

TiO₂ 纳米管阵列催化剂的制备及其 光电耦合降解苯酚研究

孔祥权^{1,2} 朱 琳^{1,2} 杨春维^{1,2*} 汤 茜^{1,2}

(1.吉林师范大学环境材料与污染控制重点实验室,四平 136000;

2.吉林师范大学环境科学与工程学院,四平 136000)

摘 要 纳米材料 TiO₂ 纳米管阵列(TNA)具有独特的、高度有序的阵列结构和良好的降解苯酚污染物的性能。采用电化学阳极氧化法制备 TNA,以苯酚作为模拟污染物,考察了在光电协同耦合作用下 TNA 降解苯酚的效果及动力学规律。实验结果表明:在电流密度为 17.78mA/cm²、pH=3.0 的条件下,采用光电耦合降解苯酚,反应 40min 后质量浓度为 5mg/L 的苯酚去除率可达 100%。反应动力学分析结果表明,苯酚的光电耦合降解过程遵循准一级动力学规律,其反应速率常数为 0.1371min⁻¹,相关系数 R^2 为 0.998。

关键词 二氧化钛纳米管阵列,光激发,光电耦合技术,苯酚

中图分类号 X0830

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0275-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.062

Study on preparation of TNA catalyst and photoelectricity coupling degradation of phenol

Kong Xiangquan^{1,2} Zhu Lin^{1,2} Yang Chunwei^{1,2} Tang Qian^{1,2}

(1.Key Laboratory of Environmental Materials and Pollution Control,Jilin Normal University,
Siping 136000;2.College of Environmental Science and Engineering,Jilin Normal University,
Siping 136000)

Abstract The titanium dioxide nanotube array (TNA) has the characters of highly ordered array structure, and good degrading performance on phenol pollutants in the water. Electrochemical anodic oxidation method was used to prepare TNA. Phenol solution was selected as simulated pollutants. The effluence of phenol electrolysis degradation was investigated. The experiment also was constructed to reveal the effect and kinetics of TNA degradation of phenol by photo-electrical coupling technology. The results showed that the removal rate of 5mg/L concentration of phenol solution was 100% under the optimum condition of pH=3.0, 17.78mA/cm² current density. The results of reaction kinetics analysis showed that the phenol degradation followed the first order kinetics law and the reaction rate constant of was 0.1371min⁻¹, $R^2=0.998$.

Key words titanium dioxide nanotube array, light excitation, photoelectricity coupling technology, phenol

光催化剂种类繁多^[1],包括二氧化钛(TiO₂)、氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO₂)等多种氧化物及硫化物半导体^[2],另外部分银盐、卟啉一等也具有催化效应^[3-4],但上述材料基本都存在损耗且具有一定的毒性^[5]。TiO₂属于应用价值较高的光催化材料^[6-7]。TiO₂粒子具有良好的稳定性^[8],当其吸收紫外光的

能量后,TiO₂固体表面会产生电子-空穴对,空穴使H₂O氧化,电子将空气中的O₂还原,反应生成的羟基自由基(·OH)具有高氧化性,活泼的·OH可将难降解的有机物分解为CO₂和H₂O等无机物^[9]。但电子从价带跃迁之后稳定性较差,反应后还会重新回到价带,不利于有机物的降解。合理地引进电催

基金项目:国家自然科学基金(5170081750);吉林省科技厅重点科技攻关项目(20150204049SF)

作者简介:孔祥权(1995-),女,硕士研究生,研究方向为污水高级氧化处理。

联系人:杨春维(1976-),男,工学博士,教授,研究方向为水处理控制与污染物资源化利用。

化技术,进行光电耦合实验,可以使电子更长时间地跃迁到导体,进而提高光催化的效率和反应的活化能^[10]。本研究以 TiO_2 纳米管阵列(TNA)为催化剂,苯酚溶液为模拟污染物,采用光电耦合高级氧化技术去除苯酚,取得了很好的效果,为有机污染物无害化处理提供了新的途径。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钛板、氟化氢(NH_4F)、苯酚、4-氨基安替比林、铁氰化钾、氢氧化钠、硫酸。

氙气(平行)光源(CHF-XM500 型),北京中教金源科技有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1810 型),北京普析通用仪器有限公司;箱式马弗炉(SXW-1100℃ 型),上海实研电炉有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D/max-3C 型),日本 Rigaku 公司;超高分辨热场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-00F 型),日本 JEOL 公司;紫外-可见-近红外分光光度计(Lambda950 型),美国 PE 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 TNA 催化剂的制备

将打磨好的钛片(30mm×30mm)依次放入无水乙醇、去离子水中分别超声清洗 10min,自然风干。配制 NH_4F 质量分数为 0.4% 和水体积分数为 1% 的乙二醇电解液,以钛片为阳极,钢板为阴极,进行电解槽实验,在恒压为 30V 的条件下反应 1h。反应结束后取出钛片并用大量去离子水冲洗,自然风干后,置于马弗炉中进行高温焙烧,升温速率为 5℃/min,升至最高温度 450℃ 时恒温焙烧 2h,自然冷却至室温即得到 TNA。

1.2.2 光催化降解苯酚实验

采用方形电解槽(60mm×20mm×50mm)进行光催化降解实验,模拟太阳光降解苯酚溶液。投加 TNA,改变苯酚溶液 pH,测定不同时间溶液中苯酚的浓度,得到最佳 pH。

1.2.3 电催化降解苯酚实验

采用方形电解槽(60mm×20mm×50mm)进行电催化降解实验,通入直流电降解苯酚溶液。投加 TNA,调节溶液 pH 和电流密度,测定不同时间溶液中苯酚的浓度,得到最佳电流密度。

1.2.4 光电耦合降解苯酚实验

采用方形电解槽(60mm×20mm×50mm)进行光电耦合降解实验,投加 TNA,调节溶液 pH 和电流密度,测定不同时间溶液中苯酚的浓度,得到最佳

反应温度。

配制质量浓度为 5mg/L 的苯酚溶液,加入 TNA,开启氙气(平行)光源照射 60min,通过对比反应前后苯酚溶液的吸光度来评价 TNA 催化剂的性能。苯酚去除率计算方法见式(1):

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

式中, η 为苯酚去除率,%; C_0 为苯酚溶液初始质量浓度,mg/L; C_t 为催化降解反应后苯酚溶液的质量浓度,mg/L。

1.3 测试与表征

采用紫外-可见分光光度计分析 TNA 的吸收光谱和激发能;采用 X 射线衍射仪表征 TNA 的物相结构;采用扫描电子显微镜分析 TNA 的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis 分析

图 1 为 TNA 的 UV-Vis 谱图。由图可以看出,TNA 在 200~800nm 波长范围内出现光吸收。TNA 对波长小于 400nm 的紫外光有较强的吸收能力,在波长大于 400nm 的可见光范围内出现小的波动峰,这是由 TNA 捕获电荷载流子的吸收叠加造成的。

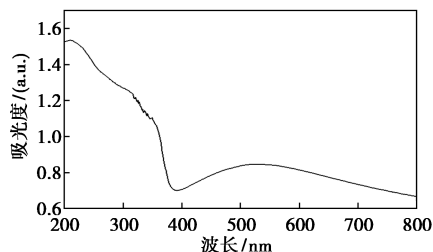


图 1 TNA 的 UV-Vis 谱图

半导体禁带宽度与紫外-可见光吸收系数之间的关系为:

$$ah\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

式中, α 为半导体的吸光系数; K 为常数; $h\nu$ 为光子能量,eV; E_g 为样品的禁带宽度,eV。

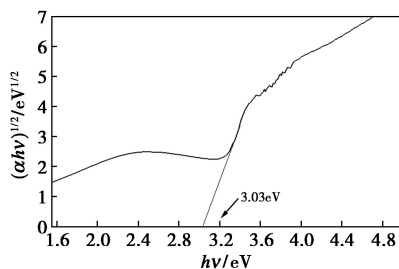


图 2 TNA 的 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线图

以 $h\nu$ 为横坐标,以 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵坐标,作图得到 TNA 的 $(ah\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线图(见图 2)。由图可知,TNA 的禁带宽度为 3.03eV。

2.2 XRD 分析

图 3 为 TNA 的 XRD 谱图。由图可以看出:TNA 在衍射角 $2\theta = 25.3^\circ$ 、 37.8° 、 62.7° 处出现的衍射峰为锐钛矿型 TiO₂,分别对应(101)、(004)、(204)晶面;在衍射角 $2\theta = 36.1^\circ$ 、 41.2° 、 54.3° 、 69° 处出现的衍射峰为金红石型 TiO₂,分别对应(101)、(111)、(220)、(301)晶面。由此证明制备的 TNA 为锐钛矿型和金红石型 TiO₂ 的混杂体。

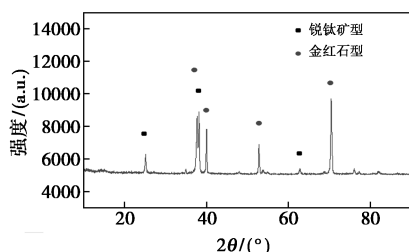


图 3 TNA 的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

图 4 为未处理钛片、TNA 及经过光电耦合降解反应后 TNA 的 SEM 图。由图可以看出:未处理的钛片表面呈光滑状态[见图 3(a)];采用电化学阳极氧化法制备的 TNA 其表面呈整齐排列的网状结构[见图 3(b)],而经过光电耦合降解反应后,TNA 表面的网状结构出现轻微断裂[见图 3(c)]。由此推断,在光电耦合降解反应过程中,通过的电流密度太大,导致电压升高,进而对 TNA 表面造成破坏。

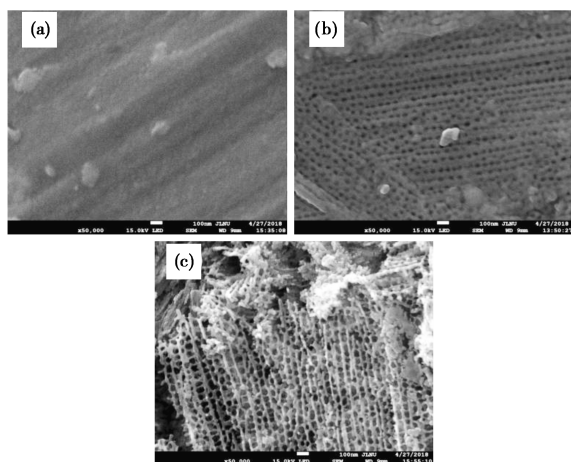


图 4 未处理钛片(a)、TNA(b)及经过光电耦合降解反应后 TNA(c)的 SEM 图

2.4 TNA 催化降解苯酚研究

2.4.1 pH 对苯酚去除率的影响

在 pH 不同条件下,考察 TNA 光催化降解模拟污染物苯酚溶液的效果,pH 对苯酚去除率的影响见图 5。由图可知,TNA 在 pH=3.0、6.0、9.0、12.0 的苯酚溶液中反应 1h,苯酚去除率均呈现下降趋势,苯酚去除率分别为 93.6%、75.08%、81.1%、78.84%。由此可见,pH=3.0 时,TNA 光催化降解苯酚效果最佳。

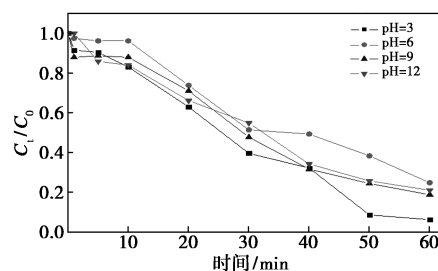


图 5 pH 对苯酚去除率的影响

2.4.2 电流密度对苯酚去除率的影响

在 pH=3.0、电流密度不同条件下,考察 TNA 电催化降解模拟污染物苯酚溶液的效果,电流密度对苯酚去除率的影响见图 6。由图可知,在电流密度为 2.22mA/cm²、4.44mA/cm²、8.89mA/cm²、17.78mA/cm² 条件下,TNA 在苯酚溶液中反应 1h 后,苯酚去除率依次为 19.91%、77.71%、74.65%、99.68%。由此可见,电流密度按照倍数增大时,苯酚去除率也随之增大,当电流密度为 17.78mA/cm² 时,电催化降解苯酚效果最好。

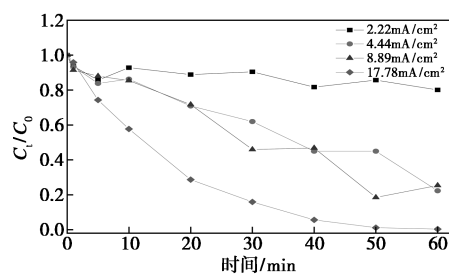


图 6 电流密度对苯酚去除率的影响

2.4.3 反应温度对苯酚去除率的影响

在 pH=3.0、电流密度为 17.78mA/cm² 条件下,考察光电耦合降解模拟污染物苯酚溶液的效果,反应温度对苯酚去除率的影响见图 7。由图可知,温度为 20℃、30℃、40℃ 时,TNA 在苯酚溶液中反应 40min 后,苯酚去除率依次为 95.2%、95.91%、100%。由此可见,光电耦合降解苯酚的最佳反应温度为 40℃。与光催化降解和电催化降解反应相比,

采用光电耦合降解苯酚,苯酚去除率明显提高。原因是光电耦合降解可以通过阻止光生电子和空穴对的复合,使苯酚去除率得到大幅度提高。

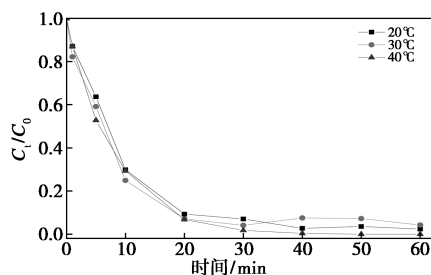


图 7 反应温度对苯酚去除率的影响

2.5 反应动力学研究

准一级动力学模型方程如下:

$$\ln(C_0/C_t) = -kt + a \quad (3)$$

式中, C_0 为苯酚溶液初始质量浓度, mg/L; C_t 为催化降解反应后苯酚的质量浓度, mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min; a 为截距。

利用准一级动力学模型方程对 TNA 催化降解苯酚的实验数据进行拟合,拟合结果见表 1。由表可知,3 种催化降解反应均符合准一级动力学规律。反应时间为 40min 时,电催化降解反应速率常数比光催化降解反应速率常数高约 2.4 倍,而光电耦合反应速率常数则高出电催化降解反应速率常数约 2 倍,原因是电催化反应有效地阻止了光生电子和空穴对的复合,使反应速率得到提高。根据表 1,得到光电耦合降解反应的准一级动力学方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.1371t - 0.0725$,相关系数 $R^2 = 0.998$ 。

表 1 利用准一级动力学模型方程拟合的催化降解反应数据

时间/ min	光催化降解反应 (pH=3.0)		电催化降解反应 (pH=3.0, $J = 17.78\text{mA}/\text{cm}^2$)		光电耦合降解反应 (pH=3.0, $J = 17.78\text{mA}/\text{cm}^2$, $T = 40^\circ\text{C}$)	
	R^2	k/min^{-1}	R^2	k/min^{-1}	R^2	k/min^{-1}
5	0.534	0.0151	0.996	0.0607	0.998	0.1159
10	0.838	0.0153	0.997	0.056	0.999	0.1165
20	0.955	0.0212	0.996	0.0623	0.996	0.1308
30	0.951	0.0286	0.998	0.0621	0.998	0.1332
40	0.975	0.0287	0.988	0.0694	0.998	0.1371

注: J 为电流密度; T 为温度。

3 结论

TNA 具有特殊的、有序的阵列结构和良好的光电性能。该催化剂以纯金属钛为阳极,钢板为阴极,在 NH_4F 质量分数为 0.4%、 H_2O 体积分数为 1% 的乙二醇电解液中,通过电化学阳极氧化法制得。TNA 由锐钛矿型和金红石型 TiO_2 混杂而成。在 pH=3.0 条件下进行光催化降解反应,反应 1h 苯酚去除率达到 93.6%;在 pH=3.0、电流密度为 $17.78\text{mA}/\text{cm}^2$ 条件下进行电催化降解反应,反应 1h 苯酚去除率达到 99.68%,在 pH=3.0、电流密度为 $17.78\text{mA}/\text{cm}^2$ 、温度为 40°C 条件进行光电耦合反应,反应进行 40min 时苯酚去除率已达 100%,反应动力学符合准一级动力学规律。本研究以 TNA 为催化剂,采用光电耦合高级氧化技术去除苯酚,取得了很好的效果,为有机污染物无害化处理提供了新的途径。

参考文献

- [1] 杨志广,彭战辉,任加诚,等.纳米 TiO_2 光催化剂的制备及性能研究[J].化工新型材料,2016,44(10):170-172.
- [2] 史慧贤,郭剑浩,张天永. TiO_2 基多组分纳米光催化剂的制备及其性能研究[J].中国稀土学报,2017,35(4):478-485.
- [3] 贾艳蓉,武志刚,王瑶,等. $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 复合半导体光催化剂制备及性能评价[J].水处理技术,2017,43(1):36-39;45.
- [4] 郭凤南,史宁,吕佳佳,等. $\text{TiO}_2\text{/CB-PC}$ 复合光催化剂的制备及其降解苯的研究[J].消防科学与技术,2017,36(11):1491-1494.
- [5] 王兰,曾琪静.改性蛭石负载 Fe、N 共掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及可见光降解苯酚研究[J].化工新型材料,2016,44(9):107-109.
- [6] 何莉娜,陈芳艳,唐玉斌.分子印迹型 TiO_2 的制备及其对邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的光催化性能[J].环境工程学报,2017,11(6):3532-3538.
- [7] 刘聪,刘力宁,王坤,等.纳米 $\text{SiO}_2\text{/TiO}_2$ 复合光催化剂的可控制备及应用研究[J].陶瓷学报,2017,38(2):254-258.
- [8] 孙怡,于利亮,黄浩斌,等.高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展[J].化工学报,2017,68(5):1743-1756.
- [9] 刘旭,张西慧.改性 TiO_2 光催化剂催化降解双酚 A 的研究进展[J].工业水处理,2018,38(4):6-10.
- [10] 李沙沙,刘勇,吴刚,等.金红石相 Ce/TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能[J].化工新型材料,2017,45(1):59-61.

收稿日期:2019-02-22

修回日期:2020-03-14