

制备条件对二氧化钛纳米管光电催化性能的影响研究*

李运林 张 超 胡忠心 周 蕾 周明华[#]

(环境污染过程与基准教育部重点实验室,天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室,
南开大学环境科学与工程学院,天津 300071)

摘要 采用电化学阳极氧化法制备二氧化钛纳米管(TNT),通过改变氧化时间和氧化电压来制备具有不同形貌结构的 TNT,并探讨不同条件下制备的 TNT 对模拟污染物甲基橙的光电催化降解活性。结果表明,当氧化电压由 45 V 增加到 60 V 时,相同氧化时间下制得的 TNT 的管长、管径、长径比都明显增加,而管壁厚均相应减小,氧化时间和氧化电压对制得的 TNT 的管长、管径和管壁厚等形貌特征有着重要的影响;在 45 V、4 h,60 V、3 h 和 60 V、6 h 下制备的 TNT 具有较佳的形貌结构(管长分别为 12.41、20.35、25.85 μm ,长径比分别为 110、166、178),其中又以 60 V、6 h 时制备的 TNT 具有最佳的光电催化活性,其光电催化降解甲基橙的表现拟一级动力学速率常数为 $2.26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$;相关性分析结果表明,TNT 的长径比对其光电催化活性有着极重要的影响。

关键词 二氧化钛纳米管 光电催化性能 长径比 光电流密度 甲基橙

The effect of the preparation conditions on the photo-electrocatalytic performance of titania nanotubes LI Yunlin, ZHANG Chao, HU Zhongxin, ZHOU Lei, ZHOU Minghua. (College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control in Tianjin, Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria of the Ministry of Education, Tianjin 300071)

Abstract: Titania nanotube (TNT) was prepared by electrochemical anodization method. The obtained TNT was used for photo-electrocatalytic degradation of methyl orange, and the effect of anodizing voltage and anodizing time on the morphology, photoelectric performance and photo-electrocatalytic activity of TNT was investigated. It confirmed that anodizing voltage and anodizing time had significant effect on TNT morphology, when the anodizing voltage increased from 45 V from 60 V, the pore diameter, tube length and aspect ratio of TNT increased obviously under the same anodizing time, while the wall thickness of TNT was decreased. The TNT fabricated at 45 V for 4 h, fabricated at 60 V for 3 h and fabricated at 60 V for 6 h had perfect morphology, their tube length was 12.41, 20.35, 25.85 μm and aspect ratio was 110, 166, 178 respectively. Among the 3 TNTs, the TNT fabricated at 60 V for 6 h exhibited the best photo-electrocatalytic activity, its pseudo-first-order reaction kinetic constant for methyl orange degradation was $2.26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Relevant analysis showed that aspect ratio of TNT had an important influence on its photo-electrocatalytic activity.

Keywords: TNT; photo-electrocatalytic activity; aspect ratio; photocurrent density; methyl orange

有研究发现,相对于纳米二氧化钛颗粒,二氧化钛纳米管(TNT)具有更高的比表面积,更有利于有机污染物的吸附和降解,因此它在光电催化降解污染物方面具有较好的应用前景^[1-5]。利用电化学阳极氧化法制备 TNT,具有操作方便、合成简单等优点^[6-9],而如何制备出具有较佳形貌结构和更高催化活性的 TNT 也成为了研究的热点^[10-14]。目前,关于利用电化学阳极氧化法制备 TNT 时,氧化电压和氧化时间对 TNT 的形貌结构及其光电催化性能影响的研究尚未深入。

为此,笔者在室温条件下利用电化学阳极氧化法,以钛板为基体制备 TNT,通过改变氧化时间和氧化电压来制备具有不同形貌结构的 TNT,并探讨不同条件下制备的 TNT 对模拟污染物甲基橙的光电催化降解活性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 材 料

甲基橙、丙酮、乙醇、氟化铵、乙二醇、 Na_2SO_4 ,

第一作者:李运林,男,1981 年生,博士研究生,主要从事污水处理技术研究工作。[#] 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51178225);教育部博士点基金资助项目(No. 20110031110025);天津市自然科学基金资助项目(No. 09JCYBJC08000)。

均为分析纯。

1.1.2 仪器

KQ5200E 型超声仪, SX₂-4-10 型马弗炉, CHI660D 电化学工作站, UV759 紫外—可见分光光度计; 1530VP 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 德国 LEO 公司)。

1.2 TNT 的制备

将钛片 (2.5 cm × 2.5 cm, 纯度 99.6%) 用砂纸抛光, 经丙酮、乙醇、去离子水超声后作为阳极, 以钛板 (7.5 cm × 7.5 cm) 作为阴极; 以 0.3% (质量分数) 氟化铵和 2% (质量分数) 的乙二醇水溶液为电解液。控制氧化电压分别为 45、60 V, 氧化时间为 3~6 h。反应结束后将无定形态的 TNT 经超声清洗、干燥后置于马弗炉中于 450 °C 煅烧 3 h, 即得到具有催化活性的 TNT。

1.3 实验装置

实验用石英玻璃反应器 (有效容积为 120 cm³) 如图 1 所示。以制备的 TNT 为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 构成三电极光电催化反应体系。将 150 W 氙灯 (光源) 置于反应器的左侧, 外加偏压通过电化学工作站实现。光电催化降解甲基橙时, 以 80 mL、30 mg/L 的甲基橙为目标污染物, 以 0.01 mol/L Na₂SO₄ 为支持电解质, 外加偏压为 0.45 V。不定期取样, 采用紫外—可见分光光度计测定甲基橙浓度。

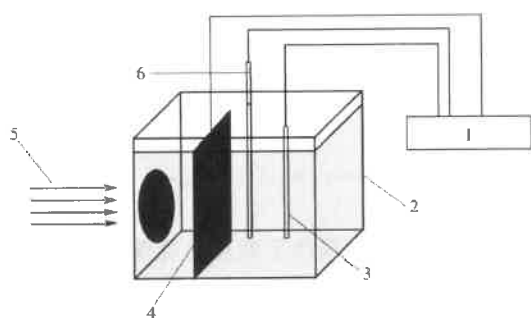


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental set-up
1—电化学工作站; 2—石英玻璃反应器; 3—对电极; 4—工作电极;
5—光源; 6—参比电极

1.4 TNT 的光电化学测试与结构、形貌表征

TNT 的瞬时光电流测试利用电化学工作站进行, 开、关灯时间间隔为 60 s。

TNT 的结构和形貌特征采用 FESEM 进行测试。TNT 的粗糙系数 (G) 及长径比 (A) 计算如下:

$$G = \left[\frac{4\pi L(D+W)}{\sqrt{3(D+2W)^2}} \right] + 1 \quad (1)$$

$$A = \frac{L}{D+2W} \times 10^3 \quad (2)$$

式中: L 为 TNT 管长, μm ; D 为 TNT 管径, nm ; W 为 TNT 管壁厚度, nm 。

2 结果与讨论

2.1 TNT 的形貌结构表征结果

图 2 给出了氧化电压为 45 V, 氧化时间分别为 3、4、5、6 h 下制备的 TNT 的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 随着氧化时间的增加, 制得的 TNT 的管长由 11.31 μm 增加到 13.67 μm , 管径在 77~90 nm, 管壁厚在 17.8~19.5 nm, 管壁厚变化不明显。

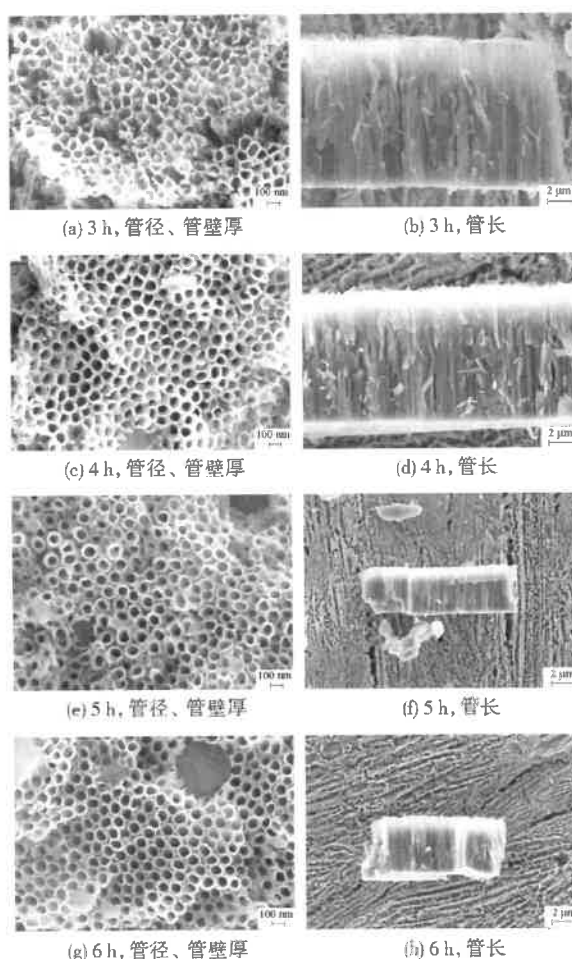


图 2 氧化电压为 45 V、氧化时间分别为 3、4、5、6 h 时制备的 TNT 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the TNT fabricated under voltage of 45 V at 3, 4, 5, 6 h

图 3 给出了氧化电压为 60 V, 氧化时间分别为 3、4、5、6 h 下制备的 TNT 的 SEM 照片。对比图 2、图 3 可知, 当氧化电压由 45 V 增加到 60 V 时, 相同氧化时间下制得的 TNT 的管长、管径、长

径比都明显增加,而管壁厚均相应减小。当氧化电压由 45 V 增大到 60 V,氧化时间由 3 h 增加到 6 h 时,制得的 TNT 的管径由 80.94 nm 增加到 125.03 nm,管长由 11.31 μm 增加到 25.85 μm ,长径比由 94 提高到 178,而管壁厚由 19.50 nm 减小到 10.23 nm。

可见,氧化时间和氧化电压对制得的 TNT 的管长、管径和管壁厚等形貌特征有着重要的影响。

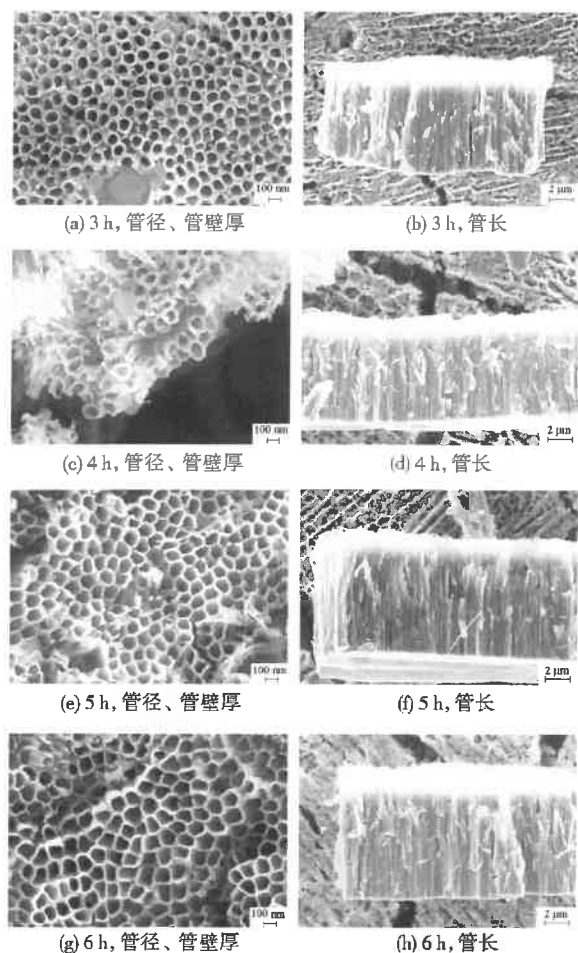


图 3 氧化电压为 60 V,氧化时间分别为 3、4、5、6 h

制备的 TNT 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the TNT fabricated under voltage of 60 V at 3, 4, 5, 6 h

2.2 TNT 的光电化学性能

图 4(a)为氧化电压为 45 V,氧化时间分别为 3、4、5、6 h 下制备的 TNT 产生的瞬时光电流情况。由图 4(a)可见,氧化电压为 45 V、氧化时间为 4 h 时制备的 TNT 产生的瞬时光电流最大,最高为 0.018 mA/cm^2 。由图 4(b)可见,在相同的氧化时间情况下,随着氧化电压的增加,制备的 TNT 产生的瞬时光电流也随之增强。在氧化电压为 60 V、氧

化时间为 6 h 下制备的 TNT 产生的最高瞬时光电流为 0.048 mA/cm^2 。这是由于 TNT 能产生的光电流大小与其管长、管径、长径比、粗糙系数等因素有关^[15-16]。在氧化电压为 60 V、氧化时间为 6 h 下制备的 TNT 具有最佳的管长、长径比和粗糙系数(见表 1),有效提高了入射光的穿透深度和光在其微孔内部的散射性,有利于 TNT 对光能的充分吸收和转化,使得大量的光生电子和光生空穴迅速产生和分离,从而可促进 TNT 光电催化性能的发挥。但同时需要指出,由于光穿透存在有效深度,当 TNT 的管长超过一定的范围时,光向底层的穿透会受到限制。

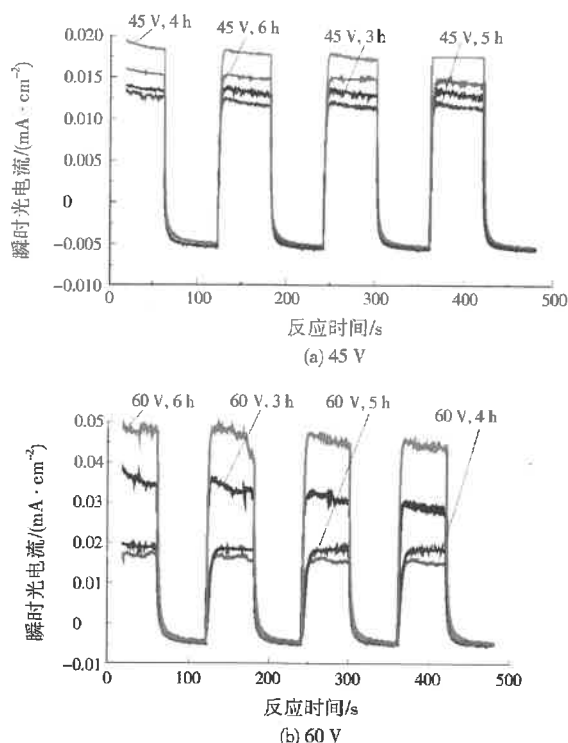


图 4 不同氧化电压和氧化时间下制备的 TNT 产生的瞬时光电流曲线

Fig. 4 The transient photocurrent curve of TNT fabricated under different conditions

2.3 TNT 的光电催化降解性能

图 5 显示了氧化电压分别为 45、60 V 时不同氧化时间下制备的 TNT 对甲基橙的光电催化降解情况。由图 5 可见,各种条件下制备的 TNT 对甲基橙的降解均符合表观拟一级反应动力学。相同氧化时间条件下,氧化电压为 60 V 下制备的 TNT 较 45 V 下制备的 TNT 具有更佳的光电催化活性。如氧化时间 6 h 时,氧化电压为 45 V 下制备的 TNT 对甲基橙降解的表观拟一级动力学速率常数仅为 $1.34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,约是 60 V 下制备的 TNT 的表观拟一

级动力学速率常数的 60%。

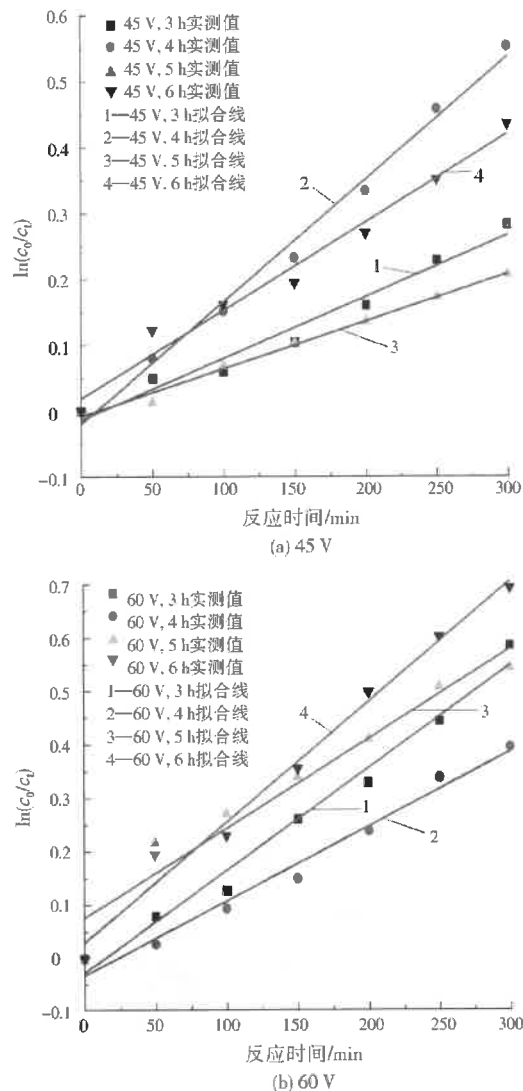


图 5 不同氧化电压和氧化时间下制备的 TNT 对甲基橙的光电催化降解速率曲线
Fig. 5 The photo-electrocatalytic degradation rate of methyl orange by TNT fabricated under different conditions
注: c_0, c_1 分别为甲基橙的初始和反应后质量浓度, mg/L, 图 6 同。

由表 1 可见, 在 45 V、4 h、60 V、3 h 和 60 V、6

h 下制备的 TNT 具有较佳的形貌结构(管长分别为 12.41、20.35、25.85 μm , 长径比分别为 110、166、178), 其光电催化降解甲基橙的表观拟一级动力学速率常数较高, 其中又以氧化电压为 60 V、氧化时间为 6 h 时制备的 TNT 具有最佳的光电催化活性, 其光电催化降解甲基橙的表观拟一级动力学速率常数为 $2.26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

结合图 6 可见, TNT 的长径比与其光电催化性能显著相关($P_2 < 0.05$), 表明 TNT 的长径比对其光电催化活性有着极重要的影响, 这与文献[12, 16-18]的结论一致。

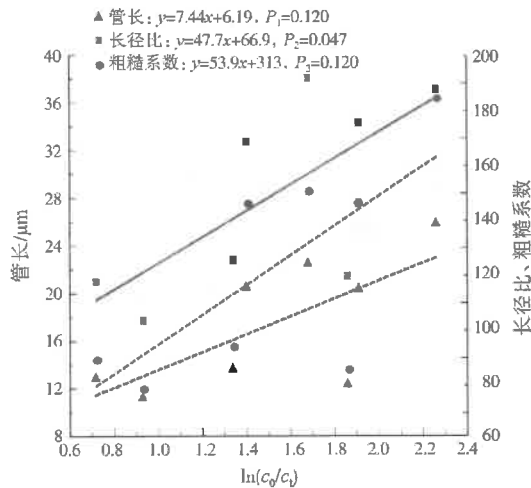


图 6 TNT 的形貌结构与其光电催化降解甲基橙的表观拟一级动力学速率常数的相关性曲线
Fig. 6 The correlation between TNT structure and the first-order rate constant of methyl orange photo-electrocatalytic degradation

3 结 论

(1) 采用电化学阳极氧化法制备 TNT 时, 当氧化电压由 45 V 增加到 60 V 时, 相同氧化时间下制得的 TNT 的管长、管径、长径比都明显增加, 而管壁厚均相应减小。当氧化电压由 45 V 增大到 60

表 1 不同条件下制备的 TNT 的形貌结构及其光电催化性能

Table 1 Morphology, structure and photo-electrocatalytic capacity of TNT fabricated under different conditions

氧化电压/V	氧化时间/h	管长/ μm	管径/nm	管壁厚/nm	粗糙系数	长径比	表观拟一级动力学速率常数/ min^{-1}	R^2
45	3	11.31	80.94	19.50	69.81	94	0.93×10^{-3}	0.963
	4	12.41	77.04	17.86	76.74	110	1.86×10^{-3}	0.999
	5	12.97	89.88	18.61	81.28	103	0.72×10^{-3}	0.989
	6	13.67	82.62	17.86	85.31	116	1.34×10^{-3}	0.973
60	3	20.35	102.80	10.05	136.51	166	1.92×10^{-3}	0.980
	4	20.54	107.16	11.17	137.10	159	1.40×10^{-3}	0.977
	5	22.50	103.85	9.77	151.24	182	1.68×10^{-3}	0.934
	6	25.85	125.03	10.23	175.28	178	2.26×10^{-3}	0.983

V, 氧化时间由 3 h 增加到 6 h 时, 制得的 TNT 的管径由 80.94 nm 增加到 125.03 nm, 管长由 11.31 μm 增加到 25.85 μm , 长径比由 94 提高到 178, 而管壁厚由 19.50 nm 减小到 10.23 nm。氧化时间和氧化电压对制得的 TNT 的管长、管径和管壁厚等形貌特征有着重要的影响。

(2) 在 45 V、4 h, 60 V、3 h 和 60 V、6 h 下制备的 TNT 具有较佳的形貌结构(管长分别为 12.41、20.35、25.85 μm , 长径比分别为 110、166、178)。其中又以氧化电压为 60 V、氧化时间为 6 h 时制备的 TNT 具有最佳的光电催化活性, 其光电催化降解甲基橙的表现拟一级动力学速率常数为 $2.26 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。相关性分析结果表明, TNT 的长径比对其光电催化活性有着极重要的影响。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] FUJISHIMA A, RAO T N, TRKY D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1): 1-21.
- [3] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO_2 powder[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1977, 99(1): 303-304.
- [4] FUJISHIMA A, ZHANG X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2006, 9(5/6): 7507-7560.
- [5] SOPYAN I, WATANABEW M, MURASAWA S, et al. An efficient TiO_2 thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 98(1/2): 79-86.
- [6] ARABATZIS I M, STERGIOPOULOS T, BERNARD M C, et al. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 42(15): 187-201.
- [7] WANG Daoai, LIU Ying, YU Bo, et al. TiO_2 nanotubes with tunable morphology, diameter, and length: synthesis and photo-electrocatalytic performance[J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(7): 1198-1206.
- [8] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Use of highly-ordered TiO_2 nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(2): 215-218.
- [9] ZHU Kai, NEALE N R, MIEDANER A, et al. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO_2 nanotubes arrays[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(1): 69-74.
- [10] TENNE R, RAO C N R. Inorganic nanotubes[EB/OL]. [2012-10-24]. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/362/1823/2099.full.pdf>.
- [11] FRANK A J, KOPIDAKIS N, VAN DE LAGEMAAT J. Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248(13/14): 1165-1179.
- [12] ZHUANG Huifang, LIN Changjian, LAI Yuekun, et al. Some critical structure factors of titanium oxide nanotube array in its photocatalytic activity[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41(13): 4735-4740.
- [13] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(12): 3331-3334.
- [14] SHANKAR K, MOR G K, FITZGERALD A, et al. Cation effect on the electrochemical formation of very high aspect ratio TiO_2 nanotube arrays in formamide water mixtures[J]. *Chem. Commun.*, 2007, 111(1): 21-26.
- [15] WU Hongjun, ZHANG Zhonghai. Photoelectrochemical water splitting and simultaneous photoelectrocatalytic degradation of organic pollutant on highly smooth and ordered TiO_2 nanotube arrays[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(12): 3202-3207.
- [16] TAYIRJAN T, SOHRAB R, AJAY K R. Photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation on highly ordered TiO_2 nanotubes fabricated by using Ti as cathode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 103-108.
- [17] WANG Hong, LI Hongyi, WANG Jinshu, et al. High aspect-ratio transparent highly ordered titanium dioxide nanotube arrays and their performance in dye sensitized solar cells[J]. *Materials Letters*, 2012, 80(1): 99-102.
- [18] SUN Yan, WANG Guixin, YAN Kangping. TiO_2 nanotubes for hydrogen generation by photocatalytic water splitting in a two-compartment photoelectrochemical cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(24): 15502-15508.

编辑: 卜岩枫 (修改稿收到日期: 2012-10-28)

(上接第 16 页)

- [6] XU Yulan, HE Yi, CAO Xinde, et al. TiO_2/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor: a combination of highly effective thin film PEC and conventional PEC process on a single electrode[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(7).
- [7] XU Yulan, HE Yi, JIA Jinping, et al. $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ dual rotating disk photocatalytic (PC) reactor: dual electrode degradation facilitated by spontaneous electron transfer[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(16): 6289-6294.
- [8] CHUNG K T, STEVENS S E J. Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths[J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, 12(11): 2121-2132.
- [9] CHUNG K T, STEVENS S E J, CERNIGLIA C E. The reduction of azo dyes by the intestinal microflora[J]. *Crit. Rev. Microbiol.*, 1992, 18(3): 175-190.
- [10] MA Jiahai, SONG Wenjing, CHEN Chuncheng, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(15): 5810-5815.
- [11] 徐云兰, 贾金平. TiO_2/Ti 转盘液膜反应器光电催化处理罗丹明 B[J]. *环境污染与防治*, 2012, 34(2).

编辑: 贺锋萍 (修改稿收到日期: 2012-10-23)