网状 Ti/ TiO_2 电极光电催化氧化若丹明 B

刘惠玲[1] ,周定[1] ,李湘中[2] ,余秉涛[2](1 .哈尔滨工业大学环境科学与工程系 ,哈尔滨 150001 ; 2 . 香港理工大学土木与结构系 ,香港)

摘要 :用阳极氧化法制备出一种网状 Ti/ TiO_2 电极 ,扫描电镜和拉曼光谱对电极表面 TiO_2 膜的形貌和晶体结构的检测结果表明 :膜的结构和性能受阳极氧化过程中氧化速率的影响 ,在控制实验条件下 ,锐钛型 TiO_2 是其主要结晶形态 .若丹明 B 的光电催化降解和光催化降解的实验结果表明 :外加偏压可以有效地提高有机物的光催化降解效率 . TOC 的测定结果显示 ,在光电催化氧化过程中 ,若丹明 B 几乎完全矿化 .若丹明 B 在光电催化降解过程中 ,生色基团的破坏与脱乙基作用同时发生 .

关键词 :网状电极 ; 阳极氧化 ; TiO_2 ; 光电催化氧化 ; 若丹明 B
中图分类号 : X703.1 文献标识码 : A 文章编号 :0250-3301(2002)04-05-0047

Photoelectrocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Mesh Ti / TiO_2 Electrode

Liu Huiling[1] ,Zhou Ding[1] ,Li Xiangzhong[2] , Yue Bingtao[2](1. Department of Environmental Science and Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin , 150001 ;2. Department of Civil and Structural Engineering , The Hong Kong Polytechnic University , HK)

Abstract : An innovative mesh titanium dioxide (TiO_2) electrode was prepared by anodisation . The morphology and the crystalline texture of the TiO_2 film on electrode were examined by SEM and Raman spectroscopy respectively . The results indicated that the structure and properties of the film depended on anodisation rate , and the anatase was the dominant component under the controlled experimental conditions . Biasing could increase the efficiency of photocatalytic degradation of organic matters . Mineralization Rhodamine B (Rh B) was complete relatively in photoelectrocatalytic (PEC) oxidation . Both chromogen destruction of Rh B and de-ehtylation in PEC degradation took place simultaneously .

Keywords : mesh titanium ; anodisation ; TiO_2 ; PEC oxidation ; Rh B

半导体 TiO_2 的光催化氧化用于处理水中有机污染物已成为国内外污水处理领域的研究热点之一[1~5] .但在此类研究中 ,绝大多数研究者使用粉末状 TiO_2 分散在水中形成悬浆 ,该方法的缺点是 :悬浆中 TiO_2 粒子难以分离回收 ,并且光催化氧化过程中量子化效率较低[6,7] .本研究以染料作为目标物质 ,以一种新型网状 TiO_2 膜电极作为光阳极 ,通过对膜性能和对电化学辅助的 TiO_2 膜在光催化氧化若丹明 B 过程中光催化活性的研究 ,为加速 TiO_2 光催化氧化技术在水处理中的实际应用提供实验依据 .

1 实验部分

1.1 材料

钛网 :纯度 > 99.6 % ,名义孔径 0.19 mm , 钛丝直径 0.23 mm ,斜纹编织(Goodfellow Cambridge Limited) ;二氧化钛(锐钛型 , P-25) :平均粒径 30nm , 表面积 50 $m^2 \cdot g^{-1}$, BRH Laboratory Supplies Poole ; 若丹明 B: Sigma Chemical Co . 其分子结构见图 1 ;其它化学药品皆为分析纯 ,使用时没有进一步提纯 ,整个实验过程皆使用二次蒸馏水 .

1.2 实验装置及仪器

光电催化氧化实验装置(图 2) 主要由圆柱型石英反应器(内径 25 mm ,高 50 mm) ,20 W 紫外光源(NEC T10 BLACKLIGHT) 及恒电位仪(ISO-TECH 1PS 1810 H) 组成 .

作者简介 :刘惠玲(1964 ~) ,女 ,硕士 ,副教授 .主要从事污水高级氧化研究 .
收稿日期 :2001-08-16 ;修订日期 :2001-11-26

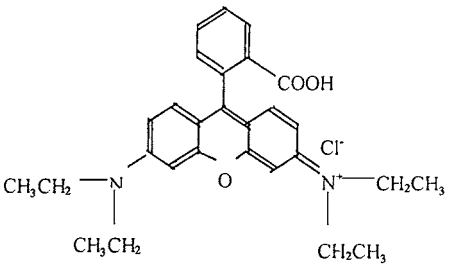

图 1 若丹明 B 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of Rhodamine B

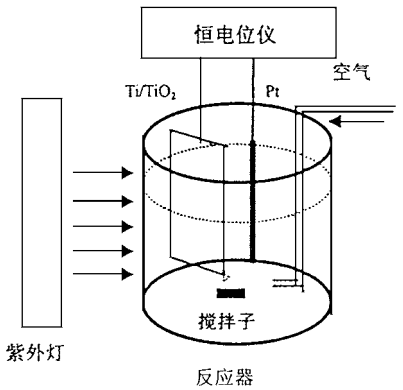

图 2 光电催化氧化实验装置

Fig.2 Photoelectrocatalytic reaction system

工作电极为表面承载了 TiO_2 薄膜的钛网,对电极为铂丝(长 40 mm,直径 0.4 mm);工作电极处(距光源 1.5 cm)的光强为 2.2 mV/cm^2. 紫外光强仪:UVP Inc, Model No.J221;扫描电镜仪:Leica Stereocan 400i Series;拉曼光谱仪:实验室组装,主要包括 Coherent Innva 70C W 氩激光器,Spex 1403 单色器,PMT Hamamatus R943-2 光电倍增管;紫外-可见分光光度计:Genesys 2,TOC 仪:SHIMADZU TOC 5000A.

1.3 实验步骤

(1)电极的制备 将钛网(25 mm×10 mm×0.5 mm)分别置于乙醇和丙酮中进行表面清洗,然后在 0.5 mol/L H_2SO_4 中通过阳极氧化命名钛网表面生成 TiO_2 薄膜.在阳极氧化体系中,使用与钛网相同尺寸的铜板作阴极,整个阳极氧化过程分 2 个阶段进行.第 1 阶段保持恒定电流 1 A,直到电压上升到某一设定值(如 120 V,140 V,160 V 或 180 V);第 2 阶段,保持阳极氧化电压为某一设定值不变,直至阳极氧化过程结束,整个阳极氧化过程进行 10 min.新制备的 TiO_2 膜电极用蒸馏水冲洗后,在 105 ℃下干燥 0.5 h.

(2)光电催化氧化反应 将初始浓度为 5 mg/L 的若丹明 B 溶液 10 mL 置于反应器中,开启恒电位仪施以两电极间一定偏压,通入空气并进行电磁搅拌,开启紫外灯,每间隔一定时间取样分析.

(3)光催化氧化反应 向 10 mL 初始浓度为 5 mg/L 的若丹明 B 溶液中加入一定比例的 TiO_2 粉末,电磁搅拌 10 min 后,通入空气,开启紫外灯,每间隔一定时间取样分析.

2 结果与讨论

2.1 Ti/TiO_2 膜电极的性能

钛网和不同设定电压条件下制备的 TiO_2 薄膜电极的表面形貌见图 3.由图可见,TiO_2 薄膜的表面比钛网表面粗糙而且多孔,孔径随阳极氧化第 2 阶段设定电压的升高而增大,当设定电压从 120 V 增至 180 V 时,由 SEM 所测得的微孔的孔径从 17 nm 增至 60 nm.

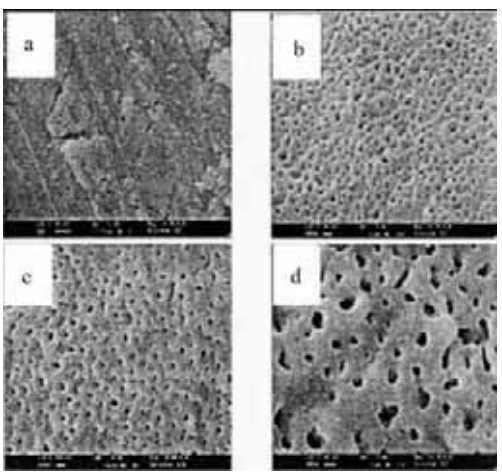

图 3 不同电压下制备的 TiO_2 膜电极表面 SEM 照片

(a.Ti b.120 V c.160 V d.180 V)

Fig.3 SEM of TiO_2 electrodes prepared under different voltages

在不同设定电压条件下制备的 TiO_2 膜电极和钛网的拉曼光谱分析结果(图 4)表明:结晶态 TiO_2 的声子峰值随阳极氧化过程中设定电压的增大而增大.当设定电压为 120 V ~

180 V 时, TiO_2 以锐钛型为主,设定电压为 160 V时,明显出现了金红石型 TiO_2 声子峰,其所占比重随设定电压的升高而增加.

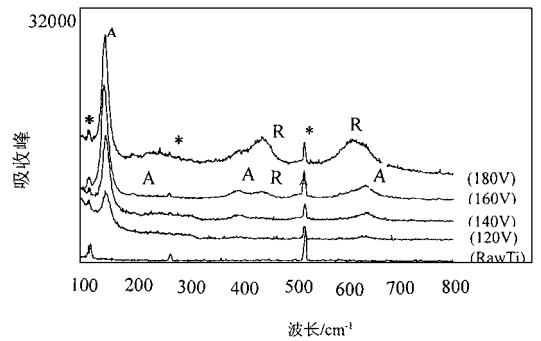

图 4　钛网和不同电压下制备的 TiO_2 膜电极拉曼光谱图

Fig.4　Raman spectroscopes of raw Ti and TiO_2 electrodes prepared under different voltages

使用不同设定电压下制备的 TiO_2 膜电极作阳极,光电催化氧化若丹明 B 时,若丹明 B 的去除率有所不同(图 5).其中设定电压为 160 V 时,处理效果较好.该结果进一步表明: TiO_2 阳极氧化膜的光电催化氧化效果与膜电极的性能有关,此问题有待进一步研究.在以下若丹明 B 的光电催化降解实验中,皆使用设定电压为 160 V 时制备的膜电极.

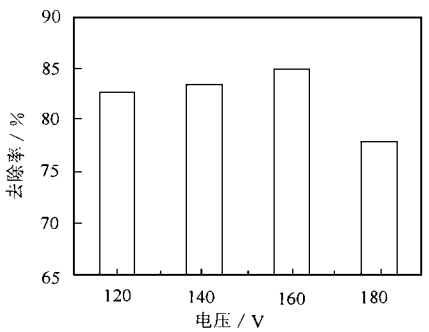

图 5　不同电压下制备 TiO_2 膜电极光电催化氧化若丹明 B 的效果

Fig.5　Removal of Rhodamine B using TiO_2 electrodes prepared under different voltages

2.2　若丹明 B 的光电催化降解

在紫外光激发下,若丹明 B 在光电催化降解过程中吸收光谱的变化(图 6)表明,若丹明 B 的最大吸收波长位于 552nm,在最大吸收处,吸光值随时间的变化以及若丹明 B 在降解过程中最大吸收波长随时间的变化如图 7 所示.若丹明 B 经光电催化氧化 0.5h 后,其吸光值降低 80 %,1.0h 后,其吸光值降低 90 %.在光电催化降解的全过程中,最大吸收波长发生了明显蓝移.

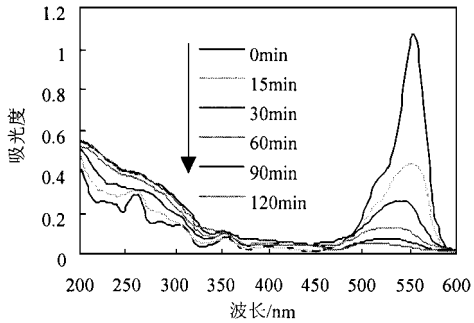

图 6　若丹明 B 在光电催化降解过程中吸收光谱的变化

Fig.6　UV-vis spectral changes of Rh.B as a function of irradiation time

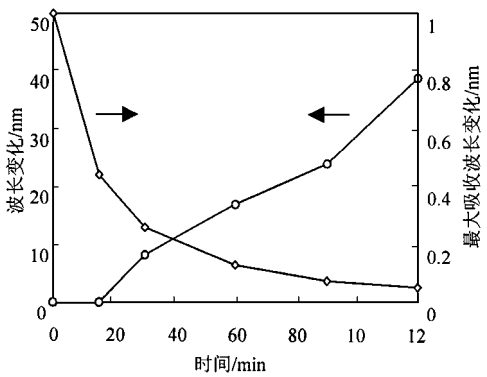

图 7　吸光值和最大吸收波长随时间的变化

Fig.7　Changes of major absorption band and absorbance with irradiation time

2.3　外加偏压对光催化氧化的影响

若丹明 B 的最大吸收波长为 552nm.在不同外加偏压以及无光照条件下,若丹明 B 的浓度随时间的变化如图 8 所示.在无光照条件下,当实验进行 1h,若丹明 B 在电极表面的吸附量最大,约为 23 %,然后被吸附的若丹明 B 开始脱附.实验进行 2h,吸附与脱附达到平衡状态,若丹明 B 的浓度降低约 15 %,表明若丹明 B 在膜表面的吸附较强烈.许多研究结果表明:光催化反应主要发生在催化剂表面,而非溶液当中[8],有机物在半导体表面的吸附程度,是判断

有效电荷转移的重要标准之一[9].因此若丹明 B 在电极表面的吸附将有利于光催化反应.外加偏压对若丹明 B 的光催化降解产生明显的影响,在有外加偏压的条件下,若丹明 B 的降解速度明显增加,尤其在反应的最初 2h,外加偏压使若丹明 B 的去除率较无外加偏压条件下增加约 50 %,这可能与外加偏压能阻止光生电子与光生空穴的简单复合,从而提高了量子化效率有关.同时实验结果表明,较小的外部偏压(如 0.6 V)就可以有效提高光催化氧化的速度,进一步增加外部偏压,对加速光催化氧化的作用不明显.

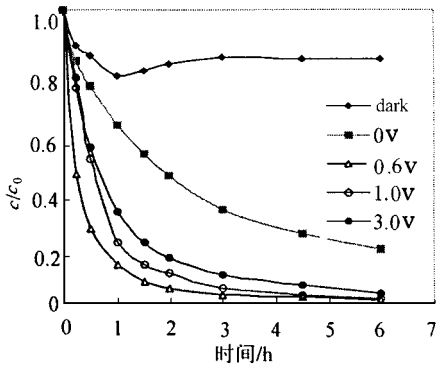

图 8 不同实验条件下若丹明 B 随时间的降解

Fig.8 Degradation of Rh. B with time under different conditions

2.4 若丹明 B 的矿化程度

在光电催化氧化过程中,若丹明 B 和 TOC 的去除率随时间的变化如图 9 所示.

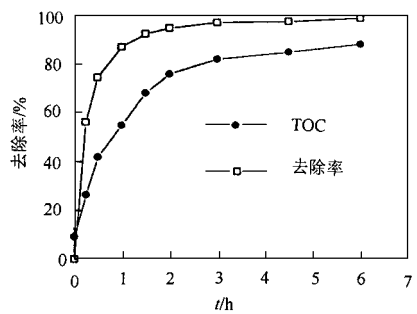

图 9 若丹明 B 的去除率和 TOC 随时间的变化

Fig.9 Removal of Rh. B and TOC as a function of irradiation time

若丹明 B 在降解过程中,其去除率始终大于 TOC 的去除率表明,降解过程中存在中间产物,尤其在反应初期,中间产物含量较高.反应进行 6 h 时,TOC 的去除率约为 90 %,即若丹明 B 基本被有效矿化.若丹明 B 的有效矿化可能与网状 Ti/ TiO_2 电极的性能,如:较大的表面积,良好的光催化活性,以及良好的吸附和传质条件有关.

2.5 光电催化氧化与 TiO_2 悬浆中光催化氧化的比较

为进一步了解网状 Ti/ TiO_2 电极光电催化氧化的效果,将上述 2 个过程进行比较非常重要.光催化氧化过程用不同含量的 TiO_2 粉末替代 Ti/ TiO_2 光阳极,在其它实验条件都相同的情况下,若丹明 B 的降解实验结果见图 10.

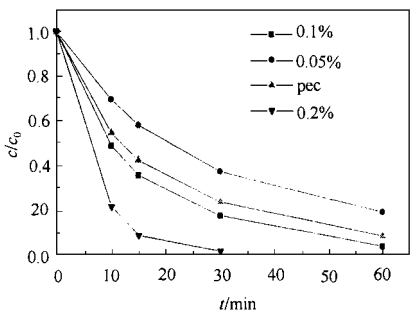

图 10 在不同浓度 TiO_2 悬浆和光电催化氧化中若丹明 B 随时间的降解

Fig.10 Degradation of Rh.B in PEC reaction and in aqueous dispersion with different TiO_2 contents as a function of time

大量研究结果表明,许多有机污染物的光催化降解速度随光照时间的变化遵循 Langmuir-Hinshlwood 动力学方程[10~12].当有机污染物的初始浓度非常低时,Langmuir-Hinshlwood 速度形式可简化为表观一级动力学方程.图 10 中的实验结果显示,若丹明 B 在光电催化降解及 TiO_2 悬浆中的降解皆遵循表观一级动力学方程,其速度常数及线性相关系数见表 1.

由表 1 可见,若丹明 B 在光电催化降解过程中,其降解速度接近 TiO_2 粉末含量 0.1 %的悬浆中光催化降解反应速度.虽然增加悬浆中 TiO_2 粉末的含量还将能进一步提高有机物的降解速度,但 TiO_2 粉末分离回收存在的困难,

一直是限制光催化氧化技术实际应用的主要因素之一.实际上,在悬浆法光催化氧化过程中,绝大多数情况下悬浆中 TiO_2 的浓度接近 0.1 %,因此网状 Ti/ TiO_2 电极光电催化氧化基本上可以代替上述浓度条件下的 TiO_2 悬浆使用.虽然网状 Ti/ TiO_2 电极表面对若丹明 B 有较强的吸附作用,但如果若丹明 B 及其中间产物的光电催化氧化速度大于它们在电极表面的吸附速度,有机物的有效降解就会持续不断地进行下去,催化剂的使用寿命也会不断延长;否则,吸附质在电极表面的不断积累,将导致催化剂的光催化活性不断降低.

表 1　不同实验条件下的表观一级反应速度常数及线性回归系数

Table 1　Calculated values of apparent first-order rate constant and regression coefficient Rh B in PEC degradation and in dispersions with various loadings of TiO_2

实验条件/ %	速度常数 / min^{-1}	线性回归系数
0.05	0.027	0.9942
0.1	0.047	0.9921
PEC	0.040	0.9938
0.2	0.169	0.9916

2.6　若丹明 B 在光电催化降解过程中降解机理的初步探讨

图 7 中的实验结果表明:若丹明 B 在光电催化降解过程中,吸光值的减小与最大吸收波长的蓝移同时发生,吸光值的减小与若丹明 B 生色基团的结构破坏有关,而早期的研究工作已经证实[13,14],最大吸收峰的蓝移是由若丹明 B 在降解过程中脱乙基引起的,脱乙基可分步进行,当若丹明 B 分子上的 4 个乙基逐个脱掉时,若丹明 B 的最大吸收波长由 552nm 分别移至 539nm,522nm,510nm 和 498nm.本研究的结果表明:若丹明 B 在 Ti/ TiO_2 膜电极表面的光电催化降解过程中,脱乙基与生色基团的破坏同时发生,在反应初期,生色基团的结构破坏较为明显,随着反应过程的进行,脱乙基逐渐显示出来.

3　结论

通过阳极氧化法,在钛网表面成功地制备出具有良好的光催化活性和良好的吸附、传质条件的 TiO_2 膜,将该氧化膜用作光电催化氧化体系的催化剂,可以有效提高光催化氧化的效率.在紫外光激发下,若丹明 B 在光电催化降解过程中生色基团的破坏与脱乙基同时发生.

参考文献:

1　Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N. Destruction of Water Contaminants. Environ. Sci. Technol., 1991, **25**(9): 1523.

2　Ollis D F, Al-Ekabi H. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1993. 39.

3　Hidaka H, Zhao J, Pelizzetti E, Serpone N. Photodegradation of Surfactants. 8. Comparison of Photocatalytic Processes between Anionic Sodium Dodecylbenzenesulfonate and Cationic Benzyidodecyldimethylammonlum Chloride on the TiO_2 Surface. J. Phys. Chem., 1992, **96**: 2226.

4　Ross H, Bendig J, Hecht S. Sensitized Photocatalytical Oxidation of Terbutylazine, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1994, 33: 475.

5　Hidaka H, Kazuhiko T S, Zhao J, Serpone N. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997, **109**: 165.

6　Auriam-Blajeni B, Halmann M. Photocatalytic degradation of Carbon Dioxide and Water into Formaldehyde and Methanol on Semiconductor Material. Sol. Energy, 1980, **25**: 165.

7　Ma Y, Yao J N. Photodegradation of Rhodamine B Catalyzed by TiO_2 Thin Film. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1998, **116**: 167 ~ 170.

8　Matthews R W. Purification of Water with Near-UV Illuminated Suspensions of Titanium Dioxide. Water Res., 1990, **24**: 653.

9　Kamat P V. Photoelectrochemistry in Particulate System 9. Photosensitized Reduction in a Colloidal TiO_2 System Using Anthracene-9-Corboxylic Acid as the Sensitizer. J. Phys. Chem., 1989, 859.

10　Pruden A L, Ollis D F. Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water. J. Catal., 1983, **82**: 404.

11　Matthews R W. Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes Over Titanium Dioxide. J. Catal., 1988, **111**: 264.

12　Ollis D F, Hsiao C Y, Lee C L. Heterogeneous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Chloroacetic Acids, and Chlorobenzenes. J. Catal, 1984, **88**: 89.

13　Watanabe T, Takizawa T, Honda K. Photocatalysis through Excitation of Adsorbents, 1. Highly Efficient N-deethlation of Rhodamine. J. Phys. Chem., 1977, **81**: 1845.

14　Inoue T, Watanabe T, Fujishima A et al. Suspension of Surface Dissolution of CdS Photoanode by Reducing Agents. J. Electrochem. Soc., 1977, **124**: 719.