文章编号: 1674-9057(2013)03-0461-06

doi:10.3969/j.issn.1674 - 9057.2013.03.012

# Au – TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其 在降解制糖废水中的应用

孟志鹏", 郭冬冬", 钟福新", 朱义年<sup>b</sup>, 黎 燕", 廖珍旭"

(桂林理工大学 a. 化学与生物工程学院; b. 环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

**摘 要:**采用阳极氧化法在纯钛表面制备出了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列薄膜。以罗丹明 B 为目标降解物,20 W 紫外灯(λ=253.7 nm)作为光源,探讨了制备 Au – TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列(Au – TNTs)的最佳工艺,并采用 扫描电镜(SEM)、X 射线衍射物相分析(XRD)、能谱分析(EDS)等对样品进行了表征。结果表明,以1 g/L HAuCl<sub>4</sub> + 30 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为沉积液,当沉积电压为 2.5 V、超声条件下电沉积时间为 60 s 时,可制得 理想稳定的 Au – TNTs;Au 掺入量占薄膜质量的 16.71%,Au 的掺入并没有改变 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的表 面形貌及晶型,但却显著提高了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的光催化活性。将 Au – TNTs 用于制糖废水的光催化降解,结果发现:当光照时间为 30 h、pH 值为 1 时,Au – TNTs 对制糖废水的光催化降解率可达 89.59%,比 TNTs 高出 80%。Au – TNTs 对制糖废水的光催化降解 过程符合一级动力学过程。

中图分类号: TQ426.6

TiO<sub>2</sub>因具有无毒、无害、廉价、光催化活性 高且可重复利用等优点而受到广大研究者们的关 注。但粉体或薄膜状的 TiO<sub>2</sub> 由于存在易失活、难 回收及比表面积小等缺陷,使其在应用方面受到 了极大的限制。在钛基底上制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 技术的出现,不仅突破了常规的制备方法,而且 使 TiO, 的应用范围得到了大幅度拓展。然而, 由 于 TiO<sub>2</sub> 具有较宽的带隙 ( $E_e = 3.2 \text{ eV}$ ),只能吸 收利用紫外线及近紫外线,而太阳光中的紫外辐 射含量较低(仅占3%左右)<sup>[1]</sup>,故其对太阳能的 有效利用率比较低。另外,纳米二氧化钛受光激 发产生的载流子很容易发生复合,进而降低光量 子效率,从而降低了其光催化活性。为了克服这 些缺点,人们采取多种措施对纳米TiO,进行贵金属 沉积<sup>[2-3]</sup>、稀土金属掺杂<sup>[4-5]</sup>、过渡金属掺杂<sup>[6-7]</sup>、 非金属掺杂、表面光敏化及半导体复合<sup>[8]</sup>等改性

文献标志码:A

掺杂,以期改善TiO<sub>2</sub>纳米材料的光催化性能。如 对纳米TiO<sub>2</sub>进行Ag<sup>[9-10]</sup>、Au<sup>[11-12]</sup>、Pt、Pd等掺 杂,可以显著提高TiO<sub>2</sub>光催化活性。但是在TiO<sub>2</sub> 纳米管上超声 - 直流电沉积金并将其应用于制糖 废水处理的相关内容还未见报道。

本实验采用阳极氧化法在钛片表面制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 (TNTs),并在超声条件下通过直流电 沉积掺杂金,制得金掺杂二氧化钛纳米管阵列 (Au – TNTs),将 Au – TNTs 应用于光催化降解制 糖废水,获得较好的效果,为制糖废水的高效治理 提供新的途径。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:氢氟酸、丙酮、无水乙醇、氯金酸、 硼酸、罗丹明 B(纯度均为 AR),宝鸡钛业股份有

通讯作者:钟福新,教授, zfuxin@tom.com。

收稿日期: 2013-01-23

基金项目:国家自然科学基金项目(61264007);广西科学研究与技术开发计划课题项目(桂科重1298002-3)

作者简介: 孟志鹏(1982—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 纳米材料制备与性能, gllgmzp@163. com。

**引文格式:** 孟志鹏, 郭冬冬, 钟福新, 等. Au – TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及其在降解制糖废水中的应用 [J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33 (3): 461 – 466.

限公司生产的工业纯钛板。

仪器: KQ - 100 超声波清洗仪、WWL - LDX 精密线性直流稳流稳压电源、KSW5129 马弗炉、 UV - 2450 型紫外 - 可见分光光度计、X'Pert PRO X 射线衍射仪 (XRD)、INCAIE350 型 X - 射线能 谱仪、JSM-6380LV 扫描电子显微镜 (SEM)、 CJJ78 - 1 磁力加热搅拌器、AL204 电子天平、PHS -2C 酸度计、紫外灯管 (20 W, λ = 253.7 nm)。

#### 1.2 样品的制备及性能测试

1.2.1 TNTs 的制备 参照文献 [13] 的工艺制
 备了二氧化钛纳米管阵列 (TNTs)。

 1.2.2 Au - TNTs 的制备 将 1.2.1 中所制得的 TNTs 作为阴极, 铂丝作为阳极, 置于 1 g/L HAuCl<sub>4</sub> + 30 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 沉积液中, 在 2.5 V 电压、 超声条件下电沉积 60 s, 取出后用去离子水清洗, 自然干燥,便制得 Au - TNTs。

 Au – TNTs 光催化性质实验 将样品放入
 mL 的 20 mg/L 罗丹明 B 溶液中,紫外灯下光照
 6 h。在紫外 – 可见分光光度计上于 664 nm 波长下 测定光照前后罗丹明 B 溶液的吸光度 A<sub>0</sub>、A,按式
 (1) 计算样品对罗丹明 B 的降解率 η:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%_{\circ}$$
(1)

#### 1.3 样品结构及性质的表征

采用 JSM - 6380LV 型扫描电镜(SEM)观察 TNTs、Au - TNTs 样品的形貌;采用 X'Pert PRO 转靶 X 射线衍射仪测试 TNTs、Au - TNTs 样品的 晶体结构,采用 INCA IE350 型号的 X - 射线能谱 仪测试样品组成;采用 UV - 2450 紫外 - 可见分光 光度计测定光催化过程中罗丹明 B 及制糖废水的 吸光度值变化。

# 2 结果与讨论

## 2.1 TNTs 及 Au - TNTs 的结构表征

2.1.1 SEM 表征及 EDS 分析 图 1a、1b 分别是 按 1.2.2、1.2.1 节方法制备出的 Au - TNTs、 TNTs 的 SEM 图,图 1c 是按 1.2.2 方法、沉积电 压改为5 V 的条件下制备出的 Au - TNTs 的 SEM 图,它们的 EDS 分析结果分别对应于图 2a、2b、 2c。从图 1a、1b 可以看出, Au - TNTs 与 TNTs 的 形貌相似,都是排列整齐、有序的纳米管阵列结 构,管的直径约为125 nm。纳米管的阵列结构基 本没有受到掺杂 Au 的影响。由图 1a 可见, Au -TNTs 的表面有些地方附着有沉积物。这可能是因 为超声产生的大量热能和机械能的不断积累,使 离子共振运动加剧,离子碰撞能量和碰撞的概率 增加,导致了Au在TiO,纳米管阵列表面发生部 分团聚而造成的。图 1c 显示, 在较高沉积电压 下,由于Au快速、大量沉积,已经将TNTs 表面 覆盖。

由图 2 a、2c 可以看出, Au – TNTs 样品中的 主要元素为 Ti、O 和 Au 元素, EDS 分析表明 Au 已成功掺杂进入了 TiO<sub>2</sub> 中, 且图 2 c 中 Au 含量大 为增加。由图 2b 可以看出 TNTs 样品中主要含有 Ti、O 两种元素。

 2.1.2 XRD 分析 图 3 是 Au – TNTs、TNTs 的 XRD 图,可见 Au – TNTs 样品和 TNTs 样品中的锐 钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰和 Ti 的特征峰位置基本一 致。在 2θ 角为 25.5°、48.2°和 54.8°处形成的特 征晶面衍射峰是对应的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)、 (200)、(211)晶面的衍射峰,表明制备的 Au – TNTs、TNTs 为锐钛矿型。它们峰的强度几乎都—



图 1 Au – TNTs (a、c)和 TNTs (b)的 SEM 图 Fig. 1 SEM of Au – TNTs (a, c) and TNTs (b)









元素	质量分数 / %	原子分数 / %
O K	25.31	50.36
Ti K	74.69	49.64
总量	100	100

元素	质量分数 / %	原子分数 / %
O K	4.52	27.96
Ti K	15.41	31.83
Au M	80.06	40.21
总量	100	100

图 2 Au – TNTs (a、c)和 TNTs (b)的 EDS 图 Fig. 2 EDS of Au – TNTs (a, c) and TNTs (b)



样,说明 Au 的掺杂基本没有改变 TNTs 的晶型和 结构,且在 44.60°(对应 200 晶面)和 64.68° (对应 220 晶面)处可以观察到 Au 的特征峰。

#### 2.2 Au - TNTs 制备条件的确定

2.2.1 沉积电压的确定 按照1.2.2节的实验方



图 4 沉积电压对罗丹明 B 降解率的影响



法,改变电沉积的电压,得到 Au – TNTs 对罗丹明 B 的光催化降解率与沉积电压的关系如图 4 所示。 可见,当沉积电压低于 2.5 V 时, Au – TNTs 对罗 丹明 B 溶液的降解率随电压的增大而升高,当电 压达到 2.5 V 时,罗丹明 B 溶液的降解率达到最 大(92.39%)。这是因为过低的电压会导致金的 沉积速率慢,不利于金的析出。而当电压大于 2.5 V 后,Au – TNTs 对罗丹明 B 的降解率反而降低。 这可能是因为沉积电位过大,金快速析出而形成 了一层金层,当电压达到 5 V 时,金的掺量明显 增大(如图 2c),二氧化钛表面完全覆盖上一层 金黄色的金层(如图 1c)。由于金层屏蔽了 TiO<sub>2</sub> 对入射光的吸收,使 TiO<sub>2</sub>本身接受光照的有效面 积减小,因而降低了其光催化活性。故本实验选 用 2.5 V 为电沉积 Au 的沉积电压。

2.2.2 沉积时间的确定 按照 1.2.2 节的实验方法,改变电沉积的时间,得到 Au – TNTs 对罗丹明 B 的光催化降解率与沉积时间的关系如图 5。



图 5 沉积时间对罗丹明 B 降解的影响 Fig. 5 Influence of deposition time on RhB degradation rate

当沉积时间为 0~60 s 时,所得的 Au – TNTs 对罗丹明 B 的光催化效率随沉积时间的增加而增 大;当沉积时间为 60 s 时,Au – TNTs 对罗丹明 B 的降解率达到最大,为 92.39%。这是因为随着沉 积时间的增长,掺杂到二氧化钛表面的金的量随 之增多,光催化性能也随之增强。而当沉积时间 大于 60 s 时,Au 的掺杂量过多,占据一定数量的 TNTs 活性位点,进而降低其光催化活性。故本实 验最优沉积时间为 60 s。

## 2.3 Au – TNTs 对制糖废水的光催化降解性能

将 Au – TNTs 样品放入 25 mL 制糖废水中,在 20 W 紫外灯 (λ = 253.7 nm) 下光照 24 h,用紫外 – 可见分光光度计于 297 nm 波长下测定光照前后 制糖废水的吸光度 A<sub>0</sub>、A,按式(2) 计算 Au – TNTs 样品对制糖废水的光催化降解率 D:

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \,_{\circ} \tag{2}$$

2.3.1 pH值对光催化降解制糖废水效率的影响

图 6 为 pH 值对 Au – TNTs 光催化降解制糖废水 效率的影响曲线。当pH <7时,Au-TNTs 对制糖 废水的降解率随着 pH 值的增大而减小;在 pH = 1 时,制糖废水的降解率达到最大,为89.59%;当 pH>7时,Au-TNTs对制糖废水的降解率又随着 pH值的增大而增大。但在 pH = 13 时制糖废水的 降解率没有 pH =1 时的高,说明强酸性条件下 Au - TNTs 对制糖废水有更好的光催化降解效果。这 是由于在强碱条件下,溶液中的氢氧根离子随 pH 值的增大而增多, 它与光生空穴可以反应形成羟 基自由基,从而抑制了光生空穴与光生电子的复 合,进而达到了有利于提高 Au - TNTs 对制糖废水 降解率的目的。但又由于 TiO<sub>2</sub> 表面羟基电离出的 氢质子被用来调节 pH 值的氢氧化钠中和掉一部分 并形成了TiO<sup>-</sup>,使得其表面带负电荷,这样导致 表面羟基减少的同时也在一定程度上降低了其光 催化活性;在强酸性的条件下,TiO<sub>2</sub>表面可以吸 附H<sup>+</sup>从而发生一系列如下的反应,进而产生大量 的羟基自由基:



图 6 pH 值对 Au – TNTs 光催化降解制糖废水的影响 Fig. 6 Effect of the pH on photocatalytic degrading sugar wastewater on Au – TNTs

Au - TiO<sub>2</sub> + 
$$hv \rightarrow e^{-}$$
 + h<sup>+</sup>,  
 $e^{-} + O_{2} \rightarrow \cdot O_{2}^{-}$ ,  
 $\cdot O_{2}^{-} + H^{+} \rightarrow HO_{2} \cdot ,$   
 $2HO_{2} \cdot \rightarrow H_{2}O_{2} + O_{2} \cdot ,$   
 $\cdot O_{2}^{-} + HO_{2} \cdot \rightarrow O_{2} + HO_{2}^{-}$ ,  
 $HO_{2}^{-} + H^{+} \rightarrow H_{2}O_{2}$ ,  
 $H_{2}O_{2} \rightarrow 2 \cdot OH_{0}$ 

故强酸性条件下 Au – TNTs 对制糖废水降解率 比强碱性条件下的高。本实验采用 pH = 1 作为 Au - TNTs 光催化降解制糖废水的最佳条件。

2.3.2 光照时间对光催化降解制糖废水的影响 Au-TNTs 对制糖废水的光催化降解效率与光照时 间的关系曲线如图 7 所示。可以看出, 经过 30 h 的紫外光照射,样品空白时制糖废水的光降解率 只有 9.15%, 加入 TNTs 的制糖废水的光催化降解 率达到 46.65%, 而加入 Au - TNTs 的制糖废水的 光催化降解率可以达到 84.36%, 比 TNTs 的光催 化降解效率提高了80.8%。可见Au的掺杂在很大 程度上增强了 TNTs 的光催化活性。这是因为掺入 的 Au 与 TiO<sub>2</sub> 接触时,会发生电子从 TiO<sub>2</sub> 内部向 Au 的跃迁,直到两者的费米能级相等。电子跃迁 的结果是:在 Au 的表面产生了过量的负电荷,而 在 TiO, 处则形成了过量的空穴, 在二者的界面处 形成了 Schotky 势垒。Schotky 势垒作为电子陷阱, 使电子和空穴处于不同的两相中,抑制了载流子 的复合,提高了样品的光催化活性[14],从而有效 地增强了 TNTs 对制糖废水的光催化降解能力。



2.4 Au – TNTs 对制糖废水的光催化降解动力学

图 8 为样品空白组、TNTs、Au – TNTs 3 种条 件下制糖废水的降解率随时间的变化。可以看到, 3 种条件下光催化降解制糖废水的降解率与时间呈 现出良好的线性关系 *D* = *N*×*t*+*M*,式中:*D*为制糖 废水的降解率;*N* 为反应速率常数;*t* 为反应时间; *M* 为直线截距。 采用 Origin 软件对它进行线性拟合可得到表 1。可知,3 种条件下制糖废水的降解过程均符合 一级动力学过程,而且在 Au - TNTs 条件下,降解 速率常数 N 及线性相关系数 R 均远大于 TNTs 及空 白条件下的 N 与 R。



表1 不同条件下制糖废水降解的动力学参数

 Table 1
 Kinetics parameters of the degradation rate sugar wastewater under different conditions

类型	М	N	R
Au – TNTs	2.58574	2.698 43	0.99675
TNTs	-2.476 63	1.589 06	0.98673
样品空白	-1.609 73	0.34779	0.983 65

## 3 结 论

超声电沉积法制备 Au – TNTs 样品是一种较为 简单、有效的方法。当以罗丹明 B 光催化降解率为 指标探讨 Au – TNTs 的制备条件时发现,以 1 g/L HAuCl<sub>4</sub> + 30 g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为电沉积液,TNTs 为阴 极、铂丝为阳极时,在 2.5 V 沉积电位下电沉积 60 s,即可制备光催化性能优良的 Au – TNTs。与 纯 TNTs 相比,Au – TNTs 的光催化活性有显著提 高。将 Au – TNTs 应用于制糖废水的光催化降解, 发现样品在强酸性条件下对废水的降解效果比在 碱性条件下为好,当 pH = 1、光照时间 30 h 时, Au – TNTs 对制糖废水的降解率高达 89.59%,而 且样品光催化降解制糖废水符合一级动力学反应 模型。Au – TNTs 作为一种光催化剂,对有机废水 有较好的光催化降解性能,有望在有机废水降解 方面发挥应有的作用。

#### 参考文献:

- 李鹏飞,袁福根,李婷婷,等.纳米二氧化钛光催化剂的 表面修饰研究及应用进展[J].应用化工,2010,39 (10):1582-1586.
- Malwadkar S S, Gholap R S, Shobhana V, et al. Physicochemical photo-catalytic and O<sub>2</sub>-adsorption properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes coated with gold nanoparticles [J]. J. Photoch. Photobio. A: Chem., 2009, 203: 24
- [3] Zhao B, Chen Y W. Ag/TiO<sub>2</sub> sol prepared by a sol-gel method and its photocatalytic activity [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, 72 (11): 1312-1318.
- [4] El-Bahy Z M, Ismail A A, Mohamed R M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166 (1): 138-143.
- [5] Lv C X, Zhou Y, Li H, et al. Synthesis and characterization of Gd<sup>3+</sup>-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> materials [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (11): 5104 – 5108.
- [6] Asiltürk M, Sayilkan F, Arpac E, et al. Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 203 (1): 64 71.
- [7] Lu X N, Ma Y F, Tian B Z, et al. Preparation and charac-

terization of Fe-TiO<sub>2</sub> films with high visible photoactivity by autoclaved-sol method at low temperature [J]. Solid State Sciences, 2011, 13: 625 - 629.

- [8] 万李, 冯嘉猷. CdS/TiO<sub>2</sub> 复合半导体薄膜的制备及其光 催化性能 [J]. 环境科学研究, 2009, 22 (1): 95-98.
- [9] Grünert W, Brückner A, Hofmeister H, et al. Structural properties of Ag/TiO<sub>2</sub> catalysts for acrolein hydrogenation [J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 5709-5717.
- [10] 章福祥,张秀,陈继新,等. Ag/TiO<sub>2</sub> 复合纳米催化剂
   的制备和表征及其光催化活性 [J].催化学报,2003,
   24 (11): 877-880.
- [11] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Influence of metal/ metal ion concentration on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-Au composite nanoparticles [J]. Langmuir, 2003, 19 (2): 469 – 474.
- [12] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126 (15): 4943-4950.
- [13] 钟福新,林莎莎,朱义年,等. La/Fe 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米
   管陈列光催化降解制糖废水 [J].环境科学学报,2011, 31 (7): 1450-1455.
- [14] 勾英姿,何代平,廖运文,等. Au 掺杂水热均匀沉淀高 温制备 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能 [J].应用化工,2011,40 (9):1559-1562.

# Preparation of Au-TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays and Application of Photochemical Degradation in Sugar Wastewater

MENG Zhi-peng<sup>a</sup>, GUO Dong-dong<sup>a</sup>, ZHONG Fu-xin<sup>a</sup>, ZHU Yi-nian<sup>b</sup>, LI Yan<sup>a</sup>, LIAO Zhen-xu<sup>a</sup>

(a. College of Chemistry and Bioengineering; b. College of Environmental Science and Engineering,

Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The thin film of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays is prepared by the method of anodic oxidation, The process of preparing the Au-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays (Au-TNTs) is monitored, using Rhodamine B as an object pollutant under irradiation of a 20 W ultraviolet lamp ( $\lambda = 253.7$  nm). The samples of Au-TNTs are characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometry (EDS). The results show that best Au-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array catalyst could be prepared when 1 g · L<sup>-1</sup> HAuCl<sub>4</sub> + 30 g · L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> is used as deposition liquid, and ultrasonic electrodeposition is 60 s and the voltage is 2.5 V. If the incorporation of Au accounted for 16.71% of the overall film quality and the Au-doping did not change the morphology and structure of the TiO<sub>2</sub> nanotube arrays, it could increase significantly the photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub> nanotube. When Au-TNTs is used as the photodegradation in processing the sugar wastewater, the photocatalytic degradation efficiency of sugar wastewater reaches the highest value of 85.59%, 80% higher than TNTs when pH is 1. The photodegradation process of the sugar wastewater on Au-TNTs is in line with the dynamical process.

Key words: Au;  $TiO_2$  nanotube array; Rhodamine B; sugar wastewater; photocatalytic degradation