

硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 纳米颗粒光学性能的影响^{*}

吴雪炜 吴大建 刘晓峻[†]

(南京大学电子科学与工程系,近代声学教育部重点实验室,南京 210093)

(2009 年 9 月 4 日收到;2009 年 11 月 13 日收到修改稿)

利用 X 射线衍射谱、拉曼光谱和紫外-可见光吸收光谱研究了硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 纳米颗粒光学性能的影响. X 射线衍射谱和拉曼光谱结果表明,掺硼(氮、氟)对 TiO_2 纳米颗粒的锐钛矿相晶体结构无明显影响,而其锐钛矿晶格出现畸变(c/a 值增大),这被归因于掺杂原子对 TiO_2 纳米颗粒表面氧原子缺位沿晶格 c 轴方向的占据. 另外,掺硼(氮、氟) TiO_2 纳米颗粒吸收带红移与 TiO_2 锐钛矿晶格畸变有关.

关键词: TiO_2 纳米颗粒, 元素掺杂, 光学性能, 晶格畸变

PACC: 6146, 6170T, 7865K, 6480G

1. 引 言

自 1972 年 Fujishima 等^[1]发现 TiO_2 能够光催化电解水以来,大量的研究工作已经表明 TiO_2 具有优良的光催化性能,在空气净化、污水处理等方面有潜在的应用前景^[2,3]. TiO_2 为宽禁带半导体(能隙值 $E_g \sim 3.0\text{—}3.2\text{ eV}$),含锐钛矿(Anatase)、金红石(Rutile)和板钛矿(Brookite)^[4]三种晶相.其中,锐钛矿相为亚稳相,通过煅烧加热可转变为金红石相(相变温度为 $600\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$)^[4]. 锐钛矿相 TiO_2 具有较高的光催化效率.作为光催化剂, TiO_2 还存在一些不足之处,如较窄的光响应波长范围(主要在紫外区)导致可见光利用率较低,较高的电子-空穴复合率降低了光催化效率等^[5-7]. 为克服上述缺点,采用与其他半导体复合、离子注入以及化学合成等方法对 TiO_2 改性^[8-10]. 这样可以扩展 TiO_2 光响应波长范围,同时降低电子-空穴复合率,增强光催化活性.

一系列研究表明,非金属如硫、氮、硼、碳和氟等^[10-12]掺杂能够减小 TiO_2 的能隙值而有效扩展光学吸收范围,同时可以降低电子-空穴复合率.例如,非金属硫可通过引入掺杂能级增强 TiO_2 在可见光

区的吸收^[13-15],提高光催化效率.与硫掺杂类似,非金属氮(硼、氟)掺杂能够通过 TiO_2 带隙的红移、价带顶混合 $\text{N}2\text{p-O}2\text{p}$ 能态^[6]以及 Ti-O-N 中间带能级^[16]的引入等提高 TiO_2 的光催化效率^[10, 17-19]. 此外, TiO_2 中氟-氮、氟-硼或氮-硼混合掺杂也可以提高 TiO_2 的光催化效率^[20-22]. 然而,迄今为止,硼(氮、氟)掺杂如何影响 TiO_2 纳米颗粒的晶体结构以及光学性能还缺乏系统深入的研究.

本文利用 X 射线衍射谱、拉曼光谱和紫外-可见光吸收光谱对非金属硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 纳米颗粒晶体结构和光学性能的影响进行了研究.发现硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 纳米颗粒的锐钛矿相晶体结构无明显影响,但导致 TiO_2 锐钛矿晶格畸变(c/a 值增大).上述现象被归因于掺杂原子对 TiO_2 纳米颗粒中氧原子缺位沿晶格 c 轴方向的占据.另外,掺硼(氮、氟) TiO_2 纳米颗粒的吸收带出现红移,这与 TiO_2 锐钛矿晶格畸变(c/a 值增大)有关.

2. 实 验

掺硼、氮和氟 TiO_2 纳米颗粒采用溶胶-凝胶法^[23]制备,分别由 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (钛酸四丁酯)、 H_3BO_3 (硼酸)、 HNO_3 (硝酸)和 NH_4F (氟化氨)作为钛前驱

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10874087,10874088)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:200802840032)和江苏省自然科学基金(批准号:200921555)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

体、硼、氮和氟的来源,其中 B^{3+} , N^{5+} 和 F^{-} 与 Ti^{4+} 离子的摩尔比分别为 0.02:1,0.04:1 和 0.012:1. 将 $Ti(OBu)_4$ 分别与 H_3BO_3 , HNO_3 和 NH_4F 在去离子水中混合,不停搅拌至形成各自凝胶样品. 凝胶样品在厌氧条件下以 500 ℃ 加热 3 h, 分别得到掺硼、氮和氟 TiO_2 纳米颗粒. 按照同样方法,不加掺杂元素,得到纯 TiO_2 纳米样品. 纯 TiO_2 (pure TiO_2)、硼(B)、氮(N)和氟(F)掺杂 TiO_2 纳米颗粒分别简记为 PTO, BTO, NTO 和 FTO.

掺杂 TiO_2 纳米颗粒的晶格结构由日本理学电机 D/max 2500 型 (Cu $K\alpha$ 靶) X 射线衍射仪分析. 衍射仪扫描步长 $2\theta = 0.02^\circ$, 取样时间为 1 s. 样品的平均颗粒度由 Scherrer 公式计算, 由此得到掺杂 TiO_2 样品的平均颗粒度 D 为 4—6 nm. 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的晶格参数由最小二乘法计算. 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的拉曼光谱采用背向散射模式测量, 其中波长为 514.5 nm (2.41 eV) 的 Ar 离子激光器作为光源. 为防止样品损坏, 激光功率密度被控制在 40 W/cm² 以下. 散射光由装有光子计数系统的双光栅光谱仪 (Jobin Yvon-U1000 型) 检测. 紫外-可见光漫反射吸收光谱利用日本岛津公司紫外-可见光分光光度计 UV-2550 测定, 采用硫酸钡标准白板作为参照.

3. 结果与讨论

图 1(a) 为 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒的 X 射线衍射谱. 由 PTO 的 X 射线衍射谱观察到五个锐钛矿峰 (101), (004), (200), (105) 和 (204)^[17], 表明其四方相锐钛矿结构. 通过硼(氮、氟)掺杂, FTO, BTO 和 NTO 的 X 射线衍射谱中无新峰出现, 表明硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 纳米颗粒的锐钛矿晶体结构无明显影响, 与文献[18, 24, 25]一致. 图 1(b) 为 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒锐钛矿峰 (101) 和 (004) 的高斯拟合线. 可以发现, 锐钛矿峰 (101) 和 (004) 因硼(氮、氟)掺杂分别出现明显的角度漂移 $\Delta 2\theta$. 如对于硼掺杂, (101) 峰漂移约 0.2 (2)°, (004) 峰漂移约 0.2 (6)°, 表明硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 晶格有所影响. 通过拟合, 得到表 1 所示 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒的晶格参数. 其中锐钛矿 PTO 的晶格参数为: $a = 3.792(1) \text{ \AA}$, $c = 9.512(8) \text{ \AA}$, 体积 $V = 136.7(7) \text{ \AA}^3$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 与 JCPDS 卡片 (No. 21-1272) 以及实验值^[26, 27] 相比, 略微偏大. 与此相反, 硼(氮、氟)掺杂导致 TiO_2 晶格明显收缩, 即 BTO, NTO 和 FTO 的晶格体积 V 分别减小为 135.1 (7), 134.8 (5) 和 135.0 (4) $\text{\AA}^3$.

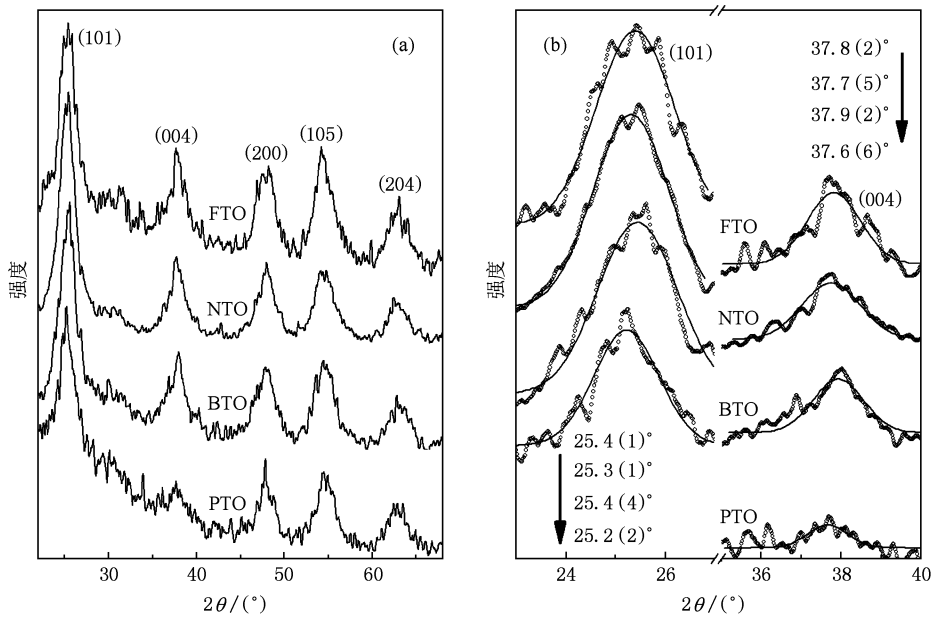


图 1 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒的 X 射线衍射谱和锐钛矿峰 (101) 和 (004) 的高斯拟合线 (a) X 射线衍射谱, (b) 锐钛矿峰 (101) 和 (004) 的高斯拟合

图 2 为 PTO,BTO,NTO 和 FTO 纳米颗粒的晶格参数 $a,c,c/a$ 和体积 V . Li 等^[28]发现当 TiO_2 颗粒尺寸减小到 10 nm 附近时, TiO_2 颗粒中出现负压力效应,即晶格参数增大. 他们将该负压力效应归因于纳米 TiO_2 颗粒中氧原子缺位导致的表面缺陷偶极子之间的排斥作用^[28]. 因此,PTO 纳米颗粒的晶格参数相对于标准单晶略微偏大(见表 1),并产生

相应的晶格畸变($c/a = 2.508$). 进一步发现,硼(氮、氟)掺杂对晶格畸变有显著影响,如图 2 所示. 硼(氮、氟)掺杂导致晶格参数 a 值显著减小, c 值减小,同时导致明显的晶格畸变(较大的 c/a 值). 其中,NTO 具有最大的 c/a 值,表明氮掺杂导致较严重的晶格畸变.

表 1 PTO,BTO,NTO 和 FTO 纳米颗粒的晶格参数

纳米颗粒	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$V/\text{\AA}^3$	D/nm
PTO	3.792(1)	9.512(8)	2.508(6)	136.7(7)	~6.3
BTO	3.775(1)	9.485(3)	2.512(6)	135.1(7)	~5.3
NTO	3.766(3)	9.506(4)	2.524(1)	134.8(5)	~6.2
FTO	3.770(3)	9.499(8)	2.519(6)	135.0(4)	~4.7
JCPDS(No. 21-1272)	3.7850	9.5140	2.5136	136.30	
实验值 ^[26]	3.7820	9.5020	2.5124	135.92	
实验值 ^[27]	3.7748	9.5123	2.5199	135.54	

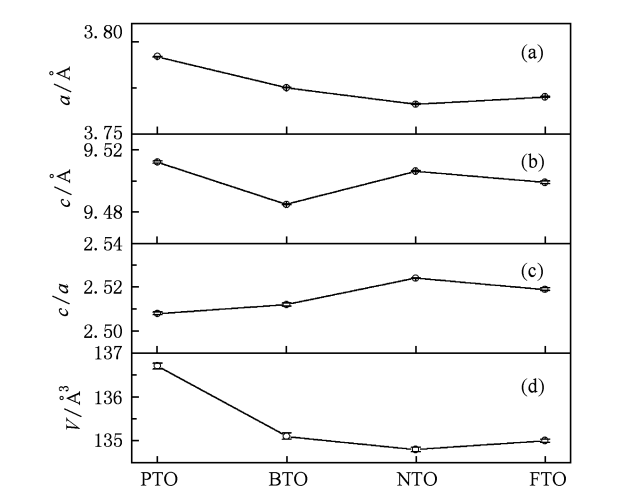


图 2 PTO,BTO,NTO 和 FTO 纳米颗粒的晶格参数 (a) a , (b) c , (c) c/a , (d) 体积 V

众所周知,材料尺寸减小到纳米尺度时,颗粒比表面增大,表面应力也相应增加. 此时,晶格参数在表面应力的作用下相应减小. 在 TiO_2 纳米颗粒中,由于表面缺陷偶极子之间的排斥作用,产生负压力效应. 当负压力大于表面应力时,晶格扩张. 有报道发现 TiO_2 锐钛矿晶格沿 c 轴方向的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长 (1.979 Å) 大于 $a-b$ 面内的 $\text{Ti}-\text{O}$ 键长 (1.932 Å)^[29],表明沿晶格 c 轴方向比在 $a-b$ 面内更易失去氧原子. 因此,由氧缺位导致的表面缺陷

偶极子可能沿 c 轴排列,众多偶极子形成平行于 c 轴的偶极子阵列. 这些偶极子阵列之间的互斥作用使锐钛矿晶格扩张,即沿着垂直于晶格 c 轴方向扩张. 此时,PTO 晶格相对于单晶表现出较大 a 值和几乎相当的 c 值(见表 1). 另一方面,当硼(氮、氟)掺入 TiO_2 纳米颗粒时,上述主要沿 c 轴排列的氧原子缺位将可能由不同离子半径的硼(氮、氟)原子占据. 减少的氧缺位将导致表面缺陷偶极子数量的下降,其互斥作用亦相应减弱,其结果是整个晶格沿 $a-b$ 面显著收缩,而 c 轴收缩相对较小. 在硼(氮、氟)掺杂的情况下,由于 B^{3+} (0.23 Å), N^{5+} (0.13 Å) 和 F^- (1.33 Å) 的离子半径比 O^{2-} (1.40 Å) 的半径小,因而导致 a 值与 c 值的显著减小.

利用拉曼光谱进一步研究了硼(氮、氟)掺杂 TiO_2 纳米颗粒的光学性能. 图 3 为 PTO,BTO,NTO 和 FTO 纳米颗粒的拉曼光谱. 由图 3 可以观察到谱线 a 5 个 TiO_2 锐钛矿拉曼振动模: $\sim 149\text{ cm}^{-1}$ (E_g), $\sim 196\text{ cm}^{-1}$ (E_g), $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (B_{1g}), $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ (A_{1g}) 和 $\sim 639\text{ cm}^{-1}$ (E_g)^[30],表明 PTO 呈锐钛矿相,与 XRD 结果一致. 图 3 中谱线 b,c,d 显示硼(氮、氟)掺杂并没有改变锐钛矿振动模的数量,表明硼(氮、氟)掺杂对 TiO_2 晶相没有影响,与 XRD 结果一致. 此外,在 NTO 的拉曼光谱中发现 ~ 325 , ~ 574 和 $\sim 702\text{ cm}^{-1}$ 振动模,其归属于 $\text{N}-\text{Ti}-\text{O}$ 的本征振动模^[25].

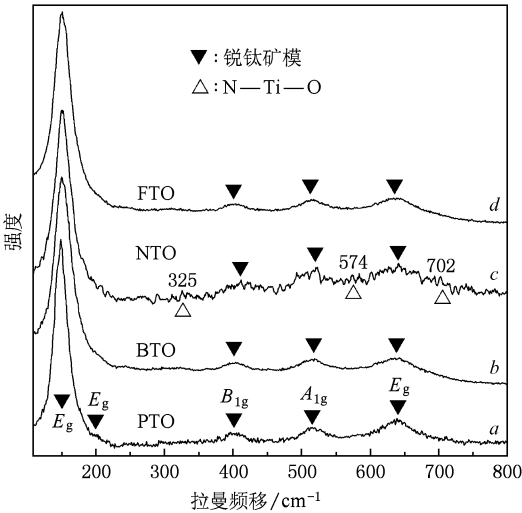


图3 硼(氮、氟)掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的拉曼光谱 谱线 *a, b, c, d* 分别表示 PTO, BTO, NTO 和 FTO

为进一步研究硼(氮或氟)掺杂对 TiO₂ 拉曼光谱的影响,对拉曼光谱进行了洛伦兹拟合. 图4为 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒的拉曼光谱拟合线 (370—680 cm⁻¹). 图5为拟合得到的 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒锐钛矿 *B*_{1g}, *A*_{1g} 和 *E*_g 模的拉曼频移和强度变化. 由图5(a)可以发现,与 PTO 相比, BTO 和 FTO 的拉曼模 *B*_{1g}(*A*_{1g} 和 *E*_g)呈微弱蓝移 (~2 cm⁻¹),而 NTO 的拉曼模则出现明显蓝移. 如 *B*_{1g}(*A*_{1g} 和 *E*_g)模分别由 PTO 的 ~400 cm⁻¹ (~515

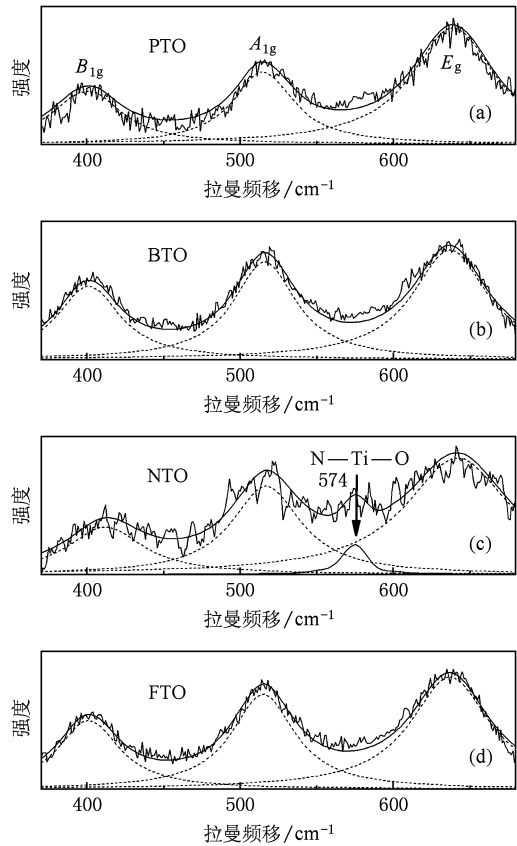


图4 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒的拉曼光谱拟合线 (370—680 cm⁻¹) 其中虚线代表锐钛矿模. (a) PTO, (b) BTO, (c) NTO, (d) FTO

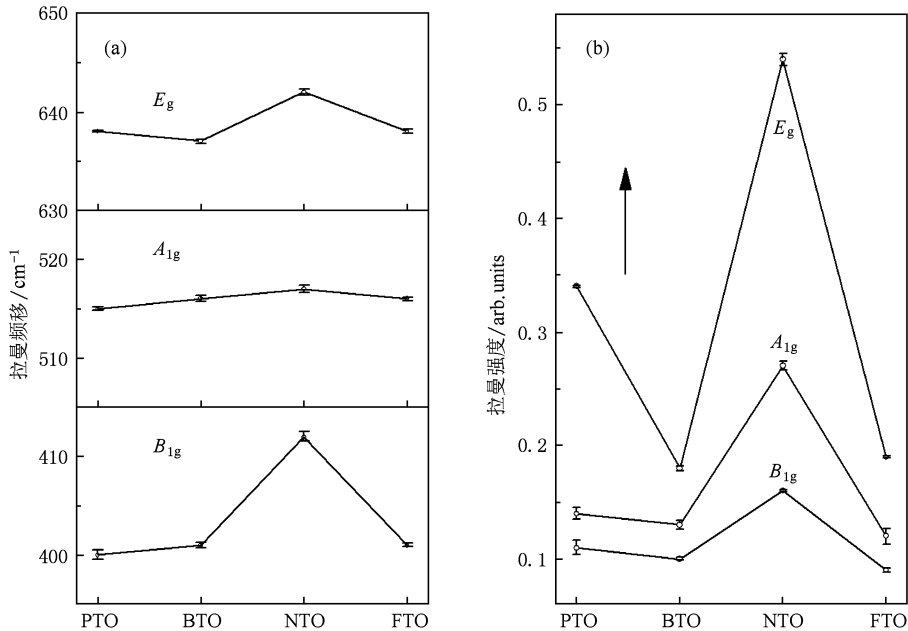


图5 PTO, BTO, NTO 和 FTO 纳米颗粒锐钛矿 *B*_{1g}, *A*_{1g} 和 *E*_g 模的拉曼频移和强度变化 (a) 拉曼频移, (b) 拉曼强度

和 $\sim 638\text{ cm}^{-1}$) 蓝移至 NTO 的 $\sim 412\text{ cm}^{-1}$ (~ 517 和 $\sim 642\text{ cm}^{-1}$), 与 NTO 出现较大晶格收缩的现象相一致. 此外, PTO, BTO 和 FTO 的 B_{1g} (A_{1g} 和 E_g) 模强度几乎相等, NTO 相对于 PTO, 其振动模出现明显强化. 如 B_{1g} (A_{1g} 和 E_g) 模强度由 PTO 的 ~ 0.11 (~ 0.14 和 ~ 0.34) 增加至 NTO 的 ~ 0.16 (~ 0.27 和 ~ 0.54), 如图 5(b) 所示. 因此, 可以认为掺硼(氮、氟)样品中锐钛矿相相对稳定. 这些掺杂原子作为锐钛矿 TiO_2 纳米颗粒的重要组成部分, 通过减少表面氧原子缺位而平衡 TiO_2 纳米颗粒的晶格能态.

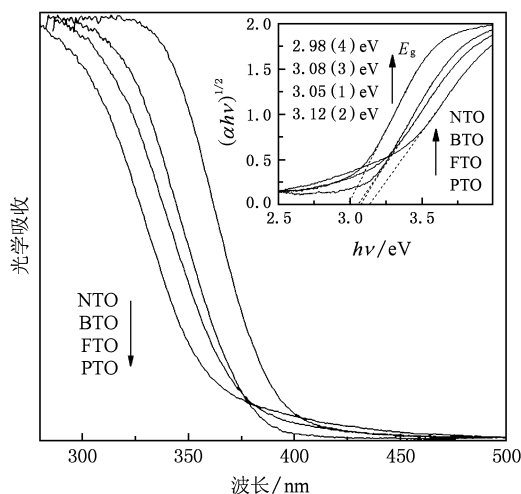


图 6 PTO, FTO, BTO 和 NTO 纳米颗粒的吸收光谱 内插图为 PTO, FTO, BTO 和 NTO 纳米颗粒的能隙值 E_g

最后, 分析掺硼(氮、氟) TiO_2 纳米颗粒的光学吸收特性. 图 6 为 PTO, FTO, BTO 和 NTO 纳米颗粒

的吸收光谱, 其中内插图标明了 PTO, FTO, BTO 和 NTO 纳米颗粒的能隙值 E_g . 在图 6 中, 样品在 300—400 nm 的吸收带被归因于 TiO_2 的本征吸收. 由公式 $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ 计算得到的 PTO, FTO, BTO 和 NTO 纳米颗粒的能隙值 E_g 分别为 3.12(2), 3.05(1), 3.08(3) 和 2.98(4) eV (见图 6 内插图). 相对于锐钛矿 ($E_g = 3.20\text{ eV}$), 掺杂 TiO_2 纳米颗粒的 E_g 有所减小, 与文献[22, 25, 31] 结论一致. 而且, 相对于 PTO 和 BTO (FTO) 的 E_g 略微减小, NTO 的 E_g 变化最大, 此现象可能与 BTO (NTO 和 FTO) 纳米颗粒的晶格畸变 c/a 值有关. 曾有报道^[32], TiO_2 的晶格畸变对其光催化响应至关重要, 其中晶格畸变可通过将其吸收边带扩展至可见光区域而增强其光催化效果. TiO_2 能隙值 E_g 的改变被归因于晶格畸变导致的应力效应^[33]. 因此, 具有较大晶格畸变 c/a 值的 NTO 可能引发其吸收带较大红移, 而具有较小 c/a 值的 BTO (FTO) 其吸收带红移较小.

4. 结 论

利用 X 射线衍射谱、拉曼光谱和紫外-可见光吸收光谱研究了 TiO_2 纳米颗粒中硼(氮、氟)元素的掺杂效应. 发现掺硼(氮、氟) TiO_2 纳米颗粒锐钛矿晶格出现收缩以及晶格畸变, 其被归因于掺杂原子对纳米颗粒中氧原子缺位沿 c 轴方向的占据. 另外, 掺硼(氮、氟) TiO_2 纳米颗粒的吸收带表现出明显红移, 这可能与 TiO_2 锐钛矿晶格畸变 c/a 值的增大有关.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 5551
 [2] Abou-Helal M O, Seeber W T 2002 *Appl. Surf. Sci.* **195** 53
 [3] Sakkas V A, Albanis T A 2003 *Appl. Catal. B* **46** 175
 [4] Diebold U 2003 *Sur. Sci. Rep.* **48** 53
 [5] Ren L, Huang X T, Sun F L, He X 2007 *Mater. Lett.* **61** 427
 [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
 [7] Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
 [8] Baes R, Kiwi J, Ohno T, Albers P, Nadtochenko V 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5994
 [9] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B 2002 *Science* **297** 2243

[10] Yu J C, Yu J G, Ho W K, Jiang Z T, Zhang L H 2002 *Chem. Mater.* **14** 3808
 [11] Zhao W, Ma W, Chen C, Zhao J, Shuai Z 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4782
 [12] Yu J C, Ho W, Yu J, Yip H, Wong P K, Zhao J 2005 *J. Environ. Sci. Technol.* **39** 1175
 [13] Gómez R, López T, Ortiz-Islas E, Navarrete J, Sánchez E, Tzompantzi F, Bokhim X 2003 *J. Mol. Catal. A* **193** 217
 [14] Reddy K M, Baruwati B, Jayalakshmi M, Rao M M, Manorama S V 2005 *J. Solid State Chem.* **178** 3352
 [15] Wang J, Zhang Q W, Yin S, Sato T, Saito F 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 189
 [16] Nakamura R, Tanaka T, Nakato Y 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 10617

- [17] Zhang X, Liu Q Q 2008 *Mater. Lett.* **62** 2589
- [18] Khan R, Kim S W, Kim T J, Nam C M 2008 *Mater. Chem. Phys.* **112** 167
- [19] Yang K S, Dai Y, Huang B B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195201
- [20] Xie Y, Zhao X J, Li Y Z, Zhao Q N, Zhou X D, Yuan Q H 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 1936
- [21] Su Y L, Zhang X W, Han S, Chen X Q, Lei L C 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 2291
- [22] Li Y X, Ma G F, Peng S Q, Lu G X, Li S B 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 6831
- [23] Xu J J, Ao Y H, Fu D G, Yuan C W 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 3033
- [24] Tang J W, Quan H D, Ye J H 2007 *Chem. Mater.* **19** 116
- [25] Cong Y, Zhang J L, Chen F, Anpo M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6976
- [26] Furubayashi Y, Hitosugi T, Yamamoto Y, Inaba K, Kinoda G, Hirose Y, Shimada T, Hasegawa T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 252101
- [27] Burdett J K, Hughbanks T, Miller G J, Richardson J W, Smith J V 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 3639
- [28] Li G S, Goates J B, Woodfield B F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2059
- [29] Asahi R, Taga Y, Mannstadt W, Freeman A J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7459
- [30] Orendorcz A, Brodyanski A, Lösch J, Bai L H, Chen Z H, Le Y K, Ziegler C, Gnaser H 2007 *Surf. Sci.* **601** 4390
- [31] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, Hishita S, Ohashi N 2005 *Chem. Phys. Lett.* **401** 579
- [32] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, Asai K, Mitsui T, Matsumura M 2004 *Appl. Catal. A* **265** 115
- [33] Miao L, Jin P, Kaneko K, Terai A, Nabatova-Gabain N, Tanemura S 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212-213** 255

Effects of B (N, F) doping on optical properties of TiO₂ nanoparticles^{*}

Wu Xue-Wei Wu Da-Jian Liu Xiao-Jun[†]

(Key Laboratory of Modern Acoustics of Ministry of Education, Department of Electronic Science and Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 4 September 2009; revised manuscript received 13 November 2009)

Abstract

The doping effects of the boron (nitrogen, fluorine) [B (N, F)] are investigated in TiO₂ nanoparticles by means of X-ray diffraction (XRD), Raman and UV-Vis absorption spectroscopy. No phase change due to B (N, F)-doping in anatase-TiO₂ nanoparticle was found, while significant lattice contraction and enhanced lattice distortion (large c/a -value) were observed in B (N, F)-doped TiO₂ nanoparticles, which has been attributed to the occupation of the surface oxygen vacancies by B (N, F) dopants along c -axis of TiO₂ crystal lattice. In addition, the absorption band shows evident red-shift for B (N, F)-doped TiO₂, which may be related to the increase of lattice distortion (c/a -value) in TiO₂ nanoparticles.

Keywords: TiO₂ nanoparticles, elements doping, optical properties, lattice distortion

PACC: 6146, 6170T, 7865K, 6480G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874087, 10874088), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 200802840032), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. 200921555).

[†] Corresponding author. E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn