

TiO₂ 纳米管阵列光电催化氧化处理氨氮废水

李丹丹 刘中清* 颜 欣 郑 剑 刘 旭

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 用电化学阳极氧化法制备了高度有序的钛基二氧化钛纳米管阵列薄膜。用场发射扫描电镜(FE-SEM)、X 射线衍射(XRD)表征样品的形貌与晶型特征。以二氧化钛纳米管阵列为光阳极, 石墨为对电极, 测试了不同 pH 值和外加偏压条件下的光电流响应和光电催化氧化降解 NH₄Cl 水溶液(以 N 计, 100 mg·L⁻¹)的效率。结果表明: 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列具有锐钛矿和金红石的混晶结构, 且主要晶型为锐钛矿。光电流响应的强弱与光电催化氧化效率的高低相对应, 降解氨氮废水的最佳条件为 pH=11, 偏压为 1.0 V。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 光电催化氧化; 光电流响应; 氨氮废水

中图分类号: 0614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)07-1358-05

Photo-electro Catalytic Oxidation of Ammonia Nitrogen Wastewater on TiO₂ Nanotube Arrays

LI Dan-Dan LIU Zhong-Qing* YAN Xin ZHENG Jian LIU Xu

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Highly ordered TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate were prepared by electrochemical anodization. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to characterize the morphology and crystal form of the samples. Photo current response and photo-electro catalytic oxidation efficiency of ammonium chloride aqueous solution were evaluated with nitrogen content of 100 mg·L⁻¹ at various pH values and applied voltages, using TiO₂ nanotube arrays as a photo anode and graphite as a counter electrode. The results show that the as-prepared TiO₂ nanotube arrays possess co-crystal structure with rutile and anatase phases, mainly anatase phase. Strong photo current response corresponds to high photo-electro catalytic oxidation efficiency, and weak response to low efficiency. The optimum conditions for ammonia nitrogen wastewater decomposition are pH value of 11 and applied voltage of 1.0 V.

Key words: TiO₂ nanotube array; photo-electric oxidation; photo current response; ammonia nitrogen

来源于工业废水以及生活废水中的氨氮正影响着人类以及动植物的正常生活。大量的氨氮废水未经处理或未达到标准直接排放到江海湖泊中, 会造成水体富营养化, 发生目前越来越常见的赤潮现象。大量的藻类植物的生长还使得水中溶解氧的浓度降低, 这无疑对水体中生长的鱼类及水生生物构成严重的威胁。同时, 在污水处理过程中, 氨氮会

对某些金属管道, 尤其是铜管道产生腐蚀作用。另外, 管内还容易形成生物垢, 这不仅容易堵塞管道, 还影响了热交换的效率^[1-3]。

常见的处理氨氮废水的方法主要有物化法、化学法和生物法。近年来新兴了一种将光化学氧化和电化学氧化方法相结合的一种高级氧化技术^[4-10]。TiO₂ 因其性质稳定、安全无毒、容易制备以及具有优

收稿日期: 2011-01-19。收修改稿日期: 2011-03-18。

国家自然科学基金(No.50774053), 四川省科技厅科技支撑计划(No.2009GZ0224)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: 301qzl@vip.sina.com

良的光电催化性能,常用作光电催化的半导体材料。但是,目前的研究主要基于 TiO₂ 粉体或者多孔薄膜的光催化或光电催化处理技术^[4,7-8,11]。如果要提高 TiO₂ 粉体或者多孔薄膜的利用率,就需要用载体将其固定,因此增加了重复利用的难度。

TiO₂ 纳米管阵列比 TiO₂ 纳米粉体具有更大的比表面积和更优良的光电催化性能,用阳极氧化法在钛基底上制备出的 TiO₂ 纳米管阵列不存在与载体难分离的难题。因此具有更好的应用前景和工业价值。目前将 TiO₂ 纳米管阵列应用于氨氮废水处理的报道还很少见^[1]。本工作以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜为光阳极,采用光电催化氧化技术来处理实验室模拟的氨氮废水,研究了光电催化氧化过程中溶液的 pH 值以及偏压对催化效果的影响。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备

阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列参照前期工作^[12-14]。以 0.5wt% NH₄F+0.2wt% HF+2wt% H₂O 的丙三醇溶液为电解液,以经打磨、抛光等处理过的工业纯钛片(99.9%,120 mm×60 mm×0.5 mm)为阳极,高纯石墨为阴极,采用恒压氧化方法,在两电极的有机玻璃电解槽中进行,条件为:(10±2)℃,50 V,6 h;将所得阳极反复用无水乙醇和蒸馏水清洗,随后在马弗炉中 350 ℃热处理 2 h,接着将超声波的功率设置为 40 W,在 10% H₂O₂ 的清洗液中超声清洗 1 h,然后在马弗炉中以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率升温至 500 ℃热处理 2 h,得到钛基二氧化钛纳米管阵列。

1.2 TiO₂ 纳米管阵列的表征

用 FEI 公司的 Inspect F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察 TiO₂ 纳米管阵列的形貌;用 Philips XPert pro MPD 型 X 衍射仪(XRD) (激发光源为 Cu Kα(λ=0.154 06 nm)靶电压 40 kV,电流 40 mA,连续扫描方式,扫描范围为 2θ=20°~80°,入射光发散狭缝为 0.5°,未使用平行光单色器,无衍射光路防反射狭缝,接收狭缝为 0.3 mm,使用位敏探测器)表征 TiO₂ 纳米管阵列的物相组成;光电流响应在两电极的矩形石英槽中进行,400 W 高压汞灯为光源,光源距离工作电极 20 cm,温度 25±2 ℃,100 mg·L⁻¹ NH₄Cl(以 N 计)为电解液,用 5% NaOH 调整溶液的 pH 值,使用 LC-100 A/L 型智能测控仪记录光电流响应。

1.3 氨氮废水的光电催化降解

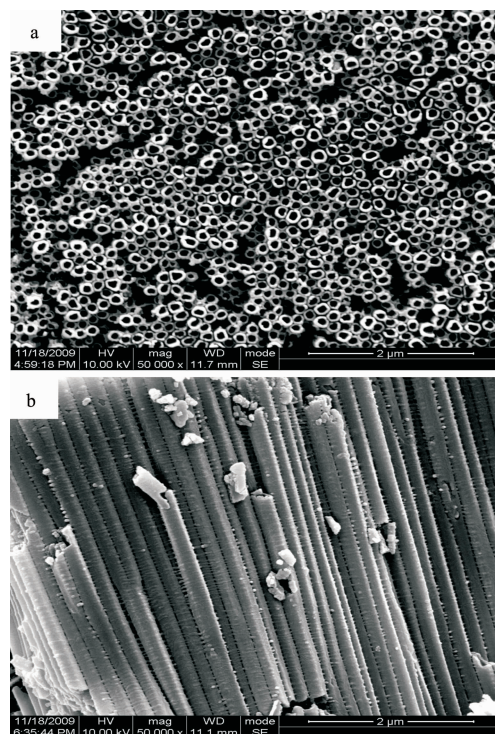
光电催化降解在长方形(75 mm×35 mm×120

mm)的石英玻璃槽中进行,GY-400 型 400 W 的高压汞灯为光源,光源与工作电极的距离为 20 cm,以所制备的钛基二氧化钛纳米管阵列为工作电极,石墨为对电极,WYK-603 型直流稳压稳流电源为工作电源,100 mg·L⁻¹ NH₄Cl(以 N 计)水溶液为目标污染物溶液,控制降解过程温度 25±2 ℃,并用空气搅拌,流量为 2.5 L·min⁻¹。采用纳氏试剂分光光度法测定溶液中总氮的浓度。研究偏压和 pH 值对光电催化降解效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列膜的表征

图 1 为丙三醇体系中阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列在空气中经 500 ℃热处理 2 h 后的 FE-SEM 图片。由此看出,在此实验条件下制备的 TiO₂ 纳米管阵列排列高度有序、管径均匀、管口未被堵塞。管径(外径)约 160 nm、管壁约 40 nm、管长约为 15 μm,其中长径比可达 937。



(a) Top-view; (b) Cross-section

图 1 TiO₂ 纳米管阵列在空气中 500 ℃热处理 2 h 后的正面与断面的 FE-SEM 照片

Fig.1 FE-SEM images of TiO₂ nanotubes arrays annealed at 500 ℃ for 2 h in air

图 2 为 TiO₂ 纳米管阵列在空气中 500 ℃下热处理 2 h 后的 XRD 图。由图 2 可见,除了明显的钛

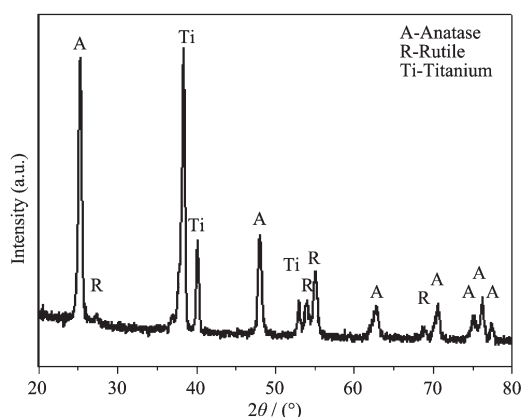


图 2 TiO_2 纳米管阵列在空气中 500 °C 热处理 2 h 的 XRD 图

Fig.2 XRD Pattern of the TiO_2 nanotube arrays annealed at 500 °C for 2 h in air

基底峰外,还有锐钛矿和金红石的衍射峰共同存在,且相对于锐钛矿相,金红石的衍射峰强度很弱。根据公式^[15]:

$$X_A = 1/(1+1.26I_R/I_A) \times \%$$

计算得到样品中金红石相含量为 12.12wt%,表明样品具有主要晶型为锐钛矿并有少量金红石相的混晶结构。这种锐钛矿和金红石的混晶结构,能有效地促进锐钛矿晶型中光生电子、空穴电荷分离,从而提高光催化活性^[16-18]。

当具有不同费米(Fermi)能级的半导体材料与含有氧化还原电对的电解液相接触时,电子会在两者的界面发生转移,直到电荷达到平衡。这样,由于电子的转移作用,使得电荷在半导体表面的分布发生改变,半导体的能带在表面发生弯曲,从而形成空间电荷层。对于未掺杂的半导体来说,是靠空间电荷层的自建场来分离光生电子和空穴的。n 型半导体 TiO_2 的空间电荷层内的自建场的方向由本体指向表面。在光照条件下,光生空穴由体相迁移到 TiO_2 的表面进行化学反应。光生电子就由半导体的表面向体相转移,进而转移到外电路形成光电流^[19]。因此,光电流的强度在一定程度上反应了体系中光生电子与表面吸附物质间的相互作用。图 3、图 4 分别给出了在偏压为 1 V 时,不同 pH 值下以及 pH=11 时,不同偏压下光电流响应图。显然,当偏压为 1 V 时, pH=11 条件下光电流强度最大,其次为 pH=12、10、9;当 pH=11 时,偏压为 1.5 V 条件下的光电流强度最大,其次是偏压为 1.0、0.5、0 V。预示着在偏压为 1.5 V, pH=11 时光生电子-空穴对的复合几率最低,意味着在此条件下光电催化效率最高。

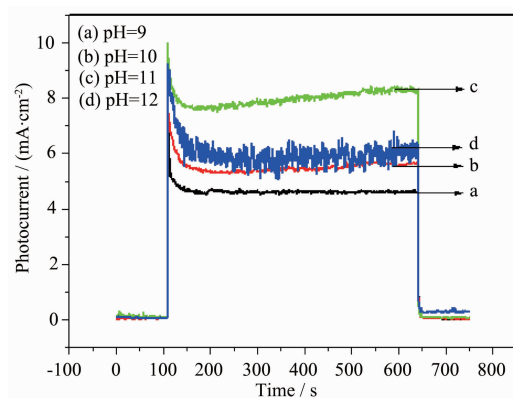


图 3 偏压为 1.0 V 不同 pH 下的光电流响应

Fig.3 Photo current response profiles at various pH values under applied voltage 1.0 V

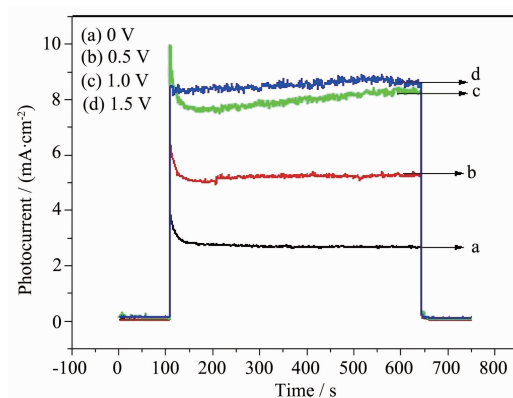


图 4 pH=11 不同偏压下的光电流响应

Fig.4 Photo current responses under various applied voltages at pH value of 11

2.2 氨氮废水的光电催化降解

溶液的 pH 值是影响光电催化反应的一个重要因素。一般认为,在光电催化反应中, TiO_2 界面电荷的性质随着溶液 pH 值的改变而改变,因而影响着电解质在 TiO_2 表面的吸附行为。如果加上一定的外加电压或外加电流, pH 值对降解动力学的影响更为复杂。 TiO_2 的零点电位通常在 5.5~6.4 之间,在高 pH 值和低 pH 值下均能提高光催化降解率。

图 5 所示为外加偏压为 1 V, pH 值分别为 9、10、11、12 条件下光电催化处理氨氮废水的降解率随时间的变化关系图。可以看出, pH 值对降解效果的影响较为明显。在 pH=9 时,几乎无降解效果; pH=11 时,降解效果最好,2 h 降解率可达 74.17%,明显优于 pH=9 (13.12%)、pH=10 (48.73%)、pH=12 (50.14%)的降解率。

氨氮在水体中主要以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子和 NH_4^+ 离子两种形态存在,其光电催化过程中主要发生如下

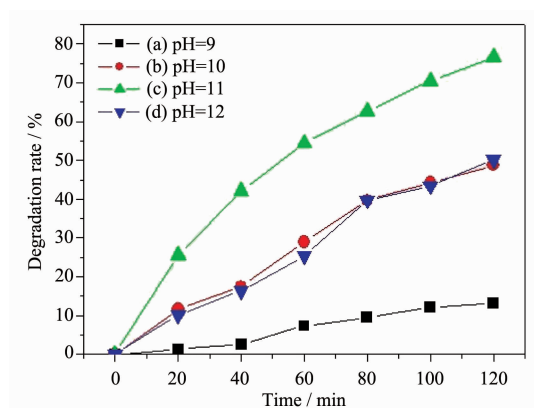


图 5 偏压为 1.0 V, 溶液 pH 值对氨氮废水降解率的影响

Fig.5 Effect of pH value on degradation rate of ammonia nitrogen wastewater under applied voltage of 1.0 V

历程^[20]:

光致电子-空穴的产生:



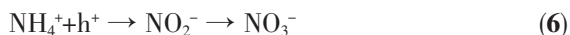
载流子的重新复合:



光生空穴从体相迁移到表面并与吸附在表面的羟基反应生成 $\cdot\text{OH}$, 而光生电子在外电场作用下从外电路迁移到对电极, 与吸附在表面的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 离子:



在阳极表面, NH_4^+ 离子被光生空穴或 $\cdot\text{OH}$ 氧化分解为 NO_2^- 和 NO_3^- ,接着 NO_2^- 和 NO_3^- 被溶液中的光生电子还原成 N_2 :



此外,当偏压大于水的氧化电位时,在光阳极和对电极上还可能发生如下副反应:

在光阳极表面:



在对电极表面:



光电催化效率并不是随着溶液 pH 值的增大而增大。一方面,随着 pH 值升高,溶液中 OH^- 的浓度增高,在催化剂的表面, OH^- 与光生电子反应生成活性物质 $\cdot\text{OH}$ (反应 3),提高了光催化反应的效率;但另一方面,随着溶液中 OH^- 浓度进一步增大,促进

了反应 8 的进行。图 3 显示在 pH=12 时光电流强度与 pH=9、10、11 时相比很不稳定,且明显低于 pH=11 时的光电流,这是由于在 pH=12 时,反应 8 明显加剧,在光阳极上析出大量气体,光阳极与溶液界面电阻波动所致,其结果使得光阳极表面的 OH^- 被贫化,从而增大了光生电子-空穴的复合几率,降低了迁移到外电路的电子数量。实验所测定的光电流强弱与光电催化降解效率的高低相对应,光电流在 pH=11 时最大,相应的降解效率最高。因此,反应的最佳 pH=11。

光生电子极易直接跳跃回到价带与光生空穴复合(反应 2),或者光生电子和空穴先被陷阱捕获,再发生复合现象。而一旦发生复合,就丧失了氧化还原的能力。降低光生电子和空穴的复合率是提高半导体材料催化性能的有效途径之一。根据能带理论^[21],通过施加外加电压增大 TiO_2 的能带弯曲,能更有效的实现光生电子向对电极方向移动,使得光生电子与光生空穴发生分离,延长空穴的寿命,从而大大提高催化剂的氧化能力。

为了探究偏压对氨氮废水降解效果的影响,本课题组讨论了在不加偏压下的光催化降解以及 0 偏压(阴、阳极直接短接)、0.5 V 偏压、1.0 V 偏压以及 1.5 V 偏压下的光电催化降解效率,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,与不加偏压相比,加偏压时的光电催化降解效率明显提高,而且随着偏压的增加而增强,但是 1.0 V 偏压与 1.5 V 偏压下的数据接近,没有明显的提高。由图 4 可知,光电流的强度随着偏压的增加逐渐增大,而当偏压大于 1.0 V 时,光电流随偏压的增大变化不明显。这是因为,对某一半导体,

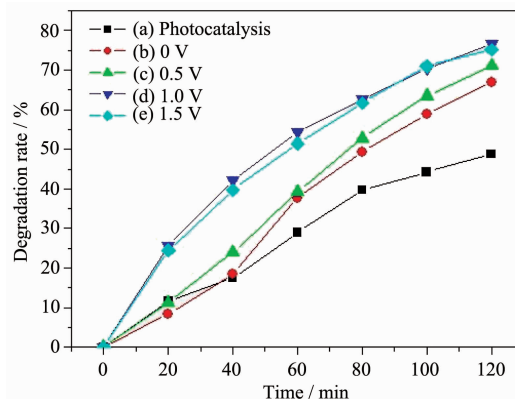


图 6 pH=11 时,偏压对氨氮废水降解率的影响

Fig.6 Effect of applied voltages on degradation rate of ammonia nitrogen wastewater at pH value of 11

当光强一定时,光生载荷的总量是固定的,当外加偏压为 1.0 V 时,光电流响应已达到饱和值,这时再增大偏压,有效分离并迁移到外电路的光生电子数量不再继续增加^[22]。这与在 pH=11 时不同偏压条件下的实验结果完全吻合(如图 6)。因此,确定光电催化降解氨氮废水的最佳偏压为 1.0 V。

3 结 论

采用阳极氧化法在丙三醇体系中制备出排列高度有序,管径(外径)约 160 nm、管壁约 40 nm、管长约为 15 μm , 其中长径比可达 937.5 的 TiO_2 纳米管阵列。基于光电催化氧化技术,以 TiO_2 纳米管阵列为光阳极,石墨为对电极降解 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (以 N 计) NH_4Cl 水溶液,讨论了溶液 pH 值、偏压对光电催化氧化降解效率的影响。得出光电催化氧化处理氨氮废水的最佳条件是 pH=11,偏压为 1.0 V,光电流响应的强弱与光电催化氧化效率的高低相对应。

参考文献:

- [1] Dachs J, Eisenreich S J, Hoff R M. *Environ. Sci.*, **2000**,**34**: 1095-1102
- [2] Li L, Yuan S H, Chen J, et al. *J. Hazard Mater.*, **2009**,**161**: 1063-1068
- [3] ZHOU Tong(周彤). *Water & Waste Water Engineering(Gishui Paishui)*, **2000**,**26**(2):37-39
- [4] Macedo L C, Zaia D A M, Moore G J, et al. *J. Photo Chem. Photobiol. A*, **2007**,**185**:86-93
- [5] Mikko Heikkilä, Esa Puukilainen, Mikko Ritala, et al. *J. Photo Chem. Photobiol. A*, **2009**,**204**:200-208
- [6] Wang X, Zhao H M, Xie Q, et al. *J. Hazard Mater.*, **2009**, **166**:547-552
- [7] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), WANG Cheng-Lin(王成林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009** (2):334-338
- [8] Li Y X, Wasgestian F. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1998**,**112**: 255-259
- [9] Shinde S B, Sadale P S, Patil P N, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**,**92**:283-290
- [10] Michael L, Hitohman F T. *Electroanal. Chem.*, **2002**,**538**: 165-172
- [11] LIU Li-Fen(柳丽芬), DONG Xiao-Yan(董晓艳), YANG Feng-Lin(杨凤林), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(2):211-217
- [12] LI Gang(李刚), LIU Zhong-Qing(刘中清), WANG Lei(王磊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):1031-1037
- [13] YAN Xin(颜欣), LIU Zhong-Qing(刘中清), LI Dan-Dan(李丹丹), et al. *Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2010**,**7** (4):1278-1280
- [14] Liu Z Q, Yan X, Li D D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**,**257**: 1295-1299
- [15] Song G B, Liang J K, Liu F S, et al. *Thin Solid Films*, **2005**,**491**:110-116
- [16] Bacsá R R, Kiwi J. *Appl. Catal., B*, **1998**,**16**:19-29
- [17] Bickley R I, Gonzalez-Carreno T, Lees J. *Solid State Chem.*, **1991**,**92**:178-190
- [18] WANG Jun(王君), PAN Zhi-Jun(潘志军), ZHANG Chao-Hong(张朝红), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1566-1570
- [19] Piscator J, Engström O. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **2008**,**40**:2508-2512
- [20] WU Jie(武婕), CUI Jian-Guo(崔建国). *Sci-Tech Information Development & Economy (Keji Qingbao Kaifa Yu Jingji)*, **2005**,**15**(5):174-176
- [21] Rodríguez G M, Niklasson G A, et al. *J. Mater. Sci.*, **2001**, **36**(8):3699-3705
- [22] WU Lun-Peng(武伦鹏), ZHAO Lian-Hua(赵莲花), ZHANG Hai-Ming(张海明), et al. *Acta Phys. Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(5):765-768