

# TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备和光催化降解有毒有机污染物\*

邓安平 黄应平\*\* 方艳芬 陈燕

(三峡大学艾伦·麦克德尔米德再生能源研究所, 宜昌, 443002)

**摘 要** 采用水热法制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 利用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 对 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行表征. 并以有机染料罗丹明 B (RhB) 和 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP) 进行光催化反应, 结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米管催化剂对 RhB 和 2,4-DCP 有很好的降解效果. 通过紫外-可见光谱 (UV-Vis)、红外光谱 (FTIR) 分析和总有机碳 (TOC) 测定, 发现 TiO<sub>2</sub> 纳米管 /UV 体系能使 RhB 和 2,4-DCP 发生有效的降解, 反应 12h 后, RhB 和 2,4-DCP 的矿化率分别达到 100% 和 97.12%. 同时, 采用辣根过氧化物酶 (POD)、N,N-二乙基对苯二胺 (DPD) 分光光度法和苯甲酸荧光光度法分别测定了降解过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和羟基自由基 (·OH) 的变化, 表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化机理涉及到 ·OH 历程.

**关键词** TiO<sub>2</sub> 纳米管, 光催化, 降解, 有机污染物.

近年来, 纳米 TiO<sub>2</sub> 因其独特的光电性能和尺寸效应一直是人们研究的热点, TiO<sub>2</sub> 纳米管因其比表面积大、光电性能好, 因而在光催化处理有毒有机污染物方面具有更好的优势<sup>[1-4]</sup>. 因此, 研究 TiO<sub>2</sub> 纳米管制备工艺的改进, 提高光催化活性具有十分重要的意义.

本文采用二氧化钛纳米管, 研究其在紫外光下催化降解有机染料罗丹明 B (RhB) 和 2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP), 通过紫外-可见光谱、红外光谱及总有机碳 (TOC) 的变化跟踪其降解, 并通过 DPD 法和苯甲酸法对 RhB 降解过程中的中间氧化物进行了跟踪测定.

## 1 实验部分

### 1.1 TiO<sub>2</sub> 纳米管的制备与表征

称取 1.6g TiO<sub>2</sub> 纳米粉末置于装有 80ml 10mol·L<sup>-1</sup> NaOH 的聚四氟乙烯高压反应釜中, 密封后放在烘箱中 100℃ 保温 25.5h, 自然冷却至室温, 用蒸馏水将沉淀物洗涤至中性, 在 100℃ 下干燥 2h, 用马弗炉 500℃ 煅烧 2h, 然后分散在 0.1mol·L<sup>-1</sup> 的稀硝酸中酸化 3h, 过滤, 在 100℃ 下干燥 2h, 研磨即可.

将所得纳米管用透射电子显微镜、电子扫描显微镜和 X 射线衍射法进行表征.

### 1.2 光催化降解 RhB

在 70ml 玻璃瓶中加入 1.5ml RhB 和 10mg TiO<sub>2</sub> 纳米管, 高氯酸调节 pH = 3.0, 定容至 50ml, 置于暗室搅拌 30min 达到吸附平衡. 采用紫外光 (λ < 387nm) 光照, 间隔一定时间取样 3ml, 经过离心分离和过滤除去催化剂颗粒, 采用 Lambda25 型紫外可见分光光度计, 在 λ = 554nm (RhB) 波长处测定上清液吸光度值 A; MultiN/C TOC 分析仪测 TOC 值; 红外分光光度计跟踪中间产物.

### 1.3 光催化降解 2,4-DCP

在 70ml 玻璃瓶中, 加入 5ml 2,4-DCP (5.00 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup>) 和 20mg TiO<sub>2</sub> 纳米管, 用高氯酸调节 pH = 3.0, 定容至 50ml, 置于暗室搅拌 30min 达到吸附平衡. 采用紫外光 (λ < 387nm) 光照, 间隔一定时间取样并离心. 在 10ml 比色管 (带有 5ml 刻度) 中依次加入 0.25ml 5.00 × 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的辣根过氧化物酶 (POD) 溶液, 0.8ml 5.2 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的 4-氨基安替比林 (4-AAP) 溶液, 1ml 离心后的反应试液, 1ml pH 7 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH 缓冲液及 0.2ml 7.49 × 10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 定容到 5ml, 显色 10min 后用紫外可见光分光光度计于 505nm 处测其吸光度. N/C 2100 TOC 分析仪测定总有机碳.

2008 年 4 月 25 日收稿.

\* 国家重点基础研究发展计划 (No. 2008CB417206), 湖北省青年杰出人才基金 (No. 2005ABB030) 及湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (No. T200703) 资助项目. \*\* 通讯联系人.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $TiO_2$ 纳米管的表征

图 1 为  $TiO_2$  纳米管的透射电子显微镜图. 从图 1 可以看出, 水热处理  $TiO_2$  纳米粉末可以得到具有管状形貌结构的  $TiO_2$  纳米管. 图 2 是  $TiO_2$  纳米管的扫描电镜照片. 由图 2 可见,  $TiO_2$  纳米管呈束状. 这是因为溶解在  $NaOH$  溶液中的  $TiO_2$  粉末在高温、高压反应过程中, 由于水的表面张力, 使得氧化钛纳米管呈束状紧密排列在一起的缘故<sup>[5]</sup>.

$TiO_2$  纳米管的 X 射线衍射图与标准卡 JCPDS 21-1272 和 JCPDS 29-1360 对比可知,  $25.51^\circ$ ,  $37.99^\circ$ ,  $47.82^\circ$  和  $54.08^\circ$  为锐钛矿的特征衍射峰. 由此可见  $TiO_2$  纳米管中  $TiO_2$  主要形态为锐钛矿型.

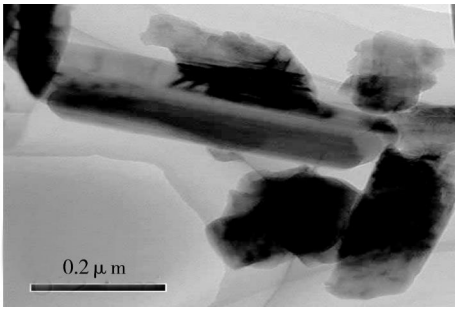


图 1  $TiO_2$  纳米管的透射电子显微镜照片  
Fig 1 TEM images of titania nanotubes

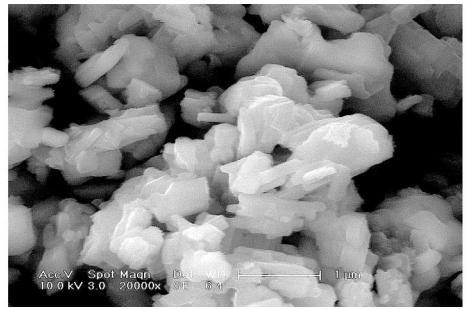


图 2  $TiO_2$  纳米管的扫描电镜照片  
Fig 2 SEM images of titania nanotubes

### 2.2 RhB 降解动力学和光催化降解 RhB 的吸收光谱

二氧化钛纳米管处理 RhB 的结果见图 3. 由图 3 中 a、b、c 三条曲线可见, 紫外光下  $TiO_2$  纳米管对有机染料 RhB 的脱色降解最快, 单纯的紫外光较难使染料褪色, 表明紫外光照射下  $TiO_2$  是 RhB 脱色降解的必要条件. 三种体系下的拟一级反应动力学常数分别为  $k_a = 1.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_b = 1.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_c = 4.4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 进一步表明 UV/ $TiO_2$ /RhB 体系处理有机染料最为有效.

在紫外光照射下, RhB 在最大吸收波长 (554nm) 的吸收峰不断降低, 并出现蓝移, 表明 RhB 分子的共轭体系在降低, 分子遭到破坏. 反应 80min 时, 可见光区的吸收完全消失, 脱色率达到 100%. 证实了紫外光下  $TiO_2$  纳米管对 RhB 有较好的降解, 这与文献 [6] 的结论相符.

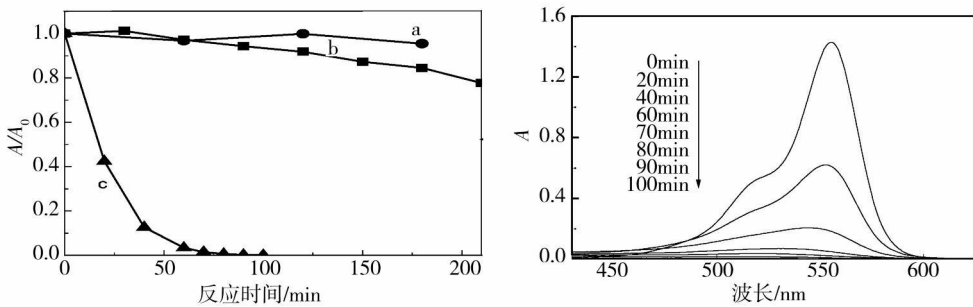


图 3 不同光照条件下 RhB 的降解和吸收光谱

a dark/ $TiO_2$  ( $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), b Vis/ $TiO_2$  ( $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), c UV/ $TiO_2$  ( $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $[RhB] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig 3 Photodegradation of RhB under different conditions and UV-V is spectra changes of RhB

### 2.3 RhB 降解过程中 $H_2O_2$ 和羟基自由基的变化

图 4(A) 跟踪了 UV/ $TiO_2$ /RhB 体系中  $H_2O_2$  的产生. 在 UV/ $TiO_2$  体系中, 受紫外光激发  $TiO_2$  产生光生电子和空穴, 进而使吸附在表面的溶解氧和水反应产生  $H_2O_2$ , 因此, UV/ $TiO_2$  体系本身能够产生  $H_2O_2$ , 比 Fenton<sup>[7]</sup> 体系成本低. 由于  $H_2O$  在紫外光照射下易分解为氧化性更强的氧化剂 ( $\cdot OH$ ), 并

随着 RhB 的降解而迅速分解，因此， $H_2O_2$  浓度随着光照时间的延长而逐渐增大，10min 内  $H_2O_2$  浓度达到最大，进一步光照， $H_2O_2$  的浓度逐渐降低。这说明光照前 10min 是  $H_2O_2$  的累积过程，当达到一定浓度后， $H_2O_2$  因在紫外光下分解生成  $\cdot OH$  而消耗。

采用苯甲酸荧光分光光度法跟踪紫外光下  $TiO_2$ /RhB 体系中产生的  $\cdot OH$ ，结果见图 4(B)。由图可见，紫外光下不加催化剂时，几乎不产生  $\cdot OH$ ，故对 RhB 基本上没有降解；当加入  $TiO_2$  纳米管后， $TiO_2$  纳米管在紫外光下产生  $\cdot OH$ ，对 RhB 有很好的降解。这是因为 UV/ $TiO_2$  体系中  $TiO_2$  被激发，产生电子空穴，使  $TiO_2$  表面吸附的水和溶解氧转化成强氧化物。

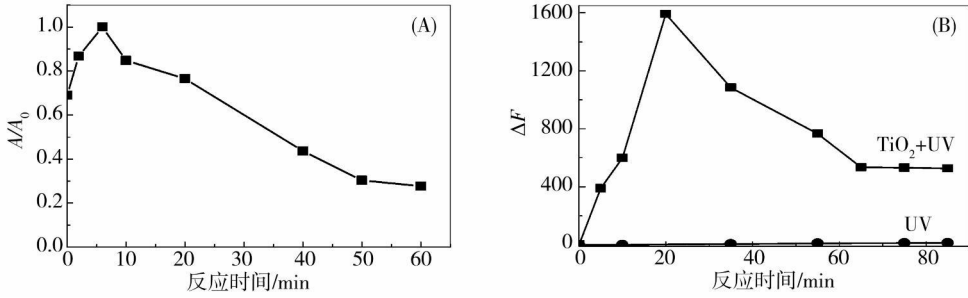


图 4 RhB 降解过程中  $H_2O_2$  和  $\cdot OH$  的变化

$$[RhB] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, TiO_2 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 3.0$$

Fig 4 The change of  $H_2O_2$  and relative  $\cdot OH$  concentration during the degradation of RhB

### 2.4 RhB 的降解和深度氧化矿化

图 5 为 RhB 降解的矿化氧化图，由图 5 可见， $TiO_2$ /UV/RhB 体系与 UV/RhB 体系相比，RhB 在  $TiO_2$  纳米管和紫外光照射下的催化降解不是一个单纯的脱色反应，RhB 同时也被深度矿化，反应 12h 时 TOC 去除率达到 100%。表明紫外光照射下可以活化  $TiO_2$  纳米管，使半导体产生电子跃迁，进而产生强氧化性的物质，例如：羟基自由基和过氧化氢等，促使纳米管体系对 RhB 有较好的矿化效果。

### 2.5 RhB 的红外光谱分析

在紫外光照射下，对 RhB 进行红外分析，结果见图 6 图中  $1588 \text{ cm}^{-1}$ ， $1341 \text{ cm}^{-1}$  和  $1180 \text{ cm}^{-1}$  分别为 RhB 分子骨架的伸缩振动、 $C-CH_3$  伸缩振动和  $Ar-N$  伸缩振动。 $1468 \text{ cm}^{-1}$  和  $1079 \text{ cm}^{-1}$  分别为苯环 ( $-C=C-$ ) 和醚键 ( $C-O-C$ ) 的伸缩振动。随着反应的进行， $1467 \text{ cm}^{-1}$ ， $1340 \text{ cm}^{-1}$ ， $1180 \text{ cm}^{-1}$  和  $1079 \text{ cm}^{-1}$  峰消失， $1108 \text{ cm}^{-1}$  和  $1400 \text{ cm}^{-1}$  出现 (分别为  $C-NH_2$  和羰基的伸缩振动)，表明 RhB 的  $Ar-N(C_2H_5)$  和  $-C-O-C-$  键断开，并随着 RhB 降解氧化反应，最终生成伯胺和羧酸。

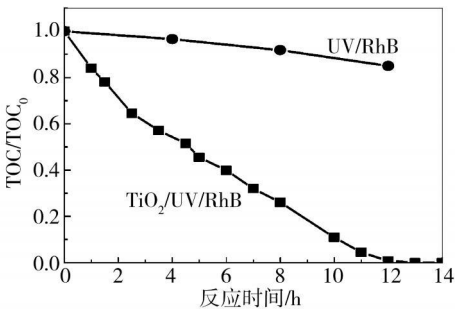


图 5 RhB 降解过程中 TOC 的变化

$$[RhB] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, TiO_2 = 0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 3.0$$

Fig 5 The TOC removal of RhB

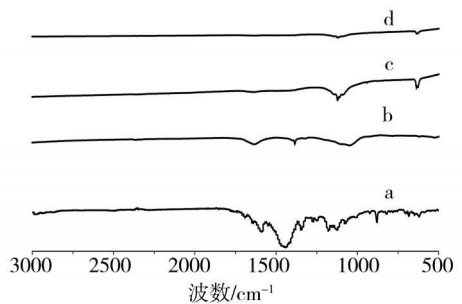


图 6 RhB 降解过程中 IR 变化

a 0 min, b 4h, c 6h, d 10h

Fig 6 IR spectra of the intermediates

### 2.6 2,4-DCP 的降解和深度矿化

图 7 是在选定体系下 2,4-DCP 的降解动力学和 TOC 变化。图 7(A) 表明，没有  $TiO_2$  催化剂存在下，UV 对 2,4-DCP 基本上不降解；加入  $TiO_2$  催化剂 150min 后，2,4-DCP 降解率达到 97%，因此，说明  $TiO_2$  在紫外光照射下能够很好的使 2,4-DCP 的浓度降低。由图 7(B) 可知，加入  $TiO_2$  催化剂 13h

后, 2,4-DCP矿化率就达到 97.12%。进一步表明  $\text{TiO}_2/\text{UV}/2,4\text{-DCP}$  体系中, 由于 UV 激发  $\text{TiO}_2$  能够使有机小分子降解, 是使其有效降解 (矿化) 的原因。

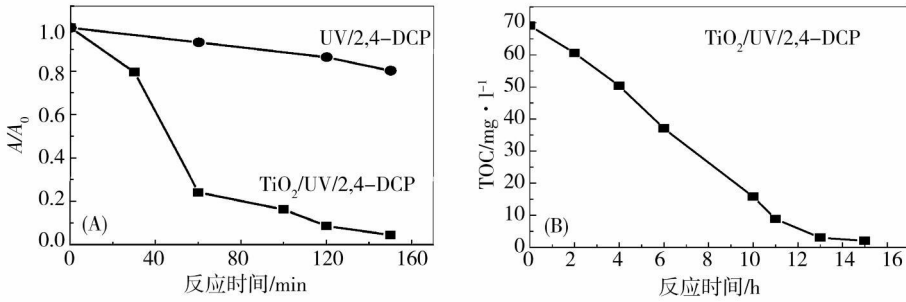


图 7 不同条件下 2,4-DCP 的光催化降解和 2,4-DCP 的 TOC 变化

A: [2,4-DCP]  $5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0.4 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 3.0 B [2,4-DCP]  $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{TiO}_2$   $0.8 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH 3.0

Fig 7 Photodegradation of 2,4-DCP under different conditions and TOC removal of 2,4-DCP

### 3 结论

以  $\text{TiO}_2$  纳米管为催化剂, 在紫外光下降解有机染料 RhB 和 2,4-DCP, 紫外光照射在很大程度上通过催化活化  $\text{TiO}_2$  产生强氧化物  $\cdot\text{OH}$ , 对有毒有机污染物有很好的降解效果。

#### 参 考 文 献

- [1] 梁建, 马淑芳, 韩培德等, 二氧化钛纳米管的合成及其表征. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (2): 287-290
- [2] 郭孟狮, 杨靖华, 李荀等,  $\text{TiO}_2$  纳米管研究及应用进展. 化工新型材料, 2006, 34 (6): 14-17
- [3] 石金娥, 闫吉昌, 尚淑霞等, 二氧化钛纳米粒子和纳米管的合成、表征及对硝基苯的光催化性能研究. 高等学校化学学报, 2007, 28 (6): 1325-1328
- [4] 张文彬, 何明兴, 李新军, 二氧化钛纳米管制备方法及其应用研究进展. 现代化工, 2007, 27 (4): 22-26
- [5] 陆栋, 蒋平, 徐至中, 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 2003, 80-120
- [6] 徐惠, 王毅, 翟钧等,  $\text{TiO}_2$  纳米管的水热合成表征及其光催化性能研究. 环境污染与防治, 2006, 28 (2): 81-83
- [7] 黄应平, 刘德富, 赵进才等, 可见光/Fenton 光催化降解有机染料. 高等学校化学学报, 2005, 26 (12): 2273-2278

## PREPARATION OF $\text{TiO}_2$ NANOTUBE AND PHOTODEGRADATION OF TOXIC ORGANIC POLLUTANTS

DENG An-ping HUANG Ying-ping FANG Yan-fen CHEN Yan

(Alan G. M ad am il Research Institute for Renewable Energy, China Three Gorges University, Yichang 443000, China)

#### ABSTRACT

$\text{TiO}_2$  nanotube were prepared in hydro-thermal method. The characteristics of  $\text{TiO}_2$  nanotube were carried out using transmission electron microscopy (TEM), scan electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy.  $\text{TiO}_2$  nanotube prepared under pH = 2 had optimal using the photo-catalytic degradation experiments of organic dye Rhodamine B (RhB) and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) which is a colorless and toxic as probe reactions. The  $\text{TiO}_2$  nanotube/UV ( $\lambda < 387 \text{nm}$ ) system had good degradation to RhB and 2,4-DCP by analysing UV-V is, FTIR and TOC. The mineralized rates of RhB and 2,4-DCP were 100% and 97.12%, respectively after 12h.  $\text{TiO}_2$  nanotube involved  $\cdot\text{OH}$  radical mechanism by detecting  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OH}$  using POD, DPD spectrophotometry and benzoic acid spectro-fluorescence analysis methods.

**Keywords**  $\text{TiO}_2$  nanotube; photo-catalytic degradation; organic pollutants