

热处理气氛对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜光电催化性能的影响

张 溪¹, 凌云汉², 廖 雷¹, 牛致远², 陈诗蕾², 赵成根¹

¹桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西桂林 541004

²清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

摘要: 采用原位阳极氧化法在 Ti 基底上制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜, 分别在 O₂, 空气, Ar 和 H₂ 气氛中于 500 °C 进行结晶热处理, 考察了热处理气氛对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜光电催化降解亚甲基蓝 (MB) 反应性能的影响. 结果表明, 在这些气氛中热处理得到的锐钛矿晶型的纳米管阵列薄膜对 MB 降解满足一级反应, 其速率常数分别为 4.967, 3.127, 1.989 和 1.625 h⁻¹ (0.5 V). 电化学阻抗分析表明, TiO₂ 纳米管的光电催化性能受控于光生电荷的传递特性. 在 O₂ 中热处理, TiO₂ 纳米管的光吸收及激发性能得以改善, 且电荷传递阻抗降低, 因而其光电催化性能最好.

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 阳极氧化; 光电催化; 亚甲基蓝; 热处理

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of Heat Treatment on the Photoelectrocatalytic Performance of TiO₂ Nanotube Array Film

ZHANG Xi¹, LING Yunhan^{2,*}, LIAO Lei¹, NIU Zhiyuan², CHEN Shilei², ZHAO Chenggen¹

¹College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China

²Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract: Well-aligned and uniform titanium dioxide nanotube array films were fabricated in-situ on titanium substrate by electrochemical anodic oxidation. The resulting amorphous films were crystallized and annealed at 500 °C in different atmospheres such as the oxygen, air, argon, and hydrogen. The photoelectrocatalytic performance of the as-annealed nanotube array films was investigated using methylene blue (MB) as a target pollutant. The MB degradation kinetics met the law of first order reaction and the rate constants were 4.967, 3.127, 1.989, and 1.625 h⁻¹ at 0.5 V bias, respectively. Electrochemical impedance spectroscopy analysis revealed that the MB degradation was governed by the charge transfer characteristic of the nanotube. The improvement of light absorbance and excitation and the lower transfer impedance might be critical factors for the efficient photoelectrocatalysis of TiO₂ array films annealed in oxygen.

Key words: titanium dioxide; nanotube array; anodic oxidation; photoelectrocatalysis; methylene blue; heat treatment

自 Fujishima 等^[1]发现光照 TiO₂ 半导体电极具有分解水的功能, 特别是 Carey 等^[2]报道了在紫外光照射下 TiO₂ 溶液可降解各种难降解有机化合物以来, TiO₂ 以其活性高、热稳定性好、抗光氧化性强和价格便宜等特点而成为最受关注的光催化剂. 其中纳米 TiO₂ 光催化作为一种水处理的高级氧化技术而广泛用于环保领域. 然而, TiO₂ 的光生电子和空穴容易复合, 导致其光催化效率较低. 为了提高光催化量子效率, 人们尝试了元素掺杂、染料敏化、

半导体耦合以及电化学辅助的光催化 (光电催化) 等手段^[3-6].

近年来, 管状结构纳米材料以其独特的物理化学性能而备受关注. Grimes 研究组^[7]首次在含氟离子的电解液中成功制备出分布均匀、整齐有序的 TiO₂ 纳米管阵列. Wang 等^[8]采用 HF, NH₄F 和乙二醇作为电解液, 通过阳极氧化制备出的 TiO₂ 纳米管阵列生长速度快, 而且管壁光滑. 研究表明, TiO₂ 纳米管比其它形式的 TiO₂ 具有更好的光催化、光电解

收稿日期: 2010-04-12.

联系人: 凌云汉. Tel: (010)62772856; Fax: (010)62772507; E-mail: yhling@mail.tsinghua.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (NSAF10876017, 50968005, 10776017, 91023037).

以及光电转换等性能^[9~12].

由于通过电化学阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管往往呈非晶态, 需要通过热处理进行结晶. Zhang 等^[13]在 CO 中热处理的 TiO₂ 纳米管阵列由于 C 掺杂而存在 Ti³⁺ 缺陷, 并且显示出很好的准可逆的循环伏安峰, 表明电子传递和电导率增强. Mohapatra 等^[14]在 H₂ 中热处理 TiO₂ 纳米管阵列, 发现纳米管阵列从无定形向锐钛矿型转变, 得到 C 掺杂的光敏化的 TiO_{2-x}C_x 阳极. Liu 等^[15]采用阳极氧化法制得 TiO₂ 纳米管薄膜电极, 与 N₂ 气氛相比, 在 CO 中热处理的 TiO₂ 纳米管大大提高了锂离子的嵌层电容. 热处理过程会导致薄膜结构发生变化, 并且通过选择热处理气氛和掺杂可缩小禁带宽度和增加电导率^[16~20]. 由于 TiO₂ 在还原气氛中热处理的结晶过程往往伴随有掺杂效应, 特别是热处理气氛对其光电催化降解有机染料性能的影响和机理仍不十分清楚. 因此, 本文采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管薄膜光催化电极, 以亚甲基蓝 (MB) 染料为降解物, 通过光电催化反应分别研究了 500 °C 下在 O₂, H₂, Ar 和空气中热处理的 TiO₂ 纳米管的光电响应, 初步探讨了影响光电催化性能的内在因素.

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管薄膜的制备与表征

实验中所用的金属钛箔纯度 > 99.6%, 尺寸为 5 cm × 5 cm, 厚度为 0.14 mm. 阳极氧化过程中以钛箔为阳极, 石墨为阴极; 电解液是 0.5% NH₄F + 2% H₂O 的乙二醇溶液. 反应条件为: 电压 50 V, 时间 20 min. 为了改善纳米管的表面质量, 本文采用二次阳极氧化法, 即在一次氧化反应完成后将制备好的 TiO₂ 纳米管放入 HF:HNO₃:H₂O = 1:3:6 的混合酸液中浸泡 5 s 取出, 迅速放到去离子水中超声直至薄膜脱落, 然后将脱膜后的钛片再进行第二次氧化, 即得到表面整齐均匀的纳米管. 将样品剪切成大小为 2 cm × 2 cm 的薄片, 在马弗炉中以 10 °C/min 从室温升到 500 °C, 分别在 O₂, Ar, H₂ 和空气气氛下保温 1 h, 然后冷却到室温, 即得结晶的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜. 采用 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对薄膜样进行物相分析, 扫描范围 2θ = 10°~80°, 扫描速率 6°/min. 采用 JEOL JSM-6460LV 型扫描电镜 (SEM), JEOL JEM-200CX 和 JEOL

2010 高分辨透射电镜 (TEM) 观测纳米管的形貌和显微结构.

1.2 光电催化降解 MB 反应

在 Zahner IM6e 电化学工作站上进行 MB 降解实验以及 TiO₂ 纳米管性能的测试. 其中以大小为 2 cm × 2 cm 的 TiO₂ 纳米管 (光催化剂) 为工作电极, Pt 为对电极, 饱和甘汞为参比电极, 以 CMH-250 金属卤素灯作为光源 (主光谱有效范围 350~450 nm, 照度约为 100 mW/cm²). 用 10 mg/L 的 MB 溶液为目标降解物, 以 NaCl 溶液为支持电解质. 将 100 ml 的 MB 溶液装入石英烧杯中, 磁力搅拌下在 0.5 V 恒定偏压下对 MB 进行光电催化降解. 利用紫外-可见漫反射谱和吸收谱对纳米管薄膜的光吸收和 MB 溶液的降解效率进行分析. 所用仪器型号为 UV2100 型, 波长范围 190~850 nm, 分辨率 0.1 nm. 电化学阻抗测试的交流扰动电位为 10 mV, 频率范围为 1 mHz~1 × 10⁵ Hz.

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的表征结果

图 1 为不同 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的 XRD 谱. 可以看出, 未经热处理的样品仅有 Ti 基体的衍射峰 (2θ = 40.17°, 52.98°, 62.96°, 70.62° 和 76.21°), 说明该薄膜为无定形. 但经过空气, O₂, Ar 和 H₂ 热处理的样品在 2θ = 25.35° 处出现锐钛矿 (101) 晶面的衍射峰. 此外, 经 H₂ 热处理的样品还于 2θ = 35.32° 和

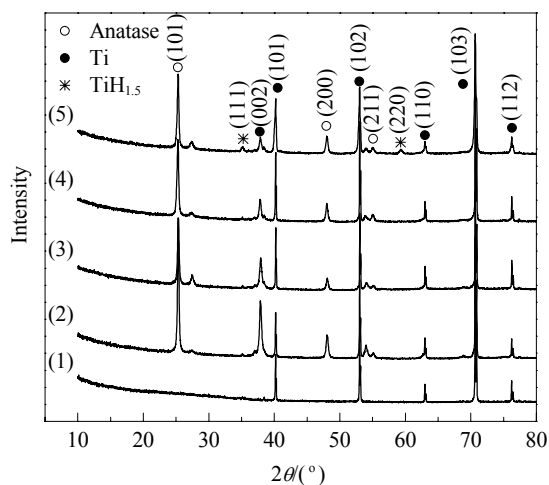


图 1 不同 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ NT array films annealed at 500 °C in different atmospheres. (1) As prepared; (2) Air; (3) O₂; (4) Ar; (5) H₂. NT—nanotube.

59.38° 处出现衍射峰, 分别归属于 $\text{TiH}_{1.5}$ (111) 和 (220) 晶面衍射 (JCPDS 78-2216). 这是由于热处理过程中钛基底吸 H_2 所致. 由于产生新的氢化钛物相, 可能对光电催化过程产生不良影响.

图 2(a) 为 TiO_2 纳米管阵列薄膜的 SEM 照片.

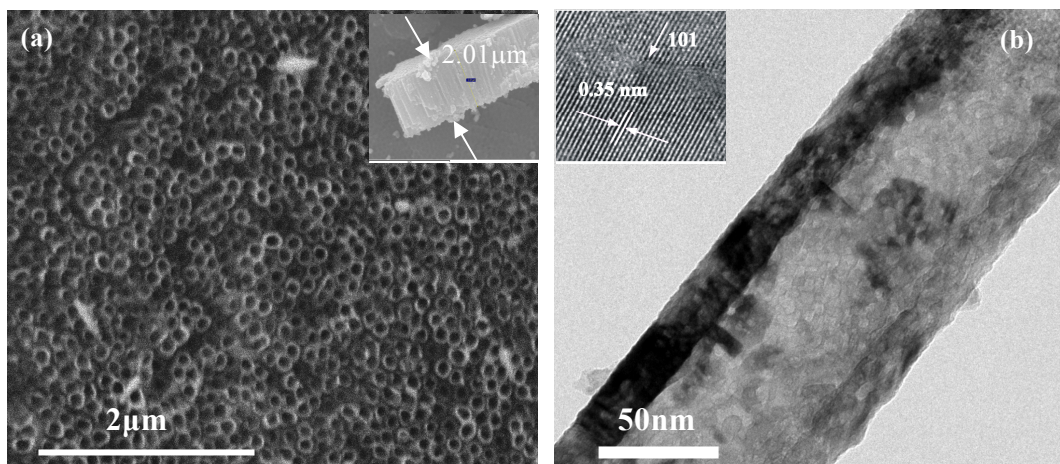


图 2 TiO_2 纳米管阵列薄膜的 SEM 照片及其单根纳米管的 HRTEM 照片
Fig. 2. SEM image of TiO_2 NT array films (a) and HRTEM image of a single TiO_2 NT (b).

图 3 为不同 TiO_2 纳米管阵列薄膜的 UV-Vis 谱. 可以看出, 各样品在紫外频段的反射特性类似, 而在可见光部分差别较大. 其中 O_2 中热处理的纳米管在可见光区漫反射强度最小, 说明该纳米管对可见光的吸收增强. 需要指出的是, 即使经过掺杂, 一般的 TiO_2 纳米薄膜在可见光波段的吸收也极为有限, 纳米管阵列的显著吸收特性可能与其结构的有序排列和轻微化学 (碳) 掺杂有关.

2.2 TiO_2 纳米管开路电位及光电流测试结果

图 4(a) 为各 TiO_2 纳米管在 NaCl 溶液 (0.1

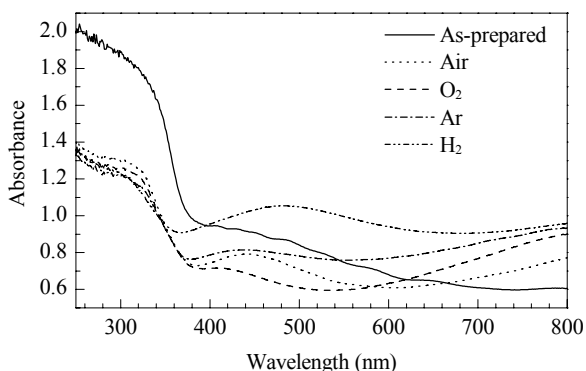


图 3 不同 TiO_2 纳米管阵列薄膜的 UV-Vis 谱
Fig. 3. UV-Vis DRS spectra of TiO_2 NT array films annealed at 500 °C in different atmospheres.

可以看出, 纳米管长度约为 2 μm , 管径约为 100 nm. 图 2(b) 为单根 TiO_2 纳米管的 HRTEM 照片. 可以看出, 纳米管由许多晶粒组成. 插图中的晶格条纹间距约为 0.35 nm. 这与锐钛矿 (101) 晶面的间距一致^[21].

mol/L) 中的开路电位测试曲线. 可以看出, 各 TiO_2 纳米管在暗态与光照状态的电位差不同. 电位差变化最大的是在 O_2 中热处理的样品, 其次为在空气、Ar 和 H_2 中处理的样品. 图 4(b) 为各 TiO_2 纳米管在 MB 溶液中暗态与光照状态瞬变过程中的光电流响应曲线. 由图可见, 各 TiO_2 纳米管在暗态时电流几乎为 0; 而在偏压和光照条件下, 各样品均产生明显的光电流响应. 其中以在 O_2 中热处理的 TiO_2 纳米管光电流变化最大, 意味着该纳米管具有良好的光催化活性. 值得注意的是, 在 H_2 中处理的样品光电流响应最小. 这与其较低的光电位有关, 或可能存在较大的电荷传递阻抗.

2.3 TiO_2 纳米管对 MB 降解速率

图 5 是 O_2 气氛中热处理的 TiO_2 纳米管光催化降解 MB 的 UV-Vis 谱. 可以看出, MB 在 291 和 664 nm 处有两个主要吸收峰, 其中后者更强. 随着降解的进行, 664 nm 的峰发生红移. 这可能与 MB 脱甲基程度和共轭体系遭破坏有关.

为了准确评价 MB 降解速率, 选择 $\lambda = 664$ nm 处峰的吸光度计算染料浓度. 随着反应时间的延长, 该吸收峰逐渐变弱. 图 6(a) 是图 5 对应纳米管上 MB 的浓度随时间的变化. 为了比较, 本文还分别考

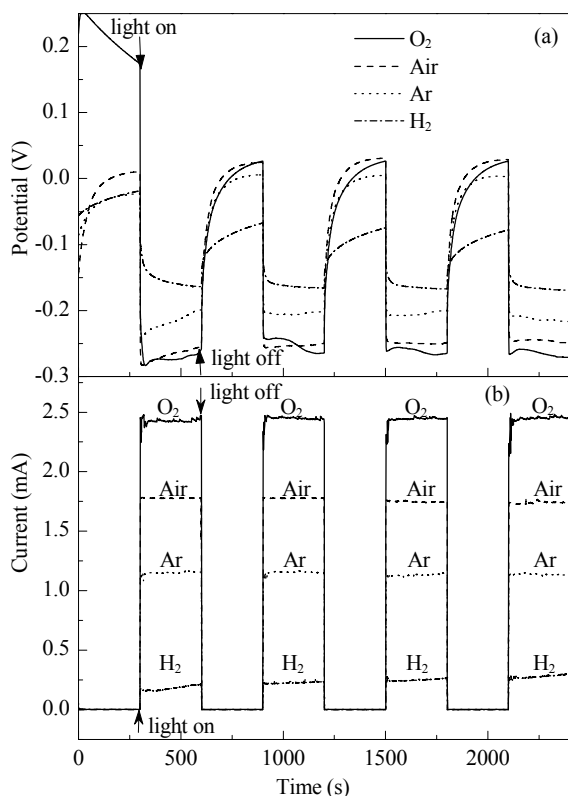


图 4 不同 TiO₂ 纳米管阵列薄膜在暗态-光照瞬变过程的开路电位和恒压光电流

Fig. 4. The open circuit potential in NaCl solution (0.1 mol/L) (a) and the photocurrent transients at a constant voltage in MB solution (10 mg/L) (b) of TiO₂ NT array films annealed in different atmospheres. MB—methylene blue.

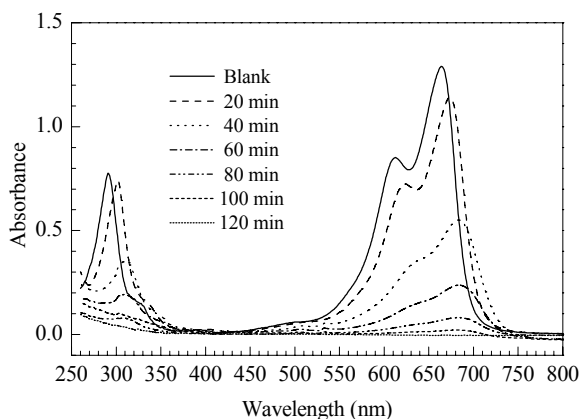


图 5 O₂ 气氛中热处理的 TiO₂ 纳米管光催化降解 MB 过程的 UV-Vis 谱

Fig. 5. UV-Vis spectra of MB degradation catalyzed by TiO₂ NT array film annealed in O₂.

察了单纯光照或电催化以及可见光电催化对 MB 降解的影响。由图可见, 单纯光解或电催化时 MB 降解率较低, 约为 10%; 在可见光作用下电催化效果增加, 但在 120 min 内 MB 降解率仍低于 20%。由

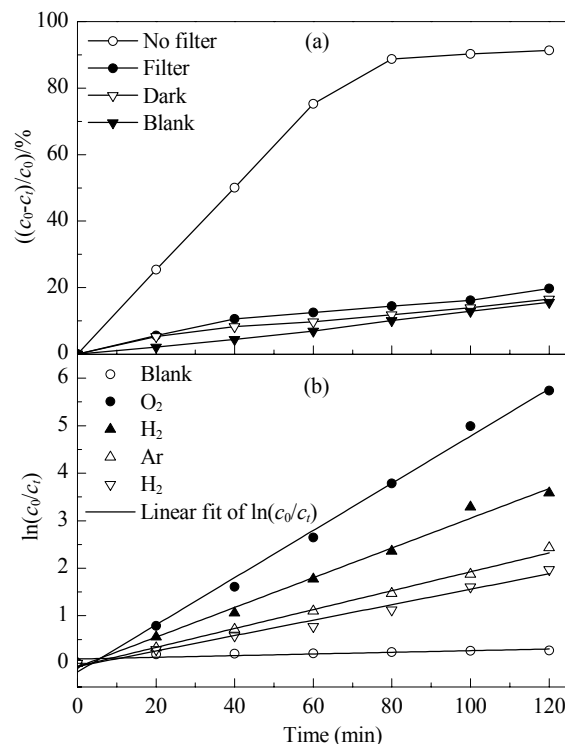


图 6 不同 TiO₂ 纳米管光催化降解 MB 的效率曲线和动力学曲线

Fig. 6. Efficiency curves (a) and kinetic curves (b) of MB degradation catalyzed by TiO₂ NT array films annealed in O₂ (a) and different atmospheres (b).

此可见, O₂ 处理的 TiO₂ 纳米管上 MB 降解主要依赖能量较高的紫外线的激发作用; 可见光的降解作用可能与纳米管的化学改性 (C 掺杂) 及其结构有关。由于其能量较低, 大部分可见光不能引起催化剂价带电子的激发, 而可能以热量形式散失。图 6(b) 是不同气氛热处理的 TiO₂ 纳米管催化降解 MB 的动力学曲线。由图可见, 可见光降解 MB 的速率缓慢, 而光电催化反应明显增加。各 TiO₂ 纳米管对 MB 的降解均符合一级反应, 其速率常数分别为 4.967, 3.127, 1.989 和 1.625 h⁻¹ (0.5 V)。可见, 各 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的光电催化降解 MB 速率顺序与其光电流响应一致。

2.4 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的机理探讨

本文测试了不同 TiO₂ 样品的电化学阻抗, 结果示于图 7。由图可见, 在暗态条件 (电催化) 下, 各 TiO₂ 纳米管的阻抗值远比光照条件下的大。其中未经热处理的非晶态 TiO₂ 纳米管在低频下的阻抗显著高于经热处理的样品。还可以看出, 光照下对应的阻抗圆弧半径明显减小 (电容增加)。这是由于

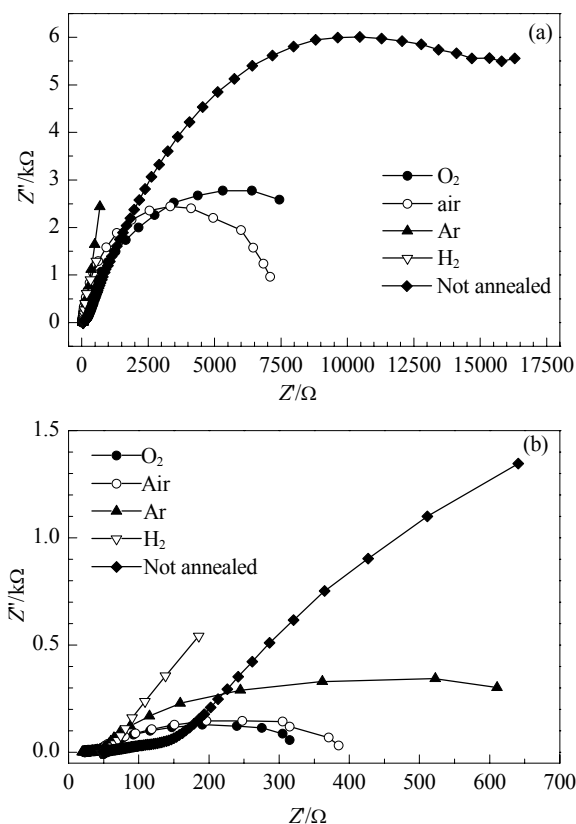


图 7 不同 TiO₂ 纳米管阵列薄膜在 0.5 V 偏压下的 Nyquist 图

Fig. 7. The Nyquist plots of TiO₂ NT films annealed in different atmospheres at 0.5 V bias in dark (a) and under illumination (b).

TiO₂ 纳米管阵列薄膜被光激发产生大量光生电子和空穴, 载流子浓度增加所致. 在阳极偏压的作用下, 空间电荷层厚度降低, 电荷传递的势垒下降, 促进了光生载流子的流动, 从而大大提高了光生电荷的分离效率, 法拉第电流明显增加, 电极反应速率加快. 对比图 4, 图 6(b) 和图 7(b) 可见, 不同 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 速率与其光电位、光电流及光电化学阻抗的变化有关, 而光生载流子传递阻抗的降低有利于提高光电催化效率. 由于 TiO₂ 纳米管直接生长在 Ti 基底上, 在 H₂ 中容易生成金属氢化物, 这可能是该样品阻抗增加的主要原因.

3 结论

采用两次阳极氧化法制备了高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜, 探讨了不同气氛中热处理的样品的光电催化降解 MB 反应的性能. 在 O₂ 中热处理的 TiO₂ 纳米管的光电催化降解 MB 效率最优. 在

O₂ 中热处理的 TiO₂ 纳米管的阻抗值最小, 光电催化过程中其空间电荷层电容变化最大; 光吸收的改善、光激发和光生电子-空穴传递阻抗的降低使得光电催化性能最佳. 不同气氛热处理的 TiO₂ 纳米管在可见光区域的光吸收的差异与其半导体的性质有关.

参 考 文 献

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37
- 2 Carey J H, Lawrence J, Tosine H W. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1976, **16**: 697
- 3 Asahi R, Monkawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. *Science*, 2001, **293**: 269
- 4 Khan S U M, Al-Shahrg M, Ingler W B. *Science*, 2002, **297**: 2243
- 5 Shankar K, Tep K C, Mor G K, Grimes C A. *J Phys D*, 2006, **39**: 2361
- 6 Chen S, Paulose M, Ruan C, Mor G K, Varghese O K, Kouzoudis D, Grimes C A. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **177**: 177
- 7 Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W C, Singh R S, Chen Z, Dickey E C. *J Mater Res*, 2001, **16**: 3331
- 8 Wang D A, Yu B, Wang C W, Zhou F, Liu W M. *Adv Mater*, 2009, **21**: 1
- 9 Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, Yasuda K, Hahn R, Bauer S, Schmuki P. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2007, **11**: 3
- 10 Lai Y K, Sun L, Chen Y C, Zhuang H F, Lin Ch J, Chin J W. *J Electrochem Soc*, 2006, **153**: D123
- 11 Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem Commun*, 2008, **10**: 71
- 12 Yoriya S, Mor G K, Sharma S, Grimes C A. *J Mater Chem*, 2008, **18**: 3332
- 13 Zhang Y H, Xiao P, Zhou X Y, Liu D W, Garcia B B, Cao G Z. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 948
- 14 Mohapatra S K, Misra M, Mahajan V K, Raja K S. *J Phys Chem C*, 2007, **111**: 8677
- 15 Liu D W, Zhang Y H, Xiao P, Garcia B B, Zhang Q F, Zhou X Y, Jeong Y H, Cao G Zh. *Electrochim Acta*, 2009, **54**: 6816
- 16 Vitiello R P, Macak J M, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick L F P, Schmuki P. *Electrochem Commun*, 2006, **8**: 544
- 17 Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, Kunze J, Haeublein V, Frey L, Schmuki P. *Nano Lett*, 2006, **6**: 1080
- 18 Mor G K, Varghese O K, Paulose M, Shankar K, Grimes C A. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, **90**: 2011
- 19 Noworyta K, Augustynski J. *Electrochim Solid-State Lett*, 2004, **7**: E31
- 20 Xie Y B. *Electrochim Acta*, 2006, **51**: 3399
- 21 Macak J M, Aldabergerova S, Ghicov A, Schmuk P. *Phys Stat Sol*, 2006, **203**: R67