

TiO₂ 纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能

陶海军, 秦亮, 王玲, 陶杰

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 采用恒压直流阳极氧化法制备具有规则排列的 TiO₂ 纳米管阵列, 并研究其在空气热处理过程中的晶型转变, 同时用甲基橙的降解过程表征其光催化性能。结果表明: 电解液采用 0.5%(质量分数)HF 水溶液时, 电压在 10~20 V 之间, 时间 5 min 以上才能形成 TiO₂ 纳米管阵列; 随着氧化电压的提高, 纳米管的平均管径和管长都增大; 随着氧化时间的延长, 纳米管管长明显增长, 平均管径变化不大; 纳米管阵列在空气中热处理时, 280 °C 左右出现锐钛矿相, 400 °C 左右出现金红石相, 680 °C 左右锐钛矿相向金红石相的转变结束, 600 °C 纳米管阵列结构仍然保持完整。光催化实验表明, 在氧化电压为 20 V、氧化时间为 20 min 时获得的纳米管阵列经过 400 °C 热处理后, 在 40 min 的光照时对甲基橙的光催化降解率高达 99.6%。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 阳极氧化; 光催化

中图分类号: TG 146; TQ 153.6; X 703.1

文献标识码: A

Fabrication, anneal and photocatalysis applications of self-organized TiO₂ nanotubes

TAO Hai-jun, QIN Liang, WANG Ling, TAO Jie

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Self-organized TiO₂ nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation of a pure titanium sheet at constant potential. The results show that TiO₂ nanotube arrays are regularly obtained when anodizing voltages ranges from 10 to 20 V, anodizing time keeps more than 5 min and HF concentration is 0.5%. The average diameter and length of the tube increase with increasing anodizing voltage. And the length of tube increases with longer anodization time obviously. After annealing for 3 h in ambient atmosphere, the anatase phase emerges at about 280 °C, the rutile phase emerges at about 400 °C, anatase transforms completely to rutile at about 680 °C and nanotube architecture can be preserved till 600 °C. Furthermore, TiO₂ nanotubes, fabricated at anodizing voltage of 20 V for 20 min and then annealed at 400 °C, possess better photo-catalytic activity, i.e. the decolourisation of methyl orange irradiated for 40 min is 99.6%.

Key words: TiO₂; nanotube arrays; anodic oxidation; photo-catalytic activity

TiO₂ 已被广泛地应用于光催化剂^[1-3]、气敏传感器^[4-5]、光电材料^[6-7]和染料敏化太阳能电池(DSSC)^[8-11]。随着人们对环境问题的日趋重视, 有关 TiO₂ 光催化降解废水和有害气体方面的研究也逐渐成

为热点^[12]。TiO₂ 作为光催化剂有许多种存在形式, 例如纳米薄膜、纳米颗粒、纳米线等, 制备这些不同形式纳米结构的目的是获得尽可能大的比表面积, 从而提高 TiO₂ 的光催化性能。这就促使更大比表面积的纳

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004129); 航空基金资助项目(04H52059)

收稿日期: 2006-10-28; **修订日期:** 2007-03-05

通讯作者: 陶杰, 教授; 电话: 025-52112900; E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

米结构不断出现,其中具有高度规则结构的纳米管阵列引起了学者的广泛兴趣。目前为止,纳米管的制备方法有模板法^[13]、水热法^[14]、高温气固反应法和阳极氧化法^[15-18],其中阳极氧化法方法简单、成本低廉、易于实现工业化并且可以获得大面积的纳米管阵列结构。因此,本文作者采取恒压阳极氧化法制备TiO₂纳米管阵列,研究了TiO₂纳米管阵列的形成过程、热处理时的晶型转变、升温时的结晶过程,同时还表征了其对于甲基橙的光催化降解性能。

1 实验

1.1 TiO₂纳米管阵列的制备

高纯度(99.6%)钛箔(25 mm×30 mm×0.1 mm),经丙酮、二次蒸馏水超声洗净后在HF与HNO₃体积比为1:1的混合溶液中化学抛光,取出后立刻用二次蒸馏水洗净,在室温下用N₂吹干备用。

TiO₂纳米管阵列的制备采用两电极体系,电源采用恒压直流电源,与试样片等面积的Pt为对电极,两电极间距离保持在5 cm,电解液为0.5%的氢氟酸水溶液,整个实验在室温下进行并始终伴随磁力搅拌。实验中通过改变阳极氧化电压和氧化时间,研究TiO₂纳米管阵列的形成过程。

1.2 TiO₂纳米管阵列的热处理

将表面具有纳米管阵列膜的钛箔平放在Al₂O₃陶瓷片上,在马弗炉中进行热处理。整个热处理过程由程序控制,先以15 °C/min速度升温,达到所需温度后控温保持3 h,最后试样随炉冷却到室温后取出备用。实验中通过改变热处理温度,研究TiO₂纳米管阵列在此种热处理工艺下的结晶过程和晶型转变。

1.3 TiO₂纳米管阵列光催化性能表征

以10 mg/L甲基橙水溶液为目标降解物,具体过程为:取热处理后的试样片浸入10 mL目标降解物溶液中,置于图1所示的光催化反应器里。每隔一定的光照时间将甲基橙溶液取出,采用惠普上海分析仪器有限公司6010紫外-可见分光光度计测定甲基橙在最大吸收波长463.5 nm处的吸收度*A*,根据Beer定律计算去除率。

纳米管阵列微观形貌的表征采用LEO-1530VP场发射扫描电镜,管阵列结晶行为的表征采用BRUKER D8 Advance多晶X射线衍射仪(Cu K_α)。

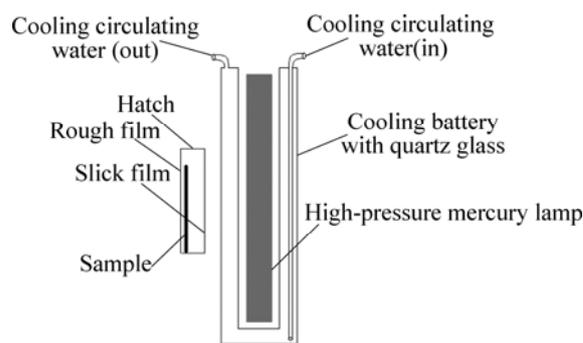


图1 光催化反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of photo-catalytic reactor

2 结果与讨论

2.1 TiO₂纳米管阵列的形成

前期的研究^[19-20]表明:在含有一定量HF的水溶液中,通过改变阳极氧化条件可以获得纳米多孔膜或者纳米管阵列。进一步的研究证实,除了氧化电压会影响纳米管阵列的形成(由文献[20]知,电解液为0.5%HF水溶液时,纳米管阵列在10~20 V范围出现),氧化时间对管阵列的形成也有重要的影响,即纳米管阵列的出现存在一个渐进演变的过程(图2)。

图2所示为20 V氧化电压下,纳米管阵列的形成过程。氧化时间(图2(a))为30 s时,氧化膜表面呈现纳米级颗粒小岛状分布。随着时间的延长,表面岛状结构逐渐被纳米孔(图2(b))和纳米管(图2(c))所取代。由宏观图可以看出,时间的延长使氧化膜表面更加干净,纳米管的结构也更加明显,如图2(d)所示。

大量实验证明,对于不同的电解液体系,形成纳米管阵列所需的特定电压范围都是不同的。对于HF水溶液体系的电解液,HF的含量越高,形成纳米管阵列所需的电压越低。这就要求我们对于不同的电解液体系,都要掌握获得纳米管阵列的特定氧化条件。

2.2 氧化参数对纳米管阵列形貌的影响

氧化电压除了影响纳米管阵列的产生与否,还会影响其微观形貌。由图3看出,随着电压的增大,纳米管的平均管径和管长都明显的增大。当电压由10 V增加到20 V时,平均管径由50 nm增大到100 nm,纳米管的长度也由170 nm增加到390 nm。

由图2(d)、3(b)和图4可以明显的看出,氧化时间对纳米管的平均管径影响不大(随着时间的延长稍有增大),但是对纳米管的长度有着重要的影响。纳米管

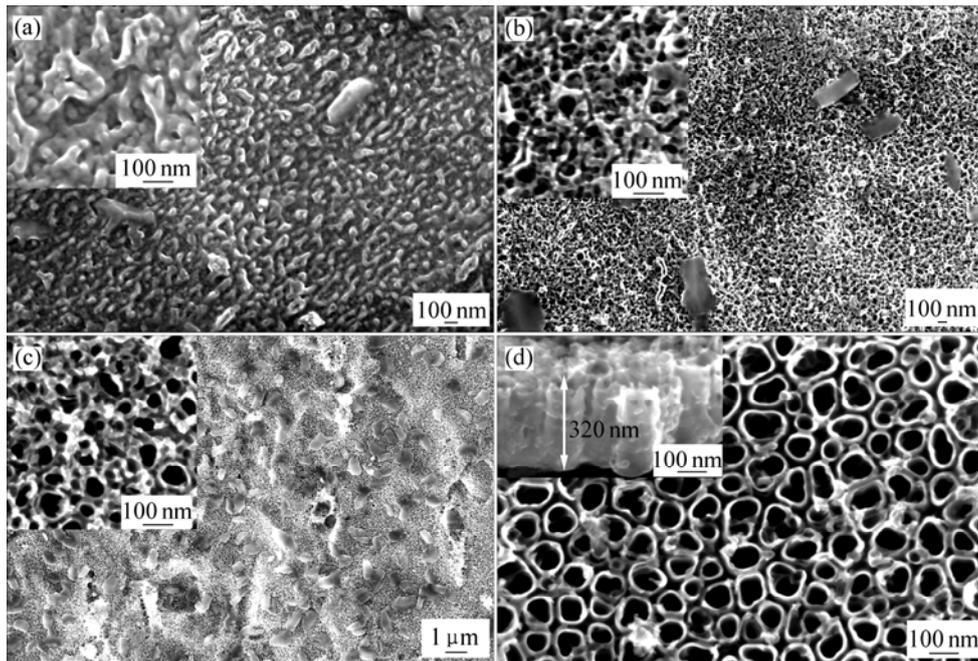


图 2 20 V 电压下不同氧化时间形成的 TiO₂ 膜的表、截面形貌

Fig.2 FE-SEM top and cross-sectional images of TiO₂ films anodized under 20 V for different time: (a) 0.5 min; (b) 1 min; (c) 2 min; (d) 5 min

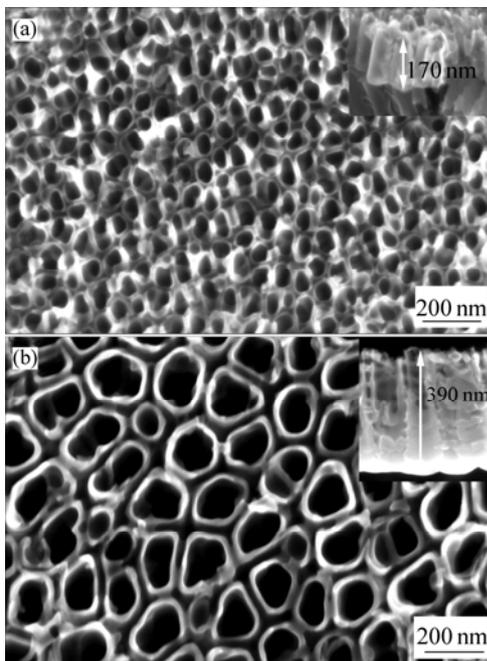


图 3 不同电压下氧化 20 min 形成的纳米管阵列的表、截面形貌

Fig.3 FE-SEM top and cross-sectional images of nanotube arrays for 20 min under different voltages: (a) 10 V; (b) 20 V

的长度随着氧化时间的延长不断增大, 具体表现为: 氧化 5 min 时为 320 nm; 15 min 时为 340 nm; 20 min 时为 390 nm; 30 min 时增加到 490 nm。

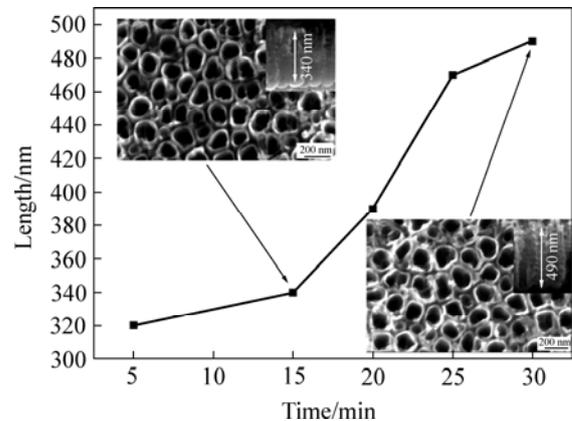


图 4 氧化时间对纳米管长度的影响

Fig.4 Effect of anodization time on length of nanotube

综上所述, 阳极氧化电压和时间对纳米管的平均管径和管长有着重要的影响, 同时研究表明, 不同的管长和平均内径对纳米管阵列的功能特性有着重要的影响。如 Varghese 等^[5]研究发现, 作为氢气传感器时, 在 290 °C 的工作温度下, 内径为 46 nm 的管阵列比内径为 76 nm 的管阵列具有更高的氢气敏感度; Maca'k 等^[11]研究发现, 作为染料敏化太阳能电池时, 长 2.5 μm 左右的纳米管阵列在 540 nm 的单色光照下, 其最大光电转换效率(IPCE_{max})达到 3.3%, 而长 500 nm 左右的纳米管阵列在 530 nm 的单色光照下, 其 IPCE_{max} 只有 1.6%。因此, 探求不同的阳极氧化工艺来制备不同结

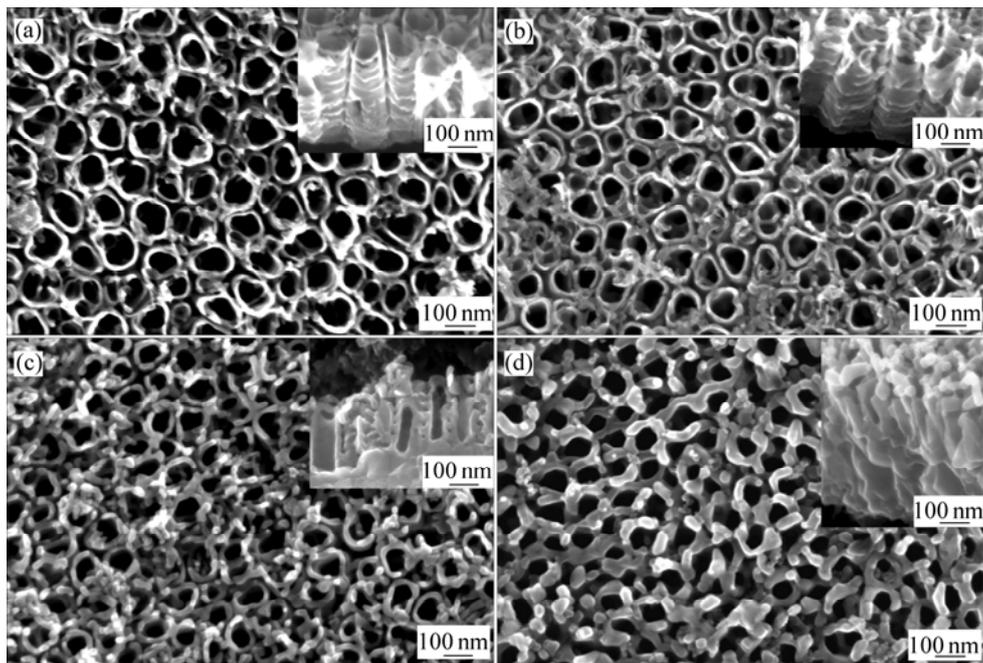


图5 热处理温度对纳米管表、截面形貌的影响

Fig.5 Effect of heat treatment temperature on surface and cross-sectional morphologies of nanotube arrays: (a) 350 °C; (b) 400 °C; (c) 550 °C; (d) 600 °C

构参数(管长、平均管径、管壁厚度、阻挡层厚度)的纳米管阵列具有非常重要的实际意义。

2.3 热处理对纳米管阵列的影响

空气中的热处理对 TiO₂ 纳米管阵列的影响是两方面的：一是纳米管的形貌；二是 TiO₂ 的晶型。

由图 5 可以看出，热处理温度较低时(图 5(a)和(b))，纳米管的平均孔径和表面并无变化；当热处理温度达到 550 °C 时，纳米管表面沿着管壁在管口方向有环状结晶物，图 5(d)更加明显。此外，由图 5(c)、(d)也可明显看出，纳米管的中空部分在减小，TiO₂ 晶体由管底部逐渐向管口生长。由这些形貌的变化可以推断纳米管的结晶过程大致如下：纳米管底部的晶体逐渐向上生长，管壁逐渐增厚，管口出现环状结晶物，直至最后纳米管状结构的消失。

由图 5(d)还可以清楚地看到，在 600 °C 热处理情况下，纳米管阵列仍然具有较好的结构稳定性，为其功能特性的发挥提供了保证。

众多学者研究认为，锐钛矿相的 TiO₂ 较金红石相的具有更好的光催化性能；但也有一部分学者研究认为锐钛矿相与金红石相体积比为 7:3 时，TiO₂ 具有最好的光催化性能。因此探求 TiO₂ 晶型的转变过程具有重要的实际价值。由图 6 可以看出，具有钛基体的 TiO₂ 纳米管阵列在本实验所采用的热处理工艺下，280 °C

左右开始出现锐钛矿相((101)晶面)，随着温度的提高，锐钛矿相的含量逐步增加；当温度提高到 400 °C 左右时，金红石相((110)晶面)开始出现；直至温度达到 680 °C 左右时，TiO₂ 全部转变为晶体结构更加稳定的金红石相。由上述实验结果可看出，400 °C 热处理的纳米管阵列在具有较高锐钛相含量的同时，还具有一部分金红石相。本文作者认为此种晶型结构将具有较高的

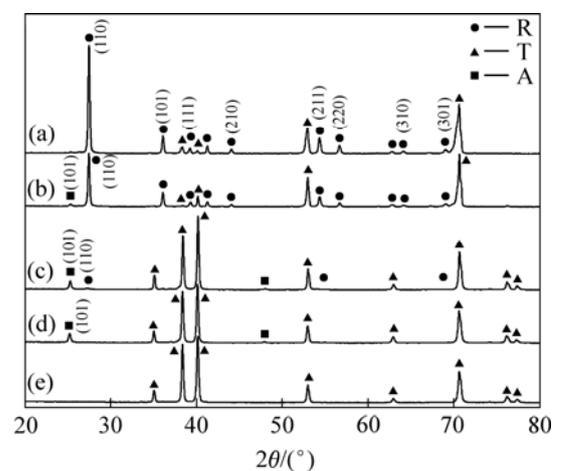


图6 纳米管阵列的晶型转变

Fig.6 Crystalline phase transition of nanotube arrays: (a) 680 °C; (b) 650 °C; (c) 400 °C; (d) 280 °C; (e) 240 °C (A

and R represent anatase and rutile, T represents titanium)

光催化活性, 因此, 选择 400 °C 热处理的纳米管阵列作为光催化实验的试样。

各种纳米结构形式的 TiO₂ 的光催化活性不但与它的晶型、表面状态等有关, 还与其比表面积有较大的关系(不同的比表面积吸附有机物的含量不同)。由图 5(c)和(d)可以明显看出, 随着热处理温度的提高, 纳米管的中空部分的长度也在缩短, 即其比表面积在减小。而由图 5(b)可以看出, 400 °C 热处理的纳米管阵列几乎不存在此种现象。这也是我们选用 400 °C 热处理的试样做光催化实验的另一个原因。至于热处理温度、纳米管的比表面积、纳米管中 TiO₂ 的表面状态对光催化性能的具体影响将在其他论文中详细阐明。

2.4 TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能

本实验结合图 6 的 XRD 谱, 对 20 V 电压下氧化 20 min 的纳米管阵列选取了 400 °C 的热处理温度。

由图 7 可以看出, 随着光催化时间的增长, 甲基橙的降解率成指数增加。这是因为光生电子不断地被水中氧分子俘获, 最终生成具有高活性的超氧负离子 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。随着光催化时间的延长, 此两种活性物质的量也增多, 所以随着光催化时间的增长, 光转化率降解逐渐升高。

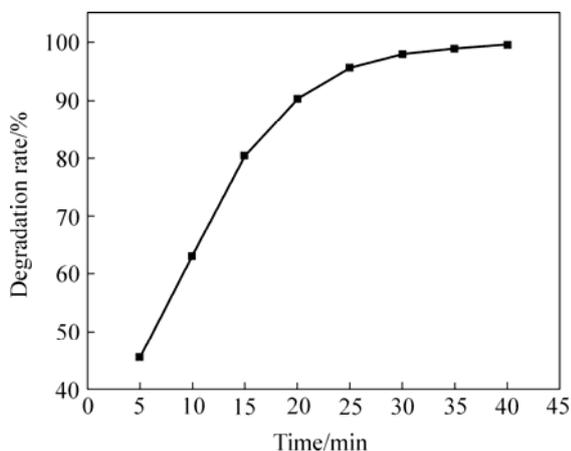


图 7 TiO₂ 纳米管阵列的光催化性能

Fig.7 Photocatalytic ability of TiO₂ nanotube arrays

3 结论

1) 电解液为 0.5% 的 HF 水溶液, 通过恒压阳极氧化法在电压为 5~20 V、氧化时间为 5 min 以上时, 可以在高纯钛箔表面制备出几百纳米厚的 TiO₂ 纳米管阵列膜。

2) TiO₂ 纳米管阵列在空气中热处理会发生一系列的晶型转变: 280 °C 左右出现锐钛矿相, 400 °C 左右出现金红石相, 680 °C 左右锐钛矿相向金红石相的转变结束, 600 °C 时纳米管阵列结构仍然保持完整。

3) 纳米管的结晶过程由 3 个方向的生长过程组成: 由底部到管口的向上生长过程、沿管口的环状结晶过程和管壁的结晶过程。其中由管底部向上的结晶过程最为明显, 是整个管结构高温塌陷的主要原因之一。

4) 在氧化电压为 20 V、氧化时间为 20 min 时获得的 TiO₂ 纳米管阵列经过 400 °C 热处理后, 在光照 40 min 时对甲基橙的光催化降解率高达 99.6%。

REFERENCES

- [1] Bahnemann D W, Kholuiskaya S N, Dillert R, et al. Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 32(2): 161-169.
- [2] LI Jing-yi, CHEN Chun-cheng, ZHAO Jin-cai, et al. Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV-VIS irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 37(4): 331-338.
- [3] Sivalingam G, Nagaveni K, Hegde M S, Madras G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 45(1): 23-38.
- [4] Mor G K, Carvalho M A, Varghese O K, Pishko M V, Grimes C A. A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(2): 628-634.
- [5] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. Hydrogen sensing using titania nanotubes[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93(1/3): 338-344.
- [6] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, Grimes C A. Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1283-1295.
- [7] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, Shankar K, Grimes C A. Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 178: 8-15.
- [8] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Hardin B, Grimes C A. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrodes[J]. Nanotechnology, 2006, 17: 1446-1448.
- [9] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K, Grimes C A.

- Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Letters*, 2005, 6(2): 215–218.
- [10] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A. Application of highly-ordered TiO₂ nanotube-arrays in heterojunction dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2006, 39: 2498–2503.
- [11] Maca'k J M, Tsuchiya H, Ghicov A, Schmuki P. Dye-sensitized anodic TiO₂ nanotubes[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7: 1138–1142.
- [12] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 罗颖. 硫掺杂对纳米TiO₂的结构相变及可见光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1233–1238.
- ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, LUO Ying. Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano-TiO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1233–1238.
- [13] Chu S Z, Wada K, Inoue S, Todoroki S. Fabrication of oxide nanostructures on glass by aluminum anodization and sol-gel process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169–170: 190–194.
- [14] Suzuki Y, Yoshikawa S. Synthesis and thermal analyses of TiO₂-derived nanotubes prepared by the hydrothermal method[J]. *J Mater Res*, 2004, 19(4): 982–985.
- [15] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(12): 3331–3334.
- [16] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(11): 2588–2593.
- [17] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films[J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1291–1296.
- [18] ZHAO Jian-ling, WANG Xiao-hui, CHEN Ren-zheng, LI Long-tu. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Solid State Communications*, 2005, 134(10): 705–710.
- [19] 陶海军, 陶杰, 王玲, 王炜. 纯钛及其合金表面纳米多孔 TiO₂ 膜的制备研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2005, 37(5): 597–602.
- TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Ling, WANG Wei. Fabrication of nano-porous TiO₂ films on pure titanium and its alloy[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2005, 37(5): 597–602.
- [20] TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, WANG Ling, QIN Liang, XU Lu-lu. Fabrication of self-organized TiO₂ nanotubes by anodic oxidation and their photocatalysis[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(S3): 462–466.

(编辑 龙怀中)