

TiO₂ 电极光电催化降解化学毒剂模拟剂研究

王思静, 朱艳艳, 彭靖棠, 张瑞彩

(中国人民解放军 93213 部队, 北京 100085)

[摘要] 利用阳极氧化法在钛片基底上制得 TiO₂ 电极, 采用此电极在紫外光的照射下对光电催化降解化学毒剂模拟剂甲基磷酸二甲酯(DMMP)的效果进行了研究。通过场发射扫描电子显微镜、电化学工作站和 UV-Vis 漫反射光谱仪分别对电极进行了形貌、光电性能和光学性质表征, 发现钛片基底上整齐均匀排布着管口直径约为 60~80 nm 的纳米管阵列, 且该电极在紫外光下的光电性能优于可见光下, 在 200~300 nm 的紫外波段下有更强的光学性能。此外, 对比了该电极在光催化(PC)、电催化(EC)和光电催化(PEC)3 种作用下对 DMMP 的降解效果, 并在 PEC 作用下初步探索了外加偏压和电解质浓度分别对 DMMP 降解效果的影响。结果表明, PEC 作用下 DMMP 的降解率高于 PC 和 EC 作用下的降解率。原因是在光电协同作用下, 外加偏压促进了紫外光催生的电子和空穴分离, 使得电极表面的 O₂^{·-} 和 ·OH 数量增多, 极大地提高了催化反应速率。在初步探索实验中得出, 外加偏压 1.5 V、电解液中 Na₂SO₄ 浓度为 0.3 mol/L 的条件下, TiO₂ 电极在光电催化作用下对 DMMP 的降解效果最佳, 降解率达到 91.7%。

[关键词] TiO₂ 电极; 光电催化; 化学毒剂模拟剂

[中图分类号] X703; O643.36 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0133-06

Photoelectrocatalytic degradation of chemical warfare agent simulant by TiO₂ electrode

WANG Sijing, ZHU Yanyan, PENG Jingtang, ZHANG Ruicai

(Unit 93213 of the PLA, Beijing 100085, China)

Abstract: TiO₂ electrode prepared on titanium substrate by anodic oxidation method was used to study the photocatalytic degradation of chemical warfare agent simulant dimethyl methphosphate (DMMP) under UV irradiation. The morphology, photoelectric properties and optical properties of the electrode were characterized by field emission scanning electron microscope, electrochemical workstation and UV-Vis diffuse reflectance spectrometer, respectively. It was found that the titanium substrate was neatly and uniformly arranged with a tube diameter of about 60~80 nm, and the photoelectric performance of the electrode under ultraviolet light was better than that under visible light. It had stronger optical properties in the ultraviolet band of 200~300 nm. In addition, the degradation effects of the electrode on DMMP under photocatalytic (PC), electrocatalytic (EC) and photoelectrocatalytic (PEC) were compared, and the effects of external bias voltage and electrolyte concentration on DMMP degradation under the action of PEC were preliminarily explored. The results showed that the degradation rate of DMMP by PEC was higher than that by PC and EC. The reason was that under the photoelectric synergy, the additional bias promoted the separation of electrons and holes induced by ultraviolet light, which increased the amount of O₂^{·-} and ·OH on the electrode surface and greatly improved the catalytic reaction rate. In the preliminary exploratory experiment, it was concluded that under the condition of 1.5 V bias voltage and 0.3 mol/L Na₂SO₄, the degradation effect of DMMP by TiO₂ electrode under the photoelectric catalysis was the best, and the degradation rate reached 91.7%.

Key words: TiO₂ electrode; photoelectrocatalytic; chemical warfare agent simulant

化学毒剂因剧毒、高效且性能稳定, 又可填装于多种弹药和导弹中使用, 成为军事装备的主要大规

模杀伤性武器, 对化学毒剂的洗消降解始终是相关科研的研究重点^[1]。目前各国现役的毒剂洗消剂腐

蚀性强,且化学毒剂洗消产生的高毒性废液稳定性好,采取传统的降解方法难以处理,故研制降解彻底、反应温和的毒剂及其废液的洗消降解技术有着重要的现实意义^[2]。鉴于《禁止化学武器组织》(OPCW)的严格管控,对化学毒剂降解消除的研究通常都是利用与其化学结构相似的模拟剂进行。

光催化技术能将有机污染物完全矿化成 CO_2 、 H_2O 及无机离子等产物,无二次污染^[3],且已经在化学毒剂的降解领域被广泛研究^[4-6]。然而,目前光催化技术存在的瓶颈问题是光生电子-空穴复合率高、量子效率低,导致降解效果较差。为解决这一难题,研究者提出在光催化基础上通过外加偏压实现光生电子和空穴的高效分离,即光电催化技术^[7-9],该技术提高了量子效率,增大了目标物降解率,也避免了粉末光催化剂后续的分离问题。在诸多光催化材料中, TiO_2 因物理化学性质稳定、光催化活性高、无毒无害且原料易得等优势,在光催化研究领域成为了首要选择^[10-11]。

迄今为止,将光电催化技术应用于化学毒剂降解的研究仍未见报道。笔者提出利用光电催化技术降解化学毒剂模拟剂的研究,拟选用综合能力较强的 TiO_2 作为光催化阳极材料,常用的甲基磷酸二甲酯(DMMP)作为化学毒剂模拟剂^[12]。实验通过阳极氧化法制备得到形貌均匀、性能优异的 TiO_2 纳米管阵列作为光催化阳极材料,并开展了采用此电极光电催化降解DMMP的初步实验探索,以期对化学毒剂及其洗消废液的降解消除提供技术参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂、材料和仪器

试剂:DMMP、无水乙醇、丙酮、氢氟酸(HF)、硝酸(HNO_3)、乙二醇、无水硫酸钠(Na_2SO_4),均为分析纯(质量分数 $>99.5\%$);甲醇,色谱纯(质量分数 $>99.9\%$)。所有试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

材料:钛片(20 mm×40 mm×1.5 mm),铂电极(30 mm×30 mm×0.5 mm),饱和甘汞电极(SCE),电极夹,金相砂纸W28(28~20 μm)、W7(7~5 μm)、W3(3.0~2.5 μm),石英反应池(40 mm×40 mm×80 mm)。

仪器:FA1004电子天平、马弗炉、PLS-XSE300氙灯光源、紫外灯(5 W)、磁力搅拌器、大华DH1765-3型程控直流稳压稳流电源、KQ-100DE数控超声波清洗器。

1.2 实验方法

1.2.1 TiO_2 纳米管电极的制备

钛片预处理:将钛片分别用W28、W7、W3金相砂纸打磨,再依次置于无水乙醇、丙酮和去离子水中超声清洗30 min,将清洗后的钛片浸泡在体积比为1:4:5的 $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中1 min,进行化学抛光。

阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管电极:以80 mL乙二醇、9 mL去离子水为混合溶剂配制0.25 mol/L的 NH_4F 溶液为电解液。采用双电极体系装置,工作电极为预处理钛片,对电极为铂电极,分别与直流稳压电源的正极和负极相连,两电极间施加电压40 V,保持约1.5 cm的距离。实验过程不进行搅拌处理,反应5 h,结束后将制备的样品材料依次放入乙二醇、乙醇溶剂中超声处理5 min以清洗表面残留的化学物,并在70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥30 min。将干燥后的样品放入马弗炉,升温速率为4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,在450 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧3 h,得到最终的 TiO_2 纳米管电极。

1.2.2 材料的表征

(1) 形貌表征

采用扫描电镜(SEM)测试 TiO_2 的微观形貌,电子束加速电压为100 kV。

(2) 光电性能表征

采用CHI660B电化学工作站测定光电流密度曲线。采用三电极体系,以铂电极为对电极、SCE为参比电极、 TiO_2 纳米管为工作电极, Na_2SO_4 溶液为电解液,紫外灯和全波段氙灯作光源,设置电位为1 V,每隔100 s进行有光无光测试,测试时长900 s。

(3) 光学性质表征

将日本Hitachi公司制造的UV-3010 UV-Vis漫反射光谱仪装上积分球后测试催化剂样品的吸收光谱,以 BaSO_4 压片作为参比,扫描波长范围为200~800 nm,狭缝宽度为2 nm。

1.2.3 DMMP的降解实验

采用三电极体系,以 TiO_2 纳米管为工作电极、铂电极为对电极、SCE为参比电极,在石英反应池中加入100 mL Na_2SO_4 电解液、80 μg 模拟剂DMMP,接通电源施加外电压,在光源照射下进行光电降解反应。在反应时间分别为0、30、60、90、120 min时取反应液3.0 mL,并用3.0 mL二氯甲烷震荡萃取反应液中的模拟剂,再通过0.22 μm 微过滤膜过滤,将得到

的滤液进行气相色谱分析测试。设置2组对比实验,分别只打开光源进行光催化降解和只外加偏压进行电催化降解。每组实验均重复3次,并取测试结果的平均值作为最终数据呈现。

1.2.4 降解物分析

将降解反应得到的萃取液通过气相色谱(日本岛津,GC-2010 Plus, FID)测定,采用InertCap-5色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm),流动相为氮气。升温程序:初始温度为90℃,停留1 min,以20℃/min升至200℃,再以10℃/min升至320℃,停留5 min。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂电极形貌表征

对阳极氧化法制备的TiO₂电极进行扫描电镜测试,结果见图1。

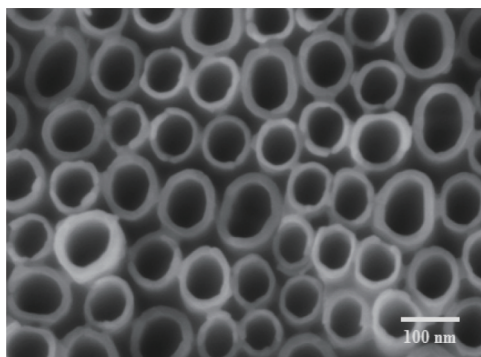


图1 TiO₂电极的SEM

Fig. 1 SEM image of TiO₂ electrode

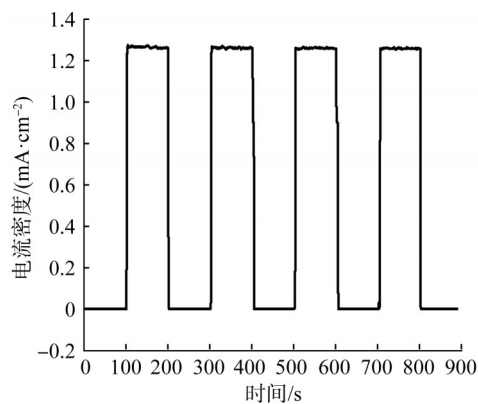
如图1所示,TiO₂电极整体呈纳米管阵列形貌,平整无破损,纳米管均竖直生长,排列整齐,管口直径约在60~80 nm之间,管与管之间无杂质附着,有均匀的空隙。所得电极具有较大的比表面积,同时也具备纳米管的形貌优势,有利于充分地吸收光能,以提高光源利用率,促进降解反应效率的提高。

2.2 TiO₂电极光电性质表征

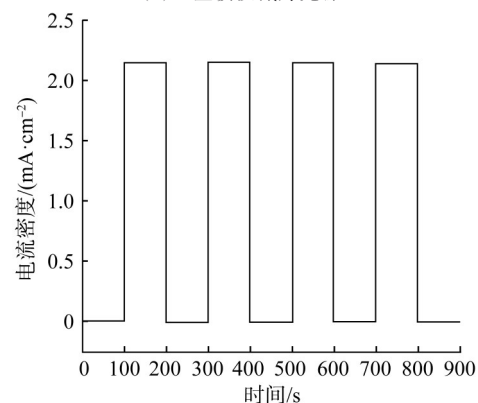
2.2.1 TiO₂电极的光电流密度

分别在全波段氙灯光源和紫外光源照射下,通过稳定恒定电位,获得一定时间内光电流变化的方式测试TiO₂电极的瞬时光电流密度($i-t$),进而研究TiO₂电极激发的光生电子和空穴在溶液界面/电极的迁移特性,从而对该电极的光电化学性能进行有效评价。光源循环关闭/打开条件下测试所得的 $i-t$ 曲线见图2。

由图2可知,采用全波段光源和紫外光源照射,



(a) 全波段氙灯光源



(b) 紫外光源

图2 TiO₂电极的 $i-t$ 曲线

Fig. 2 $i-t$ curve of TiO₂ electrode

当光源关闭时,二者暗态电流均很小,几乎为0,即此时回路中无电子的定向迁移形成电流;而当光源从暗态切换到光照时,二者光电流迅速达到稳定值,且电流响应明显。这是由于在光照条件下,TiO₂纳米管材料产生了光生电子与光生空穴,光生电子在外电路电压的带动下,更易于随电流发生迁移,最后到达对电极,由此光生电子和空穴得到了分离,宏观表现为响应了较高的光电流。这说明光对于TiO₂纳米管材料的电流响应至关重要。此外,在光源打开状态下,TiO₂在全光谱和紫外光2种光源下的光电流密度分别约为1.3、2.2 mA/cm²,紫外光源下的光电流密度比全光谱下的提高了约70%,这主要归因于相比紫外灯,全波段光源中的紫外光占比较少,而TiO₂的紫外光活性远高于可见光活性,故当采用紫外光激发材料时,材料的光生电子-空穴分离率更大,进一步表现出更高的光电流密度。后续实验均采用紫外灯作为光源。

2.2.2 TiO₂ 电极的紫外-可见漫反射光谱

对制备的 TiO₂ 电极进行紫外-可见漫反射表征,结果见图 3。

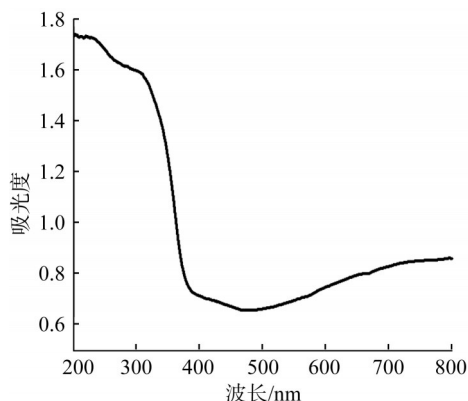


图 3 紫外-可见漫反射光谱

Fig. 3 UV-Vis diffuse reflectance spectrogram

图 3 显示,自制 TiO₂ 电极的吸光区域主要在紫外波段,200~300 nm 之间的波段吸光度最大,波长增加到 300 nm 后,吸光度迅速下降。由此可知,该电极在 200~300 nm 波段的光催化活性最强,故后续的降解实验为尽可能地提高光源利用率,选用 254 nm 紫外灯作为光源。

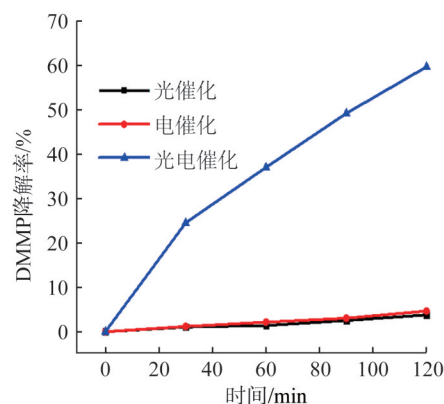
2.3 TiO₂ 降解模拟剂 DMMP 的效果评价

首先,对比了光、电和光电催化 3 种不同催化作用下 DMMP 的降解效果;其次,为进一步提高 DMMP 的降解效果,对光电催化作用下的降解条件进行了优化。

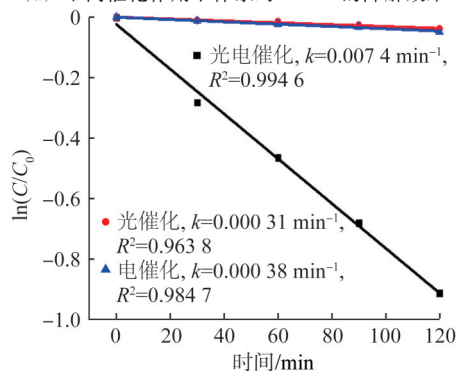
2.3.1 不同催化作用的降解效果对比

实验在 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 电解质溶液中进行,分别考察了光、电和光电催化 3 种催化降解方式下 DMMP 的降解效果,结果见图 4。

由图 4 可知,3 种降解方式下 DMMP 均有一定降解,但光催化和电催化(外加偏压 1 V)下降解效果甚微,在反应 2 h 时,DMMP 仅分别有约 3.7% 和 4.6% 的降解率。相比之下,光电催化(外加偏压 1 V)作用下的降解效果最佳,2 h 时 DMMP 降解率约 60%。产生此结果的原因是,仅在电催化作用下 TiO₂ 本身产生的反应活性分子不多, $i-t$ 曲线中体系的暗电流近乎为 0(图 2),仅在光催化作用下 TiO₂ 阳极板上的纳米管管与管之间距离相近,光催生的电子和空穴会迅速复合,故这 2 种方式单独作用,催化反应缓慢,如图 4(b)所示,其准一级反应速率常数分别仅有约



(a) 不同催化作用下体系对 DMMP 的降解效果



(b) 不同催化作用下准一级动力学拟合

图 4 不同催化作用降解 DMMP

Fig. 4 Degradation of DMMP under different catalytic effects

0.000 31 min⁻¹ 和 0.000 38 min⁻¹。但在光电协同作用下,外加偏压促进了紫外光催生的电子和空穴分离,使得 TiO₂ 表面的 O₂^{·-} 和 ·OH 数量增多,因而极大地提高了催化反应速率常数,使其达到了 0.007 4 min⁻¹。

2.3.2 电解质浓度对降解效果的影响

在外加偏压为 1 V 时,考察不同电解质浓度对催化降解 DMMP 效果的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,当电解质 Na₂SO₄ 浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mol/L 时,反应 120 min,DMMP 的降解率分别约为 38.5%、57.0%、71.8%、82.5%、76.9%、75.8%,对应的降解速率常数依次约为 0.003 8、0.006 7、0.010、0.014、0.012、0.012 min⁻¹,降解率和降解速率常数均呈先增加后减小的趋势。不添加 Na₂SO₄ 时,由于反应体系中仅有弱电解质水,自由移动的离子较少,光生载流子未能完全分离,导致降解效果较差。随 Na₂SO₄ 浓度增大,自由移动的离子增多,在 Na₂SO₄ 浓度为 0.3 mol/L 时,载流子分离达到最大,降解效果最佳,降解率达到了 82.5%,比未添加电解质时提高了 1 倍多。当 Na₂SO₄ 浓

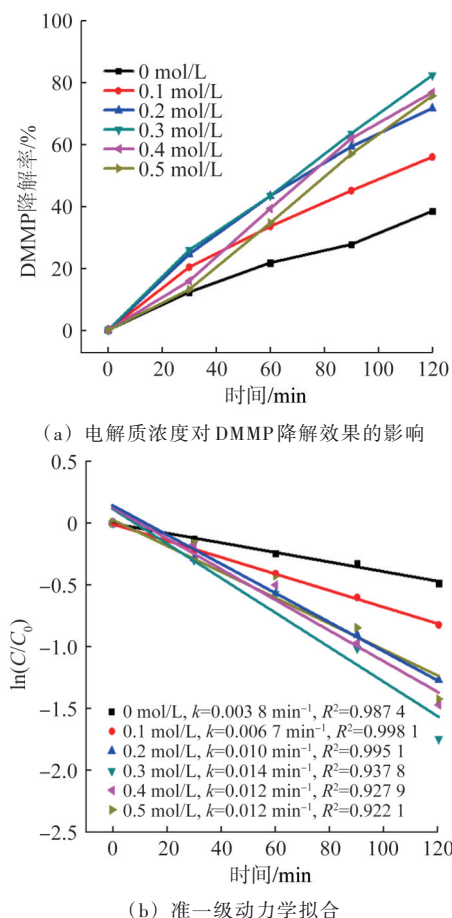


图5 电解质浓度对 DMMP 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of electrolyte concentration on the degradation of DMMP

度进一步提高到 0.4 mol/L 和 0.5 mol/L 时,降解效果有所下降,这是由于反应体系中浓度较高的 SO_4^{2-} 反而对 TiO_2 阳极·OH 的产生起到抑制作用^[13]。因此,0.3 mol/L 是最适合 TiO_2 阳极光电催化降解 DMMP 的电解质浓度。

2.3.3 外加偏压对降解效果的影响

在电解质 Na_2SO_4 浓度为 0.3 mol/L 条件下,研究外加偏压对 DMMP 降解效果的影响,结果见图 6。

由图 6 可知,当外加偏压为 0.5 V 时,纳米管降解 DMMP 的准一级反应速率常数仅有 0.0061 min⁻¹,催化效应开始产生作用但效果并不显著,这是由于较小的外加偏压不足以将大量光生电子-空穴分离。当外加偏压提高至 1 V 时,准一级反应速率常数增大到 0.016 min⁻¹,DMMP 在 120 min 时的降解率达到 80.8%。外加偏压提高至 1.5 V 时,速率常数增到最大 0.021 min⁻¹,在 120 min 时降解率达到 91.7%。可以看出光电催化活性随外加偏压的增加显著增

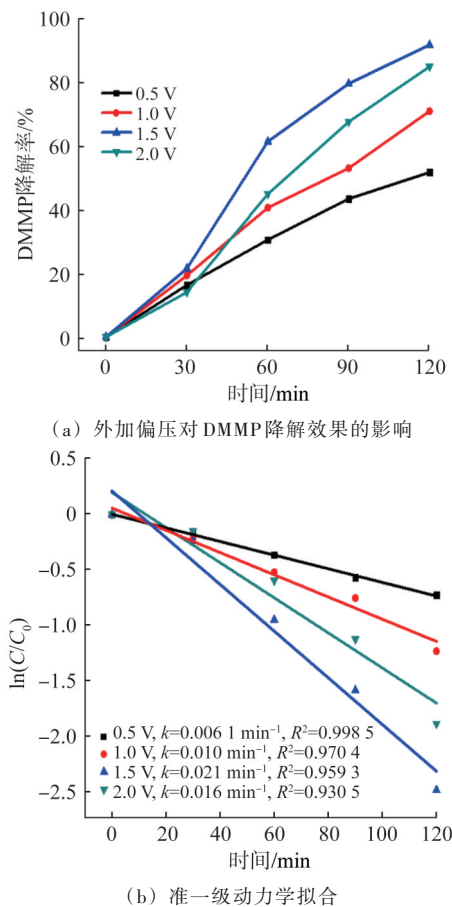


图6 外加偏压对 DMMP 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of applied bias voltage on the degradation of DMMP

加。这是由于光生电子在外加偏压作用下发生定向移动,极大地降低了光生电子-空穴的复合率,光生电子越多,催化效果越强。然而,当外加偏压加至 2 V 时,相同降解时间下 DMMP 的准一级反应速率常数反而降至 0.016 min⁻¹。有研究表明半导体材料的空间电荷层宽度随外加偏压的增大而增大,但是当电压增大到一定程度后,导致空间电荷层能带弯曲量减小,光生电子和空穴复合几率增大,反而降低光电催化活性^[14]。因此,在该降解反应中选择 1.5 V 作为最佳外加偏压条件。

3 结论

本研究通过含 F⁻ 有机溶液体系的阳极氧化法制备了 TiO_2 纳米管电极,通过 SEM、 $i-t$ 测试和 UV-Vis 漫反射光谱分别对其形貌、光电性能和光学性质进行了系统表征,并通过对比光、电和光电协同 3 种催化作用下体系降解化学毒剂模拟剂 DMMP 的效果,

发现光电协同催化降解远优于光、电催化单独作用。对TiO₂纳米管作为光电极进行光电协同催化降解DMMP的影响因素进行了探索,确立了最优光电催化降解条件,即电解液中Na₂SO₄浓度为0.3 mol/L、外加偏压为1.5 V,在此条件下,DMMP降解率约为91.7%。该研究证明光电催化技术可有效降解水体中的化学毒剂,并为光电催化技术在化学毒剂降解领域的实际应用提供了理论和数据基础。

参考文献

- [1] 卢林刚,徐晓楠. 洗消剂及洗消技术[M]. 北京:化学工业出版社,2015:181.
- LU Lingang, XU Xiaonan. Decontaminating agent and decontamination technology[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2015: 181.
- [2] 程振兴,王连鹭,朱海燕. 核生化洗消剂及应用[M]. 北京:清华大学出版社,2018:17-18.
- CHENG Zhenxing, WANG Lianyu, ZHU Haiyan. Nuclear biochemical disinfectant and its application [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2018: 17-18.
- [3] 张先盼,罗秋霞,严小琴,等. Fe₃O₄@Ag₃PO₄/AgCl光催化剂的制备及光降解性能研究[J]. 工业水处理,2021,41(8):81-86.
- ZHANG Xianpan, LUO Qiuxia, YAN Xiaoqin, et al. Study on preparation and photocatalytic degradation performance of Fe₃O₄@Ag₃PO₄/AgCl[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(8): 81-86.
- [4] KUHN D, ZANDER Z, KULISIEWICZ A M, et al. Fabrication of anisotropic silver nanoplatelets on the surface of TiO₂ fibers for enhanced photocatalysis of a chemical warfare agent simulant, methyl paraoxon[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(32): 19579-19587.
- [5] NASIRIPUR P, ZANGIABADI M, BAGHERSAD M H. Visible light photocatalytic degradation of methyl parathion as chemical warfare agents simulant via GO-Fe₃O₄/Bi₂MoO₆ nanocomposite[J]. Journal of Molecular Structure, 2021, 1243: 130875.
- [6] LEE M S, GARIBAY S J, PLOSKONKA A M, et al. Bioderived protoporphyrin IX incorporation into a metal-organic framework for enhanced photocatalytic degradation of chemical warfare agents[J]. MRS Communications, 2019, 9(2): 464-473.
- [7] 李霞,崔玥昕,王雁,等. BiVO₄-Cu₂O/CuO双光电极自偏压光电催化降解苯酚研究[J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4299-4305.
- LI Xia, CUI Yuexin, WANG Yan, et al. Photoelectrocatalytic degradation of phenol in a self-driven system with BiVO₄-Cu₂O/CuO dual photoelectrode[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(11): 4299-4305.
- [8] PAN Duo, GE Shengsong, ZHAO Junkai, et al. Synthesis and characterization of ZnNiIn layered double hydroxides derived mixed metal oxides with highly efficient photoelectrocatalytic activities [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(2): 836-848.
- [9] 李长欣,佟心宇,徐娟娟,等. N-S/TiO₂薄膜太阳光下光电催化降解甲基橙的研究[J]. 工业水处理,2020,40(5):35-39.
- LI Changxin, TONG Xinyu, XU Juanjuan, et al. Photoelectrocatalytic degradation of methyl orange wastewater by N-S/TiO₂ film under sunlight[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 35-39.
- [10] LIU Dong, ZHOU Jun, WANG Jianqiao, et al. Enhanced visible light photoelectrocatalytic degradation of organic contaminants by F and Sn co-doped TiO₂ photoelectrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 344: 332-341.
- [11] TANG Wenwei, ZHANG Yazhou, CHEN Xiaoying, et al. Fe₂O₃/TiO₂ film electrodes prepared by the forced hydrolysis method and their photoelectrocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2018, 217: 109-112.
- [12] AGRAWAL M, SAVA GALLIS D F, GREATHOUSE J A, et al. How useful are common simulants of chemical warfare agents at predicting adsorption behavior?[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(45): 26061-26069.
- [13] 徐俊. TiO₂基纳米材料的制备及其光电催化降解甲基橙废水的研究[D]. 开封:河南大学,2018.
- XU Jun. Preparation of TiO₂ based nanomaterials and their photoelectrocatalytic degradation of methyl orange wastewater[D]. Kaifeng: Henan University, 2018.
- [14] 王芸,胡晓熙. 偏压对ZnO/WO₃复合材料光电催化性能的影响[J]. 广东化工, 2013, 40(6): 25-26.
- WANG Yun, HU Xiaoxi. The influence of bias potential on the photoelectrocatalytic efficiency of ZnO/WO₃ composite[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(6): 25-26.

[作者简介] 王思静(1993—), 硕士, 助理工程师。E-mail: 15010737179@163.com。

[收稿日期] 2022-03-17(修改稿)