

CdS 修饰 TiO₂ 纳米管阵列的制备及光催化性能研究

薛峰, 王玲, 薛建军, 包祖国, 陶海军, 曹志斌

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 首先通过恒压阳极氧化法在纯钛箔表面制备 TiO₂ 纳米管阵列, 其次运用电化学沉积法在 TiO₂ 纳米管阵列表面修饰 CdS 颗粒, 最后表征其对甲基橙的光催化降解性能。研究表明, 通过电化学沉积可以在管阵列表面获得均匀分布的 CdS 纳米颗粒。TiO₂ 纳米管阵列在经过 CdS 修饰后, 对可见光的吸收范围明显增大; 光照 2 h 后, 对甲基橙的降解效率由修饰前的 57.1% 提高到修饰后的 76.4%, COD 的去除率也从 49% 提高到 70.6%。

关键词: 阳极氧化; TiO₂ 纳米管阵列; CdS 纳米颗粒; 光催化

中图分类号: TG 146.2⁺3; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1238-04

自 1972 年 Fujishima 等发现光照 TiO₂ 半导体电极具有分解水的功能^[1], 特别是 1976 年 Carey 等陆续报道了在紫外光照射下 TiO₂ 水体系可使各种难降解有机化合物降解以来^[2], 纳米 TiO₂ 光电催化氧化技术作为一种水处理的方法引起广泛的重视。然而, TiO₂ 光催化剂大规模的工业应用受到 3 个关键技术难题的制约: (1) 量子效率低; (2) 太阳能利用率低; (3) 保持高活性并将其均匀负载比较困难。因此, 许多学者在 TiO₂ 改性方面做了大量的研究工作^[3-5]。其中针对太阳能利用率低这个难题, 开发可见光激发的光催化剂是个有效途径。扩展光催化剂的可见光吸收范围的方法有: 贵金属修饰、窄禁带半导体复合、染料光敏化、金属离子与非金属离子掺杂、离子注入^[6,7]等。在复合窄禁带半导体研究方面, 许多学者将 CdS、CdSe、PbS、Fe₂O₃ 等窄禁带半导体与 TiO₂ 进行复合, 制备出表面或体相复合物, 提高了光催化剂对可见光的响应性能^[8]。本实验运用电化学沉积法将 CdS 颗粒修饰在 TiO₂ 纳米管阵列表面, 研究其对甲基橙的光催化降解性能。

1 实验

TiO₂ 纳米管阵列的制备在自制的阳极氧化装置中进行。0.5% HF (质量分数) 水溶液为电解液, 电源为恒压/恒流源, 特定尺寸 (3 cm × 2 cm) 的钛箔试样片为阳极, 铂片为阴极, 两极间距离为 4 cm, 试验中保持室温 (20 °C)。试样的制备采用恒压阳极氧化法, 选取 20 V 的恒定电压, 氧化时间分别是 20 min, 1 h, 实验过程中采用

磁力搅拌保持整个体系温度和电解质成分的均匀, 促进体系散热。

氧化后的试样放置在管式炉中, 空气中升温到 450 °C, 恒温下保温 3 h 后随炉冷却即得到结晶态的 TiO₂ 纳米管阵列。前期的研究表明, 450 °C 热处理后, TiO₂ 为锐钛矿相和金红石相的混晶, 具有更高的光催化活性^[9]。

选取 30 mg/L 的甲基橙模拟废水作为光催化对象, 研究不同结构参数的 TiO₂ 纳米管阵列对甲基橙的降解率及其化学需氧量 (COD) 的去除率。采用惠普上海分析仪器有限公司有限责任公司的 6010 紫外-可见光分光光度计测定甲基橙在最大吸收波长 463.5 nm 处的吸光度 *A*, 根据 Beer 定律计算降解率。COD 的去除率通过 COD 测定仪 (HE99721) 的测量并计算获得。氧化膜表面、截面形貌的表征采用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜。

将热处理后的 TiO₂ 纳米管阵列置于盛有 50 mL 甲基橙溶液的石英反应器中, 用循环水冷却使反应过程中石英反应器保持 25 °C 左右。高压汞灯垂直放于双壁 U 形石英冷却套管中。

利用三电极体系在热处理后的 TiO₂ 纳米管阵列上电沉积 CdS。其中三电极体系为: 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为对电极, 表面有 TiO₂ 纳米管阵列的钛箔为工作电极。电解液主要为 0.05 mol/L 硫代乙酰胺 (CH₃CSNH₂) 与 0.1 mol/L 的氯化镉 (CdCl₂) 的混合溶液。采用电化学工作站作为工作电源, 电压为 -0.65 V, 电化学沉积时间是 2000 s。制备的试样再经 350 °C N₂ 气氛热处理。此外, 试样表面、截面形貌的表征同

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2009-04-17

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划 (2006BAD04A12)

作者简介: 薛峰, 男, 1984 年生, 硕士生, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-52112911; 通讯作者: 王玲, 电话: 025-52112911

TiO₂ 纳米管阵列的表征。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的表征

图1为20 V氧化电压下,不同氧化时间制备的TiO₂ 纳米管阵列形貌。由前期的研究可知^[10], TiO₂ 纳米管阵列的生长过程是一个动态平衡过程(溶解与生长的动态平衡过程),当氧化时间达到一定值时,纳米管的长度即达到最大值。在本试验条件下,当氧化时间进行至1 h时,纳米管长度即达到极限值500 nm。由图1可以清晰看出,此试验条件可以制备出形貌规则的纳米管阵列结构,氧化时间对纳米管长度有显著影响(由氧化20 min时的390 nm增加至1 h的500 nm),而对纳米管的平均管内、外径值并无太大影响。

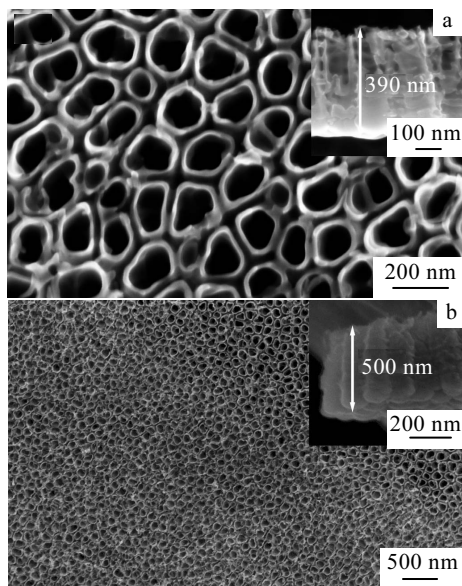


图1 不同氧化时间下 TiO₂ 纳米管阵列的表面、截面形貌

Fig.1 FE-SEM top and cross-sectional images of TiO₂ nanotube arrays anodized under 20 V for different time: (a) surface, 20 min and (b) section, 1 h

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的光催化实验

光催化实验表明:随着光照时间的增加,甲基橙的降解率及其COD的去除率都不断提高(图2)。这是因为随着光催化时间的延长,甲基橙的发色基团被破坏,长链结构断裂,甲基橙的降解率不断增加;水中的有机物被电极深度降解,逐步矿化,最终生成CO₂和H₂O,使水中还原性物质不断减少,COD值下降。此外,当阳极氧化时间从20 min延长到1 h时,甲基橙的降解率由45.1%提高到57.1%(图2a),COD的去除率由35.3%提

高到49%(图2b)。这说明当纳米管长度增加(如图1)时,有机物及光线能够进入到TiO₂ 纳米管深处,激发TiO₂ 表面的活性中心,形成了更多强氧化性的羟基自由基(OH·),氧化有机物,从而提高了光催化的效率。

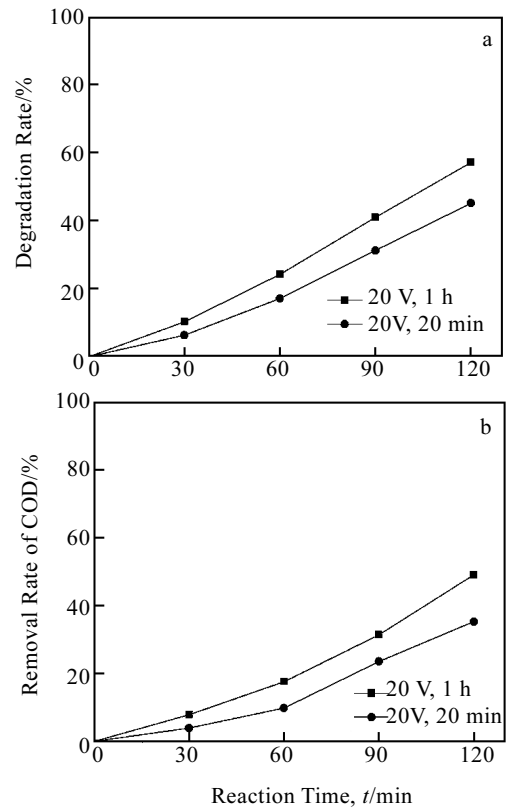


图2 不同阳极氧化时间对甲基橙降解率以及 COD 去除率的影响

Fig.2 Effect of anodizing time on the degradation of methyl orange and removal of COD: (a) the degradation of methyl orange and (b) the removal of COD

2.3 CdS 修饰 TiO₂ 纳米管阵列的制备及表征

上述表明:氧化电压为20 V,氧化时间为1 h并经过450 °C热处理的TiO₂ 纳米管阵列具有更好的光催化活性,将以此参数制备的纳米管阵列为对象,研究沉积CdS对纳米管阵列光催化性能的影响。

图3为电化学沉积CdS后TiO₂ 纳米管阵列表面、截面形貌。由图3a可以看出,电沉积后TiO₂ 纳米管阵列的表面,特别是纳米管的管壁顶端集中分布有纳米级的球状颗粒;图3b中显示,在纳米管管壁之间的空隙处也存在有少量的此种纳米颗粒。初步断定这就是所需要合成的CdS 纳米颗粒。图4和图5分别给出了修饰后TiO₂ 纳米管阵列的EDS和XRD图谱。

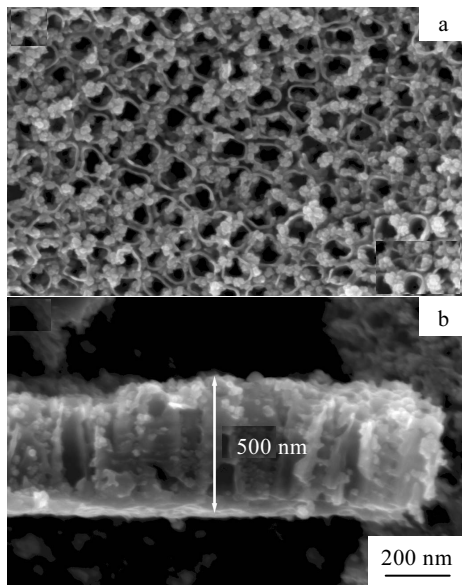


图 3 电化学沉积 CdS 后 TiO₂ 纳米管阵列表面、截面形貌
Fig.3 FE-SEM top (a) and cross-sectional images (b) of TiO₂ nanotube arrays after electrochemical deposition of CdS

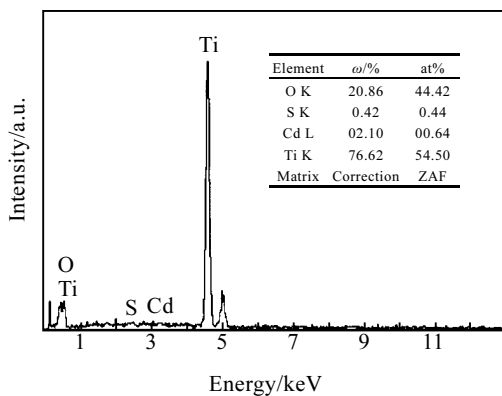


图 4 电化学沉积 CdS 后 TiO₂ 纳米管阵列的 EDS 能谱图
Fig.4 EDS pattern of TiO₂ nanotube arrays after electrochemical deposition of CdS

由EDX图谱(如图4)可以看出, CdS修饰后的TiO₂纳米管阵列除了Ti、O元素外,还包括少量的Cd、S两种元素。由图中数据可见,这两种元素的化学配比接近1:1,说明图5中纳米颗粒是以CdS的形式存在。此外,通过对试样XRD的分析,表明CdS颗粒只是沉积在纳米管的表面,并未进入TiO₂晶体的晶格,因为由图5可以看出, TiO₂在25°(锐钛矿)和27°(金红石)处的特征衍射峰在CdS沉积前后没有本质的变化。图中在26.55, 30.75, 52.16, 54.67°出现的一系列特征峰,分别对应立方晶系CdS在(111), (200), (311)和(222)晶面的衍射峰^[11]。

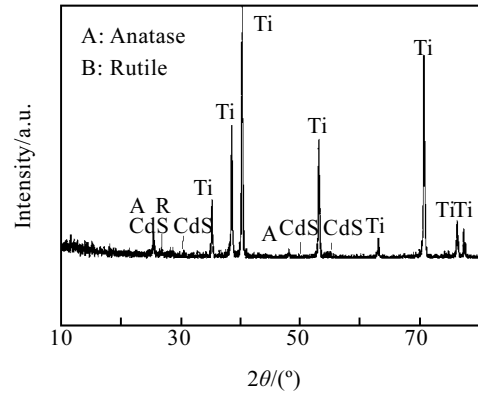


图 5 CdS 修饰后 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of TiO₂ nanotube arrays after electrochemical deposition of CdS

2.4 CdS 修饰 TiO₂ 纳米管阵列的光催化实验

图6显示用CdS修饰前后TiO₂纳米管阵列对甲基橙降解率以及COD去除率的变化情况。从图中可以看出, 电化学沉积CdS之后, TiO₂纳米管阵列的光催化性能得到了明显提高, 甲基橙的降解率由57.1%提高到

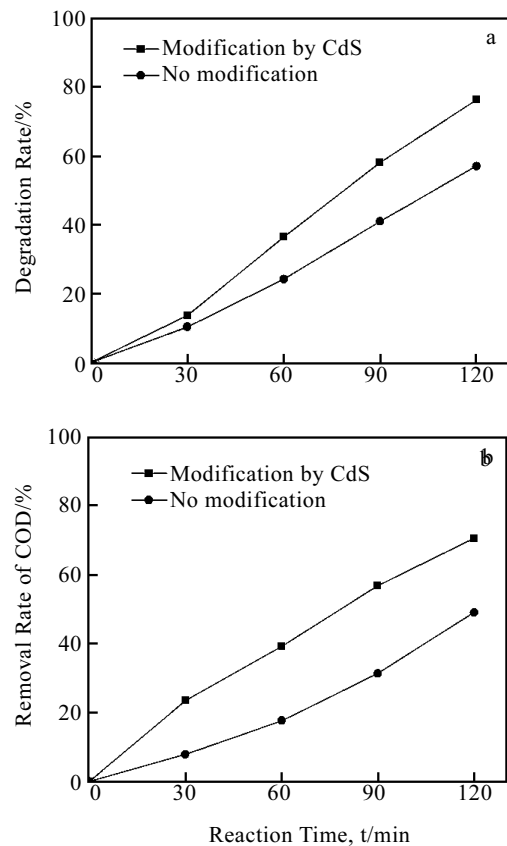


图 6 CdS 修饰之后对甲基橙降解率以及 COD 去除率的影响
Fig.6 Effect of modification by CdS on the degradation rate of methyl orange (a) and removal rate of COD (b)

76.4%(图 6a), COD 的去除率由 49%提高到 70.6%(图 6b)。CdS 的能隙宽度为 2.42 eV, 当有波长小于 425 nm 的光线入射时, CdS 价带中的电子首先被激发到导带中, 产生空穴-电子对, 由于 TiO₂ 导带的电位高于 CdS 导带, 因而 CdS 导带中的电子容易流向更高电位的 TiO₂ 导带, 而 CdS 价带中的空穴留在原处, 从而使空穴-电子对得到很好的分离, 减少了光生载流子复合, 从而大大提高光催化剂的光催化性能。此外, CdS 复合 TiO₂ 半导体还可以防止单纯 CdS 易产生的光腐蚀现象^[12,13]。

3 结论

1) 通过恒压阳极氧化法在 0.5%HF 水溶液中制备的 TiO₂ 纳米管阵列具有完整的管状结构。纳米管的长度随着时间的延长先增加后保持不变。阳极氧化时间为 20 min 时, 纳米管的长度为 390 nm 氧化时间 延长至 1 h 时, 纳米管的长度增加到 500 nm 随着阳极氧化时间的延长, 纳米管的长度增加, TiO₂ 纳米管阵列对甲基橙模拟废水的光催化降解性能增强。

2) 通过电化学沉积法, 在 TiO₂ 纳米管阵列(20 V, 1 h)表面可以制备出均匀分布的 CdS 纳米颗粒。修饰后的纳米管阵列光催化性能显著提高, 甲基橙的降解率由 57.1%提高到 76.4%, COD 的去除率由 49%提高到 70.6%。

参考文献 References

- [1] Fujishima A, Honda K, *Nature* [J], 1972, 238(53~58): 37
[2] Carey J H, Lawrence J, Tosine H W. *Bull Environ Contam*

- Toxic*[J], 1976, 16(6): 697
[3] Sukharev V I, Kershaw R. *Photochem Photobiol A*[J], 1996, 98(3): 165
[4] Yan Xiuru(颜秀茹), Li Xiaohong(李晓红), Song Kuangxiu(宋宽秀) et al. *Technology of Water Treatment*(水处理技术)[J], 2000, 26(1): 42
[5] Liu Ping(刘平). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报)[J], 2001, 17(3): 265
[6] Shen Weireng(沈伟韧), Zhao Wenkuan(赵文宽), He Fei(贺飞) et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 1998, 10(4): 349
[7] Wu Yu(吴越). *Catalytic Chemistry*(催化化学)[M]. Beijing: Science Press, 2001: 68
[8] Guan G Q, Kida T, Kusakabe K et al. *Applied Catalysis A: General* [J], 2005, 295: 71
[9] Tao Haijun(陶海军), Qin Liang(秦亮), Wang Ling(王玲) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(5): 693
[10] Tao Haijun(陶海军). *Fabrication and Properties of TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation TiO₂(TiO₂ 纳米管阵列的阳极氧化制备及性能研究)*[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008
[11] Siguang Chena et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2006, 177: 177
[12] Lee J, Park H, Choi W. *Environ Sci Technol*[J], 2002, 36: 5462
[13] Wu Fengxia (吴凤霞), Yin Hairong(殷海荣), Yang Yong(杨勇) et al. *Foshan Ceramics*(佛山陶瓷)[J], 2001, 11(6): 10

Fabrication and Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanotube Arrays Modified by CdS

Xue Feng, Wang Ling, Xue Jianjun, Bao Zhuguo, Tao Haijun, Cao Zhibing
(Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Titanium oxide nanotube arrays were fabricated from a pure titanium foil with invariable anodizing voltage. CdS nanoparticles were then deposited upon the TiO₂ nanotube arrays by electrochemical deposition method. And it was used to degrade the methyl orange. Results showed that CdS nanoparticles were evenly distributed upon the surface of the nanotube arrays and the doped nanotube arrays has better photocatalytic properties. The degradation of the methyl orange increases from 57.1% to 76.4% and the removal of the COD increases from 49% to 70.6% after 2 hours of irradiation.

Key words: anodic oxidation; titanium oxide nanotube arrays; CdS nanoparticle; photocatalytic properties

Biography: Xue Feng, Candidate for Master, College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-52112911; Corresponding Author: Wang Ling, Tel: 0086-25-52112911