

钛酸纳米管光催化剂的改性研究进展

唐 豪,马新国,乐伶俐,刘应菊,孙炜鹏
(华中科技大学电子科学与技术系,湖北 武汉 430074)

摘要:钛酸纳米管具有高比表面积和光化学稳定性等特点,在光催化领域得到广泛的研究。为了拓宽可见光吸收范围和提高量子产率,需要对其进行改性。本文介绍了金属离子掺杂、贵金属沉积及复合半导体对钛酸纳米管光催化剂的改性研究最新进展,分别从实验制备及掺杂后的光催化特性入手,分析了各种改性方法的作用机理。最后指出了钛酸纳米管改性的进一步研究方向。

关键词:钛酸纳米管;光催化剂;离子掺杂;贵金属沉积;复合半导体

中图分类号:TQ426;O643

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0035-06

Research progress in modification of titanate nanotube photocatalyst

TANG Hao, MA Xin-guo, LE Ling-cong, LIU Ying-ju, SUN Wei-peng

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Titanate nanotubes with a high ratio of surface area and photochemical stability have been studied widely in the photocatalytic field. The modification methods of titanate nanotubes are adopted to broaden the photoabsorption region and improve photo-quantum efficiency. The recent progress in three modification methods (metal ion doping, rare metal deposition, and compounding semiconductors) in a few aspects including preparation methods, modification in photocatalytic properties and the working mechanism of different modification methods, is presented in this paper. Moreover, some further study on modification methods of titanate nanotubes photocatalysts is also suggested.

Key words: titanate nanotube; photocatalyst; ion doping; rare metal deposition; compounding semiconductors

近几十年来,人们对环境保护和治理工作越来越重视,寻找一种有效治理环境的新理论、新方法,特别是建立高效、低能耗、快捷地去除环境污染的技术势在必行。光催化技术就是在这样的背景下逐步发展起来的一门新兴环保技术。自从1972年日本学者 Fujishima 等^[1]首次发表关于 TiO₂ 电极上光分解水生成 H₂ 和 O₂ 以来, TiO₂ 光催化剂及各种衍生物(统称为 TiO₂ 基材料)由于其化学性质稳定、光催化活性高、廉价易得等优点而受到广泛关注。其中 TiO₂ 基纳米管由于比纳米粉和纳米膜具有更大的比表面积和更高的表面能,因而更有利于投入应用,并已在光催化技术、染料敏化太阳能电池等领域得到广泛研究^[2]。

TiO₂ 基纳米管种类很多,如由极小的晶粒或沿锐钛矿型(001)纳米片卷曲组成 TiO₂ 纳米管、钇铁矿型 TiO₂ 纳米管和钛酸纳米管(TNTs)等。TiO₂ 基纳米管有多种制备方法,最常见的制备方法主要有模板合成法、阳极氧化法和水热法,其中1998年日本的 Kasuga 小组首次采用水热法^[3]。水热法制备

简单,成本低,同时目前普遍认为水热法制得的 TiO₂ 基纳米管不是 TiO₂ 纳米管,而是钛酸钠纳米管,再经过稀酸处理,将 Na⁺ 替换为 H⁺,得到 TNTs^[4]。由于稀酸处理难以去除所有的 Na⁺,含 Na⁺ 的钛酸纳米管和 TNTs 并没有明确的界线,因此本文中将由水热法制备产物中的钛酸钠纳米管一并称为 TNTs。

TNTs 具备 TiO₂ 纳米管的一系列优点,同时其独特的物理结构使它的表面积和孔体积都大于 TiO₂ 纳米管^[5],比 TiO₂ 纳米管更容易制备^[3],而且 TNTs 的表面通常会带负电荷^[6],这些物理化学特性使 TNTs 成为固定催化剂粒子的好基底或载体。然而一系列光催化降解丙烯实验显示 TNTs 的光催化特性并不令人满意^[7],这与 TNTs 电子-空穴对的复合率较高、量子效率低有关。另外, TNTs 的禁带宽度为 3.3 eV,这意味着 TNTs 仅能吸收太阳光中波长小于 387.5 nm 的紫外光,对太阳能的利用率很低。为此必须采用一些改性方法,既增强 TNTs 的光催化活性并且提高其对可见光的利用率,才能使其光催化性能提高到实际应用的程度。这些改性方法包括

收稿日期:2009-09-23

基金项目:国家自然科学基金(50371029);华中科技大学自主创新研究基金(C2009Q007);国家大学生创新性实验计划项目(0109185010)

作者简介:唐豪(1989-),女,大学;马新国(1978-),男,博士,研究方向为光催化材料制备与计算,通讯联系人,maxg2008@yahoo.cn。

金属离子掺杂、贵金属沉积、复合半导体等。

近年来对 TNTs 光催化剂改性研究已成为热点。目前在 TNTs 制备、光催化改性效果及改性机理等方面研究均取得一系列成果和重要进展,笔者所在课题组长期开展 TiO_2 基纳米材料光催化改性及第一性原理计算研究,在 TiO_2 纳米材料光催化改性方面取得一系列成果^[8-9],近期在 TNTs 的光催化改性方面也取得一定进展。对此本文进行了评述,并指出 TNTs 光催化剂改性的部分发展方向。

1 金属离子掺杂

1.1 制备方法

金属离子掺杂是利用物理或化学的方法,将金属离子引入到 TNTs 的层间或者晶格内部,从而引入新的多余电荷、形成缺陷或者改变晶格类型,达到调整能带结构和电荷分布及光生电子空穴的运动的目的,最终实现光催化活性的提高。过渡金属离子掺杂,因为其制备工艺容易实现和具有较好的改性效果,是目前 TNTs 光催化改性中研究最广泛的一种方法。Yamanaka 等^[10]最早实现了 Fe 离子掺入钛酸层状结构,采用在 $270 \sim 340^\circ\text{C}$ 下煅烧含有 $\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ 的高岭石的方法,制备工艺比较复杂。2003 年 Sun 等^[11]通过离子交换反应制备了 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 及 Ag^+ 等过渡金属离子掺杂的 TNTs。近年来,大量文献^[12-14]报道了采用溶胶-凝胶法制备金属离子掺杂 TNTs。Wu 等^[12]实现了 Co^{2+} 的掺杂。他们将钛酸丁酯和醋酸钴溶解在甲氧基乙醇中,经回流、烘干及退火得到掺杂 Co^{2+} 的 TiO_2 粉体。并将粉体加入 NaOH 浓溶液后进行热处理,最终得到掺杂 Co^{2+} 的 TNTs。他与 Sun 等^[11]方法的不同之处在于,后者将制备 TNTs 和金属离子掺杂视为 2 个独立的过程,而前者在最后一步才制得管状结构纳米管。

最近人们对金属掺杂 TNTs 的制备方法进行一些改进。2006 年 Ding 等^[15]采用了较为简单的溶胶-凝胶法,将锐钛矿 TiO_2 粉体和固体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 先后投入 NaOH 浓溶液中并搅拌,然后对样品加热、过滤并冲洗,制得了 Fe^{3+} 掺杂的 TNTs。这种制备工艺不会生成中间产物,即金属掺杂的 TiO_2 粉体,从而使传统的溶胶-凝胶法得到简化。2007 年 Han 等^[16]采用湿化学法同样制得了掺杂 Fe^{3+} 的 TNTs。他们把锐钛矿 TiO_2 粉体和 NaOH 溶液装入铁坩锅中,在

制备中铁坩锅既是容器,同时也很巧妙地成为掺入的 Fe^{3+} 的来源。

1.2 光催化特性

Sun 等^[11]成功制备了分别掺杂过渡金属离子的 TNTs。过渡金属离子的掺杂没有改变 TNTs 的晶格结构,然而赋予纳米管一定的功能性,如 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 及 Ni^{2+} 掺杂的纳米管在可见光区显示出强的吸收带。Song 等^[14]也制备了不同过渡金属离子置换后的 TNTs,发现它们降解亚甲基蓝的光催化活性很不相同,指出过渡金属离子取代了 TNTs 层间的 Na^+ 或 H^+ ,而非取代钛酸晶格中的 Ti^{4+} 。这与以往研究的过渡金属掺杂 TiO_2 中金属离子取代 Ti^{4+} 进入 TiO_2 晶格的情形完全不同。

对于 Fe 离子掺杂 TNTs 的研究较为广泛。由于引入杂质能级,掺 Fe 后的 TNTs 比纯钛酸纳米管在可见光区域的光吸收效率有明显提高^[15-16]。Xu 等^[17]通过第一性原理计算,对比了 Fe 掺杂和 Ni 掺杂 2 种不同过渡金属离子掺杂对 TNTs 的影响。发现前者与后者相比,引入的杂质能级更接近禁带中心,使价带中的电子更易跃迁至导带,从而使 Fe 掺杂的 TNTs 在长波范围内光吸收效率优于 Ni 掺杂的 TNTs。另外,Ding 等^[15]指出,在波长大于 650 nm 的近红外区域,Ni 掺杂的 TNTs 光吸收性能反而胜过 Fe 掺杂的 TNTs,文中另外 2 种过渡金属离子(Bi^{3+} 、 Cd^{2+})掺杂 TNTs 的光吸收特性则没有得到明显改善。进一步地,Han 等^[16]报道 Fe 掺杂 TNTs 作为水煤气反应中的光催化剂具有理想的应用前景。

对于 Co 掺杂的 TNTs,早期人们主要关注它在磁学方面的改性^[12]。2007 年 Liu 等^[13]制备了 Co 掺杂的 TNTs,并通过其对罗丹明 B 的光催化降解情况观察了 Co 掺杂对光催化活性的影响。发现随着 Co 离子掺杂量的增加,降解效率先增加后减少,存在一个最佳掺杂量。这与杂质能级在掺杂量增大时由抑制电子-空穴对复合的捕获陷阱逐渐转变为电子-空穴对的复合中心有关。

笔者所在研究小组对过渡金属离子掺杂改性进行了第一性原理计算研究,发现采用 Ru 离子掺杂在光催化性能上优于 Fe 和 Co 离子的掺杂。另外,Xu 等^[18]指出, Zn^{2+} 掺杂 TNTs 能够提高光催化降解甲基橙的效率,但是 Zn^{2+} 掺杂的 TNTs 光催化特性略低于 Zn^{2+} 掺杂的 TiO_2 纳米管。对于其他金属离子掺杂的可行性及掺杂后 TNTs 在光催化方面的具体应用,都需要进一步研究。

对 TNTs 进行金属离子掺杂,有利于光催化性能的提高,主要源于以下原因:① TNTs 中掺入金属离子,可在禁带中引入杂质能级^[17],减小禁带宽度,导致 TNTs 的吸收光谱发生红移,提高光吸收能力。②掺杂的金属离子可成为光生电子和光生空穴的捕获陷阱,抑制光生载流子的复合,从而提高量子产率^[13,17]。但是在掺杂离子浓度过大的情况下提供的捕获陷阱可能转变成光生载流子的复合中心。③金属离子掺杂能够使电子更容易输运到纳米管表面,真正实现电子-空穴的分离并吸附分子氧。如 Fe^{3+} 掺入钛酸盐层状结构中后,形成沿(010)晶格方向的一维铁原子链。而沿铁原子链高度交叠的 $\text{Fe}-3d^2$ 轨道则导致费米能级下产生了一条非局域化的一维杂质能级,使载流子沿一维铁原子链轨道运输的有效质量减小,从而更易传输到纳米管表面^[17]。④金属离子掺杂增大了纳米管的比表面积,提高对目标反应物的吸收,加快反应速率^[11,13]。

2 贵金属沉积

2.1 制备方法

贵金属沉积是指将一些贵金属如 Ag、Pd、Pt 及金属氧化物以物理方法沉积在 TNTs 表面,能够有效提高 TNTs 的光催化特性。通常采用离子交换法将贵金属沉积在 TNTs 壁。离子交换法包括还原法^[19]和碱处理法^[20],其中还原法使用较为普遍,反应中采用的还原剂包括气态还原剂(如 H_2)和液态还原剂(如 NaBH_4);而碱处理法则用来制备带正价金属(如 Ru 氢氧化物)沉积的 TNTs。采用离子交换法能将贵金属沉积在纳米管的内外表面,能够实现较高的贵金属沉积量,并且金属粒子能够均匀分布在纳米管壁表面,有利于提高光催化效率。

2009年 Kubo 等^[21]采用一种新的方法——水热压法制备了 Pt 沉积的 TNTs,即水热法制得的 TNTs 与 H_2PtCl_6 的混合物被移至压热器中,在一定压力和温度下加热,Pt 盐高温分解形成 Pt 并附于 TNTs 表面。这种方法不需要 H_2 等还原剂,同时 Pt 的沉积率高,且 Pt(111)面与 TNTs 管壁结合紧密。

将贵金属仅沉积在 TNTs 内壁,主要有以下 2 种实现方法^[20]:①将溶液压缩在纳米管内腔,并在一定压力下不断降温,用氢气还原实现贵金属沉积(如 Pt 的沉积),这能较好地将贵金属沉积在内表面,但是沉积的金属颗粒大小不一致,分布也不够均匀;②用阳离子表面活性剂阻断纳米管外表面的反应,

如用 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_2(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ 作为表面活性剂,其阳离子部分容易吸附到带负电的纳米管表面,而分子中 2 个很大的十二烷基使得分子无法进入内部。在制备 Au 沉积的纳米管时,通入亲水性还原剂 NaBH_4 溶液,在管壁内将 Au 离子还原成金属。但是 TEM 观察到在纳米管外表面也存在 Au 的分布,说明表面活性剂的阻断不够,这种方法还需要进一步改进。

2.2 光催化特性

贵金属沉积的 TNTs 具有良好的光催化性能^[5,19]。Au 沉积的 TNTs 被认为具有明显的 CO 光催化氧化活性。Wang 等^[5]制备了沉积金的钛酸纳米管 $[\text{Au}/\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 光催化剂,并用透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)等技术对催化剂进行了表征。结果表明,经 573 K 处理后,钛酸纳米管表面及管内均有零价的金颗粒存在,与钛酸纳米管 $[\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ 相比, $\text{Au}/\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ 具有明显的 CO 光催化氧化活性,但在暗态时并无 CO 光催化氧化活性。

另外,Idakiev 等^[22]将 Au 修饰的 TNTs 作为水煤气反应的光催化剂。以 CO 的转化量评价光催化活性,发现 Au 修饰的 TNTs 相比修饰前,光催化活性有所提高,而且高于修饰 Au 的 Al_2O_3 ,但仍不如修饰 Au 的 TiO_2 纳米管。Ma 等^[19]分别观察了 Au 和 Ag 沉积 TNTs 的光吸收性能,发现其吸收光谱均比没有修饰贵金属的 TNTs 有一定拓宽,在可见光区的吸收值提高了。而且贵金属沉积引起了表面电荷共振,响应频率随纳米尺寸和形状而定,其中 Ag 和 Au 的响应波长分别在 400 nm 和 520 nm 处。

Ag 沉积的 TNTs 后光吸收边缘得到扩展,使 Ag 修饰的 TiO_2 纳米管可以光催化降解有机物 RY-17^[23]。但是 Wang 等^[24]发现,Ag 沉积的 TNTs 的光催化活性并不理想。沉积 Ag 的 TNTs 的交替吸附-脱附现象^[24]及对多种光的照射产生光致变色现象^[25]使沉积 Ag 的 TNTs 可能在光电器件开关显示器等器件的制备方面存在潜在的应用。但是沉积 Ag 的 TNTs 在光催化性能方面还有待进一步研究。

关于 Pt 的沉积,Uchida 等^[26]指出 TNTs 中同时沉积 TiO_2 和 Pt 具有光催化水分解生成 H_2 反应的效果,Nakahira 则发现了 Pt 沉积的 TNTs 能较好地光催化转化 HCHO ^[27]。2007年 Murciano 等^[28]指出 Pd 沉积的 TNTs 在有机物双键转移反应中具有光催化活性,Pd(II)具有较好的光催化效果,异构反应后部分 Pd(II)还原成 Pd(0),而 Pd(0)则几乎没有光催化活

性。另外,很多贵金属在其他载体(如 TiO_2 纳米管)中沉积后的光催化效果得到广泛研究,如 Bavykin 等^[29]指出 Pd 沉积的 TiO_2 纳米管被用作氧化甲醇的阳极光催化剂,而 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ 沉积的 TiO_2 纳米管被用来催化酒精的选择性氧化。这些贵金属沉积在 TNTs 上是否具有同样的光催化作用,可通过借鉴对比得到进一步研究。

贵金属沉积改进光催化性能的作用机理在于影响半导体的能带结构。一般说来,沉积贵金属的功函数比与之连接的材料功函数高,电子不断从接触材料向沉积贵金属迁移,直到二者的费米能级相等为止。在贵金属和材料接触后形成的空间电荷层中,能带向上弯曲形成 Schottky 势垒,它能有效充当捕获电子的浅势阱,抑制光生电子和空穴的复合。进一步地,电子向金属的转移使金属和纳米管在界面处产生相互作用,形成活性位,从而具有很强的光催化氧化作用。

3 复合半导体

3.1 制备方法

复合半导体即将一些禁带宽度较小、导带电位较高的半导体纳米颗粒(如 CdS、PbS、CdSe 等)以化学方法结合在 TNTs 表面。TNTs 作为复合半导体纳米颗粒的载体具有一定的优势:纳米管独特的物理化学特性使得半导体颗粒很容易进入纳米管腔内,同时纳米管较小的内径又使得半导体颗粒很好地固定在管腔内。TNTs 的复合半导体制备工艺经过了一个不断改进的过程。以 CdS 复合 TNTs 的制备为例,2004 年 Hodos 等^[30]第一个用湿化学法,以 H_2S 为前驱体和水热法制得的 TNTs 制备出 CdS/TNTs 复合材料。2005 年 Kukovec 等^[31]对制备方法进行了改进,使 CdS 的复合能够一步完成,即将稀释的 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液以控制好的速度通入含锐钛矿 TiO_2 粉末的 Na_2S 和 NaOH 混合溶液中,并在室温下充分搅拌。这种以 Na_2S 为前驱体的制备工艺比早年采用 H_2S 作为前驱体的制备工艺更加简单方便,并且得到更好的 CdS 量子点的复合效果。

进一步地,2008 年 Xiao 等^[32]分别采用离子化合物 Na_2S 和非离子化合物硫代乙酰胺(TAA)作为硫化物前驱体,将 CdS 纳米颗粒复合在 TNTs 内壁中。采用非离子的 TAA 作为前驱体,由于不会对表面带负电荷的纳米管产生影响,制备得到的复合纳米管中 CdS 的颗粒大小更加一致,分布更加均匀,从

而具有更优秀的光催化性能。其制备过程如图 1 所示。TAA 制备方法也将被用来实现更多半导体如 ZnS 、 FeS 等在 TNTs 中的复合。

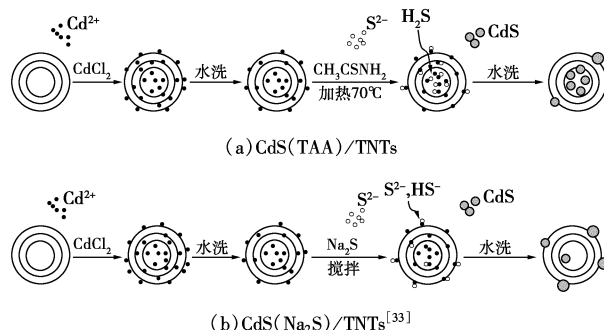


图 1 2 种不同方法制备复合 CdS/TNTs 的过程

其他复合半导体的 TNTs 也得到制备。张红美^[2]以巯基乙酸为中间体,首先制得巯基乙酸修饰的 TNTs,然后分散到 CdSe 甲苯溶液中制得了 CdSe 修饰的 TNTs。但是 TEM 观察表明,部分 CdSe 在制备过程中发生了团聚。 MoO_3 也是一种常见的窄禁带半导体,但是 Wang 等^[33]发现 MoO_3 在 TNTs 的复合并不理想。各种复合半导体 TNTs 的制备工艺有待进一步改进。

3.2 光催化特性

不少复合半导体的 TNTs 表现出优异的光催化特性^[34-35],不仅能够拓宽光催化的范围,而且增强了在可见光下的光催化活性。

关于这些复合半导体的 TNTs 在光催化方面的具体应用较多。冯彩霞等^[34]发现复合 CdS 的 TNTs 对丙烯的光催化去除活性与未复合 CdS 相比并没有明显提高。而台湾大学 Chen 等^[35]采用微波水热法制备得到 CdS 复合的 TNTs,将其应用在去除水中 NH_3 的研究,结果显示当反应中存在 CdS/TNTs 时,由于光电子间传递效应的影响,其光催化去除 NH_3 的效果比单纯使用 CdS、TNTs 的效果更好。另外 MoO_3 也是一种常见的复合半导体,在 TiO_2 纳米管和 ZnO 颗粒载体上都有很好的光催化活性。但是目前 MoO_3 不能在 TNTs 上实现很好的复合,因此不能在光催化方面得到进一步应用^[35]。事实上,CdS、PbS 和 CdSe 等能够很好地吸收太阳光,是有机染料的良好替代品^[34],而 ZnS 、 FeS 和 HgS 等也是作为光敏元件的理想材料。这类复合半导体的 TNTs 作为光催化剂的具体应用正在进一步研究中。各种改性方法的部分光催化应用归纳在表 1 中。

表1 各种改性方法的部分光催化应用

类别	改性方法	具体应用	文献
离子掺杂	Co-TNT	罗丹明 B 的光催化降解	[12]
	Fe-TNT	光催化水煤气反应	[16]
	Zn-TNT	甲基橙的光催化降解	[18]
贵金属沉积	Au/TNT	CO 的光催化氧化	[6]
	Pt/TNT	光催化分解水制备 H ₂	[26]
	Pd/TNT	光催化有机物双键转移反应	[28]
	Pt/TNT	光催化转化 HCHO	[27]
复合半导体	CdS/TNT	光催化氧化甲基橙	[30]
	CdS/TNT	光催化去除水中 NH ₃	[35]

以 CdS 为例说明复合半导体的改性机理: CdS 的禁带宽度小于 TNTs, 因此在波长较长光源的激发下, 电子从 CdS 的价带跃迁至其导带, 同时在价带上留下 1 个空穴。由于 CdS 的导带和价带都处在电位更负的位置, 电子将从 CdS 的导带传输到 TNTs 的导带, 光生空穴将从 TNTs 的价带向 CdS 的导带传输, 从而促使了光生电子和空穴的有效分离, 减小了复合。

4 总结与展望

目前 TNTs 的光催化改性方法还是主要沿续 TiO₂ 纳米管的相关方法, 光催化改性原理也基本一致。并且许多关于 TNTs 的光催化改性的最新报道也是参考 TiO₂ 纳米管的其他改性方法对 TNTs 进行实验。这种横向创新具有一定可行性。另外, 已有报道中 TNTs 的光催化改性效果普遍不如 TiO₂ 纳米管, 但对这种差异并没有从二者的物理结构或化学性质方面给出合理解释。应该针对引起差异的机理进行更深入的探究, 有可能由此为切入点去发现 TNTs 独特有效的光催化改性方法, 从而给 TNTs 光催化研究带来一个质的突破。同时, TNTs 及其改性方法的工艺实现都有不断的创新, 寻找更简便高效的制备工艺将是 TNTs 光催化剂具有更好应用前景的一个努力方向。

可以预见进一步开展的研究主要包括: ①尝试采用非金属掺杂、共掺杂的协同效应或者采用掺杂与酸化处理协同作用等方法, 进一步提高光催化性能。②部分贵金属(如 Pd、Ru 等)在 TiO₂ 载体中表现出较好的光催化特性, 研究贵金属沉积在 TNTs 是否具有同样的光催化应用具有重要的现实意义。

③可尝试更多半导体与 TNTs 的复合, 并研究其改性效果。由于用 TiO₂ 与 p 型半导体构成的异质 pn 结光催化材料及 TiO₂ 和贵金属构成的肖特基结光催化材料具有较好的光催化性, 或许用 TNTs 替代 TiO₂, 与其他复合半导体形成异质结, 形成的内电场也有利于电子和空穴的光致分离。对于这些复合半导体的 TNTs 在光催化的具体应用还非常有限, 也值得进一步研究。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 237: 37 - 38.
- [2] 张红美. 钛酸纳米管及其复合体系的表面光电性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2007.
- [3] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A. A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte[J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 1307 - 1311.
- [4] Gao T, Fjellvag H, Norby P. Crystal structures of titanate nanotubes: A Raman scattering study[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48(4): 1423 - 1432.
- [5] Wang K, Zhang M, Jin Z S, et al. Photocatalytic oxidation of carbon monoxide on Au-loaded nanotube tatanic acid[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26(4): 283 - 286.
- [6] Wellmann H, Rathousky J, Wark M, et al. Formation of CdS nanoparticles within functionalized siliceous MCM-41 [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 44/45: 419 - 425.
- [7] 王晓冬, 金振声, 张治军. 纳米管钛酸钠及其衍生物[J]. *化学进展*, 2006, 18(9): 1208 - 1217.
- [8] 黄金球, 唐超群, 马新国, 等. 电场对 TiO₂ 纳米膜光催化性能的作用[J]. *催化学报*, 2006(9): 783 - 786.
- [9] Ma X G, Tang C Q, Yang X H. Effect of relaxation on the surface energetics and structure of anatase TiO₂(101) surface[J]. *Surface Review and Letters*, 2006, 13: 825 - 831.
- [10] Yamanaka S, Doi T, Sako S, et al. High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite [J]. *Mater Res Bull*, 1984, 19: 161 - 168.
- [11] Sun X M, Li Y D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes[J]. *Chem Eur J*, 2003, 9: 2229 - 2238.
- [12] Wu D, Chen Y F, et al. Co-doped titanate nanotubes[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 112501 - 112503.
- [13] Liu Z H, Li C, et al. Synthesis and photocatalytic activity of transition cobalt substituted titanic acid nanotubes[J]. *Journal of Ceramics*, 2007, 28(2): 93 - 98.
- [14] Song X C, Zheng Y F, et al. Synthesis and photocatalytic activity of transition element substituted titanic acid nanotubes[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2005, 21(12): 1897 - 1990.
- [15] Ding X, Xu X G, Chen Q, et al. Preparation and characterization of Fe-incorporated titanate nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 5423 - 5427.
- [16] Han W Q, Wen W, Yi D, et al. Fe-Doped trititanate nanotubes: Forma-

- tion, optical and magnetic properties, and catalytic applications [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(39): 14339 - 14342.
- [17] Xu X G, Ding X, Chen Q, *et al.* Modification of electronic, optical, and magnetic properties of titanate nanotubes by metal intercalation [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035423 - 035435.
- [18] Xu J C, Lu M, *et al.* Electronic, optical, and magnetic properties of Fe-intercalated $H_2Ti_3O_7$ nanotubes: First-principles calculations and experiments [J]. *J Mol Catal A: Chemical*, 2005, 226: 123 - 127.
- [19] Ma R, Sasaki T, Bando Y. Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(33): 10382 - 10388.
- [20] Bavykin D V, Lapkin A A, Plucinski P K, *et al.* Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes [J]. *Top Catal*, 2006, 39(3): 151 - 160.
- [21] Kubo T, Takeuchi M, Matsuoka M, *et al.* Morphologic control of Pt supported titanate nanotubes and their photocatalytic property [J]. *Catal Lett*, 2009, 130: 28 - 36.
- [22] Idakiev V, Yuan Z Y, Tabakova T, *et al.* Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281: 149 - 155.
- [23] Rupa A V, Manikandan D, Divakar D, *et al.* Effect of deposition of Ag on TiO_2 nanoparticles on the photodegradation of reactive yellow-17 [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 147: 906 - 913.
- [24] Wang X D, Jin Z S, Yang J J, *et al.* Alternative adsorption-desorption of C_3H_6 on nanotube-like silver titanate [J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 638 - 644.
- [25] Miao L, Ina Y, Tanemura S, *et al.* Fabrication and photochromic study of titanate nanotubes loaded with silver nanoparticles [J]. *Surf Sci*, 2007, 601: 2792 - 2799.
- [26] Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, *et al.* Intercalation of titanium oxide in layered $H_2Ti_4O_9$ and $H_4Nb_6O_{17}$ and photocatalytic water cleavage with $H_4Ti_4O_9/(TiO_2, Pt)$ and $H_4Nb_6O_{17}/(TiO_2, Pt)$ nanocomposites [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, 93(17): 3229 - 3234.
- [27] Nakahira A, Kubo T, Yamasaki Y, *et al.* Synthesis of Pt-entrapped titanate nanotubes [J]. *J Appl Phys*, 2005, 44: 690 - 692.
- [28] Murciano L T, Lapkin A A, Bavykin D V, *et al.* Highly selective Pd/titanate nanotube catalysts for the double-bond migration reaction [J]. *J Catal*, 2007, 245: 272 - 278.
- [29] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 2807 - 2824.
- [30] Hodos M, Horváth E, Haspel H, *et al.* Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles [J]. *Chem Phys Lett*, 2004, 399: 512 - 515.
- [31] Kukovec A, Hodos M, Kónya Z, *et al.* Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with US nanoparticles [J]. *Chem Phys Lett*, 2005, 411: 445 - 449.
- [32] Xiao M W, Wang L S, Wu Y D, *et al.* Preparation and characterization of CdS nanoparticles decorated into titanate nanotubes and their photocatalytic properties [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 015706 - 015712.
- [33] Wang Wei, Zhang Jingwei, Huang Huizhong, *et al.* Investigation of monolayer dispersion of MoO_3 supported on titanate nanotubes [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 1725 - 1729.
- [34] 冯彩霞, 金振声, 杨建军, 等. 镶嵌 CdS 的纳米管钛酸制备及其光催化性能研究 [J]. *感光科学与光化学*, 2004, 22(4): 272 - 276.
- [35] Chen Z H. Photocatalytic oxidation of ammonia over cadmium sulfide/titanate nanotube synthesized via microwave irradiation [D]. Taipei: Taiwan University, 2007. ■

艾默生智能无线网络帮助阿根廷 Tecpetrol 天然气厂 符合环保法规同时提高效率

Tecpetrol 公司日前通过艾默生过程管理智能无线解决方案为其位于阿根廷的 3 个天然气压缩和输配厂增加新的测点, 从而提高盈利能力, 同时更符合环保法规。

Tecpetrol 公司急需收集实时的气体流量数据, 智能无线无疑是最好、最经济的解决方案。可靠的、持续的数据帮助公司监视气体排放、遵从环保法规、测量出售给第三方的气体, 并可用于进行 AGA3 的计算, 使 3 个气站达到经济平衡。

“与有线解决方案相比, 无线应用为我们节省了 27% 的安装费用, 金额达 3.4 万美元,” Tecpetrol 自动化和能源部经理 Odin Fernández 如是说。“我们之所以选择智能无线, 是因为它安全、稳健的自组织网络, 同时其安装、扩展和使用都非常可靠而又方便”。

3 个天然气站的气体井口孔板上分别安装了 10 台艾默生的 Rosemount 无线压力变送器、差压和温度变送器, 这些设备每 15 s 分别向安装在天然气站的智能无线网关传送数据, 然后再由网关将数据转发到公司的 DeltaV 数字自动化系统中。

无线网络监控处理厂的气体进出平衡, 包括烃露点、初

级分离、压缩级数、自用气和排空。过去有些分散的数据点根本无法检测, 还有一些则是依靠员工到现场人工读取的。

Fernández 说: “我们需要密切关注气体平衡, 因为过度的气体排放会使产品损失, 从而影响公司的利润, 同时我们的气体排放标准也必须遵从环保法规”。

尽管现场布满了管道和设备, 无线设备的安装仅用了一天的时间。而且组态非常方便, 调试至今性能良好, 无任何数据丢失。智能无线方案避免了拿着记录板往返于现场的工作。

Fernández 说: “工厂过程是多变的, 涉及管道更改、压缩机分布和初级分离, 无线方案的优势就是可以根据需要随时移动测点, 而无需依赖管道和电缆”。

Tecpetrol 公司已计划在钻井测量中也使用艾默生的智能无线方案。

除了已经安装在 Tecpetrol 的智能无线解决方案, 艾默生还提供广泛的无线现场设备和工厂操作设备, 包括 Fisher 位置监测器、Rosemount 分析仪和机械设备状态管理设备, AMS Suite 预测维护软件的本地无线接口和 SmartStart 服务。(马)