

氧气热处理的 TiO_2 纳米管阵列光电催化降解亚甲基蓝的研究

张溪¹, 廖雷^{1*}, 凌云汉², 覃爱苗¹, 赵成根¹, 赵非超¹

(1. 桂林理工大学环境工程与保护评价广西重点实验室, 桂林 541004; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 采用原位阳极氧化法在 Ti 基底上制备了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜, SEM 图像表明 TiO_2 纳米管定向排列整齐, 分布均匀, 其管径范围在 70 ~ 100 nm. XRD 结果证明, 阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管为无定型晶型, 经退火后为具有良好光催化活性的锐钛矿型. 以亚甲基蓝 (methylene blue) 为目标物研究了 TiO_2 纳米管光电催化性能及影响因素, 结果表明, 以 0.1 mol/L NaCl 为电解质, 在氧气热处理气氛下, 外加偏压为 0.5 V、pH = 3.25、光照强度为 1 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、纳米管薄膜表面积为 2 cm × 2 cm 且 MB 初始浓度为 10 mg/L 的条件下, TiO_2 纳米管阵列薄膜光电催化降解 MB 的降解效率可达 99.56%. 电化学阻抗谱分析显示, 光电催化降解过程的速控步骤均为表面反应步骤, 外加偏压减小了界面电荷转移阻抗, 提高了光生载流子的分离效率.

关键词: 二氧化钛; 纳米管阵列; 电化学阳极氧化; 光电催化; 亚甲基蓝

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3372-07

Research of the Photoelectrocatalysis Degradation of Methylene Blue of TiO_2 Nanotube Array Films Annealed in Oxygen Atmospheres

ZHANG Xi¹, LIAO Lei¹, LING Yun-han², QIN Ai-miao¹, ZHAO Cheng-gen¹, ZHAO Fei-chao¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering and Protecting Assessment, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Well-aligned and uniform titanium dioxide nanotube arrays were fabricated *in situ* on titanium substrate by electrochemical anodic oxidation. SEM images indicate that the TiO_2 nanotubes are well organized into high-density uniform arrays, with diameter ranging in size from 70 to 100 nm. The XRD patterns show that the sample fabricated by anodic oxidation is amorphous without being annealed. As the 500°C annealed sample crystallized in the anatase phase, which is in good photocatalytic activity. In quartz glass reactor, the photoelectrocatalytic degradation of MB in aqueous solutions as well as the effect factors and then to 0.1 mol/L NaCl as the electrolyte, under with in oxygen atmospheres annealed the applied bias is 0.5 V and has a pH = 3.25, light intensity is 1 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ and the surface area of nano-tube array film conditions, will help to improve the TiO_2 nanotubes array film photoelectrocatalysis degradation of MB degradation efficiency is 99.56%. The results of EIS analyses revealed that the surface reaction step was the only rate limiting step either for the photoelectrocatalytic process. The extra bias potential could decrease the values of the electron-transfer resistance and increase the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs.

Key words: titanium dioxide; nanotube array; electrochemical anodic oxidation; photoelectrocatalysis; methylene blue

1972 年 Fujishima 等^[1]发现光照 TiO_2 半导体电极有分解水的现象, 特别是 1976 年 Carey 等^[2]报道了在紫外光照射下, TiO_2 电极可降解各种难降解有机化合物以来, TiO_2 以其活性高、热稳定性好、抗光氧化性强和价格便宜等特点而成为最受关注的光催化剂, 其中纳米 TiO_2 光催化作为一种水处理的高级氧化技术而广泛用于环保领域. 然而 TiO_2 的光生电子和空穴容易复合, 导致其光催化效率较低. 为了提高光催化量子效率, 人们对 TiO_2 纳米管阵列进行非金属掺杂、金属离子掺杂、半导体修饰以及贵金属沉积等以提高其对可见光的响应并改善其光催化性能^[3~5]. 2001 年, 有研究组^[6]首次在含氟离子的电解液中成功制备出分布均匀、整齐有序的 TiO_2 纳

米管阵列. Wang 等^[7]采用 HF 、 NH_4F 和乙二醇作为电解液, 通过阳极氧化制备出的 TiO_2 纳米管阵列管壁光滑. 实践证明, TiO_2 纳米管比其它形式的 TiO_2 具有更好的光催化、光电解以及光电转换等性能^[8]. 自 Fujishima 等^[1]提出电化学辅助光催化技术即光电催化以来, 许多研究者应用此技术以 TiO_2 薄膜为光阳极对水中的有机污染物如氯苯酚、染料和有机酸等在紫外光照下进行降解^[9, 10], 取得了较好的效果. 近年来, 利用电化学阳极氧化法在 Ti 基体上制

收稿日期: 2010-12-11; 修订日期: 2011-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50968005, 10876017, 10776017, 21063005)

作者简介: 张溪 (1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境材料, E-mail: zhangxispring@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liaolei@glte.edu.cn

得的 TiO₂ 纳米管阵列电极已经引起了人们极大的关注,与纳米 TiO₂ 薄膜相比,TiO₂ 纳米管阵列具有比表面积和量子阱效应高,纳米管尺寸、形貌和结构可控,阵列层与基体结合强度高等优点,并已成功应用于光电催化降解有机污染物^[11],获得了一些有价值的研究结果.曹长春等^[12]以紫外光为光源,研究了活性艳红在不同条件下的降解行为.结果表明,只在单独的电场作用下溶液中活性艳红的浓度会有一定程度的降低,而且随着电压值的升高,降低速率就越快.刘惠玲等^[13]研究表明在有外加电压下若丹明 B 的降解速率明显增加,在最初 2 h 外加偏压使若丹明 B 的去除率较无外加偏压条件下增加约 50%.张溪等^[14]研究了不同热处理气氛对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜光电催化性能的影响,结果表明在氧气热处理气氛下光电催化性能最好.孟耀斌等^[15]研究指出,提高光强虽然可以增加光催化降解速率,但会降低其能量利用率.如何选择合适的光强既能顾及反应速度又能充分利用能量是一个有待解决的问题.目前,对 TiO₂ 纳米管阵列的光电性能和光电催化性能的研究及其机制的探讨也是该领域的研究重点,而用电化学阻抗技术对相关机制进行揭示尚在起步阶段.

为此,本研究首先采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管薄膜光催化电极,考察在氧气热处理气氛下 TiO₂ 纳米管阵列电极的光电化学活性,在此基础上,以难生物降解的亚甲基蓝作为目标污染物,对 TiO₂ 纳米管阵列的光电性能、光电催化活性及影响降解效率的因素进行探讨,利用电化学阻抗技术对其光电催化性能进行研究,以期光电催化技术的工业化应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 TiO₂ 纳米管的制备与表征

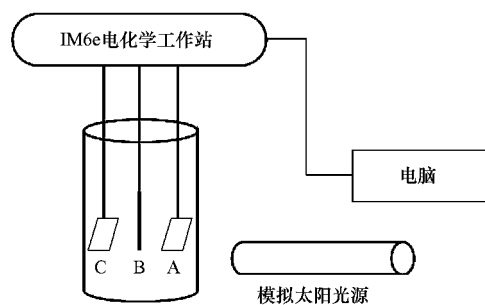
金属钛箔纯度 >99.6%,厚度为 0.15 mm;将钛箔剪切成 2 cm × 2 cm 大小,然后分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声 10 min,取出钛箔放在空气中风干.为了改善纳米管的表面质量,本文采用二次阳极氧化法,即在一次氧化反应完成后将制备好的 TiO₂ 纳米管放入 HF:HNO₃:H₂O = 1:3:6 的混合酸液中浸泡 3 s 取出,迅速放到去离子水中超声直至薄膜脱落,然后将脱膜后光亮的钛片再进行第二次氧化,得到表面整齐均匀的纳米管.在阳极氧化过程中以钛箔为阳极,石墨为阴极.第一次阳极氧化电解液是 0.5% (质量分数) NH₄F + 5% (体积分数) H₂O 的乙二醇溶液;反应条件为:电压 50 V,时间 15 min.

第二次阳极氧化电解液是 0.5% (质量分数) NH₄F + 10% (体积分数) H₂O + 0.2% HF 的乙二醇溶液;反应条件为:电压 50 V,时间 25 min.第二次阳极氧化完成后,将样品放在马弗炉里以 10℃/min 从室温升到 500℃,分别在 O₂ 中保温 1 h,然后冷却到室温,即得结晶的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,用在光电催化降解 MB 反应中.以下实验所用的 TiO₂ 纳米管均是在氧气气氛热处理后的样品.

采用德国 Bruker AXS 公司的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的晶型结构,测定条件为:室温 Cu Kα 射线 (λ = 0.154 18 nm),靶电压 40 kV,靶电流 40 mA,扫描范围 10° ~ 80° (2θ),步长 0.02°.

1.2 光电催化性能测试

用 Zahner IM6e 电化学工作站三电极系统 (如图 1) 进行 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的实验,其中工作电极为氧气中热处理的 TiO₂ 纳米管,大小为 2 cm × 2 cm,对电极为 Pt,参比电极为饱和甘汞,光源用 CMH-250 金属卤素灯 (主光谱有效范围在 350 ~ 450 nm 之间,照度约为 100 mW/cm²),用 10 mg/L MB 溶液为目标降解物.采用 ST-86L 弱光照度计 (验光仪专用) 对本实验弱光到强光进行准确的照度测量.利用紫外-可见吸收谱对纳米管薄膜的光吸收和 MB 溶液的降解效率进行分析.所用仪器型号为 UV2100,波长范围 190 ~ 850 nm,分辨率 0.1 nm.电化学阻抗测试的交流扰动电位 10 mV,频率范围为 1 mHz ~ 10⁵ Hz.



A: 工作电极 B: 参比电极 (饱和甘汞电极)
C: 辅助电极 (Pt)

图 1 光电化学测试系统

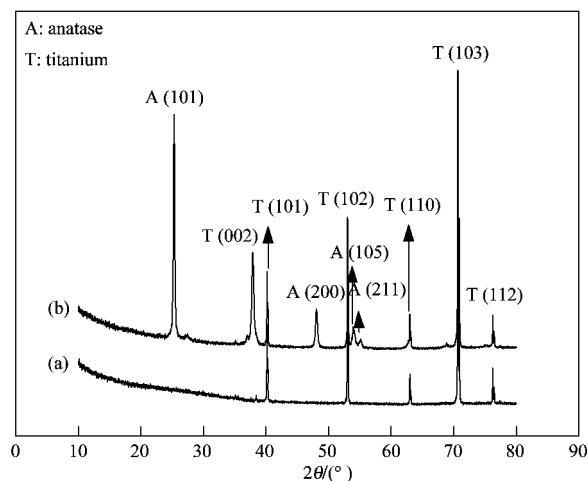
Fig. 1 Photoelectrochemical test system

2 结果与分析

2.1 TiO₂ 纳米管的表征分析

图 2 为未热处理和在氧气中热处理的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的 XRD 衍射图.从中可以看出,未经

热处理的 TiO_2 纳米管仅有 Ti 基体的衍射峰 (40.17° 、 52.98° 、 62.96° 、 70.62° 和 76.21°), 说明该薄膜为无定形. 但经过氧气热处理的样品会有明显的 TiO_2 晶型衍射峰, 主要物相为锐钛矿相, 在 25.35° 处出现特征峰, 属于 (101) 晶面的衍射峰.



(a) 没有热处理; (b) 在氧气气氛下 500°C 热处理.

图 2 TiO_2 纳米管的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 NT arrays

图 3 为 2 次阳极氧化并经氧气热处理获得的 TiO_2 纳米管典型扫描电镜 (SEM) 照片, 从中可以看出样品表明呈现出高度有序、规整的 TiO_2 纳米管阵列结构, 管径约 100 nm, 管长约为 $2\ \mu\text{m}$.

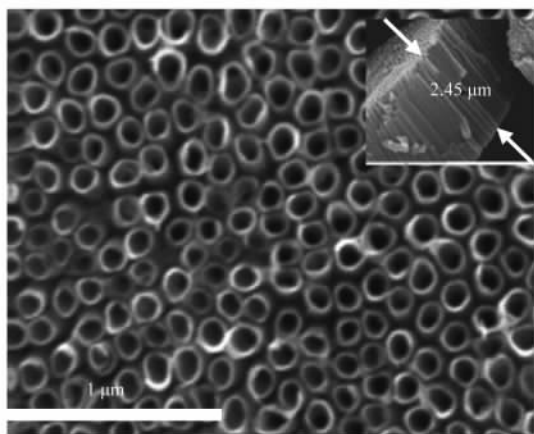


图 3 TiO_2 纳米管的 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of TiO_2 nanotubes

2.2 TiO_2 纳米管光电性能的研究

图 4(a) 为 TiO_2 纳米管阵列电极在光照和暗态下的 Nyquist 图, 从中可以看出, 光照条件下 TiO_2 纳米管阵列电极的阻抗值相对暗态条件大幅度减小,

这是由于在该条件下, TiO_2 纳米管阵列电极表面产生大量的光生载流子, 在相同的频率下, 图上阻抗环半径小的曲线对应的电容常数大, 产生的法拉第电流的阻抗值较小, 因此在电极上面发生反应比较容易, 需要克服的能垒比较小, 电极反应速率加快. 已有的研究表明, Nyquist 图上的圆弧半径对应着电荷转移电阻和光生电子-空穴对的分离效率, 圆弧半径越小, 光催化反应进行得越快.

在相同的测试条件下, 对 TiO_2 纳米管阵列电极施以 0.5 V 偏压, 测定其在偏压下的阻抗. 图 4(b) 为光照和光电协同作用下 TiO_2 纳米管阵列电极的 Nyquist 图. 从中可以看出, 施加偏压后阻抗圆弧变小, 阻抗值明显减小, 说明对光阳极施加一定的阳极偏压更有利于光生电子-空穴对的分离.

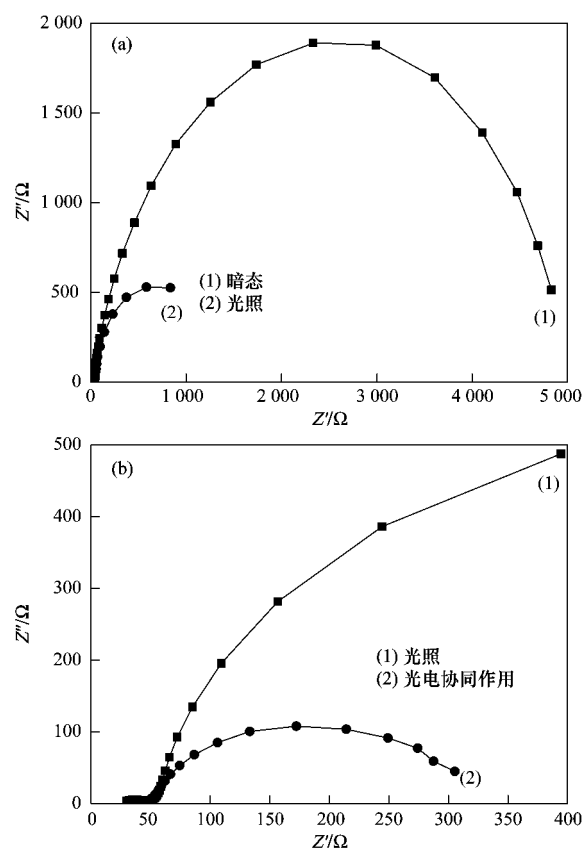


图 4 暗态及光照下和光照及光电协同作用下 TiO_2 纳米管阵列电极电化学阻抗谱的 Nyquist 图

Fig. 4 EIS Nyquist plots of TiO_2 nanotube array electrode in dark and illumination as well as illumination and photoelectrochemical process

2.3 TiO_2 纳米管光电催化性能的研究

2.3.1 电化学过程、直接光解、光催化、光电催化对 MB 降解的比较

图 5 所示是 MB 的电化学降解、直接光解、以及

在 TiO₂ 纳米管的光催化降解、TiO₂ 纳米管电极光电催化降解中 MB 降解效率的比较. 亚甲基蓝的起始浓度均为 10 mg/L 左右, pH = 7.03, 电解质 NaCl, 浓度 0.01 mol/L. 电化学过程不加紫外光, 外加偏压 0.25 V; 光解实验无外加偏压, 无 TiO₂ 纳米管电极; 光催化实验无外加偏压, TiO₂ 纳米管电极处的光强 700 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; 光电催化实验外加偏压 0.2 V, TiO₂ 纳米管电极处的光强 700 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

由图 5(a) 可知, 在外加偏压 0.2 V 的电化学过程中, MB 几乎不发生降解, 说明在接下来的光电催化反应中, 施加的 0.2 V 偏压不是使 MB 降解的主要原因. MB 容易发生直接光解, 在所给实验条件下, 2 h MB 降解了 19.58%. 在随后的 TiO₂ 纳米管的光催化反应中, 相同的时间内, MB 降解了 61.76%, TiO₂ 纳米管显示出良好的光催化效果. 在此基础上施加的 0.2 V 偏压, 更使 MB 的降解效率大大提高, 2 h 内, MB 浓度从 10 mg/L 降到了 0.1 mg/L, 去除率达到 99.56%. 图 5(b) 是 TiO₂ 纳米管在 4 种过程中降解 MB 的动力学曲线. TiO₂ 纳米管对 MB 的降解均符合一级反应, 其速率常数分别为 0.153 h⁻¹ (EC)、0.387 h⁻¹ (DP)、0.872 h⁻¹ (PC) 和 4.724 h⁻¹ (PEC).

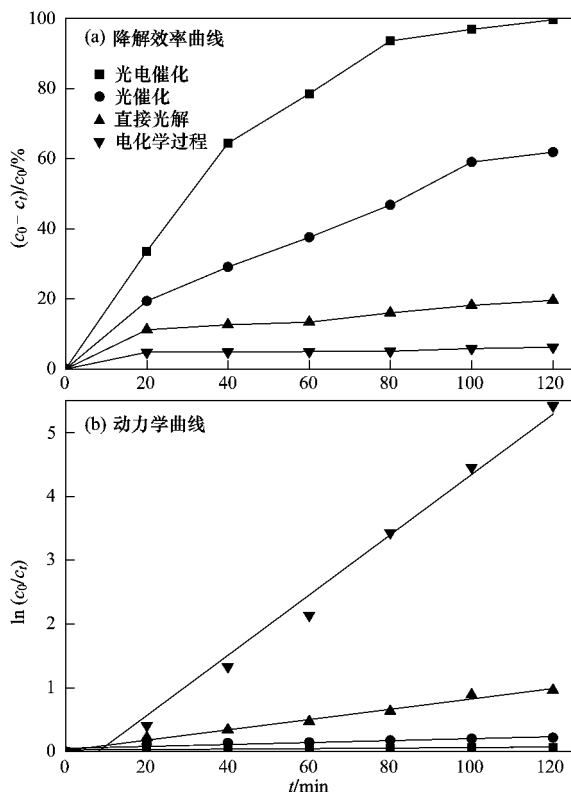


图 5 4 种过程 MB 随时间变化降解效率曲线和动力学曲线

Fig. 5 Degradation efficiency curve of MB using different process and the kinetic curves

2.3.2 外加偏压对 MB 降解的影响

本研究考察了外加偏转电压对 MB 降解的影响, 因为外加偏压能够有效地将光生电子转移到对电极, 防止其与空穴的复合, 因此, 外加偏压是影响光电催化过程的重要因素. 从图 6(a) 中可以看出, 随着外加偏压的增加, MB 的去除率在 2 h 的反应时间里从 96.73% 提高的 99.57%. 而在不施加外加偏压的光催化过程中, MB 的去除率为 66.96%. 还可以看出: 增大外加电压可明显提高反应的氧化降解性能. 当施加的外加电压为 0 V 时, 此时溶液中发生的反应仅为 TiO₂ 光催化反应. 当外加电压增大时, 体系对 MB 的降解效率迅速增大, 这是因为当外加电压低于 TiO₂/Ti 光电极的弯曲能带时, 外加电压的增大会压迫弯曲能带, 使禁带宽度变窄, 从而加速了光生电子和空穴的分离, 提高了 TiO₂/Ti 电极的光催化效率. 图 6(b) 是 TiO₂ 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲线. TiO₂ 纳米管对 MB 的降解均符合一级反应, 其速率常数分别为 0.893 h⁻¹ (0.0V)、2.878 h⁻¹ (0.25V) 和 4.724 h⁻¹ (0.5V).

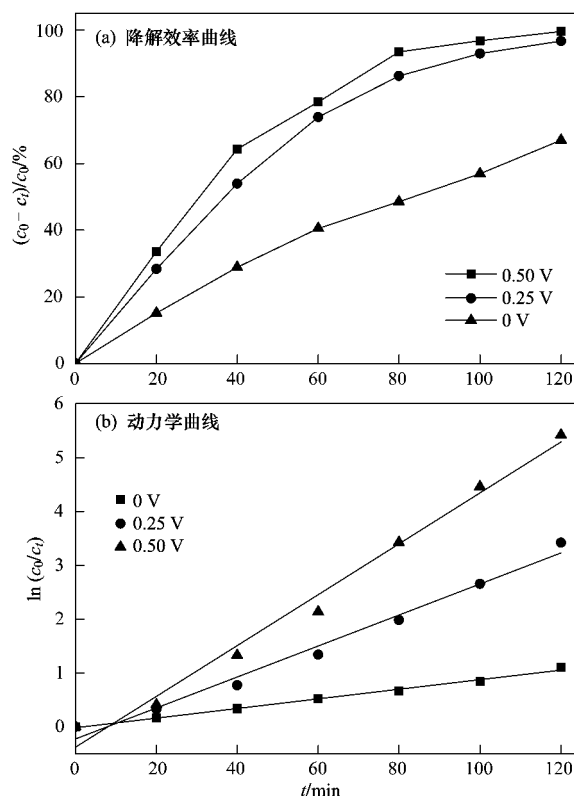


图 6 在不同偏压下 MB 在氧气中热处理 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线

Fig. 6 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO₂ nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves under the bias in different

2.3.3 溶液初始 pH 值对 MB 降解的影响

在污水处理过程中,在给定的过程中 pH 值通常是影响污染物去除的重要参数. 本研究考察了 3 个具有代表性的 pH 值,即 3.25、6.29、8.00,分别代表酸性溶液、锐钛矿型 TiO_2 等电点附近、碱性溶液. 如图 7(a) 所示,溶液 pH 值越低,光催化剂对目标降解物亚甲基蓝的降解效率越高. 这表明酸性条件有助于光电催化降解有毒有机物. pH 值可通过很多方面影响光电催化过程,比如改变 TiO_2 平带电位,影响目标物在 TiO_2 上的吸附能力等. 目前的现象有可能是这些个别因素综合影响的结果. 图 7(b) 是 TiO_2 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲线 TiO_2 其速率常数分别为 1.008 h^{-1} (0.0 V)、 4.724 h^{-1} (0.25 V) 和 8.08 h^{-1} (0.5 V).

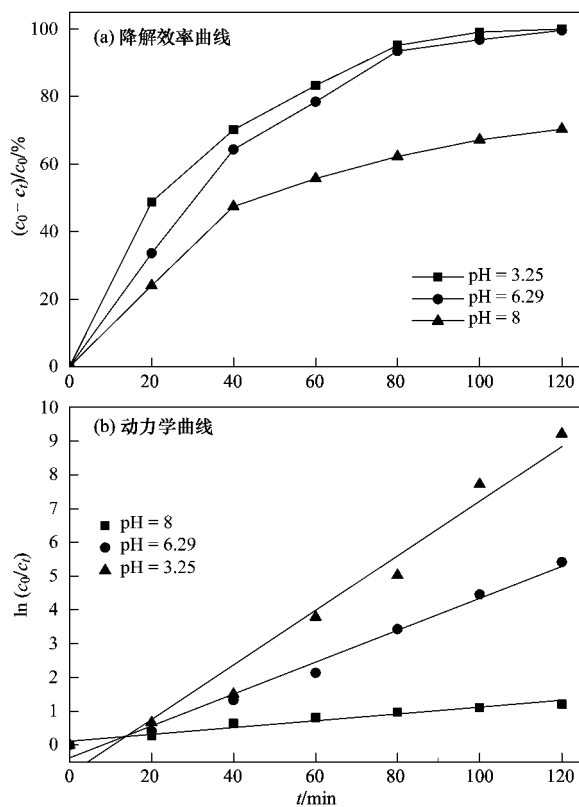


图 7 在不同溶液初始 pH 下 MB 在氧气中热处理 TiO_2 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线
Fig. 7 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO_2 nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves at different initial solution pH

2.3.4 电解质浓度对 MB 降解的影响

与传统的电化学过程一样,电解质的种类和浓度能够影响光电催化过程. 本研究选择了 NaCl 作为电解质,并考察了 3 个不同水平的浓度,即 0、0.05 和 0.1 mol/L. 结果表明[图 8(a)],NaCl 的加入增加了

MB 的降解,并且随着 NaCl 浓度的增加,MB 的去除趋势也随之增加. 由于电解质的存在提高了溶液的导电性,加速了电子的转移,因此增强了光电催化过程. 图 8(b) 是 TiO_2 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲线 TiO_2 其速率常数分别为 0.181 h^{-1} (0.0 V)、 0.804 h^{-1} (0.25 V) 和 4.724 h^{-1} (0.5 V).

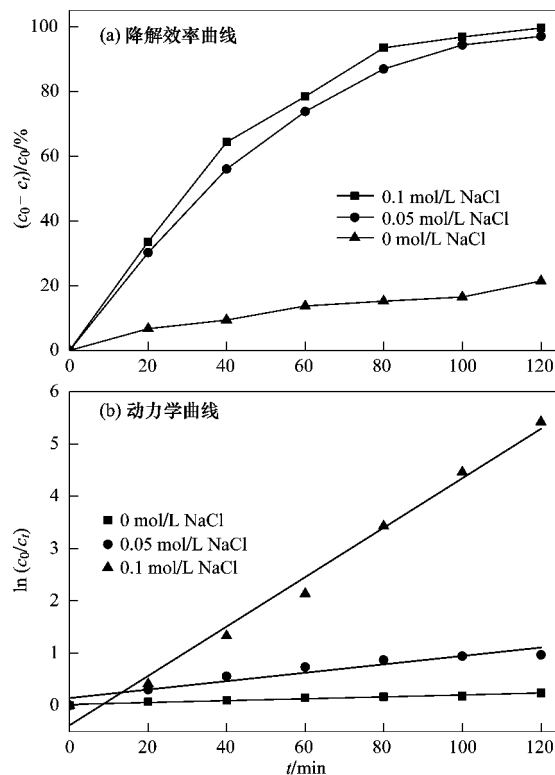


图 8 在不同电解质浓度下 MB 在氧气中热处理 TiO_2 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线
Fig. 8 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO_2 nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves at different electrolyte concentrations

2.3.5 光强对 MB 降解的影响

在其他实验条件相同而光强不同对 MB 光电催化降解影响,考察了 3 个不同的光强 400、620 及 $1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. 由图 9(a) 可以看出, TiO_2 纳米管薄膜光电催化对 MB 的降解效率随辐射光源强度的增大而增大. 当体系无紫外光照射时,此时体系对有机物的降解主要是由体系中生成的 H_2O_2 引起的,在光强为 $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 经 120 min, TiO_2 纳米管薄膜光电催化对 MB 的降解效率仅为 75.32%, 当向体系中施加紫外光照射, TiO_2/Ti 光电极被激发产生光生电子-空穴对,电子-空穴对在外电路发生定向偏转迁移产生光电流. 由光电效应可知,在入射光辐射频率一定的条件下,光电流强度随入射光源强度的增大

而增大. 所以, 光源辐射强度的提高促进了光生电子-空穴对的生成和定向迁移, 提高了光生电流的强度, 增大了 TiO₂/Ti 光电极表面空穴的浓度, 光生空穴有很强的氧化氛围, 产生了更多的·OH, 从而促进了 TiO₂/Ti 光电极的光催化氧化效率, 提高了 TiO₂ 纳米管薄膜光电催化对 MB 的降解效率.

图 9(b) 是 TiO₂ 纳米管在不同偏压下降解 MB 的动力学曲线 TiO₂ 其速率常数分别为 1.168 h⁻¹ (0.0 V)、1.362 h⁻¹ (0.25 V) 和 4.724 h⁻¹ (0.5 V).

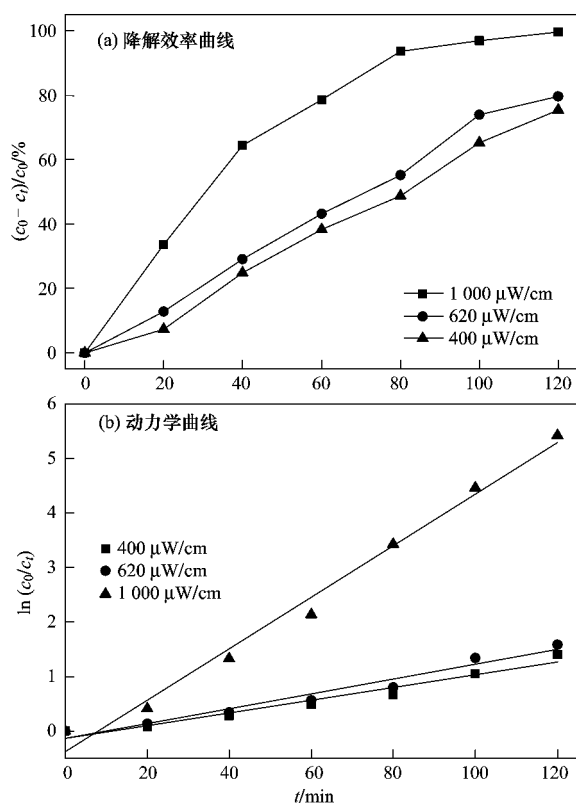


图 9 在不同光照强度下 MB 在氧气中热处理 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线
Fig. 9 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO₂ nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves in different illumination intensity

2.3.6 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积对 MB 降解的影响

为了考察 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积对 MB 光电催化的影响, 本研究考察了其他条件完全相同, 只有 TiO₂ 纳米管薄膜电极面积不同对 MB 去除的影响, 电极面积分别为 1 cm × 1 cm、1 cm × 2 cm 及 2 cm × 2 cm. 结果如图 10(a) 所示, 增大薄膜电极面积, MB 的去除率从 93.79% 提高到 99.56%.

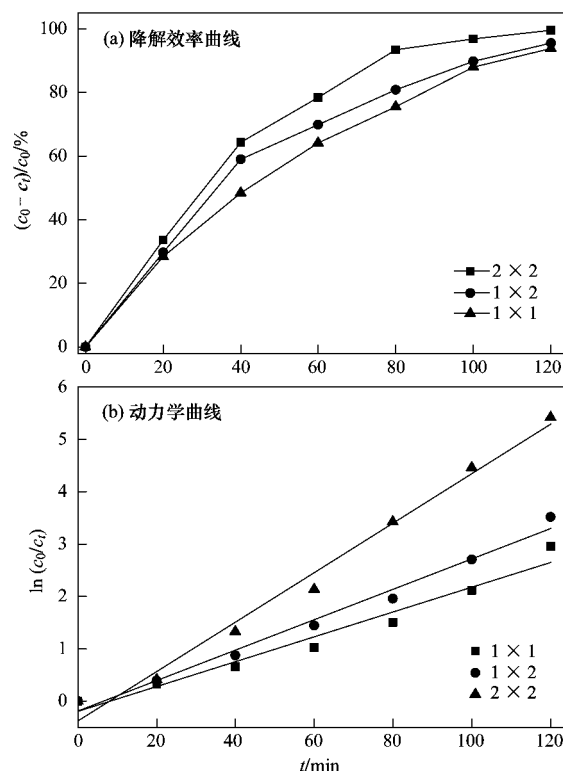


图 10 在不同电极面积下 MB 在氧气中热处理 TiO₂ 纳米管光电催化降解 MB 的降解效率曲线和动力学曲线
Fig. 10 Degradation efficiency curve of MB degradation for TiO₂ nanotube arrays annealed in oxygen atmospheres and the kinetic curves at different the electrode area

2.4 产物紫外-可见吸收光谱分析

光照时间直接影响到亚甲基蓝的降解矿化程度和中间产物的种类以及量的多少. 因而本研究考察了每隔 20 min 溶液中 MB 的紫外吸收光谱图, 其结果如图 11 所示, 随着降解时间的增加, MB 在 664 nm 处的吸收峰强度逐渐减弱, 这是因为降解物对光特征吸收强度的变化反应了目标物中某些基团的含量因破坏而减少, 所以在本实验中纳米管薄膜对目标物的光电催化降解效率通过评估不同降解时刻 UV-Vis 光谱的吸收峰 (664 nm 处) 强度的变化来实现. 随着光照时间的增加, 溶液中的 MB 的紫外吸收值减弱, 说明 MB 逐渐降解. 光照射时间越长, 产生的光致空穴就越多, MB 捕获的空穴与羟基自由基就越多. 溶液中 MB 浓度在 20 min 前随着时间的增加剧烈衰减, 120 min 时 MB 降解率达到 99.56%.

吸光度与浓度的关系式如下:

$$c = A/Kb \quad (1)$$

式中, c 表示溶液的浓度; A 表示物质对光的吸收程

度,即吸光度; K 表示物质的特性常数即吸光系数(K 值可以从手册或文献中查到); b 表示单位液层厚度(在本实验中表示比色皿的厚度:1 cm);在式(1)中 Kb 为常数, c 与 A 成正比关系.在光电催化降解后,在任意时刻(t)亚甲基蓝的降解率为 η ,则:

$$\eta = (c_i - c_0)/c_0 \% \quad (2)$$

式中, c_0 为亚甲基蓝溶液初始浓度, c_i 为亚甲基蓝在某一降解时刻的浓度.将式(1)代入式(2)得: $\eta = (A_i/Kb - A_0/Kb)/(A_0/Kb) \%$,化简得: $\eta = (A_i - A_0)/A_0 \%$,式中, A_i 为 t 时刻降解 MB 的吸光度, A_0 为初始时刻 MB 的吸光度.从而计算出 MB 的降解效率.

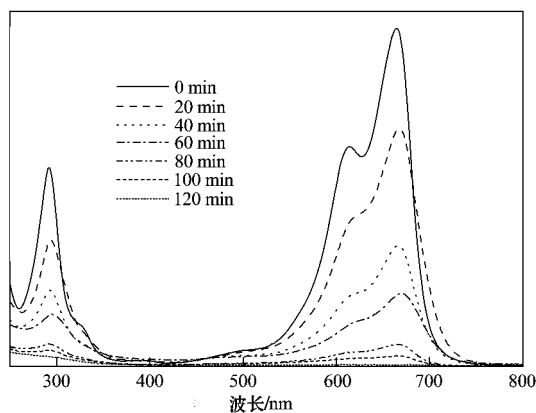


图 11 光电催化降解 MB 吸光值随时间变化的紫外光谱

Fig. 11 UV spectrum of absorbance with time changes of MB solution using PEC degradation

3 结论

采用 2 次阳极氧化法制备了高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜,探讨了氧气热处理的 TiO_2 纳米管阵列薄膜光电催化降解 MB 反应的影响因素,结果表明,以 0.1 mol/L NaCl 为电解质时,外加偏压越大,较低的 pH,较强的光照强度和纳米管的表面积越大将有助于 TiO_2 纳米管阵列薄膜光电催化降解 MB 反应的降解效率提高.电化学阻抗谱的测试揭示了 TiO_2 纳米管阵列电极光生电子-空穴对的分离及传输特性.外加偏压减小了界面电荷转移阻抗,提高了光生载流子的分离效率.氧气热处理气氛的 TiO_2 纳米管在可见光区域的光吸收与其半导体性质有关,但目前还没有系统研究,对于以上相关问题还有待于进一步研究.

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, **238**(53-58): 37-38.
- [2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H W. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspension[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, **16**(6): 697-701.
- [3] Shankar K, Tep K C, Grimes C A. N-doped and N, F-codoped TiO_2 photoelectrodes: An electrochemical strategy to incorporate anionic dopants[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, **39**(11): 2361-2366.
- [4] 赵慧敏, 陈越, 全变. Zn 掺杂 TiO_2 纳米管电极制备及其对五氯酚的光电催化降解[J]. 科学通报, 2007, **52**(2): 158-162.
- [5] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P. Photocatalytic activity of TiO_2 nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles[J]. Electrochemistry Communications, 2008, **10**: 71-75.
- [6] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. Journal of Materials Research, 2001, **16**(12): 3331-3334.
- [7] Wang D A, Yu B, Wang C W, et al. A novel protocol toward perfect alignment of anodized TiO_2 nanotubes[J]. Advanced Materials, 2009, **21**(19): 1964-1967.
- [8] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. TiO_2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2007, **11**(1-2): 3-18.
- [9] Vinodgopal K, Hotechandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol[J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1993, **97**(35): 9040-9044.
- [10] Li X Z, Liu H L, Yue P T, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of rose Bengal in aqueous solution using a Ti/TiO_2 mesh electrode[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(20): 4401-4406.
- [11] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, et al. Highly ordered TiO_2 nanotube arrays with controllable length for photoelectrocatalytic degradation of phenol[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(1): 253-259.
- [12] 曹长春, 蒋展鹏, 余刚, 等. TiO_2 薄膜光电协同催化氧化降解活性艳红[J]. 环境科学, 2002, **23**(6): 108-110.
- [13] 刘惠玲, 周定, 李湘中, 等. 网状 Ti/TiO_2 电极光电催化氧化若丹明 B[J]. 环境科学, 2002, **23**(4): 47-51.
- [14] 张溪, 凌云汉, 廖雷, 等. 热处理气氛对 TiO_2 纳米管阵列薄膜光电催化性能的影响[J]. 催化学报, 2010, **31**(10): 1300-1304.
- [15] 孟耀斌, 黄霞, 钱易. 不同波段紫外光在 TiO_2 悬浊液中的消光特点[J]. 环境科学, 2001, **22**(2): 46-50.