

TiO₂ 纳米管阵列的制备与改性研究进展

柳堤¹, 江少群^{1,2}, 王刚¹

(1. 河海大学, 南京 211100; 2. 南通河海大学海洋与近海工程研究院, 江苏 南通 226019)

摘要: TiO₂ 纳米管阵列具有比表面积大、吸附能力强和电子迁移率高等优点, 在光催化降解有机污染物、染料敏化太阳能电池、光解水制氢、气敏元器件等领域具有广阔的应用前景, 是当前人们的研究热点之一。对 TiO₂ 纳米管阵列的常见制备方法及其制备原理进行了综述, 并分析了各种制备方法的优缺点。同时, TiO₂ 由于是宽禁带半导体, 其光吸收波长主要集中在紫外光区, 光响应范围窄导致其对可见光的利用率较低。降低 TiO₂ 的禁带宽度、抑制光生载流子-空穴的复合, 成为提高 TiO₂ 纳米管阵列的光催化效率及太阳能利用率的改性研究重点。着重阐述了国内外通过掺杂金属和非金属离子、沉积贵金属、复合半导体等方法来引入杂质或缺陷, 使其光生载流子-空穴的复合减缓, 或使其吸收光谱红移, 从而达到提高光催化效果的相关研究进展, 并指出了今后 TiO₂ 纳米管阵列在制备、改性和应用等方面的研究重点和方向。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 掺杂; 沉积; 改性; 光催化

中图分类号: TQ426.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0071-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.013

Study Progress on Preparation and Modification of TiO₂ Nanotube Array

LIU Di¹, JIANG Shao-qun^{1,2}, WANG Gang¹

(1. Hohai University, Nanjing 211100, China;

2. Nantong Hohai University Ocean and Offshore Engineering Research Institute, Nantong 226019, China)

ABSTRACT: Since TiO₂ nanotube array feature in large specific surface area, strong adsorption capacity and high electron mobility, it has wide application prospect in fields including photocatalytic degradation of organic pollutants, dye sensitized solar cell, photolysis hydrogen production from water and gas sensitive components. It has become a research hotspot nowadays. Common preparation methods and preparation principles of TiO₂ nanotube array were reviewed, advantages and disadvantages of these methods were also analyzed. Due to wide band gap, the light absorption wavelength of TiO₂ was mainly in ultraviolet region, narrow photoresponse scope led to low utilization rate of visible light. Reducing the band gap of TiO₂ and inhibiting recombination of photo-generated electron-hole pairs have become the focus of modification research aiming to improve the photocatalytic efficiency and utilization rate of solar energy of TiO₂ nanotube arrays. Research progress on improving photocatalytic efficiency of TiO₂ nanotube arrays by slowing down the recombination of photo-generated electron-hole pairs or making the

收稿日期: 2016-11-30; 修订日期: 2016-12-27

Received: 2016-11-30; Revised: 2016-12-27

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (2015B18114); 南通市市级科技计划项目 (GY12015001); 河海大学优秀创新人才支持计划

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2015B18114); Nantong Municipal Science and Technology Project (GY12015001); Outstanding Innovative Talents Support Plan of Hohai University

作者简介: 柳堤 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化功能材料。

Biography: LIU Di (1989—), Male, Master graduate student, Research focus: photocatalytic function materials.

通讯作者: 江少群 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面处理与防护技术、功能材料。

Corresponding author: JIANG Shao-qun (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of materials and protective technology, function materials.

red-shift of absorption edge, which resulted from the introduction of impurities or defects by doping metal or non-metal ions, deposition of noble metals and semiconductor nanoparticle modification, was also emphasized. Moreover, the future research focus and areas of TiO_2 nanotube arrays regarding preparation, modification and application were pointed out.

KEY WORDS: TiO_2 nanotube array; doping; deposition; modification; photocatalysis

近几十年来,随着工业水平的飞速发展,工业废水废气、生活污水以及尾气等的大量排放,导致环境污染日益严重。目前,国内外相关科研人员针对污水处理和气体污染物处理已展开了大量研究。利用清洁能源太阳能光催化降解污染技术,在治理污水和气体污染物方面极具应用前景。该技术的核心是光催化材料,在众多光催化降解材料中, TiO_2 具有化学性质稳定、无毒性及光电转化效率较高等特点,能有效光催化降解去除大气和水中的污染物,因而成为治理环境污染问题的理想材料^[1-3]。同时, TiO_2 在太阳能电池^[4]、光解水制氢^[5]、传感器^[6]等方面也有广泛的应用,因而引起了人们的广泛关注。相关研究表明, TiO_2 的性能与其存在的形态密切相关。对比零维 TiO_2 纳米材料颗粒,一维纳米材料如纳米管,其比表面积更大,吸附能力更强,且结构特征更有利于电子传输,这些特性都会提高其光电转换效率。而 TiO_2 纳米管阵列在具有一维纳米管优良特性的同时,还具有回收方便、更利于实际应用的优势,因此近年来成为了研究的热点。为了进一步提高 TiO_2 纳米管阵列的相关性能并实现可控制备,以促进其实际应用,研究者们从制备和改性两方面着手开展了大量研究。本文就 TiO_2 纳米管阵列的制备方法及其改性研究现状进行了介绍,以便为后续研究提供借鉴和指导。

1 TiO_2 纳米管阵列的制备方法

1.1 模板法

模板法首先要制备出模板,其结构特性、尺寸大小应符合要制备纳米管的要求,再通过物理或化学方法将 TiO_2 沉积到模板孔洞中,后将模板去除,从而得到排列有序的 TiO_2 纳米管阵列。利用模板微结构对空间的限域作用^[7]来调控目标材料的结构和尺寸。制备 TiO_2 纳米管阵列的模板主要有多孔阳极氧化铝模板^[8]、高分子模板^[9]、金属模板等。其中,氧化铝模板因其表面纳米孔分布均匀,排列紧密有序,还可用电化学法调控孔径、孔距和膜厚^[10]等参数,性能稳定,目前运用最广泛。

李晓红等人^[11]以多孔阳极氧化铝为模板,辅以溶胶-凝胶法制备出了管径较大的 TiO_2 纳米管阵列,其长度、孔径、壁厚都可随模板进行调节。不仅多孔阳极氧化铝模板的孔径决定 TiO_2 纳米管的管径,模板

在胶体溶液中的沉浸时间同样会影响 TiO_2 纳米管的长度和壁厚。

Kang 等^[12]用多孔氧化铝为模板,利用溶胶-凝胶法,以钛酸丁酯为前驱体,制备出了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列,纳米管的管长最大可达 $15\text{ }\mu\text{m}$,其在太阳能电池中的光电转换效率可达 3.5%。图 1 为试验所用模板的扫描形貌,模板上排列着整齐有序的圆柱形孔(平均直径为 295 nm)并延伸至铝基底, TiO_2 在孔洞的内侧壁形成大约 21 nm 厚的薄形涂层,呈现整齐、连续和密集的状态,在图 1a 中可以看到孔洞顶部内层的 TiO_2 。

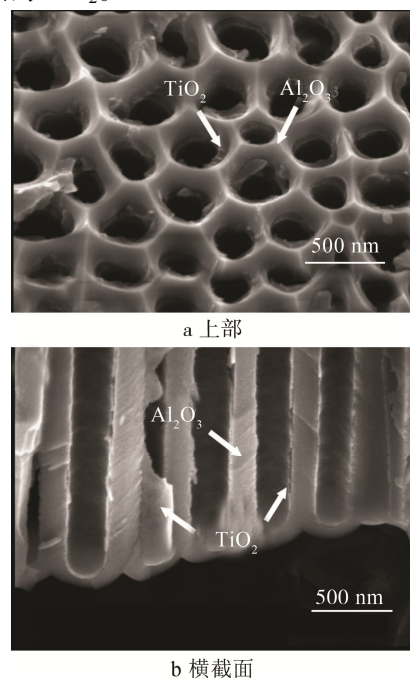


图 1 沉浸、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 30 min 后氧化铝模板上部和横截面 SEM 照片^[12]

Fig.1 Field emission-SEM images of (a) top-down and (b) cross-sectional views of an alumina template after infiltration and annealing at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min ^[12]

由于直接浸渍制备 TiO_2 纳米管阵列只是依靠液体内部的压力和毛细管效应得到,很难保证样品的连续性。Michailowski A 等^[13]利用空气压力将钛酸异丙酯溶液压入模板孔道中分解,制得的 TiO_2 纳米管更连续、密实和整齐。不过施加外压虽能够提高结构的连续性,但由于所施加的压力很难精确控制,会导致局部纳米棒的形成,且后期模板的清除也会破坏纳米管的完整性^[10]。

模板法制备 TiO_2 纳米管阵列还可以结合电沉积进行。Wang 等人^[14]首次通过在 TiCl_3 和 Na_2CO_3 的无机水溶液中对阳极氧化铝模板的孔洞进行电沉积,制备壁厚为 20 nm, 外径约为 100 nm, 垂直且沿着长度方向厚度均匀一致, 高度有序的 TiO_2 纳米管阵列。他们认为 TiO_2 纳米管在阳极氧化铝模板的孔壁上生长, 可能由沉积的相对速率和 Ti^{3+} 的扩散所决定。

模板法虽可大面积制备形貌可控的 TiO_2 纳米管阵列, 但由于模板形貌的限制, 难以合成超小管径的纳米管^[15], 制得的 TiO_2 数量有限, 在模板和纳米管的分离过程中, 容易造成管形貌和结构的破坏, 最终形成的 TiO_2 纳米管表面粗糙, 且有破损的纳米管^[16]。

1.2 水热法

自从 Kasuga 等^[17]介绍了利用水热法制备纳米管后, 此方法的应用得到了普及。通常, 利用水热法制备 TiO_2 纳米管是将浓碱溶液和 TiO_2 粉体混合, 搅拌均匀后放入高压反应釜中, 在高温下搅拌并保持自然冷却到室温取出, 后经酸洗、水洗、干燥, 得到白色 TiO_2 纳米管粉末^[18]。水热法制备 TiO_2 纳米管阵列是在高压反应釜中倒入反应物的同时插入基体, 待高温反应后, 清洗干燥即可获得 TiO_2 纳米管阵列, 其中水热反应时间和反应温度对纳米管阵列的形成、结构与性能有重要影响。

Miyauchi 等^[19]通过水热合成和真空中退火的方法, 在金属 Ti 基底上垂直生长出 TiO_2 纳米管阵列。首先, 使用高纯度金属 Ti 靶, 在 Ti 基底上通过磁控溅射法沉积 1 μm 厚的多晶金属 Ti 薄膜; 然后, 将 Ti 基底沉浸在 10 mol/L 的 NaOH 水溶液中, 在 393 K 下加热 2 h 使纳米管阵列生长, 随后在 0.1 mol/L HNO_3 水溶液和蒸馏水中清洗; 最后, 在 773 K 真空中退火 1 h, 得到锐钛矿 TiO_2 纳米管阵列。该纳米管阵列表现出高效的电子场发射性能。

Tian 等^[20]用商业 P25 纳米 TiO_2 粉末作为原料, 将 TiO_2 悬浊液在超声处理下离心沉降后, 将粒径较小的颗粒涂覆在金属钛片上, 随后置于 10 mL 10 mol/L 的 NaOH 溶液中, 以 95~160 $^{\circ}\text{C}$ 进行水热反应, 再经清洗和干燥制备出以钛片为基底生长的纳米管阵列薄膜。Kasuga 等^[17]将 TiO_2 纳米粉体和 NaOH 水溶液混合, 利用水热法在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下进行处理, 将反应物进行水洗、盐酸洗涤, 最后形成 TiO_2 纳米管。他们认为纳米管是在水热产物被洗涤的过程中形成, 这在纳米管形成过程中是最重要的一步。而 Du 等^[21]采用同样的水热过程不经过洗涤也可得到纳米管, 认为纳米管的组成不是 TiO_2 , 而是 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。王芹等人^[22]也认为纳米管是在 NaOH 水热处理过程中产生, 而非清洗的作用, 其形成机理如图 2 所示。所以, 想搞清水热法制备的 TiO_2 纳米管阵列的形成机理, 还需要开展大

量的实验进行探索。

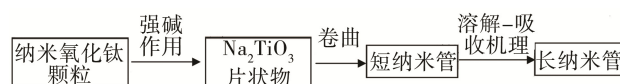


图 2 纳米管形成机理

Fig.2 The mechanism of forming nanotubes

1.3 阳极氧化法

阳极氧化法多以 Ti 片为阳极, Pt 片或石墨等为阴极, 放在低浓度的含氟离子电解溶液中, 经阳极氧化腐蚀而得到排列整齐的纳米管。电解液按照组分可分为含 HF 的酸性水溶液、弱酸性的氟化物水溶液、有机电解液。

不同的电解液组成会得到不同形貌结构的 TiO_2 纳米管阵列。如在酸性溶液中, 由于化学溶解速率较大, 导致形成的 TiO_2 纳米管的管长一般不超过 400 nm^[23]。当引入有机溶剂型电解液, 其酸性较弱, 溶液的黏度变大, 氟离子的扩散缓慢, 得到纳米管的长度可达到几百微米^[24]。

电解质溶液成分、阳极氧化时间、温度、pH 值等实验条件对 TiO_2 纳米管的形貌、管长和管径大小的影响, 是近十几年研究的热点。李荐等^[25]分别在三种不同电解液中制备了 TiO_2 纳米管阵列, 结果表明, 在不同的电解液体系下得到的纳米管形貌有所不同。在 0.24%HF (全文无特别说明, 都为质量分数) 水溶液中得到的 TiO_2 纳米管排列整齐, 且表面平整; 在 0.5%NaF+2.7% Na_2SO_4 水溶液中得到的 TiO_2 纳米管管壁较厚, 表面能观察到未溶解的 Ti 的氧化物或氢氧化物沉淀物, 和在 0.88% NH_4F +丙三醇-水混合溶液中得到的纳米管排列都不规整。而纳米管的孔径在一定范围内都随着氧化电压的升高而变大, 后两种电解液得到的管长大于前者。Balakrishnan 等^[26]则研究了在 1 mol/L Na_2SO_4 +0.5%NaF 溶液中, 阳极氧化时间对 TiO_2 管径、管长的影响。在 20 V 的氧化电压下, 随着氧化时间的延长, 纳米管管径和管长都显著增大, 氧化 4.5 h 后, 可得到管长 0.8 μm 、管径 120 nm 的纳米管阵列。谭志谋等^[27]以 NH_4F -乙二醇溶液为电解质, 考察了水含量、电解电压和电极距离对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响。结果表明, 在无水溶液中不能形成纳米管, 在 100% (体积分数) H_2O 中形成颗粒状的 TiO_2 薄膜, 只有在合适的水含量中才能形成纳米管。阴阳极距离过大, 也只能形成表面粗糙的致密 TiO_2 薄膜。当持续升高氧化电压时, 纳米管的壁厚出现先增大后减小的趋势, 说明电压过大将无法形成形貌规整的 TiO_2 纳米管阵列。赖跃坤等^[28]认为氧化过程可大致分为 3 个阶段: (1) 阻挡层的形成阶段; (2) 多孔层的初始形成阶段; (3) 多孔膜层的稳定生长阶段。

阳极氧化法适合制备在 Ti 基体上负载的 TiO₂ 纳米管阵列, 纳米管与 Ti 基底连接紧密, 较模板法和 水热法体现出明显的优势。表 1 总结了 几种制备 TiO₂ 纳米管阵列的方法。

表 1 TiO₂ 纳米管阵列制备方法

Tab.1 Summary of the preparation methods of TiO₂ nanotube arrays

制备方法	优点	缺点
模板法	纳米管结构可控、可大面积制备	制备过程复杂、纳米管易被破坏
水热法	制备方法简单、可大面积制备	纳米管尺寸不均匀
阳极氧化法	制备方法简单、与基体结合牢固、较高的长径比、高比表面积	形成机理尚不完善

2 TiO₂ 纳米管阵列的修饰改性

TiO₂ 由于是宽禁带半导体, 光吸收波长主要集中在紫外光区, 光响应范围窄, 而且光生载流子易复合, 导致太阳光利用率较低。近年来, 许多国内外的研究者们围绕提高 TiO₂ 纳米材料的可见光催化活性进行了大量的研究。其中, 对 TiO₂ 纳米管阵列的改性主要是通过掺杂金属和非金属离子、沉积贵金属、复合半导体等方法来引入杂质或缺陷, 使其光生载流子-空穴的复合减缓, 或使其吸收光谱红移以提高对太阳能的利用率。

2.1 金属离子掺杂

金属离子的掺杂机理是在 TiO₂ 半导体晶格中引入金属离子, 形成缺陷或改变结晶度等, 调整能带结构, 减少电子与空穴的复合, 从而改变光催化活性。目前, TiO₂ 纳米管中掺杂的金属可以分为两类, 即过渡金属和稀土金属。Choi 等^[29]研究了大约 20 种过渡金属离子掺杂对 TiO₂ 光催化效果的影响, 结果表明, 掺杂 Fe、Os、Ru、Mo、Re、Rh 和 V 都可以不同程度地提高光 TiO₂ 的催化效率, 其中 Fe、Ru 和 Os 掺杂效果最佳, 而 Co 和 Al 的掺杂则会降低光催化活性。

在 TiO₂ 中掺杂 Fe³⁺ 之所以能有效降低电子-空穴对的复合速率和增强光催化效率, 是由于 Fe 的半封闭电子构型和 Ti⁴⁺ 的离子半径的特性接近。由于其成本较低且容易获得, Fe 被认为是在工业应用中最合适的掺杂元素之一。Wu 等人^[30]使用超声辅助制备了 Fe 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列。第一步, 在 Ti 片上用阳极氧化法制备出 TiO₂ 纳米管阵列, 再在超声波辅助下将其沉浸于 0.01 mol/L Fe(NO₃)₃·9H₂O 水溶液中; 第二步, 对改性后的 Ti 片在不同的温度下退火处理 2 h。结果发现, TiO₂ 纳米管上沉积有 10~20 nm 的 Fe₂O₃

纳米粒子, 并且有一些 Fe³⁺ 被掺杂进 TiO₂ 的晶格中。这些结构的改变被认为引起了 TiO₂ 纳米管阵列的吸收光谱边界红移至可见光区域。与未掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列相比, 这些 Fe-TiO₂ 纳米管阵列对甲基蓝的降解表现出了更高的可见光光催化活性。图 3 展示了在 TiO₂、Fe³⁺/Fe⁴⁺ 和 α-Fe₂O₃ 中主要的电子转移过程, 可以阐明 Fe-TiO₂ 纳米管阵列增强可见光光催化活性的原理。

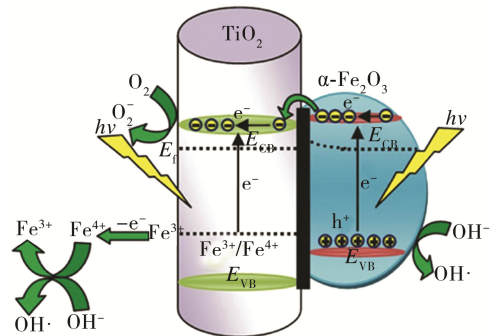


图 3 TiO₂ 纳米管阵列在可见光照射下载流子的分离和传输, Fe³⁺/Fe⁴⁺ 和 α-Fe₂O₃^[30]

Fig.3 The separation and transport of charge carriers under visible light irradiation for TiO₂ NTs, Fe³⁺/Fe⁴⁺ and α-Fe₂O₃^[30]

Tu 等^[31]用基于阳极氧化铝模板的液相沉积法制得了不同量 Sn 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列, 发现 Sn 掺杂到 TiO₂ 晶格中加速了 TiO₂ 由锐钛矿到金红石的相变, 由于掺杂能级在带隙内形成也会导致带隙减小, 因此掺杂合适数量的 Sn 可以使光生电子-空穴对的复合被有效抑制, 从而使 TiO₂ 纳米管阵列对亚甲基蓝的降解能力得到提升, 其中 Sn 掺杂量为 5.6% (原子数分数) 时的改性效果最佳。稀土元素具有特殊的电子构型, 作为电子俘获剂, 可以减少电子-空穴对的复合。兰宇卫等人^[32]探讨了 Gd³⁺、La³⁺、Y³⁺ 三种稀土掺杂改性对 TiO₂ 纳米管光电性能的影响。结果表明, 掺杂的 TiO₂ 纳米管的光电性能都有所提升, 其中 Y³⁺ 掺杂对 TiO₂ 纳米管光电效率增加最大。

2.2 非金属离子掺杂

非金属掺杂 TiO₂ 有两种方式: 一是非金属取代 TiO₂ 中的氧原子; 二是非金属原子进入晶格与晶格之间的间隙^[18]。两种情况都可能使价带的位置升高, 从而减小带隙能, 使吸收带边红移。常用来掺杂 TiO₂ 纳米管的非金属有 N、B、C、F、S 等^[33-37]。

Li 等^[33]在甘油电解液体系中, 首先利用阳极氧化法在 Ti 基体上制备了 TiO₂ 纳米管阵列, 再利用电化学沉积的方法, 在 NH₄Cl 溶液中制备了 N 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列。研究表明, N 可以掺杂进 TiO₂ 的晶格内, 导致其对可见光的响应, 在可见光照射下, 最大的光电流增强率为 30%; N 元素的掺杂可抑制锐

钛矿-金红石的相变,并且在罗丹明 B 的降解中, TiO₂ 光催化性能大约提升了 58%。

Milad 等^[38]通过用钛片阳极氧化法,在 0.5%和 1%的酸性有机电解液中,制得高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,并用聚乙烯醇作为碳源进行掺碳。研究发现,孔洞的外观形貌和纳米管的结构均与电解质中聚乙烯醇的比例有关,碳的掺入量随加入电解质中的聚乙烯醇的量线性增加,在可见光下的光响应得到提高。其中,在 1.0%的聚乙烯醇酸性电解质中阳极氧化 45 min,得到的 C 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列拥有最高的光电流强度。另外,通过电沉积法对 TiO₂ 纳米管阵列掺杂 B,可以使 TiO₂ 纳米管阵列对苯酚的降解率比未掺杂 TiO₂ 纳米管阵列的提高大约 10%^[39]。这可能源于 B 的掺杂可以提高纳米阵列的结晶度,以及在 TiO₂ 的带隙中形成杂质能级所致。

目前,虽然在元素掺杂改性 TiO₂ 纳米管阵列方面的研究取得了一定的进展,但相关元素掺杂改性机理仍不是很清楚,因此有必要进一步开展深入的研究,加深人们对改性机理的认识,以促进 TiO₂ 纳米管阵列相关性能的突破性提高。

2.3 贵金属沉积

贵金属比 TiO₂ 有更低的费米能级,因此它们可作为俘获剂吸收从 TiO₂ 激发出的电子,减少了与空穴的复合,从而提高了光催化效率。Ag 作为一种常见的贵金属,常常被用来修饰 TiO₂ 以提升它的光催化效果,这是因为 Ag 离子可以作为电子的捕获陷阱,使电子空穴的复合率降低^[40],让更多的电子和空穴可以参与到光催化反应中。相对于其他贵金属,银的成本低,具有杀菌性能和特殊的氧吸附能力。Ma 等^[40]选择 Ag 对 TiO₂ 进行改性,他们先通过电化学阳极氧化法在 Ti 基片上得到有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,再将其沉浸在 AgNO₃ 水溶液中,施加紫外线照射 2 h,通过照射,使已经吸附在 TiO₂ 表面的银离子还原成银纳米粒子。这种方法得到的 Ag/TiO₂ 纳米管阵列拥有很好的光催化氧化能力,对甲基橙和草甘膦两种污染物的降解有良好的效果。

相比于其他贵金属, Pt 表现出最高的功函数,产生最高的肖特基势垒。Pt 沉积在 TiO₂ 上作为电子捕获陷阱,延长了电子-空穴对分离的时间,使界面电子得到有效的转移,提高了光子的利用效率^[41]。Lv 等人^[42]通过恒压阳极氧化法制得高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列,使用 H₂PtCl₆ 作为前驱体溶液,通过紫外线光还原法使 Pt 纳米粒子被整齐地沉积在 TiO₂ 纳米管上。对比未修饰 Pt 的 TiO₂ 纳米管阵列,修饰 Pt 的 TiO₂ 纳米管阵列表现出明显的可见光吸收和更高的光催化性能。在光催化降解甲基橙测试中,当 H₂PtCl₆ 浓度为 3 mol/L 时,制得的 Pt/TiO₂ 纳米管阵

列表现出最好的可见光光催化性能,在可见光下照射 2 h 后,降解甲基橙速率可以达到 84.27%。在相同条件下,没有 Pt 修饰的 TiO₂ 纳米管阵列对甲基橙无明显的光催化降解。

同时贵金属的沉积量也会对催化剂的活性有很大影响。一般半导体表面的贵金属修饰量很少,如果沉积量过大,可能会使金属成为光生电子-空穴的复合中心,反而加速其复合。

2.4 半导体复合

不同的半导体拥有不同的带隙能,光生载流子可以在半导体之间传递光能,在光照下发生耦合效应^[8]。ZnTe 是一种有着 2.23~2.28 eV 窄禁带的半导体,这种材料会在可见光下被激发。所以如果这种半导体被复合进入 TiO₂ 纳米管阵列,会增加其对可见光的响应,扩大响应的光波长范围。Liu 等人^[43]使用电沉积法制备 ZnTe 复合的 TiO₂ 纳米管阵列,发现 ZnTe 复合的 TiO₂ 纳米管阵列对 9-AnCOOH 表现出更高的光催化活性。其增强光催化活性的大致机理为:在可见光和紫外光共同照射下,光生电子从 ZnTe 的导带转移到 TiO₂ 的导带,然后和溶解在水中的 O₂ 和 H⁺ 结合生成·OH;空穴从 TiO₂ 价带移动到 ZnTe 的价带上,也可与水反应生成·OH;最后产生的所有·OH 自由基可以氧化大多数的有机物成最终矿物。

Zhu 等人^[44]通过电化学原子层沉积法制备了 CdS/TiO₂ 纳米管阵列,其中 CdS 负载在 TiO₂ 纳米管阵列的内外壁上。这种方法可以减少 CdS 在纳米管入口的沉积,从而避免孔洞堵塞。另外,同轴异质结构显著扩大了 CdS/TiO₂ 和 CdS/电解液的接触面积,减少了电子-空穴与污染物反应所要移动的距离,增加了修饰后 TiO₂ 纳米管阵列的质子吸附和光电流。结果表明, CdS 的引入使 TiO₂ 纳米管阵列的光催化活性提高了 5 倍。

2.5 共掺杂

除了前面介绍的单一组分掺杂 TiO₂ 纳米管阵列,选择多种元素进行共掺杂改性也是近几年研究的热点之一。目前,共掺杂主要包括非金属之间的共掺杂和非金属与金属的共掺杂,如 N-F 共掺杂、N-C 共掺杂、N-S 共掺杂、B-F 共掺杂、N-Ag 共掺杂、N-Nb 共掺杂等^[45-50]。掺杂元素种类、掺杂元素含量的改变均会对改性效果产生影响。

Li 等人^[45]通过在 NH₄F 和 NH₄Cl 溶液中阳极氧化 Ti 基片,制备了 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列。使用 N-F 共掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下降解亚甲基蓝 2 h,可使其浓度下降到 19%,对比相同实验条件下未掺杂的样品,表现出更强的光催化性能。

Yan^[47]通过在硫脲中 500 °C 退火处理制备 N-S 共

掺杂的 TiO_2 纳米管阵列, 发现纳米管阵列中形成了 N—Ti—O 和 N—O—Ti 键, 部分 O 原子被 S 原子替换, 掺杂后, 纳米管阵列的结晶度得到了提高, 对亚甲基蓝的光催化活性明显增强, 其催化降解能力是未掺杂 TiO_2 纳米管阵列的 1.29 倍。

Xu 等人^[50]通过阳极氧化 Ti-Nb 合金制备掺杂的 TiO_2 纳米管阵列, 然后在氨气流中进行热处理, 以获得 N-Nb 共掺杂 TiO_2 纳米管阵列。研究发现, Nb 掺杂在 TiO_2 纳米管阵列中, 既可以增强其对 NH_3 分子的吸附, 也可以促进后续对 N 的掺杂。掺杂后的 TiO_2 纳米管阵列在可见光下对亚甲基蓝的降解率显著提高。这种金属与非金属间的共掺杂, 可以产生不同位置的掺杂能级, 可抑制光生电子和空穴的复合, 提高光催化效率。目前, 共掺杂元素比例、含量与 TiO_2 纳米管阵列光催化活性之间的关系仍不是很清楚。

3 结语与展望

TiO_2 纳米管由于其优异的物理化学性能, 已经在众多领域得到应用。但是从目前的研究结果来看, 仍存在一些不足: TiO_2 纳米管阵列的制备方法虽然有很多种, 但各有优缺点, 有的还处在实验室理论研究阶段, 其实际应用研究相对较少, 在可重复性和工厂化生产方面还需要提高; 人们通过各种改性方法制备出在可见光下响应的 TiO_2 纳米管阵列, 方法和机理尚不能统一, 效果并不都理想, 需要深化对各种改性方法的改性机理的认识, 同时需进一步探索快速、高效的掺杂或修饰方法。

参考文献:

- [1] 房治, 周庆祥. TiO_2 纳米管阵列在环境领域的研究进展[J]. 化学学报, 2012, 17(17): 1767—1774.
FANG Zhi, ZHOU Qing-xiang. Research Advances of TiO_2 Nanotube Array in Environmental Field[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 17(17): 1767—1774.
- [2] LIU H J, LIU G G, FAN J, et al. Photoelectrocatalytic Degradation of 4,4'-dibromobiphenyl in Aqueous Solution on TiO_2 and Doped TiO_2 Nanotube Arrays[J]. Chemosphere, 2011, 82: 43—47.
- [3] 王后锦, 吴晓婧, 王亚玲, 等. 二氧化钛纳米管阵列光电催化同时降解苯酚和 Cr(VI) [J]. 催化学报, 2011, 32(4): 637—642.
WANG Hou-jin, WU Xiao-jing, WANG Ya-ling, et al. Simultaneous Removal of Phenol and Cr(VI) by TiO_2 Nanotube Array Photoelectrocatalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(4): 637—642.
- [4] HOSSAIN M A, PARK J, JI Y A, et al. Investigation of TiO_2 Nanotubes/Nanoparticles Stacking Sequences to Improve Power Conversion Efficiency of Dye-sensitized Solar Cells[J]. Electrochimica Acta, 2015, 173(173): 665—671.
- [5] MOMENI M M, GHAYEB Y. Fabrication, Characterization and Photoelectrochemical Behavior of Fe-TiO_2 Nanotubes Composite Photoanodes for Solar Water Splitting[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 751: 43—48.
- [6] JANG N S, MIN S K, KIM S H, et al. Direct Growth of Titania Nanotubes on Plastic Substrates and Their Application to Flexible Gas Sensors[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 199(4): 361—368.
- [7] 鲍艳, 杨永强, 马建中, 等. 模板法制备中空结构材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(5): 459—468.
BAO Yan, YANG Yong-qiang, MA Jiang-zhong, et al. Research Progress of Hollow Structural Materials Prepared via Templating Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(5): 459—468.
- [8] 潘峰, 张旺, 张荻. 模板法制备 TiO_2 的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 22—30.
PAN Feng, ZHANG Wang, ZHANG Di. Research Advances in Template-assisted Synthesis of TiO_2 [J]. Materials Review, 2015, 29(1): 22—30.
- [9] 赵谦, 彭锡江, 唐雅静, 等. 基于 PVP 模板剂水热法制备 TiO_2 纳米管[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2009, 30(1): 59—62.
ZHAO Qian, PENG Xi-jiang, TANG Ya-jing, et al. Preparation of TiO_2 Nanotubes Using PVP as Template by Hydrothermal Method[J]. Journal of University of China(Natural Science Edition), 2009, 30(1): 59—62.
- [10] 杨懿颖, 张艳峰, 魏雨. TiO_2 纳米管制备方法的研究进展[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2011, 35(3): 286—288.
YANG Yi-ying, ZHANG Yan-feng, WEI Yu. Research Progress of the Preparation Method of TiO_2 Nanotube[J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2011, 35(3): 286—288.
- [11] 李晓红, 张校刚, 力虎林. TiO_2 纳米管的模板法制备及表征[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 130—132.
LI Xiao-hong, ZHANG Xiao-gang, LI Hu-lin. Template Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanotubules[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(1): 130—132.
- [12] KANG T S, SMITH A P, TAYLOR B E, et al. Fabrication of Highly-ordered TiO_2 Nanotube Arrays and Their Use in Dye-sensitized Solar Cells[J]. Nano Letters, 2009, 9(2): 601—607.
- [13] MICHAJLOWSKI A, ALMAWLAWI D, CHENG G S, et al. Highly Regular Anatase Nanotubule Arrays Fabricated in Porous Anodic Templates[J]. Chemical Physics Letters, 2001, 349(1/2): 1—5.
- [14] WANG H Z, SONG Y, LIU W H, et al. Template Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanotube Arrays by the Electrodeposition Method[J]. Materials Letters, 2013, 93

- (7): 319—321.
- [15] 杨志广, 王筠, 姚新建, 等. 二氧化钛纳米管的制备及其应用进展[J]. 应用化工, 2014, 43(11): 2094—2096.
YANG Zhi-guang, WANG Jun, YAO Xin-jiang, et al. Progress on Preparation and Application of Titania Nanotubes[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(11): 2094—2096.
- [16] 袁宝. TiO₂ 纳米管阵列可控制备及其改性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
YUAN Bao. Controllable Preparation and Modification of TiO₂ Nanotube Arrays[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [17] KSAUGA T, HIRAMATSU M, HOSON A, et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube[J]. Langmuir, 1998, 14(12): 3160—3163.
- [18] 宋娟娟. 修饰与改性钛氧纳米管的制备及催化性能研究[D]. 天津: 南开大学, 2013.
SONG Juan-juan. Preparation and Catalytic Performance of Modified TiO₂ Nanotubes[D]. Tianjin: Nankai University, 2013.
- [19] MIYAUCHI M, TOKUDOME H, TODA Y, et al. Electron Field Emission from TiO₂ Nanotube Arrays Synthesized by Hydrothermal Reaction[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(89): 043114.
- [20] TIAN Z R, VOIGT J A, JUN L, et al. Large Oriented Arrays and Continuous Films of TiO₂-based Nanotubes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 (41): 12384—12385.
- [21] DU G H, CHEN Q, CHE R C, et al. Preparation and Structure Analysis of Titanium Oxide Nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(22): 3702—3704.
- [22] 王芹, 陶杰, 翁履谦, 等. 氧化钛纳米管的合成机理与表征[J]. 材料开发与应用, 2004, 19(5): 9—12.
WANG Qin, TAO Jie, WENG Lv-qian, et al. Characterization and Mechanism of Nanotubular TiO₂ Formation [J]. Development and Application of Materials, 2004, 19 (5): 9—12.
- [23] 孙岚, 李静, 庄惠芳, 等. TiO₂ 纳米管阵列的制备、改性及其应用研究进展[J]. 无机化学学报, 2007, 23(11): 1841—1850.
SUN Lan, LI Jing, ZHUANG Hui-fang, et al. Progress on Fabrication, Modification and Applications of Titania Nanotube Arrays[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(11): 1841—1850.
- [24] 陶杰, 陶海军. TiO₂ 纳米管阵列的制备及应用研究进展 [J]. 机械制造与自动化, 2008, 37(1): 1—4.
TAO Jie, TAO Hai-jun. Review of Preparation and Applications of TiO₂ Nanotube Arrays[J]. Machine Building & Automation, 2008, 37(1): 1—4.
- [25] 李荐, 罗佳, 彭振文, 等. 不同阳极氧化条件下 TiO₂ 纳米管阵列的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2010(5): 490—494.
LI Jian, LUO Jia, PENG Zhen-wen, et al. Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010 (5): 490—494.
- [26] BALAKRISHNAN M, NARAYANAN R. Synthesis of Anodic Titania Nanotubes in Na₂SO₄/NaF Electrolyte: A Comparison between Anodization Time and Specimens with Biomaterial Based Approaches[J]. Thin Solid Films, 2013, 540(4): 23—30.
- [27] 谭志谋. 阳极氧化二氧化钛纳米管和纳米孔阵列的形成机理[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
TAN Zhi-mou. Formation Mechanism of Anodic TiO₂ Nanotube and Nanopore Arrays[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [28] 赖跃坤, 孙岚, 左娟, 等. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理[J]. 物理化学学报, 2004, 20(9): 1063—1066.
LAI Yue-kun, SUN Lan, ZUO Juan, et al. Electrochemical Fabrication and Formation Mechanism of TiO₂ Nanotube Arrays on Metallic Titanium Surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2004, 20(9): 1063—1066.
- [29] CHOI W, TERMIN A, HOFFMANN M R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(51): 13669—13679.
- [30] WU Q, OUYANG J, XIE K, et al. Ultrasound-assisted Synthesis and Visible-light-driven Photocatalytic Activity of Fe-incorporated TiO₂ Nanotube Array Photocatalysts [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 199—200(2): 410—417.
- [31] TU Y F, HUANG S Y, SANG J P, et al. Synthesis and Photocatalytic Properties of Sn-doped TiO₂ Nanotube Arrays[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 482(1): 382—387.
- [32] 兰宇卫, 周立亚, 童张法, 等. TiO₂ 纳米管阵列的制备与稀土掺杂改性研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(3): 337—343.
LAN Yu-wei, ZHOU Li-ya, TONG Zhang-fa, et al. Fabrication and Modification of TiO₂ Nanotube Arrays[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2011, 29(3): 337—343.
- [33] LI S, LIN S, LIAO J, et al. Nitrogen-doped TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Property[J]. International Journal of Photoenergy, 2012, 2012 (26): 251—268.
- [34] SZKODA M, SIUZDAK K, LISOWSKA-OLEKSIK A, et al. Facile Preparation of Extremely Photoactive Boron-doped TiO₂ Nanotubes Arrays[J]. Electrochemistry Communications, 2015, 60: 212—215.
- [35] ZHAO Y, LI Y, WANG C W, et al. Carbon-doped Anatase TiO₂ Nanotube Array/Glass and Its Enhanced Photocatalytic Activity under Solar Light[J]. Solid State Sciences, 2013, 15(2): 53—59.
- [36] HUA Z L, DAI Z Y, BAI X, et al. A Facile One-step Elec-

- trochemical Strategy of Doping Iron, Nitrogen, and Fluorine into Titania Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photoactivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 293: 112—121.
- [37] BAEISSA E S. Synthesis and Characterization of Sulfur-Titanium Dioxide Nanocomposites for Photocatalytic Oxidation of Cyanide Using Visible Light Irradiation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(5): 698—704.
- [38] MILAD A M H, MINGGU L J, KASSIM M B, et al. Carbon Doped TiO₂ Nanotubes Photoanodes Prepared by In-situ Anodic Oxidation of Ti-foil in Acidic and Organic Medium with Photocurrent Enhancement[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 3731—3739.
- [39] LI J Y, NA L, XIE Q, et al. Facile Method for Fabricating Boron-doped TiO₂ Nanotube Array with Enhanced Photoelectrocatalytic Properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(11): 3804—3808.
- [40] MA J, YANG M X, SUN Y R, et al. Fabrication of Ag/TiO₂ Nanotube Array with Enhanced Photo-catalytic Degradation of Aqueous Organic Pollutant[J]. *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, 58(4): 24—29.
- [41] ZIELIŃSKA-JUREK A, HUPKA J. Preparation and Characterization of Pt/Pd-modified Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Irradiation[J]. *Catalysis Today*, 2014, 230(7): 181—187.
- [42] LV J, GAO H, WANG H, et al. Controlled Deposition and Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance of Pt-modified TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 225—231.
- [43] LIU Y, ZHANG X, LIU R, et al. Fabrication and Photocatalytic Activity of High-efficiency Visible-light responsive Photocatalyst ZnTe/TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(3): 684—689.
- [44] ZHU W, LIU X, LIU H Q, et al. Coaxial Heterogeneous Structure of TiO₂ Nanotube Arrays with CdS as a Super-thin Coating Synthesized via Modified Electrochemical Atomic Layer Deposition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(36): 12619—12626.
- [45] QI L, JIAN K S. Self-organized Nitrogen and Fluorine Co-doped Titanium Oxide Nanotube Arrays with Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(23): 8923.
- [46] CHEN H L, CHEN K F, LAI S W, et al. Photoelectrochemical Oxidation of Azo Dye and Generation of Hydrogen via C N Co-doped TiO₂ Nanotube Arrays[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 146: 143—153.
- [47] YAN G T, ZHANG M, HIU J, et al. Photoelectrochemical and Photocatalytic Properties of N+S Co-doped TiO₂ Nanotube Array Films under Visible Light Irradiation[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2011, 129(1): 553—557.
- [48] LI H, XING J H, XIA Z B, et al. Preparation of Extremely Smooth and Boron-fluorine Co-doped TiO₂ Nanotube Arrays with Enhanced Photoelectrochemical and Photocatalytic Performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 139(26): 331—336.
- [49] KANG X, QI J, YE L, et al. Study on Catalytic Efficiency of Ag/N Co-doped TiO₂ Nanotube Arrays under Visible Light Irradiation[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 690—693: 511—517.
- [50] XU Z, YANG W, LI Q, et al. Passivated n-p Co-doping of Niobium and Nitrogen into Self-organized TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 144(2): 343—352.