

## TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜光电协同降解亚甲基蓝的研究

陈怡<sup>1</sup>, 施利毅<sup>1,2</sup>, 袁帅<sup>1</sup>, 吴钧<sup>1</sup>, 张美红<sup>2</sup>, 方建慧<sup>1,2</sup>

(上海大学 1. 纳米科学与技术研究中心, 2. 理学院, 上海 200444)

**摘要:** 使用阳极氧化法制备了 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米管阵列薄膜材料. TiO<sub>2</sub> 纳米管管孔分布均匀, 管径约为 80~90nm, 平均管长约为 1.8 $\mu$ m. 在 400 $^{\circ}$ C 下煅烧 2h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列为锐钛矿型, 并且结构保持良好, 没有出现变形、剥落的现象. 以 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米管阵列薄膜材料为光催化剂, 同时施加 0~+3.0V 范围内变化的电场, 考察了外加电压对降解亚甲基蓝光电协同效率的影响. 结果表明在外加 +1.4V 电压的条件下, 光电协同效率达到 124%. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列与基底 Ti 板结合牢固, 多次重复使用后没有发现降解率的明显变化.

**关键词:** 阳极氧化; TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列; 光电协同; 亚甲基蓝

中图分类号: TQ426; X703

文献标识码: A

### Photoelectrocatalytic Degradation of Methylene Blue by TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Prepared by Anodic Oxidation

CHEN Yi<sup>1</sup>, SHI Li-Yi<sup>1,2</sup>, YUAN Shuai<sup>1</sup>, WU Jun<sup>1</sup>, ZHANG Mei-Hong<sup>2</sup>, FANG Jian-Hui<sup>1,2</sup>

(1. Nano-Science and Technology Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanotube array material was prepared by anodic oxidation of a pure titanium sheet. The average length and the diameter of the nanotubes were 1.8 $\mu$ m and 80-90nm respectively. After calcination at 400 $^{\circ}$ C for 2h, the amorphous nanotube walls converted to anatase phase without distortion and collapse. The TiO<sub>2</sub> nanotube array material was used as photocatalyst to degrade methylene blue solution under UV light irradiation and UV light-electric field respectively. The synergetic effects of UV light and electric field on the degradation of methylene blue were investigated by changing the voltage from 0V to +3V. The highest synergetic efficiency of 124% is obtained under +1.4V. The degradation activity of the TiO<sub>2</sub> nanotube array material used for several times decreases little, which reveals that the TiO<sub>2</sub> nanotube array is adhered to the metal substrate stably.

**Key words:** anodic oxidation; TiO<sub>2</sub> nanotube array; synergetic effect of UV light and electric field; methylene blue

随着工业的发展, 大量的高毒性、难降解的有机污染物进入了水体, 对人类的健康和整个生态环境的安全构成了极大的威胁. 染料废水是一类重要的污染源, 我国每年有数十亿吨的染料废水排放到环境中, 由于染料具有很好的水溶性和生化稳定性, 很难用传统的方法去除. 近些年发展起来的一种高级氧化技术—光催化技术在降解染料废水方面有良好的应

用<sup>[1]</sup>. 基于 TiO<sub>2</sub> 的光催化技术环境友好、对污染物降解彻底, 在环境净化方面效果显著<sup>[2-6]</sup>, 但传统的纳米级粉体光催化剂难以回收再利用, 通过涂覆技术成膜的薄膜光催化剂受限于催化薄膜与基底物质的结合能力容易脱落, 丧失活性<sup>[7]</sup>, 阻碍光催化技术的实际应用. 光催化剂的循环使用效果始终是阻碍光催化技术进入实际应用领域的一大难题. 此外, 由于光催

收稿日期: 2008-10-15, 收到修改稿日期: 2008-12-08

基金项目: 上海市科委技术创新团队培育项目(06DZ05902); 上海市科委学科带头人计划(07XD14014); 上海-联合利华研究与发展基金(06SU07001); 上海市教育委员会科研创新项目(06AZ077, 08YZ09); 上海市教委第五期重点学科(J50102); 上海市优秀青年教师科研专项基金; 上海大学科研创新基金

作者简介: 陈怡(1969-), 女, 讲师. E-mail: ychen@staff.shu.edu.cn

化过程中产生的光生电子和空穴容易复合,量子效率较低,如何促进光生电子和空穴的分离,提高光催化的效率也是需要解决的问题之一<sup>[8]</sup>。

自从 Grimes 等<sup>[9]</sup>报道了在 HF 电解液中用阳极氧化法制备高度有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列以来, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列由于管长、孔径等可实现可控制备,引起了人们的兴趣. Fujishima 等<sup>[10]</sup>最近将其应用到光电催化降解苯酚中,取得了良好的效果. 本工作利用阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,并采用亚甲基蓝溶液为染料废水模型<sup>[11]</sup>,在较弱紫外光照(光强 1.2mW/cm<sup>2</sup>,太阳光中含有的紫外线的强度约为 1.0mW/cm<sup>2</sup><sup>[12]</sup>)下,考察了外加电压从 0V 变化到 +3.0V 对光电协同降解亚甲基蓝能力的影响. 同时,还测定了样品多次重复使用后的降解率,考察了催化材料循环使用的效果.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Ti 金属片,0.3mm 厚,纯度 99.5%,上海绿石金属材料有限公司;KF(分析纯),Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯),亚甲基蓝(分析纯),国药集团购买. 用可见分光光度计(spectrumbiolab 22pc)测吸光度;用 SEM(JSM-6700F,日本电子公司)对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列进行微观形貌观察.

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 催化剂的制备

采用阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米管阵列薄膜,制备方法参考文献[6],方法如下:将 Ti 金属片置于乙醇溶液中超声清洗 20min 之后. 以 Ti 金属片(3cm×7cm)连接稳压直流电源(GPS-2302C)正极,以不锈钢片连接负极,两电极平行放置,间隔为 3cm. 以 KF 与 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液为电解液,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度为 1mol/L, KF 浓度为 0.12mol/L,通过滴加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1mol/L)来调节电解液 pH 值,控制在 4.5~5.0 的范围内. 外加电压为 20V,反应持续 6h,反应结束后,进行高温煅烧处理.

#### 1.2.2 降解试验

实验装置见图 1. 光源为 16W 紫外灯(波长 365nm,上海润合电子有限公司),光强为 1.2mW/cm<sup>2</sup>(紫外光强计 TN-2365). 使用直流稳压电源(HB17100SL 10A)向工作电极施加阳极偏压. 只开启紫外灯时,整个体系进行光催化降解;同时开启紫外灯和直流稳压电源时,进行光电协同降解.

降解实验中以亚甲基蓝溶液为模拟废水. 通过考察亚甲基蓝溶液在 664nm 处吸光度来衡量降解率. 反应液总量为 100mL,光照前先暗态搅拌 0.5h,达到吸附平衡后测吸光度 A<sub>0</sub> 即为初始的吸光度. 反应总时间 3h,每 0.5h 取样一次. 降解率(η)根据公式(1)

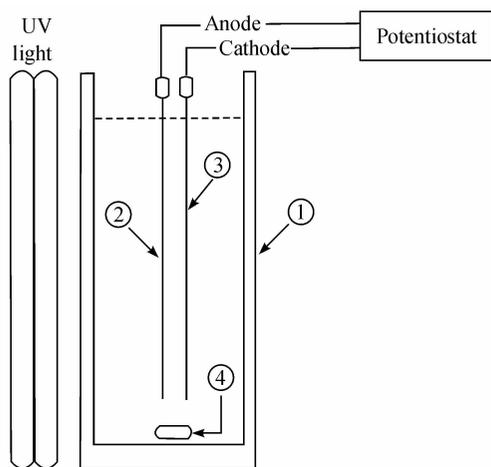


图1 光电协同降解装置简图

Fig.1 Illustration of photoelectrocatalytic degradation experiment device

① Quartz reactor; ② TiO<sub>2</sub> nanotube array electrode; ③ Stainless steel cathode; ④ Magnetic stirrer

来计算:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 A<sub>t</sub> 为特定时间取样测得的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的形貌表征

Ti 金属片经 6h 阳极氧化处理后,其表面生成了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜. 薄膜的 SEM 照片见图 2. 从图 2(a)、(c)中可以看出,Ti 金属片表面生成了平均直径 80~90nm 的管孔,管壁厚度约为 18nm,管长约为 1.8μm. 本实验中制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜材料总体上具有较好的有序性. 样品煅烧后的 SEM 图片见图 2(b)、(d),400℃ 高温煅烧没有破坏薄膜材料的纳米管阵列结构. 在前期工作中<sup>[13]</sup>对煅烧后的样品进行了激光拉曼表征和 XRD 表征,特征峰显示煅烧后 TiO<sub>2</sub> 薄膜的晶型为锐钛矿型. 根据谢乐公式计算得到锐钛矿晶粒大小约为 17nm.

### 2.2 光催化降解活性

光催化降解 2mg/L 的亚甲基蓝溶液,结果见图 3. 光催化降解率约为 21.30%,直接光降解降解率约为 3.87%. 光催化的降解效果比单纯光降解提高了约 5 倍. 通过对比可见,自制的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列材料具有一定的光催化活性. 这是因为 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列材料的多孔结构可以提供更多的活性点吸附水和羟基,这些水和羟基能够捕捉光产生的空穴,产生活性羟基;多孔结构的另一个优势是光激发形成的价带空穴较容易转移到表面<sup>[14-21]</sup>.

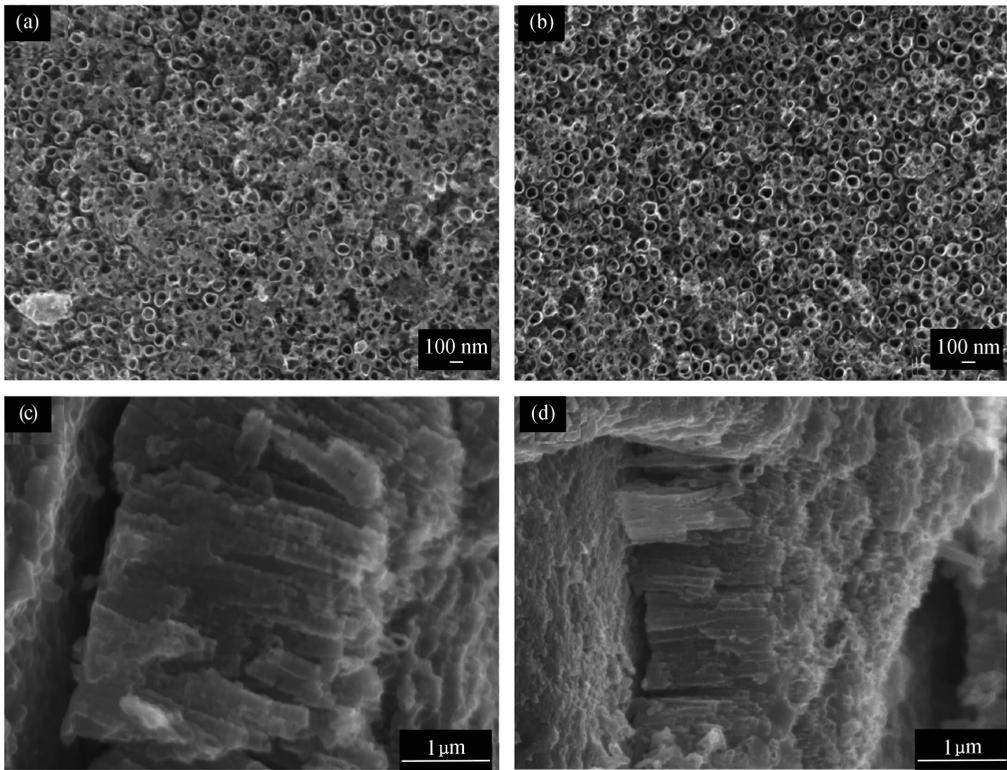


图2 阳极氧化法制得样品的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays obtained by anodic formation

(a) Top view of as-prepared sample; (b) Top view of the sample after calcination;  
(c) Profile view of the sample; (d) Profile view of the sample after calcination

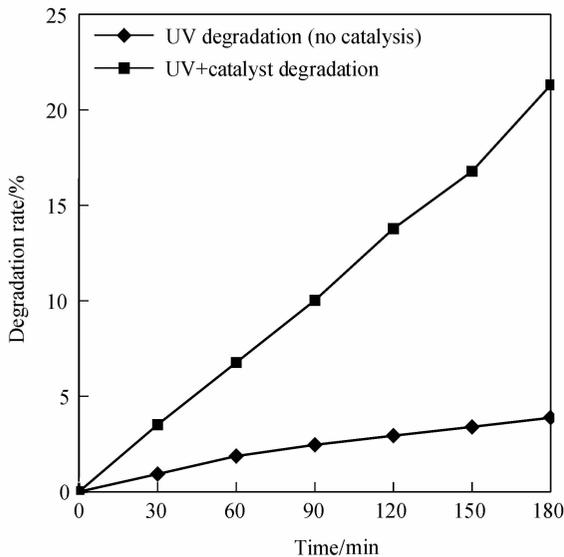


图3 光催化降解与紫外光降解率曲线

Fig. 3 Results of the UV + catalyst degradation and UV (without catalyst) degradation of methylene blue (2mg/L).

### 2.3 光电协同降解

光电协同降解使用的亚甲基蓝溶液的浓度比单纯光催化高,为6mg/L,处理总量和时间均保持不变,结果见图4.图4中柱状图是各个电压下光电降解的协同效率.计算公式(2)如下:

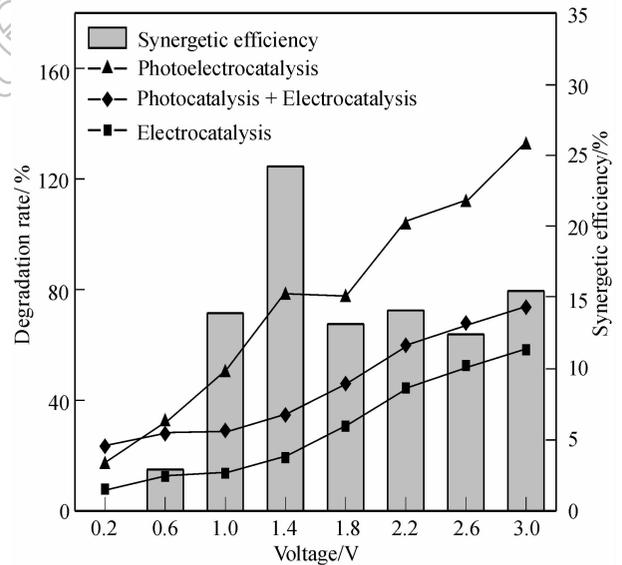


图4 不同外加电压下(0.2~3.0V)的光电协同催化降解率和协同效率

Fig. 4 Photoelectrocatalytic degradation rate and synergetic efficiency of photoelectrocatalytic under variable voltage in the range from 0.2V to 3.0V

$$\delta = \frac{D - (d_p + d_e)}{d_p + d_e} \times 100\% \quad (2)$$

$\delta$  为协同效率,  $D$  为光电协同降解率,  $d_p$  为光催化降

解率,  $d_e$  为电催化降解率。

图4中曲线变化显示,随电压的增大,电催化降解率和光电协同降解率在0.2~3.0V范围内均在增加,光电协同的最高降解率可达25.7% (施加3.0V外加电压时得到),而在单独电催化(施加3.0V)或单独光催化时,两者的降解率分别为11.3%和3.0%,光电协同降解率大于两者之和。这一现象说明,在电场参与下光催化效果确实有所提高。然而,图4中柱状图与曲线图的趋势不同,这一现象说明协同效率并不是简单地随着电压的增大而增加。在0.2~1.4V的范围内,协同效率随着电压升高而增大;电压增大到1.4V时,协同效率达到最大的124%,此时降解率绝对值为15.2%,之后继续增大电压,虽然降解率的绝对值仍在升高,但协同效率基本持平,大致在60%~75%之间波动。结合考虑图4中各数值的变化趋势可以推测,电压增大至1.8V之后,降解率绝对值的增大应该是来源于电催化降解效果的单方面提升,而并非是光电协同的体现。其原因是在给定的条件下,光生载流子(电子和空穴)在阳极偏压达到某一值后即可充分分离,继续增加电压对分离电荷没有更大的贡献<sup>[14-20]</sup>。在本研究中,当外加电压从0.2V增加至1.4V时,由于外加电压加大,在薄膜/溶液界面上形成的电势梯度也随之增大,外加阳极偏压能使TiO<sub>2</sub>的能带弯曲增大,减少电子和空穴的简单复合,促进光生载流子的分离,增加了空穴和羟基自由基的数量<sup>[21]</sup>。在1.4V时,光生电子-空穴对能得到有效地分离,界面电荷能快速地转移到电子给予体或接受体,这样亚甲基蓝得到有效的降解。但是当外加电压进一步加大超过最佳值,多数羟基自由基进一步向氧气转化,催化活性降低;同时在高的外加电压下亚甲基蓝本身氧化会导致形成更多的中间物沉积在电极

表面,阻碍了亚甲基蓝与电极的接触,从而降低了亚甲基蓝降解速率<sup>[14-15]</sup>。此外,催化剂薄膜厚度是固定的,在一定紫外光的照射下,能受到激发进而产生的空穴-电子对的总量是固定的,当外加电压加大到某一特定值时,整个体系中空穴和电子的复合率已降低到最低<sup>[22]</sup>,整个体系已处于饱和光电流的状态<sup>[21]</sup>,进一步加大电压也无法继续提升协同效应。

## 2.4 催化剂的稳定性

为了考察自制的纳米管阵列薄膜循环使用的稳定性,在变化的外加电压状况下,对同一块薄膜催化剂进行了多次重复降解试验,结果见图5。对同一块薄膜材料,在不同的外加电压下,经过反复多次的使用,降解率没有明显的变化。这一现象说明本实验中自制的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列薄膜与Ti基底结合牢固,能承受多次循环使用。

## 3 结论

通过阳极氧化法制备的纳米TiO<sub>2</sub>/Ti纳米管阵列薄膜材料具有均匀良好的分布。在400℃下煅烧处理后,管孔平均孔径为80nm左右,平均管长为1.8μm左右,管壁为锐钛矿晶型,可以作为高效光催化剂使用,降解亚甲基蓝时表现出优异的光电协同效应和良好的重复使用稳定性:

1) 在0~3.0V的范围内,考察了电压变化对光电协同降解效果的影响,得出了外加电压为1.4V时可以获得最佳的协同效果,最大协同效率为124%,此时的光电协同降解率为15.15%。

2) 在0~3.0V的范围内,对同一块催化材料进行了多次反复的降解试验。降解率基本没有变化。说明所制备的TiO<sub>2</sub>/Ti纳米管阵列薄膜材料中,催化剂

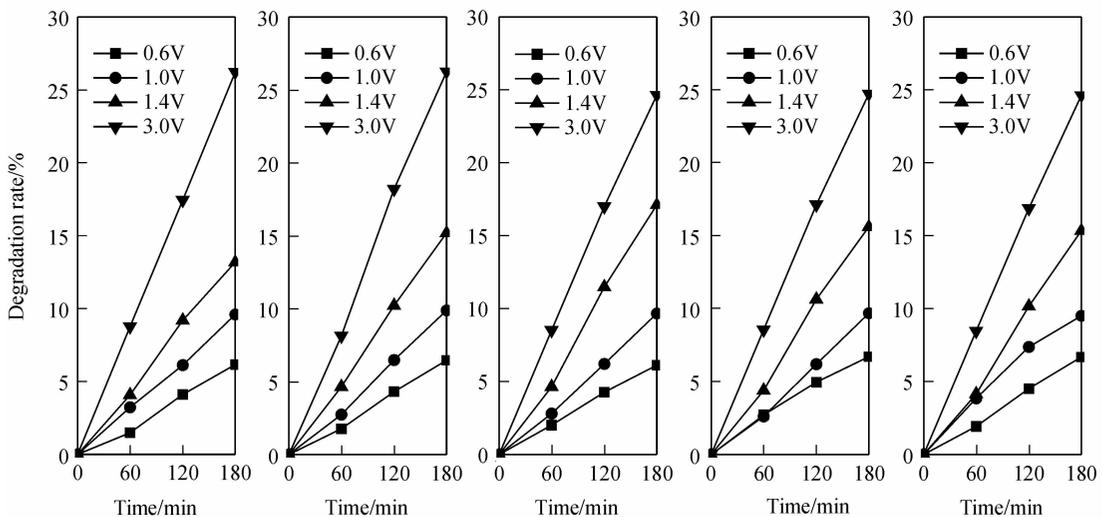


图5 不同电压下(0.6~3.0V)多次光电协同降解的降解率

Fig. 5 Photoelectrocatalytic degradation after 5 times reuse under variable voltage in the range from 0.6V to 3.0V

层与基底结合牢固,经过长时间重复使用活性没有降低,使光催化剂的重复回收利用成为可能.

### 参考文献:

- [1] Zhang T, Oyama T, Horikoshi S, *et al.* *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2002, **73**(3):287-303.
- [2] Shang J, Chai M, Zhu Y F. *J. Solid State Chem.*, 2003, **174**(1): 104-110.
- [3] 江红,王连军,江莞(JIANG Hong, *et al.*). 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2003, **18**(5):998-1004.
- [4] 何侯,朱永法,喻方,等(HE Yu, *et al.*). 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2004, **19**(2):385-390.
- [5] 张剑平,孙召梅,施利毅,等(ZHANG Jian-Ping, *et al.*). 无机材料学报(*Journal of Inorganic Materials*), 2005, **20**(5):1243-1249.
- [6] 陈怡,袁帅,施利毅,等. 高等学校化学学报, 2008, **29**(3): 554-558.
- [7] 李海玲,王文静,亢国虎,等. 太阳能学报, 2006, **27**(11): 1103-1107.
- [8] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735-758.
- [9] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, *et al.* *J. Mater. Res.*, 2001, **16**(12): 3331-3334.
- [10] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(1): 253-259.
- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* *Science*, 2001, **293**(13): 269-271.
- [12] 桥本和仁,藤岛昭主编,邱建荣,朱从善译. 图解光催化技术. 北京:科学出版社,2007: 12.
- [13] 吴钧,施利毅,袁帅,等. 化学反应工程与工艺, 2008, **24**(2): 147-152.
- [14] Zhao X, Zhu Y F. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(10): 3367-3372.
- [15] Zhao X, Yao W Q, Wu Y, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(8): 2562-2570.
- [16] Carneiro P A, Osugi M E, Sene J J, *et al.* *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(22/23): 3807-3820.
- [17] 黄金球,唐朝群,马新国,等. 催化学报, 2006, **27**(9): 783-786.
- [18] Quan X, Chen S, Su J, *et al.* *Sep. Purif. Technol.*, 2004, **34**(1): 73-79.
- [19] Zannoni M V B, Sene J J, Anderson M A. *J. Photoch. Photobio. A*, 2003, **157**(1): 55-63.
- [20] Jorge S M A, Sene J J, Florentino A O. *J. Photoch. Photobio. A*, 2005, **174**(1): 71-75.
- [21] Sun C C, Chou T C. *J. Mol. Catal. A-chem.*, 2000, **151**(1):133-145.
- [22] Li J Q, Zheng L, Li L P. *J. Hazard. Mater. B*, 2007, **139**(1): 72-78.