学校编码：10384 分类号____密级____级

学 号：20520101151643 UDC____级

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

TiO_2纳米管阵列光催化降解有机污染物和光电解水制氢研究

Study on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Photoelectrocatalytic Hydrogen Production of TiO_2 Nanotube Arrays

王莹莹

指导教师姓名：孙 岚 副教授

专 业 名 称 ：应 用 化 学

论文提交日期： 2013 年 6 月

论文答辩日期： 2013 年 6 月

学位授予日期： 2013 年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2013 年 6 月

Study on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Photoelectrocatalytic Hydrogen Production of TiO_2 Nanotube Arrays

A Dissertation Submitted for the Degree of

Master of Science

By

Yingying Wang

This work is carried out under the supervision of

Associate Prof. Lan Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ 林昌健教授 ）课题（组）的研究成果，获得（ 林昌健教授 ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ 林昌健教授 ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年　月　日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（　　）1经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于　　年　　月　　日解密，解密后适用上述授权。

（　　）2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年　　月　　日

目 录

第二章 实验技术与仪器

第三章 TiO_2 纳米管阵列协同 Fenton 试剂光催化降解有机污染物

第四章 $NiO-TiO_2$ 纳米管阵列的超声辅助浸渍法制备及光催化活性

第五章 $NiO-TiO_2$ 纳米管阵列化学浴循环浸渍法制备及光电解水制氢

Table of Contents

TiO_2纳米管阵列光催化降解有机污染物和光电解水制氢研究

中文摘要

纳米结构TiO_2作为一种新型的无机半导体功能材料，在光解水制氢、光催化降解有机污染物、太阳能电池、生物材料和气敏传感器等领域显示出了极大的应用前景。特别是纳米TiO_2光照下的强氧化性、无毒、长期光化学稳定性、能级与水的氧化还原电位相匹配等特性，使其在净化环境和光电催化分解水方面具有诱人的发展前景。与TiO_2纳米颗粒薄膜相比，利用阳极氧化法在Ti基底表面制备的TiO_2纳米管阵列具有高度有序的纳米管阵列结构，优异的光电转换性能和良好的化学稳定性，且通过调节制备参数可实现对TiO_2纳米管阵列形貌、管径、管壁厚度、管长和晶型的可控制备，从而能够满足更高的性能要求。锐钛矿型TiO_2的禁带宽度为3.2 eV，只能被紫外光激发。一方面，TiO_2纳米管阵列的紫外光光催化效率仍然较低；另一方面，TiO_2纳米管阵列只能吸收波长小于387.5 nm 的太阳光，太阳能利用率低，且光生电子-空穴对复合率高，光电转换效率和量子效率较低。因此，研究者们一直在努力探索多种方法提高其光催化效率和太阳能利用率。

本文旨在一方面通过TiO_2纳米管阵列协同Fenton试剂光催化降解有机污染物，提高TiO_2纳米管阵列的光催化效率，另一方面对TiO_2纳米管阵列进行NiO纳米颗粒修饰，抑制其光生电子-空穴对的复合，提高光催化降解有机污染物的效率和光电解水产氢速率。采用一次电化学阳极氧化法制备高度有序的TiO_2纳米管阵列，将其光催化作用与Fenton试剂的高级氧化作用相结合，加速有机污染物的光催化降解；采用三次电化学阳极氧化法构筑了排列规整有序的TiO_2纳米管阵列，并分别采用超声辅助浸渍法和化学浴循环浸渍法对其进行NiO纳米颗粒修饰，降低光生电子-空穴对的复合几率，提高TiO_2纳米管阵列的光催化降解速率和光电催化产氢速率。利用SEM、TEM、EDX、XRD、XPS、UV-vis漫反

射谱、PL光谱、光电流谱等对纳米管阵列的表面形貌、组成成分、晶型结构、光吸收性能、光电化学活性等进行表征，并通过对甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB)的降解和光电解水制氢的应用，考察其光催化活性与光电转换性能。主要工作及研究进展如下：

1. 在HF体系中，采用电化学一次阳极氧化法在钛基底表面制备了高密度、排列有序的TiO_2纳米管阵列，并且以MO水溶液为目标污染物，研究TiO_2纳米管阵列协同Fenton试剂的光催化性能。发现在复合体系中TiO_2纳米管阵列与Fenton试剂之间存在协同效应，二者的协同作用提高了TiO_2纳米管阵列的光催化效率，降低了Fenton试剂的用量，MO的降解速率显著提高。研究表明，在pH=2.0时，TiO_2纳米管阵列协同Fenton试剂光催化降解效率达到二者理论算数加和的1.2倍，显示出分别单独使用所不具有的优势。
2. 在乙二醇体系中，利用三次阳极氧化技术制得了高度有序、表面光滑、极为规整的TiO_2纳米管阵列，并应用超声辅助浸渍法在TiO_2纳米管阵列表面修饰了高度分散、尺寸可控的NiO纳米颗粒，获得NiO纳米颗粒修饰的TiO_2纳米管阵列。研究发现，NiO纳米颗粒修饰的TiO_2纳米管阵列具有良好的光响应。光催化降解MB水溶液的结果表明，在紫外光照射下超声浸渍1.0 h得到的NiO纳米颗粒修饰的TiO_2纳米管阵列在紫外光照射下光催化活性明显增强，其光催化降解MB的速率比纯TiO_2纳米管阵列提高了1.9倍。
3. 应用化学浴循环浸渍法在高度有序的TiO_2纳米管阵列表面和管内沉积了分布均匀、粒径可控的NiO纳米颗粒。在三电极光电解池中，利用NiO纳米颗粒修饰的TiO_2纳米管阵列光电解水制氢，研究表明，由于p型NiO和n型TiO_2的p-n结作用，NiO纳米颗粒修饰的TiO_2纳米管阵列的光电转换效率和太阳能利用率显著提高，循环浸渍15次制得的纳米管阵列产氢速率可达544 $\mu mol\cdot h^{-1}\cdot cm^{-2}$，而且稳定性好。

关 键 词：阳极氧化；TiO_2纳米管阵列；NiO纳米颗粒；光催化；制氢

Study on Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants and Photoelectrocatalytic Hydrogen Production of TiO_2 Nanotube Arrays

Abstract

Nanostructured titanium dioxide (TiO_2), as a novel inorganic semiconductor material, has exhibited attractive applications for hydrogen production by splitting water, photocatalytic degradation of organic pollutants, dye-sensitized solar cells, biological materials and gas sensor. Especially, TiO_2 has promising prospect in environmental protection of its good oxidation characteristics, nontoxicity and chemical stability. Meanwhile, TiO_2 has become an ideal photocatalyst for water splitting with appropriate width of band gap and levels of the conduction and valence band. Compared to TiO_2 nanoparticals, the highly ordered TiO_2 nanotube arrays formed on the surface of Ti substrate by electrochemical anodization have unique photoelectric conversion characteristics and good chemical stability. Through controlling the structural parameters of the nanotubes such as pore diameter, tube length and wall thickness during the anodization process, the photocatalytic efficiency could be significantly improved. However, anatase TiO_2 can only absorb UV light ($\lambda < 387.5$ nm) due to its wide band gap (E_g = 3.2 eV), which leads to the low UV photocatalytic efficiency and solar utilization efficiency. Moreover, its high recombination rate of photoinduced electron-hole pairs limits the photoconversion efficiency and quantum efficiency. In recent years, various attempts have been made to enhance the photocatalytic efficiency and solar utilization efficiency.

In the present work, we mainly focus on the Fenton-assisted and NiO modified TiO_2 nanotube arrays to improve the photocatalytic efficiency, restrain the recombination of photogenerated electron-hole pairs and then enhance the photocatalytic degradation rate and the photoelectrochemical activity for hydrogen