

TiO₂ 纳米管负载改性方法研究进展

陈奇慧 程 凯 王俊磊 王雪芹*

(东北石油大学化学化工学院,大庆 163318)

摘 要 TiO₂ 纳米管作为一种几何结构规整、稳定性高、无毒的半导体光催化剂,受到科研人员的广泛关注。由于 TiO₂ 纳米管禁带宽度较宽,因此对可见光的吸收利用受到限制,光生电子-空穴对的再复合使得 TiO₂ 纳米管光生电子利用率较低。元素负载改性法可显著提高 TiO₂ 纳米管光生电子利用率并拓宽其光吸收范围,而元素负载方法是成功实现元素负载并调控 TiO₂ 纳米管反应活性的重要手段之一。综述了浸渍法、电化学沉积法、光化学沉积法、化学气相沉积法、离子溅射法和化学浴沉积法等用于负载改性 TiO₂ 纳米管的方法,并展望了其未来发展方向。

关键词 TiO₂ 纳米管,负载改性,光催化,反应活性

Research progress on doping modification of TiO₂ nanotube

Chen Qihui Cheng Kai Wang Junlei Wang Xueqin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract TiO₂ nanotubes has attracted great attentions due to its uniform geometric structure, high stability and non-toxic properties. However, the band gap limits its absorption and utilization of visible light, and the high recombination rate suppresses the utilization of photogenerated electrons and holes. Modification of TiO₂ nanotubes by loading other elements can significantly increase its photoelectron utilization rate and expand its light absorption range. The research progress on doping TiO₂ nanotubes by impregnation, electrochemical deposition, photochemical deposition, chemical vapor deposition, ion sputtering and chemical bath deposition were overviewed. Finally, the future development of TiO₂ nanotubes was also prospected.

Key words TiO₂ nanotube, modification, photocatalysis, reaction activity

TiO₂ 受光照激发易产生具有强氧化还原能力的电子-空穴对,同时具有优异的稳定性和耐光腐蚀性,这使得 TiO₂ 成为可直接利用太阳能的半导体材料。近几十年来,功能材料结构单元尺寸的缩小已成为主流趋势,纳米尺度的结构单元不仅可以实现功能单元的小型化,同时也促进了具有独特物理、化学性能的新材料的研发^[1]。研发人员根据不同的用途进行结构设计,制备出具有不同微观形貌的 TiO₂ 纳米材料,如 TiO₂ 纳米颗粒、TiO₂ 纳米管、TiO₂ 纳米线、TiO₂ 纳米球等,其中 TiO₂ 纳米管因结构独特、比表面积大、稳定性好、光电催化性能优异等特点而备受关注^[2-5]。TiO₂ 纳米管的制备方法简单、应用广泛,在光降解有机污染物、光解水产氢产氧、生物材料等领域具有广阔的应用前景。但是 TiO₂ 纳米管的应用却受到 TiO₂ 自身特性的限制,

原因在于:一是 TiO₂ 禁带宽度较宽(锐钛矿型 TiO₂ 禁带宽度为 3.2 eV),只能吸收波长小于 387 nm 的部分紫外光,限制了对太阳能光谱的吸收范围;另一方面由于光生电子-空穴对极易在 TiO₂ 内部复合以热量形式散失,造成光生电子利用率降低。采用元素掺杂或负载等方法可有效提高 TiO₂ 光生电子转移效率并扩大可见光响应范围,如掺杂金属元素(Pt、Ag、La、Ni 等)、金属氧化物(NiO、MoO₃、Cu₂O 等)、非金属元素(N、C、F 等)、半导体(α -Fe₂O₃、CdS、PbS、WO₃ 等)等^[6-7],而负载方法是成功实现元素负载并调控 TiO₂ 纳米材料反应活性的重要手段之一。目前常用的负载改性方法包括浸渍法、电化学沉积法、光化学沉积法、化学气相沉积法、离子溅射沉积法和化学浴沉积法等。

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(QC2017005);东北石油大学校青年基金项目(NEPUBS201508);东北石油大学“国家基金”培育基金项目(2017PYQZL-06);东北石油大学校科研启动经费资助项目

作者简介:陈奇慧(1993-),女,硕士研究生,主要从事光催化纳米材料的制备及改性研究。

联系人:王雪芹(1985-),女,博士,副教授,主要从事光催化纳米材料制备及光解水产氢方面的研究工作。

1 TiO₂ 纳米管负载改性方法

1.1 浸渍法

浸渍法是一种常用的方法,其原理是利用固体间空隙与液体接触时表面张力的作用,使液体渗入毛细管内部以及活性组分在载体表面的吸附作用。利用浸渍法对 TiO₂ 纳米管改性一般包括以下步骤:将 TiO₂ 纳米管浸渍在含有活性组分的溶液中,经过一段时间后活性组分以离子或者化合物的形式吸附在 TiO₂ 纳米管表面,经过煅烧处理可以获得目标产物^[8-9]。通过改变溶液的浓度、浸渍时间、浸渍的方式等可以控制复合材料的微观形貌及催化性能。

刘雅琼等^[10]采用浸渍法将 TiO₂ 纳米管浸渍在含 0.05mol/L ZnCl₂ 和 0.1mol/L FeCl₃ 的混合溶液中,浸渍一定时间后取出烘干于 500℃煅烧 2h,得到锌铁氧化物复合的 TiO₂ 纳米管(ZnFe₂O₄/TiO₂ 纳米管)。结果表明,ZnFe₂O₄/TiO₂ 纳米管的禁带宽度窄化为 2.93eV,对太阳光的吸收能力增强。使用 ZnFe₂O₄/TiO₂ 纳米管进行光催化还原 CO₂ 实验,产物多为碳数较大的醇类化合物,反应 3h 后体系中异戊醇的浓度达到 13.61μmol/L,说明锌铁氧化物的引入在一定程度上抑制了电子-空穴对的复合。

沈悠曲等^[11]采用真空浸渍法制备了负载 Ag 的 TiO₂ 纳米管。利用紫外光照射高温煅烧后的 TiO₂ 纳米管增强其亲水性,之后在不同浓度的 AgNO₃ 中真空浸渍 30min 后清洗并烘干,再用紫外光照射 10min,得到用不同浓度 Ag 负载的 TiO₂ 纳米管。实验结果表明,Ag 颗粒均匀地沉积在 TiO₂ 纳米管的管口及管壁上,粒径为 10~20nm。对负载 Ag 的 TiO₂ 纳米管的抗菌性能进行测试,发现其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出抗菌活性,其中对金黄色葡萄球菌的抗菌功效更明显。

1.2 电化学沉积法

电化学沉积法简称电沉积法,根据所选电源不同分为直流电沉积法、脉冲电沉积法、喷射电沉积法、超声电沉积法等,其中常用的是直流电沉积法和脉冲电沉积法^[12-14]。直流电沉积法指的是在直流电场作用下,以纯净钛片上生长的 TiO₂ 纳米管作为阴极,以石墨或铂片作为阳极,在特定的电解液中发生氧化还原反应,通过改变电解液的组成、实验温度、沉积时间、电流、电压等条件,将负载元素沉积到 TiO₂ 纳米管上的方法。

张煜等^[15]利用电化学沉积法制备出沉积时间不同的 Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列。实验采用三电极体系,TiO₂ 纳米管为工作电极,铂片为辅助电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极,外加电压恒定为 -0.8V,电解液温度恒定为 40℃,沉积时间分别为 15min、30min 和 60min。结果表明,沉积时间为 15min 时,只有少量的 Cu₂O 颗粒分布在 TiO₂ 纳米管口;当沉积时间为 30min 时,Cu₂O 颗粒几乎覆盖了 TiO₂ 纳米管表面;沉积时间为 60min 时,Cu₂O 颗粒已经完全覆盖了 TiO₂ 纳米管表面,但是 Cu₂O 出现成块堆积。沉积时间为 30min 时,Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列光转换效率最高,最大波长处的光转换效率提高了近 6 倍。

Liang 等^[16]利用脉冲电沉积法将 Ni 选择性地沉积在 TiO₂ 纳米管的管隙中,实验使用三电极体系,在室温 25℃条件下,以 TiO₂ 纳米管为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,电解液为含有 1.0mol/L 六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、0.6mol/L 硼酸(H₃BO₃)及邻磺酰苯甲酰亚胺(质量浓度 0.2mg/mL)的混合溶液。采用周期性脉冲电流进行电沉积,沉积过程如下:首先在电流密度 -200mA/cm² 条件下维持 10ms,其次在电流密度 200mA/cm² 条件下维持 4ms,最后在电流密度 0mA/cm² 条件下维持 1s。电沉积后用去离子水清洗再用氮气吹干。结果表明,负载的杂质 Ni 与 TiO₂ 纳米管之间形成了肖特基势垒,对抑制光生电子-空穴对的复合发挥了重要的作用,因此沉积了 Ni 的 TiO₂ 纳米管比纯 TiO₂ 纳米管的光催化效率明显提高。

Wang 等^[17]以 TiO₂ 纳米管(1cm×1cm)为工作电极,铂片作为对电极,电解液为 0.01mol/L 的 CdCl₂ 以及含饱和硫元素的二甲基亚砜(DMSO)的混合溶液,采用超声电沉积法制备了 CdS-TiO₂ 纳米管。在超声沉积前,首先向混合溶液中通入氮气,通气时间为 30min,以除去混合溶液中的水和氧气,持续搅拌 2h 至硫元素完全溶解;然后在频率 40kHz、超声强度为 2.4kW/m²、温度为 50℃的超声波反应器中反应 2h;接着在恒定电流密度 0.5mA/cm²、超声强度为 2.4kW/m² 的条件下,将 CdS 沉积在 TiO₂ 纳米管上。沉积结束后取出样品,依次用热 DMSO、丙酮和蒸馏水清洗,在室温下干燥,即可成功制备 CdS-TiO₂ 纳米管。与普通电沉积法制备的 CdS-TiO₂ 纳米管相比,超声电沉积法制备的 CdS-TiO₂ 纳米管光电流增强,吸收光波长扩展到

480nm,提高了对可见光的利用率。

1.3 光化学沉积法

光化学沉积金属负载物是对 TiO₂ 纳米管阵列进行表面改性的一种最简单、最方便的方法,常用的光源为紫外光^[18]。

Cao 等^[19]利用光化学沉积法制备了负载 Pt 的 TiO₂ 纳米管 (Pt-TiO₂ 纳米管)。首先在室温条件下,将 TiO₂ 纳米管浸渍在乙醇和六水合氯铂酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 的混合液溶液中并剧烈搅拌,同时用 300W 高压汞灯照射悬浮液 4h。将制备好的样品用去离子水和乙醇清洗直到检测不出 Cl⁻,于 80℃ 烘干 10h 得到 Pt-TiO₂ 纳米管催化剂。将该催化剂用于乙醇电解氧化反应,由于 TiO₂ 载体具有三维开放的纳米结构,因此可将 Pt 纳米颗粒分散均匀。与 Pt/C 和 Pt/Ti 催化剂相比,Pt-TiO₂ 纳米管催化剂具有更多的活性位点,易于输送乙醇。

Chien 等^[20]利用光化学沉积法将 Pt、Au 纳米颗粒沉积在 TiO₂ 纳米管上。首先将 TiO₂ 纳米管分散在 200mL 去离子水中,然后加入适量的 H₂PtCl₆·6H₂O 或三水合氯金酸 (HAuCl₄·3H₂O),将该溶液放入 RPR-100 型紫外光反应器中,使用波长 350nm 的灯光照射 4h,取出后用去离子水清洗 2 遍于 110℃ 烘干,即可制得负载 Pt 或 Au 的 TiO₂ 纳米管催化剂。将制备的催化剂用于 CO₂ 氢化制甲烷反应,结果发现 Pt-TiO₂ 纳米管催化剂的催化活性更高,尽管 Au-TiO₂ 纳米管催化剂在甲烷的形成中催化活性较弱,但其对室温下 CO 的氧化具有很好的催化作用。

廖斌等^[21]利用光化学沉积法在 TiO₂ 纳米管表面沉积 Ag 颗粒。将 TiO₂ 纳米管分别浸渍在浓度不同 (0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L 和 0.0001mol/L) 的 AgNO₃ 溶液中,浸泡 2h 之后将玻璃器皿放在紫外光下照射 10min,钛片距液面 1cm,距光源 50cm,紫外光源为 500W 的汞灯,成功制备出负载 Ag 的 TiO₂ 纳米管 (Ag/TiO₂ 纳米管)。将 Ag/TiO₂ 纳米管用于光催化降解甲基橙反应,结果表明负载浓度不同的 Ag 颗粒后,Ag/TiO₂ 纳米管对甲基橙的催化降解效率均有所提高,其中 AgNO₃ 溶液浓度为 0.01mol/L 时所制备的 Ag/TiO₂ 纳米管光催化活性最高。

1.4 化学气相沉积法

化学气相沉积法是利用气态物质在 TiO₂ 纳米管上发生化学反应并产生固态沉积物的方法。化学气相沉积法包含以下步骤:形成挥发性物质;把挥发

性物质转移至需要沉积区域;在 TiO₂ 纳米管上产生化学反应并产生固态物质^[22]。

苏雅玲等^[23]利用化学气相沉积法将 F 负载在 TiO₂ 纳米管中。将 TiO₂ 纳米管在 300℃ 的氮气气氛中脱水 30min,同时将质量浓度 50g/L 的氟化钠 (NaF) 溶液放入 80℃ 恒温水浴中加热,再将含 F 蒸汽随着氮气流以 3300L/min 的流速送入管式炉,完成气相沉积过程。化学气相沉积过程结束后,用氮气吹扫反应器 30min,将样品分别在 400℃、550℃、700℃ 条件下煅烧 2h,煅烧温度的提高破坏了 TiO₂ 纳米管的规整性,但 F 元素的负载显著提高了 TiO₂ 纳米管在可见光条件下的光催化活性。

Park 等^[24]采用化学气相沉积法将 C 负载在 TiO₂ 纳米管阵列上。首先将 TiO₂ 纳米管在氧气气氛中于 450℃ 煅烧 1h,加热炉升温、降温速率控制在 2℃/min,使 TiO₂ 纳米管由非晶态转变为晶态结构,之后在 500~800℃ 的高温下煅烧同时通入 CO,即可将 C 元素成功掺杂在 TiO₂ 纳米管晶格内部。将制备的 C-TiO₂ 纳米管催化剂用于光解水产氢体系,与纯 TiO₂ 纳米管催化剂相比,C-TiO₂ 纳米管催化剂明显地提高了可见光照射下的光催化裂解水产氢活性。

1.5 离子溅射沉积法

离子溅射沉积法是在真空环境下电离惰性气体形成等离子体,阳离子在电场加速下轰击金属靶材,溅射出的靶材离子溅射到 TiO₂ 纳米管表面^[25],制得含有沉积元素的 TiO₂ 纳米管。

姜艳丽等^[26]采用离子溅射沉积法制备 Pt-TiO₂/Ti 催化剂。以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管为基底,以贵金属 Pt 为靶材,实验前样品先经氩气吹扫,以清除样品表面的杂质,然后将实验腔基底真空度控制在 1.33×10^{-5} Pa 以下,温度控制在 20~22℃,旋转样品台,使工件距离保持在 60mm。在输入电流 60mA、氩气工作压力 5Pa、溅射时间 10s 条件下,成功地将贵金属 Pt 沉积在 TiO₂ 纳米管表面。将 Pt-TiO₂/Ti 催化剂用于光催化降解腐殖酸,发现经离子溅射处理后的 Pt-TiO₂/Ti 催化剂表现出更高的催化反应活性,腐殖酸的降解效率明显提高。

Ghikov 等^[27]采用离子高速注入的方法将 N 元素沉积在 TiO₂ 纳米管上。在能量 60keV 条件下,将阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管以 1×10^{16} ions/cm² 的剂量高速注入,然后将样品于 450℃ 煅烧 3h,制得 N 沉积的 TiO₂ 纳米管。从表征结果可以看出,N/

TiO₂ 纳米管在紫外光和可见光照射下,均表现出更高的光电响应值,其催化反应活性明显提高。

1.6 化学浴沉积法

李亭等^[28]采用化学浴沉积法制备了 WO₃ 改性的 TiO₂ 纳米管光催化剂。制备过程如下:首先配制 TiCl₄ 溶液,将 TiCl₄ 逐滴加入去离子水中,整个过程在冰水浴中进行并剧烈搅拌;接着配制浓度为 0.01mol/L 的六氯化钨(WCl₆)溶液;将用阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管置于空烧杯中,加入 WCl₆ 溶液,同时加入体积比为 1:1 的乙醇与水的混合液,并不断晃动烧杯直到溶液由黄色变成深蓝色,再加入 TiCl₄ 溶液,充分溶解后将烧杯置于恒温 70℃ 水浴中,保温 1h 后溶液变为乳白色;然后用无水乙醇清洗 TiO₂ 纳米管表面,于氮气气氛中烘干 30min,放入加热炉以 5℃/min 的升温速率升至 450℃,保持 1h 后冷却,得到 WO₃-TiO₂ 纳米管光催化剂。将该催化剂用于光催化降解甲基橙反应,WO₃ 的负载明显提高了 TiO₂ 纳米管的光催化反应活性。

2 结语与展望

为进一步拓宽 TiO₂ 纳米管的应用领域及提高其催化活性,研究者采用浸渍改性法、电化学沉积法、光化学沉积法、化学气相沉积法、离子溅射法和化学浴沉积法等对 TiO₂ 纳米管进行了负载改性。改性后的 TiO₂ 纳米管,其催化反应活性明显提高,但仍存在以下问题:在光催化反应过程中,尽管改性 TiO₂ 纳米管在可见光照射下的催化反应活性明显提高,但与紫外光照射条件下的反应活性相比,差距较大,因此需要进一步在负载元素及负载方法上进行优化,进一步拓宽其在可见光范围内的应用;另外,提高负载改性 TiO₂ 纳米管光催化活性的作用机理不尽相同,需针对不同 TiO₂ 纳米管体系的催化作用机理进行深入研究,为新一代催化剂的设计和制备奠定理论基础。

参考文献

- [1] Ghicov A, Schmuki P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO(x) structures[J]. Chemical Communications, 2009, 40(32): 2791-2808.
- [2] Hoffmann M R, Choi W, Bahnemann D W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [3] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(12): 515-582.
- [4] Xie Y. Photoelectrochemical application of nanotubular titania photoanode[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(17): 3399-3406.
- [5] Akbarzadeh R, Umbarkar S B, Sonawane R S, et al. Vanadia-titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374(1): 103-109.
- [6] Mazierski P, Nischk M, Golkowska M, et al. Photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂ nanotubes prepared by anodic oxidation: the effect of applied voltage, anodization time and amount of nitrogen dopant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 11(196): 77-88.
- [7] Xu Y, Lv K, Xiong Z, et al. Rate enhancement and rate inhibition of phenol degradation over irradiated anatase and rutile TiO₂ on the addition of NaF: new insight into the mechanism[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(11): 19024-19032.
- [8] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2664-2672.
- [9] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, et al. Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 178(1): 8-15.
- [10] 刘雅琼, 杨德凤, 朱新宇. 铈铁氧化物复合二氧化钛纳米管的制备及其 CO₂ 光电催化还原性能[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(10): 95-100.
- [11] 沈悠曲, 王德平, 叶松. 载银 TiO₂ 纳米管阵列的制备及性能(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 402-408.
- [12] Yang H, Zhang K. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 413(1/2): 302-306.
- [13] Wang C, Ying J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals[J]. Chemistry of Materials, 2012, 11(11): 3113-3120.
- [14] Nah Y C, Paramasivam I, Schmuki P. Doped TiO₂ and TiO₂ nanotubes: synthesis and applications[J]. Chemphyschem, 2010, 11(13): 2698-2713.
- [15] 张煜, 刘兆阅, 翟锦. Cu₂O/TiO₂ 纳米管阵列异质结的制备及其可见光光电响应性质[J]. 化学学报, 2013, 71(5): 793-797.
- [16] Liang F, Zhang J, Zheng L, et al. Selective electrodeposition of Ni into the intertubular voids of anodic TiO₂ nanotubes for improved photocatalytic properties[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(3): 405-410.
- [17] Wang C, Sun L, Yun H, et al. Sono-electrochemical synthesis of highly photoelectrochemically active TiO₂ nanotubes by incorporating CdS nanoparticles[J]. Nanotechnology, 2009, 20(29): 295601.