

Fe₂O₃/TiO₂ 纳米管阵列的制备及其光催化性能

黄益操 赵浙菲 李世雄 邸 婧 郑华均*

(浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310032)

摘要: 在钛基体上采用阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管阵列, 采用化学浴方法在 TiO₂ 纳米管阵列上修饰了 Fe₂O₃ 纳米颗粒。利用扫描电镜、X 射线衍射和紫外可见漫反射光谱等手段对材料进行了表征, 同时测试了材料的光电化学性能及其光催化降解亚甲基蓝染料废水的性能。结果表明, Fe₂O₃ 纳米颗粒的修饰将 TiO₂ 纳米管阵列的光响应拓宽至可见光区域, 提高了光电流, Fe₂O₃/TiO₂ 纳米管阵列的光电流是未修饰的 TiO₂ 纳米管阵列的 9 倍。而在光催化反应中, 亚甲基蓝最高降解率可达 80%, 比未修饰的 TiO₂ 纳米管阵列高出 30%。

关键词: 三氧化铁; 二氧化钛纳米管阵列; 光催化降解; 亚甲基蓝

中图分类号: O614.41¹; O614.81¹

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0133-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.037

Preparation and Photocatalytic Properties of Fe₂O₃/TiO₂ Nanotube Arrays

HUANG Yi-Cao ZHAO Zhe-Fei LI Shi-Xiong DI Jing ZHENG Hua-Jun*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: TiO₂ nanotube array was prepared by anodic oxidation method on the titanium substrate, and Fe₂O₃ nanoparticles were successfully deposited on TiO₂ nanotube array by a chemical bath method. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy was applied to characterize their properties and the photoelectrochemical properties and the performance of photocatalytic degradation of methylene blue was investigated. The results indicated that the Fe₂O₃ modification not only broadened the absorption spectrum of TiO₂ nanotube arrays to the visible light region, but also increased the photocurrent. The photocurrent response of Fe₂O₃ modified TiO₂ nanotube arrays was 9 times higher than undecorated TiO₂ nanotube arrays. In the photocatalytic reaction, the highest methylene blue degradation rate can reach 80%, which was 30% higher than the bare TiO₂ nanotube arrays.

Key words: iron oxide; TiO₂ nanotubes array; photocatalytic degradation; methylene blue

0 引 言

自从 Fujishima 等^[1]于 1972 年报道了二氧化钛在紫外光辐射下分解水产生氢气以来, 利用二氧化钛作为光催化剂, 在过去的 40 余年里引起了人们的广泛关注。Gong 等^[2]在 2001 年首次报道了阳极氧化法合成 TiO₂ 纳米管阵列。因其具有独特的管阵列

结构、优异的光学和电学性能、低成本和高稳定性等特点, 在过去的十几年中, 二氧化钛纳米管阵列在传感器^[3-4]、光解水^[5-6]、光催化^[7-8]、染料敏化太阳能电池^[9-11]等方面得到广泛应用。而与二氧化钛薄膜电极相比, 通过阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列, 垂直于导电的钛基体上, 不仅具有较大的比表面积^[12], 而且入射光经过散射后提高了光吸收^[13], 同时

收稿日期: 2014-07-31。收修改稿日期: 2014-10-20。

浙江省科技计划(No.2009R50002-20)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhenghj@zjut.edu.cn

其管状结构使电子沿管壁传导,可以有效抑制光激发的电子/空穴对的复合^[14-16],使其光催化性能和光电化学性质有明显的增强。

然而,由于二氧化钛的禁带宽度较宽(达到 3.0~3.2 eV),其光响应只在紫外区域,而紫外光只占太阳光谱的很小一部分能量(4%)。为了充分利用太阳能,通过二氧化钛与其他窄带隙的光催化材料复合被认为是一种很有前途的方法。 Fe_2O_3 具有较低的带隙能(2.1~2.2 eV),且其成本低、无毒、稳定性相对较高。但 Fe_2O_3 本身导电性差、电子空穴对容易复合^[17-20]。采用 Fe_2O_3 与 TiO_2 纳米管阵列的复合,可以使纳米管阵列的吸光性能向可见光区域扩展,从而提高光的利用率,充分利用二氧化钛纳米管阵列优异的光电化学性质。

在本论文中,我们采用热化学浴沉积的方法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料。这是合成 Fe_2O_3 纳米颗粒复合 TiO_2 纳米管的一个简单而有效的方法。通过控制相关的工艺参数,使得 Fe_2O_3 纳米颗粒填充在 TiO_2 纳米管间。这种保留着完整管口的纳米管阵列结构,兼具了 Fe_2O_3 与 TiO_2 两种半导体的性能,一方面拓展了复合材料的光响应范围,另一方面提高电子转移能力,使光生电子/空穴的有效分离,从而提高其光催化性能。

1 实验部分

1.1 材料制备

TiO_2 纳米管阵列制备:采用电化学阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管。在阳极氧化前,钛片(纯度 99.6%,厚度 0.2 mm,宝鸡鹏盛鑫有色金属有限公司)分别在异丙醇、去离子水和乙醇中超声清洗,然后再用氮气吹干。以经前处理的 Ti 片为阳极,泡沫镍为阴极,电解液为含 NH_4F 质量分数为 0.5%,丙三醇和水体积比为 4:1 的溶液。在 40 V 恒定电压下阳极氧化 2 h,制得 TiO_2 纳米管阵列。将制得的样品用无水乙醇和去离子水冲洗、风干,在管式炉中以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 后,恒温退火处理 2 h 即得到晶化的 TiO_2 纳米管。

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料制备:采用热化学浴的方法,将制备好的 TiO_2 纳米管阵列浸入浓度分别为 10、20、40、80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水浴 4 h,然后用去离子水仔细清洗钛片表面并在烘箱中干燥。最后在管式炉中以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温退火处理 2 h,即得到结晶

的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合半导体材料。

1.2 材料的表征

材料的表面形貌采用 Hitachi S-4700 型 SEM 测定,加速电压 15 kV;同时运用 VANTAGE ESI X 射线能谱仪(EDX;美国 Thermo NORAN)分析确定复合材料对应金属氧化物的含量。复合材料表面物相采用 X'Pert PRO 型高分辨多晶 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical 公司)测定,以 Cu 靶产生 X 射线,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。材料的 UV-Vis DRS 谱采用紫外-可见漫反射仪(岛津 UV-2550 型)进行扫描测定。

1.3 材料的光电流及光催化降解亚甲基蓝性能测试

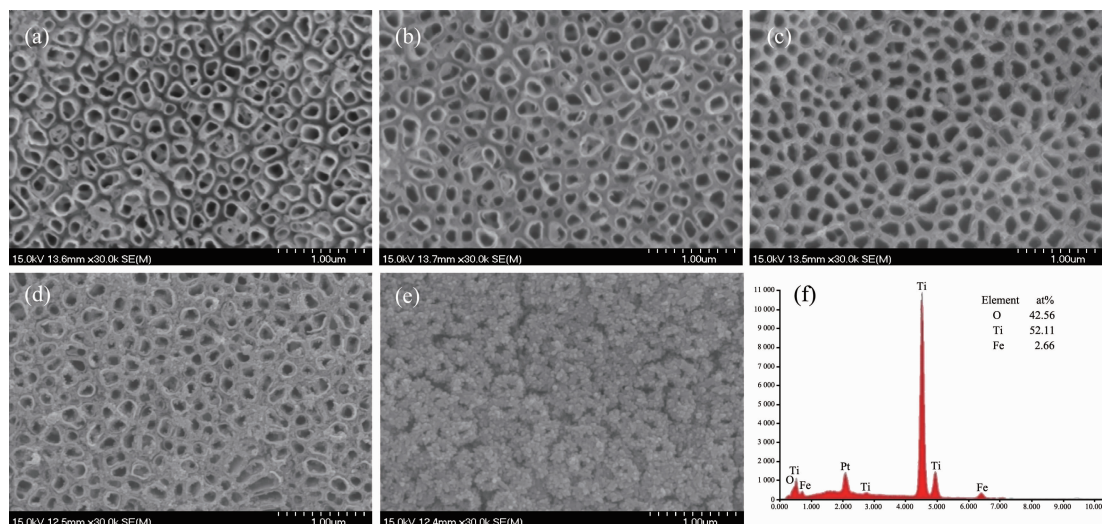
材料的光电流性能测试在传统的三电极体系中进行。以复合材料制备得到的电极($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$)为工作电极,Pt 片电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极, Na_2SO_4 溶液($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为支持电解液。采用 Ivium Vertex 电化学工作站进行线性伏安曲线扫描,以氙灯为外照光源模拟太阳光(AM 1.5)。测试均在室温下进行。

材料的光催化性能测试是在一个自制的反应器中进行的。将复合材料样品浸入 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中,先在暗室下搅拌 30 min 以达到吸附平衡,然后将模拟太阳光垂直照射在钛片表面,每隔 30 min 取一次样,用紫外-可见分光光度计(岛津 UV-1800)测定亚甲基蓝溶液的浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表面形貌

图 1 为 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米管阵列的扫描电镜图像。从图 1(a) TiO_2 纳米管阵列的表面形貌可以看到,采用阳极氧化法在钛片表面制备得到分布较整齐的 TiO_2 纳米管阵列,管的内径约 90~120 nm,管壁厚约 10 nm,且管与管之间是相互分离的。图 1(b)~(e)为 TiO_2 纳米管阵列在不同浓度 FeCl_3 溶液化学浴后得到的复合材料的表面形貌。可以看到 Fe_2O_3 纳米颗粒修饰均匀分布在二氧化钛纳米管表面上,而且随着 FeCl_3 溶液浓度的提高,在 TiO_2 纳米管阵列上的 Fe_2O_3 颗粒越来越多。 FeCl_3 溶液为 10 和 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 化学浴得到的复合材料, Fe_2O_3 颗粒主要沉积在 TiO_2 纳米管阵列中管与管之间的缝隙,且分布均匀,没有覆盖 TiO_2 纳米管管口。随着 FeCl_3 溶液浓度提高到 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,有较多的 Fe_2O_3 纳米颗粒沉积在 TiO_2 纳米管阵



TiO_2 nanotube arrays (a), and TiO_2 nanotube arrays in 10 (b), 20 (c) 40 (d) and 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 aqueous solution, the EDX spectra of TiO_2 nanotube arrays in 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 solution (f)

图 1 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米管阵列的扫描电镜 SEM 图像

Fig.1 SEM images of the TiO_2 nanotube arrays, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays and EDX spectra

列的管口和管间,当浓度为 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时纳米管几乎全部被 Fe_2O_3 纳米颗粒覆盖。这说明低浓度的掺杂改性有利于 Fe_2O_3 纳米颗粒均匀的分布在纳米管阵列的管间,制备得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料仍然保留着完整的管结构。在 FeCl_3 浓度为 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液化学浴得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的 EDX 谱图见图 1(f)所示,可以看到,复合材料表面上存在 Ti、O 和 Fe 3 种元素(图中所见的 Pt 元素,来自于测试前所喷镀的铂层),其中铁元素的含量为 2.66%。

2.2 复合材料的晶体结构

图 2 为 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的 XRD 图。从图可以看出,经 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧处理后, TiO_2 纳米管阵列在 $2\theta=26.2^{\circ}$ 处出现锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰,这表明得到 TiO_2 具有很好的结晶性。而对于不同浓度 FeCl_3 溶液化学浴得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料来说,其 XRD 图分别为曲线 c 和 d, 可以看出复合材料在 $2\theta=26.2^{\circ}$ 处有 TiO_2 的衍射峰,但衍射峰有所减弱。这表明得到的复合材料中的 TiO_2 具有很好的结晶性,且 Fe_2O_3 颗粒的修饰只是使 TiO_2 的衍射峰有所减弱,并没有破坏 TiO_2 纳米管的晶型。说明 Fe_2O_3 纳米颗粒修饰在 TiO_2 纳米管阵列上,并不改变 TiO_2 纳米管阵列的晶体结构。曲线 c 为 TiO_2 纳米管阵列在 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 FeCl_3 溶液中化学浴得到复合材料的 XRD 图,仅表现出 TiO_2 锐钛矿结构的特征峰,并

没有出现 Fe_2O_3 对应的峰,这是因为复合材料中 Fe_2O_3 含量较低,在 XRD 图上没有表现。曲线 d 是在 FeCl_3 为 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度溶液化学浴得到复合材料的 XRD 图,可以发现除有 TiO_2 的衍射峰外,还存在较明显的 Fe_2O_3 的衍射峰,表明在高浓度 FeCl_3 溶液化学浴得到复合材料中,有 Fe_2O_3 纳米颗粒较多地沉积在 TiO_2 纳米管上,且结晶度较好。

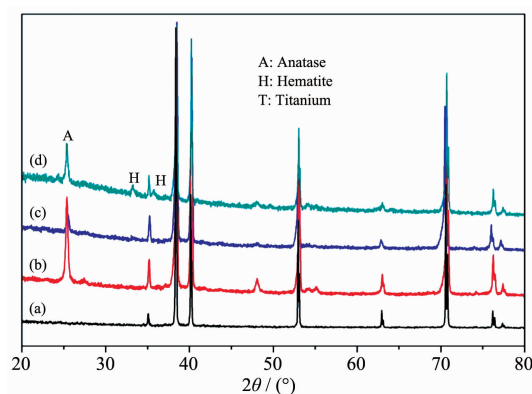


Fig.2 (a), TiO_2 nanotube arrays (b) and TiO_2 nanotube arrays in 20 (c) and 40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (d) FeCl_3 solution

图 2 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of TiO_2 nanotube arrays and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube array composites

2.3 复合材料的紫外可见吸收光谱

图 3 为 TiO_2 纳米管和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的紫外可见吸收光谱图(UV-Vis DRS)。曲

线 a 是 TiO_2 纳米管阵列的紫外可见吸收光谱图,从图中可以看出, TiO_2 纳米管阵列在紫外波段 (200~420 nm) 有明显吸收,这主要归因于锐钛矿相的 TiO_2 的带隙吸收。从曲线 b、c 和 d 可以看到,当 TiO_2 纳米管阵列上修饰 Fe_2O_3 纳米颗粒后,其吸收带向红外区域扩展,且在可见光(420~600 nm)范围内的光吸收强度明显增加,而且在高浓度 FeCl_3 溶液下修饰得到的复合材料,其在红外区域的吸收强度越大,吸收光谱的范围拓展得越宽。这主要是由于窄禁带宽度的 Fe_2O_3 纳米颗粒在受到光辐射后,光生电子由价带跃迁到导带所需的能量较低,有效地利用可见光。

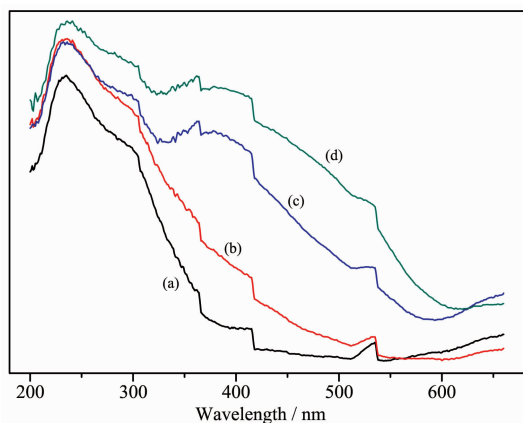


图 3 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的紫外可见吸收光谱

Fig.3 UV-Vis DRS of TiO_2 nanotube arrays and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube array composites

2.4 复合材料的光电流响应性能

图 4 为 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光生电流响应结果。从图 4 可以看到,在偏压为 0.5 V 时,在 AM 1.5 的模拟太阳光照射下,未修饰 Fe_2O_3 的 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料都能产生光电流,修饰了 Fe_2O_3 的 TiO_2 纳米管阵列的电流值明显大于未修饰的 TiO_2 纳米管阵列的光电流值。且光电流值随着 Fe 含量的提高先上升后下降,这可能是因为随着 FeCl_3 溶液浓度的提高 Fe_2O_3 在 TiO_2 纳米管阵列表面沉积的量越来越多,多余的 Fe_2O_3 纳米颗粒成为光生电子和空穴对的复合中心,而且更多的 Fe_2O_3 纳米颗粒覆盖了 TiO_2 纳米管,使得 TiO_2 材料无法正常接受光的辐射,从而降低了复合材料的光响应能力。在用 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液修饰所得的复

合材料光电流值最大,是未修饰 TiO_2 纳米管阵列得到光电流的 9 倍。可能是因为偏压的加入,能够使复合材料的光生电子-空穴的分离效果更好,使得光电流有明显提高。

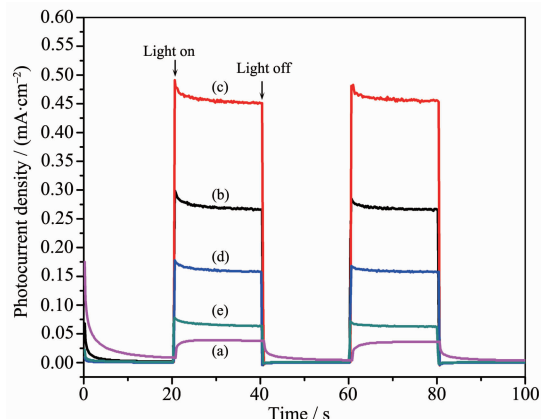


图 4 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光电流响应图

Fig.4 Photocurrent response of TiO_2 nanotube arrays and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays

图 5 为 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料在经过不同温度煅烧后的光生电流响应结果。从图 5 可以看到,在偏压为 0.5 V 时,在 AM 1.5 的模拟太阳光照射下,不同温度处理后的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料光电流响应的结果不同,当处理温度为 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,光电流最小,450 $^{\circ}\text{C}$ 时,光电流最大,随着煅烧温度的升高,在 550 和 650 $^{\circ}\text{C}$ 时光电流都有所下降,但都要比 350

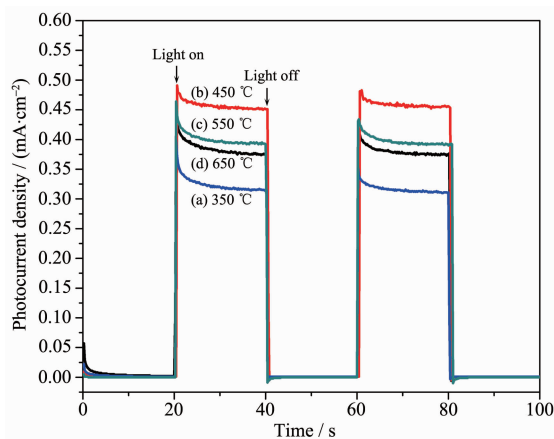


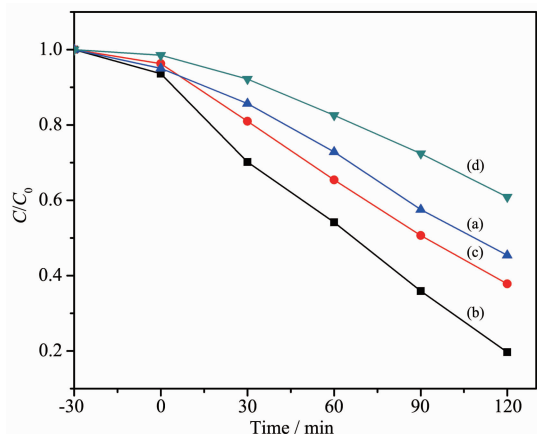
图 5 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料在不同温度煅烧后的光电流响应图

Fig.5 Photocurrent response of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube arrays at different temperature

℃时要高。这可能是因为较低温度时,材料结晶度低,光生电子-空穴容易复合,故光电流较低。随着温度的升高,材料结晶度提高,光电流也有较明显的提高。

2.5 复合材料的光催化性能

图 6 为 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化降解亚甲基蓝性能。由图 6 可见,当光照时间为 2 h 时,在浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中修饰得到的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化降解效果最佳,与光电流响应性能结果一致。此时,亚甲基蓝的降解率达到 80%,比未修饰的 TiO_2 纳米管阵列高出 30%。当修饰的浓度达到 40 和 $80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,降解的效率随着浓度的增高而降低,这可能是由于 Fe_2O_3 修饰量增多,成为光生电子和空穴对的复合中心,导致光催化性能的降低;还可能由于 FeCl_3 溶液浓度太大,造成 Fe_2O_3 纳米颗粒覆盖了 TiO_2 纳米管,使得 TiO_2 材料无法正常接受光的辐射,从而降低了复合材料的光催化活性。



TiO_2 nanotube arrays (a) and TiO_2 nanotube arrays in $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b), $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (c) and $80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (d) of FeCl_3 solution

图 6 TiO_2 纳米管阵列和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化降解亚甲基蓝性能

Fig.6 Photocatalytic degradation of methylene blue performance

图 7 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料在经过不同温度煅烧后的光催化降解亚甲基蓝性能。由图 7 可见,当光照时间为 2 h 的时候,在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下处理的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化降解效果最佳, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理的材料降解效率最低。而当温度继续升高时,在 550 和 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 中处理的材料降解效果都下降了。可

能是因为处理温度较低时材料结晶度差,光生电子-空穴对已复合,而表面也可能包裹着一些未被烧去的杂质,使光催化性能受到影响。随着煅烧温度升高,材料结晶度提高,材料光催化性能得到提高。但随着温度继续升高,降解效果下降了,可能是由于随着温度升高, TiO_2 晶粒变大,表面活性位点减少,使得光催化活性有所下降。

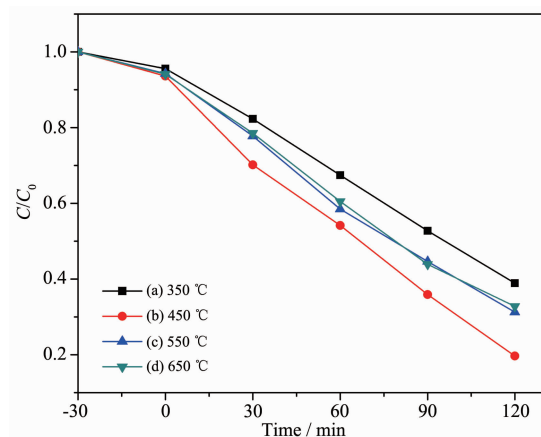


图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料在不同温度煅烧后的光催化降解亚甲基蓝性能

Fig.7 Photocatalytic degradation of methylene blue performance at different temperature

图 8 为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化循环试验。经过 4 次循环后亚甲基蓝的降解率仍能保持在 75% 以上。这一结果表明所制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料具有较好的光催化稳定性,具有潜在的使用价值。

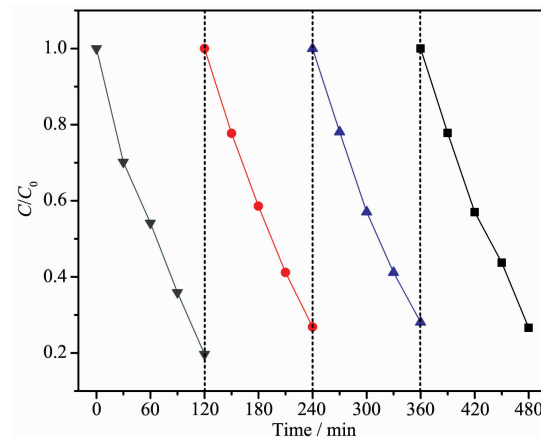


图 8 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化循环曲线

Fig.8 Recycling photocatalytic curves on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube composite fabricated in $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 solution

通过以上光电流响应和光催化结果分析可知, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料在模拟太阳光照射下具有较好的电化学特性和光催化性能。主要是因为, 将 Fe_2O_3 纳米颗粒沉积到 TiO_2 纳米管阵列的管间, 形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料, 保留了纳米管较大的比表面积, 使其与溶液接触的面积更大。又由于 Fe_2O_3 带隙较窄, 能够吸收可见光, 可以提高材料的对光的吸收。而且 Fe_2O_3 的导带比 TiO_2

的导带更正, 电子很容易从 Fe_2O_3 的导带传输到 TiO_2 的导带, 累积在 Fe_2O_3 的导带上的电子会和吸附在材料表面的氧分子结合, 生成超氧自由基, 而留在 TiO_2 价带上的空穴则与水反应生成羟基自由基和氢离子, 其机理如图 9 所示。这些生成的自由基会将溶液中的亚甲基蓝分解成小分子的水和二氧化碳。

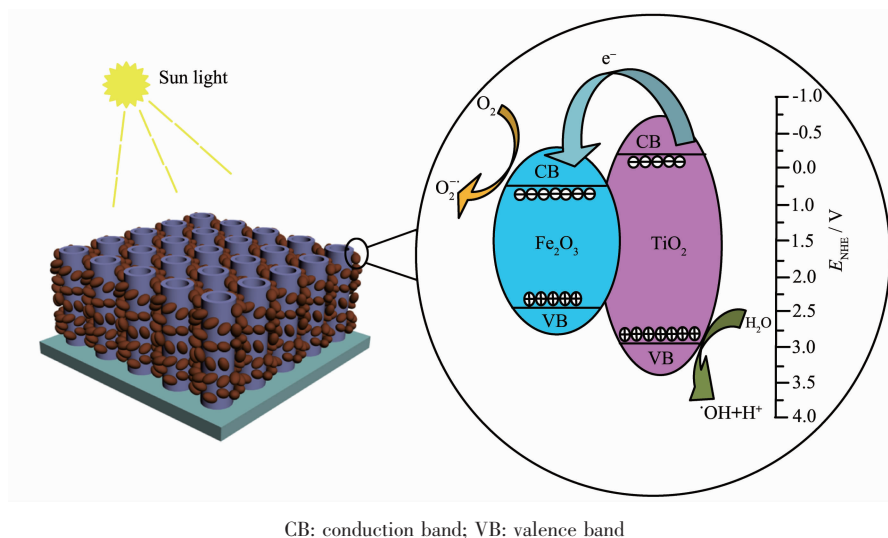


图 9 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料的光催化原理示意图

Fig.9 Scheme for photocatalytic mechanism of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanotube composite

3 结 论

采用阳极氧化法和化学浴沉积的方法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列复合材料。通过 Fe_2O_3 纳米颗粒的修饰该材料提高了 TiO_2 纳米管阵列在可见光区域的吸收强度, 材料的光电流也得到了很大提升。通过测试可得, 在浓度 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeCl_3 溶液中修饰的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米管阵列, 经过 450°C 煅烧后, 光电流是未修饰的 TiO_2 纳米管阵列的 9 倍, 其光催化降解亚甲基蓝最高降解率可达 80%, 比未修饰的 TiO_2 纳米管阵列高出 30%。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**(5358):37-38
- [2] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**, **16**(12):3331-3334
- [3] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(7-8):624-627
- [4] Peng X, Cao G Z, Zhou M, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,

76:512-517

- [5] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005**, **5**(1):191-195
- [6] Gong J Y, Pu W H, Yang C Z, et al. *Catal. Commun.*, **2013**, **36**:89-93
- [7] Albu S P, Ghicov A, Macak J M, et al. *Nano Lett.*, **2007**, **7**(5):1286-1289
- [8] Niraula M, Adhikari S, Lee D Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, **593**:193-197
- [9] Gao X F, Sun W T, Hu Z D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(47):20481-20485
- [10] Yodyingyong S, Zhou X Y, Zhang Q F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(49):21851-21855
- [11] Yip C T, Guo M, Huang H T, et al. *Nanoscale*, **2012**, **4**(2):448-450
- [12] Xiong F Q, Wei X M, Li C, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(13):4510-4513
- [13] Ong K G, Varghese O K, Mor G K, et al. *Sol. Energ Mater. Sol. Cells*, **2007**, **91**(4):250-257
- [14] Yu J G, Wang B. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, **94**(3/4):295-302

-
- [15]Xie K P, Sun L, Wang C L, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(24):7211-7218
- [16]Shankar K, Bandara J, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8** (6):1654-1659
- [17]Kay A, Cesar I, Gratzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(49): 15714-15721
- [18]Han W Q, Wen W, Yi D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111** (39):14339-14342
- [19]Beranek R, Macak J M, Gartner M, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**,**54**(9):2640-2646
- [20]Tahir A A, Wijayantha K G U, Yarahmadi S S, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(16):3763-3772