• 研究论文 •

TiO₂ 纳米管半波脉冲直流电光电催化还原 Cr(VI)

汪 青 尚 静* 宋 寒

(北京大学环境科学与工程学院 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 北京 100871)

摘要 报道了在半波脉冲直流电(h-DC)作为电压驱动下, 以阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管(TNT)为工作电极, 紫外光光电催化(PEC)还原 Cr(VI)的研究. 半波脉冲直流电相比稳压直流电(DC)和交流电(AC)具有更佳的载流子分离和光电催化作用. 探讨了电压大小、频率及电解质 NaCl 浓度对 Cr(VI)催化还原反应的影响. TNT 光电催化和电催化还原 Cr(VI)效率随外加电压和频率的增大而增大, 但是频率过高对反应有一定的抑制作用. 电解质 NaCl 对反应的影响不显著, 这是因为在重金属还原体系中, NaCl 作为活性氯物种的母体和增强溶液导电性的作用体现得不明显.

关键词 TiO₂ 纳米管; Cr(VI); 半波脉冲直流电; 交流电; 光电催化还原

Photoelectrocatalytic Reduction of Cr(VI) over TiO₂ Nanotube Arrays under Half-wave Pulsed Direct Current

Wang, Qing Shang, Jing* Song, Han

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract In this paper, the photoelectrocatalytic (PEC) reduction of Cr(VI) over anodized TiO₂ nanotube arrays under UV-light irradiation using the half-wave pulsed direct current (h-DC) as the applied voltage was reported. This mode of voltage brings about better separation of photogenerated electrons and holes, resulting in much higher photoelectrocatalytic efficiency than either the conventional direct current (DC) or the alternate current (AC). Under the half-wave pulsed direct current, the influence factors such as the value and frequency of the voltage, also concentration of the electrolyte (NaCl), on the PEC reduction of Cr(VI) were investigated. The PEC reduction rate increased with increasing voltage and frequency, but could be restrained by a high frequency. The concentration of NaCl exhibited little effect on the PEC reduction reaction of Cr(VI), for the weak function of active chlorine species and electric conduction in the heavy metal reduction system.

Keywords TiO₂ nanotubes; Cr(VI); half-wave pulsed direct current; alternate current; photoelectrocatalytic reduction

近年来水环境污染问题越来越受重视, 尤其是重金属污染. Cr(VI)在冶金、制革等工业废水中含量很高, 且因其致癌性、强毒性和易迁移性引起广泛的关注^[1~3].

目前最常用的去除 Cr(VI)的方法有化学法^[4,5]和电化学法^[6,7]等, 这些方法可将 Cr(VI)还原成 Cr(III). Cr(III)的毒性和迁移性都远远低于 Cr(VI), 在反应体系中可通过调

* E-mail: shangjing@pku.edu.cn

Received July 7, 2011; revised September 15, 2011; accepted October 9, 2011.

Project was supported by the National Natural Foundation of China (No. 20407002), the National Basic Research Program (973 program, No. 2002CB410802) and the Special Funds for State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control.

国家自然科学基金(No. 20407002)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2002CB410802)及环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(北京大学)专项资助项目.

节体系的 pH 值,使 Cr(III)生成氢氧化物沉淀而被去除.这些方法容易产生大量难以处理的污泥,引发二次污染.因此,如何选择一个绿色的环境友好型的处理 Cr(VI)的方法是非常重要的.

TiO₂ 因其高效、廉价易得、稳定、无毒性等优点被认为是具有良好应用前景的光催化剂^[8],被广泛用于处理有机物^[9,10]和重金属废水^[11,12]的研究中.目前用于光催化还原 Cr(VI)的多为 TiO₂ 粉体催化剂^[13,14],TiO₂ 在紫外光的照射下激发产生电子和空穴,Cr(VI)能够在酸性条件下与光生电子发生还原反应生成 Cr(III): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$. 为了解决粉体催化剂难以回收利用的问题,近年来有研究采用 TiO₂ 薄膜,如阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列(TNT)取代粉体用于 Cr(VI)的还原^[15,16].虽然纳米管结构具有较普通的 TiO₂ 致密薄膜更高的比表面积,但还是远远低于粉体的比表面积,所以反应活性较差.因此,在 TiO₂ 薄膜光催化还原体系中,通过提高光生电子和空穴的分离效率而提高催化还原效率成为一种非常有研究价值的方法^[17].

本实验组前期开展了以传统稳压直流电源为驱动的条件下,TNT 光电催化还原 Cr(VI)的研究^[18].TiO₂ 受激产生的导电电子能够通过易于电子传输的纳米管传导到 Ti 基底,然后在外加直流电压的驱动下转移到外电路到达大面积的 Ti 网光阴极上进行 Cr(VI)的还原.外加电压能够有效地提高光生电子和空穴的分离效率,因此光电催化体系能够获得远高于光催化体系的 Cr(VI)的转化效率.

本工作在前期研究工作的基础上,采用二极管对正弦波交流电进行整流,得到半波脉冲直流电,以此为电压驱动来取代常用的稳压直流电,通过对体系施加大小周期性变化的电压来研究 Cr(VI)的光电催化还原.研究表明半波脉冲直流电能够更高效地促进光生电子和空穴的分离,同时更有利于半导体催化剂的导电性,从而大大加速了光电催化反应的速度.考察了半波脉冲直流电压的大小、频率及电解质 NaCl 浓度对反应的影响.

1 实验

1.1 试剂

重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、氢氟酸(HF)、丙酮(CH₃CO-CH₃)、柠檬酸(C₆H₈O₇)、无水乙醇、氯化钠、氢氧化钠、硝酸(65%)和硫酸(98%)均为分析纯,购于北京化工厂.

1.2 TiO₂ 纳米管的制备

将 Ti 片(厚 2 mm,纯度 99.7%)切成大小为 76 mm × 26 mm 的样品,经丙酮、乙醇、去离子水依次超声清

洗 15 min,自然干燥后在含有 HF 和 HNO₃ 的水溶液中进行抛光 30 s (HF/HNO₃/H₂O, V: V: V=1:3:16),经去离子水清洗后,空气中自然干燥.

阳极氧化反应在一个二电极反应体系中进行,洁净的 Ti 片和铂电极分别作为阳极和阴极,以 0.5 wt% HF 溶液作为电解液,利用 NaOH 调整 pH 为 5,20 V 条件下阳极氧化反应 1 h.将得到的样品用去离子水冲洗,自然干燥,然后在空气气氛中 450 °C 热处理 1 h,得到在 Ti 片上生长的 TiO₂ 纳米管(TNT)阵列薄膜.

1.3 TiO₂ 纳米管的表征

TNT 样品的表面形貌和晶型特征分别采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nova-Nano430)和 X 射线衍射仪(XRD, DMAX-2400)测定;利用 CHI604D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)测定 TNT 的 *I-V* 曲线,该实验在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中进行,以铂片作为对电极,Ag/AgCl 电极作为参比电极.

1.4 TiO₂ 纳米管光电催化还原 Cr(VI)性能测试

如图 1a 所示,光电催化反应器为一个自制石英烧杯,直径 7 cm,高 10 cm,内设有放置电极的卡槽.2 个 TNT 薄膜电极和等面积的 Ti 网分别作为工作电极和对电极.光源为两支 8 W 紫外杀菌灯(中心波长 254 nm),对应地照射在两个工作电极表面,用光强计测得薄膜表面处光强为 3.1 mW·cm⁻².反应溶液是浓度为 50 mg·L⁻¹ 的 200 mL 重铬酸钾溶液,以柠檬酸和 NaCl 分别作为空穴捕获剂和电解质,溶液 pH 值利用 H₂SO₄ 调为 2.5.在光电催化反应中,由函数发生器(GFG-8015G)输出一定大小的正弦交变电压(AC),经具有单向导通性质的二极管调制后得到半波脉冲直流电(h-DC),施加在 TNT 阳极和 Ti 网阴极两端.半波整流前后两电极间的电压波形由数字示波器(UT2100)记录,实测波形如图 1b 所示.作为比较,由数字源电流表(Keithley 2400)提供稳压直流电(DC)作为直流光电催化还原 Cr(VI)的外加电压.此外,在上述实验装置的基础上,光催化反应时,体系中不引入对电极和外加电压;电催化反应时,体系中不引入紫外光照.

反应过程中间隔一定时间取样,通过紫外可见分光光度计(新世纪, Model T6)在 349 nm 处直接测定 Cr(VI)的浓度. Cr(VI)的催化还原反应符合零级反应动力学,实验中以零级反应速率常数来比较不同情况下催化还原反应的活性,光催化(PC)、电催化(EC)及光电催化(PEC)反应的零级反应速率常数分别以 *k*_{PC}, *k*_{EC} 和 *k*_{PEC} 表示,并且以 (*k*_{PEC} - *k*_{EC})/*k*_{PC} 的值来反映光电协同效应.

图 1 (a)半波脉冲直流电光电催化还原 Cr(VI) 实验装置图和 (b)反应过程中半波脉冲直流电(上)和全波交流电(下)波形图
Figure 1 (a) The experimental set-up of PEC reduction of Cr(VI) under half-wave pulsed direct voltage and (b) images of half-wave pulsed direct voltage (up) and alternating voltage (down) in the reaction

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

利用 SEM 对 TNT 薄膜样品进行形貌表征, 其表面形貌和截面图如图 2 所示. 从图中可以看出, 采用阳极氧化法可在 Ti 片基底上垂直生长均匀规整的纳米管状 TiO_2 光催化剂, TNT 的内径约为 28 nm, 壁厚约为 8 nm, 管长约为 248 nm. 利用 XRD 对薄膜的晶型结构进行分析(见图 2a 中的插图), 图中 25.3° 处的衍射峰为锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面的特征衍射峰^[19], 表明所制备的 TNT 为锐钛矿晶型. XRD 谱图中还出现了 Ti 的衍射峰(38.4° , 40.2° , 53° , 63°), 这是因为 TNT 的长度较短, 仪器能够检测到 Ti 基底.

2.2 直流电、半波脉冲直流电及交流电光电催化还原 Cr(VI)

图 3 为在 DC, h-DC 和 AC (0.5 V, 50 Hz)三种电压驱动方式下(体系中含 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸), TNT 工作电极光催化、光电催化及电催化还原

图 2 TNT 薄膜的表面形貌(a)、截面图(b)和 XRD 谱图(插图)
Figure 2 Top (a) and cross-sectional (b) images and XRD spectra (inset) of TNT

图 3 直流电、半波脉冲直流电及交流电条件下 TNT 光催化、光电催化及电催化还原 Cr(VI)
Figure 3 The PC, PEC and EC reduction of Cr(VI) over TNT under DC, h-DC and AC

Cr(VI) 的情况. 从图中可以看出, DC 和 AC 条件下几乎无电催化反应发生, 且其光电催化反应速率常数(k_{PEC})略小于光催化, 可以推断其催化还原 Cr(VI) 的光电协同作用不存在; 而同样是 0.5 V 的 h-DC 条件下, 电催化反应速率大约是光催化的两倍. 三种电压驱动下电催化反应的差异可用半导体导电性 σ_{ac} 来解释. 半导体导电性 σ 与流经半导体的电流的频率 ω 有如下关系^[20]: $\sigma_{\text{ac}} \propto \omega^s$, 式中, s 是与温度有关的参数. DC 驱动下, ω 为 0, 半导体导电性差, 电子较难转移到外电路, 因此电催化活性不高; AC 驱动下, 工作电极上所施加的电压正负交替;

h-DC 驱动下, σ_{ac} 的值较 DC 和 AC 情况下的要大, 所以其电催化效果好.

在光电催化中, DC 和 AC 驱动下的 k_{PEC} 值均略低于它们的光催化反应速率常数 k_{PC} , 无光电协同作用发生. 这有两方面的原因, 一方面, 光电催化反应中光催化与电催化的电子转移过程都是存在的, 而 DC 和 AC 的电催化反应由于导电性的原因很小; 另一方面, 在本研究体系中, 外加直流电压高于 0.5 V 才能有效地促进 TiO_2 上光生电子和空穴的分离^[18], 所以在这里, 仅 0.5 V 的 DC 不能体现出明显的光电协同效应. 而正弦波交流电由于电压方向会周期性变化, 电子的传输方向也会反复变化, 导致光生载流子分离效果较差, 所以其 k_{PEC} 也不会高于 k_{PC} . 然而对于 h-DC 驱动下的情况, 半导体的导电性增强, 而且单方向周期性变化的外加电压能够有效地实现光生电子和空穴的分离, 所以光电催化活性远大于电催化活性和光催化活性的加和, $(k_{PEC} - k_{EC})/k_{PC}$ 达到了 2.68, 光电协同效应显著.

2.3 TNT 的 I - V 曲线

以 TNT 为阳极, Pt 为对电极, 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中, 分别测定暗态和紫外光照条件下 TNT 的 I - V 特性曲线, 结果如图 4 所示. 从图中可以看出, 紫外光照条件下的光电流高于暗电流, 且随着电压的增大而增大. 这是因为 TiO_2 在紫外光照射下激发产生的光生电子能够在外加电压的作用下经由外电路转移到 Ti 网阴极, 减少了光生电子和空穴的复合, 使有效光生电子的数目得以增加, 从而导致电路中电流的增加; 同时, 增大外加电压能够进一步提高电子和空穴的分离效率, 使量子产率增加.

图 4 TNT 在暗态和紫外光照条件下的 I - V 曲线

Figure 4 The I - V curves of TNT in dark and under UV-light irradiation

2.4 电压对光电催化还原反应的影响

在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸条件下对

TNT 光电催化及电催化还原 $Cr(VI)$ 体系施加不同大小的 50 Hz 半波脉冲直流电压, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 在所施加的电压范围内, 随着外加电压的增大, 光电催化活性和电催化活性都呈上升趋势. 这是因为, TNT 接受紫外光照射时被激发, 光生电子在半波脉冲直流电的驱动下迁移到 Ti 片基底, 然后经由外电路转移到对电极, 电子和空穴的分离效果直接受外加电压的影响. 因此在一定范围内增大电压可提升电子和空穴的分离效率, 从而增强其光电协同效应. 然而在这里, 光电催化效率随电压的增大而增加, 同时伴随着电催化的增强, 所以 $(k_{PEC} - k_{EC})/k_{PC}$ 的值没有发生明显的变化. 由此可见, 光电催化活性的增大主要来自于电催化活性随电压的增大, 而光生电子和空穴的分离效率随电压的增大增加缓慢, 说明较低的电压就能达到较好的载流子分离效果.

图 5 半波脉冲直流电驱动下电压对 TNT 光电催化还原 $Cr(VI)$ 的影响

Figure 5 Effect of the applied h-DC voltage on the PEC reduction of $Cr(VI)$ over the TNT photoanode

2.5 频率对光电催化还原反应的影响

在 0.5 V 半波脉冲直流电、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl, $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸条件下, 考察频率对 TNT 光电催化还原 $Cr(VI)$ 活性的影响, 结果如图 6 所示. 从图中可以看出, 光电催化还原反应的活性在频率为 0 即直流电条件下与光催化反应活性相当, 且随着频率的增大而增加. k_{EC} 在 50 Hz 时已超过 k_{PC} 一倍, 而在频率大于 200 Hz 时不再增加. 光电催化反应活性和 $(k_{PEC} - k_{EC})/k_{PC}$ 值也存在相似的规律, 即随着频率的增大而增大, 在 200 Hz 时达到最大, 但是 $(k_{PEC} - k_{EC})/k_{PC}$ 值在 5~200 Hz 之间变化不是很大. 由此可推断频率过高不利于电子和空穴的分离以及电催化反应的进行, 光电协同效应受到抑制.

2.6 NaCl 浓度对光电催化还原反应的影响

图 7 为不同 NaCl 浓度条件下, 柠檬酸为 $0.5 \text{ mmol} \cdot$

图6 半波脉冲直流电条件下频率对 TNT 催化还原 Cr(VI) 的影响

Figure 6 Effect of the frequency of h-DC voltage on the PEC reduction of Cr(VI) over the TNT photoanode

图7 半波脉冲直流电条件下 NaCl 浓度对 TNT 催化还原 Cr(VI) 的影响

Figure 7 Effect of the concentration of NaCl on the PEC reduction of Cr(VI) over the TNT photoanode under h-DC voltage

L^{-1} , 外加半波脉冲直流电压为 0.5 V、频率为 50 Hz 时, TNT 光电催化还原 Cr(VI) 的活性。从图中可以看出, Cr(VI) 的光电催化和电催化活性在一定浓度范围内随 NaCl 浓度增大有所增强, 之后又有所降低。但从整体上看, NaCl 的浓度对光电催化和电催化反应的影响不是非常明显; 且从 $(k_{\text{PEC}} - k_{\text{EC}})/k_{\text{PC}}$ 值的变化趋势上可以看出, 光电协同效应随 NaCl 浓度的增加呈现无规律变化, 说明体系受 NaCl 浓度的影响并不显著。这是因为, 在重金属 Cr(VI) 还原体系中, Cr(VI) 主要以离子形式存在, 反应液本身的导电能力较强, 因而额外电解质 NaCl 的加入对反应的影响不明显。由此可见, NaCl 作为电解质在重金属光电催化还原体系中与在有机物光电催化氧化体系中的作用不同。例如, 在 TiO_2 光电催化氧化 RhB 的体系中^[21], RhB 反应液本身的导电能力弱, NaCl 的加入可大大增强溶液的导电性, 进而大幅提高光电催化反

应速率; 并且在有机物光电催化氧化体系中, NaCl 解离出的 Cl^- 能被 TiO_2 表面的空穴和 $\text{OH}^\bullet$ 氧化成为 Cl_2 , HClO 和 ClO^- 等氧化性物种^[22], 这些含氯活性物种可将 RhB 等有机物氧化, 间接提升了光电催化反应的活性。对于光电催化还原 Cr(VI) 体系, Cl^- 及其可能产生的氧化性 Cl 物种在阳极附近, 而 Cr(VI) 的还原反应发生在阴极, 这些氯物种对 Cr(VI) 还原反应的负面作用影响有限。因而该体系的催化活性随 NaCl 浓度的增加变化不明显。

3 结论

采用半波脉冲直流电作为外加电源, 研究了 TiO_2 纳米管紫外光光电催化还原 Cr(VI) 。半波脉冲直流电比传统的稳压直流电和简谐交流电能够更有效地促进电子和空穴分离。半波脉冲直流电的大小和频率都会影响催化还原反应速率, 光电催化和电催化反应速率在所施加的电压范围内随电压的增大而增大, 在一定范围内随频率的增大而增大, 但是频率过高会对催化反应有一定的限制作用。体系的光电催化活性和光电协同效应受 NaCl 浓度的影响不显著。

References

- Megharaj, M.; Avudainayagam, S.; Naidu, R. *Curr. Microbiol.* **2003**, 47, 51.
- Pandey, A. K.; Pandey, S. D.; Misra, V.; Srimal, A. K. *Chemosphere* **2003**, 51, 329.
- Liu, W.; Chaspoul, F.; Lefranc, D. B.; Decome, L.; Gallice, P. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 89, 21.
- Ludwig, R. D.; Su, C.; Lee, T. R.; Wilkin, R. T.; Acree, S. D.; Ross, R. R.; Keeley, A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 7726.
- Ku, Y.; Jung, I. L. *Water Res.* **2001**, 35, 135.
- Rayman, S.; White, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, E96.
- Lakshmipathiraj, P.; Raju, G. B.; Basariya, M. R.; Parvathy, S.; Prabhakar, S. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 60, 96.
- Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2000**, 134, 139.
- Ohno, T.; Tokieda, K.; Higashida, S.; Matsumura, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 244, 383.
- Colon, G.; Maicu, M.; Hidalgo, M. C.; Navio, J. A.; Kubacka, A.; Fernandez-Garcia, M. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2010**, 320, 14.
- Lenzi, G. G.; Favero, C. V. B.; Colpini, L. M. S.; Bernabe, H.; Baesso, M. L.; Specchia, S.; Santos, O. A. A. *Desalination* **2011**, 270, 241.
- Aarthi, T.; Madras, G. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 630.
- Wang, L.-M.; Wang, N.; Zhu, L.-H.; Yu, H.-W.; Tang,

- H.-Q. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 93.
- 14 Rengaraj, S.; Venkataraj, S.; Yeon, J. W.; Kim, Y.; Li, X. Z.; Pang, G. K. H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, 77, 157.
- 15 Yoon, J.; Shim, E.; Joo, H. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, 26, 1296.
- 16 Park, M.; Heo, A.; Shim, E.; Yoon, J.; Kim, H.; Joo, H. *J. Power Sources* **2010**, 195, 5144.
- 17 Paschoal, F. M. M.; Anderson, M. A.; Zaroni, M. V. B. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 531.
- 18 Wang, Q.; Shang, J.; Zhu, T.; Zhao, F.-W. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2011**, 335, 242.
- 19 Liu, Z.; Zhang, X.; Nishimoto, S.; Jin, M.; Tryk, D. A.; Murakami, T.; Fujishima, A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 253.
- 20 Sabhapathi, V. K.; Hussain, O. M.; Uthanna, S.; Naidu, B. S.; Reddy, P. J.; Julien, C.; Balkanski, M. *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **1995**, 32, 93.
- 21 Shang, J.; Zhao, F.-W.; Zhu, T.; Wang, Q.; Song, H.; Zhang, Y.-C. *Appl. Catal. B-Environ.* **2010**, 96, 185.
- 22 Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Selcuk, H.; Anderson, M. A. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3203.

(A1107072 Zhao, C.)