

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.08.011

TiO₂ 纳米管的快速制备、改性及光催化性能研究

房海棠, 朱梦玲, 颜婷婷

(南通大学 纺织服装学院, 江苏 南通 226019)

摘要: 采用电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管, 通过对纳米管表面掺杂非金属离子 N、金属离子 Ag 以及 CdS 物质, 进而研究不同物质对 TiO₂ 纳米管光催化试验的影响。试验结果表明: NH₃ · H₂O 的浓度为 1.0 mol/L、在 AgNO₃ 溶液中浸泡 35 min、光照时间为 90 min 时, Ag/N-TiO₂ 光催化效果好。

关键词: TiO₂; 纳米管; 改性; 掺杂; 光催化; 降解率

中图分类号: TS101.923

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)08-0038-04

Rapid preparation, modification and photocatalytic performance of TiO₂ nanotubes

FANG Haitang, ZHU Mengling, YAN Tingting

(School of Textile and Clothing, Nantong University, Nantong 226019, China)

Abstract: TiO₂ nanotubes are prepared by electrochemical anodization. The influence of different substances on the photocatalytic activity of TiO₂ nanotube is investigated by doping N, metal ions Ag and CdS substances on the surface of nanotubes. The experimental results show that when the concentration of NH₃ · H₂O is 1.0 mol/L, soaking in AgNO₃ solution for 35 minutes, and illumination time is 90 min, the photocatalytic effect is good.

Key words: TiO₂; nanotubes; modified; doping; photocatalytic; degradation rate

大量的工业废水和废气被直接排放到环境中, 导致环境受到严重破坏。研究发现, TiO₂ 是光催化材料的最主要来源^[1], 其化学性质非常稳定, 氧化能力强, 降解污染物时具有高效、彻底的特点^[2-3], TiO₂ 已成为国内外研究的热点。

尽管 TiO₂ 的优点很多, 但其自身的缺陷导致其使用范围受到限制。由于 TiO₂ 只能吸收太阳光中的紫外光部分, 因此使得对太阳光的利用效率大大降低^[4]。近年来, 人们对 TiO₂ 半导体材料的研究取得了很大进展, 通过对 TiO₂ 进行改性, 不仅可以提高其光催化效率, 而且也扩大了其吸收光的波长范围^[5]。其中改性的方法有掺杂金属或者非金属离子, 常见的贵金属掺杂材料有 Pt、Ag 等, 非金属离子有氮、碳、硫、氟等, 此外还可掺杂半导体材料^[6-7]。

本文采用不同浓度的 NH₃ · H₂O 对 TiO₂ 纳米管进行处理, 使其表面掺杂非金属离子 N。在此基础上, 选择降解率最好的样品进行 Ag 和 CdS 掺杂纳米管。将制备的 Ag/N-TiO₂ 纳米管和 CdS/N-TiO₂ 纳米管放入亚甲基蓝或甲基橙中进行光催化试验, 比较测得的降解率, 并选出最佳的掺杂量。再将 TiO₂ 纳米管、N-TiO₂ 纳米管、Ag/N-TiO₂ 纳米管和 CdS/N-TiO₂ 纳米管测得的光催化降解率进行对比, 并通过扫描电镜和

X 射线衍射等途径研究 Ag 和 N、CdS 和 N 掺杂前后的纳米管的表面形貌和晶形变化, 进而分析出 Ag 和 N、CdS 和 N 掺杂后光催化效率得到改善的原因。

1 试验部分

1.1 试验器材及试剂

试验器材: 纯钛箔 2 cm×2 cm, 电解槽, 最大电压为 60 V 的直流电源, 超声波清洗机, 电阻炉, 300 W 紫外灯, 723 型可见分光光度计。

试验试剂: 氟化铵, 碳酸钠, 无水乙醇, 氯化镉, 硫化钠, 硼氢化钠, 硝酸银, 蒸馏水, 乙二醇, 亚甲基蓝, 甲基橙。

1.2 制备方法

电解液配方为氟化铵晶体溶解在乙二醇和水的混合溶液中, 在室温 20℃、60 V 的恒压条件下实施阳极氧化反应, 反应时间 1 h, 然后经过电阻炉 450℃ 的高温煅烧 2 h 得到结晶形态的纳米管, 经冷却后取出备用。

1.2.1 N 掺杂方法及制备条件

采取后处理的方法添加 N 物质, 取 4 个未烧的纳米管样品, 通过不同浓度的 NH₃ · H₂O 浸泡 24 h, 再经高温煅烧 2 h, 从而使得 TiO₂ 纳米管顺利掺杂入 N 物质, 等冷却后再取出备用。

1.2.2 Ag 掺杂方法及制备条件

本文选用还原沉积法进行掺杂, 将 TiO₂ 纳米管浸没在一定浓度的 AgNO₃ 溶液中不同时间, 再浸泡在强

收稿日期: 2018-03-12

作者简介: 房海棠(1994—), 女, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 主要从事非织造工艺与产品性能的研究。

还原剂中进行还原,使硝酸银溶液中的 Ag^+ 以纳米银的形式沉积在 TiO_2 纳米管上。

1.2.3 CdS 掺杂方法及制备条件

采用还原沉积法进行 CdS 掺杂,首先将纳米管放入一定浓度的 CdCl_2 溶液中一定时间,再浸泡在 Na_2S 溶液中进行还原,使 CdS 以颗粒的形式沉积在 TiO_2 纳米管上。

1.3 分析与测试

1.3.1 光降解

试验时将 TiO_2 纳米管浸入质量浓度为 0.01 g/L 的亚甲基蓝溶液(甲基橙溶液)中,静置 2 h 后置于 300 W 紫外灯下照射,每隔 15 min 取一次样,测试溶液的吸光度,并及时记录数据,直到每组样品中的任意一个样品的吸光度达到 0.05 左右时停止测试。

1.3.2 计算降解率

纳米管的光催化效果主要体现在甲基蓝的光催化降解率上,降解率越高则表示试样的光催化效果越好。降解率的大小和每次记录的值有关,亚甲基蓝(甲基橙)溶液降解率的计算式见式(1):

$$\text{降解率} = \frac{u-v}{u} \quad (1)$$

式中: u ——静置 1.5 h 后测得的亚甲基蓝(甲基橙)的吸光度值;

v ——光照降解后每次测得的亚甲基蓝(甲基橙)的吸光度值

2 试验结果与讨论

2.1 Ag/N、CdS/N 共掺杂 TiO_2 纳米管的微观表征

掺杂与未掺杂 TiO_2 纳米管的微观表征见图 1。

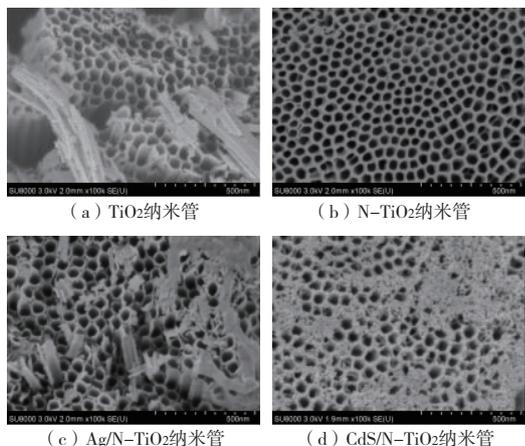


图 1 掺杂与未掺杂 TiO_2 纳米管的微观表征

通过 SEM 图可以发现,沉积在 TiO_2 纳米管表面的 N、Ag 和 CdS 物质都是以纳米颗粒形式存在的。

TiO_2 纳米管、Ag/N- TiO_2 纳米管和 CdS/N 纳米管的 XRD 图谱见图 2。图 2 中 a 为 TiO_2 NTs、b 为 N- TiO_2 NTs、c 为 Ag/N- TiO_2 NTs、d 为 CdS/N- TiO_2 NTs。

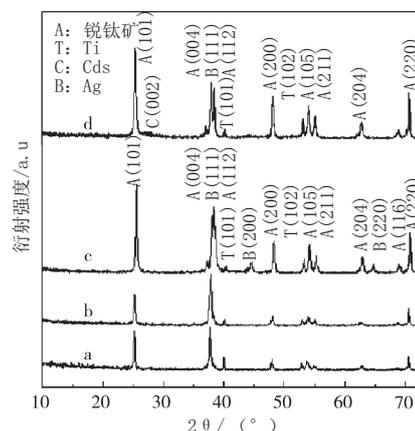


图 2 4 种纳米管 XRD 谱图

由图 2 可以明显地观察到,N- TiO_2 NTs、Ag/N- TiO_2 NTs、CdS/N- TiO_2 NTs 和 TiO_2 NTs 的 XRD 谱图几乎是完全相同的,这表明掺杂 Ag 和 N、CdS 和 N 并不会影响 TiO_2 NTs 的晶体结构。从 XRD 谱图可以看出,衍射峰在 40.5° 和 53.2° 是 Ti 基底的特征峰,分别对应 Ti 的 (101) 和 (102) 晶面;衍射峰在 25.5° 、 37.1° 、 37.8° 、 48.2° 、 54.1° 、 55.2° 、 62.9° 、 68.8° 和 70.6° 是锐钛矿型 TiO_2 的特征峰(JCPDS No.21-1272),分别对应 TiO_2 的 (101)、(004)、(112)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116) 和 (220) 晶面;c 中衍射峰在 38.3° 、 44.3° 和 64.7° 是单质 Ag 的特征峰(JCPDS No.04-0783),分别对应 Ag 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面,另外 d 中衍射峰在 26.5° 是六方相 CdS 的特征峰(JCPDS No.41-1049),对应 CdS 的 (002) 晶面。

2.2 掺杂试验结果与讨论

2.2.1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度对光催化性能的影响

不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备的 N- TiO_2 纳米管光催化降解亚甲基蓝的降解率见图 3。图中,1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 对应 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L。可以看出,不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浸泡后的纳米管催化效果曲线具有如下共同点:随着降解时间的增加,亚甲基蓝的降解率也逐渐增大。0~30 min 时降解率变化很快,而 30~75 min 时降解速率明显变缓直至平衡。由图 3 还可以看到,2[#] 对应曲线的上升速度最快,4[#] 所对应的亚甲基蓝的降解速度较快。30 min 之后溶液的降解率达到最高,超过 90%。而在 1[#] 和 3[#] 下还原产生的纳米管光催化效率相比较而言要差一些,但经过一

段时间后,基本不再变化。

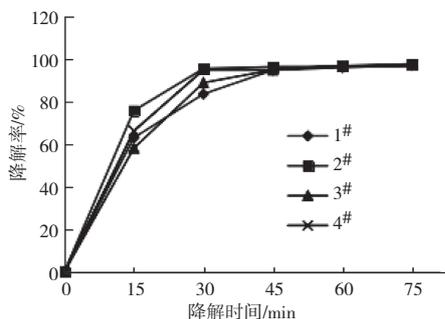


图3 不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备的 N-TiO_2 纳米管光催化降解亚甲基蓝

不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备的 N-TiO_2 纳米管光催化降解甲基橙的降解率见图4。

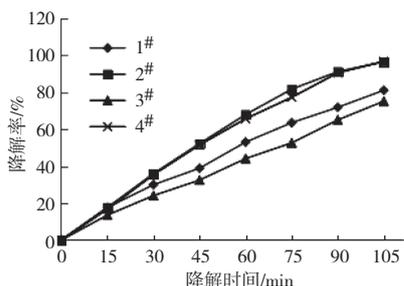


图4 不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备的 N-TiO_2 纳米管光催化降解甲基橙

由图4可见,不同浓度 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浸泡的纳米管催化效果曲线具有如下共同点:随光照时间延长,甲基橙的降解率也在逐渐增大。降解时间为0~75 min时降解速度变化很快,而75~105 min时曲线变化的速率有所变缓。由图4中的曲线还可看到,2#和4#样品对应的甲基橙的降解情况是最好的,4#纳米管对应的甲基橙的降解速率在60~90 min时有所改变。90 min后溶液的降解率达到最高,为90%以上。而 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在浓度1#和3#下还原产生的纳米管光催化效率相对而言要差一些。

由此看出,无论是亚甲基蓝还是甲基橙,都是在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 1.0 mol/L 的溶液中获得 N-TiO_2 纳米管的催化效果较好。

2.2.2 AgNO_3 溶液的浸泡时间对光催化性能的影响

在利用还原沉积法掺杂 Ag 的过程中,将已浸泡 24 h 1.0 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 且已煅烧过的纳米管,浸渍在 AgNO_3 溶液 (0.1 mol/L) 和硼氢化钠溶液 (0.1 mol/L) 中,分别浸泡 5、15、25、35 min (1#~4#),测得降解率见图5。

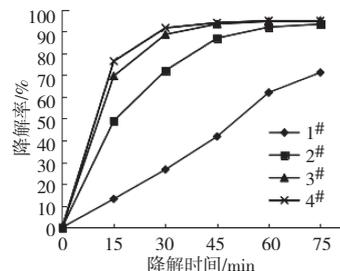


图5 AgNO_3 中不同浸泡时间光催化降解亚甲基蓝

由图5可看出,在 AgNO_3 溶液 (0.1 mol/L) 中浸泡不同时间的纳米管催化效果曲线具有共同的特点:随光照时间延长,亚甲基蓝所测得的降解率值逐渐增大,在0~30 min时曲线变化速度较快,30~75 min时降解速率有所减慢。其中浸泡时间为35 min的纳米管降解的亚甲基蓝的降解速率最快,30 min后溶液的降解率达到最高,为90%以上。浸泡时间为25 min的纳米管所对应的亚甲基蓝的降解程度较好。而浸泡时间为5 min和15 min的纳米管光催化效率相对而言要差一些,浸泡5 min的纳米管光催化效率最差。

在 AgNO_3 中浸泡不同时间后,光催化降解甲基橙的降解率见图6。

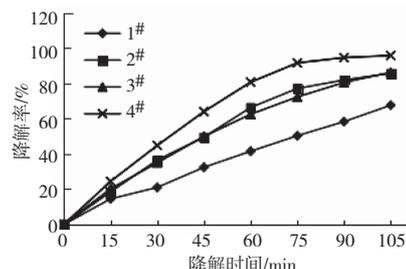


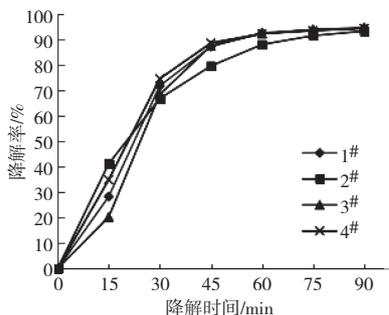
图6 AgNO_3 中不同浸泡时间光催化降解甲基橙的降解率

由图6可以看出,在 AgNO_3 溶液 (0.1 mol/L) 中浸泡不同时间的纳米管催化效果曲线都有共同的特点:随光照时间的不断延长,甲基橙所测得的降解率值也在渐渐增大。由图6还可以看出,4#所对应的曲线的变化速度最快,降解率最高,75 min后溶液的降解率可高达91.6%,2#和3#纳米管降解的甲基橙降解速率较接近,而1#纳米管光催化效率最差。

由此看出,能够使甲基橙以及亚甲基蓝的降解效率最好是在 AgNO_3 溶液中浸泡 35 min 的纳米管。

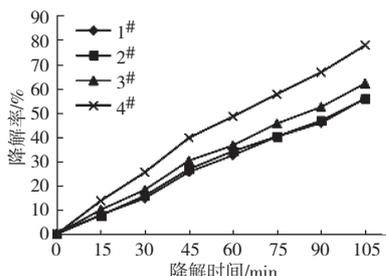
2.2.3 CdCl_2 溶液的浸泡时间对光催化性能的影响

用电化学沉积法将已浸泡过 24 h 的 1.0 mol/L 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 且已煅烧过的纳米管浸渍在 CdCl_2 溶液 (0.1 mol/L) 和 Na_2S 溶液 (0.1 mol/L) 中,分别浸泡 5、15、25、35 min 后 (1#~4#),测得降解率的变化,见图7。

图7 CdCl_2 中浸泡不同时间后光催化降解亚甲基蓝的降解率

由图7可看出,在 CdCl_2 溶液(0.1 mol/L)中浸泡不同时间后纳米管催化效果曲线都有共同的特点:随光照时间延长,亚甲基蓝的降解率在逐步增加。0~30 min降解的速度很快,30~90 min后降解速率有所减缓。由图7还可以看出,4#所对应溶液的降解值变化速率最快,45 min后溶液的降解率基本达到90%左右;3#对应的变化速度初期最差,45 min后变得很快;而2#光催化效率初期最快,但30 min后变得较慢。

CdCl_2 中不同浸泡时间光催化降解甲基橙的降解率见图8。

图8 CdCl_2 中不同浸泡时间光催化降解甲基橙

由图8可看出,在 CdCl_2 溶液(0.1 mol/L)中浸泡不同时间的纳米管催化效果具有如下特点:随着降解的时间不断延长,测得的甲基橙的降解率逐渐上升。由图7可以看出,浸泡时间为35 min的纳米管降解甲基橙的降解速率最快,浸泡时间为25 min的纳米管降解的甲基橙降解速率较快。

分析图7和图8可知,在0.1 mol/L的 CdCl_2 溶液中浸泡35 min时,纳米管对溶液亚甲基蓝和甲基橙的降解效果相对较好。

2.2.4 N、Ag/N和CdS/N对光催化性能的影响

将这几种掺杂不同物质而得到的 TiO_2 和无任何掺杂的 TiO_2 进行对比分析,观察其对亚甲基蓝和甲基橙的降解效率,见图9、10。其中a为无任何掺杂的纳米管,b为在1.0 mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液浸泡后掺杂N的纳米管,c为在 AgNO_3 溶液中浸泡35 min后的纳米管,d为在 CdCl_2 溶液中浸泡35 min后的 TiO_2 纳米管。

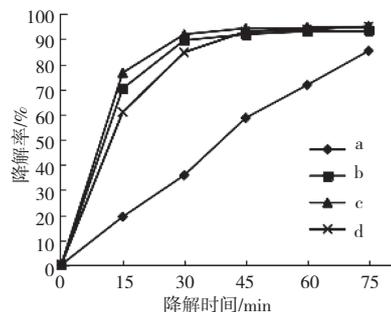


图9 纳米管对亚甲基蓝的降解催化的试验数据

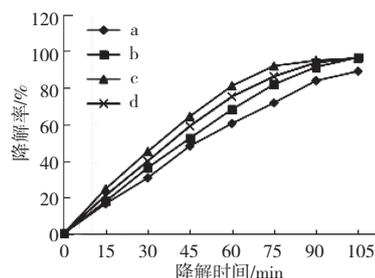


图10 纳米管对甲基橙的降解催化的试验数据

由图9可见,N、Ag/N和CdS/N混掺后的3个纳米管对亚甲基蓝的降解能力比未掺杂的纳米管高出很多。未掺杂纳米管测得的降解率增长很缓慢,而掺杂后的纳米管,尤其是掺杂Ag/N物质的纳米管的降解率最高,降解速率也最快。

由图10可见,未掺杂任何物质的纳米管对甲基橙的光催化最差,Ag/N共掺的纳米管对甲基橙的降解效果最好。因此,可得出N、Ag/N和CdS/N三者的掺杂,对纳米管的光催化能力起到了很大程度的提高作用。

3 结语

通过使用不同掺杂方法对 TiO_2 纳米管进行改性,研究其光催化性能,得出以下结论:

- (1) 阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管,其分布均匀且具有较高的光催化能力。
- (2) 掺杂N、Ag和CdS后的 TiO_2 纳米管,光催化性能大大提高。
- (3) 当 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为1.0 mol/L、在 AgNO_3 溶液中浸泡35 min、光照时间为90 min的Ag/N- TiO_2 ,光催化效果最好。



参考文献:

- [1] LIN W C, CHEN C N, TSENG T, et al. Micellar Layer-by-layer synthesis of TiO_2/Ag hybrid particles for bactericidal and photocatalytic activities[J]. Journal of the European Ceramic society, 2010, 30(14): 2849-2857.

☞(下转第47页)

300°。但当开口过迟,剑杆进梭口时梭口尚未开足,则剑头易割断边部经纱^[7],因此,将开口时间设定为321°。

2.2.3 染整工艺

天丝作为再生纤维素纤维,可选用直接、活性或还原染料进行染色,但由于直接染料染色牢度达不到所要求,还原染料高温高碱的染色条件会破坏天丝抗原纤化性能,所以一般选择活性染料染色^[8]。同时棉纤维染色也可使用活性染料,染料能直接溶于水,色谱齐全,色泽鲜艳,使用方便,价格适中,湿处理色牢度优良,因此,从加工成本、色牢度指标、纤维损伤程度等因素考虑,选用活性染料进行染色。

对于棉/天丝交织织物而言,丝光工艺主要针对的是棉纤维,通过丝光可以提高织物的光泽和得色率,使棉纤维与天丝获得良好的同色性。但是丝光也会对天丝纤维产生强烈的膨化作用,因此应适当降低丝光碱浓度^[9]。

3 结语

(1)本文通过对芦席斜纹组织进行变化解构,改变各条斜纹线的组织点个数以及起始点位置,得到了一种斜纹斜向效果更加明显的变化芦席斜纹组织,使织物形成了区别于常规织物纵横交织织纹的倾斜交织外观,呈现出交叉立体的网状结构的视觉效果,具有较好的空间感和立体感。

(2)纬纱的颜色选择深色系,如藏青、深蓝等,深

沉内敛;经纱选择漂白纱,简洁优雅、明快而富有活力。浅经深纬的搭配,使面料颜色对比鲜明,纹路立体凸出,既有平整光滑的触感,又有凹凸有致的视觉效果。

(3)通过织物规格设计和上机工艺参数的调整突出了纬向天丝的特点,得到的织物克服了纯棉织物易缩水和变形的缺点,同时增加了天丝的触感和光泽。

(4)通过工艺计算和关键工艺技术分析确定了织物经纬密度、布边设计、各工序关键工艺参数等,为实际生产提供了参考。



参考文献:

[1] 蔡永东.我国色织产业现状与产品开发趋势[J].纺织导报,2015(12):32-37.

[2] 佟桁,黄仲丽,罗秋灵.棉/粘胶/竹纤维/天丝/腈纶紧密赛络纱的开发[J].上海纺织科技,2016(7):40-42.

[3] 荆妙蕾.纺织品色彩设计[M].北京:中国纺织出版社,2004.

[4] 周蓉,杨明霞,刘杰.新型再生纤维素纤维纱线性能的综合评价[J].纺织学报,2013(3):35-39.

[5] 张建祥,司志奎,赵海涛.色织布与白坯布上浆的区别及特殊要求[J].纺织导报,2015(12):41-42.

[6] 蔡普宁,林娜.剑杆织机上机工艺参数的优选体会[J].棉纺织技术,2011(5):56-58.

[7] 高卫东,王鸿博,陈正明.棉织手册[M].3版.北京:中国纺织出版社,2006.

[8] 张俊,陈林,陶然,等.天丝织物活性染料染色工艺研究[J].轻工科技,2016(4):87-88,109.

[9] 李玉华,李春光,赵海青.天丝 A100/棉交织物的染整加工[J].印染,2014,40(23):23-25.

(上接第27页)

量处理后的涤/粘织物强力有所降低,涤纶表面出现凹槽和沟壑,直径变细。



参考文献:

[1] 陈义,于菲.多组分涤纶/粘胶产品中纤维含量的测定[J].上海纺织科技,2010,38(2):51-52.

[2] 杨晶,睦建华.PTT/PET段缩丝形状记忆织物的工艺探索[J].上海纺织科技,2014,42(12):31-33.

[3] 张海霞,张喜昌.涤纶冰凉混纺纱线的纺制与性能分析[J].上海

纺织科技,2018,46(1):32-34.

[4] 蔡再生.纤维化学与物理[M].北京:中国纺织出版社,2009.

[5] 胡碧玉,郁崇文.喷气涡流涤纶纱工艺研究[J].上海纺织科技,2012,40(3):25-27.

[6] 唐家瑞,王成恩.涤纶与再生纤维素纤维混纺织物染整加工现状[J].染整技术,2015,37(3):1-5.

[7] WU J D, CAI G Q, LIU J Q, et al. Eco-friendly surface modification on polyester fabrics by esterase treatment [J]. Applied Surface Science, 2014, 295(5):150-157.

(上接第41页)

[2] 杜记民,王卫民,时琳,等.Ag掺杂TiO₂纳米材料的合成、表征及光催化性能[J].化工新型材料,2011,39(9):36-38.

[3] 汤佳,钟世安,肖文.ZnO/TiO₂纳米管的制备改性及光降解性能研究[J].化工新型材料,2010,38(8):84-87.

[4] 翟友存,冯伟,邹克华.TiO₂光催化剂的掺杂改性和固定化研究[J].环境科学与管理,2013,38(1):99-111.

[5] XU Y, CHEN C, YANG X, et al. Preparation, characterization and pho-

tocatalytic activity of the neodymium-doped TiO₂ nanotubes [J]. Applied Surface Science, 2009.

[6] 王毅,秦连杰,刘董.Ag掺杂TiO₂纳米薄膜光催化活性研究进展[J].硅酸盐通报,2012,31(6):1483-1484.

[7] 凌世盛,王玲,薛建军.CdS/TiO₂纳米管阵列的制备及光电催化活性研究[J].功能材料,2010,11(41):1911-1918.