

材料科学与技术学院

下

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
139	孙海波 薛建军 童鹏	硕 士 副教授 硕 士	062 062 062	甲基橙超声催化降解的试验研究	功能材料	2006..37.SUP 754~757	
140	秦亮 王玲	硕 士 高工	061 061	载铂 TiO ₂ 纳米管的制备	功能材料	2006, 37 (增刊)	
141	刘凌	硕 士	062	胶体法合成 PbS 和 CdS 纳米材料	功能材料	2006..37.SUP 837~840	
142	邱建辉 卢珊 彭程 赵强	高工 硕 士 硕 士 硕 士	062 062 062 062	纸质文物多功能加固保护胶液研究	南京航空航天大学学报	2006.38.1	
143	邱建辉 徐森 朱正柱 段宏瑜	高工 工程师 硕 士 硕 士	062 062 062 062	城市燃气管道接头的改造及性能研究	油气储运	2006.25.9	
144	卢珊 邱建辉 赵强 彭程 冯雁	硕 士 高工 硕 士 硕 士 硕 士	062 062 062 062 062	氰乙基壳聚糖对纸质文物加固保护的应用研究	文物保护与考古科学	2006.18.3	
145	赵强 邱建辉 彭程	硕 士 高工 硕 士	062 062 062	涂料用有机硅低聚体的合成与应用研究	上海涂料	2006.44.10	
146	彭程 邱建辉 赵强	硕 士 高工 硕 士	062 062 062	硅丙乳液共聚涂料对石质文物保护的应用研究	上海涂料	2006.44.11	
147	吴伟 曹洁明 陈煜 刘劲松 曹喻霖 房宝青 何建平 唐亚文 杨春 陆天虹	硕 士 副教授 硕 士 博 士 硕 士 硕 士 教 授 教 授 教 授 教 授	062 062 外单位 062 062 062 062 外单位 外单位 外单位 外单位	室温制备高合金化 Pt-Ru/CMK-3 催化剂及其对甲醇的电催化氧化	高等学校化学学报	2006.27.12	
148	曹洁明 陈勇平 常欣 郑明波 季红梅	副教授 硕 士 博 士 硕 士 硕 士	062 062 062 062 062	利用二氧化硅欧泊模板合成三维多孔金属镍	无机化学学报	2006.22.1	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
149	郑明波 曹洁明 陈勇平 何平 陶杰 梁彦瑜 力虎林	博士 副教授 硕士 硕士 教授 教授 教授	062 062 062 外单位 062 062 062	快速沉淀法制备多孔纳米 NiO 及其电容性质研究	高等学校化学学报	2006.27.6	
150	曹洁明 郑明波 唐璐 张爱民 须沁华	副教授 博士生 本科 教授 教授	062 062 062 外单位 外单位	利用 Triton X-100 合成介孔二氧化硅及其形貌研究	化学研究与应用	2006..2	
151	陈明 潘力佳 曹洁明	硕士 讲师 副教授	062 062 062	Solvothermal fabrication of monodisperse zinc-blende CdS nanocrystals	Chemistry Letters	2006.1.35.12	
152	陈明 潘力佳 曹洁明	硕士 讲师 副教授	062 062 062	Synthesis of US nanoplates by PAA-assisted hydrothermal approach	Materials Letters	2006.60.29-30	
153	曹洁明 房宝青 王海燕	副教授 硕士 讲师	062 062 062	Synthesis of needle-like pyramid ZnF(OH) microstructures by microwave-assisted heating in ionic liquids	Abstracts of Papers of American Chemistry Society	2006.26	
154	陈勇平 曹洁明 郑明波	硕士 副教授 博士	062 062 062	Novel synthesis of nanoporous nickel oxide and nickel nanoparticles/amorphous carbon composites using soluble starch as the template	Chemistry Letters	2006.35.7	
155	郑明波 曹洁明 常欣	博士 副教授 硕士	062 062 062	Preparation of oxide hollow spheres by colloidal carbon spheres	Materials Letters	2006.60.24	
156	顾冰芳 龚烈航 徐国跃	博士后 教授 教授	062 外单位 062	基于神经网络的 UHMWPE 复合材料防弹性能研究	兵器材料科学与工程	2006.29.6	
157	顾冰芳 龚烈航 徐国跃	博士后 教授 教授	062 外单位 062	基于神经网络的 UHMWPE 复合材料防弹性能	纤维复合材料	2006.2.6	
158	顾冰芳 龚烈航 徐国跃	博士后 教授 教授	062 外单位 062	UHMWPE 纤维复合材料防弹机理和性能	纤维复合材料	2006.1.20	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
159	顾冰芳 徐国跃 任 菁 蔡 刚 罗 艳	博士后 教 授 硕 士 硕 士 博士后	062 062 062 062 062	半导体材料的红外吸收及低发射率方法研究	功能材料	2006.增刊.37	
160	任 菁 徐国跃 顾冰芳 程传伟 罗 艳 蔡 刚	硕 士 教 授 博士后 博 士 博士后 硕 士	062 062 062 062 062 062	低发射率硫化物颜料的制备及机理研究	隐身技术	2006.3	
161	任 菁 徐国跃 顾冰芳 程传伟 罗 艳	硕 士 教 授 博士后 博 士 博士后	062 062 062 062 062	热处理温度对硫化物颜料红外发射率的影响	功能材料	2006.增刊.37	
162	曹 敏 徐国跃 周 健 周勇辉 凌 栋	硕 士 教 授 硕 士 硕 士 硕 士	062 062 062 062 062	EDTA—硝酸盐法制备 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ 及其性能	硅酸盐通报	2006.1	
163	周勇辉 徐国跃 周 斌 凌 栋	硕 士 教 授 硕 士 硕 士	062 062 062 062	降温过程对 BaTiO_3 陶瓷本征 PTC 效应的影响	电子元件与材料	2006..25..3	
164	徐国跃 曹 敏 刘 波 承 新 周 健	教 授 硕 士 硕 士 硕 士 硕 士	062 062 062 062 062	改进的柠檬酸法制备 LSGM 和 $\text{LSGMC}_{8.5}$ 及其性能比较	无机材料学报	2006..21..3	
165	程传伟 徐国跃 张海黔 曹洁明 焦蓓蓓 汪晓霞	博 士 教 授 教 授 副教授 硕 士 硕 士	062 062 062 062 062 062	Low-temperature synthesis and optical properties of wurtzite ZnS nanowires	Materials Letters	2006.60. 3561-3564	
166	程传伟 徐国跃 张海黔 王 函 曹洁明 季红梅	博 士 教 授 教 授 硕 士 副教授 硕 士	062 062 062 062 062 062	Solvothermal synthesis and photoluminescence properties of single-crystal Mn^{2+} doped CdS nanowires	Materials Chemistry and Physics	2006.97. 448-451	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
167	徐国跃	教授	062	Synthesis of single crystalline CdS nanowires with polyethylene glycol 400 as inducing template	Transaction of Nonferrous Metals Society of China	2006.16 .105-109	
	王 函	硕 士	062				
	程传伟	博 士	062				
	张海黔	教 授	062				
	曹洁明	副教授	062				
姬广斌	副教授	062					
168	佟 浩	讲 师	062	化学镀银过程硅表面催化性质对镀膜成核的研究	兰州大学学报	2006.42.4	
	叶为春	讲 师	外单位				
	常彦龙	讲 师	外单位				
	王春明	教 授	外单位				
	力虎林	教 授	062				
169	佟 浩	讲 师	062	Morphology Investigation of Electrolessly Deposited Ag Film on Ag-Activated p-Type Silicon(111) Wafer	Chinese Journal of Chemistry,	2006. 24. 457—462	
	王春明	教 授	外单位				
170	郭道军	讲 师	外单位	Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified single-walled carbon nanotubes	Journal of Power Sources	2006.160 44-49	
	力虎林	教 授	062				
171	张国庆	博 士	外单位	Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of nano-cobalt silicate hydroxide for supercapacitor	Journal of Power Sources	2006.161. 723-729	
	赵永青	博 士	外单位				
	陶 峰	硕 士	外单位				
	力虎林	教 授	062				
172	梁彦瑜	讲 师	062	A series of spinel phase cathode materials prepared by a simple hydrothermal process for rechargeable lithium batteries	Journal of Solid State Chemistry	2006.179. 2133-2140	
	包淑娟	讲 师	外单位				
	力虎林	教 授	062				
173	米常焕	讲 师	062	锂离子蓄电池正极材料 LiFePO4 改性研究	电源技术	2006.30.609	
	张校刚	教 授	062				
	赵新兵	教 授	外单位				
	力虎林	教 授	062				
174	米常焕	讲 师	062	Effect of sintering time on the physical and electrochemical properties of LiFePO ₄ /C composite cathodes	Journal of Alloys and Compounds	2006.424 .327-333	
	张校刚	教 授	062				
	赵新兵	教 授	外单位				
	力虎林	教 授	062				
175	米常焕	讲 师	062	Synthesis and performance of LiMn _{0.6} Fe _{0.4} PO ₄ /nano-carbon webs composite cathode	Materials Science and Engineering B	2006. 129. 8-13	
	张校刚	教 授	062				
	赵新兵	教 授	外单位				
	力虎林	教 授	062				

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
176	郑顺兴	中级	062	涂装车间废气的治理	涂料工业	2006.36.10	
177	崔益华 Noruziaa n Bahman Lee Stephen Moe Chang 陶杰	副教授 研究员 教授 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位 061	混杂型高模量高韧性复合材料加强筋	复合材料学报	2006.23.2	
178	崔益华 Noruziaa n Bahman Lee Stephen Moe Chang 陶杰	副教授 研究员 教授 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位 061	SBS 改性再生型木塑复合材料及其耐水性能	宇航材料工艺	2006.4 23-28	
179	崔益华 Noruziaa n Bahman Lee Stephen Moe Chang 陶杰	副教授 研究员 教授 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位 061	玻璃纤维/木塑混杂复合材料及其协同增强效应	高分子材料科学与工程	2006. 22.3	
180	耿妍 陶杰 崔益华 曾志海	硕士 教授 副教授 硕士	061 061 062 062	聚磷酸铵微胶囊化的工艺研究	玻璃钢/复合材料	2006.3	
181	崔益华 周叶青	副教授 硕士	062 062	木纤维增强热塑性复合材料的界面研究现状	纤维复合材料	2006. 53.1	
182	何宽新 吴全富 张校刚 王兴磊	硕士 硕士 硕士 教授	外单位 外单位 062 外单位	Electrodeposition of nickel and cobalt mixed oxide/carbon nanotube thin films and their charge storage properties	J.Electrochem. Soc.	2006.153.8 1568-1574	
183	原长洲 张校刚 吴全富 高博	硕士 硕士 教授 硕士	外单位 062 外单位 外单位	Effect of temperature on the hybrid supercapacitor based on NiO and activated carbon with alkaline polymer gel electrolyte	Solid State Ionics	2006.177. .1237-1242	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
184	高博 张校刚 原长洲 李娟 于龙	硕士 教授 硕士 副教授 硕士	外单位 062 外单位 外单位 外单位	Amorphous Ru _{1-y} Cr _y O ₂ loaded on TiO ₂ nanotubes for electrochemical capacitors	Electrochim. Acta	2006.52..3 1028-1032	
185	何宽新 张校刚 李娟	硕士 教授 副教授	外单位 062 外单位	Preparation and electrochemical capacitance of Me double hydroxides (Me = Co and Ni)/TiO ₂ nanotube composites electrode	Electrochim. Acta	2006.7 1289-1292	
186	王兴磊 何宽新 张校刚	硕士 硕士 教授	外单位 外单位 062	层状 Co ₃ O ₄ 的制备及其电化学电容	无机化学学报	2006.7	
187	黄建书 张校刚	硕士 教授	外单位 062	多壁碳纳米管负载 Pt-Au 电催化剂的微波合成及其催化氧化还原性质	物理化学学报	2006.12	
188	唐敏 何建平 周建华 何平	硕士 教授 硕士 硕士	062 062 062 062	Pore-widening with the assistance of ultrasonic: A novel process for preparing porous anodic aluminum oxide membrane	Materials Letters	2006.60. 17-18	
189	唐敏 周建华 何平 何建平	硕士 硕士 硕士 教授	062 062 062 062	超声波辅助扩孔对氧化铝模板结构的影响	材料科学与工程学报	2006.24.3	
190	周建华 唐敏 何平 陈素晶 程传伟 王先友 何建平	硕士 硕士 硕士 硕士 硕士 教授 教授	062 062 062 062 062 外单位 062	用低纯度铝制备 AAO 模板及其结构研究	材料工程	2006. 10	
191	沈应中 顾宏伟 朱玉 潘毅	教授 博士 教授 教授	062 外单位 外单位 外单位	Synthesis, characterization and luminescence study of dialkyl[1-arylmethyleneimino-2-naphthonato]gallium complexes; Crystal structure of dimethyl[1-(2-pyridyl)methyleneimino-2-naphthonato]gallium,	<i>J. Organomet. Chem.</i>	2006, 691(9) 1817-1824	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
192	刘晓磊 何建平 陈素晶	硕 士 教 授 硕 士	062 062 062	电化学噪声表征 7075 铝合金 的模拟大气腐蚀过程	腐蚀科学与防 护技术	2006.18.5	
193	顾玮谨 沈应中 李一志 潘毅 朱成建	博 士 教 授 教 授 教 授 教 授	外单位 062 外单位 外单位 外单位	Synthesis and characterization of gallium complexes bearing 4-alkyl-2,6-bis(arylimino methylene)-phenol ligands; crystal structure of dimethyl[4-methyl-2,6-bis -(<i>p</i> -methylphenyliminometh ylene)-phenolato]gallium,	<i>Inorganica Chimica Acta</i>	2006 359 1339-1343	
194	沈应中 王晓燕 张义颖	教 授 硕 士 硕 士	062 062 062	Crystal structure of dimethyl[5-tert-butyl-2-(6-methyl-1H-benzotriazol- 2-yl)phenolato]gallium	Analytical Sciences: X-Ray Structure Analysis Online ISSN: 1348-2238.	2006. 22.6, 133-134.	
195	J. Alexand er S. Heike; D. Patrice; 沈应中 H. Lang.	硕 士 硕 士 博 士 教 授 教 授	外单位 外单位 外单位 062 外单位	Phosphane/phosphite silver(I) carboxylates as CVD precursors.	Microchimica Acta	2006,156(1-2) 77-81.	
196	常晓峰 刘志海 李 澄 贾丽萍	学 士 硕 士 教 授 硕 士	062 062 062 062	Synthesis and Characterization of Fe ³⁺ -substituted Titanic Acid Nanotubes by Alkali Hydrothermal Method	ICEEM 2006(3 rd International Conference on Energy and Environment Materials)	2006.12.	
197	倪守高 王 玲 薛建军 苗小锋	硕 士 高 工 副教授 硕 士	062 062 062 062	超声降解苯酚有机废水工艺 的初步研究	功能材料增刊	2006.增刊 37.	
198	徐璐璐 王 玲	硕 士 高 工	062 062	电解液组成对 TiO ₂ 纳米管形 成的影响	功能材料增刊	2006. 增刊 37	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
199	Baosheng Huang 姚小泉 Chao-Jun Li	博士 教授 教授	国外 0602 国外	Diastereoselective Synthesis of α -Oxyamines via Gold-, Silver and Copper-Catalyzed, Three-Component Couplings of α -2-Oxyaldehydes, Alkynes, and Amines in Water	<i>Adv. Synth. Catal.</i>	2006.348 1528-1532	
200	Rene-Viet Nguyen 姚小泉 Chao-Jun Li	博士 教授 教授	国外 062 国外	Highly Efficient Gold-Catalyzed Atom-Economical Annulation of Phenols with Dienes	<i>Org. Lett.</i>	2006, 8, 2397	
201	姚小泉 Chao-Jun Li	教授 教授	062 国外	Water-Triggered and Gold(I)-Catalyzed Cascade Addition/Cyclization of Terminal Alkynes with <i>ortho</i> -Alkynylaryl Aldehyde	<i>Org. Lett.</i>	2006, 8, 1953	
202	邓杰 李新松 刘子利 陶杰	讲师 教授 副教授 教授	062 外单位 061 061	ATRP 法制备聚甲基丙烯酸甲酯- <i>b</i> -聚苯乙烯共聚物	第七届全国消失模铸造学术年会	2006. 81-84	
203	汤晓斌 陈达 戴耀东 常树全	博士 教授 教授 博士	063 063 063 063	用 CT 值推导人体组织属性参数的方法及改进	南京航空航天大学学报	2006.38.3	
204	汤晓斌 陈达 常树全 伍亚军 康斌 戴耀东	博士 教授 博士 硕士 硕士 教授	063 063 063 063 063 063	CT 值推导人体组织化学组成两分法的理论函数模型验证	原子能科学技术	2006.40.3	
205	康斌 戚志强 伍亚军 汤晓斌 常树全 张培根 方美华 戴耀东	硕士 本科 硕士 博士 博士 硕士 硕士 教授	063 062 063 063 063 063 063 063	γ 辐射降解法制备小分子水溶性壳聚糖	辐射研究与辐射工艺学报	2006.24.2	
206	张晓红 刘希琴	助实师 副教授	063 063	浅谈如何提高医学物理学专业生理实验课程的教学质量	中国医学物理学杂志	2006.23.5	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
207	周正东 Pascal Haigron 舒华忠 於文雪 Oscar Acosta Jean-Pi erre Manens Antoine Lucas 罗立明	讲 师 教 授 教 授 教 授 教 授 教 授 教 授 教 授	063 外单位 外单位 外单位 外单位 外单位 外单位 外单位	A study of intravascular Brachytherapy treatment planning in peripheral arteries	Proceedings of the 2005 IEEE Engineering in Medicine and Biology 27 th Annual Conference, 2005. 9	2005. 9	
208	伍亚军 周正东 戴耀东	硕 士 讲 师 教 授	063 063 063	基于 VTK 的 DICOM 医学图像三 维重建	现代生物医学 进展	2006. 6. 11	
209	唐 慧 周正东 鲍旭东 罗立明	博士后 讲 师 教 授 教 授	外单位 063 外单位 外单位	基于 GPU 的三维医学图像混合 可视化系统	数据采集与处 理	2006. 21. 4	
210	王 征 章品正 周正东 梁晓云 罗立明	博士后 讲 师 讲 师 讲 师 教 授	外单位 外单位 063 外单位 外单位	基于投影法的四面体网格切 割算法	数据采集与处 理	2006.21.4	
211	刘希琴, 刘子利 张晓红 丰俊东 俞挞汐	副教授 副教授 试验师 博 士 博 士	063 061 063 063 061	The preparation of porous magnesium materials and their property characterizations	Trans. Nonferrous Met. Soc. China	2006 .16 .3 1859-1863	
212	刘希琴, 张晓红 丰俊东 陈 达	副教授 试验师 博 士 院 士	063 063 063 063	“医学放射生物学”课程建设 与教学思考	南京航空航天 大学学报(高教 研究版)	2006 .8 . 1	
213	伍亚军 周正东 戴耀东	硕 士 讲 师 教 授	063 063 063	基于 VTK 的 DICOM 医学图 像三维重建研究	现代生物医学 进展	2006.6.11	

序号	姓名	职称	单位	论文题目	刊物.会议名称	年、卷、期	类别
214	魏志勇 臧黎慧 范我 李明	教授 硕士 教授 硕士	063 外单位 外单位 外单位	利用中子散射研究生物材料	核技术	2006.29.9	
215	吴永祥 汤小南 朱飞	初级 初级 副高	060 060 060	高校学生思想政治工作实施 创新教育探析	高校论坛	2006..3	
216	谢小刚 周小蔚 李靖谊	硕士 工程师 教授	060 060 051	服务于教学管理的师资状态 管理系统的实现	江苏大学学报 (自然科学版)	2006.27.5	

甲基橙超声催化降解的试验研究*

孙海波, 薛建军, 童 鹏

(南京航空航天大学 材料学院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 采用频率为 40kHz, 功率为 50~100W 的超声波发生器, 对偶氮染料甲基橙进行降解。探讨了超声功率、pH 值和纳米 TiO₂ 催化剂对脱色率的影响。研究表明纳米 TiO₂ 能提高甲基橙的脱色率, 且脱色率和 COD 去除率几乎同步; 用 HCl 调 pH 值为 3, TiO₂ 催化剂的加入量为 200mg/L, 功率 100W, 初始浓度为 10mg/L 的条件下, 降解 240min 后, 降解率达到 90% 以上。

关键词: 污水处理; 超声波; 甲基橙; 纳米 TiO₂

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)增刊-0754-03

1 引 言

目前, 超声催化氧化法是污水处理研究领域十分活跃的绿色环保新技术。现已有很多关于超声催化降解有机物的研究报告^[1~3]。研究表明: 超声在 TiO₂ 的催化作用下具有很强的氧化能力, 最终可使水溶性偶氮染料等有机污染物完全氧化生成 CO₂, H₂O 以及其它如 NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ 和卤素等无机离子。TiO₂ 催化超声降解有机物的研究主要集中在动力学和催化剂性能两个方面; 但其降解的机理尚不明确, 大致有自由基氧化、高热激发和超临界水氧化 3 种解释^[4]。本文以水溶性偶氮染料的代表性化合物甲基橙为研究对象, 研究了超声功率、pH 值对降解率的影响, 以及纳米 TiO₂ 的催化性能, 并初步探讨其反应机理, 该方法应用方便、处理效果好, 具有良好的应用前景。

2 实 验

2.1 主要仪器、药品及反应装置

721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), 6010 紫外-可见分光光度计(惠普公司), HH-5 型化学耗氧量测定仪(中科院), KH-100DB 数控超声波发生器(昆山禾创), 甲基橙(分析纯), 纳米 TiO₂(分析纯)。反应装置如图 1 所示。

2.2 分析方法

在本实验条件下, 用 5mg/L 的甲基橙溶液调 pH 值为酸性(pH < 3.1), 用紫外可见分光光度计进行全程扫描。在 λ_{max} = 506nm 的最大吸收峰处测定甲基橙吸光度与浓度的标准曲线。超声降解后, 甲基橙的脱

色率用下式计算:

$$\alpha = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\%$$

式中 α 为脱色率; c₀ 为甲基橙的初始浓度; c 为超声降解后甲基橙的浓度。

COD 的测试采用重铬酸钾法。COD 去除率用下式计算:

$$\beta = \left(1 - \frac{\text{COD}_a}{\text{COD}_b}\right) \times 100\%$$

式中 β 为 COD 去除率; COD_b 为基橙降解前 COD 值; COD_a 为甲基橙降解后 COD 值。

2.3 实验内容

用去离子水配置 50mg/L 甲基橙溶液 1000ml 作为储备液, 稀释成 10mg/L 的反应液(50ml), 置于反应器中, 用 HCl 或 NaOH 调 pH 值后, 在一个反应器中加入 10mg(按 200mg/L 的加入量)催化剂^[7], 另一个相同反应器无催化剂, 将反应器置于铁架上, 接通循环水, 控制反应温度在 (22 ± 1) °C 的条件下进行超声降解。间隔一定的时间取样一次, 稀释后过滤, 取其滤液调整 pH 值小于 3.1 后置于 1cm 比色皿中测定其吸光度值。

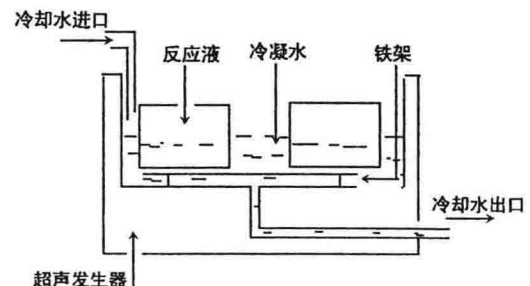


图 1 反应装置示意图

Fig 1 Experimental set-up

3 实验结果讨论

3.1 超声功率对降解率的影响

用 HCl 调 pH 值为 1.19, 在 50 和 100W 反应条件下, 降解 120min, 在加入催化剂的体系中, 降解率分别为 44.4% 和 54.5%, 而无催化剂的体系, 降解率分别为 42% 和 20.2%。超声功率对降解率的影响结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 超声功率对加入催化剂和无催

* 基金项目: 国家科技攻关计划资助项目(2002BA518A12-A)

收到稿件日期: 2006-06-05

通讯作者: 孙海波

作者简介: 孙海波 (1976-), 女, 内蒙古乌盟人, 在读研究生, 研究方向为污水处理。

化剂两个体系降解率的影响趋势正好相反,无催化剂时,随着超声功率的增大,降解率反而降低了;加入催化剂后,降解率随超声功率的增大而增大。可能是因为无催化剂时,在过高的声强下,微小的气泡被激化速率加快,不利于甲基橙分子接近气泡与气泡表面 $\cdot\text{OH}$ 的结合,反而加快了 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的结合速率,声能更大程度地转化为热能。而加入 TiO_2 催化剂能有效地改善空化气泡与甲基橙分子的接触状况。

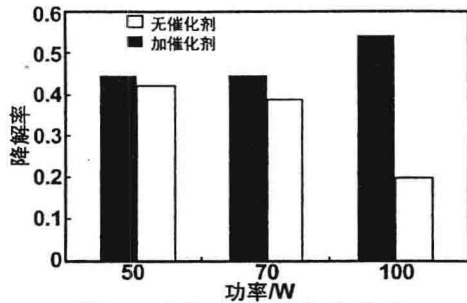


图2 功率对降解率的影响

Fig 2 Effect of ultrasonic efficiency on degradation of methyl orange

3.2 pH 值对降解率的影响

用功率为 50W 的超声波辐照不同 pH 值初始浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液,降解 120min 后的实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出溶液的 pH 值对这两个系列降解率影响的趋势有所不同,无催化剂时,酸性条件下,pH 值越小反应的降解率越大,在碱性条件下,降解率又有所回升,说明甲基橙醌式结构比偶氮式结构更易于超声降解^[5]。

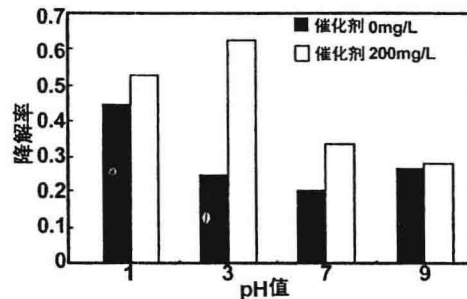


图3 pH 值对降解率的影响

Fig 3 Effect of solution acidity on ultrasonic degradation of methyl orange

加入催化剂后,pH 值为 3 时的降解率最高,pH 值过高或过低都不利于 TiO_2 催化超声降解甲基橙溶液。可能是受甲基橙在不同 pH 值时结构不同(pH 值 <3.1 时的结构为醌式,pH 值 >4.4 的结构为偶氮式)的影响,即 pH 值较低时带正电,pH 值较高时带负电,带过多的电荷不利于 TiO_2 对它的吸附。只有体系的 pH 值接近 3 时才有利于甲基橙被 TiO_2 表面的 $\cdot\text{OH}$ 自由基所氧化,加速了甲基橙的破坏^[6]。

3.3 COD 的去除率

用 HCl 调 pH 值为 3,超声功率为 100W,降解 240min 后,在加入催化剂的体系中,COD 的去除率为

91%,脱色率为 84%;在相同条件下,无催化剂时,COD 的去除率为 54%,脱色率为 62.5%,结果如图 4 所示。由图 4 可得,甲基橙的脱色率和 COD 的去除率几乎同步。说明甲基橙的无机矿化与脱色所需的超声辐照时间几乎相同,所以本文中的脱色率和 COD 去除率都用降解率代替。

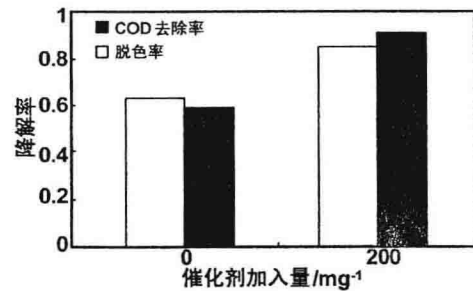


图4 脱色率与 COD 去除率

Fig 4 Decoloration and COD reduction

图 5 为甲基橙降解 60min 前后的紫外-可见光谱图的变化。由图 5 知,降解过程中,甲基橙在紫外可见光部分的吸光度下降,在 506nm 处吸收峰的形状完全相同,且加入纳米催化剂的体系中降解率比无催化剂的降解程度大。这充分说明超声波能够使甲基橙偶氮染料发生降解,且 TiO_2 能够加速甲基橙的降解速率。从图 5 还可以看出,在加入 TiO_2 催化剂的体系中,反应 60min 后,波长在 200~220nm 间会出现一个峰,可能是纳米 TiO_2 的吸收峰^[9]。

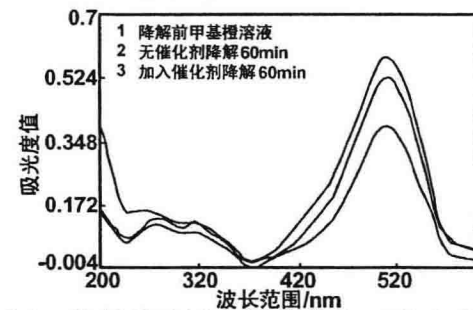


图5 降解前后甲基橙的紫外-可见光谱图

Fig 5 UV-vis spectrum changes after 60min degradation of Methyl orange

4 结论

(1) 通过对其它反应条件相同、无催化剂和按 200mg/L 加入纳米 TiO_2 催化剂对比实验,发现纳米 TiO_2 能够有效提高甲基橙偶氮染料的超声降解速率。

(2) 用 HCl 调 pH 值为 3,纳米 TiO_2 催化剂的加入量为 200mg/L,反应温度 $(22\pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下,采用功率为 100W,频率为 40kHz 的超声波辐照初始浓度为 10mg/L 的甲基橙溶液 240min,降解率达 90% 以上。

(3) 在进一步的实验中将深入研究各参数对偶氮染料的交叉影响,并深入探讨其反应机理。

参考文献:

- [1] Aline de O Martins, Vicente M Canalli. [J]. Dyes and Pigments, 2006, 68: 227-234.
- [2] 宋 勇,戴友芝. [J]. 工业安全与环保, 2005, 31(7): 1-3.
- [3] Senthilkumaara S, Porkodia K. [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 170: 225-232.
- [4] 张卫华,全 燮,陈 硕,等. [J]. 化学通报, 2005, 68: 1-9.
- [5] 王西奎,陈贯虹,国伟林. [J]. 环境污染与治理, 2004, 26: 6-8.
- [6] Nilsun H Ince, Gokce Tezcanli-Guyer. [J]. Ultrasonic, 2004, 42: 591-596.
- [7] 王 君,韩健涛. [J]. 应用化学, 2004, 21(01): 32-35.
- [8] 邢铁玲,Chu K H. [J]. 印染, 2005, 23: 13-15.
- [9] 王 君,韩健涛. [J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(04): 346-351.
- [10] 郭照冰,郑 正. [J]. 工业水处理, 2003, 23(7): 8-12.

Study on ultrasonic degradation of methyl orange

SUN Hai-bo, XUE Jian-jun, TONG Peng

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The sonochemical degradation of methyl orange was studied use a 40kHz and 50~100W ultrasound device. The influence of ultrasonic efficiency, pH value and nano TiO₂ on degradation of methyl orange azo dyes was investigated. The rate of degradation of azo dyes was found to be improved by nano TiO₂, and the decoloration of methyl orange is almost equal to the COD reduction of azo dyes. At pH value 3, and TiO₂ of 200mg/L, Irradiation with power input of 100W, the degradation percentage of the azo dyes reached over 90% after 240minutes sonication.

Key words: waste water treatment; ultrasonic degradation; methyl orange; nano TiO₂

(上接第 753 页)

[8] 薛建军,崔益华,等. 牛粪废液的处理工艺[P]. 中国专利: CN200410044993. 9, 2005-02-23.

[9] 徐咏蓝,李春喜,吕荣湖,等. [J]. 工业水处理, 2002, 22

(8): 7-9.

[10] 常 玉,刁慧芳,施汉昌. [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(12): 46-50.

Electrochemical degradation of reuse water on titanium based carbon electrode

JIN Dan-ping, XUE Jian-jun, CHI Chang-yun

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The electrochemical oxidation has the advantage on treating organic wastewater compared with other technologies. The outlet of the second tank of wastewater treatment plant was degraded on a titanium based carbon electrode. The effects of volumetric flow rate, pH value and tank voltage have been investigated through a series of experiments and the possible oxidation and sterilization mechanisms are discussed. The experiment shows that if the concentration of the electrolytes Na₂SO₄ is 0.1mol/L, volumetric flow rate is 2.45cm³/min, pH value is over 4 and the tank voltage reaches 8V, the organic pollutant can be degraded effectively. Here, the COD_{Cr} removal rate is over 80% and the bactericidal rate reaches to 100%.

Key words: titanium based carbon electrode; electrochemical oxidation technology; reuse water treatment

载铂 TiO₂ 纳米管的制备*

秦 亮, 王 玲

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 通过阳极氧化法在纯钛箔表面制备出 TiO₂ 纳米管, 并采用直流电化学沉积法在纳米管内沉积金属铂颗粒。实验表明, 此方法可以将铂沉积到 TiO₂ 纳米管上, 并且在高的电流密度下更容易使铂颗粒沉积进入纳米管内, 沉积时间越短铂微粒越细小。

关键词: 阳极氧化; TiO₂ 纳米管阵列; 电化学沉积; Pt

中图分类号: 0614.411; TB383 文献标识码: A
文章编号: 1001-9731 (2006) 增刊-0844-03

1 引 言

纳米 TiO₂ 由于其特殊的结构而产生的表面效应^[1,2]、量子尺寸效应等, 使其在许多方面都有广泛应用。例如污水处理, 抗菌除臭, 利用 TiO₂ 实现太阳能转换等方面均具有优良性能, 具有广阔的应用前景。但是在实际应用中却存在着一些不足, 因此对纳米 TiO₂ 进行修饰改性, 不单独使用纳米 TiO₂, 而是向其中引入物质, 改性方法主要有: 有机染料光敏化、贵金属沉积、金属离子掺杂、半导体耦合法等^[3-5]。多数研究表明, 通过负载贵金属铂不仅能提高 TiO₂ 的光催化活性, 还能延长光催化剂的失活时间^[6]。制备 Pt/TiO₂ 的方法主要有光催化沉淀法^[7]、离子溅射法^[8]、热还原法^[9]和机械混合法^[10]等, 本文主要采用的是电化学沉积法。

2 实 验

2.1 TiO₂ 纳米管的制备

实验所采用的基材为纯钛箔, 试样片的尺寸为 35mm×25mm。试样片先在丙酮中超声清洗除油, 再用体积比为 1:1 的 HF 和 HNO₃ 的混合溶液抛光(抛光采用浸蚀的方法, 并剧烈搅拌)。经过处理的试样用蒸馏水冲洗干净, 冷风吹干后放入干燥器中备用。

实验采用恒压直流阳极氧化法, 镀钉金属钛网为阴极, 两极间的距离始终保持在 4cm。加压方式采取直接加压法, 即直接将两极电压调节到所需值后带电放入试样片。整个试验过程都在室温(20℃左右)下进行, 并

且为了保持整个体系温度和电解液成分的均匀、促进体系的散热, 整个实验过程中采用磁力搅拌。

实验采用的电解液为质量百分比为 0.5% 的 HF 溶液, 氧化电压为 20V, 氧化时间为 25min。

TiO₂ 纳米管阵列形貌的表征采用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜。

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的晶化处理

将阳极氧化后的试样片放在平整的耐火砖上, 直接放入马弗炉中, 以 15℃/min 左右的升温速度随炉升温, 达到 350℃ 后保温 3h, 随后将试样随炉冷却。

2.3 电化学沉积 Pt

电解液的配制: 1gH₂PtCl₆·6H₂O, 10g(NH₄)₂HPO₄, 30gNa₂HPO₄, 配制成 200ml 的水溶液, 加热溶解成橙色的透明水溶液, 然后加入一定量的 NaOH 调节 pH 值至 8。然后将晶化后的 TiO₂ 纳米管阵列膜浸入电解槽中进行沉积。电解槽中温度控制在 80℃, 两极间距为 2cm, 沉积过程用机械搅拌, 以减小浓差极化, 并保证沉积过程均匀。

负载 Pt 的 TiO₂ 纳米管阵列形貌的表征采用日立 S4800 场发射扫描电镜。

3 实验结果及讨论

3.1 晶型结构分析

对沉积了金属铂的试样进行了 X 射线衍射分析。经过分析发现, 确实有铂的存在。从图 1(a) 中可以看到, 沉积前的 TiO₂ 纳米管经过 350℃ 保温 3h, 在 2θ=25° 出现了锐钛矿相。而从沉积 Pt 后的 TiO₂ 纳米膜的 XRD 图谱图 1(b) 中, 可以看到出现了 Pt 的峰, 并且 Pt(111) 晶面对应的衍射峰在 2θ=39.8° 出现, 证实已经有 Pt 沉积到 TiO₂ 纳米管内。此处 Pt 的峰非常强主要是由于和基体 Ti 的峰重合而导致。

* 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2004129)

收稿日期: 2006-06-05 通讯作者: 秦 亮

作者简介: 秦 亮 (1982-), 女, 在读硕士研究生。

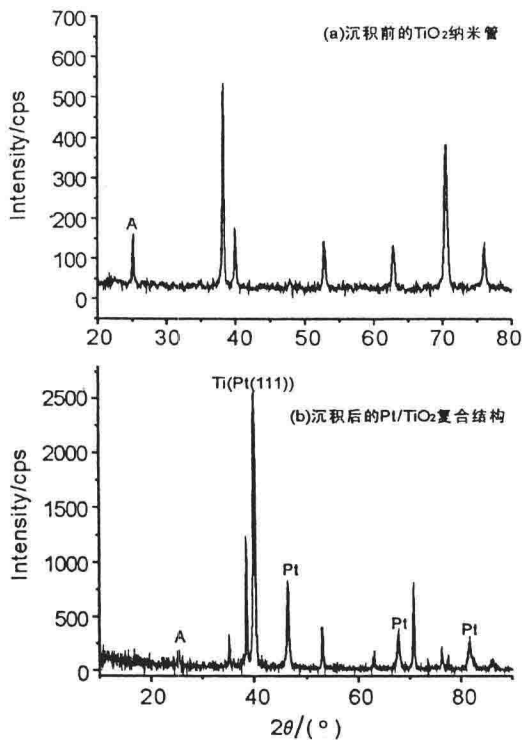
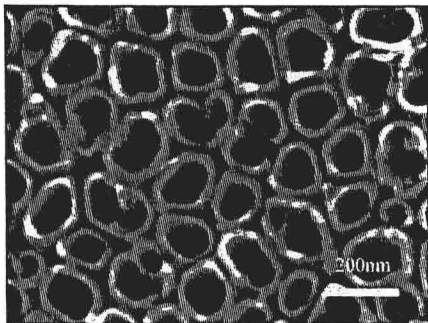


图1 沉积金属铂前后的 X 射线衍射图谱

Fig 1 X-ray diffraction patterns of the titanium oxide films before and after deposition

3.2 电流密度对铂沉积的影响

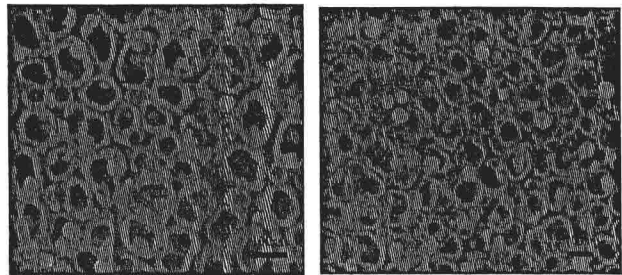
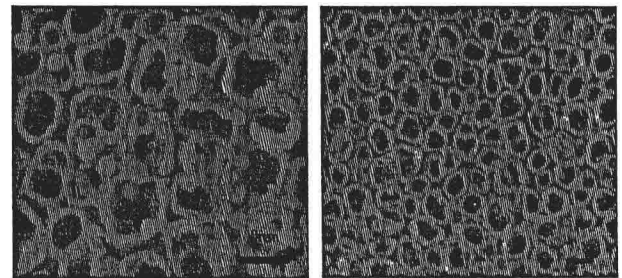
经大量的实验结果表明纯钛箔在经过 20V25min 氧化后能形成排列整齐规则的纳米管阵列，如图 2。可以清楚地看到紧密排列的 TiO₂ 纳米管阵列。

图2 阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列的形貌Fig 2 FESEM photograph of TiO₂ nanotubes by anodic oxidation

在对阳极氧化的试样热处理之后，进行沉积 Pt。时间一定，改变电流密度的大小。由图 3 可以看出，电流密度越大，Pt 纳米微粒越容易沉积在管内；而电流密度减小，多数沉积在 TiO₂ 纳米管阵列膜的表面。

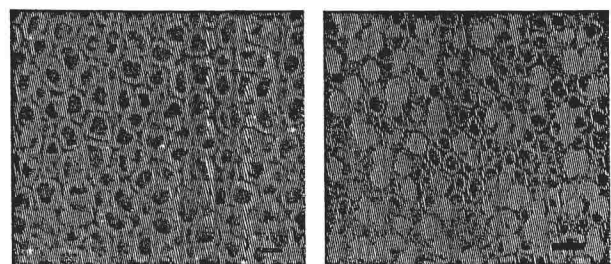
并且从图 3 (a) 中可以看出，管内可以同时有若干个 Pt 纳米粒子依附在管壁长大。甚至可以把 TiO₂ 纳米管又向外撑开，这样就增大了其比表面积。因此时间一定，控制电流密度的大小可以控制铂微粒的沉积情况。高的电流密度下铂微粒更容易进入纳米管内，而电

流密度越低，铂微粒越不容易进入其中，在表面和管的边缘分布较多。因为在高的电流密度和高的过电位下，扩散速度高，电结晶的速度由电化学步骤控制。同时新晶核的形成几率即形成速度也比较大，晶粒数目也比较多。由于纳米管阵列电极的扩散过程与其它电极又有所不同，电极反应开始后，电极附近出现金属离子的浓度极化，纳米孔内发生线性扩散，而当浓度极化到纳米管的管口处，将在管口处出现径向扩散。因此，当电流密度较大时，短时间内阴极极化值增大，且管口处出现径向扩散，于是晶核优先在管内形成且晶核数目较多。但是电流密度不可以过大，否则将会发生阴极的析氢反应而没有金属的沉积。

(a) 60 mA/cm² 1min (b) 40 mA/cm² 1min(c) 20 mA/cm² 1min (d) 10 mA/cm² 1min图3 不同电流密度沉积铂的 TiO₂ 表面形貌Fig 3 FESEM photographs of the surface of TiO₂ deposited Pt at different current density

3.3 时间对铂沉积的影响

如果电流密度一定，改变沉积时间，对铂的沉积也有一定影响。理论上，沉积时间的延长可以增大晶粒的尺寸。

(a) 10 mA/cm² 1min (b) 10 mA/cm² 10min图4 不同沉积时间的 TiO₂ 表面形貌Fig 4 FESEM photographs of the surface of TiO₂ deposited Pt in different time