

# 氮掺杂 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的可见光催化性能研究

黄 梦, 付继江, 张成铨, 潘志国, 李 泳, 陶靖元

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘 要:** 利用 N 掺杂和构建异质结构改善 TiO<sub>2</sub> 基光催化剂的可见光催化性能。通过水热反应法在氢氧化锶溶液中将阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列转化为 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列结构, 并随后在 NH<sub>3</sub> 中退火对 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 进行 N 掺杂。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射 (XRD) 仪、紫外可见吸收 (UV-vis) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了样品的形貌、结构、成分、光谱吸收范围和元素组成。样品的可见光催化降解实验表明, N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 表现出最佳的可见光催化活性。

**关键词:** 纳米管; 异质结; 氮掺杂; 可见光催化

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)07-1750-04

近年来利用半导体光催化降解有机污染物和有毒物质受到人们的普遍关注。纳米 TiO<sub>2</sub> 由于具有高光敏感性, 强氧化活性和高生物化学稳定性而备受关注<sup>[1-4]</sup>。在金属基底上制备阳极化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有大的比表面积, 同时具有独特的一维管状纳米结构, 能够为电子的传输提供一维通道, 增强光的吸收和液体的流动, 能显著提高其光催化活性, 同时这种有序的阵列薄膜容易回收和循环使用<sup>[5-7]</sup>。但是纯 TiO<sub>2</sub> 纳米材料光激发后产生的光电子-空穴对, 很容易在体内发生复合<sup>[8,9]</sup>; 而且由于其固有的宽禁带 ( $E_g=3.2$  eV), 使得仅占太阳光 5% 的紫外光才能被吸收利用<sup>[10,11]</sup>。利用贵金属修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米管或不同平带电位的半导体复合形成异质结, 将光生电子-空穴有效转移可以抑制光生电子-空穴对的复合<sup>[12,13]</sup>; 对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行掺杂可以有效拓展其吸光范围<sup>[14,16]</sup>。

SrTiO<sub>3</sub> 是一种 n 型半导体, 具有优良的光催化活性<sup>[17,18]</sup>, 其禁带宽度与 TiO<sub>2</sub> 相近, 但 SrTiO<sub>3</sub> 的平带电位比 TiO<sub>2</sub> 更高, 将 SrTiO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 复合形成异质结构, 实现了电子和空穴有效分离, 提高了其光催化性能<sup>[13]</sup>。本研究以阳极氧化后制得的二氧化钛纳米管阵列为模板, 在氢氧化锶溶液中水热一定时间后在一定温度下进行热处理得到 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列, 然后再在 NH<sub>3</sub> 气氛中退火处理制备出 N 掺杂的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列, 在有效抑制光生电子-

空穴对的复合的同时拓宽纳米管的吸光范围, 使其对可见光有良好响应, 表现出更高的光催化活性。

## 1 实 验

利用电化学阳极氧化的方法在钛表面制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列结构。首先用 1000#、1500#和 2000#磨砂纸去除 Ti 片表面的氧化层, 然后将 Ti 片用抛光液抛光, 并依次用丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗 3~5 min, 最后吹干待用。接着以钛片为阳极, 石墨为阴极, 两极平行放置, 室温下在乙二醇+0.3% (质量分数) NH<sub>4</sub>F+5% (体积分数) H<sub>2</sub>O 的电解液中 40 V 的电压下阳极氧化反应 4 h。制得的样品立即用去离子水冲洗, 然后在空气中自然干燥, 最后将其在 450 °C 的条件下晶化 3 h。

将阳极氧化制得的未晶化的样品在 200 °C 热退火 2 h 后, 放入 0.02 mol/L Sr(OH)<sub>2</sub> 溶液中在高压反应釜内 200 °C 水热 1 h, 将样品取出后用 1 mol/L HCl 和蒸馏水依次超声清洗 2 min 并吹干。再将水热后的样品在空气中 450 °C 晶化 3 h, 得到 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 然后将 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 NH<sub>3</sub> 气氛中 500 °C 氮掺杂 3 h, 得到 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。

以 5 mg/L 的罗丹明 B(RhB)溶液为降解对象来评价 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列及对照样品(TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列、N-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列、SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列)

收稿日期: 2014-07-18

基金项目: 国家自然科学基金 (21105077)

作者简介: 黄 梦, 女, 1989 年生, 硕士, 武汉科技大学材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081, 电话: 027-68862129, E-mail: huangmeng002@163.com

的光催化降解效率。取 15 mL RhB 溶液置于石英管内,将实验样品竖直放入 RhB 溶液中,并通过匀速搅拌使溶液一直处于空气鼓泡(60 mL/min)的条件下,以保证催化剂与溶液的充分接触以及反应所需的氧气供给。将 500 W 的高压汞灯(可见光,光谱范围 200~2500 nm)作为光源,调节光强为 40 mW/cm<sup>2</sup>,每间隔 30 min 取一次溶液,用分光光度计测量其吸光度后将溶液倒回石英管中。

实验所得样品通过扫描电子显微镜(SEM),X 射线衍射仪(XRD),X 射线光电子能谱(XPS)分析样品的形貌、结构和成分。

## 2 结果与讨论

图 1 为制备的纳米管阵列催化剂的扫描电子显微镜照片,其中图 1a 为阳极化 40 V,4 h 制备得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。从图中可以看出,纳米管的内径约 100 nm,纳米管管长 7.4 μm。图 1b 是图 1a 中的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 NH<sub>3</sub> 气氛中 N 掺杂后的 N-TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,样品的形貌和管径都没有明显变化。图 1c 为图 1a 中的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 0.02 mol/L Sr(OH)<sub>2</sub> 溶液中 200 °C 水热 1 h 后得到的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列。纳米管的形貌继续保持,但是,相比 TiO<sub>2</sub> 水热反应后 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的管壁厚度增加,纳米管的内径变小,约为 91 nm,这是因为水热过程中 TiO<sub>2</sub> 和 Sr(OH)<sub>2</sub> 反应生成 SrTiO<sub>3</sub> 造成的。图 1d 为图 1c 中 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列再在 NH<sub>3</sub> 气氛中 N 掺杂后

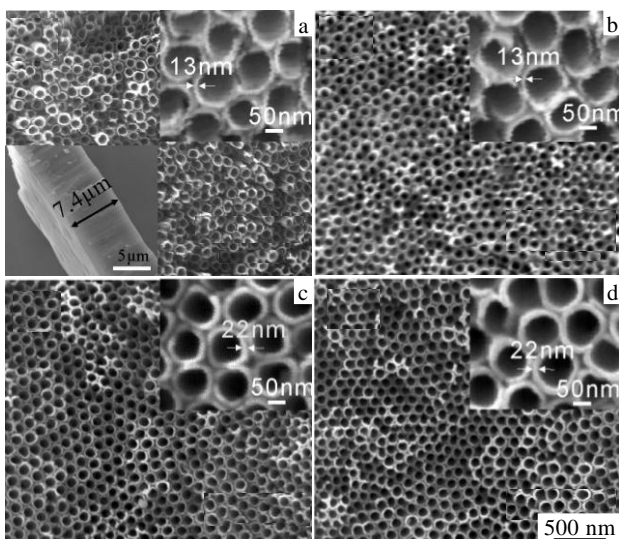


图 1 不同制备条件的纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the nanotube arrays (NTAs) prepared at different situations: (a) TiO<sub>2</sub>, (b) N-TiO<sub>2</sub>, (c) SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, and (d) N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (inset pictures show high magnification of SEM images)

的 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,形貌和 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品基本一致。

图 2 是 TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 图谱。从图中可以看出, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列经 450 °C 退火后为锐钛矿相,而经过 N 掺杂的纳米管阵列中 N-TiO<sub>2</sub> 样品的晶相没有发生变化,仍然为锐钛矿相。水热反应得到的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 经退火处理后 XRD 谱图上除了出现 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相的衍射峰外,还出现了立方 SrTiO<sub>3</sub> 的衍射峰,这说明 TiO<sub>2</sub> 纳米管水热处理后有 SrTiO<sub>3</sub> 生成,形成了 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米结构。N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列样品的 XRD 衍射峰和未掺杂的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列没有明显的差别。

图 3 为 TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列的紫外可见吸收光谱图。纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管的吸收边带在 380 nm,通过公式  $E_g=1240/\lambda$  计算出对应的禁带宽度为 3.2 eV,与文献报道的结果相一致<sup>[19]</sup>。SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的吸收边带略有红移,在 396 nm 附近,这可能是异质结结构对光吸收的拓宽具有一定促进<sup>[13]</sup>。N-TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管吸收边带的红移则非常显著,分别在 420 和 452 nm 附近,进入了可见光区域。这一结果表明 N 的掺杂对纳米管催化剂的光吸收范围的拓宽具有非常明显的帮助,有利于改善催化剂的可见光催化性能。此外, N-TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的吸收边带的红移可以证明纳米管阵列在 NH<sub>3</sub> 气氛中热处理后,成功的实现了 N 的掺杂。图 4 是 TiO<sub>2</sub>、N-TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管阵列的 N 1s XPS 图谱。从图中可以看出有 2 种 N 1s 峰出现在 N 掺杂的样品里,没有掺杂的 TiO<sub>2</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品里没有 N 1s 峰。对 N-TiO<sub>2</sub> 在 399.6 eV 处出现了 N 1s 峰,可归结为 Ti-O-N 或 Ti-N-O 结构的氧氮化合物<sup>[20]</sup>。N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 在 395.8 eV 出现了

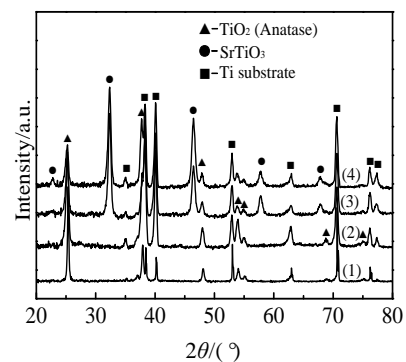


图 2 不同制备条件的纳米管阵列的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NTAs of different situations: (1) TiO<sub>2</sub>, (2) N-TiO<sub>2</sub>, (3) SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, and (4) N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

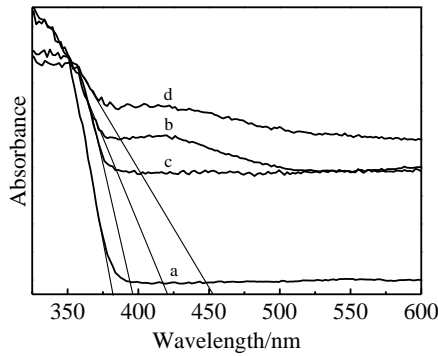


图 3 TiO<sub>2</sub>, N-TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的紫外可见分光图谱

Fig.3 UV-vis spectra of TiO<sub>2</sub> (a), N-TiO<sub>2</sub> (b), SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (c), and N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (d)

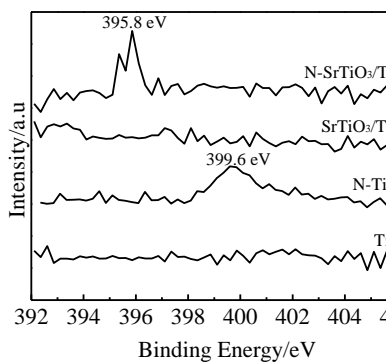


图 4 各样品 N 1s 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of the N 1s core level obtained from different nanotube arrays (NTAs)

N 1s 峰, 对应于 Ti-N 结合键<sup>[20]</sup>。这一结果说明通过 NH<sub>3</sub> 热处理可实现 TiO<sub>2</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 的 N 掺杂。

图 5a 为可见光照下样品催化降解罗丹明 B 的速率随时间变化曲线。在可见光照射下, 纯 Ti 片空白对照样的 RhB 的自降解速率 3 h 为 6.9%。TiO<sub>2</sub> 纳米管在 3 h 后的降解速率为 17.3%, N-TiO<sub>2</sub> 纳米管由于 N 掺杂提高了可见光的吸收效率, 其可见光光催化降解率 3 h 提高到 30%, 水热得到的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化降解率 3 h 达到了 47%, 这是由于 SrTiO<sub>3</sub> 的平带电位比 TiO<sub>2</sub> 的高, 产生的光生电子向 TiO<sub>2</sub> 的导带转移, 而光生空穴向 SrTiO<sub>3</sub> 的价带转移, 实现了光生电子-空穴的有效分离, 延长了光生电子-空穴的有效寿命, 从而提高了 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管的光降解 RhB 的效率。通过 N 掺杂进一步改善可见光吸收性能的 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管对 RhB 的 3 h 降解速率进一步提高到 52%, 达到最佳可见光催化活性。

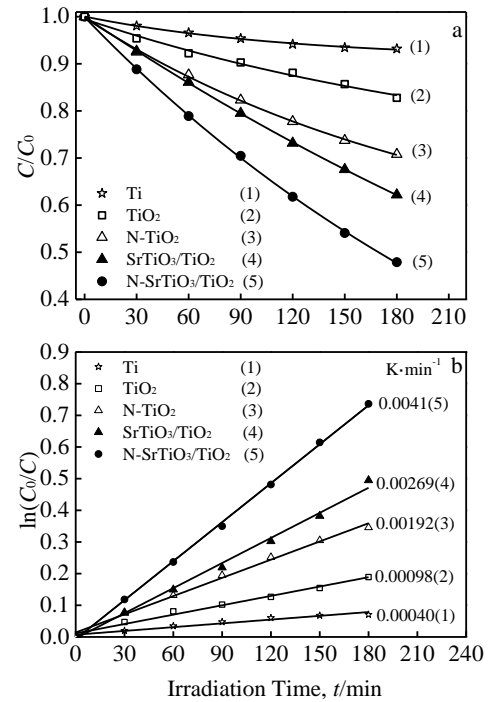


图 5 可见光照下纳米管阵列光催化降解罗丹明 B (RhB) 曲线

Fig.5 Concentration ( $C$ ) changes of rhodamine B (RhB) in aqueous solution as a function of illuminating time ( $t$ ) under visible light with nanotube arrays (NTAs) (a); curves of  $\ln(C_0/C)$  versus illuminating time ( $t$ ) in the presence of different NTAs (b)

图 5b 为降解动力学拟合曲线。可以看出降解曲线符合一级动力学方程。TiO<sub>2</sub> 可见光催化降解动力学常数在掺杂 N 前后分别为 0.000 98 和 0.001 92/min, 降解速率提高了近 1 倍。SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品的降解速率与 TiO<sub>2</sub> 相比提高了 1.74 倍, N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 样品的降解速率与 TiO<sub>2</sub> 相比提高了 3.18 倍, 是未掺杂 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米管的 1.52 倍, 比只掺杂 N 的 N-TiO<sub>2</sub> 纳米管提高了 1 倍多。这一结果说明 N 掺杂的 N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 异质结纳米管在提高光生电子和空穴的寿命的同时, 显著提高了对可见光的吸收, 改善了纳米管阵列对可见光的利用效率, 达到了最佳的可见光催化效果。

### 3 结 论

1) 将阳极化 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列通过水热反应和随后的 NH<sub>3</sub> 热处理成功的制备了 N 掺杂的钛酸锶/氧化钛异质结纳米管阵列催化剂(N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)。

2) (N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>) 催化剂比未 N 掺杂的 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 具有更宽的光吸收范围, 并表现出比纯 SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 和仅 N 掺杂的 N-TiO<sub>2</sub> 都更高的可见光催化活性。其可见光催化降解 RhB 的 3 h 速率达到 52%。

## 参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238: 37
- [2] Vlachopoulos N, Liska P, Augustynski J *et al. J Am Chem Soc*[J], 1988, 110(4): 1216
- [3] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*[J]. 1991, 353: 737
- [4] Zheng Z, Huang B, Qin X *et al. Chem Eur J*[J], 2010, 16(37): 11 266
- [5] Popat K C, Eltgroth M, LaTempa T J *et al. Small*[J], 2007, 3(11): 1878
- [6] Xie Y, Zhou L, Zhang H *et al. Biosens Bioelectron*[J], 2007, 22(12): 2812
- [7] Xiao P, Liu D W, Garcia B B *et al. Sens Actuat B*[J], 2008, 134: 367
- [8] Linsebiger A L, Lu G Q, Yates J T *et al. Chem Rev*[J], 1995, 95(3): 735
- [9] Herrmann J M. *Catal Today*[J], 1999, 53(1): 115
- [10] Tafen D N, Wang J, Wu N Q *et al. Applied Phys Lett*[J], 2009, 94(9): 093 101
- [11] Wei W, Dai Y, Guo M *et al. J Phys Chem C*[J], 2009, 113(33): 150 46
- [12] Wang Xin(王 新), Liu Xiaoheng(刘孝恒), Wang Xin(汪 信) *et al. Rare Metal Materails and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1661
- [13] Zhang X M, Huo K F, Hu L S *et al. J Am Cera Soc*[J], 2010, 93(9): 2771
- [14] Zhao Hongsheng(赵宏生), Hu Hongpo(胡红坡), Zhang Kaihong(张凯红) *et al. Rare Metal Materails and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(10): 1815
- [15] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H *et al. Nano Lett*[J], 2006, 6(5): 1080
- [16] Lu N, Quan X, Li J *et al. J Phys Chem C* [J], 2007, 111(32): 11 836
- [17] Kumar A, Santangelo P G, Lewis N S. *J Phys Chem*[J], 1992, 96(2): 834
- [18] Liu Y, Xie L, Li Y *et al. J Power Sources*[J], 2008, 183(2):701
- [19] Mahajan V K, Misra M, Raja K S *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2008, 41(12): 125 307
- [20] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. *Surf Sci Rep*[J], 2008, 63(12): 515

## Photocatalytic Property under Visible Light of the Nitrogen Doped SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays

Huang Meng, Fu Jijiang, Zhang Chengcheng, Pan Zhiguo, Li Yong, Tao Jingyuan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Through hydrothermal reaction in Sr(OH)<sub>2</sub> solution for a certain time, the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (NTAs) made by electrochemical anodization were converted to SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructure. Then the samples were doped with nitrogen by annealing in NH<sub>3</sub> flow. The products were characterized by SEM, XRD, UV-vis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the photocatalytic activity of N-SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> NTAs under visible light is enhanced by creating heterostructure and nitrogen doping, which exhibits the best visible light photocatalytic property.

**Key words:** nanotubes; heterostructure; nitrogen doping; photocatalytic activity

---

Corresponding author: Fu Jijiang, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Metallurgical Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862129, E-mail: fujijiang@wust.edu.cn