

多种原位掺杂 TiO_2 用于水体有机物降解的研究

汤丁丁¹, 德吉色珍², 李亚龙¹, 姜 瑶¹

(1. 长江水利委员会长江科学院, 湖北 武汉 430010; 2. 西藏自治区水土保持局, 西藏 拉萨 850000)

摘要:以纯钛和两种钛合金($\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 和 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$)为基材,通过阳极氧化法制备了3种不同组分的钛基氧化物纳米管阵列。采用XRD、EDS、ICP等测试手段分析3种纳米管阵列的组装过程和性能。EDS测试表明,Al和V以氧化物形式存在,其浓度与初始基材基本一致。ICP测试确定了Pd的存在及其浓度。3种纳米管阵列的光催化性能通过光催化降解硝基苯酚来测定。Al和V掺杂抑制了 TiO_2 纳米管阵列的光催化降解有机物性能,而Pd掺杂显著提高了纳米管阵列的光催化降解有机物性能。Pd掺杂不但可以增强光吸收性能,还能促进光生载流子的分离,而Al和V过量掺杂会引起结构缺陷并构成复合中心,导致光生载流子难以分离。Pd掺杂的 TiO_2 纳米管阵列具有优良的循环性能。研究结果表明直接阳极氧化 $\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 合金能制备出功能高效、适于水体有机物降解的光催化材料。

关键词:纳米管阵列;阳极氧化;钛合金;光催化

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2017)S1-0106-03

自19世纪70年代起,采用 TiO_2 半导体作为光催化材料引起了环境领域学者的广泛关注^[1]。在紫外光照射下, TiO_2 光催化系统成功应用于降解多种多样的难降解有机物^[2]。在不同形态的 TiO_2 光催化材料中, TiO_2 纳米管材料由于具有高比表面且尺寸可控的特点,表现出优异的光催化性能^[3]。同时,在含氟溶液中采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列的技术为 TiO_2 纳米管材料的应用提供了便捷可靠的材料制备方式^[4]。

然而, TiO_2 材料的宽带隙(3.2 eV)限制了该材料的广泛应用^[5]。引入掺杂物如金属、非金属以及氧化物等至 TiO_2 中可以起到有效收缩能带宽度的作用,同时还能促进电子-空穴的分离,从而提升 TiO_2 光催化性能。近几十年,国内外学者开发了众多的掺杂物引入方法,包括离子植入、喷涂、电沉积、化学气相沉积、溶胶凝胶法等,这些方法都能有效地提升 TiO_2 纳米颗粒、纳米线和一些其他形式 TiO_2 材料的光催化性能^[6]。一般情况下,具有暴露表面的 TiO_2 材料可以有效地接收外来掺杂物,然而由于底端封闭、垂直排列的结构特点, TiO_2 纳米管阵列材料的暴露面大部分在管内,掺杂物在传输至纳米管内特别是底端时会受到扩散效应限制,从而导致

掺杂物在管内分配不均,并最终影响掺杂后材料的性能。

钛合金是一类具有高强度和高耐蚀性的材料,广泛应用于航空、航海、发动机、军工、生物医学等领域等^[7]。部分研究者也采用类似的阳极氧化过程,由钛合金制备复合的纳米管阵列材料。钛合金中原有的其他组分依然存在于纳米管阵列中,并作为掺杂物起到提高光催化性能的作用^[8]。以钛合金为阳极氧化基材可以起到均匀分布掺杂物的效果,并提升光催化性能,但以往的研究只集中于研究某一种特定的钛合金,而钛合金组分不同对纳米管阵列的生长以及光催化性能的影响并不清楚。

本研究针对性地选择了纯钛和两种不同钛合金($\text{Ti}-0.2\text{Pd}$ 和 $\text{Ti}-6\text{Al}-4\text{V}$)作为研究对象,分析钛合金组分对纳米管阵列的生长以及光催化性能的影响行为。以这3种钛基材料为对象,阳极氧化制备3种不同的纳米管阵列材料,分析3种合金的生长差异,并通过降解硝基苯酚来确定它们的光催化降解有机物性能。以期通过本研究能阐明钛合金组分对纳米管阵列生长过程和性能的影响,并制备出具有优异光催化降解性能的纳米管材料。

1 材料和方法

阳极氧化实验的溶液由乙二醇、水和氟化铵配制而成。金属基材用砂纸和金刚砂仔细打磨,随后在乙醇和水溶液中超声清洗,再在 HF-HNO₃ 溶液中浸泡去除表面氧化层。阳极氧化过程为两电极电解过程,采用的阴极为石墨片,阳极为金属基材,采用直流电源进行电解,电解电压为 50V,持续时间为 1 h,电解过程的温度通过恒温水浴控制在 25 ℃。电解完成后,取出样品并快速用清水清洗,随后浸泡至乙醇溶液中,1 h 后取出并再次用清水清洗,氮气气氛下晾干。晾干后的样品在管式炉内进行煅烧,煅烧温度一般为 500 ℃(未特别提出的情况下),升温 and 降温速度均为 2℃/min,煅烧时间为 3h。煅烧后的氧化层剥离后收集待用。3 类样品的名称根据组分命名,分别为 Ti-ONTs、Ti-Pd-ONTs 和 Ti-Al-V-ONTs。

纳米管阵列的形貌通过场发射扫描电子显微镜(SEM)进行表征。样品的晶体结构通过 X 射线衍射仪进行测试。样品中的合金元素组分通过能谱仪(EDS)和电感耦合等离子体(ICP)确定,ICP 测试中将 0.1g 的样品溶解在浓硫酸溶液中。紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)测试采用 Shimadzu UV2550 测试仪,并以 BaSO₄ 作为参照标准。

光催化降解实验采用双层圆柱玻璃套管为反应装置,套管内外径分别为 5 cm 和 7 cm,有效深度为 12 cm,有效容积为 600 mL。反应过程的温度通过恒温循环冷却水控制在 25 ℃。光催化降解实验的催化剂投加量为 0.1 g,降解对象为 0.5L、10 mg/L 的硝基苯酚溶液,光源采用 16 W 的高压汞灯,波长为 254 nm。单次降解总时间设定为 2h,降解过程中溶液中硝基苯酚的浓度变化通过紫外分光光度计(UV)测试确定。循环实验中,样品重复利用 5 次,测试其循环后降解效率。

2 结果与分析

2.1 合金组分对纳米管阵列结晶和性能的影响

图 1 为本研究制备的 3 种样品(Ti-ONTs、Ti-Pd-ONTs 和 Ti-Al-V-ONTs)和商业纳米级锐钛矿(Anatase)的 XRD 图。从图 1 中可以看出,所有的样品均表现出明确的锐钛矿结构,这与前人的研究结果一致,而且锐钛矿结构的 TiO₂ 更适于光催化领域的应用。然而,合金组分中的微量元素 Pd、Al 和 V 均未能在 XRD 图中表现出来,这可能是因为它们浓度较小,未能达到 XRD 的最低检测限。为了确定 Pd、Al 和 V 的浓度,本研究进一步采用 EDS 测试分析

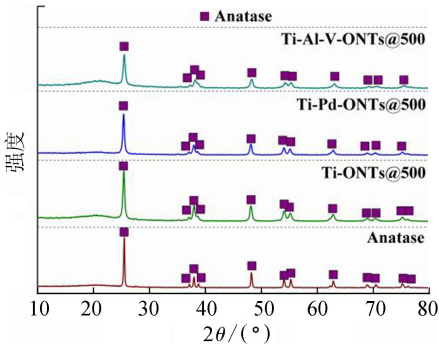


图 1 3 类纳米管阵列的 XRD 图

确定。EDS 测试结果如图 2 所示。EDS 结果表明 Ti-Al-V-ONTs 样品中 Ti、Al 和 V 的质量比约为 89 : 7 : 4,接近于 Ti-Al-V 基材的比值。EDS 测试结果表明 C 和 Pt 来自于导电胶和喷金过程。由于 Pd 的浓度太低,EDS 检测难以准确测定 Pd 浓度,笔者采用 ICP 测试进行补充,以确定痕量 Pd。Ti-Pd-ONTs 样品完全溶解于浓硫酸后检测溶液组分,计算后得到 Pd 在样品中的浓度为 0.18%,接近于基材初始浓度,符合实验预期。

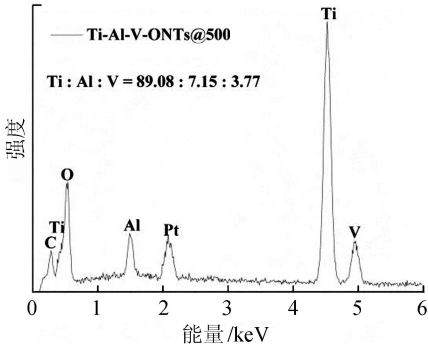


图 2 Ti-Al-V-ONTs 的 EDS 表征图

2.2 纳米管阵列光催化降解硝基苯酚的性能

所制备的 3 类样品和商业纳米级锐钛矿为本研究的考察对象。光催化降解反应采用 254 nm 的高压汞灯为光源,降解对象为 10 mg/L 的硝基苯酚溶液。图 3 为 4 种材料对硝基苯酚的降解曲线。由图 3 可知,与 TiO₂ 纳米管阵列相比,商业纳米级锐钛矿表现出更好的光催化降解性能,其原因主要是纳米级锐钛矿相对微米级的纳米管阵列具有更小的尺

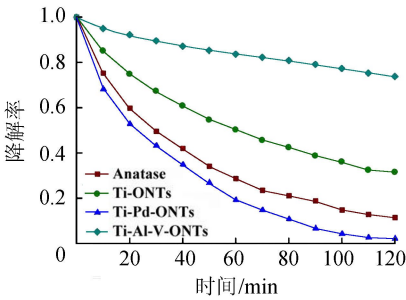


图 3 4 种样品对硝基苯酚的光催化降解性能对比

寸。而尽管纳米级锐钛矿与微米级纳米管阵列尺寸差异巨大,Ti-Pd-ONTs 依然表现出卓越的光催化降解性能,也优于纳米级锐钛矿。

显然地,Ti-Pd-ONTs 光催化降解性能的优异表现是由于 Pd 掺杂引起的。Pd 的强化作用主要包含 3 方面:①Pd 掺杂可以增强 TiO₂ 对紫外光区的光吸收性能,使紫外光的利用率更高;②Pd 具有优异的电子传递性能,掺杂后可以促进光生载流子的分离;③Pd 的存在可以促进氢氧自由基的形成,从而增强有机物的降解效果。而 Ti-Al-V-ONTs 样品中,虽然其光吸收性能由于 Al、V 的存在得到增强,但表现出较差的光催化活性。需要注意的是,光吸收的增强并不一定就能提升光催化活性。Ti-Al-V-ONTs 由于掺杂了过量的 Al 和 V,导致大量的缺陷形成。这些缺陷构成了电子-空穴的复合中心,抑制了光生载流子的分离效率,从而极大地降低了材料的光催化活性。

图 4 为 Ti-ONTs 和 Ti-Pd-ONTs 的循环性能对比。由图 4 可以看出,Ti-Pd-ONTs 的循环性能明显优于 Ti-ONTs,5 轮循环后,Ti-Pd-ONTs 的性能只下降了 9.8%,而 Ti-ONTs 的性能下降了 20.8%。该结果表明 Pd 掺杂可以提高 TiO₂ 的稳定性。在光催化降解过程中,TiO₂ 会表现出一定的光腐蚀现象,导致性能衰退。而掺杂 Pd 等贵金属后,可以一定程度地抑制光腐蚀过程。

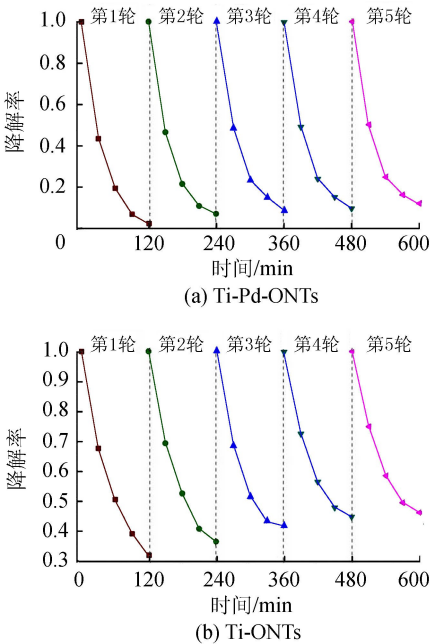


图 4 光催化降解硝基苯酚的循环性能

3 结 论

本研究以 Ti、Ti-0.2Pd 和 Ti-6Al-4V 为基材,制备了 3 类钛基氧化物纳米管阵列。阐明了合金组分对纳米管阵列的组装和性能的影响,Pd、Al 和 V 的

存在会影响纳米管的生长,其中 Ti-0.2Pd 在氧化过程中会形成于更厚的氧化层,其生长速度受到轻微的抑制,而 Ti-6Al-4V 在氧化过程中形成的 Al 和 V 氧化物导电性差,从而显著减缓了纳米管的生长速度。3 类样品煅烧后的晶型均为锐钛矿型,未受到合金组分的影响。EDS 和 XPS 测试表明 Al 和 V 均以氧化物形态存在于纳米管阵列中,其浓度与基材类似。ICP 测试表明,Pd 存在于 Ti-Pd-ONTs 中,可以推断 Pd 的存在方式也为氧化态。合金元素对纳米管阵列的光催化性能影响显著,Pd 掺杂可以增强 TiO₂ 的在紫外光区和可见光区的光吸收性能,并增强 TiO₂ 光催化降解有机物的性能。而 Al 和 V 掺杂虽然也能增强 TiO₂ 的在紫外光区和可见光区的光吸收性能,但由于掺杂过量引起更多的缺陷,导致光催化降解性能较差。由于合金组分为微观结构掺杂,Pd 在 TiO₂ 纳米管中能非常稳定地存在,Ti-Pd-ONTs 表现出优异的循环性能。直接阳极氧化 Ti-Pd 合金制备了性能优异的 Pd 掺杂 TiO₂ 纳米管材料,这为其他高性能的掺杂 TiO₂ 纳米管的制备提供了新思路。

参考文献:

[1] FUJISHIMA A, HONDA K. Photolysis decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. Nature, 1972, 238(5385): 37-38.

[2] OHNO T, AKIYOSHI M, UMEBAYASHI T, et al. Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265(1): 115-121.

[3] KANIOU S, PITARAKIS K, BARLAGIANNI I, et al. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine [J]. Chemosphere, 2005, 60(3): 372-380.

[4] GONG D, GRIMES A, VARGHESE K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12): 3331-3334.

[5] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(14): 2011-2075.

[6] ZALESKA A. Doped-TiO₂: a review [J]. Recent Patents on Engineering, 2008, 2(3): 157-164.

[7] RAHMAN M, WANG Z G, WONG Y S. A review on high-speed machining of titanium alloys [J]. JSME International Journal, Series C, 2006, 49(1): 11-20.

[8] LIU S K, LI Y T, YANG H B, et al. Fabrication and photoelectrochemical properties of self-organized mixed oxide nanotubes by anodization of Ti-2Al-1.5Mn alloy [J]. Advanced Materials Research, 2011, 219(2): 1333-1336.

(收稿日期:2017-12-16 编辑:徐 娟)