

[文章编号] 1004-0609(2001)06-0977-05

新型 Ti/TiO₂ 电极的制备及其光电催化氧化活性^①

李芳柏^{1, 2}, 王良焱¹, 李新军¹, 黄琮¹

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510070;

2. 广东省生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650)

[摘 要] 采用电解氧化金属钛网的方法制备新型光电极 Ti/TiO₂, 采用 X 射线衍射仪、激光拉曼光谱仪与扫描电镜测试电极的表面晶体结构与表面形态。以腐殖酸溶液的总有机炭(TOC)的变化来评价电极的光电催化氧化活性。结果表明, 电解电压与电流密度对电极表面的晶体组成、表面形态、孔隙大小与中心电子的结合能影响较大。电极制备的最佳电解电压与电流密度分别为 160 V, 1 100 A/m²。光电催化氧化可为给水处理提供一种方便、高效的方法。

[关键词] 光电极; 光电催化氧化; 腐殖酸; 水处理

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

近年来, 我国一些城市的饮用水源污染加剧, 主要污染物包括腐殖酸等有机物和病原菌。腐殖酸溶于水, 分子量范围大且生物不可降解。为了保证饮用水质, 必须加大水处理氯的剂量, 结果使自来水中氯残留量与三卤甲烷(THM)浓度偏高。臭氧氧化也无法将腐殖酸等有机物完全矿化, 因此, 必须开发新的水处理技术^[1, 2]。

TiO₂ 光催化能将有机污染物完全矿化为 CO₂、水和无机离子^[3]。已有论文报道^[4~6], 在 TiO₂ 悬浆体系中腐殖酸能被有效地光催化降解。然而, TiO₂ 粉末光催化有两个典型的缺陷: 催化剂回收困难和量子效率太低^[7]。为了解决催化剂的回收问题, 试图将 TiO₂ 固定在砂、玻璃、树脂等载体上^[8], 但这些无助于光催化效率的提高。最近, Kesselman^[9]和 Vinodgopal^[10]报道, 在工作电极与对电极之间附加偏压, 阻止载流子的复合, 促使光电催化氧化工艺高效地去除有机污染物, 工作电极性能优于电催化氧化电极^[11]。通常, 将 TiO₂ 涂敷于导电玻璃上制成工作电极, 但 TiO₂ 与导电玻璃之间的电荷传递效率较低, 其效率低于 TiO₂ 悬浮体系。我们通过电解金属钛网成功地制备了一种新型光电极—Ti/TiO₂ 电极, 用于腐殖酸溶液的光电催化氧化降解, 并已证明其光电催化性能优于 ITO/TiO₂ 电极^[12]。本文作者的目的是研究电解电压与电流密度对 Ti/TiO₂ 电极的表面形态、结构及其电极光

电催化性能的影响, 寻找出最佳的制备条件, 并探索这一方法用于给水处理的可行性。

1 实验

1.1 材料

钛网由英国 Goodfellow Cambridge 公司生产, 纯度大于 99.6%, 腐殖酸由 Fluka 公司提供。其它试剂均为分析纯。

1.2 Ti/TiO₂ 电极的制备

将 50 mm × 10 mm × 0.5 mm 的钛网用乙醇与丙酮清洗干净, 并作为阳极, 以同样大小的铜片作为阴极, 于 0.5 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液中电解。首先, 在不同电解电压(80, 120, 140, 160, 180, 200V)与相同电流密度下制备 Ti/TiO₂ 电极。以电解电压为 160 V 为例, 第 1 阶段, 维持阳极电流密度为 1 100 A·m⁻² 不变, 直至电解电压上升至 160 V; 第 2 阶段, 维持电解电压 160 V 不变, 直至阳极电流密度下降至 250 A·m⁻² 左右, 电解氧化完成, 约需 10 min。然后, 将电极用水洗干净, 于 378 K 温度下烘 2 h。这种 Ti/TiO₂ 电极记为 mesh-160 V, 其它电极分别记为 mesh-80 V, mesh-120 V, mesh-140 V, mesh-180 V, mesh-200 V。其次, 在不同电流密度(800, 1 100, 1 400, 1 700 A·m⁻²)与相同电

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(010151); 广东省科技计划资助项目(C31507)

[收稿日期] 2001-05-11; [修订日期] 2001-07-04

[作者简介] 李芳柏(1968-), 男, 副研究员, 博士。

解电压(160 V)下制备 Ti/TiO₂ 电极。这些电极分别记为 mesh-80 mA, mesh-110 mA, mesh-140 mA, mesh-170 mA。

1.3 Ti/TiO₂ 电极的表征

使用 Philips BVPW3710 型 X 射线衍射仪作 XRD 分析, Cu 石墨单色器, 加速电压 40 kV, 发射电流 35 mA, λ 为 0.154 06 nm。室温下作激光拉曼光谱测试, 采用 514.5 nm 的 Coherent Innva 70 氩激光器, 功率保持 250 mW, Spex 1403 单色器, PMT Hamamatus R943-2 光路系统, 数据由计算机输出。使用 Leica Stereoscan 400i Series 扫描电镜, 在 15 kV 下测试电极的表面形态与孔隙状况, 测试结果由计算机输出。

1.4 光电催化反应器与腐殖酸的光电催化氧化降解

腐殖酸溶液的光电催化氧化降解在一个有效容积为 165 mL 的园柱体硅硼酸玻璃反应器中进行, 125 W 高压汞灯置于反应器中心, 外层包裹有冷凝水外套。Ti/TiO₂ 阳极与铂丝阴极由 ISO-TECH 1PS 1810H 型恒电位仪相连, 腐殖酸溶液连续充入空气, 按一定的时间间隔采样。以腐殖酸溶液 TOC 的去除一级动力学常数代表电极的光电催化氧化活性, TOC 采用 Shimadzu TOC-5000A TOC 仪测试, 光强用 Black-Ray UV meter (UVP Inc, Model No. J 221) 测试。

2 结果与分析

2.1 晶体组成分析

图 1(a), 图 1(b) 所示分别为不同电解电压下与不同电流密度下制备的电极的 X 射线衍射谱。对于电极 mesh-80 V, mesh-120 V 和 mesh-140 V, 只有锐钛矿晶相; 当电解电压上升至 160 V, 金红石峰在 27.405°(110 峰), 36.105°, 41.310°和 56.685°。随着电解电压的升高, 金红石峰强度增加, 而锐钛矿峰强度减弱。与 TiO₂ 粉末 X 射线衍射谱不同的是, 电极的锐钛矿最强峰出现在 40.295°, 不是在 25.405°(101), 即使电解电压为 200 V, (101) 峰很弱。当电解电压为 160 V, 电流密度从 800 A·m⁻² 增加至 1 700 A·m⁻², 均出现锐钛矿与金红石晶相, 其峰强度均随电流密度的上升而增加。可见, 电解电压对晶相形成的影响比电流密度的更大。

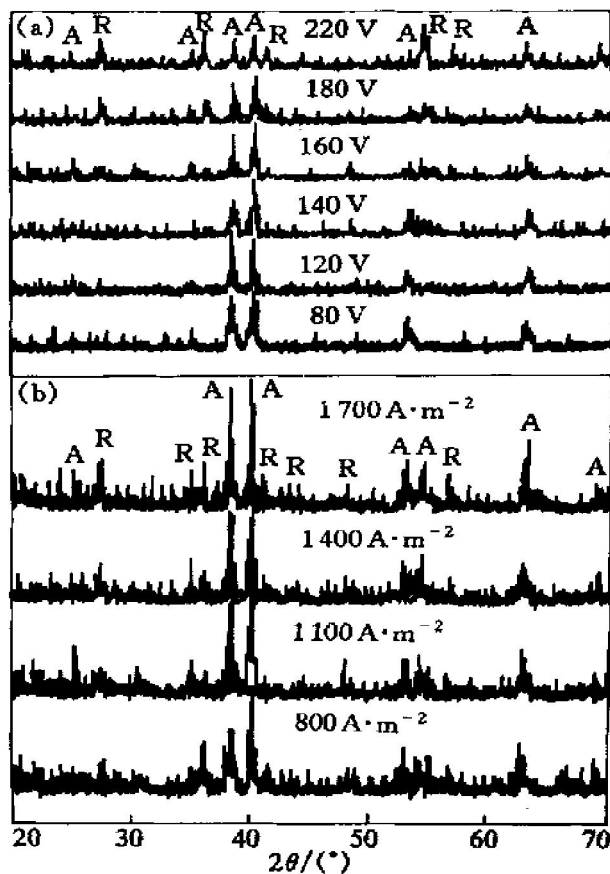


图 1 不同电解电压(a)与电流密度(b)下 Ti/TiO₂ 电极的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray patterns of Ti/TiO₂ electrodes prepared at different voltages (a) and different current densities (b)
(A—Anatase; R—Rutile)

(a)—Current density 1 100 A/m²; (b)—Voltage 100 V

采用激光拉曼光谱研究电解电压与电流密度对电极表面晶体组成的影响, 结果如图 2 所示。对于电极 mesh-80 V, 222 与 352 cm⁻¹ 两个拉曼峰属于锐钛矿的; 对于电极 mesh-120 V 与 mesh-140 V, 锐钛矿峰出现在 102, 141, 222 和 352 cm⁻¹; 电解电压从 80 V 增加到 140 V, 锐钛矿相的拉曼峰强度增加。对于电极 mesh-160 V, mesh-180 V 与 mesh-200 V, 锐钛矿峰出现在 102, 141, 222, 352, 519 和 638 cm⁻¹, 而金红石峰出现在 439 和 625 cm⁻¹。除 mesh-160 V 电极最强峰出现在 141 cm⁻¹ 外, 其它电极的最强峰均出现在 222 cm⁻¹。电解电压从 160 V 增加到 200 V, 金红石相的拉曼峰强度增加。所有激光拉曼光谱均显示 TiO₂ 以锐钛矿为主。对于 mesh-80 mA, mesh-110 mA, mesh-140 mA, mesh-170 mA 4 个电极, 锐钛矿峰均出现在 102, 141, 222, 352, 519 和 638 cm⁻¹, 而金红石峰均出现在 439 和 625 cm⁻¹。随着电流密度的增加, 金红石激

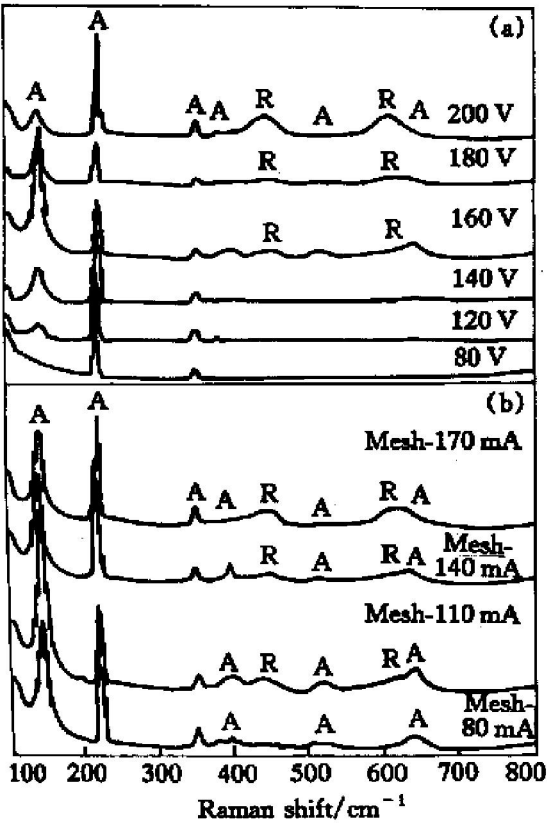


图 2 不同电解电压(a)与电流密度(b)下 Ti/TiO₂ 电极的激光拉曼光谱

Fig. 2 Laser Raman spectra of Ti/TiO₂ electrodes prepared at different voltages (a) and different current densities (b) (A—Anatase; R—Rutile) (a)—Current density 1 100 A/m²; (b)—Voltage 160 V

光拉曼强度增加。除 mesh-170 mA 电极最强峰出现在 222 cm⁻¹ 外, 其它电极的最强峰均出现在 141

cm⁻¹。

2.2 表面形态与孔隙状况

图 3 所示为 6 个电极的扫描电镜组织。Ti/TiO₂ 电极的表面多孔而粗糙, 电解电压与电流密度对电极表面形态影响很大。从(a), (b), (c), (d) 4 个扫描电镜像可知, 随着电解电压的升高, TiO₂ 层的厚度与孔径增加, 电解电压从 80 V 升高至 200 V, 孔径从 10 nm 增加至 120 nm。电解电压从 80 V 升高至 160 V 时, 孔径显著增加, 电解电压从 160 V 升高至 200 V 时, 孔径增加不显著。相似地, 从 (e), (f) 2 个扫描电镜像可知, 随电流密度从 800 A/m² 增加至 2 000 A/m², 孔径从 80 nm 增加至 120 nm。

2.3 光电催化氧化活性

在光强为 43.8 W/m²与未加偏压的情况下, 测试不同电解电压与电流密度下制备的 2 组电极光电催化去除腐殖酸溶液 TOC 的能力, 腐殖酸溶液的初始浓度均为 5 mg•L⁻¹, 结果见图 4, 5。从图 4 可知, mesh-80 V, mesh-120 V, mesh-140 V, mesh-160 V, mesh-180 V, mesh-200 V 等 6 个光电极去除腐殖酸溶液 TOC 的能力以 mesh-160 V 最强, 它们的一级动力学常数分别为 0.008 9 (R²= 0.998), 0.012 2 (R²= 0.996), 0.013 6 (R²= 0.996), 0.019 6 (R²= 0.997), 0.015 7 (R²= 0.994), 0.014 3 (R²= 0.997) min⁻¹。从图 5 可知, mesh-

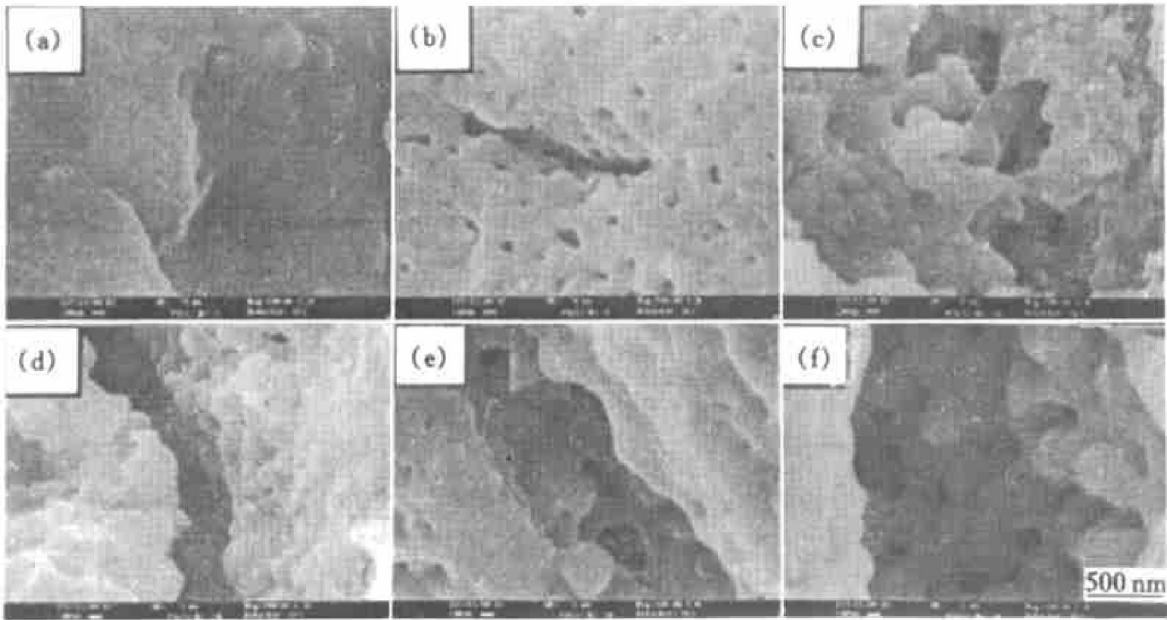


图 3 Ti/TiO₂ 电极的表面形态与孔径分布

Fig. 3 Morphologies and pore distribution of Ti/TiO₂ electrode

(a)—Meslr 80 V; (b)—Meslr 120 V; (c)—Meslr 160 V; (d)—Meslr 200 V; (e)—Meslr 80 mA; (f)—Meslr 170 mA;

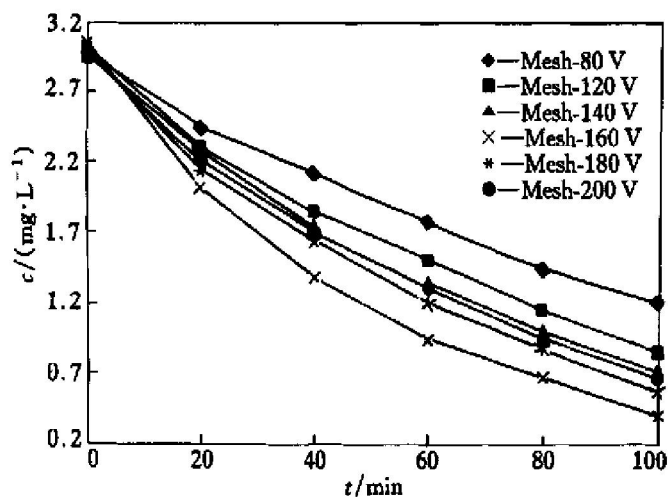


图 4 不同电解电压下制备的光电极光电催化氧化去除腐殖酸溶液中的有机碳曲线

Fig. 4 Photo-electro-catalytic degradation curves of TOC of Humic acid solution by Ti/TiO₂ photo-electrodes prepared at different anodisation voltages

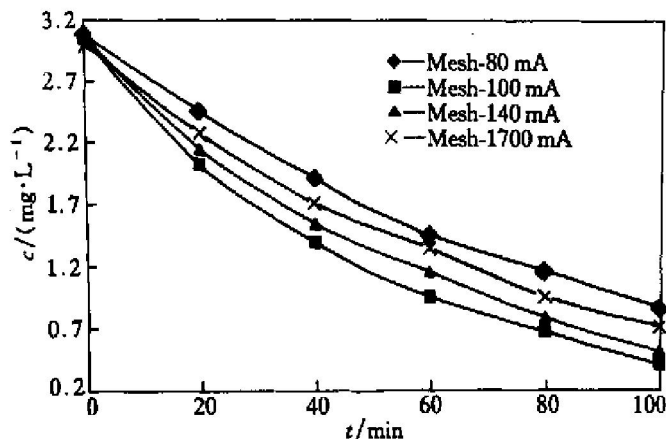


图 5 不同电流密度下制备的光电极光电催化氧化去除腐殖酸溶液中的有机碳

Fig. 5 Photo-electro-catalytic degradation of TOC of Humic acid solution by Ti/TiO₂ photo-electrodes prepared at different anodisation current densities

80 mA, mesh-110 mA, mesh-140 mA, mesh-170 mA 等 4 个不同电流密度下制备的光电极去除腐殖酸溶液 TOC 的能力以 mesh-110 mA 最强, 它们的一级动力学常数分别为 0.012 5 ($R^2 = 0.998$), 0.019 6 ($R^2 = 0.997$), 0.017 ($R^2 = 0.996$), 0.014 1 ($R^2 = 0.997$) min^{-1} 。由上述结果可知 Ti/TiO₂ 电极的最佳制备条件为电解电压 160 V, 电流密度为 1 100 A/m²。使用 mesh-160 V 电极光电催化氧化初始 TOC 浓度为 3.05 mg·L⁻¹ 的腐殖酸溶液, 100 min 后, TOC 浓度下降至 0.41 mg·L⁻¹, 去除率为

85%。

以 mesh-160 V 为光电极, 探讨附加偏压对腐殖酸溶液 TOC 去除能力的提高。从图 6 可知, 附加 0.5 V, 1.0 V, 1.5 V 偏压时, 腐殖酸溶液 TOC 去除率大大提高, 光电催化降解 60 min, TOC 去除率从为附加偏压时的 69.8%, 分别提高至 91.7%, 92.5% 和 93.4%。一级动力学常数从 0.020 1 ($R^2 = 0.995$) 提高至 0.039 ($R^2 = 0.984$), 0.041 9 ($R^2 = 0.995$), 0.044 1 ($R^2 = 0.993$) min^{-1} 。附加偏压时, 光生电子与空穴对的分离速率得以大大提高, 光电催化效率也大大提高。另外, 附加较低偏压可大幅度提高光电催化效率, 进一步提高偏压时, 光电催化效率提高幅度较小。

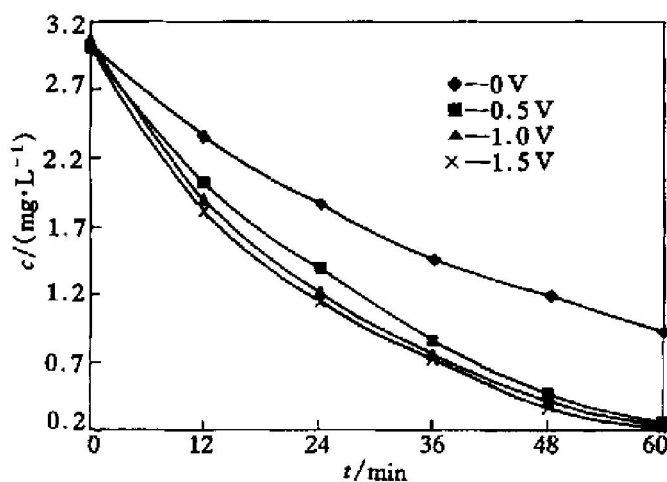


图 6 附加偏压对光电催化氧化去除腐殖酸溶液中的有机碳能力的影响

Fig. 6 Effects of bias voltage on photo-electro-catalytic degradation of TOC of Humic acid solution

4 结论

采用电解氧化钛网成功地制备新型光电极—Ti/TiO₂, 电极表面 TiO₂ 以锐钛矿相为主, 表面粗糙而多孔, 具有良好的光电催化氧化活性, 能有效地光电催化氧化去除腐殖酸溶液中的 TOC。其表面性质与光电催化活性受电解电压与电流密度的显著影响, 在电解电压与电流密度分别为 160 V 和 1 100 A/m² 时可获得最佳光电催化活性。光电催化氧化工艺可为给水处理提供一种有效的方法。

[REFERENCES]

- [1] Singer P C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products [J]. Wat Sci Tech,

- 1999, 40(9): 25– 30.
- [2] Li J W, Yu Z B, Gao M, et al. Effect of ultraviolet irradiation on the characteristics and trihalomethanes formation potential of humic acid [J]. *Wat Res*, 1996, 30(2): 347– 350.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(1): 69– 96.
- [4] Bekbölet M, Ozkosemen G. A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid [J]. *Wat Sci Tech*, 1996, 33(6): 189– 194.
- [5] Bekbölet M, Balcioglu I. Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: the influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion [J]. *Wat Sci Tech*, 1996, 34(9): 73– 80.
- [6] Eggins B R, Palmer F L, Byrne J A. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water [J]. *Wat Res*, 1997, 31(5): 1223– 1226.
- [7] Choi W Y, Termin A, Hoffmann M R. Effects of metal ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum-sized TiO₂ particles [J]. *Angew Chem Int Edit*, 1994, 33(10): 1091– 1096.
- [8] Bideau M, Claudel B, Dubien C, et al. On the “immobilization” of titanium dioxide in the photo-catalytic oxidation of spent waters [J]. *J Photochem Photobio A*, 1995, 91: 137– 144.
- [9] Kesselman J M, Lewis N S, Hoffmann M R. Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO₂ electrodes: Comparison between sorption and photoreactivity [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, 31(8): 2298– 2305.
- [10] Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. Electrochemically assisted photocatalysis-TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, Electrochemically assisted photocatalysis-TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol [J]. *J Phys Chem-US*, 1993, 97(35): 9040– 9044.
- [11] ZOU Zhong(邹 忠), LI Jie(李 劫), DING Feng-qi(丁凤其), et al. 稀土 Eu 掺杂对金属氧化物涂层阳极电催化性能的影响 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*, 2001, 11(1): 91– 94.
- [12] Li X Z, Liu H L, Yue P T, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of rose bengal in aqueous solution using a Ti/TiO₂ mesh electrode [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(20): 4401– 4406.

Preparation and properties of innovative Ti/ TiO₂ mesh photoelectrode for methyl orange photoelectrocatalytic

LI Fang-bai^{1, 2}, WANG Liang-yan¹, LI Xin-jun¹, HUANG Cong¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510070, P. R. China;

2. Guangdong Institute of Eco-Environment and Soil Sciences, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Environment Integrated Control, Guangzhou 510650, P. R. China)

[Abstract] A new type of photoelectrode was innovated by anodising titanium mesh in H₂SO₄ solution and named Ti/TiO₂ mesh electrode. The structural and surface morphologies of the Ti/TiO₂ mesh were examined by X-ray diffractometer, laser Raman spectrography, scanning electronic microscopy (SEM) respectively. The results indicate that its crystal structure, morphology and the size of pore are affected greatly by the anodisation voltage and current density. The photoelectrocatalytic (PEC) oxidation of Humic acid solution using the Ti/TiO₂ mesh was investigated. The results demonstrate that Ti/TiO₂ mesh prepared at 160 V and 1 100 A·m² has the best PEC activity.

[Key words] photoelectrode; photoelectrocatalytic oxidation; humic acid; water treatment

(编辑 黄劲松)