

综述与专论

规整 TiO_2 纳米管阵列制备及其沉积改性研究进展

程 凯¹ 宋 华^{1,2} 王雪芹^{1*}

(1.东北石油大学化学化工学院,大庆 163318;
2.东北石油大学,石油与天然气化工省重点实验室,大庆 163318)

摘 要 TiO_2 纳米管具有结构规整、比表面积大、催化活性高等优点,近年来受到越来越广泛的关注。然而受 TiO_2 纳米材料本身禁带宽度的限制,其仅在紫外光范围内有较高的催化效果,对太阳光谱的整体利用率很低。如何提高 TiO_2 纳米材料的光生电子利用率以及拓展其对可见光的吸收范围是目前研究领域内的热点,而采用元素掺杂可有效改善 TiO_2 纳米材料的能级结构。综述了金属元素、非金属、金属氧化物及半导体掺杂改性 TiO_2 纳米管的研究进展,为设计制备新一代 TiO_2 基高效催化剂以及加快 TiO_2 纳米材料的工业化应用进程提供依据。

关键词 TiO_2 纳米管,阳极氧化法,掺杂改性

Research progress in preparation and deposition modification of ordered titanium dioxide nanotube array

Cheng Kai¹ Song Hua^{1,2} Wang Xueqin¹

(1.College of Chemical and Chemical Engineering,Northeast Petroleum University,
Daqing 163318;2.Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology,
Northeast Petroleum University,Daqing 163318)

Abstract In recent years TiO_2 nanotube have received more and more attention because of its regular structure, large surface area and high catalytic activity. However, TiO_2 materials can only be excited by UV light, so render the use of solar irradiation inefficient because of its wide band gap. Many researches have been reported on how to expand its absorption range of visible light and improve the utilization efficiency of photo-excited charge carriers. Doping is an efficient way to improve the band structure of TiO_2 nanomaterials. The research progress on TiO_2 nanotubes doped by metal elements, nonmetal elements and metal oxide semiconductors was overviewed to provide the basis for the design of a new generation of TiO_2 based catalyst with high efficiency and to accelerate the industrialization of TiO_2 nanomaterials.

Key words TiO_2 nanotube, anodization oxidation, doping modification

1991 年碳纳米管结构的发现^[1]引起了科研人员研究纳米材料的兴趣,目前对纳米材料的研究不仅仅局限在碳材料上,对多种金属以及氧化物的纳米结构也进行了广泛的研究^[2-4]。其中 TiO_2 纳米管具有催化活性高、经济效益好、可重复利用、无毒无害、结构高度规整等优点,相比其他 TiO_2 纳米材料能显著提高光生电子的迁移速率,近年来在光催化领域受到广泛关注^[5-6]。目前,越来越多的科研工作者致力于 TiO_2 纳米管的制备及改性方法的研究,

目的是通过降低禁带宽度使 TiO_2 吸收可见光和通过减少光生电子-空穴对的复合率来提高 TiO_2 的催化活性。

1 TiO_2 纳米管的制备方法

1.1 模板法

模板法是将多孔氧化铝模板置于含 Ti^{4+} 的溶胶中,经浸渍、水解、热处理、去除模板等处理得到 TiO_2 纳米管阵列^[7-9]。Imai 等将多孔氧化铝薄膜

基金项目:省博士后基金面上项目(LBH-Z15032);东北石油大学校青年科学基金(NEPUBS201508)

作者简介:程凯(1990-),男,硕士研究生,从事半导体光催化研究。

联系人:王雪芹,副教授。

浸渍在 TiF_4 溶液中,在 6°C 条件下反应 $1\sim 24\text{h}$ 后将其浸渍在氨水溶液($\text{pH}=12$)中,在室温下静置数天即可去除模板得到独立的 TiO_2 纳米管阵列。Imai 等利用模板法得到的 TiO_2 纳米管直径约为 $100\sim 150\text{nm}$,并且可以通过改变沉积时间来控制管径的大小,管径的变化范围为 $50\sim 150\text{nm}$ ^[10]。

采用模板法制备 TiO_2 纳米管虽然可以通过改变反应条件精确控制所得纳米管的直径及厚度,生成的 TiO_2 纳米管结构规整度高,孔径大小均匀。但是所得纳米管机械性能不佳,易损坏。同时,由于后期要脱去模板,增加了操作上的困难,并且脱模板处理会破坏纳米管的部分管状结构。因此,模板法并未大规模应用到实际研究中。

1.2 阳极氧化法

阳极氧化法是以纯净钛片为阳极,石墨或铂片电极为阴极,在含 F^- 的电解液及一定的温度和电压下氧化刻蚀,使阳极上的钛片表面生长出 TiO_2 纳米管结构^[11-13]。依次采用粗细不同的水磨性砂纸对钛片表面进行抛光打磨,打磨后分别在丙酮、乙醇和去离子水环境中超声清洗 10min ,以彻底清除钛片表面的残留物。以预处理后的钛片为阳极,石墨为阴极,氧化一段时间后取出钛片,采用大量去离子水对钛片表面进行冲洗,在氮气条件下吹干即可得到规整的 TiO_2 纳米管阵列。电解液中 F^- 的存在是生成 TiO_2 纳米管独特管状结构的重要因素之一^[14-15]。

Albu 等^[16]采用改变阳极电压的方法制备了具有双层管壁结构的 TiO_2 纳米管。以乙二醇、 HF 、 H_2O_2 的混合溶液为电解液,外接电压从开路电压逐渐升至 120V ,升压速率为 5V/s ,电压达到 120V 后维持不变继续氧化 2h 即可得到双层管壁结构的 TiO_2 纳米管。所得 TiO_2 纳米管排列规整、管壁平滑,顶层纳米管平均直径约为 $160\sim 200\text{nm}$,长度大约为 $20\mu\text{m}$ 。值得注意的是单层壁的 TiO_2 纳米管在高于 600°C 的条件下煅烧即出现纳米管结构坍塌的现象,而双层壁结构的 TiO_2 纳米管在煅烧温度高于 900°C 的条件下才会出现坍塌现象,具有较好的机械强度。

传统的一次阳极氧化法是以打磨后的钛片为基底,具有相对不平整的微观形貌,所制备的 TiO_2 纳米管具有表面不平整、规整度相对不高的缺点。为了解决这些问题,人们开发出二次阳极氧化法制备纳米管技术。钛片经过一次阳极氧化较短的时间后超声除去表面的氧化层即可得到具有规整点蚀坑结

构的钛片,以此作为基底经过第二次阳极氧化可得到结构规整的 TiO_2 纳米管^[17]。二次阳极氧化法是以具有规整点蚀坑结构的钛片为基底,溶液中的 F^- 会优先刻蚀点蚀坑结构,在电化学氧化与 F^- 刻蚀的作用下会制得垂直生长、高度分离、结构规整的 TiO_2 纳米管阵列。

阳极氧化法所得 TiO_2 纳米管长度可达到微米级,在光催化方面具有更优异的性能。然而为进一步提高其电子转移效率,并拓展其在可见光范围内的应用,近年来,对阳极氧化法所得 TiO_2 纳米管的表面改性技术研究吸引了越来越多的关注。

2 TiO_2 纳米管的掺杂改性

TiO_2 纳米材料的光吸收波段局限在紫外区,限制了其对太阳光中占据绝大部分的可见光的吸收利用;另一方面, TiO_2 受光子激发后产生的光生电子-空穴对极易在 TiO_2 内部再复合,以光和热量的形式释放出去,造成光生电子利用率降低,这两个方面制约了 TiO_2 纳米材料在光催化领域中的大范围应用^[18]。因此,对 TiO_2 纳米管改性的研究主要集中在以下两个方面:一是扩展其可吸收光波长的范围,提高对可见光的利用率;二是通过提高光生电子的转移速率,降低光生电子-空穴对的再复合速率,以提高 TiO_2 纳米管的催化活性。

2.1 金属元素掺杂改性

采用金属元素对 TiO_2 纳米管进行掺杂改性的研究已经较为成熟,某些过渡金属元素掺杂到 TiO_2 晶格中可以改变 TiO_2 的晶格结构,从而减少光生电子与空穴的复合率,以提高光催化活性。贵金属粒子与 TiO_2 之间的特异性相互作用会产生一个高的肖特基势垒,可以显著阻止光生电子-空穴对的复合,并促进光电子向 TiO_2 表面的迁移过程。Ag 因其低成本、无毒性、易于制备等优点成为最适合工业上掺杂改性的贵金属元素之一。

Xie 等^[19]采用脉冲电流沉积方法将 Ag 粒子高度分散在 TiO_2 纳米管表面。它是以 TiO_2 纳米管为工作电极,铂片为对电极,将工作电极浸渍在含 AgNO_3 和 NaNO_3 的溶液中,其中 AgNO_3 浓度为 0.01mol/L , NaNO_3 浓度为 0.1mol/L ;脉冲电流的接通持续时间为 0.1s ,断开时间为 0.3s ,通过改变沉积时间可以控制沉积 Ag 颗粒的尺寸大小。光催化实验结果表明,Ag/ TiO_2 纳米管的最大光电转化效率达到了 51% 。与纯 TiO_2 纳米管相比,Ag/ TiO_2 纳米管具有更高的光电流响应值,这表明

光生电子-空穴对在 Ag/TiO₂ 纳米管上的分离效率更高。

刘国光等^[20]制备了负载锆的 TiO₂ 纳米管,其以掺杂锆的锐钛矿 TiO₂ 纳米粉体为前驱体,采用水热法形成纳米管结构。通过 SEM 及 BET 分析发现所得纳米管管径 3~5nm,管长度为 200~500nm。催化降解罗丹明 B 实验结果表明,掺杂锆的 TiO₂ 纳米管比纯 TiO₂ 纳米管具有更好的光催化性能。

2.2 非金属元素掺杂改性

非金属元素掺杂 TiO₂ 纳米管可以有效减小 TiO₂ 的能带间隙,拓展其光吸收范围^[21]。目前对 TiO₂ 纳米管掺杂非金属元素的研究中,N 元素的掺杂研究最多,掺杂方法多采用电化学沉积法。Ghivcov 等^[22]采用高速离子轰击注入的方法制备了掺杂 N 的 TiO₂ 纳米管。将钛片置于 1mol/L H₂SO₄ 和质量浓度为 0.15% 的 HF 电解液中,施加电压从开路电压以 50mV/s 的速率升至 20V 后维持不变,阳极氧化 2h,之后在 450℃ 下煅烧 3h 即制得 TiO₂ 纳米管;对制得的 TiO₂ 纳米管在 60keV 加速能量及注入剂量为 1×10^{16} ions/cm² 条件下进行轰击,轰击一定时间后将样品在 450℃ 条件下再次煅烧 3h 即制得 N/TiO₂ 纳米管。前后两次煅烧的 TiO₂ 纳米管并没有发生微观形貌上的变化,这表明离子轰击的方法保持了 TiO₂ 纳米管阵列的完整性。值得注意的是第二次煅烧后 N/TiO₂ 纳米管的紫外响应值比纯 TiO₂ 纳米管更高。

陈汉林等^[23]采用阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管阵列。将所得 TiO₂ 纳米管置于一定浓度的尿素中,超声辅助沉积一段时间然后在马弗炉中煅烧,最后得到了 C-N 共掺杂的 TiO₂ 纳米管。通过 C-N 的掺杂可明显提高催化剂在可见光区域的利用率,从而增强其光催化活性。通过光催化降解甲基橙的实验结果表明,氧化 10min 后甲基橙的降解率达到了 91%。

Mazierski 等^[24]采用在电解液中加入 N 的前驱体-尿素的方法制备出了掺杂 N 的 TiO₂ 纳米管,XPS 分析表明 N 成功进入到 TiO₂ 晶胞中并在可见光下对苯酚有一定的降解能力。

2.3 金属氧化物掺杂改性

在 TiO₂ 纳米管上负载金属元素可以明显增强催化剂的光催化活性,主要原因是降低了光电子-空穴对的复合率以及加快了光电子在催化剂表面的迁移速率^[25]。近年来陆续研究出过渡金属氧化物掺

杂的 TiO₂ 纳米管催化剂^[26-28],通过对光生电子-空穴对的有效分离而大幅度提高催化剂的光催化活性。Wang 等^[29]采用浸渍沉淀的方法制备了掺杂 NiO 的 TiO₂ 纳米管,光电化学实验结果表明 NiO 颗粒的存在大大提升了催化剂的光催化效率,TiO₂ 纳米管特殊的三维结构使得活性 NiO 粒子能充分参与到光电化学反应中。Agarwal 等^[30]采用阳极氧化法以 Mo-Ti 为模板制备了一系列掺杂 MoO₃ 的 TiO₂ 纳米管(Mo 的质量含量分别为 7%、20%、35%),光催化实验结果表明,与纯 TiO₂ 纳米管相比,当 Mo 的质量含量在 7% 时,催化剂的光催化活性最强。

2.4 半导体掺杂改性

α -Fe₂O₃ 为窄禁带半导体并且具有良好的电子迁移性能从而受到了广泛的关注,2013 年 Mohapatra 等^[31]采用脉冲电沉积技术制备了掺杂 Fe₂O₃ 的 TiO₂ 纳米管催化剂,其中 Fe₂O₃ 以纳米棒的形式存在。

α -Fe₂O₃ 本身就是一个半导体(能带间隙为 1.9~2.2eV),当在另一个半导体材料-TiO₂ 纳米管中形成一个纳米棒结构后就形成了半导体复合材料。Fe₂O₃ 纳米棒结构的形成首先是通过脉冲电沉积技术在 TiO₂ 纳米管上负载 Fe³⁺,之后将 Fe/TiO₂ 纳米管置于氧气气氛中高温煅烧即可转化为 Fe₂O₃/TiO₂ 纳米棒-纳米管结构。通过改变沉积时间可以控制 Fe₂O₃ 纳米棒长度范围在 50~550nm 之间。

3 结语

TiO₂ 纳米管因其优良的理化性质,在光催化降解、新型太阳能电池、生物医疗等方面展现出了广阔的应用前景,现阶段对 TiO₂ 纳米管的研究仍存在许多不足,主要表现在以下几个方面:

(1) 纳米管生长机理目前仍存在争议,无法实现对 TiO₂ 纳米管管径、管长、生长形态等的完全可控,这在一定程度上限制了 TiO₂ 纳米管的应用。深入了解 TiO₂ 纳米管的生长机理有助于将 TiO₂ 纳米管结构从钛基底分离出从而得到独立的 TiO₂ 纳米管薄膜,拓展其在光学方面的应用。

(2) 目前 TiO₂ 纳米管的生产及改性均停留在实验室阶段,掺杂改性机理尚存在争议,尤其是量子级联效应对 TiO₂ 纳米管生长的影响尚不明确,无法大规模应用到工业生产上。为了更好的研究 TiO₂ 纳米管生长过程中量子效应的影响,今后应制

备管壁厚度更薄的 TiO_2 纳米管结构。

(3) TiO_2 纳米管在煅烧温度高于 700°C 时会出现纳米管结构坍塌现象,因此在煅烧温度高于 700°C 时如何保持纳米管结构的完整也是今后研究工作的一个方向。

(4) 非金属掺杂后的 TiO_2 纳米管虽然可以将光谱吸收范围拓展至可见光区,但其对可见光的利用率仍然很低,使非金属元素嵌入到 TiO_2 晶胞中是提高 TiO_2 纳米管对可见光的利用率的有效方法,因此如何有效的将负载元素嵌入到 TiO_2 晶胞中仍是未来研究工作的重点。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Goyal V, Balandin A A. Thermal properties of the hybrid graphene-metal nano-micro-composites: applications in thermal interface materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(7): 1-4.
- [3] Nicolas J, Jaafar M, Sepetdjian E, et al. Redox activity and chemical interactions of metal oxide nano- and micro-particles with dithiothreitol (DTT)[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(11): 1952-1958.
- [4] Zhi M, Xiang C, Li J, et al. Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 72-88.
- [5] 程鹏, 李华峰, 赵立涛, 等. 润滑油用纳米 TiO_2 的表面改性及自修复性能研究[J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(9): 55-58.
- [6] 黄弋峰, 张正国, 方晓明. 二氧化钛光催化剂的掺杂改性[J]. *现代化工*, 2004, 29(1): 80-83.
- [7] Wang D, Zhang L, Lee W, et al. Novel three-dimensional nanoporous alumina as a template for hierarchical TiO_2 nanotube arrays[J]. *Small*, 2013, 9(7): 1025-1029.
- [8] Lü R, Zhou W, Shi K, et al. Alumina decorated TiO_2 nanotubes with ordered mesoporous walls as high sensitivity NO_x gas sensors at room temperature[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8569-8576.
- [9] Shao Z, Zhu W, Li Z, et al. One-step fabrication of CdS nanoparticle-sensitized TiO_2 nanotube arrays via electrodeposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(3): 2438-2442.
- [10] Imai H, Takei Y, Shimizu K. Direct preparation of anatase TiO_2 nanotubes in porous alumina membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(12): 2971-2972.
- [11] Shuge P, Yasuo I, Liu Xiaofei. Characterization and visible light-responsive photocatalytic performance of sulfur-doped titanate nanotubes[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 29(3): 285-290.
- [12] 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.
- [13] 熊必涛, 朱志艳, 王长荣, 等. 二氧化钛纳米管阵列薄膜的超声辐射阳极氧化制备[J]. *化学学报*, 2013, 71(3): 443-450.
- [14] 王雪芹, 孟令辉, 黄玉东. 氧化温度对 TiO_2 纳米管形貌及其催化活性的影响[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2014, 31(6): 771-777.
- [15] 郑青, 周保学, 白晶, 等. TiO_2 纳米管阵列及其应用[J]. *化学进展*, 2007, 19(1): 117-122.
- [16] Albu S P, Ghicov A, Aldabergenova S, et al. Formation of double-walled TiO_2 nanotubes and robust anatase membranes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4135-4139.
- [17] 余青青, 储成林, 林萍华, 等. 二氧化钛纳米管阵列的二次阳极氧化制备[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(s2): 201-205.
- [18] Nah Y C, Paramasivam I, Schmuki P. Doped TiO_2 and TiO_2 nanotubes: synthesis and applications[J]. *Chem Phys Chem*, 2010, 11(13): 2698-2713.
- [19] Xie K, Sun L, Wang C, et al. Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO_2 nanotube arrays prepared by pulse current deposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(24): 7211-7218.
- [20] 刘国光, 郭小阳, 郑立庆, 等. Zr/ TiO_2 纳米管的制备及其光催化活性的初步研究[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(4): 710-713.
- [21] 肖羽堂, 李志花, 许双双. 非金属元素掺杂二氧化钛纳米管的研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(7): 1235-1240.
- [22] Ghicov A, Macak J M, Tsuchiya H, et al. Ion implantation and annealing for an efficient N-doping of TiO_2 nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(5): 1080-1082.
- [23] 陈汉林, 陈梓烽, 王郁夫, 等. 利用碳氮共掺杂二氧化钛纳米管阵列实现同时降解甲基橙和产氢[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2790-2796.
- [24] Mazierski P, Nischk M, Gołkowska M, et al. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO_2 nanotubes prepared by anodic oxidation: The effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 196(5): 77-88.
- [25] 尚云鹏. 金属氧化物修饰二氧化钛纳米管阵列的制备, 表征及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [26] 胡晓晓. 金属氧化物/ TiO_2 纳米管阵列复合材料制备及其锂电性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [27] 安丽平, 李国然, 胡涛, 等. TiO_2 -B 纳米管负载过渡金属氧化物的电化学嵌锂性能[J]. *无机化学学报*, 2008, 24(6): 931-936.
- [28] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. WO_3/TiO_2 纳米材料的制备及光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2000, (16) 11: 6-8.
- [29] Wang Yonggang, Zhang Xiaogang. Enhanced electrochemical capacitance of NiO loaded on TiO_2 nanotubes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152(4): 671-676.
- [30] Pankaj Agarwal, Indhumati Paramasivam, Nabeen K. Shrestha. MoO_3 in self-organized TiO_2 nanotubes for enhanced photocatalytic Activity [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2010, 5(1): 66-69.
- [31] Mohapatra S K, Banerjee S, Misra M. Synthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanorod-nanotube arrays by filling TiO_2 nanotubes with Fe [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(31): 1-7.