



TiO₂ 纳米管阵列的制备、改性及其应用研究进展

孙 岚* 李 静 庄惠芳 赖跃坤 王成林 林昌健

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: 新型纳米材料 TiO₂ 纳米管阵列具有独特的、高度有序的阵列结构和良好的力学性能、化学稳定性以及抗腐蚀性能。该材料以纯金属钛为基体, 在含有少量氟离子的电解质溶液中通过电化学阳极氧化法制得。本文综述了近年来 TiO₂ 纳米管阵列在不同电解液体系中的制备工艺、形成机理、修饰改性及其在光催化降解污染物、太阳能电池、气敏传感材料、光解水制氢等领域应用的最新研究成果, 并指出目前存在的问题, 对今后的研究提出了展望。

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 制备; 改性; 应用

中图分类号: O614.41*1; O613.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1841-10

Progress on Fabrication, Modification and Applications of Titania Nanotube Arrays

SUN Lan* LI Jing ZHUANG Hui-Fang LAI Yue-Kun WANG Cheng-Lin LIN Chang-Jian

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: Titania nanotube arrays as a novel nano-material has unique highly ordered array structure, good mechanical and chemical stability, as well as excellent corrosion resistance. It has been fabricated by electrochemical anodization of pure Ti sheet in electrolytes containing small amounts of fluorine ions. This paper reviews the new research achievements of TiO₂ nanotube arrays on the preparation processes, forming mechanism, modification and the applications in the photocatalytic degradation of pollutants, solar cells, gas sensor materials, photolysis water. The existing problems and further prospects in this field are also discussed.

Key words: titanium oxide; nanotube array; fabrication; modification; application

在金属或半导体材料表面自组装纳米结构已经引起了人们极大的研究兴趣, 这些材料具有可期待的技术潜能。已经发现除了 Al^[1,2] 之外, 在一系列过渡金属如 Ti^[3-9]、Zr^[10]、Hf^[11]、W^[12,13]、Nb^[14]、Ta^[15]、Zn^[16] 和 Sn^[17] 上自组装多孔纳米结构的氧化物在含有氟化物的电解液中几乎均可做到。在这些金属上形成的纳米结构氧化物显示出各种功能化的性能, 可用于光电器件、催化和生物材料领域。其中, 尤其是在 Ti 上自组装氧化物因其多种潜在的应用如气敏传感器^[18-20]、光解水制氢^[21]、催化剂^[22,23]、太阳能电池^[24,25] 和生物材料^[26] 等而备受关注。1991 年, Zwillig 等在含

氟电解液中采用电化学阳极氧化法在 Ti 表面形成了 TiO₂ 多孔膜^[27]。2001 年, 美国科学家 Grimes 等^[28] 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, 随后在不同含氟溶液体系中制备了一系列不同形貌的 TiO₂ 纳米管阵列, 并对其在太阳能电池、氢传感器、自清洁材料等方面进行了深入的研究^[29], 掀起了对 TiO₂ 纳米管阵列研究的热潮。近年来, Schmuki 等将 Ti 在中性的氟化物溶液中进行阳极氧化, 得到了管长达 4 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列^[9]。最近, 他们以含 0.2 mol·L⁻¹ HF 的聚乙二醇溶液为电解

收稿日期: 2007-07-30。收修改稿日期: 2007-10-08。

福建省自然科学基金资助项目(No.2007J0227)。

* 通讯联系人。E-mail: sunlan@xmu.edu.cn

第一作者: 孙 岚, 女, 41 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 纳米材料的制备及其应用。

液, 在 120 V 电压下制备出长达 250 μm 的 TiO_2 纳米管阵列^[30]。采用阳极氧化技术制备的 TiO_2 纳米管阵列, 纳米管以高度有序的阵列形式排列, 而且分布均匀。由于纳米管从金属钛表面生长, 因而与金属钛基体结合牢固, 具有极高的有序结构和很高的量子效应, 可通过调整一系列制备参数达到纳米管管径 (22~200 nm)、管长 (200~250 μm)、管壁厚度 (7~110 nm) 和结构 (无定形、锐钛矿或金红石) 的可控, 稳定性高。研究表明, 这种新型的纳米 TiO_2 材料具有独特的性能, 在光催化、气敏传感器、光解水制氢、生物材料等领域已显示出极大的应用前景。本文就近年来国内外以及本课题组有关 TiO_2 纳米管阵列制备技术、形成机理、表面改性及其应用研究方面取得的成果进行了综述, 分析了当前存在的问题, 提出了对今后研究的展望。

1 TiO_2 纳米管阵列的制备体系及形成机理

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备装置

TiO_2 纳米管阵列的制备装置^[29]与氧化铝模板的制备装置^[31,32]基本相同。采用两电极体系, 以经过抛光、清洗后的纯钛片为阳极, 铂片为阴极, 在一定成分的电解液中、一定的电压下阳极氧化即制得 TiO_2 纳米管阵列。本课题组用铜片或不锈钢片代替铂片作为阴极, 在相同的实验条件下对纯 Ti 进行阳极氧化, 得到的 TiO_2 纳米管阵列的形貌没有变化。与铜和不锈钢材料相比, 金属铂具有良好的稳定性, 因而能够保证 TiO_2 纳米管阵列结构和形貌的稳定。

1.2 TiO_2 纳米管阵列的制备体系

将金属钛片在含有氟离子的电解液中阳极氧化可制得高度致密、有序、均匀的 TiO_2 纳米管阵列。图

1 为本课题组在 20V 电压下、0.5%HF 电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列的扫描电镜照片。

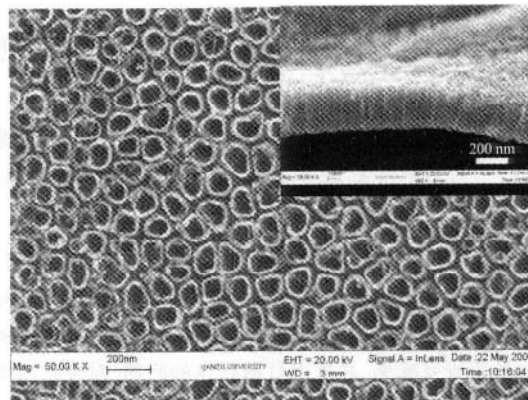


图 1 TiO_2 纳米管阵列表面和横截面(插图)的扫描电镜照片

Fig.1 SEM top-view and cross-sectional (inset) images of TiO_2 nanotube arrays

近年来, 电化学阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列工艺参数的研究主要集中在电解质溶液成分、pH 值、电压、阳极氧化时间和温度等几个方面。通过对这一系列参数的调节实现了 TiO_2 纳米管阵列管径、管长和形貌的可控制备。制备 TiO_2 纳米管阵列的电解液体系主要有以下几种。

1.2.1 氢氟酸体系

该体系以低浓度的氢氟酸为主要电解质成分, 通过适当地调整阳极氧化电压、电解液温度和氧化时间可获得不同形貌的 TiO_2 纳米管阵列。表 1 为该体系制备 TiO_2 纳米管阵列的工艺条件及相应的形貌特征。在酸性体系中, 由于化学溶解速率较大, 致使氧化物的溶解速率与 TiO_2 阻挡层的生成速率在短时间内达到平衡, 因而, 采用这一体系制备的 TiO_2 纳米管的管长是有限的(约 400 nm)。

表 1 氢氟酸体系制备 TiO_2 纳米管阵列的条件及其形貌特征

Table 1 TiO_2 nanotube arrays: preparation conditions in hydrofluoric acid system and morphologies

System	Potential	Temperature	Anodized time	Morphology	Main factors Influencing Morphologies
0.5%HF	10~23 V ^[28]	Room temperature	45 min	Diameter: 22~76 nm Length: 200~400 nm Wall thickness: 13~27 nm	Potential
	From 10 V to 23 V ^[33] Sweep rate: 0.43~2.6 V·min ⁻¹	Room temperature	Depending on sweep rate	Tapered conical shape	Sweep rate of potential
	20 V ^[34]	Room temperature	20 min	Diameter: 80~90 nm Length: 400 nm	Potential and concentration of HF

续表 1

0.5%HF CH ₃ COOH=7 1 ^[18,35]	10 V and 20 V	Room temperature	45 min	Diameter: 22~76 nm Length: 200~400 nm Wall thickness: 13~27 nm	Potential
		5~50	45 min	Wall thickness increases with decreasing anodizing temperature	Temperature
1%HF+2.5%HNO ₃ ^[36]	From 0 V to 20 V Sweep rate: 6 V · min ⁻¹	Room temperature	240 min	Diameter: 100 nm Length: 400 nm Wall thickness: 20 nm	
1%HF+2.5% HNO ₃ +0.5 mol · L ⁻¹ H ₃ BO ₃ ^[36]	From 0 V to 20 V gradually	Room temperature	240 min	Diameter: 10~120 nm Length: 560 nm Wall thickness: 20 nm	Sweep rate of potential
0.5%HF+1 mol · L ⁻¹ H ₃ PO ₄ ^[37]	10~30 V	Room temperature	0.5~12 h	Diameter: 10~100 nm Length: 1 μm (max.)	Potential and time
0.3%HF+1 mol · L ⁻¹ H ₃ PO ₄ ^[38]	1~25 V	Room temperature	60 min	Diameter: 15~120 nm Length: 20nm~1 μm	The diameter and length depend linearly on the potential
0.15%HF+1 mol · L ⁻¹ H ₂ SO ₄ ^[6]	From 0 V to 20 V Sweep rate: 1 V · s ⁻¹	Room temperature	12 h	Diameter: 140 nm Length: 500 nm	Time

1.2.2 氟化物体系

该体系以氟化物代替氢氟酸, 通过适当地改变电解质溶液组成、pH 值、阳极氧化时间等工艺参数,

可实现对 TiO₂ 纳米管阵列结构和尺寸的可控制备 (见表 2)。在此条件下制得的 TiO₂ 纳米管阵列管长可达几微米。

表 2 氟化物体系制备 TiO₂ 纳米管阵列的条件及其形貌特征
Table 2 TiO₂ nanotube arrays: preparation conditions in fluoride systems and morphologies

System	Potential	pH value	Morphology	Main factors Influencing Morphologies
1 mol · L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ + (0.1%~1%)NaF ^[7]	From OCP* to 20 V Sweep rate: 0.1 V · s ⁻¹	Alterable	Diameter: 100 nm Length: 2.4 μm (max.) Wall thickness: 10~20 nm	Anodized time, concentration of F ⁻ and pH value
1 mol · L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5%NH ₄ F ^[8]	From OCP to 20 V	5~6	Diameter: ~100 nm Length: ~2.5 μm Wall thickness: 50 nm	Sweep rate of potential
1 mol · L ⁻¹ (NH ₄)H ₂ PO ₄ + NH ₄ F ^[9]	From OCP to needed potential Sweep rate: 1 V · s ⁻¹	Alterable	Diameter: 40~100 nm Length: 100 nm~4 μm	Potential, concentration of F ⁻ , anodized time and pH value
1 mol · L ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 1 mol · L ⁻¹ NaOH+0.5%HF ^[39]	From OCP to 20 V	4.5	Diameter: 100 ± 10 nm Length: 1 ± 0.1 μm Wall thickness: 10 ± 2 nm	Sweep rate of potential
0.2 mol · L ⁻¹ trisodium citrate+1 mol · L ⁻¹ NaHSO ₄ + 0.2 mol · L ⁻¹ KF ^[40]	25 V	Alterable	Diameter: 110 nm Length: 0.2~6.4 μm Wall thickness: 20 nm	pH value

* OCP: Open Circuit Potential

1.2.3 含水有机体系

前两种体系制得的 TiO₂ 纳米管阵列形状不太规则, 管与管之间有交联。在含水有机体系中, 由于添加了某些有机溶剂, 增大了溶液的粘度, 进一步降

低了氟离子的扩散速度, 从而制备出规则、均匀、平滑、高长径比的 TiO₂ 纳米管阵列。阳极氧化时间、电压、溶液中水与有机溶剂的配比等的有效控制使得 TiO₂ 纳米管阵列的形貌更加有序、可控 (见表 3)。

表 3 含水有机体系制备 TiO₂ 纳米管阵列的条件及其形貌特征
Table 3 TiO₂ nanotube arrays: preparation conditions in aqueous organic systems and morphologies

System	Potential	Anodized time	Morphology	Main factors Influencing morphologies
Glycerol+0.5%NH ₄ F ^[41]	From OCP to 20 V Sweep rate: 0.1 V·s ⁻¹	13 h	Diameter: 30~60 nm Length: 7 μm (max.)	
Polar organic electrolyte+ fluoride(or HF) ^[42]	Depending on the composition of electrolyte	Depending on the composition of electrolyte	Diameter: 20~150 nm Length: 134 μm(max.)	Polar organic solvent and potential
Organic polar electrolyte+ fluoride (or HF) ^[43]	Depending on the composition of electrolyte	Depending on the composition of electrolyte	Diameter: 20~150 nm Length: 220 μm	potential

*OCP: Open Circuit Potential

1.2.4 其他体系

Bayoumi 等以钛铝合金为阳极, 首先在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中进行脱铝, 形成多孔结构, 然后在 H₃PO₄+HF 混合溶液中进行阳极氧化, 制备出管径 40~140 nm、管长约 180 nm 的 TiO₂ 纳米管阵列^[44]。Schmuki 等以冰醋酸和 0.5%NH₄F 的无水体系为电解液制备 TiO₂ 纳米管阵列, 其形貌主要受施加电压的影响^[45]; 最近, 他们以含 0.2 mol·L⁻¹ HF 的聚乙二醇溶液为电解质, 在 120 V 电压下制备出长达 250 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列, 管末端截面呈六边形, 管的形貌受氟离子浓度、电压及阳极氧化时间的影响, 其形成机理与多孔氧化铝类似^[30]。

1.3 TiO₂ 纳米管阵列的形成机理

TiO₂ 纳米管阵列在钛表面的形成是一个复杂的过程, 涉及物理、化学和电化学等诸多变化。通常认为金属钛表面阳极氧化形成的多孔氧化钛膜呈三层结构: 最上面是 TiO₂ 纳米管层, 管的底部是致密的氧化钛阻挡层, 基底是金属钛。其形成过程如图 2 所示^[46]。由于金属钛作为阳极带电浸入电解质溶液, 首先在电场的作用下钛表面形成致密的氧化钛阻挡层(a); 然后, 电解质溶液中的氟离子在电场的作用下迁移至金属钛阳极附近, 与氧化钛阻挡层发生化学作用形成可溶性的 TiF₆²⁻, 致使钛表面形成不规则的凹痕(b); 随着氧化时间的增加, 凹痕逐渐发展成蠕虫状的小孔(c), 小孔的密度不断增加, 最后均匀分布在表面形成有序结构(d); 当阻挡层向钛基底推进的速度与孔底氧化层的溶解速度相等时, 孔的长度不再增加(e)。其形成过程可由以下反应表示:

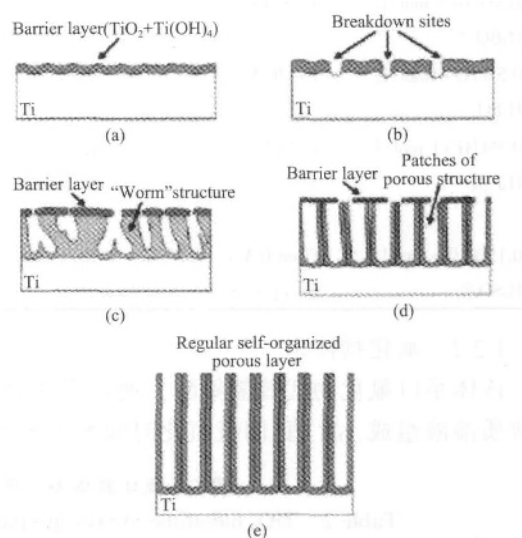
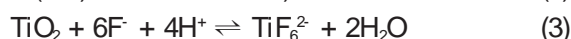
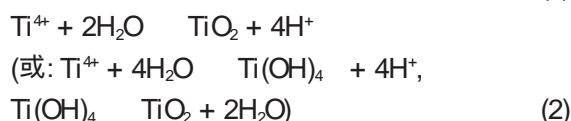


图 2 TiO₂ 纳米管阵列形成过程示意图:(a)致密 TiO₂ 阻挡层形成过程,(b)阻挡层表面出现凹痕,(c)凹痕变大形成蠕虫状结构,(d)膜层上方逐渐形成有序结构,(e)规整的 TiO₂ 纳米管阵列结构^[46]

Fig.2 Schematic representation of the TiO₂ nanotube arrays formation: (a) compact layer growth to the maximum thickness, (b) breakdown of the barrier film, (c) growth of the pores resulting in worm-like structure, (d) more ordered structure partially covered with thin layer, and (e) regular self-organized TiO₂ nanotube arrays structure

反应(1)和(2)可以看作电化学形成 TiO₂ 阻挡层的过程, 反应(3)为 TiO₂ 化学溶解过程, 两者共同作用的结果形成了 TiO₂ 纳米管阵列。由 TiO₂ 纳米管阵列的形成过程及上述 3 个反应方程式可以看出, TiO₂ 纳米管阵列的形成不仅受施加电压的影响, 而且还受 pH 值、氟离子浓度及溶液中离子迁移速率的影响。对于低浓度的氢氟酸体系, 赖跃坤等认为^[34], 当氧化层的生成与溶解速度相等时, TiO₂ 纳米管的长度将不再增长, 这种平衡很大程度上取决于阳极氧化的电压。氢氟酸体系的酸性较强, TiO₂ 与 F⁻ 离子反应生成可溶性配合物[TiF₆]²⁻的速度很快, 抑

制了纳米管膜层厚度的增加,因而,在该体系中制得的 TiO₂ 纳米管阵列膜层厚度一般只能达到几百纳米。在氟化物体系中,以氟化物代替氢氟酸作为电解液,在近中性条件下自由移动的氟离子浓度相对较大,但溶液中 H⁺浓度大幅度降低使得 TiO₂ 的化学溶解速率变慢。对于近中性或中性体系,阳极氧化过程在一定程度上可能受到反应(2)的牵制,因为氧化层溶解所需 H⁺大部分来自于其形成过程中释放的 H⁺,因此,氧化层的生成与溶解达到平衡的时间较长,制得的 TiO₂ 纳米管阵列膜层厚度可长达几个微米。以上两种体系均为水溶液体系,溶液中各离子的迁移速率主要受电场强度的影响,迁移速率较快,因而在整个钛基体表面各离子浓度分布较均匀,这就使得不仅在管的末端与阻挡层的界面上存在氧化钛层的继续溶解、管长的继续增加,而且管与管之间的区域也存在氧化钛的不均匀化学溶解,进而使管与管之间存在不同程度的交联。这两种体系获得的 TiO₂ 纳米管阵列管长和管径尺寸均不太均匀,管壁的厚度较薄,如图 3 所示^[46]。

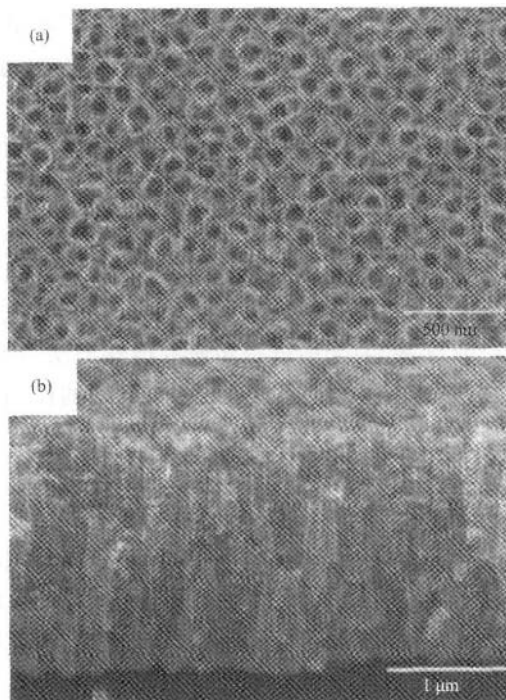


图 3 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.5\% \text{ NH}_4\text{F}$ 为电解质溶液,以 $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度电压由开路电位升至 20 V ,阳极氧化 2 h 后 TiO₂ 纳米管阵列的正面(a)及侧面(b)的扫描电镜照片,膜层厚 $2 \mu\text{m}$ ^[46]

Fig.3 SEM top-view(a) and cross-sectional view(b) of TiO₂ nanotube arrays. The thick of the layer is $2 \mu\text{m}$ Sample anodized at 20 V in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.5\% \text{ NH}_4\text{F}$ for 2 h after a potential sweep from OCP to 20 V with scan rate of $250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

含水有机体系与以上两种体系的不同点在于:一方面,含水有机体系所用的粘度较大的有机溶剂很大程度上抑制了各离子的迁移速率,氧化过程中电流较前两种体系稳定;另一方面,溶液中存在的氢离子浓度更低,这使氧化钛阻挡层的化学溶解完全受制于反应(1)和反应(2),即电化学氧化形成氧化钛阻挡层的过程。TiO₂ 纳米管的初始形成阶段与前两种体系类似,但在纳米管的生长过程中,由于溶液粘度较大,产生的氢离子迁移较困难,使得酸度较大的区域始终集中在管的末端及管与管之间被溶解的区域,因而制得的纳米管阵列之间无交联,管壁较平滑。这类体系施加的电压较前两种体系大,保证了氧化钛阻挡层的生长速率,然而氧化钛的化学溶解速率较慢,达到平衡的时间更长,从而可以通过延长氧化时间而增长管长。因此,该体系制得的 TiO₂ 纳米管阵列管长可达几微米乃至上百微米,且管长和管径均较均匀,管壁较平滑,如图 4 所示^[47]。

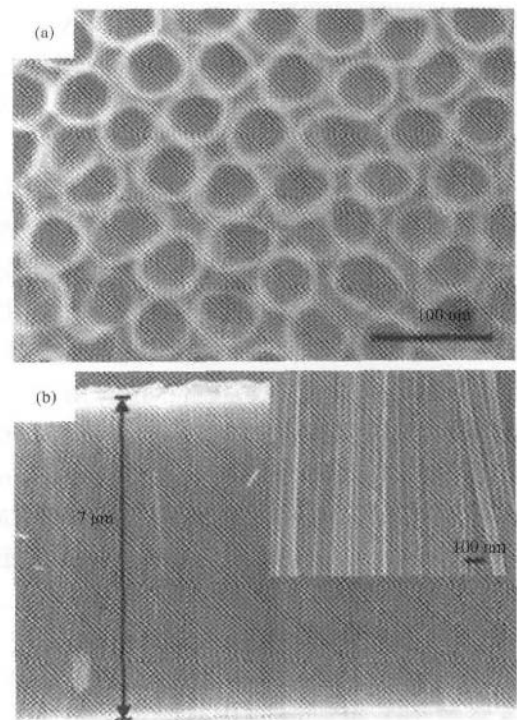


图 4 含 $0.5\% \text{ NH}_4\text{F}$ 的丙三醇溶液中 20 V 条件下阳极氧化得到管长 $7 \mu\text{m}$ 的 TiO₂ 纳米管阵列的正面(a)和侧面(b)的扫描电镜照片^[47]

Fig.4 SEM top-view (a) and cross-sectional view (b) of smooth TiO₂ nanotubes $7 \mu\text{m}$ long produced in glycerol electrolyte with $0.5\% \text{ NH}_4\text{F}$ at 20 V

氟化物体系及含水有机体系中氧化钛化学溶解的速率较慢,以致与氧化钛阻挡层的生成速率在短时间内很难达到平衡,因此对于管长的可控制备大

多可通过阳极氧化时间来控制。

2 TiO₂ 纳米管阵列的改性及其应用研究

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的改性

太阳能的有效利用是当代科技领域的主要研究热点之一。TiO₂ 由于具有高效能、低成本、化学稳定性和光稳定性好等优点而成为有效利用太阳能的首选材料。然而, TiO₂ 是宽禁带($E_g=3.2$ eV)半导体化合物, 只有波长较短的太阳光能(<387 nm)才能被吸收, 太阳能利用率很低, 因此降低 TiO₂ 禁带宽度使吸收光谱向可见光扩展是提高太阳能利用率的技术关键。近年来, TiO₂ 纳米管阵列的修饰改性主要集中于以下几个方面。

2.1.1 非金属掺杂

非金属元素掺杂可以有效地减小 TiO₂ 带隙, 拓展光谱响应范围。2001 年 Asahi^[47] 等成功制得了 N 掺杂的 TiO₂ 粉末和薄膜。研究表明, 以 N 取代 TiO₂ 晶格中的少量氧可使 TiO₂ 带隙变窄, 在不降低紫外光活性的同时, 使 TiO₂ 具有可见光活性。然而, 在 TiO₂ 纳米管阵列中进行 N 掺杂多是采用离子注入的方法, 掺杂过程中材料处理量小, 一般只适用于实验室研究。2006 年, Grimes 等实现了在 TiO₂ 纳米管阵列的制备过程中进行 N 掺杂, 使其光谱响应范围扩展至 400–530 nm^[48]。最近本课题组采用湿化学法实现了 TiO₂ 纳米管阵列的 N 掺杂, 结果表明 N 以取代掺杂的形式进入 TiO₂ 晶格, 掺 N 的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光区有较强的吸收, 其光电催化性能明显优于纯 TiO₂ 纳米管阵列^[49]。2007 年 Schmuki 等实现了在后处理过程进行 C 掺杂, 掺杂后的 TiO₂ 禁带宽度可达 1.5 eV, 光谱响应范围可拓展至近红外区^[50]。

2.1.2 金属掺杂

金属掺杂包括贵金属修饰和金属离子掺杂。贵金属修饰 TiO₂ 可以改变体系的电子分布, 形成 Schottky 能垒, 进一步抑制光生电子和空穴的复合^[51]。本课题组在低浓度氢氟酸体系中制备 TiO₂ 纳米管阵列, 采用光催化还原的方法在 TiO₂ 纳米管阵列表面负载 Ag。结果表明, 适量的 Ag 能有效地降低光生载流子的复合效率, 其对甲基橙的降解效率明显优于纯 TiO₂ 纳米管阵列。金属离子掺杂是利用物理或化学的方法, 将金属离子引入到 TiO₂ 晶格结构内部, 从而在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变

晶格类型, 改变光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者能带结构, 最终导致 TiO₂ 的光催化活性发生改变^[52]。目前有关 TiO₂ 纳米管阵列中的金属离子掺杂的报道较少, 全燮等采用浸渍法制备出 Zn 掺杂的 TiO₂ 纳米管阵列, 该阵列对五氯苯酚的光电催化降解优于纯 TiO₂ 纳米管阵列^[53]。

2.1.3 半导体复合

半导体复合主要是利用纳米粒子间的耦合作用获得半导体复合体。由于两种半导体的导带、价带、禁带宽度不一致, 在复合后, 光生载流子在能隙不同的两种半导体之间发生传输与分离, 从而降低了光生电子-空穴对的复合率。复合半导体多为采用浸渍法或混合溶胶制备的 TiO₂ 二元或多元复合半导体。常见的半导体复合体系有 TiO₂/ZnO^[54]、TiO₂/MnO₂^[55]、TiO₂/CdS^[56] 等。迄今对 TiO₂ 纳米管阵列进行半导体复合的有关报道较少。Grimes 等利用电沉积的方法在 TiO₂ 纳米管阵列表面沉积了粒径约为 10–20 nm 的 CdS 颗粒膜, 修饰后的 TiO₂ 纳米管阵列禁带宽度为 2.53 eV, N₂ 气氛下 350 °C 热处理后禁带宽度为 2.41 eV, 光谱响应范围发生了明显的红移, 光电性质也有了较为明显的改善^[57]。Si Hua-Yan 等以 CdSe 纳米粒子为敏化剂, 将经过一系列预处理的 TiO₂ 纳米管阵列放在含 CdSe 纳米粒子的溶液中浸渍, 制得敏化的 TiO₂ 纳米管阵列, 该阵列具有较强的可见光响应^[58]。

上述研究表明, 采用不同的方法对 TiO₂ 纳米管阵列进行改性, 可使其具有可见光响应, 光催化活性得以明显改善, 为今后进一步研究改性方法、控制掺杂或复合第二物种的量及探索第二物种的作用机理提供了重要的研究基础。

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的应用

采用阳极氧化技术在金属钛表面制备的 TiO₂ 纳米管分布均匀, 以非常有序、规整的阵列形式均匀排列, 比表面积大, 同时又有很高的量子效应, 纳米管与金属钛导电基底直接相连, 结合牢固; 该材料能隙较大, 产生的光生电子和空穴的电势电位高, 氧化还原性强, 具有不发生光腐蚀、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物无毒等优点。目前关于 TiO₂ 纳米管阵列的应用主要集中在以下几个方面。

2.2.1 光催化降解污染物

与纳米 TiO₂ 颗粒膜相比, TiO₂ 纳米管阵列具有比表面积和量子阱效应更高, 纳米管尺寸、形貌和结构可控, 阵列层与基体结合强度高优点, 表现出更

强的光催化活性。Schmuki 等以偶氮染料 A07 及亚甲基蓝为目标污染物对纳米 TiO₂ 颗粒膜与 TiO₂ 纳米管阵列、不同长度以及不同晶型的 TiO₂ 纳米管阵列光催化活性分别进行了比较,发现 TiO₂ 纳米管阵列的光催化活性优于纳米 TiO₂ 颗粒膜,而且管长越长光催化活性越好,锐钛矿晶型的光催化活性优于无定形及混晶型的 TiO₂ 纳米管阵列^[59]。最近,他们还利用甲醇和溴水混合水溶液将钛基底溶掉得到一端封闭的 TiO₂ 纳米管阵列,然后用氢氟酸蒸气除去阻挡层,得到两端通透的 TiO₂ 纳米管阵列,该阵列具有良好的渗透性和光催化性能^[60]。本课题组近年来针对 TiO₂ 纳米管阵列在光催化方面的应用开展了一些研究工作。首先,以 0.5% HF 为电解质,20 V 电压下阳极氧化 20 min 得到 TiO₂ 纳米管阵列,与溶胶凝胶法制备的纳米 TiO₂ 颗粒膜进行比较,发现前者对苯酚的光催化降解效率提高了近 1 倍,且稳定性较好^[61];其次,制备了不同孔径和长度的 TiO₂ 纳米管阵列,研究表明,热处理温度对 TiO₂ 纳米管阵列的结晶度和形貌有较大的影响,其中,450 °C 热处理后的 TiO₂ 纳米管阵列具有较好的锐钛矿型结构并能够很好的保持阵列形貌;以亚甲基蓝为目标污染物考察其光催化活性,结果显示 20 V 条件下制备的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列具有较高的光催化活性^[62]。近来,对不同管长的 TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能进行了综合考察,研究表明 TiO₂ 纳米管阵列光催化性能明显优于纳米 TiO₂ 颗粒膜,且作为光催化剂能使偶氮染料甲基橙迅速脱色,最终降解为无机小分子;TiO₂ 纳米管阵列的光催化活性与其自身的结构和晶型密切相关,纳米管阵列膜的厚度存在一个最佳值,使其具有最高的光催化降解速率,但在膜厚一致的前提下,纳米管的管径对光催化降解速率影响不大^[63]。此外,全燮等研究了 TiO₂ 纳米管阵列对五氯苯酚的降解作用,研究表明其降解速率和 TOC 去除率都明显高于纳米 TiO₂ 颗粒膜,而且光电协同催化比单纯的光催化和电催化降解效果更好^[64]。

2.2.2 染料敏化太阳能电池(DSSCs)

多孔半导体电极在 DSSCs 中的应用引起了人们的广泛关注。TiO₂ 染料敏化太阳能电池由 TiO₂ 纳米多孔薄膜、染料光敏化剂、电解质和反电极组成。金红石型 TiO₂ 和锐钛矿 TiO₂ 的带隙分别为 3 eV 和 3.2 eV,吸收范围均在紫外区,需要染料敏化才能吸收可见光的能量。一般来说,表面积越大,吸附的染

料分子越多,光生电流也就越强^[65],因此高长径比 TiO₂ 纳米管阵列的制备也成为该领域的研究热点。早期的研究主要以纳米 TiO₂ 粉末、以共聚物为模板制得的多孔纳米 TiO₂^[66,67]或通过水热法、化学方法制得的 TiO₂ 纳米管^[68,69]来构建 DSSCs,后两种材料相对于前者来说能明显改善电子的转移。电化学阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列具有更大的比表面积,将其应用于 DSSCs 有望进一步提高光生电子的转移效率。已有的研究表明,与 TiO₂ 纳米晶相比,TiO₂ 纳米管阵列的应用提高了光生电子的寿命及其转移效率^[70,71]。TiO₂ 纳米管阵列的光电转化效率还受多方面因素的影响,如形貌、晶型等。对染料敏化的 TiO₂ 纳米管阵列进行光电流的测试,发现光电转化效率较低,管长为 2.5 μm 的仅为 3.3%(光源 540 nm),约 500 nm 的短管为 1.6%(光源 530 nm)^[72],管长为 4 μm 的约为 5%,丙烷火焰热处理对短管的光电流响应影响较大^[73]。Wang 研究了管长 220 nm~2 μm TiO₂ 纳米管阵列的光电转化效率,发现随着管长的增加光电转化效率从 0.1%增至 0.62%,此外,经适当的热处理后短路电流可达 3.28 mA·cm⁻²^[74]。Grimes 以含 8%(C₄H₉)₄NF 的甲酰胺为电解质溶液制备出管长 220 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列^[43],经过处理染料敏化后光电转化效率为 6.89%、开路电位为 0.817 V、短路电流密度为 12.27 mA·cm⁻²,其光电转化效率相对于 6 μm 长的纳米管阵列^[75]提高了 62%。TiO₂ 纳米管阵列的光电转换受多种因素的影响,其光电转换机理是今后研究的重要内容,提高光电转换效率是必须解决的根本问题。

2.2.3 光解水制氢

早在 1972 年 Fujishima 和 Honda 就报道了利用 n 型半导体 TiO₂ 光解水制氢^[21],此后这一领域的研究始终倍受关注。TiO₂ 的能级与水的氧化还原电位相匹配,是光解水制氢的理想材料。近年来 TiO₂ 纳米管阵列材料随着其制备技术的成熟而成为光解水制氢的理想材料之一。据报道,以 TiO₂ 纳米管阵列材料为光阳极制备的光电池氢气生成速率为 7.6 mL·(h W)⁻¹,光电转化效率高达 12.25%,与纳米 TiO₂ 粉末相比,产氢效率大幅度提高^[76]。Grimes 考察了不同温度下制备的 TiO₂ 纳米管阵列的产氢效率,发现温度越低,管壁越厚,产氢速率越大,5 °C 下制备的 TiO₂ 纳米管阵列具有较厚的管壁,产氢速率为 24 mL·(hW)⁻¹^[36];后又以室温下制备的长达 6 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极,可见光为光源,其产氢速

率为 $175 \mu\text{L} \cdot (\text{hW})^{-1}$, 光电转化效率为 0.6%^[7]。目前, 由于 TiO_2 禁带宽度的限制大都以紫外光为光源, 对太阳光的利用较少, 这也是光解水制氢亟待解决的问题之一。

2.2.4 气敏传感器

TiO_2 纳米管阵列气敏材料具有工作温度范围广、灵敏度高、制备方法简单等优点。Varghese 等以不同形貌的 TiO_2 纳米管阵列为探测氢气的气敏传感器, 发现管径越小, 灵敏度越高, 内径 22 nm 的 TiO_2 纳米管阵列对氢气的灵敏度比之前报导的最高值还要高 10 倍; 290 K 下, 氢气浓度从 0 增加到 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 内径 22 nm TiO_2 纳米管阵列的电阻变化达 4 个数量级, 这种材料不仅灵敏度高, 而且工作温度低^[78]。 TiO_2 纳米管阵列表面修饰约 10 nm 厚的 Pd 后制得的氢敏传感材料在室温下氢敏活性高达 10^7 , 是目前报道的最高氢敏活性的材料之一。 TiO_2 纳米管阵列的高气敏活性源于其特殊的形貌结构及纳米尺度上的高度对称性^[79]。目前, 对 TiO_2 纳米管阵列气敏传感性能的研究还相对较少, 深入探究影响其性能的各种因素及其气敏传感机制是非常必要的。

2.2.5 其他方面的应用

作为新型的绿色环保型纳米材料, TiO_2 纳米管阵列各方面潜在的优越性能正一步步展现出来。以该材料为模板还可以合成出的其他纳米材料, 如钛酸钡和钛酸锶钡纳米管, 这些材料具有新颖的物化特性^[80]。在 TiO_2 纳米管阵列上电沉积钙磷盐经热碱处理形成的羟基磷灰石涂层在模拟人体液中的电化学性能优于纯钛, TiO_2 纳米管阵列能阻止体液对基体钛的侵蚀及金属离子向基体的游离^[81]。以钛板为基底的 TiO_2 纳米管阵列, 在 1.5SBF 模拟体液中诱导形成磷灰石层, 表现出良好的生物活性, 具有在生物材料领域上应用的可行性^[82]。经氢氧化钠溶液处理的 TiO_2 纳米管阵列具有良好的生物活性, 加快了羟基磷灰石在模拟体液中的生长速度, 有望在外科和牙科得到广泛应用^[83]。

3 结 语

作为一种新型的纳米材料, TiO_2 纳米管阵列已经在光催化降解污染物、染料敏化太阳能电池、光解水制氢、气敏传感器以及生物材料等领域显示出广阔的应用前景。研究者们通过对 TiO_2 纳米管阵列的表面改性改善了其对可见光的吸收, 发展了具有可

见光响应的 TiO_2 纳米管阵列, 但是从目前的研究结果来看, 可见光催化或能量转换效率还较低, 对各种改性方法的可见光化机理的认识还存在争议, 因此可见光响应 TiO_2 纳米管阵列的研制仍将是今后的研究热点之一。其次, 通过在 TiO_2 纳米管阵列的管内自组装无机、有机、金属或磁性材料纳米粒子, 进一步改善 TiO_2 纳米管阵列的光、电、磁等特性, 使其有望得到更加广泛的应用。此外, 深入开发 TiO_2 纳米管阵列在太阳能、气敏传感器以及生物材料领域的应用也具有重要的现实意义。

TiO_2 纳米管阵列的制备和应用研究涉及化学、物理、材料、工程等学科。虽然近年来人们对 TiO_2 纳米管阵列进行了诸多研究, 但无论是基础研究还是应用研究都还有许多问题尚待深入研究和解决。今后在基础研究方面, 如 TiO_2 纳米管阵列的制备技术和形成机理, TiO_2 纳米管阵列的管径、管长和壁厚等参数的有效控制及其与物理、化学性能之间的构性关系等方面的研究应继续深入开展。在应用研究方面, 迄今为止的研究尚都处于实验室试验阶段, TiO_2 纳米管阵列的制备条件与工业化生产还有一定的差距, 要向大规模工业化过渡及完全投入实际应用还需要做很多的工作。

参考文献:

- [1] Masuda H, Fukuda K, et al. *Science*, 1995,268(5216):1466~1468
- [2] Masuda H, Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996,35:L126~L129
- [3] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, 2001,16(12):3331~3334
- [4] Zwillling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A. *Electrochim. Acta*, 1999,45(6):921~929
- [5] Cai Q, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Mater. Res.*, 2005,20(1):230~236
- [6] Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003,6(3):B12~B14
- [7] Macak J M, Srotna K, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(18):3679~3684
- [8] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005,44(14):2100~2102
- [9] Ghicov A, Tsuchiya H, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(5):505~509
- [10] Tsuchiya H, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, 2004,6(11): 1131~1134
- [11] Tsuchiya H, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(1):

- 49~52
- [12]Tsuchiya H, Macak J M, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(3):295~298
- [13]Mukherjee N, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Mater. Res.*, 2003,18(10):2296~2299
- [14]Sieber I, Hildebrand H, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(1):97~100
- [15]Sieber I, Kannan B, Schmuki P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005,8(3):J10~J12
- [16]Chang S S, Kurokawa S, Sakai A. *Appl. Surf. Sci.*, 2003,217:50~55
- [17]Shin H-C, Dong J, Liu M. *Adv. Mater.*, 2004,16(3):237~240
- [18]Mor G K, Carvalho M A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, 2004,19(2):628~634
- [19]Varghese O K, Gong D, Grimes C A, et al. *Sensor. Actuator. B*, 2003,93(3):338~344
- [20]Varghese O K, Gong D, Grimes C A. *Adv. Mater.*, 2003,15(7-8):624~627
- [21]Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972,238:37~41
- [22]Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2000,1(1):1~21
- [23]Meyer S, Gorges R, Kreisel G. *Thin Solid Films*, 2004,450(2):276~281
- [24]ORegan B, Gr tzel M. *Nature*, 1991,353:737~740
- [25]Gr tzel M. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2003,4(2):145~153
- [26]Yang B C, Uchida M, Kim H-M, et al. *Biomaterials*, 2004,25(6):1003~1010
- [27]Zwillig V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E. *Electrochim. Acta*, 1999,45(6):921~929
- [28]Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, 2001,16(12):3331~3334
- [29]Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006,90(14):2011~2075
- [30]Albu S P, Ghicov A, Schmuki P, et al. *Phys. Stat. sol. (RRL)*, 2007,1(2):R65~R67
- [31]Masuda H, Fukuda K. *Sci.* 1995,268:1466~1468
- [32]Patermarakis G, Moussoutzanis K. *J. Electrochem. Soc.* 1995,142:737~743
- [33]Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *J. Mater. Res.*, 2003,18(11):2588~2593
- [34]LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙 岚), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phy. -Chim. Sin.)*, 2004,20(9):1063~1066
- [35]Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, 2005,5(1):191~195
- [36]Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006,90:1283~1295
- [37]Zhao J, Wang X, Li L. *Electronics Lett.*, 2005,41(13):771~772
- [38]Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, 2006,8(8):1321~1325
- [39]Ghicov A, Tsuchiya H, Hahn R, et al. *Electrochem. Commun.*, 2006,8(4):528~532
- [40]Paulose M, Mor G K, Varghese O K, et al. *J. Photochem. and Photobio. A Chem.*, 2006,178(1):8~15
- [41]Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005,44(45):7463~7465
- [42]Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006,110(33):16179~16184
- [43]Shankar K, Mor G K, Grimes C A, et al. *Nanotechnology*, 2007,18:065707
- [44]Bayoumi F M, Ateya B G. *Electrochem. Commun.*, 2006,8(1):38~44
- [45]Tsuchiya H, Macak J M, Taveira L, et al. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(6):576~580
- [46]Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2005,152(10):B405~B410
- [47]Asahi R, Monkawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, 2001,293(5528):269~271
- [48]Shankar K, Tep KC, Grimes C A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006,39(11):2361~2366
- [49]ZHUANG Hui-Fang(庄惠芳), LAI Yue-Kun(赖跃坤), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Dianhuaxue (Electrochemistry)*, 2007,13(23):284~287
- [50]Hahn R, Ghicov A, Schmuki P. *Nanotechnology*, 2007,18:105604
- [51]Serpone N, Texier I, Zhao J, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2000,136(3):145~155
- [52]LIU Shou-Xin(刘守新), LIU Hong(刘 鸿). *Fundamental and Application of Photocatalysis & Electro-photocatalysis (光催化及光电催化基础与应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.80
- [53]ZHAO Hui-Min(赵慧敏), CHEN Yue(陈 越), QUAN Xie(全 燮). *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, 2007,52(2):158~162
- [54]Liao S J, Huang D G, Yu D H, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2004,168:7~13
- [55]Ding S W, Wang L Y, Zhang S Y, et al. *Sci. China Ser. B: Chem.*, 2003,46:542~548
- [56]Bessekhouad Y, Robert D, Weber J V. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2004,163:569~580
- [57]Chen S, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2006,177:177~184
- [58]Si H Y, Sun Z H, Zhang H L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, doi:10.1016
- [59]Macak J M, Zlamal M, Schmuki P. *Small*, 2007,3(2):300~304

- [60]Albu S P, Ghicov A, Schmuki P, et al. *Nano Lett.*, 2007,7(5):1286-1289
- [61]SUN Lan(孙 岚), GONG Jiao-Jiao(宫娇娇), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Jingxi Huagong(Fine Chemicals)*, 2007, 24(4):317-320
- [62]Lai Y K, Sun L, Lin C J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(7):D123-D127
- [63]Zhuang H F, Lin C J, Lai Y K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2007,41(13):4735-4740
- [64]Quan X, SHAO G Y, RUAN X L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2005,39(10):3770-3775
- [65]GAO Lian(高 廉), ZHENG Shan(郑 珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano Titanium Oxide Photocatalyst Material and Its Application(纳米氧化钛光催化材料及应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.262
- [66]Coakley K M, McGehee M D. *Appl. Phys. Lett.*, 2003,83(16):3380-3382
- [67]Wang H, Oey C C, Pandey A, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87:023507
- [68]Uchida S, Chiba R, Tomiha M, et al. *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, 2002,70(6):418-420
- [69]Adachi M, Okada I, Ngamsinlapasathian S, et al. *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*, 2002,70(6):449-452
- [70]Mor G K, Shankar K, Grimes C A, et al. *Nano Lett.*, 2006,6(2):215-218
- [71]Zhu K, Neale N R, Frank A J, et al. *Nano Lett.*, 2007,7(1): 69-74
- [72]Mac ák J M, Tsuchiya H, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, 2005,7(11):1133-1137
- [73]Shankar K, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Phys. D*, 2005,38(18):3543-3549
- [74]Wang H, Yip C T, Xie M H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(2):No.023508
- [75]Paulose M, Shankar K, Grimes C A, et al. *Nanotechnology*, 2006,17(5):1446-1448
- [76]Varghese O K, Paulose M, Grimes C A, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2005,5:1158-1165
- [77]Paulose M, Mor G K, Grimes C A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006,178:8-15
- [78]Varghese O K, Gong D, Grimes C A, et al. *J. Adv. Mater.*, 2003,15(7-8):624-627
- [79]Varghese O K, Mor G K, Grimes C A, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2004,4(7):733-737
- [80]Zhao J L, Wang X, Chen R, et al. *Mater. Lett.*, 2005,59(18): 2329-2332
- [81]WANG Yue-Qing(王月勤), TAO Jie(陶 杰), HE Pin-Ting(何娉婷). *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao (Journal of Material Science and Engineering)*, 2007,25(106):249-252
- [82]TIAN Tian(田 甜), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIU Rong-Fang(刘榕芳). *Xiyou Jinshu Kuaibao (Rare Metals Letters)*, 2006,25(4):15-19
- [83]Oh Seung-Han, Chen Li-Han, Jin Sungho, et al. *Biomaterials*, 2005,26(24):4938-4943