

2007-08-28

Fabrication and Charaterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Array and Its Visible Light Activity

Hui-fang ZHUANG

Yue-kun LAI

Jing LI

Lan SUN

Chang-jian LIN

Recommended Citation

Hui-fang ZHUANG, Yue-kun LAI, Jing LI, Lan SUN, Chang-jian LIN. Fabrication and Charaterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Array and Its Visible Light Activity[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2007 , 13(3): 284-287.

DOI: 10.61558/2993-074X.1823

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol13/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

氮掺杂 TiO_2 纳米管阵列的制备及其 可见光光电催化活性研究

庄惠芳, 赖跃坤, 李 静, 孙 岚, 林昌健*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 联用电化学阳极氧化和湿化学法制备氮掺杂的 TiO_2 纳米管阵列膜. 应用 SEM、XPS、DRS 分析、表征, 并研究该膜层的形貌、组成和光学性质以及在卤钨灯照射下降解甲基橙水溶液的光电催化活性. 结果表明: 氮以取代掺杂的形式进入 TiO_2 晶格, 掺氮的 TiO_2 纳米管阵列在可见光区有较强的吸收, 其光电催化性能优于纯的 TiO_2 纳米管阵列膜.

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 氮掺杂; 可见光活性

中图分类号:

文献标识码: A

近20年来, 半导体纳米二氧化钛(TiO_2)以其廉价无毒、抗光腐蚀、催化活性高、氧化能力强、稳定性好等优势, 在光催化降解和消除环境污染物领域备受人们的关注^[1-3]. 然而, TiO_2 纳米材料具有较宽的禁带宽度(3.0~3.2 eV), 只能在近紫外光区($\lambda < 380 \text{ nm}$) 发生光催化反应, 大大降低了太阳能的利用率. 与一般的 TiO_2 纳米粉末和纳米膜相比, 特殊结构的 TiO_2 纳米管阵列, 具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 因此有希望通过复合或掺杂其它元素来扩大它的光谱响应范围, 进而提高其光催化性能和光电转化效率^[4-5]. 本文联用阳极氧化和湿化学法制备纯钛表面结构规整有序的氮掺杂 TiO_2 纳米管阵列膜层, 并研究其表面形貌、光谱性质和光催化性能.

1 实验部分

1.1 氮掺杂 TiO_2 纳米管阵列制备

将工业纯钛板用水磨砂纸逐级打磨至表面无划痕, 然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗. 以0.5% (by mass) HF 作电解液于室温20 V 电压下恒电位阳极氧化20 min, 取出样品立即用大量去离子水冲洗, 干燥待用. 将上述制备好的样品

浸泡在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中过夜, 取出后放入马弗炉中, 在 450°C 条件下, 恒温热处理2 h. 上述热处理过程 TiO_2 即由无定型转变为锐钛型, 同时, NH_3 发生分解, 部分氮掺杂进入 TiO_2 晶格, 由此制得掺氮 TiO_2 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) 纳米管阵列.

1.2 纳米管阵列膜的表征

使用 LEO 1530 场发射高倍电子扫描电镜 (FE-SEM) 表征 TiO_2 纳米管阵列形貌; 光电子能谱仪 (XPS, PHI Quantum 2000) 测定样品的 X 射线光电子能谱, Al 靶、 $\text{K}\alpha$ 射线, 结合能以 $\text{C}1\text{s} = 2845 \text{ eV}$ 为基准; Cary 5000 型紫外-可见 (UV-vis) 分光光度计测定纳米管阵列膜的紫外-可见漫反射光谱.

1.3 光催化分析方法和实验过程

光催化实验使用自制石英双层夹套反应器, 内层装有 30 mL 甲基橙溶液 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 外层持续通冷却水, 以保证实验过程反应体系的温度恒定. 纳米管阵列膜预先于暗态下放在上述反应器内的甲基橙水溶液中浸泡 30 min, 然后用 500 W 卤钨灯照射其表面, 以降解水溶液中的甲基橙. 并于光照开始立即计时, 测定溶液吸光度随时间的变化, 以此计算甲基橙的残余浓度. 已有报道, 甲基

橙的光催化降解速率随反应物浓度变化符合一级动力学方程,即

$$\ln C_0/C_t = kt \quad (1)$$

式中 C_0 、 C_t 分别为起始和光照 t 时间后溶液的浓度. 据此,线性拟合实验数据,便可求出光催化降解的表观反应速度常数 k ,用以判断和比较催化剂的光催化降解活性.

2 结果与讨论

2.1 氮掺杂 TiO₂ 纳米管阵列膜的表征

图1为钛板在0.5% (by mass) HF水溶液中20 V电压下电化学阳极氧化20 min,经过NH₃·H₂O浸泡和450 °C热处理后形成的氮掺杂纳米TiO₂结构的SEM照片. 如图可见,表面TiO_{2-x}N_x膜具有不连续的纳米管状结构特征,管径约为100 nm与未经NH₃·H₂O浸泡,直接热处理得到的未掺杂氮的TiO₂纳米管阵列相比,两者的形貌相似,说明该纳米TiO₂管状结构稳定,虽经NH₃·H₂O长时间浸泡也不会影响它的阵列结构.

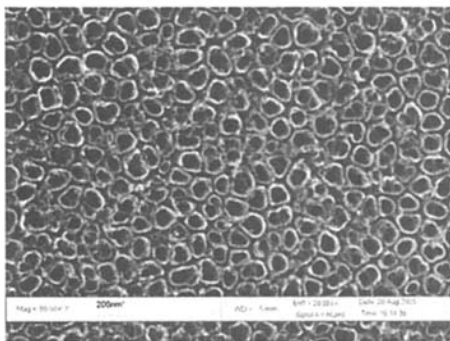


图1 氮掺杂二氧化钛纳米管阵列的正面SEM照片

Fig.1 SEM top-view images of the N-doped titanium oxide nanotube array films anodized in 0.5% (by mass) HF aque-solution at 20 V

图2示出TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜经450 °C煅烧后,其N1s高分辨的XPS谱图,图中,于396 eV和402 eV附近显示的XPS峰分别归属于 β -N和吸附的零价态的氮^[6]. 此结果表明,经过450 °C热处理后,部分氮以取代掺杂的形式进入TiO₂晶格,形成N-Ti-O网络. 这些杂化网络的形成增加了颗粒的活性比表面积和表面缺陷,有利于半导体粒子的光生电子-空穴对的分离,从而提高材料的光催化活性^[7].

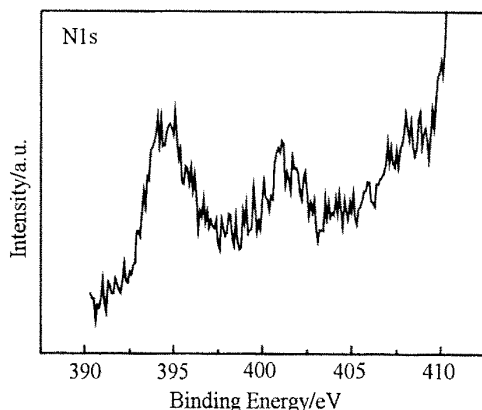


图2 氮掺杂TiO₂纳米管阵列膜经450 °C煅烧后N1s高分辨的XPS谱图

Fig.2 N1s XPS spectrum of the nitrogen-doped TiO₂ nanotube array film annealed at 450 °C

图3比较了纯TiO₂和氮掺杂的TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜的紫外-可见光吸收性质. 可以看出,纯TiO₂主要吸收波长小于380 nm的紫外光,而TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜光吸收波长范围已拓展至可见光区. 由于TiO₂经N掺杂后,N2p和O2p轨道发生交叠形成新的价带,价带位置移向导带,导致禁带宽度减小,电子在光激发下由价带跃迁到导带的能量降低,从而使N掺杂TiO₂样品的吸收边向可见光方向发生红移^[4]. 图中表明,TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜对波长大于400 nm的光吸收明显大于未掺杂的TiO₂,这对于提高太阳光利用率是十分有利的.

2.2 氮掺杂TiO₂纳米管阵列膜的光电催化活性

以经过450 °C煅烧后的TiO₂或TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜作光催化剂,在卤钨灯照射下,光催化降解甲基橙. 根据式(1)作线性拟合,结果如图4所示. 如图可见,TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜的光电催化活性明显高于纯TiO₂纳米管阵列膜,这主要是由于前者对可见光的吸收有较大幅度的增强(见图3),因而具有较高的光电催化活性. 据图4,分别求出纯TiO₂和掺杂的TiO_{2-x}N_x纳米管阵列膜光催化降解甲基橙的表观速率常数 k 各为0.019 6 min⁻¹和0.027 0 min⁻¹.

3 结论

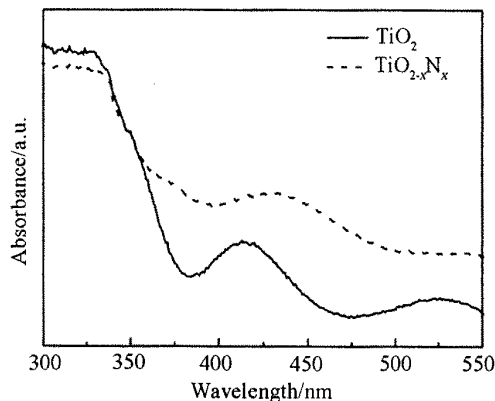


图3 TiO_2 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管阵列膜的紫外-可见漫反射光谱

Fig 3 Diffuse reflection spectra of the TiO_2 and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ nanotube array films

由阳极氧化结合湿化学法制备的有序氮掺杂 TiO_2 纳米管阵列膜层. 其掺杂过程氮是以取代氧的方式进入 TiO_2 晶格, 形成的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管阵列膜具有显著的可见光吸收性能, 并对甲基橙的光降解反应具有良好的光电催化特性. 在卤钨灯的照射下, 甲基橙光催化降解的表现速率常数 k 为 $0.027\ 0\ \text{min}^{-1}$, 高于纯 TiO_2 纳米管阵列膜的光电催化活性.

参考文献 (References) :

- [1] Fujishima A, Rao T N, Trky D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C-Photochem, 2000, 1: 1-21.
- [2] Frank S N, Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO_2 powder [J]. J Am Chem Soc, 1977, 99: 303-304.

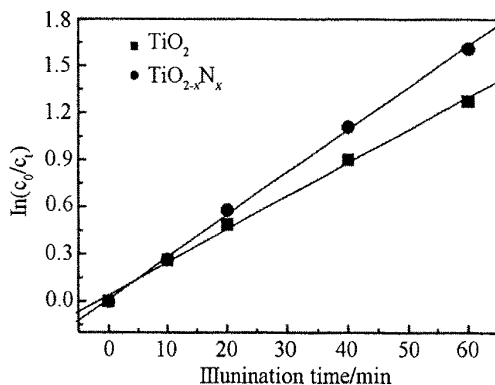


图4 TiO_2 和 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 纳米管阵列膜光电催化降解甲基橙活性比较

Fig. 4 Comparison of photocatalytic degradation rates of methyl orange for the TiO_2 and $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ nanotube array film

- [3] Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches [J]. Comptes Rendus Chim, 2006, 9: 750-760.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et, al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [5] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 [J]. Science, 2002, 297: 2243-2245.
- [6] Saha N C, Tompkins H G. Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study [J]. J Appl Phys, 1992, 72: 3072-3079.
- [7] LU Wen-lu(陆文璐), SHI Li-yi(施利毅), XIE Xiao-feng(谢晓峰), et al. Preparation and characterization of nano-sized N-doped titania photocatalyst induced by visible light [J]. Journal of Shanghai University (Natural Science Edition), 2004, 10 (3): 289-292.

Fabrication and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanotube Array and Its Visible Light Activity

ZHUANG Hui-fang, LAI Yue-kun, LI Jing, SUN Lan, LIN Chang-jian *

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array was fabricated by an electrochemical anodic oxidation followed a wet process. XPS result indicates that the nitrogen atoms were doped into lattice of TiO₂ nanotubes. The UV-Vis spectra show that the photoabsorption of N-doped TiO₂ nanotube array film is enhanced in the visible light region. Compared with the TiO₂ nanotube array film, the N-doped TiO₂ nanotubes exhibit a higher photocatalytic activity which is evaluated by the decomposition rate of methyl orange using the tungsten-halogen lamp as light source.

Key words: titanium oxide; nanotube array; n-doped; visible light activity