



阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列的 可控相转变及表征

马清^{1,2}, 陈建军¹, 符冬菊¹, 李冬霜¹, 叶利强¹, 张维丽¹, 刘绍军²

(1.清华大学深圳研究院 低碳能源与节能技术重点实验室, 深圳 518057;
2.中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列, 分别在 O₂、N₂、5%H₂+95%N₂(体积分数)和 NH₃ 气氛中于 400~650 °C 退火处理, 初步实现 TiO₂ 纳米管中锐钛矿向金红石相转变的可控制备。采用 FESEM、XRD、Raman 对退火处理后 TiO₂ 纳米管的表面形貌、结构以及相转变等进行表征。结果表明: 随着退火温度的升高, 在 O₂ 气氛退火时, 源于 Ti 基体的吞噬效应(Feeding effect)是导致 TiO₂ 相转变的主要原因; 在 N₂ 和(5%H₂+95%N₂)气氛退火后, 氧空位加速了锐钛矿向金红石相的转变; 而在 NH₃ 气氛中退火后, N 掺杂则有效抑制了锐钛矿向金红石相的转变。在此基础上, 对其相转变机理进行了初步探讨, 为进一步制备具有可控相含量及微观点缺陷的 TiO₂ 半导体和高性能器件提供了有益思路。

关键词: TiO₂ 纳米管; 阳极氧化; 掺杂; 可控相转变

中图分类号: TQ153.6; O643

文献标志码: A

Controllable phase transformation of anodic TiO₂ nanotube arrays and its characterization

MA Qing^{1,2}, CHEN Jian-jun¹, FU Dong-ju¹, LI Dong-shuang¹, YE Li-qiang¹, ZHANG Wei-li¹, LIU Shao-jun²

(1. Key Laboratory of Low-carbon Energy and Energy-saving Technology,
Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: TiO₂ nanotube arrays were prepared by electrochemical anodic oxidation method. Controllable anatase to rutile phase transformation (ARPT) was realized by annealing anodic TiO₂ nanotube arrays (TNTs) in O₂, N₂, 5%H₂+95%N₂ (volume fraction) and NH₃ atmospheres at temperature range of 400~650 °C. FESEM, XRD and Raman were used to characterize the surface morphology, structure and phase transformation of the annealed TNTs in different atmospheres and temperatures. The results show that the “feeding effect” is mainly responsible for the ARPT of TNTs annealed in O₂ with increasing the annealing temperature. Oxygen vacancies induced by N₂ and (5%H₂+95%N₂) atmospheres accelerate the ARPT. Annealing in ammonia efficiently slows down the ARPT due to the N-doping. ARPT mechanisms were further investigated. These results provide us an efficient method to extend the study of synthesis of TiO₂ semiconductors and high performance devices with controllable phase contents and point defects.

Key words: TiO₂ nanotube; anodization; doping; controllable phase transformation

阳极氧化以其简单的工艺和廉价的设备以及制备的 TiO₂ 纳米管所表现出的优异物理和化学性能, 在太

阳电池^[1]、光催化^[2]和传感^[3]等领域具有广泛的应用前景。然而, TiO₂ 的性能及具体应用受其晶型结构影响

较大,如锐钛矿适合染料敏化太阳电池和光催化剂^[4-5],而金红石则适用于介电和高温氧传感器等^[4-5],因此,需要通过适当的晶化手段来获得不同的晶型结构以满足不同的应用需求。

退火是目前应用最普遍且廉价的晶化手段之一,而退火过程中气氛和温度的改变与TiO₂中点缺陷的形成紧密相关^[6],从而最终影响TiO₂纳米管晶型稳定以及相转变,如氧空位易使TiO₂中TiO₆八面体的Ti—O键更容易受到破坏^[7],从而使锐钛矿向金红石相的转变相对容易,相反,Ti填隙离子的产生则会阻碍TiO₂晶胞中Ti—O键的破坏^[7],从而有效抑制锐钛矿向金红石相的转变。

由于得到结构完整的纳米管形貌与获得理想的晶型结构同等重要,因此,研究者们常用掺杂和引入应力^[8-10]等方法来稳定锐钛矿相晶粒尺寸、抑制锐钛矿向金红石相转变以及由此转变所导致的TiO₂纳米管形貌的破坏。然而,对于阳极氧化TiO₂纳米管阵列而言,除了退火气氛与温度对其相转变有重要影响之外,在将TiO₂纳米管阵列与Ti基体同时进行退火晶化时,Ti基体对TiO₂纳米管形貌与结构稳定性也有着较大影响^[11-12]。以往文献报道也表明^[13-16],不同研究者由于研究目的不同、制备方法以及工艺参数等的差别,在报道退火气氛与退火温度对阳极氧化制备的TiO₂纳米管形貌、结构与相转变影响规律时,其结论也会存在差异。因此,有必要在统一工艺参数的前提下,系统讨论退火气氛与温度对阳极氧化制备TiO₂纳米管阵列与Ti基体同时退火晶化处理时相转变规律影响及其机理。

在此,本文作者以水基溶液为电解液,采用电化学阳极氧化制备出高度有序的TiO₂纳米管阵列前驱体,对比讨论了O₂、N₂、(5%H₂+95%N₂)和NH₃等退火气氛与温度对TiO₂纳米管阵列形貌、结构和相稳定性的影响规律,并对其相转变机理进行了初步探讨,为后续TiO₂纳米管阵列关于微观形貌和晶型结构的精准调控奠定了基础。

1 实验

实验用纯钛箔购于Sigma-Aldrich(纯度99.7%,厚度0.25 mm),实验前分别用丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗后在烘箱中干燥。采用0.5%(质量分数)HF酸的水溶液电解液,电化学阳极氧化在室温(25℃)和20 V恒电压下进行,阳极氧化时间为1 h。随后,TiO₂纳米管阵列前驱体分别在O₂、N₂、(5%H₂+95%N₂)和NH₃(纯

度均为99.99%)气氛中于400、450、500、550、600和650℃中退火1 h,升温速率为2℃/min,试样随炉冷却。

采用Hitachi-S4700场发射扫描电子显微镜(FESEM)对TiO₂纳米管阵列形貌进行表征。采用Rigaku X-ray diffractometer D/max 2500PC X射线衍射仪(XRD)对TiO₂纳米管试样的物相结构进行表征,光源为Cu K_α,工作电压为40 kV,工作电流为200 mA。纳米管阵列的微区结构采用瑞士Renishaw Invia Micro-Raman Spectroscopy System激光拉曼光谱仪对纳米晶TiO₂的结构和成分进行Raman表征,波长514.5 nm氩激光作为激发光源,累计扫描3次。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂纳米管阵列的FESEM像

图1所示为TiO₂纳米管阵列的FESEM像。由图1可以看出,TiO₂纳米管阵列的平均管径范围为80~100 nm,纳米管长度约为500 nm,由于部分小直径纳米管合并生长成大直径纳米管,TiO₂纳米管阵列开口端圆弧度较差。

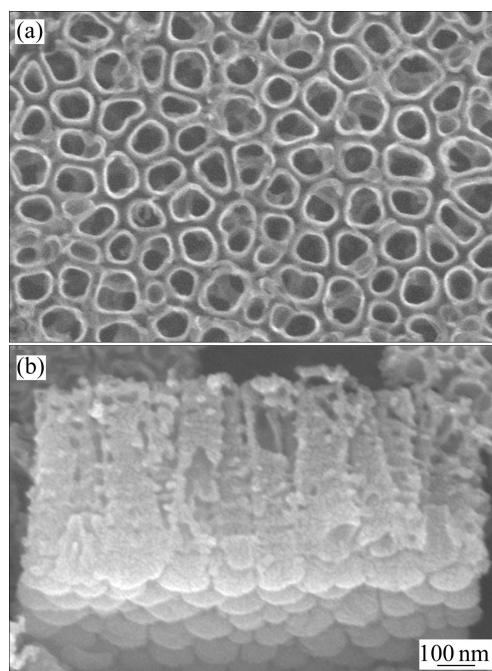


图1 TiO₂纳米管阵列前驱体的FESEM像
Fig. 1 FESEM images of as-anodized TiO₂ nanotube arrays: (a) Top-view; (b) Cross-section

图2所示为TiO₂纳米管阵列在O₂气氛中退火后表面的FESEM像。由图2可知,经400、450和500℃

退火处理后, TiO_2 纳米管阵列较好地维持了纳米管结构, 其管壁厚度逐渐增加, 且开始形成由于纳米管坍塌而生成的致密薄膜并逐步扩大。将退火温度升高至 550、600 和 650 $^\circ\text{C}$ 后, 致密薄膜层中 TiO_2 晶粒持续生长, 开始形成凸起并进一步扩大, 纳米管的开口端开始破裂, 具有完整纳米管结构的 TiO_2 纳米管进一步减少。

图 3 和 4 所示分别为 TiO_2 纳米管阵列在 N_2 和 (5% H_2 +95% N_2) 气氛退火后表面的 FESEM 像。在 400 和 450 $^\circ\text{C}$ 退火处理后, TiO_2 纳米管阵列均完好地维持了纳米管结构, 管壁厚度增加。随着退火温度的升高, 在 N_2 气氛 550 $^\circ\text{C}$ 和 (5% H_2 +95% N_2) 气氛 500 $^\circ\text{C}$ 退火后, 分别出现因纳米管结构破坏而形成的致密薄膜, 并逐步扩大, 这主要是由于 TiO_2 相转变与晶粒结晶度

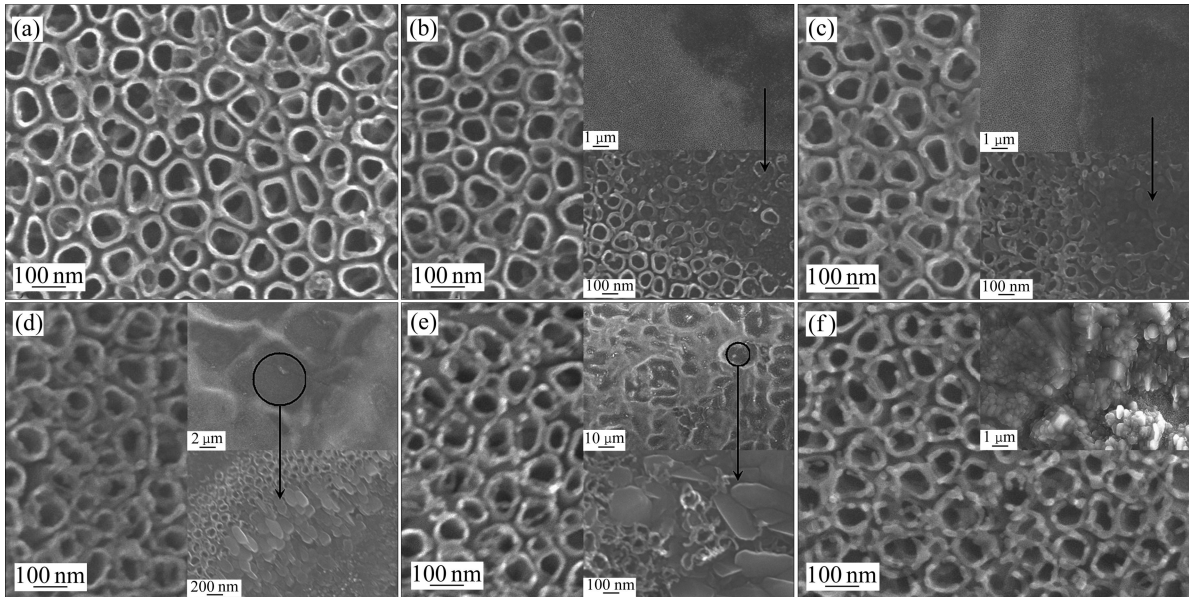


图 2 TiO_2 纳米管阵列在 O_2 气氛中不同温度时退火处理 1 h 后的 FESEM 像

Fig. 2 FESEM images of TiO_2 nanotube arrays annealed at different temperatures in O_2 for 1 h: (a) 400 $^\circ\text{C}$; (b) 450 $^\circ\text{C}$; (c) 500 $^\circ\text{C}$; (d) 550 $^\circ\text{C}$; (e) 600 $^\circ\text{C}$; (f) 650 $^\circ\text{C}$

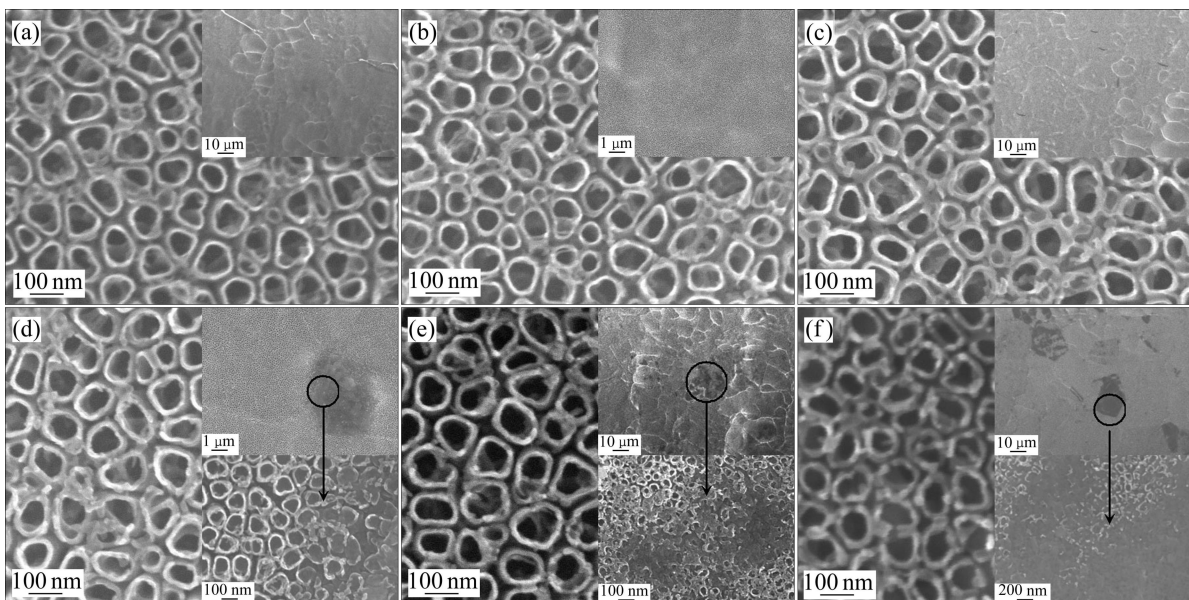


图 3 TiO_2 纳米管阵列在 N_2 气氛中不同温度时退火处理 1 h 后的 FESEM 像

Fig. 3 FESEM images of TiO_2 nanotube arrays annealed at different temperatures in N_2 for 1 h: (a) 400 $^\circ\text{C}$; (b) 450 $^\circ\text{C}$; (c) 500 $^\circ\text{C}$; (d) 550 $^\circ\text{C}$; (e) 600 $^\circ\text{C}$; (f) 650 $^\circ\text{C}$

不断完善而导致的。纳米管阵列在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛650℃退火后,试样表面平整度下降,纳米管开口端开始破损,如图3(f)和4(f)所示,纳米管在(5%H₂+95%N₂)气氛退火后,管壁厚度及开口端破损程度均大于N₂气氛退火处理后纳米管试样的,这主要是由于在(5%H₂+95%N₂)气氛退火时,能够显著增加氧空位和Ti³⁺离子浓度,并在一定程度上加速锐钛矿向金

红石相的转变^[17]。

与在O₂、N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛中退火相比,TiO₂纳米管阵列在NH₃气氛中退火处理后较好地维持了纳米管形貌,如图5所示。可以看出,在温度低于550℃退火处理后,纳米管阵列的开口端仍然比较平整,且管径和管壁厚度均没有发生明显变化。仅在600和650℃退火处理后,出现部分由于纳米管的坍塌而

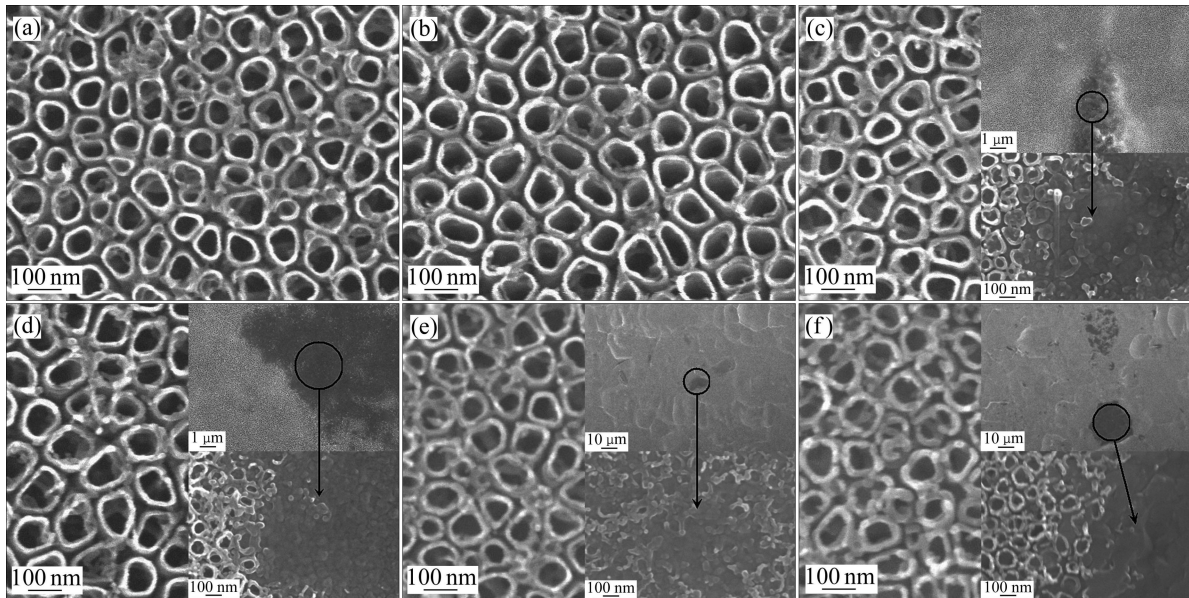


图4 TiO₂纳米管阵列在(5%H₂+95%N₂)气氛中不同温度退火处理1 h后的FESEM像

Fig. 4 FESEM images of TiO₂ nanotube arrays annealed at different temperatures in (5%H₂+95%N₂) for 1 h: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C; (e) 600 °C; (f) 650 °C

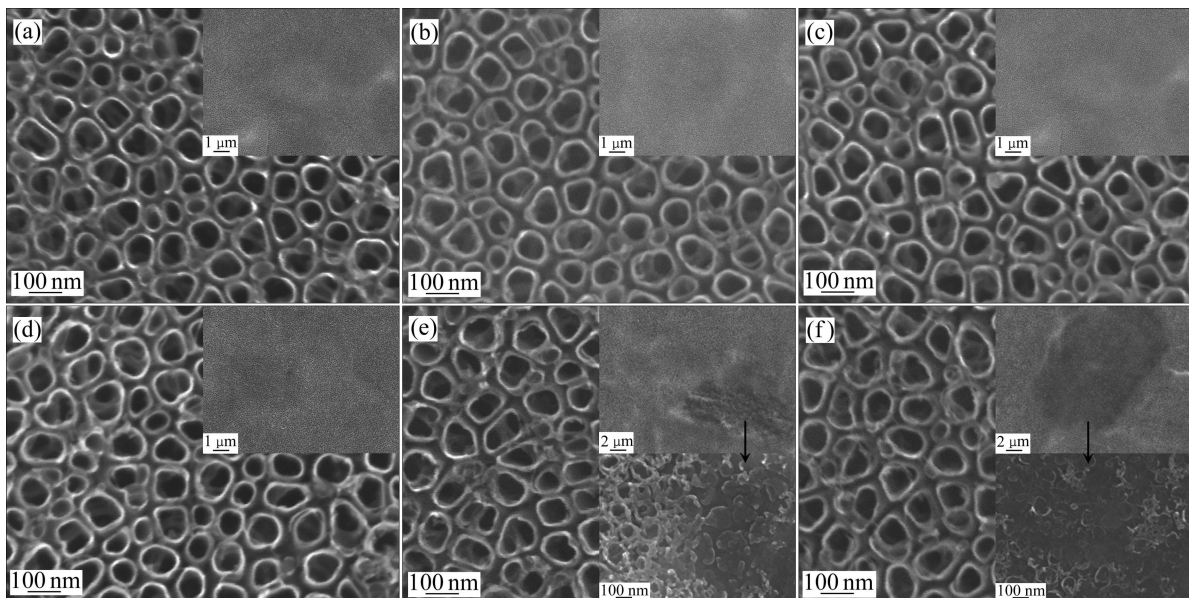


图5 TiO₂纳米管阵列在NH₃气氛中不同温度退火处理1 h后的FESEM像

Fig. 5 FESEM images of TiO₂ nanotube arrays annealed at different temperatures in NH₃ for 1 h: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C; (e) 600 °C; (f) 650 °C

生成的致密薄膜, 但纳米管阵列表面仍然比较平整, 这主要是由于在 NH_3 气氛中退火处理后, N 掺杂能有效抑制 TiO_2 晶粒长大^[18]以及由于晶粒尺寸效应而导致的相转变和结构破坏。

LAI 等^[19]将 TiO_2 纳米管阵列在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡后, 再在空气中分别于 450、600 和 700 °C 退火, 实现了对阳极氧化 TiO_2 纳米管阵列的 N 掺杂, 但在 600 和 700 °C 退火后发现, TiO_2 纳米管中已经有相当一部分金红石相生成, 并且在 700 °C 退火后同样出现了从纳米管底部形成的凸起。这主要是由于在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸泡 TiO_2 纳米管阵列时, 由于毛细管力的存在, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 并不能有效渗透到纳米管阵列底部, 随后在空气退火处理时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的挥发使得 N 掺杂的效果要弱于在 NH_3 气氛中退火处理 TiO_2 纳米管的效果。

2.2 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱

TiO_2 纳米管阵列在不同气氛、不同温度退火处理后的 XRD 谱如图 6 所示。在 O_2 、 N_2 和 $(5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2)$

气氛退火处理时, 锐钛矿向金红石相的开始转变温度分别为 400 °C、450 °C 和 400 °C, 随着退火温度的升高, 锐钛矿衍射峰强度逐渐降低, 金红石转变量逐渐提高。

图 6(a)中右侧分图所示为 Ti 基体在 40°~41°范围内的 XRD 放大谱。可以发现, 在 550 °C 退火以后, Ti 基体衍射峰强度迅速降低并在 650 °C 时降至最低, 这主要是由于在 O_2 气氛 550 °C 退火以后, 由于 Ti 基体的氧化反应, XRD 谱中对应于 Ti 基体的特征衍射峰强度急剧降低, 这与 GRAY 等^[20]的报道中所观察到的现象基本一致。进一步地, 将 TiO_2 纳米管从 Ti 基体剥离并在 O_2 气氛中退火处理后, 高度结晶的单相锐钛矿相纳米管能够维持到 800 °C^[21], 因此, O_2 气氛中退火晶化时, 在一定温度范围内, 源于 TiO_2 纳米管内部直接锐钛矿-金红石相变对金红石相生成没有直接影响。

在 N_2 气氛退火处理时(见图 6(b)), Ti 基体衍射峰强度没有明显变化, 此外, 金红石衍射峰强度也要低于 N_2 退火处理的 TiO_2 纳米管阵列。这主要是由于在

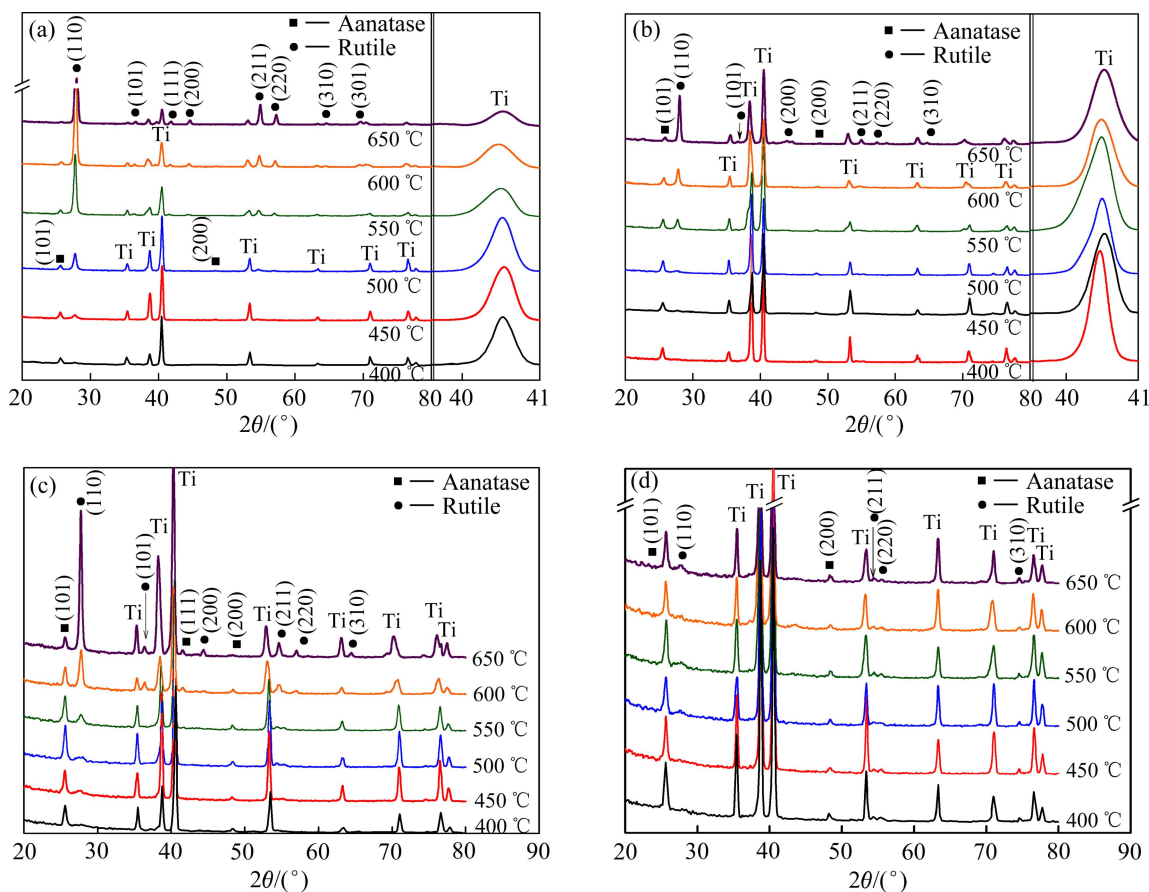


图 6 TiO_2 纳米管阵列在不同气氛中不同温度时退火处理 1 h 后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of TiO_2 nanotube arrays annealed in different atmospheres at different temperatures for 1 h: (a) O_2 ; (b) N_2 ; (c) $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$; (d) NH_3

O₂气氛中退火处理时,一部分金红石相来源于Ti基体在O₂气氛中的直接氧化,而另一部分则是由纳米管阵列中锐钛矿转化而成。通过对比,在溶胶-凝胶法制备的TiO₂薄膜中^[22],550~1000℃退火处理时,锐钛矿向金红石相的转变却是一个相对平缓的过程,进一步表明了Ti基体对TiO₂纳米管形貌和结构的重要影响。此外,在N₂气氛650℃退火处理后,金红石(110)晶面特征衍射峰绝对强度要明显弱于O₂中退火处理的TiO₂纳米管阵列,表明在此温度下金红石转变量低于O₂气氛中退火处理后金红石相转变量,这主要是由于在N₂气氛退火时,Ti基体对于促进锐钛矿向金红石相转变作用较小。

图6(c)所示为TiO₂纳米管阵列在(5%H₂+95%N₂)气氛退火处理后的XRD谱。在400℃退火后,开始出现弱的金红石(110)晶面衍射峰,相比N₂气氛降低约50℃,这主要是由于H₂和N₂的混合在一定程度上提高了退火气氛的还原性,有利于TiO₂中氧空位浓度的增加^[7],加速锐钛矿向金红石相的转变。SHANNON^[7]研究指出,在以任何比例H₂混合的混合气氛中退火晶化时,TiO₂中氧空位将占主导地位,在此基础上,他进一步讨论了N₂气氛中H₂比例为5%、10%和20%(体积分数)时对TiO₂纳米粉体中的氧空位浓度及相转变影响规律。而H₂分压对TiO₂纳米管中氧空位浓度以及相转变影响规律也将会在后续论文中更进一步详细讨论。

与O₂、N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛中退火形成鲜明对比,在NH₃气氛中650℃及低于650℃退火处理时,NH₃气氛对TiO₂中锐钛矿与金红石相转变的影响明显降低,500、550、600和650℃时,XRD谱中也仅出现了很弱的金红石(101)晶面的特征衍射峰,如图6(d)所示,这主要是由于N掺杂进入TiO₂晶格中,在一定程度上抑制了锐钛矿向金红石相的转变,而针对NH₃气氛退火,晶化N掺杂对纳米管中TiO₂晶格畸变及性能影响在以往报道中也做过详细讨论^[23]。类似情况在冷冻干燥制备的N掺杂TiO₂纳米粉体中以及VISWANATHAN等^[24]的报道中也出现过。HAHN等^[25]报道了在溶胶-凝胶法制备的TiO₂薄膜中,在空气中退火以后稳定的锐钛矿相能够保持到900℃,他们将其归结为晶粒尺寸的影响。HASHIMOTO等^[26]在采用溶胶-凝胶法制备TiO₂薄膜时,将HNO₃作为催化剂,金红石相的开始转变温度为800℃,作者将此归因于HNO₃催化剂的使用。同样,LI等^[27]对比研究了氨水预处理前后TiO₂晶型变化,发现经氨水预处理后的TiO₂,金红石转变量急剧下降,且随着pH的增

加,金红石含量降低。在本研究中,经NH₃气氛退火处理后,通过N掺杂得到的锐钛矿相结构能够维持到650℃,除了晶粒尺寸的影响以外,N掺杂所引起的晶格畸变抑制了锐钛矿相向金红石相的转变也是重要原因^[27]。

2.3 Raman 图谱

为了进一步确认退火气氛与温度对TiO₂纳米管阵列相稳定性影响,分别对O₂、N₂、(5%H₂+95%N₂)和NH₃气氛退火处理后的TiO₂纳米管阵列进行了Raman表征。图7(a)所示为TiO₂纳米管阵列在O₂气氛退火后的Raman谱,在400℃退火处理后,在约144、197、394、508和630cm⁻¹拉曼位移处均出现了锐钛矿相特征拉曼振动峰。当温度升高至450℃,在约444cm⁻¹拉曼位移处出现了一个台阶状的振动峰并对应于金红石相的特征拉曼振动峰,表明锐钛矿已开始向金红石相转变。随着退火温度的升高,锐钛矿相特征拉曼振动峰强度逐渐减弱,金红石相特征拉曼振动峰的强度则逐渐增强,在650℃时,锐钛矿相特征拉曼振动峰完全消失,而金红石相特征拉曼振动峰的强度则达到最高,表明此时锐钛矿相已完全转变为金红石相,这与图6(a)的XRD结果基本一致。

图7(b)和(c)所示分别为TiO₂纳米管阵列在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛退火处理后的Raman谱。400℃退火处理后,在约144、197、399、512和633cm⁻¹拉曼位移处均出现了锐钛矿相特征拉曼振动峰,其强度随退火温度的升高逐渐增强。在N₂气氛中450℃和(5%H₂+95%N₂)气氛中400℃退火后,在约445cm⁻¹拉曼位移处均出现弱的台阶状伴峰,对应于金红石相E_g振动模式,表明在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛中退火处理时,金红石相的开始形成温度分别约为450℃和400℃,这与XRD结论相一致。随着退火温度的继续升高,在600℃退火处理后,在约243和610cm⁻¹拉曼位移处均出现了新金红石相拉曼振动峰,分别对应于多声子和A_{1g}振动模式。在N₂气氛中650℃退火后,约144cm⁻¹拉曼位移处锐钛矿相拉曼振动峰强度要高于(5%H₂+95%N₂)气氛中退火后纳米管试样的,表明TiO₂在(5%H₂+95%N₂)气氛中晶化处理时,金红石相转变程度要高于在N₂气氛中的,这与图6的XRD结果高度一致。

与O₂气氛退火后的TiO₂纳米管阵列的Raman谱形成鲜明对比,TiO₂纳米管阵列在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛中退火处理时,随着退火温度的升高,锐钛矿向金红石相的转变过程是一个相对平缓的过程。

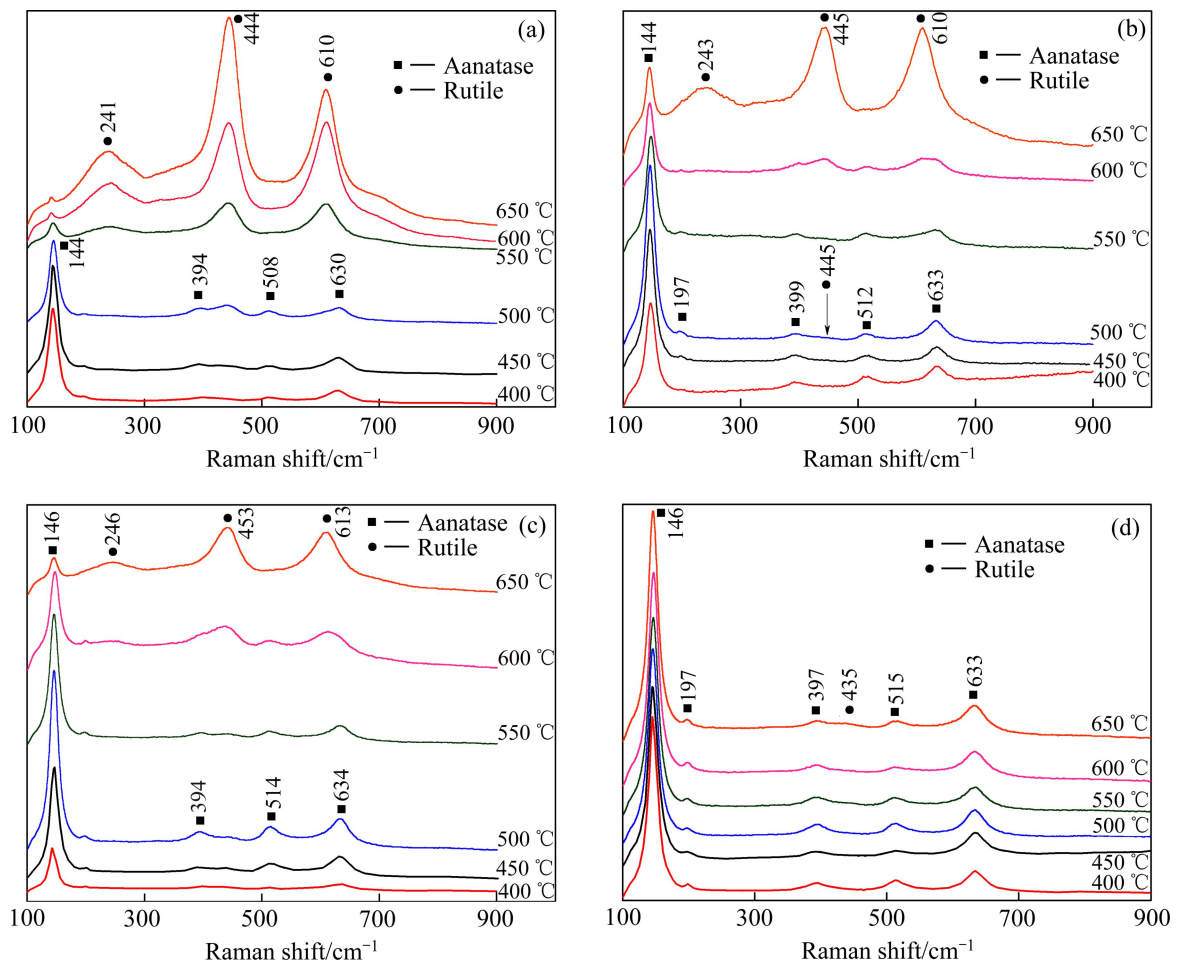


图7 TiO₂纳米管阵列不同气氛与不同温度退火处理1 h后的Raman谱

Fig. 7 Raman spectra of TiO₂ nanotube arrays annealed in O₂ at different atmospheres and temperatures for 1 h: (a) O₂; (b) N₂; (c) 5%H₂+95%N₂; (d) NH₃

而在O₂气氛中500~550 °C退火处理时,锐钛矿向金红石相的转变是一个相对急剧的过程,这主要是由于在此温度范围内源于Ti基体的金红石相由于吞噬效应而消耗锐钛矿相纳米管,从而导致锐钛矿相含量的急剧降低与金红石相含量的急剧增加。

图7(d)所示为TiO₂纳米管阵列在NH₃气氛退火后的Raman谱。与O₂、N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛退火后TiO₂纳米管阵列的Raman谱相比,除了在约435 cm⁻¹拉曼位移处出现一个弱的对应于金红石相的台阶状振动峰以外,没有发现其他对应金红石相的特征拉曼振动峰,这与图6(d)的XRD结果一致。这进一步表明,在NH₃气氛退火到一定温度范围内时,有利于获得单一锐钛矿相TiO₂纳米管阵列。

2.4 相转变机理

在锐钛矿向金红石相的转变过程中,其实质是TiO₆八面体中部分Ti—O键的断裂与新键的形

成^[7,28-29],在此转变过程中,伴随着约8%的体积变化,从而最终导致TiO₂纳米管表面形貌的变化。影响锐钛矿向金红石相转变的因素众多,而其中一个重要因素就是退火气氛与温度^[7],这主要是由于在不同的气氛与温度退火处理时,所形成的不同点缺陷类型与浓度对TiO₆八面体结构的稳定性有重要影响。

在O₂气氛退火处理时,由于氧空位生成的驱动力较弱,TiO₂纳米管中氧空位浓度要远低于N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛中退火处理的TiO₂纳米管的,其相转变主要是由于Ti基体被氧化直接生成金红石相,随着退火温度的升高,在纳米管底部与Ti基体之间生成的金红石相晶粒尺寸不断长大,同时,由于晶粒尺寸效应,上层的锐钛矿相纳米管不断被底部的金红石相晶粒所吞噬,从而导致锐钛矿向金红石相的转变以及纳米管结构破坏,这种现象称为吞噬效应,并在以往的研究中对其转变机理和过程有过详细报道^[21],其转变过程如图8(a)所示,对应纳米管的形貌和结构变

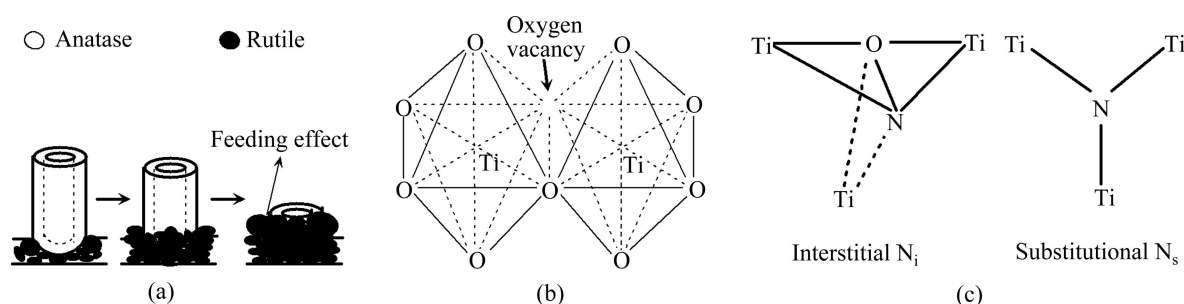


图8 锐钛矿相纳米管相转变机理

Fig. 8 Schematic diagrams showing different ARPT mechanisms in anodic TiO₂ nanotube arrays: (a) Feeding effect; (b) Oxygen vacancy; (c) Nitrogen doping^[32]

化如图2、6(a)和7(a)所示。

也有研究者报道了TiO₂纳米管在空气中500~650℃退火2h后仍然维持了较好的纳米管形貌^[30-31]。一方面这是由于采用不同的阳极氧化参数制备的TiO₂纳米管具有不同的纳米管长度与管壁厚度;另一方面,在空气气氛退火处理时,源于Ti基体吞噬效应对纳米管形貌和结构的影响要弱于O₂气氛退火处理的TiO₂纳米管阵列,因此,在空气气氛退火处理的TiO₂纳米管并没有观察到本实验中所出现的金红石相异常生长的情况。

相较而言,TiO₂纳米管在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛退火处理时,氧空位占据主导地位,且随着退火温度的升高,锐钛矿相TiO₂中氧空位浓度有所增加,从而在一定程度上加速了Ti—O键的破坏以及锐钛矿向金红石相的转变。在NH₃气氛中退火处理时,随着退火工艺的不同,形成N取代(N_s)或N填隙(N_i)掺杂^[32-33],如图8(c)所示。N掺杂后形成的Ti—O—N键在一定程度上抑制了TiO₆八面体中Ti—O键的断裂以及Ti、O原子的迁移和新键的形成^[34-35],有利于获得形貌和结构稳定的N掺杂TiO₂纳米管阵列。而有关氧空位和N掺杂后的定量化表征及其对光电性能影响规律也有待于进一步的深入研究。

3 结论

1) TiO₂纳米管阵列与Ti基体同时在O₂气氛退火处理时,源于Ti基体的吞噬效应和晶粒尺寸效应是导致其相转变和纳米管结构破坏的主要因素。

2) 在N₂和(5%H₂+95%N₂)气氛退火处理时,其相转变源于氧空位所引起的Ti—O键的破坏。

3) 在NH₃气氛中退火处理时,由于N原子掺杂,在一定程度上抑制了TiO₆八面体中Ti—O键的破坏,有利于维持TiO₂晶相结构以及纳米管结构的稳定性。

REFERENCES

- [1] O'REGAN B, GRATZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-739.
- [2] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, AOKI K, TAGA Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [3] NISAR J, TOPALIAN Z, SARKAR A D, ÖSTERLUND L, AHUJA R. TiO₂-based gas sensor: a possible application to SO₂[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(17): 8516-8522.
- [4] SARUHAN B, YUCE A, GONULLU Y, KELM K. Effect of Al doping on NO₂ gas sensing of TiO₂ at elevated temperatures[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 187: 586-597.
- [5] 陶海军, 陶杰, 汪涛, 包祖国. 有机电解液中TiO₂纳米管阵列的制备及其光电性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(8): 2326-2332.
TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, BAO Zu-guo. Fabrication of TiO₂ nanotube arrays in organic electrolyte and its photoelectric performances[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(8): 2326-2332.
- [6] YAHIA J. Dependence of the electrical conductivity and thermoelectric power of pure and aluminum-doped rutile on equilibrium oxygen pressure and temperature[J]. *Physical Review*, 1963, 130(5): 1711-1719.
- [7] SHANNON R D. Phase transformation studies in TiO₂ supporting defect mechanisms in vacuum-reduced and hydrogen-reduced rutile[J]. *Journal of Applied Physics*, 1964, 35(11): 3414-3416.
- [8] LU X J, YANG W, QUAN Z W, LIN T Q, BAI Li G, WANG L,

- HUANG F Q, ZHAO Y S. Enhanced electron transport in Nb-doped TiO₂ nanoparticles via pressure-induced phase transitions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(1): 419–426.
- [9] KUZEL R, NICHTOVA L, MATEJ Z, MUSIL J. In-situ X-ray diffraction studies of time and thickness dependence of crystallization of amorphous TiO₂ thin films and stress evolution[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(5): 1649–1654.
- [10] SALEEM M, AL-KUHAILI M F, DURRANI S M A, BAKHTIARI I A. Phase dependent growth of uperficial nanowalls-like structure on TiO₂ thin films in molecular hydrogen (H₂) annealing environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(28): 12497–12502.
- [11] FANG D, LUO Z P, HUANG K L, LAGOUDAS D C. Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO₂ nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(15): 6451–6461.
- [12] ZHU K, NEALE N R, HALVERSON A F, KIM J Y, FRANKA J. Effects of annealing temperature on the charge-collection and light-harvesting properties of TiO₂ nanotube-based dye-sensitized solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(32): 13433–13441.
- [13] 田西林, 陶杰, 陶海军, 包祖国, 汤育欣. 钛基材上制备 TiO₂ 纳米管阵列电极的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(5): 904–909.
- TIAN Xi-lin, TAO Jie, TAO Hai-jun, BAO Zu-guo, TANG Yu-xin. Electrochemical properties of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodic oxidation on titanium substrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(5): 904–909.
- [14] YU J G, WANG B. Effect of calcination temperature on morphology and photoelectrochemical properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(3/4): 295–302.
- [15] VARGHESE O K, GONG D W, PAULOSE M, GRIMES C A, DICKEY E C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays[J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(1): 156–165.
- [16] LI Y K, YU H G, ZHANG C K, SONG W, LI G F, SHAO Z G, YI B L. Effect of water and annealing temperature of anodized TiO₂ nanotubes on hydrogen production in photoelectrochemical cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 313–319.
- [17] GHAZZAL M N, CHAOUI N, GENET M, GAIGNEAUX E M, ROBERT D. Effect of compressive stress inducing a band gap narrowing on the photoinduced activities of sol-gel TiO₂ films[J]. *Thin Solid Films* 2011, 520(3): 1147–1154.
- [18] 于洋洋, 于美燕, 张玥, 孙伟伟, 刘盈. 氮掺杂二氧化钛粉体的制备及掺杂机理研究[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(8): 1657–1662.
- YU Yang-yang, YU Mei-yan, ZHANG Yue, SUN Wei-wei, LIU Ying. Preparation and mechanism of N-doped TiO₂ powders[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(8): 1657–1662.
- [19] LAI Y K, HUANG J Y, ZHANG H F, SUBRAMANIAM V P, TANG Y X, GONG D G, SUNDAR L, SUN L, CHEN Z, LIN C J. Nitrogen-doped TiO₂ nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 184(1/2/3): 855–863.
- [20] SCHULTE K L, DESARIO P A, GRAY K A. Effect of crystal phase composition on the reductive and oxidative abilities of TiO₂ nanotubes under UV and visible light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 97(3/4): 354–360.
- [21] MA Q, LIU S J. Significantly enhanced structural and thermal stability of anodized anatase nanotube arrays induced by tensile strain[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(22): 7596–7601.
- [22] 张璐, 李国强, 张洪良. 退火温度对溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的结构和光学特性的影响[J]. *功能材料*, 2012, 23(43): 2729–2733.
- ZHANG Lu, LI Guo-qiang, ZHANG Hong-liang. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel prepared titanium dioxide thin-films[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(23): 2729–2733.
- [23] LIU S J, MA Q, GAO F, SONG S H, GAO S. Relationship between N-doping induced point defects by annealing in ammonia and enhanced thermal stability for anodized titania nanotube arrays[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 543: 71–78.
- [24] SATHISH M, VISWANATHAN B, VISWANATH R P, GOPINATH C S. Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(25): 6349–6353.
- [25] KIM D J, HAHN S H, OH S H, KIM E J. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating[J]. *Materials letters*, 2002, 57(2): 355–360.
- [26] HASHIMOTO T, YOKO T, SAKKA S. Sol-gel preparation and third-order nonlinear optical properties of TiO₂ thin films[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1994, 67(3): 653–660.
- [27] LI C J, XU G R. Influence of ammonia on the morphologies and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ micro/nanospheres[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(11): 4951–4955.
- [28] SHANNON R D, PASK J A. Kinetics of the anatase-rutile transformation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, 48(8): 391–398.

- [29] GOUMA P I, DUTTA P K, MILLS M J. Structural stability of titania thin films[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11(8): 1231-1237.
- [30] 李洪义,王金淑,冉津,周美玲. 热处理温度对TiO₂纳米管阵列薄膜光生阴极保护性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(6): 1119-1123.
LI Hong-yi, WANG Jin-shu, RAN Jin, ZHOU Mei-ling. Effect of annealing temperature on photo-induced cathodic protection of aligned TiO₂ nanotube thin films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(6): 1119-1123.
- [31] 陶海军,秦亮,王玲,陶杰. TiO₂纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 693-698.
TAO Hai-jun, QIN Liang, WANG Ling, TAO Jie. Fabrication, anneal and photocatalysis applications of self-organized TiO₂ nanotubes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 693-698.
- [32] VALENTIN C D, FINAZZI E, PACCHIONI G, SELLONI A, LIVRAGHI S, PAGANINI M C, GIAMELLO E. N-doped TiO₂: Theory and experiment[J]. *Chemical Physics*, 2007, 339(1/3): 44-56.
- [33] HU S Z, LI F Y, FAN Z P. The influence of preparation method, nitrogen source, and post-treatment on the photocatalytic activity and stability of N-doped TiO₂ nanopowder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 196: 248-254.
- [34] HUO Y N, JIN Y, ZHU J, LI H X. Highly active TiO_{2-x-y}N_xF_y visible photocatalyst prepared under supercritical conditions in NH₄F/EtOH fluid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 543-550.
- [35] OSAKI T, NAGASHIMA K, WATARI K, TAJIRI K. Silica-doped alumina cryogels with high thermal stability[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(24/25): 2436-2442.

(编辑 龙怀中)