

# TiO<sub>2</sub>纳米管阵列改性及催化脱毒水体污染物研究

马俊飞

无锡比亚迪电子有限公司

DOI:10.12238/eep.v8i1.2439

**[摘要]** 本研究针对水体污染物处理难题,聚焦于TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的改性及其在水体污染物催化脱毒中的应用。鉴于TiO<sub>2</sub>纳米管阵列具有高比表面积、良好的光电性能及化学稳定性,但其存在可见光响应范围窄、光生电子-空穴复合率高等问题,本研究通过一系列改性手段,如金属离子掺杂、窄带隙半导体耦合、量子点修饰等,旨在拓宽TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光谱响应范围,提高光生电子-空穴的分离效率,进而增强其催化脱毒水体污染物的能力。研究结果表明,改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列不仅显著提高了水体污染物的催化脱毒效率,还为水体污染物的绿色、高效处理提供了新的思路和方法。

**[关键词]** TiO<sub>2</sub>纳米管阵列; 改性; 催化脱毒; 水体污染物

中图分类号: X511 文献标识码: A

Research on TiO<sub>2</sub> nanotube array modification and catalytic detoxification of water pollutants

Junfei Ma

Wuxi BYD Electronics Co., Ltd.

**[Abstract]** This study addresses the treatment problem of water pollutants, focusing on the modification of TiO<sub>2</sub> nanotube array and its application in the catalytic detoxification of water pollutants. Given the TiO<sub>2</sub> nanotube array has high specific surface area, good photoelectric performance and chemical stability, but the existence of a narrow visible response range, light electron-hole composite rate problem, this study through a series of modification means, such as metal ion doping, narrow band gap semiconductor coupling, quantum dot modification, aims to broaden the spectral response range of TiO<sub>2</sub> nanotube array, improve the separation efficiency of light electron-hole, and enhance the ability of catalytic detoxification water pollutants. The results show that the modified TiO<sub>2</sub> nanotube array not only significantly improves the catalytic detoxification efficiency of water pollutants, but also provides new ideas and methods for the green and efficient treatment of water pollutants.

**[Key words]** TiO<sub>2</sub> nanotube array; Modification; Catalytic detoxification; Water pollutants

## 前言

传统的水体污染物处理方法,如物理吸附、化学沉淀、生物降解等,虽然在一定程度上能够去除污染物,但往往存在处理效率低、二次污染、能耗高等问题。因此,开发高效、环保、经济的水体污染物处理技术显得尤为重要。光催化技术作为一种新兴的水体污染物处理技术,因其具有高效、环保、可再生等优点,受到了广泛关注。TiO<sub>2</sub>作为一种典型的光催化剂,因其无毒、廉价、化学稳定性高等优点,在光催化降解水体污染物领域得到了广泛应用。然而,TiO<sub>2</sub>纳米粉体存在易团聚、难回收、光生电子-空穴复合率高等问题,限制了其在实际应用中的效果。相比之下,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列具有比表面积大、光电性能优异、与基底结合牢固等优点,能够有效解决TiO<sub>2</sub>纳米粉体存在的问题。然而,TiO<sub>2</sub>纳米管阵列同样存在可见光响应范围窄、光生电

子-空穴复合率高等问题,需要通过改性手段进一步提高其催化性能。

## 1 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的制备与表征

### 1.1 制备方法

本研究采用阳极氧化法制备TiO<sub>2</sub>纳米管阵列。首先,将钛片(纯度99.7%,厚度0.25mm)依次用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗15分钟,以去除表面的油污和杂质;然后,将清洗后的钛片置于含有氟化铵和乙二醇的电解液中,在恒压条件下进行阳极氧化反应,反应时间根据所需的纳米管长度而定;反应结束后,将钛片取出,用去离子水冲洗干净,并在空气中自然干燥;最后,将干燥后的钛片置于马弗炉中,在特定温度下进行煅烧处理,以去除残留的有机物并促进TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的晶化<sup>[1]</sup>。

### 1.2 表征方法

为了验证所制备的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的形貌和结构,本研究采用了多种表征手段。首先,利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的表面形貌和截面结构,以确定纳米管的管径、管长和管壁厚度等参数;其次,利用X射线衍射仪(XRD)分析TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的晶型结构,以确定其是否为锐钛矿型或金红石型;最后,还利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-Vis DRS)测定TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光学吸收性能,以评估其对可见光的响应能力。

## 2 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的改性研究

### 2.1 金属离子掺杂改性

金属离子掺杂是改善TiO<sub>2</sub>纳米管阵列光催化性能的有效手段之一。本研究选择了Fe<sup>3+</sup>两种金属离子进行掺杂改性。第一,将制备好的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有相应金属盐溶液的电解槽中,在恒压条件下进行电化学沉积反应,使金属离子沉积到纳米管表面和内部;第二,将沉积后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列取出,用去离子水冲洗干净,并在空气中自然干燥;第三,将干燥后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于马弗炉中,在特定温度下进行煅烧处理,以促进金属离子的掺杂和TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的晶化<sup>[2]</sup>。通过FESEM和XRD表征手段,本研究发现Fe<sup>3+</sup>成功掺杂到了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列中,且掺杂后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列仍然保持着良好的纳米管结构。UV-Vis DRS结果表明,掺杂后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对可见光的吸收能力显著增强。光催化降解实验显示,Fe<sup>3+</sup>掺杂改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对亚硝酸盐、抗生素及重金属离子等水体污染物的催化脱毒效率显著提高。

### 2.2 窄带隙半导体耦合改性

窄带隙半导体耦合是另一种改善TiO<sub>2</sub>纳米管阵列光催化性能的有效手段。本研究选择了CdS和MoS<sub>2</sub>两种窄带隙半导体进行耦合改性。一是将制备好的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有相应半导体前驱体溶液的电解槽中,在恒压条件下进行电化学沉积反应或水热反应,使半导体颗粒沉积到纳米管表面和内部;二是将沉积后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列取出,用去离子水冲洗干净,并在空气中自然干燥;三是将干燥后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于马弗炉中,在特定温度下进行煅烧处理,以促进半导体的耦合和TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的晶化。通过FESEM和XRD表征手段,本研究发现CdS和MoS<sub>2</sub>成功耦合到了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列中,且耦合后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列仍然保持着良好的纳米管结构。UV-Vis DRS结果表明,耦合后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对可见光的吸收能力显著增强。光催化降解实验显示,CdS和MoS<sub>2</sub>耦合改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对亚硝酸盐、抗生素及重金属离子等水体污染物的催化脱毒效率显著提高。

### 2.3 量子点修饰改性

量子点修饰是近年来兴起的一种改善TiO<sub>2</sub>纳米管阵列光催化性能的新手段。本研究选择了CdTe量子点进行修饰改性。将制备好的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有CdTe量子点前驱体溶液的电解槽中,在恒压条件下进行电化学沉积反应或水热反应,使CdTe量子点沉积到纳米管表面和内部;然后,将沉积后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列取出,用去离子水冲洗干净,并在空气中自然干燥;将干燥

后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于马弗炉中,在特定温度下进行煅烧处理,以促进CdTe量子点的修饰和TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的晶化。通过FESEM和XRD表征手段,本研究发现CdTe量子点成功修饰到了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列中,且修饰后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列仍然保持着良好的纳米管结构。UV-Vis DRS结果表明,修饰后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对可见光的吸收能力显著增强。光催化降解实验显示,CdTe量子点修饰改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对亚硝酸盐、抗生素及重金属离子等水体污染物的催化脱毒效率显著提高。

## 3 改性 TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的催化脱毒性能研究

### 3.1 催化脱毒亚硝酸盐性能研究

本研究针对养殖水体中常见的亚硝酸盐污染物,选用了Fe<sup>3+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有一定浓度亚硝酸盐的模拟养殖废水中,然后在恒压条件下启动光电催化反应。为了实时监测亚硝酸盐的浓度变化,每隔一定时间进行取样,并采用分光光度法进行测定。实验结果显示,Fe<sup>3+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对亚硝酸盐表现出了显著的催化脱毒效果。在特定的反应条件下,亚硝酸盐的降解率能够高达90%以上,这充分证明了改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列具有优异的催化性能<sup>[3]</sup>。还深入考察了外加偏压、溶液初始pH值以及亚硝酸盐初始浓度等因素对催化脱毒性能的影响。通过调整这些参数,进一步优化了反应条件,提高了催化效率。

### 3.2 催化脱毒抗生素性能研究

抗生素在渔业养殖中被广泛用于预防和治疗鱼病,但其在水体中的残留却对环境及人类健康构成了潜在威胁。为了有效去除水体中的抗生素残留,本研究选取了CdS耦合改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列作为催化剂,针对水体中常见的抗生素进行了催化脱毒性能研究。

实验中,本研究选用了一种典型的抗生素—四环素作为目标污染物,并通过模拟含抗生素的废水环境来评估改性TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的催化效果。将制备好的CdS耦合TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有一定浓度四环素的模拟废水中,确保催化剂与废水充分接触;随后,在恒定光照条件下进行光催化反应,利用光源激发催化剂产生光生电子和空穴,这些光生电子和空穴进而引发一系列的氧化还原反应,促进四环素的分解;在反应过程中,我们每隔一段时间取样,并采用高效液相色谱法(HPLC)测定四环素的浓度变化,以精确监测其降解过程。

实验结果显示,CdS耦合改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对四环素表现出了优异的催化脱毒性能。在优化后的反应条件下,四环素的降解率可高达95%以上,且反应速率较快,这充分证明了改性后的催化剂能够有效促进抗生素的分解。还深入探讨了光照强度、溶液初始pH值、抗生素初始浓度以及催化剂用量等因素对催化脱毒性能的影响。通过调整这些参数,我们进一步优化了反应条件,提高了催化效率。本研究为水体中抗生素的去除提供了一种高效、环保的催化脱毒方法。

### 3.3 催化脱毒重金属离子性能研究

重金属离子,如铅离子Pb(II),是水体污染中的重要且难以

处理的成分,它们难以生物降解,易在生物体内积累,对生态系统和人类健康构成严重威胁。为了有效去除水体中的重金属离子,本研究选择了MoS<sub>2</sub>耦合改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列作为催化剂,针对铅离子进行了催化脱毒性能研究。实验过程中,本研究首先将制备好的MoS<sub>2</sub>耦合TiO<sub>2</sub>纳米管阵列置于含有一定浓度铅离子的模拟废水中。然后,在恒定光照和搅拌条件下进行光催化反应,充分利用光催化剂的光电特性,促进铅离子的还原或沉淀。为了准确监测反应过程中铅离子的浓度变化,我们采用了原子吸收光谱法(AAS)进行测定。

实验结果表明,MoS<sub>2</sub>耦合改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对铅离子表现出了显著的催化脱毒效果。在适宜的反应条件下,铅离子的去除率可达到90%以上,这一结果充分证明了改性后的催化剂对重金属离子具有优异的去除能力。本研究还考察了光照时间、溶液初始pH值、铅离子初始浓度以及催化剂的稳定性等因素对催化脱毒性能的影响。实验发现,这些因素对催化效果均有一定影响,通过优化这些参数,可以进一步提高催化效率。本研究不仅为水体中重金属离子的去除提供了一种新的、高效的方法,而且通过考察各种影响因素,为实际应用提供了有价值的参考数据。

#### 4 改性机理探讨

##### 4.1 金属离子掺杂改性机理

金属离子掺杂能够改善TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光催化性能,主要归因于这几个方面。首先,掺杂的金属离子可以在TiO<sub>2</sub>晶格中引入缺陷或形成新的能级,从而拓宽其光谱响应范围,使TiO<sub>2</sub>能够吸收更多可见光;其次,金属离子可以作为电子或空穴的捕获中心,有效抑制光生电子-空穴的复合,提高光催化效率;最后,掺杂的金属离子还可能改变TiO<sub>2</sub>表面的电荷分布,增强其吸附和催化活性<sup>[4]</sup>。以Fe<sup>3+</sup>离子可以替代TiO<sub>2</sub>晶格中的Ti<sup>3+</sup>离子作为电子捕获中心,可以有效抑制光生电子-空穴的复合,提高光催化效率。

##### 4.2 窄带隙半导体耦合改性机理

窄带隙半导体耦合是另一种有效的改性方法,它通过将窄带隙半导体与TiO<sub>2</sub>纳米管阵列耦合,形成异质结构,从而拓宽光谱响应范围并提高光催化效率。以CdS耦合为例,CdS的带隙较窄,能够吸收可见光并产生光生电子和空穴。当CdS与TiO<sub>2</sub>纳米管阵列耦合时,由于两者之间的能级差异,光生电子可以从CdS的导带转移到TiO<sub>2</sub>的导带,而空穴则留在CdS的价带中。这种电子和空穴的分离有效抑制了它们的复合,提高了光催化效率。CdS与TiO<sub>2</sub>之间的界面相互作用还可能促进电荷的传输和转移,进一

步增强光催化性能。

##### 4.3 量子点修饰改性机理

量子点修饰是一种新兴的改性方法,它通过将量子点沉积在TiO<sub>2</sub>纳米管阵列表面或内部,利用量子点的独特性质来改善TiO<sub>2</sub>的光催化性能。以CdTe量子点修饰为例,CdTe量子点具有较小的粒径和较大的比表面积,能够提供更多的活性位点用于光催化反应。同时,CdTe量子点的带隙可调,可以通过调整其粒径大小来拓宽光谱响应范围。当CdTe量子点修饰在TiO<sub>2</sub>纳米管阵列上时,它们之间可以形成有效的电子-空穴分离和传输通道。在光照条件下,CdTe量子点吸收可见光并产生光生电子和空穴,电子可以迅速转移到TiO<sub>2</sub>的导带上,而空穴则留在CdTe量子点上,从而实现了电子和空穴的有效分离。这种分离机制提高了光生电子和空穴的利用率,增强了TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的光催化性能。

#### 5 结语

综上所述,本研究通过金属离子掺杂、窄带隙半导体耦合和量子点修饰等改性手段,成功制备了多种改性TiO<sub>2</sub>纳米管阵列材料,并系统研究了其在催化脱毒水体污染物中的应用。实验结果表明,改性后的TiO<sub>2</sub>纳米管阵列对亚硝酸盐、抗生素及重金属离子等水体污染物表现出显著的催化脱毒性能。通过探讨改性机理,深入了解了改性手段对TiO<sub>2</sub>纳米管阵列光催化性能的影响及其作用机制。未来,将继续深入研究改性TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的催化脱毒性能及其机理,探索更多高效的改性方法和催化剂设计策略。同时,也将关注改性TiO<sub>2</sub>纳米管阵列在实际水体污染治理中的应用潜力,努力推动其在环境保护和水资源循环利用领域的广泛应用。相信通过不断的努力和创新,能够为解决水体污染问题提供更加高效、环保和经济的解决方案。

#### 参考文献

- [1] 朱树旭.硫族化合物/TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合材料的制备及其光催化性能研究[D].鲁东大学,2023.
- [2] 王未振.TiO<sub>2</sub>纳米阵列管电极的掺杂改性及其对L-胱氨酸的电催化性能研究[D].北京化工大学,2020.
- [3] 毕晓健.钛网表面TiO<sub>2</sub>纳米管阵列的改性及光催化性能研究[D].中国石油大学(华东),2021.
- [4] 张雪月.TiO<sub>2</sub>纳米管阵列复合材料光电降解染料性能研究[D].西北大学,2021.

#### 作者简介:

马俊飞(1989--),男,汉族,安徽省广德市人,硕士研究生,工程师,研究方向:环境污染物治理及资源化利用。