不大. 由图 3(b) 可知, 微波改性后的 TiO<sub>2</sub> 薄膜随着可见光照射时间的增加, 其亲水性能明显增加. 可能是由于 N 元素的掺杂, 使薄膜具有了一定得可见光响应, 即在可见光的激发下薄膜形成氧空位, 从而提高其的亲水性能.

### 2.3 掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 谱图

图 4 为掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 元素谱图. 由图 4-b 可以看出, 大约在 400 eV 左右出现了 N1s 峰, 证明了样品中 N 元素的存在. 这表明, 微波处理后, 有 N 元素取代了 TiO<sub>2</sub> 中的部分 O 元素, 但取代的量很小.

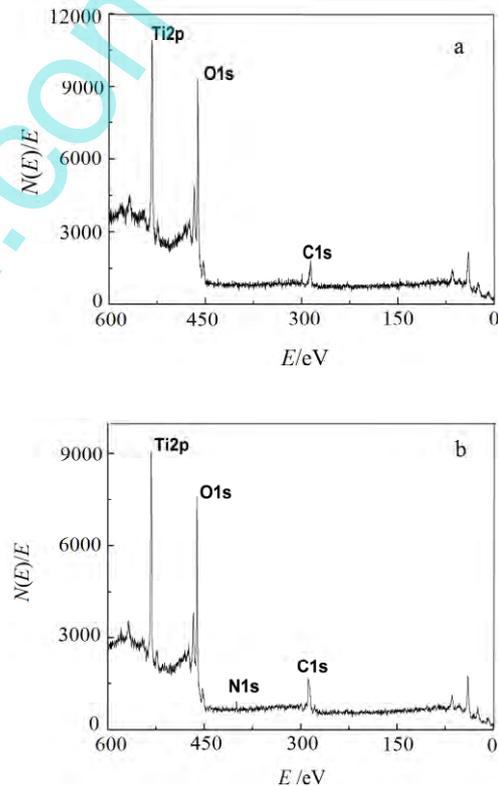


图 4 掺氮前 (a) 后 (b) TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of TiO<sub>2</sub> (a) and nitrogen-doped titian oxide

### 2.4 掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 光谱图

掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-Vis 谱在岛津 mini-1240 型紫外可见分光光度计中测定. 由图 5 可以看出, 未改性的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收仅限于紫外区, 而经微波处理过的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收阈值从 400 nm 扩展到 500 nm, 吸收边有明显红移.

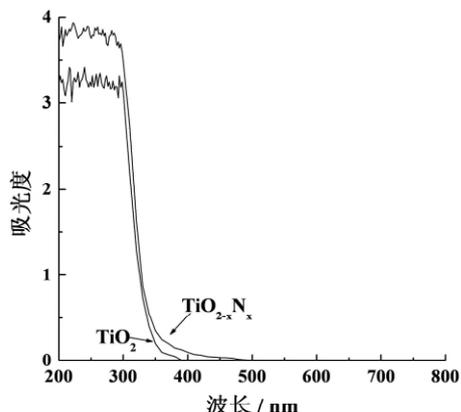


图 5 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 UV-visible 光谱图

Fig. 5 UV-visible diffuse reflectance spectra of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> and TiO<sub>2</sub> thin films

2.5 掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 XRD 分析

图 6 为掺氮前后二氧化钛薄膜的 XRD 分析. 通过对比特征峰的位置与相对强弱, 可以看出样品均在  $2\theta = 25.3^\circ$  附近有强吸收峰(锐钛型 TiO<sub>2</sub> (101)晶面的特征吸收峰), 说明微波处理没有改变样品原有锐钛矿晶型.

2.6 掺氮前后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 SEM 分析

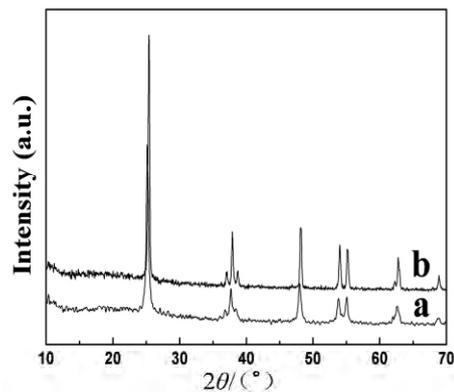
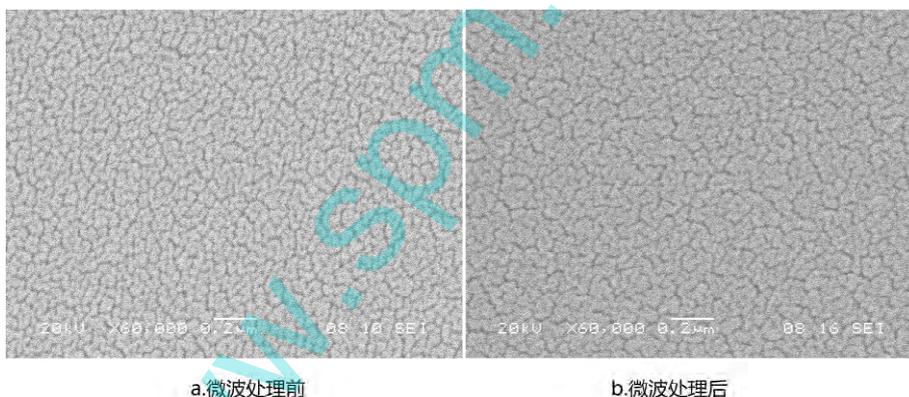


图 6 掺氮前 TiO<sub>2</sub> 薄膜 6(a) 后(b) 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of TiO<sub>2</sub> (a) and nitrogen-doped titanium oxide

图 7 为二氧化钛薄膜的 SEM 电镜图. 图 a 是微波处理前所制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 表面形貌较平坦, 且有较大粒径, 平均粒径在 40~50 nm 之间, 结构比较致密, 与玻璃载体结合较紧密. 图 b 是经微波处理后的二氧化钛薄膜, 表面形貌没有明显的变化, 说明微波改性不会破坏二氧化钛的结构, 能在保持表面形貌不变的情况下, 提高其亲水性能.



a.微波处理前 b.微波处理后

图 7 微波处理前后二氧化钛薄膜的 SEM 照片

Fig. 7 SEM image of TiO<sub>2</sub> thin films before and after by microwave treatment

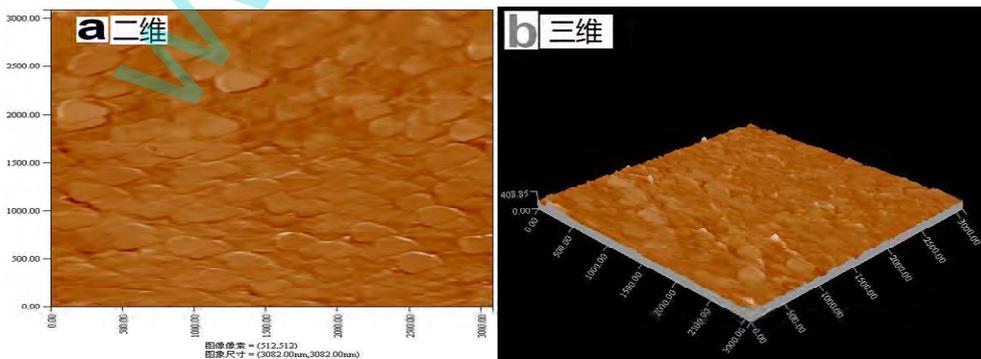


图 8 纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 图像

Fig. 8 AFM images of nano TiO<sub>2</sub> thin films

2.7 TiO<sub>2</sub> 薄膜的 AFM 分析

图 8 为玻璃基底上 TiO<sub>2</sub> 薄膜 500 °C 退火后

的 AFM 显微图. 经过 500 °C、4 h 热处理后, TiO<sub>2</sub> 已经完全晶化, 形成比较致密、均匀的颗粒. 由图 8-a 可知, 二氧化钛薄膜中的晶粒发育比较均一, 表明通过浸渍-提拉法制备出了具有较好致密度的二氧化钛薄膜; 由图 8-b 可知, 薄膜表面具有一定的粗糙度, 这种结构的存在增大了二氧化钛的比表面积, 提高了光照激发时产生氧空位的相对数量, 进而提高了其亲水性能.

### 3 结论

采用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备了不同层

数、均匀透明的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 并以水合肼为氮源进行微波处理. 测试结果表明, 经过处理后的薄膜中确有 N 元素存在, 且经过处理后的薄膜其亲水性和对可见光的响应有了较大的提升, 为 TiO<sub>2</sub> 薄膜在可见光照射下的除污、自清洁的工业应用提供了新途径. 但本文对所得改性薄膜的光催化性能和掺氮量对亲水性能的影响等未作详细研究, 在后面的研究中, 将进一步探讨掺氮方式、含量等对薄膜晶体形态、颗粒尺寸、亲水性能、光催化性能的影响.

### 参考文献:

- [1] 孙振亚, 李玲芝, 杨红刚, 等. 二氧化钛光催化还原银离子探针反应的研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2016, 29(1): 79-82.  
SUN Zhenya, LI Lingzhi, YANG Honggang, et al. Photocatalytic reduction of silver Ion probe on nano titanium dioxide [J]. Journal of Xinyang Normal University ( Natural Science Edition), 2016, 29(1): 79-82.
- [2] RAZA W, HAQUE M M, MUNEEER M, et al. Photocatalytic degradation of different chromophoric dyes in aqueous phase using La and Mo doped TiO<sub>2</sub> hybrid carbon spheres [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 632: 837-844.
- [3] 刘丽静. 稀土 Dy<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备及光催化性能研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2015, 28(1): 98-101.  
LIU Lijing. Photocatalytic property of TiO<sub>2</sub> catalyst doped with Dy<sup>3+</sup> [J]. Journal of Xinyang Normal University(Natural Science Edition), 2015, 28(1): 98-101.
- [4] 胡裕龙, 刘宏芳, 郭兴蓬. 氮掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 535-541.  
HU Yulong, LIU Hongfang, GUO Xingpeng. Research progress on nitrogen doped titania photocatalyst [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(3): 535-541.
- [5] 张忠铭, 钟福新, 莫德清, 等. 氮掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 156-158, 162.  
ZHANG Zhongming, ZHONG Fuxin, MO Deqing, et al. Preparation and photocatalytic property of N-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(7): 156-158, 162.
- [6] 李保林, 罗正维, 胡龙志, 等. 等离子体法制备 N-TiO<sub>2</sub> 及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 153-155, 158.  
LI Baolin, LUO Zhengwei, HU Longzhi, et al. Preparation of N-TiO<sub>2</sub> by a plasma method and its photocatalytic activity [J]. New Chemical Materials, 2014, 42(4): 153-155, 158.
- [7] Cynthia E, Geoffrey H, Gopinathan S, et al. Aerosol-assisted CVD of Titanium dioxide thin films from methanolic solutions of titanium tetra-isopropoxide substrate and aerosol-selective deposition of rutile or anatase [J]. Chemical Vapor Deposition, 2011, 17(1/3): 30-36.
- [8] XIAO Xialin, DE Guangfu. Synthesis of nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> film and its visible light photocatalytic activity [J]. Advanced Materials Research, 2012, (374-377): 895-898.
- [9] 杨莹琴, 陈惠娟. 微波法制备膨润土负载 N/Fe 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2013, 26(2): 276-278.  
YANG Yingqin, CHEN Huijuan. Microwave synthesis of bentonite loaded N/Fe co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts [J]. Journal of Xinyang Normal University : Natural Science Edition, 2013, 26(2): 276-278.
- [10] MIYANCHI M, NAKAJIAMA A, FUFISLFIMA A, et al. Photoinduced surface reactions on TiO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(1): 3-5.
- [11] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.  
GAO Lian, ZHENG Shan, ZHANG Qinghong. Nano titanium oxide photocatalytic materials and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.

责任编辑: 张建合