

水热合成钛酸盐纳米材料吸附水中 放射性核素研究进展

王俞迪 李 晔* 黄 晶 蒋玉萌

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘 要 钛酸盐纳米材料因其原材料储量较多、来源广泛,合成方法较为简单,表面离子交换位点多等特点被用作水中放射性核素离子的吸附材料。综述了材料的水热合成方法与钛酸盐纳米管的形成机理,总结了材料对水中放射性核素的吸附效果、机理、影响因素等一系列研究进展。展望了材料的水热合成方法、改性方法在未来的研究发展方向与实际应用前景。

关键词 钛酸盐纳米材料,水热合成,吸附,放射性核素,机理

Research progress of hydrothermal synthesized titanate nanomaterial for adsorption of radionuclide in water

Wang Yudi Li Ye Huang Jing Jiang Yumeng

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070)

Abstract The treatment of wastewater containing radionuclides ions has become a pressing issue in the field of the material adsorption. Titanate nanomaterials have been widely used as adsorbents for radionuclides ions in recent years due to their advantages of abundant raw materials, wide range of sources, relatively simple synthesis methods and many surface ion exchange sites. A series of recent advances in hydrothermal synthesis of titanate nanomaterials, tube formation mechanism of titanate nanotubes, adsorption of radionuclides ions, adsorption process, adsorption mechanism, influencing factors were reviewed. The future development direction and practical application prospects of materials in the treatment of wastewater containing nuclide ions were prospected.

Key words titanate nanomaterial, hydrothermal synthesis, adsorption, radionuclide, mechanism

核电是一种清洁环保的能源,生产相同电量的成本比火电低 20% 以上^[1],是未来人类解决能源问题的有效途径。然而,核电站发生事故时会导致核泄漏,泄漏的放射性核素极易进入水循环,污染河流、湖泊和海洋。这些放射性元素如 U、Cs、I、Eu、Sr、Sb 等,进入水体后大部分转化为离子形态存在,难以去除,一旦通过水生植物和鱼类进入人体,会造成巨大的危害^[1]。

随着纳米材料工业的快速发展,如何制备出高性能的纳米材料快速有效地从水中富集去除这些污染离子,成为了环境科学和材料科学的重点课题。近年来,钛酸盐纳米吸附材料因其独特的结构和出色的吸附效果进入了研究者的视野中。本文综述了

钛酸盐纳米材料的水热合成方法和对核素离子的吸附过程以及吸附机理,并对材料的应用前景进行了展望。

1 钛酸盐纳米材料的特点

1.1 优势

钛酸盐纳米材料不仅具有纳米微观尺寸带来的许多优异特性^[2],而且原材料来源广泛、储量较多,制备方法较为简单,材料离子交换位点多,吸附性能优良。

1.2 形貌特点

钛酸盐纳米材料种类繁多,依据微观形貌差异可分为钛酸盐纳米线、纳米纤维、纳米花、纳米管、和

基金项目:国家重点研发计划项目资助(2016YFC1402504)

作者简介:王俞迪(1993-),男,硕士研究生,主要从事水处理方向研究。

联系人:李晔(1963-),男,教授,博士研究生导师,主要从事水处理方向研究。

纳米棒等,其中以纳米管为代表。钛酸盐纳米管孔隙度和比表面积大,基本骨架为层状 TiO_6 正八面体^[3],材料的层间填充着 H^+ 和 Na^+ ,表面分布有丰富的—OH 结合位点^[4],从而表现出较强的离子交换能力。

2 钛酸盐纳米材料的水热合成

在钛酸盐纳米材料众多合成方法中,水热法是制备条件较为简单,成本较为低廉,所得样品晶型良好且反应过程可控性强的一种方法。其原理是对密闭反应容器中的反应物进行加热,使反应在较高的温度和压强条件下进行,反应物质溶解并转化为所需的纳米晶体。

Kasuga^[5]最早使用水热法成功合成出钛酸盐纳米管。随后 Lan 等^[6]使用金红石水热反应得到钛酸盐纳米管和纳米棒。Morgan 等^[7]使用 3 种类型 TiO_2 粉末(金红石、锐钛矿和 P25)选择不同水热反应温度和碱液浓度制得一系列不同的钛酸盐纳米材料。Menzel 等^[8]使用不同晶型 TiO_2 合成得到钛酸盐纳米纤维和纳米管。Chen 等^[9]和 Xiong 等^[10]以 P25 粉末为原料与 10M NaOH 溶液在常温下磁力搅拌后,在 130℃ 反应 72h 制得晶型良好且形貌清晰的钛酸盐纳米管,该方法后来被多次引用。

除使用 TiO_2 粉末进行反应外,各种新型制备方法也被研究出来。如 Li 等^[11]选择纳米级锐钛矿 TiO_2 代替 P25 作为钛源,水热反应仅 6h 后成功制备出钛酸盐纳米管,极大缩短了反应时间。徐铭泽^[2]使用纳米钛粉作为钛源,成功制得钛酸盐纳米管。Yang 等^[12]报道了一种使用硫酸钛为钛源,通过添加表面活性剂进行水热反应制备钛酸盐纳米管的方法。You 等^[13]在不同 NaCl 浓度和温度等形貌控制条件下,使用钛粉、P25 等反应物制备出微观结构各异的钛酸盐纳米材料。

2.1 影响材料形貌的反应条件

研究表明,水热反应中影响钛酸盐纳米材料合成效果(包括晶体类型、颗粒尺度、结晶良好与否)的因素,主要有反应物类型、反应温度、反应体系碱度、反应时间和酸洗浓度等。

2.1.1 反应物类型

反应物类型(如 TiO_2 的晶型)不同会导致材料形貌和反应时间不同。Morgan 等^[7]发现锐钛矿比金红石更容易制得纳米管,Menzel 等^[8]认为二者的混合相反应也倾向于生成纳米管。一定形态的 TiO_2 易生成纳米管而无定型态的 TiO_2 则容易生

成纳米纤维^[14-15]。Li 等^[11]则选择纳米级锐钛矿 TiO_2 代替 P25 等传统反应物成功制得纳米管。

2.1.2 反应温度

反应温度影响反应溶液体系的压强,从而使产物形貌产生变化。随着水热温度升高,反应产物从纳米片卷曲为纳米管,且管长逐渐增长,最后成为纳米棒^[14,16]。

2.1.3 反应体系碱度

水热体系碱度不同会导致纳米晶体生长速率不一,从而形成各种不同形貌的纳米结构^[17]。董正洪等^[17]在高碱度条件下制得纳米线阵列,在低碱度制得纳米管花。贾冉毅^[15]发现高碱度条件下的反应产物为棒状。Liu 等^[18]认为随着碱度逐渐升高,产物的形貌分别表现为纳米颗粒、纳米片、纳米管、纳米片和纳米块。

2.1.4 反应时间

Lu 等^[19]在实验中发现,反应时间达到 2h 时纳米管开始出现,随后管长持续增长直到 24h 时。范功端等^[20]研究发现,反应时间在 12~36h 时产物主要为纳米片,48~72h 时则为纳米线。

2.1.5 酸洗浓度和质子化

酸洗决定了水热产物的元素组成、层间距离和比表面积等因素^[21]。王鑫等^[22]发现用较低浓度酸洗后,产物的结构清晰完整,高浓度酸洗则会一定程度破坏纳米管结构。Yuan 等^[14]发现适当浓度的酸可以使纳米管、纳米线和纳米纤维发生相互转化。Lee 等^[23]认为酸洗后材料发生了质子化,使孔隙度和比表面积增加,管长和热稳定性降低;当发生完全质子化时,管状结构可能被破坏。

2.2 钛酸盐纳米管的成管机理

钛酸盐纳米管作为钛酸盐纳米材料中的代表,其形成机理一直在科学界备受争议。Yao 等^[24]认为, TiO_2 晶体在碱液中生成单层薄片,在酸洗过程中 H^+ 置换 Na^+ ,使产物向固定方向卷曲成一维的纳米管。Wang 等^[25]认为成管过程发生在酸洗时,并遵循 3D 块状到 2D 片状到 1D 管状的过程。但目前研究^[26-27]一般认为成管发生在水热过程,而非酸洗过程。

Bavykin 等^[28]认为,钛酸盐纳米片卷曲成为纳米管的方式分为蜗牛状、洋葱状和同心圆状 3 种。You 等^[13]发现钛粉与碱的水热体系中存在 NaCl 时,反应物受到其抑制作用从三维纳米微球变为二维纳米片,最终卷曲形成一维纳米管。

关于管状结构的具体形成过程,大部分学者认

为:钛源和碱液水热反应的过程中,碱液破坏了反应物中的 Ti—O 键,剥离出许多过渡态的二维片状结构;这些结构为了稳定表面能和静电力等因素,自发地形成了各种一维微观形貌如纳米线、纳米带等,一定条件下向固定方向卷曲的成为了纳米管^[29]。

3 钛酸盐纳米材料对放射性核素离子的吸附

钛酸盐纳米材料作为吸附剂的应用前景因其独特的性质而备受期待。Vassileva 等^[30]研究了锐钛矿 TiO₂ 对十余种金属阳离子的吸附效果,证明钛酸盐纳米材料能快速大量吸附阳离子。Yang 等^[31]通过研究质子化钛酸盐纳米管,认为该材料具有特别的晶体结构和较高的离子交换能力。因为层间存在大量可交换阳离子,而且表面存在丰富的一OH 吸附位点,材料可以快速吸附去除水中的核素离子。

3.1 吸附效果

由于相似的吸附机理,钛酸盐纳米材料起初多用于吸附重金属离子。Xiong 等^[32]使用钛酸盐纳米管吸附 Pb²⁺ 与 Cd²⁺, 吸附量可分别达 520.83mg/g 和 238.61mg/g。Li 等^[33]制备了钛酸盐纳米纤维(结构为 Na_xH_{2-x}Ti₃O₇·nH₂O),对水中的 Cu²⁺ 进行吸附,发现去除率达 99.8%, 吸附容量为 167.224mg/g。Huang 等^[34]合成的钛酸盐纳米花显示出对 Cd(II) 离子优异的吸附能力。

从 Amadelli 等^[35]率先提出 TiO₂ 对放射性铀具有较强吸附能力后,越来越多的研究者使用钛酸盐纳米材料对放射性核素进行离子交换,将核素吸附、富集并固定在材料中。Yang 等^[36-37]使用化学式为 Na₂Ti₃O₇ 和 Na_{1.5}H_{0.5}Ti₃O₇ 的纳米纤维吸附放射性核素 Ra 和 Sr, 实验中他们使用 Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 代替核素离子,发现 Na₂Ti₃O₇ 对 Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 的吸附容量分别为 2.33meq/g 和 1.26meq/g, Na_{1.5}H_{0.5}Ti₃O₇ 对 Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 的吸附容量分别为 1.90meq/g 和 1.14meq/g。Sheng 等^[38]证明钛酸盐纳米管对核素 Eu(III) 有着较好的吸附效果。Niu 等^[39]制备出比表面积为 197~312m²/g 的钛酸盐纳米管用于吸附 As(V) 与 As(III) 离子, pH=3 的酸性条件下材料对 As(V) 的吸附容量为 208mg/g, pH=7 的中性条件下材料对 As(III) 的吸附容量为 60mg/g, 分别为纳米 TiO₂ 颗粒的 33 倍和 10 倍。Yang 等^[40]发现三钛酸纳米纤维和纳米管对¹³⁷Cs⁺ 离子具有优异吸附效果,并负载 Ag₂O 晶体实现对 I⁻ 的吸附。徐铭泽^[2]使用使用钛酸盐纳米管对 UO₂²⁺ 离子进行吸附,发现材料对 20ppm(10⁻⁶) 的 UO₂²⁺

离子具有优异的吸附效果。Liu 等^[41]合成了化学式为 Na_{0.92}H_{1.08}Ti₃O₇·1.18H₂O 的钛酸盐纳米管,对水中的 U(VI) 离子的最大吸附容量达 333mg/g。刘建亮^[42]合成的钛酸盐纳米管、纳米晶须和纳米带对 Th(IV) 的最大吸附容量分别达到 232.56mg/g、252.52mg/g 和 113.64mg/g。

3.2 吸附机理

Li 等^[4]研究了钛酸盐纳米材料对 Ag⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Eu³⁺ 等离子的吸附机理,发现在吸附后材料亚稳态结构发生坍塌,使离子固定在层状结构中,这种过程是不可逆的。Yang 等^[36-37]探究钛酸盐纳米纤维吸附 Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 的过程中发现,离子主要与材料层间的 Na⁺ 与 H⁺ 发生交换,吸附后材料层间距从 0.748nm 缩小为 0.703nm,坍塌的层状结构将目标离子深入包埋到材料中。徐铭泽^[2]发现钛酸盐纳米管吸附 UO₂²⁺ 后将离子锁在晶格内部,使用去离子水洗涤也不会发生解吸。

Sheng 等^[38]通过比较不同温度下钛酸盐纳米管吸附 Eu(III) 的过程,发现当吸附温度较低(T=293K)时,吸附机理主要是 Eu(III) 离子与 Na⁺ 和 H⁺ 的离子交换作用和材料外表面络合作用,该过程是可逆的;当温度较高(T=313K 和 T=343K)时,吸附机理是 Eu(III) 离子和一OH 发生的直接络合作用,该过程是不可逆的。Liu 等^[41]认为,吸附的关键机制是 U(VI) 离子与材料层间 Na⁺ 的离子交换,材料表面丰富的一OH 基团决定了其具有较高的吸附容量。Liu 等^[43]研究了 Tl(I) 与 Tl(III) 在钛酸盐纳米管上的吸附过程,结果发现, Tl(I) 离子先与 Na⁺ 发生交换,后与 H⁺ 发生交换;低浓度的 Tl(III) 同样表现为离子交换,而在高浓度时与材料表面的一OH 发生络合,并与一OH 生成 Tl(OH)₃ 产生共沉淀。

综上所述,材料吸附各种不同核素离子的机理表现为:①与材料层间 Na⁺/H⁺ 离子发生的交换作用,②与材料表面一OH 基团发生的络合作用,③少量共沉淀等化学作用等。在发生吸附后,材料层间结构产生部分坍塌和变形,使核素离子永久固定在材料内部。

3.3 吸附影响因素

钛酸盐纳米材料吸附放射性核素离子的影响因素主要有材料的化学组成、微观结构、吸附温度、吸附时间、吸附 pH、初始浓度和干扰离子等。

Yang 等^[36-37]探索了干扰离子 Na⁺ 对钛酸盐纳米纤维吸附 Ba²⁺ 和 Sr²⁺ 的影响,发现 Na_{1.5}H_{0.5}Ti₃O₇

对目标离子的选择性比 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 更强,抗干扰性也更强;而由于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 层间距更大,因此具有更大的吸附容量。Sheng 等^[38]探究温度对钛酸盐纳米管吸附 $\text{Eu}(\text{III})$ 的作用,发现材料对 $\text{Eu}(\text{III})$ 的吸附为自发吸热反应,高温条件时效果更好。徐铭泽^[2]研究了时间对钛酸盐纳米管吸附 UO_2^{2+} 离子的影响,发现实验开始的前 5 min 吸附非常迅速,1 h 时吸附达到基本平衡。Liu 等^[41]证明钛酸盐纳米管吸附 $\text{U}(\text{VI})$ 离子的最佳 pH 范围为 4~6; Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 会对材料吸附形成较为明显的抑制作用。刘建亮^[42]证明了钛酸盐纳米材料吸附 $\text{Th}(\text{IV})$ 为吸热反应,当 $\text{pH} < 4$ 时吸附效果会受到较大的抑制。Liu 等^[43]发现钛酸盐纳米材料对不同初始浓度的 $\text{Tl}(\text{III})$ 具有不同的吸附机理和吸附效果。

4 钛酸盐纳米材料的改性与吸附

为了应对钛酸盐纳米材料存在的缺陷,增强其吸附效果,许多研究者对钛酸盐纳米材料进行了改性。如将钛酸盐纳米材料与其他材料混合,或在材料表面接枝活性基团或负载其他物质,改性提高了材料的物理强度,增强了吸附速度和吸附容量。

钛酸盐纳米材料一般呈粉末状,在实际应用中通常需要增加物理强度和粒度。例如,栗田工业将钛酸盐材料和黏土材料混合,大幅提升了材料的机械强度,解决了粉末材料难以在大型工业吸附塔中应用的问题,成功对福岛核事故泄漏的 Sr^{2+} 进行了吸附^[44]。陈梓^[44]将 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 负载到多孔硅基 SiO_2 上,制得的复合吸附剂可以去除海水中的放射性 $^{90}\text{Sr}^{2+}$,当吸附时间为 1 h 时吸附率达 83% 以上。

为了降低实际应用过程中各种天然有机物质对钛酸盐纳米材料吸附的干扰, Ma 等^[45]将钛酸盐纳米管负载到粉末活性炭上,发现改性后材料在吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子时具有对高浓度天然有机物质的强耐性,1 h 内对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附容量达到 318.5 mg/g。

在实际核素废水处理过程中,核素阴阳离子通常共同存在, Yang 等^[46]为了克服钛酸盐纳米管对核素阴离子吸附效果较差的弱点,将 Ag_2O 纳米晶体负载在钛酸盐纳米管表面,发现改性后材料对 $^{129}\text{I}^-$ 具有优异的吸附效果。

在钛酸盐纳米材料表面增加某些特异性强的基团,一定程度上可以增强吸附效果, Wang 等^[47]在钛酸盐纳米管表面负载含氨基硅烷,得到氨基官能化的钛酸盐纳米管 ($\text{NH}_2\text{-TNTs}$),发现在 $\text{pH} = 5.4$ 、温度为 30℃ 时,材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的吸附容量达到

153.85 mg/g,远高于改性前。

为了解决材料吸附后的回收问题,徐铭泽^[2]采用混合培养的方法合成了黑曲霉-钛酸盐纳米管复合材料,使用分部合成法合成 Fe_3O_4 -钛酸盐纳米管材料,两种材料对 Ba^{2+} 的最大吸附容量均可达 120 mg/g,且易于回收。

5 展望

钛酸盐纳米材料作为一种吸附材料,离子交换能力优异,活性位点多,吸附性能良好,吸附机理明确,对于许多核素离子的吸附均为不可逆性吸附。该材料在未来吸附净化放射性核素废水,应急处理核泄露事故造成的核污染,富集和监测水中的放射性物质等方面显示出广泛的应用前景。

在实际应用过程中,钛酸盐纳米材料也存在一些不足,例如制备时材料成本较高,形貌结构不够好,结晶程度不够高,使用时材料物理强度较低,对阴离子吸附效果不够好等。可以预见,改进水热条件对材料进一步改性,在材料表面接枝更高效的基团,将材料负载到强度更高、造价低廉的其他材料上等,都将是钛酸盐纳米材料未来研究的热点方向。

参考文献

- [1] 史建君.放射性核素对生态环境的影响[J].核农学报,2011,25(2):397-403.
- [2] 徐铭泽.功能纳米复合材料的制备及其在核废水处理中的应用研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [3] Kolen'Ko Y V, Kovnir K A, Gavrilov A I, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(9): 4030.
- [4] Li N, Zhang L, Chen Y, et al. Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(4): 835-841.
- [5] Kasuga Tomoko, Hiramatsu Masayoshi, Hoson Akihiko, et al. Formation of titanium oxide nanotube[J]. Langmuir, 1998, 14(12): 3160-3163.
- [6] Lan Y, Gao X, Zhu H, et al. Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder[J]. Advanced Functional Materials, 2010, 15(8): 1310-1318.
- [7] Morgan D L, Liu H W, Frost R L, et al. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of titania/titanate nanostructures[J]. J Phys Chem C, 2010, 114(1): 101-110.
- [8] Menzel R, Peiró A M, And J R D, et al. Impact of hydrothermal processing conditions on high aspect ratio titanate nanostructures[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(25): 6059-

- 6068.
- [9] Chen Q, Zhou W, Du G, et al. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment[J]. *Cheminform*, 2002, 33(47): 219-219.
- [10] Xiong L, Yang Y, Mai J X, et al. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(2): 313-320.
- [11] Li X, Liu W, Ni J. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase: mechanism and application as an excellent adsorbent[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 213: 40-47.
- [12] Yang D, Liu H, Zheng Z, et al. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6): 2232-2242.
- [13] You W, Feng M, Zhan Y, et al. Influence of NaCl concentration on structural, morphological, and optical properties of titanate nanostructures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 233: 360-368.
- [14] Yuan Z Y, Su B L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2004, 241(1): 173-183.
- [15] 贾冉毅. 水热合成钛酸盐的结构特征及成管机理[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.
- [16] 贺充恺, 杨刚, 汪国庆, 等. 温度对合成钛酸盐纳米材料的影响及其对水中 Cd(II) 的去除效果[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(2): 306-314.
- [17] 董正洪, 赵永男, 苏浩, 等. 钛酸盐纳米结构的水热合成[C]//中国颗粒学会学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会, 2008: 27-30.
- [18] Liu W, Sun W, Han Y, et al. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: role of sodium content[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2014, 452(1): 138-147.
- [19] Lu H, Zhao J, Li L, et al. A systematic study on evolution mechanism of titanate nanostructures in the hydrothermal process[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 508(4-6): 258-264.
- [20] 范功端, 陈丽茹, 林茹晶, 等. 合成时间对钛酸盐纳米材料的影响及其吸附水中铅的性能研究[J]. *环境科学*, 2016(2): 668-679.
- [21] 游雯. 低维 TiO₂/钛酸盐纳米材料水热合成制备、表征及非线性光学效应研究[D]. 福州: 福州大学, 2014.
- [22] 王鑫, 郭翠梨, 胡彤宇. 水热温度和酸洗浓度对水热法合成钛酸盐纳米管的影响[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(2): 123-125.
- [23] Lee C K, Wang C C, Lyu M D, et al. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2007, 316(2): 562-569.
- [24] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(2): 281-283.
- [25] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 365(5-6): 427-431.
- [26] Du G H, Chen Q, Che R C, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(22): 3702-3704.
- [27] Qamar M, Yoon C R, Oh H J, et al. Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131(1-4): 3-14.
- [28] Bavykin D V, Parmon V N, Lapkin A A, et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(22): 3370-3377.
- [29] And X C, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications[J]. *Cheminform*, 2007, 38(41): 2891.
- [30] Vassileva E, Proinova I, Hadjiivanov K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase)[J]. *Analyst*, 1996, 121(5): 607-612.
- [31] Yang J, Jin Z, Wang X, et al. Study on composition, structure and formation process of nanotube Na₂Ti₂O₄(OH)₂[J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2003, 20(20): 3898-3901.
- [32] Xiong L, Chen C, Chen Q, et al. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(3): 741.
- [33] Li N, Zhang L, Chen Y, et al. Adsorption behavior of Cu(II) onto titanate nanofibers prepared by alkali treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1-2): 265.
- [34] Huang J, Cao Y, Liu Z, et al. Efficient removal of heavy metal ions from water system by titanate nanoflowers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 180(3): 75-80.
- [35] Amadelli R, Maldotti A, Sostero S, et al. ChemInform abstract: photodeposition of uranium oxides onto TiO₂ from aqueous uranyl solutions[J]. *Cheminform*, 1992, 23(1): 342-343.
- [36] Yang D J, Zheng Z F, Zhu H Y, et al. Titanate nanofibers as intelligent absorbents for the removal of radioactive ions from water[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2777.
- [37] Yang D, Zheng Z, Liu H, et al. Layered titanate nanofibers as efficient adsorbents for removal of toxic radioactive and heavy metal ions from water[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16275-16280.
- [38] Sheng G, Dong H, Shen R, et al. Microscopic insights into the temperature-dependent adsorption of Eu(III) onto titanate nanotubes studied by FT-IR, XPS, XAFS and batch technique[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 217(1): 486-494.
- [39] Niu H Y, Wang J M, Shi Y L, et al. Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2009, 122(1): 28-35.