负载二氧化钛纳米线多孔钛镍合金的制备及应用

崔光 刘培生*

(北京师范大学核科学与技术学院 北京 100875)

摘要 通过高温真空烧结法和热水反应法成功制备了表面负载有二氧化钛纳米线的开孔泡沫钛镍合金电极。多孔钛镍合金的烧结温度为 1473 K, 时间为 2 h; 热水反应温度为 373 K, 反应时间为 16 h。利用 X 射线粉末衍射分析(XRD)和扫描电镜(SEM)对负载二氧化钛纳米线开孔泡沫钛镍合金进行了表征。将该泡沫电极作为阳极, 泡沫镍为阴极组成串联水处理装置, 并利用甲基橙溶液研究了该装置电解净化污水的能力。利用紫外-分光光度法研究了不同阳极电压下钛镍合金对甲基橙的分解能力。研究表明, 在阳极氧化电压大于 30 V 的条件下, 甲基橙溶液以 200 mL/min 的流速一次性流经该装置便可使甲基橙的脱色率达 90% 以上。

关键词 多孔钛镍合金; 二氧化钛; 纳米线; 甲基橙; 电解

Preparation and Application of TiO₂ Nanowires-loaded Porous Ti-Ni Alloy

Cui, Guang Liu, Peisheng*

(College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Porous Ti-Ni alloy was prepared by dipping method and vacuum sintering. Glue and Ti-Ni powders (95 wt% Ti + 5 wt% Ni) were mixed together to get a slurry. Then a piece of open cell polymer foam (20 mm × 20 mm × 2 mm) was dipped into the slurry. After being stirred in the slurry for 1 h, the polymer foam was pulled out and squeezed to remove extra slurry. The polymer foam loaded with Ti-Ni slurry was sintered at 1473 K in vacuum for 2 h. With the decomposition of polymer foam at high temperature, an open cell porous Ti-Ni alloy with pore diameter about 0.2 mm was obtained. Because of the addition of Ni powders, porous Ti-Ni alloy has obvious metal luster. A hydrothermal process was applied for TiO₂ nanowires preparation. 5 g of porous Ti-Ni alloy was placed in 20 mL H₂O₂ (30%) aqueous solution at 373 K for 16 h. Then the porous Ti-Ni alloy was filtered out and washed with deionized water. After being dried at 373 K for 6 h, TiO₂ nanowires-loaded porous Ti-Ni alloy (TWP-alloy) was obtained. Then the TWP-alloy was characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The length of TiO₂ nanowires on the surface of Ti-Ni porous alloy was about 2 μm and the diameter of the nanowires was about 20 nm. In the XRD pattern of TWP-alloy, the major phase was Ti and minor phase was TiNi. After being heat-treated at 723 K for 4 h, the phase of the TiO₂ nanowires coated on porous Ti-Ni alloy was changed into rutile. During the heat-treatment from 298 K to 723 K, no anatase phase was observed. This means the formation of anatase phase was blocked by the dimension effect of TiO₂ nanowires. Then a kind of streaming wastewater treatment instrument was assembled by using TWP-alloy as anode and porous Ni as cathode. Methyl orange solution was taken as a sample to investigate the wastewater processing efficiency of TWP-alloy. Under the anode voltage of 30 V, the discoloration of methyl orange can get 93% under the flow velocity of 200 mL/min.

Keywords porous Ti-Ni alloy; TiO₂; nanowires; methyl orange; electrolysis

1 引言

近年来, 电化学氧化法已经被认为是降解有机污染物的一种非常有效的方法之一^[1,2]。作为一种环境友好的污染物处理方法, 电化学氧化法使用的设备体积小、不产生二次污染、有机污染物能够被彻底矿化, 因而受到人们高度关注。在电化学氧化系统中, 通过有机物在阳极表面的直接氧化或阳极表面生成羟基自由基的氧化等途径, 使有机污染物得到降解, 甚至彻底矿化。不

锈钢电极由于其成本低而得到较多的使用, 但由于废水组成复杂, 废水中的某些成分易造成不锈钢电极的腐蚀, 特别是处理酸性废水和含氯离子废水时, 不锈钢电极的使用寿命受到影响^[3~5]。为了保护阳极不受腐蚀, TiO₂ 修饰电极得到了广泛的关注和研究。TiO₂ 修饰电极不仅能有效地将废水中的有机物降解为 H₂O, CO₂, PO₄³⁻, SO₄²⁻, 卤素离子等无机小分子, 达到完全无机化的目的^[6,7], 而且具有较好的抗腐蚀能力。田玉华等^[8]在导电玻璃表面制备 TiO₂ 薄膜电极并用溶胶-凝胶法非

* E-mail: liu966@263.net

Received December 4, 2012; published April 23, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2009SD-26) and Testing funds of Beijing Normal University (C10).
项目受中央高校基本科研业务费专项资金(No. 2009SD-26)和北师大测试基金(C10)资助。

均匀掺杂锰离子于该薄膜电极中. Jiang 等^[9]通过在导电玻璃上浸涂 TiO_2 纳米颗粒胶质再高温烧结的方法获得了锐钛矿/金红石纳米孔径 TiO_2 薄膜. Li 等^[10]在钛网表面生成一层 TiO_2 薄膜称之为 Ti/TiO_2 网状电极, 克服了传统导电玻璃电荷传导率低这一缺陷, 同时他们发现使用电偏压对于提高上述网状电极电催化性能也有很大帮助. Li 等^[11]在 Ti/TiO_2 电极基础上改进 TiO_2 薄膜, 在其中掺入 Au 离子, 大幅度阻止了空穴电子对的复合, 使得电极催化性能大大提高. 张胜寒等^[12]通过阳极氧化法在纯钛板上制备 TiO_2 纳米管阵列电极, 同时采用阴极电沉积和阳极氧化法制备了单质铈和氧化铈共同改性的 TiO_2 纳米管阵列膜.

甲基橙是一种难降解的有机物, 其水溶液具有染料废水的典型特征, 研究其降解性能对其它染料体系的电催化氧化降解具有普遍的参考价值. 很多研究通过光催化法研究了二氧化钛在甲基橙分解方面的应用, 取得了较好的进展, 但该类研究所用紫外光源能量耗费较高, 紫外灯功率大多为 300 W 左右^[13~15]. 因此本实验中, 选用电化学氧化法来分解甲基橙溶液, 实验通过真空烧结法和在水热法制备出了负载 TiO_2 纳米线开孔泡沫钛镍合金(TWP 合金), 并对其进行了表征. 将 TWP 合金作为阳极, 泡沫镍作为阴极, 制备了串联水处理装置, 研究了该电极组在不同阳极氧化电压下对甲基橙溶液的分解率.

2 结果和讨论

2.1 多孔钛镍合金负载二氧化钛纳米线

TWP 合金表面的扫描电镜照片如图 1 所示. 由 300 倍放大照片(图 1a)可以看出, TWP 合金呈架状结构, 骨架直径为 20~50 μm , 孔隙直径约为 0.2 mm, 从中可以看出, 该泡沫合金为通孔结构, 孔道连通性较好, 因此水流可从中流过. 从图 1b 中可以看出, 经过长时间的水热反应后, 泡沫钛镍合金表面被排列有序的纳米线层所覆盖, 纳米结构层的厚度约为 2.5 μm (图 1c). 纳米结构层的底部为一层致密的二氧化钛薄层, 厚度约为 0.5 μm . 纳米线长度约为 2 μm , 直径约为 20 nm (图 1d).

TWP 合金的 XRD 衍射曲线如图 2 所示. 由曲线 2a 可知, 经真空烧结后, 泡沫钛镍合金的主晶相为纯钛相. 由于配料中含有少量起促进烧结作用的金属镍, 因此在泡沫钛镍合金的衍射峰中出现了衍射强度较低的 TiNi 衍射峰. 这种 TiNi 合金相的生成有利于 Ti 金属粉末颗粒间的结合, 从而能在较低温度实现 Ti 合金的烧结. 在本实验中, 所制备出的泡沫钛镍合金已具有明显的金属光泽. 生长有纳米线的泡沫钛镍合金经 723 K 热处理 6 h 后的 XRD 衍射曲线如图 2c 所示, 图中出现了金红石相的衍射峰, 但由于表面纳米层较薄, 因此衍射峰强度较低. 生长有纳米线的泡沫钛镍合金经 573 K 热处理后, 并未出现金红石或者锐钛矿衍射峰, 说明表面二氧化钛

纳米线在到达一定温度后, 没有经过锐钛矿相, 而是直接转化为了金红石相. 这可能是由于纳米线的特殊一维结构限制了二氧化钛向锐钛矿相的转变.

图 1 负载二氧化钛纳米线泡沫钛镍合金的扫描电镜照片

Figure 1 SEM pictures of TiO_2 nanowires-loaded porous Ti-Ni alloy

图 2 泡沫钛镍合金负载二氧化钛纳米线的粉末衍射曲线

Figure 2 XRD patterns of TiO_2 nanowires-loaded porous Ti-Ni alloy

2.2 TiO_2 电极电解甲基橙溶液

本实验测定了不同阳极电压下, 甲基橙溶液在通过泡沫钛镍合金后吸光率的变化曲线, 如图 3 所示, 吸光率由分光光度计测得.

从图中曲线的变化趋势可以看出, 在低电压时, 随着电压的增加, 甲基橙溶液脱色快速增加. 当阳极电压达到 20 V 时, 甲基橙溶液脱色率便可达 85% 以上.

随着电压的进一步增加, 甲基橙的脱色率不断升高, 但电极的发热量也不断的增大, 大量的能量被消耗在发热上, 当电压升高到 50 V 时, 滤出液的温度已达 80 $^{\circ}\text{C}$. 经实验测定, 30 V 是一个较理想的处理电压, 该条件下甲基橙脱色率可达 93% 左右, 而且滤液温度可保持在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下.

本文记录了浓度为 60 mg/L 甲基橙溶液经过不同电压电解处理后水样的紫外-可见吸收光谱图, 如图 4 所

示.

图3 不同阳极电压下甲基橙溶液的吸光率

Figure 3 Absorbance of methyl orange under different anode voltages

图4 不同阳极电压下甲基橙溶液的紫外-可见吸收光谱图

Figure 4 Ultraviolet-visible spectra of methyl orange under different anode voltages

图4中0 V吸收曲线为未经过电解的甲基橙溶液的紫外-可见光谱图, 其在470 nm左右有一明显的特征吸收峰, 在270 nm附近可同时观察到一个苯环的特征吸收峰. 随着降解电压的不断增大, 甲基橙的特征吸收峰逐渐减弱, 当阳极电压达到40 V时, 吸收曲线已经趋于平坦, 表明溶液中的绝大部分甲基橙已被降解. 同时在270 nm附近的苯环特征吸收峰也逐渐减弱, 说明甲基橙分子结构中的共轭生色体基团也被破坏^[16~20].

TiO₂ 电极对甲基橙溶液的脱色降解机理如图5所示, 其氧化方式主要是间接氧化, 即在电极表面生成氧化能力很强的·OH自由基, 进攻甲基橙分子中的偶氮键, 通过破坏甲基橙的共轭生色团达到脱色的目的.

图5 负载二氧化钛纳米线泡沫钛镍合金电极对甲基橙的脱色降解机理

Figure 5 Decolorization mechanism of methyl orange on TiO₂ nanowires-loaded porous Ti-Ni alloy

由于电极特殊的开孔泡沫结构和表面 TiO₂ 纳米线的存在, 大大增加了电极和甲基橙溶液的接触面积, 从而在表面生成大量的自由基, 使得甲基橙溶液在一次性流过电极后, 便能取得较好的脱色效果. 表面二氧化钛层的存在也大大减少了电子和空穴的复合几率, 提高了空穴利用率.

3 结论

实验通过高温真空烧结和水热反应成功制备了负载二氧化钛纳米线开孔泡沫钛镍合金电极. 纳米线直径约为20 nm, 长度可达2 μm. 纳米线排列均匀, 具有较好的方向性. 通过将该泡沫电极与泡沫镍组成串联水处理装置, 证明了该钛镍合金电极在阳极电压大于30 V时, 甲基橙溶液只需一次性流经该装置便可使甲基橙的脱色率达93%左右. 这是由于在泡沫金属表面负载有大量二氧化钛纳米线, 因此大大增加了阳极电极的反应面积, 从而获得了较好的甲基橙分解率. 实验证明, 二氧化钛纳米线负载泡沫钛镍合金阳极可在保持水流通过的同时对水流中的有机物进行分解, 且有机物分解率高, 有较好的应用前景.

4 实验部分

4.1 多孔钛镍合金的制备与纳米线的生长

通过挂浆法和真空烧结法制备了多孔钛镍合金, 制备流程如图6所示. 将钛镍混合粉末(98 wt% Ti+2 wt% Ni, 200目)与粘合剂混合成浆. 将聚丙烯泡沫块浸入浆料中, 超声振荡1 h. 将负载有浆料的泡沫块取出烘干, 置于真空炉中1473 K烧结2 h, 得到开孔泡沫钛镍合金. 通过水热反应在开孔泡沫合金表面生长出了二氧化钛纳米线. 将5 g泡沫合金和20 mL双氧水溶液(30%)放入反应釜中, 373 K保温16 h^[21]. 将上述样品取出后,

放入马弗炉中 723 K 烧结 6 h, 得到负载二氧化钛纳米线泡沫钛合金.

图 6 泡沫钛镍合金及二氧化钛纳米线制备流程图

Figure 6 Fabrication process of porous Ti-Ni alloy and TiO_2 nanowires

4.2 TWP 合金与泡沫镍组成串联水处理装置电解甲基橙溶液

串联水处理装置如图 7 所示. 阳极为圆形的 TWP 合金(直径 20 mm、厚 2 mm), 采用相同直径和厚度的圆形多孔镍为阴极. 多层金属在管道中交叉叠加, 各层之间间隔为 1 mm.

将浓度为 20 mg/L 的甲基橙溶液由电极顶端以 200 mL/min 的速度引入串联装置上方, 接通电路, 甲基橙在串联装置中逐步分解, 最终从下方流出.

图 7 串联水处理装置示意图

Figure 7 Sketch of streaming wastewater treatment instrument

References

- [1] Stucki, S.; Kötter, R.; Carcer, B.; Suter, W. *J. Appl. Electrochem.* **1991**, *21*, 99.
- [2] Panizza, M.; Cerisola, G. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5470.
- [3] Yang, J.; Chen, C. C.; Ji, H. W.; Ma, W. H.; Zhao, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21901.
- [4] Zhao, G.-H.; Cui, X.; Liu, M.-C.; Li, P.-Q.; Zhang, Y.-G.; Cao, T.-C.; Li, H.-X.; Lei, Y.-Z.; Liu, L.; Li, D.-M. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 1482.
- [5] Bunce, N. J.; Merica, S. G.; Lipkowski, J. *Chemosphere* **2006**, *35*, 2721.
- [6] Xu, M.; Wang, F.-W.; Wei, Y.-J.; Zhu, Q.-Y.; Fang, W.-Y.; Zhu, C.-G. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 88. (徐迈, 王凤武, 魏亦军, 朱其永, 方文彦, 朱传高, 化学学报, **2012**, *70*, 88.)
- [7] Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R. *J. Catal.* **2003**, *223*, 214.
- [8] Tian, Y.-H.; Li, X.-J.; Zheng, S.-J.; Zhang, Y.-Y.; Feng, M.-Z. *Ecol. Environ.* **2008**, *17*, 492. (田玉华, 李新军, 郑少健, 张玉媛, 冯满枝, 生态环境, **2008**, *17*, 492.)
- [9] Jiang, D. L.; Zhang, S. Q.; Zhao, H. J. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 306.
- [10] Li, F. B.; Li, X. Z.; Kang, Y. H.; Li, X. J. *J. Environ. Sci. Heal. A* **2002**, *37*, 628.
- [11] Li, F. B.; Li, X. J.; Li, X. Z.; Hou, M. F. *Met. Soc. China* **2002**, *12*, 1183.
- [12] Zhang, S.-H.; Liang, K.-X.; Tan, Y. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1112. (张胜寒, 梁可心, 檀玉, 化学学报, **2012**, *70*, 1112.)
- [13] Yu, Z. Y.; Keppner, H.; Laub, D.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J.; Kiwi-Minsker, L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *79*, 65.
- [14] Sun, Z.-F.; Li, Y.-G. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1969. (孙振范, 李玉光, 化学学报, **2002**, *60*, 1969.)
- [15] Vlyssides, A.; Barampouti, E. M.; Mai, S.; Arapoglou, D.; Kotronarou, A. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 6129.
- [16] Tanaka, S.; Nakata, Y.; Kimura, T.; Kawasaki, M.; Kuramitz, H. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 199.
- [17] Jiang, D.; Zhao, H.; Zhang, S.; John, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12777.
- [18] Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 9042.
- [19] Kawahara, T.; Konishi, Y.; Tada, H.; Tohge, N.; Nishii, J.; Ito, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2812.
- [20] Ronconi, C. M.; Pereira, E. C. *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *31*, 322.
- [21] Wu, J. M. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*(2~4), 349.

(Cheng, B.; Fan, Y.)