

DOI:10.11918/202103056

Ti₄O₇多孔膜电极降解橙黄Ⅱ的效果与催化机制

张云澍¹, 丁晶², 高庆伟², 王琨², 赵庆良²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 哈尔滨工业大学 环境学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 为开发高效、低成本的电催化氧化系统, 在制备 Ti₄O₇ 多孔膜电极的基础上构建穿流-电催化氧化系统, 采用 X-射线衍射、压汞法、电子顺磁共振波谱等对 Ti₄O₇ 多孔膜电极进行表征, 分析穿流和非穿流模式下橙黄Ⅱ的电催化降解动力学, 探究穿流模式下管道压力、电流密度、初始污染物浓度和溶液 pH 对橙黄Ⅱ电催化降解的影响, 验证 Ti₄O₇ 多孔膜电极的循环稳定性和电催化机制。结果表明: Ti₄O₇ 多孔膜电极具有晶体纯度高、比表面积高 (10.18 m²/g)、孔径分布集中 (0.1 ~ 1.0 μm)、析氧电位高 (2.2 V vs. SHE) 等特点; 穿流模式可以增强污染物向电极表面的液相传质, 进而加速污染物的电催化降解, 穿流模式下橙黄Ⅱ的降解率可达 91.03%, 电流效率为 88.77%; 穿流模式下, 管道压力、电流密度与橙黄Ⅱ的电催化降解速率呈正相关, 不同初始质量浓度的橙黄Ⅱ (10 ~ 50 mg/L) 在穿流模式下均可以被有效降解, 最适 pH 为 3 ~ 7; Ti₄O₇ 多孔膜电极具有良好的循环稳定性, ·OH 和 SO₄⁻· 是 Ti₄O₇ 多孔膜电极电催化过程中最重要的氧化剂。

关键词: 电化学高级氧化; Ti₄O₇ 多孔膜电极; 液相传质; 橙黄Ⅱ; 动力学

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)02-0031-09

Effect and mechanism of Ti₄O₇ porous membrane electrode for orange II degradation

ZHANG Yunshu¹, DING Jing², GAO Qingwei², WANG Kun², ZHAO Qingliang²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: To develop an efficient and low-cost electrochemical oxidation system, a flow-through electrochemical oxidation process was designed based on a Ti₄O₇ porous membrane electrode. The material properties of the Ti₄O₇ porous membrane electrode were analyzed by X-ray diffraction, mercury intrusion, and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The degradation kinetics of orange II in flow-through and non-flow-through electrochemical oxidation modes were analyzed. The effects of pipeline pressure, current density, initial pollutant concentration, and solution pH on the electrochemical oxidation of orange II in the flow-through mode were investigated. The cycling stability of the Ti₄O₇ porous membrane electrode was tested, and the catalytic mechanism of the Ti₄O₇ porous membrane electrode was revealed. Results showed that the Ti₄O₇ porous membrane electrode had high crystal purity, high specific surface area (10.18 m²/g), concentrated pore size distribution (0.1 ~ 1.0 μm), and high oxygen evolution potential (2.2 V vs. SHE). The flow-through electrochemical oxidation mode could enhance the liquid-phase mass transfer of pollutants to the electrode surface, accelerating the electrooxidation of pollutants. The degradation rate of orange II in flow-through electrochemical oxidation mode was 91.03% and the current efficiency was 88.77%. In the flow-through mode, the pipeline pressure and current density had positive correlation with the degradation rate of orange II. Orange II with different initial concentrations (10 ~ 50 mg/L) could all be effectively degraded in the flow-through electrochemical oxidation mode, with the optimum pH ranging between 3 and 7. The cycling stability of the Ti₄O₇ porous membrane electrode was high. ·OH and SO₄⁻· were the main oxidants in the electrochemical oxidation process of Ti₄O₇ porous membrane electrode.

Keywords: electrochemical advanced oxidation process; Ti₄O₇ porous membrane electrode; liquid-phase mass transfer; orange II; kinetics

随着中国工业化的迅速发展, 染料废水的排放呈逐年增加趋势, 若随意排放则会对环境造成严重

的污染^[1]。橙黄Ⅱ是一种典型的偶氮染料, 其废水具有色度高、毒性强、难降解等特点, 用传统的生物法难以有效处理^[2]。目前, 染料废水常用的处理方法包括膜过滤法、氧化法和吸附法等, 其中 EAOPs (electrochemical advanced oxidation processes, 电化学高级氧化) 通过电极表面发生的氧化还原反应, 直接或间接地氧化降解水体中的有机污染物, 具有降

收稿日期: 2021-03-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51778176, 51908164);

中国博士后科学基金 (2018M643198)

作者简介: 张云澍 (1988—), 男, 讲师;

赵庆良 (1962—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 赵庆良, qlzhao@hit.edu.cn

解效率高、二次污染少、可控性强等优势,被广泛用于染料废水的处理^[3-4]。

Ti₄O₇电极具有导电性强、耐腐蚀性强、析氧电位高和成本相对低廉的特点,常用于电催化降解水中的 PPCPs (pharmaceutical and personal care products, 药物及个人护理品)、全氟化合物、偶氮染料等有机污染物,是目前最具有应用前景的电极材料^[5]。然而,目前 Ti₄O₇电极的制作通常采用真空热压或等离子喷涂工艺,成本极高^[6-8]。此外,污染物向电极表面的传质过程是限制污染物电催化降解的重要因素^[9]。近年来,研究发现电解液穿流通过电极可以加速污染物向电极表面的传质,进而加速污染物的降解并增加电流效率^[10-12]。

为了降低 Ti₄O₇电极的制作成本并增强有机污染物向 Ti₄O₇电极表面的传质,拟采用提拉浸渍-氢热还原法制备非对称 Ti₄O₇多孔膜电极,并以 Ti₄O₇多孔膜电极为基础构建穿流-电催化氧化系统,进而分析橙黄Ⅱ在穿流-电催化氧化作用下的降解动力学,研究 Ti₄O₇多孔膜电极的稳定性并揭示 Ti₄O₇多孔膜电极的催化机制。

1 实 验

1.1 Ti₄O₇多孔膜电极的制备方法

TiO₂溶胶的配制如下 (g/100 mL): PVA, 10;

TiO₂, 20; 甘油, 1.5; *N*-甲基吡咯烷酮, 1; 聚丙烯酸, 2。采用提拉浸渍法在陶瓷微滤膜 (50 mm × 30 mm × 5 mm) 基底上涂覆一层 TiO₂溶胶膜,随后将 TiO₂溶胶膜置于常温常湿条件下干燥 48 h 形成 TiO₂凝胶膜,而后在 800 ℃ 条件下高温退火 4 h,取出并冷却至室温即得到 TiO₂陶瓷膜。将 TiO₂陶瓷膜至于管式炉中,在 H₂ (120 mL/min) 气氛下 900 ℃ 退火 4 h,冷却后即制成 Ti₄O₇多孔膜电极。

1.2 实验装置和运行

采用偶氮染料橙黄Ⅱ作为特征性有机污染物,并配制橙黄Ⅱ溶液 (0 ~ 50 mg/L, 0.1 mol/L Na₂SO₄, pH 为 7) 用于电解实验。非穿流电解实验在烧杯 (250 mL) 中进行, Ti₄O₇多孔膜电极作为阳极, 钛片 (50 mm × 30 mm) 作为阴极, 两极间距 20 mm, 采用磁力搅拌器 (800 r/min) 加速电解过程中橙黄Ⅱ向电极表面的传质。穿流-电催化氧化装置如图 1 所示,实验装置均由有机玻璃制成,进水经过隔膜泵提高水压,采用三通阀门调节管道压力、管道压力表监测管道压力。电解过程中橙黄Ⅱ溶液通过循环流的方式进入电解系统, Ti₄O₇多孔膜电极作为阳极, 钛片 (50 mm × 30 mm) 作为阴极, 两极间距 20 mm。电解过程所需的电流 (2 ~ 10 mA/cm²) 由直流稳压电源 (RPS3003D-2) 提供。

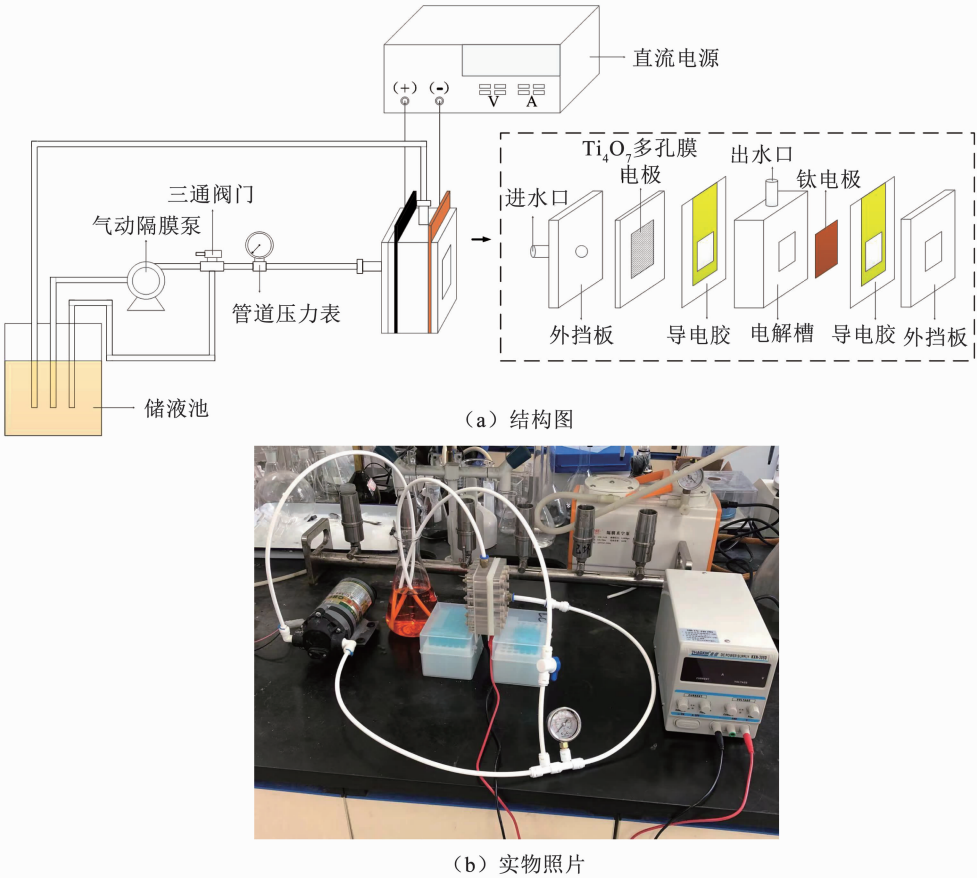


图 1 穿流-电催化氧化系统的结构与实物照片

Fig. 1 Structure diagram and photo of flow-through electrochemical system

1.3 分析方法

采用 SEM (scanning electron microscope, 扫描电子显微镜, Mira3) 对 Ti_4O_7 多孔膜电极的表面和截面进行显微观察。采用 XRD (X-rays diffraction, X-射线衍射, Ultima IV) 分析膜电极表面的晶体组成。采用氮吸附仪 (Autosorb iQ) 测定 Ti_4O_7 多孔膜电极的 N_2 吸附-解吸等温线, 并通过多点 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法计算 Ti_4O_7 多孔膜电极的比表面积。采用压汞法 (Micromeritics AutoPore IV) 测定 Ti_4O_7 多孔膜电极的孔隙率和孔径。通过测试 Ti_4O_7 多孔膜电极在 Na_2SO_4 溶液 (0.1 mol/L, pH 为 7) 中的极化曲线, 计算 Ti_4O_7 多孔膜电极的析氧电位。测试条件是: 以 Ti_4O_7 陶瓷片电极为工作电极 (2 cm × 2 cm), 铂片 (1.5 cm × 1.5 cm) 和 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 分别作为对电极和参比电极, 扫描电位为 1 ~ 3 V (vs. SHE), 扫描频率为 1 mV。采用电子顺磁共振波谱仪 (EPR) 监测 Ti_4O_7 多孔膜电极在 Na_2SO_4 溶液 (100 mmol/L, pH 为 7) 电解过程中产生的自由基, 并采用 DMPO (5,5-Dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide) 作为自由基捕获剂。采用紫外分光光度计 (UV-2450) 测定溶液中橙黄 II 的特征吸收峰和质量浓度。采用总有机碳分析仪 (VSCN8) 测定溶液中的溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC)。

1.4 拟合与计算

橙黄 II 在电解过程中的降解动力学采用准一级动力学模型进行拟合, 准一级动力学的公式为

$$\ln\left(\frac{\rho_t}{\rho_0}\right) = k_1 t \quad (1)$$

式中: ρ_t 为不同电解时间条件下溶液中橙黄 II 的质量浓度, mg/L; ρ_0 为溶液中橙黄 II 的初始质量浓度, mg/L; k_1 为准一级动力学速率常数, min^{-1} ; t 为电解反应时间, min。

电流矿化效率 (mineralization current efficiency, E_{MC}) 的计算公式为

$$E_{\text{MC}} = \frac{nFV_s\Delta_{\text{DOC}}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100\% \quad (2)$$

式中: E_{MC} 为电解过程的电流矿化效率, %; n 为有机化合物完全矿化过程的理论电子转移数; F 为法拉第常数, $F = 96485 \text{ C/mol}$; Δ_{DOC} 为电解过程中溶液 DOC 的降解量, mg; V_s 为电解溶液的体积, L; 4.32×10^7 为单位均化的转换因子, $\text{s} \cdot \text{mg}/(\text{h} \cdot \text{mol})$; m 为橙黄 II 中的碳原子数; I 为施加电流, A。

单位质量 DOC 降解能耗 $C_{m,\text{DOC}}$ 的计算公式为

$$C_{m,\text{DOC}} = \frac{E_{\text{cell}}It}{V_s\Delta_{\text{DOC}}} \quad (3)$$

式中 E_{cell} 为电解过程中平均电压, V。

2 结果与讨论

2.1 Ti_4O_7 多孔膜电极的表征

TiO_2 晶体在 H_2 气氛下热还原的过程中, 晶体内部的氧空位逐渐增加, 逐渐从金红石型转变为 Magnéli 相 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $4 \leq n \leq 10$)。如图 2 所示, 在退火温度为 900 °C、退火时间为 4 h 的条件下, TiO_2 被 H_2 还原, 每隔 4 层金红石结构单元产生一个共用氧原子的剪切面, 形成氧空位, 转变成高纯相的 Ti_4O_7 晶体。氧空位的产生改变了原有晶体的核外电子轨道, 使 Ti_4O_7 具有导体的性质。此外, 氧空位可以产生晶格缺陷, 提供催化位点。

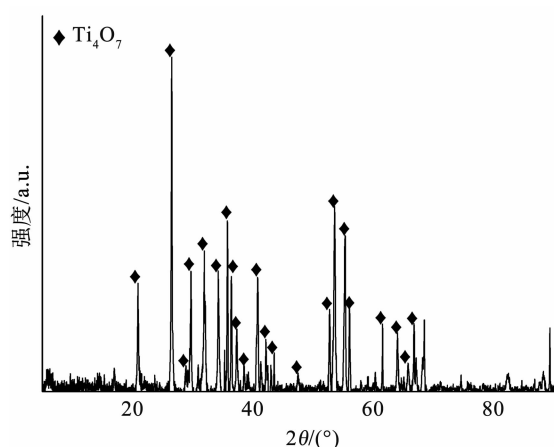


图 2 Ti_4O_7 多孔膜电极的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ti_4O_7 porous membrane electrode

通过 SEM 观察 Ti_4O_7 多孔膜电极表面和截面的微观结构, 结果如图 3 所示。陶瓷微滤膜基底与 Ti_4O_7 膜的微观结构差异非常明显, 陶瓷微滤膜基底是由不规则陶瓷颗粒堆积而成, Ti_4O_7 膜则是由直径约 1 μm 的规则 Ti_4O_7 颗粒热烧结形成的 (图 3(a))。 Ti_4O_7 膜层紧密烧结在陶瓷微滤膜表面, 膜层分布均匀, 厚度为 48 ~ 51 μm (图 3(b))。 Ti_4O_7 膜层表面粗糙, Ti_4O_7 颗粒在退火过程中部分烧结在一起, 形成均匀分布的孔状结构 (图 3(c))。

通过 N_2 吸脱附实验分析了 Ti_4O_7 多孔膜电极的比表面积和孔隙特征, 结果如图 4 所示。 Ti_4O_7 多孔膜电极的 N_2 吸脱附等温线与其他大孔无机非金属材料相似, 符合 III 型等温线 (图 4(a))^[13]。 Ti_4O_7 多孔膜电极在低压区对 N_2 的吸附速率较低, 而在高压区对 N_2 的吸附速率明显提高。此外, 等温曲线没有明显的滞回环, 证明了 Ti_4O_7 多孔膜电极的介孔分布极少。 Ti_4O_7 多孔膜电极的比表面积为 10.18 m^2/g , 相比平板电极, 多孔电极具有更高的比表面积, 可以提供更多的催化位点, 增强电极的电催

化性能。 Ti_4O_7 多孔膜电极的孔径分布集中,主要分布在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ (图 4(b)),符合微滤膜的孔径标

准^[14]。此外, Ti_4O_7 多孔膜电极的孔隙率为 47.63%,具有较高的膜通量。

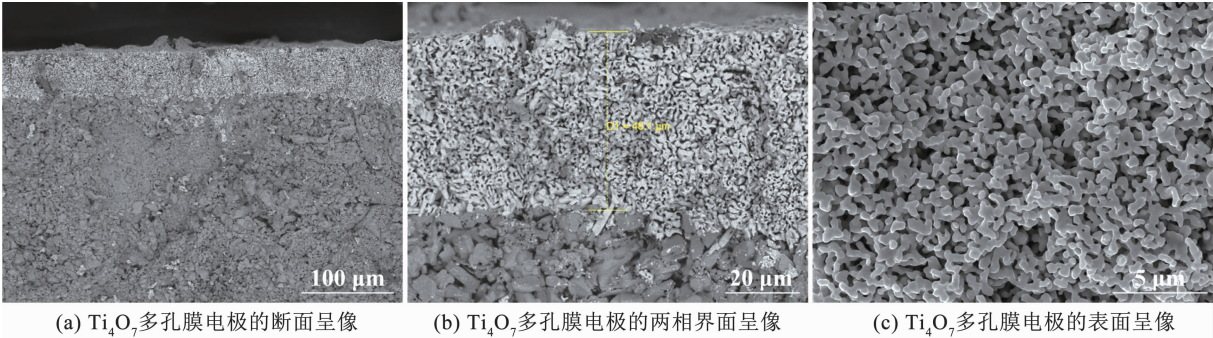


图 3 Ti_4O_7 多孔膜电极的 SEM 呈像

Fig. 3 SEM images of Ti_4O_7 porous membrane electrode

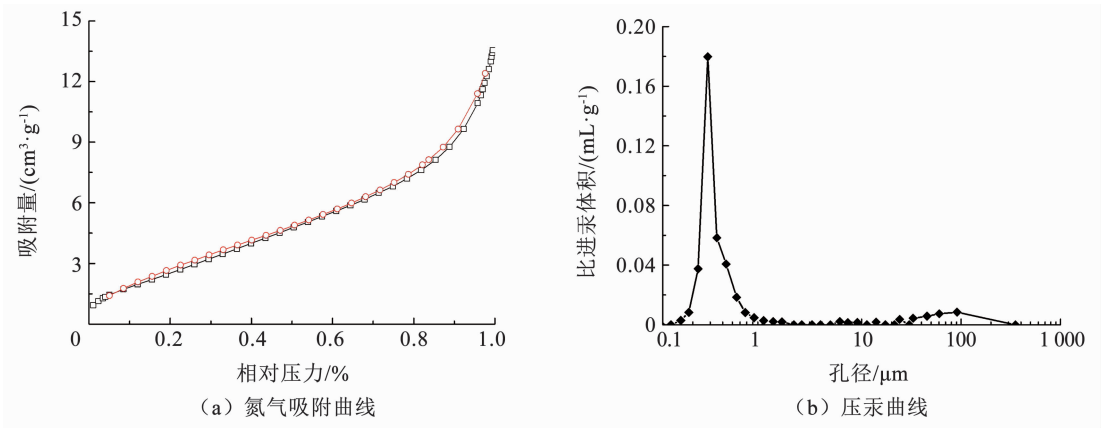


图 4 Ti_4O_7 多孔膜电极的氮气吸附曲线和压汞曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption curves and mercury pressure curves of Ti_4O_7 porous membrane electrode

已有研究将多孔 Ti_4O_7 陶瓷电极用于电催化降解水中的全氟辛酸磺酸,电极的孔隙率为 21.6%,孔径为 $2.8 \sim 3.6 \mu\text{m}$,全氟辛酸在 Ti_4O_7 陶瓷电极作用下的降解率高达 93.1%,远高于 Ce 掺杂的 PbO_2 电极和 BDD 电极^[15]。本研究制备的 Ti_4O_7 多孔膜电极的孔径分布更窄,孔隙率更大,因此,推断其具有较强的电催化效果。

通过线性伏安扫描获得了 Ti_4O_7 多孔膜电极的极化曲线,如图 5 所示。 Ti_4O_7 多孔膜电极在 pH 为中性的硫酸钠溶液(0.1 mol/L)中的析氧电位可达 $2.2 \text{ V}(\text{vs. SHE})$ 。表 1 为不同电极的析氧电位,以 Pt 电极作为标准,析氧电位低于 Pt 电极的称为活性电极,而析氧电位高于 Pt 电极的称为非活性电极。活性阳极表面分子的轨道中存在大量孤对电子,容易被电极表面吸附的 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基)氧化,最终形成氧气;而非活性阳极表面分子轨道中的电子在各轨道中分布稳定, $\cdot\text{OH}$ 通常以物理吸附的方式吸附在电极表面。 $\cdot\text{OH}$ 的标准氧化还原电位高达 $2.8 \text{ V}(\text{vs. SHE})$,是 EAOPs 中最重要的氧化剂^[16]。因此, Ti_4O_7 多孔膜电极的析氧电位与 BDD 电极相

近,是一种非活性电极,适用于 EAOPs 的阳极^[17]。

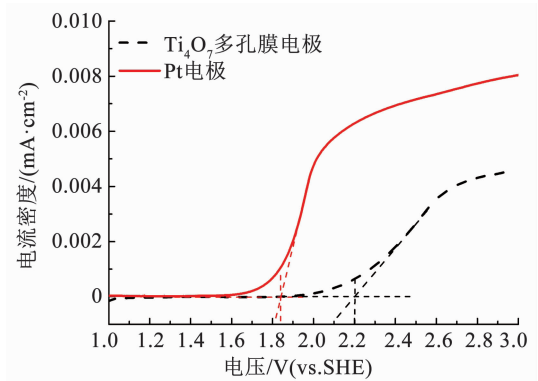


图 5 Ti_4O_7 多孔膜电极的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of Ti_4O_7 porous membrane electrode

表 1 不同电极的析氧电位

Tab. 1 Oxygen evolution potential of different electrodes

电极材料	析氧电位/ $\text{V}(\text{vs. SHE})$	电极材料	析氧电位/ $\text{V}(\text{vs. SHE})$
RuO_2	$1.4 \sim 1.7$	PbO_2	$1.8 \sim 2.0$
IrO_2	$1.5 \sim 1.8$	SnO_2	$1.9 \sim 2.2$
Pt	$1.6 \sim 1.9$	BDD	$2.2 \sim 2.6$
石墨	1.7		

2.2 Ti_4O_7 多孔膜电极对橙黄 II 的降解效果分析

2.2.1 穿流和非穿流模式下橙黄 II 的降解效果对比

在电流密度为 5 mA/cm^2 、极间距为 2 cm 的条件下,采用穿流和非穿流模式电催化降解橙黄 II,结果如图 6 所示。相比非穿流模式,橙黄 II 溶液在穿流模式下的降解过程中脱色效果更为显著,非穿流模式下溶液中橙黄 II 的终质量浓度降低至 $(15.08 \pm 0.63) \text{ mg/L}$,降解率为 69.85% ,而在穿流模式下溶液中橙黄 II 的终质量浓度降低至 $(4.49 \pm 0.82) \text{ mg/L}$,降解率为 91.03% (图 6(a))。穿流和非穿流模式下,橙黄 II 降解曲线的准一级动力学拟合相关系数(R^2)分别为 0.97 和 0.99 (图 6(b)),说明穿流模式和非穿流模式下溶液中橙黄 II 的降解过程符合准一级动力学。穿流模式和非穿流模式下橙黄 II 降解过程的 k_1 分别为 0.0554 和 0.0233 min^{-1} ,溶液中橙黄 II 半衰期($t_{1/2}$)分别为 12.51 和 29.75 min 。穿流和非穿流模式下,在 60 min 的电解过程中溶液中 DOC 的终质量浓度分别为 6.74 和 12.58 mg/L ,DOC 降解率分别为 74.23% 和 51.61% (图 6(c))。穿流和非穿流模式下溶液中橙黄 II 的 E_{MC} 分别为 88.77% 和 62.08% ,溶液中橙黄 II 的 $C_{\text{m,DOC}}$ 分别为 0.49 和 0.66 kWh/g 。

橙黄 II 的电催化降解过程主要包括橙黄 II 向电极表面的传质和橙黄 II 在电极表面的电子转移。橙黄 II 的电子转移过程主要是与电极表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 之间发生氧化还原反应,进而被氧化降解。然而, $\cdot\text{OH}$ 在水中的存活时间仅有几纳秒,因此,污染物向电极表面的传质过程通常是污染物的电催化降解的限速过程^[18]。非穿流模式和穿流模式下的电流密度和两极间距是相同的,说明两种模式下污染物在电极表面的电子转移过程基本一致。而在穿流模式下,溶液中橙黄 II 的降解速率远高于非穿流模式,证明了穿流模式具有更高效的污染物液相传质效率。其他研究比较了非穿流和穿流模式下层状 Ti_4O_7 电极对苯达松的电催化降解效果,发现在非穿流模式下,6 h 后苯达松的降解率仅为 7% ,而在穿流模式下,6 h 后苯达松的降解率高达 85% ^[19],说明穿流模式可以增强苯达松与电极表面间的传质,与本研究观点一致。

2.2.2 穿流-电催化氧化系统的反应条件对橙黄 II 降解的影响

为了考察不同的反应条件穿流-电催化氧化系统对橙黄 II 降解的影响,分别分析了不同管道压力、电流密度、橙黄 II 初始质量浓度和 pH 条件下橙黄 II 的降解效果,结果如图 7 和表 2 所示。

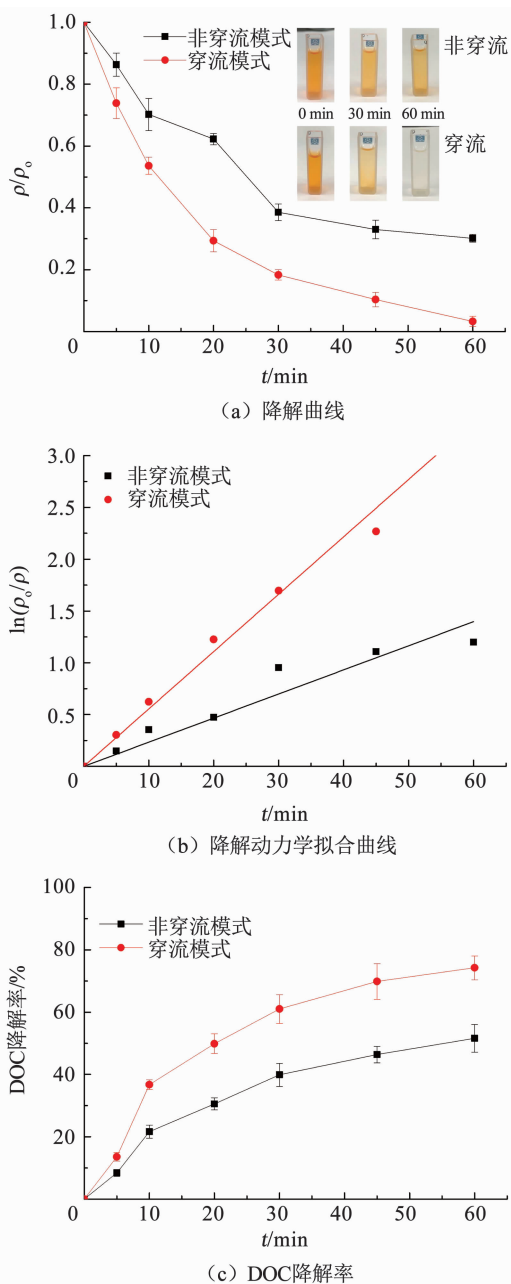


图 6 橙黄 II 在穿流和非穿流模式下的降解曲线和降解动力学拟合曲线

Fig. 6 Fitting of orange II degradation curves and kinetics curves in flow-through and non-flow-through modes

随着管道压力从 0.02 MPa 升高至 0.10 MPa , Ti_4O_7 多孔膜电极的膜通量从 0.012 cm/s 升高至 0.021 cm/s ,反映了橙黄 II 向 Ti_4O_7 多孔膜电极表面的传质速率增加。受传质的影响,溶液中橙黄 II 的降解速率也随管道压力的提高而增加, k_1 从 0.044 min^{-1} 增加至 0.060 min^{-1} ,橙黄 II 的终质量浓度从 3.55 mg/L 降低至 1.40 mg/L (图 7(a))。

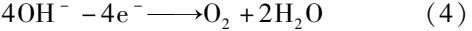
电流密度对橙黄 II 降解的影响非常显著,随着电流密度从 2 mA/cm^2 升高至 10 mA/cm^2 ,溶液中橙黄 II 的终质量浓度从 12.3 mg/L 降低至 1.50 mg/L ;橙黄 II 降解过程的 k_1 从 0.023 min^{-1} 增加至 0.057 min^{-1} ,

提高了 1.48 倍(图 7(b))。已有研究采用热压法制备了多孔 Ti_4O_7 电极并催化降解四环素溶液,发现当系统的电流密度提升至 2 mA/cm^2 后,溶液中四环素的降解速率不再随着电流密度的提升而增加^[20]。在传统的电催化系统中,随着电流密度的增加,电极表面的电子转移逐渐增强,产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和空穴等氧化物加速污染物的降解。然而,随着电极表面污染物的快速消耗,污染物向电极表面的传质过程逐渐代替污染物在电极表面的电子转移过程,成为污染物降解的限速步骤。 Ti_4O_7 多孔膜电极在穿流模式下可以极大地增强污染物向电极表面的传质。因此,在穿流模式下,随着电流密度的提升,溶液中橙黄 II 的降解速率可以显著地增加。

当橙黄 II 的质量浓度从 10 mg/L 增加至 20 mg/L 时,橙黄 II 降解过程的 k_1 从 0.069 min^{-1} 降低至 0.057 min^{-1} 。而随着初始橙黄 II 质量浓度的继续增加,橙黄 II 降解过程的 k_1 变化很小(图 7(c))。在传统的电催化氧化系统中,随着污染物初始质量浓度的持续升高,污染物降解的准一级动力学速率常数显著下降,反映了污染物向电极表面的传质是污染物电催化降解的限速步骤^[21]。 Ti_4O_7 多孔膜电极具有较高的比表面积,在电催化过程中可以提供

更多的催化位点,降低电子转移过程对污染物电催化降解的限制。此外,穿流模式下可以极大程度地增强橙黄 II 向电极表面的传质,降低了传质过程对污染物电催化降解的限制。因此,高质量浓度橙黄 II 溶液降解过程的 k_1 基本不变,说明橙黄 II 的降解没有受到电子转移过程和传质过程的限制。

溶液的 pH 对橙黄 II 电催化降解过程的影响较小,经过 60 min 的电催化降解后,不同 pH 溶液中橙黄 II 的降解率均在 95% 以上。随着溶液中 pH 的增加,橙黄 II 降解过程的 k_1 从 0.060 min^{-1} 缓慢降低至 0.050 min^{-1} (图 7(d))。在阳极氧化过程中,析氧反应是重要的副反应,如式(4)所示:



在低 pH 条件下,溶液中 OH^- 的活度偏低,阳极的析氧过电位升高,析氧反应受到抑制,电催化产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应效率升高,污染物的降解速率增加。而随着 pH 的增加,溶液中 OH^- 的活度逐渐升高,阳极的析氧过电位逐渐降低,析氧反应逐渐活跃,抑制了电催化产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应,污染物的降解速率降低。此外,阳极的析氧反应会在阳极表面形成大量的微气泡,影响污染物向阳极表面的传质,也会导致污染物电催化降解速率的降低。

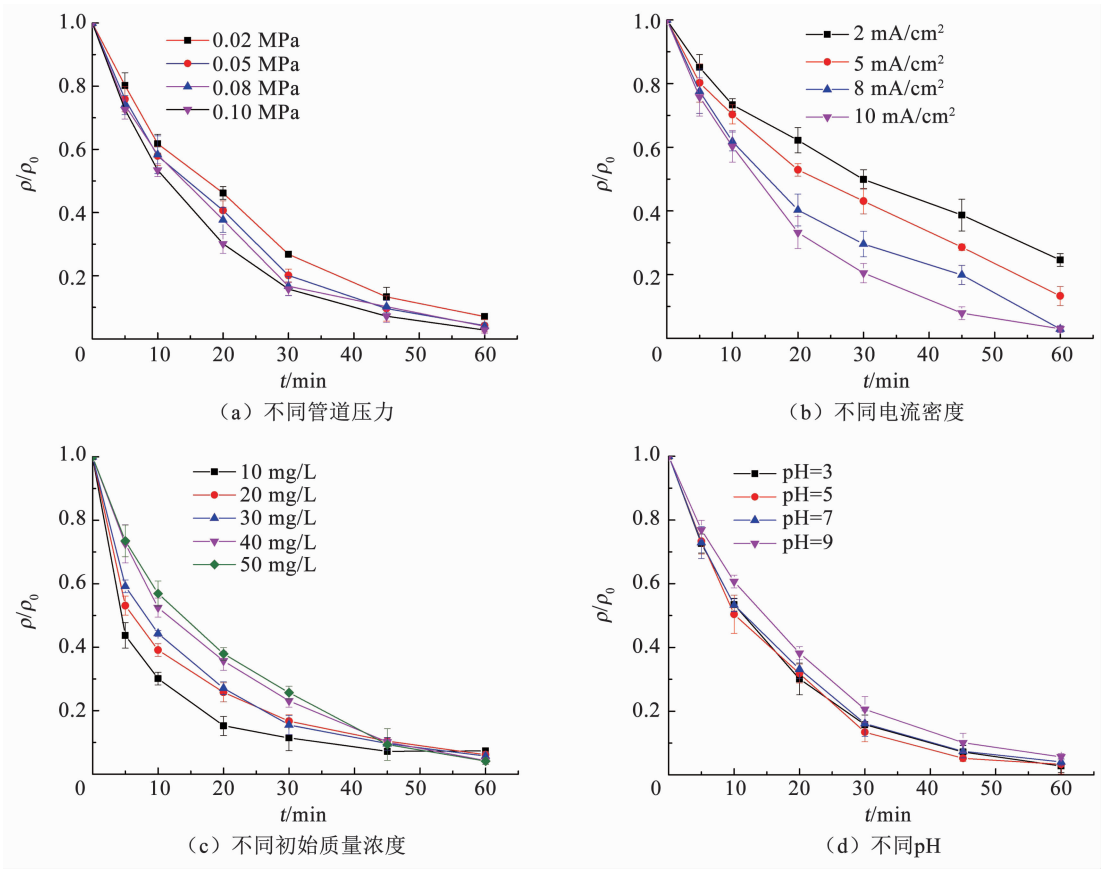


图 7 橙黄 II 在不同反应条件下的降解曲线

Fig. 7 Orange II degradation curves in different conditions

表 2 橙黄II在不同反应条件下降解的准一级动力学拟合参数
Tab. 2 Pseudo first-order kinetic fitting parameters for orange II degradation

反应条件	数值	k_1/min^{-1}	R^2
管道压力/MPa	0.02	0.044	0.99
	0.05	0.052	0.99
	0.08	0.053	0.99
	0.10	0.060	0.99
电流密度/ $(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	2	0.023	0.99
	5	0.031	0.99
	8	0.049	0.96
	10	0.057	0.99
初始质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	10	0.069	0.97
	20	0.057	0.97
	30	0.058	0.99
	40	0.051	0.98
	50	0.051	0.99
pH	3	0.060	0.99
	5	0.061	0.99
	7	0.056	0.99
	9	0.050	0.99

2.3 Ti_4O_7 多孔膜电极的稳定性和催化机制分析

2.3.1 Ti_4O_7 多孔膜电极的稳定性分析

通过循环降解实验验证 Ti_4O_7 多孔膜电极的稳定性,结果如图 8 所示。相比初始 Ti_4O_7 多孔膜电极的表面形貌,循环 10 次后的膜电极表面会产生大量坑洼,这是由穿流降解过程和超声清洗过程产生的水力冲击所致。循环前后 Ti_4O_7 多孔膜电极表面的物相变化(图 9)表明,相比初始 Ti_4O_7 多孔膜电极,循环 10 次后膜电极表面的物相组成仍为纯相 Ti_4O_7 晶体,但 Ti_4O_7 晶体的结晶度相比初始的膜电极略低,这是由于水力冲击导致 Ti_4O_7 多孔膜电极表面损伤,使得 Ti_4O_7 晶体部分流失并露出底层的非晶陶瓷膜,在 XRD 衍射结果中体现为较低的结晶度。10 次循环降解过程中橙黄 II 的降解效率基本一致,说明膜电极在多次循环下具有良好的稳定性(图 10),虽然在水力冲击的条件下会导致表面 Ti_4O_7 晶体的损失,但电极表面仍存在足够的催化位点,橙黄 II 降解过程不会受电子转移步骤控制。

2.3.2 Ti_4O_7 多孔膜电极的催化机制分析

使用 DMPO 捕获电解过程中阳极表面产生的自由基,并通过 EPR 对自由基进行定性,分析在电催化氧化过程中 Ti_4O_7 多孔膜电极的作用机制,结果如图 11 所示。在未通电的 Na_2SO_4 (0.1 mol/L) 体

系中, Ti_4O_7 多孔膜电极表面的电解液没有检测到任何自由基(图 11(a));而在 10 mA/cm² 的电流密度条件下, Ti_4O_7 多孔膜电极表面的电解液中检测出了 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和 DMPO- $\text{SO}_4\cdot^-$ 的特征波形(图 11(b))。结果证明了在 Na_2SO_4 (0.1 mol/L) 体系中, Ti_4O_7 多孔膜电极表面在电催化过程可以产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4\cdot^-$ (硫酸根自由基)。

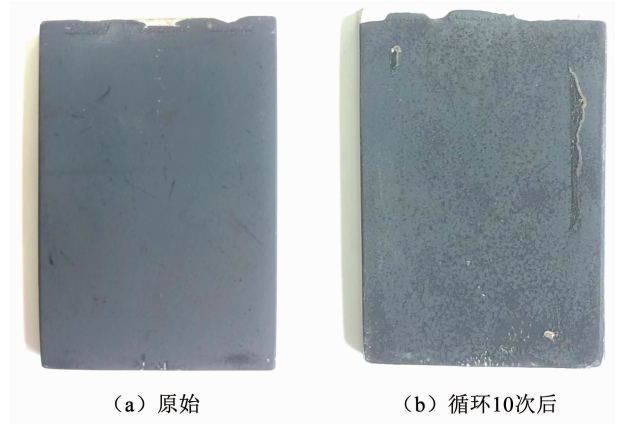


图 8 原始与循环 10 次后 Ti_4O_7 多孔膜电极的表面形貌
Fig. 8 Surface images of Ti_4O_7 porous membrane electrode before and after 10 cycles

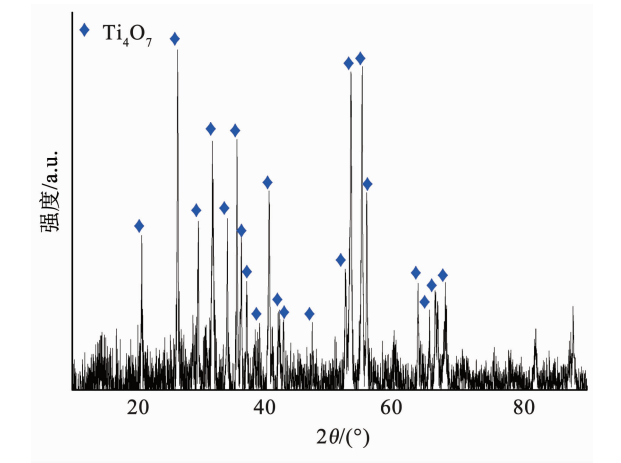


图 9 循环 10 次后 Ti_4O_7 多孔膜电极的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of Ti_4O_7 porous membrane electrode after 10 cycles

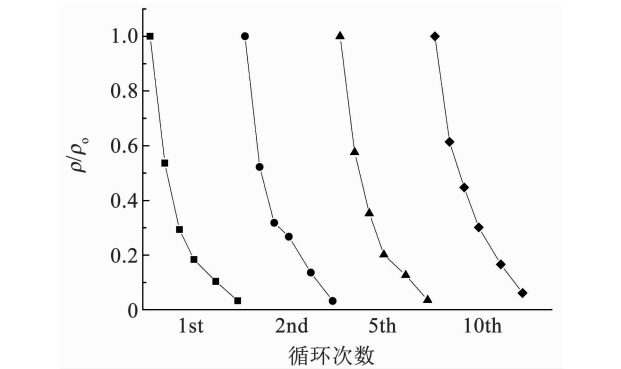


图 10 不同循环次数下橙黄 II 的降解曲线
Fig. 10 Orange II degradation curves under different cycles

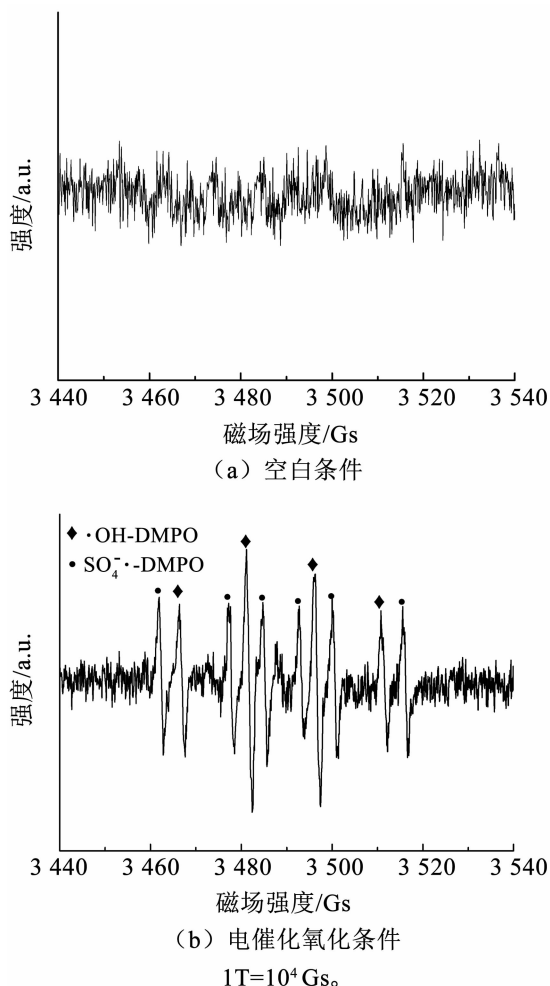
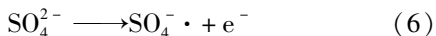
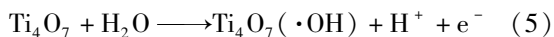


图 11 空白和电催化氧化过程电极表面的 EPR 图谱

Fig. 11 EPR spectrum of electrode surface of blank and electrochemical oxidation process

电催化产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应式如下:



已有文献表明, Ti_4O_7 电极表面产生的 $\cdot\text{OH}$ 是降解有机污染物过程中最主要的氧化物质^[17], 但还没有研究证明 Ti_4O_7 电极表面可以氧化 SO_4^{2-} 形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是一种氧化性极强的自由基, 其标准氧化还原电位为 2.5 ~ 3.1 V (vs. SHE), 与 $\cdot\text{OH}$ 的氧化性相近。相比 $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更好的稳定性, 并且对 pH 的影响不是很敏感。因此, 与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 被认为是更具有应用前景的氧化剂。有研究发现, BDD 电极表面可以氧化溶液中的 SO_4^{2-} 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 进而氧化降解溶液中的双酚 A^[22]。 Ti_4O_7 多孔膜电极具有与 BDD 电极相似的析氧电位, 同时具有高的比表面积, SO_4^{2-} 可以在 Ti_4O_7 多孔膜电极表面被氧化形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

3 结 论

1) 采用溶胶凝胶-氢气热还原法制备了 Ti_4O_7 多孔膜电极, 其具有较高的比表面积、集中的孔径分布、较高的孔隙率, 是一种功能性的陶瓷微滤膜; Ti_4O_7 多孔膜电极的析氧电位高达 2.2 V (vs. SHE), 属于非活性电极。

2) 穿流-电催化氧化系统可以显著增强橙黄 II 向 Ti_4O_7 多孔膜电极表面的液相传质并加速橙黄 II 的降解, 橙黄 II 在非穿流和穿流模式下的降解过程均符合拟一级动力学, 反应速率常数分别为 0.023 和 0.055 min^{-1} , 电流效率分别为 62.08% 和 88.77%。

3) Ti_4O_7 多孔膜电极具有良好的稳定性, 虽然表面在多次降解实验后受到一定的水力冲击损伤, 但不影响其表面的物相结构和催化性能; 在硫酸盐电解液体系中, Ti_4O_7 多孔膜电极表面在电解过程可以产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 具有极强的氧化活性。

参考文献

- [1] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84
REN Nanqi, ZHOU Xianjiao, GUO Wanqian, et al. A review on treatment methods of dye wastewater[J]. CIESE Journal, 2013, 64(1): 84. DOI:10.3969/j.issn.0438-1157.2013.01.011
- [2] 王光华, 万栋, 李文兵, 等. 磁性膨润土的制备、表征及类 Fenton 催化降解橙黄 II [J]. 环境工程学报, 2014, 8(5): 1857
WANG Guanghua, WAN Dong, LI Wenbing, et al. Synthesis, characterization and Fenton-like degradation for Orange II of magnetic bentonite[J]. Chinese Journal of Environment Engineering, 2014, 8(5): 1857
- [3] RADJENOVIC J, SEDLAK D L. Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11292. DOI: 10.1021/acs.est.5b02414
- [4] SEIBERT D, ZORZO C F, BORBA F H, et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by electrochemical advanced oxidation processes; a review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 748: 141527. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141527
- [5] HUANG Dahong, WANG Kaixuan, NIU Junfeng, et al. Amorphous Pd-loaded Ti_4O_7 electrode for direct anodic destruction of perfluorooctanoic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(17): 10954. DOI:10.1021/acs.est.0c03800
- [6] GANIYU S O, OTURAN N, RAFFY S, et al. Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: a case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin [J]. Water Research, 2016, 106: 171. DOI:10.1016/j.watres.2016.09.056
- [7] GANIYU S O, OTURAN N, RAFFY S, et al. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) ceramic

electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte medium [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 208: 142. DOI:10.1016/j.seppur.2018.03.076

[8] GENG Ping, SU Jingyang, MILES C, et al. Highly-ordered Magnéli Ti_4O_7 nanotube arrays as effective anodic material for electro-oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2015, 153: 316. DOI:10.1016/j.electacta.2014.11.178

[9] 曲有鹏, 吕江维, 冯玉杰, 等. 硼掺杂金刚石薄膜电极降解青霉素 G 钠废水机制[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2020, 52(6): 119

QU Youpeng, LÜ Jiangwei, FENG Yujie, et al. Degradation mechanism of penicillin G sodium wastewater at boron-doped diamond electrodes[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2020, 52(6): 119. DOI: 10.11918/202002048

[10] LIU Siqu, WANG Yi, ZHOU Xiezheng, et al. Improved degradation of the aqueous flutriafol using a nanostructure macroporous PbO_2 as reactive electrochemical membrane[J]. Electrochimica Acta, 2017, 253: 357. DOI:10.1016/j.electacta.2017.09.055

[11] ZAKY A M, CHAPLIN B P. Porous substoichiometric TiO_2 anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6554. DOI:10.1021/es401287e

[12] MONTEIL H, PECHAUD Y, OTURAN N, et al. Pilot scale continuous reactor for water treatment by electrochemical advanced oxidation processes: development of a new hydrodynamic/reactive combined model[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127048. DOI:10.1016/j.cej.2020.127048

[13] DUAN Li, FAN Jinlong, WANG Yufeng, et al. Fabrication of a novel porous silica-based extraction resin and application in the adsorption of trivalent actinides [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124015. DOI:10.1016/j.colsurfa.2019.124015

[14] ZHAO Yijing, ZHANG Yan, XING Weilong, et al. Treatment of titanium white waste acid using ceramic microfiltration membrane [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 111(1): 31. DOI:10.1016/j.cej.2004.12.038

[15] LIN Hui, NIU Junfeng, LIANG Shangtao, et al. Development of macroporous Magnéli phase Ti_4O_7 ceramic materials: as an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 354: 1058. DOI:10.1016/j.cej.2018.07.210

[16] SOPAJ F, OTURAN N, PINSON J, et al. Effect of the anode materials on the efficiency of the electro-Fenton process for the mineralization of the antibiotic sulfamethazine[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2016, 199: 331. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.06.035

[17] YOU Shijie, LIU Bo, GAO Yifan, et al. Monolithic porous Magnéli-phase Ti_4O_7 for electro-oxidation treatment of industrial wastewater[J]. Electrochimica Acta, 2016, 214: 326. DOI:10.1016/j.electacta.2016.08.037

[18] SOPAJ F, RODRIGO M A, OTURAN N, et al. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency: application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 286. DOI:10.1016/j.cej.2014.09.100

[19] BARNI M F S, DOUMIC L I, PROCACCINI R A, et al. Layered platforms of Ti_4O_7 as flow-through anodes for intensifying the electro-oxidation of bentazon [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 263: 110403. DOI:10.1016/j.jenvman.2020.110403

[20] LIANG Shangtao, LIN Hui, YAN Xiufen, et al. Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti_4O_7 porous anode: kinetics, products, and toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 628. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.109

[21] WANG Jianbing, ZHI Dan, ZHOU Hao, et al. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a $\text{Ti}/\text{Ti}_4\text{O}_7$ anode [J]. Water Research, 2018, 137: 324. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.030

[22] DING Jing, BU Lingjun, ZHAO Qingliang, et al. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 121789. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121789

(编辑 刘 彤)