

• 研究论文 •

高度有序的二氧化钛纳米管阵列的制备及其光催化活性的研究

庄惠芳 赖跃坤 李 静 孙 岚 林昌健*

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

摘要 采用电化学阳极氧化法在钛表面构筑了一种结构有序、微米级的 TiO₂ 纳米管阵列膜层. 考察了制备电压、氧化时间、溶液搅拌等实验参数对 TiO₂ 纳米管阵列形貌和尺寸的影响. 应用 SEM 和 XRD 对膜层的形貌和晶型进行了分析和表征, 并通过 TiO₂ 纳米管阵列膜对甲基橙的光催化降解, 研究了 TiO₂ 纳米管阵列膜层结构与光催化活性的关系. 结果表明: 阳极电压和溶液搅拌对制备 TiO₂ 纳米管阵列的结构起到关键的作用. 控制 20 V 电压制备的 TiO₂ 纳米管阵列膜, 管长达 2.6~3.3 μm, 经 500 °C 热处理后具有最高的光催化活性, 其光催化性能明显优于一般的 TiO₂ 纳米颗粒膜.

关键词 TiO₂ 纳米管阵列; 阳极氧化; 制备; 光催化活性

Fabrication of Highly Ordered Titanium Dioxide Nanotube Array and Investigation of Its Photocatalytic Activity

ZHUANG, Hui-Fang LAI, Yue-Kun LI, Jing SUN, Lan LIN, Chang-Jian*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A highly ordered titanium dioxide (TiO₂) nanotube array film on titanium substrate was fabricated by using an electrochemical anodic oxidation method, and some preparation parameters of the TiO₂ nanotube arrays were investigated as well. The SEM and XRD experiments were performed to characterize the morphology and crystalline phase of the TiO₂ nanotube arrays. It was found that the morphology of the TiO₂ nanotube arrays was greatly associated with the anodization voltage. The photocatalytic activity of the TiO₂ nanotube array film was evaluated by the decolorization of methyl orange under the illumination of a high-pressure mercury lamp. The results showed that the TiO₂ nanotube arrays prepared at 20 V and annealed at 500 °C exhibited the best photocatalytic activity to the degradation of methyl orange. And the photocatalytic activity of the TiO₂ nanotube array film was much higher than that of the regular TiO₂ nanoparticle film.

Keywords TiO₂ nanotube array; anodic oxidation; fabrication; photocatalytic activity

二氧化钛(TiO₂)是一种重要的无机半导体功能材料, 具有湿敏、气敏、介电效应、光电转化及优越的光催化性能等特性, 在传感器、介电材料、自清洁材料、太阳能电池、光催化降解污染物等高科技领域有着重要的应用前景, 已成为国内外竞相研究的热点之一^[1~5]. 与一般的纳米 TiO₂ 粉末相比, TiO₂ 纳米管的特殊结构使

其具有更大的比表面积和更强的吸附能力. 目前, 制备 TiO₂ 纳米管的方法主要有三种: 模板法、水热合成法和电化学阳极氧化法. 其中电化学阳极氧化法操作简单, 且制备的 TiO₂ 纳米管分布均匀, 以整齐的阵列形式排列, 纳米管与金属钛导电基底直接相连, 结合牢固. 近些年来, 科学家们对阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列

* E-mail: cjlin@xmu.edu.cn; Tel.: 0592-2189354.

Received January 23, 2007; revised June 21, 2007; accepted July 12, 2007.

国家自然科学基金(No. 50571085)、福建省科技项目(Nos. 2005HZ01-3, 2007H0031)资助项目.

膜进行了大量研究^[6-15], 由于TiO₂纳米管阵列独特的结构, 具有优异的光催化性能和光电转换效率, 在光电催化降解污染物方面有重要应用前景, 因而受到广泛关注^[16-23]. 目前用于研究光催化性能的TiO₂纳米管阵列大多数是在酸性条件下制备的^[17-22], 膜层厚度仅为几百纳米, 对有机污染物已显示出良好的光催化降解效果, 而若能增加TiO₂纳米管的长度, 可望有更好的光催化性能.

本文采用阳极氧化法在纯钛表面制备结构规整有序的、厚度达微米级的TiO₂纳米管阵列膜层, 重点考察相关的制备参数(阳极电压、氧化时间、溶液搅拌)对TiO₂纳米管的形貌和尺寸的影响. 利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对TiO₂纳米管阵列的结构和形貌进行表征; 应用电化学交流阻抗谱(EIS)测试TiO₂纳米管阵列电极的真实表面积. 以甲基橙为目标污染物, 考察不同温度热处理的TiO₂纳米管阵列膜的光催化活性, 并与溶胶-凝胶法制备的TiO₂纳米颗粒膜的光催化活性进行对比.

1 实验部分

1.1 TiO₂纳米管阵列膜的制备

将工业纯钛板(纯度>99%, 福建冶金工业研究所)用水磨砂纸逐级打磨至表面无划痕, 然后依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗. 采用恒电位法, 以钛板为阳极, 铂片为阴极, 控制不同的氧化工艺参数(电压、时间)于室温下进行电化学阳极氧化. 反应结束后, 将制得的样品用大量去离子水冲洗, 干燥后放入马弗炉中恒定温度热处理2 h. 实验中使用的电解液体系有两种: 酸性溶液[w(HF)=0.5%水溶液], 采用20 V电压, 氧化20 min, 制得的TiO₂纳米管管径为100 nm左右, 膜层厚度约为400 nm^[8]; 中性溶液, 含w(NaF)=0.5%和1 mol/L Na₂SO₄的水溶液, 通过调节电压(5~25 V)和氧化时间(30 min~5 h), 可制备不同形貌和尺寸的纳米管阵列膜.

1.2 TiO₂纳米颗粒膜的制备

采用溶胶-凝胶法制备TiO₂溶胶^[24]. 然后将经过预处理的钛板浸渍在TiO₂溶胶中约1 min, 以0.5~1 mm/s的速度匀速提拉, 在钛基体表面构筑一层均匀的TiO₂纳米膜, 自然晾干, 放入80 °C烘箱中干燥5 min, 重复操作四次, 可获得膜层厚度约为400 nm的TiO₂纳米颗粒膜.

1.3 TiO₂纳米管膜的表征

应用LEO 1530场发射高倍电子扫描电镜(FE-SEM)对TiO₂纳米管阵列的形貌进行表征; 用Philips公司的

Panalytical X'pert衍射仪的掠射角X射线衍射(GAXRD)法测定TiO₂纳米管的晶体结构.

1.4 光催化分析方法和实验过程

应用日本岛津公司生产的UV-2100型紫外-可见分光光度计测定光催化过程中甲基橙的吸光度变化, 确定当pH=3时, 甲基橙水溶液在波长为508 nm下的吸光度与溶液浓度有良好的线性关系($A = 0.12337C + 0.02022$). 光催化实验在自制的石英双层夹套反应装置(图1)中进行, 内层装有待降解的甲基橙水溶液, 外层持续通过冷却水, 以保证光照过程中, 反应体系的温度恒定. 采用的光源为200 W高压汞灯(特征波长为365 nm), 主要发射紫外光, TiO₂纳米管阵列膜或纳米颗粒膜的表面距离光源10 cm. 具体过程为: 将经过不同温度热处理的TiO₂纳米膜(10 mm×10 mm)于暗态下在20 mL, 20 mg/L甲基橙水溶液中浸泡30 min, 并持续通入纯净空气, 以使样品与甲基橙溶液之间达到吸脱附平衡. 在光照的同时开始计时, 测定溶液吸光度随时间的变化, 以此计算甲基橙的残余浓度. 根据一级动力学公式 $\ln(C_0/C_t) = kt$ (其中 C_0 , C_t 分别为起始和光照 t 时间后溶液的浓度), 线性拟合实验数据, 可求出光催化降解的表观反应速度常数 k , 用以判断和比较催化剂的光催化降解活性.

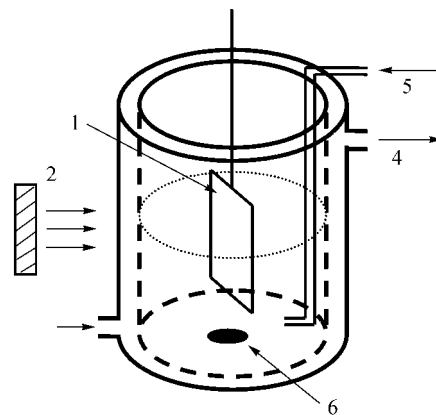


图1 光催化实验装置图

1—样品; 2—高压汞灯; 3—冷却水入口; 4—冷却水出口; 5—空气入口; 6—磁子

Figure 1 Arrangement of photocatalytic reaction experiment

1.5 电化学测试

TiO₂膜电极的电化学交流阻抗谱(EIS)测试在Autolab电化学工作站上完成. 采用三电极体系, 以Pt片为对电极, 饱和甘汞为参比电极, 0.1 mol/L Na₂SO₄为电解液. EIS测量频率范围为10⁵~10⁻² Hz, 控制在开路电位, 扰动电压为10 mV, 所有实验均在Faraday屏蔽箱中进行以避免外界的干扰, 数据用仪器自带的分析软件进行拟合处理.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米管阵列膜的表征

图 2 为经表面预处理的工业纯钛板在含 $w(\text{NaF})=0.5\%$ 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 的水溶液中, 控制电压 20 V , 溶液强力搅拌, 阳极氧化 5 h , 制得 TiO_2 纳米管阵列膜的 SEM 图. 从正面图中(图 2a)可以看出, TiO_2 膜层表面呈现纳米管阵列排布, 纳米管管径在 100 nm 左右; 从侧面图(图 2b)可以看出, TiO_2 纳米管管径尺寸基本一致, 上端开口, 底部封闭, 膜层厚度(TiO_2 纳米管长度)为 $2.6\sim 3.3 \mu\text{m}$. TiO_2 膜层底部是一层薄而致密的阻挡层, 阻挡层上部为均匀分布、垂直于基体的 TiO_2 纳米管阵列, 阻挡层把钛基体和纳米管阵列隔开, 构成纳米管阵列膜层/阻挡层/基体钛三层结构.

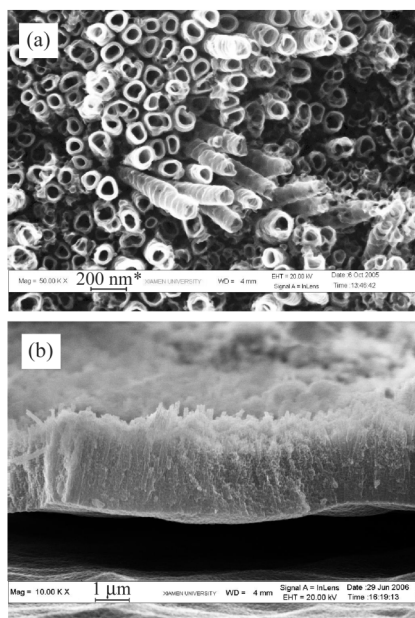


图 2 在 $w(\text{NaF})=0.5\%$ 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中(搅拌溶液) 20 V 电压阳极氧化 5 h 制得的 TiO_2 膜层 SEM 正面图(a)和侧面图(b)

Figure 2 SEM top-view (a), and cross sectional-view (b) images of TiO_2 nanotube arrays formed at 20 V in $w(\text{NaF})=0.5\%$ and $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ for 5 h under stirred conditions

图 3 为在同样溶液体系中, 控制不同电压阳极氧化 5 h 形成的 TiO_2 膜层 SEM 图. 从图中可看出, 在 5 V 电压下(图 3a)钛表面形成致密的氧化物膜, 并未出现孔洞. 阳极氧化电压为 10 V 时, TiO_2 膜呈不连续的、管状结构特征(图 3b), 管径约为 50 nm . 随着阳极氧化电压的增大, TiO_2 膜的管状结构特征更为明显, 管径也随之增大. 当阳极电压达 20 V 时, TiO_2 膜呈现完全不连续的纳米管状形貌(图 2a), 管径增至 100 nm . 电压继续增加至 25 V 时, 管径也进一步增大, 但 TiO_2 膜局部区域的管状结构消失, 取而代之的是一种海绵状的无规则多孔结构(图

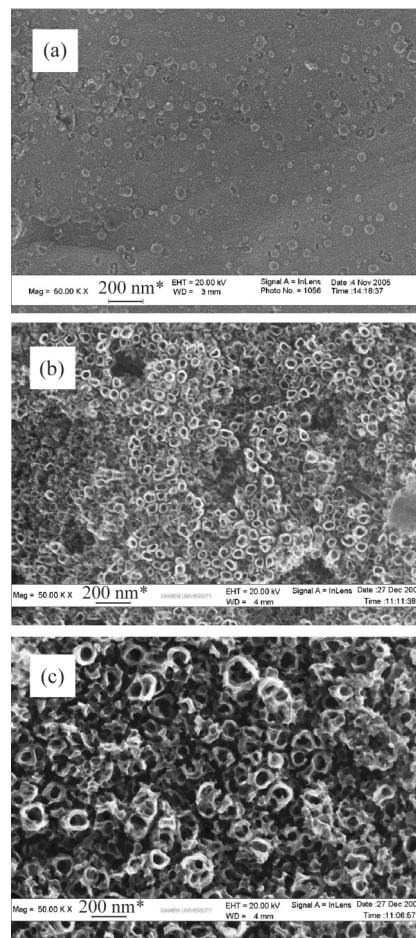


图 3 在 $w(\text{NaF})=0.5\%$ 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同阳极电压下氧化 5 h 制得的 TiO_2 膜 SEM 正面图(图中标尺均为 200 nm): (a) 5 V , (b) 10 V 和(c) 25 V

Figure 3 SEM top-view images of TiO_2 nano-films anodized in $w(\text{NaF})=0.5\%$ and $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ for 5 h under different voltages: (a) 5 V , (b) 10 V and (c) 25 V

3c). 实验结果表明: 阳极氧化电压是影响 TiO_2 纳米管形成和生长过程的一个最为重要的因素, 通过调节电压参数可实现对 TiO_2 纳米管尺度和形貌的可控制备.

图 4 为钛板在同样溶液体系中施加 20 V 阳极氧化电压条件下, 考察不同的阳极氧化时间对 TiO_2 纳米膜层形貌的影响. 从图可见, 阳极氧化 30 min 后(图 4a), Ti 表面为一层致密的氧化物膜, 部分区域的氧化物膜层破裂, 出现小坑. 随着阳极氧化时间的延长, 小坑的数目和尺寸也在不断地增加, 最后扩大为孔. 阳极氧化 1 h , 如图 4b 所示, 大小不一、相互连续的孔洞均匀布满 Ti 表面, 但仍然没有任何管状特征出现. 进一步延长阳极氧化的时间, 孔洞逐渐加深, 并且开始相互分离. 当氧化时间达到 2 h 时, TiO_2 纳米管状形貌基本形成(图 4c). 结果表明, TiO_2 纳米管的形成是一种自组装再结构的过程, 需要一定的时间, 并自行从无序连续的多孔薄膜向有序独立的 TiO_2 纳米管结构转化^[11].

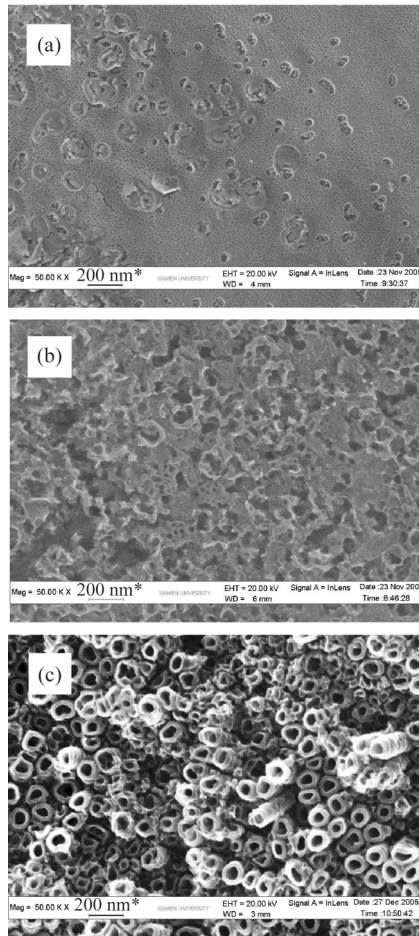


图4 在 $w(\text{NaF})=0.5\%$ 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中 20 V 电压阳极氧化不同时间制得的 TiO_2 膜 SEM 正面图(图中标尺均为 200 nm): (a) 30 min , (b) 1 h 和 (c) 2 h

Figure 4 SEM images of TiO_2 nano-films anodized at 20 V in $w(\text{NaF})=0.5\%$ and $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ under stirred conditions for (a) 30 min , (b) 1 h and (c) 2 h

图5为溶液静止状态(无搅拌)下,控制 20 V 阳极电压氧化 5 h 的 TiO_2 纳米管阵列膜 SEM 图。从正面图(图5a)可看出,膜层表面平整,呈现有序阵列结构的管状形貌, TiO_2 纳米管管径仍为 100 nm 左右;从侧面图(图5b)可证实, TiO_2 纳米管长度比较均一,膜层厚度为 $1.5 \sim 1.6 \mu\text{m}$ 。图2和图5的对比表明:溶液的搅拌有利于获得相对较厚的 TiO_2 纳米管阵列膜,但膜层比较不规整,纳米管的长度长短不一;而若溶液静止,则同样条件下阳极氧化制得的 TiO_2 阵列膜比较整齐有序,但膜层厚度相对较薄。由此可见,钛表面 TiO_2 纳米管阵列膜的生长过程与界面两相间的传输过程密切相关。

2.2 TiO_2 纳米管阵列膜的光催化性能

TiO_2 纳米膜的光催化性能与其表面形貌和结构的关系密切。图6为经 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 的三种不同的 TiO_2 纳米膜光催化降解甲基橙的 $\ln(C_0/C_t) \sim t$ 关系图。

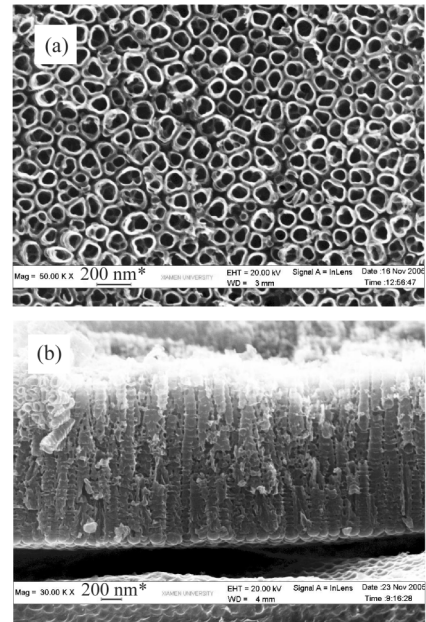


图5 在 $w(\text{NaF})=0.5\%$ 和 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中(不搅拌溶液) 20 V 电压阳极氧化 5 h 制得的 TiO_2 膜层 SEM 正面图(a)和侧面图(b)

Figure 5 SEM top-view (a) and cross sectional-view (b) images of TiO_2 nanotube arrays formed at 20 V in $w(\text{NaF})=0.5\%$ and $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ for 5 h under nonstirred conditions

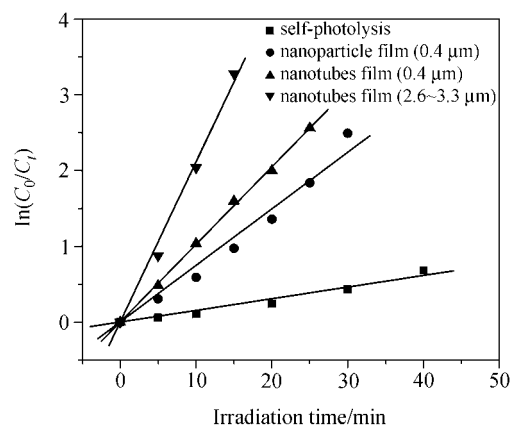


图6 不同方法制得的 TiO_2 纳米膜光催化降解甲基橙速率的比较

Figure 6 Comparison of photocatalytic degradation rates of methyl orange for nano-films prepared with different methods

可明显看出: TiO_2 光催化降解甲基橙的反应符合一级反应动力学。没有 TiO_2 光催化剂存在的时候,甲基橙在高压汞灯照射下可发生微量的光分解;当有 TiO_2 光催化剂存在时,甲基橙的光催化降解速率显著提高,阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列膜的光催化活性明显高于溶胶-凝胶法制备的具有相同厚度的 TiO_2 纳米颗粒膜;而且发现,微米级厚($2.6 \sim 3.3 \mu\text{m}$)的纳米管阵列膜的光催化效率高于纳米级厚(400 nm)的纳米管阵列膜。根据公式 $\ln(C_0/C_t) = kt$, 线性拟合实验数据,可求出甲基橙

自身光分解、TiO₂ 纳米颗粒膜、400 nm 厚 TiO₂ 纳米管阵列膜和 2.6 μm~3.3 μm 厚 TiO₂ 纳米管阵列膜光催化降解甲基橙的表观速率常数 k 分别为 0.0154, 0.0747, 0.1023 和 0.2155 min⁻¹. 结果表明: TiO₂ 纳米管阵列膜具有优异的光催化性能, 其原因在于纳米管的特殊阵列结构使其与溶液的接触面积大, 有机污染物、水分子或溶解氧的吸附量增加, 光生载流子可快速地传递和转移到表面吸附物种, 有利于光生电子-空穴对的分离^[25], 提高参与固/液界面光催化化学反应的几率, 从而表现出良好的光催化活性.

为了测试不同表面形貌的纳米 TiO₂ 电极的表面积, 在 Na₂SO₄ 水溶液中分别测试了厚度均为 400 nm 的 TiO₂ 纳米管阵列膜电极和纳米颗粒膜电极的 electrochemical impedance spectra. 采用合适的等效电路拟合实验数据, 可求得溶液电阻 R_s , 电荷传递电阻 R_2 , 常相位角元件 Q 的两个参量 Y_0 和 n . 根据公式(式中 ω 表示角频率)^[26]:

$$Q = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \text{ 和 } C_{dl} = Y_0^{1/n} (1/R_s + 1/R_2)^{(1-1/n)}$$

即可计算出 TiO₂ 纳米管阵列膜电极和纳米颗粒膜电极的双电层电容值 C_{dl} 分别为 80.4 和 7.43 μF/cm². 由于双电层电容值与电极表面真实面积成正比, 由此可证明, TiO₂ 纳米管阵列膜的真实表面积比相同膜厚的 TiO₂ 纳米颗粒约大 10 倍, 这将有利于增强表面吸附和光子吸收, 提高界面的反应速率.

在光催化降解过程中, 甲基橙溶液吸光度随光催化时间的变化趋势如图 7 所示(以 20 V 电压阳极氧化 5 h 后经 450 °C 热处理的 TiO₂ 纳米管阵列为典型光催化剂). 图中的曲线 a 代表甲基橙溶液原始的吸光度曲线, 曲线 b 代表没有汞灯照射的条件下, 将所制备的 TiO₂ 纳米管阵列放入甲基橙溶液中, 搅拌溶液 30 min 后, 甲基橙溶液的吸光度曲线. 曲线 b 峰值处(508 nm)的吸光度比曲线 a 减小很多, 说明 TiO₂ 纳米管阵列具有很大的吸附能力. 图中的曲线 c, d, e, f 分别代表用汞灯照射 TiO₂ 纳米管阵列膜层 5, 10, 15 和 20 min 后, 甲基橙溶液的吸光度曲线. 可看出, 随着光照射时间的增加, 甲基橙溶液的吸光度值显著下降. 在光催化作用 20 min 后, 可见光范围内(400~600 nm)吸光度曲线已基本呈水平线, 这时甲基橙溶液的脱色率达到 99%, 几乎完全降解.

图 8 为膜厚为 2.6~3.3 μm 的 TiO₂ 纳米管阵列分别在 300, 400, 450, 500, 550 和 600 °C 6 个不同的温度下热处理 2 h 后的 X 射线衍射图. 未经热处理的样品只出现钛基底的衍射峰, 表明表面膜层为无定型的 TiO₂. 样品经 300 °C 热处理后, 谱图出现锐钛矿的(101)特征峰, 即无定型的 TiO₂ 开始向锐钛矿相转变. 在 400, 450, 500 热处理后的样品锐钛矿相峰十分明显, 且峰

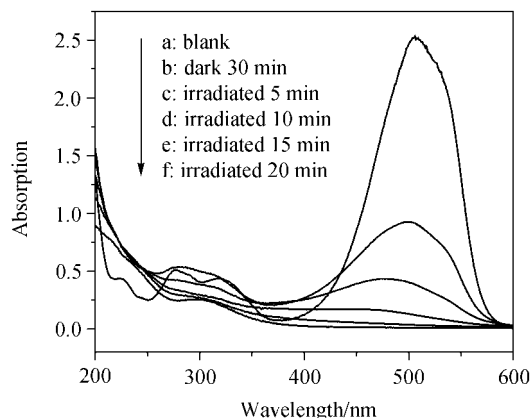


图 7 光催化降解过程中甲基橙溶液吸光度的变化
a—原始溶液; b—暗态吸附 30 min; c—光照 5 min; d—光照 10 min; e—光照 15 min; f—光照 20 min

Figure 7 Changes in absorption spectra during the photodegradation of methyl orange solution

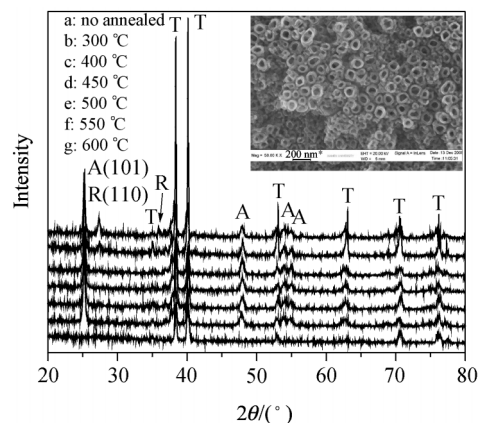


图 8 TiO₂ 纳米管膜层的 X 射线衍射谱(插图为 TiO₂ 纳米管阵列经 600 °C 热处理的 SEM 正面图)

Figure 8 XRD patterns of the TiO₂ nanotubes annealed at temperatures ranging from 300 to 600 °C. A, R, and T represent anatase, rutile and titanium, respectively. The inset shows SEM top-view image of TiO₂ nanotube array annealed at 600 °C

300 °C 的有所增大, 说明 TiO₂ 由无定型向锐钛矿相的转变更加完全. 随着热处理温度的继续升高, 亚稳态的锐钛矿相进一步向热力学更加稳定的金红石相转变. 经过 550 °C 热处理 2 h 的样品出现了金红石的(110)特征峰, 即在此条件下 TiO₂ 纳米管膜层的晶型为锐钛矿和金红石的混合相. 600 °C 热处理后的样品, 金红石特征峰的强度明显增大, 说明更多的锐钛矿型 TiO₂ 转变为金红石型, 膜层中金红石型 TiO₂ 的含量增加. XRD 谱图结果与 Tao 等^[20]报道的在 w(HF)=0.5% 溶液中制备的 TiO₂ 纳米管阵列膜经过 480 °C 热处理后就出现金红石相, 经 600 °C 热处理后几乎完全转变为金红石型的结果不太一致, 这可能与 TiO₂ 纳米管阵列膜层的厚度有

关系. 由于纳米管管壁仅有 10 nm 左右, 受到几何尺寸的制约, 金红石的成核很难发生在管壁^[27], 当纳米管底部的 TiO₂ 已转变为金红石相时, 管壁的 TiO₂ 仍为锐钛矿相. 本文制备的纳米管长度达到微米级, 600 °C 热处理后, 纳米管管壁可能仍存在大量的锐钛矿型 TiO₂, 所以在 XRD 谱图中可看到明显的锐钛矿的衍射峰. 图中插入的 SEM 图为制得的 TiO₂ 纳米管阵列在 600 °C 温度下热处理 2 h 后的表面形貌. 可见样品经过 600 °C 热处理后形貌发生较大的变化, 纳米管的管壁厚度明显增大, 且局部发生塌陷, 仅有部分保持其纳米管阵列结构. 这是由于样品在从锐钛矿相向金红石相转变过程中, 释放出大量的热促使样品晶粒急剧长大所致.

表 1 列出甲基橙光催化降解的表观反应速率常数 k 及相关系数 R^2 与 TiO₂ 纳米管阵列膜热处理温度的关系. 结果表明, TiO₂ 纳米管阵列膜的光催化活性随着热处理温度的升高而提高, 在 500 °C 下热处理的样品光催化性能达到最佳, 但热处理温度继续升高, 纳米管阵列膜的光催化活性有所下降. 已有研究表明: 无定形 TiO₂ 基本无光催化活性, 而金红石相 TiO₂ 光催化活性远不如锐钛矿相 TiO₂ 高^[28-30]. 结合 XRD 结果分析可知, 经过 300 °C 热处理的样品, 锐钛矿结晶尚不完全, 含有部分无定形 TiO₂. 在 400, 450, 500 °C 下热处理的样品锐钛矿结晶度越趋完全, 因而光催化反应速率逐步提高. 而在更高的温度下热处理, TiO₂ 样品发生从亚稳态锐钛矿向稳态金红石的晶相转变, 同时晶粒长大, 导致部分纳米管结构被破坏, 比表面积减少, 从而降低了光催化活性. 由此可见, 经 500 °C 热处理后的 TiO₂ 纳米管阵列膜, 具有最佳的锐钛矿相结晶度, 表现出最高的光催化活性.

表 1 TiO₂ 纳米管阵列膜的热处理温度对光催化降解甲基橙速率的影响

Table 1 The effect of annealed temperatures of TiO₂ nanotube array films on the photocatalytic degradation of methyl orange

热处理温度/°C	300	400	450	500	550	600
表观速率常数 k/min^{-1}	0.1858	0.1914	0.2155	0.2257	0.1686	0.1500
相关系数 R^2	0.996	0.988	0.998	0.998	0.986	0.996

3 结论

在含 NaF 的中性水溶液中采用电化学阳极氧化法, 在纯钛基底表面制备了厚度达微米级、排列有序的 TiO₂ 纳米管阵列膜. 阳极氧化电压是影响 TiO₂ 纳米管形貌和尺寸的最主要因素, 通过调节阳极电压及其它参数可实现对 TiO₂ 纳米管尺度和形貌的可控制备. 微米级 TiO₂ 纳米管阵列的锐钛矿和金红石晶型结构转变温度

在 500~550 °C 之间. TiO₂ 纳米管阵列膜对甲基橙光催化降解反应具有优异的光催化性能, 其光催化活性明显高于用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 纳米颗粒膜. 经 500 °C 热处理的微米级 TiO₂ 纳米管阵列膜表现出最高的光催化活性, 其光催化降解甲基橙的表观速率常数 k 为 0.2257 min⁻¹.

References

- Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- Kham, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. Jr. *Science* **2002**, *297*, 2243.
- Fujishima, A.; Zhang, X. C. *R. Chim.* **2006**, *9*, 750.
- Lu, X.-P.; Dai, W.-X.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z. *J. Appl. Chem.* **2004**, *21*, 1087 (in Chinese). (卢晓平, 戴文新, 王绪绪, 付贤智, *应用化学*, **2004**, *21*, 1087.)
- Kumara, G. R. A.; Okuya, M.; Murakami, K.; Kaneko, S.; Jayaweera, V. V.; Tennakone, K. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *164*, 183.
- Gong, D. W.; Grimes, C. A.; Varghese, O. K. *J. Mater. Res.* **2001**, *16*, 3331.
- Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Mukherjee, N.; Grimes, C. A. *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 2588.
- Lai, Y.-K.; Sun, L.; Zuo, J.; Lin, C.-J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, *20*, 1063 (in Chinese). (赖跃坤, 孙岚, 左娟, 林昌健, *物理化学学报*, **2004**, *20*, 1063.)
- Macak, J. M.; Sirotna, K.; Schmuki, P. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3679.
- Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Schmuki, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2100.
- Taveira, L. V.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Dick, L. F. P.; Schmuki, P. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, B405.
- Bauer, S.; Kleber, S.; Schmuki, P. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1321.
- Paulose, M.; Shankar, K.; Yoriya, S.; Prakasam, H. E.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Latempa, T. A.; Fitzgerald, A.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16179.
- Shankar, K.; Mor, G. K.; Fitzgerald, A.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 21.
- Feng, X.; Macak, J. M.; Schmuki, P. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1534.
- Li, H.; Yao, S.-W.; Zhang, W.-G.; Wang, H.-Z.; Ben, Y.-H. *J. Inorg. Mater.* **2007**, *22*, 349 (in Chinese). (李贺, 姚素薇, 张卫国, 王宏智, 贲宇恒, *无机材料学报*, **2007**, *22*, 349.)
- Sun, L.; Gong, J.-J.; Zhuang, H.-F.; Lin, C.-J. *Fine Chem.* **2007**, *24*, 317 (in Chinese). (孙岚, 宫娇娇, 庄惠芳, 林昌健, *精细化工*, **2007**, *24*, 317.)

- 18 Liu, P.; Li, X.-Y.; Wang, Y.-X.; Ju, X.-D.; Chen, G.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 2411 (in Chinese). (刘萍, 李新勇, 王玉新, 鞠晓东, 陈国华, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 2411.)
- 19 Lai, Y. K.; Sun, L.; Cheng, Y. C.; Zhuang, H. F.; Lin, C. J. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, D123.
- 20 Tao, H.-J.; Tao, J.; Wang, T.; Wang, L.; Qin, L.; Xu, L.-L. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2005**, *15*, 462.
- 21 Zhao, H.-M.; Chen, Y.; Quan, X.; Ruan, X.-L. *Chin. Sci. Bull.* **2007**, *52*, 158 (in Chinese). (赵慧敏, 陈越, 全燮, 阮修莉, 科学通报, **2007**, *52*, 158.)
- 22 Quan, X.; Yang, S. G.; Ruan, X. L.; Zhao, H. M. *Environ. Sic. Technol.* **2005**, *39*, 3770.
- 23 Macak, J. M.; Zlamal, M.; Krysa, J.; Schmuki, P. *Small* **2007**, *2*, 300.
- 24 Shen, G. X.; Chen, Y. C.; Lin, C. J. *Thin Solid Films* **2005**, *489*, 130.
- 25 Berandk, R.; Tsuchiya, H.; Sugishima, T.; Macak, J. M.; Taveira, L.; Fujimoto, S.; Kisch, H.; Schmuki, P. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243114.
- 26 Hu, J.-M.; Zhang, J.-Q.; Zhang, J.-T.; Cao, C.-N. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2004**, *20*, 740 (in Chinese). (胡吉明, 张鉴清, 张金涛, 曹楚南, 物理化学学报, **2004**, *20*, 740.)
- 27 Varghese, O. K.; Gong, D. W.; Paulose, M.; Grimes, C. A.; Dickey, E. C. *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 156.
- 28 Litter, M. I. *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 89.
- 29 Ohtani, B.; Ogawa, Y.; Nishimoto, S. I. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3746.
- 30 Yue, L.-H.; Shui, M.; Xu, Z.-D. *Acta Chim. Sinica* **1999**, *57*, 1219 (in Chinese). (岳林海, 水淼, 徐铸德, 化学学报, **1999**, *57*, 1219.)

(A0701231 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)