

N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的掺杂机理及其光催化活性

翟晓辉^{1,2} 龙绘锦^{1,2} 董江舟^{1,2} 曹亚安^{1,2,*}¹南开大学物理学院, 天津 300071; ²南开大学泰达应用物理学院, 天津 300457

摘要: 以 ZnO 纳米柱阵列为模板, 采用溶胶-凝胶法制备出 TiO₂/ZnO 和 N 掺杂 TiO₂/ZnO 的复合纳米管阵列. 扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis)的结果表明: 两种阵列的纳米管均为六角形结构, 直径约为 100 nm, 壁厚约为 20 nm; 在 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中, 掺入的 N 离子主要是以 N-O_x、N-C 和 N-N 的形式化学吸附在纳米管表面, 仅有少量的 N 离子以取代式掺杂的方式占据 TiO₂ 晶格 O 的位置; 表面 N 物种形成的表面态能级和取代式掺杂导致带隙的窄化, 增强了纳米管阵列的光吸收效率, 促进了光生载流子的分离. 光催化实验结果表明, N 离子的掺杂有利于 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列光催化活性的提高.

关键词: 光催化; TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列; N 掺杂; 掺杂机理

中图分类号: O648; O643

Doping Mechanism of N-TiO₂/ZnO Composite Nanotube Arrays and Their Photocatalytic Activity

ZHAI Xiao-Hui^{1,2} LONG Hui-Jin^{1,2} DONG Jiang-Zhou^{1,2} CAO Ya-An^{1,2,*}¹College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;²Teda Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, P. R. China)

Abstract: TiO₂/ZnO and N-doped TiO₂/ZnO composite nanotube arrays were synthesized by the sol-gel method using ZnO nanorod arrays as a template. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (UV-Vis) were used to characterize the samples. The nanotubes had a uniform hexagonal shape. The diameter and wall thickness of the nanotubes were about 100 nm and 20 nm, respectively. Some N dopants were substitutionally doped into the TiO₂ lattice, while the N-O_x, N-C, and N-N were chemically absorbed onto the surface of the TiO₂/ZnO composite nanotubes. Dopant-induced narrowing of the bandgap resulted from the doping of N ions into the TiO₂ lattices. The surface N species enhanced the visible-light response and promoted the separation of photogenerated carriers. Compared with the TiO₂/ZnO composite nanotube arrays, the N-TiO₂/ZnO composite nanotube arrays exhibited higher photocatalytic activity.

Key Words: Photocatalysis; TiO₂/ZnO composite nanotube array; N doping; Doping mechanism

TiO₂ 在光催化、光电转换和光解水制氢等方面具有广泛的应用前景, 近年来, 一直得到人们的极大关注^[1-3]. 然而, TiO₂ 的禁带宽度为 3.2 eV, 只能吸收小于 387.5 nm 的紫外光, 对太阳光的吸收效率较低. 实验证明, 金属或非金属离子的掺杂是拓宽 TiO₂ 吸

收范围, 提高光的利用率的有效方法^[4-7].

2001 年, Asahi 等^[4]用氮掺杂二氧化钛可见光催化剂的研究成果报道以后, 非金属掺杂二氧化钛的研究得到了人们的高度重视, 如, C⁴⁺、S²⁻、F⁻等非金属离子掺杂的二氧化钛^[8-10].

Received: August 19, 2009; Revised: November 26, 2009; Published on Web: January 26, 2010.

*Corresponding author. Email: caoyaan@yahoo.com; Tel: +86-22-66229598.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50872056).

国家自然科学基金(50872056)资助项目

TiO₂ 纳米管和纳米管阵列与 TiO₂ 纳米粒子相比具有更大的比表面积、更强的吸附能力、更高的光利用率^[11-14], 特别是纳米管阵列的有序管状结构能够为光生电子的运输提供一种单向电子通道, 更有利于光生载流子的分离^[15]. 2001 年, Grimes 等^[16]首次报道了以 Ti 为基体, 利用电化学阳极氧化的方法在 HF 电解液中制备出均匀有序的 TiO₂ 纳米管阵列. Lu 等^[17]采用化学气相沉积法得到了 B 离子掺杂的 TiO₂ 纳米管有序阵列, 有效地提高了光催化性能和光电转换性能.

2006 年 Ghicov 等^[18]对 TiO₂ 纳米管阵列进行 N 离子束灌输, 制备出锐钛矿结构的 N 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列, 研究发现, N 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列在紫外光区和可见光区的光电流比 TiO₂ 纳米管阵列均有大幅度提高. 到目前为止, 对于 N 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列和 N 掺杂 TiO₂ 复合纳米管阵列的 N 离子掺杂状态、掺杂方式、能带和能级结构, 以及对光催化活性的影响等报道尚少.

本文利用 ZnO 纳米柱阵列为模板, 采用溶胶-凝胶法, 制备出 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列, 研究其表面形态和晶体结构. 分析了 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中 N 离子掺杂方式和表面 N 的物种, 及其形成的能带和能级结构. 讨论了 N 离子掺杂对 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列光催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 纳米管阵列的制备

1.1.1 ZnO 纳米柱阵列模板的制备

采用 Sakohara 方法^[19-20]制备出 ZnO 前驱体溶胶, 所用化学试剂均为分析纯(天津大学科威公司). 将干净的载玻片(2.5 cm×7 cm)以 10 cm·min⁻¹ 的速率在 ZnO 前驱体溶胶中连续提拉成膜, 450 °C 煅烧 30 min, 制备出 ZnO 纳米粒子薄膜. 将 ZnO 纳米粒子薄膜垂直放入硝酸锌(0.025 mol·L⁻¹, 分析纯, 天津大学科威公司)和六亚甲基四胺(0.025 mol·L⁻¹, 分析纯, 天津大学科威公司)混合溶液中^[20], 水浴加热 80 °C, 恒温 8 h, 取出后用去离子水冲洗烘干, 得到 ZnO 纳米柱阵列模板.

1.1.2 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的制备

N 掺杂 TiO₂ 前驱体溶胶的制备. 将 1.5 g 尿素(分析纯, 天津市标准科技有限公司)加入到 25 mL 乙醇中, 充分搅拌 15 min, 向溶液中缓慢加入 15 mL

钛酸四丁酯(分析纯, 天津开发区乐泰化工科技有限公司), 继续搅拌 2 h 后放置 24 h 待用. 在以上相同实验条件下, 不加尿素制得 TiO₂ 前驱体溶胶. 将 ZnO 纳米柱阵列模板在 N 掺杂 TiO₂ 前驱体溶胶中提拉成膜(提拉速率为 2 cm·min⁻¹), 100 °C 烘干后, 放入马弗炉(SX3-4-10, 天津市中环实验电炉有限公司)中煅烧, 温控设置, 以 2 °C·min⁻¹ 的速率从室温升至 100 °C, 保持 10 min, 以 2 °C·min⁻¹ 的速率从 100 °C 升至 400 °C, 保持 30 min, 得到 N-TiO₂/ZnO 复合纳米柱阵列薄膜. TiO₂/ZnO 复合纳米柱阵列薄膜制备方法同上, N 掺杂 TiO₂ 前驱体溶胶改为 TiO₂ 前驱体溶胶.

将 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米柱阵列薄膜分别浸入 3%(w)的 HCl 溶液中保持 20 s, 溶掉 ZnO 纳米柱, 经去离子水清洗多次, 得到 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列薄膜, 放入干燥器中备用.

1.2 光催化反应

TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列光催化降解对氯苯酚(分析纯, 天津市光复精细化工研究所)反应的实验在圆柱形玻璃反应器(70 mL)中进行. 以 400 W(Philips HPA400/30S, 荷兰)汞灯作为外照光源, 将载有 TiO₂/ZnO 或 N-TiO₂/ZnO 的复合纳米管阵列的载玻片垂直悬挂在反应器中, 薄膜面正对光源, 距光源 15 cm, 光的功率密度为 0.21 W·cm⁻². 对氯苯酚溶液内以 2 mL·min⁻¹ 速率通 O₂ 量, 磁力搅拌保持溶液浓度平衡, 风冷却保持溶液温度为 (25±2) °C. 对氯苯酚初始浓度为 5×10⁻⁵ mol·L⁻¹, 体积为 40 mL(pH= 5.74). 采用 4-氨基氮替吡啶比色法测定对氯苯酚剩余浓度, 并在相同条件下进行空白光解对比实验.

实验用水为 $\rho \geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水(所用仪器为 Milli-Q Academic, MILLIPORE, 法国).

1.3 性能表征

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM-6700F, 日本)观测 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列形貌. X 射线衍射谱(XRD, Rigaku D/max-2500, 日本, Cu 靶, K_α 线)测定 ZnO 纳米柱阵列的晶体结构. X 射线光电子能谱(XPS)的测试在 PHI1600 型 X 光电子能谱仪(Perkin Elmer, 美国, Mg-Al 靶, K_α 线)上进行, 所有的谱图按照 C 1s(284.8 eV)进行校正. 用紫外-可见分光光度计(Varian, Cary100, 美国)测定样品的紫外-可见漫反射吸收光谱.

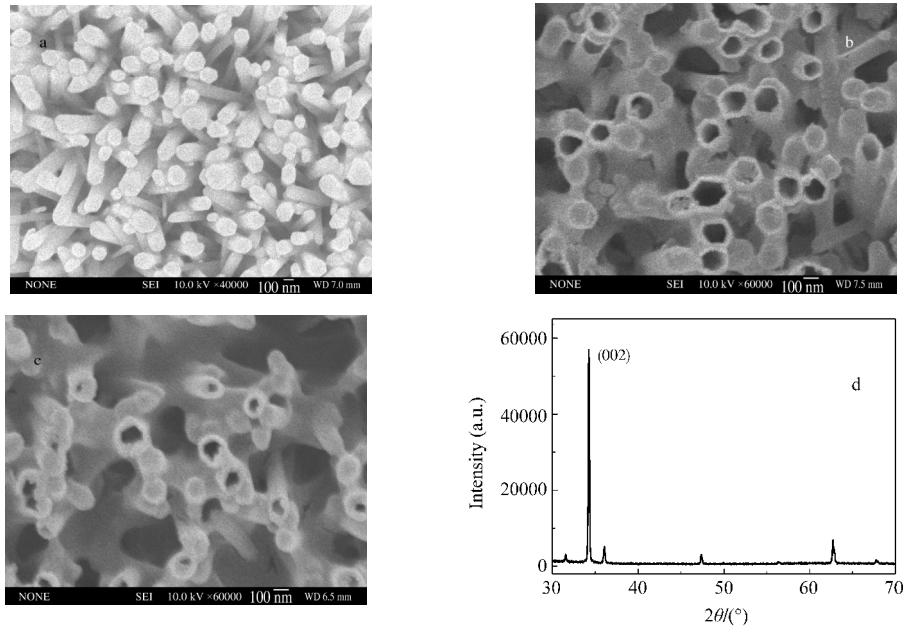


图 1 ZnO 纳米柱(a)、TiO₂/ZnO(b)、N-TiO₂/ZnO(c) 复合纳米管阵列的 SEM 照片和 ZnO 纳米柱的 XRD 谱(d)
 Fig.1 SEM images of the ZnO nanorod arrays (a), TiO₂/ZnO (b), N-TiO₂/ZnO composite nanotube arrays (c) and XRD spectrum of ZnO nanorod arrays (d)

2 结果与讨论

2.1 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列形貌

图 1 分别为 ZnO 纳米柱、TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的 SEM 照片. 在图 1a 中, ZnO 纳米柱为六角形, 直径约为 100 nm; 从 XRD 谱图中(图 1d)可以观察到 ZnO 的(002)衍射峰明显强于其它的衍射峰, 表明 ZnO 纳米柱是沿着(001)晶面生长^[20]. 在图 1(b, c)中, 可以观察到 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管为六角形, 管的直径约为 100 nm, 管壁厚度大约 20 nm, 与 ZnO 纳米柱形状相似.

2.2 XPS 谱

为了研究 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管

阵列中各元素的状态, 对样品进行了 XPS 测试. XPS 的全谱表明, 在 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中, 除 C、O、Ti、N 和 Zn 元素外, 没有发现其它的元素存在. TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中所有元素的结合能、半峰宽(FWHM)和原子分数列在表 1. 表 1 中的 C 1s, 其结合能为 284.8、286.3 和 288.6 eV, 分别归属为表面吸附的—CH₂—、—CH₂—O—(含有一个 O 原子的碳物种)和—C(O)O—(含有两个 O 原子的碳物种).

图 2 为 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的 XPS 谱的 O 1s 峰分布, 其结合能为 530.1 eV 的峰对应 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中的晶格 O, 通过计算可知(见表 1), TiO₂/ZnO 复合

表 1 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中各元素的 XPS 峰位、半峰宽(FWHM)和原子分数

Sample		C 1s			O 1s		Ti 2p		Zn 2p		N 1s
Table 1 Peak positions, full width of half maximum (FWHM) and atomic fraction of elements in TiO ₂ /ZnO and N-TiO ₂ /ZnO composite nanotube arrays											
TiO ₂	Peak position (eV)	284.8	286.3	288.6	530.1	531.6	458.6	464.3	1021.8	1044.9	
	FWHM (eV)	1.23	1.44	1.92	1.23	2.09	1.18	2.05	1.63	1.76	
	Atomic fraction (%)	26.9	3.7	3.9	26.1	25.9	11.2		2.3		
N-TiO ₂	Peak position (eV)	284.8	286.3	288.6	530.1	532.2	458.5	464.2	1021.8	1044.9	398.0–402.0
	FWHM (eV)	1.23	1.44	1.92	1.23	3.09	1.18	2.05	1.63	1.76	
	Atomic fraction (%)	14.4	12.2	9.2	16.4	36.8	7.3		1.8		1.9
Attribution		—CH ₂ —	—CH ₂ —O—	—C(O)O—	lattice O ²⁻	surface oxygen species	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	Zn 2p _{3/2} , Zn 2p _{1/2}	N-C, N-N, N-O, O-Ti-N	

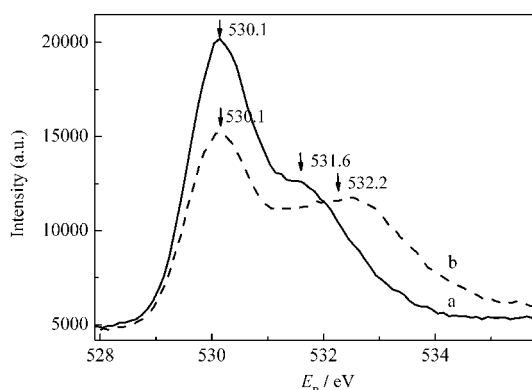


图2 TiO_2/ZnO (a)和 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ (b)复合纳米管阵列 XPS 谱的 O 1s 峰分布

Fig.2 O 1s peaks of XPS spectra for TiO_2/ZnO (a) and $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ (b) composite nanotube arrays

纳米管阵列中 TiO_2 的晶格 Ti 和 TiO_2 的晶格 O (TiO_2/ZnO 中总的晶格 O 扣除 ZnO 的晶格 O) 的原子分数比为 1:2.1; $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列中 N-TiO_2 的晶格 Ti 和 N-TiO_2 的晶格 O ($\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 中总的晶格 O 扣除 ZnO 的晶格 O) 的原子分数比为 1:2. 图 3 为 TiO_2/ZnO 和 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列的 XPS 谱的 Ti 2p 峰. 在 Ti 2p 峰中, TiO_2/ZnO 复合纳米管阵列 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰的结合能分别为 458.6 eV、464.3 eV(图 3a), 而 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰的结合能分别为 458.5、464.2 eV(图 3b). 以上结果表明, TiO_2/ZnO 和 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列中的 TiO_2 是四方晶系锐钛矿结构, 锐钛矿 TiO_2 的 Ti 2p_{3/2} 的结合能为 458.7 eV, 而金红石 TiO_2 的结合能为 459.2 eV^[21]. 另外, 在图 2 中, 结合能为 531.6 和 532.2 eV 附近的肩

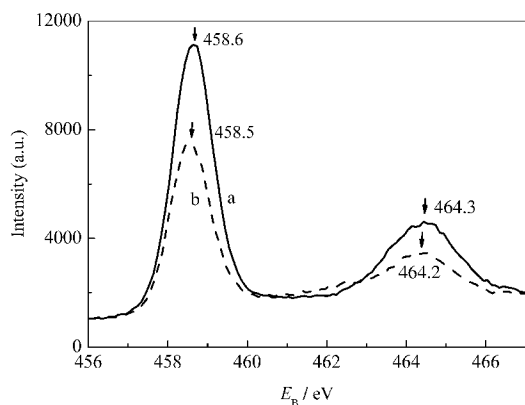


图3 TiO_2/ZnO (a)和 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ (b)复合纳米管阵列 XPS 谱的 Ti 2p 峰分布

Fig.3 Ti 2p peaks of XPS spectra for TiO_2/ZnO (a) and $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ (b) composite nanotube arrays

峰分别归属为 TiO_2/ZnO 和 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列的表面 O 物种(其中包括表面吸附的有机碳物种($-\text{CH}_2-\text{O}-$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$), 表面羟基、表面桥氧和表面 NO_x 物种), 其原子分数值见表 1.

图 4 为 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列 XPS 谱的 N 1s 峰. 结合能为 400.0 eV 附近强峰被归属为表面 N-C 和 N-N 物种^[22]; 结合能大于 400.0 eV(401.7, 403.3 和 405.1 eV)的弱峰被归属为表面 N-O_x 物种^[23]; 结合能 397.7 eV 附近的弱峰, 由于其结合能大于 Ti-N 中 N 1s 的结合能(396.0 eV)^[4,24-25], 小于 N-C 和 N-N 中 N 1s(400.0 eV)的结合能, 被归属为掺杂 N 离子取代晶格 O 离子形成 O-Ti-N(O 和 N 周围三个 Ti 离子配位)结构^[26-28]. 结果表明, 在掺杂反应过程中, 大部分 N 离子被化学吸附在 TiO_2 纳米管表面, 形成 N-C、N-N 和 N-O_x 表面物种, 而有少量的 N 离子进入 TiO_2/ZnO 复合纳米管的 TiO_2 晶格, 取代并占据了晶格 O 离子的位置(取代式掺杂), 形成 O-Ti-N(O 和 N 周围三个 Ti 离子配位)结构. 在图 3 中, 比较图 3a 和图 3b, 能够发现 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰相对 TiO_2/ZnO 复合纳米管阵列向低结合能方向产生微小的移动(N 离子的间隙式掺杂, Ti 2p 和 O 1s 峰向低结合能方向产生较明显的移动)^[27,29], 原因在于 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管中 O-Ti-N(Ti 离子与周围五个 O 和一个 N 离子配位)与 TiO_2/ZnO 复合纳米管中 O-Ti-O(Ti 离子与周围六个 O 离子配位)相比, N 离子的电负性(1.5)小于 O 离子(1.7)^[30], 从而导致 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 中 O-Ti-N 的 Ti 2p_{3/2} 结合能(458.5 eV)低于 TiO_2/ZnO 中 O-Ti-O 的 Ti 2p_{3/2} 的结合能(458.6 eV), 进一步表明有少

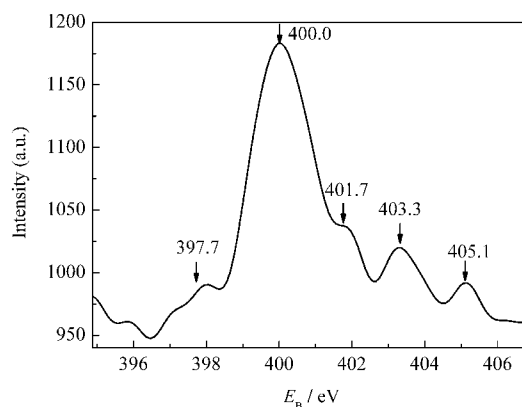


图4 $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ 复合纳米管阵列 XPS 谱的 N 1s 峰分布

Fig.4 N 1s peaks of XPS spectrum for $\text{N-TiO}_2/\text{ZnO}$ composite nanotube arrays

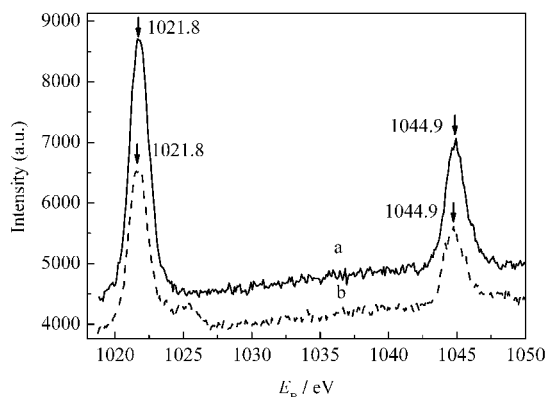


图5 TiO₂/ZnO(a)和 N-TiO₂/ZnO(b)复合纳米管阵列 XPS 谱的 Zn 2p 峰分布

Fig.5 Zn 2p peaks of XPS spectra for TiO₂/ZnO (a) and N-TiO₂/ZnO (b) composite nanotube arrays

量的 N 离子是以取代式掺杂的方式存在于 N 掺杂纳米管的 TiO₂ 晶格中. 图 5 为 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列 XPS 谱的 Zn 2p 峰分布. 结合能为 1021.8 和 1044.9 eV 峰为晶格 Zn 离子的 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 峰, 其结合能与 ZnO 的 Zn 2p_{3/2} (1021.75 eV) 峰位基本相同, 表明在 TiO₂ 和 N-TiO₂ 纳米管表面复合有少量的 ZnO 物种, 其含量见表 1.

2.3 紫外-可见漫反射吸收谱

图 6 为 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的漫反射紫外-可见吸收光谱. 350 nm 附近强的吸收峰为 TiO₂ 的带带跃迁, 起峰阈值分别约为 383.1 nm(图 6a)和 389.1 nm(图 6b), 相应的禁带宽度为 3.24 和 3.19 eV(ZnO 禁带宽度为 3.2 eV, 但含量很少可忽略). 与 TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列相比(图 6a), N-TiO₂/ZnO(图 6b)350 nm 的吸收峰产生红移(6 nm), 原因在于在 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管中,

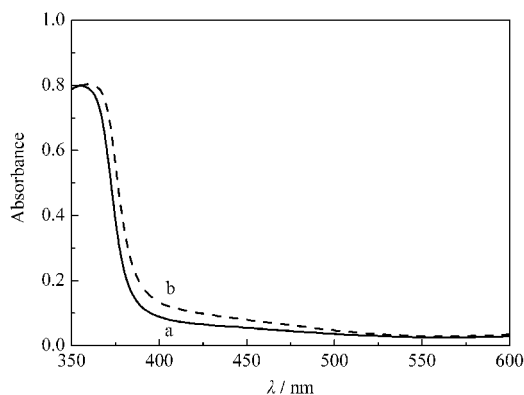


图 6 TiO₂/ZnO(a)和 N-TiO₂/ZnO(b)复合纳米管阵列的漫反射紫外-可见吸收光谱

Fig.6 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of the TiO₂/ZnO (a) and N-TiO₂/ZnO (b) composite nanotube arrays

N-TiO₂ 中的取代式掺杂 N 离子的 N 2p 和晶格 O 的 O 2p 轨道形成混合价带^[4], 使带隙变窄, 从而使吸收带边红移. Valentin 等^[31]采用密度泛函理论(DFT)计算出取代式掺杂的 N 离子形成的定域能级(取代式掺杂 N 离子的 N 2p 和晶格 O 的 O 2p 轨道形成混合价带)在 TiO₂ 价带上 0.14 eV 之内. N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列禁带宽度(3.19 eV)相对 TiO₂ 纳米管阵列(3.24 eV)减小 0.05 eV, 基本与文献相符. 另外, 在 400–500 nm 弱的吸收峰被归属为 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列表面 N 物种(N-C、N-N 和 N-O_x)的表面态能级到 TiO₂ 导带的跃迁, 其能级位置大约在价带上 0.28 eV.

2.4 光催化活性

图 7 为 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列光催化降解对氯苯酚的摩尔浓度与时间的关系曲线. 结果表明, 空白降解实验几乎没有光解. N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的光催化活性高于 TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列. 根据表征结果和光催化原理, N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的光催化活性高于 TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的主要原因是, TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的禁带宽度为 3.24 eV, 带带跃迁仅限于 $\lambda < 383.1$ nm 的紫外吸收光, 而对于 $\lambda < 383.1$ nm 苯酚分子, 增加了光生载流子的分离, 阻滞其复合^[32–33], 提高了光生载流子在固-液界面参加光催化反应的利用率. 从而导致了 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列的光催化活性提高. 但是, 纳米管表面微量 ZnO 的复合, 对光催化活性将产生一定的影响. XPS 结果表明, TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列表面 ZnO 含

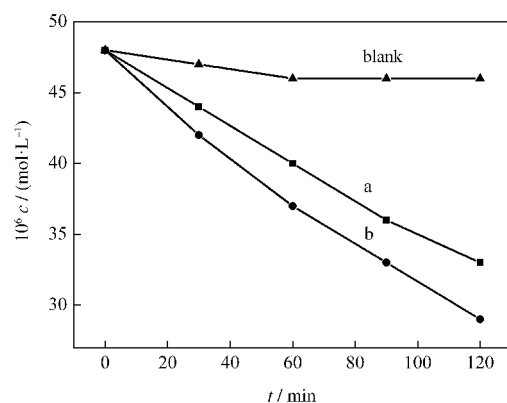


图 7 TiO₂/ZnO (a)和 N-TiO₂/ZnO (b)复合纳米管阵列光催化降解对氯苯酚的 c-t 曲线

Fig.7 c-t curves of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂/ZnO (a) and N-TiO₂/ZnO (b) composite nanotube arrays

量(2.3%)高于 N-TiO₂/ZnO 样品(1.8%)。表面较多的 ZnO 在 TiO₂/ZnO 界面将形成界面态能级, 光生电子将通过这些界面态能级与光生空穴复合, 使可见光催化活性降低。另外, 表面较多的 ZnO 将减小 TiO₂ 纳米管与对氯苯酚和 O₂ 分子的接触面积, 阻碍固-液界面光生载流子的氧化还原通道, 不利于固-液界面氧化还原反应的进行, 使光催化活性降低。

3 结 论

以 ZnO 纳米柱阵列为模板, 采用溶胶-凝胶法, 制备出 TiO₂/ZnO 和 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列。在 N-TiO₂/ZnO 复合纳米管阵列中, 掺入的 N 离子主要以 N-O_x、N-C、N-N 物种的形式被化学吸附在 TiO₂ 纳米管表面, 在价带上 0.28 eV 附近形成 N 离子的表面态能级, 产生表面态能级到导带的可见光跃迁; 仅有少量的 N 离子以取代式掺杂的方式占据 TiO₂ 中晶格 O, N 离子的 N 2p 和晶格 O 的 O 2p 轨道形成混合价带, 使带隙变窄; 从而拓宽了纳米管阵列光的吸收范围, 增加了吸收效率和光生载流子的分离, 提高了纳米管阵列的光催化活性。

References

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*: 69
- Thompson, T. L.; Yates Jr., J. T. *Chem. Rev.*, **2006**, *106*: 4428
- Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*: 2891
- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, *293*: 269
- Cao, Y. A.; Xie, T. F.; Zhang, X. T.; Guan, Z. S.; Ma, Y.; Wu, Z. Y.; Bai, Y. B.; Li, T. J.; Yao, J. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, *15*: 680 [曹亚安, 谢腾峰, 张昕彤, 管自生, 马颖, 吴志芸, 白玉白, 李铁津, 姚建年. 物理化学学报, **1999**, *15*: 680]
- Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2003**, *42*: 4908
- Cao, Y.; Yang, W.; Zhang, W.; Liu, G.; Yue, P. *New J. Chem.*, **2004**, *28*: 218
- Chen, X.; Burda, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*: 5018
- Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L. *Nano Lett.*, **2003**, *3*: 1049
- Yu, J. C.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*: 3808
- Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*: 3370
- Mor, G.; Shankar, K.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Nano Lett.*, **2005**, *5*: 191
- Lai, Y. K.; Sun, L.; Zuo, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*: 1063 [赖跃坤, 孙 岚, 左 娟. 物理化学学报, **2004**, *20*: 1063]
- Qiu, J.; Yu, W.; Gao, X.; Li, X. *Nanotechnology*, **2006**, *17*: 4695
- Liu, Z.; Zhang, X.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D.; Murakami, T.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*: 253
- Gong, D.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K. *Mater. Res.*, **2001**, *16*: 3331
- Lu, N.; Quan, X.; Li, J.; Chen, S.; Yu, H.; Chen, G. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*: 11836
- Ghivov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki, P. *Nano Lett.*, **2006**, *6*: 1080
- Sakohara, S.; Tickanan, L. D.; Anderson, M. A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*: 11086
- Feng, X.; Feng, L.; Jin, M.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*: 62
- Farfan-Arribas, E.; Madix, R. J. *Surf. Sci.*, **2003**, *544*: 241
- Kang, I.; Zhang, Q.; Yin, S.; Sato, T.; Saito, F. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, *42*: 3622
- Wang, X.; Yu, J.; Chen, Y.; Wu, L.; Fu, X. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*: 2369
- Yamada, K.; Yamane, H.; Matsushima, S.; Nakamura, H.; Sonoda, T.; Miura, S.; Kumada, K. *Thin Solid Films*, **2008**, *516*: 7560
- Saha, N. C.; Tompkins, H. G. *J. Appl. Phys.*, **1992**, *72*: 3072
- Ma, T.; Akiyama, M.; Abe, E.; Imai, I. *Nano Lett.*, **2005**, *5*: 2543
- Sathish, M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R. P.; Gopinath, C. S. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*: 6349
- Kobayakawa, K.; Murakami, Y.; Sato, Y. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, *170*: 177
- Chen, X.; Burda, C. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*: 15446
- Dean, J. A. *Lange's hand book of chemistry*. 13th ed. New York: McGraw Hill Book Company, 1985: Chapters 3-9
- Valentin, C. D.; Pacchioni, G.; Selloni, A.; Livraghi, S.; Giamello, E. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*: 11414
- Luo, D. C.; Zhang, L. L.; Long, H. J.; Chen, Y. M.; Cao, Y. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, *24*: 1095 [罗大超, 张兰兰, 龙绘锦, 陈咏梅, 曹亚安. 物理化学学报, **2008**, *24*: 1095]
- Gao, B.; Ma, Y.; Cao, Y. A.; Yang, W.; Yao, J. N. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*: 14391