

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050646.5

[51] Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)
G01N 27/416 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 101285789A

[22] 申请日 2008.4.25

[21] 申请号 200810050646.5

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 郑建波 殷 娇 朱连德

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

二氧化钛纳米管修饰的电极的应用

[57] 摘要

本发明涉及二氧化钛纳米管修饰的电极的应用：其可以通过光电化学方法测定各类实际水样 COD 值。该电极是钛片作为基底，把金属钛氧化成高度有序排列的二氧化钛纳米管，经煅烧后制备成二氧化钛纳米管修饰电极。通过光电协同催化能有效地降解各类有机污染物。由于二氧化钛纳米管是固定在电极上的，因此可以重复使用；电极比表面积大，寿命长，催化活性高；二氧化钛直接生长在金属基底钛上的，电极牢固，耐高温，耐酸碱，导电性好；光电催化测定 COD 过程的时间短，仅 3~5 分钟，不需要高温，不使用带来二次污染的氧化剂。此外，反应过程得到控制以及信号收集容易，响应快速，通过光电化学方法测定水样的 COD 值低达 20mg/L。

1、二氧化钛纳米管修饰的电极的应用，其特征在于，其用于通过光电化学方法测定水样 COD 值；

所述的水样 COD 值测定条件如下：采用三电极体系，以制备的二氧化钛纳米管修饰电极为工作电极，铂电极为对电极，Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参比电极，NaNO₃、Na₂SO₄ 不具有光电活性的无机盐为支持电解质；采用 CHI 电化学系统等在工作电极上施加+0.1~ +0.8 V 的电压，在紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I₀，依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的由邻苯二甲酸氢钾或葡萄糖或 COD 国家标准样配制的标准样品，并分别记录在紫外光照射工作电极时的光电流 I_c，不同浓度 COD 值的 I_c 分别减去空白光电流 I₀ 得到光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，对应其 COD 值作图得到标准曲线，将未知 COD 浓度的实际样品直接或稀释后加入到电解池中，记录紫外光照射工作电极时的光电流 I_x，减去 I₀ 后光电流变化值 ΔI_x 在标准曲线上对应的 COD 值即为样品的 COD 值或稀释后的 COD 值；

所述的二氧化钛纳米管修饰的电极，是把金属钛氧化成高度有序排列的二氧化钛纳米管，经煅烧后制备成二氧化钛纳米管修饰电极：

1) 将钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 HF:HNO₃:H₂O 体积比为 1:4:5 的混合溶液、丙酮、乙醇和电阻率大于 18.2MΩ·cm 的超纯水依次清洗，得到处理好的钛片；

2) 将预处理好的钛片作为正极，铂片为负极置于约 40 mL 0.1~1.0 wt% 的 HF 电解质中，施加 5~30 V 的直流电压，在搅拌的条件下恒电位氧化 10~90 min，氧化过程中钛片颜色由紫色变为蓝色，再变为浅黄色，最后变为浅粉红色氧化反应完毕，得到的二氧化钛纳米管修饰电极用电阻率大于 18.2MΩ·cm 的超纯水冲洗晾干后，放入马弗炉中采用 1°C/min 的程序升温至 400~800°C，时间为 1~16 h，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

二氧化钛纳米管修饰的电极的应用

技术领域

本发明属于二氧化钛纳米管修饰的电极的应用。

背景技术

日趋加剧的水污染已对人类的生存安全构成重大威胁,成为人类健康、经济和社会可持续发展的重大障碍。化学需氧量(chemical oxygen demand, COD) 是衡量水质污染程度的重要指标之一,是指在一定条件下,水体中有机物或其他还原性物质被强氧化剂氧化所消耗的氧化剂所对应的氧的物质浓度(mg/L)。COD的测定对工业废水的安全排放以及防治污染有着重要的意义。传统的测定水质 COD的方法主要是重铬酸钾氧化法(GB 11914-89),其缺点是:分析周期长,能源浪费大,试剂消耗多;分析中要使用汞盐、铬盐、银盐等成本高,对环境造成二次污染;如果待测溶液中存在氯离子,亚硝酸根离子等,它们会与消化剂反应或与催化剂作用,使测定结果造成很大偏差。因此,寻找新的快速、有效、成本低、污染小的方法测定COD显得尤为重要。

近几十年来,金属氧化物光催化氧化技术取得了较大的发展,国内外对金属氧化物光催化材料的制备、表征、改性、固定化及其作用机理等方面的研究报道较多。其中二氧化钛因其价廉、环境友好、催化活性高、氧化能力强、稳定性好、易于回收等特点而备受人们青睐,二氧化钛光催化技术的使用已广泛应用于污水处理、空气净化及杀毒

灭菌等诸多领域，其中光催化技术在废水治理领域的应用较为突出。M. R. Hoffman等人 (M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69-96.) 指出具有光催化活性的二氧化钛在光激发下，能产生具有强氧化性的活性氧自由基(如羟基自由基)等一类强氧化剂，可将水中的有机污染物深度矿化为无毒的无机小分子。因此，利用此原理可望实现对有机污染物的快速、实时测定，为水体中有机污染物总量的测定提供一种全新的理念和思路。目前比较常见的二氧化钛催化剂主要是二氧化钛粉体，在光照条件下催化效果显著。如Hongyu Wang等人 (H. Wang, R. E. Partch, Y. Li, *Synthesis of 2-Alkylbenzimidazoles via TiO₂-Mediated Photocatalysis*. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 5222-5225.) 将粉体二氧化钛光催化剂分散在液相中用于降解硝基苯等苯类化合物。由于通常是在液相中，降解过程比较难控制，而且不容易收集信号，通常依靠测定光反应前后的浓度差，显然这种方法比较粗糙。金利通等人 (金利通，艾什云，张文，李嘉庆，鲜跃中，高梦南，杨娅，徐继明，用纳米二氧化钛粉体测定水体化学需要量的方法，专利号：ZL 02145349.7) 发明了浸没式反应器中加入需要量的纳米二氧化钛粉体和一定体积的水或者废水及一定量的无机氧化剂溶液，调节到一定的pH值，恒温搅拌，光照5-15分钟后，离心分离后取上清液，用分光光度法测定Cr³⁺的吸光度计算水或废水的COD值。此法相对于经典的铬法来说有很大的改进，但整个实验过程还是比较长，使用有高度污染的重铬酸钾，并且步骤

比较繁琐。虽然这种粉体二氧化钛可以在溶液中大规模的用于降解有机物，但是粉体二氧化钛很难和反应溶液分离，因此催化剂的回收及循环利用受到极大限制。对这类光催化反应而言，由于粒子是分散在溶液中的，其反应过程是相当复杂的，很难把握其动力学性质及相关参数，而且实验条件只能在反应开始前得到控制，反应一旦开始，则很难控制该实验过程。

最近，澳大利亚的H. Zhao等（D. Jiang, S. Zhang, H. Zhao, Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at TiO₂ Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases. Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 303-308；赵惠军，化学需氧量的光电化学检测. 中国申请号：200480009324.6）把合成的二氧化钛纳米粒子固定导电基底如氧化铟锡(ITO)玻璃上做成电极，进行光电催化反应，降解有机物，测定污水的COD值。该方法能方便地将催化剂和反应液分离，可以循环使用催化剂。由于采用了光电联用技术，外加电压有效的抑制了光生电子和光生空穴的复合，光照下产生的光生电子能有效地被电极转移，能较大地提高催化效率。但是就这种方法本身而言，也存在也多缺点，例如合成二氧化钛的时间较长、条件苛刻，导电基底和二氧化钛纳米粒子结合的不够牢固，稳定性不理想，基底煅烧后导电性较差，不耐酸碱等。

发明内容

本发明的目的是提供二氧化钛纳米管修饰的电极的应用。所述的二氧化钛纳米管修饰的电极可以快速有效地通过光电化学方法测定

各类实际水样 COD 值。

所述的二氧化钛纳米管修饰的电极，是把金属钛氧化成高度有序排列的二氧化钛纳米管，经煅烧后制备成二氧化钛纳米管修饰电极。

本发明提供二氧化钛纳米管修饰电极是钛片作为基底，由下述方法制备的：

1) . 将钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 HF:HNO₃:H₂O 体积比为 1:4:5 的混合溶液、丙酮、乙醇和电阻率大于 18.2MΩ.cm 的超纯水依次清洗，得到处理好的钛片；

2) . 将预处理好的钛片作为正极，铂片为负极置于约 40 mL 0.1~1.0 wt%的 HF 电解质中，施加 5~30 V 的直流电压，在搅拌的条件下恒电位氧化 10~90 min，氧化过程中钛片颜色由紫色变为蓝色，再变为浅黄色，最后变为浅粉红色氧化反应完毕，得到的二氧化钛纳米管修饰电极用电阻率大于 18.2MΩ.cm 的超纯水冲洗晾干后，放入马弗炉中采用 1°C/min 的程序升温至 400~800°C，时间为 1~16 h，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

下面介绍二氧化钛纳米管修饰电极的用法：

采用三电极体系，以制备的二氧化钛纳米管修饰电极为工作电极，铂电极为对电极，Ag/AgCl(饱和 KCl)电极为参比电极，NaNO₃、Na₂SO₄ 不具有光电活性的无机盐为支持电解质；采用 CHI 电化学系统等在工作电极上施加+0.1~ +0.8 V 的电压，在紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I₀，依次加入 COD 值分别为 20、50、

100、150、200 mg/L 的由邻苯二甲酸氢钾或葡萄糖或 COD 国家标准样配制的标准样品，并分别记录在紫外光照射工作电极时的光电流 I_c ，不同浓度 COD 值的 I_c 分别减去空白光电流 I_0 得到光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，对应其 COD 值作图得到标准曲线。将未知 COD 浓度的实际样品直接或稀释后加入到电解池中，记录紫外光照射工作电极时的光电流 I_x ，减去 I_0 后光电流变化值 ΔI_x 在标准曲线上对应的 COD 值即为样品的 COD 值或稀释后的 COD 值。

本发明的优点是：把金属钛氧化成高度有序排列的二氧化钛纳米管，经煅烧后制备成二氧化钛纳米管修饰电极。能克服已有技术的缺点。通过光电协同催化能有效地降解各类有机污染物。由于二氧化钛纳米管是固定在电极上的，因此可以重复使用；电极制备过程简单，材料廉价，电极比表面积大，寿命长，催化活性高；二氧化钛直接生长在金属基底钛上的，电极牢固，表面稳定，耐高温，耐酸碱，导电性好，制备过程简单；光电催化测定 COD 过程的时间短（仅 3~5 分钟），不需要高温，不使用带来二次污染的氧化剂等，环境友好。此外，可以使得反应过程得到控制以及信号收集较为容易，响应快速，效率更高，操作简单，线性范围宽，灵敏度高，测定 COD 值低达 20 mg/L（国家标准法即重铬酸钾法测定的 COD 值低达 30 mg/L）。可以快速有效地通过光电化学方法测定各类实际水样 COD 值。

本发明制备的二氧化钛纳米管修饰电极可以方便地实现对地表水，化工厂、食品厂、化工厂、污水处理厂等出水样品的 COD 值进行光电化学测定。本发明制备的电极环保，寿命长，可多次使用，操

作简单, 稳定性好、灵敏度高, 另外, 该电极对样品的预处理要求很低、检测快速、成本低, 适合于日常分析。

具体实施方式

实施例 1

将大小 $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光, 之后用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4:5$ (体积比) 的混合溶液、丙酮、乙醇、电阻率大于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水依次清洗, 晾干后作为正极, 铂片为负极, 40 mL 0.2 wt% 的 HF 作为电解质, 施加 5 V 的直流电压氧化 20 分钟, 之后用二次蒸馏水冲洗、晾干, 置于马弗炉中采用程序升温 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 500°C 煅烧 1 小时, 然后程序降温 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至室温, 得到二氧化钛纳米管修饰电极。

得到的二氧化钛纳米管修饰电极用于光电催化降解邻苯二甲酸氢钾, $0.01\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 为支持电解质为空白溶液, 采用 CHI830B 电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加 0.6 V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I_0 , 依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾, 记录紫外光照射工作电极的光电流 I_c , 计算紫外光照射时不同 COD 值的邻苯二甲酸氢钾的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$, 由此得到校正曲线 $y = 9.97 + 0.549x$, $r = 0.9977$ 。由此校正曲线得到污水处理厂出水 COD 值为 89.3 mg/L, 采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的 COD 值为 93.0 mg/L, 两者具有良好的一致性, 说明该方法可用于污水处理厂出水 COD 的测定。

实施例 2

将大小 $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:4:5$ (体积比) 的混合溶液、丙酮、乙醇、电阻率大于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水依次清洗，晾干后作为正极，铂片为负极，40 mL 0.5 wt% 的 HF 作为电解质，施加 20 V 的直流电压氧化 10 分钟，之后用二次蒸馏水冲洗、晾干，置于马弗炉中采用程序升温 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 400°C 煅烧 3 小时，然后程序降温 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 至室温，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

得到的二氧化钛纳米管修饰电极用于光电催化降解葡萄糖，0.01 M NaNO_3 为支持电解质为空白溶液，采用 CHI830B 电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加 0.1 V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I_0 ，依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的葡萄糖，记录紫外光照射工作电极的光电流 I_c ，计算紫外光照射时不同 COD 值的葡萄糖的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，由此得到校正曲线 $y = 9.57 + 0.249x$, $r = 0.9989$ 。由此校正曲线得到食品厂出水 COD 值为 63.5 mg/L，采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的 COD 值为 60.0 mg/L，两者具有良好的一致性，说明该方法可用于食品厂出水 COD 的测定。

实施例 3

将大小 $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$ 的钛片依次用粒度 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} =$

1:4:5(体积比)的混合溶液、丙酮、乙醇、电阻率大于 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水依次清洗，晾干后作为正极，铂片为负极，40 mL 0.8 wt%的 HF 作为电解质，施加 15 V 的直流电压氧化 90 分钟，之后用二次蒸馏水冲洗、晾干，置于马弗炉中采用程序升温 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 600°C 煅烧 10 小时，然后程序降温 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 至室温，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

得到的二氧化钛纳米管修饰电极用于光电催化降解邻苯二甲酸氢钾， $0.02\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 为支持电解质为空白溶液，采用 CHI830B 电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加 0.5 V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I_0 ，依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的邻苯二甲酸氢钾，记录紫外光照射工作电极的光电流 I_c ，计算紫外光照射时不同 COD 值的邻苯二甲酸氢钾的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，由此得到校正曲线 $y = 8.67 + 0.358x$, $r = 0.9967$ 。由此校正曲线得到药品厂出水 COD 值为 54.6 mg/L，采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的 COD 值为 52.0 mg/L，两者具有良好的一致性，说明该方法可用于药品厂出水 COD 的测定。

实施例 4

将大小 $50\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 HF:HNO₃:H₂O = 1:4:5(体积比)的混合溶液、丙酮、乙醇、电阻率大于 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水依次清洗，晾干后作为正极，铂片为负极，40 mL 0.1 wt%的

HF 作为电解质，施加 25 V 的直流电压氧化 30 分钟，之后用二次蒸馏水冲洗、晾干，置于马弗炉中采用程序升温 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 700°C 煅烧 16 小时，然后程序降温 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至室温，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

得到的二氧化钛纳米管修饰电极用于光电催化降解 COD 国家标准样， 0.01 M NaNO_3 为支持电解质为空白溶液，采用 CHI830B 电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加 0.3 V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I_0 ，依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的 COD 国家标准样，记录紫外光照射工作电极的光电流 I_c ，计算紫外光照射时不同 COD 值的 COD 国家标准样的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，由此得到校正曲线 $y = 8.06 + 0.496x$, $r = 0.9997$ 。由此校正曲线得到化工厂出水 COD 值为 103.5 mg/L, 采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的 COD 值为 105.0 mg/L，两者具有良好的一致性，说明该方法可用于化工厂出水 COD 的测定。

实施例 5

将大小 $50\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的钛片依次用粒度为 200、400、800、1000、1200 目的金刚砂纸打磨抛光，之后用 HF:HNO₃:H₂O = 1:4:5(体积比)的混合溶液、丙酮、乙醇、电阻率大于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的超纯水依次清洗，晾干后作为正极，铂片为负极，40 mL 1.0 wt% 的 HF 作为电解质，施加 30 V 的直流电压氧化 60 分钟，之后用二次蒸馏水冲洗、晾干，置于马弗炉中采用程序升温 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 800°C 煅烧

6 小时，然后程序降温 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至室温，得到二氧化钛纳米管修饰电极。

得到的二氧化钛纳米管修饰电极用于光电催化降解葡萄糖， 0.02 M NaNO_3 为支持电解质为空白溶液，采用 CHI830B 电化学分析仪(上海辰华)在工作电极上施加 0.8 V 的恒电位、紫外光照射工作电极时记录空白支持电解质的光电流 I_0 ，依次加入 COD 值分别为 20、50、100、150、200 mg/L 的葡萄糖，记录紫外光照射工作电极的光电流 I_c ，计算紫外光照射时不同 COD 值的葡萄糖的光电流变化值 $\Delta I_c = I_c - I_0$ ，由此得到校正曲线 $y = 9.19 + 0.214x$, $r = 0.9993$ 。由此校正曲线得到污水处理厂出水 COD 值为 46.5 mg/L ，采用国标重铬酸钾氧化法(GB 11914-89)得到的 COD 值为 50.5 mg/L ，两者具有良好的一致性，说明该方法可用于污水处理厂出水 COD 的测定。