

NiSn/TiO₂-C纳米管电极的制备及光电催化性能

房鑫鑫¹, 鞠剑峰^{1,2}, 丁欣宇^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通智能与新能源材料重点实验室, 江苏 南通

Email: *ding.xyu@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年6月29日; 录用日期: 2021年7月29日; 发布日期: 2021年8月6日

摘要

以钛片为基底材料, 采用阳极氧化法刻蚀纳米二氧化钛(TiO₂)管阵列, 并进行二次阳极氧化获得排列规整的管阵列。以葡萄糖为碳源通过高压水热反应掺碳获得TiO₂-C/Ti, 采用电镀法在其表面电沉积NiSn合金制得NiSn/TiO₂-C/Ti电极。用透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)等进行表征, 探究不同的反应条件对NiSn/TiO₂-C/Ti电极催化性能的影响。实验结果表明, 电极表面的TiO₂呈管状结构且排列规整, 由金红石和锐钛矿混晶组成。当外加电压为5 V, 甲基橙溶液的pH为3时, 电极的光电催化性能最佳, 在90 min内对10 mg/L甲基橙溶液的降解率达到97.4%。

关键词

TiO₂复合材料, C掺杂, NiSn合金, 电沉积, 光电催化

Preparation and Photoelectrocatalytic Performance of NiSn/TiO₂-C Nanotube Electrode

Xinxin Fang¹, Jianfeng Ju^{1,2}, Xinyu Ding^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong Key Laboratory of Intelligent and New Energy Materials, Nantong Jiangsu

Email: *ding.xyu@ntu.edu.cn

Received: Jun. 29th, 2021; accepted: Jul. 29th, 2021; published: Aug. 6th, 2021

*通讯作者。

文章引用: 房鑫鑫, 鞠剑峰, 丁欣宇. NiSn/TiO₂-C 纳米管电极的制备及光电催化性能[J]. 纳米技术, 2021, 11(3): 109-116. DOI: 10.12677/nat.2021.113014

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂) nanotube arrays were etched by anodic oxidation method using titanium sheet as the substrate material, and then anodized twice to obtain regular tube arrays. NiSn/TiO₂-C/Ti electrode was prepared by electrodeposition of NiSn alloy on the surface of TiO₂-C/Ti, which was obtained by high pressure hydrothermal reaction with glucose as carbon source. The samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD) and the influence of different reaction conditions on the solar photoelectrocatalytic performance was investigated. The experiment results showed that the TiO₂ on the electrode surface is tubular structure and regular arrangement, which is composed of rutile and anatase mixed crystal. The optimum conditions were applied voltage 5 V, pH of methyl orange solution 3, and the degradation rate of 10 mg/L methyl orange solution reached 97.4% in 90 min.

Keywords

TiO₂ Composite Material, C Doping, NiSn Alloy, Electrodeposition, Photo-Electrocatalytic

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

近些年,随着生活水平提高,人类愈发注重环境保护,其中解决水资源污染是环境保护最亟待解决的问题之一[1]。各类水污染中工业废水污染危害大、处理难、花费高。目前,研究最多的是利用半导体TiO₂作为催化剂对工业污水进行降解,将水中对环境危害较大的有机污染物氧化成危害较小或者无危害的CO₂和H₂O。TiO₂是一种n型半导体材料,其中用于光催化氧化领域的主要是锐钛矿型(Anatase)TiO₂和金红石型(Rutile)TiO₂[2],但Anatase型TiO₂和Rutile型TiO₂的带隙能均≥3.0 eV,且光生载流子易复合,大大降低了TiO₂在太阳光下的催化活性。为解决TiO₂对可见光利用率低、光生载流子复合率高的缺陷,人们尝试通过贵金属沉积、离子掺杂、半导体耦合、有机物修饰等手段对纳米TiO₂催化剂进行改性[3]。一方面减小其禁带宽度,另一方面捕获光生电子。

由于制备方式不同,TiO₂材料可制备成纳米级别的粉体、管阵列、线、纤维、片等多种形貌[4]。粉体具有较大比表面积,且较易掺杂改性,但制备成本较高,不易回收。纳米TiO₂纤维常用静电纺丝法制得,操作工艺简单,产品形貌整齐,但设备要求高,难以大批量生产,实现工业化[5]。而TiO₂纳米管阵列可以通过电镀法制备,操作简单、价格低廉、实验进度可控且不会造成二次污染,有望在提高TiO₂催化性能的基础上简化生产工艺,降低成本,促进TiO₂半导体材料在光催化氧化领域的工业化进程。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

钛片(99.5%,上海代远金属制品有限公司),氢氟酸,六水合硫酸镍,乙二醇(AR,西陇化工股份有限公司),氟化铵(AR,西陇科学股份有限公司),冰醋酸(AR,上海展云化工有限公司),葡萄糖(AR,国药集团容生制药有限公司),氯化亚锡(AR,太仓市周氏化学品有限公司),乙二胺四乙酸二钠(AR,天津

市登峰化学试剂厂), 无水乙醇(AR, 上海凌峰化学试剂有限公司)。

可见分光光度计(V-1200, 天津宗科科技有限公司), X 射线单晶衍射仪(D8ADVANCEC, Broker AXS 公司), 透射电镜(TEM, JEM-2100F 型, 日本电子株式会社)。

2.2. 实验方法

2.2.1. TiO₂ 纳米管阵列的制备

将钛片(2 × 2.5 × 0.5 cm)用金相砂纸打磨光亮除去氧化层, 浸入 2% HF 溶液化学除油, 洗涤干燥。取一定量的 NH₄F、H₂O 溶于乙二醇, 分别制备质量分数为 0.5% 和 10% 的混合溶液, 配置成有机电解液。以预处理过的钛片作为阳极, 碳棒为阴极, 外加电压 30 V, 在有机电解液中进行阳极氧化 2 h。随后放入马弗炉 450℃ 焙烧 3 h, 得到一次阳极氧化的 TiO₂ 纳米管。超声清洗 20 min, 除去一次沉积的 TiO₂ 纳米管, 再次用有机电解液阳极氧化 1 h, 最终得到规整的二次阳极氧化制得的 TiO₂ 纳米管阵列/Ti。

2.2.2. 掺杂非金属碳元素

以 0.02 g/mL 的葡萄糖溶液为有机碳源, 将二次阳极氧化制得的 TiO₂ 纳米管阵列与葡萄糖溶液放入高压反应釜中, 160℃ 下反应 24 h。管式炉 450℃, 氮气氛围保护焙烧固碳, 得到 TiO₂-C/Ti。

2.2.3. 电镀沉积 NiSn 合金

称量 0.2376 g NiCl₂·6H₂O, 0.1896 g SnCl₂, 0.6724 g 乙二胺四乙酸二钠, 在水中搅拌溶解, 调节 pH 为 10 左右, 以铂电极为阳极, TiO₂-C 为阴极, 外加电压 2.5 V, 电镀 7 min, 得到 NiSn/TiO₂-C/Ti。

2.3. 结构表征与性能测试

2.3.1. 电极的表征

采用 TEM 观察 NiSn/TiO₂-C/Ti 电极表面形貌。利用 XRD 进行晶体结构的测定和表征, CuKα 射线, λ 为 0.15418 nm, 工作电流 40 mA, 工作电压 40 kV。

2.3.2. 电极的光电化学性能测试

以 10 mg/L 的甲基橙溶液为目标降解物, 55 W 氙灯作光源进行光电催化降解实验, 探究 pH、电压、光源等对降解效果的影响。

通过紫外 - 可见分光光度计测定甲基橙溶液降解前后的吸光度, 通过吸光度的改变计算其降解率, 降解率计算公式如下:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{A_0 - A_t}{A_0}$$

η ——降解率, C_0 ——溶液起始浓度, C_t —— t 时刻溶液浓度, A_0 ——溶液起始吸光度, A_t —— t 时刻溶液吸光度。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 测试结果

图 1 为在钛片上生长出的 TiO₂、TiO₂-C、NiSn/TiO₂-C 的 XRD 谱图。NiSn/TiO₂-C 催化剂在 2θ 为 25.3°, 37.8°, 48.1° 附近的特征峰为 TiO₂ 锐钛矿型(101), (004), (200)的特征衍射峰[6]。在 2θ 为 53.9° 和 62.8° 附近的特征峰为金红石型(211), (002)的特征衍射峰[7], 2θ 为 25.3° 附近的特征衍射峰更尖锐, 表明电极表面 TiO₂ 中锐钛矿相与金红石相并存, 而锐钛矿相的占比更多。混相结构之间会形成异质结, 更利于光生载流子分离, 从而提高电极的光电催化性能。

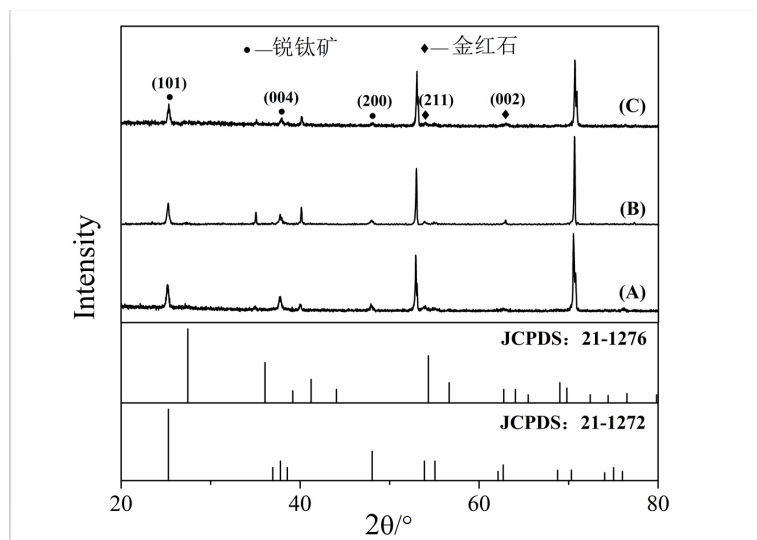


Figure 1. XRD patterns of the obtained sample (A) TiO_2/Ti ; (B) $\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$; (C) $\text{NiSn}/\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$

图 1. 样品的 XRD 图(A) TiO_2/Ti ; (B) $\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$; (C) $\text{NiSn}/\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$

图中可以明显看出 TiO_2 样品在掺杂完 C 和 NiSn 合金后，锐钛矿型 TiO_2 特征衍射峰发生明显偏移，这可能是所掺离子进入到 TiO_2 晶格中取代了部分氧原子和钛原子所致[8]。在 XRD 谱图中未能明显看到非金属 C 和 NiSn 合金的特征衍射峰，可能是因为掺杂的量太少或者 C 和 NiSn 合金的结晶性不好，仪器检测不出。

3.2. TEM 结果分析

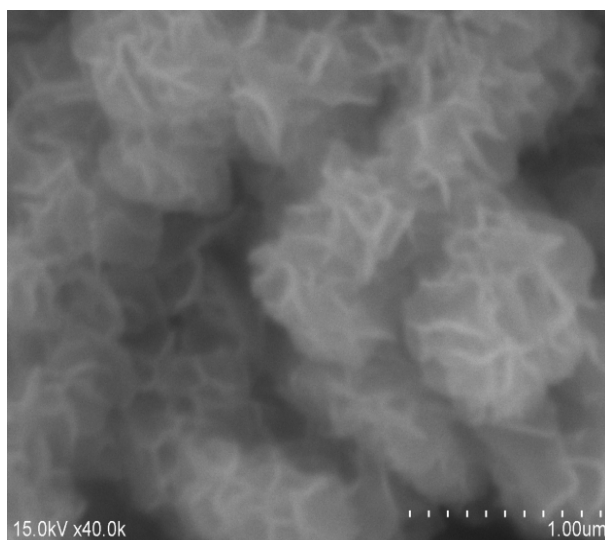


Figure 2. TEM images of the $\text{NiSn}/\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$

图 2. $\text{NiSn}/\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$ 的 TEM

$\text{Ni-Sn}/\text{TiO}_2\text{-C}/\text{Ti}$ 电极的 TEM 图如图 2 所示， TiO_2 为管状结构，有明显的开口端，排列较为规整，管内径约为 80~100 nm，管壁厚约为 10 nm，说明通过二次阳极氧化法可以制得规整的管状纳米 TiO_2 。管状结构使纳米 TiO_2 具有较大的比表面积，使得与电极接触的目标降解物增多，并提供了电子传输轨道，

促进电子转移到催化剂表面,有利于光电催化降解,从而提高电极的光电降解性能[9]。图中未能明显看到 C 和 NiSn 合金颗粒,可能是因为掺杂量较少且颗粒小。

3.3. 电极光电性能测试的结果

以 10 mg/L 甲基橙溶液为目标降解物, NiSn/TiO₂-C/Ti 为阳极,铜棒为阴极,溶液 pH、外加电压、外加光源、电源等为变量,进行降解实验。

3.3.1. 溶液 pH 对电极光电降解性能的影响

由图 3 可知, pH 为 2 与 pH 为 3 时 NiSn/TiO₂-C/Ti 电极光电降解效果差不多,对 10 mg/L 甲基橙溶液催化 90 min 后的降解率分别为 97.7%和 97.4%。当 pH 为 4 时催化效果明显降低,可能是因为强酸性条件下,甲基橙呈醌式结构,比其在中性、弱酸性条件下更容易降解,并且酸性条件下, NiSn/TiO₂-C/Ti 电极表面带正电荷,更易吸附甲基橙进行降解[10]。

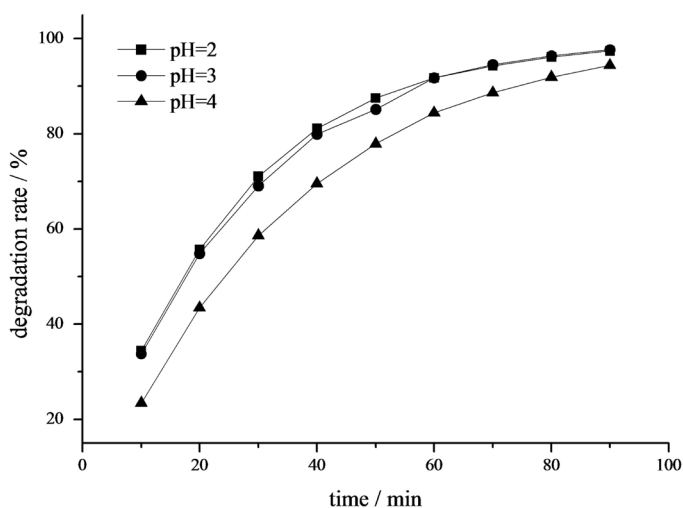


Figure 3. Time curve of degradation rate under different pH conditions
图 3. 不同 pH 条件下的降解率时间曲线图

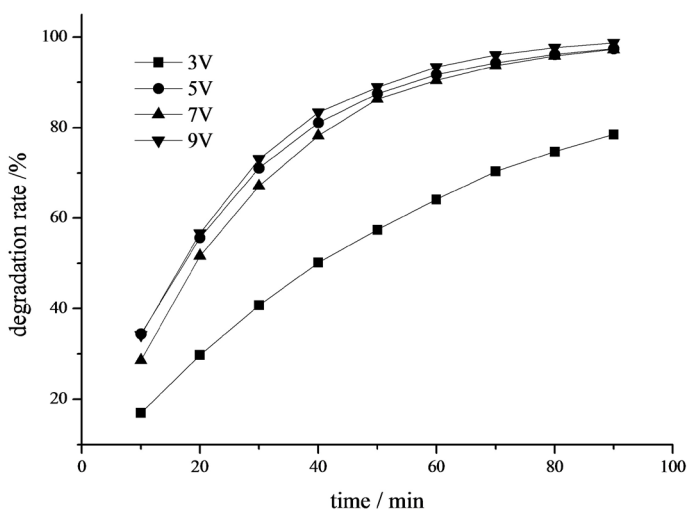


Figure 4. Time curve of degradation rate under different applied voltage
图 4. 不同外加电压下的降解率时间曲线图

3.3.2. 外加电压对电极光电降解性能的影响

由图 4 可知, 电压越大, 光电降解效果越好, 当外加电压分别为 5 V、7 V、9 V 时, NiSn/TiO₂-C/Ti 电极对甲基橙溶液的降解率均在 97% 以上。当电压降为 3 V 时, 降解效果明显下降, 仅为 78.5%, 可见电压是影响催化剂催化活性的一大重要因素。另外, 当电压提高至 9 V 时, 降解效果没有明显提高, 因此从能耗角度出发, 该实验光电降解最适合的外加电压为 5 V。

3.3.3. 光、电对催化剂的影响

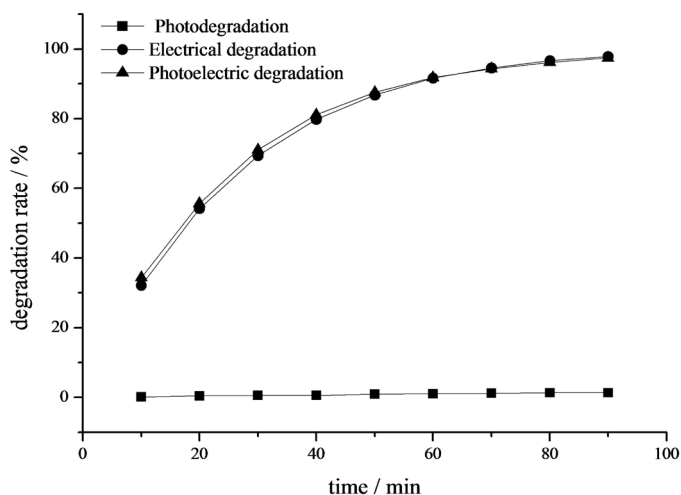


Figure 5. Time curve of photodegradation, electrolysis and photodegradation rate of NiSn/TiO₂-C/Ti electrode

图 5. NiSn/TiO₂-C/Ti 电极光解、电解、光电降解率时间曲线图

图 5 表明, 光电催化降解效果与单纯电催化降解效果相差不大, 说明该实验主要是电催化。电催化一方面加速了有机物氧化降解的过程, 另一方面, 由于外加偏压形成了内置电场, 使电子从半导体转移到外电路, 促进光生电子空穴对的分离, 进而提升催化性能[11]。单纯光解效果最差, 几乎为零, 猜测原因可能是钛片表面 TiO₂ 纳米管量较少, 并且纳米 TiO₂ 被固定在钛片基底上, 与溶液和光的接触较少。

3.3.4. 掺杂对催化剂性能的影响

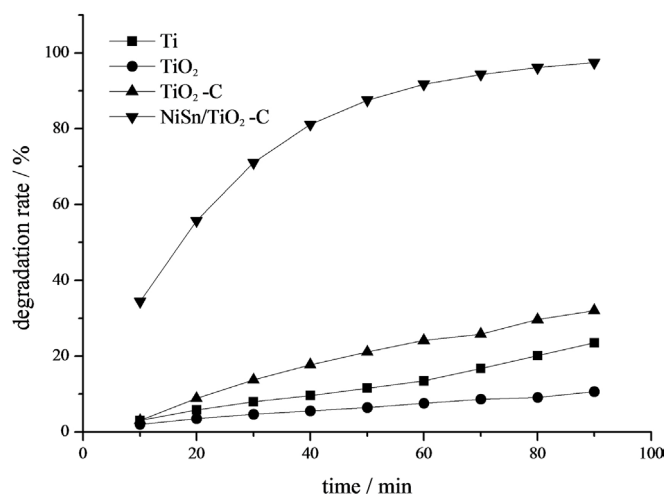


Figure 6. Time curves of photodegradation rate of different electrodes

图 6. 不同电极光电降解率时间曲线图

图 6 表明, NiSn/TiO₂-C/Ti 电极对甲基橙的降解效果最好, 90 min 后降解率达 97.4%, TiO₂-C/Ti 效果次之, 90 min 后光电降解率为 32.1%, 远远低于 NiSn/TiO₂-C/Ti 电极的催化效果。而单纯 TiO₂/Ti 电极对甲基橙溶液的降解效果最差, 仅为 10.7%, 甚至低于纯 Ti 光电降解的效果。这可能是因为 TiO₂ 为半导体, 其导电性不如纯钛片, 致使其光电降解效果最差。通过高压水热反应在 TiO₂ 管阵列中掺杂了非金属碳元素。一方面 C 可取代 TiO₂ 晶格中的 O, 使晶格发生畸变, 产生更多活性位点; 另一方面, 通过掺杂非金属碳元素提高了半导体 TiO₂ 的导电性; 二者皆能够提高 TiO₂ 的光电降解效果。在 C/TiO₂ 的基础上电镀 NiSn 合金, 金属的掺杂在 TiO₂ 的价带和导带中引入杂质能级, 缩短了 TiO₂ 的禁带宽度, 提高了电极对可见光的利用率。由于金属和非金属的协同作用, 大大提高了电极的光电降解效果。

3.4. 催化剂的重复使用情况

经过测试发现, NiSn/TiO₂-C/Ti 电极重复使用 10 次后, 降解率保持 95% 以上, 表明该电极的稳定性较好。

4. 结论

- 1) 以钛片为基底通过阳极氧化制备 TiO₂ 可以将催化剂固定在钛片基底上, 解决了粉体催化剂不易回收且造成二次污染的问题, 通过高压水热反应和电镀法成功在 TiO₂ 上负载了金属和非金属, 获得新型电极;
- 2) NiSn/TiO₂-C/Ti 电极的制备工艺简且便易操作, 光电降解时未见金属存在脱落情况, 在多次使用后, 电极的降解效果依旧, 具有良好的光电稳定性与抗毒性, 电极的光电催化活性大大提高;
- 3) 光电降解与单纯电降解效果相差不大, 所以该催化剂即使在夜间也能高效工作;
- 4) NiSn/TiO₂-C/Ti 电极的最适降解条件为可见光照射下, 外加电压 5 V, 溶液 pH 为 3。

参考文献

- [1] Wang, Y.B., Wei, H.R., Wang, Y.Z., *et al.* (2021) Chinese Industrial Water Pollution and the Prevention Trends: An Assessment Based on Environmental Complaint Reporting System (ECRS). *Alexandria Engineering Journal*, **60**, 5803-5812. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.04.015>
- [2] Hwang, J.Y., Moon, G.H., Kim, B., *et al.* (2021) Crystal Phase-Dependent Generation of Mobile OH Radicals on TiO₂: Revisiting the Photocatalytic Oxidation Mechanism of Anatase and Rutile. *Applied Catalysis B: Environmental*, **286**, 119905. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.119905>
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Voisin, H., Falourd, X., Rivard, C., *et al.* (2021) Versatile Nanocellulose-Anatase TiO₂ Hybrid Nanoparticles in Pickering Emulsions for the Photocatalytic Degradation of Organic and Aqueous Dyes. *JCIS Open*, **3**, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.jciso.2021.100014>
- [7] Hasnana, M.M.I.M., Nayan, N., Hamed, N.K.A., *et al.* (2021) Improvement of Facile Hydrothermal TiO₂ Rutile Nanorod-Flower Using Second HiPIMS Deposition for DSSC Performance Enhancement. *Optical Materials*, **117**, 111149. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111149>
- [8] Komaraiah, D., Radha, E., Sivakumar, J., *et al.* (2021) Influence of Fe³⁺ Ion Doping on the Luminescence Emission Behavior and Photocatalytic Activity of Fe³⁺, Eu³⁺-Codoped TiO₂ Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **868**, 159109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159109>
- [9] Yousefzadeh, S. and Mardani, N. (2021) Facile Synthesis of MoS₂ Nanosheets-Deposited TiO₂ Nanotubes Array Electrode for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, **127**, 108534. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108534>

- [10] Al-Mamun, M.R., Karim, M.N., Nitun, N.A., *et al.* (2021) Photocatalytic Performance Assessment of GO and Ag Co-Synthesized TiO₂ Nanocomposite for the Removal of Methyl Orange Dye under Solar Irradiation. *Environmental Technology & Innovation*, **22**, 101537. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101537>
- [11] Ji, Y.Y., Niu, J.F., Xu, D., *et al.* (2021) Efficient Electrocatalysis for Denitrification by Using TiO₂ Nanotube Arrays Catode and Adding Chloride Ions. *Chemosphere*, **274**, 129706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129706>