

# 新型 TiO<sub>2</sub> NTs 制备和结构控制及其硝基苯光催化性能

张祎昞, 谷 笛, 王宝辉

(东北石油大学, 黑龙江 大庆 163000)

**摘 要:** 采用二次阳极氧化法制备高度有序的阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (TiO<sub>2</sub> NTs), 分别利用扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDS) 仪、X 射线衍射 (XRD) 仪和紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-vis DRS) 对制得的 TiO<sub>2</sub> NTs 的微观形貌及光响应范围进行表征与测试。SEM 显示经过二次阳极氧化处理后, TiO<sub>2</sub> NTs 的形貌发生较大改变, 呈现出良好的阵列效果。UV-vis DRS 光谱显示光响应范围明显发生红移。将硝基苯作为目标有机污染物, 利用 TiO<sub>2</sub> NTs 作为光催化剂对其进行光催化降解。结果显示, TiO<sub>2</sub> NTs 能有效降解废水中的硝基苯, 并且经二次阳极氧化制得的阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (2-step TiO<sub>2</sub> NTs) 的光催化活性远远优于经一次氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (1-step TiO<sub>2</sub> NTs), 能显著提高对硝基苯的降解效率。推测活性增加的原因是经二次氧化形成的阵列式双层纳米管结构增大了催化剂的比表面积, 同时增加光通道, 使 TiO<sub>2</sub> 纳米管吸光范围显著增大, 提升硝基苯的降解速率。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> NTs; 光催化; 硝基苯; 有机物降解

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)11-3542-06

半导体光催化技术能够直接利用太阳能这一天然能源, 有效降解废水中的有机物, 在能源、化工和环保方面具有广阔前景<sup>[1]</sup>。为提升光催化效率, 一系列光催化剂被研发并投入生产, 如 CdS、ZrO<sub>2</sub>、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SnS<sub>2</sub> 等<sup>[2-5]</sup>。其中, TiO<sub>2</sub> 以其稳定的结构、较强的吸附性、优越的抗光腐蚀性和低廉的价格被认为是最具有发展前景的光催化剂<sup>[6,7]</sup>。为进一步提高 TiO<sub>2</sub> 的催化性能, 研究人员提出了许多改性 TiO<sub>2</sub> 的方法, 如贵金属沉淀<sup>[8-10]</sup>、金属离子掺杂<sup>[11-14]</sup>、非金属掺杂<sup>[15-17]</sup>、窄带隙半导体复合<sup>[18-20]</sup>、染料敏化<sup>[21,22]</sup>等。但是, 上述方式存在成本较高、掺杂不稳定等缺陷。本研究采用二次阳极氧化法, 制备高度有序的阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管<sup>[23]</sup>。该方法避免了掺杂改性的方式, 直接控制合成 TiO<sub>2</sub> 以改变其表面结构。采用此方法制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管成功克服了上述改性方法的不足, 具有分布均匀、结构稳定等优势<sup>[24]</sup>。

硝基苯是一种毒性较高、难以治理的有机物, 不易自然降解<sup>[25]</sup>。又由于硝基苯在水体中部分溶解(1900 mg/L, 20 °C), 造成的污染会持续较长时间<sup>[26]</sup>。为减少硝基苯对环境造成的污染, 国内外许多专家学者提出了一系列降解硝基苯的方法。常见的降解方式有化学试剂氧化<sup>[27,28]</sup>、电化学氧化<sup>[29]</sup>、生物降解<sup>[30]</sup>等。但

是, 以上方法存在降解效率不稳定、易生成对环境造成二次污染的物质、生产成本过高等问题。本研究采用二次阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> NTs 作为光催化剂, 对废水中的硝基苯进行催化降解。结果显示, 使用经二次氧化制得的阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (2-step TiO<sub>2</sub> NTs) 催化降解硝基苯的效果明显优于一次氧化处理的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (1-step TiO<sub>2</sub> NTs), 经 2 h 催化降解后, 硝基苯降解率可达 66.95%。硝基苯能被彻底氧化为对环境无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。展示出新型阵列式 TiO<sub>2</sub> NTs 优越的光催化性能。

## 1 实 验

实验原料和规格如表 1 所示。

本实验采用二次阳极氧化法制备新型阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管。实验装置如图 1 所示。

新型 TiO<sub>2</sub> NTs 光催化剂制备过程如下: 将钛片剪裁为 2 cm × 1 cm 大小, 经丙酮 → 无水乙醇 → 稀盐酸 → 去离子水各超声清洗 15 min 后, 自然风干备用。取适量乙二醇, 依次加入氟化铵 (质量分数为 3%), 超纯水 (体积分数为 2%), 加入转子搅拌 30 min, 使其分散均匀, 作为电解液。将清洗后的钛片作为阳极, 铂片作为阴极, 在 60 V 电压下氧化 30 min。之后将一次

收稿日期: 2017-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (21376046); 东北石油大学青年基金 (NEPUQN2015-1-06); 东北石油大学研究生创新项目 (YJSCX2016-017NEPU)

作者简介: 张祎昞, 女, 1992 年生, 硕士, 东北石油大学, 黑龙江 大庆 163000, E-mail: zhangyiyang0702@163.com

表 1 实验原料规格

Material	Chemical formula	Purity
Ti foil	Ti	99.6%
Ethylene glycol	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	AR
Ammonium fluoride	NH <sub>4</sub> F	AR
Nitrobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	AR
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	AR
Ethyl alcohol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	AR
Hydrochloric acid	HCl	AR
Deionized water	H <sub>2</sub> O	Electrical resistivity>18 MΩ·cm

氧化后的钛片进行超声清洗, 至第 1 层氧化膜彻底剥落, 在基底上形成整齐有序的六边形凹坑。在 30 V 外加电压下进行二次氧化 (2 次氧化过程中均有转子恒速搅拌), 在基底上形成蜂窝状纳米套管结构阵列, 并使六边形套管进一步显示出来。最后, 将经二次氧化后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管置于马弗炉中, 以 5 °C/min 的升温速率加热至 450 °C, 恒温 1 h, 自然随炉冷却。

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 测定 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的表面结构和纳米管形态; 通过能谱 (EDS) 仪分析 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 内部元素构成; 使用 X 射线衍射 (XRD) 仪测定 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 内部晶型结构; 通过紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-vis DRS) 测定 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的光学吸收性能。

光催化降解过程中, 分别将 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 置入硝基苯溶液中 (质量浓度 0.2 g/L, 体积 30 mL), 采用 300 W 的高压汞灯作为紫外光光源照射硝基苯溶液。分别照射 30、60、90、120 min 后, 采用紫外分光光度计测定硝基苯各时刻降解效果。最后, 通过气相色谱仪和高效液相色谱检测仪对硝基苯降解产物进行分析。

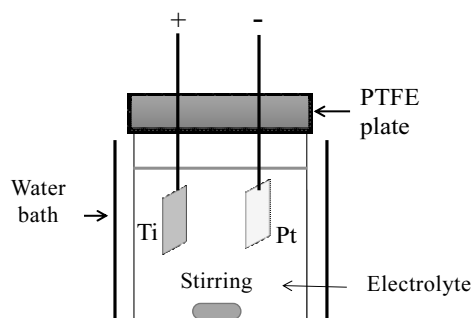


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental facility

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜表征

分别将 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 样品置于加速电压 10 kV 的扫描电镜之下, 观察样品的表面形态。图 2a 为经一次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面型貌特征。图 2b 为经过二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管表面型貌特征。由图可见, 经一次氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管管径约 70 nm, 管壁约 15 nm, 纳米管开口向上, 内部中空。经二次氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管呈蜂窝状管套式分级结构, 上层管径约 150 nm, 壁厚约 25 nm; 下层管径约 30 nm, 壁厚约 15 nm。纳米管底层均匀分布着有序的六边形凹坑, 上层生长的纳米管表面规整, 排列整齐, 外壁呈现光滑的型貌。Ti 片基底上的每个六边形孔大约嵌套 6~8 个小直径 TiO<sub>2</sub> NTs。图 2c 为经二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> NTs 缝隙处俯视图。图 2d 为该缝隙处的侧视图。由图可见, 生长出的纳米管垂直度良好, 长度约 1 μm。纳米管与钛基底结合紧密, 生长质量良好。

### 2.2 元素构成及晶型分析

采用 EDS 能谱仪, 对 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 含有的元素进行表征分析。图 3a 为该 TiO<sub>2</sub> NTs 的能谱图。通过对比特征峰可知, 制得的光催化剂中, 只含有 Ti 元素和 O 元素。其中, Ti 元素质量分数为 50.39%, O 元素质量分数为 49.61%, 不含其它杂质元素, 与实验预期相符。其中, Ti 元素含量略多于 O 元素的原因是氧化过程是在 Ti 基底上完成的。

图 3b 为 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的 XRD 谱图。根据特征峰 (101)、(004)、(112)、(105) 的位置显示, 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的标准衍射卡 (JCPDS 21-1272) 基本吻合, 这表明经一次阳极氧化制得的新型 TiO<sub>2</sub> NTs 为锐钛矿相。经二次氧化后, TiO<sub>2</sub> 的晶相不会发生改变。并且, 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 各个吸收峰峰型都比较尖锐, 证明二者的结晶效果良好。

通过 Jade 软件, 对图 3b 进行拟合分析, 可计算出样品的晶格间距、相对结晶度和晶粒大小。其中, 相对结晶度由处于锐钛矿相的主要特征峰 (101) 的晶面衍射峰的相对强度进行计算。计算结果如表 2 所示。根据表 2 可见, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的晶格间距小于 1-step TiO<sub>2</sub> NTs, 这说明 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的表面结构发生了改变。在经过二次氧化后, TiO<sub>2</sub> NTs 的粒径由 9.4 nm 提升至 18.2 nm, 尽管较大的粒径不利于光催化反应的进行, 但是, 二次氧化能有效提高样品的结晶度。由表 2 可知, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的结晶度高达 99.91%。通过查阅文献可知, 高结晶度可通过抑制空穴-电子复

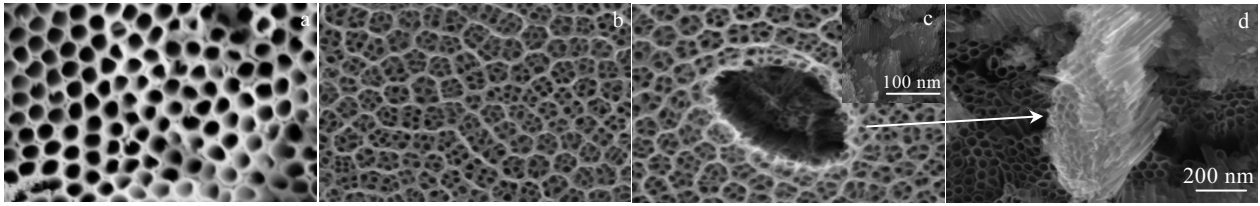


图 2 经一次、二次氧化制得的 TiO<sub>2</sub> 纳米管及三次氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管缝隙处 SEM 照片

Fig.2 SEM morphologies of TiO<sub>2</sub> NTs: (a) TiO<sub>2</sub> NTs in the one-step anodization; (b) TiO<sub>2</sub> NTs in the two-step anodization; (c) gap of TiO<sub>2</sub> NTs in the two-step anodization and (d) its side view

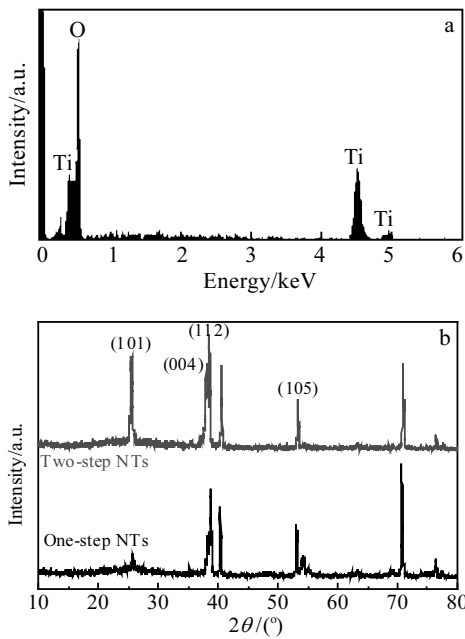


图 3 经二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 EDS 能谱及经一次、二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 XRD 谱图

Fig.3 EDS spectrum of two-step TiO<sub>2</sub> NTs (a); XRD patterns of one-step and two-step TiO<sub>2</sub> NTs (b)

表 2 样品的 XRD 分析

Table 2 XRD results of the samples

Sample	Lattice distance/nm	Crystal size/nm	Crystallinity/%
1-step TiO <sub>2</sub> NTs	0.35658	9.4	85.39
2-step TiO <sub>2</sub> NTs	0.34943	18.2	99.91

合, 大大提高光催化活性<sup>[31]</sup>。经上述分析可知, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的表面结构发生变化, 结晶度增大, 光催化活性显著提高。

### 2.3 紫外-可见漫反射光谱分析

分别测试经一次和二次阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> NTs 在 200~600 nm 波长范围内的紫外-可见漫反射光谱,

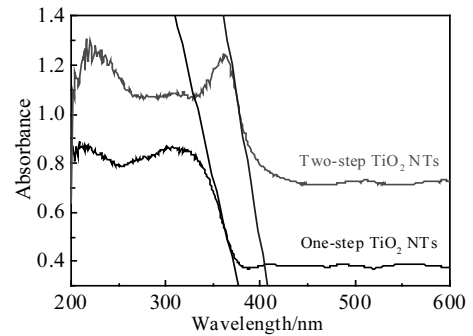


图 4 经一次和二次阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的紫外-可见光谱

Fig.4 UV-Vis absorption spectra of one-step and two-step TiO<sub>2</sub> NTs

结果见图 4。由图可见, 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 在小于 390 nm 的紫外光区均有较明显的吸收, 且 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的吸光度远远优于 1-step TiO<sub>2</sub> NTs, 同时, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 在可见光区的吸光度也得到显著增强。这说明 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的吸光范围发生拓展, 展示出更优越的光催化活性。与 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 相比, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 吸收边带发生了较为明显的红移 (35~40 nm)。根据公式  $E_g = 1240/\lambda_g$  计算, 可知禁带宽度由 3.28 eV 窄化至 3.04 eV, 窄化了 0.24 eV。结合 XRD 谱图分析, 推测禁带宽度发生窄化的原因是经二次阳极氧化后, TiO<sub>2</sub> NTs 表面结构发生改变, 并引起能带移动, 有利于光催化反应的进行。

### 2.4 光催化性能测试

分别采用经一次和二次阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> NTs 对硝基苯进行光催化降解, 各时刻硝基苯吸光度随时间变化情况如图 5a、5b 所示。由图可见, 未降解的硝基苯溶液在 265 nm 左右出现吸收峰, 吸光度约 1.414。随着降解时间的延长, 硝基苯的特征吸收峰逐渐下降, 说明溶液中的硝基苯浓度逐渐减少。并且, 从紫外光谱中可明显看出, 图 5b 中硝基苯的特征吸收峰下降速率远远快于图 5a, 这进一步说明 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的光催化

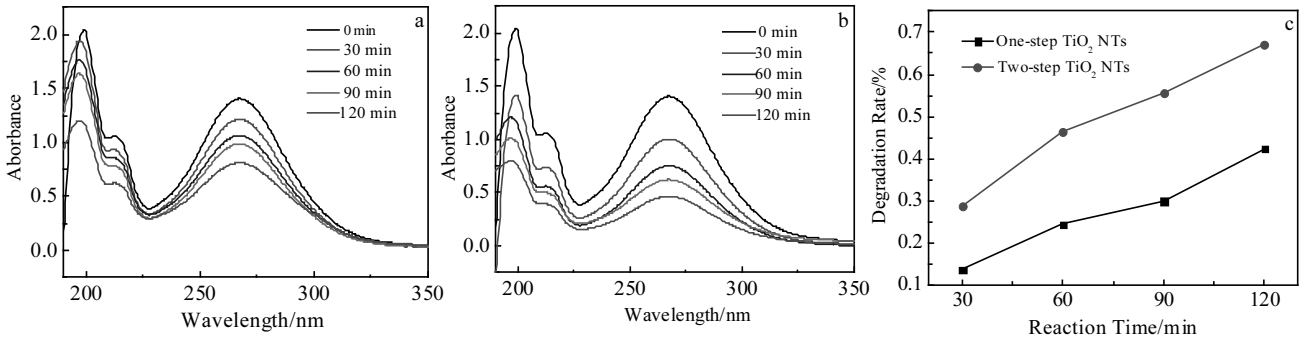


图 5 经一次、二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管降解硝基苯的紫外光谱图及硝基苯溶液在经一次、二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管催化作用下各时刻的降解率

Fig.5 UV-vis absorption spectra of the nitrobenzene aqueous solution degraded by one-step TiO<sub>2</sub> NTs (a) and two-step TiO<sub>2</sub> NTs(b); curves of degradation rate of nitrobenzene solution at various times under the different catalysis (c)

活性比 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 更高, 能更快的降解水体中的硝基苯。图 5c 为硝基苯溶液在 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的催化作用下各时刻的降解率。由图可见, 硝基苯溶液在 1-step TiO<sub>2</sub> NTs、2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的催化作用下, 降解率随时间的增加而增加。但是, 采用 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 进行催化的硝基苯溶液在各时刻的降解率都高于 1-step TiO<sub>2</sub> NTs。在降解 2 h 后, 使用 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 催化的硝基苯溶液的降解率可达 66.95%, 而使用 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 进行催化的硝基苯溶液降解率只有 42.31%。

根据硝基苯溶液在 265 nm 处吸收峰的高度和各时刻硝基苯降解率, 判断光照时间  $t$  和  $\ln(C_0/C_t)$  ( $C_0$ : 硝基苯初始浓度,  $C_t$ :  $t$  时刻硝基苯浓度) 呈线性关系, 符合一级反应动力学方程  $-dC/dt=kC$ 。经线性拟合, 得出斜率  $k$ , 如图 6 所示。使用 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 进行降解时, 拟合成的直线斜率只有 0.004 36, 而使用 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 降解硝基苯时, 拟合成的直线斜率达 0.008 97, 约为前者的 2.06 倍。这表明, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的光催化降解反应速率常数比 1-step TiO<sub>2</sub> NTs 提升了约 2.06 倍。由此可见, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 的光催化活性明显优于 1-step TiO<sub>2</sub> NTs。推测 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 光催化活性更好的原因是 TiO<sub>2</sub> 片表面形成管状结构, 使比表面积大大增加, 拓宽了 TiO<sub>2</sub> NTs 的吸光范围。同时, 制得的 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 表面呈蜂窝状双层管套式结构, 为光路的通过提供了通道, 从而使得 TiO<sub>2</sub> NTs 在紫外光区和可见光区均可进行光催化反应, 大大提高了对光的利用率。

循环使用同一片 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 对硝基苯进行光催化降解, 从而判断经二次氧化的 TiO<sub>2</sub> NTs 的稳定性能。以 2 h 为一个降解区间, 观察硝基苯处于 265 nm 处的特征峰的变化情况。从图 7a 可以看出, 多次使用 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 降解硝基苯时, 每个降解区间内硝基

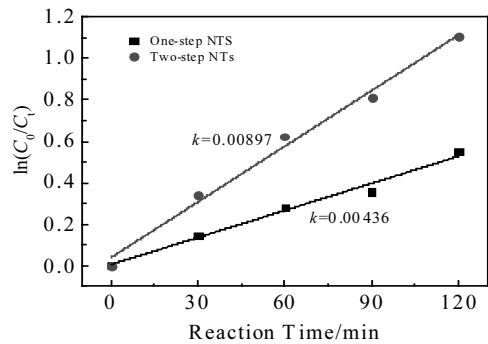


图 6 经一次、二次阳极氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管光催化降解 NB 反应速率常数比较

Fig.6 Comparison of constant  $k$  between one-step and two-step TiO<sub>2</sub> NTs

苯特征峰位置基本未发生改变。经计算可知, 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 在使用 5 次之后, 对硝基苯的降解率仍能达到 64.39%, 与第一次使用时 (降解率: 66.95%) 变化不大。同时, 通过扫描电镜 (SEM) 对经 5 次光催化降解后的 TiO<sub>2</sub> NTs 进行表面结构分析, 结果如图 7b 所示。经 5 次光催化降解后, TiO<sub>2</sub> NTs 表面仍保持蜂窝状管套结构, 结构清晰, 表面无明显裂痕和纳米管脱落。由此可见, 进行多次降解后的新型阵列式 TiO<sub>2</sub> NTs 的光催化活性仍较高, 性质稳定, 对硝基苯能起到良好的光催化降解效果, 具有潜在使用价值。

本实验采用高效液相色谱检测法, 测定在 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 催化降解作用下, 硝基苯各时刻的降解产物。实验在 25 °C 条件下, 检测波长 270 nm, 采用反向 C18 柱, 流动相甲醇:水=7:3, 流速 1 mL/min。通过液相色谱显示, 硝基苯约在保留时间 3.183 min 处出峰, 峰高 28.580 mAU, 随着降解时间的延长, 硝

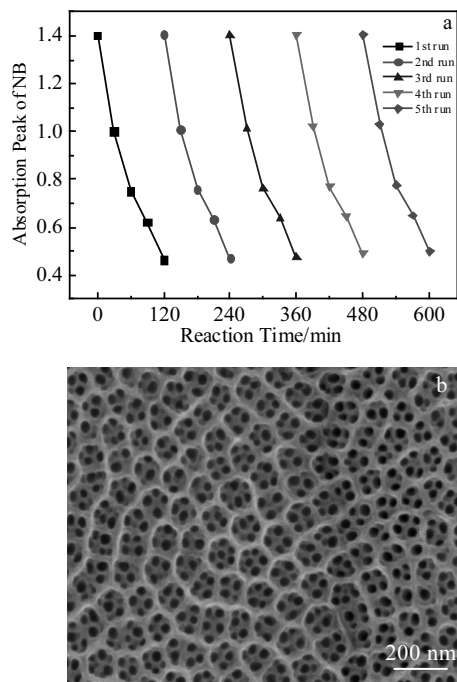


图 7 光催化剂稳定性测试及 5 次光催化后, 经二次氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 SEM 照片

Fig.7 Stability of two-step TiO<sub>2</sub> NTs for NB degradation: (a) absorbance peak of NB at each time; (b) morphology of two-step TiO<sub>2</sub> NTs after five times photocatalysis

基苯在 3.183 min 处的特征峰峰高逐渐下降, 降解 30、60、90、120 min 后, 特征峰峰高分别为 21.934、15.382、3.392、2.955 mAU, 说明硝基苯含量逐渐降低。降解 30 min 后, 在保留时间 2.497 min 处出现峰高 6.220 mAU 的特征峰, 经判断, 出峰的保留时间与顺丁烯二酸 (保留时间: 2.558 min) 基本一致。降解 60、90、120 min 时, 在该保留时间处的特征峰峰高分别为 5.040、5.919、7.534 mAU, 推测原因是硝基苯被

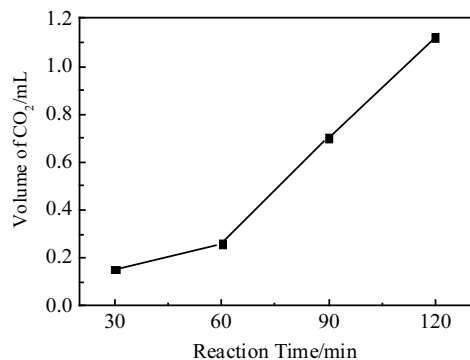


图 8 CO<sub>2</sub> 含量随时间变化

Fig.8 Volume of CO<sub>2</sub> versus reaction time

氧化为顺丁烯二酸的速率高于顺丁烯二酸氧化分解的速率, 进一步说明硝基苯光催化降解过程中, 有中间物顺丁烯二酸生成。但是, 通过液相色谱未检测到其他可能生成的物质, 推测未检测到的原因是生成物质的保留时间过短, 或性质不稳定, 被迅速氧化成其他物质。

为进一步检测硝基苯降解产物, 本实验采用气相色谱检测法对降解过程中收集到的气体进行检测。实验采用 N<sub>2</sub> 作为载气。在经二次氧化的 TiO<sub>2</sub> NTs 催化作用下, 检测到的 CO<sub>2</sub> 含量随时间变化趋势如图 8 所示。由图可见, 随着降解时间的延长, CO<sub>2</sub> 含量逐渐升高, 说明硝基苯氧化程度逐渐增大, 最终可被完全降解生成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。由此推测, 在降解时间充分的情况下, 硝基苯可完全被 2-step TiO<sub>2</sub> NTs 催化降解为对环境基本无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 催化效果良好, 具有广阔发展前景。

### 3 结 论

- 1) 通过二次阳极氧化的方法成功制备出套管结构的阵列式 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 大大增加了钛片表面原位生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的比表面积, 并拓宽了光响应范围。对制备出的 TiO<sub>2</sub> 纳米管进行表征, 并使用硝基苯为目标降解物进行光催化降解。
- 2) 经二次阳极氧化制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管能将水体中的硝基苯氧化为对环境基本无害的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 且光催化活性约为经一次氧化的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 2.06 倍, 光催化性能良好。
- 3) 使用新型 TiO<sub>2</sub> NTs 纳米管进行光催化降解有机废水的研究目前仍处于实验室阶段, 在大规模投入生产前还需要做很多研究工作。

### 参考文献 References

[1] Marschall R. *Adv Funct Mater*[J], 2014, 24(17): 2421  
 [2] Gao P, Liu J, Sun D D et al. *J Hazard Mater*[J], 2013, 250-251C(8): 412  
 [3] Xie H, Lu J, Shekhar M et al. *Acs Catal*[J], 2016, 3(1): 61  
 [4] Zhang Y C, Zhang Q, Shi Q W et al. *Sep Purif Technol*[J], 2015, 142: 251  
 [5] Zhang Y C, Yao L, Zhang G S et al. *Appl Catal B*[J], 2014, 144(2): 730  
 [6] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. *Jpn J Appl Phys*[J], 2005, 44(12): 8269  
 [7] Han F, Kambala V S R, Srinivasan M et al. *Appl Catal A*[J], 2009, 359(1): 25  
 [8] Gu D, Wang Y, Li Z et al. *Rsc Adv*[J], 2016, 6(68): 63711

- [9] Su Y, Deng Y. *Appl Surf Sci*[J], 2011, 257(23): 9791
- [10] Zhang Z, Wang Z, Cao S W *et al. J Phys Chem C*[J], 2016, 117(49): 25 939
- [11] Yan X, Xue C, Yang B *et al. Appl Surf Sci*[J], 2017, 394: 248
- [12] Guo Z, Liao Y D, Zhao F Y. *Appl Chem Ind*[J], 2011, 40(11): 1938
- [13] Zhao Y, Liu J, Shi L *et al. Appl Catal B Environ*[J], 2011, 103(3-4): 436
- [14] Xue L M, Zhang F H, Fan H J *et al. Adv Mater Res*[J], 2011, 183-185: 1842
- [15] Goldstein S, Behar D, Rabani J. *J Phys Chem C*[J], 2016, 112(39): 15134
- [16] Ananpattarachai J, Seraphin S, Kajitvichyanukul P. *Environ Sci Pollut R*[J], 2016, 23(4): 3884
- [17] Hari Bala(哈日巴拉), Guo Jinliu(郭金毓), Aruna(阿茹娜) *et al. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*[J], 2012, 33(12): 2716
- [18] Yan X, Zou C, Gao X *et al. J Mater Chem*[J], 2012, 22(12): 5629
- [19] Lee Y L, Chi C F, Liao S Y. *Chem Mater*[J], 2016, 22(3): 922
- [20] Zhang L, Lv F J, Zhang W G *et al. J Hazard Mater*[J], 2009, 171(1-3): 294
- [21] Pastore M, De A F. *J Am Chem Soc*[J], 2015, 137(17): 5798
- [22] Pan L, Zou J J, Zhang X *et al. J Am Chem Soc*[J], 2011, 133(26): 10 000
- [23] Gu D, Wu H, Zhu Y *et al. Rsc Adv*[J], 2015, 5(71): 57 937
- [24] Yu Qingqing(余青青), Chu Chenglin(储成林), Lin Pinghua(林萍华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(S2): 201
- [25] Gu D, Shao N, Zhu Y *et al. J Hazard Mater*[J], 2017, 321: 703
- [26] Lv Tao(吕涛), Wu Shubin(吴树彪), Liu Wenhao(刘文昊) *et al. Environmental Engineering(环境工程)*[J], 2013(S1): 105
- [27] Zhang Y, Zhang K, Dai C *et al. Chem Eng J*[J], 2014, 244(1): 438
- [28] Duan H, Liu Y, Yin X *et al. Chem Eng J*[J], 2016, 283: 873
- [29] Chen Y, Li H, Liu W *et al. Chemosphere*[J], 2014, 113: 48
- [30] Liang B, Cheng H, Nostrand J D V *et al. Water Res*[J], 2014, 54(4): 137
- [31] Wu Yuping(吴玉萍), Zhou Zhonghua(周忠华), Meng Yanchao(孟彦超) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*[J], 2011, 27(3): 473

## Preparation and Structural Control of Novel Hierarchical TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Photocatalytic Performance of Nitrobenzene

Zhang Yiyang, Gu Di, Wang Baohui

(Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China)

**Abstract:** Highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (2-step TiO<sub>2</sub> NTs) were prepared via a facile two-step anodization method. The micro morphology, crystal form, elemental composition and photoresponse were characterized by SEM, EDS, XRD and UV-vis DRS, respectively. SEM images show that the morphology of 2-step TiO<sub>2</sub> NTs changes greatly, exhibiting a superior array effect. At the same time, the UV-vis DRS indicates that the range of photoresponse shifts towards long wave obviously. Nitrobenzene was used to be a target organic pollutant to characterize the catalyst performance. The results reveal that nitrobenzene can be degraded by the 2-step TiO<sub>2</sub> NTs effectively, and the photocatalytic activity of 2-step TiO<sub>2</sub> NTs is much better than that of the 1-step TiO<sub>2</sub> NTs. The photocatalytic degradation efficiency of nitrobenzene is improved remarkably. The efficiency improvement is caused by the highly ordered structure of the 2-step TiO<sub>2</sub> NTs which increases the specific surface area of the photocatalyst. Therefore, the optical channel is increased, photoabsorption region is broadened and the photo-quantum efficiency is improved.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> nanotube arrays; photocatalysis; nitrobenzene; degradation of organism

---

Corresponding author: Wang Baohui, Ph. D., Professor, Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, P. R. China, E-mail: wangbh@nepu.edu.cn