

改性 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电化学性能研究

靳雨馨¹, 石颖哲¹, 王璇^{1,2}

(1. 内蒙古大学 生态与环境学院, 内蒙古 呼和浩特 010021)

(2. 内蒙古自治区环境污染控制与废物资源化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘 要: 近年来, 掺杂改性的 TiO₂ 纳米管作为光催化材料的研究受到广泛关注。本实验采用阳极氧化法在 Ti 板表面制备规则有序的 TiO₂ 纳米管, 通过在电解液中直接添加含 Fe、N 元素的化学试剂对其进行掺杂改性。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱对 TiO₂ 纳米管进行表征, 确定 TiO₂ 纳米管的最佳制备条件。最后利用瞬态光电流曲线、开路电位曲线、线性伏安扫描曲线对其光电化学性能进行比较。研究发现, 1% 的 Fe 元素掺杂材料具有更好的光电响应, 光照时开路电位可达 0.345 V; 9% 的 N 元素掺杂材料具有最好的光电活性, 光照时开路电位可达 0.3 V。

关键词: 阳极氧化法; TiO₂ 纳米管; 改性; 光电化学性能

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0614-07

TiO₂ 是一种 N 型半导体, 它是光催化材料的重要代表之一。具有规则多孔特性的 TiO₂ 纳米管阵列是 TiO₂ 的一类特殊结构, 由于其对电子传输和电解质传导速率的促进作用, 有利于 TiO₂ 光电化学性能的提高, 因此受到广泛关注。TiO₂ 纳米管材料常见的制备方法有水热合成法、电沉积法、模板法等, 但这些方法制备过程复杂、成本高, 不利于实现工业化和能源化^[1]。目前, 有学者采用含 F 体系的阳极氧化法在 Ti 基体上成功制备了 TiO₂ 纳米管^[2], 这种方法因设备成本低、操作简单、反应过程易控制且不会产生二次污染而得到广泛应用。

传统的 TiO₂ 带隙能 (3.2 eV) 较宽, 只能被波长 $\lambda < 380$ nm 的紫外光激发, 而太阳光谱中紫外光仅有 5% 左右, 因此, 如何拓展 TiO₂ 的光响应范围是光催化技术的热点和难点。通过研究发现, 采用金属掺杂、非金属掺杂、半导体复合、染料敏化等方法^[3]对 TiO₂ 晶体结构进行改变, 可减小带隙能, 有利于获得对可见光响应的 TiO₂ 纳米管。Fe³⁺ 具有半充满 d 电子构型, 且离子半径与 Ti⁴⁺ 相近, 是理想的掺杂元素之一^[4]。在对 TiO₂ 进行改性的非金属元素中, N 原子由于具有和 O 原子相近的尺寸以及较小的电离能而被认为是最有效的掺杂剂^[4]。

本研究在不同条件下, 采用阳极氧化法在 Ti 板表面制备规则有序的 TiO₂ 纳米管, 对其形貌、结构、晶体及性能进行比较, 确定 TiO₂ 纳米管的最佳制备条

件。在最佳条件下, 分别对钛基 TiO₂ 纳米管材料进行 Fe、N 掺杂, 通过 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱对 TiO₂ 纳米管的晶体结构和元素进行表征, 研究掺杂浓度对材料结构和性能的影响。并分别在光照和非光照条件下利用电化学工作站扫描电极体系的瞬态光电流曲线、开路电位-时间曲线、线性伏安扫描曲线, 分析此阵列电极的光电化学性能。

1 实 验

实验试剂: 氢氟酸、浓硝酸、乙醇、丙酮、尿素、六水合三氯化铁、硫酸钠均为分析纯。

实验仪器: 磁力搅拌器 (C-MAG HS7S25)、扫描电子显微镜 (SU8010)、X 射线衍射仪 (Empyrean 锐影)、X 射线光电子能谱 (ESCALABXI)、电化学工作站 (Zennium-Pro)、恒定电源 (KXN-305D)、马弗炉 (SX-G01123)。

预处理: 将工业纯钛片 (纯度为 99.95%, 0.2 mm 厚) 裁剪成 2 cm×2 cm 的正方形, 依次使用 400#、800# 和 1200# 砂纸向同一方向打磨至光滑。将打磨完成的钛片放入混合酸溶液 (HF:HNO₃:H₂O=1:4:5) 中浸泡 5 min 进行酸洗, 取出后分别用乙醇、丙酮和去离子水超声清洗基体钛片。

阳极氧化法处理: 室温下, 以预处理后的 Ti 片为阳极, Ni 片为阴极置于电化学单室电解池中, 电解液为一定浓度的 NH₄F 水溶液, 电极间距为 3 cm, 施加

收稿日期: 2020-02-25

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金 (2019BS02013); 内蒙古自治区高等学校科研项目 (NJZY18011)

作者简介: 靳雨馨, 女, 1995 年生, 硕士, 内蒙古大学生态与环境学院, 内蒙古 呼和浩特 010021, E-mail: 278915810@qq.com

恒定电压, 对钛片进行阳极氧化处理。实验过程中辅以转速为 200 r/min 的磁力搅拌, 保持电解液均匀。一定时间后停止氧化, 将阳极用超纯水冲洗干净, 在空气中自然晾干后放入马弗炉中以 10 °C/min 的升温速率至一定温度进行退火处理 240 min, 冷却后即可得到 Ti 基 TiO₂ 纳米管阵列电极。

用控制变量法制备 TiO₂ 纳米管阵列的实验条件如表 1 所示, 研究不同条件对 TiO₂ 纳米管阵列的影响, 从而得到最佳制备条件。

在 TiO₂ 纳米管阵列的最佳制备条件下, 对其进行掺杂。使用去离子水配制分别含有质量分数为 0.1%、0.5%、0.9% 的 Fe 和 N 元素的 NH₄F 电解液, 通过阳极氧化和退火处理得到 Fe 掺杂改性的 TiO₂ 纳米管阵列电极和 N 掺杂改性的 TiO₂ 纳米管阵列电极, 分别记为 Fe-1、Fe-5、Fe-9、N-1、N-5、N-9。

掺杂实验的 Fe、N 元素所使用化学试剂为 FeCl₃·6H₂O 和 CO(NH₂)₂。

用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察 TiO₂ 纳米管的微观形貌, 用 X 射线衍射仪 (XRD) 对其及晶体结构进行测试分析, 测试条件为: Cu 靶 K α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 20°~80°。采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测 Fe、N 元素是否成功掺杂进入了 TiO₂ 纳米管阵列。

光电化学性能测试在单室的三电极体系中进行, TiO₂ 纳米管电极为工作电极, 辅助电极为铂片, 饱和甘汞电极作为参比电极, 0.5 mol/L 的 Na₂SO₄ 为支持电解质。采用电化学工作站在室温下测试, 外照光源采用 45 W 的高效节能灯。采用计时电流法 (chrono-

amperometry) 在 0 V 电压下, 连接开路电压, 测 250 s 内的电流-时间 ($I-t$) 曲线, 每 50 s 开关一次光源^[5]。在光照和非光照条件下, 测 300 s 内的开路电位-时间 ($U-t$) 曲线 (open circuit potential)。在 ± 1 V 间, 10 mV/s 的扫速下^[6], 用线性伏安扫描 (linear sweep voltammetry) 测得 $I-V$ 曲线。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列 SEM 形貌表征

图 1a 为未处理钛片的扫描电镜照片, 图 1b、1c、1d 分别为在 10、20、30 V 的恒定电压下, 在 0.3 mol/L 的 NH₄F 电解液中, 氧化 30 min 后形成的 TiO₂ 纳米管阵列的扫描电镜照片。可以看出, 在 10 V 恒定电压下会形成较为规则的 TiO₂ 纳米管, 孔径约为 30 nm。随着电压的增大, 规则的 TiO₂ 纳米管开始变形, 管状结构逐渐消失。这是因为在 10 V 的制备电压下, 纳米管生长速度与电压对其腐蚀速率达到了动态平衡, 形成的纳米管阵列有序且规则^[7]。电压大于 10 V 时, 纳米管生长速度小于腐蚀速度, 其生长被抑制, 管状结构被腐蚀。

图 2a、2b、2c、2d 分别为 10 V 恒定电压下, 在不同浓度的 NH₄F 电解液中氧化 30 min 所形成的 TiO₂ 纳米管的扫描电镜照片。可以看出, 浓度为 0.1 mol/L 时, 表面还有许多没有氧化的 Ti, 或者是形成的 TiO₂ 还没有出现规整的纳米管; NH₄F 浓度为 0.3 mol/L 时形成的 TiO₂ 纳米管排列规则且管状结构清晰; 当 NH₄F 浓度增大到 0.5 mol/L 时, 管状阵列结构存在, 但开始变得不规则; NH₄F 浓度为 1.0 mol/L 时, TiO₂ 纳米管阵列大部分发生腐蚀溶解, 管状阵列结构完全消失, 表面有明显的凸起。

图 3a、3b、3c、3d 分别为钛片在 10 V 恒定电压下, 在 0.3 mol/L 浓度的 NH₄F 电解液中氧化不同时间形成的 TiO₂ 纳米管形貌。可以看出, 在氧化 10 min 时, TiO₂ 表层逐渐溶解, 表面形成许多孔径约为 10 nm 的小孔; 氧化 30 min 时, 随着 TiO₂ 纳米管的生长, 表面的多孔结构发生腐蚀溶解, 形成了排列规则的、紧凑的、竖直生长的 TiO₂ 纳米管阵列, 孔径约为 30 nm; 氧化至 40 min 时, 部分管状结构消失, 这是由于 Ti 在被氧化成 TiO₂ 的过程中氧化物也会被腐蚀溶解, 导致纳米管结构坍塌; 随着氧化时间的增加, 腐蚀作用明显, 60 min 时, 不再有明显的管状结构, 可以看见有许多明亮的小突起, 被俗称为“纳米草”^[8], 降低了纳米管的长度。

综上, TiO₂ 纳米管阵列最佳制备条件为: 10 V 的恒定电压, 0.3 mol/L 的 NH₄F 电解液, 阳极氧化 30 min。

2.2 TiO₂ 纳米管阵列 XRD 表征

图 4a 为不同退火温度下的 TiO₂ 纳米管的 XRD 图

表 1 钛基 TiO₂ 纳米管电极材料的制备条件
Table 1 Preparation conditions of titanium-based TiO₂ nanotube electrode materials

Number	Voltage/ V	Time/ min	Concentration/ mol·L ⁻¹	Annealing temperature/°C
1	10	30	0.3	650
	20	30	0.3	650
	30	30	0.3	650
2	10	10	0.3	650
	10	30	0.3	650
	10	40	0.3	650
	10	60	0.3	650
3	10	30	0.1	650
	10	30	0.3	650
	10	30	0.5	650
	10	30	1.0	650
4	10	30	0.3	550
	10	30	0.3	650
	10	30	0.3	750
	10	30	0.3	850

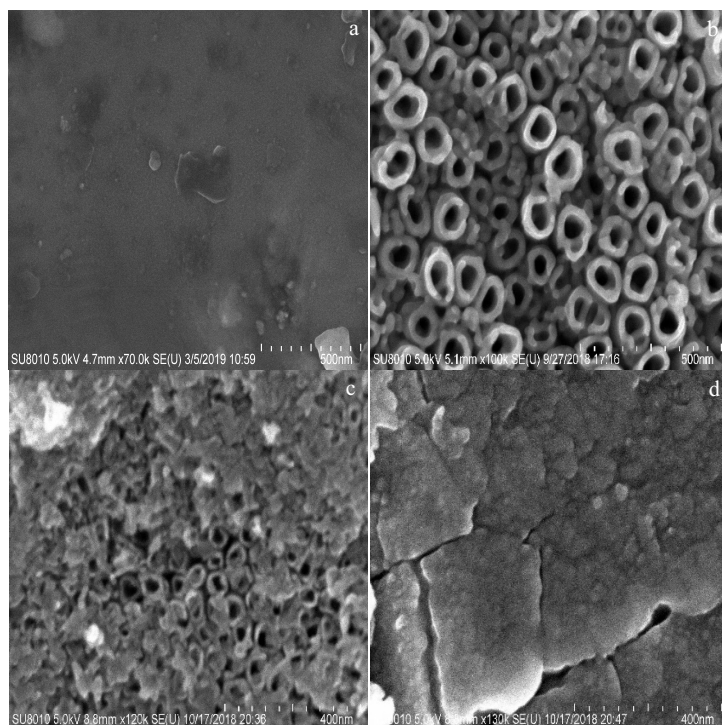


图 1 不同电压下制备的二氧化钛纳米管形貌

Fig.1 SEM morphologies of original titanium sheet (a) and TiO_2 nanotubes prepared at different constant voltages: (b) 10 V, (c) 20 V, and (d) 30 V

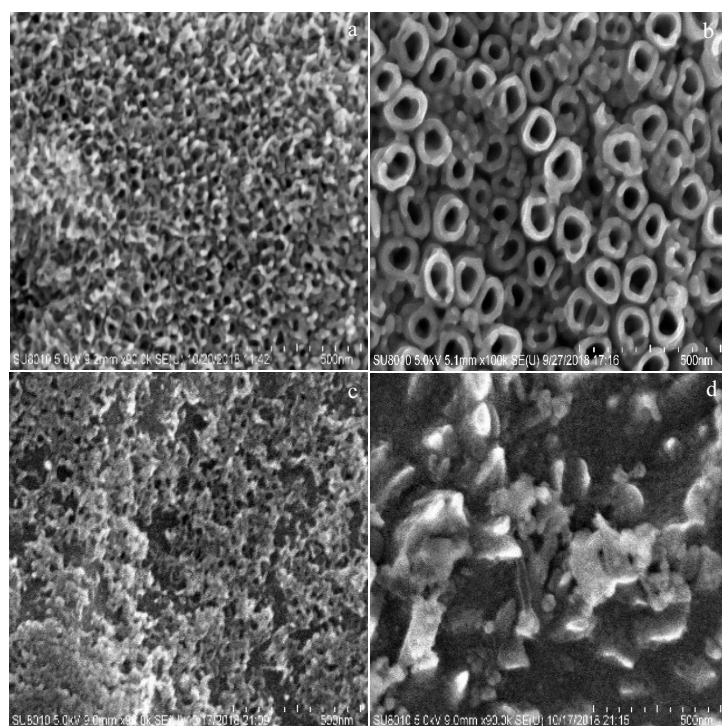


图 2 不同电解液浓度下制备的二氧化钛纳米管形貌

Fig.2 SEM morphologies of TiO_2 nanotubes prepared with different NH_4F electrolyte concentrations: (a) 0.1 mol/L, (b) 0.3 mol/L, (c) 0.5 mol/L, and (d) 1.0 mol/L

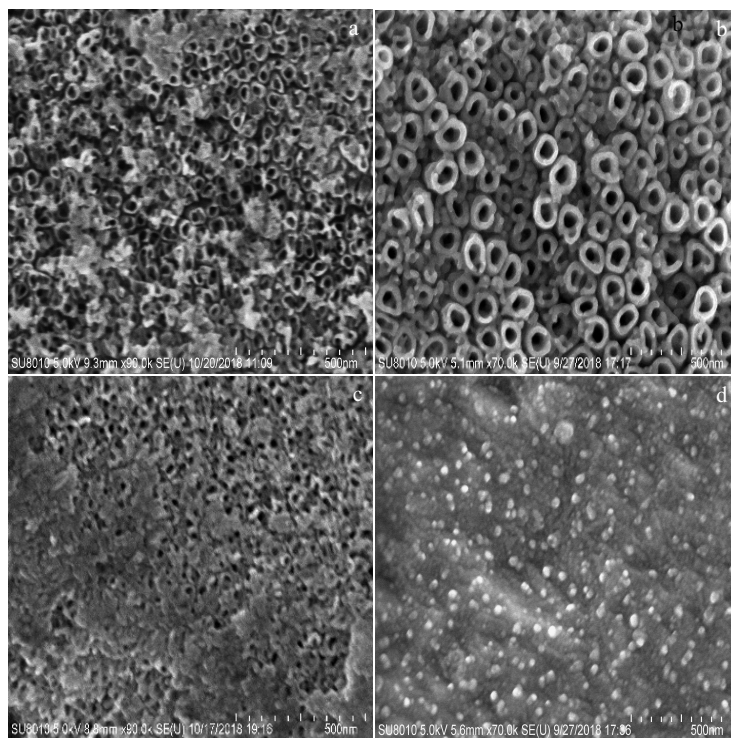


图 3 不同氧化时间下制备的二氧化钛纳米管形貌

Fig.3 SEM morphologies of TiO_2 nanotubes prepared with different oxidation time: (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 40 min, and (d) 60 min

谱。Anatase 为锐钛矿晶型、Rutile 为金红石型、Brookite 为板钛矿型。由图可知, 锐钛矿出峰位置在 25.463° , 对应 (101) 晶面^[9], 金红石在 27.655° 出峰, 对应 (110) 晶面。空白试样中钛的出峰位置在 38.504° 、 40.36° 、 53.039° 、 70.846° , 说明不存在锐钛矿和金红石晶型。然而 550°C 退火处理后的 TiO_2 纳米管开始出现锐钛矿和金红石型的混合晶型, 随着温度的升高, 金红石晶型的组成比例在混合晶型中升高, 可见, 高温使 TiO_2 纳

米管晶型发生转变。研究表明, 锐钛矿和金红石型的混合晶型活性较高^[10], 可得出 650°C 为最佳的退火温度。

图 4b 为空白、Fe-1、Fe-5、Fe-9 不同 Fe 浓度掺杂试样的 XRD 图谱。通过分析可知, 未掺杂的 TiO_2 金红石晶型出峰位置为 27.649° , 掺杂后的 Fe-1, 出峰位置在 27.638° , Fe-5 在 27.604° , Fe-9 在 27.573° , 可见随着 Fe 元素掺杂浓度变大, 金红石出峰角度有向左的小幅度偏移, 峰高是随着掺杂离子浓度变大而变低。

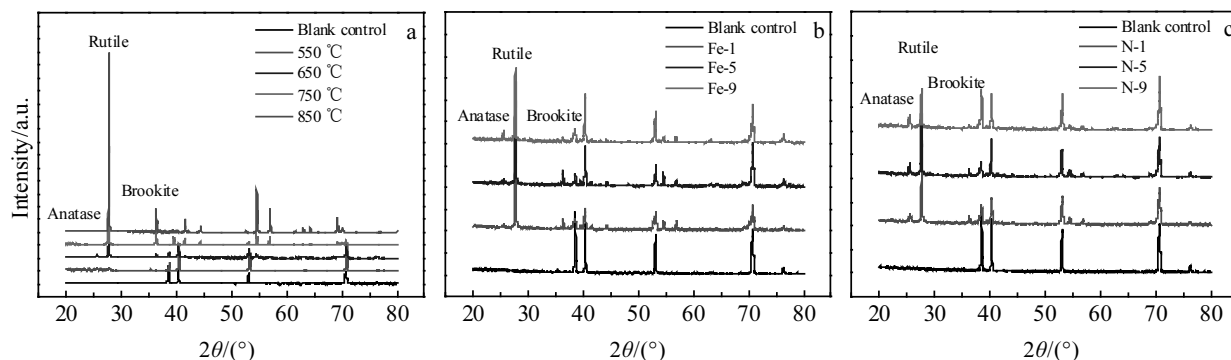


图 4 不同条件下制备的二氧化钛纳米管的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of TiO_2 nanotubes prepared under different annealing temperatures (a), Fe concentrations (b), and N concentrations (c)

图 4c 为空白、N-1、N-5、N-9 不同 N 浓度掺杂试样的 XRD 图谱。未掺杂的 TiO_2 金红石晶型出峰位置为 27.649° ，掺杂后的 N-1，出峰位置在 27.642° ，N-5 在 27.550° ，N-9 在 27.540° ，可见 N 元素的掺杂规律与 Fe 相同，金红石出峰角度有向左的小幅度偏移。但是，随着 N 元素掺杂浓度的升高，峰面积明显减小，说明 N 掺杂会抑制 TiO_2 晶粒的生长。

2.3 Fe-1、N-1 掺杂的 TiO_2 纳米管阵列 XPS 表征

图 5a 是 0.1% 掺杂的 Fe-1 TiO_2 纳米管的 XPS 全谱。由图 5a 可知，制得的样品中含有 Fe、Ti、O 和 C 元素，说明 Fe 元素成功掺杂进入样品。图 5b 和 5c 分别为 Ti 2p 轨道和 Fe 2p 轨道的高分辨 XPS 谱图。图 5b 中结合能为 458.45 和 464.2 eV 处的峰为 TiO_2 晶格中 Ti^{4+} 的特征峰，分别对应 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ [10]。图 5c 中位于 710.6 和 723.6 eV 的谱峰分别属于 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ ，表明 Fe 元素是以 Fe^{3+} 的形式取代了部分 Ti^{4+} 进入了 TiO_2 晶格中，形成 Ti-O-Fe 网络 [11,12]。 TiO_2 晶格中掺杂 Fe 元素后，捕获大量电子且出现氧空位，氧空位的存在缩小了 TiO_2 的禁带宽度，使得外层单子在很低的能量激发下就能发生跃迁，拓宽了光响应范围。

图 5d 是 0.1% 掺杂的 N-1 TiO_2 纳米管的 XPS 全谱图。可以看出，制得的样品中含有 N、Ti、O 和 C 元素，说

明 N 元素成功掺杂进入样品，其中 280 eV 左右有 C 1s 轨道，可能是有机前驱体残留的 C 元素 [13]。图 5e 和 5f 分别为 Ti 2p 和 N 1s 轨道的高分辨 XPS 谱图。图 5e 中结合能为 458.55 和 464.35 eV 处的峰为 TiO_2 晶格中 Ti^{4+} 的特征峰，分别对应 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 。Ti $2p_{3/2}$ 的结合能比标准值 (458.8 eV) 低 0.25 eV，是 N 掺杂后产生 Ti^{3+} (457.40 eV) 的原因 [14,15]。图 5f 为 N 1s 在 392 到 408 eV 的宽谱，399.6 eV 的位置有 1 个明显的峰。很多学者把略低于 400 eV 的峰归为 N 代替 TiO_2 晶格中 O 形成的 N—Ti—O 键 [16,17]。同时，N 元素进入分子内部后，使得原来分子中的空间网状结构出现环状结构，削弱了 TiO_2 分子间原有的结合力，而化合价态的差异又进一步影响了光响应范围。由于 N^{3-} 取代 O^{2-} ，过剩的电子在低能量激发下就可以发生跃迁，拓宽了光响应范围 [18]。

Fe、N 元素进入 TiO_2 晶体内部的形式不同，形成的网状结构也不同。但都导致电子跃迁，拓宽了其光响应范围。

综上，通过 XPS 表征得出：Fe、N 元素均已成功掺杂到样品中。

2.4 光电化学性能分析

2.4.1 Fe 掺杂 TiO_2 纳米管的分析

图 6a 为 Fe-1、Fe-5、Fe-9 的 $I-t$ 曲线，属于瞬态

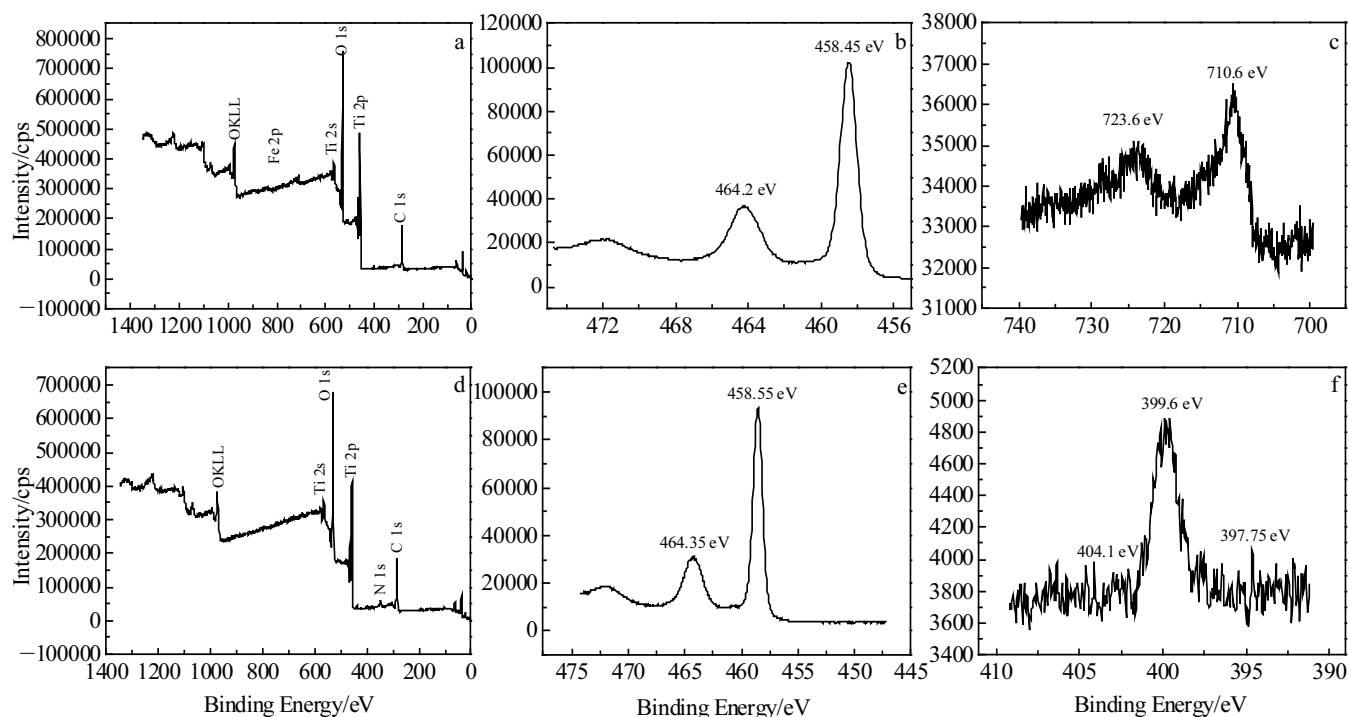


图 5 0.1% 掺杂的 Fe-1、N-1 二氧化钛纳米管的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of Fe-1 (a~c) and N-1 (d~f) TiO_2 nanotubes: (a) XPS full spectrum of Fe-1 nanotubes, (b) Ti 2p orbit high resolution XPS spectrum, and (c) Fe 2p orbit high resolution XPS spectrum; (d) XPS full spectrum of N-1 nanotubes, (e) Ti 2p orbit high resolution XPS spectrum, and (f) N 1s orbit high resolution XPS spectrum

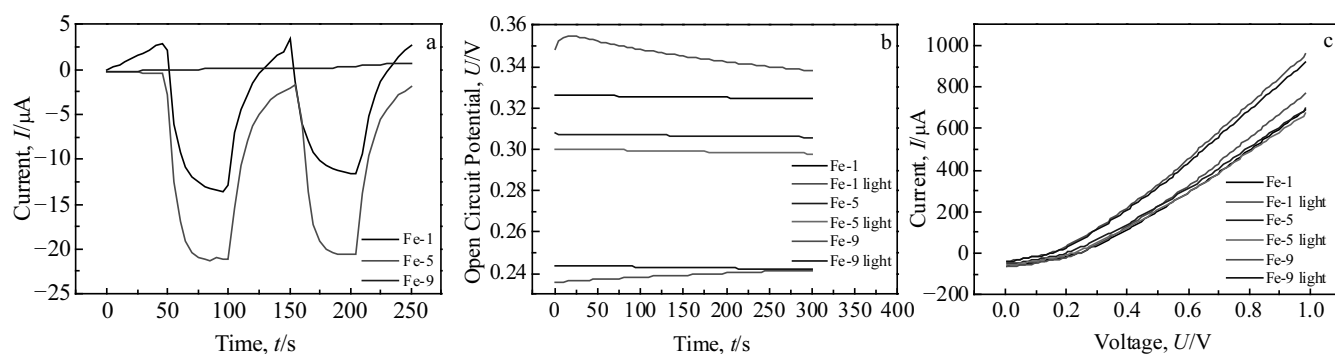


图6 不同浓度 Fe 掺杂电极的光电化学性能测试图

Fig.6 Photoelectrochemical performance test charts of Fe-doped electrodes with different Fe concentrations: (a) transient photocurrent curves, (b) open-circuit potential-time curves, and (c) linear voltammetry scan curves

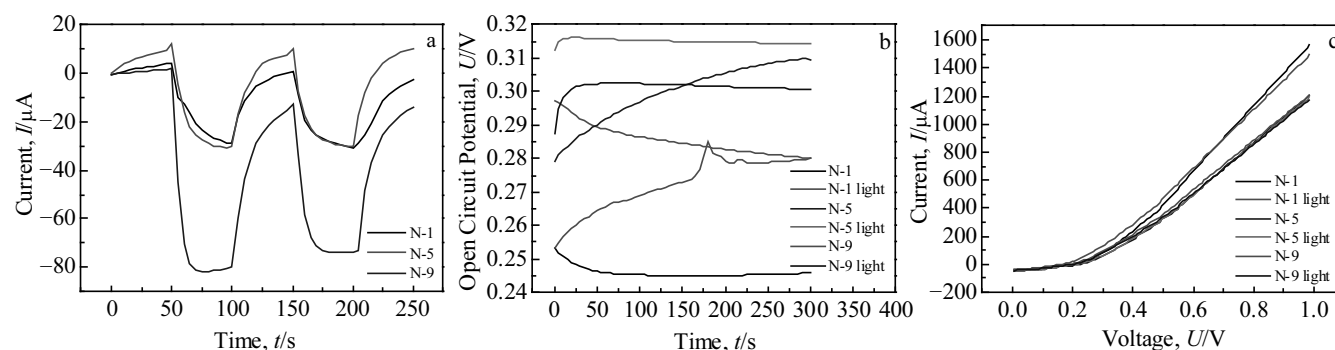


图7 不同浓度 N 掺杂电极的光电化学性能测试图

Fig.7 Photoelectrochemical performance test charts of N-doped electrodes with different N concentrations: (a) transient photocurrent curves, (b) open-circuit potential-time curves, and (c) linear voltammetry scan curves

光电流-时间谱。它是公认的研究半导体电极/溶液界面光生电荷转移特性的有效表征^[16,17]。可以看出, Fe-1、Fe-5 在光照和非光照转换时电流均有明显的变化,说明它们对光有敏感效应,具有良好的光电化学特性。出现这种现象的主要原因是,光照时,半导体电极中产生的光生电子和光生空穴迅速分离,扩散至电极/溶液的界面,并建立双电层,而产生开路电压^[18,19]。但 Fe-9 几乎没有变化,可见 Fe 元素掺杂过多,会直接降低它的光电活性。图 6b 为 Fe-1、Fe-5、Fe-9 在光照和非光照时的 $U-t$ 曲线。只有 Fe-1 在光照时比非光照条件下具有更高的开路电位,达到 0.345 V 左右;而 Fe-5 的光电活性被抑制,光照时开路电位减小;Fe-9 的变化不明显。图 6c 是 $I-U$ 曲线。发现在相同电压下,Fe-9 具有比 Fe-1、Fe-5 稍大的电流,可能是由于 Fe-9 自身的电阻较小。

综上所述, Fe-1 具有更好的光电响应,即 Fe 元素的最佳掺杂量为 0.1%。

2.4.2 N 掺杂 TiO₂ 纳米管的分析

图 7a 为 N-1、N-5、N-9 的 $I-t$ 曲线。可以看出,

3 种材料均有明显的变化, N-9 变化最大,具有良好的光电敏感效应。图 7b 为 N-1、N-5、N-9 的 $U-t$ 曲线,发现 3 种电极光照时的开路电位均大于非光照时, N-9 的电位差最大, ΔU 为 0.035 V; N-5 在光照时的开路电位最大,约为 0.317 V;其次是 N-9,约为 0.3 V。图 7c 为 $I-U$ 图。发现光电活性最差的 N-1 反而具有更大的电流,可能是其电阻较小。可见电阻小,光电活性反而会被限制,此结论与 Fe 掺杂结论相符。

综上, N-9 具有最好的光电活性,可见,一定范围内, N 元素掺杂量的增加会促进它的光电性能。

3 结 论

1) TiO₂ 纳米管阵列最佳的制备条件为: 10 V 的恒定电压, 0.3 mol/L 的 NH₄F 电解液, 阳极氧化 30 min。650 °C 为最佳的退火温度。

2) 随着 Fe 元素掺杂浓度变大, 金红石出峰角度有向左的小幅度偏移, 峰高随着掺杂离子浓度变大而变低。Fe 元素掺杂过多, 会降低它的光电活性。可见,

Fe 元素掺杂浓度的变化对它的光电性能有规律性的影响。N 元素的掺杂规律与 Fe 相似。但是, 随着 N 元素掺杂浓度的升高, 峰面积明显减小, 说明 N 掺杂会抑制 TiO₂ 晶粒的生长。

3) TiO₂ 晶格中掺杂 Fe、N 元素后, 其网络结构均发生了变化, 且拓宽了它的光响应范围。

4) Fe 元素掺杂中, Fe-1 具有更好的光电响应; N 元素掺杂中, N-9 具有最好的光电活性。Fe-1 和 N-9 的 *I-t* 曲线相比, N-9 具有更好的光电敏感效应; 但是光照时 Fe-1 的开路电位略高于 N-9。

参考文献 References

- [1] Li He(李 贺), Yao Suwei(姚素薇), Zhang Weiguo(张卫国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1749
- [2] Zhang Yaping(张亚萍), Ding Wenming(丁文明), Zhu Haifeng(朱海丰) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2019, 34(8): 797
- [3] Guo Tao, Wang Changzheng, Xu Ping *et al. Global Challenges* [J], 2019, 3(5): 1 800 084 (1-7)
- [4] Liu Haijin(刘海津), Liu Guoguang(刘国光), Hou Zehua(侯泽华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 723
- [5] Parnicka P, Mazierski P, Lisowski W *et al. Results in Physics* [J], 2019, 12: 412
- [6] Wang Xiujuan(王秀娟), Fan Xinmin(樊新民). *Chemical Engineering and Equipment*(化学工程与装备)[J], 2017(3): 1
- [7] Dong Hao(董 浩), Huang Qiuan(黄秋安), Shi Dawei(石大为) *et al. Journal of Hubei University, Natural Science*(湖北大学学报, 自然科学版)[J], 2018, 40(02): 119
- [8] Niu Dongmei(牛冬梅). *Science & Technology Vision*(科技视界)[J], 2018, 36: 116
- [9] Qiu Lanxin(邱澜鑫), Dong Rong(董 荣), Cai Fanggong(蔡芳共) *et al. Electronic Components & Materials*(电子元件与材料)[J], 2019(11): 1
- [10] Yan Shuang(颜 双). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018
- [11] Sun Yajing(孙雅静). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018
- [12] Samadi A, Ahmadi R, Hosseini S M. *Organic Electronics*[J], 2019, 75: 105 405
- [13] Fang Zhi(房 治), Zhou Qingxiang(周庆祥). *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2012, 70(17): 1767
- [14] Tan Chao(谭 超), Li Yijiu(李义久), Liao Qiangqiang(廖强强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 551
- [15] Wu Jia(武 佳), Zhu Kai(朱 凯), Xu Hao(徐 浩) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2019, 40(6): 917
- [16] Purbarani M E, Sari F N I, Ting J M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 378: 125 073
- [17] Li Xiaobing, Zhang Tao, Chen Yubin *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2020, 382(2): 122 783
- [18] Wu Tong, Chen Changlong, Wei Yuling *et al. Dalton Transactions*[J], 2019, 48(32): 12 096
- [19] Zhao Bin(赵 斌), Zhang Ruijing(张芮境), Shen Qianqian(申倩倩) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程学报)[J], 2019, 47(8): 90

Study on Photoelectrochemical Performance of Modified TiO₂ Nanotube Array Electrode

Jin Yuxin¹, Shi Yingzhe¹, Wang Xuan^{1,2}

(1. School of Ecology and Environment, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

(2. Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Recycling, Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010021, China)

Abstract: In recent years, the research of doped modified TiO₂ nanotubes as photocatalytic materials has received widespread attention. In this research, anodic oxidation method was used to prepare regular and ordered TiO₂ nanotubes on the surface of Ti plate, and the chemical reagents containing Fe and N elements were directly added to the electrolyte to modify TiO₂ nanotubes. SEM, X-ray diffractometer and X-ray photoelectron spectroscopy were used to characterize TiO₂ nanotubes, and the optimal preparation conditions of TiO₂ nanotubes were determined. Finally, the transient photocurrent curve, open-circuit potential curve, and linear voltammetric scanning curve were used to compare their photoelectrochemical performance. The results show that 1% Fe element doped material has better photoelectric response, and the open circuit potential can reach 0.345 V under light; 9% N element doped material has the best photoelectric activity, and open circuit potential can reach 0.3 V.

Key words: anodic oxidation method; TiO₂ nanotubes; modify; photoelectrochemical performance

Corresponding author: Wang Xuan, Ph. D., Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Waste Recycling, Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010021, P. R. China, E-mail: 506817481@qq.com