

可见光响应的 TiO₂ 双层纳米棒阵列制备及其光催化性能研究

汪竞阳^{1,2} 梁桂杰² 王松² 魏彦锋¹ 刘星辰²

(1.湖北文理学院物理与电子工程学院,襄阳 441053;

2.低维光电材料与器件湖北省重点实验室,襄阳 441053)

摘要 采用磁控溅射辅助二次水热法,在掺杂氟的 SnO₂ 透明导电玻璃基底上制备出可见光响应的 TiO₂ 双层纳米棒阵列。利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射电子显微镜(SEM)、紫外-可见-近红外光谱仪(UV-Vis-DRS)、X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品的晶体结构、微观形貌、光吸收性质及化学组分价态进行了表征;以甲基橙为目标降解物,对样品在可见光下的催化性能进行了研究。结果表明:双层阵列由金红石相 TiO₂ 一维纳米棒构成,溅射沉积的 TiO₂ 纳米颗粒为上层纳米棒阵列生长提供晶种,使其生长更致密;并且由于其内部 Ti³⁺ 和氧空位缺陷态的存在,将阵列的光谱吸收范围拓宽至可见光区域。TiO₂ 双层纳米棒阵列在可见光照射下对甲基橙的降解率相比纯 TiO₂ 纳米棒阵列提高了 67%,表现出良好的光催化性能。

关键词 TiO₂ 纳米棒阵列,水热法,磁控溅射法,光吸收,光催化降解

Preparation and photocatalytic property of TiO₂ nanorod double layer array with visible light response

Wang Jingyang^{1,2} Liang Guijie² Wang Song² Wei Yanfeng¹ Liu Xingchen²

(1.School of Physics and Electronic Engineering,Hubei University of Arts and Science,Xiangyang 441053;2.Hubei Key Laboratory of Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices,Xiangyang 441053)

Abstract TiO₂ nanorod double layer array with visible light response was prepared on F-doped tin oxide (FTO) substrate through a combined hydrothermal and magnetron sputtering method.Crystal structure,surface morphology,optical properties and composition of the samples were determined by using XRD,SEM,UV-Vis DRS and XPS.The photocatalytic properties of the samples were evaluated through photocatalytic degradation of methyl orange under visible light.The results showed that the sample was composed of two layers rutile TiO₂ nanorods,and the TiO₂ nanoparticles deposited by sputtering provided seed for the growth of the second layer nanorods array.Moreover,the Ti³⁺ defects and oxygen vacancy in the TiO₂ nanoparticles,extended the light absorption range of the TiO₂ nanorods to the visible range.The degradation rate of methyl orange by TiO₂ double layer nanorod array was 67% higher than that of pure TiO₂ nanorod array,showing good photocatalytic performance.

Key words TiO₂ nanorod array,hydrothermal method,sputtering method,light absorption,photocatalytic degradation

自从 2008 年 Liu 和 Aydil^[1]报道了利用水热法在透明导电玻璃基底上制备金红石相 TiO₂ 纳米棒阵列之后,10 多年来,一维 TiO₂ 纳米棒阵列作为光电极材料在太阳能电池、光催化、光解水制氢和气敏传感等领域的研究一直备受关注^[2-4]。相比 TiO₂ 纳米颗粒,TiO₂ 纳米棒阵列的一维结构特征可有效提高光生激子的分离以及载流子的传输效率,阵列结构还可增强入射光的散射,增大光吸收^[5]。此外,

制备在导电玻璃基底上的 TiO₂ 纳米棒阵列也更方便回收再利用。

随着研究的深入,TiO₂ 纳米棒阵列材料也逐渐暴露出自身的一些缺陷,一是相比 TiO₂ 纳米颗粒其比表面积较小;二是 TiO₂ 纳米棒阵列的带隙较大(金红石相 3.2eV),只能吸收紫外光,对太阳光谱利用率较低。针对这些不足,研究人员采用了多种方法来改善,如 Lv 等^[6]通过延长水热反应时间至

基金项目:国家自然科学基金(51302075);“机电汽车”湖北省优势特色学科群开放课题(XKQ2018001)

作者简介:汪竞阳(1978-),男,博士,副教授,主要研究方向为光电功能材料与器件。

30h,从而有效增大了纳米棒阵列的厚度,以此提高阵列的比表面积。Liu 等^[7]制备了锐钛矿和金红石相复合的分枝纳米棒阵列,表现出优良的光电化学性能。而 Park 等^[8]合成出 TiO_2 纳米花与纳米棒的复合阵列,该结构也具有更大的比表面积。此外,研究人员还通过离子掺杂^[9-10]、表面敏化^[11-12]和改变水热工艺参数^[13]等技术来拓展 TiO_2 纳米棒阵列吸收光谱范围以及改善吸收特性。然而,目前能将增大比表面积和拓宽光谱吸收范围两种调控手段同时相结合,进而改善 TiO_2 纳米棒阵列光电化学性能的相关研究还鲜有报道。

本研究采用水热法首先制备出 TiO_2 纳米棒阵列,结合磁控溅射技术辅助,沉积 TiO_2 纳米颗粒在阵列顶端,再通过二次水热法成功制备出具有可见光响应的双层 TiO_2 纳米棒阵列,并对其晶体结构、形貌特征以及光降解有机污染物的性能进行了表征和研究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将 0.5mL 钛酸四丁酯滴加入 12mL 浓盐酸和 12mL 去离子水的混合溶液中,磁力搅拌 10min。配制好的前驱液转入容积为 50mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,将清洗好的透明导电玻璃 FTO 衬底放入内衬中,保持导电面向上。内衬随后放入不锈钢外壳中并密封好放置在烘箱中,加热至 150℃ 并保持 5h。水热反应完后将生长有 TiO_2 纳米棒阵列的导电玻璃取出,用无水乙醇和去离子水冲洗干净,烘干后放入磁控溅射仪中,以高纯金属 Ti (99.995%) 作为溅射靶材,通过室温直流溅射在纳米棒阵列顶部沉积一层 Ti 金属纳米颗粒,溅射功率为 100W,溅射气压为 8mTorr,溅射时间 1h,溅射完后取出样品在空气中 450℃ 退火 1h 形成 TiO_2 纳米颗粒和纳米棒复合阵列。最后将复合阵列放入反应釜中,加入 0.3mL 钛酸四丁酯、12mL 浓盐酸和 12mL 去离子水的混合溶液,在 160℃ 下水热反应 3h,制得双层 TiO_2 纳米棒阵列。

1.2 样品的表征

样品晶体结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司) 表征;利用场发射电子显微镜 (SEM, S-4800 型,日本 Hitachi 公司) 观察样品的微观形貌(加速电压 10kV);采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo 公司) 测试样品的成分及价态 (Al 靶);样品

的吸收光谱由紫外-可见-近红外光谱仪 (UV-Vis-DRS, UV-3600 型,日本 Shimadzu 公司) 测量,配备积分球,波长扫描范围 300~800nm。

1.3 样品的光降解性能分析

首先配制 20mg/L 甲基橙溶液作为模拟有机染料废水,取 150mL 甲基橙溶液倒入烧杯中,再放入面积为 30mm×15mm 的样品,将烧杯置于光催化反应器中 (300W 氙灯光源,中教金源科技有限公司),与光源间距 20cm。光催化反应每隔 20min 取 3mL 溶液,测量其吸光度,计算降解率 (%)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

纯 TiO_2 纳米棒阵列、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列和双层 TiO_2 纳米棒阵列的 XRD 谱图见图 1。

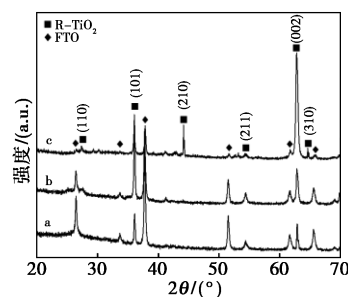


图 1 纯 TiO_2 纳米棒阵列(a)、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列(b)和双层 TiO_2 纳米棒阵列(c)的 XRD 谱图

由图可见,三者均表现出四方金红石相 TiO_2 的晶体结构特征,纯 TiO_2 纳米棒阵列在 36.11°、54.26°、62.86°处的衍射峰对应金红石相的 (101)、(211)、(002) 晶面。而 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列样品在 27.28°处还出现了金红石相的 (110) 晶面衍射峰。进一步的,双层 TiO_2 纳米棒阵列在 44.21°和 64.55°又出现了金红石相 (210) 和 (310) 晶面衍射峰。晶面衍射峰的增加表明样品的晶相没有改变,但是结构形貌出现了变化,特别是双层 TiO_2 纳米棒阵列的 (002) 晶面衍射峰的强度相比纯 TiO_2 纳米棒阵列显著增强,说明双层 TiO_2 纳米棒阵列的晶体生长特性与纯 TiO_2 纳米棒阵列相同,即 TiO_2 纳米棒沿 [001] 方向生长,生长轴平行于衬底表面法线^[1]。

2.2 SEM 分析

纯 TiO_2 纳米棒阵列、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列和双层 TiO_2 纳米棒阵列的 SEM 图见

图 2。

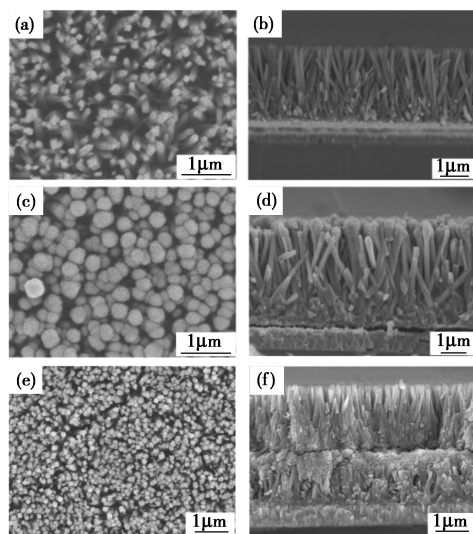


图 2 纯 TiO_2 纳米棒阵列(a)、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列(c)和双层 TiO_2 纳米棒阵列(e)的 SEM 图
[(b)、(d)和(f)为纯 TiO_2 纳米棒阵列、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列和双层 TiO_2 纳米棒阵列的截面图]

由图可见,纯 TiO_2 纳米棒呈四方柱状形貌,纳米棒之间的空隙较大,阵列显得较为稀疏,截面图显示纳米棒阵列近乎垂直于 FTO 衬底生长,厚度约为 $2.5\mu\text{m}$ 。当通过溅射沉积后,纳米棒顶部出现球状的 TiO_2 纳米颗粒团聚体,形状类似于火柴。这些纳米棒顶部的 TiO_2 纳米颗粒可为二次水热生长提供晶种,促进纳米棒阵列的后继生长。而二次水热后在底层阵列的表面又生长出一层 TiO_2 纳米棒阵列,由于 TiO_2 纳米颗粒的存在使得新生长的纳米棒阵列更为致密,阵列整体厚度增大到约 $4\mu\text{m}$,从而有效增大了阵列的比表面积。

2.3 UV-Vis-DRS 分析

纯 TiO_2 纳米棒阵列、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列和双层 TiO_2 纳米棒阵列的 UV-Vis-DRS 谱图见图 3。

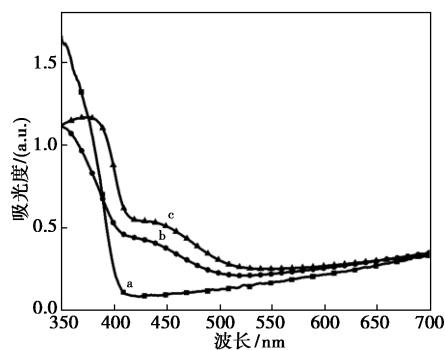


图 3 纯 TiO_2 纳米棒阵列(a)、 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列(c)和双层 TiO_2 纳米棒阵列(e)的 UV-Vis-DRS 谱图

由图可见,纯 TiO_2 纳米棒阵列在 405nm 处显示出单一的吸收带边,对应于 TiO_2 的带隙为 3.06eV 。而 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列以及双层 TiO_2 纳米棒阵列在 405nm 附近的吸收边出现了轻微红移,并且在 510nm 附近又多出现一个吸收边,对应带隙为 2.43eV ,表现出多带隙结构。这主要是由于沉积在纳米棒阵列顶部的 TiO_2 纳米颗粒中存在氧缺陷型的 $\text{TiO}_2 (\text{TiO}_{2-x})$,包含了 Ti^{3+} 缺陷及氧缺陷位,这些缺陷能级的出现使 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列以及双层纳米棒阵列样品表现出可见光吸收特性^[14-15],也表明其具有良好的可见光光电化学活性。

2.4 XPS 分析

图 4 为 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列的 XPS 谱图。从全谱图中可以看到 Ti、O 元素的特征峰,图 4(b)中 Ti 2p 在结合能 458.6eV 和 464.4eV 两处强峰分别对应于 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$,通过分峰拟合,这两处 Ti 2p 峰又可以分为 4 个峰,其中包含了 $\text{Ti}^{3+} 2p_{3/2}$ 在 457.7eV 和 $\text{Ti}^{3+} 2p_{1/2}$ 在 463.8eV 的两个峰,这表明在纳米棒阵列顶部的 TiO_2 纳米

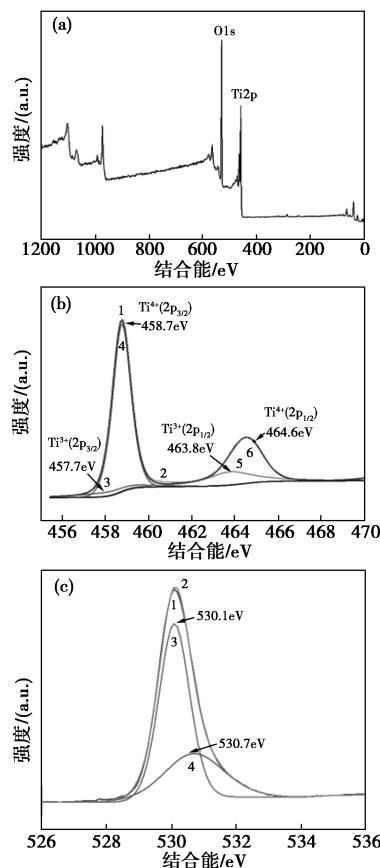


图 4 TiO_2 纳米颗粒与纳米棒复合阵列的 XPS 谱图
[(a)全谱;(b)Ti 2p:1—拟合后;2—原图;3— 457.7eV ;
4— 458.7eV ;5— 463.8eV ;6— 464.6eV ;(c)O 1s:1—拟合后;
2—原图;3— 530.1eV ;4— 530.7eV]

颗粒中 Ti³⁺ 缺陷态的存在^[16]。在 O 1s 谱中, 529.9eV 处的主峰归属于 TiO₂ 中的晶格氧, 531.3eV 的结合能则来自于样品表面 OH 基团中的吸附氧^[17]。

2.5 光催化性能表征分析

纯 TiO₂ 纳米棒阵列、TiO₂ 纳米颗粒与纳米棒复合阵列和双层 TiO₂ 纳米棒阵列在可见光下对甲基橙溶液的降解率曲线见图 5。

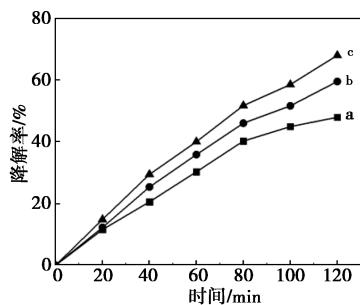


图 5 纯 TiO₂ 纳米棒阵列(a)、TiO₂ 纳米颗粒与纳米棒复合阵列(b)和双层 TiO₂ 纳米棒阵列(c)在可见光下对甲基橙溶液的降解率曲线图

从图中可以看出,相比纯 TiO₂ 纳米棒阵列, TiO₂ 纳米颗粒与纳米棒复合阵列以及双层纳米棒阵列的降解率有明显提升,经过 120min 后,三者降解率分别为 48%、59.6% 和 68.1%,双层 TiO₂ 纳米棒阵列比纯 TiO₂ 纳米棒阵列提高了 67%。双层纳米棒阵列降解效率的提升,主要原因是双层 TiO₂ 纳米棒阵列比表面积明显增大,同时 TiO₂ 纳米颗粒中缺陷态的存在还使其具有可见光响应的光吸收特性,从而有效改善了光电化学活性。

3 结论

通过磁控溅射辅助二次水热法制备出了双层 TiO₂ 纳米棒阵列,由溅射沉积 TiO₂ 纳米颗粒作为晶种,双层 TiO₂ 纳米阵列的密度及厚度相比单层纳米棒阵列显著提高,有效增大了比表面积。同时, XPS 和 UV-Vis-DRS 测试结果发现 TiO₂ 纳米颗粒层中含有的 Ti³⁺ 缺陷态及氧空位,使得双层 TiO₂ 纳米棒阵列具有多带隙结构,从而显示出可见光响应特性。在可见光照射 120min 后,双层 TiO₂ 纳米棒阵列对甲基橙溶液的降解率可达 68.1%,相比纯 TiO₂ 纳米棒阵列提高了 67%,具有良好的光催化性能。

参考文献

[1] Liu B, Aydin E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO₂ nanorods on transparent conducting substrates for dye-

sensitized solar cells[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(11): 3985-3990.

[2] Wang H, Bai Y, Zhang H, et al. CdS quantum dots-sensitized TiO₂ nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16451-16455.

[3] Cho I S, Chen Z, Forman A J, et al. Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production[J]. Nano Letters, 2011, 11(11): 4978-4984.

[4] Bian H, Ma S, Sun A, et al. Characterization and acetone gas sensing properties of electrospun TiO₂ nanorods[J]. Superlattices and Microstructure, 2015, 81: 107-113.

[5] Wang H, Guo Z G, Wang S M, et al. One-dimensional titania nanostructures: synthesis and application in dye-sensitized solar cells[J]. Thin Solid Films, 2014, 558: 1-19.

[6] Lv M, Zheng D, Ye M, et al. Optimized porous rutile TiO₂ nanorod arrays for enhancing the efficiency of dye-sensitized solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(5): 1615-1622.

[7] Liu J, Yu X, Liu Q, et al. Surface-phase junctions of branched TiO₂ nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 158(1): 296-300.

[8] Park K H, Dhayal M. Simultaneous growth of rutile TiO₂ as 1D/3D nanorod/nanoflower on FTO in one-step process enhances electrochemical response of photoanode in DSSC[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 49: 47-50.

[9] Li Y M, Guo Y, Li Y H, et al. Fabrication of Cd-doped TiO₂ nanorod arrays and photovoltaic property in perovskite solar cell[J]. Electrochimica Acta, 2016, 200: 29-36.

[10] Li W, Yang J, Zhang J, et al. Improve photovoltaic performance of titanium dioxide nanorods based dye-sensitized solar cells by Ca-doping[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 57(23): 177-183.

[11] Bang J H, Kamat P. Solar cells by design: photoelectrochemistry of TiO₂ nanorod arrays decorated with CdSe[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(12): 1970-1976.

[12] Mali S S, Shim C S, Kim H, et al. Single step synthesized 1D TiO₂ vertically aligned nanorod arrays for CdS sensitized quantum dot sensitized solar cells[J]. Ceramics International, 2016, 42(1): 1973-1981.

[13] 薛丹林, 黄金亮, 宁向梅, 等. 水热工艺对 TiO₂ 薄膜形貌结构及光学性能的影响[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 98-102.

[14] Su J, Zou X X, Chen J S. Self-modification of titanium dioxide materials by Ti³⁺ and/or oxygen vacancies: new insights into defect chemistry of metal oxides[J]. RSC Advances, 2014, 4: 13979-13988.

[15] 操小鑫, 陈亦琳, 林碧洲, 等. 氧缺陷型 TiO_{2-x} 可见光催化性能的研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(12): 1301-1305.

[16] Li K, Huang Z Y, Zeng Z Q, et al. Synergetic effect of Ti³⁺ and oxygen doping on enhancing photoelectrochemical and photocatalytic properties of TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(13): 11577-11586.

[17] Fu R R, Wang Q Y, Gao S M, et al. Effect of different processes and Ti/Zn molar ratios on the structure, morphology, and enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of Ti³⁺ self-doped titanium-zinc hybrid oxides[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285: 449-459.