

阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管及其光催化性能

苏雅玲* 张飞白 杜瑛珣 肖羽堂

(中国科学院南京地理与湖泊研究所, 湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

摘要: 纳米 TiO₂ 对诸多环境污染物质有显著的光催化降解作用, 光催化已发展成为新型环境污染治理技术。本文采用阳极氧化法制备出 TiO₂ 纳米管, 对比了四种电解液组成(A 氟化铵+硫酸铵+水; B 氟化铵+硫酸铵+乙酸+水; C 氟化铵+硫酸铵+甘油+水; D 氢氟酸+二甲基亚砷(DMOS)+乙醇)对催化剂表面形貌及光催化性能的影响。结果表明, 电解液 A 和 C 都制备出了形貌清晰的 TiO₂ 纳米管, 管径约为 60~74 nm。样品经 400 °C 煅烧, TiO₂ 晶型主要为锐钛矿相; 经 500 °C 煅烧, 出现少量金红石相; 经 700 °C 煅烧, 晶型全部为金红石相。具有良好形貌的 TiO₂ 纳米管同时具有良好的紫外光吸收能力。当亚甲基蓝初始浓度为 10 mg·L⁻¹, 经 500 °C 煅烧的 TiO₂ 纳米管光催化活性最佳, 光照 30 min 亚甲基蓝的降解率达 89.98%。亚甲基蓝光催化降解反应符合一级反应动力学, 反应速率常数为 0.079 30。

关键词: TiO₂ 纳米管; 阳极氧化法; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号: O611.2; O611.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)11-1994-09

Preparation of TiO₂ Nanotubes by Anodization and Its Photocatalytic Properties

SU Ya-Ling* ZHANG Fei-Bai DU Ying-Xun XIAO Yu-Tang

(Nanjing Institute of Geography & Limnology, State Key Laboratory of Lake Science and Environment,
Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008)

Abstract: Nanosized TiO₂ was extensively studied due to its excellent photocatalytic activity. In this work, TiO₂ nanotubes were prepared by anodizing Ti in four electrolyte, ammonium fluoride+ammonium sulfate+water (electrolyte A); ammonium fluoride+ammonium sulfate+acetic acid+water (electrolyte B); ammonium fluoride+ammonium sulfate+glycerin+water (electrolyte C); Hydrofluoric acid+Dimethyl sulfoxide+ethanol (electrolyte D). The influence of electrolyte composition on the morphology and photocatalytic performance of TiO₂ samples was investigated. The results indicated that TiO₂ nanotubes could be successfully fabricated using electrolyte A and C, and the tube diameter was in the range of 60~74 nm. When annealed under 400 °C, anatase phase was dominant; while annealed under 500 °C, a mixture of rutile and anatase phase appeared; and after annealed at 700 °C, rutile phase was predominant. TiO₂ nanotubes with excellent morphology possess a high UV absorbance. When the initial concentration of methylene blue (MB) was 10 mg·L⁻¹, the removal of MB reached 89.98% by TiO₂ nanotubes annealed at 500 °C. Pseudo-first-order kinetics was also confirmed in the photocatalytic process of MB, and the apparent rate constant was 0.079 30.

Key words: TiO₂ nanotubes; anodization; photocatalysis; methylene blue

收稿日期: 2009-07-20。收修改稿日期: 2009-09-07。

国家自然科学基金资助项目(No.20906097), 中国科学院创新工程科研项目资助(No.07SL011008)。

*通讯联系人。E-mail: ylsu@niglas.ac.cn, Tel: 025-86882116

第一作者: 苏雅玲, 女, 29 岁, 助理研究员, 博士; 研究方向: 高级氧化技术。

纳米 TiO₂ 是一种重要的无机功能材料,因其光催化性能强、稳定性好和价格低廉等优势成为一种优良的光催化材料^[1-4],对诸多环境污染物有显著的光催化降解作用。作为光催化技术的核心,提高 TiO₂ 的光催化活性是当前光催化研究中最重要研究课题。在众多形貌的纳米 TiO₂ 材料中,TiO₂ 粉末的直接使用,存在催化剂易凝聚、易中毒失活和难分离回收等缺点,而常规固定相体系又存在固定化条件相对苛刻和光催化活性下降等不足。研制固定化性能良好、具有高活性和良好稳定性的 TiO₂ 光电极,既能避免粉末回收问题,又具有较强的降解污染物的能力,需着重研究。TiO₂ 纳米管具有比粉体和薄膜更大的比表面积、孔体积和更高的表面能,同时还具有更强的吸附能力,表现出更高的光催化性能和光电转化效率,在实际应用领域具有更优良的性能。目前,TiO₂ 纳米管的制备方法有模板法^[5]、水热合成法等^[6-9]、阳极氧化法等^[10-12]。其中,阳极氧化法是一种成本低廉、效果明显的 TiO₂ 纳米管的制备方法,具有操作简单、可控性好、纳米管排列紧密和不易脱落等优点。

阳极氧化法过去被用于制备一些金属氧化物薄膜,如 Masuda 等早在 1995 年就利用草酸电解液制备氧化铝薄膜,近年来阳极氧化法制备纳米管二氧化钛引起了许多研究者的关注,研究采用的电解液种类很多。电解液中主要成分为强氧化性酸或酸根离子,目前研究最多的为 HF^[13-17]和含氟盐类^[18-25],其它还有高氯酸、高氯酸钠、氯化钠^[26]、硫酸^[27]等。电解液所采用的溶剂主要为水,但近年来逐渐开始对有机溶剂进行研究,如乙酸^[14,15]、甘油^[23,28]、二甲基亚砷与乙醇混合溶剂^[16]、二甲基亚砷与甘油混合溶剂^[29]等。在含氟电解液中,F⁻在阳极氧化中起主要作用,但是电解液中其它电介质成分的不同对于纳米 TiO₂ 的形貌也有很大影响。

本文采用阳极氧化法制备出 TiO₂ 纳米管,利用场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线衍射法(XRD)、紫外-可见分光光度法(UV-Vis)、电化学分析仪等技术对催化剂进行表征,对比了四种不同电解液制备出催化剂的表面形貌以及光催化性能。对亚甲基蓝模拟废水进行了紫外光催化降解实验,研究了光催化剂的性能和影响因素,并进行了反应的动力学研究。

1 实验部分

钛板先用金相砂纸磨抛至表面无划痕,然后按

顺序分别放入蒸馏水、丙酮、蒸馏水中超声清洗,清洗时间各 15 min,最后置于空气中干燥。制备时采用量程为 0~30 V 的可调式直流稳压稳流电源,钛板作为阳极,镍板作为阴极,加入电解液。本研究了 4 种不同电介质成分电解液制备出的纳米二氧化钛,4 种电解液成分为:A 氟化铵+硫酸铵+水;B 氟化铵+硫酸铵+乙酸+水;C 氟化铵+硫酸铵+甘油+水;D 氢氟酸+二甲基亚砷(DMOS)+乙醇。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 60 min,阳极电压为 20 V。反应结束后,样品用蒸馏水清洗,置于空气中干燥。干燥后的样品放入管式电阻炉中在空气中煅烧,煅烧温度 400~700 ℃,升温速度 10 ℃·min⁻¹,煅烧时间 120 min。

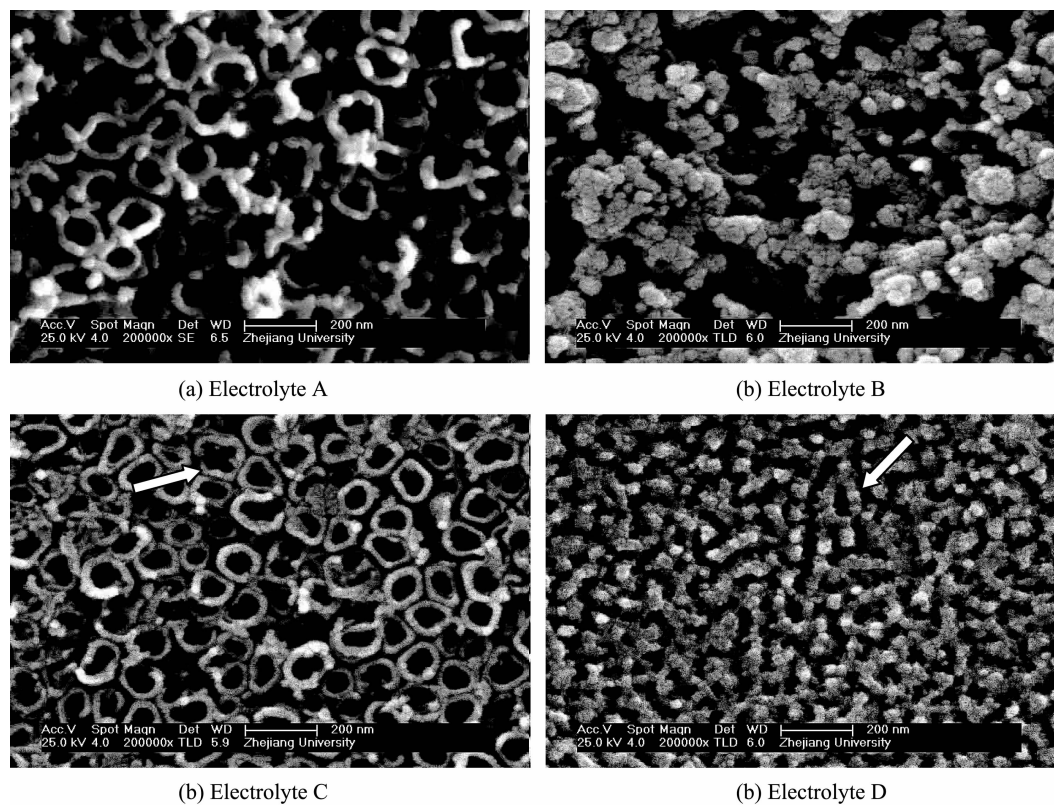
TiO₂ 纳米管的形貌在 JSM-5600LV 场发射电子显微镜(FE-SEM)上测定。晶型在 D/max-RA 转靶 X 射线多晶衍射仪上测定,Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm),扫描范围($2\theta=20^\circ\sim80^\circ$)。催化剂的漫反射吸收光谱在 Lambda 35 紫外可见分光光度计(PerkinElmer)上分析,该仪器量程为 190~1100 nm,配有镜面反射光谱附件。

光催化降解反应在室温条件下进行,反应前先将人工配制的 300 mL 亚甲基蓝溶液倒入反应器中,曝气流量 10 L·min⁻¹,充分搅拌使得亚甲基蓝在催化剂表面吸附。30 min 后催化剂达到吸附饱和时打开紫外光源和冷却水。水样采用紫外-可见分光光度计在 292 和 664 nm 处测定其吸光度,计算亚甲基蓝去除率。

2 结果与讨论

图 1 为 4 种不同电解液制备的 TiO₂ 纳米膜层形貌。由图 1 可以看出,电解液 A 和 C 都制备出了形貌清晰的二氧化钛纳米管,且 A 制备的纳米管间隔较大,管形更加均匀,管口形状接近圆形,管径平均约为 74 nm,壁厚平均约为 25 nm;C 中的纳米管排列较为紧密,管口形状不规则,管径平均约为 60 nm,壁厚平均约为 24 nm。值得注意的是,不同的电解液制备出的二氧化钛纳米管壁厚却基本一致,同时由于反应时间对已经形成的纳米管管径、壁厚等横剖面结构没有影响,因此影响壁厚的主要因素应该是电解液中 F⁻的含量及存在形式。本实验电解液 A 和电解液 C 中的含氟成分均为 0.5wt%的 NH₄F。

电解液 B 和 D 没有制备出纳米管结构,而是形成了疏松的海绵状空间孔道结构(图 1b)和蜂窝状多

图 1 不同电解液制备的 TiO_2 纳米膜层 FE-SEM 图Fig.1 SEM images of TiO_2 nanofilm layers anodized in different electrolytes

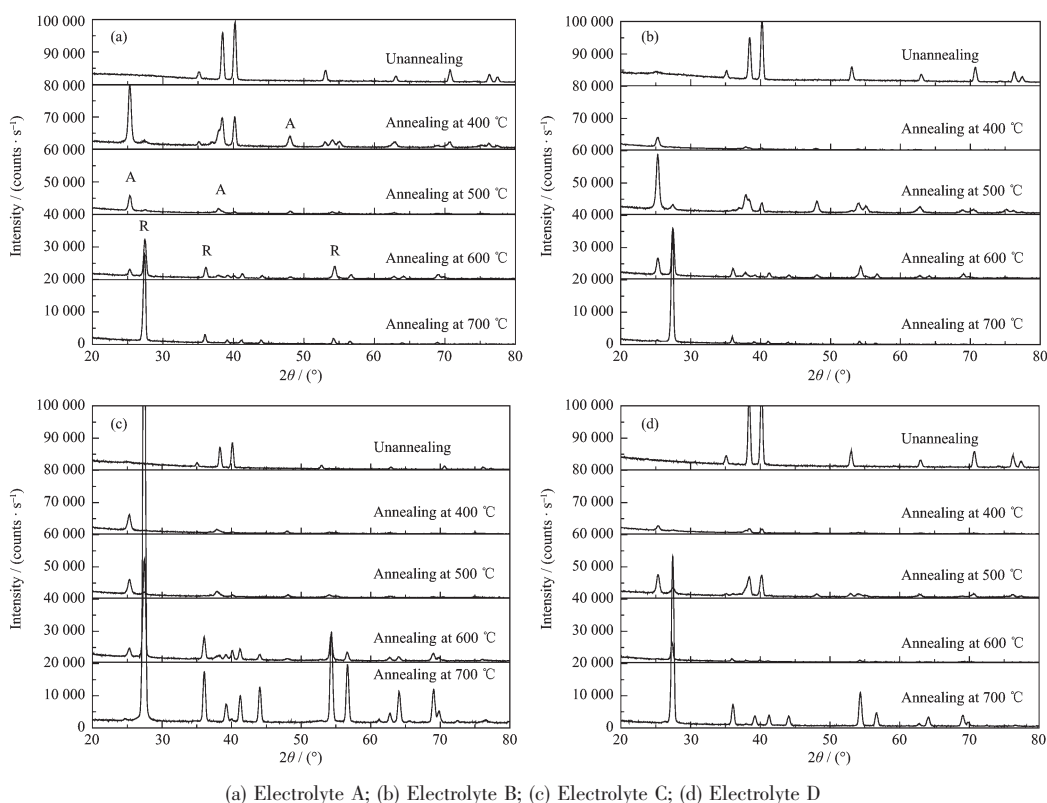
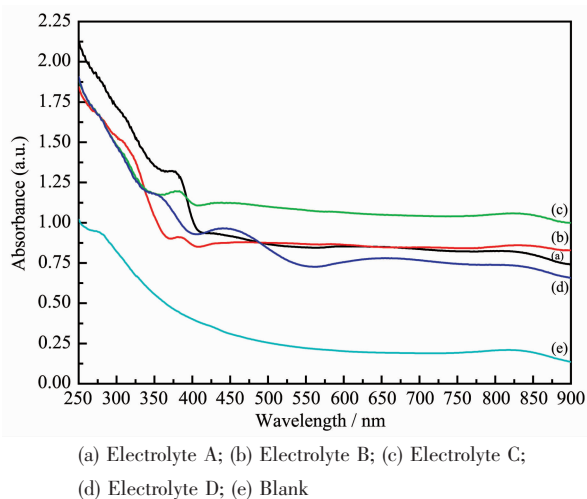
孔结构(图 1d)。电解液 B 中海绵状结构的形成可能是由于电解液 pH 值较高,造成二氧化钛化学溶解较快,无法形成纳米管结构。而电解液 D 中形成的蜂窝状多孔结构其实是纳米管结构形成之前的过渡形态,图 1c 中箭头处可以看出纳米管结构是由几个小孔互相连接形成,在图 1d 箭头处可以看到一个正在形成中的纳米管结构。如果延长反应时间,电解液 D 中也可以形成纳米管结构。有文献报道采用二甲亚砜为溶剂反应时间长达 48 h^[6]。

图 2 为 4 种电解液制备出的 TiO_2 纳米膜层 XRD 图。未煅烧样品的衍射峰均为钛基体的特征峰,为无定型 TiO_2 。经过 400 °C 煅烧,出现明显锐钛矿相特征峰 (101 晶面, $2\theta=25.3^\circ$; 004 晶面, $2\theta=37.8^\circ$; 200 晶面, $2\theta=48.0^\circ$)。经过 500 °C 煅烧,锐钛矿相特征峰衍射强度与 400 °C 相比有所下降,有较弱的金红石相特征峰出现(110 晶面, $2\theta=27.4^\circ$)。当煅烧温度上升到 600 °C 时,锐钛矿相 101、004、200 晶面衍射强度大大下降,金红石相 110 晶面衍射强度增加且出现新的特征峰(101 晶面, $2\theta=36.1^\circ$; 211 晶面, $2\theta=54.3^\circ$)。经过 700 °C 煅烧,锐钛矿相消失,完全为金红石相。结果表明,决定晶型的主要因素是

煅烧温度。

图 3 为不同电解液制备的 TiO_2 纳米膜层吸收光谱,其中空白为钛板。与空白相比,纳米 TiO_2 膜层对紫外光的吸收能力有大幅度提高。电解液 A 制备出的 TiO_2 纳米管在紫外光区有着优异的吸收能力(图 3a)。电解液 B 制备出的纳米 TiO_2 催化剂表面形貌为海绵状结构,与纳米管结构相比,在紫外光区吸收强度略低(图 3b)。电解液 C 制备出的 TiO_2 纳米管在可见光区的吸收能力最强(图 3c),这可能是由于其较小的管径和管间距。电解液 D 制备出的纳米管二氧化钛吸收光谱在可见光范围内波动较大,形成几个较弱的吸收峰(图 3d)。

图 4 为亚甲基蓝紫外光催化降解过程中的吸收光谱变化。采用催化剂 A, 600 °C 煅烧,反应条件为加入催化剂有效面积为 60 cm^2 , 曝气量 10 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, pH=6, 亚甲基蓝浓度 10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经过 30 min 反应,亚甲基蓝的 3 个主要吸收峰强度均有大幅度下降。其中 664 nm 处吸收峰下降最快,这是由于与氯原子相连的二甲氨基带正电荷且形成一个 C=N, 稳定性较弱,容易降解。从图中可以看出反应过程中 664 nm 处的吸收峰发生了明显的蓝移,最大吸

图 2 不同电解液制备的 TiO₂ 纳米膜层 XRD 图Fig.2 XRD patterns of TiO₂ nanofilm layers anodized in different electrolytes图 3 不同电解液制备出的 TiO₂ 纳米膜层紫外-可见漫反射吸收光谱图Fig.3 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of TiO₂ nanofilm layers anodized in different electrolytes

收波长从反应开始时的 664 nm 处移动到 634 nm, 并与 614 nm 处的吸收峰叠加为一个吸收带, 这与亚甲基蓝在 Ag₃VO₄ 光催化剂上的降解情况相似^[30]。发生这种变化的原因是二甲氨基降解过程中的脱

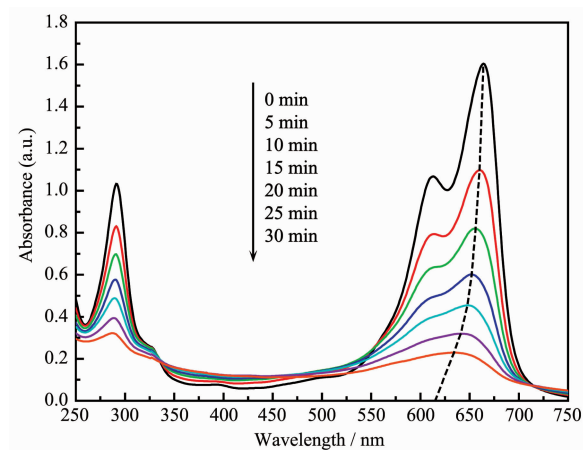


图 4 亚甲基蓝紫外光催化降解过程中吸收光谱变化

Fig.4 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of TiO₂ nanofilm layers anodized in different electrolytes

甲基作用^[31-33]。

由于 614 nm 处吸收峰在降解过程中逐渐消失, 因此, 计算亚甲基蓝浓度时主要利用 292 nm 和 664 nm 这 2 个主要的吸收峰。其中 292 nm 处对应

的基团为吩噻嗪杂环, 664 nm 处对应的基团为二甲氨基^[34,35]。目前文献报道多以 664 nm 处吸光度计算其含量^[36,37], 二甲氨基为亚甲基蓝的主要发色基团, 以 664 nm 处吸光度为计算依据可以较好的反映对亚甲基蓝溶液色度的去除(方法一)。用 664 nm 处吸光度计算亚甲基蓝浓度的前提是以二甲氨基的降解为亚甲基蓝降解的标准, 这对于以去除色度为目的的研究是合理的, 但是对以亚甲基蓝降解为目的的研究采用这一标准却并不可靠, 因为作为亚甲基蓝主体的吩噻嗪杂环依然存在, 并且 664 nm 处于可见光区, 如果降解母体在可见光区有吸收, 其降解过程中很可能由于自由基的作用, 使其发色团发生变化而使分子在设定波长处吸收峰减弱, 但在一定条件下分子整体仍恢复到反应前的状态^[34], 这种情况下分析得到的有机物降解信息并不真实。以 292 nm 处吸光度为计算依据可以说明吩噻嗪杂环的降解情况(方法二), 但同时紫外光区的吸收光谱也可能会受到降解产物分子碎片的影响。利用两种不同波长吸收峰计算出来的亚甲基蓝降解率也不同。例如, 由图 4 中吸收光谱数据计算降解率, 方法一计算出的降解率为 85.70%, 而方法二计算出的降解率为 68.83%, 可见吩噻嗪杂环的降解比二甲氨基要困难。因此, 在光催化降解亚甲基蓝研究中, 综合考虑

两处吸光度为亚甲基蓝浓度计算依据更为合理。

图 5 对比了几种催化剂降解效果。图 5a 为 664 nm 处吸光度数据计算出的亚甲基蓝浓度, 图 5b 为 292 nm 处吸光度数据计算出的亚甲基蓝浓度。加入催化剂后亚甲基蓝中二甲氨基的降解率略有增加, 但效果不明显, 降解率从 81.94%(空白)分别上升到 85.70%(催化剂 A) 和 83.62%(催化剂 C), 但是吩噻嗪杂环的降解率有较大提升, 从 57.87%(空白)上升到 68.83%(催化剂 A)和 65.93%(催化剂 C)。这说明二甲氨基作为亚甲基蓝的主要生色团有一定的光敏性, 其降解主要依靠紫外光的照射, 催化剂的加入影响较小。吩噻嗪杂环结构降解较为困难, 加入催化剂后效果明显。其中, 催化剂 A 的效果略好一些, 这与之之前催化剂的紫外-可见漫反射吸收光谱分析结果吻合。虽然催化剂 C 由于管径较小, 比表面积较大, 但是催化剂 A 在紫外光区的吸收强度更大, 光催化能力更强。纳米管二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的主要控制过程并不是催化剂表面的吸附过程, 而是催化剂表面光生空穴-电子对的形成过程。此外, 从图 5 中还可以看出, 单纯的亚甲基蓝光解过程浓度-时间曲线接近线性关系, 而加入催化剂后曲线呈指数衰减变化, 其后的动力学研究部分将详细分析。

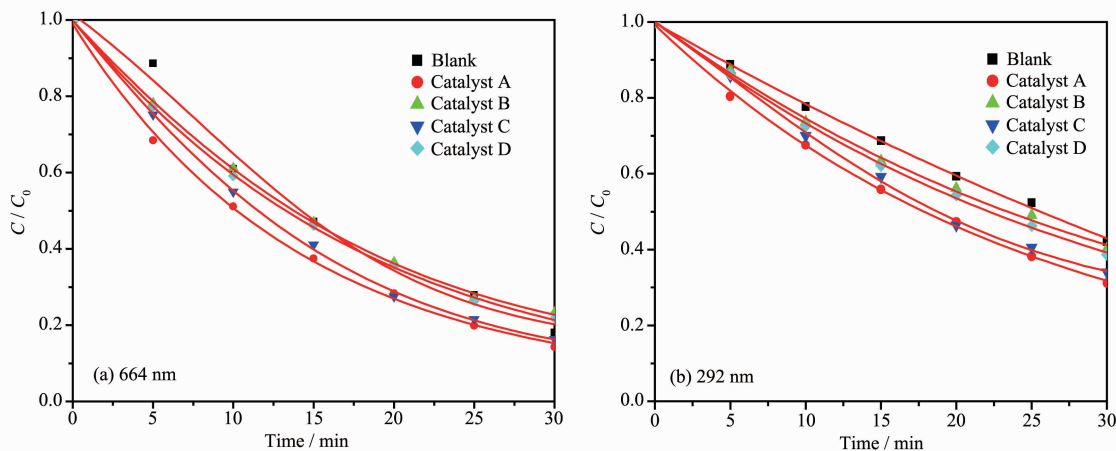


图 5 催化剂降解效果比较

Fig.5 Comparison of catalytic efficiency among catalysts

图 6 考察了 pH 值对亚甲基蓝降解效果的影响。可以看出, pH 值对亚甲基蓝的脱色率影响不大(664 nm 处吸光度), 在酸性条件下随着 pH 值降低降解率略有上升, 碱性条件下变化较小。这说明, 亚甲基蓝颜色(二甲氨基)的去除主要为紫外光照射的结果, pH 值变化对紫外光影响不大, 而降低 pH 值有利于二甲氨基的降解, 但并不是主要因素。292

nm 处吸光度表示亚甲基蓝主体吩噻嗪杂环的降解, 以此来表示亚甲基蓝的降解率。pH 值对亚甲基蓝的降解率有较大的影响, 在 pH=4 和 8 的情况下都出现了较高的降解率。研究表明, 溶液 pH 值对降解速率的影响主要通过改变催化剂表面的荷电状态起作用, 而表面荷电状态对有机物在催化剂颗粒表面的吸附过程起重要作用。随着溶液 pH 值升高,

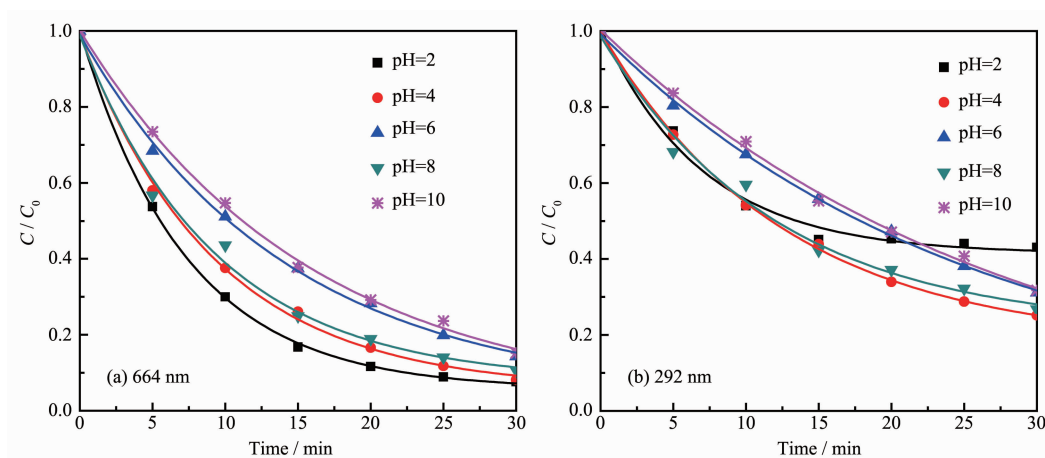
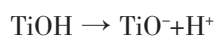
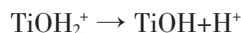


图 6 溶液 pH 值对亚甲基蓝降解过程的影响(催化剂 A)

Fig.6 Influence of pH on MB degradation (catalyst A)

TiO₂ 纳米管表面电位逐渐降低,由表面带正电荷到表面带负电荷。TiO₂ 是一种两性化合物,在水溶液中水合形成钛醇键,在不同 pH 值时存在如下平衡关系^[38]:



即表面至少存在 TiOH₂⁺、TiOH、TiO⁻ 3 种功能基团,而它们的相对数量受溶液 pH 值影响。二氧化钛的等电位点(pH_{zpc})约为 6.4。加入光催化剂有利于亚甲基蓝的降解,pH 值对降解的影响是通过影响光催化剂的性能来实现的,但在酸性和碱性情况下其影响机理有所不同。pH=4 时(pH<pH_{zpc}),催化剂表面主要是 TiOH₂⁺,而亚甲基蓝为阳离子型染料,吸附能力较弱,此时亚甲基蓝主要被溶液中的游离自由基氧化降解。pH=8 时(pH>pH_{zpc}),催化剂表面主要是 TiO⁻,催化剂对亚甲基蓝的吸附能力很强,降解

率高,此时亚甲基蓝主要通过吸附到催化剂表面被光生空穴氧化降解。

在不同温度下煅烧的催化剂由于晶型和晶粒尺寸的不同,所表现出来的催化能力也不同。图 7 为采用催化剂 A 时催化剂煅烧温度对亚甲基蓝降解过程的影响。由图可知,煅烧温度为 500 ℃ 的 TiO₂ 纳米管降解效果最好,此时 TiO₂ 为锐钛矿相与金红石相混晶状态。锐钛矿相禁带宽度较大,更容易受到紫外光激发,且晶粒尺寸较小,光生电子与空穴的复合速率较低,因此锐钛矿相比金红石相的紫外光催化能力强^[39,40]。但是,混晶状态下由于晶格缺陷较多,也可以降低光生电子与空穴的复合速率,从而提高光催化能力。因此,煅烧温度为 500 ℃ 时,锐钛矿相与少量金红石相混晶状态的 TiO₂ 反而比 400 ℃ 煅烧的纯锐钛矿相催化降解效果更好。此后,随着煅烧温度的升高,金红石相含量逐渐增加,

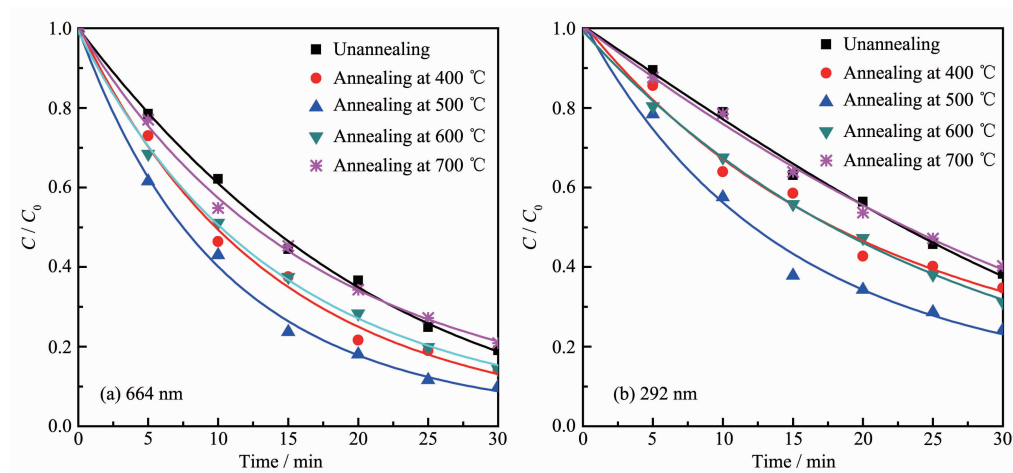


图 7 催化剂煅烧温度对亚甲基蓝降解过程的影响(催化剂 A)

Fig.7 Influence of annealing temperature on MB degradation (catalyst A)

降解率也逐渐下降,700 °C煅烧的纯金红石相 TiO₂ 催化剂降解率甚至低于未煅烧的无定形 TiO₂。

图 8 为采用催化剂 A 时亚甲基蓝初始浓度对降解过程的影响。随着亚甲基蓝浓度升高,其降解率逐渐下降,降解量上升。亚甲基蓝浓度从 5 mg·L⁻¹ 升到 10 mg·L⁻¹ 其降解率变化不大略有下降,但从 10 mg·L⁻¹ 升到 15 mg·L⁻¹ 时降解率大幅度下降,这与黎炜等^[30]报道的亚甲基蓝光催化降解情况一致。这主要是由于两方面的原因:首先,随着亚甲基蓝浓度的提高,催化剂表面的吸附过程逐渐取代空穴-电子对的形成过程成为亚甲基蓝降解的控制过程。由于催化剂表面的吸附能力是有限的,随着浓度的增加,吸附量的增加越来越困难,造成降解率下降。其次,亚甲基蓝是一种染色剂,随着浓度增加,其溶液的颜色也会加深,这样就会阻碍光线到达催化剂表面和亚甲基蓝的光解。虽然从降解量上看 10 mg·L⁻¹ 时催化剂的降解能力还没有达到饱和,但是考虑到降解率的变化,10 mg·L⁻¹ 应是该催化剂紫外光催化降解亚甲基蓝的最佳浓度。

图 9 为亚甲基蓝被不同煅烧温度催化剂降解时,采用零级和一级反应动力学方程分别拟合后的情况。图 9a 和 9b 为 C/C_0 的时间变化曲线,采用零级反应动力学方程拟合;图 9c 和 9d 为 $\ln C_0/C$ 的时间变化曲线,采用一级反应动力学方程拟合。在研究中为了方便计算,常常根据实际情况对 Langmuir-Hinshlwood 方程进行简化,常见的有方程 1 和 2 两种形式^[41,42],方程 1 为强吸附条件下简化得到的零级反应动力学方程, C/C_0 同 t 呈线性关系,方程 2 为弱吸附条件下简化得到的一级反应动力学方程, $\ln C_0/C$ 同 t 呈线性关系。

$$\frac{C}{C_0} = 1 - k_0 t \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_1 t \quad (2)$$

式中: k_0 :零级反应表观速率常数; k_1 :一级反应表观速率常数。

表 1 为各图所对应的拟合相关系数。煅烧温度的变化对催化剂的吸附能力影响不大,亚甲基蓝在不同煅烧温度下制备出的催化剂上的光催化降解

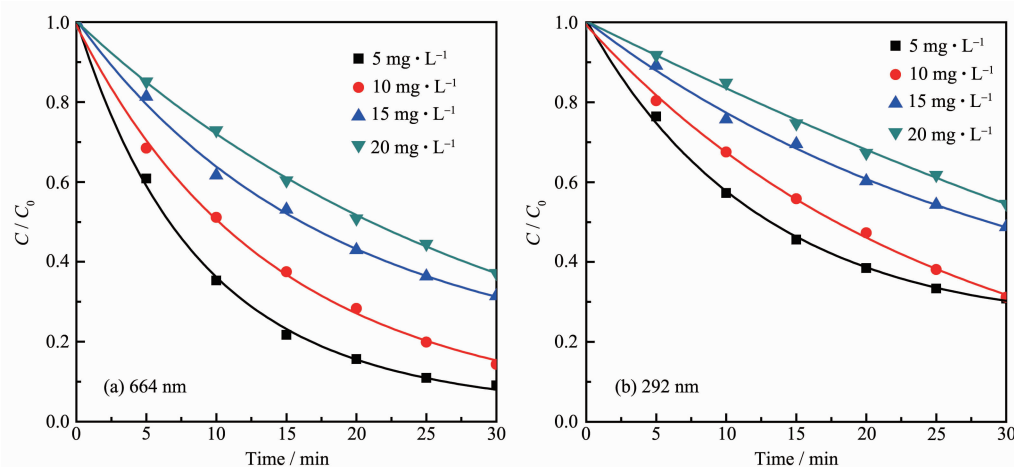
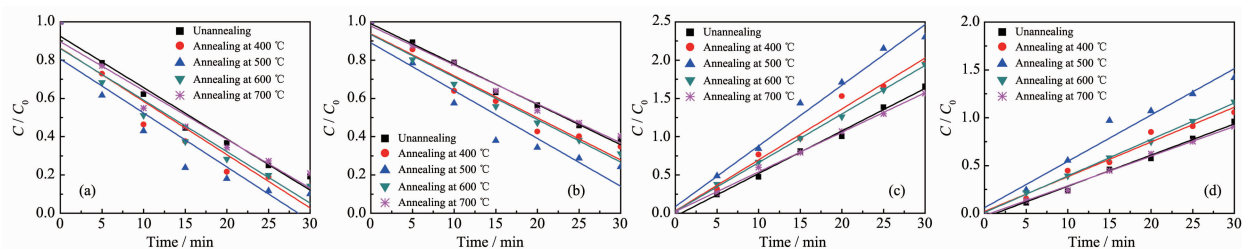


图 8 亚甲基蓝初始浓度对降解过程的影响(催化剂 A)

Fig.8 Influence of MB concentration on MB degradation (catalyst A)



(a) Simulation for zero-order reaction dynamic equation, 664 nm; (b) Simulation for zero-order reaction dynamic equations, 292 nm; (c) Simulation for first-order reaction dynamic equations, 664 nm; (d) Simulation for first-order reaction dynamic equations, 292 nm

图 9 亚甲基蓝在不同煅烧温度催化剂上降解的动力学方程拟合

Fig.9 Simulation for dynamic equations of MB degradation by catalysts annealed under different temperature

都符合一级反应动力学方程。采用拟合数据对方程 1 和 2 进行修正,可以得到反应溶液不同 pH 值亚甲基蓝降解的动力学方程,见表 1。动力学方程拟合曲线的斜率即为反应表观速率常数,见表 2。催化剂煅烧温度对亚甲基蓝降解动力学的影响没有其他

因素那么明显,变化规律也比较简单,存在一个最佳煅烧温度 500 ℃。煅烧温度主要影响的是催化剂对光线的吸收能力和光生空穴-电子对的形成,而对催化剂的吸附能力影响较小,因此对降解动力学影响较弱。

表 1 亚甲基蓝光催化降解动力学方程

Table 1 Simulation for dynamic equations of MB degradation

Annealing temperature / ℃	MB radical	Dynamic equation
Before annealing	Dimethylamino	$\ln(C/C_0)=0.055\ 66t-0.038\ 28\ (R=0.994\ 3)$
	Phenothiazines rings	$\ln(C/C_0)=0.032\ 57t-0.042\ 46\ (R=0.989\ 8)$
400	Dimethylamino	$\ln(C/C_0)=0.066\ 54t+0.031\ 33\ (R=0.982\ 6)$
	Phenothiazines rings	$\ln(C/C_0)=0.036\ 31t+0.020\ 19\ (R=0.972\ 9)$
500	Dimethylamino	$\ln(C/C_0)=0.079\ 30t+0.085\ 92\ (R=0.981\ 1)$
	Phenothiazines rings	$\ln(C/C_0)=0.048\ 43t+0.059\ 44\ (R=0.963\ 2)$
600	Dimethylamino	$\ln(C/C_0)=0.063\ 53t+0.025\ 83\ (R=0.998\ 5)$
	Phenothiazines rings	$\ln(C/C_0)=0.038\ 18t+0.009\ 06\ (R=0.998\ 7)$
700	Dimethylamino	$\ln(C/C_0)=0.051\ 74t+0.022\ 29\ (R=0.996\ 8)$
	Phenothiazines rings	$\ln(C/C_0)=0.031\ 03t+0.0222\ 1\ (R=0.994\ 2)$

表 2 亚甲基蓝紫外光催化降解的动力学方程表观速率常数

Table 2 Apparent rate constants of dynamic equations of MB degradation

Annealing temperature / ℃	MB radical	Apparent rate constant / min ⁻¹
Before annealing	Dimethylamino	$k_1=0.055\ 66$
	Phenothiazines rings	$k_1=0.032\ 57$
400	Dimethylamino	$k_1=0.066\ 54$
	Phenothiazines rings	$k_1=0.036\ 31$
500	Dimethylamino	$k_1=0.079\ 30$
	Phenothiazines rings	$k_1=0.048\ 43$
600	Dimethylamino	$k_1=0.063\ 53$
	Phenothiazines rings	$k_1=0.038\ 18$
700	Dimethylamino	$k_1=0.051\ 74$
	Phenothiazines rings	$k_1=0.031\ 03$

3 结 论

采用阳极氧化法制备出 TiO₂ 纳米管,对比了 4 种电解液类型对 TiO₂ 氧化膜层表面形貌及光催化性能的影响。电解液 A 和 C 都制备出了形貌清晰的 TiO₂ 纳米管,管径约为 60~74 nm。样品经 400 ℃煅烧,TiO₂ 晶型主要为锐钛矿相;经 500 ℃煅烧,出现少量金红石相;经 700 ℃煅烧,晶型全部为金红石相。具有良好形貌的 TiO₂ 纳米管同时具有良好的紫外光吸收能力。当亚甲基蓝初始浓度为 10 mg·L⁻¹,经 500 ℃煅烧的催化剂光催化活性最佳,光照 30 min 亚甲基蓝的降解率达 89.98%;亚甲基蓝光催化降解反应符合一级反应动力学,反应速率常数

为 0.079 30。

参考文献:

- [1] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:624~627
- [2] Zan L, Fa W, Peng T, et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2007**, **86**:165~169
- [3] Livraghi S, Votta A, Paganini M C, et al. *Chem. Commun.*, **2005**,**4**:498~500
- [4] YU Hong-Tao(于洪涛), ZHAO Hui-Min(赵惠敏), QUAN Xie (全 燮) et al. *Chinese Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2006**,**51** (15):1851~1853
- [5] LI Xiao-Hong(李晓红), ZHANG Xiao-Gang(张校刚), LI Hu-

- Lin(力虎林). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(1):130~132
- [6] Diamanti M V, Pedeferra M P. *Corros. Sci.*, **2007**,**49**:939~948
- [7] Xie Y. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:3399~3409
- [8] Wu X, Jiang Q Z, Ma Z F, et al. *Solid State Commun.*, **2005**, **136**:513~517
- [9] ZHAO Hui-Min(赵惠敏), CHEN Yue(陈越), QUAN Xie(全燮), et al. *Chinese Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **2007**,**52**(2):158~162
- [10] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. *Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:15754~15759
- [11] LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), ZUO Juan(左娟), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(9):1063~1066
- [12] Raja K S, Gandhi T, Misra M. *Electrochem. Commun.*, **2007**, **9**:1069~1076
- [13] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**:3331~3334
- [14] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *Sol. Energ. Mat. & Sol. C*, **2006**,**90**:2011~2075
- [15] Chen S G, Paulose M, Ruan C M, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2006**,**177**:77~184
- [16] Ruan C M, Paulose M, Oomman K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:15754~15759
- [17] Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:1321~1325
- [18] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:2100~2102
- [19] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**:505~509
- [20] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, et al. *Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:B405~B410
- [21] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:3679~3684
- [22] Cai Q Y, Paulose M, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2005**,**20**:230~235
- [23] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:7463~7465
- [24] Zhuang H F, Lin C J, Lai Y K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**:4735~4740
- [25] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:3679~3684
- [26] Hahn R, Macak J M, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**:947~952
- [27] WANG Wei(王伟), TAO Jie(陶杰), ZHANG Wei-Wei(章伟伟), et al. *Titanium Industry Progress(Tai Gongye Jinzhan)*, **2005**,**22**(2):30~33
- [28] Yin Y X, Jin Z G, Hou F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:2384~2389
- [29] YIN Yu-Xing(阴育新), JIN Zhen-Guo(靳正国), HOU Feng(侯峰). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1797~1802
- [30] LI Wei(黎伟), LI Hua-Ming(李华明), XU Hui(许晖), et al. *Environ. Sci. & Technol.(Huanjing Kexue Yu Jishu)*, **2009**,**32**(2):42~45
- [31] Wananabe T, Takizawa T, Honda K. *J. Phys. Chem.*, **1997**, **81**:1845~1851
- [32] Inoue T, Wananabe T, Fujishima A. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**124**:719~726
- [33] Disanto A R, Wagner J G. *J. Pharm. Sci.*, **1972**,**61**:598~602
- [34] ZHAO Yao-Xing(赵瑶兴), SUN Xiang-Yu(孙祥玉). *Organic Molecule Structure Spectrographical Identification(有机分子结构光谱鉴定)*. Beijing: Science Press, **2003**.
- [35] XUE Zhao-Ming(薛照明), ZHANG Xuan-Jun(张宣军), TIAN Yu-Peng(田玉鹏). *Spectrosc. Spect. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2004**,**24**(6):704~707
- [36] WAN Bin(万斌), SHEN Jia-Nian(沈嘉年), CHEN Ming-Bo(陈鸣波), et al. *Chinese J. Appl. Chem.(Yingyong Huaxue)*, **2008**,**25**(6):665~668
- [37] YANG Gui-Peng(杨桂朋), SUN Lu-Ni(孙璐霓), ZHOU Li-Min(周立敏). *J. Ocean Univ. China(Zhongguo Haiyang Daxue Xuebao)*, **2009**,**39**(1):105~108
- [38] HUANG Zong(黄棕), WANG Liang-Zhong(王良众), XU Yue-Hua(徐悦华), et al. *Chem. World(Huaxue Shijie)*, **2002**,**9**:494~497
- [39] Scalfani A, Palmisano L, Schiavello M. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:829~832
- [40] Rosenberger G, Moser J, Grätzel M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**,**107**:8054~8059
- [41] LIU Shou-Xin(刘守新), LIU Hong(刘鸿). *Basis and Application of Photocatalysis and Photoelectrocatalysis(光催化及光电催化基础与应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2006**.
- [42] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**:69~96