

# 二氧化钛纳米管阵列制备及其对甲基橙的降解应用

黄华斌<sup>1</sup>, 顾威<sup>2</sup>, 庄峙厦<sup>1,3\*</sup>, 王小如<sup>1,3</sup>

(1. 厦门华夏学院检验科学与技术系, 福建厦门 361024; 2. 日本电子厦门分公司, 福建厦门 361025; 3. 厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005)

**摘要** [目的] 研制一种新型的 TiO<sub>2</sub> 光催化材料, 用于有机污染物的降解。[方法] 采用电化学氧化法制备了钛基 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 表征其微观结构, 以甲基橙为降解对象, 考察了烧结温度、染料初始浓度和 pH 对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列催化降解性能的影响。[结果] 500 °C 烧结温度条件下制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列形貌良好且降解效率最高; TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对初始浓度较高的染料降解效率高于低浓度的; 甲基橙溶液 pH 为 3 时, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对其降解效率高于 pH 为 7 时; TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 (500 °C) 对 10 mg/L 甲基橙溶液 (pH 3) 60 min 降解效率可达 85.2%。[结论] 该试验制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列可有效光催化降解有机染料, 在染料废水脱色等领域具有广阔的应用前景。

**关键词** 二氧化钛; 纳米管阵列; 光催化; 有机染料

**中图分类号** S181 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)36-0104-03

## Preparation of Titanium Dioxide Nanotube Arrays and Its Application in the Degradation of Organic Dyes

HUANG Hua-bin<sup>1</sup>, GU Wei<sup>2</sup>, ZHUANG Zhi-xia<sup>1,3\*</sup> et al (1. Department of Inspection Science and Technology, Xiamen Huaxia University, Xiamen, Fujian 361024; 2. Tokyo Denki Kagaku Xiamen Branch, Xiamen, Fujian 361025; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

**Abstract** [Objective] To develop a new type of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalyst for the degradation of organic pollutants. [Method] Titanium based titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanotube arrays were prepared by electrochemical oxidation method, and their microstructures were characterized, degradation of methyl orange was used to investigate the sintering temperature, initial dye concentration and the effect of pH on the catalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. [Result] The results showed that TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by sintering temperature at 500 °C had good morphology and the highest photocatalytic degradation efficiency; The efficiency of dye degradation with higher initial concentration was higher than that of low concentration by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays; The degradation efficiency of methyl orange solution of pH 3 was higher than that of pH 5.77 by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. The degradation efficiency of methyl orange solution of 10 mg/L (pH 3) by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (500 °C) in 60 minutes could reach 85.2%. [Conclusion] The effective photocatalytic degradation of organic dye by the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays made in this paper has broad application prospects in the field of dye wastewater decolorization and so on.

**Key words** Titanium dioxide; Nanotube array; Photocatalytic; Organic dyes

染料及染料溶剂是印染业主要的环境污染物, 传统的染料废水物理移除方法难以分解染料分子, 部分化学或生物方法由于降解能力弱, 难以降解含有苯环的染料<sup>[1]</sup>。纳米 TiO<sub>2</sub> 具有比表面积大、吸收紫外线能力强、表面活性大、分散性好等特点, 优质的 TiO<sub>2</sub> 材料是理想的光催化剂<sup>[2-3]</sup>, 对消除空气和水中的污染物有高效的光催化活性, 室温化学性质稳定, 且无毒, 还可以再生循环利用<sup>[4]</sup>。作为光催化剂的 TiO<sub>2</sub> 在紫外线照射下, 可产生 1 对电子-空穴, 然后经过一系列反应, 最终在催化剂表面生成强氧化性的羟基<sup>[5]</sup>, 能将有机污染物降解为无毒的无机氧化态, 因此在有机废水的降解领域受到越来越多的关注。甲基橙是一种偶氮染料, 属持久性难降解有机化合物, 常用于印染纺织品<sup>[6]</sup>。笔者以甲基橙作为降解对象, 自制了钛基 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列材料, 以紫外光作为光源, 研究了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列材料对甲基橙染料的光催化降解性能, 以期对染料污染物治理提供科学依据。

## 1 材料与方 法

**1.1 试验材料** 仪器: 721 可见分光光度计 (上海晨光仪器有限公司); 扫描电子显微镜 JSM-6360LV (日本电子株式会社); 磁力搅拌器 SP131320-33 (美国热电); 691 酸度测定仪

(瑞士万通); KQ5200DE 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); 马弗炉 SKL1008-100 (上海精宏实验设备有限公司)。

试剂: 30% 过氧化氢、丙酮、丙三醇、甲基橙均购自国药集团化学试剂有限公司; 钛片 99.8% (宝鸡市三立有色金属有限责任公司); 硫酸、无水乙醇、无水硫酸钠、氟化钠均购自西陇化工股份有限公司。

**1.2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备** 参考庄惠芳等<sup>[7-8]</sup>方法, 将纯钛片用水磨砂纸逐级打磨至表面无划痕, 依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗。采用恒电位法 (20 V) 阳极氧化钛板 5 h [电解液体系含有 0.5% (W) 氟化钠、1 mol/L 硫酸钠和一定体积丙三醇 (丙三醇和纯水的体积比为 1:1)] 后, 取出, 立即用大量去离子水冲洗, 并进行超声清洗, 干燥, 分别于 400、500、600 °C 热处理 2 h, 冷却, 取出待测。

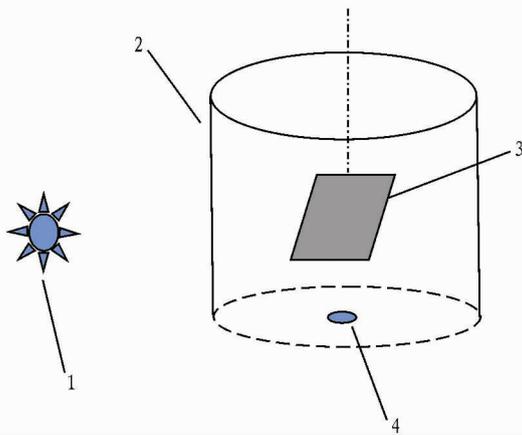
**1.3 光催化降解试验模型** 光催化降解装置见图 1, 包括光源、反应池、搅拌器, 其中反应池为可透过紫外光的石英杯, 中间悬挂 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 试验时向反应池中加入甲基橙溶液, 搅拌器, 开启紫外光源照射一定时间后, 吸取溶液, 用分光光度计测定溶液在 466 nm (pH 7) 和 508 nm (pH 3) 处的吸光度, 换算成浓度后计算脱色率。

**1.4 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化性能测定** 固定光照距离, 通过考察溶液脱色率随时间的变化, 研究 400、500、600 °C 温度下烧结的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对甲基橙的降解性能; 优化光催化降解条件, 研究 TiO<sub>2</sub> 纳米材料对不同初始浓度及不同 pH 甲基橙溶液的降解效率。

**基金项目** 福建省中青年骨干教师基金项目 (JA15880)。

**作者简介** 黄华斌 (1983 - ), 男, 福建漳州人, 副教授, 硕士, 从事食品安全与环境监测技术开发研究。\* 通讯作者, 教授, 硕士生导师, 从事仪器分析技术研究。

**收稿日期** 2016-09-23

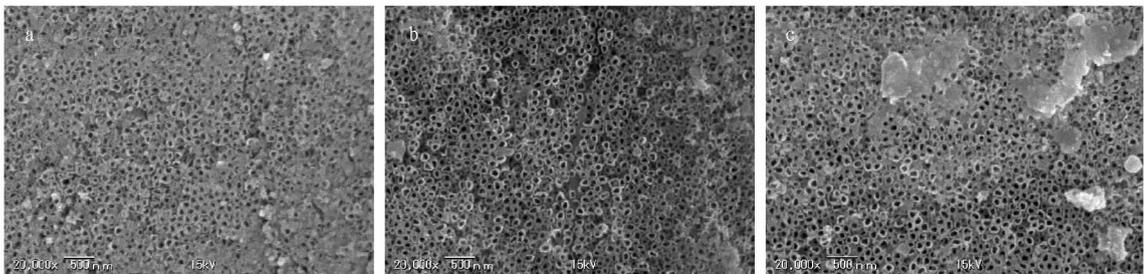


注:1. 紫外灯;2. 反应池;3. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列;4. 磁力搅拌子。

Note:1. UV lamp; 2. Reaction cell; 3. TiO<sub>2</sub> nanotube array; 4. Magnetic stirring.

图1 光催化降解试验模型

Fig. 1 Experimental model of photocatalytic degradation



注:a. 400 °C; b. 500 °C; c. 600 °C。

Note:a. 400 °C; b. 500 °C; c. 600 °C.

图2 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列膜扫描电镜

Fig. 2 Scanning electron microscope of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays

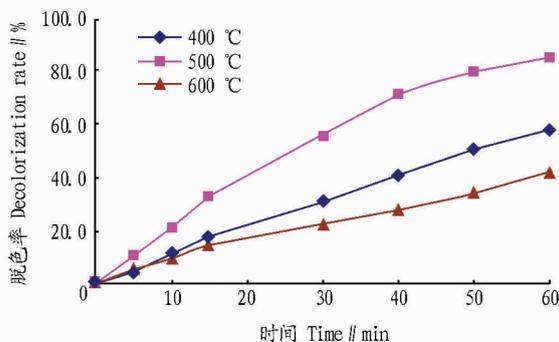


图3 不同烧结温度的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对甲基橙溶液的脱色率

Fig. 3 Decolorization rate of methyl orange solution by TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with different sintering temperature

### 2.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列对不同初始浓度甲基橙的降解动力学

以 500 °C 条件下制备得到的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料为研究对象, 分别以浓度为 5、10 mg/L、pH 为 3 的甲基橙溶液为降解对象, 研究溶液脱色率与时间的关系, 结果见图 4。由图 4 可知, 甲基橙在相同 pH 条件下, TiO<sub>2</sub> 纳米材料对高浓度染料的降解效率要优于低浓度染料。这主要是由于浓度高时, 氧化材料周围的染料浓度较高, 易发生催化降解反应; 浓度过低, 扩散接触的几率也较低, 较难发生表面催化反应。

## 2 结果与分析

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列微观结构

取在 400、500、600 °C 温度下烧结制得的样品进行扫描电镜分析, 结果见图 2。由图 2 可知, 500 °C 烧结温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列较为整齐, 形貌较好, 600 °C 下则出现较多塌陷, 这势必影响比表面积, 进而影响催化性能。

### 2.2 不同烧结温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列降解性能动力学

以浓度为 10 mg/L、pH 为 3 的甲基橙溶液为降解对象, 研究不同烧结温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的光催化降解性能, 溶液脱色率与时间的关系见图 3。由图 3 可知, 500 °C 烧制温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料催化降解效率最高, 这可能是由于经电化学氧化后的钛片在 500 °C 条件下形成了较多锐钛矿晶型, 具有更高的催化效率<sup>[9]</sup>; 400 °C 下该晶型较少, 而经 600 °C 烧结, 样品表面膜层发生亚稳态锐钛矿向稳态金红石的晶相转变, 同时晶粒长大, 导致部分纳米管结构被破坏, 从而降低光催化活性<sup>[7]</sup>。

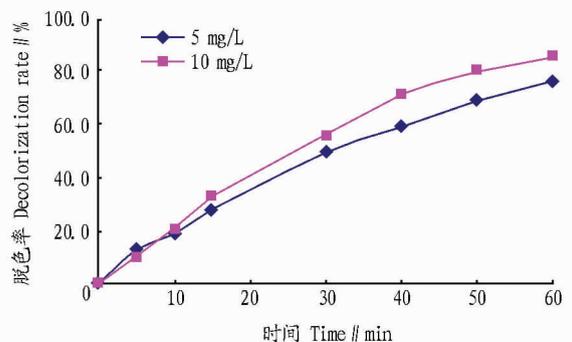


图4 不同初始浓度的甲基橙溶液脱色率

Fig. 4 Decolorization rate of methyl orange solution with different initial concentrations

### 2.4 不同溶液 pH 对降解效率的影响

以 500 °C 制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米材料为催化材料, 以浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液为降解对象, 进行动力学试验, 研究 TiO<sub>2</sub> 纳米材料对不同 pH 甲基橙溶液的催化降解作用, 结果见图 5。由图 5 可知, 相同浓度的甲基橙溶液 pH 越低, 对甲基橙的催化效率越高。其原因为溶液的 pH 较低时, 由于 H<sup>+</sup> 的作用, 影响甲基橙染料的电性, 进而影响其被氧化降解的效率。

### 3 结论

采用电化学氧化法制备的钛基  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列材料对甲基橙染料的光催化性能良好,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  温度烧结的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列对  $10\text{ mg/L}$  甲基橙溶液 ( $\text{pH}=3$ )  $60\text{ min}$  降解效率可达  $85.2\%$ , 与传统  $\text{TiO}_2$  材料相比具有易回收、可根据需要剪

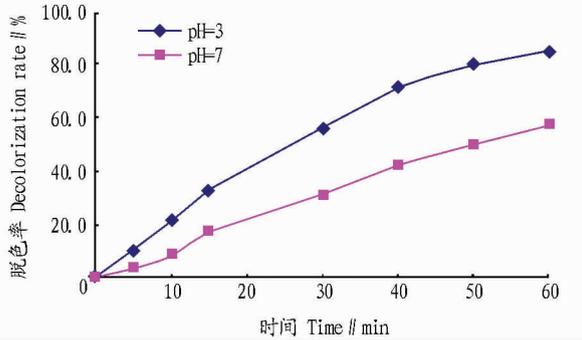


图5 不同 pH 条件下的甲基橙溶液脱色率

Fig.5 Decolorization rate of solution under different pH conditions

(上接第 80 页)

抗高温性能好、抗湿性能强以及交配产卵性能好等特点。574、576 是安徽省农业科学院蚕桑研究所保育的灰黑蛾品种,具有体质强健、发育快、眠起齐一、抗逆性强等优点。利用暗化型稳定的隐性遗传,利用该性状与常规白蛾品种组配一代杂交种可在良种繁育中区分对交品种的蛾色差异,将杂交率提高到 99% 以上。该试验结果表明,灰黑蛾品种在高温条件下饲养,不仅生命力较强,且其他经济性状也与对照种相持平或略高,说明这 2 个品种亦可作为日系的基础品种进行下一步的杂交品种选育。

该试验结果表明,供试家蚕品种全龄在高温条件下表现出的各期发育时间、蚕的体质、结茧情况、茧质等都有很大差异,不同品种其性状表现差异明显。安徽省农业科学院蚕桑所保育的 521、574、576 等品种,不仅体质强健,而且茧质情况优良,在比较恶劣的环境下,仍保持较高的生产能力,说明这

制成特定结构等特点,该材料可用于有机染料脱色处理,在水处理领域具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 许凤秀,冯光建,刘素文,等.  $\text{TiO}_2$  降解有机染料废水的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2008,27(5):991-995.
- [2] 黄艳娥,琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究[J]. 现代化工,2001,21(4):45-48.
- [3] 张颖,王桂茹,李朝晖,等. 光催化氧化法处理活性染料水溶液[J]. 精细化工,2000,17(2):79-81.
- [4] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [5] 黄兵华,张晓飞,宋磊,等.  $\text{TiO}_2$  光催化水处理技术综述[J]. 水处理技术,2014,40(3):11-17.
- [6] 夏勇,鲁立强,沈翔. 氮掺杂  $\text{TiO}_2$  降解甲基橙染料废水的试验研究[J]. 安全与环境工程,2010,17(2):41-45.
- [7] 庄惠芳,赖跃坤,李静,等. 高度有序的二氧化钛纳米管阵列的制备及其光催化活性的研究[J]. 化学学报,2007,65(21):2363-2369.
- [8] 刘非拉,肖鹏,周明,等. 二氧化钛纳米管阵列的制备、改性及应用[J]. 无机化学学报,2012,28(5):861-872.
- [9] 徐悦华,古国榜,伍志锋,等. 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机磷农药的研究[J]. 土壤与环境,2001,10(3):173-175.

些品种可作为选育的基础品种。选择与其配合力和遗传力强的品种,可以组配出适宜夏秋需要的、经济性状与现行品种持平或略高的高抗性品种,以适应日趋恶化的养蚕生产环境。

### 参考文献

- [1] 佚名. 基因组研究为何选中家蚕为“代表生物”? [J]. 蚕学通讯,2004,24(1):18-19.
- [2] 朱晓苏,宋艳,徐世清. 家蚕作为模式生物在现代生物学中的应用[C]//中国蚕学会第六届青年学术研讨会论文集(3). 杨凌:中国蚕学会,2009.
- [3] 向仲怀,杨焕明. 家蚕基因组研究对蚕业学科和产业发展的影响[J]. 世界科技研究与发展,2003,25(6):1-5.
- [4] 侯赛尼. 家蚕耐高温相关热激蛋白的研究[D]. 杭州:浙江大学,2009.
- [5] 郑茜,李庆荣,肖阳,等. 家蚕耐热机理研究进展[J]. 广东蚕业,2012,46(1):40-43.
- [6] 韩政,赵龙,陈光,等. 热激蛋白与昆虫的耐热性关系研究进展[J]. 山西农业科学,2010,38(8):92-94,105.
- [7] 顾家栋,姚福广,蒙霞君. 桑蚕夏秋用新品种“两广二号”(932. 芙蓉×7532. 湘晖)原种、杂交原种及四元杂交种的性状[J]. 广西蚕业通讯,1992,29(2):85-89.