

# 铁基阳极氧化制备赤铁矿纳米管阵列薄膜的研究进展

邓洪达<sup>1,2</sup>, 林景崎<sup>2</sup>, 曹献龙<sup>1</sup>, 唐笑<sup>1</sup>

(1. 重庆科技学院 冶金与材料学院, 重庆 401331;

2. 台湾国立中央大学 材料科学与工程研究所, 台湾 32001)

**摘要:** 目前, 制备纳米管阵列结构  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  成为一种有效解决  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  导电性差、电子-空穴复合率高和空穴扩散长度短等问题的重要技术。综述了铁表面阳极氧化法制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列的研究进展, 主要包括阳极氧化过程中  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列形成机制、制备影响因素(溶液组成、工艺条件和热处理工艺)及其光催化水处理、光催化产氢和电容器领域的应用, 并评述了  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列薄膜的应用前景和研究中存在的问题。

**关键词:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列; 制备方法; 阳极氧化; 光电化学

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0142-07

## Research Progress of Hematite Nanotube Arrays Film Fabricated by Anodization on Iron

DENG Hong-da<sup>1,2</sup>, LIN Jing-qi<sup>2</sup>, CAO Xian-long<sup>1</sup>, TANG Xiao<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China;

2. Institute of Materials Science and Engineering, Taiwan National Central University, Taiwan 32001, China)

**ABSTRACT:** Recently, synthesis of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanotube arrays ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NTs) deems as an important technique to efficiently solve intrinsic problems of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , for example, poor electron mobility, high electron-hole recombination rate and short hole diffusion length. In this paper, we reviewed the research progress in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NTs film fabricated by anodization on the surface of iron. It exhibited the formation mechanism of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NTs and its effect factors during anodization, such as solution composition, anodization conditions and heat treatment process and its applications in photocatalyst applied in water treatment and photoelectrocatalyst in hydrogen production through water reduction and supercapacitors. Finally, application prospect and research problems in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NTs were also proposed.

**KEY WORDS:**  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  NTs; synthesis; anodization; photoelectrochemical

赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )属于窄带 n 型半导体( $E_g = 2.2$  nm)<sup>[1]</sup>, 在多晶型氧化铁体系中属于热力学最稳定晶型。但由于自身存在电子迁移能力差(0.01 ~ 0.1

收稿日期: 2014-03-26; 修订日期: 2014-05-08

Received: 2014-03-26; Revised: 2014-05-08

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(2012jjA50022); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ131403); 重庆科技学院校内科研基金(CK2010B25, CK2011Z05)

Fund: Supported by Natural Science Foundation Project of CQ CSTC (2012jjA50022), Science & Technology Research Project of Chongqing Municipal Education Commission (KJ131403) and Research Foundation of Chongqing University of Science & Technology (CK2010B25, CK2011Z05)

作者简介: 邓洪达(1977—), 男, 四川南部人, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属氧化物的利用。

Biography: DENG Hong-da(1977—), Male, from Nabu, Sichuan, Doctor, Associate professor, Research focus: metal oxide application.

$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}^4)$ ),电子和空位复合率高,少子扩散长度短(2~4 nm)等缺点<sup>[2]</sup>,因而光电效率低。纳米管阵列结构<sup>[3]</sup>的发现,为解决  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  半导体光电转化效率低的问题提供了思路。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜由纳米管阵列层(Self-standing Nanotube Arrays)和氧化物阻挡层(Barrier Oxide)构成。纳米管阵列层中的纳米管沿着[110]轴取向生长,且垂直于基底<sup>[3-5]</sup>。垂直基底取向的纳米管阵列结构不但极大提高了膜内表面积,而且为电子在氧化膜/基底界面之间的垂直传输提供了通道;同时纳米管内外都能接收光子,改进管的光吸收和传播<sup>[6]</sup>。这样独特的结构可明显改善  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的电学和光学物理性质。

制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管的方法很多,有模板合成法(如生物大分子<sup>[7]</sup>、AAO<sup>[8]</sup>、碳纳米管<sup>[9]</sup>)、水热合成法<sup>[10-12]</sup>,但制备纳米管阵列结构方法的报道仅限于模板法<sup>[13]</sup>和阳极氧化法,其中阳极氧化法是目前应用最成熟的技术。阳极氧化法具有精确控制纳米管形貌(如管径、管壁和管长<sup>[14-15]</sup>),成本低,能实现导电金属基底上直接生长尺寸均匀的纳米管阵列等优点,已经被应用于金属氧化物纳米管阵列膜的制备,如  $\text{TiO}_2$ <sup>[16]</sup>,  $\text{ZrO}_2$ <sup>[17]</sup> 和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>[18]</sup>。自从 Susanta K. M. 等人<sup>[3]</sup>首次报道采用阳极氧化法制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列以来,优选  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜制备工艺,认识纳米管成长机制和扩展其光电性能应用领域,成为人们继  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列膜之后新的关注对象。

文中拟将近期国内外关于  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列结构成长机制、阳极氧化制备技术以及光电性能应用等方面的研究现状予以综述,提出  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列制备和应用研究中存在的问题,同时就研究发展方向和材料的应用前景进行评述。

# 1 纳米管阵列形成机制

阳极氧化制备  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜一般常采用两电极体系,其中阳极为铁箔,阴极为铂电极,电解液为含氟离子的电解质溶液。当在两极间施加一定电压时,铁箔表面氧化产生氧化铁纳米管阵列膜。阳极氧化产生纳米管阵列膜的过程可以通过电流-时间曲线来反映,如图 1 所示(介质为含 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{F}$  和 3.0% (体积分数)  $\text{H}_2\text{O}$  的乙二醇溶液,  $V_{\text{bia}} = 50 \text{ V}$ )。根据电流-时间曲线特点,可以将纳米管阵列膜的生长过程划分为 4 个阶段:初级氧化薄膜生成(图 2a)、

孔引发(图 2b)、纳米孔生长和纳米管生长<sup>[3]</sup>(图 2c)。

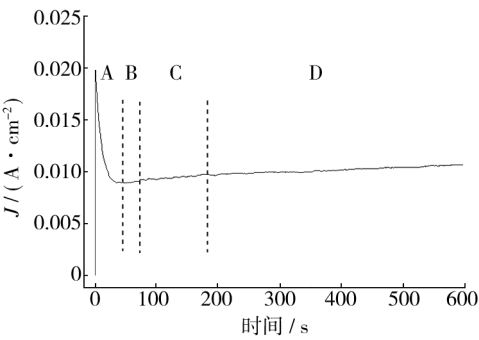


图 1 Fe 阳极氧化电流密度随时间的变化  
Fig. 1 Constant voltage current density of iron foil during anodization changing over time

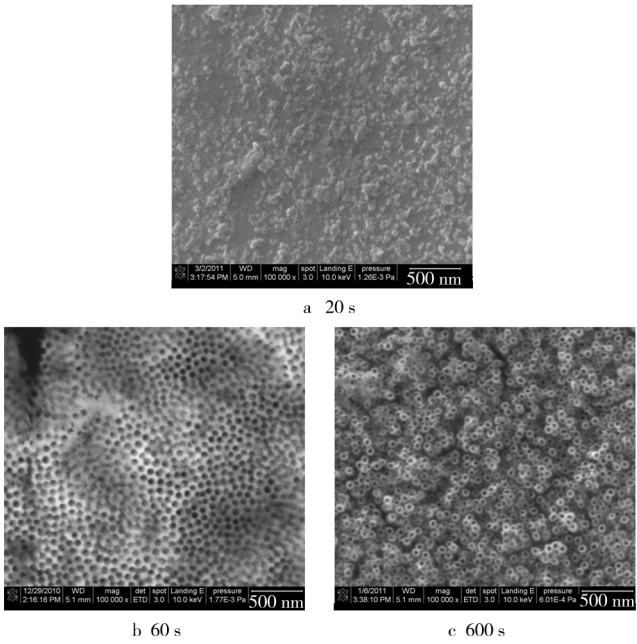


图 2 阳极氧化过程中薄膜微观结构随时间的变化  
Fig. 2 Microstructures of film in anodization process changing over time

初级氧化薄膜生成阶段,在阳极电压作用下,铁与介质作用,在铁/介质间形成氧化铁钝化膜(式(1)),致使阳极溶解速度急剧下降(图 1 中 A 区)。  
$$2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{阳极}) + 3\text{H}_2 (\text{阴极}) \quad (1)$$
  
孔引发阶段,在配合物(如  $\text{F}^-$ )和高电压的作用下,氧化铁发生溶解反应(式(2)),在钝化膜上随机分布孔蚀核,引发孔蚀核下金属溶解,阳极溶解速度有所增加(图 1 中 B 区)。  
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{F}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 2[\text{FeF}_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
  
纳米孔生长阶段,随着式(2)反应时间的延长,钝

化膜上形成有序纳米孔,更多  $F^-$  进入纳米孔,致使孔径长大和氧化膜增厚,出现阳极溶解速度缓慢增加的现象(图1中C区)。

纳米管生长阶段<sup>[3,19]</sup>,在电场作用下,氧化膜中纳米孔内存在电场, $F^-$  优先沿纳米孔径向迁移到孔边缘附近,在孔边缘处浓缩,形成氢氟酸(式(3))。孔边缘附近 HF 蚀刻水氧化铁,形成纳米管。当纳米孔在电化学氧化(式(1))和化学溶解(式(2))的共同竞争中到达动态平衡时,钝化膜上就形成直立纳米管阵列,出现阳极溶解速度随氧化时间几乎维持恒定的现象(图1中D区)。



在阳极氧化制备纳米管阵列膜时,通过调控氧化膜生长和氧化膜刻蚀速率,可以制备拥有大表面积、壁薄且长径比高的氧化铁纳米管阵列膜。

## 2 影响因素

氧化膜生长和氧化膜刻蚀速率与阳极氧化工艺密切相关,如电解液和氧化条件,因此通过控制阳极氧化工艺,可以控制纳米管结构参数(管长、壁厚和管径)。

### 2.1 电解液

电解液的介质、组成(水、氟化铵)和浓度对制备的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜形成和管结构参数都有重要影响。

电解液按照介质类型划分为水溶液和有机溶液两类,但目前制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜都采用有机溶液。有机溶液是由亲质子极性有机介质和少量水(体积分数 1.5% ~ 6.0%)构成,有机介质可为乙二醇(EG)、甲酰胺(FA)、二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、氮甲基甲酰胺(NMF)等<sup>[6]</sup>。有机介质通过接收 HF 中的氢离子,降低 HF 的反应活性(对金属及氧化物化学蚀刻反应)。当阳极氧化速度与 HF 的化学刻蚀速度达到动态平衡时,能获得均匀一致的纳米管阵列膜。有机介质还具有减少纳米管阵列侧面蚀刻的能力,使纳米管的壁和孔均匀一致;而在水溶液中则会出现管口的管壁和孔的溶解较管根部更为严重,或氧化膜中没有产生纳米管的现象<sup>[6]</sup>。如 Raghu R. R. 等<sup>[19]</sup> 研究发现,在含氟的硼酸水溶液中,氧化膜上只出现密排的纳米环;在含氟低 pH 磷酸水溶液中,氧化膜上只出现纳米孔;而在含氟的 EG

溶液中,氧化膜上存在纳米孔或纳米管。

电解液中的水除了参与氧化反应外,还为  $F^-$  转化为 HF 提供氢离子来源,同时为刻蚀产物或  $F^-$  迁移提供传输介质。有机溶液的水含量对纳米管氧化膜形貌具有明显影响,在 EG 电解质溶液中,阳极氧化制备纳米管阵列膜所需的水含量一般控制在 1.5% ~ 6.0% (以体积分数计,后同)之间<sup>[19]</sup>,随水含量增加,纳米管变短,孔径变大。当水含量低于 1.5% 时,在含 0.1 mol/L  $\text{NH}_4\text{F}$  的 EG 电解液中,氧化膜上只呈现纳米孔形貌,而没有纳米管生成。如果降低氟离子含量,则形成纳米管形貌所需最低水含量可以低于 1.5%。当水含量为 2.0% 时,产生的纳米管孔径为 40 nm,管壁约 10 nm,管长 2  $\mu\text{m}$ <sup>[20]</sup>。当水含量提高到 3.0% 时,在短时间内只能产生纳米孔,延长氧化时间至 60 min,则氧化膜的纳米孔转化为纳米管<sup>[5]</sup>。随着水含量提高到 3.0%,纳米管产生所需电压可以从 60 V 降低到 40 V。当水含量进一步提高到 6.0% 时,只有颗粒状氧化物覆盖在铁基体上,没有纳米管产生。水含量超过 7.0% 时,氧化膜溶解速度超过氧化膜生成速度,铁基底上没有氧化膜生成。

目前制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列的电解质溶液中,主要通过加入  $\text{NH}_4\text{F}$  提供  $F^-$ ,  $F^-$  的浓度对纳米管形貌具有决定性影响。在 EG 电解质溶液中, $\text{NH}_4\text{F}$  的质量分数控制在 0.2% ~ 0.5%。 $F^-$  浓度过高,纳米管化学刻蚀速度加快,纳米管管口比管根部刻蚀程度更为严重,使得纳米管变短,管径变大,管壁变薄。当  $\text{NH}_4\text{F}$  质量分数低于 0.2%,氧化膜上只产生纳米孔;当  $\text{NH}_4\text{F}$  质量分数达到 0.2%,在温度为 75  $^\circ\text{C}$  条件下获得管径约 42 nm,管壁大于 20 nm,管长约 4  $\mu\text{m}$  的纳米管阵列膜;而当  $\text{NH}_4\text{F}$  质量分数为 0.5% 时,纳米管管长约为 2.6  $\mu\text{m}$ ,管径高达约 60 nm,管壁却仅为 8 nm<sup>[5]</sup>;当  $\text{NH}_4\text{F}$  质量分数超过 0.5% 时,没有纳米管产生。

### 2.2 氧化条件

除了电解液影响外,阳极氧化电压、氧化时间、氧化温度以及搅拌方式等都会对氧化铁纳米管尺寸产生明显影响。

阳极氧化制备  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜所需电压较高,一般控制在 40 V 以上,管径随氧化电压升高呈线性增加<sup>[5]</sup>。当电压为 30 V 时,即使氧化时间延长到 25 min,铁箔表面只是产生纳米孔,没有纳米管出现。当电压为 50 V 时,纳米管管径为 50 ~ 55 nm,管



壁为4.7~6.7 nm,管长达到约3.77  $\mu\text{m}$ <sup>[3]</sup>。

在不同的氧化条件下,氧化时间对纳米管阵列膜形成和管结构参数的影响也不同。室温条件下,在含0.5% (质量分数,下同)  $\text{NH}_4\text{F}$  的EG溶液中氧化2 min产生一层薄氧化膜,氧化6 min后产生纳米孔膜,氧化13 min后才生成纳米管<sup>[3]</sup>;而在含0.35%  $\text{NH}_4\text{F}$  的EG溶液中,氧化60 min后才产生纳米管<sup>[5]</sup>。如果温度提高到75  $^{\circ}\text{C}$ ,则在含0.5%  $\text{NH}_4\text{F}$  的EG溶液中氧化30 s就会产生管长1.67  $\mu\text{m}$ 的纳米管;氧化60 s后,纳米管长达2.75  $\mu\text{m}$ 。随氧化时间延长, $\text{F}^-$ 与氧化膜作用的时间增加,会导致纳米管管长增加,管壁减薄,孔径变大;如果氧化时间进一步延长,则氧化膜溶解。

其他氧化工艺参数也明显影响纳米管阵列膜的形成,如温度和搅拌。提高电解液温度,有助于纳米管阵列形成,纳米管管长和管径增加,温度超过45  $^{\circ}\text{C}$ 后,管径变化不明显<sup>[5]</sup>。通过搅拌方式增加溶液流动性有助于更多 $\text{F}^-$ 蚀刻氧化膜,并加速离子从孔内流出和扩散进入,同时还有助于产生均匀化学溶解,形成均匀纳米管。

## 2.3 退火处理工艺

铁箔经过阳极氧化处理后形成的氧化铁纳米管阵列膜主要为非晶态,经过高温退火处理(400~550  $^{\circ}\text{C}$ )转化为晶态。退火处理的升温/降温速率、温度、气氛对氧化铁纳米管阵列膜的形貌和晶型影响明显。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米管阵列膜的完整性与退火工艺相关。较长处理时间或较高温度会导致氧化物从基底上剥落<sup>[21]</sup>。在氮气或 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 气氛中,纳米管阵列形貌稳定存在的温度为550  $^{\circ}\text{C}$ ;而在氧气气氛中,稳定存在温度却为500  $^{\circ}\text{C}$ 。如果超过以上温度,纳米管阵列形貌将遭到破坏<sup>[19]</sup>。为了防止退火处理对膜完整性的影响,退火处理的升温/降温速率一般控制在2~5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。升温和降温速度还与退火处理气氛密切相关:在氧气气氛中,升温/降温速度快于2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,氧化物就从基底上剥离;而在氮气或氢气气氛中,升温/降温速度可达5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ <sup>[19]</sup>。

退火处理气氛对晶型具有明显影响。退火处理一般选择不含氧的气氛中,除了避免由于基底金属氧化导致纳米管被填充和减少纳米管与基底间阻挡层厚度<sup>[22]</sup>外,更主要目的是为了获得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型的氧化铁纳米管阵列膜,提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型纯度,减少电子-空穴复合的界面,提高氧化铁纳米管阵列膜

的导电性。在氧气、纯氮气、氩气和空气气氛中退火处理,可产生 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 两种晶型,其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量相对较少<sup>[3,5,19-20]</sup>。在含10%~20% (体积分数)  $\text{H}_2$  的 $\text{Ar}$ 气氛中,非晶氧化铁完全转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>[3]</sup>,或转化为以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主且含少量 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的混合晶型<sup>[21]</sup>。在乙炔气氛中,在高温下乙炔分解为碳原子和氢原子,产生碳掺杂氧化铁,致使 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的转化温度提高,即使在500  $^{\circ}\text{C}$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的量都较少<sup>[21]</sup>。

## 3 应用

### 3.1 光降解有机物

目前 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 已被用于光催化降解4-氯酚<sup>[23]</sup>及热降解高氯酸氨<sup>[11]</sup>。Z. Zhang<sup>[20]</sup>首次将氧化铁纳米管阵列应用在有机污染物光降解中,如光降解亚甲基蓝染料。采用孔径40 nm、最小壁厚约10 nm、膜厚2  $\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列膜,在含 $3.12\times 10^{-5}$  mol/L亚甲基蓝的0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液中,通过可见光( $\lambda\geq 420$  nm)和AM 1.5 G的照射,亚甲基蓝的降解速度明显高于其他降解工艺(如电化学氧化和直接电分解,降解速度分别为0.0001, 0.0009  $\text{min}^{-1}$ ),并且光电化学催化分解亚甲基蓝比光催化更为明显,而采用AM 1.5 G光电化学催化工艺( $K=0.063$   $\text{min}^{-1}$ )比可见光光电化学催化方式( $K=0.0479$   $\text{min}^{-1}$ )更有效。在AM 1.5 G照射下, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管经过连续5次循环使用后,光电化降解亚甲基蓝仍达到92%以上,表现出稳定性好的特点。纳米管阵列膜比其他纳米结构氧化钛膜(纳米颗粒、纳米孔)降解甲基蓝的能力更强。另外, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列膜的降解能力也远高于 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列膜(孔径80~100 nm,膜厚2  $\mu\text{m}$ ),其降解速度常数是氧化钛纳米管的4.7倍。

### 3.2 光电解水制氢

M. Misra 团队<sup>[3,19,21]</sup>最早运用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列膜光电化学分解水制氢。在87  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 辐照度模拟太阳器照射下,管壁5~7 nm、管长3~4  $\mu\text{m}$ 的纳米管阵列膜在0.5 V  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 极化电位时,光电流密度为1.41  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,薄膜最大量子转化效率( $\varepsilon$ )为0.84%<sup>[3]</sup>。与其他纳米结构(纳米颗粒、非定向纳米管)相比,纳米管阵列薄膜在光照或无光照条件下的

电荷携子密度明显较大,其中在光照条件下的电荷携子数量大 2 个数量级,同时光电流密度明显较高,平带电压更正。该团队选择二次氧化制备工艺制备出双层结构(纳米管+纳米树枝)氧化膜<sup>[19,21]</sup>,明显提高了电荷携子浓度,降低了电阻,提高了光电流密度,在施加 0.5 V Ag/AgCl 极化电压的条件下,光电流密度高达 1.8 mA/cm<sup>2</sup>,远高于一次阳极氧化制得的氧化铁纳米管。Craig A. Grimes 团队<sup>[5]</sup>也制备出纳米管阵列薄膜,其中管内径 30 ~ 80 nm,管壁厚超过 10 nm。该薄膜表现出明显的可见光响应,光吸收范围为 400 ~ 650 nm。在 400 nm 光波长处,光电转换效率(IPCE)达到 3.3%,但该薄膜随着光波长增加,光电转换效率下降。Zhonghai Z. 等<sup>[20]</sup>也采用二次电化学氧化法制备孔径为 40 nm,最小壁厚约 10 nm,膜厚为 2 μm 的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列膜,能够明显提高可见光区吸收能力,测得光电流为 0.64 mA/cm (0.5 V Ag/AgCl),可见光对光电流的贡献率为 76%,在可见光和 AM 1.5 G 照射下,膜的 ε 分别达到 0.51% 和 0.60%,其中在 420 nm 处膜的 ε 达到 2.4%。

### 3.3 超级电容器

H. T. Huang 团队<sup>[24]</sup>首次将 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列膜作为电极材料用于超级电容器领域。该团队发现,纳米管阵列薄膜具有高比电容量(在 1.3 A/g 时达到 138 F/g),优良的大电流放电能力(在 12.8 A/g 时达到 91 F/g),循环寿命稳定性好(经过 500 次循环后容量保持率接近 89%)。分析 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列薄膜能够作为超级电容器的原因是:巨大比表面积使大比电容电极材料利用率高;提供了离子和电子高速流动通道,产生快速充放电速率;每个纳米管直接长在基底上,减少了接触电阻。

## 4 结论与展望

随着 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[25]</sup>发现当入射紫外光照射 TiO<sub>2</sub> 后水分解产生氢气的现象后,人们利用太阳能的信心增强,开展了以 TiO<sub>2</sub> 为代表的宽带半导体光电性能利用研究。虽然经历了 40 多年发展,但是以 TiO<sub>2</sub> 为代表的宽带半导体仍然没能解决捕获更多太阳光谱能量(仅约 4%)和太阳能利用效率低两个问题<sup>[5]</sup>,这限制了宽带半导体的进一步发展。与宽带半导体相比,α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够吸收的太阳光波长高达 554 nm,并捕获到 40% 的太阳光能量<sup>[26]</sup>。

α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 理论最大量子转化效率(ε)为 12.9%<sup>[27]</sup>,超过美国能源部对实际应用半导体的 ε 至少 10%<sup>[28]</sup>。因此选择可见光区吸收能力强、成本低、无毒、化学稳定性高的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成为了必然趋势。

随着薄膜结构纳米管阵列化,膜的导电性和空穴迁移能力得到极大改善,光吸收能力提升,光电性能极大提高<sup>[29-35]</sup>。但 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列膜与 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜<sup>[36-40]</sup>相比,研究起步晚,在未来还需深入开展研究工作,解决如下问题:

一是小面积制备电极限制应用问题<sup>[41]</sup>。目前选择小面积电极在实验室条件下研究,不能达到实际应用要求。

二是薄膜形成机理争议问题<sup>[3,21]</sup>。争议的焦点主要在孔引发的场所和孔生长期间所涉及的反应。Susanta K. M. 等认为<sup>[3]</sup>,纳米管包含初级氧化薄膜生成、孔引发、纳米孔生长和纳米管生长四个阶段,其中孔引发的位置是在铁与电解液接触瞬间产生的初级氧化膜上,同时纳米孔生长期间只包含 F<sup>-</sup> 刻蚀反应。但 Raghu R. R. 等认为<sup>[21]</sup>,纳米管需要经过初级氧化薄膜生成、氟化物沉积物形成、孔引发和纳米孔生长、纳米管生长过程,其中孔引发的位置是在由 Fe<sup>3+</sup> 与 F<sup>-</sup> 生成氟化物结晶所形成的连续沉积层上,纳米孔生长期间包含了 F<sup>-</sup> 刻蚀反应和氟化物水解反应。

三是目前制备的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管结构参数不均匀问题。在我们工作中发现纳米管结构参数不容易精确控制,受很多参数影响,结果重现性不好,各个影响因素控制窗口窄,如纳米管管短,最长为几微米,而 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜管长达到 380 μm<sup>[36]</sup>。

四是光电化学性能普遍偏低。Susanta K. M. 报道 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列膜的 ε 为 0.84%<sup>[3]</sup>(TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜达到 1.31%<sup>[26]</sup>),相应限制了其光电性能应用。

五是氧化物中磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)残留问题。如在氧气气氛中热处理后,纳米管中出现赤铁矿(α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)两种晶型<sup>[3]</sup>,而在不含氧(超高纯 H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>)气氛中热处理后,薄膜中仍然出现磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[5]</sup>。

六是掺杂物质增强 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米管阵列膜光电性能的原因。虽然 ZnO<sup>[34]</sup> 和 C<sup>[5]</sup> 可以明显提高光电转换效率,但掺杂物质的作用机制还不清楚。

七是应用面窄的问题。目前主要应用于光降解有机物、光电解水产氢和储能领域,而 TiO<sub>2</sub> 的应用领域已经扩展到传感器<sup>[36]</sup>、生物医药<sup>[40]</sup>、防腐蚀<sup>[42-50]</sup>

等领域。

## 参考文献

- [1] CORNELL R M, SCHWERTMANN U. The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses [M]. New York: VCH, 2004.
- [2] MOR G K, PRAKASAM H E, VARGHESE O K, et al. Vertically Oriented Ti-Fe-O Nanotube Array Films: Toward a Useful Material Architecture for Solar Spectrum Water Photoelectrolysis [J]. Nano Letters, 2007, 7: 2356—2364.
- [3] MOHAPATRA S K, JOHN S E, BANERJEE S, et al. Water Photooxidation by Smooth and Ultrathin  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Arrays [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 3048—3055.
- [4] KAY A, CESAR I, GRATZE M. New Benchmark for Water Photooxidation by Nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films [J]. Journal of American Chemistry Society, 2006, 128: 15714—15721.
- [5] LATEMPA T J, FENG X J, PAULOSE M, et al. Temperature-dependent Growth of Self-assembled Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanotube Arrays: Rapid Electrochemical Synthesis and Photoelectrochemical Properties [J]. Journal of Physical and Chemistry C, 2009, 113: 16293—16298.
- [6] MAGGLIE P, KARTHIK S, HARIPRIYA E P, et al. Highly-Ordered Titania Nanotube Arrays: US, Patent 0187172 A1 [P]. 2010-07-29.
- [7] KULKARNI V S, BOGGS J M, BROWN R E. Modulation of Nanotube Formation by Structural Modifications of Sphingolipids [J]. Biophysical Journal, 1999, 77(7): 319—330.
- [8] CHEN L F, XIE J X, AATRE K R, et al. Iron Oxide Magnetic Nanotubes and Their Drug Loading and Release Capabilities [J]. Journal of Nanotechnology England Medicine, 2010, 1(1): 11009—11017.
- [9] SUN Z Y, YUAN H Q, LIU Z M, et al. A Highly Efficient Chemical Sensor Material for H<sub>2</sub>S:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Fabricated Using Carbon Nanotube Templates [J]. Advanced Materials, 2005, 17: 2993—2997.
- [10] JIA C J, SUN L D, YAN Z G, et al. Single-crystalline Iron Oxide Nanotubes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44: 4328—4333.
- [11] SONG L M, ZHANG S J, CHEN B, et al. A Hydrothermal Method for Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes and Their Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 360: 1—5.
- [12] LIU L, KOU H Z, MO W L, et al. A Hydrothermal Method for Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes and Their Catalytic Performance for Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 15218—15223.
- [13] LIU J P, LI Y Y, FAN H J, et al. Iron Oxide-based Nanotube Arrays Derived from Sacrificial Template-accelerated Hydrolysis: Large-area Design and Reversible Lithium Storage [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 212—217.
- [14] SHANKAR K, MOR G K, FITZGERALD A, et al. Effect on the Electrochemical Formation of Very High Aspect Ratio TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Formamide-Water Mixtures [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2006, 111: 21—26.
- [15] PAULOSE M, SHANKAR K, YORIYA S, et al. Anodic Growth of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays to 134  $\mu$ m in Length [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 16179—16184.
- [16] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K. Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16: 3331—3334.
- [17] LEE W J, SMYRL W H. Zirconium Oxide Nanotubes Synthesized via Direct Electrochemical Anodization [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2005, 8(3): B7—B9.
- [18] ALLAM N K, FENG X J, GRIMES C A. Self-assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-step Tantalum Anodization [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 6477—6481.
- [19] RANGARAJU R R, RAJA K S, PANDAY A, et al. An Investigation on Room Temperature Synthesis of Vertically Oriented Arrays of Iron Oxide Nanotubes by Anodization of Iron [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 785—793.
- [20] ZHANG Z H, HOSSAIN M F, TAKAHASHI T. Self-assembled Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanotube Arrays for Photoelectrocatalytic Degradation of Azo Dye under Simulated Solar Light Irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95: 423—429.
- [21] RANGARAJU R R, PANDAY A, RAJA K S, et al. Nanostructured Anodic Iron Oxide Film as Photoanode for Water Oxidation [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42: 135303—135312.
- [22] MARIN F I, HAMSTRA M A, VANMAEKELBERGH D. Greatly Enhanced Sub-bandgap Photocurrent in Porous GaP Photoanodes [J]. Journal of Electrochemistry Society, 1996, 143: 1137—1142.
- [23] QU X, KOBAYASHI N, KOMATSU T. Solid Nanotubes Comprising Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Prepared from Ferritin Protein [J]. ACS Nano, 2010, 4(3): 1732—1738.
- [24] XIE K Y, LI J, HUANG H T, et al. Highly Ordered Iron Oxide Nanotube Arrays as Electrodes for Electrochemical Energy Storage [J]. Electrochem Commun, 2011, 13: 657—660.
- [25] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 37



- (238):37—38.
- [26] BJORKSTEN U, MOSER J, GRATZEL M. Photoelectrochemical Studies on Nanocrystalline Hematite Films[J]. *Chemistry of Materials*, 1994, 6: 858—863.
- [27] MURPHY A B, BARNESA P R F, RANDENIYA L K, et al. Efficiency of Solar Water Splitting Using Semiconductor Electrodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31: 1999—2017.
- [28] BARD A J, FOX M A. Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1995, 28: 141—144.
- [29] SHANKAR Karthik, MOR Gopal K, PRAKASAM Haripriya E, et al. Highly-ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays up to 220 μm in Length: Use in Water Photoelectrolysis and Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 065707.
- [30] LIU X, LIU Z Q, LU J L, et al. Electrodeposition Preparation of Ag Nanoparticles Loaded TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays with Enhanced Photocatalytic Performance[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 513—517.
- [31] ZHU K, NEALE N R, MIEDANER A, et al. Enhanced Charge Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-sensitized Solar Cells Using Oriented TiO<sub>2</sub> Nanotubes Arrays[J]. *Nano Letters*, 2007, 7: 69—74.
- [32] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Use of Highly-ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays in Dye-sensitized Solar Cells[J]. *Nano Letters*, 2006, 6: 215—218.
- [33] SHANKAR K, BANDARA J, PAULOSE M, et al. Highly Efficient Solar Cells Using TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Sensitized with a Donor-antenna Dye[J]. *Nano Letters*, 2008, 8: 1654—1659.
- [34] GRIMES C A. Synthesis and Application of Highly Ordered Arrays of TiO<sub>2</sub> Nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 1451.
- [35] LAZAROUK S, XIE Z L, CHIGRINOV V, et al. Anodic Nanoporous Titania for Electro-optical Devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics: Part 1*, 2007, 46: 4390—4394.
- [36] YANG L X, LUO S L, CAI Q Y, et al. A Review on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays: Fabrication, Properties, and Sensing Applications[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2010, 55 (4/5): 331—338.
- [37] PARAMASIVAM I, JHA H, LIU N, et al. A Review of Photocatalysis Using Self-organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures[J]. *Small*, 2012, 8 (20): 3073—3103.
- [38] KANG Q, CAO J Y, ZHANG Y J, et al. Reduced TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 5766—5774.
- [39] REGONINI D, BOWEN C R, JAROENWORALUCK A, et al. A Review of Growth Mechanism, Structure and Crystallinity of Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotubes[J]. *Material Science and Engineering Repor*, 2013, 74: 377—406.
- [40] HUO K F, GAO B, FU J J, et al. Fabrication, Modification, and Biomedical Applications of Anodized TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2014, 4: 17300—17324.
- [41] 雷建飞, 李伟善. 钛基阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列研究进展[J]. *电源技术*, 2008, 32 (12): 875—880.
- LEI Jian-fei, LI Wei-shan. Research Progresses of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Fabricated by Anodic Oxidation on Titanium Substrate[J]. *China Journal of Power Sources*, 2008, 32 (12): 875—880.
- [42] QI X P, SHE G W, WANG M, et al. Electrochemical Synthesis of p-type Zn-doped α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting[J]. *Chemistry Communication*, 2013, 49: 5742—5744.
- [43] 郝春静, 湛含辉, 王晓. 硅烷偶联剂链长对纳米 TiO<sub>2</sub> 表面改性的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42 (2): 10—13.
- HAO Chun-jing, ZHAN Han-hui, WANG Xiao. Effect of Chain Length of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Nano-TiO<sub>2</sub>[J]. *Surface Technology*, 2013, 42 (2): 10—13.
- [44] 钱超时, 李鹏飞, 郭锋, 等. 微弧氧化 TiO<sub>2</sub> 膜层相结构及其对光催化性能的影响[J]. *表面技术*, 2012, 41 (6): 7—9.
- QIAN Chao-shi, LI Peng-fei, GUO Feng, et al. Phase Structure of TiO<sub>2</sub> Film by Micro-arc Oxidation and Its Effect on Photocatalysis[J]. *Surface Technology*, 2012, 41 (6): 7—9.
- [45] LI J, LIN C J, LAI Y K, et al. Photogenerated Cathodic Protection of Flower-like, Nanostructured, N-doped TiO<sub>2</sub> Film on Stainless Steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205 (2): 557—564.
- [46] LIN Z Q, LAI Y K, HU R G, et al. A Highly Efficient ZnS/CdS/TiO<sub>2</sub> Photoelectrode for Photogenerated Cathodic Protection of Metals[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 8717—8723.
- [47] LI J, LIN C J, LIN C G. A Photoelectrochemical Study of Highly Ordered TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays as the Photoanodes for Cathodic Protection of 304 Stainless Steel[J]. *Journal of Electrochemistry Society*, 2011, 158: C55—C62.
- [48] LI J, LIN C J, LI J T, et al. A Photoelectrochemical Study of CdS Modified TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays as Photoanodes for Cathodic Protection of Stainless Steel[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 5494—5502.
- [49] ZHOU M J, ZHANG N, ZHANG L, et al. Photocathodic Protection Properties of TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Coatings[J]. *Materials and Corrosion*, 2013, 64 (11): 996—1000.
- [50] BARATI N, FAGHIHI SANI M A, GHASEMI H. Photocathodic Protection of 316L Stainless Steel by Coating of Anatase Nanoparticles[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, 49 (1): 109—112.