

分类号：TB 333

学校代码：10363

密 级：公 开

学 号：2210210103

钛阳极氧化膜的表面修饰及光电化学性能研究

STUDY ON SURFACE MOSIFICATION AND
PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM
ANODIC OXIDATION

学生姓名：	胡继月
校内教师：	刘琪
专 业：	材料科学与工程
研究方向：	新型能量转换与储存材料

论文答辩日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

摘要

随着如今科技的不断蓬勃发展，生活中对能源的需求也越多，这也会导致环境污染的加重，由于开采过度和大量使用，使空气中产生大量的污染气体，这便是导致环境污染加剧的主要原因。与此同时，日常生活中产生的废水、污水以及汽车尾气排放的气体都会加重污染的程度，影响着人们的身体健康和生活。故此，寻找一种可以实现可持续发展并且具有无毒无害、性能较好、可循环利用的材料便是当下迫在眉睫的需求。通过电化学阳极氧化工艺，制备的二氧化钛具有特别的结构和性能，很早就成为光电催化领域具有很大大潜力的光阳极材料之一。阳极氧化工艺一般在工业上使用电化学来电解氧化的过程，并与基体离子结合形成氧化膜的一种途径。这层氧化膜具有一定保护基体的作用和装饰美观性以及一些特殊的性质。钛阳极氧化膜的制备分为致密型的和纳米管型，钛氧化膜中产生的氧化晶体与钛基体的晶体学之间存在相连关系。

本文使用 H_3PO_4 电解液以及在乙二醇+氯化铵水溶液的混合电解液中制备了钛阳极氧化薄膜和钛阳极氧化纳米管。分别采用 XRD、PL、紫外以及电化学工作站等系列测试方法对钛阳极氧化之后的氧化膜进行一系列全面的测试后，能够认识到氧化膜从一开始氧化结晶到形成的整个过程。不仅如此，还分析了在不同电压下以及不同时间下各条件对氧化膜性能的影响。通过对不同样品的耐腐蚀性能和亲疏水性能进行了测试，研究了钛阳极氧化膜的耐腐蚀性和亲疏

水性能。具体研究内容如下：

(1) 设计与制备 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 复合光阳极材料。本试验使用化学浴沉积法对阳极氧化后的钛合金表面进行修饰，通过负载微量的 FeOOH 颗粒来研究对 TiO_2 的性能变化。文献已报道 FeOOH 在吸附和催化中具有重要应用价值，并且呈现良好的电化学性能。对复合后样品的微观组织结构和形貌进行了表征，使用 EDS 分析复合前后的成分变化，采用光致发光光谱仪对样品电荷转移进行分析，通过使用电化学工作站对制备的复合样品进行了光电流密度、电化学阻抗和莫特肖特基曲线的分析。结构发现在氧化电 40 V 时钛阳极氧化膜的结构最致密，且光电流密度最高，电子传输速度最快。并且在 40 V 的氧化膜上负载了 FeOOH ，通过一系列的表征，得出复合后的样品光电流密度达到了 0.79 mA/cm^2 ，电化学阻抗谱中电荷转移电阻为 9200Ω 。复合样品的光电化学性能得到了提升。

(2) 设计与制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合光阳极材料。本试验使用一步水热法对阳极氧化后的钛纳米管表面进行修饰。以钛为基体，乙二醇+氯化铵水溶液作为电解液，采用对时间的调控来制备所需的样品。 MoS_2 在自然界中储量丰富、成本低，可以吸收大范围的可见光，具有良好的导电性，故选择最优的样品采用水热法复合二硫化钼，并研究了二硫化钼对钛阳极氧化纳米管光电化学性能的影响。采用 SEM、XRD、EDS 和电化学工作站分别分析测试了不同时间下制备的 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后纳米管的形貌、物相、元素组成、光电流密度、电化学阻抗和 Mott-Schottky 信息。并选择在一步阳极氧化的基础上进行了二步阳极氧化工艺，结果显示，二步阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后纳米管在各个性能上都所有提升。

关键词：钛阳极氧化膜，钛阳极氧化纳米管，FeOOH，MoS₂，光电化学性能

STUDY ON SURFACE MODIFICATION AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF TITANIUM ANODIC OXIDE FILM

ABSTRACT

With the continuous development of science and technology, the demand for energy in life is also increasing, which will also lead to the aggravation of environmental pollution. Due to excessive exploitation and extensive use, a large amount of polluted gas is produced in the air, which is the main reason for the aggravation of environmental pollution. At the same time, the waste water, sewage and automobile exhaust gas produced in daily life will aggravate the degree of pollution and affect people's health and life. Therefore, it is an urgent need to find a material that can achieve sustainable development and has non-toxic, harmless, good performance, and recyclable use. Titanium dioxide prepared by electrochemical anodic oxidation process has special structure and properties, and has become one of the photoanode materials with great potential in the field of photoelectrocatalysis. Anodic oxidation is usually regarded as a process of electrolytic oxidation by electrochemical method and a way to form an oxide film by combining with the matrix ions. This

layer of oxide film has a certain role in protecting the substrate and decorative aesthetics and some special properties. The preparation of titanium anodic oxide film is divided into dense type and nanotube type. There is a connection between the oxide crystals produced in the titanium oxide film and the crystallography of the titanium matrix.

In this paper, titanium anodic oxidation films and titanium anodic oxidation nanotubes were prepared in H_3PO_4 electrolyte and mixed electrolyte of ethylene glycol + ammonium chloride aqueous solution. After a series of comprehensive tests on the oxide film after anodic oxidation of titanium by XRD, PL, UV and electrochemical workstation, we can realize the whole process of the oxide film from the beginning of oxidation crystallization to the formation. Moreover, the effects of different voltages and different times on the properties of the oxide film were also analyzed. The corrosion resistance and hydrophilic and hydrophobic properties of titanium anodic oxide film were studied by testing the corrosion resistance and hydrophilic and hydrophobic properties of different samples. The specific research contents are as follows :

(1) $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ composite photoanode materials were designed and prepared. In this experiment, the surface of anodized titanium alloy was modified by chemical bath deposition method, and the performance change of TiO_2 was studied by loading trace FeOOH particles. It has been

reported in the literature that FeOOH has important application value in adsorption and catalysis, and exhibits good electrochemical performance. The microstructure and morphology of the composite samples were characterized. The composition changes before and after recombination were analyzed by EDS. The charge transfer of the samples was analyzed by photoluminescence spectrometer. The photocurrent density, electrochemical impedance and Mott-Schottky curve of the prepared composite samples were analyzed by electrochemical workstation. It was found that the structure of the titanium anodic oxide film was the densest at the oxidation voltage of 40 V, and the photocurrent density was the highest and the electron transport speed was the fastest. FeOOH was loaded on the 40 V oxide film. Through a series of characterization, the photocurrent density of the composite sample reached 0.79 mA/cm^2 , and the charge transfer resistance in the electrochemical impedance spectrum was $9200 \ \Omega$. The photoelectrochemical properties of the composite samples were improved.

(2) $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ composite photoanode materials were designed and prepared. In this experiment, the surface of anodized titanium nanotubes was modified by one-step hydrothermal method. Using titanium as the matrix, ethylene glycol+ammonium chloride aqueous solution as the electrolyte, the required samples were prepared by adjusting the time. MoS_2 is abundant in nature, low cost, can absorb a wide range of visible

light, and has good electrical conductivity. Therefore, the optimal sample was selected by hydrothermal method to compound molybdenum disulfide, and the effect of molybdenum disulfide on the photoelectrochemical properties of titanium anodized nanotubes was studied. The morphology, phase, element composition, photocurrent density, electrochemical impedance and Mott-Schottky information of TiO_2 nanotubes and MoS_2 nanotubes prepared at different time were analyzed by SEM, XRD, EDS and electrochemical workstation, respectively. The two-step anodic oxidation was carried out on the basis of one-step anodic oxidation. The results showed that the TiO_2 nanotubes prepared by two-step anodic oxidation and the nanotubes after composite MoS_2 were all improved in various properties.

KEY WORDS: titanium anodized film, titanium anodized nanotubes, FeOOH , MoS_2 , Photochemical property

目录

摘要.....	III
ABSTRACT.....	VI
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 钛及其合金简介.....	1
1.3 阳极氧化工艺简介.....	2
1.3.1 阳极氧化电位.....	3
1.3.2 阳极氧化时间.....	4
1.3.2 阳极氧化温度.....	4
1.4 TiO ₂ 的结构与基本性质.....	5
1.4.1 TiO ₂ 晶体结构.....	5
1.4.2 TiO ₂ 物理化学性质.....	6
1.4.3 TiO ₂ 光催化机理.....	6
1.5 TiO ₂ 光阳极的改性方法.....	7
1.5.1 离子掺杂.....	7
1.5.2 贵金属沉积.....	8
1.5.3 半导体的复合.....	8
1.5.4 负载型 TiO ₂ 光阳极.....	9
1.6 钛阳极氧化膜的种类.....	10
1.6.1 致密性阳极氧化薄膜.....	11
1.6.2 多孔型纳米管阳极氧化薄膜.....	12
1.7 本论文的选题依据和主要研究内容.....	12
1.7.1 论文选题依据.....	12
1.7.2 论文主要研究内容.....	13
第 2 章 实验材料及表征方法.....	15
2.1 实验所用试剂和仪器.....	15
2.1.1 实验试剂.....	15
2.1.2 实验仪器及设备.....	15

2.2 材料的表征.....	16
2.2.1 X 射线衍射分析 (XRD)	16
2.2.2 场发射扫描电子显微镜分析 (SEM)	16
2.2.3 傅氏转换红外线光谱分析仪 (FTIR)	16
2.2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱分析 (UV-vis)	16
2.2.5 光致发光光谱分析 (PL)	17
2.2.6 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	17
2.2.7 接触角分析 (CA)	17
2.2.8 极化曲线分析.....	17
2.3 光电性能测试.....	17
第 3 章 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 的制备及光电化学性能.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 实验部分.....	20
3.2.1 钛阳极氧化膜的制备.....	20
3.2.2 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的制备.....	21
3.3 实验结果分析.....	22
3.3.1 不同电压下的样品形貌.....	22
3.3.2 样品的形貌分析.....	23
3.3.3 样品的 XRD 分析.....	23
3.3.4 样品的 EDS 分析.....	24
3.3.5 样品的 XPS 分析.....	25
3.3.6 样品的 FT-IR 分析.....	26
3.3.7 样品的 UV-vis 分析.....	27
3.3.8 样品的光电化学分析.....	28
3.3.9 样品的 PL 及 Mott-Schottky 分析.....	31
3.3.10 样品的亲疏水和防腐蚀性能分析.....	32
3.4 本章小结.....	35
第 4 章 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的制备及光电化学性能分析.....	36
4.1 引言.....	36
4.2 实验部分.....	37

4.2.1 钛阳极氧化纳米管的制备	37
4.2.1 钛阳极氧化纳米管复合 MoS_2 的制备	37
4.3 实验结果分析	38
4.3.1 不同时间下的样品形貌	38
4.3.2 两步阳极氧化制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的形貌分析	39
4.3.3 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 XRD 分析	40
4.3.4 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 EDS 分析	40
4.3.5 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 XPS 分析	41
4.3.6 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的拉曼分析	42
4.3.7 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 UV-vis 分析	43
4.3.8 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的光电化学分析	44
4.3.9 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 Mott-Schottky 与机理分析	48
4.3.10 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的亲疏水和防腐蚀性能分析	49
4.4 本章小结	52
第 5 章 结论与展望	53
5.1 结论	53
5.2 展望	54
参考文献	55
攻读硕士学位期间的科研成果	65
致谢	65

第1章 绪论

1.1 引言

“绿水青山就是金山银山”，随着如今科技的不断蓬勃发展^[1]，生活中对能源的需求也越多^[2]，这也会导致环境污染的加重，由于开采过度 and 大量使用，这便是导致环境污染加剧的主要原因之一^[3-6]。与此同时，日常生活中的废水、污水以及汽车尾气的排放的气体也会加重污染的程度，影响着人们的身体健康和正常的生活^[7-10]。故此，寻找一种可以实现可持续发展并且具有无毒无害、性能较好、可循环利用的材料便是当下迫在眉睫的需求^[11]。通过电化学阳极氧化工艺后，制备的二氧化钛具有特别的结构和性能，很早就成为光电催化领域具有很大大潜力的光阳极材料之一^[12]。

1.2 钛及其合金简介

众所周知，钛及其合金拥有诸多良好的性能，例如密度低^[13]、强度高^[14]、弹性模量低^[15]、生物相容性好^[16]等，故使得其大量使用于不同行业中，像医疗器械、航空制造工业、汽车制造行业、航海及化学工业^[17]。

我们知道在地球中含有许多元素，而钛就是其中储量比较丰富的元素之一，占地球所有元素的 0.62 %左右，储量约两亿吨左右^[18]，元素符号为 Ti，原子序号 22，在地壳众多金属中排在第四位^[19-20]。钛存在的历史也很悠久，最早是英国的 W.G^[21]在磁铁矿中发现了此化学元素 Ti，并将其命名为 Menachanite。随后德国的 Klaproth 在 W.G 的研究基础上又发现了一种新的金属，称之为 titanium^[22-23]。但是钛合金在工业生产上应用的时间却比较晚，一直到二十世纪 60 年代才开始作为一种结构材料被使用，这主要是因为钛对空气中的许多元素有着极强的亲和力，并易产生物理化学作用，这就会导致钛及其合金的生产成本比较高。近些年钛及钛合金之所以在现代工业中取得大范围的使用，是因为其自身具备诸多良好的特点与性质。早从上个世纪 40 年代开始，钛及合金就已经应用于医疗中，因其具备良好的机械性能^[24]和耐腐蚀性，所以大量存在牙科与医疗等器械材料中^[25]。钛及合金因具有较强的拉伸应力和强度而广泛应用于航空与汽车工业，例如飞机的起落架、机翼、等紧固件中。近年来除航空工业

以外在新能源各个领域也是频繁使用，新能源汽车的发动机和配件也是利用钛及其合金具备高强度和高韧性等优点而制造的^[26]。还例如船只由于长时间接触海水，易受到海水中微量元素的腐蚀，而使用钛及其合金制造的船身因具备耐腐蚀性，就会减少事故的发生和增加材料的使用年限，因此钛及其合金变成了一种热门的材料。在能源化工生产中，钛因其具有较高的耐蚀性也会经常用作电解槽的制造^[27]。但是钛也会存在一些弊端，我国的钛资源比较稀缺，原材料的使用会导致钛加工材料的成材率的降低，导致价格昂贵，并且容易在高温时发生氧化，所以其使用的范围受到了一定的限制，故对钛及其合金表面进行改性有助于提高其各方面的性能。

1.3 阳极氧化工艺简介

阳极氧化，顾名思义利用电化学的方法来电解氧化的过程，并与金属离子结合形成金属氧化膜的一种途径^[28-29]。这层钛阳极氧化膜具有很强的保护集体作用，可增加材料表面美观性以及一些其他的特殊性质。从这个机制原理出发操作的钛阳极氧化，只涵盖了制备钛阳极氧化膜的工艺程序。阳极氧化法工艺采用的设备如图 1-1 所示，阳极使用钛片，阴极采用铂片，在给予一定的电压下，使得阳极表面生成一层致密的氧化膜^[30]。有报道显示，金属及其合金在一定条件下都可进行阳极氧化工艺，增加其表面的美观性和提升基体保护作用。此类工艺目前广泛应用于精密零部件、金属表面涂色、无线电器材、家电内饰等各个方面^[31]。

从整个世界范围来看，很多国家很早之前就开始对钛阳极氧化技术进行了大量的研究，例如一些发达国家，早在上个世纪七十年代左右，他们就提出的“钛及其钛合金的阳极化”这类概念，并且将其改进扩充作为国家使用标准来推广应用^[32]。上个世纪六十年代，我国就开始对这方面进行大量研究，而日本也是从这个时间开始研究钛阳极氧化技术。在 1980 年左右，E.J. Kelly^[33]等阐述了钛及其合金在未来世界的发展趋势，并且描述了钛阳极氧化工艺可以有效改善钛基体的一系列性能。

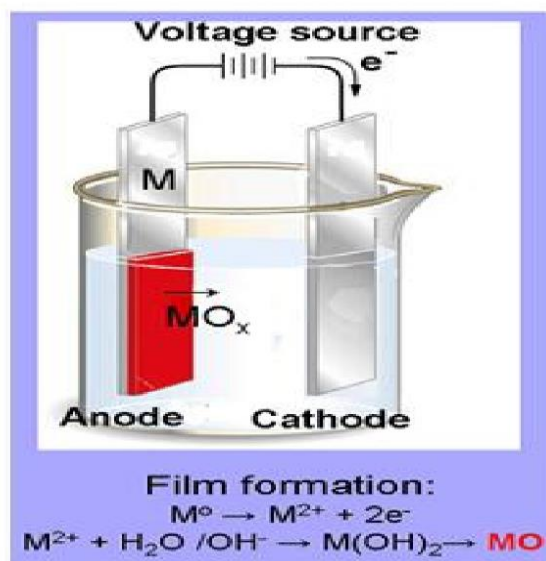


图 1-1 阳极氧化法的装置图

1.3.1 阳极氧化电位

在阳极氧化工艺中，氧化电位会左右着钛阳极氧化膜制备的进程，起到关键的作用。显而易见，随着电位的提高会加快钛氧化膜的制备进度与氧化物结晶速度^[34]。通俗来说，阳极氧化过程中的氧化电压会对氧化膜的孔径大小起一定的作用，低电位下产生的膜表面孔径较小并且孔数繁多，而在高电位下会使膜的孔径变大，但孔数少。在一定范围内高的电压会促进生成不仅致密还规则且均匀的膜^[35]。然而，当下许多研究人员对于恒电位下形成的钛阳极氧化膜微观组织结构存在不同的意见。

一些科研人员认为，在高的氧化电位下才会生成钛氧化膜中的氧化物。Mantzila^[36]等在酸性电解液中采用调控不同的氧化电位得到了多组钛阳极氧化膜样品，通过绘制的拉曼光谱来研究它们的微观组织，得到结果显示，锐钛矿型结构的钛阳极氧化膜只会出现在高电压下，而在较低的电位下所制备的钛氧化物形状是无序且不规则的，电压的改变对微观结构产生一定的影响。不仅如此，Popa 等^[37]系统地阐述了氧化电位的改变也会影响钛氧化物的生成与结晶，并得出类似结论：在小于 20 V 的氧化电位下，钛氧化膜的结构为无序且不规则，氧化电位大于 20 V 时，锐钛矿类型的钛氧化物就开始长出，一旦电位达到 80 V 时，氧化膜中会形成成片的结晶。例如 Pankuch 等^[38]在研究钛阳极氧化膜的微观结构时，采用拉曼研究显示，在过低的电位下所生长的钛氧化物薄膜依然

为无序且不规则，而当氧化电位升到一定数值时，拉曼光谱中才会出现了锐钛矿结构。

1.3.2 阳极氧化时间

在一定的电位下，增加阳极氧化的时间也会促进钛氧化膜的生长^[39]。随着时间的增加，在氟化铵水溶液中，阳极氧化钛纳米管会呈现不同的结构形貌。从一开始的纳米孔到纳米环结构再到最后的纳米管结构，而随着时间的越来越久，纳米孔的孔径会越来越小，管壁增厚。相同地，在阳极氧化薄膜中随着时间的变化，膜层厚度也会发生改变。在从 Arsov 等^[40]人的研究中发现，在一定的氧化电压下，改变氧化时间，拉曼光谱中锐钛矿峰的强度也会随之改变。随着研究的深入，Arsov 等^[41]又发现了一些新的现象，即钛阳极氧化物薄膜中的锐钛矿结构或金红石结构可能只受到氧化电压的影响，在稳定且恒定的氧化电位下，钛氧化膜的结晶类型并不会因为改变其时间而发生变化，但是会增加氧化膜的结晶度。对于钛氧化膜的结晶行为，也有不少科研人员对其进行研究。Prusi 等^[42]通过实验得出，氧化时间对氧化膜的结晶行为存在重要的影响，在稳定的高压下，当氧化时间很短时，在拉曼光谱图上会出现锐钛矿和金红石等特征峰，而当氧化时间增加到 1 min 时，拉曼光谱中发现只有金红石的峰，这个现象说明增加氧化时间会使钛氧化物膜由锐钛矿结构会转变成最终态的金红石结构。相似地，Ohtsuka 等^[43]使用一些表征技术进行了系统研究，得出氧化电压不变的情况下，随着时间的改变，氧化膜的厚度与折射率都会发生变化。于是便产生了猜测，这极可能是钛氧化膜在随时间增加的过程中脱水引起的，即给定一定的电压，增加氧化时间会促进其产生较为致密且规则的钛阳极氧化薄膜^[44]。

1.3.2 阳极氧化温度

阳极氧化的过程，简单意义上说就是化学溶解与氧化物生成二者速度的竞争^[26]。温度对阳极氧化的过程也会存在一定的影响，较大概率的影响其溶解速度，但是对钛氧化物的生成速度微乎其微。但是当电解液的温度变高中，竞争中的化学溶解为主要进程，阳极氧化工艺中制备的 TiO_2 纳米管就会产生腐蚀，纳米管结构变得不规则并无序^[45]。电解液温度较低时，竞争中的两者速度都会变慢，都会影响纳米管的生长速度，使其生长速度变缓，纳米管变厚，管径变小导致管口出现堵塞。通常实验会采取室温条件下进行，在这个温度下制备的

纳米管薄膜，生长得有序且规则，比表面积也会增大，其耐腐蚀性能会相应的提升。

1.4 TiO₂ 的结构与基本性质

在半导体氧化物中，二氧化钛由于使用的范围特别的广泛，包括光催化、染料敏化太阳能电池、太阳能板以及医学器件^[46]，是研究最广泛的材料之一。大多数这些应用都要求材料具有高的比表面积，这可以通过减小尺寸至纳米尺度来实现。这样二氧化钛电子性质的变化就可以被包含在内，从而改进和优化该过程的整体效率。

1.4.1 TiO₂ 晶体结构

我们都知道 TiO₂ 主要存在三种晶体结构^[47]:锐钛矿、金红石和板钛矿。板钛矿因性能较差而使用的很少，并且环境中存在也少。锐钛矿相与金红石相结构的 TiO₂ 属于四方晶系^[56]，锐钛矿和金红石两种类型都是每个八面体与周围 8 个八面体相连接，每 4 个 TiO₂ 分子组成一个晶胞。但是由于连接的方式和畸变的差异，所以会改变彼此的密度、能带结构以及物理性质^[48]，也会影响其表面的结构与吸附能力，进而导致彼此存在不同的光电化学性能。在常温下锐钛矿的性质不会轻易改变，但是处于高温时，会转变为金红石结构^[49]。而金红石^[79]的 TiO₆ 八面体与两个 TiO₆ 共边相连着，同时又与其他八个 TiO₆ 单元共顶相连，如图 1-2 所示。据报道金红石相的 TiO₂，其结构是典型 AX₂ 型化合物，禁带宽度大概为 3.0 eV^[47]，研究显示，金红石因存在缺陷少、吸附能力弱、比表面积小等系列问题^[80]，导致其光电化学性能不如锐钛矿^[50]。众所周知锐钛矿的禁带宽度稍微宽一点，达到 3.2 eV^[51]，因其具有大的比表面积，而被大量使用在电池中，一度成为光吸收金属类型材料的载体。

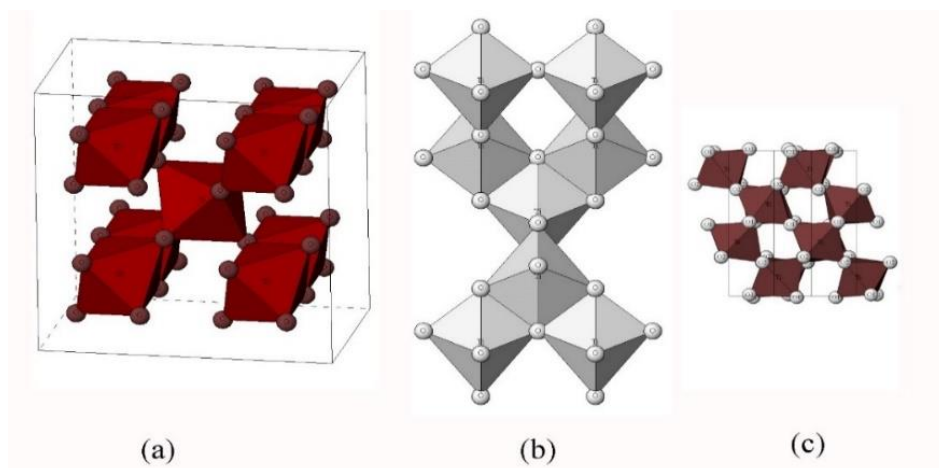


图 1-2 TiO_2 的晶体结构图^[52]: (a) 金红石; (b) 锐钛矿; (c) 板钛矿

1.4.2 TiO_2 物理化学性质

研究可知, TiO_2 具有半导体特性, 温度会影响其电导率。温度上升, 电导率也随之递增^[53]。当 Ti、O 的原子比按 1:2 的化学计量数来计算时, TiO_2 的电导率会小于 10^{-10} s/m 。测试 TiO_2 的物理性质时, 需要将 TiO_2 晶体的结晶方向考虑在内。据报道 TiO_2 具有高的介电常数, 导致其电学性能突出, 故电子行业中常利用 TiO_2 高的介电常数等性质来制造电容器等电子器件^[54]。二氧化钛具有无毒性且化学性质稳定等特点, 是一种偏酸性的两性氧化物^[124], 与其他物质发生物理化学反应的概率较低。同时也不会与 O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CO_2 和 NH_3 发生反应, 更不溶于有机酸和弱无机酸, 微溶于碱和热硝酸溶液^[55]。

1.4.3 TiO_2 光催化机理

TiO_2 作为 N 型半导体, 在能带理论中, 其能带结构与其他材料存在不同的特征, 半导体材料的价带能量较低, 导带较高, 并且能带结构呈现非连续性^[56]。 TiO_2 光催化机理如图 1-3 所示。

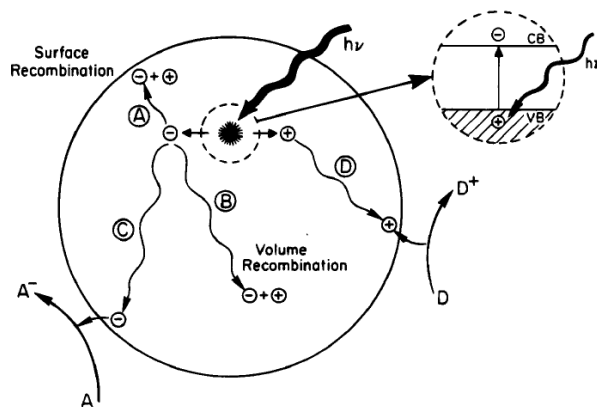


图 1-3 TiO_2 的光催化机理图^[56]

研究可知, TiO_2 的 E_g 在 3.0-3.3 eV 范围内, 具有合适的导带和价带位置, 使得载流子的氧化还原能力变强。当入射的光能量 $h\nu$ 大于等于禁带宽度 E_g 时, 其电子就会受激发并开始跃迁, 导带上便得到电子 e^- , 价带上生成空穴 h^+ , 在导带上生成电子 e^- , 随着迁移的过程中并在内部产生一些复合^[57]。此过程中已迁移到表面但是在表面遗留下来的空穴 h^+ 和电子 e^- 是光催化进行中至关重要的活性物质^[52]。与此同时, 空穴 h^+ 还可与表面吸附的水或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的自由基^[125], e^- 与氧气发生反应, 生成 $\cdot\text{O}_2^-$, 具有极强还原性, 能够降解污染空气的有机物, 保护自然环境。

1.5 TiO_2 光阳极的改性方法

TiO_2 的光催化性能较之其他材料都较低, 主要原因是因为其光生载流子的复合严重, 寿命不长, 大约 3.25 eV 的宽带隙。因此, 想要提高 TiO_2 光阳极催化性能, 就需要科研人员对太阳光的利用率提升的同时还要使光生载流子的复合减少^[58]。科研人员可使用光阳极的改性方法来改良 TiO_2 光阳极的弊端问题, 改性主要存在以下方法: 离子掺杂^[59]、贵金属沉积^[60]、半导体的复合^[61]和负载型 TiO_2 光催化剂等。

1.5.1 离子掺杂

当下, 大量研究表明过渡金属、稀土金属参与 TiO_2 光阳极的改性。过渡金属因具备价态的差异而导致 TiO_2 光阳极存在不同的改性作用, 金属得失离子与价态存在一定的关系, 这些金属中高于 Ti^{4+} 的会得到电子, 而低于 Ti^{4+} 的会得到空穴, 此过程中伴随着缺陷的产生, 便会增加电子与空穴的停留时间。陆祥昕等^[62]阐述了在 TiO_2 光阳极中加入 Fe 元素掺杂, 得到的复合材料粒径变小、产生的比表面积就会变大, 存在更多的吸附位点, 制备的 Fe 基 TiO_2 (Fe-TiO_2) 光阳极相比单纯 TiO_2 光阳极的催化性能得到了稳步的提升。金属离子掺杂既存在优点也有弊端, 优点是通过改变 TiO_2 的结构, 降低了 TiO_2 的带隙能量, 扩大光响应的范围。弊端显而易见的是更容易形成潜在的空穴-电子对复合中心, 掺杂含量的范围也存在局限性。TACHIKAWA T 等^[63]采用时间分辨漫反射光谱 (TDR) 分析了 C 元素和 S 元素共同对 TiO_2 改性的影响。结果显示, C 基 TiO_2 (C-TiO_2) 和 S 基 TiO_2 (S-TiO_2) 光阳极催化剂比单纯的 TiO_2 光阳极催化剂性

能有了明显改善，如图 1-4 所示。

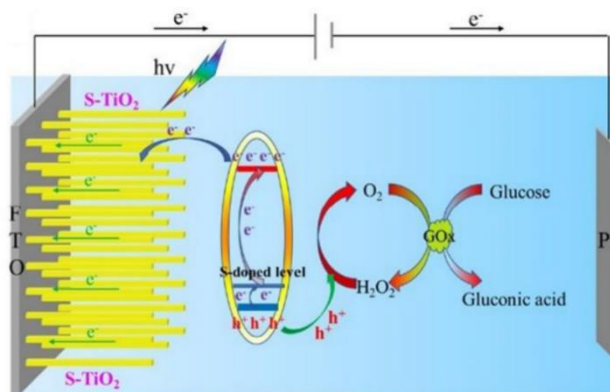


图 1-4 S 基 TiO_2 纳米阵列水分解示意图

1.5.2 贵金属沉积

除了上述掺杂离子外，还可以在 TiO_2 的负载贵金属，来影响其表面电子的分布，增加电子-空穴对的分离，这能够提高载流子的寿命以及扩大可见光的响应区，故此加强 TiO_2 光阳极的催化性能。因为 TiO_2 的能级比贵金属的能级高，所以 TiO_2 表面上的一些电子会传输到贵金属上， TiO_2 的表面就会失去电子，结果导致电子-空穴对复合的机会降低^[62]。科研中，经常使用贵金属来对 TiO_2 进行改性，例如 Pt、Ag、Au 等^[64]，但是 Pt 应用的范围最广。Peng C^[65]等证明了钛纳米线（NWs）可以通过银纳米粒子（NPs）装饰（银装饰钛纳米线）而被可见光显著驱动，由于 Ag NPs 的表面等离子体共振，在可见光照射下，Ag 装饰的 TiONWs 表现出显著的光电化学（PEC）分解水性能。Xing Y 等^[66]在可见光驱动的光电化学分解水应用中，基于装饰有金纳米颗粒（NPs）（Au- TiO_2 ）的 TiO_2 光电极，既是一种高效的可见光响应光阳极，它是由长度超过 $9\ \mu\text{m}$ 的 Au NPs 装饰的分离良好的 TiO_2 纳米线（NW）阵列组成，在可见光照射下，其光电流比纯的 TiO_2 NW 高出约 16 倍。贵金属沉积存在的优点是促进电子-空穴对的分离，扩大光响应范围，缺点是贵金属成本高且材料有毒性。

1.5.3 半导体的复合

半导体材料的耦合也是 TiO_2 改性的一种有效途径，我们可以将其认为是 2 个半导体材料之间的简单掺杂。 TiO_2 材料在改性的过程中经常会选用与 TiO_2 能带结构相似，或者选择其禁带较窄的半导体材料进行改性，增加了电子-空穴对的几率和光催化活性。两种半导体材料的复合也可以称为形成异质结，异质结

包括传统的异质结构、p-n 半导体复合和 Z 型异质结构等，如图 1-5。但是 ii 型（交错型）异质结类型对电荷的转移和分离更有效果，光催化性能最好。有研究显示，CdS/TiO₂ [68] 的异质结构光阳极材料性能要高于纯的 TiO₂，这是因为 CdS 具有较窄的禁带宽度，导致光阳极对光的转化率增强。胡继月等 [69] 人用化学浴沉积法制备了 FeOOH/TiO₂ 复合薄膜型优质结构，发现该异质结构促进了光生载流子的迁移速率，增大了其可见光响应区域，从而改善了光催化活性。Tongon W 等 [70] 人研究介绍了一种制备可见光响应性纳米复合薄膜的便捷而廉价的方法：通过微波辅助溶胶-凝胶技术，将掺银的 TiO₂ 添加到合成的 MCM-41 中，形成 Ag/TiO₂/MCM-41 结构，结果表明，Ag 和 MCM-41 增强 TiO₂ 光阳极催化剂具有很高的吸附性和光催化性能。

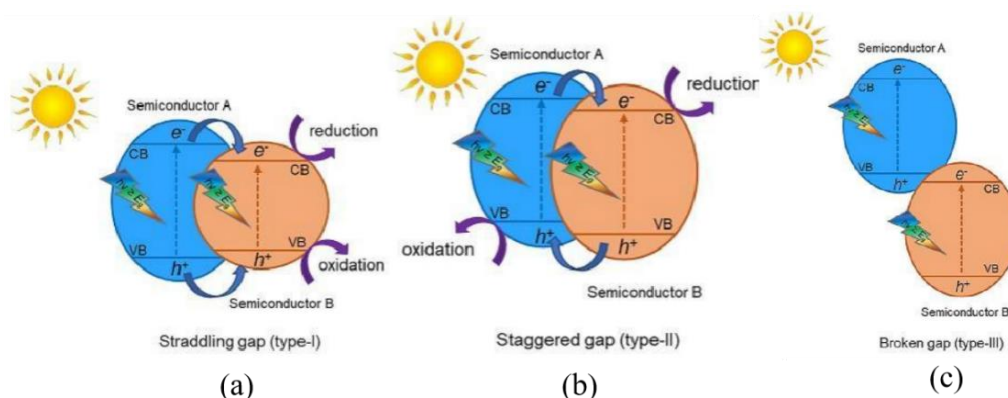
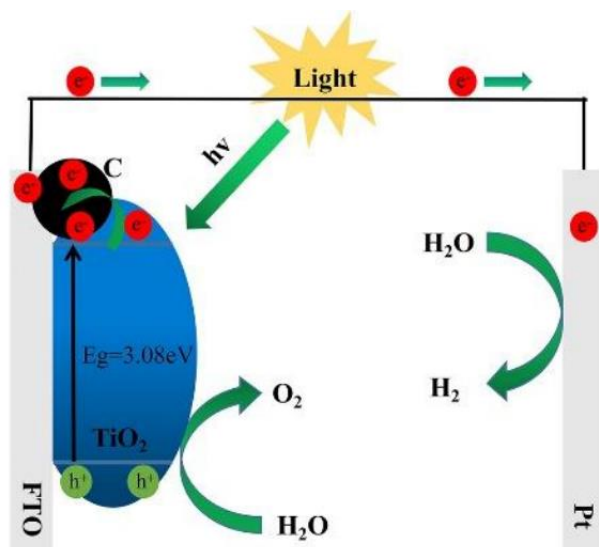


图 1-5 传统异质结示意图：(a) i 型；(b) ii 型；(c) iii 型 [67]

1.5.4 负载型 TiO₂ 光阳极

通过 TiO₂ 负载不同的材料，增强其电子的传输速度，增加复合后表面的活性位点，防止团簇的形成，从而提高其光催化活性。Qaiser K 等 [71] 人通过简单的水热技术合成高效的 TiO₂/rGO 型纳米复合材料，结果表明，与单独使用 TiO₂ 相比，2% TiO₂/rGO (TrG₂) 降解水介质中艳红绿 (BG) 的效率最高。李春晓等 [72] 人先通过水热法制备了 TiO₂ 纳米柱阵列，再次利用水热法制备 TiO₂@C 核壳纳米柱阵列，结果显示复合后的 TiO₂@C 样品与单独的 TiO₂ 光阳极催化剂在光电化学方面呈现出更好的性能，过程中电荷分离和转移如图 1-6 所示。研究还发现使用 MOFs 材料与半导体复合成为光阳极催化剂，这是一种新型的的光阳极设计方案和途径，具有很大的应用潜力。

图 1-6 TiO₂@C 中电荷分离和转移示意图^[72]

Chen J 等^[73]为了克服这些缺陷，通过优化合成条件，在 MIL-101 (Cr) 上生长 TiO₂ 粒子，利用多种技术对复合样品的光电化学性能开展了测试^[81]，并评估了其在可见光照射下降解液态四环素和气态甲苯的光催化活性，其中 T-MCr-60 的光催化活性尤为突出，如图 1-7 所示。

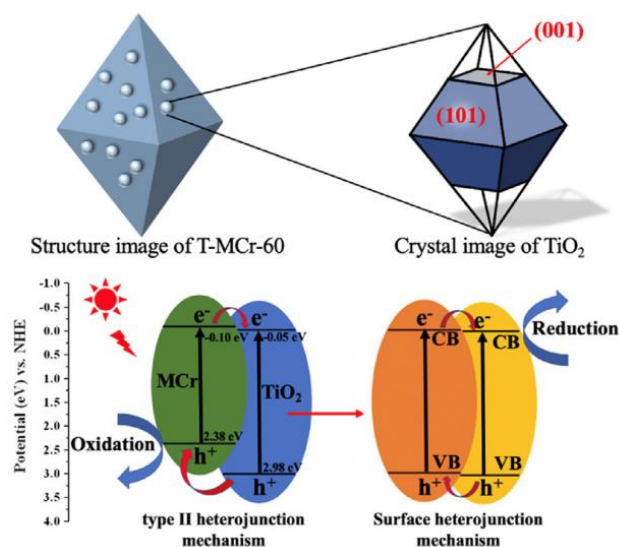


图 1-7 T-MCr-60 中电荷分离和转移示意图

1.6 钛阳极氧化膜的种类

实验中经常使用酸性和盐类溶液来制备钛阳极氧化薄膜。但是使用碱性溶液制备阳极氧化膜的却很少，这是因为钛阳极氧化膜的膜层生长速度要比其溶解速度快。碱性溶液对膜层的溶解效果较强，氧化膜在这种环境下不容易生成。

在这些酸性和盐类溶液中，阳极氧化得到的大都是致密型的氧化膜或者是多孔型的纳米管状薄膜^[26]。在一些 F 元素这种卤素元素电解液中，更容易生成钛纳米管类型的阳极氧化薄膜。当下，对于钛阳极氧化薄膜以及钛纳米管薄膜的形成机理存在各种各样的说法。对于钛的阳极氧化膜生长机理^[44]，存在两个动力学模型，一个是高场模型（high-field mode），另一个是低场模型(low-field mode)。

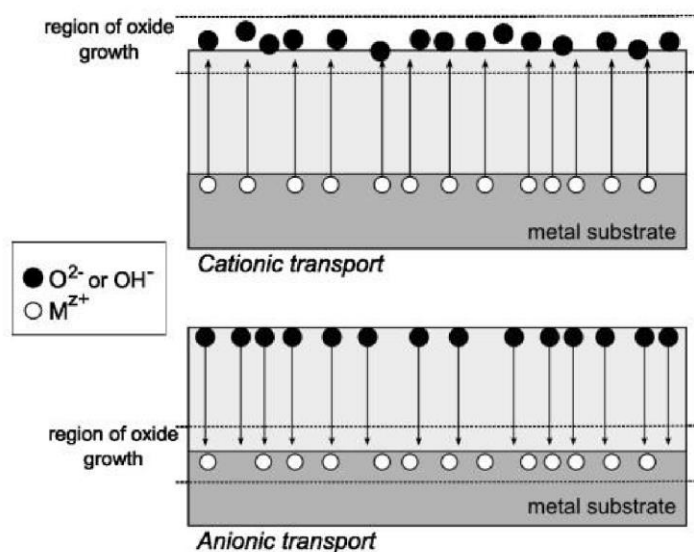


图 1-8 钛阳极氧化膜表面离子迁移示意图^[44]

1.6.1 致密性阳极氧化薄膜

当下，钛阳极氧化膜中氧化物晶体的生成原理存在两种观点，第一种观点是通过外场作用下，钛阳极氧化膜中氧化物会从非晶态转变为结晶态，这就会生成 TiO_2 晶体。另一种观点就是钛阳极氧化膜中的氧化物晶体与钛基体的晶体学息息相关，氧化膜结晶的基体晶体外延生长机理。在阳极氧化中，影响到钛阳极氧化膜生长的决定因素是氧化电位。显而易见，电位的改变会影响着钛氧化膜的生长与氧化物结晶。Mantzila 等^[74]在酸性电解液中通过调控不同的电压，研究了对应生长的钛阳极氧化物薄膜的微观结构，研究发现，在 10 V 电压下生成的钛氧化物形状无规则且不定性，当电压处于 45V 时的钛氧化膜则为锐钛矿结构。相同地，又有一些研究者发现，在较低的电压下所形成钛氧化物薄膜的结构是无规则，但是当电压跃升到 60 V 时，就会在拉曼光谱中发现锐钛矿的光谱峰。

也有科研报道过，在低氧化电压下发现了锐钛矿结构，使用 TEM、SE 等表征工具，Vanhumbeeck J F 等^[75]在 10 V 以下的电压中发现了锐钛矿结构的氧化物。Goff H L^[77]将电压控制在 1 V 以下，此时会出现 5-8 nm 的钛阳极氧化膜，使用拉曼光谱对其分析发现，这与 20 V 电压下的钛氧化膜（锐钛矿型）拉曼光谱性质非常相似。不仅如此，使用 AFM 和 STM 等表征技术，Xia 等^[78]在充分研究了钛阳极氧化膜的生长规律后，证明了阳极氧化膜的局部结晶性，得出了在 -50 mV 负电位下所形成的钛阳极氧化膜，其纳米结构生长均匀，这个研究也是当下钛能够在阳极氧化中最低电压下所生长出钛氧化物的报道。除了电压的影响，延长氧化时间也会对钛阳极氧化膜的生成有着决定因素。有一些研究者发现，在恒电位下，氧化时间对其膜层厚度存在一定的影响，增加时间会钛阳极氧化膜的厚度降低^[76]，这是因为在长时间的氧化下，膜层脱水，在恒电压下，增加氧化时间会使氧化膜层变得更加致密且结构变得有序。

1.6.2 多孔型纳米管阳极氧化薄膜

多孔型的 TiO_2 纳米管结构特殊，其比表面积较大，这也会扩大 TiO_2 材料的使用范围。很多研究者通过电化学阳极氧化的方法来得到 TiO_2 纳米管，结构排列整齐且有序，因为操作简单，容易控制等优点，成为热点研究材料。钛阳极氧化纳米管阵列的发展历程总共可以归纳为三个时代，第一代的纳米管结构是在氢氟酸环境电解液中生长出来的，生长出来的纳米管长度有限且不均匀。第二代的纳米管阵列是在氟化物的盐溶液中制备的，例如氟化铵（ NH_4F ）、氟化钠（ NaF ）等盐溶液，生长出来的纳米管长度可以达到 5-6 微米左右。但是其缺点依然是结构不均匀且存在倒伏的现象，这是因为电解液溶液中的氟离子对纳米管存在刻蚀作用，不利于纳米管的形成。最新的研究证明，可以使用有机溶剂来当做电解液，代替之前使用的 H_2O 溶液，这就是经常说的第三代具有创新的纳米管，在这个溶液里制备的纳米管长度可以达到几十或者上百微米，而且纳米管结构均匀且光滑，具有一定的美观性，为下一步对纳米管的精确掺杂做出一定的理论基础。

1.7 本论文的选题依据和主要研究内容

1.7.1 论文选题依据

随着如今科技的不断蓬勃发展，生活中对能源的需求也越多，这也会导致

环境污染的加重，由于开采过度和大量使用，使空气中产生大量的污染气体，这便是导致环境污染加剧的主要原因^[82]。使用不同的半导体型材料作为光阳极材料进行光催化研究可以完美提高能源转换效率，为搭建良好的水分解体系提供了解决方法^[52]。所以寻找一种可以实现可持续发展并且具有无毒无害、性能较好、可循环利用的材料便是当下迫在眉睫的需求，而钛及其合金刚好具备此类特点，所以被大量使用在生活的各个行业中。由于钛合金的硬度较低且易发生高温氧化，其使用范围受到了限制，对钛合金表面进行改性可以有效提高其综合性能，通过电化学阳极氧化工艺，制备的二氧化钛具有特别的结构和性能，很早就成为光电催化领域具有潜力的光阳极材料之一。

1.7.2 论文主要研究内容

针对钛阳极氧化后二氧化钛光阳极材料活性位点少、吸附性能较差的问题，将其与具有良好的可见光响应的半导体材料复合，形成了新型的复合材料。主要研究如下：

(1) 设计与制备 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 复合光阳极材料。本试验使用化学浴沉积法对阳极氧化后的钛合金表面进行修饰，通过负载微量的 FeOOH 颗粒来研究对 TiO_2 的光电化学性能变化。文献已报道 FeOOH 在吸附和催化中具有重要应用价值，并且呈现良好的电化学性能。对复合后样品的微观组织结构和形貌进行了表征，使用 EDS 分析复合前后的成分变化，采用光致发光光谱仪 PL 对样品电荷转移进行分析，通过使用电化学工作站对制备的复合样品进行了光电流密度、电化学阻抗和莫特肖特基曲线的分析。探究 FeOOH 对钛阳极氧化膜性能的影响机制以及在 40 V 下 Ti 40V-FeOOH 材料光电化学性能提升的原因。

(2) 设计与制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合光阳极材料。本试验使用一步水热法对阳极氧化后的钛纳米管表面进行修饰。以钛为基体，乙二醇+氯化铵水溶液作为电解液，采用对时间的调控来制备所需的样品。 MoS_2 在自然界中储量丰富、成本低，可以吸收大范围的可见光，具有良好的导电性，故选择最优的样品采用水热法复合 MoS_2 ，并研究了 MoS_2 对钛阳极氧化纳米管光电化学性能的影响。采用 SEM、XRD、EDS 和电化学工作站分别分析测试了不同时间下制备的 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后纳米管的形貌、物相、元素组成、光电流密度、电化学阻抗和 Mott-Schottky 信息。并选择在一步阳极氧化的基础上进行了二步阳极氧化。

探究了 MoS_2 对钛二步阳极氧化纳米管的影响机制以及在 50 min 下复合材料光电化学性能提升的原因。

第 2 章 实验材料及表征方法

2.1 实验所用试剂和仪器

2.1.1 实验试剂

表2-1 实验试剂

药品名称	纯度	生产厂家
钛片	----	润德金属材料有限公司
七水合硫酸亚铁	AR	国药集团
硫脲	AR	阿拉丁
硫酸钠	AR	阿拉丁
四水合钼酸铵	AR	国药
氯化钠	AR	阿拉丁
氟化氢	AR	麦克林
乙二醇	AR	成都市科隆化学品有限公司
丙酮	AR	国药集团
无水乙醇	AR	国药集团
去离子水	----	实验室自制

2.1.2 实验仪器及设备

本实验中使用的设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器及设备型号

实验仪器	型号	生产厂家
电化学工作站	CHI-760E	上海辰华仪器有限公司
超声波清洗器	KH3200DE	昆山禾创超声仪器有限公司
去离子水机	VE-10CH-A	深圳市宏森环保科技有限公司
电子天平	BSA124S	赛多利斯科学仪器（北京）有限公司
搅拌器	85-1	上海志威电器有限公司

表 2-2 续表

实验仪器	型号	生产厂家
智能恒温磁力搅拌器	D20-1	上海志威电器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9123A	上海精宏实验设备有限公司
高温马弗炉	KSL-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
反应釜	-----	南京滨正红仪器有限公司
移液枪	-----	大龙兴创实验仪器有限公司
烘箱	DHG-90366	上海精宏实验设备有限公司
直流电源	M8813	深圳市博斯特电子仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X-射线衍射仪	D8	布鲁克（北京）科技有限公司
红外光谱分析仪	IRPresting-21	上海弋翔仪器有限公司
光功率计	PL-MW2000	泊菲莱科技有限公司

2.2 材料的表征

2.2.1 X 射线衍射分析（XRD）

本文制备的薄膜样品采用 Bruker 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪，用来分析所制备样品的晶体结构。

测试条件：样品扫描速度：5°/min，范围：10°-90°，工作电流：40 mA，工作电压：40 kV，扫描步长：0.02°。

2.2.2 场发射扫描电子显微镜分析（SEM）

本文制备的薄膜样品采用日立 S-4800 型扫描电子显微镜及能谱仪（EDX），加速电压：10-15 kV，工作距离：8-10 mm，有磁性的样品需要喷金处理。

制样方法：取已经制备的样品用导电胶粘在衬底上，无需喷金，放入镜仓。

2.2.3 傅氏转换红外线光谱分析仪（FTIR）

本文制备的薄膜样品采用日本岛津公司生产的 IRPrestige-21 傅立叶变换红外光谱仪，波长范围：400-4000 cm^{-1} 。

2.2.4 紫外-可见漫反射吸收光谱分析（UV-vis）

本文制备的薄膜样品采用日本津岛公司生产的 UV-3600 型紫外可见分光光度计，对测试材料的光吸收性能、电子结构以及材料的禁带宽度进行分析。以

BaSO₄ 作为参考物，测试波长范围：300-800 nm，分辨率：0.1 nm。

2.2.5 光致发光光谱分析 (PL)

本文制备的薄膜样品采用日本日立公司 Horiba Fluorolog 3-22 型荧光光度计，激发波长：520 nm，发射谱扫描范围：550 nm-850 nm。

2.2.6 X 射线光电子能谱分析 (XPS)

本文制备的薄膜样品采用塞墨菲世尔 K-Alpha 型号能谱仪，来测试样品表面膜层化学元素组成以及化学态，利用 1486 eV 的 X 射线源，使用功率：300 W，工作电压：12 kV，工作电流：20 mA，以 284.8 eV 碳谱线对所获取的峰谱进行校正。

2.2.7 接触角分析 (CA)

使用接触角测量仪对薄膜样品进行表面接触角测量，将滴水量取 8 μL ，选取样品的多处位置进行多次滴液测量，最终取平均值进行分析。

2.2.8 极化曲线分析

采用上海辰华生产的 CHI760E 型电化学工作站对制备的薄膜样品进行测试，使测试样品的面积为 1 cm^2 ，参比电极：Ag/AgCl 电极，对电极：Pt 丝，电解液：3.5 wt %NaCl 溶液。

2.3 光电性能测试

本文制备的薄膜样品采用电化学工作站测量，所制得的钛阳极氧化膜作为工作电极，通过不同的电化学测试手段分析其光电性能。

LSV 测试条件：在规定的电位范围内采用 10 mV s^{-1} 条件对样品进行扫速测试，分别测定暗态和光态下的起始电位和电流特性。

I-t 测试条件：选定电压对制备材料施加偏压后，相同间隔时间内切换光暗状态，对样品进行光电流-时间曲线进行测试。

EIS 测试条件：制备的样品先测出开路电压，然后选择频率的范围和振幅的交流电势波，通过等效电路拟合测试结果得到材料的电荷转移电阻及相关性质。

M-S 测试条件：选择电位区间对制备的钛阳极氧化膜样品进行阻抗-电位测试，采用公式 2-2 计算转化成 Mott-Schottky (M-S) 曲线。其中横坐标表示腐蚀电位，纵坐标为 $1/C^2$ 。

$$\frac{1}{C^2} = (2\pi f Z_i)^2 \quad (2-1)$$

$$N_d = (2/\varepsilon\varepsilon_0 q)[d(1/C^2)/dV]^{-1} \quad (2-2)$$

第3章 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 的制备及光电化学性能

3.1 引言

随着如今科技的不断蓬勃发展，生活中对能源的需求也越多，这也会导致环境污染的加重，由于开采过度和大量使用，使空气中产生大量的污染气体，这便是导致环境污染加剧的主要原因。光催化技术具有干净、环保、价格低廉等特点，现已逐渐成为解决能源问题和生态污染问题的最有效率的方法之一^[6]。钛及其合金因具有许多良好的性能，所以被大量应用于航天技术、车辆、化学化工以及医学行业^[7]。由于钛合金的硬度较低且易发生高温氧化，其使用范围受到了限制，故此对钛合金表面进行改性可以有效提高其综合性能。钛合金进行表面的改性可以改善其耐磨耐蚀性、可加工性、导电性和表面活性。工业中钛合金表面的改性技术有许多，例如电镀、化学镀、阳极氧化、微弧氧化、激光束处理等^[13]。采用电化学阳极氧化法制备的钛氧化物功能材料不仅拥有低成本、易操作等特点，还具有良好的光电化学性能、较好的稳定性等特点，所以导致其成为近年来一种炙手可热的新材料^[88-89]。钛的阳极氧化工艺，顾名思义是将钛片置于阳极，阴极为镍片，使其处于自制的电解液溶液中，在调控不同的工艺参数，使其阳极表面生成规则且致密的钛氧化膜^[93]。相关文献^[84-85]表明，在钛合金表面进行阳极氧化工艺并制备羟基磷灰石膜时，向电解质中加入硫酸钠有助于阳极膜中 Ca 的原子比的增加。不同的氧化电压是影响氧化膜的颜色以及微观形貌的主要因素之一。制备试样的孔径、孔隙率和阳极氧化膜层的厚度均与氧化电压有关^[86-87]：随电压的升高，这些参数也随之增大。制备钛阳极氧化膜颜色与膜层的厚度之间紧密相连，同时膜厚度又决定了膜层的机械性能及使用性能^[90-92]。

使用不同的半导体材料作为光阳极材料进行光催化研究可以完美提高能源转换效率，为搭建良好的水分解体系提供了解决方法。钛阳极氧化后的薄膜成分主要为 TiO_2 ，类似这样的许多过渡金属氧化物，目前都已经被科研人员研究成光阳极用来吸收太阳能并进行光催化反应。

FeOOH ^[94]是生活中常见的半导体矿物，其具有良好的可见光效应。铁基催

化剂合成的成本较低，并且铁元素在自然界中大量存在，近年来，在吸附和催化中具有重要应用价值的 FeOOH 受到了科研人员越来越多的关注。本试验采用化学浴沉积法在阳极氧化后的钛合金表面沉积适量 FeOOH 颗粒。

3.2 实验部分

3.2.1 钛阳极氧化膜的制备

以钛合金（TA1）为基体，将钛片切割为 $40\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。TA1 的化学成分见表 3-1。

表 3-1 TA1 的化学成分

元素	Al	Mn	Fe	C	N	H	O	Ti
wt%	0.700~2.000	0.300	0.080	0.050	0.012	0.150	0.100	余量

基体钛合金分别需要经过 3 个工艺步骤：预处理、阳极氧化、后处理。

(1) 预处理 正常情况下，钛合金在自然条件下，表面会生长一层钝化膜，该钝化膜会对钛合金阳极氧化的进行起到阻扰作用，因此对基体进行预处理的目的是有三个：一是去除钛表面的钝化膜，二是去除钛表面存在的杂质，三是使钛表面更加光滑。依次使用 200、400、600、800、1 000、2 000#等不同的 SiC 水磨砂纸打磨钛合金表面，使得钛合金表面不会出现划痕，并且在室温下机械打磨达到在显微镜下观察报道划痕为止^[95]，使用蒸馏水进行冲洗，烘箱干燥。再将干燥后的钛合金片用活化液进行处理，再依次用去离子水冲洗、超声清洗，烘干，最后进行阳极氧化处理^[96]。阳极氧化预处理具体过程如图 3-1 所示。

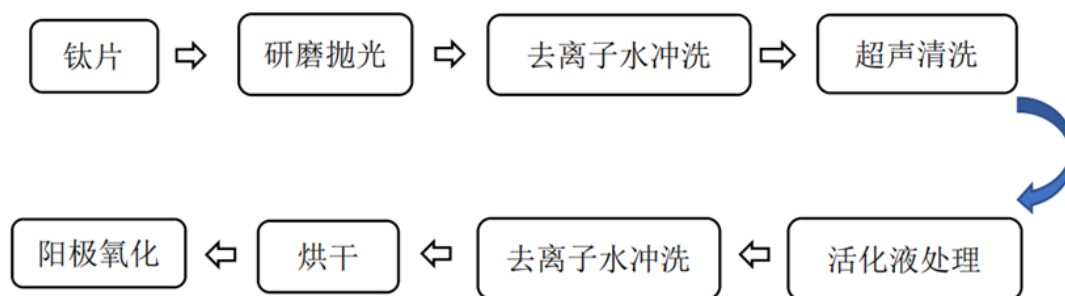


图 3-1 阳极氧化预处理示意图

(2) 阳极氧化过程 使用直流脉冲稳压电源进行阳极氧化。阴极用不锈钢板，阳极为钛合金，阳极氧化液为 1 wt% 的磷酸 (H_3PO_4) 电解液，阳极和阴极之间相距 5 cm。控制氧化时间为 10 min，氧化温度为 20 °C，改变氧化电压来观察试验现象，钛合金阳极氧化过程如图 3-2 所示。

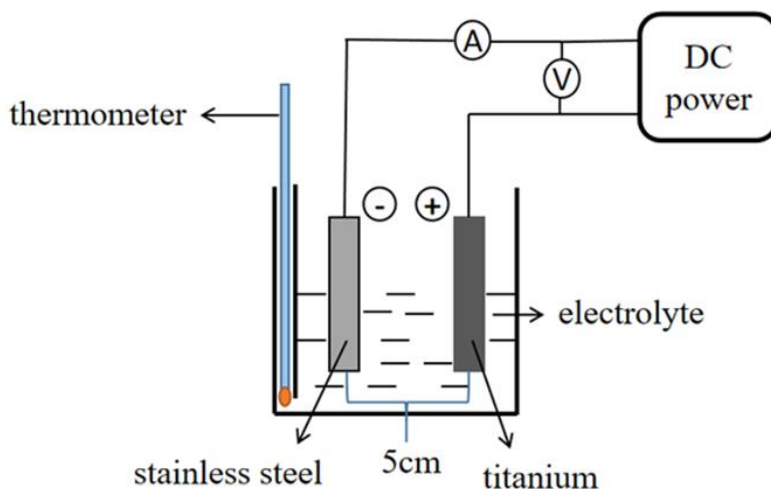


图 3-2 钛合金阳极氧化过程示意图

(3) 阳极氧化后处理 制备得到的样品经过去离子水冲洗之后，处于烘箱在 60 °C 条件下烘干 6 h，再取出密封，用于后续试验。制备的样品宏观照片如图 3-3 所示。

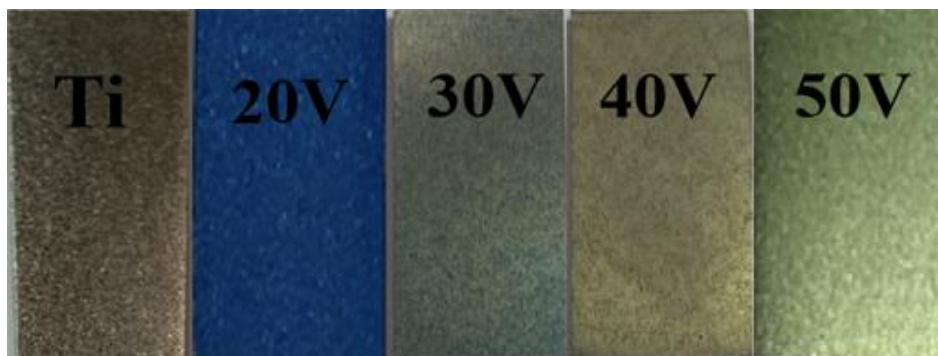


图 3-3 制备样品宏观图

3.2.2 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的制备

本论文采用了化学浴沉积法在阳极氧化后的钛合金表面沉积适量 FeOOH 颗粒。配制 100 mL 0.1 mol/L 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液，溶剂为超纯水，然后将阳极氧化后的钛合金片整齐平躺放入配制好的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，静置 24 h。最后将试样取出，缓慢地用超纯水冲洗掉表面杂质并于烘箱 60 °C 烘 6 h，得到了钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的样品，复合后的样品如图 3-4，从图中可以看到在

40 V 的氧化膜上沉积一层淡黄色的膜层。

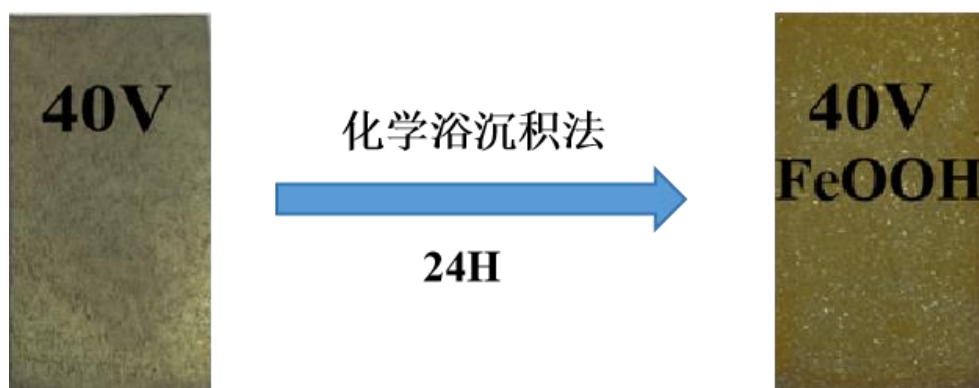


图 3-4 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的宏观样品图

3.3 实验结果分析

3.3.1 不同电压下的样品形貌

图 3-5 为钛合金基体在不同氧化电压下形成的钛氧化膜的表面形貌 SEM 图。3-5(a) 是在 20 V 氧化电压下形成的氧化膜，可以看到表面相对光滑，在 30 V 氧化电压下形成的氧化膜相较于 20 V 时表面生长出零散的白色晶体，类似“花瓣状”结构，图 3-5(b) 可见，其成分为 TiO_2 。随着电压稳步增加，在 40 V 氧化电压下形成的钛氧化膜表面铺满了这些“花瓣状”结构，结构规则均匀，相对于 30 V 时， TiO_2 晶体也随着逐渐变大如图 3-5(c)。当氧化电压达到 50 V 时，图 3-5(d) 能看到钛氧化膜表面的 TiO_2 晶体颗粒逐渐融合在一起，并慢慢消失，氧化膜表面出现微孔和晶体溶解的现象。故在 40 V 的氧化电压下，钛合金氧化膜呈现出最规则且稳定的形貌结构。

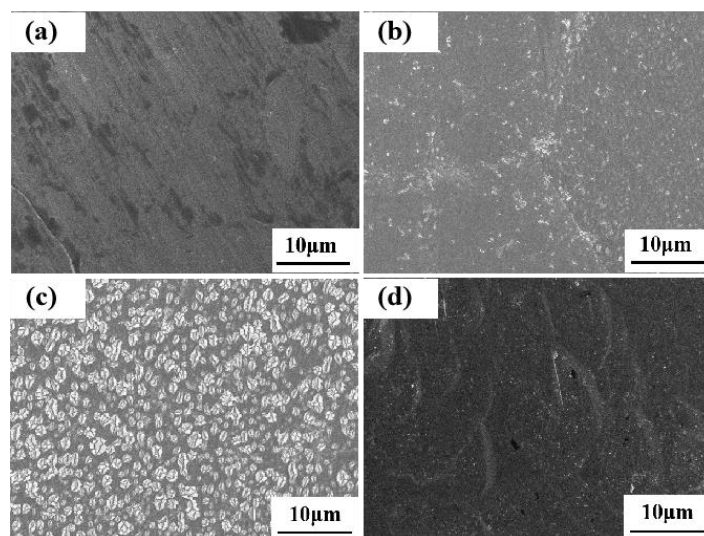


图 3-5 不同电压下的样品形貌图：(a) 20 V，(b) 30 V，(c) 40 V，(d) 50 V

3.3.2 样品的形貌分析

图 3-6 为钛合金基体和阳极氧化膜的 SEM 形貌。图 3-6(a) 是钛合金基体的 SEM 形貌，可以看到试样组织基本一致，基体表面较为规则且平滑。图 3-6(b) 是在 40 V 电压下产生的阳极氧化膜，之前已经分析过氧化膜表面随机分布着许多尺寸在 0.5~1 μm 之间的规则小颗粒，图 3-6(b) 右上方为这些小颗粒的局部放大形貌，可以看出这些颗粒具有明显的“花瓣状”结构，根据文献^[44]可知这些“花瓣状”结构主要是由 TiO_2 结晶构成的。图 3-6(c) 为 40 V 条件下阳极氧化膜上复合 FeOOH 的 SEM 形貌，可以看出在“花瓣状”的 TiO_2 结晶表面分布着许多尺寸在 100 nm 左右大小的白色颗粒。在图 3-6(d) 中可见 FeOOH 颗粒错综地分布在阳极氧化膜表面。通过对复合样品的形貌分析，可以得出 FeOOH 成功负载在氧化膜表面。

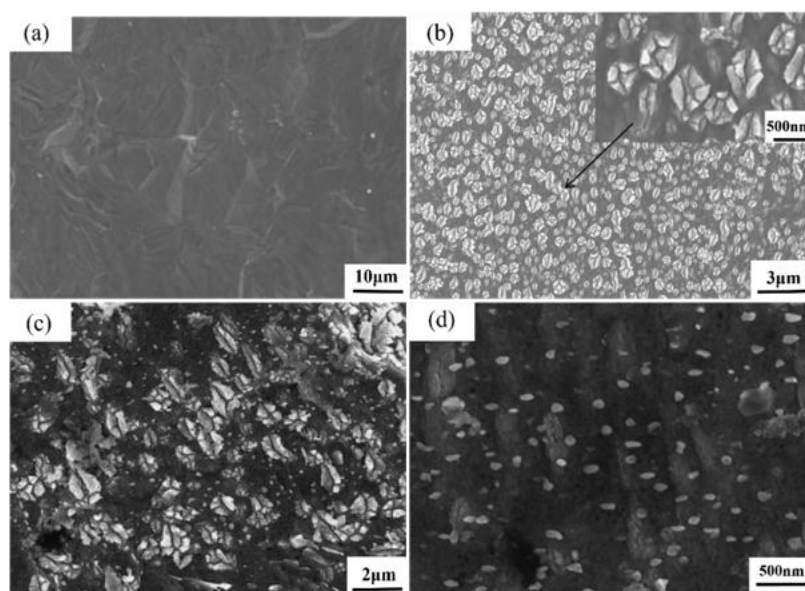


图 3-6 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 前后的样品形貌: (a) 钛基体, (b) 钛 40 V, (c) Ti 40 V- FeOOH , (d) 图(c)局部放大

3.3.3 样品的 XRD 分析

对钛合金在不同电压下制备的氧化膜层以及复合 FeOOH 后的膜层结构进行了物相分析，XRD 测试结果如图 3-7 所示。在 20~50 V 电压下阳极氧化膜的 XRD 特征峰大体一致，在衍射角度为 35.3° 、 40.3° 、 53.0° 、 63.0° 、 70.8° 、 76.4° 处出现了较强的衍射峰，这些分别对应钛的(100)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112) 晶面，与标准卡片(JCPDS No: 65-3362)基本吻合，说明没有出现晶态的其

他物质。但是在氧化膜表面复合的 FeOOH 的衍射峰并不明显，表明所复合的 FeOOH 为非晶态，又由于 X 射线的穿透能力比较强而阳极氧化膜层较薄，并且 FeOOH 的含量较低，故 X 射线直接穿透膜层，因此图中只出现金属钛的衍射峰。值得注意的是，XRD 谱中无其他衍射峰出现，表明复合试样的纯度较高，没有产生其他杂质。

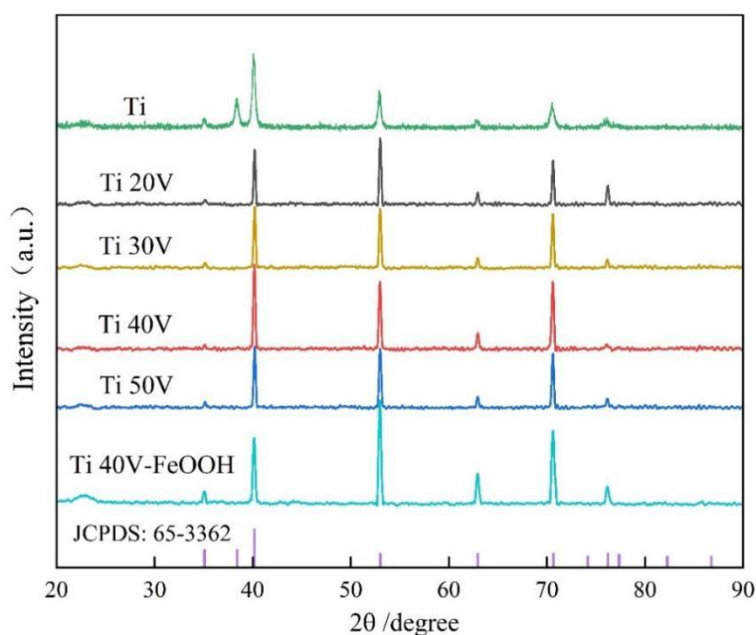


图 3-7 不同电压下钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 的 XRD 图谱

3.3.4 样品的 EDS 分析

采用 X 射线能谱仪对钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 后的氧化膜表面的元素组成进行定量分析。图 3-8(a) 是钛基体在阳极氧化后和氧化膜表面复合 FeOOH 后的 SEM 形貌。选取其中一块平坦区域对其成分进行 EDS 点扫分析，从图 5(b) 可以得出钛阳极氧化后的膜层仅含有 Ti、O、C 和微量 Fe 元素，氧含量较多，说明氧化膜的氧化程度较高。选取“花瓣状”结构负载 FeOOH 的区域对其成分进行能谱分析，从图 5(c) 可以看出，阳极氧化膜表面复合 FeOOH 后，氧化膜表面的 Fe 元素含量变高，成分达到 2.64%。说明在钛阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的制备较为成功。钛阳极氧化膜元素组成见表 3-2。

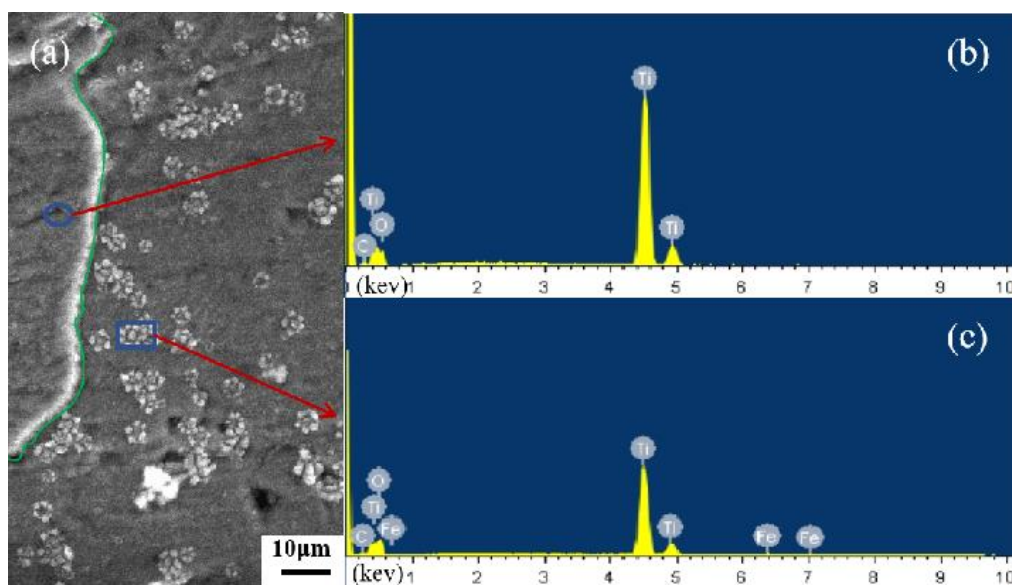


图 3-8 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的 EDS: (a) 取样位置 SEM 图, (b) 复合前 EDS 谱, (c) 复合后 EDS 谱

表 3-2 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的元素组成表 (质量分数%)

试样	Ti	O	Fe	C
阳极氧化膜	76.59	21.96	0.04	1.41
阳极氧化膜表面复合 FeOOH	84.33	12.05	2.64	0.98

3.3.5 样品的 XPS 分析

使用 X 射线光电子能谱对 40 V 钛合金阳极氧化膜以及钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 的样品进行 XPS 分析, 结果见图 3-9。图 3-9(a) 显示钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 中含有 Ti、O、C 和 Fe 元素。因为 X 射线只透入 5 nm 的厚度, 只停留在表面复合的 FeOOH 膜层, 故钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 试样表面的 Ti 2p 特征峰较弱。图 3-9(b) 为钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 试样的 Fe 2p 谱, 可见位于 710.9、724.7 eV 处为 Fe 元素的特征峰, 二者之差为 13.8 eV, 分别属于 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 物种, 也证明了 Fe³⁺ 的存在。在图 3-9(c) 中, Ti 2p 由于电子的自旋-轨道耦合, 使得 Ti 2p 分解成两种物种, 分别是 Ti 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 这两个峰, 两个峰都是成对出现的, 位于 464.8 eV 和 459.7 eV, 故能得出钛的自旋轨道的分离能大概为 5.1 eV, 由此可以呈现钛阳极氧化膜中的 Ti 元素是以 Ti⁴⁺ 离子的形式存在。在图 3-9(d) 中可以看出 C 1s 在 286.2 eV 的峰对应的是 C-O 键, 在图 3-9(d) 中可以得出 O 1s 在 531.2 eV 处的峰与 C 1s 一样为 C-O 键。

通过对 40 V 钛合金阳极氧化膜以及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的试样进行 XPS 分析后得出，成功制备出 FeOOH 并负载在氧化膜表面。

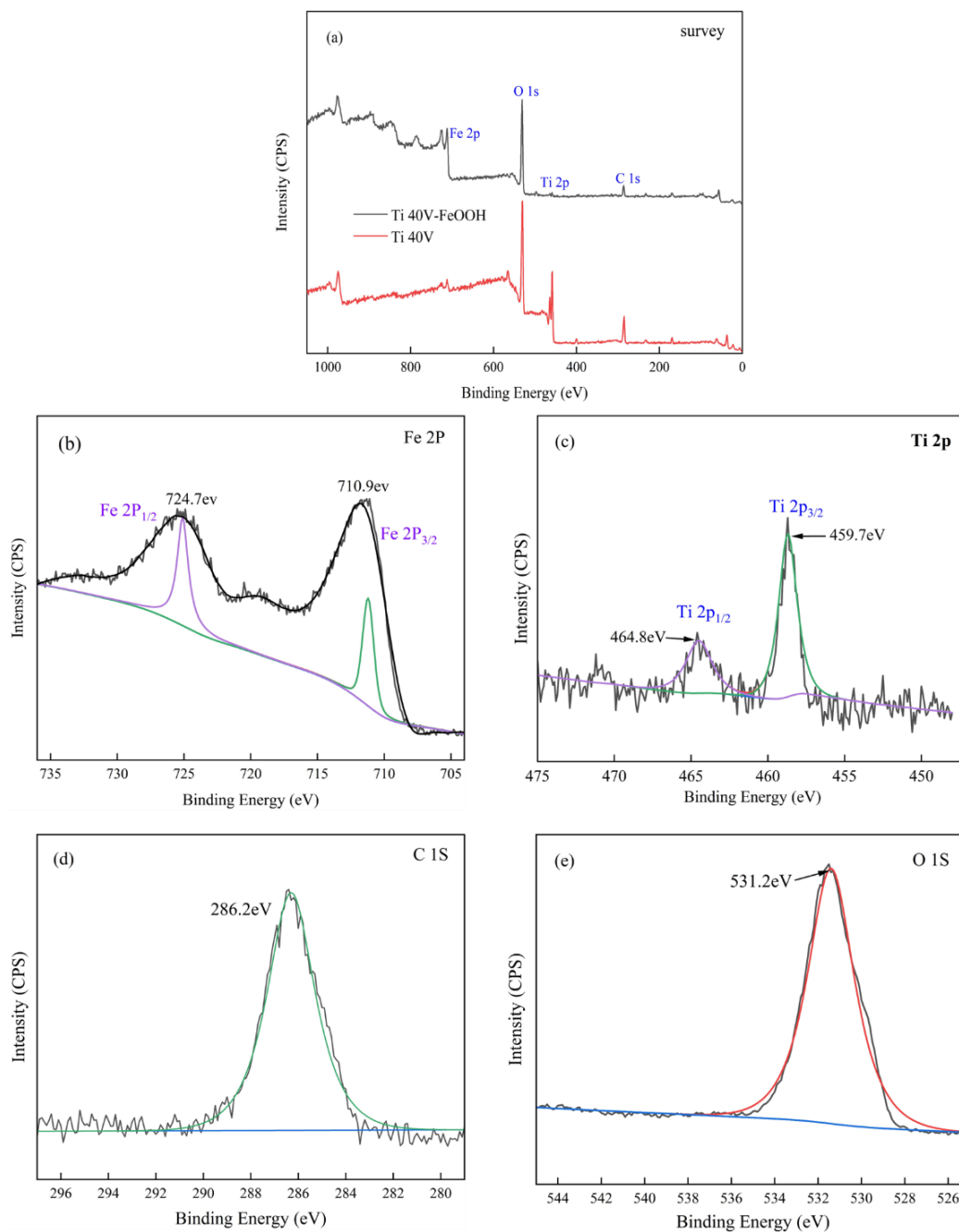


图 3-9 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的 XPS 图: (a) 全谱, (b) Fe 2p, (c) Ti 2p, (d) C 1s, (e) O 1s

3.3.6 样品的 FT-IR 分析

图 3-10 为 40 V 钛合金阳极氧化膜以及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的试样的红外光谱图。图中可以观察到样品在 481 cm^{-1} 处有一个特征峰，这是因为存在 Ti-O-Ti 键被拉伸而引起的，说明了两个样品中都有 TiO_2 存在。

复合 FeOOH 的样品在 1190 cm^{-1} 处出现一个峰，这是因为 Fe-O 键的振动产生的。并且在 3289 cm^{-1} 处有一个峰，这是由于 Fe-O-O-H 键的拉伸，证明在 40 V 钛合金阳极氧化膜表面成功复合了 FeOOH。

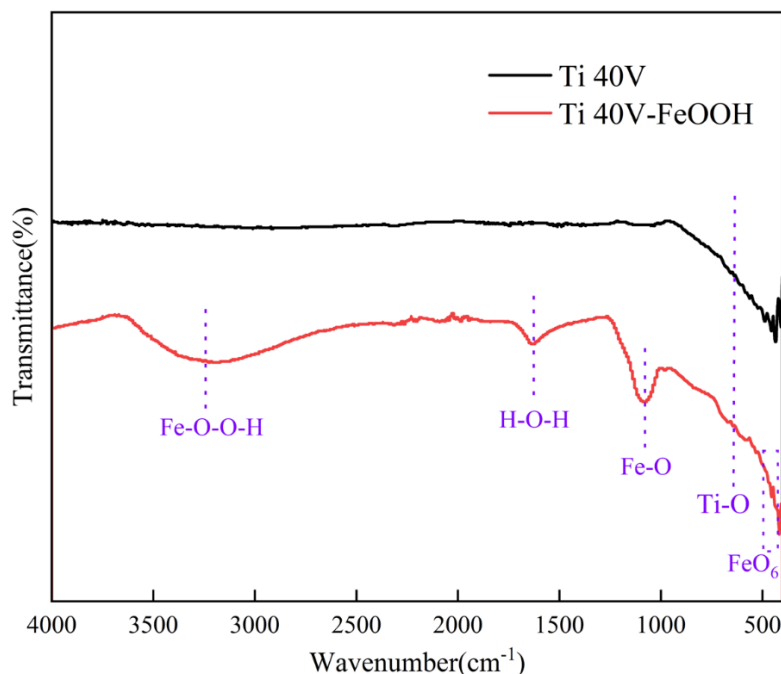


图 3-10 钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 的 FT-IR 图

3.3.7 样品的 UV-vis 分析

图 3-11(a) 是制备的 40 V 下钛阳极氧化膜和在 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 的 2 个样品的 UV-vis 吸收光谱，由图中可以看出，40 V 下钛阳极氧化膜和复合 FeOOH 后的氧化膜的吸收边大概在 400 nm 附近，这是因为其只对紫外光进行响应。40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 的光吸收边较纯 40 V 氧化膜发生了红移，由 400 nm 移至 450 nm，且 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 的样品在 450 和 600 nm 范围内出现 1 个不是很明显的吸收峰，这说明复合的样品同时具有 40 V 钛合金阳极氧化膜的吸收特征，在 300~600 nm 波长范围内对可见光的吸收能力明显提高。

图 3-11(b) 是样品的 Kubelka-Munk 函数与光子能量的关系图，即禁带宽度。由图中可以看出，通过计算得出 40 V 下钛阳极氧化膜和在 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 的粗略带隙值分别为 2.76 eV 和 2.51 eV。可以看出所制备的 FeOOH 膜层具有优良的导电性，能够使表面形成更方便的电子传输渠道，增加载流子的传输速度，使得 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH

的样品较之有着更优异的光电化学性能。

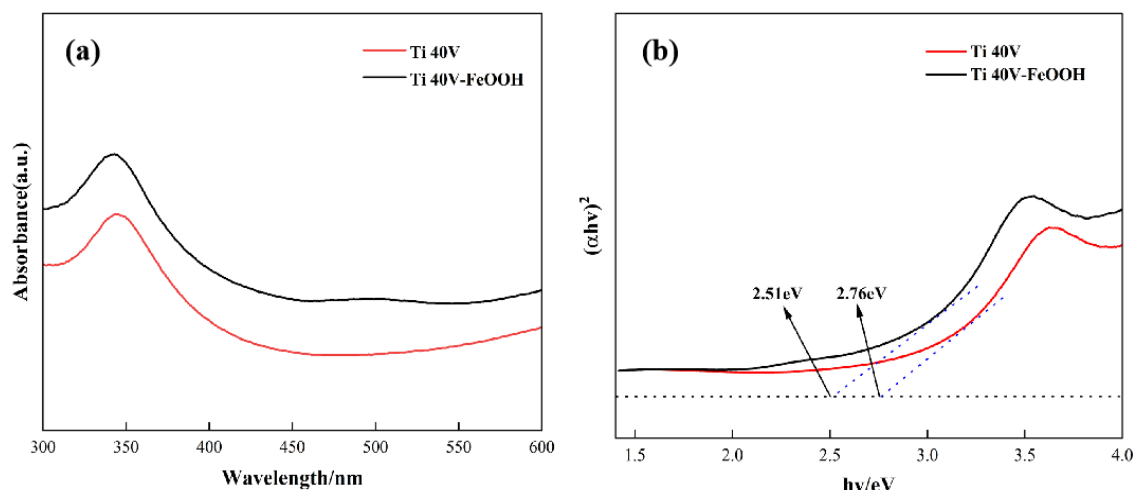


图 3-11 (a)样品钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的 UV-vis 吸收光谱；(b) 禁带宽度

3.3.8 样品的光电化学分析

使用 3.5% (质量分数)NaCl 溶液作为电解液，测试钛合金阳极氧化膜和复合 FeOOH 后的氧化膜的光电流密度曲线 (J-t) 和 LSV 曲线，间隔时间为 30 s，测试结果见图 3-12。

由图 3-12 (a) 可以看出钛合金基体在光照和黑暗条件下的 LSV 曲线比较接近，其光电流密度和暗电流密度值差距也很小，说明钛合金基体的 PEC 性能较低。由图 3-12(b)可以看出在光照条件下，钛在 20 V、30 V、40 V 和 50 V 电压下阳极氧化膜的光电流密度比钛合金基体的光电流密度有了明显的增强，因为此时的钛合金阳极氧化膜层最为致密，且厚度最大，所以 40 V 时的光电流密度达到最强，达到 0.58 mA/cm^2 ，说明钛合金阳极氧化工艺在一定范围内可以增强其光学性能。

由图 3-12(b) 可以看出在 40 V 钛合金阳极氧化膜表面生长 FeOOH 后，光电流密度比 40 V 未生长 FeOOH 时的情况有所增强，说明 FeOOH 在激光照射下会在表面生成许多光生载流子，促使电子-空穴对的复合变得更多。在阳极氧化膜表面负载的 FeOOH 起到了捕获空穴的效果^[89]。由图 3-12(c) 中的 LSV 曲线可以看出，在 40 V 时复合 FeOOH 的试样的光电流密度达到 0.79 mA/cm^2 ，比 40 V 未生长 FeOOH 时的情况的光电流密度增强许多。由图 3-12(d) 中的 J-t 曲线可以看出，当给与光照时，这些制备的钛合金阳极氧化膜的光电流密度值陡然上升，并且电流密度在光照过程中的传输较稳定，这表明制备的阳极氧化膜样品

在光电稳定性方面得到了提升, 光生电子-空穴之间的复合有了明显改善。当黑暗条件下, 制备的钛合金阳极氧化膜光阳极的光电流密度值减小为 0, 很明显制备的试样都具备良好的瞬态光响应特性, 由此可知, 在 40 V 阳极氧化膜表面复合 FeOOH 有利于提高其光学及半导体性能。

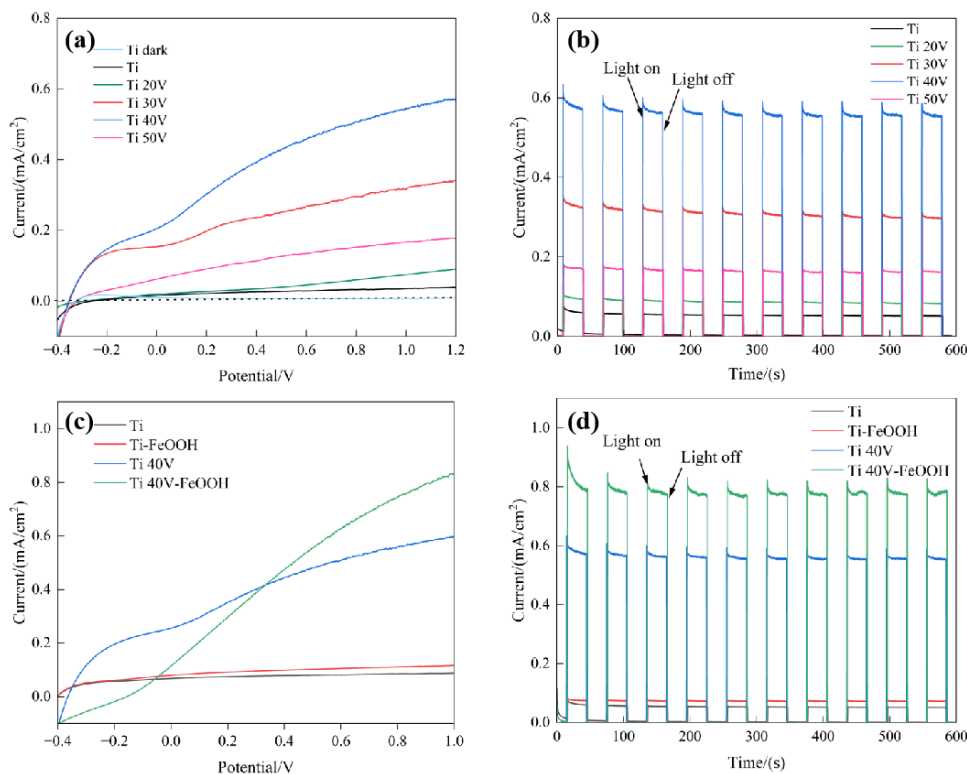


图 3-12 钛阳极氧化膜复合 FeOOH: (a) 不同电压下的 LSV 图; (b) 不同电压下 J-t 图;
(c) 复合前后的 LSV 图; (d) 复合前后的 J-t 图

进一步证明 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 具有良好的光电化学性能, 通过图 3-13 使用的电化学阻抗谱 (EIS) 来阐述电极与电解质之间的电荷转移信息, 图 3-13 分别为不同电压下阳极氧化膜、阳极氧化膜复合 FeOOH 后的 EIS 谱。EIS 测试使用的是 0.1mol/L 无水 Na_2SO_4 溶液的电解液, 开路电压为 0.4 V。从图 3-13(a) 中可以得出在不同电压下的阳极氧化膜光阳极的 Nyquist 谱半圆直径都小于钛合金基体的, 说明阳极氧化后试样的电荷转移电阻(R_{ct})均减少, 迁移速度均变快。通过等效电路图拟合计算可知, 相比于其他电压下的阳极氧化膜, 在 40 V 时阳极氧化膜具有最小的电荷转移电阻, 其值为 19 600 Ω 。

从图 3-13(c) 可见, 在 40 V 阳极氧化膜表面复合 FeOOH 后的 Nyquist 谱的半圆直径明显比 40 V 阳极氧化膜的变小很多, 此时的电荷转移电阻值为 9 200

Ω ，这与 40 V 时阳极氧化膜的电荷转移电阻值相比大幅度减少，这与其光电流性能一致。由此可以说明在钛合金阳极氧化膜上复合 FeOOH 可使电荷转移电阻明显减少，迁移速度变得更快，可使其表面的电荷传输性能变得优越。此外，观察图 3-13 所示的 Bode 谱可见整体均呈现低频率高角度，这表明材料的表面发生了钝化，形成了非均相钝化膜。通过图 3-14 的局部放大图可以清晰的得到上述结论。

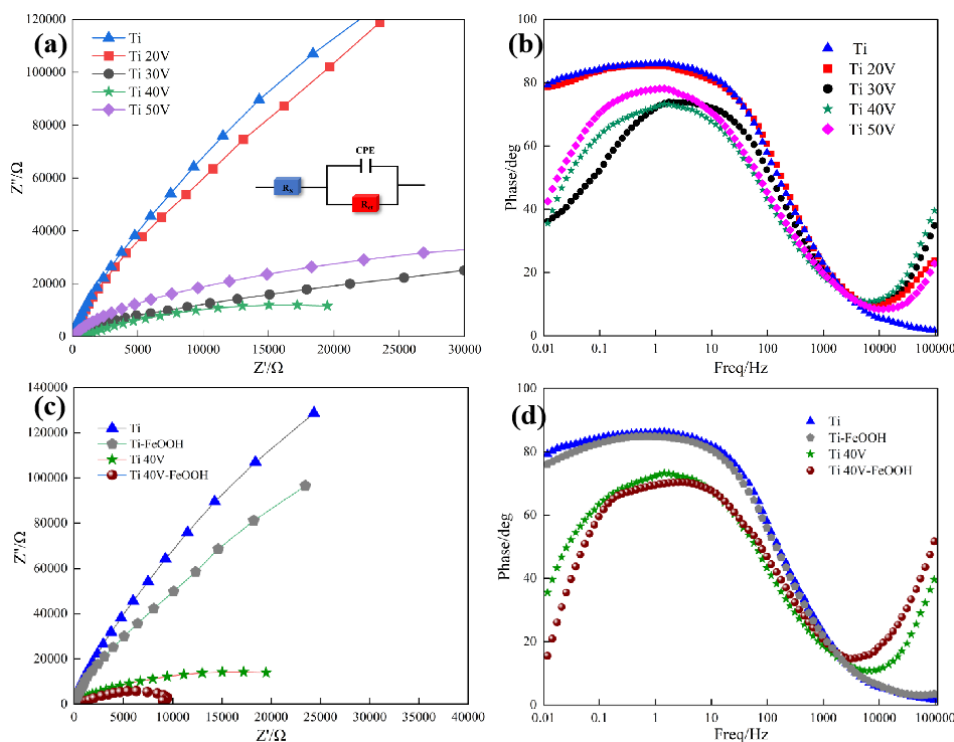


图 3-13 钛阳极氧化膜复合 FeOOH: (a) 不同电压下的 Nyquist 图, (b) 不同电压下的 Bode 图, (c) 复合前后的 Nyquist 图, (d) 复合前后的 Bode 图

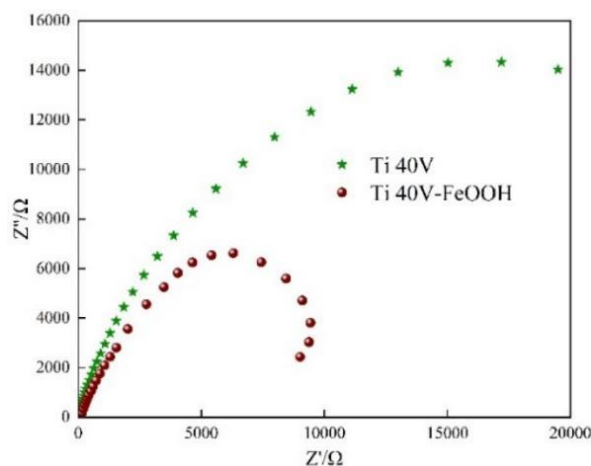


图 3-14 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的 Nyquist 放大图

3.3.9 样品的 PL 及 Mott-Schottky 分析

其发光是由光产生的电子与空穴复合而造成的，所以发光越弱，对应着电子与空穴复合的概率就越低。为了进一步验证在 40 V 下阳极氧化膜表面复合 FeOOH 后的样品在促进电荷分离和转运中的作用，我们对 40 V 钛合金阳极氧化膜及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 的样品进行了 PL 光谱分析，证明了它们的电荷转移和重组特性。如图 3-15 所示，这 2 个样品的 PL 光谱均显示出相同的光谱特性。一般认为，使用一定波长的能量来照射半导体时，电子就会从价带传输到导带中，电子在能量较高的导带上不能停留太久，它们就会从导带返回到价带并于与空穴复合，此过程中产生的能量就会以光子的形式放出。PL 光谱中的荧光发射峰表示光生电荷重组的发生，而较低的荧光发射峰，意味着电荷捕获和转移的改善。在激发波长 350 nm 下，与 40 V 钛合金阳极氧化膜相比，40 V 下阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的样品光致发光强度有明显的减弱。结果表明 40 V 下阳极氧化膜表面复合 FeOOH 后的样品可以有效地降低光生载流子的重组，使其载流子的寿命变得更长，具有较高的电子-空穴分离效率，有利于光催化反应的进行。事实上，PL 结果与上述描述的光电流及阻抗结果相一致。

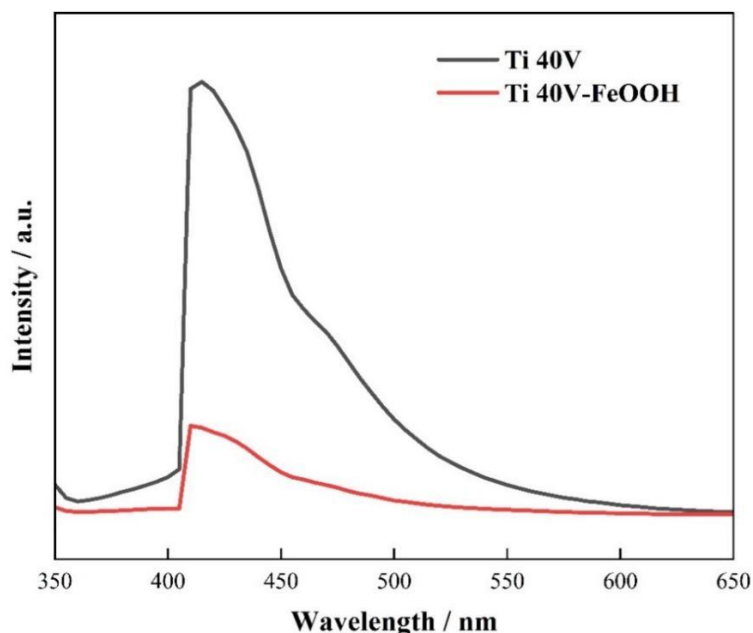


图 3-15 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 的 PL 图

为了对样品中的平带电位进行分析，通过使用电化学工作站在不同频率(2 000、2 500、3 000 Hz)下对 40 V 钛合金阳极氧化膜以及 40 V 钛合金阳极氧化膜

表面复合 FeOOH 的试样进行 Mott-Schottky(M-S)测试。图 3-16 中的曲线是对平带信息进行了展示，通过绘制的 Mott-Schottky 曲线，并对其中各曲线进行了拟合分析，其斜率为正表示制备的 40 V 钛合金阳极氧化膜以及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的试样都具有 n 型半导体的特征。在不同频率下截取离散点的线性部分，并向横坐标轴延伸，其交点对应的值为平带电位。当钛合金阳极氧化复合材料作为光阳极受到光照时，电子迅速转移到氧化膜层上，再转移到钛合金基体上。由图 3-16(a)可见，40 V 阳极氧化膜的平带电位为-0.74 V，在其表面复合 FeOOH 后的 M-S 曲线如图 3-16(b)所示，其平带电位为-0.54 V，二者之间的导带距离为 0.2 V。其中光生电子转移的速率会影响着空穴加速转移，在界面产生氧化反应。这与之前的光电流密度和 LSV 曲线测试的结果保持一致。

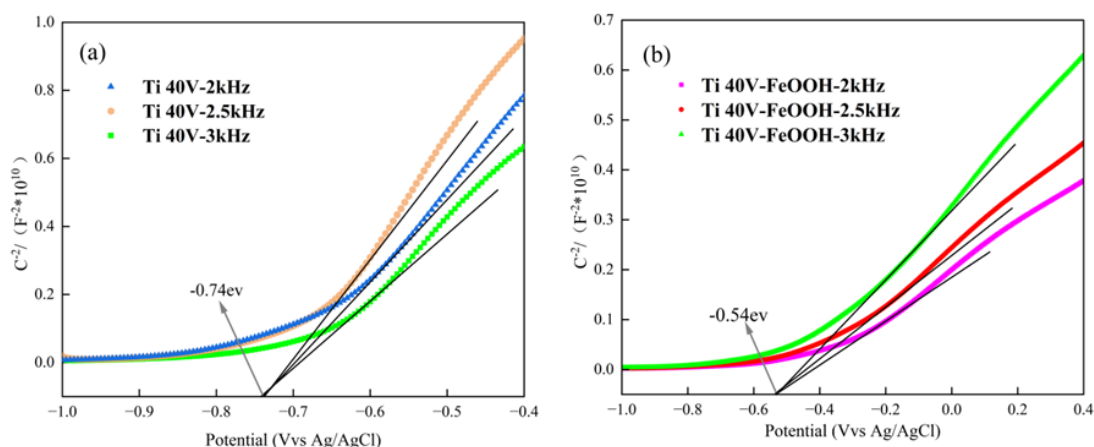


图 3-16 钛阳极氧化膜复合 FeOOH 前后在不同频率下的 Mott-Schottky 曲线: (a) Ti 40 V, (b) Ti 40 V 复合 FeOOH

3.3.10 样品的亲疏水和防腐蚀性能分析

图 3-17 为钛合金在不同氧化电压下及复合 FeOOH 后获得的氧化膜的接触角变化图。由接触角变化图可见，伴随着氧化电压的不断升高，钛合金氧化膜的接触角也会随之发生变化，其先减小然后升高。当氧化电压为 40 V 时，此时获得的钛合金阳极氧化膜的静态接触角最小，可表明此电压下的膜层属于亲水状态。探究其原因，可能是在 20 V-50 V 的电压范围内，从微观形貌图上可看出除 40 V 时的钛阳极氧化膜表面存在许多孔且制备不均匀，水滴与钛阳极氧化膜层的接触面在减少，其接触角变大。在氧化电压为 40 V 时的钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH，其静态接触角变为最小，对水的亲和力变强。

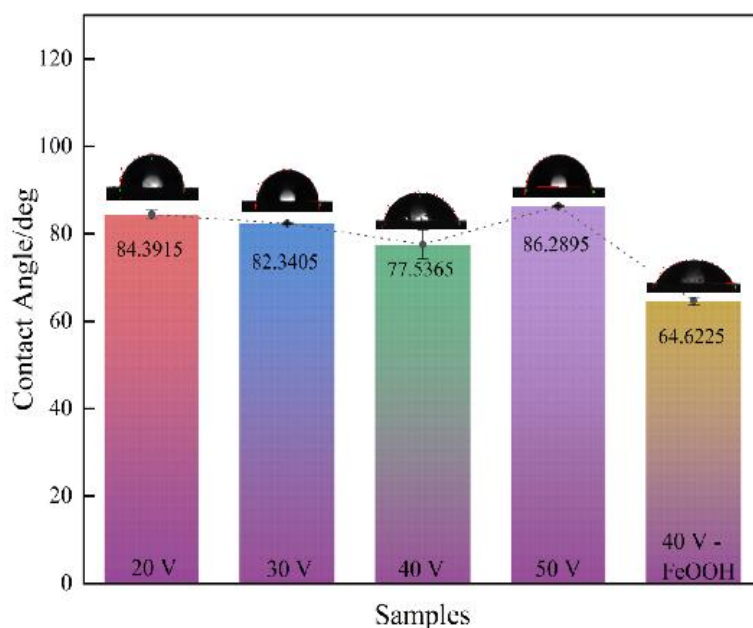


图 3-17 不同电压下的钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 后的接触角图

本实验采用在电压 20 V、30 V、40 V 和 50 V 下制备的样品以及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的样品作为工作电极，铂片作为对电极，Ag/AgCl 作为参比电极^[25]，使用 3.5 w t % 的 NaCl 溶液，并在该溶液中获得各样品的电位极化曲线图来研究其腐蚀行为^[97]。图 3-18 为不同电压下制备的样品以及 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的极化曲线图，实验测得的腐蚀电位以及腐蚀电流密度的计算结果见表 3-3。

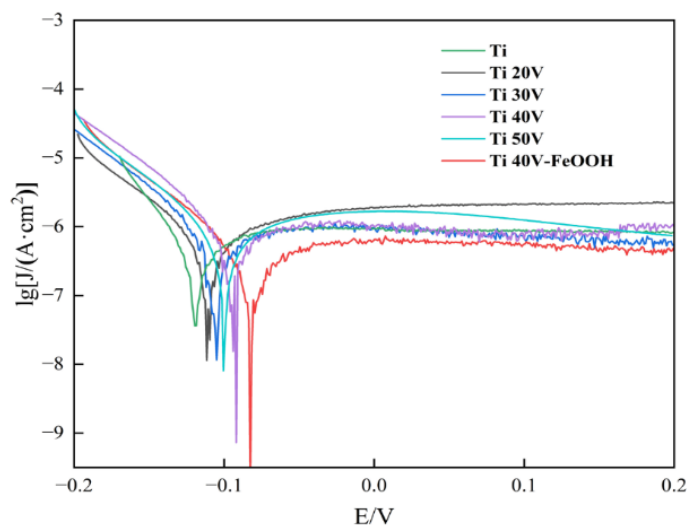


图 3-18 不同电压下的钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 后的极化曲线图

由图 3-18 中变化曲线和表 3-3 中数据分析得出，钛合金基体的腐蚀电位为 -0.121 V，数值为负，腐蚀电流密度为 $2.95 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，说明钛基体在耐蚀性能方面较差。随着电压的增加而制备的钛合金阳极氧化膜腐蚀电位逐渐往正电位

方向移动，可以观察到，随之对应的电流密度也在减小，并在 40 V 氧化电压下达到了一个数量级，腐蚀电流密度为 $1.12 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，腐蚀电位为 -0.091 V。据报道，与极化电阻不同的是自腐蚀电流密度的变化，其变化与之相反。自腐蚀电位一定程度上决定了制备的钛阳极氧化膜是否容易发生腐蚀，当自腐蚀电位越靠正，则说明钛阳极氧化膜越不易发生腐蚀，当自腐蚀电流数值越小，则氧化膜的腐蚀速度变缓，这时的极化电阻值就会变大。说明在钛合金表面经过 40 V 氧化电压作用下制备的阳极氧化膜能够在一定程度上改善钛基体的耐腐蚀性能，但是从图中的变化趋势可以看出，耐腐蚀性能改善的不够好，还需进一步进行完善，故在 40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH，由表 3-3 可以得出，复合完 FeOOH 的样品腐蚀电位更往正电位移动，数值为 -0.078 V，腐蚀电流密度为 $0.56 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。说明在 40 V 氧化电压下形成的氧化膜对基体有着一定的保护作用，而根据表 3-3，40 V 钛合金阳极氧化膜表面复合了 FeOOH 后获得的膜层具有较低的腐蚀电流密度值以及较正的腐蚀电位，因而复合了 FeOOH 后形成的氧化膜具有最佳的耐腐蚀性能，这也与图 3-18 中极化曲线的分析结果保持一致。

表 3-3 不同电压下的钛阳极氧化膜及复合 FeOOH 后的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Sample	Corrosion potential / V	Corrosion current density / ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Ti	-0.121	2.95×10^{-7}
Ti 20 V	-0.111	2.63×10^{-7}
Ti 30 V	-0.104	1.70×10^{-7}
Ti 40 V	-0.091	1.12×10^{-7}
Ti 50 V	-0.101	1.58×10^{-7}
Ti 40 V-FeOOH	-0.078	0.56×10^{-7}

3.4 本章小结

本章设计与制备了 $\text{TiO}_2/\text{FeOOH}$ 复合光阳极材料。试验使用化学浴沉积法对阳极氧化后的钛合金表面进行修饰，通过负载微量的 FeOOH 颗粒来研究对 TiO_2 的光电化学性能变化。因 FeOOH 具有良好的可见光效应，并且合成的成本较低等诸多优点，故此复合 FeOOH 来提升样品的光电化学性能。经过阳极氧化后钛合金试样各方面的性能均比钛合金基体有所改善，随着电压的变化，钛合金阳极氧化试样的颜色也随之变化。本试验采用化学浴沉积法在阳极氧化后的钛合金表面沉积适量 FeOOH 颗粒，对复合后样品的微观组织结构和形貌进行了表征，发现在氧化电 40 V 时钛阳极氧化膜的结构最致密，使用 EDS 分析复合前后的成分变化，采用激发波长 350 nm 的光致发光光谱仪对样品光生电荷重组进行分析，在 40 V 下阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的样品光致发光强度有明显的减弱。通过使用电化学工作站对制备的复合样品进行了光电流密度、电化学阻抗和莫特肖特基等曲线的分析，得出：随着电压的增加（20~50 V），钛合金阳极氧化膜光阳极的光学及半导体性能表现出先增后减的趋势。在 40 V 时，钛合金阳极氧化膜具有最优的光学性能，光电流密度达到 0.58 mA/cm^2 ，大约是钛合金基体的 5 倍。并且在 40 V 的氧化膜上负载了 FeOOH 后，样品光电流密度达到 0.79 mA/cm^2 ，Nyquist 谱的半圆直径明显比 40 V 阳极氧化膜的变小，电荷转移电阻值为 9200Ω ，电荷转移电阻明显减小，迁移速度变得更快，腐蚀电流密度为 $0.56 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，这说明 FeOOH 可以改善钛合金阳极氧化膜的光学及半导体特性，增加了钛阳极氧化膜的耐腐蚀性能。

第 4 章 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的制备及光电化学性能分析

4.1 引言

当下环境与能源问题引起大量关注，而光催化技术是目前最有效的途径之一^[98-99]，而二氧化钛具有特别的结构和性能，很早就成为光催化领域极具潜力的催化剂材料之一^[100-101]。 TiO_2 纳米管结构具有更大的比表面积及其更强的吸附能力^[102-103]，所以使其显示出更好的光催化性能与光电转化能力。科研人员经常采用了一些形貌控制、金属与非金属掺杂^[104-105]等一系列方法来增强二氧化钛的催化活性^[106]。中科院的乔建雨等^[107]制备了镍钴层状双氢氧化物（NiCo-LDHs）共催化剂改性二氧化钛纳米管阵列光电极，具有更高的光催化水解活性。在这些方法中，构造异质结构一直被认为是最有效的途径^[108-109]，可以提高载流子的分离和转移速率。通常情况下，一次阳极氧化后的表面颜色、厚度和组织结构不能达到我们所需要的条件^[110-111]，所以通过二步阳极氧化工艺^[112-113]，可以制备新型并有良好的工业效益功能材料，而目前这方面的研究并没有得到广泛的关注。我们都知道二硫化钼^[114-115]在能源催化^[116-117]、光学^[118-119]等许多方面有着意想不到的应用价值。扬州大学的徐小勇等^[120]在氧化铟锡（ITO）衬底上，制备了大面积的二硫化钼超薄纳米片直接作为电池的光阳极，证明了其可作为优良的光电催化剂。Zhu 等^[121]提出了 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 异质结构，银纳米粒子的表面等离子体共振和二硫化钼的窄带隙的协同效应来解释这些性能的增强。本实验通过在一次阳极氧化的基础上进行二步阳极氧化工艺，以钛片为研究对象，乙二醇+氯化铵水溶液作为电解液^[122-123]，采用对时间的调控来制备所需的样品，并选择最优的样品复合二硫化钼来探索其光电化学性能，为二步阳极氧化复合膜的制备与性能改善提供一种新的思路。

本章主要在一步阳极氧化的基础上，超声震荡剥离出生长的纳米管，利用相同的工艺技术在剥离出的衬底上二步阳极氧化。再采用水热法将 MoS_2 生长到二步阳极氧化纳米管上制备成二步 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合材料，使用扫描电镜(SEM)，X 射线光电子能谱(XPS)，X 射线衍射(XRD)等对二步 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 电极进行了一系列表征分析，3-22 型荧光光度计评价异质结光生电子和空穴的复合几率，利

用电化学工作站对制备的样品进行伏安法 LSV 分析，莫特肖特基分析（M-S）以及电化学阻抗分析，通过上述方法研究制备的二维 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 光阳极光电化学性能。

4.2 实验部分

4.2.1 钛阳极氧化纳米管的制备

本实验以钛（TA1）为基体，将式样的尺寸切割为 $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ，对切割后的样品依次使用不同型号的砂纸打磨钛片表面，使其表面无明显划痕后备用。通常一步阳极氧化制备 TiO_2 纳米阵列的方法有许多，本实验利用阳极氧化的方法制备 TiO_2 纳米阵列。将前期砂纸打磨过的钛片依次在超纯水、丙酮、无水乙醇中进行超声清洗 20 min，然后烘干备用。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下，用钛片作为阳极，镍片为阴极，使用质量分数 0.5 % 的氯化铵和体积分数 1% 超纯水的混合乙二醇溶液作为电解液。控制恒电位为 40 V，调节不同的反应时间制备（分别为 30 min、40 min、50 min 和 60 min） TiO_2 纳米管阵列，标记为 TNTs X min。

二维阳极氧化制备 TiO_2 纳米阵列 TNTs，标记为 2-step TNTs，是在一步阳极氧化对基础上通过用超纯水、丙酮、无水乙醇分别进行超声震荡清洗 1 h，直到样品表面的纳米管阵列脱落，再次烘干。最后按照一步阳极氧化的方法重复实验获得样品，烘干备用。

4.2.1 钛阳极氧化纳米管复合 MoS_2 的制备

本实验采用水热合成法制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品。使用 0.31 g 的硫脲和 0.1123 g 的钼酸钠配置成 45 ml 的溶液，并取出 5 ml 溶液放入小烧杯中，再将二维阳极氧化制备得到的 TiO_2 纳米阵列样品依次放入小烧杯中，再将小烧杯装入高压反应釜中，恒温 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 6h，反应结束后取出样品冲洗烘干，获得二维 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品。制备流程图如图 4-1。

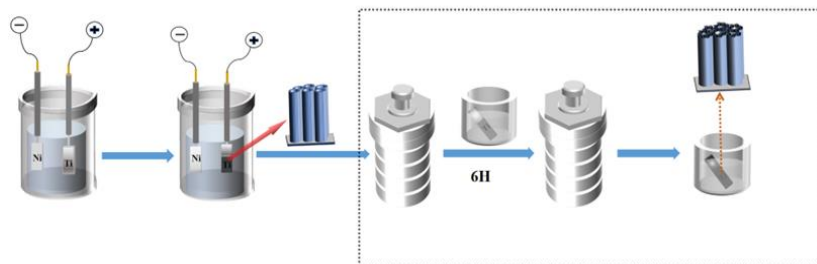
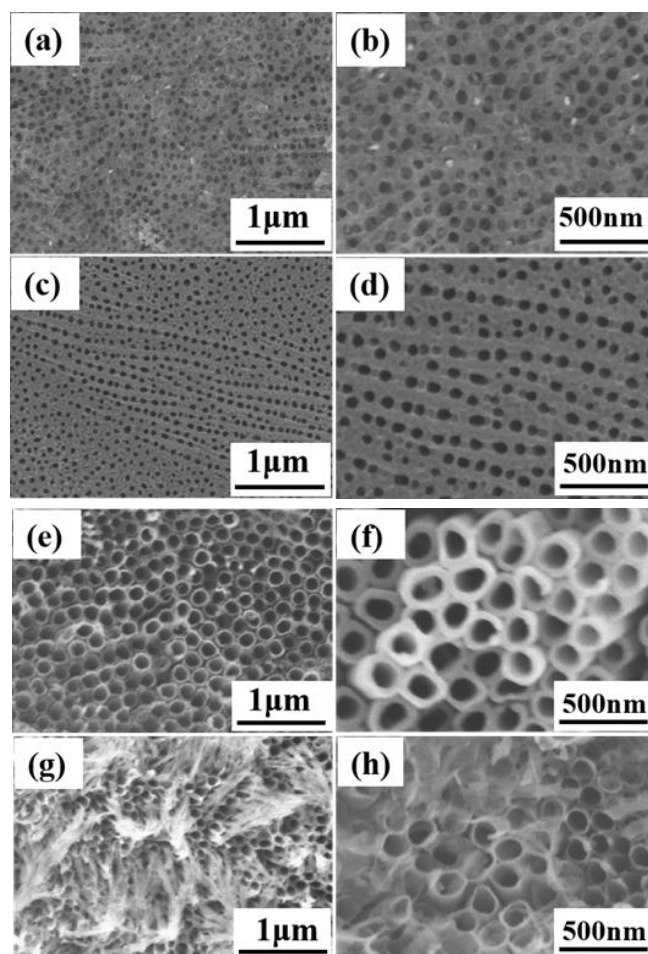


图 4-1 钛阳极氧化纳米管复合 MoS_2 的制备流程图

4.3 实验结果分析

4.3.1 不同时间下的样品形貌

图 4-2 为 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后在不同时间下的扫描电镜图，图 1(a)至图 1(h)分别为在 30 min、40 min、50 min 和 60 min 下的 SEM 图。由图 1(a)至图 1(d)可清晰看到，在 30 min 和 40 min 下所制备的样品表面有许多凹痕，纳米管阵列还没有清晰的生长出来。直到 50 min 时可以看到平整且美观的纳米管阵列，可以从图 1(d)和放大图 1(f)清楚的看到。在 60 min 时可以看到在原有规则的纳米管阵列上长有很多重叠的纳米管，有的团聚在一起，有的倒伏，结构变得不规则。故选择 50 min 时的纳米管作为后续实验的基体，在其表面通过水热法复合 MoS_2 ，从图 1(i)和图 1(j)可清晰看到复合的 MoS_2 纳米颗粒均匀的穿插生长在纳米管的管口壁上，但并未直接充满整个纳米管，微观结构平滑顺畅形成 TNTs/MoS_2 异质结。从图 4-2(h)可看出 TiO_2 纳米管状结构的管径约为 80 nm， MoS_2 颗粒状结构的厚度大概为 20 nm。颗粒状 MoS_2 负载在纳米管 TiO_2 上使得材料的表面发生改变，光线利用率提升。



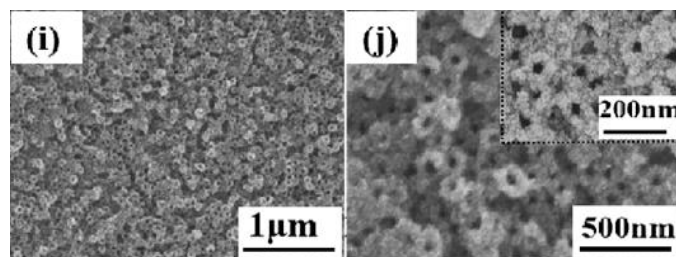


图 4-2 不同时间下的纳米管形貌图: (a) 30 min, (b) 图(a)放大图, (c) 40 min, (d) 图(c)放大图, (e) 50 min, (f) 图(e)放大图, (g) 60 min, (h) 图(g)放大图, (i) $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合, (j) 图(i)放大图

4.3.2 两步阳极氧化制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的形貌分析

两步阳极氧化后的纳米管阵列(2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$)如图 4-3 所示, 从图 4-3(b)可以看出在一次阳极氧化纳米管阵列超声震荡去除后, 钛片表面形成规则整齐的凹痕, 这也是两步阳极氧化所需要的基体。图 4-3(c) 的对比下, 可清晰看到在相同时间 50 min 下, 在凹痕上长出的纳米管管径变得更小, 结构更加紧密。经第二步二氧化钛纳米阵列的比表面积更大, 能为半导体的负载提供丰富的生长位点, 也提供了许多载流子转移通道。在图 4-3(c) 的基础上再次水热合成 MoS_2 复合在第二步阳极氧化纳米管上如图 4-3(d), 图中可以看到在第二步阳极氧化后负载的 MoS_2 能够更均匀的铺在纳米管壁上, 增加了表面积, 形成更紧密的异质结构, 通过协同作用来提升其性能。

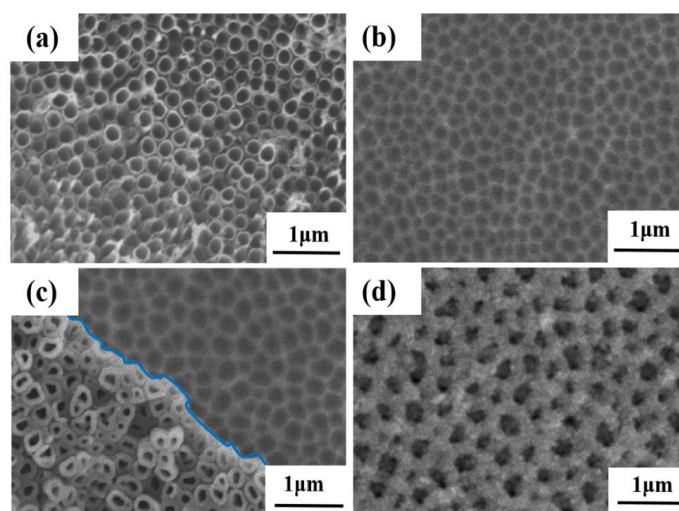


图 4-3 两步阳极氧化制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品形貌分析: (a)一次阳极氧化 TiO_2 纳米管, (b) 一次阳极氧化去除纳米管, (c)二次阳极氧化 TiO_2 纳米管, (d) 二次阳极氧化制备 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$

4.3.3 TiO₂/MoS₂ 样品的 XRD 分析

X 射线衍射技术 (XRD) 通常用来分析光电催化电极表面材料的结晶结构和组成, 对钛合金在不同时间下制备的 TiO₂ 纳米管以及两步阳极氧化 TiO₂ 纳米管复合 MoS₂ 后的样品结构进行了分析, XRD 测试结果如图 4-4 所示。在 30 min-60 min 下的 TiO₂ 纳米管 XRD 特征峰基本一致, 在衍射角度为 35.1°、40.2°、53.4°和 70.6°位置出现了较强的衍射峰, 分别对应钛的(100)、(101)、(102)和(103)晶面, 这与钛的标准卡片(JCPDS No :44-1294)基本吻合。在衍射角度 25.2°和 38.4°位置与锐钛矿相 TiO₂ 的(101)和(004)晶面对应。经两步阳极氧化后的钛纳米管复合 MoS₂(2-step TNTs/MoS₂)在 14.5°、28.7°和 44.5°位置出现了 MoS₂ 的特征峰, 分别对应(002)、(004)和(104)晶面, 这与 MoS₂ 标准卡片(JCPDS No :73-1508)相符合。由于一步阳极氧化后 TiO₂ 纳米管复合 MoS₂(TiO₂/MoS₂)的特征峰与两步阳极氧化后的钛纳米管复合 MoS₂(2-step TiO₂/MoS₂)的特征峰大致相同, 故选取一组 XRD 数据展示。值得注意的是, XRD 谱中无其他衍射峰出现, 这表示复合的样品结晶效果良好, 实验制备成功。

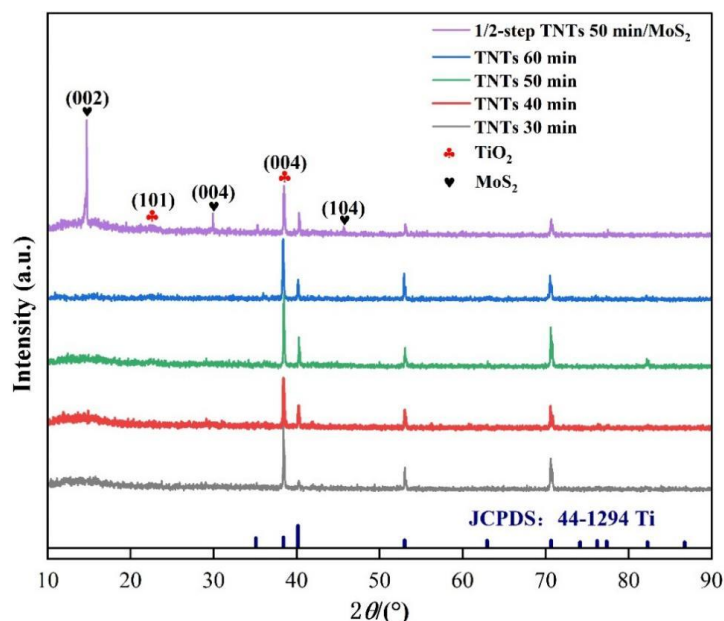


图 4-4 不同时间下阳极氧化 TiO₂ 纳米管及复合 MoS₂ 的 XRD 图

4.3.4 TiO₂/MoS₂ 样品的 EDS 分析

采用 X 射线能谱仪对制备的两步阳极氧化膜复合 MoS₂ 的 TiO₂/MoS₂ 异质结进行了成分分析。图 4-5(a)为制备的异质结取样位置的 SEM 图, 可以看到 TiO₂/MoS₂ 为纳米管结构, 尺寸均一, 规则。选取其中一块平坦区域对其成分进

行 EDS 点扫分析, 结果如图 4-5(b), 从中可以看出二步阳极氧化膜复合 MoS_2 的样品中含有 S、Ti、Mo 和 O 元素, 不含有其他元素, 与实验预期基本吻合, 说明制备的样品较为成功, MoS_2 成功负载在 TiO_2 纳米管上。具体元素含量见表 4-1, 表中氧含量较多, 说明 TiO_2 纳米管的氧化程度较高。

表 4-1 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 EDS 结果

	Wt %	At %
S	3.15	2.10
Ti	39.58	12.17
Mo	19.60	4.55
O	37.67	6.61

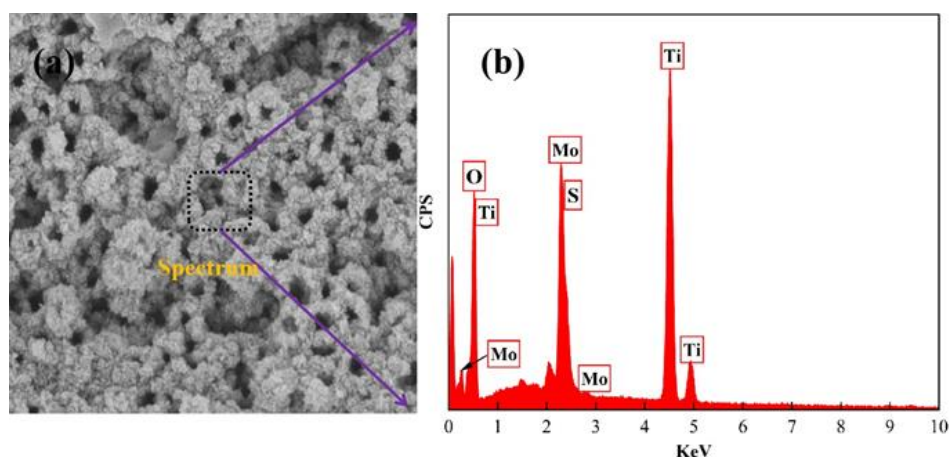


图 4-5 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 EDS 分析: (a)EDS 取样位置, (b)取样位置的 EDS 谱

4.3.5 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 XPS 分析

采用 XPS 对二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 的样品进行分析, 结果见图 4-6, 总图中证明了样品中含有 Ti、O、Mo 和 S 元素, 其化合价与纯 MoS_2 和 TiO_2 保持一致。图 4-6(a) 显示的是 Ti 2p 谱, 在 458.9 eV 和 464.7 eV 处有两个峰, 分别属于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 物种, 皆为 Ti(4⁺)。图 4-6(b) 为 O 1s 的 XPS 曲线, 其中在 530.3 eV 处出现一个主要峰, 与二氧化钛中 Ti-O 键基本吻合。图 4-6(c) 为 Mo 3d 的 XPS 曲线, 特征峰位置分别在 232.8 eV 和 235.9 eV 处, 这两处的结合能较之纯 MoS_2 和 TiO_2 的结合能, 复合材料的 Mo 向低结合能方向移动, 并且这两处的特征峰与 Mo(4⁺) 3d_{3/2} 和 Mo(6⁺) 3d_{3/2} 保持一致, 二者之差为 3.1 eV, 但从图中观察到有 Mo(6⁺), 这是由于 MoO_3 的存在。S 2p 的 XPS 图谱显示在 161.2 eV 和 162.8 eV 处有两个峰, 分别对应 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 轨道, 通常

情况下, 纯的 MoS_2 的 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 轨道的特征峰在 161.78 eV 和 162.88 eV 附近, 可见 $\text{S}(2^-)$ 的特征峰也是往低的结合能方向偏移, 这种移动方式不仅加快了 TiO_2 的电子向 MoS_2 的转移, 同时也说明了 MoS_2 成功负载在 TiO_2 纳米管壁上, 从图 4-6(d) 可见。

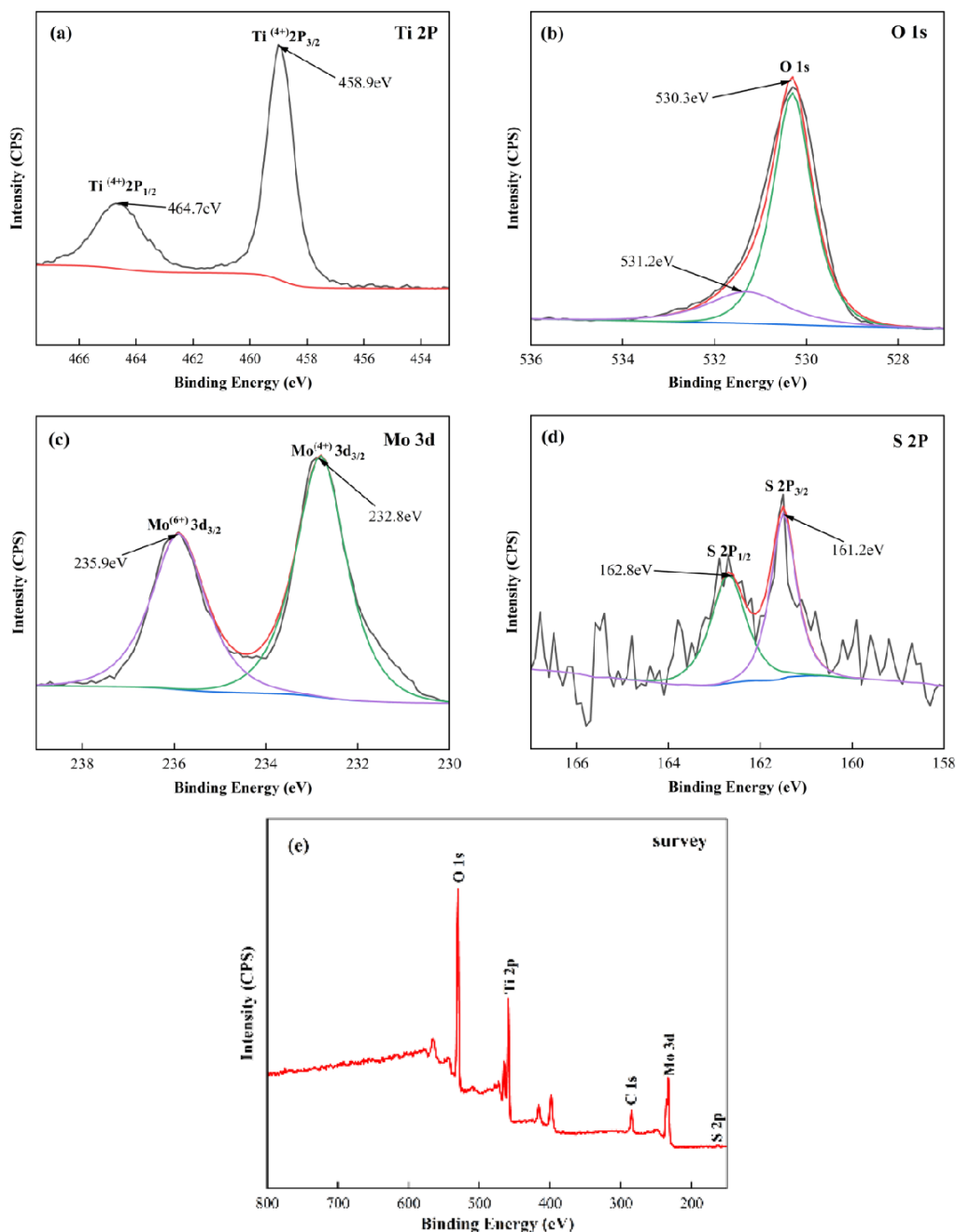


图 4-6 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的 XPS 图: (a) $\text{Ti } 2p$, (b) $\text{O } 1s$, (c) $\text{Mo } 3d$, (d) $\text{S } 2p$, (e) 全谱

4.3.6 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的拉曼分析

拉曼光谱是对样品材料分子的平动、振动及转动方面进行分析并探究分子结构的技术。图 3-4 所示为 3 种样品的拉曼光谱, 在波数为 146 cm^{-1} 、 378 cm^{-1} 、

514 cm^{-1} 和 639 cm^{-1} 的拉曼峰都是锐钛矿的特征峰，且没有金红石相。因此，阳极氧化制备 TiO_2 纳米管成分为锐钛矿相，这与 XRD 分析的结果基本一致。表明锐钛矿相 TiO_2 具有较好的光电流响应。这表明阳极氧化 50 min 处理能有效加快电子的传输速率，并促进光生电子-空穴对的分离。由于 TiO_2 在这个范围内的特征峰与 MoS_2 的特征峰重叠，所以复合材料两步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 的复合材料拉曼光谱与一步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 的拉曼光谱图大体一致。

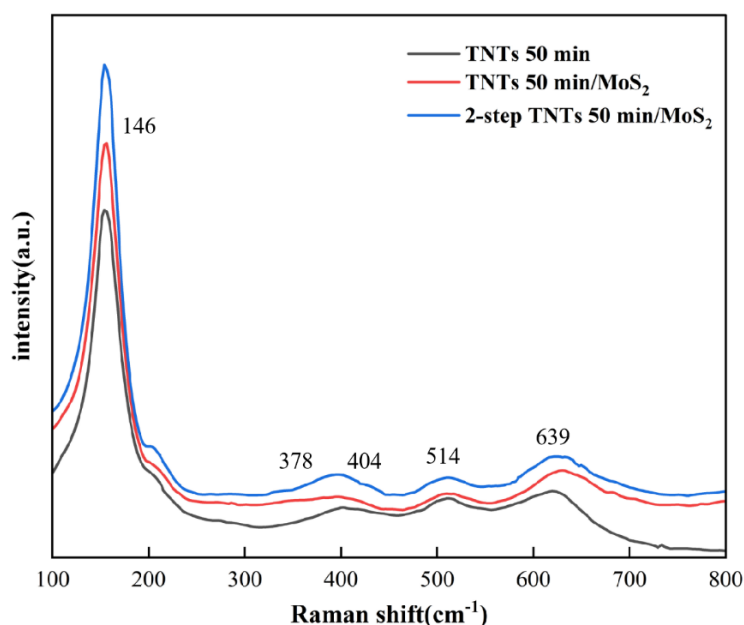


图 4-7 TNTs 50 min、 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 和 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的拉曼分析图

4.3.7 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 UV-vis 分析

图 4-8 采用日本津岛 UV-3600 型紫外可见分光光度计测得的不同时间下的 TiO_2 纳米管样品与 50 min 下复合 MoS_2 以及两步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 与纯 MoS_2 、50 min 下复合 MoS_2 样品的对比的 UV-vis 光谱图。从图中可看出由于对紫外光的响应，所以所制备的样品吸收边在 400 纳米附近。在图 4-8 (a) 中，2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合样品的吸收边较其他两个样品 (TNTs 50 min 和 MoS_2) 发生了红移现象，延伸到可见光区域，由 400 nm 扩展到 500 nm 附近，并对可见光的吸收能力得到改善。根据 Kubelka-Munk 公式可以算出半导体的带隙能量值 (E_g)，在图 4-8 (b) 中，画一条与横线相交的切线，其值近似于所测样品的 E_g ，得出 TNTs 50 min 和 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的 E_g 值分别近似于 3.02 eV 和 2.84 eV，在复合 MoS_2 后降低了带隙能量。图 4-8 (c) 为两步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 与纯 MoS_2 、50 min 下复合 MoS_2 样品的对比的 UV-vis 光谱图，

由图可知, 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 较 TNTs 50 min 的曲线也发了红移, 在 300~700 nm 波长, 区间段的可见光吸收能力显著增强, 通过 Kubelka-Munk 函数可以计算得出 TNTs 50 min、 MoS_2 和 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的 E_g 值如图 4-8 (d), 分别近似于 3.02 eV、2.46 eV 和 2.35 eV, 表明该复合较大程度上降低了带隙能量。值得注意的是, 同时 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 在 500-600 nm 波长范围内出现一个较小吸收峰, 这说明二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后同时具有 TNTs 50 min 和 MoS_2 的吸收特征。综上所述, 基于设计的这种二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 的异质结构, 具有优异的光吸收性能, 良好的能量排列, 形成更方便的电子传输通道, 载流子的迁移速率变得更快, 因此该异质结构的设计是可行的。

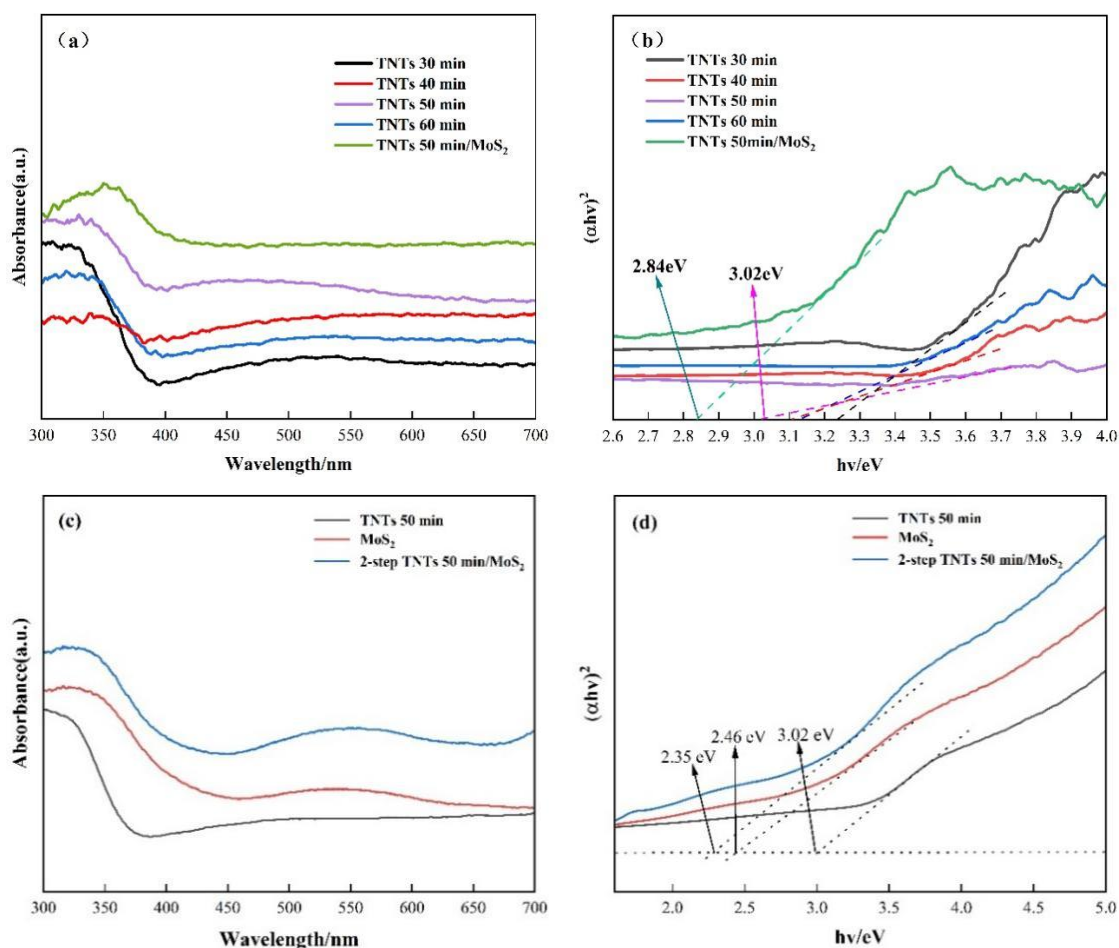


图 4-8 不同时间下的 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的光学性能: (a) UV-Vis 吸收光谱, (b) Kubelka-Munk 函数与光子能量图; 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 与 MoS_2 和 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的光学性能: (c) UV-Vis 吸收光谱, (d) Kubelka-Munk 函数与光子能量图

4.3.8 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的光电化学分析

采用上海辰华的 CHI760E 电化学工作站, 使用 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作

为测试电解液，测试了在不同时间下阳极氧化 TiO_2 纳米管和第二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后的光电流密度曲线 ($J-t$) 和 LSV 曲线，光照间隔时间为 30 s，测试结果见图 4-9 所示。

从图 4-9(a) 可以看出，不同时间下阳极氧化 TiO_2 纳米管的 LSV 曲线趋势大体一致，当给予光照时，从 30 min 到 60 min 的变化可以观察出不同时间下的光电流密度都有所提高，但在 50 min 下的 TiO_2 纳米管 LSV 曲线最高。通过其扫描电镜可知：50 min 时的纳米管阵列结构更加规则有序，相较于其他时间下形成的无定形钛氧化物，50 min 下生成结晶更好的钛氧化物拥有较好的电子传输性能。从图 4-9(b) 中能发现其光电流密度也是相对应最高，说明改变钛合金阳极氧化的时间在一定程度上可以提升其光电流密度，增强其光学性能。究其原因，是因为 50 min 下的二氧化钛纳米阵列比表面积更大，能为 MoS_2 提供丰富的生长位点，也提供了许多载流子转移通道，通过协同作用来提升光电化学性能，所以在阳极氧化 50 min 时 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 ($\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$) 后的光电流密度比阳极氧化 50 min(TNTs 50 min)时 TiO_2 纳米管光电流密度更有所提高，达到 0.2 mA/cm^2 ，说明 MoS_2 自身在激光的照射下表面也可以产生光生载流子，同时光生电子-空穴的复合有了显著改善。在 TiO_2 纳米管的表面负载适量的 MoS_2 ，有着收集光生空穴的作用。

通过图 4-9(c) 和图 4-9(d) 不难发现，第二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 (2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$) 的样品较一次阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 的试样其光电流密度提高了大约 60 %，达到 0.32 mA/cm^2 。从图 4-9(d) 中可以看出当有光照时，2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的光电流密度值瞬间提高，光照过程中其电流密度传输稳定，说明制备的异质结具有良好的光电稳定性，使其光生电子-空穴的复合得到提升。由图中可以清晰的得出，所制备的样品都具有良好的瞬态光响应特性，第二步阳极氧化后的 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 更有利于改善其光电化学性能。

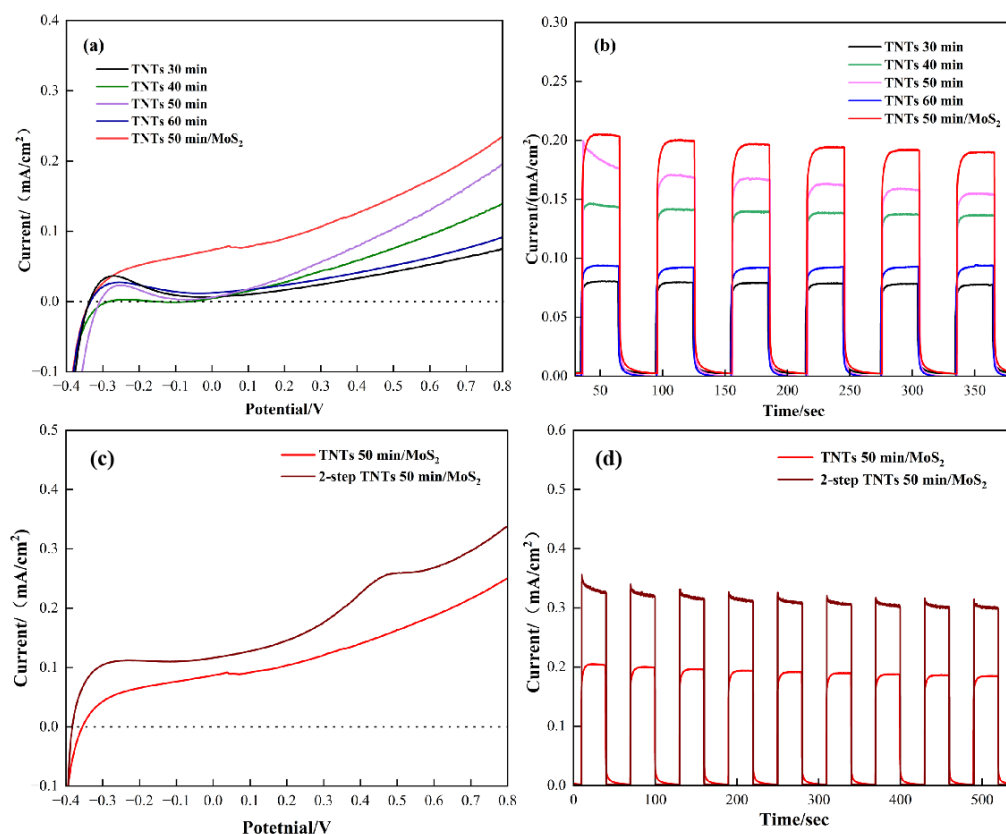


图 4-9 不同时间下 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的: (a) LSV 图, (b) J-t 图; $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 与 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 对比的(c) LSV 图, (d) J-t 图

图 4-10 为钛阳极氧化在不同时间下的 TiO_2 纳米管和二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后的电化学阻抗谱(EIS), 用来研究异质结的电荷转移性能。采用 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为测试电化学阻抗的电解液, 开路电压为 0.4 V。从图 4-10(a) 可见, 当阳极氧化 50 min 时钛纳米管(TNTs 50 min) 的 Nyquist 谱半圆直径较其他时间下的钛纳米管样品半圆直径都要小, 主要是因为在 50 min 时其结构为纳米管状, 较之 30 min 生成的纳米孔和 40 min 的纳米环, 其结构更加规则有序, 相较于无定形的钛氧化物, 50 min 时结晶较好的钛氧化物拥有更好的电子传输性能, 在光电化学性能上有所提升。故可知 TNTs 50 min 样品的电荷转移电阻(R_{ct}) 较小, 50 min 氧化时间下, 钛阳极氧化纳米管电荷转移速度较快, 并且通过等效电路拟合得出此时的 R_{ct} 为 5775 Ω 。

与 TNTs 50 min 样品相比较, TNTs 50 min 样品复合 MoS_2 后的 Nyquist 谱半圆直径从图 4-10(a) 中也可清楚看出, 其 Nyquist 谱半圆直径在复合后变得更小, 此时的电荷转移电阻值为 1480 Ω , 电荷迁移速度也随之变快, 这与其光电流密度的变化相吻合。说明 TNTs 50 min 样品复合 MoS_2 后的样品使电荷转移电阻减

少，迁移速度变得更快，可使其表面的电荷传输性能变得优越。二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后的 Nyquist 谱半圆直径如图 4-10(c)，其电荷转移电阻值仅有 $298\ \Omega$ ，由此可知 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 在一定程度上可以大幅度降低电荷转移电阻，电子-空穴对的分离速率变高，其表面的电荷传输性能得到大规模的改善。2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 具有更好的表面特性，纳米管具有更高的有序度，为 MoS_2 提供了丰富的生长位点。图 4-10(b) 与图 4-10(d) 均为对应的 Bode 谱，均呈现出低频高角度的特征，说明样品的表面都形成了非均相钝化膜。

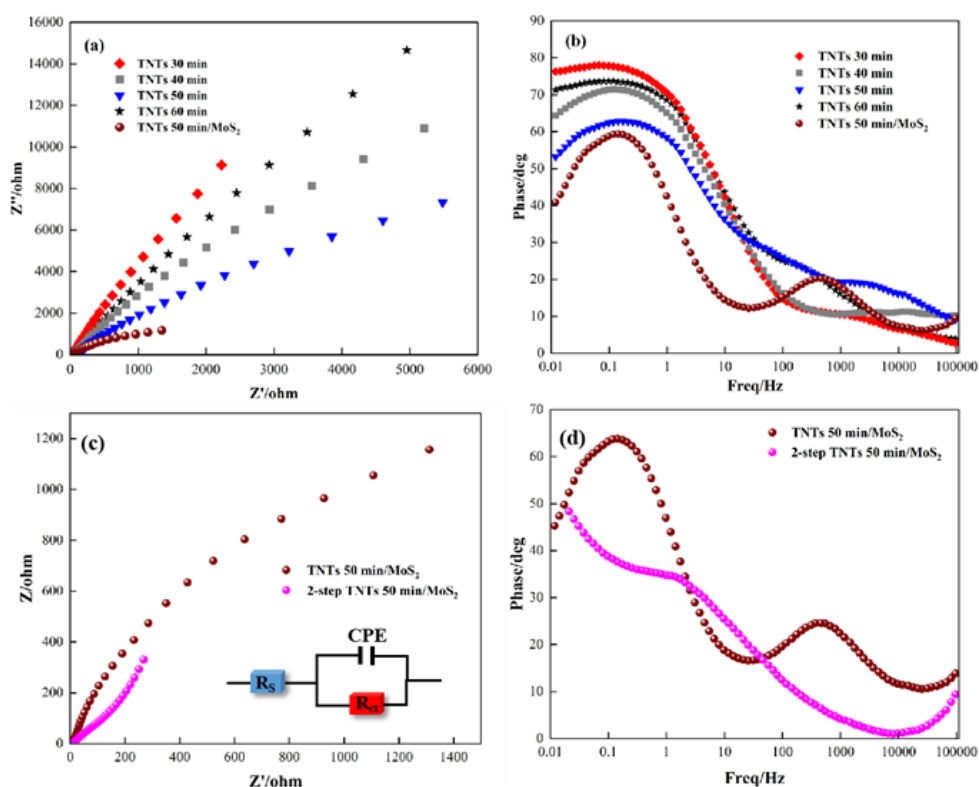


图 4-10 不同时间下 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的: (a) Nyquist 图, (b) Bode 图; $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 与 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 对比的(c) Nyquist 图, (d) Bode 图

为了进一步验证二步阳极氧化 TiO_2 纳米管和 MoS_2 在促进电荷分离和转运中的作用，我们对 TNTs 50 min、 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 和 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的样品使用荧光光度计进行了 PL 光谱分析，研究了它们的电荷转移和重组特性。如图 4-11 所示，这三个样品的 PL 光谱均显示出相同的光谱特性。一般认为，使用一定波长的能量来照射半导体时，电子就会从价带跃迁到导带中，然而在能量较高的导带上电子不能停留太长时间，它们就会从导带返回到价带并于与空穴复合，此过程中产生的能量就会以光子的形式放出。PL 光谱中的荧光发射峰表示光生电荷重组的发生，而较低的荧光发射峰，意味着电荷捕获和转移的改善。在激

发波长 320 nm 下, 与 TNTs 50 min 式样相比, $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 式样的光致发光强度有明显的减弱, 表明 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品可以有效地降低光生载流子的重组。2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的光致发光强度远弱于前两者, 这说明二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 中的载流子寿命更长, 具有较高的电子-空穴分离效率。事实上, PL 结果与光电流密度和阻抗谱中的讨论很一致。

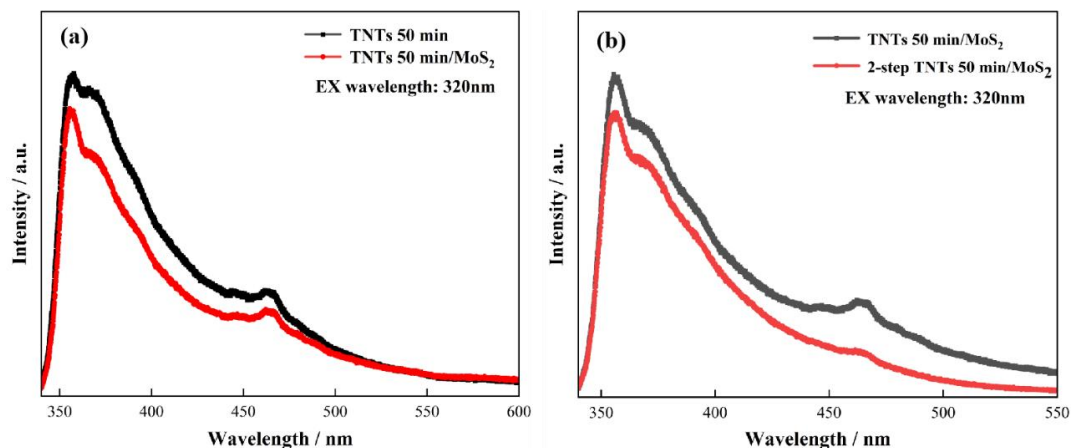


图 4-11 (a) TNTs 50 min 样品与一次 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 PL 对比图; (b) 一次 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品与 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 PL 对比图

4.3.9 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 样品的 Mott-Schottky 与机理分析

如图 4-12 采用 Mott-Schottky 曲线分别对 50 min 下的 TiO_2 纳米管(TNTs 50 min)、 MoS_2 和二步阳极氧化 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 (2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$)样品在 2000 Hz、2500 Hz 和 3000 Hz 下的平带电位进行分析。对其曲线部分进行线性拟合, 曲线的斜率为正说明样品皆具有 n 型半导体的特性。由图 4-12(a)、4-12(b)、4-12(c)可见, TNTs 50 min 的平带电位为 -0.8 eV, MoS_2 的平带电位为 -0.62 eV, 2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 的平带电位为 -0.62 eV, 即可知道 TNTs 50 min(TiO_2) 与 MoS_2 之间的导带距离相差为 0.15 eV。在复合样品中电子-空穴对的分离和转运机理示意图见图 4-12(d), TNTs 50 min (TiO_2) 的 VB 位置大约为 2.31 eV, CB 的位置计算为 -0.57 eV, 进一步得出 MoS_2 的 VB 为 2.04 eV, CB 为 -0.39 eV。该异质结构促进了光生载流子的迁移速率, 增大了其可见光响应区域, 从而改善了光催化活性。

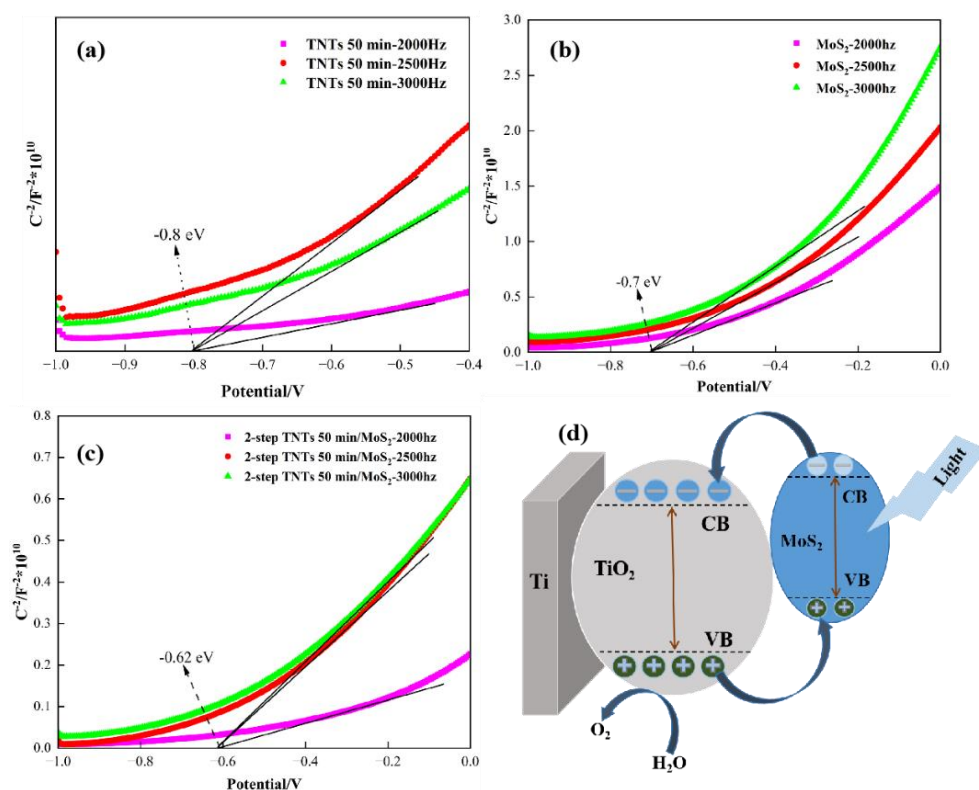


图 4-12 不同频率下样品的 Mott-Schottky 曲线: (a) TNTs 50 min, (b) MoS₂, (c) 2-step TiO₂/MoS₂; (d) TiO₂/MoS₂ 样品的电子转移机理图

4.3.10 TiO₂/MoS₂ 样品的亲疏水和防腐蚀性能分析

图 4-13 为钛合金在不同氧化时间下制备的 TiO₂ 纳米管及复合 MoS₂ 后获得的接触角变化图。由不同氧化时间下的表面接触角变化趋势可见，伴随着氧化时间的不断增加，TiO₂ 纳米管接触角先减小后升高，存在拐点。当氧化时间为 50 min 时，此时获得的 TiO₂ 纳米管的静态接触角最小，可表明此时间下的纳米管属于亲水状态。探究其原因，可能是在 30 min-60 min 的时间范围内，从微观形貌图上可看出除 50 min 时的其他时间下的 TiO₂ 纳米管存在不规则且不平整的结构，水滴与表层的接触面积减少，接触角偏大。当在氧化时间为 50 min 时的 TiO₂ 纳米管管壁上复合 MoS₂，其静态接触角又持续变小，达到 25.25°，对水的亲和力变强。

表 4-2 不同时间下制备的 TiO₂/MoS₂ 的接触角

Samples	NTNs 30 min	NTNs 40 min	NTNs 50 min	NTNs 60 min	NTNs 50 min/MoS ₂	2-step NTNs 50 min/MoS ₂
CA/deg	46.31	35.06	30.97	47.58	25.25	21.37

表 4-2 中可以看出，在经过二步阳极氧化 TiO₂ 纳米管的基础上水热法复合

MoS₂ 后，其静态接触角达到最小，仅有 21.37°。通过微观形貌图可知，复合 MoS₂ 后，TiO₂ 纳米管的管壁上铺满了一层颗粒状 MoS₂ 晶体，使水滴与其接触的表面增加，接触角减少。

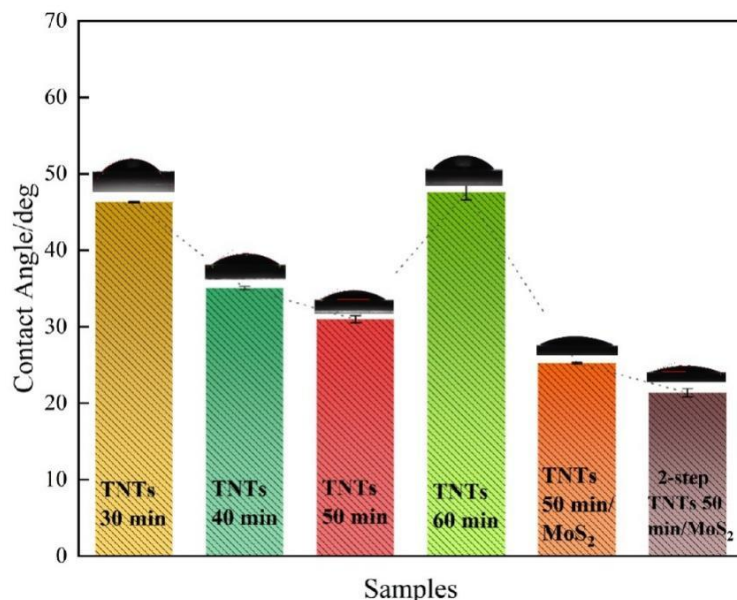


图 4-13 不同时间下制备的 TiO₂/MoS₂ 的接触角

本实验采用在氧化时间 30 min、40 min、50 min 和 60 min 下制备的 TiO₂ 纳米管以及在 50 min 下制备 TiO₂ 纳米管复合 MoS₂ 后的样品作为工作电极，铂片作为对电极，Ag/AgCl 作为参比电极，使用 3.5 w t % 的 NaCl 溶液，并在该溶液中获得各样品的电位极化曲线图来研究其腐蚀行为。图 4-14 为不同氧化时间下制备的样品以及 50 min 下制备 TiO₂ 纳米管及复合 MoS₂ 后样品的极化曲线图，表 4-3 为所测的计算结果。

表 4-3 不同氧化时间下制备 TiO₂/TiO₂ 样品腐蚀电位和腐蚀电流密度

Samples	Corrosion potential / V	Corrosion current density/ (A·cm ⁻²)
NTNs 30 min	-0.20	8.17×10 ⁻⁷
NTNs 40 min	-0.16	3.66×10 ⁻⁷
NTNs 50 min	-0.13	7.28×10 ⁻⁸
NTNs 60 min	-0.16	1.46×10 ⁻⁷
NTNs 50 min/MoS ₂	-0.11	8.38×10 ⁻⁸
2-step NTNs 30 min/MoS ₂	-0.059	1.41×10 ⁻⁹

通过图 4-14 中曲线和表 4-3 中数据可知，30 min 的下制备的 TiO₂ 纳米管腐蚀电位为 -0.20 V，是个明显的负值，腐蚀电流密度为 8.17×10⁻⁷ A·cm⁻²，说明在 30 min 时的 TiO₂ 纳米管耐蚀性能较差。随着时间的增加而制备的 TiO₂ 纳米管腐

蚀电位逐渐往正电位方向偏移，可以观察到，随之对应的腐蚀电流密度也在减小，但是在 50 min 氧化时间下达到了拐点，此时的腐蚀电流密度为 $7.28 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，腐蚀电位为 -0.13 V。据报道，与极化电阻不同的是自腐蚀电流密度的变化，其变化与之相反。自腐蚀电位一定程度上决定了制备的钛阳极氧化纳米管是否容易发生腐蚀，当自腐蚀电位越靠正，则说明钛阳极氧化纳米管越不易发生腐蚀，当自腐蚀电流数值越小，则纳米管的腐蚀变缓，这时对应的极化电阻值就变大。说明在钛合金表面经过 50 min 氧化时间作用下制备的 TiO_2 纳米管能够在一定程度上改善钛基体的耐腐蚀性能，但是从图中的趋势可以看出，耐腐蚀性能改善的不够好，还需进一步进行完善，故在 50 min 下 TiO_2 纳米管（TNTs 50 min）表面复合了 MoS_2 ，由图 4-14 可以得出，复合完 MoS_2 的样品（ $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ ）腐蚀电位更往正电位移动，数值为 -0.11 V，腐蚀电流密度为 $8.38 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。说明在 50 min 氧化时间下形成的 TiO_2 纳米管对基体有着一定的保护效果。而根据图 4-14，在 50 min 下钛经过二步阳极氧化 TiO_2 纳米管的基础上水热法复合 MoS_2 （2-step $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ ）后具有更低的腐蚀电流密度值以及更正的腐蚀电位，分别为 $1.41 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、-0.059 V。因而在二步阳极氧化 TiO_2 纳米管上复合了 MoS_2 后形成的异质结构具有最佳的耐腐蚀性能，这也与图 4-14 中极化曲线的分析结果保持一致。

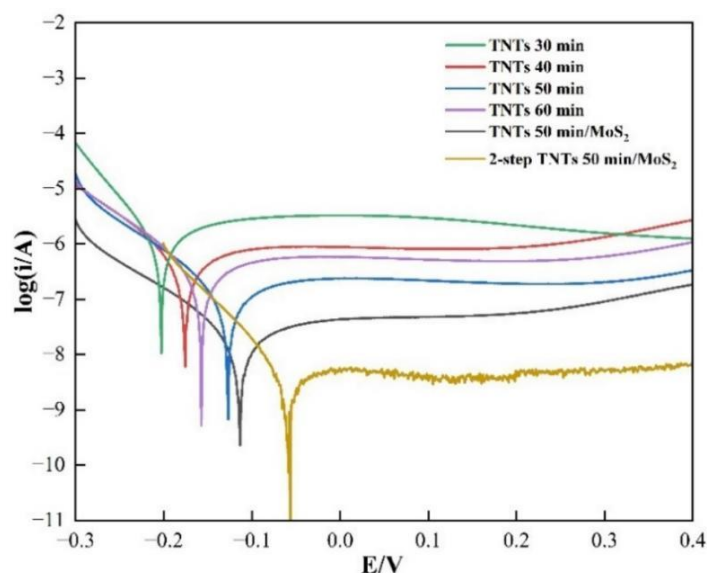


图 4-14 不同氧化时间下制备 $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ 样品的极化曲线图

4.4 本章小结

本章节主要制备二步阳极氧化 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合光阳极催化剂, MoS_2 的储量丰富、成本较低, 可以吸收大范围的可见光, 具有良好的导电性。以 TA1 为研究对象, 乙二醇+氯化铵水溶液作为电解液, 采用对时间的调控来制备不同时间下的钛阳极氧化纳米管, 并选择最优时间下的样品再采用水热法在纳米管管壁上复合二硫化钼, 采用 SEM、XRD、EDS 和电化学工作站分别分析测试了不同时间下制备的 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后纳米管的形貌、物相、元素组成、光电流密度、电化学阻抗、极化曲线和 Mott-Schottky 等信息。得出: 在控制阳极氧化电压 40 V 不变的前提下, 改变其阳极氧化时间, 在 50 min 时复合 MoS_2 后其光电流密度具有较高水平, 达到 $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 电化学阻抗谱的 Nyquist 直径也达到区间最小, 电荷转移电阻值降到了 1480Ω , 腐蚀电流密度为 $8.38 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, PL 光致发光强度也有明显的减弱, 电荷转移的速率得到改善。说明在 50 min 阳极氧化膜复合 MoS_2 后, 可以加速其电荷转移的速率, 光电化学性能得到增强, 耐腐蚀性能变好。经二步阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后其各方面性能得到提升, 光电流密度达到 $0.32 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 等效电路的电荷转移电阻降到 298Ω , 腐蚀电流密度降为 $1.41 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 光电化学性能得到最大程度的提升。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文主要是针对 TiO_2 带隙较宽、且仅对紫外光响应和电子-空穴对利用效率低等瑕疵，使其催化活性不高的问题。因此本论文分别在磷酸（ H_3PO_4 ）电解液和乙二醇+氯化铵水溶液的电解液中制备了钛阳极氧化薄膜和钛阳极氧化纳米管。分别利用 XRD、SEM、PL、紫外以及电化学工作站等系列测试方法对钛阳极氧化之后的氧化膜进行一系列的测试，了解到钛阳极氧化膜从一开始氧化结晶到形成的整个过程。在此基础上，研究了不同电压下、不同时间下对氧化薄膜性能的影响。还通过对样品的耐腐蚀性能进行了测试，进一步对比了各个样品形成的氧化膜的耐蚀性，简要分析了钛阳极氧化膜的耐腐蚀性和亲疏水性能。具体结论如下：

(1) 本试验使用化学浴沉积法对阳极氧化后的钛合金表面进行修饰，通过负载微量的 FeOOH 颗粒来研究对 TiO_2 的性能变化。通过对复合后样品的微观组织结构和形貌进行了表征，发现在氧化电位 40 V 时钛阳极氧化膜的结构最致密，使用 EDS 分析复合前后的成分变化，采用激发波长 350 nm 的光致发光光谱仪对样品电荷重组进行分析，在 40 V 时阳极氧化膜表面复合 FeOOH 的样品光致发光强度有明显的减弱。通过使用电化学工作站对制备的复合样品进行了光电流密度、电化学阻抗和莫特肖特基等曲线的分析，得出：随着电压的增加（20~50 V），钛合金阳极氧化膜光阳极的光学及半导体性能表现出先增后减的趋势。在 40 V 时，钛合金阳极氧化膜具有最优的光学性能，光电流密度达到 0.58 mA/cm^2 ，大约是钛合金基体的 5 倍。并且在 40 V 的氧化膜上负载了 FeOOH 后，样品光电流密度达到 0.79 mA/cm^2 ，Nyquist 谱的半圆直径明显比 40 V 阳极氧化膜的变小，电荷转移电阻值为 9200Ω ，电荷转移电阻明显减小，迁移速度变得更快，腐蚀电流密度为 $0.56 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，这说明 FeOOH 可以改善钛合金阳极氧化膜的光学及半导体特性，增加了钛阳极氧化膜的耐腐蚀性能。

(2) 本试验使用一步水热法对阳极氧化后的钛纳米管表面进行修饰，再制备第二步阳极氧化 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 复合光阳极，以钛为研究基体，乙二醇+氯化铵水溶液

作为电解液，采用对时间的调控来制备不同时间下的钛纳米管，并选择最优时间下的样品再采用水热法在纳米管管壁上复合 MoS_2 ，采用 SEM、XRD、EDS 和电化学工作站分别分析测试不同时间下制备的 TiO_2 纳米管及复合 MoS_2 后纳米管的形貌、物相、元素组成、光电流密度、电化学阻抗、极化曲线和 Mott-Schottky 等信息。得出：在控制阳极氧化电压为 40 V 恒电位的前提下，改变其阳极氧化时间，在 50 min 时复合 MoS_2 后其光电流密度具有较高水平，达到 0.2 mA/cm^2 ，电化学阻抗谱的 Nyquist 直径也达到区间最小，电荷转移电阻值降到了 1480Ω ，腐蚀电流密度为 $8.36 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，PL 光致发光强度也有明显的减弱，电荷转移的速率得到改善。说明在 50 min 阳极氧化膜复合 MoS_2 后，可以加速其电荷转移的速率，光电化学性能得到增强，耐腐蚀性能变好。经第二步阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管复合 MoS_2 后其各方面性能得到提升，光电流密度达到 0.32 mA/cm^2 ，等效电路的电荷转移电阻降到 298Ω ，腐蚀电流密度降为 $1.41 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，光电化学性能得到最大程度的提升。

5.2 展望

通过电化学阳极氧化工艺成功在钛表面制备钛氧化薄膜和纳米管阵列来提高其光电化学性能，此方法较为简单。本文虽成功地在钛合金表面制备了致密型和纳米管型的 TiO_2 薄膜并分别与 FeOOH 和 MoS_2 复合，并通过测试分析，证明制备的复合材料使得光电化学性能得到提升，但还是会受到其他因素的影响，所以还需进行进一步研究。

(1) 影响电化学阳极氧化工艺制备 TiO_2 薄膜的因素还有很多，本文只研究了对其影响的几个重要因素，其他条件的影响还需深入研究，不断的优化工艺使钛合金在光电化学方面的性能得到更好的提升。

(2) 本文仅在实验室条件下研究用阳极氧化工业的方法在钛合金表面制备 TiO_2 薄膜，要想大规模用于工业生产还待继续研究探索。

(3) 光催化的反应绝大部分发生在活性表面，还需要通过改变反应的条件、钛源、以及不同电解液等来控制 TiO_2 特定晶面的生长，来探究不同晶面与光电化学性能之间的关系。

参考文献

- [1]Yang L A, Zi W B, Nps A, et al. Enhanced electron transport in rutile TiO₂ nanowires via H₂S-assisted incorporation of dissolved silicon for solar-driven water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244:767-772.
- [2]Niu X, Yan W, Shao C, et al. Hydrothermal synthesis of Mo-C co-doped TiO₂ and coupled with fluorine-doped tin oxide (FTO) for high-efficiency photodegradation of methylene blue and tetracycline: Effect of donor-acceptor passivated co-doping[J]. Applied Surface Science, 2019, 466:882-892.
- [3]朱彦海, 刘风雷. 钛合金阳极氧化膜厚度检测方法探讨[J]. 航空制造技术, 2005(6):104-106.
- [4]Liu C L, Liu Q. Multi-Scale Microstructural Development and Mechanical Properties of a Selectively Laser Melted Beta Titanium Alloy[J]. Additive Manufacturing, 2019, 30: 2 899-2 906.
- [5]A. Bloyce, P.H. Morton, T. Bell. Surface Engineering of Titanium and Titanium Alloys[J]. ASM Handbook, 1994(5):835-851
- [6]万智来, 李玉海, 蒋国瑜, 等. 钛合金阳极氧化着色技术的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(S2):193-195.
- [7]徐晓梅, 陈同彩, 张玉清, 等. 氧化电压对钛合金彩色阳极氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022,44(06):1-6.
- [8]王珊, 刘志超. TC4 钛合金阳极氧化着色膜不同电压下的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2018, 51(7):91-94.
- [9]Liu, J H, Wen, et al. Influence of anodizing time on morphology, structure and tribological properties of composite anodic films on titanium alloy[J]. Vacuum, 2017, 140:176-184.
- [10]Sazou D, Saltidou K, Pagitsas M. Understanding the effect of bromides on the stability of titanium oxide films based on a point defect model[J]. Electrochimica Acta, 2012, 76(8):48-61.
- [11]赵梦园.RGO 电解液中钛阳极氧化行为及耐腐蚀性研究[D].西安理工大学, 2020.

- [12]张平. 钨基硫化物复合光催化剂的制备及性能研究[D]. 渤海大学, 2020.
- [13]张永德. 钛的着色工艺原理及其应用[J]. 表面技术, 2001(2):33-34.
- [14]Zhang Y D. Coloring Principle and Application of Titanium[J]. Surface Technology, 2001(2):33-34.
- [15]Liu J, Liang W U, Mei Y U, et al. EIS Characterization of Sealed Anodic Oxide Films on Titanium Alloy Ti-10V-2Fe-3Al [J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science Edition), 2016(31):599-605.
- [16]Quintero D, Galvis O, Ja C, et al. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258:1223-1 231.
- [17]王欢. 钛合金的阳极氧化及膜性能的研究[D]. 沈阳建筑大学, 2018.
- [18]屠振密, 朱永明, 李宁, 等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术, 2009, 38(06):76-78+86.
- [19]Kuromoto N K, Simo R A, Soares G A. Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages[J]. Materials Characterization, 2007, 58(2):114-121.
- [20]Al-Mobarak N A, Al-Swayih A A. Development of Titanium Surgery Implants for Improving Osseointegration Through Formation of a Titanium Nanotube Layer[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(1):32-45.
- [21]王一栋. 钛合金、镁合金新型阳极氧化及电镀工艺研究[D]. 湖南大学, 2007.
- [22]Williams J C .High Performance Materials Development in the 21st Century: Trends and Directions[J]. 2004, 449-452: 7-12.
- [23]Kokubo,Tadashi. Novel Inorganic Materials for Biomedical Applications[J].Key Engineering Materials, 2003, 240-242:523-528.
- [24]李俊松. 镁合金表面二维薄膜的制备及其耐蚀性能研究[D]. 安徽工程大学, 2022.
- [25]林世伟. 有序多孔氧化铁电极的制备及光电催化分解水性能探究[D]. 江西理工大学, 2022.
- [26]杨艳蓉. TA2 纯钛阳极氧化薄膜的制备及其耐腐蚀性能研究[D]. 昆明理工大学, 2017.

- [27]杨艳蓉, 詹肇麟, 付天琳, 等.TA2 纯钛阳极氧化膜的制备和电化学分析[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(6):171-176.
- [28]李争显, 杜继红, 周慧, 等.钛表面处理技术的发展现状[J]. 钛工业进展, 2003, 20(8): 41-45.
- [29]张雪林, 崔瑞海, 姜兆华. 钛合金微等离子体氧化研究进展[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(11): 1-6.
- [30]Botha S J. Surface properties and bio-acceptability of Ti_2O_3 surface. Mater Sci and Eng, 1998, A243: 221-230.
- [31]田新宇.AZ91D 镁合金微弧氧化黑色膜工艺和性能研究[D].长安大学, 2011.
- [32]王向东, 逯福生, 贾翊, 等.2005 年中国钛工业发展报告[J]. 钛工业进展, 2006, 23(2): 1-6.
- [33]Kelly E J. In modern aspects of electrochemistry[J]. JOM, 1982, (14): 162-167.
- [34]闫召民, 郭天文.电解电压对钛阳极氧化着色的影响[J].实用口腔医学杂志, 2001, 17(6): 530-532.
- [35]刘凤霞.工业纯铝防护及装饰性阳极氧化工艺的改进[D].辽宁工程技术大学, 2007.
- [36]Mantzila A.G, Prodromidis M.I. Development and study of anodic Ti/TiO_2 electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (17): 3537-3542.
- [37]Popa M, Vasilescu E, Drob P, et al. Anodic passivity of some titanium base alloys in aggressive environments[J]. Materials and Corrosion, 2002, 53(1): 51-55.
- [38]Pankuch M, Bell R, Melendres C. Composition and structure of the anodic films on titanium in aqueous solutions[J]. Electrochimica Acta, 1993, 38(18): 2777-2779.
- [39]Capek D, Gigandet M, Masmoudi M, et al. Long-time anodisation of titanium in sulphuric acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(8): 1379-1384.
- [40]Prusi A, Arsov L, Haran B, et al. Anodic behavior of Ti in KOH Solutions[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(11): B491-B49
- [41]8.Arsov L, Kormann C, Plieth W. In situ Raman spectra of anodically formed titanium dioxide layers in solutions of H_2SO_4 , KOH, and HNO_3 [J]. Journal of The

- Electrochemical Society, 1991, 138(10): 2964-2970.
- [42]Prusi A, Arsov L, Haran B, et al. Anodic behavior of Ti in KOH Solutions[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(11): B491-B498.
- [43]Ohtsuka T, Otsuki T. The aging of the anodic oxide of titanium during potentiostatic condition by ellipsometry[J]. Corrosion Science, 2003, 45(8): 1793-1801.
- [44]邢俊恒.钛表面阳极氧化物的生长、结构及性能研究[D].华南理工大学, 2014.
- [45]王道爱, 刘盈, 王成伟, 等.阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列膜及其应用[J]. 化学进展, 2010, 22(06):1035-1043.
- [46]李军伟.以氢氧化锌纳米结构为前躯体的金属有机框架膜的制备及性能研究 [D].浙江大学, 2015.
- [47]杨祚宝. TiO_2 纳米管的结构修饰、改性及敏化太阳电池的研究[D].上海大学, 2013.
- [48]周娴.阳极氧化复合制备 TiO_2 纳米管阵列薄膜及其功能研究[D].东北大学, 2015.
- [49]李芬. TiO_2 纳米棒的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[D].华中科技大学, 2015.
- [50]Rusdi Muhammad Farid Mohd, Latiff Anas Abdul, Paul Muku Chandra, etc. Titanium Dioxide (TiO_2) film as a new saturable absorber for generating mode-locked Thulium-Holmium doped all-fiber laser[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 89:16-20.
- [51]任艳雨.基于紫外光探测器中 Au-TiO_2 界面的原位拉曼光谱研究[D].长春工业大学, 2020.
- [52]李春晓. TiO_2 基复合薄膜的制备及其光电化学性能研究[D].安徽工程大学, 2023.
- [53]Linsebigler Amy L, Lu Guangquan, Yates Jr John T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J].Chemical Reviews. 1995,95(3):735-758.
- [54]吴楠. SiO_2 /聚烯烃复合材料介电特性调控研究[D].电子科技大学, 2022.

- [55]谢洛.关于 TiO_2 的结构与性能研究[D].华中科技大学, 2009.
- [56]周贝贝. TiO_2 /金属有机骨架复合材料的制备及其光催化性能研究[D].安徽工程大学, 2019.
- [57]杨传玺, 王小宁, 杨帅, 等. 纳米二氧化钛光催化及其降解印染废水研究进展[J].应用化工, 2017, 46(06):1185-1189.
- [58]Zhu X, Xu H, Yao Y, et al. Effects of Ag^0 -modification and Fe^{3+} -doping on the structural, optical and photocatalytic properties of TiO_2 [J]. RSC Advances, 2019, 9(68): 40003-40012.
- [59]Ravikumar S, Mani D, Khan M R, et al. Ag- TiO_2 @Pd/C nanocomposites for efficient degradation of Reactive Red 120 dye and ofloxacin antibiotic under UV and solar light and its antimicrobial activity[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106657.
- [60]Asiam F K, Hao N H, Kaliamurthy A K, et al. Preliminary Investigation on Vacancy Filling by Small Molecules on the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells: The Case of a Type-II Absorber[J]. Front Chem, 2021, 9:701781-701790.
- [61]王振领, 李敏, 刘天学, 等. TiO_2 膜的光敏化及其灭菌活性研究[J].陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(3):87-89.
- [62]陆祥昕, 侯立安, 杨天华, 等. TiO_2 光催化剂单一及共掺杂改性技术研究进展[J].水处理技术, 2021, 47(12):1-7.
- [63]Tachikawa T, Choi J R, Fuitsuka M, et al. Photoinduced charge-transfer processes on MOF-5 nanoparticles: Elucidating differences between metal-organic frameworks and semiconductor metal oxides[J]. Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(36):14090-14101.
- [64]周秉彦.电化学产生 H_2O_2 助 Fe/TiO_2 可见光催化降解水中扑草净的研究[D].郑州大学, 2014.
- [65]Peng C, Wang W, Zhang W, et al. Surface plasmon-driven photoelectrochemical water splitting of TiO_2 nanowires decorated with Ag nanoparticles under visible light illumination[J]. Applied Surface Science, 2017, 420(oct.31):286-295.
- [66]Xing Y, Sheng X, Zhou H. Long and Well-Separated TiO_2 Nanowire Arrays Decorated with Au Nanoparticles for Visible-Light-Driven Photoelectrochemical

- Water Splitting[J].The journal of physical chemistry, C. Nanomaterials and interfaces, 2022(4):126.
- [67]肖浩春.石墨相氮化碳及其复合物的制备与光催化、场发射性能研究[D].东南大学, 2021.
- [68]Song J, Zeng D, Xie Y, et al. Preparation of CdS Nanoparticles-TiO₂ Nanorod Heterojunction and Their High-Performance Photocatalytic Activity[J].Catalysts, 2020,10(441):1-14.
- [69]胡继月, 来龙杰, 汪瑞, 等.TA1 钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 后的光电及半导体特性研究[J].材料保护, 2024, 57(01): 65-72+110.
- [70]Tongon W, Chawengkijwanich C, Chiarakorn. Visible light responsive Ag/TiO₂/MCM-41 nanocomposite films synthesized by a microwave assisted sol-gel technique[J].Superlattices and microstructures, 2014(69):108-121.
- [71]Qaiser K, Murtaza S, Ikhtiar G. Titania/reduced graphene oxide nanocomposites (TiO₂/rGO) as an efficient photocatalyst for the effective degradation of brilliant green in aqueous media: effect of peroxymonosulfate and operational parameters[J].Environmental Science and Pollution Research, 2023(27):30.
- [72]李春晓, 李俊松, 何京生, 等.TiO₂@C 核壳纳米棒薄膜光阳极的制备及其光电催化性能研究[J].安徽工程大学学报, 2022, 37(03):8-15.
- [73]Chen J, Zhang X, Shi X, et al.Synergistic effects of octahedral TiO₂-MIL-101(Cr) with two heterojunctions for enhancing visible-light photocatalytic degradation of liquid tetracycline and gaseous toluene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020(579):37-49.
- [74]Mantzila A G, Prodromidis M I. Development and study of anodic Ti/TiO₂ electrodes and their potential use as impedimetric immunosensors [J].Electrochimica Acta, 2006, 51(17):3537-3542.
- [75]Vanhumbeeck J F, Proost J. On the relation between growth instabilities and internal stress evolution during galvanostatic Ti thin film anodization[J].Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(10): C506-C514.
- [76]林康, 董铭锋, 刘刚华.6061 铝合金硬质阳极氧化膜性能及腐蚀机理分析[J].

- 轻工科技, 2020, 36(12):17-18+26.
- [77]Goff H L. Structure of very thin TiO_2 films studied by Raman spectroscopy with interference enhancement[J].Thin Solid Films, 1986, 142(2):193-197.
- [78]Xia Z, Nanjo H, Tetsuka H, et al. Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(4):850-856.
- [79]胡彪.基于射频等离子体辐照技术改性催化材料: 二氧化钛和铁铁类普鲁士蓝[D].西南交通大学, 2020.
- [80]苏华枝, 彭诚, 吴建青.氧化钛光催化材料及其在陶瓷中的应用[J].佛山陶瓷, 2016, 26(01):1-9.
- [81]徐晨晨, 张奇, 许琦, 等.降解 VOCs 的有机-无机光催化剂研究进展[J].环境工程,2020,38(01):28-36.
- [82]王庆勇.基于过渡金属钴镍锰赝电容材料的制备及其性能研究[D].华中科技大学, 2020.
- [83]尹雪.卟啉基金属有机框架材料的改性及其光催化性能研究[D].西北师范大学, 2022.
- [84]Nguyen V T, Cheng T C, Fang T H, et al. The fabrication and characteristics of hydroxyapatite film grown on titanium alloy Ti-6Al-4V by anodic treatment[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3):4817-4825.
- [85]Baszkievicz J , Krupa D , Mizera J ,et al. Corrosion resistance of the surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation and hydrothermal treatment[J]. Vacuum, 2005, 78(2-4):143-147.
- [86]师秀萍, 朱永明, 屠振密, 等.钛的磷酸阳极氧化工艺[J]. 电镀与环保, 2009, 29(2):4.
- [87]Xie F, He X, Cao S, et al. Influence of pore characteristics on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of selective laser sintered porous Ti-Mo alloys for biomedical applications[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105:121-129.
- [88]刘莹, 曲周德, 王本贤. 钛合金 TC4 的研究开发与应用[J]. 兵器材料科学与

- 工程, 2005(1):47-50.
- [89]李坤.ZnIn₂S₄ 光阳极的制备、改性及其光电化学性能研究[D].中国矿业大学, 2021.
- [90]吴方, 丁梦圆, 芦许娜, 等.反应时间对自支撑(Ni, Fe)OOH 阵列电催化析氧性能的影响[J]. 长春师范大学学报, 2022, 41(10):97-104.
- [91]Fadl-Allah S A, Mohsen Q. Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20):5 849-5 855.
- [92]刘岩, 李云川, 吕瑞祥. TC4 钛合金耐磨阳极氧化工艺研究[J].江西化工, 2021, 37(2):71-74.
- [93]张斌英.TC4 钛合金阳极氧化彩色膜的耐久性研究[D].长安大学,2020.
- [94]Balistrieri L S, Murray J W. The Surface Chemistry of Goethite (α -FeOOH) in Major Ion Seawater[J].American Journal of Science, 1981, 281(6):788-806.
- [95]刘杰.蛇形轧制铝板曲率及组织和性能研究[D].中南大学, 2014.
- [96]张新宇.溶胶类和硬脂酸添加剂对镁合金阳极氧化膜防护性的影响及机理研究[D].北京化工大学, 2019.
- [97]李俊松, 何京生, 李春晓, 等.镁合金表面二维 MoS₂ 薄膜的制备及其耐蚀性能研究[J].表面技术, 2022, 51(08):375-380+459.
- [98]Lu Y, Wei Z, Salke N P, et al. Enhanced electron transport in rutile TiO₂ nanowires via H₂S-assisted incorporation of dissolved silicon for solar-driven water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244:767-772.
- [99]Xiaoyou Niu, Weijing Yan, Cancan Shao, et al. Hydrothermal synthesis of Mo-C co-doped TiO₂ and coupled with fluorine-doped tin oxide (FTO) for high-efficiency photodegradation of methylene blue and tetracycline: Effect of donor-acceptor passivated co-doping[J]. Applied Surface Science, 2019, 466:882-892.
- [100]曾祥蕊, 卫静.TiO₂ 光催化剂改性研究进展[J]. 环境保护与循环经济, 2019(8): 29-32.
- [101]姚海伟, 王荟琪, 蒲卓林, 等.二维材料/二氧化钛复合材料的光催化研究进展[J].材料热处理学报, 2023, 44(02):13-29.
- [102]Jijima S, Ichihashi T. Single-shell Carbon Nanotubes of 1 nm

- Diameter[J]. *Nature*, 1993, 363: 603-605.
- [103]Lee W L, Smyrl W H. Zirconium Oxide Nanotubes Synthesized Via Direct Electro-chemical Anodization[J]. *Electrochem Solid ST*, 2005(8): B7-B9.
- [104]葛增娴, 魏爱香, 赵旺. TiO_2 纳米花的合成及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(5): 1181-1185.
- [105]宁成云, 王玉强, 郑华德, 等. 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列的研究 [J]. *化学研究与应用*, 2010(22): 14-17.
- [106]Lu S L, Qian M, Tang H P, et al. Massive transformation in Ti-6Al-4V additively manufactured by selective electron beam melting[J]. *Acta Materialia*, 2016, 104: 303-311.
- [107]Shao S, Qiao J, Wang Y, et al. A Photoelectrochemical Sensor Based on TiO_2 Nanotube Arrays Decorated with Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxides for the Effective and Sensitive Detection of Chromium(VI)[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 5535-5543.
- [108]Luo J, Chen J, Wang H, Liu H. Ligand-exchange assisted preparation of plasmonic Au/ TiO_2 nanotube arrays photoanodes for visible-light-driven photoelectrochemical water splitting.[J] *Power Sources*. 2016, 303:287-293.
- [109]Assis S L d, Wolyne S, Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51:1815-1819.
- [110]崔昌兴, 付天琳, 杨艳蓉, 等.二次阳极氧化处理对 TA2 纯钛表面特性及抗腐蚀性的影响[J].*金属热处理*, 2017, 42(11):112-116.
- [111]Mohammadpour F, Moradi M. Double-layer TiO_2 nanotube arrays by two-step anodization: Used in back and front-side illuminated dyesensitized solar cells [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2014, 39: 255-264.
- [112]张君慧, 郭丽芳, 赵清华, 等.基于两步法阳极氧化的 TiO_2 纳米管阵列制备研究[J].*稀有金属材料与工程*, 2015, 44(12):3136-3140.
- [113]Simka W, Sadkowski A, Warczak M, et al. Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24):8962-8968.

- [114]孙誉铢, 张立兵, 张瑞中.二硫化钼的制备及其电化学传感应用研究进展[J]. 化学试剂, 2022, 44(07):1063-1070.
- [115]Cai M, Feng P, Yan H. Hierarchical $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{TX@MoS}_2$ heterostructures: A first principles calculation and application in corrosion/wear protection[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 116(21): 151-160.
- [116]何汉兵, 刘真, 彭超群, 等. 先进锂离子电池用三维纳米花状 MoS_2 /石墨负极 (英文) [J].中国有色金属学报, 2022, 32(12): 4041-4049.
- [117]W Zhang, X Xiao, L Zheng, et al. Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2@\text{zeolite}$ photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light. Appl. Surf. Sci, 2015, 358, 468–478.
- [118]王昭昭, 谭磊, 肖琪, 等. 二硫化钼及其异质结材料的合成与光电应用 [J] . 光学与光电技术, 2022, 20(4): 66-78.
- [119]左玲霞, 权菲芸, 王佩. 硼、氮掺杂的二硫化钼用于氧还原电催化研究 [J] . 化学通报, 2022, 85(2): 247-252.
- [120]Xu X, Hu J, Yin Z, et al. Photoanode Current of Large-Area MoS_2 Ultrathin Nanosheets with Vertically Mesh-Shaped Structure on Indium Tin Oxide[J].Acs Appl Mater Interfaces, 2014, 6(8):5983-5987.
- [121]Liu Z, Xu K, Yu H, et al. Synergistic effect of $\text{Ag/MoS}_2/\text{TiO}_2$ heterostructure arrays on enhancement of photoelectrochemical and photocatalytic performance[J]. International Journal of Energy Research, 2020,45(5):6850-6862.
- [122]Le, Gao, Weiyin, et al. Facile one-pot synthesis of MoS_2 quantum dots-graphene- TiO_2 composites for highly enhanced photocatalytic properties[J]. Chemical Communications, 2015, 51(9): 1709–1712.
- [123]马菁瑶.二硫化钼基异质结的制备及其光电极性能研究[D].西北大学, 2021.
- [124]赵荣荣.基于钛基氧化物膜电极光电化学传感器的研究[D].福州大学, 2010.
- [125]武恒. WO_3 基复合光阳极的制备及性能研究[D].安徽工程大学, 2021.

攻读硕士学位期间的科研成果

攻读硕士期间发表/待发表的学术论文

- [1] 胡继月、来龙杰、汪瑞等. TA1 钛合金阳极氧化膜复合 FeOOH 后的光电及半导体特性研究[J].材料保护, 2024, 57(01): 65-72+110.
- [2] 胡继月、刘琪、来龙杰等. 二步阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列复合 MoS₂ 的光电化学性能研究[J]. 表面技术. (已录用)
- [3] Lai, L. J.; Bao, D. J.; **Hu, J. Y.** et al. Design of TiO₂@Carbon@Prussian Blue Core-shell Nanorod Arraysfor Enhanced Photocatalytic Performance. Acs Appl. 2024,7(13):1270-1276.
- [4] Liu, Q.; Lai, L. J.; Li, Z.D.; **Hu, J. Y.**; Zhang, L.; Younas, W.; Mao, G. B.Controllable Synthesis of MIL-101(Cr)@TiO₂ Core-Shell Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Activity. Acs Appl Nano Mater 2023, 6(13), 11764-11771.

攻读硕士期间已申请的专利:

- [1] 一种镁合金表面 TiO₂/MoS₂ 二维薄膜的制备方法, CN 202210517398.09 (实审, 排名第三)
- [2] 一种缺陷态二氧化钛复合普鲁士蓝核壳纳米棒薄膜的制备方法, 202310946184X (实审, 排名第三)
- [3] 一种硫化镉锌复合普鲁士蓝薄膜的制备方法, CN 202210755357.05 (授权排名第四)

致谢

又是一年离别之际，在安徽工程大学三年的学习时光转眼就要结束了，回想三年的研究生生涯，恍如隔日，历历在目。在论文即将完成之时，百感交集。三年来，有过辛苦的论文科研，也有朋友之间的开心，也会存在实验失败时的愤懑，往事忽然涌上心头，迟迟不能平复。在这三年生活中，我需要感谢诸多良师益友的帮助，没有他们真情的鼓励与关心，我想我的论文也不会顺利的完成。正是他们的关心和付出，相与分忧，同舟共济，我才不断的进步。

“明师之恩，诚为过于天地。”首先要感谢我的导师刘琪老师，治学严谨、学识渊博，从论文的选题、研究到最终的完成，一路以来都得到了刘老师的教导和帮助。在我攻读硕士研究生期间，她作为老师，在平时科研任务繁重的情况下还依然为我们指点迷津，不吝赐教，受益良多。她作为长辈，经常教导我们如何选择人生的道路，为我们点亮前行的光芒。科研途中幸遇刘老师，感到十分庆幸。丝丝师恩，将会铭记于心。

“海内存知己，天涯若比邻。”其次，还要感谢鲍钉杰、刘子义、冯海鹏、郑梦娇这几位师兄师姐在我科研和生活上的帮助，每当实验出现问题时，都是他们耐心教导我，通过他们培训科研仪器的使用以及实验数据的分析，让我迅速学习到很多，同时感谢同门来龙杰、王立鹏师弟、汪瑞师妹，以及同班吕四振、朱本章、张文强、江平、汪国成等同学在生活中对我帮助。修得同窗，自是难忘，一起度过的岁月我将一生难忘，此去一别，互相保重。

最后，对在背后默默付出的父母家人和女朋友宋清茹，充满无比感激，谢谢你们多年来对我的默默关心和付出，有你们这一路上的支持，我才能顺利完成自己的学业。突然回想到滁州市湖心路小学的点点过往，再回想到滁州市第八中学度过的青春岁月，在滁州实验中学完成高中阶段等等往事，猛然想到此刻我的学习生涯就要结束了，不禁感慨时间过的真快。

最后的最后，我要衷心感谢参加评审学位论文的各位老师，请你们指出我的不足，提出宝贵意见。