文章编号:1004-0609(2010)09-1724-08

# 自组织 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的制备及形成机理

陈秀琴<sup>1,2</sup>,张兴旺<sup>1</sup>,雷乐成<sup>1</sup>

(1. 浙江大学 工业生态与环境研究所,杭州 310027;2. 浙江建设职业技术学院 城建系,杭州 311231)

摘 要:采用电化学阳极氧化法,在纯 Ti 表面一步制得原位生长的自组织 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。采用扫描电镜(SEM)、 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见光漫反射吸收光谱(UV-vis DRS)对煅烧后样品进行表征,并探讨纳米管阵列 的形成机理。结果表明,在优化的制备参数条件下,所得 TiO<sub>2</sub> 纳米管排列整齐,平均管径约为 150 nm,平均管长 约为 400 nm,且对 400~700 nm 可见光有较大吸收。XPS 分析发现,0.35%(摩尔分数)的 F 原子掺杂进入 TiO<sub>2</sub> 晶 格中。可见光催化降解染料 AO7 的结果表明,673 K 煅烧的 F-TiO<sub>2</sub> 纳米管对 AO7 的去除率达到 37.2%。 关键词:TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列;阳极氧化;形成机理;可见光 中图分类号:O643 文献标志码:A

# Fabrication and formation mechanism of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays

CHEN Xiu-qin<sup>1, 2</sup>, ZHANG Xing-wang<sup>1</sup>, LEI Le-cheng<sup>1</sup>

(1. Institute of Industrial Ecology and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;(2. Department of Urban Construction Engineering, Zhejiang College of Construction, Hangzhou 311231, China)

**Abstract**: Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were fabricated by a one-step electrochemical anodization process on a Ti sheet. The prepared samples were annealed in air and detected by SEM, XPS and UV-vis DRS spectrophotometry. And the possible formation mechanism was presented. The results show that the well ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with the average tube diameter of 150 nm and the average tube length of 400 nm were fabricated under optimized electrolyte and oxidation conditions. The TiO<sub>2</sub> nanotubes exhibit strong absorption in visible-light region of 400–700 nm. The fluorine with an molar fraction of 0.35% is doped into TiO<sub>2</sub> nanotubes, as evidenced by XPS. The removal efficiency of AO7 by the F-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays annealed at 673 K reaches 37.2% under visible light irradiation.

Key words: TiO2 nanotube array; anodic oxidation; formation mechanism; visible light

纳米 TiO<sub>2</sub> 作为一种新型的纳米材料,因其具有湿 敏、气敏、光电转换、光致变色及优越的光催化等性 能<sup>[1]</sup>,使其成为最近研究的热点。与其他形态的 TiO<sub>2</sub> 相比,TiO<sub>2</sub> 纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附 能力,可望提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能及光电转换效率。

TiO<sub>2</sub> 纳米管的常见制备方法有模板合成法<sup>[2-3]</sup>和 水热合成法<sup>[4-5]</sup>等。李晓红<sup>[3]</sup>等采用溶胶–凝胶法,将 不同比例的乙醇、乙酰丙酮、钛酸异丙酯和水混合制 得 TiO<sub>2</sub> 溶胶,以多孔三氧化二铝(PAA)作模板,制得 锐钛矿相多晶纳米管,纳米管的直径取决于 PAA 模板 的孔径,在100~200 nm。水热合成法虽然操作比较简 单,可以制得管径较小的 TiO<sub>2</sub>纳米管,但纳米管的特 征却严重依赖于 TiO<sub>2</sub> 微粒的尺寸和晶相。张青红等<sup>[4]</sup> 利用水热法制得管径为 6~20 nm、长约 200 nm 的相互 缠绕的无序的多晶纳米管。然而,上述方法所得 TiO<sub>2</sub> 纳米管的外观皆为粉体,都存在使用后回收困难、无 法直接用作光催化电极用于光电催化实验等问题。

TiO2的宽禁带特性(3.0~3.2 eV)使其仅对波长小

收稿日期:2009-11-12;修订日期:2010-01-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(90206007,20676121);浙江省自然科学基金资助项目(Y507682);浙江省建设厅建设科技科研资助项目 (2007043);浙江建设职业技术学院科研资助项目(200801);浙江省教育厅科研资助项目(Y200909263)

通信作者:陈秀琴,副教授,博士;电话:13858095018;E-mail:chenxq73@126.com,lclei@zju.edu.cn

于 387 nm 的紫外光有响应,不能利用太阳光中丰富的 可见光。为提高其对可见光的响应性,非金属掺杂是 目前研究的热点之一。LI 等<sup>[6]</sup>采用喷射高温分解法在 1173 K 制得 F 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉末,可见光和紫外光活性 都有提高;但掺杂制备条件苛刻、工序繁多。因此, 探索一种简便、高效的集制备与掺杂改性于一体的 TiO<sub>2</sub>纳米管制备方法显得尤为迫切。

电化学阳极氧化法<sup>[7-8]</sup>可以在钛片表面原位生成 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列膜,且TiO<sub>2</sub>和基体具有良好的欧姆接 触,导电性好,这使得通过外加辅助电场增强TiO<sub>2</sub> 的光电性能成为可能。因此,本文作者采用阳极氧化 法,在纯Ti表面一步制得原位生长的自组织F掺杂 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列。研究阳极氧化电压、极化时间、电 解液组成等制备参数对纳米管阵列形貌的影响;并对 自组织F掺杂TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形成机理进行探讨。

# 1 实验

# 1.1 TiO<sub>2</sub>纳米管的制备

首先将一定面积的钛板(纯度为 99.60 %)用金相 砂纸磨抛至表面无划痕,然后放入丙酮中超声清洗, 再用蒸馏水超声清洗,置于空气中干燥。在电化学实 验时采用量程为 0~30 V 的稳压直流电源,阳极为钛 板,镍板作阴极,电解液为 0.5%(质量分数) HF 和 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 混合水溶液,溶液的 pH 值用 NaOH 调节。阳极氧化电压考察范围为 10~25 V,极 化时间为 2~120 min,在磁力搅拌下室温进行。制得 的钛片表面呈浅黄色或浅紫色金属光泽,样品经蒸馏 水清洗,于空气中干燥后<sup>[7-8]</sup>,置于加热炉中,于空气 氛围中 673~973 K 下煅烧 2 h。

TiO<sub>2</sub> 光催化剂 P25(平均粒径 30 nm,70%锐钛矿) 由德国 Degussa 公司生产;其它试剂均为分析纯,用 二次蒸馏水配制。

#### 1.2 TiO<sub>2</sub>纳米管的表征

采用场发射电子显微镜(FE-SEM, JSM-5600LV) 对样品进行形貌观察;采用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI 5000C ESCA)进行表面各元素相对含量分析,仪 器为美国 PHI 公司生产的 PHI 5000C ESCA System, 采用铝/镁靶,高压 14.0 kV 功率 250 W,能量 93.9 eV, 真空度大于 1.33×10<sup>-6</sup> Pa;样品的吸收光谱通过紫外-可见分光光度仪(UV-VIS-NIR 2550 岛津公司)进行分 析,量程为 220~800 nm,配有 ISR-3100 球面反射光 谱附件。

#### 1.3 光电催化实验

光电催化降解反应器为中空双筒圆柱体结构(有效体积为 170 mL), 300 W Xe 灯内置其中,滤去光源中波长小于 400 nm 的紫外光。目标污染物为 20 mg/L 的酸性橙 II(Acid orange 7, AO7, 美国 Sigma 公司)溶液,外加辅助阳极偏压 2.0 V。

# 2 结果与讨论

# 2.1 制备 TiO<sub>2</sub>纳米管的参数优化

### 2.1.1 阳极氧化电压对 TiO2 纳米管形貌的影响

图 1 所示为纯 Ti 片在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5% HF 电解液中控制不同的阳极氧化电压氧化后形成的TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜的 SEM 像,氧化时间为 2 h。从图 1 看 出,10V电压下(见图1(a))TiO2表面隐现管状结构, 管径大小不均,管与管不独立,表观上更接近于多孔 结构。随着阳极电压增大至 15 V(见图 1(b)),表面 TiO2 膜逐渐呈现连续、均匀的管状结构特征,管径也随之 增大,平均管径约为90nm。当阳极电压达到20V时 (见图 1(c)), TiO2 膜的管状特征已经非常清晰, 管与 管分离,平均管径约为110 nm;当继续增加电压至25 V时(见图 1(d)),平均管径增大至 150 nm, TiO2 膜的 管状特征尤其清晰。若电压继续增加至 30 V(见图 1(e)),则未见管状结构,表面有很多300~500 nm的大 孔。实验结果表明,阳极电压是影响TiO2纳米管阵列 形成过程的主要因素,通过调节电压参数可以实现对 TiO2 纳米管尺度和形貌的可控制备。图 1(f)所示为 TiO2纳米管(图 1(d))的管底形貌图,可以看出,阳极 氧化法制得的纳米管的底端(即与钛基底的结合部)是 封闭的,即TiO2阻挡层<sup>[7,9-11]</sup>。

# 2.1.2 极化时间对 TiO2 纳米管形貌的影响

图 2 所示为纯 Ti 片在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 % HF 电解液中, 25 V 阳极电压下,控制阳极氧化时间所得 到的 TiO<sub>2</sub>纳米管膜表面形貌图。在阳极氧化 2 min 时, 钛表面只是生成一层连续的、凹凸不平的纳米多孔薄 膜(图 2(a)),没有任何管状特征出现。氧化时间达到 60 min 时(图 2(b)),表面出现尺寸均匀、排列有序、 平均孔径约为 90 nm 的 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列。这一结果表 明 TiO<sub>2</sub>纳米管的形成需要一定的时间,并自行从无序 连续的多孔薄膜向有序独立的纳米管转化。图 2(c)和 (d)所示为纳米管的截面图,显示了氧化时间分别为 30 min 和 60 min 时,纳米管的管长分别约为 320 nm 和 400 nm,可以看出纳米管长度随着氧化时间的延长而 增长。但是当纳米管增长到一定长度时,继续延长氧

2010 年**92**5

中国有色金属学报



# 图 1 在不同阳极氧化电压下钛表面膜层的 SEM 像

**Fig.1** SEM images of titanium surface films anodized under different voltages: (a) 10 V; (b) 15 V; (c) 20 V; (d) 25 V, (e) 30 V; (f) 30 V, bottom of sample



# 图 2 阳极氧化时间对钛表面膜层形貌的影响

**Fig.2** Influence of anodization time on morphology of titanium surface films: (a) 2 min ; (b) 60 min ; (c) 30 min, section of sample; (d) 60 min, section of sample

**約20**卷第9期

化时间则无显著效果[12]。

2.1.3 溶液 pH 值对 TiO2 纳米管形貌的影响

图 3 所示为在 0.5 % HF 电解液中加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 NaOH 调控不同 pH 值所形成的 TiO<sub>2</sub> 膜的 SEM 像。从 图 3 可以看出 ,当 pH 值低于 1.0 时 ,没有形成纳米管 , 表面腐蚀开裂;随着 pH 值从 2.5 升高到 4.5 ,平均管 径从 80 nm 减小至 40 nm ,纳米管形貌依然清晰。结 果表明,溶液 pH 直接影响纳米管的管径。 2.1.4 溶液 HF 浓度对 TiO<sub>2</sub>纳米管形貌的影响

为考察 HF 浓度对形貌的影响,保持电解液中硫酸浓度不变,调节 HF 的浓度(质量分数)分别为 0.1%,0.2%,0.5%和 0.7%,通过 NaOH 调节电解液 pH 为 3.5。所得纳米管的形貌见图 4。当 HF 浓度为 0.1%时,钛表面隐现管状形貌,表观上更接近于多孔结构;增



# 图 3 溶液 pH 值对钛表面膜层形貌的影响

Fig.3 Influence of solution pH on morphology of titanium surface films: (a) pH < 1.0; (b) pH = 2.5; (c) pH = 3.5; (d) pH = 4.5



### 图 4 不同 HF 浓度下钛表面膜层的 SEM 像

**Fig.4** SEM images of titanium surface films anodized in electrolytes containing different mass fractions of HF: (a) 0.1%; (b) 0.2%; (c) 0.5%; (d) 0.7%

加 HF 浓度到 0.2%时,表面的多孔结构较规则,孔径 在 100~140 nm 的范围内,但管与管不独立;当继续 增加 HF 浓度到 0.5%时,出现明显独立管状结构,管 径在 80~110 nm 在范围内,管口清晰、光滑;当 HF 浓度增至 0.7%时,管状结构依然清晰可见,只是管径 略有增加,在 110~120 nm 的范围内,管口呈轻微腐蚀 状,管壁变薄。

#### 2.2 TiO<sub>2</sub>纳米管的形成机理

为了分析阳极氧化过程的纳米管结构形成机理, 通过 CHI600B 电化学工作站,对纯 Ti 片在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5% HF 和 0.5 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.5% HF 电解 液中施加 5 V 和 10 V 的阳极电压下的阳极氧化过程的 电流—时间曲线进行实时监测,结果如图 5 所示。其 中曲线 a<sub>1</sub>、b<sub>1</sub>和 c<sub>1</sub>为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液体系,曲线 a<sub>2</sub>、b<sub>2</sub> 和 c<sub>2</sub>为 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>电解液体系。可以看出,在 10 V 的阳 极电压下,整个氧化过程大致可分为 3 个阶段。在氧 化的最初阶段,即阻挡层的形成阶段(见图 5 中曲线(a<sub>1</sub>) 和(a<sub>2</sub>)),金属钛开始在酸性电解质溶液中快速阳极溶 解,阳极电流很大并产生大量 Ti<sup>4+</sup>离子,接着 Ti<sup>4+</sup>离 子与介质中含氧离子快速相互作用,并在 Ti 表面形成 致密的 TiO<sub>2</sub>薄膜,随着表面氧化层的形成,电流急剧 降低。阳极氧化膜的初始形成阶段可用以下化学反应 方程式描述<sup>[13]</sup>:

$H_2O \longrightarrow O_2 + e + H^+$	(1)
$Ti + O_2 \longrightarrow TiO_2$	(2)

- - (

在氧化的第二个阶段,即多孔层的初始形成阶段



图 5 Ti 分别在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>电解液中阳极氧化过程电流 ——时间曲线

Fig.5 Current — time curves of Ti during anodization in 0.5 mol/L  $H_2SO_4 + 0.5\%$  HF and 0.5 mol/L  $H_3PO_4 + 0.5\%$  HF solutions

(见图 5 中曲线(b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>))。随着表面 TiO<sub>2</sub> 阻挡层的形 成,膜层承受的电场强度急剧增大,在酸溶液和电场 的共同作用下,在 TiO<sub>2</sub> 阻挡层发生随机击穿溶解,生 成易溶离子[TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>,形成孔核,使电流呈增大趋势。 化学溶解的过程见反应式(3)<sup>[13]</sup>:

 $TiO_2 + F^- + H^+ \longrightarrow [TiF_6]^{2-} + H_2O$ (3)

随着氧化时间的延长,随机分布的孔核发展成为 小孔,孔的密度也不断增加,最后均匀分布在表面。 在孔核逐渐转变为孔的过程中,在相同电场强度下 Ti<sup>4+</sup>可较容易穿过阻挡层进入溶液中,同时溶液中的 含氧离子也较易穿过阻挡层与 Ti<sup>4+</sup>结合生成新的阻挡 层。因此这个阶段的阳极电流有所增大。

在氧化的第三个阶段,即多孔膜层的稳定生长阶段(见图 5 中曲线(c1)和(c2)) , 电流完全由发生在阻挡层两侧的离子迁移提供,从而形成一个相对稳定的电流, 孔的生长是孔底部的 TiO2 层不断向 Ti 基体推进的结果。当阻挡层/金属界面(TiO2/Ti)推进速度与孔底氧化 层的溶解速度相等时,TiO2 阻挡层的厚度将不再随孔 的加深而变化;孔与孔的交界处也有小的凹陷,孔与 孔之间钛的氧化物通过凹陷不断被溶解,最后形成管 壁。当氧化层的生成与溶解速度相等时,纳米管将不 再增长。而这种平衡很大程度上取决于阳极氧化的电 压<sup>[13-15]</sup>。

在弱酸性条件下,可溶性离子[TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>发生水解的 程度加大,生成 HF,同时由于 F 的电负性(3.98)比 O 的电负性(3.44)强,所以部分 Ti—F 键未被打破,从而 生成 TiO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub>。[TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>的水解过程为

 $[TiF_6]^{2-} + H_2O \rightarrow TiO_{2-x}F_x + HF + OH^-$ (4)

此水解反应伴随着纳米管的整个生长过程,包括 多孔膜层的稳定生长阶段,所以导致F均匀掺杂进整 个 TiO<sub>2</sub>纳米管。

比较 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>两种电解液体系阳极氧化过 程的电流—时间曲线发现,在10 V 阳极电压下,两种 体系都出现明显的电流峰值,标志着阳极氧化的第二、 三阶段的出现,意味着纳米管的生成。通过比较还发 现,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的电流峰值较 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>体系的大,出现 峰值的时间要短。这是因为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系酸性较强,酸 溶液和电场共同作用下的 TiO<sub>2</sub> 总溶解速率 *R*<sub>diss</sub>较大。

$$R_{\rm diss} = R_{\rm diss-electric} + R_{\rm diss-chemical} \tag{5}$$

两种体系中,阳极电压相同,都为10V,所以电场所致的TiO<sub>2</sub>溶解速率 $R_{diss-electric}$ 相等;而H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>系强酸,其TiO<sub>2</sub>化学溶解速率 $R_{diss-chemical}$ 较H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>体系的大,从而使H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的TiO<sub>2</sub>总溶解速率 $R_{diss}$ 较大,

**第29**卷第9期

峰电流密度较大,出现时间较短。因为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系有 较大的 R<sub>diss</sub>,致使其形成的纳米管管径较大;而 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 体系酸性较弱,溶液中[TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>离子的水解程度较大, 使其 R<sub>diss-chemical</sub> 减小,从而生成的纳米管管径也较小, 同时因其达到 TiO<sub>2</sub> 生成速率(即电化学氧化所致的 TiO<sub>2</sub> 生成速率,该速率由外加电场决定)与溶解速率相 等这一平衡点的时间较长,所以管长也较长<sup>[13, 15]</sup>,相 关文献也有报道<sup>[16–17]</sup>。当体系中 R<sub>diss</sub>远大于 TiO<sub>2</sub> 的氧 化生成速率时,则纳米管无法形成(见图 3(a))。

在 5 V 阳极电压下,两种体系均未出现明显电流 峰值,表明由溶液中 H<sup>+</sup>和外加电场共同决定的 TiO<sub>2</sub> 溶解速率太小,导致无法生成纳米管,这与文献报 道<sup>[13,15]</sup>一致。

# 2.3 TiO<sub>2</sub>纳米管的 UV-vis-DRS 特性分析

图 6 所示为 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列经 673 K 空气氛煅烧 2 h 后的紫外-可见漫反射吸收光谱。为便于比较,对 Degussa P25 的吸收光谱也进行了测定。可以看出, TiO<sub>2</sub>纳米管阵列和 P25 有着相近的吸收带,都在 410 nm 左右。值得注意的是,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列较 P25 在 400~700 nm 可见光区出现了一个较高的吸收平台,同 时出现几个明显的吸收峰。根据相关文献报道<sup>[18]</sup>,其 中 450 nm 附近的吸收峰是由受捕获的空穴所产生的, 而 500~700 nm 的是由 Ti<sup>4+</sup>所捕获的电子所产生的。这 说明在可见光照射下,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列比 P25 可以产 生更多的光生空穴和电子,从而增加其可见光活性。





# 2.4 TiO<sub>2</sub>纳米管的 XPS 分析

为了分析 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列具有较高可见光活性的原因,对其进行表面元素含量的 XPS 分析,结果见



图 7 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 673 K 煅烧 2 h 后的 XPS 谱 **Fig.7** XPS survey spectra of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays after calcination at 673 K for 2 h: (a) TiO<sub>2</sub> nanotube arrays; (b) F 1 s

图 7。

从 XPS 全谱图(见图 7(a))可以看出,纳米管表面 主要成分为 Ti 和 O, Ti O 原子个数比为 1:2.4, 略高 于理论的 1:2,这可能是由于表面所吸附的含氧化合物 (如 CO<sub>2</sub>、NO 等)所致。同时还可以发现元素 F 含量为 0.35%。从F1s 高分辨 XPS 谱图(见图 7(b))可以看出, F 1s 峰形明显不对称, 经去卷积化处理后发现主要由 两个峰组成。结合能位于 685.7 eV 的峰来自于 TiO2 表面所吸附的  $F^-$ , 即为 TiOF<sub>2</sub>中的  $F^{[19-20]}$ ;结合能位 + 687.7 eV 附近的峰,可能由+ F 取代 TiO<sub>2</sub> 晶粒中的 氧进入晶格中并与 Ti 原子结合所致。因为这一峰位置 与 YU 等<sup>[21]</sup>研究 F 掺杂 TiO<sub>2</sub> 所报道的以 F—Ti—O 形 式存在的 F 峰位非常接近。而且,有研究<sup>[19-20]</sup>表明, 非金属 F 的掺杂将导致 TiO2 表面酸性的提高,氧空位 的产生和活性位的增加,从而提高了TiO2的可见光催 化活性。由此可见,本研究的自组织TiO2纳米管阵列 具有独特的纳米结构,有望成为一种高效的可见光响 应型光催化剂。

# 2.5 TiO<sub>2</sub>纳米管的可见光催化性能

不同煅烧温度的 F-TiO<sub>2</sub> 纳米管的催化降解 AO7 的效果见图 8 所示。其中: 0表示 AO7 的初始浓度,

 $_0$ =20 mg/L; 表示 AO7 的瞬时浓度; /  $_0$ 表示 AO7 的瞬时去除率。可以看出,当反应进行到180 min 时,煅烧温度分别为673、823 和973 K 的样品对AO7 的去除率分别为37.2%、12.1% 和6.5%。煅烧温度 越高,活性越差,F-TiO<sub>2</sub>(973 K)的可见光催化活性最 差,673 K 煅烧的最好。这可能是因为煅烧温度的不 同导致混晶中锐钛矿相、金红石相的含量也不同。 HATTORI 等<sup>[22]</sup>研究发现F掺杂引起锐钛矿相含量增 加,从而提高了粉末状TiO<sub>2</sub>的光催化活性。同时,有 研究<sup>[19-20]</sup>发现,非金属F掺杂将导致TiO<sub>2</sub>晶格表面酸 性的提高,氧空位的产生和活性位的增加,从而有效 提高了TiO<sub>2</sub>的可见光活性。





**Fig.8** Effects of annealing temperature on photocatalytic activity of F-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation

# 3 结论

1) 采用电化学阳极氧化法,控制阳极氧化电压为 25 V、HF 质量分数为 0.5%、pH 为 3.5、氧化时间为 2 h 时,可在纯 Ti 表面制得自组织 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列, 平均管径约为 110 nm,平均管长约为 410 nm,且排列 整齐,管底封闭。

2) 自组织 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的阳极氧化过程分为 三个阶段:最初阶段,致密 TiO<sub>2</sub> 薄膜的阳极氧化生成 阶段;第二阶段,TiO<sub>2</sub> 薄膜在酸性溶液和电场共同作 用下的多孔层初始形成阶段;第三阶段,TiO<sub>2</sub> 阻挡层 不断向 Ti 基体推进的多孔膜层稳定生长阶段。

3) UV-vis-DRS 分析发现, 煅烧后的自组织 TiO2

纳米管阵列在 400~700 nm 可见光区出现较强的吸收 平台,同时还出现几个明显的吸收峰;表明 TiO<sub>2</sub>纳米 管阵列响应可见光。

4) 表面元素的 XPS 分析表明, 少量 F 原子取代 TiO<sub>2</sub> 晶粒中的氧以 F—Ti—O 键形式掺杂进了 TiO<sub>2</sub> 晶 格。

5) 可见光催化降解染料 AO7 结果表明 ,673 K 温 度煅烧的 F-TiO<sub>2</sub> 纳米管具有最好的催化活性。

#### REFERENCES

- FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37–39.
- [2] 刘 超,成国祥. 模板法制备介孔材料的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2003, 19(4): 374-384.
   LIU Chao, CHENG Guo-xiang. Progress in the preparation of mesoporous materials via template[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2003, 19(4): 374-384.
- [3] 李晓红,张校刚,力虎林. 纳米管的模板法制备与表征[J]. 高等学校化学学报,2001,22(1):130-132.
  LI Xiao-hong, ZHANG Xiao-gang, LI Hu-lin. Template synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 22(1): 130-132.
- [4] 张青红,高濂,郑珊,孙静. 制备均一形貌的长二氧化钛 纳米管[J].化学学报, 2002, 60(8): 1439-1444.
  ZHANG Qing-hong, GAO Lian, ZHENG Shan, SUN Jing.
  Preparation of long TiO<sub>2</sub> nanotubes with uniform morphology[J].
  Acta Chimica Sinica, 2002, 60(8): 1439-1444.
- [5] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, MCKEZIE B, XU H. Large oriented arrays and continuous films of TiO<sub>2</sub>-based nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125(41): 12384–12385.
- [6] LI D, HANEDA H, HISHITA S, OHASHI N, LABHSETWAR N K. Fluorine-doped TiO<sub>2</sub> powders prepared by spray pyrolysis and their improved photocatalytic activity for decomposition of gas-phase acetaldehyde[J]. J Fluorine Chem, 2005, 126(1): 69–77.
- [7] VARGHESE O K, GONG D W, PAULOSE M, GRIMES C A, DICKEY E C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium nanotube arrays[J]. J Mater Res, 2003, 18(1): 156–165.
- [8] VARGHESE O K, MOR G K, GRIMES C A, PAULOSE M, MUKHERJEEB N. A titania nanotube-array room-temperature sensor for selective detection of hydrogen at low concentrations[J]. J Nanosci Nanotech, 2003, 4(7): 733–737.
- [9] BERANEK R, HIDEBRAND H, SCHMUKI P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HF electrolytes[J]. Electrochem Solid State Lett, 2003, 6: B12–B14.
- [10] GONG D W, GRIMES C A, VARGHESE O K, HU W, SINGH R S, CHEN C, DICKEY E C. Titanium oxide nanotube arrays

prepared by anodic oxidation[J]. J Mater Res, 2001, 16(12): 3331-3334.

- [11] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, MUKHERJEE N, GRIMES C A. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes[J]. J Mater Res, 2003, 18(11): 2588–2593.
- [12] GHICOV A, TSUCHIYA H, MACAK J M, SCHMUKI P. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes[J]. Electrochem Commun, 2005, 7(5): 505–509.
- [13] CAI Q Y, PAULOSE M, VARGHESE O K, GRIMES C A. The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation[J]. J Mater Res, 2005, 20(1): 230–235.
- [14] 赖跃坤, 孙 岚, 左 娟, 林昌健. 氧化钛纳米管阵列制备及形成机理[J].物理化学学报, 2004, 20(9): 1063-1066.
  LAI Yue-kun, SUN Lan, ZUO Juan, LIN Chang-jian.
  Electrochemical fabrication and formation mechanism of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on metallic titanium surface[J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(9): 1063-1066.
- [15] QUAN X, YANG S G, RUAN X L, ZHAO H M. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(10): 3770–3775.
- [16] CHEN X Q, ZHANG X W, SU Y L, LEI L C. Fabrication of visible-light responsive S-F-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Chinese Sci Bull, 2008, 53(13): 1983–1987.

- [17] CHEN X Q, ZHANG X W, SU Y L, LEI L C. Preparation of visible-light responsive P-F-codoped TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(20): 6693–6696.
- [18] BAHNEMANNT D W, KOKORIN A I. Photocatalysis: Initial reaction steps, in chemical physics of nanostructured semiconductors: Chapter 7 [M]. Eindhoven: VSP BS, 2003.
- [19] LI D, HANEDA H, HISHITA S, OHASHI N.
   Visible-light-driven N-F-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts: 1.
   Synthesis by spray pyrolysis and surface characterization[J].
   Chem Mater, 2005, 17: 2588–2595.
- [20] LI D, HANEDA H, HISHITA S, OHASHI N. Origin of visible-light-driven photocatalysis: A comparative study on N/F-doped and N-F-codoped TiO<sub>2</sub> powders by means of experimental characterizations and theoretical calculations[J]. J Solid State Chem, 2005, 178: 3293–3302.
- [21] YU J C, YU J G, HO W K, JIANG Z T, ZHANG L Z. Effects of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders[J]. Chem Mater, 2002, 14(9): 3808–3816.
- [22] HATTORI A, YAMAMOTO N, TADA H, ITO S. A promoting effect of NH<sub>4</sub>F addition on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub> films[J]. Chen Lett, 1998, 27(8): 707–708.

(编辑 杨 华)