

CoNi/TiO₂-C纳米管电极的制备及太阳光电催化性能

查雅君, 鞠剑峰*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通
Email: *ju.jf@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月3日; 录用日期: 2021年8月3日; 发布日期: 2021年8月10日

摘要

以Ti板为基材, NH₄F的乙二醇溶液为阳极氧化电解液, 采用二次阳极氧化法成功制备了TiO₂纳米管/Ti, 以葡萄糖为碳源、采用高压水热反应掺杂碳, 并采用电化学沉积的方法成功合成了CoNi/TiO₂-C纳米管电极。采用透射电子显微镜(TEM)和X射线衍射(XRD)进行表征, 并以10 mg/L的甲基橙溶液为目标降解物, 测定了其在不同的pH、电压条件下太阳光电催化降解性能。结果表明, 马弗炉500℃焙烧得到的TiO₂纳米管为锐钛矿相, C、CoNi合金的沉积并未影响TiO₂材料的晶相结构。甲基橙溶液的pH值为2、电压为8 V时, 该电极降解效果最佳, 太阳光照射100 min后甲基橙的降解率达到95%以上。

关键词

TiO₂纳米管, 光电催化, CoNi掺杂, C掺杂, 太阳光

Preparation of CoNi/TiO₂-C Nanotube Electrode and Its Photoelectrocatalytic Performance

Yajun Zha, Jianfeng Ju*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *ju.jf@ntu.edu.cn

Received: Jul. 3rd, 2021; accepted: Aug. 3rd, 2021; published: Aug. 10th, 2021

Abstract

The TiO₂/Ti nanotubes (NTs) was successfully prepared by the secondary anodization method,

*通讯作者。

using Ti plate as the substrate, NH_4F glycol solution as the anodizing electrolyte. The CoNi/TiO₂-C NTs electrode was successfully synthesized using glucose as the carbon source to dope carbon by high-pressure hydrothermal reaction and electrochemical deposition method. The prepared electrode was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Methyl orange solution of 10 mg/L was used as the target degradation product to evaluate its solar photocatalytic degradation performance under different conditions of pH and voltage. The results showed that anatase phase TiO₂ nanotubes can be obtained after calcination in a muffle furnace at 500°C for 3 h, the doping of C and CoNi alloy does not affect the crystal phase structure of the TiO₂ material. The photoelectrocatalytic degradation results indicated that the electrode had the best degradation effect under the condition of pH 2 and voltage 8 V, the degradation rate of methyl orange can reach more than 95% after 100 minute's sunshine.

Keywords

TiO₂ Nanotube, Photo-Electrocatalytic Degradation, CoNi, C, Sunshine

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 1972 年 Fushijima 等人[1]首次发现 TiO₂ 光催化水制氢的现象, 半导体光催化技术备受关注。其中, 纳米 TiO₂ 由于成本低、化学性质稳定、光催化活性高、无毒无害及耐腐蚀等特点[2], 得到了广泛的研究和应用, 但是其存在缺陷限制了其应用, 一是 TiO₂ 对可见光的响应范围较差; 二是其产生的光生电子与空穴易发生复合。对纳米 TiO₂ 进行修饰如贵金属沉积[3]、金属离子掺杂[4]、非金属离子掺杂[5]和半导体复合[6]等, 拓宽其激发波段、降低带隙能、抑制光生载流子的复合[7]或者制成各种形态的纳米 TiO₂ 如纳米线[8]、纳米管[9]、纳米片[10]、纳米粒[11]、纳米纤维[12]等, 提高其比表面积、增加其表面活性位点, 提高其光响应范围, 降低 TiO₂ 的带隙能, 降低光生电子-空穴复合率, 提高其催化性能。此外, 光、电协同作用[13]能够提高电极的催化活性, 通过外加电压能及时导走 TiO₂ 表面产生的光生电子, 降低光生载流子复合率, 提高光电催化降解率。

本文采用二次阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管/Ti, 高压水热掺杂 C、电镀沉积 CoNi 合金, 制备 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极, 对其进行形貌结构表征, 并测试了该电极的太阳光电催化性能。

2. 实验部分

2.1. 试剂

钛片(99.5%), 上海代远金属制品有限公司; 无水乙醇、氢氟酸, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氟化铵、硫酸、乙二醇、七水合硫酸钴、六水合硫酸镍、冰醋酸、甲基橙, 西陇化工股份有限公司; 乙二胺四乙酸二钠, 天津市登峰化学试剂厂; 葡萄糖, 国药集团容生制药有限公司, 均为 AR。

2.2. CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的制备

将钛片(2 cm × 2.5 cm × 0.5 mm)用金相砂纸打磨至表面光亮, 加入到 2% 的 HF 溶液中预处理 2 h, 无水乙醇、去离子水超声清洗三次, 烘干。2.5 g 氟化铵溶于 50 mL 去离子水和 450 mL 乙二醇形成阳

极氧化电解液。以钛片作为阳极, 铂电极为阴极, 第一次阳极氧化在 30 V 电压下反应 2 h。一次阳极氧化后的钛片无水乙醇超声清洗 10 min。晾干后 20 V 电压下二次阳极氧化 3 h, 马弗炉 500℃ 焙烧 3 h 后得 TiO₂ 纳米管/Ti。以 0.02 g/mL 的葡萄糖溶液为碳源, 将 TiO₂ 纳米管/Ti 在 160℃ 下进行高压水热掺碳, 反应 24 h, 掺碳后管式炉 450℃、N₂ 氛下焙烧 3 h, 得到 TiO₂-C 纳米管电极。称取 0.14 g 七水合硫酸钴、0.131 g 六水合硫酸镍、0.158 g 乙二胺四乙酸二钠, 溶于 50 mL 的去离子水中形成电镀液。以 TiO₂-C 纳米管电极为阴极, 铂电极为阳极, 在 1.5 V 左右的电压下进行电沉积 20 min, 得到 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极。

2.3. 结构与形貌表征

用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(BRUKER AXS)对样品 Ti 片、TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极和 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极进行扫描, 扫描速度为 5 min⁻¹, 扫描范围为 5°~80°; 用 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM, JOE)观察 TiO₂ 纳米管/Ti 的形貌。

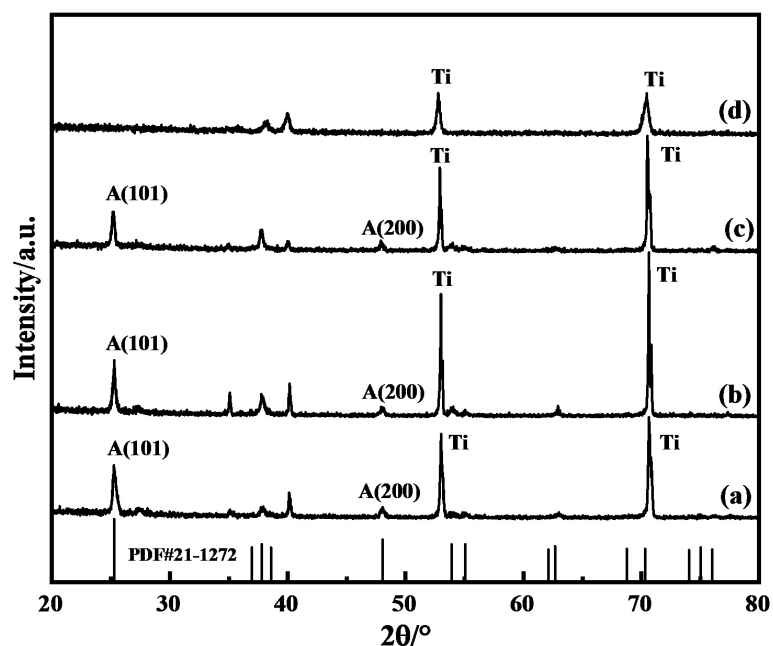
2.4. CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的光电催化降解实验

以 10 mg/L 的甲基橙为模拟染料废水, 55 W 模拟太阳灯, 铜棒为阴极、CoNi/TiO₂-C 纳米管电极为阳极。每隔 10 min 取一次样, 测试时间为 100 min, 探究不同电压、pH 条件下该电极对甲基橙的降解率。分别测定甲基橙在不同时间的吸光度, 通过比较吸光度的变化计算降解率。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 测试结果

纯 Ti 片、TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极和 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的 XRD 测试结果如图 1 所示。



(a) CoNi/TiO₂-C 纳米管电极; (b) TiO₂-C 纳米管电极; (c) TiO₂ 纳米管/Ti; (d) Ti 片

Figure 1. XRD spectrum of electrode material

图 1. 电极材料的 XRD 谱图

图 1 可见, Ti 片、TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极和 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极在 35.093°、38.421°、40.170°、53.004° 和 70.660° 处均出现了 Ti 的特征峰, 表明 TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极和 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极仍然以 Ti 为主; CoNi/TiO₂-C 纳米管电极、TiO₂-C 纳米管电极和 TiO₂ 纳米管/Ti 在 25.28°、37.8°、48.05° 和 53.89° 出现了锐钛矿相 TiO₂(101)晶面、(004)晶面、(200)晶面和(105)晶面的特征衍射峰, 表明经过阳极氧化反应和马弗炉 500°C 高温焙烧后成功得到锐钛矿相的 TiO₂, 且经过高温水热反应掺碳、电化学沉积 CoNi 合金并未破坏 TiO₂ 的锐钛矿晶相结构。C 掺杂后锐钛矿特征峰衍射角从 25.22° 偏移至 25.28°, 说明高温处理后 C 成功掺杂进入 TiO₂ 的晶格, 引起晶格畸变, 从而使其催化活性提高。XRD 谱图中未出现 Co、Ni 的特征峰, 这可能是由于 Co、Ni 的掺杂量较低, 难以检测出来。

3.2. TEM 测试结果

TiO₂ 纳米管/Ti 的 TEM 测试结果如图 2 所示。图中可见, 在钛片表面出现了许多管状结构, 这些管状结构为 TiO₂ 纳米管, 经过阳极氧化后的钛片表面成功生长出较长的 TiO₂ 纳米管, 孔径也较大, 但是排列较为杂乱无序, 可能是由于一次阳极氧化后进行超声处理的时候, 时间较短, 并未能完全去除第一次阳极氧化生长出来的纳米管, 导致第二次生长时结构不够规整, 且有部分聚集的现象。TiO₂ 纳米管结构以及较大的孔径使其具有较大比表面积, 提高其催化性能。

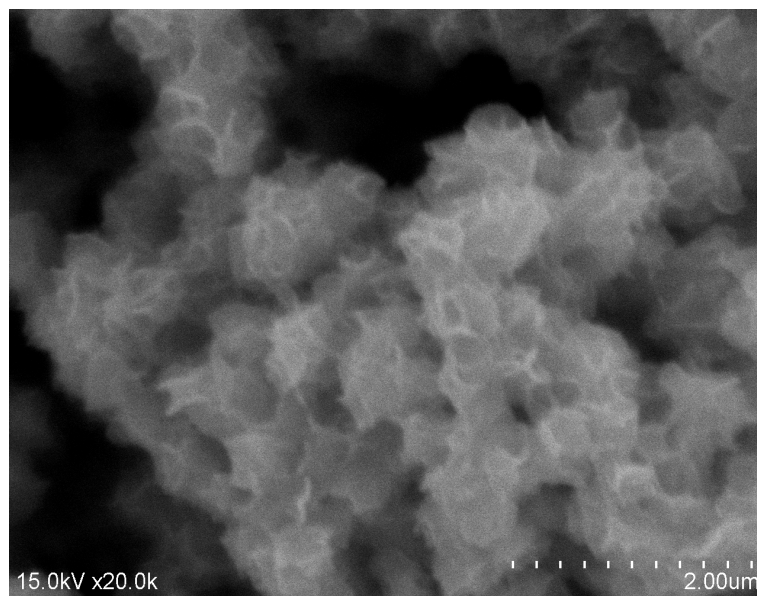


Figure 2. TEM picture of TiO₂ nanomaterial
图 2. TiO₂ 纳米材料的 TEM 图

3.3. CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的光电催化性能测试结果

以 10 mg/L 的甲基橙溶液为目标降解物, 研究 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的光电催化降解的最佳 pH 值和外加电压, 测定 TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极和 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极分别在最佳 pH 值和外加电压下的光电催化降解效果, 研究电催化、光催化、光电催化对 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的催化降解效果的影响。

3.3.1. 电压的影响

在 2 V、4 V、6 V、8 V、10 V 的条件下对甲基橙进行了光电催化降解实验。结果如图 3 所示。

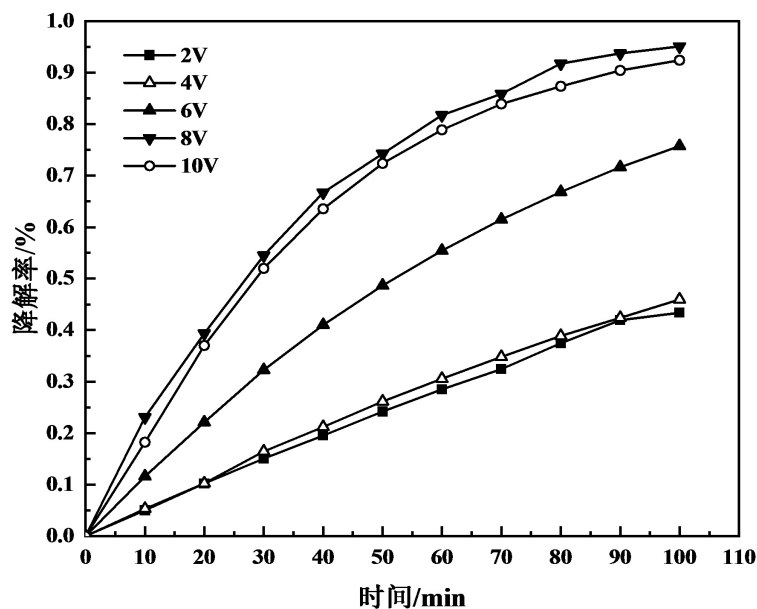


Figure 3. Curve of degradation rate to time of the CoNi/TiO₂-C electrode at different voltage

图 3. 不同电压下的 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的降解率 - 时间曲线图

图 3 可见, 光电降解率先随着电压增大而增大, 达到最佳值后降解率开始随电压增大而下降。对于 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极, 在 8 V 电压下对甲基橙光电催化效果最佳。电压对降解反应能够起一定的促进作用, 在外加电压的条件下, 光生电子与空穴能够得到有效分离, 提高催化剂的光电催化活性。但是当电压过高时反而会抑制降解反应, 这可能是因为过高的电压下使得 TiO₂ 表面的纳米管结构被破坏, 反而降低了降解效果。

3.3.2. 甲基橙溶液 pH 的影响

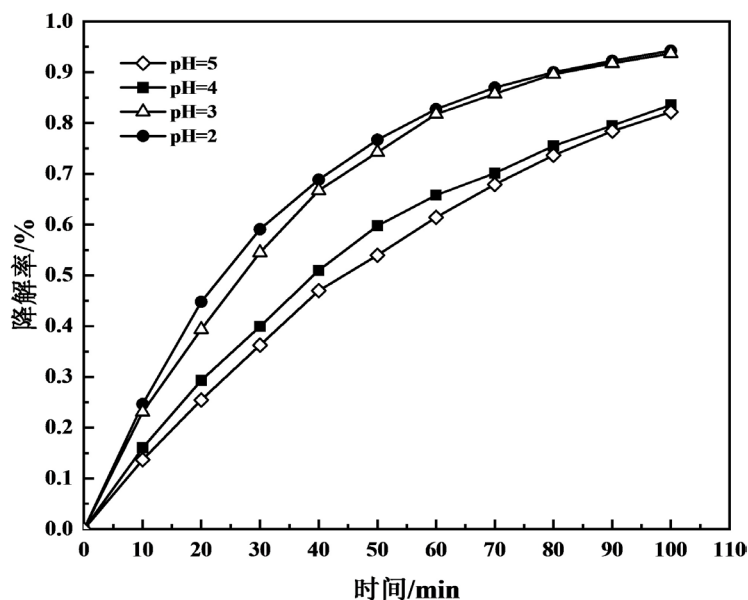


Figure 4. Curve of degradation rate to time of the CoNi/TiO₂-C electrode at different pH

图 4. 不同 pH 下的 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的降解率 - 时间曲线图

分别测定了 pH 为 2、3、4、5 时 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极对甲基橙的光电降解效果, 其结果如图 4 所示。图中可以看出, pH 对光电降解反应有较大影响, 当 pH 为 2 和 3 时, CoNi/TiO₂-C 纳米管电极对甲基橙的光电降解效果均较好, 经过太阳光照射 100 min 后, 甲基橙的降解率均达到 95% 左右, 但总的趋势是降解率随着 pH 变大而降低。可能是以甲基橙为目标降解物时, 酸性条件下其主要以醌式结构存在, 醌式结构的甲基橙比偶氮式结构的甲基橙更容易降解, 且当 pH 值较低时, TiO₂ 表面带正电, 甲基橙表面带负电, 故酸性条件下 TiO₂ 能够吸附更多的甲基橙[14], 使其能够与 TiO₂ 表面产生的活性自由基充分接触并反应。

3.3.3. 杂前后降解对比

在电压为 8 V、pH 为 2 的条件下, 分别以 TiO₂ 纳米管/Ti、TiO₂-C 纳米管电极、CoNi/TiO₂-C 纳米管电极为阳极进行光电催化降解实验, 结果如图 5 所示。

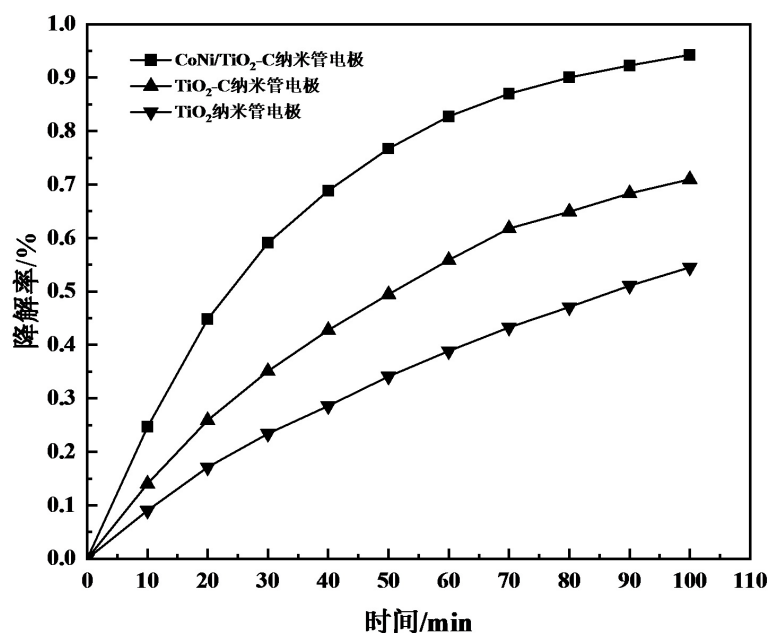


Figure 5. Curve of degradation rate to time of different electrode

图 5. 不同电极材料的降解率 - 时间曲线图

图 5 可见, 不同电极的光电降解效果差异较为明显, 其中 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的降解效果比 TiO₂-C 纳米管电极和 TiO₂ 纳米管/Ti 高, CoNi/TiO₂-C 纳米管电极 100 min 阳光照射下光电催化降解率高达 95%, 而 TiO₂ 纳米管/Ti 仅为 54.6%, CoNi-C 的共掺杂、C 掺杂均能提高纳米 TiO₂ 的光电催化性能且 CoNi-C 的共掺杂对其催化性能提高作用最大。可能原因是高压水热掺碳及管式炉高温焙烧使得 C 原子成功进入 TiO₂ 的晶格并取代 O 原子, 引入杂质能级, 降低 TiO₂ 的带隙能, 拓展其激发波段, 提高催化活性。C 的掺杂能够提高 TiO₂ 纳米管/Ti 的导电性, 使光生电子和空穴复合的几率降低, 从而提高 TiO₂ 的光电催化性能。CoNi 沉积在 TiO₂ 表面, 也可以增强其导电性, 促进光生电子、空穴的分离, 提高光电催化性能, 其协同作用使得 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的催化性能大大提高。

3.3.4. 光源、电源的影响

CoNi/TiO₂-C 纳米管电极在暗室电催化、光催化以及光电催化的降解率结果如图 6 所示。

图 6 可以看出, 与单独的光催化和暗室电催化相比, 光电催化降解的效果最佳。CoNi/TiO₂-C 纳米管电极对模拟废水 100 min 太阳光照射下的光电催化降解率能达到 95% 左右; 光催化降解的效果最差, 降

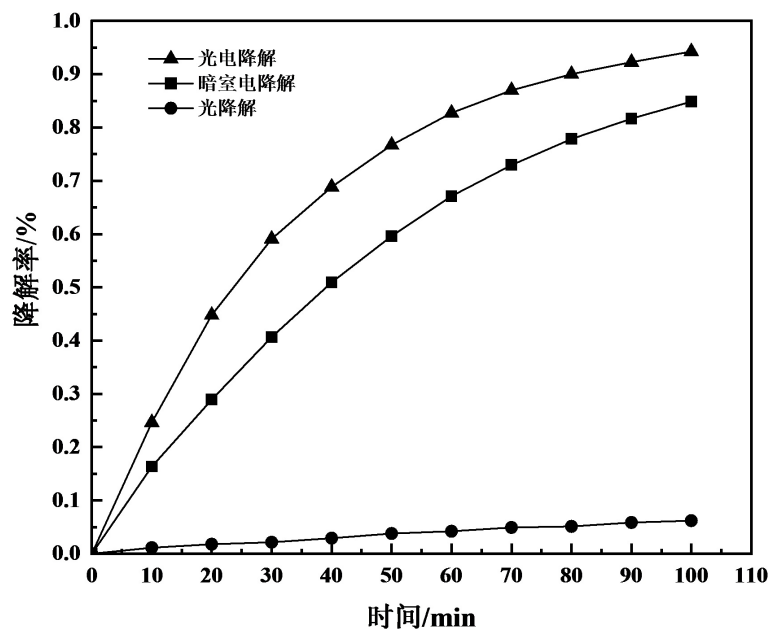


Figure 6. Curve of degradation rate to time of the CoNi/TiO₂-C electrode at different external conditions

图 6. 不同外加条件下 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的降解率 - 时间曲线图

解率只能达到 10 % 左右, 虽然非金属 C、Co、Ni 掺杂能够提高 TiO₂ 的光催化活性, 但可能由于催化剂面积过小, 且负载在 Ti 基底上的催化剂不能均匀分散在模拟废水溶液中, 使光催化降解效果较低。暗室电降解的效果也明显优于光催化降解, 这可能是因为暗室条件下电压起了主要作用。光电催化时, 甲基橙溶液的降解率最高, 光、电对电极的协同作用, 大大提高了 TiO₂ 的催化性能。

4. 结论

实验得出以下结论:

1) 以 NH₄F 的乙二醇溶液作为阳极氧化电解液, 成功制备出 TiO₂ 纳米管/Ti, TiO₂ 为锐钛矿相, 高压水热掺 C、电镀沉积 CoNi 对其晶相无影响。

2) CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的光电催化性能比 TiO₂-C 纳米管电极、TiO₂ 纳米管/Ti 高, CoNi 合金与非金属 C 的共掺杂有效提高了纳米 TiO₂ 的催化活性。

3) CoNi/TiO₂-C 纳米管电极的最佳光电催化降解条件为甲基橙溶液的 pH 值为 2、外加电压为 8 V, 光电催化降解效果 > 电催化降解 > 光催化降解, 说明 CoNi/TiO₂-C 纳米管电极中 CoNi/TiO₂-C 纳米管催化剂具有较高的催化活性。

4) CoNi/TiO₂-C 纳米管电极如用于处理废水, 可大大降低废水处理成本, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] 蒋建婷, 张文静, 王蔚, 等. TiO₂ 纳米材料在直接甲醇燃料电池阳极催化剂中应用的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(1): 163-168.
- [3] 胡金娟, 马春雨, 王佳琳, 等. Ag-Ag₂O/TiO₂-g-C₃N₄ 纳米复合材料的制备及可见光催化性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6): 1401-1410.
- [4] Sun, L., Li, J., Wang, C.L., *et al.* (2009) An Electrochemical Strategy of Doping Fe³⁺ into TiO₂ Nanotube Array Films

- for Enhancement in Photocatalytic Activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 1875-1880.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.07.001>
- [5] Kodtharin, N., Vongwathaporn, R., Nutariya, J., *et al.* (2018) Structures and Properties of N-Doped TiO₂ Nanotubes Arrays Synthesized by the Anodization Method for Hydrogen Production. *Materialstoday: Proceedings*, **5**, 14091-14098.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.068>
- [6] Zheng, X.H., Das, S., Gu, Y.H., *et al.* (2020) Optimal Engineering of CdS/PbS Co-Sensitized TiO₂ Nanotube Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Ceramics International*, **46**, 12050-12058.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.246>
- [7] 房鑫鑫, 查雅君, 徐立, 等. 纳米二氧化钛复合材料可见光催化性能的研究进展[J]. 精细石油化工, 2020, 37(3): 76-82.
- [8] Sun, Y., Gao, Y., Zeng, J.Y., *et al.* (2020) Enhancing Visible-Light Photocatalytic Activity of Ag-TiO₂ Nanowire Composites by One-Step Hydrothermal Process. *Materials Letters*, **279**, Article ID: 128506.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128506>
- [9] Wang, J.K., Nie, X.J., Wang, W., *et al.* (2021) Single-Layer Graphene-TiO₂ Nanotubes Array Heterojunction as Photoanode to Enhance the Photoelectric of DSSCs. *Optik*, **242**, Article ID: 167245.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167245>
- [10] Liu, Y., Ding, C.F., Yan, X.D., *et al.* (2021) Interface-Strain-Confined Synthesis of Amorphous TiO₂ Mesoporous Nanosheets with Stable Pseudocapacitive Lithium Storage. *Chemical Engineering Journal*, **420**, Article ID: 129894.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129894>
- [11] 鞠剑峰, 吴东辉, 华平, 等. RuAg/TiO₂-C 催化剂的制备及对甲醇的电催化氧化性能[J]. 精细化工, 2021, 38(3): 566-571.
- [12] Jo, S., Kim, H., Lee, T.S., *et al.* (2021) Decoration of Conjugated Polyquinoxaline Dots on Mesoporous TiO₂ Nanofibers for Visible-Light-Driven Photocatalysis. *Polymer*, **228**, Article ID: 123892.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123892>
- [13] Kaur, P., Park, Y. and Sillan, M. (2021) Synthesis of a Novel SnO₂/Graphene-Like Carbon/TiO₂ Electrodes for the Degradation of Recalcitrant Emergent Pharmaceutical Pollutants in a Photo-Electrocatalytic System. *Journal of Cleaner Production*, **313**, Article ID: 127915. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127915>
- [14] 吴子豹, 黄妙良, 杨媛媛, 等. 负载型 TiO₂ 复合材料对甲基橙的吸附行为及光催化降解动力学[J]. 精细化工, 2007, 24(1): 21-26.