

形貌对锐钛矿型 TiO_2 纳米管薄膜光催化性能的影响

崔 强, 冯 波, 陈 伟, 汪建新, 鲁 雄, 翁 杰

(西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 成都 610031)

摘 要: 采用阳极氧化法在纯钛表面制备了 5 组平均内径不同以及 5 种管长不同的 TiO_2 纳米管阵列薄膜, 应用 SEM 对管径进行了表征. 将之烧结成锐钛矿型后通过光催化降解甲基橙溶液研究管径与管长的大小对其光催化活性的影响, 通过重复催化实验研究其重复使用的效果. 结果表明: 管径为 100nm 时催化剂催化降解甲基橙的效果最好, 管长则基本不影响纳米管薄膜的催化活性. 重复催化实验表明, TiO_2 纳米管薄膜有很好的重复使用效果.

关 键 词: TiO_2 纳米管; 阳极氧化; 光催化; 管径

中图分类号: TQ426; O646

文献标识码: A

Effects of Morphology of Anatase TiO_2 Nanotube Films on Photocatalytic Activity

CUI Qiang, FENG Bo, CHEN Wei, WANG Jian-Xin, LU Xiong, WENG Jie

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Five groups of TiO_2 nanotube array films with different inner diameters and five groups with different tube lengths were fabricated on titanium by anodization. Morphology was analyzed by scanning electron microscope. The photocatalytic activity of the TiO_2 nanotube films crystallized into anatase, was evaluated by the decolorization of methyl orange in aqueous solution under UV light irradiation. The effects of the nanotube diameter and length on the photocatalytic activity were investigated. The reusability of photocatalyst was evaluated through repeated photocatalytic reaction experiment. Results suggest that the TiO_2 nanotube films with the diameter of 100nm exhibit the best photocatalytic activity to the degradation of methyl orange, and the length of nanotube has little effect on the photocatalytic activity. Repeated photocatalytic reaction experiment shows that the TiO_2 nanotube films have excellent resuability as photocatalyst.

Key words: TiO_2 nanotube; anodic oxidation; photocatalytic activity; nanotube diameter

二氧化钛具有良好的光电、光敏、气敏和压敏等特性, 在太阳能电池、光催化降解污染物、各种传感器、生物体植入材料等高科技领域有重要的应用前景, 已成为国内外竞相研究的热点^[1-3]. 纳米二氧化钛以其无毒、光催化活性高、稳定性高、氧化能力强、能耗低等优点而成为优良的光催化材料^[4]. 目前常用的纳米二氧化钛催化剂是纳米粉体, 其光催化效率虽然较高, 但其纳米颗粒回收难度大且难以回收完全, 从而导致对水体的二次污染等问题.

而在钛片表面制备 TiO_2 纳米管阵列薄膜则可有效地克服该缺点, 使得催化剂可能反复利用. 自从 Grimes 等^[5]报道了在 HF 电解液中用阳极氧化法制备高度有序 TiO_2 纳米管阵列以来, 人们就开始关注其在光催化方面的应用以及结构和形貌对其催化活性的影响. Lai 等^[6]研究了 TiO_2 纳米管的晶型和管径对其光催化降解亚甲基蓝溶液的影响, 结果表明 450℃ 烧结后的锐钛矿型 TiO_2 纳米管有最好的光催化活性; 纳米管内径约为 78nm 时其对亚甲基蓝的

收稿日期: 2009-12-30; 收到修改稿日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金(50871093); 教育部高等学校全国优秀博士学位论文作者专项基金(200554)

National Natural Science Foundation of China (50871093); Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation of China(200554)

作者简介: 崔 强(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: cui20033971@foxmail.com

通讯联系人: 冯 波, 教授. E-mail: fengbo@swjtu.edu.cn

催化降解效果最好,但其并未考查纳米管壁厚尺寸对催化剂性能的影响以及更大管长(>400nm)情况下催化剂的活性如何。

本研究采用阳极氧化法制备了管径与管长各异的TiO₂纳米管阵列薄膜,烧结使其转变为锐钛矿型,因为锐钛矿型TiO₂通常表现出更出色的催化能力^[7-8]。然后用其催化甲基橙溶液,以期系统地考察管径、管长等形貌参数对其光催化活性的影响。

1 试验

1.1 试样的预处理

将钛片(TA2, $\phi 10\text{mm} \times 1.5\text{mm}$)分别经10、15、19和26 μm SiC砂纸打磨至表面平滑、光亮,于100倍光镜下观察无明显划痕后依次在去离子水、丙酮中超声波清洗10min,取出吹干。配制HNO₃(6.0mol/L)与HF(1.0mol/L)的混合酸液,将经上述处理后的试样放入酸洗,观察表面无气泡产生后取出洗净吹干,再用去离子水超声清洗10min,取出后立即吹干,存于干燥皿中待用。

1.2 阳极氧化

采用直流电源(DC, DHEP 600V/6A),阴极为石墨,与阳极(钛片)的间距保持在40mm,电解液为2mol/L H₃PO₄+0.15mol/L HF溶液100mL。通过控制氧化电压与氧化时间以生成不同管径及管长的纳米管。制备管径约100nm,管长约300nm的试样所用电解液为0.1mol/L的NH₄F溶液(用H₂SO₄调节pH至1.5),氧化电压和氧化时间分别为25V和1h^[9],之后将钛片放进烧结炉(Nabertherm, LH 15/14)于450℃下烧结5h,使之转变为锐钛矿型^[10]。

1.3 TiO₂纳米管形貌表征

用扫描电子显微镜(SEM, Quanta200)观测试样表面的纳米管形貌。

1.4 光催化反应

实验所用光源为高压汞灯(亚明GGZ-300型),功率300W,特征波长365nm。实验过程如下:将装有50mL、浓度为20mg/L pH为3.0甲基橙溶液的烧杯置于高压汞灯正下方,在烧杯顶部平置一片紫外玻璃(汇虹ZJB-280型),以防止汞灯对甲基橙的直接光解。为防止玻璃过热于其上方引导冷却水。将钛片3个一组粘在载玻片上,水平放置于甲基橙溶液中,有纳米管的一面朝上。紫外灯与钛片的距离为12cm。整个实验装置置于暗室环境,在实验过程中,溶液始终处于磁力搅拌状态。实验开始时,溶液在暗态环境下搅拌30min以使甲基橙与催化剂之间达

到脱吸附平衡,之后开启紫外灯,并开始计时与取样。在持续照射的2h过程中,每隔30min取样(特殊说明除外),每次取样均为2mL,经两倍稀释后用紫外-可见分光光度计(UV-2550)测其在501nm下的紫外吸收光度值,并换算出其残余浓度。降解率 P 的计算见公式(1)(其中, C_0 为溶液的初始浓度, C_t 为 t 时刻时的浓度):

$$P = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 不同管径的TiO₂纳米管薄膜表面形貌

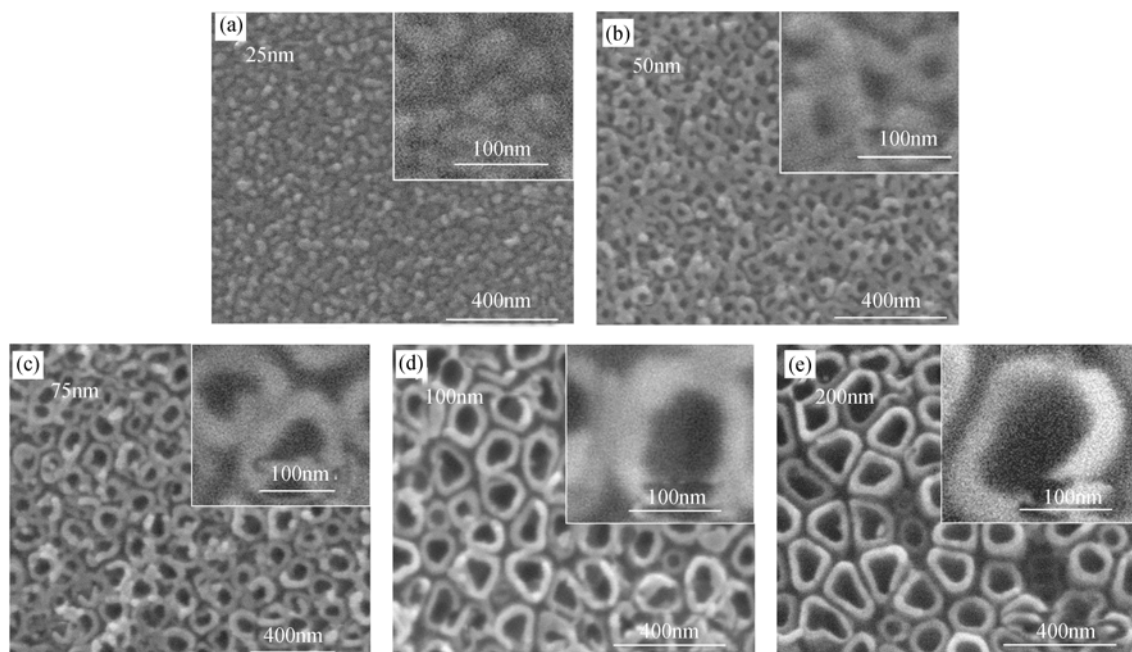
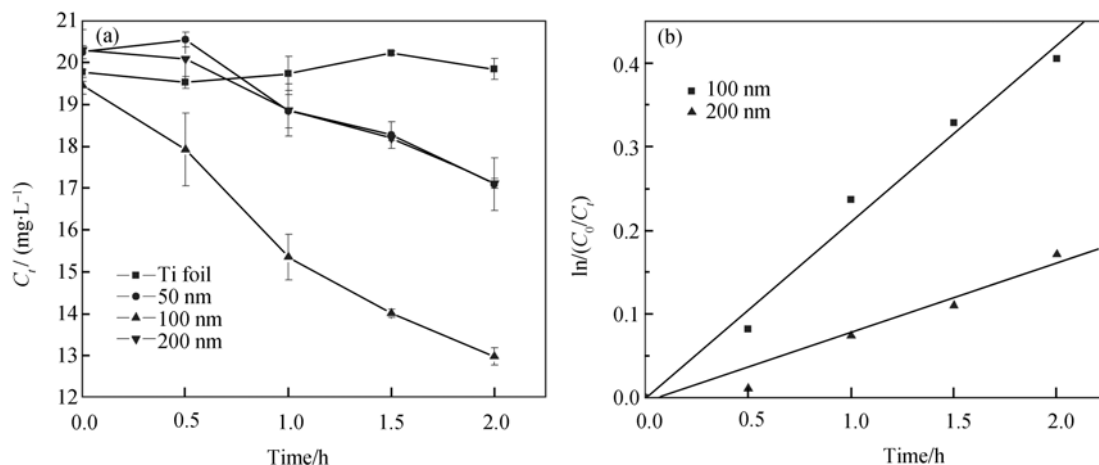
通过控制氧化电压可以控制钛片表面生成的TiO₂纳米管的管径^[10-11],实验中依次设置氧化电压5、10、16、20V制备出了管径约为20~30nm、40~60nm、70~80nm、90~110nm的试样,氧化时间为1h,管长约为800nm,为表述及分析方便,依次取中间值25、50、75和100nm表示上述试样的管径。大管径TiO₂纳米管不能直接通过改变电压制得,管径大于100nm的样品采取两段式阳极氧化法^[10]制备,测得其管径分布介于100~200nm,为方便表述记为200nm。各种管径试样的SEM照片如图1((a)~(e))所示,图中插图为样品局部放大后的形貌。

2.2 甲基橙光催化降解的反应动力学

实验考查了管径为50、100、200nm的锐钛矿型TiO₂纳米管薄膜降解甲基橙溶液的时间规律,试样管长均为800nm。图2(a)分别为管径50、100和200nm的试样以及对照样品的催化甲基橙溶液的浓度-时间关系图。可以看出,随时间增加,甲基橙的残余浓度逐渐下降,但管径50与200nm的试样其下降趋势远低于管径100nm的试样,对照样的浓度则基本没什么变化。将管径100与200nm试样的残余浓度按照一级反应动力学方程 $\ln(C_0/C_t) = kt$ 处理并作图,线性拟合效果如图2(b)所示,其中 C_0 为初始浓度, C_t 为相应反应时间的残余浓度。根据计算,管径100与200nm试样的拟合直线的线性相关系数 R 分别为0.99268和0.99227,从而说明甲基橙的催化降解反应符合一级动力学方程,其反应速率常数 k 分别为0.21132和0.08316/h,即管径100nm的试样催化速率大于管径200nm试样。另外实验考查了管径100nm试样10h的催化效果,甲基橙溶液的降解率约为83%,略低于理论值88%,这是由于10h催化实验采样频率略低所致(每隔2.5h取样)。

2.3 纳米管管径尺寸与甲基橙降解率的关系

实验考查了管径为25、50、75、100和200nm

图 1 不同氧化电压下制备的 TiO₂ 纳米管形貌Fig.1 SEM photographs of TiO₂ nanotube films anodized in HF solution at different voltages
(a) 5V; (b) 10V; (c) 16V; (d) 20V; (e) 20-25V图 2 不同管径 TiO₂ 纳米管薄膜的甲基橙降解速率Fig. 2 Photocatalytic degradation rates of methyl orange for TiO₂ nanotube films with different diameters

的 TiO₂ 纳米管薄膜的光催化降解甲基橙的效率, 试样管长均为 800nm, 晶型为锐钛矿, 催化结果如图 3(a)所示. 由实验可知, 管径的大小与光催化效率的关系不呈线性关系. 管径 100nm 的试样表现出了最佳的光催化活性, 其催化效率达到 33%左右. 其次是管径 75nm 的试样, 其催化效率约为 20%. 管径 50nm 与 200nm 的试样催化效率差别不大, 约为 15%. 管径 25nm 的试样其光催化活性最低, 只有 9%.

管径尺寸对纳米管阵列薄膜的影响主要表现在有效表面积和壁厚上. 单位区域内的有效表面积 (包括管内壁面积和管外端面面积, 如图 3((b), (c))

越大, 则提供的吸附及反应位点越多, 越能提高催化能力. 壁厚越薄, 则光生电子(空穴)游离到表面的时间越短, 两者间的复合率降低, 从而提高光致催化效率^[12]. 可以从这两个方面分析不同管径催化率差异的原因.

为了比较不同管径样品的有效表面积, 选取图 1((a)~(e))中各图同样大小区域的表面积比较, 所选区域大小均为 $600\text{ nm} \times 600\text{ nm}$, 计算公式为

$$A = a^2 - n\pi D^2 / 4 + n\pi DL \quad (2)$$

其中 A 为有效表面积, a 为所选区域边长, D 为管径, L 为管长, n 为所选区域内的管的个数. 考虑

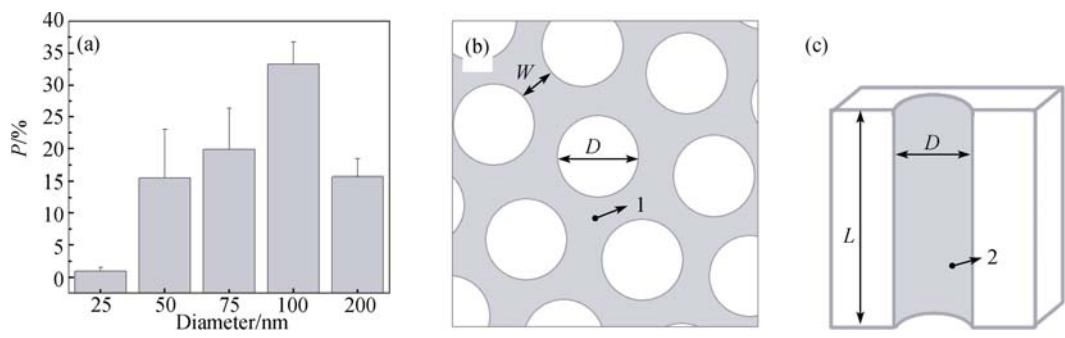


图 3 纳米管管径与甲基橙降解率的关系(a)及纳米管形貌示意图((b), (c))

Fig. 3 Final degradation rate $P(\%)$ of methyl orange for TiO_2 nanotube films with different diameters (a) and the schematic diagram of outside face (b) and inside face (c) of nanotubes
W-wall thickness; D-diameter; L-length; 1-headface; 2-inside face

到管内的反应主要位于管的上端部分, 故此处 L 取 $3D$, 即管径的 3 倍. 各项测量及计算数据如表 1. 计算结果表明有效面积随纳米管的管径的增大而增大, 管径 200 nm 的试样的有效表面积最大. 表 2 为各种管径试样的壁厚 W 的数据, 数据表明壁厚随着样品管径的增加而增加, 其中 50nm 管径样品的管壁最薄, 约为 32nm. 本实验中以管径为 100nm 的样品的催化效果最好, 这是由于其具有较大的有效表面积以及较小的壁厚. 另外管径 25nm 的样品其所生成的纳米管不充分, 且由于管径太小而无法分辨以致没有计算其有效表面积及壁厚, 然而由上述结论亦可推知其催化性能较弱, 主要与其有效表面积过小有关.

2.4 纳米管管长与甲基橙降解率的关系

控制阳极氧化的时间可得到不同管长的试样^[11], 本实验通过控制氧化时间分别为 1、6、12、24h, 制备出管长约为 800、1200、1600、2000nm 的样品, 氧化电压均为 20V. 管长 300nm 试样则通过 NH_4F 电解液制得. 实验考查了上述管长, 即 300、

800、1200、1600 和 2000nm 的锐钛矿型 TiO_2 纳米管薄膜光催化降解甲基橙的效率, 试样管径均为 100nm, 实验中每隔 1h 取样. 结果表明, 各类管长的 TiO_2 薄膜作为催化剂对甲基橙的光降解率没有显著的改变, 均在 20%左右, 管长 800 nm 的试样催化效果略低, 为 18.2%, 如图 4 所示. 这可能是因为甲基橙的吸附和光催化分解主要发生在纳米管阵列的表面以及纳米管的管壁的上端, 从而致使纳米管的管长大小对甲基橙的光催化效率影响不大.

2.5 TiO₂ 纳米管薄膜的重复使用性能

实验考查了 TiO_2 纳米管阵列膜用于重复降解甲基橙溶液的效果, 如图 5, 所选试样管径为 100nm、管长 800nm、晶型为锐钛矿型, 光催化试验中每隔 1h 取样. 实验中催化完的试样经去离子水冲洗干净, 用吹风机吹干后重复一遍光催化试验, 总共重复 5 次. 结果表明, TiO_2 纳米管阵列膜作为催化剂有着良好的重复使用率, 多次重复使用下的催化效率非常接近. 这是由于光催化反应未破坏 TiO_2 纳米管阵列膜的形貌与结构, 从而使得催化剂在保

表 1 相同大小区域内不同管径样品有效表面积(A)

Table 1 The valid surface area in the 600nm×600nm area of TiO₂ films with different diameters

Diameter/nm	25 ^a	50	75	100	200 ^b
n^c	--	56	30	19	13
A/nm^2	--	1568900	1817156	2000650	3233728

^a The amount of nanotubes with diameter of 25nm is hard to count for low resolution.
^b The statistical 160nm is used for tube diameter.
^c The amount of nanotubes in regions with same area.

表 2 不同管径试样的壁厚尺寸比较

Table 2 The wall thickness (W) of TiO₂ nanotube with different diameters

Diameter/nm	25 ^a	50	75	100	200
W/nm	--	32±5	36±5	48±5	60±5

^a The amount of nanotubes with diameter of 25nm is hard to count for low resolution.

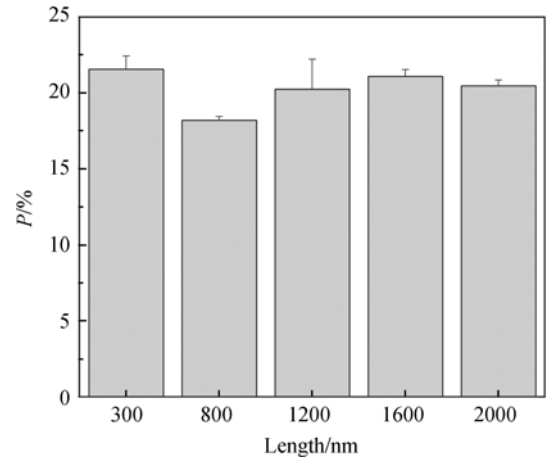


图 4 TiO_2 纳米管管长与甲基橙降解率 P 的关系
Fig. 4 Photocatalytic degradation rate of methyl orange for TiO_2 films with different lengths

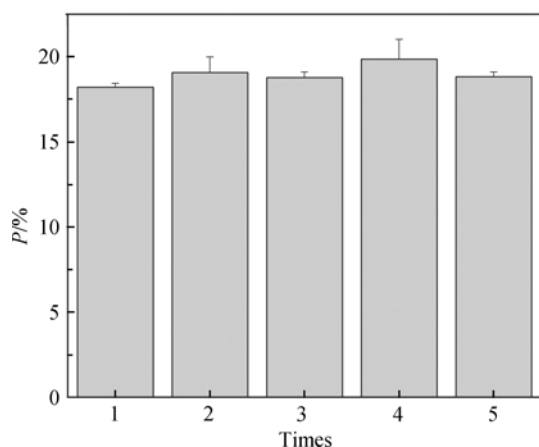


图 5 TiO_2 催化剂重复使用与甲基橙降解率 P 的关系

Fig. 5 Photocatalytic degradation rate of methyl orange for TiO_2 nanotube film with diameter of 100nm and length of 800nm used for different times

持高效的催化效率的情况下能重复使用.

3 结论

采用电化学阳极氧化法制备出管径与管长各异的锐钛矿型 TiO_2 纳米管阵列薄膜. 光催化甲基橙研究表明, 甲基橙的降解反应为一级动力学反应, 管径尺寸显著影响着 TiO_2 纳米管薄膜的光催化活性, 当管径为 100nm 时, 样品对甲基橙的催化降解速率最快, 2h 的降解率达 33%, 10h 可达 83%; 而管长大小则基本不影响其催化能力. 重复催化实验表明, TiO_2 纳米管阵列薄膜有着良好的可重复利用性. 综上可知, 改变 TiO_2 薄膜的形貌特征会显著影响其光催化能力.

参考文献:

- [1] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 2001, **3(293)**: 269–271.
- [2] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler Jr W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 . *Science*, 2002, **297(5590)**: 2243–2245.
- [3] 陈怡, 施利毅, 袁帅, 等(CHEN Yi, *et al.*). TiO_2 纳米管阵列薄膜光电协同降解亚甲基蓝的研究. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(4)**: 680–684.
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem.Rev.*, 1995, **95**: 735–758.
- [5] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, 2001, **16(12)**: 3331–3334.
- [6] Lai Y K, Sun L, Chen Y C, *et al.* Effects of the structure of TiO_2 nanotube array on Ti substrate on its photocatalytic activity. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153(7)**: 123–127.
- [7] Bickley R I, Gonzalez-carreno T, Lees J S, *et al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92(1)**: 178–190.
- [8] 刘守新, 孙承林. 热处理对纳米 TiO_2 光催化活性的影响. 化学工业与工程, 2004, **21(3)**: 161–164.
- [9] Liang H C, Li X Z. Effects of structure of anodic TiO_2 nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **162(2/3)**: 1415–1422.
- [10] 刘达理, 冯波, 鲁雄, 等(LIU Da-Li, *et al.*). 两段式阳极氧化法制备大管径 TiO_2 纳米管. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), **2010(2)**: 325–328.
- [11] 初薛基. 钛表面 TiO_2 纳米管层的制备及其生物性能. 成都: 西南交通大学硕士论文, 2007.
- [12] Chen W, Wang Z G, Lin Z J, *et al.* Absorption and luminescence of the surface states in ZnS nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82(6)**: 3111–3115.