

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本 科 生 毕 业 论 文（设 计）

### **TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列负载 CdS 复合催化剂的研究**

**Study of TiO<sub>2</sub> nanotube array load of CdS composite catalyst**

学 号： 201030451328

姓 名： 方 婉 琪

所 在 系： 工 程 系

专 业： 无机非金属材料工程

指导教师： 王 竹 梅 副 教 授

完成日期： 2014-5-24

# 景德镇陶瓷学院毕业设计（论文）任务书

院（系）  科技学院工程系

2014 年 2 月 01 日

专 业	无机非金属	班 级	2010 级无非（3）班
学生姓名	方婉琪	指导教师	王竹梅
题 目	TiO <sub>2</sub> 纳米管阵列负载 CdS 复合催化剂的研究		

主要研究内容和设计技术参数：

- 1.在实验室前期工作基础上，采用阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列；
- 2.在上述工作基础上，采用浸渍法制备 CdS 负载 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列，利用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对纳米管阵列的形貌和结构进行表征，并降解模拟污染物考察催化剂光电催化活性，详细考察煅烧温度、浸渍次数以及 pH 值对复合 TiO<sub>2</sub> 阵列电极光催化活性的影响。

基本要求（含成果要求）：

- 1.独立完成毕业课题，掌握科研方法，学会文献综述，对实验结果和数据的处理；
- 2.制备出具有较好光电催化活性的 CdS 复合 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列；
- 3.探索出最佳光电催化条件工艺参数，并测试样品在紫外光照射下对亚甲基蓝的降解率、在可见光照射下对亚甲基蓝的降解率。

查阅相关资料(包括中、英文资料)，其中英文资料为 2~3 篇，撰写 3000 字左右的文献综述，并将其中一篇翻译成中文（中文字数为 2000~3000）。撰写课题论文，主要包括文献综述，课题来源，试验技术和工艺路线。试样的性能检测，结果分析与讨论。论文中的图，标题均要同时用中、英文表示。

工作进度计划：

- 2.08~2.22 资料准备，实验样品、仪器的准备。
- 2.23~3.08 熟悉阳极氧化法制作 TiO<sub>2</sub> 纳米管的基本过程，准备好充足的 TiO<sub>2</sub> 纳米管。
- 3.09~3.22 制备出具有较好光电催化活性的 CdS 复合 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列。
- 3.23~5.11 分析复合纳米管的煅烧温度对它性能的影响，以 SEM 表征；之后，集中探索它的最佳光电催化条件工艺参数（它与 TiO<sub>2</sub> 纳米管相比较）。
- 5.12~5.25 论文撰写，并准备毕业答辩。

## 摘 要

本论文采用阳极氧化法结合浸渍法在钛金属片基底上制备了 CdS 负载  $\text{TiO}_2$  纳米管复合电极。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对  $\text{TiO}_2$  纳米管电极和复合纳米管电极进行了表征, 电极表面分布有均匀的纳米管状阵列, 管径  $80\sim 110\text{nm}$ , 管壁厚约为  $15\text{nm}$ , 管长约为  $600\text{nm}$ , CdS 的复合使  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的激发波长扩展至可见光的范围内, 有助于提高  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列对可见光的利用效率。以复合纳米管阵列薄膜为光阳极, 亚甲基蓝溶液为模拟污染物, 比较了光解、光催化、电催化和光电催化对亚甲基蓝溶液降解效率的差异, 研究了煅烧温度、pH 值、浸渍次数和浸渍浓度对亚甲基蓝降解效率的影响。结果表明, 在光电催化氧化体系中,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列薄膜对亚甲基蓝具有较好的降解作用, 在白光灯下照射  $120\text{min}$  后降解率可达  $46.90\%$ 。

关键词: 阳极氧化法; CdS 负载  $\text{TiO}_2$  纳米管; 光电催化

## Abstract

In this thesis, the CdS-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube composite electrode was prepared by anodic oxidation combined with impregnation of titanium sheet metal on the substrate. TiO<sub>2</sub> nanotubes electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction, the electrode surface distribution of uniform nanotube arrays, diameter 50~90nm, the pipe wall thickness of approximately 15nm, pipe about 600nm, of CdS doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays of excitation wavelength extended to the visible light range, and help improve the utilization efficiency of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for visible light. Composite nanotubes display the film as the photo anode, Methylene blue solution as simulation of pollutants, compared to photolysis, photocatalysis, electro-catalytic and photo electro-catalytic difference in degradation efficiency of methylene blue solution of the calcining temperature, pH, concentration of impregnation times and dipping the efficiency of the degradation of methylene blue. The results showed that in photo catalytic oxidating system, TiO<sub>2</sub> nanotube array films has a significant role in the degradation of methylene blue; the best impregnating number was ten; the applied voltage, the electrolyte in the electrolyte solution and the pH of the solution were the key factors of the photoelectric catalytic effect; the best degradation conditions as the electrolyte concentration of 0.1 mol/L, the pH value 2.11, the bias voltage of 2.5V, in the conditions, after white light irradiation of 120 min, the degradation rate of up to 46.90%.

**Keywords:** anodic oxidation method; the CdS-loaded TiO<sub>2</sub> nanotube; Photoelectrocatalysis

# 目录

摘 要 .....	I
Abstract .....	II
目录 .....	III
1 前言 .....	1
2 文献综述 .....	2
2.1 TiO <sub>2</sub> 纳米管的制备 .....	2
2.1.1 模板法 .....	2
2.1.2 水热法 .....	3
2.1.3 阳极氧化法 .....	3
2.2 TiO <sub>2</sub> 纳米管的复合改性 .....	4
2.2.1 表面敏化 .....	5
2.2.2 贵金属沉积 .....	6
2.2.3 离子掺杂 .....	6
2.2.4 半导体复合 .....	7
2.3 纳米 TiO <sub>2</sub> 的光催化原理 .....	8
3 实验内容 .....	9
3.1 实验原理 .....	9
3.2 实验仪器和药品 .....	9
3.3 纳米管的制备 .....	10
3.3.1 工艺流程 .....	10
3.3.2 钛片表面预处理 .....	11
3.3.3 TiO <sub>2</sub> 纳米管的制备 .....	11
3.3.4 CdS 负载 TiO <sub>2</sub> 纳米管的制备 .....	11
3.4 实验设计 .....	12
3.4.1 考察煅烧温度对光电催化活性的影响 .....	12
3.4.2 考察不同光源下的光电催化活性 .....	12
3.4.3 降解介质 pH 值对光电催化活性的影响 .....	12
3.4.4 考察浸渍浓度对光电催化效果的影响 .....	13
3.4.5 考察浸渍次数对光电催化效果的影响 .....	13
3.5 改性 TiO <sub>2</sub> 薄膜催化性能的表征 .....	13
3.5.1 TiO <sub>2</sub> 薄膜扫描电镜形貌分析 .....	13
3.5.2 TiO <sub>2</sub> 薄膜结构分析 .....	13

3.5.3 光学性能 .....	14
3.5.4 光催化活性性能分析 .....	14
3.6 光催化性能 .....	14
3.6.1 亚甲基蓝的性质 .....	14
3.6.2 采用亚甲基蓝的原因 .....	14
3.6.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制 .....	15
3.6.4 光电催化降解实验反应装置 .....	16
4 结果分析及讨论 .....	18
4.1 SEM 形貌分析 .....	18
4.2 XRD 谱图分析 .....	19
4.3 催化反应条件对催化降解效果的影响 .....	19
4.4 TiO <sub>2</sub> 纳米管电极与复合电极催化效果的比较 .....	20
4.5 负载纳米管阵列光电催化活性分析 .....	21
4.5.1 不同煅烧温度对光电催化活性的影响 .....	21
4.5.2 不同光源对光电催化活性的影响 .....	22
4.5.3 降解介质 pH 值对光电催化活性的影响 .....	23
4.5.4 浸渍浓度对光电催化活性的影响 .....	24
4.5.5 浸渍次数对光电催化活性的影响 .....	25
4.5.6 反应时间对光电催化速率的影响 .....	25
4.5.7 复合电极的重复使用性能对光电催化活性的影响 .....	26
5 结论 .....	28
6 经济分析 .....	29
6.1 前言 .....	29
6.2 市场预测 .....	29
6.3 经济效益分析 .....	29
7 致谢 .....	31
8 参考文献 .....	32

## 1 前言

自从 1972 年 Fujishima 等<sup>[1]</sup>用  $\text{TiO}_2$  单晶电极实现光催化分解水后, 半导体光催化剂  $\text{TiO}_2$  就引起了人们的极大兴趣。作为一种新型材料,  $\text{TiO}_2$  具有成本低、无毒、难溶、催化活性高和化学性质稳定的特点, 被认为是比较理想的光催化剂, 因在有机废水处理中的独特效能使之成为环保领域的科研热点之一。而  $\text{TiO}_2$  纳米管(TNTs)是纳米  $\text{TiO}_2$  一种特殊的存在形式, 其比表面积更大, 离子交换和吸附能力更强, 因而比其它形式具有更好的光催化性能及光电转换效率。

制备  $\text{TiO}_2$  纳米管及其阵列的方法有很多, 主要有模板法、水热法和阳极氧化法。目前使用比较多的是后两种方法。2001 年, 美国科学家 Grimes 等<sup>[2]</sup>首次报道: 以 Ti 为基底用电化学阳极氧化法在 HF 电解液中制备有序的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列。随后在不同含氟溶液体系中制备了一系列不同形貌的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列, 并对其在太阳能电池、氢传感器、自清洁材料等方面进行了深入的研究。由于所制得的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列高度有序、分布均匀且性能优越, 使阳极氧化法成为近年来的研究热点之一。用阳极氧化法可以通过改变不同工艺条件得到不同形貌、尺寸及性能的纳米管阵列。因为纳米管是从金属钛表面生长, 因此金属钛基体结合牢固, 具有极高的有序结构和很高的量子效应, 可通过调整一系列制备参数达到纳米管管径(22~200nm)、管长(200~250 $\mu\text{m}$ )、管壁厚度(7~110nm)和结构(无定形、锐钛矿或金红石)的可控, 稳定性高。

与  $\text{TiO}_2$  颗粒一样, TNTs 也是宽禁带半导体材料, 禁带宽度约为 3.2eV; 对可见光的利用效率较低, 只能被波长较短的紫外光线激发。而紫外光的能量只占太阳光辐射到地球表面能量的 4%, 同时又因光生电子与空穴容易复合而表现出较低的光量子效率, 因此严重影响其应用。所以人们常对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行改性, 即是改变粒子结构与表面性质, 从而扩大光响应范围, 抑制载流子复合以提高量子效率, 提高光催化材料的稳定性和光催化活性。近十年来, 提高  $\text{TiO}_2$  可见光催化发展很快, 根据改性技术的不同, 大致可分为贵金属沉积、与窄禁带半导体复合、离子掺杂、表面敏化四个方面<sup>[4]</sup>。本论文通过 CdS 负载  $\text{TiO}_2$  纳米管在紫外光下和可见光下对亚甲基蓝溶液降解及其检测和对比它们的催化效果, 推断出复合纳米管是否能响应可见光, 光电催化性能是否更好。

## 2 文献综述

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备

目前制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管的方法有很多种,而且不同方法可制备出不同形态、尺寸及性能的纳米管。但比较常用的方法有模板法、水热法和阳极氧化法。

#### 2.1.1 模板法

模板法是用具有孔洞结构的模板为框架来制备纳米管等的方法。通常使用的模板有阳极氧化铝模板和有机高分子模板。目前报道的制备纳米管的方法主要是溶胶-凝胶法和液相沉积法。

##### 2.1.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的过程比较复杂,但是得到的纳米管阵列管径和管长都比较均一,具体为:首先将高纯(99.999%,质量分数,下同)铝片放在乙醇中超声清洗和电化学抛光后,在 4℃和电流密度为 6mA/cm<sup>2</sup>的条件下,以 14%的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液为电解液,阳极氧化 5h;随后用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 混合液除去 Al 层;再在第 1 次阳极氧化的条件下,阳极氧化一定时间;最后在 3mol/L 的 NaOH 溶液中扩孔 3min,即得到阳极氧化铝模板。有机高分子模板可在阳极氧化铝模板的基础上进行制备<sup>[5]</sup>。

##### 2.1.1.2 液相沉积法

相对于溶胶-凝胶法来说,液相沉积法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的过程比较简单。Shinsuke 等<sup>[6]</sup>将氧化铝模板放进 0.1mol/L 的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 溶液中于室温反应 1h;从溶液中取出后用去离子水和丙酮清洗,之后再在室温干燥;样品在空气中、100~700℃进行退火处理,得到管径约为 200nm、壁厚约为 40nm、50μm 的纳米管阵列。液相沉积法形成纳米管的过程是 2 个平衡反应同时发生的过程:



方程(1)表示氧化铝模板浸入到(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 溶液中,与溶液中 F<sup>-</sup>发生化学反应,生成稳定的络合物;方程(2)表示(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 溶液中的水解反应<sup>[7]</sup>。水解产物[TiF<sub>6-n</sub>(OH)<sub>n</sub>]<sup>2-</sup>在氧化铝模板上沉积下来,随着氧化铝模板的溶



解，最后脱水形成  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列。

模板法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管具有一定的可控性，可通过适宜的模板制备所需的管径、壁厚、管长和纳米管形貌；但是由于模板的制备过程比较复杂，制备过程中纳米管的形貌容易被破坏，因此不利于实际应用研究。

### 2.1.2 水热法

水热法是制备  $\text{TiO}_2$  纳米管最为常用的方法，可制备管径较小的纳米管粉体，其制备方法比较简单：将  $\text{TiO}_2$  粉末(P25)放入高浓度的  $\text{NaOH}$  溶液中，在聚四氟乙烯的高压水热釜中，于  $110\sim 190^\circ\text{C}$  反应一定时间；然后用酸洗涤白色的粉体，再用去离子水洗至呈中性，可得到最终产物— $\text{TiO}_2$  纳米管粉体。

表 2-1 水热法制备的二氧化钛纳米管化学结构以及与其对应的晶格数

Table 2-1 Proposed chemical structures of  $\text{TiO}_2$  nanotubes and their corresponding lattice parameters prepared by the hydro-thermal method

化学结构	晶格参数/nm
锐钛矿型 $\text{TiO}_2$	四方； $a=3.79$ ， $b=3.79$ ， $c=2.38$
$\text{N}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ， $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ， $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$	单斜； $a=1.926$ ， $b=0.378$ ， $c=0.300$ ， $\beta=101.45^\circ$
$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ， $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	正交； $a=1.808$ ， $b=0.379$ ， $c=0.299$
$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})$	正交； $a=0.378$ ， $b=1.874$ ， $c=0.298$
$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$	单斜； $a=1.877$ ， $b=0.375$ ， $c=1.162$ ， $\beta=104.6^\circ$

水热法制备纳米管的过程简单易行且制备的纳米管应用领域广泛。采用水热法也有一些限制，如反应时间较长，不易制备均一尺寸的纳米管，还需要用到高浓度的  $\text{NaOH}$  溶液等。

### 2.1.3 阳极氧化法

采用两电极体系，以经过抛光及清洗后的纯钛片为阳极、铂片为阴极，在含  $\text{F}^-$  电解液中于一定的电压下阳极氧化一段时间，再经过清洗、干燥及退火等后处理，即制得  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列；之后的研究主要集中在通过改变不同的实验条件，从而实现对纳米管阵列的形貌、管径、壁厚及管长等方面的可控性制备。

#### 2.1.3.1 $\text{TiO}_2$ 纳米管的生长机理

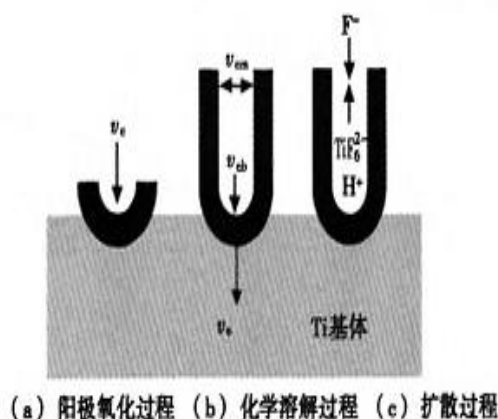
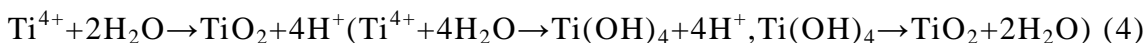
图 2.1  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列形成过程示意图

Fig.2.1 Schematic representation of the titania nanotube arrays formation

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列的形成过程是复杂的, 如图 2.1 所示<sup>[9]</sup>, 可以看出: 将金属钛作为阳极浸入电解质溶液中, 首先在电场的作用下, 钛表面会形成致密的氧化钛阻挡层; 然后电解质溶液中的  $\text{F}^-$  在电场的作用下迁移至金属钛阳极附近, 与氧化钛阻挡层发生化学作用形成可溶性的  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ , 致使钛表面形成不规则的凹痕; 随着氧化时间的增加, 凹痕逐渐发展成小孔; 小孔密度不断增加, 最后均匀分布在表面并形成有序结构; 当阻挡层向钛基底推进的速度与孔底氧化层的溶解速度相等时, 孔的长度不再增加。

$\text{TiO}_2$  纳米管阵列形成过程可由以下方程表示:



方程(3)和方程(4)可以看作是电化学形成  $\text{TiO}_2$  阻挡层的过程, 方程(5)为  $\text{TiO}_2$  化学溶解过程, 两者共同作用的结果形成  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列。

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管的复合改性

相对于纳米  $\text{TiO}_2$  粉体,  $\text{TiO}_2$  纳米管具有更大的比表面积以及更强的吸附能力, 并且表现出更高的光催化性能和光电转化效率, 在制备染料敏化太阳能电池、分解水制氢<sup>[10]</sup>、污水处理及气敏元件等领域更具有实际应用价值; 但是由于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度较宽(锐钛矿型:  $3.2\text{eV}$ ; 金红石型:  $3.0\text{eV}$ ), 只能对紫外光进行响应, 而紫外光的能量只占太阳光辐射到地球表面能量的 4%, 所以调节  $\text{TiO}_2$  禁带宽度, 使其能对可见光进行响应, 就具有重要的意义。目前,  $\text{TiO}_2$  光催化剂的改性方法很多; 常用的有贵金属沉积、与窄禁带半导体复合、离子掺杂、表面敏化<sup>[11]</sup>。其中, 与窄禁带半导体复合

是一种有效的调节纳米管禁带宽度的方法。通过控制负载量子点的尺寸,可调控催化剂吸收不同波长范围的光。而两种半导体材料的复合克服了单一半导体使用的缺陷;不同禁带宽度的半导体间的协同效应,增强了催化剂的光稳定性,降低了光生电子-空穴对的复合率,提高了光催化效率。

对  $\text{TiO}_2$  纳米管的改性方法有很多种,已有文献报道的掺杂效果有好有坏,由于缺乏系统研究,目前还没有统一结论。下面将对近年来的一些研究进展进行总结。

### 2.2.1 表面敏化

利用色素或染料对催化剂进行敏化处理,也是解决  $\text{TiO}_2$  对可见光利用率低的一个重要途径。所谓催化剂表面光敏化,即将敏化剂物理或化学吸附在光催化剂表面使宽能带隙的  $\text{TiO}_2$  半导体表面敏化,这样不仅  $\text{TiO}_2$  薄膜表面吸附单层敏化剂分子,海绵状  $\text{TiO}_2$  薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子,使太阳光在粗糙表面内多次反射,可被敏化剂分子反复吸收,提高了太阳光的利用率。同时敏化作用能增加光激发过程的效率,扩展激发波长至可见光区域,达到提高光电转换效率的目的。敏化剂对半导体的激发电荷转移和敏化剂再生过程如图 2.2<sup>[12]</sup>:

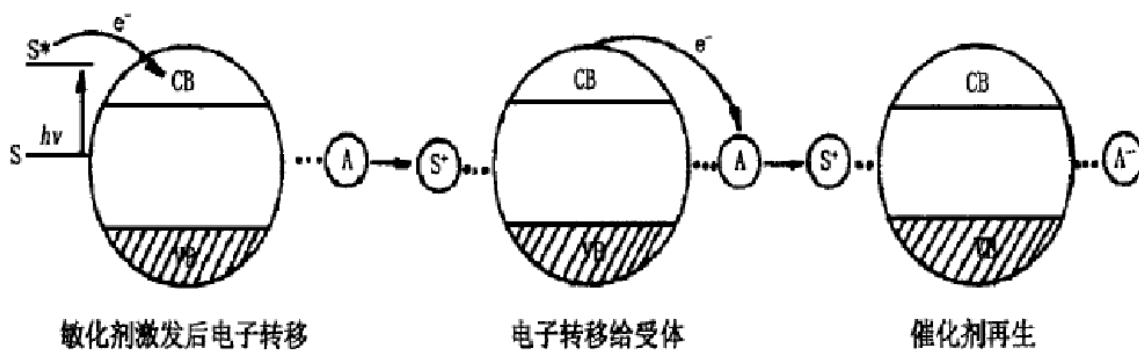


图 2.2 半导体敏化过程电荷转移示意图

Fig.2.2 Scheme of charge transfer in the sensitive semiconductor

Wu 等<sup>[13]</sup>使用有机染料香豆素、甲基橙对  $\text{TiO}_2$  进行表面光敏化,发现覆盖香豆素染料的  $\text{TiO}_2$  薄膜最大吸收波长可延伸到 480nm 可见光区域。Moon 等<sup>[14]</sup>使用酸性红( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})_2\text{OH}$ )对  $\text{TiO}_2$  进行敏化,然后运用敏化的光催化剂在可见光照射下降解苯酚,结果表明溶液 pH 的大小对提高  $\text{TiO}_2$  在可见光下的光催化活性影响很大。

染料敏化可以使  $\text{TiO}_2$  有效实现可见光响应光催化<sup>[15]</sup>,光化学能转换效率较高(应用比较成熟的 N97 转换效率在 7% 以上),但也存在着染料和

半导体结合困难、染料稳定性差等不足；而且染料本身也可能被降解而失活，因此难以被广泛推广到实际应用的光催化降解反应中。

### 2.2.2 贵金属沉积

贵金属沉积  $\text{TiO}_2$  被认为是一种可以捕获激发电子的有效改性方法。它是通过改变电子分布来实现的。在  $\text{TiO}_2$  表面沉积适量的贵金属后，由于贵金属的费米能级小于  $\text{TiO}_2$  的费米能级，即金属内部和  $\text{TiO}_2$  相应的能级上电子密度小于  $\text{TiO}_2$  导带的电子密度。因此载流子重新分布，电子从  $\text{TiO}_2$  向金属上扩散，直到它们的费米能级相同。形成可以俘获激发电子的肖特基势垒，从而抑制了电子和空穴的复合，提高  $\text{TiO}_2$  的光催化活性。最常用的沉积贵金属是 Pt，其次是 Pd、Ag、Au 和 Ru 等。Ru 的改性效果最好，但成本较高；Ag 改性相对毒性较小，成本较低<sup>[16,17]</sup>，Ag 沉积改性将是未来提高  $\text{TiO}_2$  活性的主要手段。朱永法等<sup>[18]</sup>运用溶胶-凝胶法在单晶硅基底上制备了 Pt 和 Pd 掺杂的锐铁矿型  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜。其中的  $\text{TiO}_2$  薄膜经还原后，其紫外吸收强度明显提高，主吸收峰发生红移。焦玉珠<sup>[19]</sup>等采用溶胶凝胶法和化学还原法制备 Pt/ $\text{TiO}_2$  膜，研究表明沉积贵金属 Pt 后的  $\text{TiO}_2$  膜在可见光区具有光催化活性，13h 后降解苯酚可达 90% 以上。朱宝林<sup>[20]</sup>等人通过浸渍-沉积法制备掺杂 Au 的  $\text{TiO}_2$  纳米管，通过 BET、XRD 和 TEM 等手段对所得的材料进行表征，实验表明载体的形态、制备过程中  $\text{HAuCl}_4$  溶液的 pH 值、灼烧温度及气氛、金含量对 Au/ $\text{TiO}_2$ NTs 的活性影响很大。

### 2.2.3 离子掺杂

$\text{TiO}_2$  光催化剂离子掺杂主要有金属离子掺杂、非金属离子掺杂与共掺杂。离子的掺杂可以在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度，引入杂质能级，减小禁带宽度。掺杂的离子既可以成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命，也可以成为复合中心而加快复合过程，因此掺杂剂浓度很关键，有一个最佳浓度值。金属离子掺杂研究较早，Choi<sup>[21]</sup>等采用金属离子植入法系统研究了 21 种过渡金属离子掺杂  $\text{TiO}_2$  的光催化性能与光生电子-空穴复合之间的关系，结果证实采用该方法制备的光催化剂的活性与金属离子的种类和掺杂离子的浓度有很大的关系。金属元素掺杂后无论是处于  $\text{TiO}_2$  晶格间隙中还是取代  $\text{TiO}_2$  晶格钛原子，结果都起到在  $\text{TiO}_2$  晶粒中增加了一个良好的电子空穴捕获点位的作用，但是该方法的缺点是热稳定性差，掺杂金属离子浓度范围很小，因此制备此种催化剂的条件要求比较高。自从 2001 年 Asahi 等<sup>[22]</sup>在 Science 上报道，N- $\text{TiO}_2$  具有可见光催化活性以来，

非金属离子掺杂成为众多科研人员竞相追捧的热点, 到目前为止报道的有掺 N、C、S、P、B、卤素等, 后来发展到同时掺杂两种非金属元素。

#### 2.2.4 半导体复合

半导体复合是将纳米  $\text{TiO}_2$  与另一种能带位置适合的半导体材料复合而制备成光催化剂, 这样不仅可以提高光生电荷的分离效果, 而且能够扩大光吸收波长的范围, 因此半导体复合是提高光催化性能的一条有效途径。近年来研究的  $\text{TiO}_2$  半导体复合光催化体系主要有金属硫化物敏化  $\text{TiO}_2$  体系  $\text{CdS-TiO}_2$ 、 $\text{PbS-TiO}_2$ <sup>[23]</sup> 和金属氧化物敏化  $\text{TiO}_2$  体系, 如  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  等<sup>[24]</sup>。例如,  $\text{CdS}$  是一种禁带宽度为  $2.5\text{eV}$  的较窄禁带半导体, 波长小于或等于  $495\text{nm}$  可见光就可将其价带电子激发至导带, 将其引入宽禁带  $\text{TiO}_2$  半导体中可形成复合光催化剂。由于两种半导体的导带、价带、禁带宽度不一致而发生交迭, 从而提高薄膜内光催化剂的电荷分离率, 扩展了  $\text{TiO}_2$  的光谱响应范围<sup>[25]</sup>。

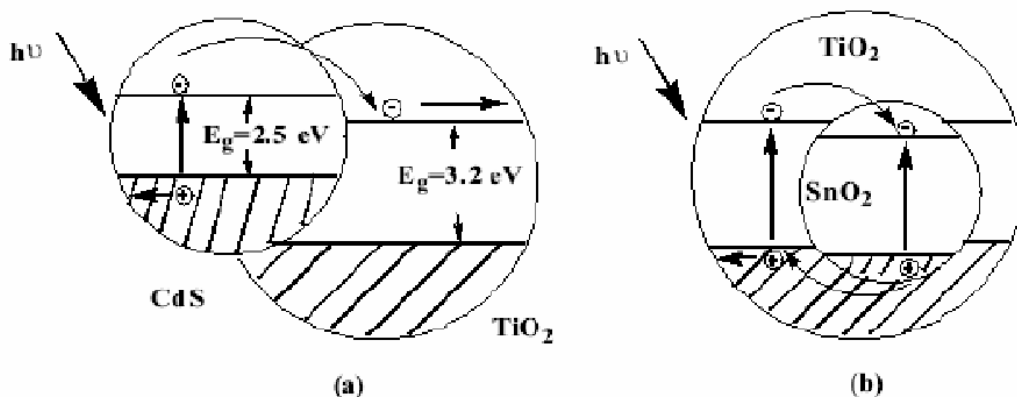


图 2.3 复合半导体光催化剂光激发过程图

Fig.2.3 Photoexcitation in composite semiconductor-semiconductor

图 2.3(a)是  $\text{CdS-TiO}_2$  复合体系光激发过程示意图<sup>[26]</sup>, 假如所用的激发能量在  $\text{CdS}$  和  $\text{TiO}_2$  的带隙能之间, 则不能激发  $\text{TiO}_2$  价带上的电子, 而只能把  $\text{CdS}$  中的电子激发到导带。在激发过程中, 由于  $\text{CdS}$  导带的位能比  $\text{TiO}_2$  高, 则电子就从  $\text{CdS}$  流向了  $\text{TiO}_2$ ; 而  $\text{CdS}$  价带的位置比  $\text{TiO}_2$  高, 因此空穴只能留在  $\text{CdS}$  颗粒中。这样光生载流子在空间上实现了分离, 从而提高了量子产率。另一种  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  复合体系的结构如图 2.3(b)所示,  $\text{TiO}_2$  与  $\text{SnO}_2$  之间形成壳-核结构, 当光照产生的电子流向被  $\text{TiO}_2$  包覆的  $\text{SnO}_2$  的导带, 而空穴则流向  $\text{TiO}_2$  的价带, 并进一步迁移到颗粒的表面, 参与氧化应。因此可以利用不同能带结构的半导体组成不同壳-核结构的复合体

系, 控制与设计光生载流子参与不同光催化氧化还原反应。与其他改性方法相比, 复合半导体有下述的优点: (1) 通过改变粒子的大小, 可以很容易地调节半导体的带隙和光谱吸收范围; (2) 半导体微粒的光吸收呈带边形, 有利于太阳光的有效采集; (3) 通过粒子的表面改性可以增加其光稳定性。半导体 CdS 与  $\text{TiO}_2$  复合, 既能拓宽  $\text{TiO}_2$  的光效应范围, 又能提高电子和空穴的分离效率<sup>[27-29]</sup>。

### 2.3 纳米 $\text{TiO}_2$ 的光催化原理

半导体的能带结构通常是由一个充满电子的低能价带 (valence band, VB) 和一个空的高能导带 (conduction band, CB) 构成, 它们之间的区域称为禁带 ( $E_g$ )。图 2.4 给出了常用半导体的禁带宽度和标准氢电极电位的相对位置。

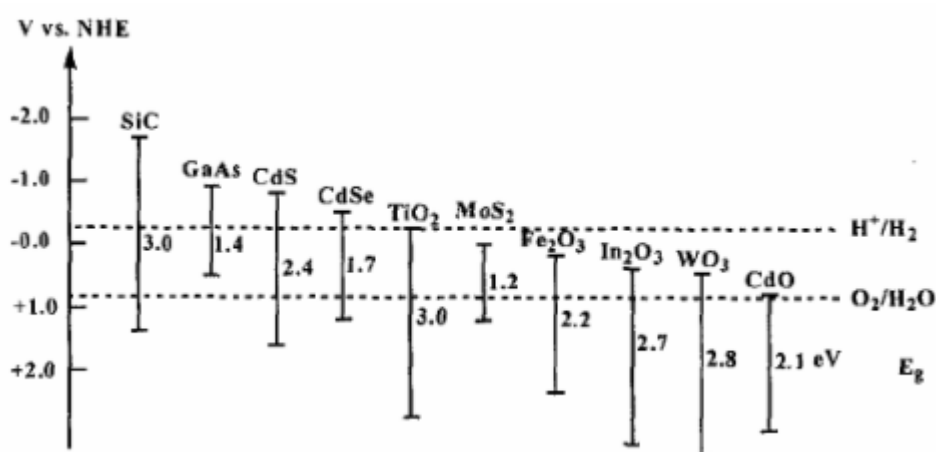


图 2.4 pH=7 时不同半导体的带隙及导带和价带的能级

Fig.2.4 pH=7 of different semiconductor conduction band and the band gap and bring the price level

### 3 实验内容

#### 3.1 实验原理

本实验在实验室前期研究基础上,通过阳极氧化反应在钛表面形成一层高密度  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列,然后采用浸渍法工艺在纳米管表面负载  $\text{CdS}$ ,通过表征分析,研究不同影响参数,从而确定最佳负载硫化镉工艺。然后用复合的  $\text{TiO}_2$  薄膜进行光催化性能测试,在紫外灯和白光灯照射下降解亚甲基蓝溶液,在不同的煅烧温度、浸渍次数、浸渍时间和 pH 值影响下,测其吸光度随可见光照射时间的变化率,分析其降解率,从而确定最佳参数。最后与未负载的  $\text{TiO}_2$  纳米管及其光催化性能进行比较,从而研究负载  $\text{CdS}$  对  $\text{TiO}_2$  薄膜的改性作用。

#### 3.2 实验仪器和药品

表 3-1 实验过程中所用仪器设备

Table 3-1 apparatus used in experiment

编号	仪器名称	型号	产地	备注
1	电子天平	JA2003	上海精科天平仪器厂	
2	电热鼓风干燥箱	DHG-9101	上海三发科学仪器有限公司	
3	恒温磁力搅拌器	HJ-3	江苏金坛市中大仪器厂	
4	万用表	DT-9202		
5	直流稳压稳流电源	WYJ	上海	3A 30V
6	分光光度计	721	上海第三仪器制造厂	
7	马弗炉	SX-4-10	上海实验电炉厂	
8	超声波清洗器	KQ—100	昆山	
9	节能白光灯	YPZ220	广东中山市	18W
10	紫光灯	Q/TMVS1	上海	18W
11	X—射线衍射仪	JEM—2010	日本 JEOL 公司	
12	场发射扫描电镜	Rigaku-Dmax2500	日本	

表 3-2 实验原料

Table 3-2 Name and source of raw materials for the experiment

药品名	化学式	纯度(%)	产地	药品名	化学式	纯度(%)	产地
丙酮	$C_3H_6O$	AR99.5	上海	硝酸	$HNO_3$	分析纯	上海
蒸馏水	$H_2O$	纯	自制的	氢氟酸	$HF$	55%	无锡
硫酸	$H_2SO_4$	分析纯	国药	亚甲基蓝	$C_{16}H_{18}ClN_3S_2$	粉末	上海
去离子水	$H_2O$	分析纯	自制的	氢氧化钠	$NaOH$	分析纯	上海

### 3.3 纳米管的制备

#### 3.3.1 工艺流程

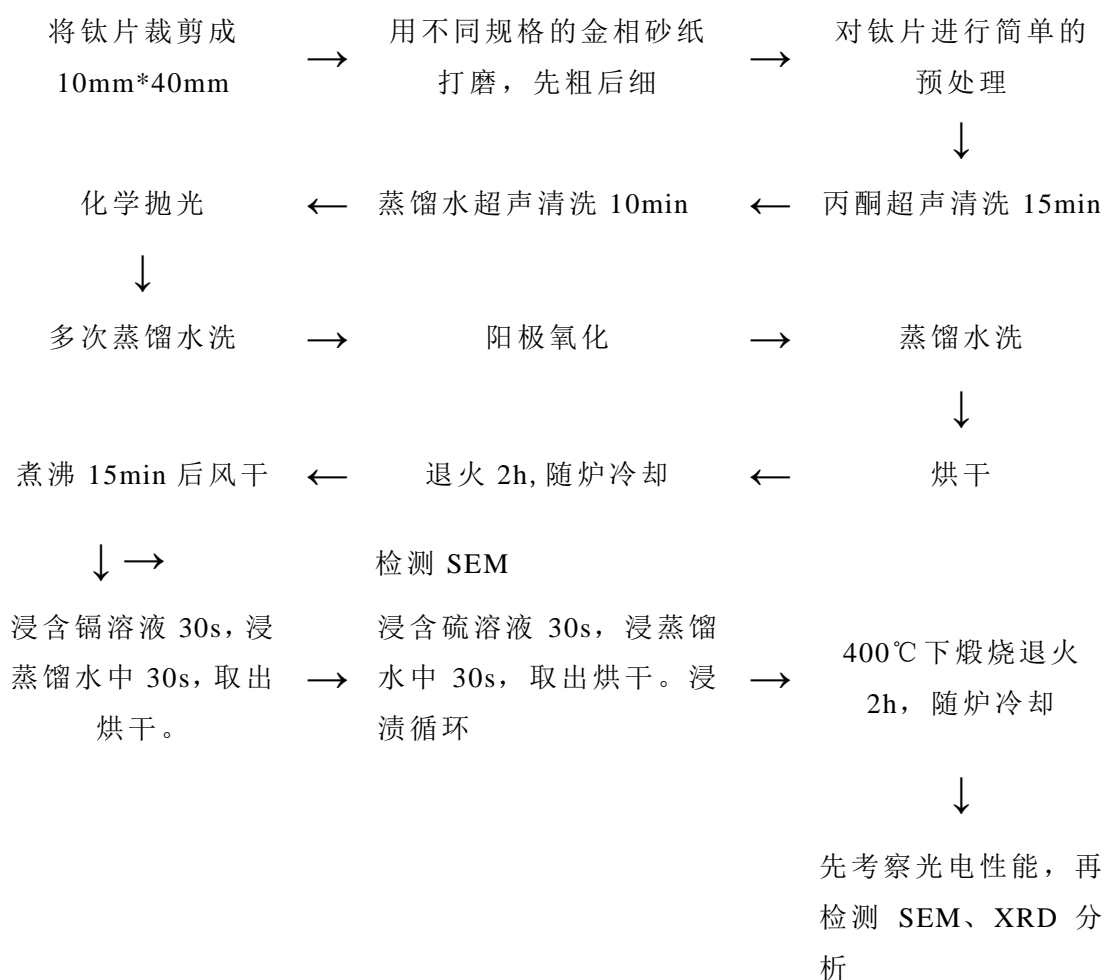


图 3.1 工艺流程图

Fig.3.1 Process flow diagram



### 3.3.2 钛片表面预处理

首先将纯钛片裁剪成 10mm\*40mm 的规格, 工作面积 10mm\*10mm, 分别用 600#、1200#、1500#水砂纸打磨工作面至其表面光亮无划痕, 然后在另一端剪开一个小口为后期工作做好准备, 并预先在长度方向 10mm 处用剪刀剪出一个小划痕, 以便反应时能够更加准确的控制工作面积。

以上工序完成以后将小钛片放入小塑料烧杯中, 倒入适量丙酮溶液, 超声清洗 15min, 然后取出, 再放入玻璃烧杯中, 倒入适量蒸馏水, 超声清洗 10min, 待需用时取出干燥, 以免长期暴露于空气中对钛片表面进行污染腐蚀。待干燥后, 用配制好的 8wt% HF 溶液和 10mol/L 硝酸混合溶液进行化学抛光大约 30s, 直至无气泡产生, 最后用蒸馏水多次清洗, 以去掉表面酸性物质, 然后干燥备用(不宜长时暴露空中, 必须干后即用)。

### 3.3.3 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备

采用两电极体系, 恒压直流电源电化学一步阳极氧化法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管薄膜。室温下, 用石墨为对阴极, 以处理的钛片为阳极, 用自作夹子将两电极固定, 使电极间的距离保持在 2.5cm, 浸在含有 1wt% HF(pH=7)和 2mol/L 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (两种溶液体积比 1:1) 的混合电解液中, 在直流电源下进行阳极氧化, 其中供电系统为一台直流电源, 可提供恒压或恒流两种输出模式, 本实验采用的是恒压模式。阳极氧化反应在室温下采用磁力搅拌连续进行, 反应时间为 120min, 阳极电压为 20V。反应结束后, 样品用蒸馏水清洗, 置于空气中干燥。干燥后的样品放入马弗炉中在空气中煅烧, 煅烧温度为 500℃, 升温速度 10℃/min, 恒温 2h 后随炉自然冷却。

### 3.3.4 CdS 负载 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备

将做好的二氧化钛纳米管用蒸馏水煮沸 15min, 待风干后, 采用浸渍提拉加热法, 即先把纳米管工作表面浸在浓度为 0.05mol/L Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的溶液中 30s, 然后浸在蒸馏水中 30s。慢慢地在火炉上摇摆烘干。再浸在浓度为 0.5mol/L Na<sub>2</sub>S 的溶液中 30s, 然后浸在蒸馏水中 30s。最后慢慢地在火炉上摇摆烘干, 使硫化镉均匀附着于工作表面。如果观察发现, 并没有附着, 则继续重复以上步骤, 直至硫化镉均匀附着于工作表面。浸渍后的样品放入管式电阻炉中在空气中煅烧, 煅烧温度为 300~500℃, 升温速率 10℃/min, 恒温 2h 后随炉自然冷却。为了得到更好光电催化效果的电极, 先确定最佳反应条件。

### 3.4 实验设计

#### 3.4.1 考察煅烧温度对光电催化活性的影响

表 3-3 不同温度条件下光电催化活性的影响

Table 3-3 Effect on the photoelectricity catalytic activity under different temperature conditions

实验编号	煅烧温度	pH 值	反应时间	外加电压	电解质	光源
A--1	300℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
A--2	400℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
A--3	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
A--4	500℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光

#### 3.4.2 考察不同光源下的光电催化活性

表 3-4 不同光源下的光电催化活性

Table 3-4 photoelectricity catalytic activity under different illumination conditions

实验编号	煅烧温度	pH 值	反应时间	外加电压	电解质	光源
B--1	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
B--2	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	紫外光
B--3	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	高汞灯
B--4	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	无光源

#### 3.4.3 降解介质 pH 值对光电催化活性的影响

表 3-5 不同降解介质 pH 值条件下的光电催化活性的影响

Table 3-5 The different degradation medium effect of pH value on the photoelectrocatalytic activity conditions

实验编号	煅烧温度	pH 值	反应时间	外加电压	电解质	光源
C--1	450℃	2.0	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
C--2	450℃	2.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
C--3	450℃	4.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
C--4	450℃	6.1	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
C--5	450℃	8.0	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光

### 3.4.4 考察浸渍浓度对光电催化效果的影响

表 3-6 不同浸渍浓度条件下对的光电催化效果

Table 3-6 photo catalytic effect on different impregnation concentration condition

实验 编号	煅烧温 度	pH 值	浸渍浓度	反应时 间	外加电 压	电解质	光源
D--1	450℃	2.1	0.01mol	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
D--2	450℃	2.1	0.03mol	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
D--3	450℃	2.1	0.05mol	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
D--4	450℃	2.1	0.1mol	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光

### 3.4.5 考察浸渍次数对光电催化效果的影响

表 3-7 不同浸渍次数条件下的光电催化效果

Table 3-7 Photo catalytic effect under the condition of different dipping times

实验编 号	煅烧温度	pH 值	浸渍次数	反应时间	外加电 压	电解质	光源
E--1	450℃	6.0	5 次	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
E--2	450℃	6.0	10 次	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光
E--3	450℃	6.0	15 次	2h	2.5V	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	白光

## 3.5 改性 TiO<sub>2</sub> 薄膜催化性能的表征

### 3.5.1 TiO<sub>2</sub> 薄膜扫描电镜形貌分析

扫描电子显微镜是通过接收从样品中“激发”出来的信号而成像，三维立体感强，主要进行材料的形貌分析。从图像中能直观的观察粒子的分散状况。而且通过扫描电子显微镜测试样品的能谱图对样品进行定性分析。

本实验采用的是日本 JEOL 公司 JEM—2010 型发射扫描电子显微镜来观察本实验所制备的样品的形貌。

### 3.5.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构分析

XRD 衍射分析

X 射线衍射分析,采用德国 Bruker 公司 D8-Advance X-ray 衍射仪检测样品的晶型。实验条件为: CuK $\alpha$  辐射,波长 1.5418nm,石墨单色器,400kV 30mA,扫描速率: 4 %/min, 角度: 10~70°。

### 3.5.3 光学性能

采用美国珀金埃而默公司(PerkinLmer)的 X'PertPro 型,对阳极氧化后的钛片进行紫外-可见光反射测试。

### 3.5.4 光催化活性性能分析

光催化降解试验是在自制的反应器中进行,将复合纳米管电极片加入到亚甲基蓝溶液中,采用 18W 紫外灯或 18W 白光灯照射,灯离液面的距离固定在 15cm 高度。每隔一定时间进行取样,用分光光度计测定在亚甲基蓝溶液最大波长 664nm 处的吸光度。根据朗伯-比耳定律,在低浓度时溶液浓度与吸光度呈良好的线性关系。因此,可用相对吸光度值的变化来表征降解过程中亚甲基蓝浓度的变化,即:

$$\text{降解率 } \eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_t$ 、 $A_t$  分别为  $t$  时刻亚甲基蓝溶液的浓度(mg/L)和吸光度;  $C_0$ 、 $A_0$  分别为亚甲基蓝溶液的初始浓度(mg/L)和吸光度。

## 3.6 光催化性能

### 3.6.1 亚甲基蓝的性质

亚甲基蓝是一种深绿色铜光的柱状晶体或结晶粉末,是一种阳离子染料。被广泛用于模板反应物并用来作催化剂光催化活性的评价。

### 3.6.2 采用亚甲基蓝的原因

本实验选取亚甲基蓝作为光催化降解的模拟污染物对象主要是因为:

(1)其分子中含有苯环,还含有 N, S 杂原子,分子结构具有一定的代表性。

(2)在工业上被广泛应用,其废水的颜色和毒性对环境造成严重的危害,其处理也收到广泛关注。

(3)亚甲基蓝对紫外光有明显的吸收,其吸光度和含量在一定范围内成线性关系,符合朗伯-比尔定律,含量易于测定。

(4)国内外关于亚甲基蓝的光催化降解报道较多,为本文的研究奠定了一定的机理基础。

### 3.6.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制

测定一系列不同浓度标准溶液的吸光度，以吸光度为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，得到一条通过原点的曲线，称为标准曲线或工作曲线。

#### 3.6.3.1 亚甲基蓝溶液最大吸收波长的确定

采用 721 型可见分光光度计，20mm 比色皿在 520—740nm 的波长范围内对 8mg/L 亚甲基蓝溶液测试，得到其在最大吸收波长处的吸光光度值  $A_0$ ，见图 3.2

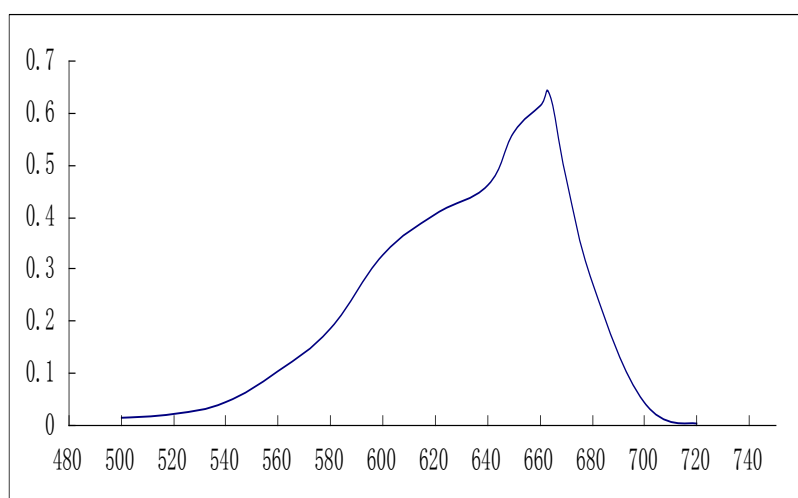


图 3.2 亚甲基蓝的最大吸收波长曲线

Fig.3.2 Maximum absorption wavelength of methylene blue curve

如图可以发现亚甲基蓝水溶液大约在  $\lambda=664\text{nm}$  处有最大吸收，即其最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}=664\text{nm}$ ，因此本研究中测量降解后的亚甲基蓝溶液（初始浓度为  $C_0=10\text{mg/L}$ ）吸光度时，扫描波长定为 664nm。

#### 3.6.3.2 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制

分别配置 2，4，6，8，10mg/L 亚甲基蓝标准溶液，来测试它们的吸光度，在最大吸收波长处测得的亚甲基蓝溶液的标准曲线如图 3.3 所示。在浓度为 5mg/L 以内，满足比尔定律。本实验所选浓度范围均在所测量的标准曲线上。

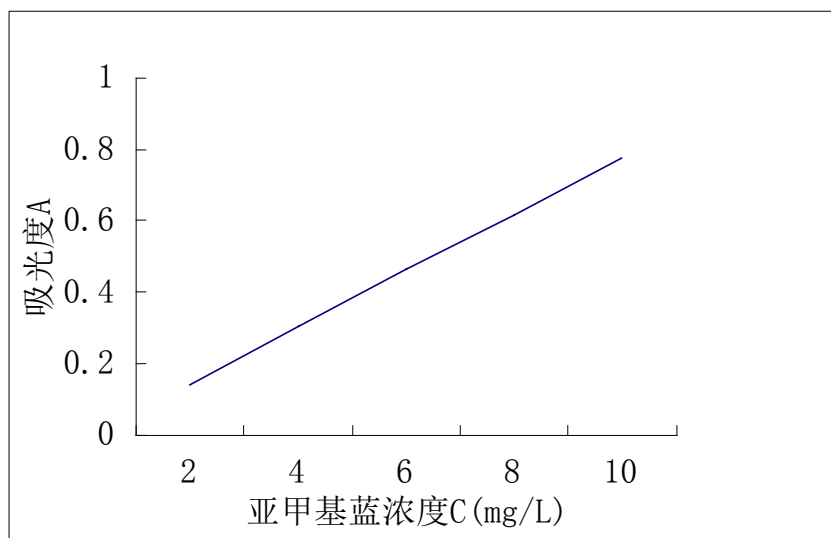


图 3.3 亚甲基蓝溶液标准曲线

Fig.3.3 The standard curve of methylene blue

### 3.6.4 光电催化降解实验反应装置

光电催化降解亚甲基蓝的实验装置如图 3-4 所示

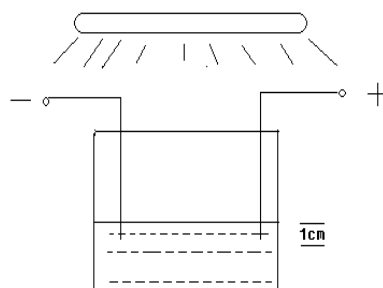


图 3.4 光催化反应装置图

Fig.3.4 Simple setting drawing of photo catalytic reaction

经退火后的阳极氧化钛片或是掺杂后的钛片置于盛有亚甲基蓝溶液的反应器中，在反应器上方大约 8cm 处悬一紫外杀菌灯（主波长约为 254nm）或是白光灯，对亚甲基蓝溶液进行光催化降解。步骤如下：

A 在装有 pH 值一定的 10mg/L 的亚甲基蓝溶液反应器中，放入预处理的钛片，并把反应器放到所需照射的光灯下。

B 灯光每照射 2h 后取一次样，测量溶液在该最大波长处的吸光光度值  $A_t$ 。根据下式计算亚甲基蓝溶液的降解率  $a = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t)/$

$A_0] \times 100\%$ 。式中： $A_t$  是光照时间为  $t$  时亚甲基蓝的吸光度； $A_0$  为光照前亚甲基蓝的吸光度。

C 根据计算所得的降解率，从而分析各工艺因素对预处理钛片的光催化性能的影响。

## 4 结果分析及讨论

### 4.1 SEM 形貌分析

图 4.1 为钛箔在 1wt%HF+2mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$  电解液中, 20V 氧化电压下, 反应 2h 形成的  $\text{TiO}_2$  纳米管的扫描电镜 (SEM) 照片与  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  纳米管的扫描电镜 (SEM) 照片。从图中可以看出,  $\text{TiO}_2$  纳米管表面形成彼此独立的管状阵列结构, 管的内径为 80nm~110nm(图(a)、(c)、), 管壁约为 15nm, 管长约为 600nm。从图中还可以看出, 负载后的  $\text{TiO}_2$  纳米管表面浮有物质(图(b))。所以, 图 4-1(b)可以较为清晰的反映出确有  $\text{CdS}$  负载在  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列上。

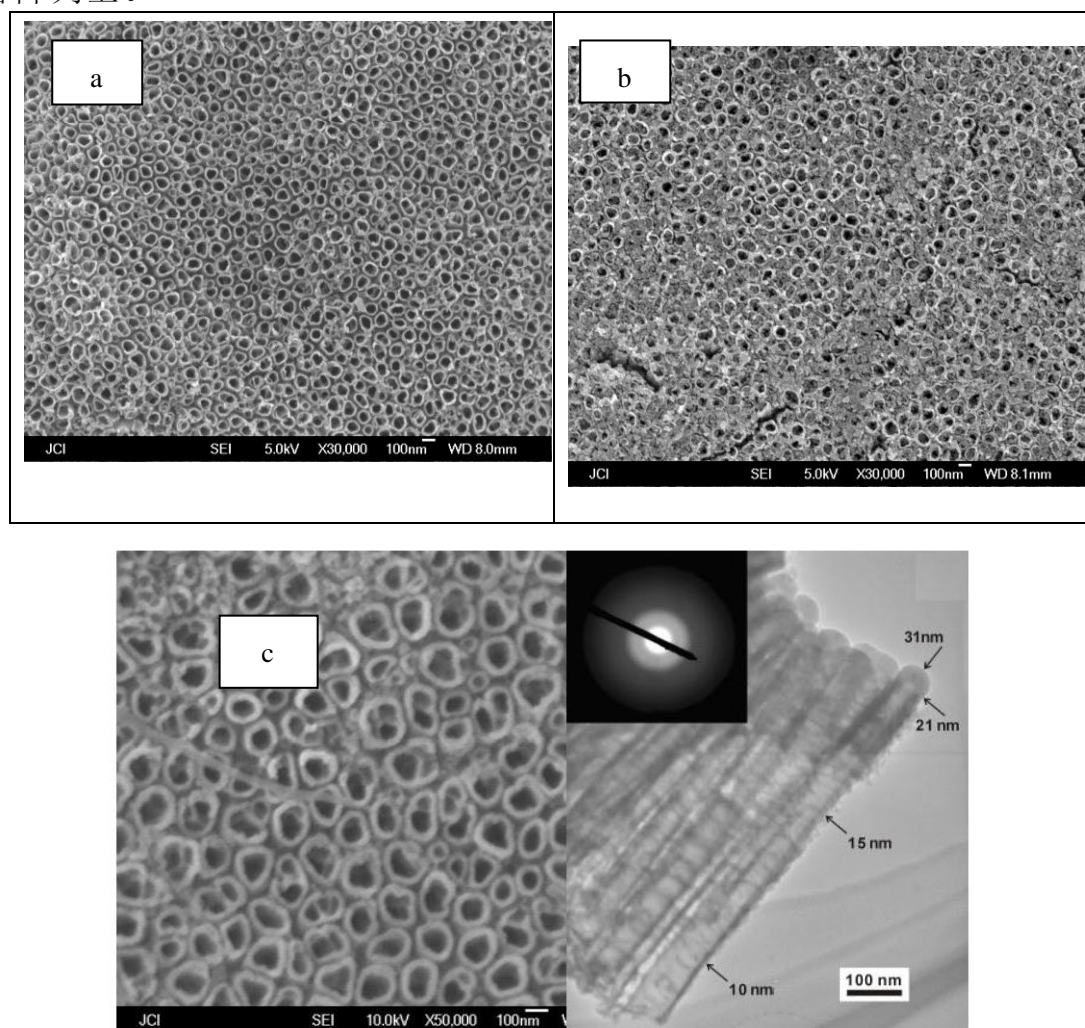


图 4.1 未负载 ((a) (c)) 和 (b)  $\text{CdS}$  负载  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.4.1 SEM photographs of  $\text{TiO}_2$  films anodized (a) (c)  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米管



(b)CdS/TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米管

## 4.2 XRD 谱图分析

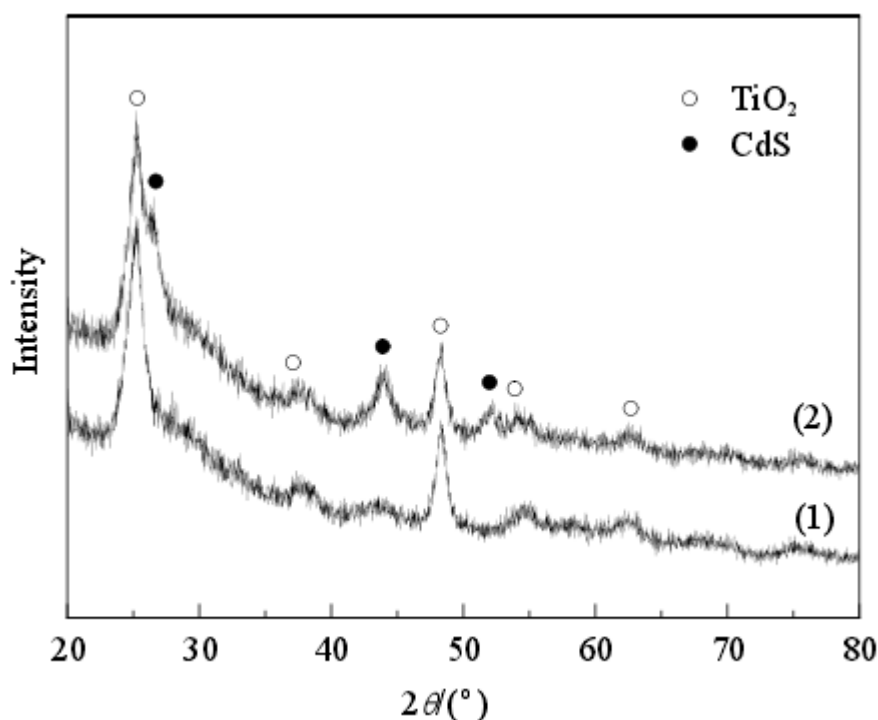


图 4.2 TNTs 和 CdS/TNTs 的 XRD 谱图

Fig.4.2 XRD pattern of TNTs and CdS/TNTs (1)TNTs;(2)CdS/TNTs

图 4.2 为煅烧温度在 450℃下的 TNTs 和 CdS/TNTs 的 XRD 谱,由图可见负载 CdS 后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极在 26.4°、43.9°、52.0°处出现 CdS 的衍射峰,说明经煅烧后以 CdS 的形式沉积到 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面。CdS 负载 TiO<sub>2</sub> 后, TiO<sub>2</sub> 的锐钛矿晶型和金红石型衍射峰变化不明显,说明 CdS 负载并没有改变 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极的晶相结构。

## 4.3 催化反应条件对催化降解效果的影响

用自制的光电反应器对 10mg/L 的亚甲基蓝溶液分别用 18W 白光灯直接光分解(不加电,也不放催化剂);以 18W 白光灯+复合电极进行光催化降解(只放复合电极、不加电压);外加 2.5V 偏压+复合电极电化学催化(电催化)降解,外加 2.5V 偏压电化学+18W 白光灯+复合电极催化(光电催化)降解降解结果如图 4.3。从图中可以看出光电催化的效果最好,光降解效果最差。因为光降解仅仅依靠光的能量使染料直接光致降解,而光催化降解是光照射到催化剂 TiO<sub>2</sub> 上产生光生空穴,光生空穴具有很强的氧化性能

够迅速降解染料分子, 所以光催化降解的效率比光致降解较高。在光催化氧化过程中, 光激发产生的  $e^-$  和  $h^+$  的简单复合与伴有化学反应的复合( $e^-$  与或  $h^+$  的捕集)之间存在竞争。因此, 任何减慢简单复合过程或有助于  $e^-/h^+$  向半导体上的吸附物种转移的因素都将提高  $TiO_2$  的光催化活性。而输入阳极偏压的光电催化条件下可将电子通过外电路流向阴极, 将空穴转移到催化剂表面。这样就可以大大降低电子与空穴的复合率, 从而提高光子效率, 所以光电催化的效率不仅大大高于光致降解而且也明显好于光催化降解。上述亚甲基蓝溶液经过 2h 的降解, 光电催化降解效率是光降解、光催化和电催化的好几倍。这一结果表明光电催化是在光电协同作用下进行的, 光电催化使  $TiO_2$  对亚甲基蓝的降解率大大提高。

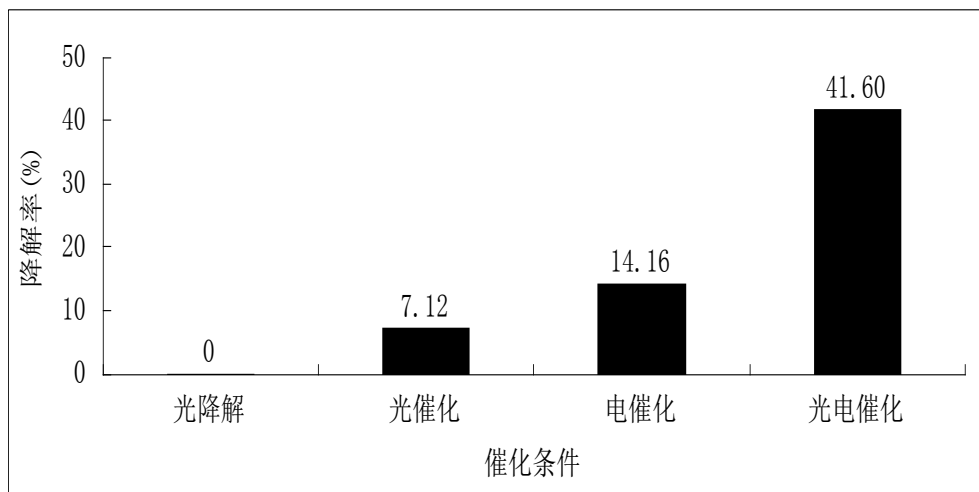


图 4.3 催化反应条件对亚甲基蓝降解的影响

Fig.4.3 Catalytic reaction conditions on the degradation of methylene blue

#### 4.4 $TiO_2$ 纳米管电极与复合电极催化效果的比较

$TiO_2$  纳米管电极与复合电极在  $pH=2.1$ ,  $c(Na_2SO_4)=0.1mol/L$ , 外加偏压  $U=2.5V$  的前提条件下, 分别在 18W 白光灯和 18W 紫外光下照射 2h 降解亚甲基蓝 (初始浓度为  $10mg/L$ ), 检测它们的降解率, 分析对比, 结果如图 4.4 和图 4.5 所示。

由图 4.4 和图 4.5 可以看出, 复合电极比  $TiO_2$  纳米管电极催化效果明显要好许多, 其原因在于  $CdS$  带隙较窄而导带位置较高;  $TiO_2$  带隙较宽而导带位置较低。在光照射时, 由  $CdS$  激发产生的光生电子将向  $TiO_2$  的导带转移, 同时产生大量空穴, 当分离的电子和空穴被有效转移后, 复合电极就具有比  $TiO_2$  纳米管电极更高的光电转换效率。

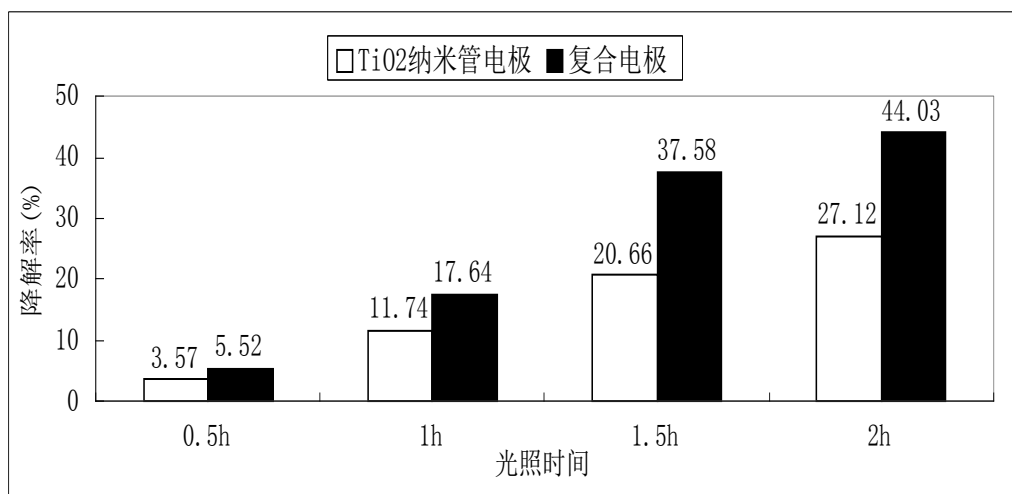


图 4.4 在白光灯下的催化效果

Fig.4.4 The catalytic effect in the white light lamp

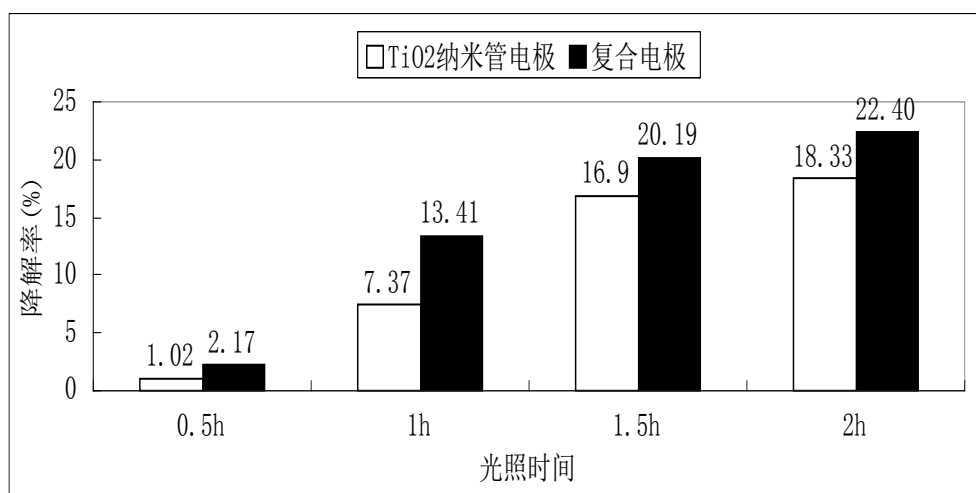


图 4.5 在紫外灯下的催化效果

Fig.4.5 The catalytic effect in the UV lamp

## 4.5 负载纳米管阵列光电催化活性分析

### 4.5.1 不同煅烧温度对光电催化活性的影响

取在不同煅烧温度下的复合电极在  $\text{pH}=2.1$ , 无电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 外加偏压  $U=2.5\text{V}$  的前提条件下, 在  $18\text{W}$  白光灯下照射  $2\text{h}$  降解亚甲基蓝(初始浓度为  $10\text{mg/L}$ ), 检测它们的降解率, 分析对比差异性, 结果如图 4.6 所示。从图 4.6 中可以看出,  $450^\circ\text{C}$  时亚甲基蓝的降解率比其他三个温度点高。可见  $450^\circ\text{C}$  左右的退火温度是最有利于光电催化的, 这是由于原始态的  $\text{TiO}_2$  纳米管为无定型结构, 经  $450^\circ\text{C}$  煅烧处理后, 转变为锐钛矿相, 随着煅烧温度的升高, 锐钛矿特征峰愈加尖锐, 结晶更加完好。

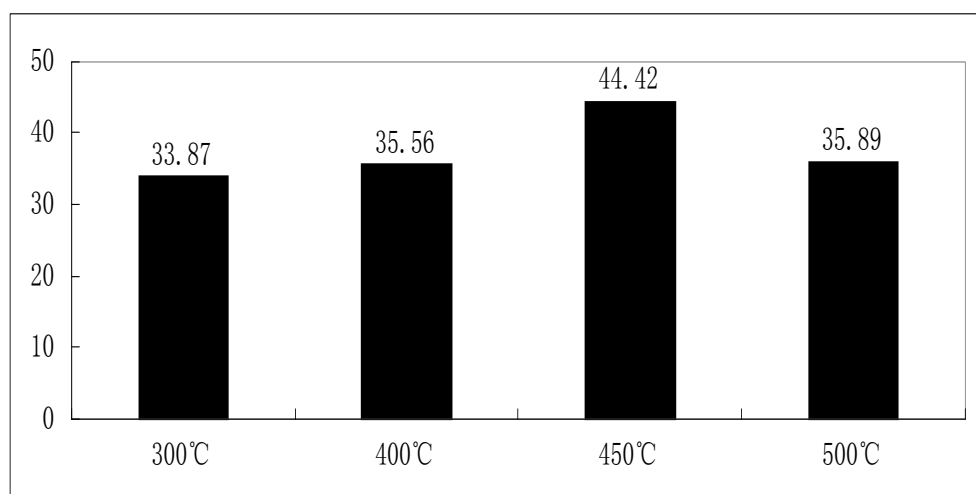


图 4.6 煅烧温度对光电催化活性的影响

Fig.4.6 The impact of heat treatment temperature on the photoelectric catalytic activity

#### 4.5.2 不同光源对光电催化活性的影响

在 450°C 处理下的复合电极在  $\text{pH}=2.1$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1\text{mol/L}$ , 外加偏压  $U=2.5\text{V}$  的前提条件下, 分别在 18W 白光灯、250W 高汞灯和 18W 紫外光灯下照射 2h 降解亚甲基蓝 (初始浓度为  $10\text{mg/L}$ ), 检测它们的降解率, 分析对比差异, 结果见图 4.7。

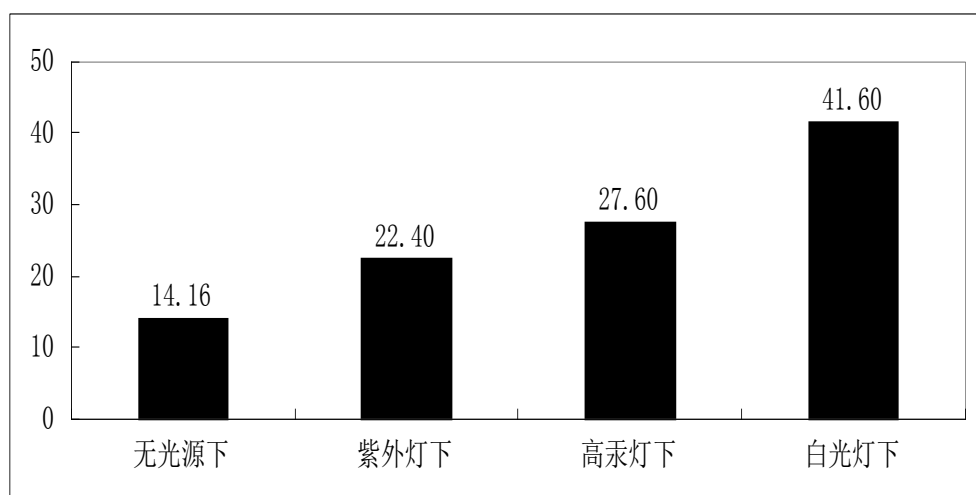


图 4.7 光源对光电催化活性的影响

Fig.4.7 The impact of light on the photoelectric catalytic activity

从图 4.7 可以看到光电催化降解亚甲基蓝的效率为: 在同一条件下降价亚甲基蓝 2h, 紫外灯下和高汞灯下的降解率分别为 22.40% 和 27.60%, 而白光灯下的为 41.60%。在可见光下采用  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  复合催化剂光催化降解亚甲基蓝是可行的。

### 4.5.3 降解介质 pH 值对光电催化活性的影响

为了考察降解介质 pH 值对光电催化活性的影响, 本实验用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{NaOH}$  溶液分别将 25ml 浓度为 10mg/L 的亚甲基蓝 pH 值分别调节成为 2.0、2.1、4.1、6.1、8.0, 不进行酸碱调节的亚甲基蓝 pH 值为 6.5, 加入 0.1mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为支持电解质, 外加偏压  $U=2.5\text{V}$ , 用  $400^\circ\text{C}$  煅烧下的复合纳米管阵列分别在以上 pH 值, 18W 白光灯下照射 2h 降解亚甲基蓝 (初始浓度为 10mg/L), 检测它们的降解效果, 计算降解率, 分析差异, 结果如图 4.8 所示。

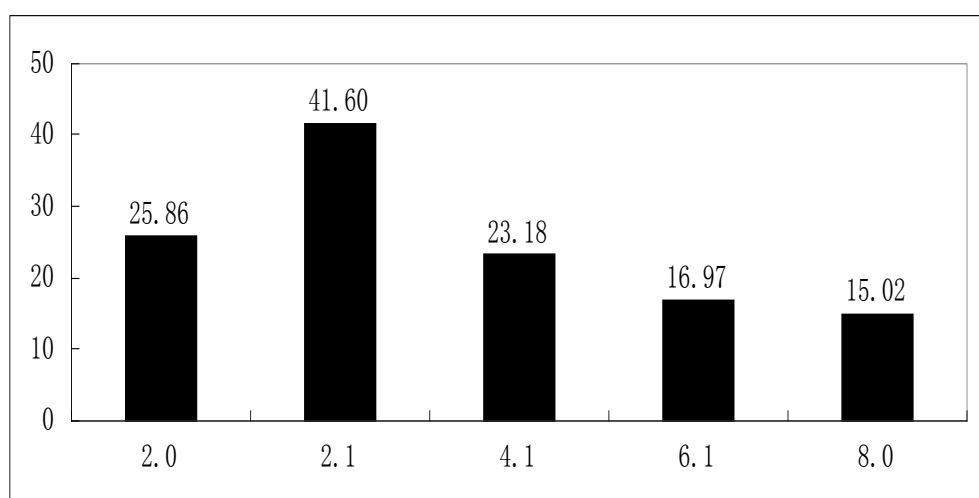


图 4.8 不同 pH 值对光电催化活性的影响

Fig.4.8 The impact of pH value on the photoelectric catalytic activity

从图 4.8 中看出亚甲基蓝溶液的 pH 值对降解有很大的影响, 整体上来看, 亚甲基蓝在酸性条件下降解较快, 在  $\text{pH}=2.1$  时在 2h 后亚甲基蓝的降解率已达到 41.60%。由图看出亚甲基蓝的 pH 值对降解率的影响并不是线性关系, 出现这一结果的原因主要是  $\text{TiO}_2$  的等电点和自由基的影响, 一般认为溶液中  $\text{TiO}_2$  的等电点大约在 6.5, 这意味着当溶液的  $\text{pH}<6.5$  呈酸性时,  $\text{TiO}_2$  的表面带正电荷极易吸附溶液中显负电性的亚甲基蓝, 使其更多的吸附在催化剂表面从而使降解率提高; 当溶液的  $\text{pH}>6.5$  呈弱酸性时,  $\text{TiO}_2$  的表面带负电荷对溶液中显负电性的亚甲基蓝已产生一定的排斥作用, 因此降解率下降。结合光催化的基本原理, 在光催化过程中  $\text{OH}^\cdot$  对催化作用有很大影响, 当溶液呈强碱性时,  $\text{OH}^\cdot$  的浓度也随之增高, 空穴可与其反应形成更多的羟基自由基, 使催化效率提高。在酸性溶液中降解快的原因还有可能是因为光生电子与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的氧分子形成  $\text{O}_2^\cdot$ 。而因为在酸性条件下  $\text{H}^+$  浓度增高使生成更多的  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$  经过一系列反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 最终经过裂解有更多的羟基自由基生成所以提高了催化效率。由

此可以得出在酸性条件下,  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列降解亚甲基蓝将更迅速, 但是在实际操作过程中, 酸性溶液对某些仪器设备以及操作人员都有腐蚀作用, 需谨慎。

#### 4.5.4 浸渍浓度对光电催化活性的影响

在  $450^\circ\text{C}$  处理下的复合电极在  $\text{pH}=2.1$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1\text{mol/L}$ , 外加偏压  $U=2.5\text{V}$  的前提条件下, 对四个  $\text{TiO}_2$  纳米管电极分别放在  $0.01\text{mol/L}$ 、 $0.03\text{mol/L}$ 、 $0.05\text{mol/L}$  和  $0.1\text{mol/L}$  的  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中浸渍。再在  $18\text{W}$  白光灯下照射降解亚甲基蓝 (初始浓度为  $10\text{mg/L}$ ), 检测它们的降解效果, 计算降解率, 分析差异, 结果如图 4.9 所示。

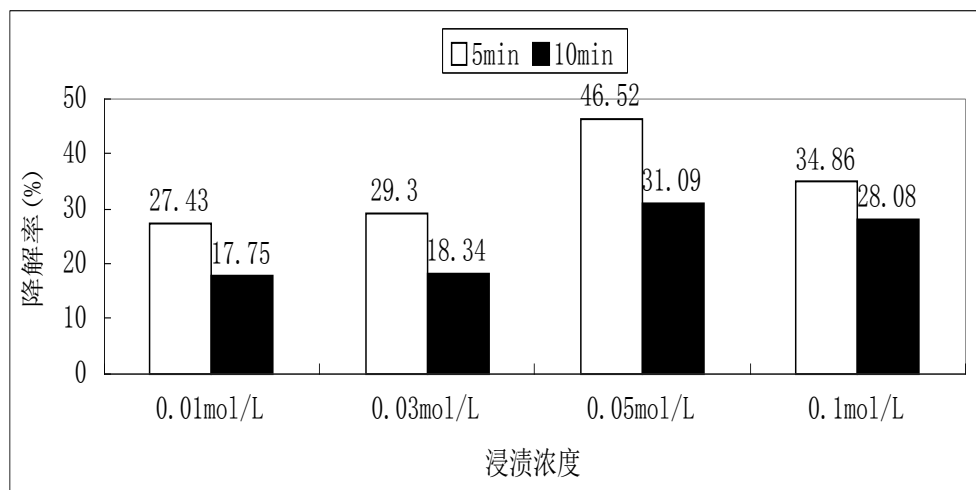


图 4.9 浸渍浓度对光电催化活性的影响

Fig.4.9 The influence of impregnation concentration on the photoelectric catalytic activity

从图 4.9 中可知, 随着  $\text{CdS}$  浓度的不断增加, 电极光电催化降解相同量亚甲基蓝溶液的降解率呈现先增加后降低的趋势, 如此则说明, 适当的负载  $\text{CdS}$ , 可以使半导体的光催化活性得到提高, 这是因为  $\text{CdS}$  的禁带宽度较窄, 对可见光有响应, 负载  $\text{CdS}$  后扩展了半导体对可见光的响应范围, 可以吸收并利用更多的光子,  $\text{CdS}$  和  $\text{TiO}_2$  两种不同禁带宽度的半导体以一定浓度复合, 当受太阳光照射时,  $\text{CdS}$  受激发所产生的电子更容易跃迁到  $\text{TiO}_2$  的导带上, 空穴留在  $\text{CdS}$  的价带上, 增强电荷分离效果。负载量较少时, 可提高光催化活性; 而当  $\text{CdS}$  掺入量较多时, 可能会使过多的  $\text{CdS}$  沉积到多孔  $\text{TiO}_2$  的孔道中, 堵塞孔道, 阻碍了  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收, 从而降低了催化剂的活性。因此,  $\text{CdS}$  最佳浸渍浓度为  $0.05\text{mol/L}$ 。

#### 4.5.5 浸渍次数对光电催化活性的影响

对于复合催化剂来说，其浸渍负载溶液的次数直接影响 CdS 负载量，也是考察其性能的一个重要指标。因此本研究为了检验复合催化剂的浸渍次数，对三个 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极进行了 5，10，15 次循环浸渍，煅烧好后，继续做催化降解亚甲基蓝实验。

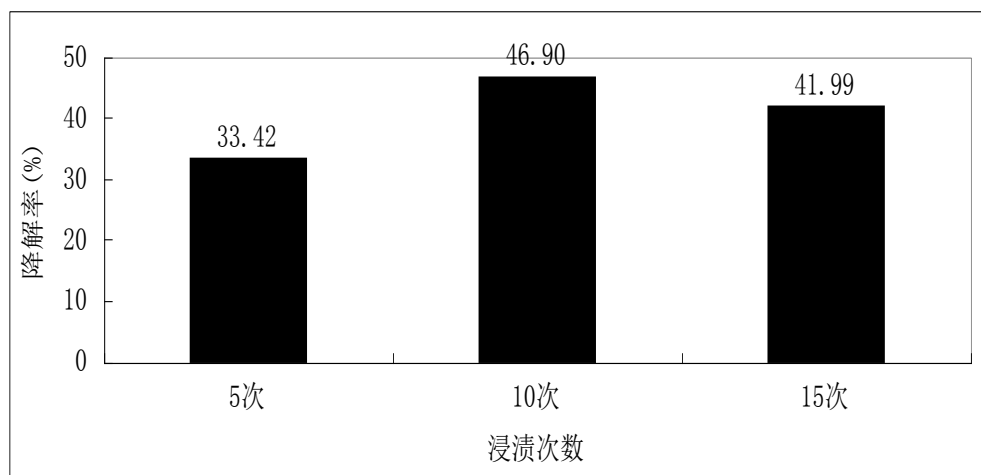


图 4.10 浸渍次数对光电催化的影响

Fig.4.10 The influence of impregnation times of photoelectric catalysis

从图 4.10 可知，当 CdS 的浸渍次数逐渐增大时，CdS 与 TiO<sub>2</sub> 的复合数量逐渐增加，光催化活性有逐渐增大的趋势。当次数<5 时，光催化活性仍小于单独 CdS 的效果，可能是因为有部分的 TiO<sub>2</sub> 未能与 CdS 复合而单独起催化作用，由于 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度大，光催化活性低，因此 CdS/TiO<sub>2</sub> 的光催化效果未能有大的提高。当次数>5 时，光催化效果超过单独 CdS 的效果，TiO<sub>2</sub> 和 CdS 复合的数量较多，光生电子和空穴得到有效分离，CdS/TiO<sub>2</sub> 开始出现耦合效应。当次数=10 时，TiO<sub>2</sub> 与 CdS 复合效果最好，CdS/TiO<sub>2</sub> 耦合效应最强，光催化亚甲基蓝的降解率达到 46.90%。然而当次数>10 时，CdS/TiO<sub>2</sub> 光活性又开始减小，可能由于 CdS 数量较多，有部分的 CdS 不能与 TiO<sub>2</sub> 复合而单独起催化作用，而单独的 CdS 光生电子和空穴易于复合，从而光催化活性下降。所以浸渍次数为 10 最佳。

#### 4.5.6 反应时间对光电催化速率的影响

在 450℃ 处理下的复合电极在 pH=2.1，c(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=0.1mol/L，外加偏压 U=2.5V 的前提条件下，在 18W 白光灯下照射 0.5h、1h、1.5h、2h 和 2.5h 降解亚甲基蓝（初始浓度为 10mg/L），检测它们的降解效果，计算降解率，分析差异，结果如图 4.11 所示。

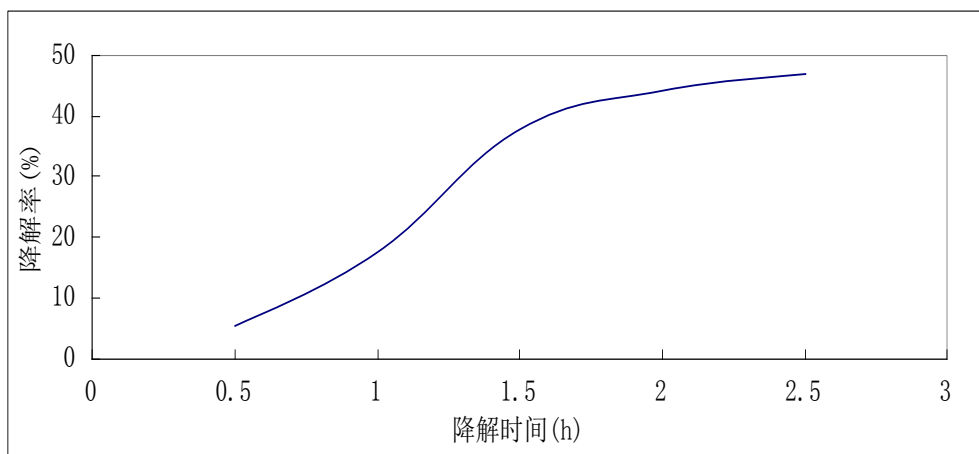


图 4.11 反应时间对光电催化速率的影响

Fig.4.11 The impact of reaction time on the photoelectric catalytic activity

由图 4.11 可看出,随着反应时间的延长,亚甲基蓝的降解率逐渐增大,在电极降解时间为 2h 时值达到最大,之后变化缓慢。这是因为刚刚开始反应时,钛片表面正在被光照射,时间并不算长,还没有产生许多电子,因此开始降解亚甲基蓝溶液的速率较低。随着反应时间的延长,降解速率也越来越大,电极表面的电子数量也逐渐增大,直至达到一个最大值,不会再随着时间的推移而增大,降解速率达到最高点。如果继续降解,速率明显降低。由此可见,要想有较佳的降解也是需要消耗一定时间的,但时间也不是越长越好,电极降解时间控制 2h 左右即可。

#### 4.5.7 复合电极的重复使用性能对光电催化活性的影响

在 450℃ 处理下的复合电极在  $\text{pH}=2.1$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=0.1\text{mol/L}$ , 外加偏压  $U=2.5\text{V}$  的前提条件下,在 18W 白光灯下照射 2h 降解亚甲基蓝(初始浓度为 10mg/L),这同一复合电极依次分别做六次,检测它们的降解效果,计算降解率,分析差异,结果如图 4.12 所示。

对于催化剂来说,其重复利用率是考察其性能的一个重要指标,高的重复利用率将可大大降低实际利用中的成本。因此本研究为了检验复合电极的重复使用性,对同一样品进行了 6 次催化降解亚甲基蓝实验。从图 4.12 中可以看出,随着使用次数的增加,虽然电极光电催化降解相同量亚甲基蓝溶液的降解率由 46.86% 降到 26.28%,但纳米管仍具有降解率,表明催化剂具有一定的稳定性可重复使用。



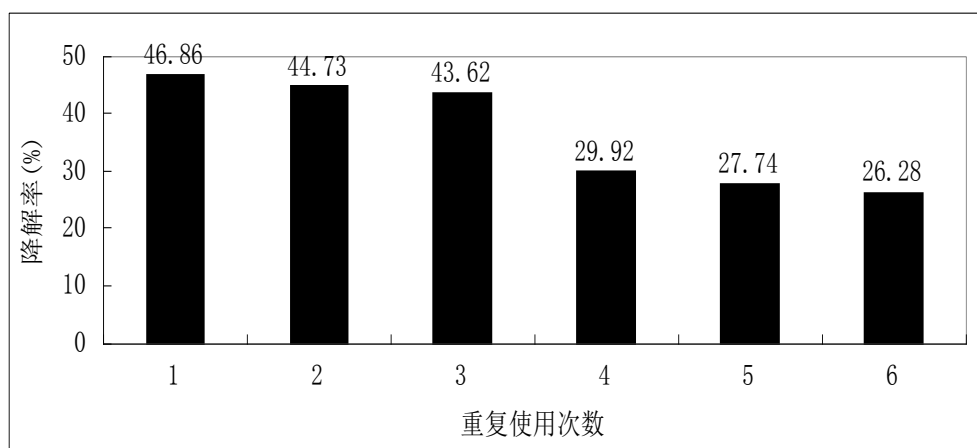


图 4.12 重复使用性能对光电催化活性的影响

Fig.4.12 the impact of reuse performance on the photoelectric catalytic activity

## 5 结论

使用制备出的 CdS 负载 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合电极作为光催化剂, 以亚甲基蓝作为待测模拟污染物, 研究了该纳米管在可见光照射下对亚甲基蓝的光电催化降解性能。并考察了在不同的煅烧温度、浸渍次数、浸渍时间和 pH 值影响下对光电催化效率的影响。得到如下结论:

1、采用浸渍法制备出 CdS/TiO<sub>2</sub> 光催化剂。其具有可见光的光响应范围, 在可见光下对亚甲基蓝溶液有较好的降解效果。实验结果表明, 采用煅烧—浸渍的制备方法, 用 TiO<sub>2</sub> 纳米管浸渍浓度为 0.05mol/L 的 CdS10 次, 煅烧温度为 450℃, 煅烧时间为 2h, 制备的 CdS/TiO<sub>2</sub> 催化剂性能较优。

2、亚甲基蓝溶液在可见光下光降解实验表明, 最佳的降解条件为: 电解质浓度 0.1mol/L, pH 值 2.1, 外加偏压 2.5V, 在该条件下白光灯照射 2h 后降解率可达 46.90%。

3、光电催化对亚甲基蓝的降解率高于电催化和光催化降解率之和, 表明光电催化降解过程中光催化和电催化对模拟污染物具有协同降解作用。

4、复合纳米管电极具有良好的重复使用性, 在经过 6 次重复使用后, 对模拟污染物的降解率虽有下降, 但都不低于 25%。

## 6 经济分析

### 6.1 前言

纳米  $\text{TiO}_2$  以其良好的耐腐蚀性、较高的化学稳定性、抗磨损性、无毒及成本较低等特性,在太阳能应用、环境保护、防晒化妆品、传感器及医药等诸多领域具备良好的发展的前景。

但是,由于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度较宽(3.2eV),只能被波长较短的紫外光激发,所以太阳能的利用率很低。为了克服这一缺点,人们使用多种手段对  $\text{TiO}_2$  进行改性,从而提高  $\text{TiO}_2$  的光电催化活性。本实验采用对  $\text{TiO}_2$  纳米管进行半导体复合的改性研究。

### 6.2 市场预测

纳米  $\text{TiO}_2$  的研究目前还处于研发阶段, $\text{TiO}_2$  纳米管的研究更是在近几年来才开始发展。在制备方面还存在许多问题,而  $\text{TiO}_2$  纳米管的良好性能使得其在工业化生产当中占有必要性的地位,所以  $\text{TiO}_2$  纳米管具有很大的市场发展潜力。

对  $\text{TiO}_2$  纳米管进行半导体复合,从而提高其光催化活性,提高利用率。所以发展前景相对而言更好。

### 6.3 经济效益分析

本研究得到的改性  $\text{TiO}_2$  纳米管在光学催化性能方面基本符合市场指标。采用成本低、设备要求简单的电化学抛光法、阳极氧化法以钛片,2mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 丙酮,浓度为 1%HF 等为主要原料进行生产。

主要原料价格如下:

丙酮: 价格: 9 元/L

纯钛片纯度为 99.9%: 92 元/kg

$\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液浓度为 2mol/L: 18.14 元/L

原料损失率为 1%, 则生产每吨氧化钛薄膜所需:

以其它原料费用为主要原料 10%计算则生产每吨氧化钛薄膜所需费用为:

$1000 \times 92 + 100 \times 18.14 + 100 \times 9 + 1000 \times 56.8 = 151514$  元,

原料损失率为 1%, 则生产每吨氧化钛薄膜所需

$151514 \times 1.01 = 153029.14$

加工费用（包括：水费、电费、设备折旧费、税费、销售费、管理费、工资）为 5000 元，

成本共计： $153029.14 + 5000 = 158029.14$  元/吨，

二氧化钛薄膜市场出售价格为 150000 元/吨，而改性的二氧化钛薄膜还正处于研究阶段，但是相对潜力而言，具有更好的发展前景。

所以本人预估改性的二氧化钛薄膜市场出售价格为 200000 元/吨

纯利润： $200000 - 158029.14 = 41970.86$  元/吨。

## 7 致谢

经过一段时间的辛苦实验，我的大学生活即将结束，在此向所有帮助和关心过我的人表示衷心的感谢！

在这里我最先要感谢的是我的指导老师——王竹梅副教授。本论文是在王老师的悉心指导下完成的。从论文的选题、实验思路的确定、实验结果的深入讨论直到最后论文的定稿，都得到了老师的指导和帮助。王老师的严谨求实的治学态度，忘我的工作作风以及她的平易近人永远是我学习的榜样，时刻激励着我奋发向上。除此之外，导师还在生活上给予了我莫大的关怀。在此向恩师致以最崇高的敬意和最诚挚的感谢！

同时，在毕业实验设计期间，我得到了刘波师兄的帮助，不管是学习上、实验上，还是生活上，他都给予了我很多指导。在此向他表示真诚的感谢！

最后，也对四年来为我授课的老师以及所有的同学和朋友表示衷心的感谢！

## 8 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238:37–38.
- [2] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. J. Mater. Res., 2001, 16(12): 3331~3334
- [3] Ghicov A, Tsuchiy H, Schmuki P, et al. Electrochem. Commun., 2005, 7(5):505~509
- [4] 刘守新, 孙承林. 光催化剂  $\text{TiO}_2$  改性的研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2003, 31(1):53-56.
- [5] 彭峰, 任艳群. 提高二氧化钛光催化性能的研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(10):6-9.
- [6] Shinsuke Y, Tsuyoshi H. Fabrication of oxide nanohle arrays by a liquid phase deposition method [J]. J Alloys Compd, 2004, 373:312–315.
- [7] Zhang J.D, Yang C.Z. Voltammetric behavior of  $\text{TiO}_2$  films on graphite electrodes prepared by liquid phase deposition [J]. Mater Chem Phys, 2004, 88: 398–403.
- [8] Kim G S, Kim Y S. Hydrothermal synthesis of titanate nanotubes followed by electrodeposition process [J]. Korean J Chem Eng, 2006, 23(6): 1037–1045.
- [9] Tsai C C, Teng H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment [J]. Chem Mater, 2004, 16: 4352–4358.
- [10] Liu L.J, Lv J, et al. Uniformly dispersed CdS nanoparticles sensitized  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with enhanced visible-light photocatalytic activity and stability [J]. J. Solid State Chem. 208 (2013) 27 – 34
- [11] Zhang Y.J, Wu Y.P, Wang Z.H, Hu Y.R. Preparation of CdS/ $\text{TiO}_2$ NTs Nanocomposite and Its Activity of Photocatalytic Hydrogen Production. [J]. Rare Metal Mat. Eng. 2009, 38(9): 1514–1517.
- [12] 郝彦忠, 武文俊, 戴松元, Ru(II)染料与聚 3-甲基噻吩复合敏化纳米结构  $\text{TiO}_2$  电极的光电化学研究[J], 化学学报, 2006, 64:667-671
- [13] 吴海定, 太阳能光催化染料废水脱色研究[J], 太阳能报, 1997, 18(4): 380-383。
- [14] Moo na J., Yuna C. Y., Chung K.W., et al. Photocatalytic activation of

TiO<sub>2</sub> under visible light using Acid Red 44, [J]. Catal. Today, 2003, 87(1/4): 77-86

[15] 张兴堂, 王玉梅, 张春梅, 蒋晓红, 田宝丽, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮. 钛酸纳米管的化学修饰及发光性能的稳定化. 中国科学 B 辑: 化学, 2005, 35(5): 372-377

[16] 程沧沧, 李太友, 李华禄等. 载银 TiO<sub>2</sub> 光催化降解 2、4-一二氯苯酚水溶液的研究. 环境科学研究, 1998, 11(6): 212-215

[17] 蒋伟川, 谭湘萍. 载银 TiO<sub>2</sub> 半导体光催化剂降解染料废水溶液的研究. 环境科学, 1998, 16(2): 17-20

[18] 朱永法, 张利, 姚文清, 曹立礼. 溶胶-凝胶法制备薄膜型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂[J], 催化学报, 1999, 20(3): 262-264

[19] 焦玉珠, 杨晓, 邓子峰, 田阳. 沉积贵金属 Pt 的 Pt/TiO<sub>2</sub> 膜利用可见光催化降解苯酚环境化学. 2011, 30(5): 970-975

[20] 朱宝林, 郭奇, 王淑荣等. 金参 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备及其低温 CO 氧化催化性能[J]. 化学进展, 2005(13): 507-510.

[21] Choi W. Y., Termin A., Hoffmann M. R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. J. Photochem. Photobiol., B, 1994, 98(51): 13669-13679

[22] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Sci, 2001, 293(5528): 269-271

[23] Bessekhoud Y., Robert D., Weber. J.V. et al. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant [J]. J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry, 2004, 163: 569-580

[24] Ghodsi F. E., Tepehan F. Z., Tepehan G. G., Optical and electrochromic properties of sol-gel made CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films. [J] Electrochim. Acta, 1999, 44: 3127-3136

[25] 尚华美, 王承遇, 王继红等. CdS 复合 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及其太阳光光催化性能. 大连轻工业学院学报, 2001, 20(30): 58-160

[26] Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. [J] Chem. Rev., 1995, 95: 735-758

[27] Xue H.L, Li J.W, Ge L.M, Photocatalytic Degradation of Methyl Thionine

Chloride in Aqueous Solution over Nanometer( $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ )/MCM-41\**Mater. Sci. Ed.*2006,(4):1-4

[28] Maria Hodos, Endre Horvath, Henrik Haspel, et al, Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles.*Chem. Phys. Lett.*,2004,(399):512-515

[29] 姚秉华, 郑怀礼, 杨丽芹等,  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ /漂珠复合光催化剂制备及其降解高效氯氰菊酯研究, *光谱学与光谱分析*.2007, 27 (5): 1010-1014