

电催化及光电催化氧化染料废水的研究

物理化学 专业

研究生 杜琳

指导老师 胡常伟教授

摘 要

染料及印染工业的单位产品耗水量很高,该行业废水具有水量大、色度高、成分复杂、对环境的危害大等特征,因此染料及印染废水的降解脱色处理一直是主要的环境热点之一。电催化氧化和光电催化氧化都是近年发展起来的高级氧化技术,由于具有处理效率高、操作简便、应用灵活、易于自动化、环境友好等优点,因而在染料及印染废水处理的研究中受到广泛的关注。

本文分别进行了光电催化和电催化降解染料的实验。在光电催化研究中,以 TiO_2 为阳极,钛网为阴极,研究了活性艳红 K-2BP 在 NaCl 和 Na_2SO_4 电介质中的降解情况,深入探讨了两种电解质在光电催化降解染料中的作用,研究了电解质浓度,溶液 pH 值的影响,并探讨了在混合盐电解质存在下,活性艳红 K-2BP 的降解行为。研究表明,以 NaCl 为电解质时, Cl^- 会转化为氧化性很强的活性氯,活性氯及光电的共同作用,加速了染料的降解。以 Na_2SO_4 为电解质时, SO_4^{2-} 在光电的作用下将发生两类反应,一部分 SO_4^{2-} 捕获光生空穴和 $\text{HO}\cdot$, 对光电催化降解染料起抑制作用;另一部分 SO_4^{2-} 将发生反应生成 H_2O_2 , 对染料降解起促进作用。

在进行电催化降解实验时,我们用自制的钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 为电极,以常见的一种染料甲基橙为底物,浓度为 100mg/L ,以 0.1mol/L NaCl 为电解质,进行了电催化氧化降解的研究,通过多种分析手段,对甲基橙降解的中间产物进行了检测。研究表明,电解过程中能够产生小分子量物质,氯取代物,苯衍生物,长链烷烃,及无机阴离子等物种。氯代物的产生表明电解过程中生成的活性氯攻击甲基橙分子,使其发生断键,参与降解反应。长链烷烃的出现表明氮与甲

基相连的 C-N 键能够在反应中断裂，生成含有甲基的自由基。含有两个苯环的有机物的出现表明，在反应中生成的一些有机物除了可以被继续降解外，还可以发生聚合反应，生成较复杂的有机物。然后再进一步被降解掉。综合各种数据，我们推测了甲基橙的电降解机理。其降解机理大致如下所述，分三个步骤：首先，电氧化过程中产生的活性氯、羟基等活性物种，进攻甲基橙分子，从而产生断键。活性氯可以进攻偶氮与苯环相连的 C-N 键，形成氯取代物；磺酸基也受到攻击，而从分子上脱去，形成 SO_4^{2-} ；偶氮基团可能转化为 N_2 ，或其他含氮阴离子；氮与甲基相连的 C-N 键也发生断裂，形成甲基自由基。然后，第一步形成的物质进行聚合或再分解，其中含甲基的自由基发生聚合反应从而生成了饱和长链烷烃，同时也可以相结合而生成小分子化合物；第一步生成的氯取代物及其他可能存在的有机物，进一步被活性物质攻击，发生断键，并可能与生成的羟基，含甲基的自由基等相结合，进而生成其他苯的衍生物，同时这些物质也可能发生聚合而生成含两个苯环的化合物，及其他可能的复杂有机物。最后，以上生成的物质进一步被降解，最终矿化而转化为 CO_2 ， H_2O 及无机离子。

关键词：钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极； TiO_2 电极；电催化氧化；光电降解；活性艳红 K-2BP；甲基橙

Electrochemical and photoelectrochemical treatment of dye waste water

Major: Physical Chemistry

Postgraduate: Du Lin

Supervisor: Prof. Hu Chang-wei

Abstract

The highly coloured waste water of textile industry contains many complex compounds and is harmful to environment. So the discoloration of dye waste water is paid great concern by both governments and researchers. Photochemical and photoelectrochemical treatments are two advanced oxidation processes which are widely used because of characters such as high efficiency, simple operation and being benign to environment.

In this work, Photochemical and photoelectrochemical treatments are investigated to treat the dye waste water. In the photoelectrochemical experiment, The effect of Cl^- and SO_4^{2-} ions on the photoelectrocatalytic degradation of the reactive brilliant K-2BP using TiO_2/Ti as anode is investigated, since Cl^- and SO_4^{2-} are the most common inorganic ions in dye polluted water. It is found that the concentration of the electrolyte, the acidity of the solution and the use of mixed electrolytes alter the degradation process. When NaCl is used as the electrolyte, active chlorine is formed during the process, and is found to be responsible in combination with photo- and electro-effects for the degradation of dye; while Na_2SO_4 is used as electrolyte, two categories of reactions will occur. SO_4^{2-} may trap $\text{HO}\cdot$ and h^+ , thus the efficiency of degradation is reduced. Under the conditions investigated, SO_4^{2-} ion may also catalyze the formation of hydrogen peroxide, which is active for the degradation, and then the degradation is favored.

In the electrochemical degradation, the mechanism of Methyl Orange

degradation with electrochemical method has been studied in 0.1M NaCl solution with RuO_x-PdO/Ti as anode. Chemical oxygen demand (COD), ion chromatography(IC), FTIR and GC-MS analyses were employed to obtain the details of electrochemical degradation. During the reaction, inorganic ions (SO₄²⁻, NO₃⁻), low molecular weight compounds, chlorinated compound, benzene derives and long chain alkenes could be formed. The formation of chlorinated compound provided strong evidence that during electrochemical process with NaCl as electrolyte, Cl⁻ was involved in the degradation reaction to form chlorine-substituted byproduct. Formation of long-chain alkenes radicals demonstrated that CH₃• radicals could be formed in the process. The thorough mechanism of the Methyl Orange is proposed in this study.

Keywords: RuO_x-PdO/Ti electrode; TiO₂ electrode; Electrooxidation;
Photoelectrochemical degradation; Brilliant red K-2BP; Methyl orange

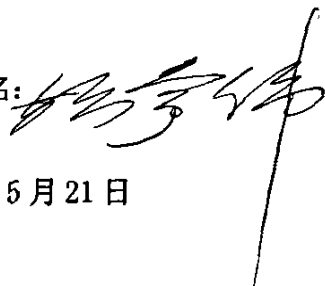
声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

学生签名：杜林

指导教师签名：



2007年5月21日

第一章 前 言

1.1 印染废水概况

1.1.1 染料简介

染料是能将纤维或其他基质染成一定颜色的有机化合物，主要用于纺织物的染色和印花，它们大多溶于水，或通过一定的化学剂处理在染色时转化成可溶状态。

很早以前，人类就开始使用来自植物和动物体的天然染料对毛皮，织物和其他物品进行染色。我国也是世界上最早使用天然染料的国家之一。真正的染料工业应该从 1856 年英国化学家 Perkin 发现第一个合成染料——苯胺紫开始，发展距今已经有一百五十多年的历史。进入 20 世纪 70 年代，染料工业的发展已转向寻找最佳的制备路线和最经济的应用方法上，同时。染料在新的非染色领域的应用也变的越来越重要。近年来，染料在制备和应用过程中的环境保护问题为各国广泛重视。

我国染料工业在过去的 50 年中取得了长足的进步，已经形成了门类齐全集科研，生产和应用服务健全的工业体系。目前，我国是世界上第一大染料出口国，年出口量占世界贸易量的 1/5 以上。

1.1.2 染料的分类：

染料可以按其结构和应用性能来分类。根据染料的应用性能，使用对象，应用方法来分类称为应用分类。根据染料共轭发色体的结构特征进行分类称为结构分类。

（一）按化学结构分类

在染料的结构分子中都具有共轭体系，按照这种共轭体系结构的特点，染料主要分为

- 1 偶氮染料 分子中含有偶氮基的染料成为偶氮染料。其中包括酸性，媒染，活性，阳离子，中性染料，分散染料等。这是染料中最多的一类。
- 2 蒽醌染料 含有蒽醌结构或多酮结构的染料称为蒽醌染料。包括还原，分散，

酸性阳离子染料等。

- 3 靛旋染料 包括靛蓝和硫靛结构的染料。
- 4 硫化染料 这是一类分子含有较复杂的含硫结构的染料。
- 5 菁染料 其结构特点是分子中含有次甲基。
- 6 三芳基甲烷染料 包括碱性，酸性，溶剂染料等类。
- 7 含有杂环结构的染料

(二) 按应用分类

根据染料的应用特征可进行以下分类

- 1 直接染料 大部分是含磺酸基的偶氮染料，可溶于水，分子中含有直线型共轭双键长链，连同芳核在内的整个分子处于一个平面。对纤维具有较强的亲和力（主要是氢键和范德华力），可在弱碱性或中性中直接上染纤维。
- 2 硫化染料 大部分不溶于水和有机溶剂，需经硫化钠还原，生成可溶性隐色体钠盐才能染纤维，氧化后恢复原来的不溶性染料，而固着在纤维上，主要用于棉纤维的染色。
- 3 还原染料 不溶于水，染色时用保险粉在碱性溶液中还原成可溶性隐色体钠盐，被纤维吸收再经空气或氧化剂氧化成原来可溶性染料而固着在纤维上，主要用于棉纤维的染色。
- 4 酸性染料 染料分子中大部分含有磺酸基，极少数含有羧基，易溶于水，染色在酸性染浴中进行。
- 5 酸性络合染料 由一个分子的偶氮染料与一个分子的金属原子络合而成，适于羊毛羊皮染色。
- 6 反应性染料 染料分子中含有能与纤维分子中羟基，氨基等发生反应的基团，染色时与纤维生成共价键，故而称为反应性染料，特别适用于棉纤维的染色。
- 7 冰染染料（纳夫妥染料）由色酚和色基两部分组成，染色时分两部分进行。底粉与显色基溶液相遇，条件适当迅速产生耦合作用，显出颜色，是棉织物印染的主要原料。
- 8 氧化染料 主要是苯胺的盐酸盐，被纤维吸收后，经氧化发色生成不溶性的苯胺黑。
- 9 分散染料 是一种疏水性较强的非离子性染料，染色时以水为媒质生成分散

液，在高温热溶或载体染溶条件下，使之溶入纤维而固定，主要用于聚酯纤维的染色。

10 阳离子染料 染料分子中发色系统带有正电荷。带正电荷的基团与发色团以一定的形式连接。与聚丙烯腈纤维的亲合力极强，染色性很好。

1.1.3 印染废水的特点及对策探讨

印染废水产生于印染行业，主要来源于印染加工的 4 个工序，其一是预处理阶段工序排出的退浆废水、煮炼废水、漂白废水和丝光废水；其二是染色工序排出的染色废水；其三是印花工序排出的印花废水和皂液废水；其四是整理工序排出的整理废水。

印染废水的特点为：(1)废水有机物成分复杂且浓度高：由于生产流程长而复杂，副反应多，染料有流失，除含有染料、助剂和大量的浆料外，还含有苯胺、硝基苯、邻苯二甲酸类等含有苯环、胺基、偶氮等基团的有毒有机污染物，其水质复杂；(2)废水量大，色度高，毒性大：印染工业用水量很大，废水中有机物以苯、萘等芳香基团为母体，带有显色基团，颜色深且有毒；(3)废水排放具有间歇、多变性：染料是典型的精细化工产品，具有小批量生产的特点，因而其废水一般间歇排放，水质水量随时间的变化范围大；(4)废水多呈酸性，也有的呈碱性，一般含盐量都很大；(5)废水处理难度大：染料品种多，并随着各种新型助剂的使用，废水中难生化降解的有机物更多，常规的处理方法效果较差。

为了减少印染废水的污染，可从以下几个方面进行对策探讨

一 推行清洁生产，实行工业污染源过程控制

以节能、降耗、减污为目标，通过产品开发设计、原材料使用、良好的企业管理、合理的改进工艺、综合利用等途径，是生产和消费过程废物资源化，实现良性循环。

二 加强冷却水系统工艺管理，提高循环水利用率

精细化工生产许多工序需要“高温冷却”操作，努力提高冷却水的循环利用率，是节水的理想办法。

三 提倡工艺改革，使三废产生量最小化

在工业中，其产品的生产往往有不同的生产方法，选择合理的合成路线和先进的生产方法，使三废在工艺过程中消灭或减小到最低限度。

四 提高化工产品收集，降低原材料消耗

我国精细化工、中间体生产技术水平与发达国家相比，还有一定差距，产品收率低，三废比较严重。因此，提高产品收率，降低精细化工生产和纺织品染色过程原材料的消耗，既有经济效益又有环境效益。

五 加强物料回收，大力开展综合利用

工业中所产生的“三废”实质是生产过程中流失的原料、中间体和副产物。应用资源循环原理，开展三非资源化技术，使燃料、染色工程废水污染物减至最低限度。

六 研究与开发“无三废”生产工艺

将以水为溶剂的反应改为有机溶剂，以及利用染料升华为气体的气相染色，都取得了较好的成效，新的更彻底的“无三废”工艺有待进一步研究与开发。

1.1.4 印染废水处理研究的意义

水资源短缺是目前整个世界都要面临和解决的问题，在我国更是如此。我国水资源相对比较贫乏，且地区分布不均，各个方面造成的水污染现象也在增多。据统计，我国由于水质污染严重而不能用于灌溉的河段占 23%，45%的河段鱼虾绝迹。在人类大量提倡提高生活质量的今天，控制和解决水污染问题已成为人们刻不容缓要发展的一个方向。

随着纺织工业的迅速发展，染料的品种和数量日益增加。目前，我国生产的染料约五百种，产量为 42 万吨，约占世界总产量的 45%，居世界第一位。染料在给人们带来绚丽多彩和经济效益的同时，也产生了大量的“三废”，据统计，在染料生产过程中，每生产 1 吨染料，约 2%的产品随废水流失，而在印染过程中损失量更大，为所用染料的 10%左右^[1]。染料和印染工业要排放大量的废水，约占工业废水总排放量的 1/10，已成为水系环境的重点污染源之一。仅 2000 年我国染料废水排放量就高达 14 亿吨左右，且治理率不到 34%，治理合格率仅为 58.3%。印染废水其水质复杂，有机含量高，有毒性，生化性差，

COD 高, BOD/COD 低, 而且色度高^[2], 如果不经处理直接排放, 不但会造成严重的环境污染, 而且会通过饮水和食物链的传递威胁到人体健康。随着染料和印染工业的迅速发展, 染料的品种和数量与日俱增, 排放的废水将大量增加, 对环境造成的污染也将日益加重。为此, 研究和探寻有效治理印染废水的方法和工艺, 对于保护水环境, 促进经济、社会和环境的可持续发展, 具有非常重要的现实意义。

1.2 印染废水处理技术

目前, 我国也越来越重视对印染废水的治理, 一方面尽量减少生产中的废水排放量, 另一方面又积极探索各种方法对印染废水进行处理。印染废水的净化处理主要是色度和难降解有机物质的去除问题, 其处理方法主要有传统物化处理方法、生物处理方法、高级氧化处理方法等。各方法规类见表 1-1。

表 1-1 印染废水处理方法

Table Treatment of dye waste water

类别	处理方法
物理法	吸附法、膜分离法、混凝法
化学氧化法	加入氧化剂NaClO、O ₃ 、H ₂ O ₂ 、ClO ₂ 等
生物法	活性污泥法、生物滤池法、厌氧消化法、氧化塘法
高级氧化法	类Fenton 法 电催化氧化法 光催化氧化法 光电催化氧化法
新技术	超临界水养护技术 低温等离子化学 微波诱导氧化等

1.2.1 电化学处理技术

电化学是研究化学能与电能之间的相互转化及其规律应用的一门古老学科, 从学科性质上讲, 属于物理化学的一个重要分支, 在与无机化学、有机化学、分析化学、化学工程等学科相互渗透、协调发展的过程中逐渐形成了自己完备的理论与应用体系。

自1799年Valta 制作了世界上第一个将化学能转化为电能的化学电源装置以来, 关于电化学各个方面: 电极材料, 电化学装置, 电化学原理等均得到了广泛的研究。

目前许多研究人员都将电化学方法运用到有机废水处理的研究中。其中各方法都得到了广泛的研究,并取得了一定的成果。如在吸附法方面,陈中颖^[3]等研制了聚丙烯腈活性炭纤维,对阳离子艳红5-GN,碱性桃红废水的COD去除率大于60%,脱色率大于90%。彭继伟^[4]等采用改良的水解酸化-生物接触氧化工艺处理纺织印染废水,COD和色度去除率分别达到95%和97%。Marco Panizza等研究了电致Fenton试剂对含萘磺酸和蒽醌磺酸的工业废水处理,COD去除率为87%,脱色率为89%^[5]张国宇^[6]等人进行了微波诱导氧化处理雅格素红BF-3B染料废水的研究,脱色效果及COD去除相对其他方法好,且不会造成二次污染。

1.2.1.1 电化学处理法的应用

电化学技术在染料和印染、化工、垃圾渗滤液、农药、造纸等废水方面都有应用的研究报道。

Viyssides 等人使用Pt/Ti 电极以氯化钠为电解质处理偶氮染料废水,在电流密度为 0.89Acm^{-2} , pH 8.57 条件下处理18 分钟,废水中的COD 去除率可达86%, BOD₅

去除可达71%,色度去除为100%,废水的生化性得到提高。表明电催化方法作为生化的预处理用于脱色和去毒性是可行的^[7, 8]。MarcoPanizza 等^[9]研究了电致Fonton 试剂对含磺酸和蒽醌磺酸的工业废水处理,COD 去除率为87%,脱色率为89%。

对于焦化含酚的化工废水,梁振海等人研制的Ti/SnO₂+Sb₂O₃+MnO₂/PbO₂ 电极有较好的性能,电极催化性能比Pb 优良,苯酚的转化率达到95.8%,比用Pb 电极可节电33%,电极使用寿命可达8年^[10]。垃圾渗滤液是一种难处理的高浓度有机废水,电化学技术在此种液体的处理中也有较好的研究应用。王鹏^[11]等人提出用电化学氧化和上流式厌氧污泥床(UASB)结合技术处理垃圾废水,含初始COD 4750mg L⁻¹ 氨氮1310 mgL⁻¹的废水先经UASB 处理后再进行电处理一定时间,出水COD 可降至209mgL⁻¹,并不含氨氮,运行成本可以接受。贾今平^[12]等人用活性炭纤维电极氧化法和酸析,凝聚处理加电极组合方法,对造纸废水的黑液进行了处理,其脱色率和COD去除率分别可达 99.6% 和 94.2%,出水几乎清澈透明。

1.2.1.2 电催化氧化法的特点

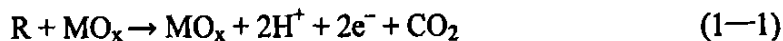
电催化氧化法的广泛应用与其特点是密不可分的。由于电催化氧化法通过直接氧化或间接氧化,可使有机物分解更加彻底,且不易产生有毒害的中间产物,因此更加符合环境保护和绿色化学的要求。

电催化氧化法主要有如下特点^[13]: (1) 在氧化过程中不需另外添加氧化还原剂; (2) 通过改变外加电流、电压,可以随时调节反应条件,可控制性较强; (3) 能量效率高,反应条件温和; (4) 反应器设备及其操作相对简单,费用适宜; (5) 过程中可能产生的自由基无选择地直接与废水中的有机污染物反应,将其降解为CO₂、H₂O和简单有机物,没有或很少产生二次污染; (6) 作为一种清洁工艺,其设备占地面积小,特别适合于人口拥挤的城市中污水的处理,在绿色工艺方面极具潜力。

1.2.1.3 电催化氧化降解反应机理

难降解有机物的电催化氧化过程可分为“直接氧化”和“间接氧化”反应,由于电催化氧化降解机理较为复杂,“直接氧化”和“间接氧化”往往同时存在。

直接氧化是指电催化氧化过程中,染料等有机物被吸附在阳极表面,直接在电极表面失去电子而被氧化。

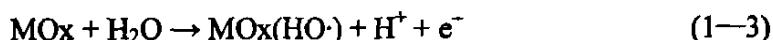


间接氧化则是指在电催化氧化过程中,某些物质在阳极上反应生成具有强氧化性的活性中间物种(如HO·、活性氯、过氧化氢、臭氧、O₂⁻等),这些活性中间物种分散到溶液中与有机物发生均相反应,把被处理污染物氧化成无毒的小分子物质或无机物。其反应途径包括以下几个步骤: (1) 电活性物种从体相传递到电极表面; (2) 电活性物质在电极表面被吸附,并于电极之间发生异相电极反应生成具有强氧化性的物种; (3) 具有强氧化性的物种从电极表面脱附,并向体相传递,在体相氧化有机物。

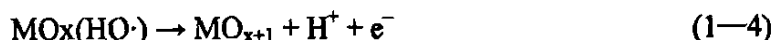
根据所生成的强氧化性物种的不同,我们可以将间接氧化分为:生成羟基自由基的反应,生成活性氯的反应,生成芬顿试剂,生成臭氧的反应等几大类。

1 生成羟基自由基的反应

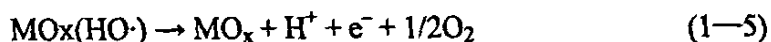
由Comninellis C.提出的金属氧化物的吸附羟基自由基和金属过氧化物理论是被广大研究者所接受一种理论。Comninellis等^[14]认为,首先溶液中的 $H_2O(OH^-)$ 在金属氧化物阳极表面放电生成吸附态的 $HO\cdot$:



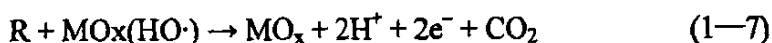
接着吸附态的 $HO\cdot$ 可能只和阳极材料中的氧原子发生作用,通过某种途径进入阳极金属化合物 MO_x 的晶格之中,从而形成过氧化物 MO_{x+1} :



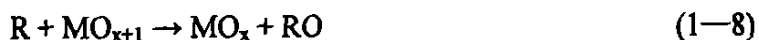
因此,在阳极表面可能存在两种状态的“活性氧”,一种是物理吸附的活性氧,即吸附的羟基自由基 $HO\cdot$;另一种是化学吸附的活性氧,即进入氧化物晶格中的氧原子。当没有可氧化的有机物存在时,物理吸附活性氧与化学吸附活性氧会生成氧气:



当有目标有机物存在时,物理吸附活性氧($HO\cdot$)在“电化学燃烧”过程中起主要作用,能将有机物完全氧化为二氧化碳和水,使有机物发生完全矿化:



而化学吸附活性氧(MO_{x+1})则因氧化能力相对较弱,主要参与“电化学转化”过程,只能对有机物进行有选择性的氧化(如对芳香类物质起作用而对脂肪酸不起作用),不能将其完全矿化:

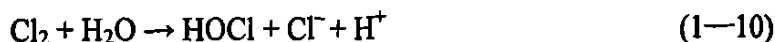


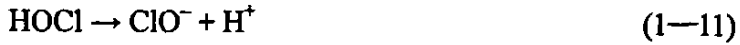
2 生成活性氯的反应

活性氯主要指 $HClO$ 、 Cl_2 、 ClO^- 三种含氯物种。在有氯离子存在的电解液中,氯离子将在阳极上析出氯,发生如下反应

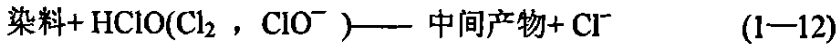


阳极析出的氯分子随后从此电极表面向溶液本体扩散,并在溶液中发生均相反反应生成其他含氯物种





这些生成的活性氯与染料等有机物发生反应，使染料氧化脱色。

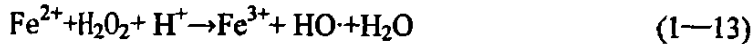


不同反应条件下，生成的活性物种的相对含量也不同。在酸性条件下，活性氯以自由氯为主，在碱性和中性条件下，活性氯以次氯酸为主，在强碱性的条件下，则以 ClO^- 为主。

3 生成芬顿试剂的反应

电生成芬顿试剂的间接氧化过程是指在适当的电极电位下，通过阴极的还原作用产生过氧化氢或亚铁离子，及外加相应的试剂发生类似Fenton 试剂反应生成羟基自由基，使有机污染物得到氧化降解。

由于过氧化氢的氧化电位不是很高，氧化能力有限，因此考虑向电解液中投加亚铁离子等金属催化剂，从而产生羟基自由基，形成芬顿试剂，可以对有机物进行很好的降解。



4 生成臭氧的反应

有许多研究者实验发现阳极的产物中有臭氧存在。臭氧可以通过以下反应生成：



臭氧具有很强的氧化能力，用于有机物氧化降解有较好的效果。

1.2.1.4 影响电催化氧化效率的因素

1、电极材料

电极材料是实现电催化过程中极为重要的因素。不同的电极材料其电催化氧化性能各不相同，即使其他处理条件相同的情况下，也可能因所用的电极材料不同而得到相差很大的处理效果。吴进^[15]等在处理模拟染料废水时，采用钛

基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极20 min时, 活性艳红K-2BP的脱色率变可大于70%, 而以铂电极为阳极时要作用55 min才能达到此效果。Comninellis等人比较了二十多种不同有机物在Pt/Ti和 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{/Ti}$ 阳极上的氧化, 发现后者的电流效率要远高于前者

为提高氧化效率, 就要求催化电极有较高的析氧超电势和催化活性并在废水中具有较高的稳定性和抗腐蚀性。

2、反应装置

反应装置不同, 达到的降解效果就会不同。这可以从反应器结构及供电方式来分析。电催化氧化法的反应器通常分为二维反应器和三维反应器。二维反应器根据工作电极和辅助电极的形式, 又可分为平板式、圆筒式和圆盘式等。二维平板式反应器, 虽是最常用、最简单反应器, 但其有效电极面积窄, 传质效果差, 因此三维反应器应运而生。三维反应器通常根据电极在床内的运动状态分为固定床和流动床两大类。另外, 电极又可分为单极性和复极性两类。虽然三维电极极大地扩大了电极的面体比而能较好的解决传质问题, 但是又引起了床内电流和电位分布的问题。可见两种反应器各有其优缺点。熊蓉春等^[16]以染料罗丹明 B 的废水为处理对象, 研究了二维电极法和三维电极法的处理过程及其机理。实验结果表明, 不锈钢电极材料对有机污染物具有较好的电催化降解作用, 尤其是采用三维电极法时, 能在较短时间内达到优异的处理效果。Ya Xiong^[17] 等采用“絮凝+三相三维电催化氧化”流程处理酸性橙 II, 经 Fe^{2+} 絮凝和 30min 电解后, 总 COD 去除率和脱色率分别达到 99%和 87%。

对于供电方式, 通常电催化氧化法的研究大多以直流电为主, 但近年来研究表明脉冲电解处理污水可以保持良好的处理效果, 而且和直流电解相比电耗大幅度降低, 因而脉冲供电的研究日益增多。例如, 高压脉冲电解对印染废水的色度, COD 值均有较好的处理效果, 较高的槽电压, 可以降低总电流强度, 缩短反应时间。脉冲作用可使极板表面减少沉积物, 保持高的电流效率。

3、电解质溶液

电解质溶液对有机物的电催化氧化的影响主要体现在两个方面: (1)

对电流效率的影响。电解质溶液浓度的增加，溶液的导电能力增强，相应槽电压降低，电压效率提高；（2）对电极反应的影响。不同的电解质在电化学过程中会发挥不同的作用。一些电解质在电解过程中不参与反应，只起导电作用，如 Na_2SO_4 ；另一些电解质在电解过程中可以参与电极反应，比如 NaCl ， Cl^- 在阳极氧化成 Cl_2 ，进而转变成 HClO ，这些活性氯物种将参与降解反应^[18-19]。

此外，溶液的pH值、电解时间、电流密度、溶液的传质因素等对电解效率也有影响，但不同的有机污染物降解所需的最优条件是不同的，基于电催化氧化的原理，进行染料废水的电催化氧化时，重点在于选择适合的电极和电解质溶液体系，以发挥电极本身的直接氧化能力和电催化作用，在体系中产生氧化性更强的活性物质，对染料发生间接氧化作用，达到高效的电催化氧化降解效果。

1.2.1.5 电催化氧化法存在的问题

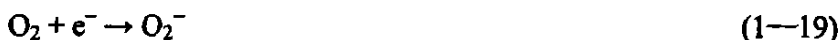
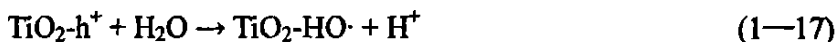
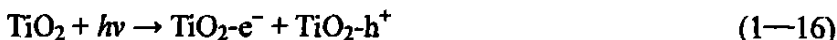
电催化氧化技术作为一种新型高级氧化技术，已吸引了各国研究者的重视。国内外的一些研究机构相继开展了许多创造性的研究工作，并取得了不少成果。但总的来说，这一技术在国内外仍属开拓阶段，从宏观处理效果的优化到微观的降解机理都尚显粗浅。综合以上文献分析，该技术还存在下述不足：

- 1、大多数研究仅限于实验室，所使用的电极面积小，与实际废水处理应用仍有较大的距离，难于实现工业化。
- 2、电极材料对电催化降解效果的影响明显，但其开发研制缺乏理论指导。
- 3、只重视宏观处理效果，对反应器的优化和选择没有引起足够的重视，缺乏系统的研究。
- 4、在降解机理和动力学方面，研究比较粗浅。对于反应机理中可能存在的活性物种缺乏检测和跟踪，反应途径尚停留在设想推测阶段，对某类特殊污染物的一般降解过程没有系统归纳。
- 5、电催化氧化技术和其它技术的联用显示了较好的应用前景，但目前的优化组合范围仍需扩大。

1.2.2. 光电催化氧化法

1.2.2.1 光电催化氧化法概述

为了进一步提高有机物降解的效率，将光化学催化和电化学催化方法结合起来，以期达到协同效应。光电催化技术是从半导体光催化氧化技术衍生发展而来得一项深度氧化技术。现在光催化剂中研究最多的半导体是TiO₂，锐钛矿相TiO₂带隙为3.2eV。当波长大于387nm的入射光照射到TiO₂表面时，电子从价态跃迁至导带，从而在其表面形成电子空穴对。其光生空穴氧化性很强，几乎可以氧化所有的有机基团，使其完全分解，成为无害物质。大多数光催化反应是直接或间接的利用空穴的氧化能。空穴与吸附在TiO₂表面上的OH⁻或H₂O形成羟基自由基。其反应历程如下^[20]：



根据光催化反应机理，光催化化学反应步骤包括：（1）TiO₂受光子激发后产生载流子-光生电子，空穴；（2）载流子之间发生复合反应，并以热或光能的形式将能量释放；（3）由价带空穴诱发氧化反应；（4）由导带电子诱发还原反应；（5）发生进一步的热反应或催化反应；（6）捕获导带电子生成Ti³⁺；（7）捕获价带空穴生成Titanol基团。

由于光催化中存在两个比较明显的问题：第一，以二氧化钛粉末为光催化剂的悬浮体系中，粉末催化剂在使用后很难同溶液分离；第二，光催化剂受到光照射后产生的电子-空穴对复合概率较大，因而光子利用效率较低，光催化活性不高。

为了解决以上不足，将TiO₂粉末固定在导电的金属上，同时，将固定后的催化剂作为工作电极，采用外加恒电流或恒电位的方法迫使光致电子向对电极方向移动，从而与光致空穴发生分离。这种方法称为光电催化方法。

光电催化技术能够减少电子空穴对的复合几率，达到了提高光催化效率的目的，这点被国内外很多的实验所证明^[21-26]。

此外，与光催化相比，光电催化有以下特点：（1）光电催化将导带电子的

还原过程同价带空穴的氧化过程从空间位置上分开,大大增加了TiO₂表面HO·的生成效率,且防止了氧化中间产物在阴极上的再还原;(2)光电催化与二氧化钛粉末光催化相比,由于导带电子被引至阴极,溶液中不必加入昂贵的电子捕获剂;(3)阳极可捕获水中的金属或贵金属粒子,起到回收作用,使其不沉积到二氧化钛粒子上而使其催化活性降低;(4)TiO₂薄膜具有较高的抗反射能力,折光指数较高,可充分利用入射光的能量,而TiO₂粒子易造成散射,对光能的利用不充分;(5)通过制备方法或条件的控制获得较薄的TiO₂膜,从而有可能增大量子尺寸效应,促进光电催化过程。

光电催化技术处理成本相对较低,且不易产生二次污染,已成为了一种很有前途的废水处理方法,目前在国内外已得到了较为广泛的应用。

影响光电催化的因素与影响电催化的因素基本相同,即:电极材料,反应装置,及其他反应条件等。

1.2.2.2 光电极材料

光电极是光电催化反应器的关键部件。目前,关于光电极的研究主要集中在光催化剂改性、电极基体材料的筛选上。

光催化剂应用较多的即为TiO₂。经研究表明,通过表面修饰的手段对半导体进行改性可以提高其光催化效率和拓展光响应范围。因此,通过对TiO₂的改性而提高光电极的效率是常用的方法:主要有以下几种方法:(1)贵金属沉积^[27]:当半导体表面和金属接触时,载流子重新分布,电子从费米能级较高的n-型半导体转移到费米能级较低的金属,直到它们的费米能级相同,形成肖特基势垒,成为俘获激发电子的有效陷阱,从而抑制了电子和空穴的复合;贵金属在TiO₂表面的沉积还有利于降低还原反应(质子的还原、溶解氧的还原)的超电压,从而提高光氧化还原反应速率以提高催化剂的活性。(2)掺杂过渡金属^[28-31]:掺杂不同价态的金属离子,在一定程度上不仅可以加强半导体的光催化作用,还能使半导体的吸收波长范围扩展至可见光区。(3)复合半导体^[32-33]:由于其具有两种不同能级的导带和价带,光照激发后电子和空穴分别被迁移至TiO₂的导带和复合材料的价带,从而实现了载流子的有效分离,另外可以有效利用光源中不同波长的光,使光源利用率提高,同时促使了催化活性的增加。(4)强酸修饰:用HCl、HClO₄、H₂SO₄等强酸修饰TiO₂可影响表面电子结构,

减少表面 Ti^{3+} 吸附 O^{2-} 及 O^- 的表面能浓度, 增加表面酸性有利于电子-空穴分离, 从而提高光催化活性。(5) 表面光敏化: 是指将光活性化合物通过吸附于光催化剂表面, 从而扩大激发波长范围, 增加光催化反应的效率, 常用的光敏化剂有赤藓红B, 硫堇, 紫菜碱 $\text{Ru}(\text{biyP})_3^{2-}$, 荧光素衍生物等^[34-39]

在电极基体的选择上, 很多学者都以不同材料作为基质制得了二氧化钛光电极^[40-42]。如 Vinodgopal 等^[43] 将 TiO_2 粉末固定在涂有 SnO_2 的导电玻璃上, 制得了 11 μm 厚的 TiO_2 膜透明光电极, 发现该复合膜透明光电极对有机物的降解效率要比 SnO_2 或 TiO_2 膜电极高很多。孔祥晋^[44] 等将 TiO_2 固定得多孔泡沫镍基片上制备了纳米薄膜光阳极, 对水溶液中甲基橙的光催化降解进行了考察。结果表明, 所制 TiO_2 催化剂主要为锐钛矿晶相, 光电催化活性高、稳定性好。符小荣等^[45] 采用溶胶-凝胶技术, 用玻璃和镀 Pt 的玻璃片作为衬底, 制得了 $\text{TiO}_2/\text{玻璃}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{玻璃}$ 薄膜光电极, 实验结果表明, $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{玻璃}$ 薄膜的催化活性高于 $\text{TiO}_2/\text{玻璃}$ 薄膜。由此可见, 在光电极的制备过程中, 选择合适的基底材料对促进光催化活性的提高也有重要的作用。

1.2.2.3 光电反应装置

光电反应器与传统的光催化反应器既有相同之处, 也有不同之处。相同之处为: 第一, 两者都具有光源系统; 第二, 两者都可以有曝气系统; 第三, 反应器中都需要最佳的固-液-光比例。不同之处有: 第一, 光催化反应器中有电极及供电系统; 第二, 传统的光催化反应器的曝气系统为空气曝气, 光电反应器中可以为氮气; 第三, 光电反应催化器中比较容易实现光催化剂的回收和重复利用, 而后者较困难。

因为光电催化是光和电两种处理方法的联用, 所以光电极的结构、安装方式、电场的引入, 光源的种类、光子的发射、传播、吸收及反应器的几何形状与光源相应位置等均会对光电化学反应产生影响。

李明玉等^[46] 以高纯石墨电极、 TiO_2/Ti 薄膜电极和甘汞电极, 分别为阴极、阳极和参比电极, 设计研制出了新型光-电-化学催化集成反应器。在紫外光和外加电场的作用下, 不仅阳极槽中的酸性大红 3R 能被 TiO_2/Ti 薄膜电极光电催化降解脱色, 且阴极上产生的过氧化氢及其与亚铁离子形成的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 催化

体系，对阴极槽中的染料溶液也有良好的脱色降解作用。该催化集成反应器充分利用了光生空穴和光生电子，实现了在阳、阴两极同时对染料进行降解脱色处理，达到了“双极双效”的目的。与双极单效的光电催化相比，效率显著提高。孙彦平等^[47, 48]采用表面覆盖TiO₂薄膜的金属丝网作为光电极，填充入反应器内，形成填充形式的三维光电极，具有施加外部电场方便、反应表面积大、吸附和传质条件好、流动相接触反应时间长，从而保证中间产物降解完全等一系列优点。

1.2.2.4 光电催化反应的影响因素

1、外加电压及外加电流

光电催化反应中，通过恒电位仪施加的电压对光电催化反应有重要的作用，大量的研究表明，在没有外加电压仅有光照或无光照仅有电压时，有机物的浓度随时间的变化比较微弱，说明光电催化反应必须用大于TiO₂禁带宽度能量的光源激发产生电子和空穴，然后利用外加的电压使电子和空穴分离，才能达到光电催化的目的。一般来说，在光电催化降解有机物的反应中，存在一个最佳电压值，不同的实验条件下得到的最佳电压值是不同的。

采用恒电流手段来迫使光生电子向对电极方向移动，则可保证在整个光电催化降解过程中，光生电子向对电极移动的数量和速率保持不变。

2、溶液初始pH值的影响

溶液的不同pH值对有机物的降解有一定的影响。如，潘湛昌等^[49]用二氧化钛光阳极对碱性紫5BN的光电催化降解的研究表明，初始pH为碱性时可以更好地进行降解；在酸性初始条件下降解效率反而有所降低。

在悬浮态光催化降解反应中，溶液初始pH值对降解动力学的影响较为复杂。一般认为，改变pH值将改变溶液中TiO₂界面的电荷性质，因而影响电解质在TiO₂表面上的吸附行为。在光电催化反应中，由于存在外加阳极偏压，溶液初始pH值对有机物降解动力学的影响就更为复杂。现在，还不能仅仅从吸附与光电催化动力学的关系的角度来阐明pH值对有机物光电催化降解速率的影响，因为溶液初始pH值除了决定催化剂表面性质和伏安特征外，还会导致不同的光电催化机理。要弄清楚这其中的复杂影响因素，还需更加深入的研究。

3、电解质的影响

不同电解质条件下的光电降解的效果可能是不一样的。Zanoni 等^[50]分别采用 0.25 mol/L NaCl、Na₂SO₄、KNO₃、NaClO₄ 为电解质进行光电降解实验，得到这四种支持电解质中的光电降解率分别为 100%、19%、75%、28%。吴进等^[51]以钛基 RuO_x-PdO 电极光电降解活性艳红 K-2BP，分别在 NaNO₃ Na₂SO₄ 和 NaCl 为支持电解质时，研究活性艳红 K-2BP 的脱色，结果表明 30 min 时的脱色率分别为 42.1% 11.40% 和 91.6%。目前普遍认为，以 NaCl 为支持电解质时，染料脱色率高主要是由于：Cl⁻在光电作用下产生活性氯，活性氯又会生成 HO·、O⁻和 Cl· 等强氧化性物质从而使染料脱色显著。因而，电解质对光电降解的机理及光电协同效果影响较大。

4 外加电子接受剂

氧气是传统的电子接受剂，它对有机物光电催化降解的影响主要来自两个方面：(1) 一般认为 O₂ 是有机物降解的必要条件，有机物被氧化的同时 O₂ 被还原；(2) O₂ 直接影响 TiO₂ 半导体的开路电位光电压响应。即当没有 O₂ 时，光生电子不能被猝灭而向对电极移动，形成较大的光电流；有 O₂ 时，绝大部分光生电子被猝灭，流向对电极的份额就要少的多，可见 O₂ 影响光电催化过程中占外电路的电流大小。

光电催化反应在无氧的条件下也可以进行，说明电子接受剂不一定是氧气。除了传统的 O₂ 可以做电子接受剂，H⁺ 也可以。H⁺ 捕获电子后转化为氢气。这种方法不仅能消除有机物，还能产生氢能源，不过，目前在此方面的研究并不多。

1.2.2.5 光电催化技术的发展趋势

(1) 催化剂的性质对反应过程的影响也变得重要起来。因此制备具备优越性能的光电极将是一个极为重要的方向。包括研究如何利用可见光作为 TiO₂ 的激发光源，尽量利用太阳光能，降低处理成本等。

(2) 光电化学催化，如前所述，是电化学辅助的光催化过程。虽然与悬浮液光催化反应有相似的选择性和效率，但由于有一外加偏压的存在，反应过程显然与前者不太相同，所以反应机理应予详细研究。这些机理包括：

一 速率限制步骤需要研究

由于阳极偏压的作用,把光生电子通过外电路移走,免去了氧作为电子受体的需要。此时,氧由于对 TiO_2 的亲水性大,可影响底物的吸附,影响程度的大小须视 TiO_2 与底物的性质而定。因此,表面反应过程变得重要。究竟哪一步是速率限制步骤需通过研究加以解决。

二 在光电催化过程中需要加偏压,其大小对反应的程度和速度的影响须加以研究

三 底物的降解机理有待更深入且系统化的研究,为提高反应的催化效率铺平道路,同时也为处理其他的有机物废水提供借鉴。

1.3 本论文研究目的与研究内容

1. 从以上的综述可知,光电催化氧化以及电化学催化氧化法处理印染废水有其独特的优势,是很有发展前途的方法,因此进行这类化合物的降解研究有现实的和直接的环境意义。所以本文的研究目的之一就是选择染料作为本文的处理对象,对它进行了光电催化氧化及电催化氧化的降解研究。

2. 很多含有机污染物的废水中同时也含有大量无机盐类,在对这些实际废水进行光电催化氧化处理时不可避免要涉及到离子的相关反应。这些电解质除了作为支持电解质起导电的作用外,还可能在光电作用下发生其他反应,这些反应也许会对有机物的降解有一定影响。关于电解质在电化学处理中得到了研究^[52]但在光电催化氧化技术中研究的不多。目前,光电降解技术主要集中在半导体电极上,特别是具有光催化活性的 TiO_2 电极是研究的热点。因此,我们研究了以 TiO_2/Ti 为光阳极,活性艳红 K-2BP 在 NaCl 和 Na_2SO_4 电解质中的降解情况,深入探讨了两种电解质在光电催化降解染料中的作用,以了解不同电解质对光电催化下降解染料的影响,并讨论了在混合盐电解质存在下,活性艳红 K-2BP 的降解行为。为以后进行实际废水的处理提供理论依据。

3 关于电催化氧化的研究见报道的很多。将电化学氧化法应用于有机物的降解处理,研制开发高效电极材料是这一技术得以实现的关键^[53]。然而,目前出现的用于有机废水电催化氧化降解的阳极普遍存在着电流效率不高和稳定性

不好的现象^[54]。在这方面开展更多工作，以寻找高效稳定的电极材料很有必要。

我们曾经用钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电催化氧化降解活性艳红K-2BP取得了很好的降解效果，表明了该电极性能稳定、高效地处理难降解有机废水。很多研究人员都对印染废水的电降解进行了研究，但大部分都集中在染料的色度及COD去除上，对于染料在电化学作用下降解的机理很少涉及。

因此，本文研究了钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电催化氧化甲基橙的降解过程，通过各种分析手段，对甲基橙降解的中间产物进行了检测，并推测了其降解机理。为进一步深入研究染料的电化学降解提供了基础。

第二章 光电催化降解活性艳红 K-2BP 中电解质的作用研究

2.1 引言

目前排放的染料废水有机物含量高，生化性差，COD 高，BOD/COD 低，而且色度高，成分复杂，有毒性^[55]，是工业废水的主要污染源之一。直接排放这类废水，会造成严重的环境污染，且可能通过食物链直接或间接影响人的身体健康。在印染工业中，为了促进染料在纤维上的固定，会加入一些较高浓度的电解质，因此排放出的印染废水中通常含有这些电解质，电解质的存在对染料的降解处理有很大影响。因此，研究不同电解质存在下染料的降解行为，并深入探讨电解质对染料降解的影响机理，在理论和实际上都有十分重要的意义。

目前，对染料废水的处理方法已有很多种：吸附法，混凝法^[56]，化学氧化法，生物处理法^[57]，电化学氧化法^[58-59]，光催化氧化法以及光电催化氧化法等。其中，光电催化是一种光催化与电化学氧化联用的新型深度氧化技术^[60]，二氧化钛光电极在外加电场的作用下，电极内部形成了一个电势梯度，促使光生空穴和电子向相反方向移动，加速它们的分离，减少光生电子和空穴的复合几率，使空穴和电子得到有效分离，从而提高了量子产率，能够更有效地降解有机物，是目前研究废水中有机污染物降解的前沿方向之一。

电解质 NaCl 和 Na₂SO₄ 在工业印染废水中大量存在，是常用的盐类，同时，也是研究者们在进行光电处理时最常用的电解质，因此本文选择 NaCl 和 Na₂SO₄ 为体系中电解质，以 TiO₂/Ti 为光阳极，深入探讨电解质对染料活性艳红 K-2BP 降解的影响，

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂、材料

配溶液用水： 一次去离子水
 分析纯试剂： 氯化钠、硫酸钠、硫酸、碳酸钠、磷酸钠、氟化钠、硝酸、钛酸丁酯、无水乙醇、乙酰丙酮、盐酸、正丁醇、重铬酸钾、硫酸亚铁胺、氢氧化钠
 染料： 活性艳红K-2BP（商品化染料，上海永庆染料有限公司）
 钛板： 商品化材料（洛克钛业有限公司），钛板厚度为0.5 mm，
 其他材料： 砂纸、鳄鱼夹、

2.2.2 实验仪器

pHB-8型笔式pH计	(上海虹益仪器仪表有限公司)
722光栅分光光度计	(上海第三分析仪器厂)
QF1722-2型数字显示直流稳定电源	(成都前锋电子仪器厂)
DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器	(巩义市英峪予华仪器厂)
125 W高压汞灯	(上海亚明灯泡厂)
TU-1901型紫外-可见分光光度仪	(北京普析通用仪器有限公司)

2.2.3 实验装置

实验装置如图2-1所示。自制敞口玻璃反应槽，容积为500 ml；反应槽是由双层玻璃组成，夹层中通冷凝水，分别在槽底端和顶端各有一个冷凝水进口和冷凝水出口。在反应槽底部有个取样口直接通到外部且不与冷凝水接触。紫外灯放置于一个固定在溶液中的石英管里，以确保灯管不直接接触到溶液。阳极、阴极都被固定在支架上，并分别与相应的电路接通。整个反应槽放置于一台磁力搅拌器上，反应开始时，反应槽底部的搅拌子开始搅拌。

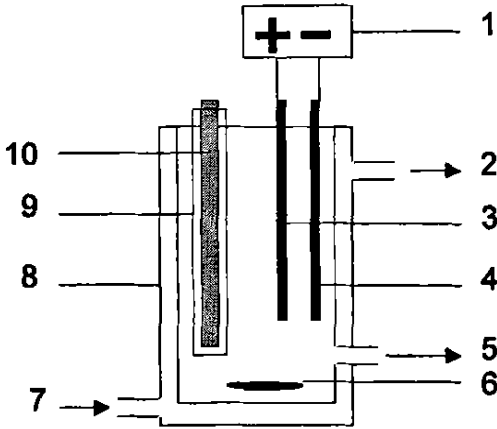


图 2-1 光电降解实验装置示意图

(1) 电源, (2) 冷凝水出口, (3) 阳极, (4) 阴极, (5) 取样口, (6) 搅拌器, (7) 冷凝水进口, (8) 双层耐热玻璃, (9) 石英管, (10) 紫外灯

2.2.4 阳极的制备

2.2.4.1 钛基体的制备

将钛片(80×40×1 mm)表面用砂纸仔细打磨干净, 以除去表面的氧化层,, 放入 60 °C 的碳酸钠-磷酸钠溶液(Na_2CO_3 50g L⁻¹, Na_3PO_4 50g L⁻¹)中浸泡 30 分钟除去油污, 冲洗干净后再放入稀硝酸中浸泡 10 分钟后取出, 在氟化钠-硝酸溶液(NaF 2%, HNO_3 18%, H_2O 80%)中抛光 15 分钟, 得到光洁度较高的钛片。将钛片冲洗干净后, 在 95 °C 下 20% 的草酸溶液中刻蚀 5 小时, 这时可以看到原本光亮的钛片表面已无金属光泽, 呈现银灰色的麻面, 草酸溶液由无色变为棕黄色。然后将表面已呈银灰色麻面的钛片取出, 于稀硝酸(5%)中浸泡过夜, 再取出冲洗干净, 放于去离子水中浸泡 3 小时。

将处理后的钛片放于马弗炉中, 于 450 °C 氧化 15 min, 得表面呈金黄色的钛基。

2.2.4.2 TiO_2/Ti 半导体阳极的制备

采用溶胶-凝胶法制备TiO₂薄膜。准确称取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇中(体积为所需乙醇总体积的三分之二),加入乙酰丙酮为抑制剂,延缓钛酸丁酯的强烈水解。然后在剧烈搅拌下,滴入所需的硝酸、去离子水和无水乙醇(体积为所需乙醇的三分之一)混合液到溶液中,得到稳定的溶胶,上述物质摩尔比为:钛酸丁酯:无水乙醇:去离子水:硝酸:乙酰丙酮=1:18:2:0.2:0.5。将预处理好的钛基质浸入所配制溶胶中,以1.5~2 mm/s的速度向上提出液面,这样就在基片上形成一层溶胶。将涂膜的基片在80℃烘干后,放在马弗炉中以15℃/min的速率升温到450℃,恒温热处理20 min。将热处理后的涂膜基片用去离子水冲洗,烘干后重复以上涂膜和热处理过程5次,得到TiO₂/Ti电极。

2.2.5 主要分析方法

2.2.5.1 染料脱色率的测定

在降解过程中,定时取样测定吸光度(活性艳红K-2BP的最大吸收波长为525nm)。染料的脱色率定义为:脱色率(%)= $(A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%$, A_0 表示0时刻染料的吸光度, A_t 表示 t 时刻染料的吸光度。

2.2.5.2 活性氯的测定

活性氯测定按标准方法进行^[61]。由于活性艳红K-2BP显红色,对碘量法的滴定终点判断有影响,故本实验以蒸馏水为模拟水样,在相同实验条件下进行电解对照。

2.2.5.3 双氧水含量的测定

H₂O₂的含量用高锰酸钾滴定法进行测定,与活性氯的测定相类似,为避免活性艳红K-2BP对滴定终点的影响,以蒸馏水为检测溶液进行了H₂O₂含量的测定。

2.5.4 降解过程中紫外-可见光谱的测定

取两份400 ml浓度为20 mg/L的活性艳红K-2BP溶液,分别加入0.01 mol/L

的NaCl、和0.01mol/L的Na₂SO₄作支持电解质，溶液的pH为6，降解一定时间时分别取样进行紫外可见吸收谱图的检测，扫描波长为200-800 nm。

2.2.6 光电催化降解活性艳红 K-2BP

配制20 mg/L的活性艳红K-2BP溶液为模拟染料废水，每次取400 ml置于反应器中，加入所需电解质，用H₂SO₄或NaOH来调节溶液的初始PH值。以自制的TiO₂/Ti电极为阳极，相同面积的钛网为阴极，两电极相距1.5 cm，在恒定电流密度0.23 mA/cm²下，进行活性艳红K-2BP的光电催化氧化降解实验。

2.2.6.1 电解质浓度对染料降解的影响

取400 ml浓度为20 mg/L的活性艳红K-2BP溶液分别加入不同浓度的NaCl、和Na₂SO₄作支持电解质，配成NaCl和Na₂SO₄浓度分别为0.005, 0.01, 0.02 和 0.03 mol/L 的活性艳红K-2BP溶液。以自制的TiO₂/Ti电极为阳极，相同面积的钛网为阴极，两电极相距1.5 cm，在恒定电流密度0.23 mA/cm²下，在溶液初始pH值为6.0时，对上述溶液进行光电催化氧化降解，40 min时取样测定其吸光度。

2.2.6.2 pH值对染料降解的影响

为了研究不同电解质下，pH值对染料降解的影响，我们分别测定40 min时不同pH值下染料活性艳红K-2BP的脱色率。取2份 400 ml浓度为20 mg/L的活性艳红K-2BP溶液，分别以0.01 mol/L NaCl和0.01 mol/L Na₂SO₄为电解质。在不同的pH值下进行光电催化降解的研究。pH值分别为：2, 4, 6, 8, 10。电流密度不变，对上述溶液进行光电催化氧化降解，40 min时取样测定其吸光度。

2.2.7 两种不同电解质在光电催化下发生的反应

2.2.7.1 以NaCl为支持电解质

为了研究支持电解质NaCl对活性艳红K-2BP光电催化降解的影响，我们进行了该反应体系下活性氯的测定实验。由于活性艳红K-2BP显红色，对碘量法的滴定终点判断有影响，故本实验以蒸馏水为模拟水样，在恒定电流密度0.23

mA/cm^2 下进行光电实验对照。取400 ml蒸馏水，以0.01 mol/L的NaCl为电解质，进行光电降解，40 min时取样测定其活性氯含量。测定了不同pH值下，蒸馏水中光电作用下产生的活性氯的量。pH值分别为2, 4, 6, 8, 10。并将这些数据与同样条件下20 mg/L K-2BP 的降解情况进行了对比

2.2.7.2 以 Na_2SO_4 为支持电解质

为了研究支持电解质 Na_2SO_4 对活性艳红K-2BP光电催化降解的影响，我们进行了双氧水含量的测定实验。双氧水用高锰酸钾氧化法测得。由于活性艳红K-2BP显红色，对滴定终点判断有影响，故本实验仍以蒸馏水为模拟水样，为了确定 SO_4^{2-} 在光的作用下也会发生反应生成具有氧化降解能力的 H_2O_2 ，首先进行了测定了光电条件下生成 H_2O_2 含量的研究。向400 mL蒸馏水中加入0.01 mol/L Na_2SO_4 ，调节溶液pH值为2，接通电源和紫外灯，40 min后，取样进行含量检测。测定的此含量的双氧水，可能来源于来两部分，一部分是电作用下生成的，另一部分可能是光照下生成的。为了确定光作用下以 Na_2SO_4 为支持电解质时能生成双氧水，我们对单独电作用下产生双氧水的量进行了测定。仍以400 mL蒸馏水为待测水样，蒸馏水中加入0.01 mol/L Na_2SO_4 ，调节溶液pH值为2，只接通电源，不开紫外灯，40 min后，取样进行含量检测。

上述实验证实了 SO_4^{2-} 在光的作用下也会发生反应生成具有氧化降解能力的 H_2O_2 ，为了进一步验证我们的假设，我们对不同pH值下的蒸馏水模拟水样，经过光电处理后产生的 H_2O_2 的含量进行了测定。向400 mL蒸馏水中加入0.01 mol/L Na_2SO_4 ，调节不同溶液的pH值，接通电源和紫外灯，40 min后，取样进行含量检测。pH值分别调为2, 4, 6, 8, 10。并且将这些双氧水含量的数据与相同条件下K-2BP的降解效果相比较。

2.2.8 两种电解质下的染料溶液的紫外可见吸收谱图

为了对不同电解质时，染料的降解途径由一定的了解，我们进行了紫外可见吸收谱图的测定。取两份 400 ml浓度为20 mg/L的活性艳红K-2BP溶液，分别加入0.01mol/L的NaCl、和0.01mol/L的 Na_2SO_4 作支持电解质，溶液的pH为6，降

解一定时间时分别取样进行紫外可见吸收谱图的检测,扫描波长为200-800 nm。

2.3 结果与讨论

2.3.1 电解质浓度对染料降解的影响

分别以NaCl和Na₂SO₄为电解质,光电作用下40 min内染料的脱色情况如图2-2所示。从图中可以看出,在两种不同的电解质中,活性艳红K-2BP的降解效果差别很大。以NaCl为电解质时的脱色率明显高于以Na₂SO₄为电解质时,即使在NaCl浓度很低,即0.005 mol/L时,40 min脱色率也达到82.4%,而以Na₂SO₄为电解质时,本实验条件下,最高的脱色率也只有18.1%。在NaCl为电解质的体系中,脱色率随着NaCl浓度的增大而增大,而在Na₂SO₄体系中,脱色率随Na₂SO₄浓度的增大而减小。在不同的支持电解质体系下,染料颜色的去除率差别很大,且所呈现的规律也不尽相同。

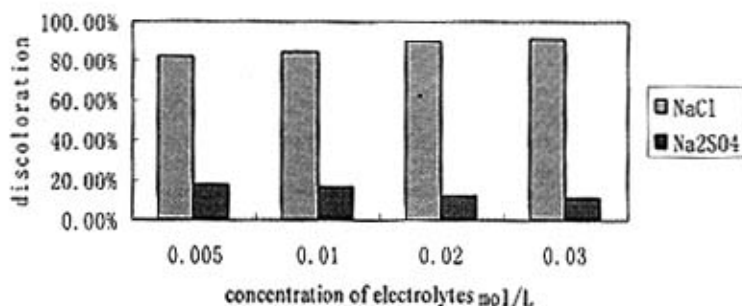


图2-2 NaCl 和Na₂SO₄为电解质时电解质浓度对染料降解的影响

Figure.2-2 The effect of the concentration of NaCl and Na₂SO₄ on the degradation
Reaction conditions: 20 mg/L K-2BP, NaCl or Na₂SO₄ as the electrolyte, the electric current is 0.014 A in photoelectrochemical process

2.3.2 pH值对染料降解的影响

图2-3显示了在不同电解质下pH值对染料降解的影响。由此图可以看出,

以NaCl为电解质时,溶液为酸性时的脱色率明显高于碱性时。如,当pH=10时,脱色率由不调pH时(pH=6)的84.5%下降至20%,即脱色率随着pH的减小而增大。以Na₂SO₄为电解质时得到的染料脱色情况与NaCl的情况类似,脱色率也随着pH的减小而不断增大。由此可见,pH对两种不同电解质的体系有类似的影响,即,染料的脱色均随pH的升高而降低。且两种不同盐体系在任意一个相同pH时,NaCl体系下的降解效果都优于Na₂SO₄体系下的降解效果。

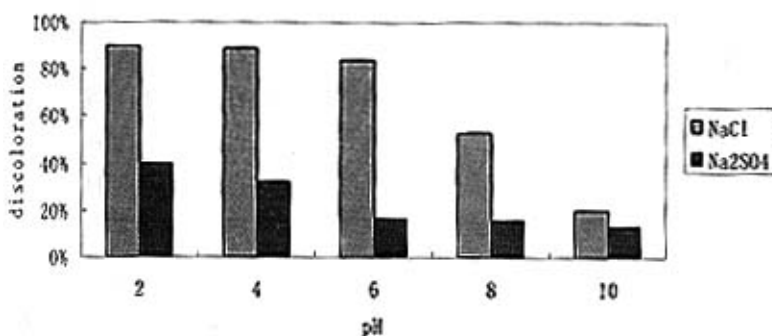


图2-3 pH值对不同电解质存在下染料降解的影响

Figure.2-3 The effect of pH on the dye degradation in different electrolyte solution
Reaction conditions: 20 mg/L K-2BP, NaCl or Na₂SO₄ as the electrolyte, the electric current is 0.014 A in photoelectrochemical process

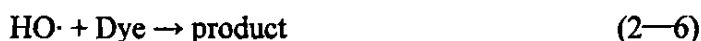
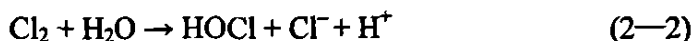
2.3.3 两种不同电解质在光电催化下发生的反应

从以上数据可以看出,采用NaCl或Na₂SO₄为电解质,染料降解效果差别很大,各自的规律也不完全相同。由于在这两种体系下所进行的实验其他条件均相同,因此,产生这种差异是因为SO₄²⁻和Cl⁻在光电作用下发生了不同的反应从而影响了染料的降解造成的。以下我们进行了实验以便了解这两种电解质各发生了什么反应,又是如何影响染料降解的。

2.3.3.1 以NaCl为支持电解质

我们以400 mL蒸馏水为模拟水样，加入0.01 mol/L NaCl作为电解质，pH=6，测得光电反应40 min时产生的活性氯量为5.81 mg/L，这证明了在TiO₂/Ti光电极上能够产生一定浓度的活性氯。这与Zanoni等^[62]的结果相一致。活性氯是一种具有强氧化性的物质，可以与有机物发生反应，从而破坏有机物。因此，在一定范围内，活性氯产生的量越多，则有机物被降解的就越多。本体系下，随着NaCl浓度的增大，则Cl⁻转化为活性氯增多。因此，在NaCl做电解质时，染料的降解程度随着NaCl浓度的增加而增大。

电解产生的活性氯以HClO和ClO⁻等形式存在于水体，在紫外光照激发下产生了HO·、O⁻和Cl·等，这些强氧化性自由基导致了染料的迅速脱色，即是光化学与电化学协同作用的结果^[63-64]。其可能的反应过程可表示为：



为了进一步证实上述观点，本文测定了不同pH值下，以0.01 mol/L NaCl作为电解质时蒸馏水中光电作用下产生的活性氯的量，并将这些数据与同样条件下20 mg/L K-2BP的降解情况进行了对比。数据见图2-4。其中活性氯数据从左至右测定时pH值分别为10，8，6，4，2。

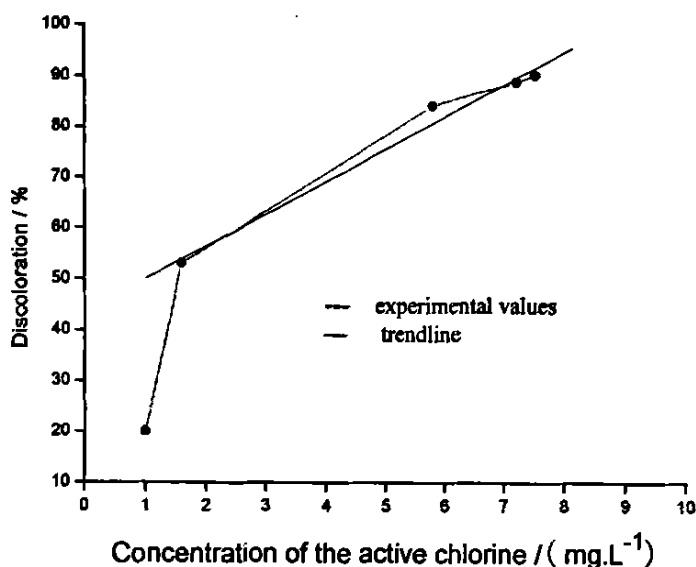


图 2-4 光电催化下不同 pH 时脱色率随活性氯含量的变化
Figure 2-4 The effect of active chlorine on the dye degradation under different pH

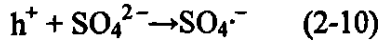
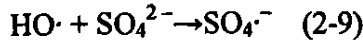
由图2-4可以看出，活性氯的量与染料的脱色率有相对应的关系。在pH值较低时产生的活性氯较多（曲线的右边部分），相应的染料脱色率也高，而pH值升高时（曲线的左边部分），活性氯产生的量少，染料脱色效果很差。且活性氯产生的量在pH值由8到6时有明显的变化。这进一步说明，在NaCl作为电解质时，活性氯对染料降解起到了十分重要的作用。

pH值对活性氯含量的影响是因为活性氯产生的量与氯离子在电极表面的吸附密切相关。TiO₂的等电点是6左右，当溶液pH值小于TiO₂的等电点时，TiO₂表面带正电荷，此时由于静电作用，容易被吸附，而当pH值大于TiO₂的等电点时，TiO₂表面带负电荷，阴离子在TiO₂表面受到抵制，不利于Cl⁻的吸附。这就是图3中，pH值由8到6，活性氯量发生明显变化的原因。因此一定范围内，pH值越小，吸附的Cl⁻会越多，产生的活性氯也会越多，随之而来染料的脱色率也会随之上升。

2.3.3.2 以Na₂SO₄为支持电解质

从图2-2 看出，在Na₂SO₄体系中，活性艳红K-2BP的降解效果远低于以NaCl

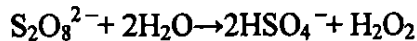
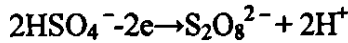
为电解质的情况。不少文献^[65, 66]认为,这是由于 SO_4^{2-} 捕获光照下产生的 h^+ 或 $\text{HO}\cdot$ 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。即发生了如反应(2-9)、(2-10):



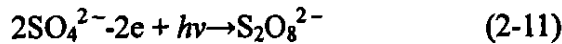
由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化性较弱,所以不能对染料起很好的降解作用。这说明 SO_4^{2-} 对光电催化起到一定的抑制作用,因此,染料在 Na_2SO_4 体系中降解较慢。运用这种机理,可以解释染料的降解速度随着 Na_2SO_4 浓度的增大而下降的现象。即,一定范围内,由于溶液中 SO_4^{2-} 含量的增多,就会有较多的 SO_4^{2-} 与空穴和 $\text{HO}\cdot$ 反应,捕获了这些强氧化性物种,因此,染料的降解速度随着 Na_2SO_4 浓度的增大而下降,这与Zhang等^[67]的实验结果相一致。

同时,由图2-3可以看出,在 Na_2SO_4 作为电解质的溶液中,染料的降解速率随pH值的降低而增大。如若 SO_4^{2-} 离子仅发生上述反应,根据pH值对 SO_4^{2-} 在电极表面吸附的影响,则对图2-3反映出来的现象不能够解释。因为pH高时,吸附得 SO_4^{2-} 离子量少,则 SO_4^{2-} 对染料脱色的抑制作用小,脱色率应该比pH值低时的大。但实验结果并非如此。因此我们认为,在光电催化实验中, SO_4^{2-} 除了发生上述反应外,还会有其他的反应发生。

由电化学知识我们知道,在通电情况下,硫酸盐存在以下反应:



后一反应是工业制备过氧化氢的方法。由此我们假设 SO_4^{2-} 在光电的作用下也会发生反应生成具有氧化降解能力的 H_2O_2 ,即:



为了证明这个假设,我们进行了 H_2O_2 含量的检测。 H_2O_2 的含量用高锰酸钾滴定法进行测定,为避免活性艳红K-2BP对滴定终点的影响,以蒸馏水为检测溶液。向400 mL蒸馏水中加入0.01 mol/L Na_2SO_4 ,调节溶液pH值为2,接通电源和紫外灯,40 min后,测得溶液中 H_2O_2 的含量为2.125 mg/L。若以上假设成立,则溶液中 H_2O_2 的量分别来自于两个部分,一个是水中溶解氧在电氧化条件下生成 H_2O_2 ,另一部分则是 SO_4^{2-} 在光照下生成的 H_2O_2 。因此,我们又进行了

相同条件下的电催化氧化实验，即不开紫外灯，只通电，用相同方法检测生成 H_2O_2 的量，从而来测定水中溶解氧在电氧化条件下生成的 H_2O_2 量。测得 H_2O_2 含量为 0.56 mg/L ，小于在光电作用下检测的 H_2O_2 的量。由此可见，以 Na_2SO_4 为电解质时，除了水中溶解氧能在电氧化条件下生成 H_2O_2 外， SO_4^{2-} 在光照下也能生成 H_2O_2 ，且光电产生的 H_2O_2 的量要大于电化学中产生的 H_2O_2 的量。因此，可以确定 H_2O_2 的一部分是由 SO_4^{2-} 在光电下反应产生的，即发生了(2-11)、(2-12)反应。

为了进一步论证我们的假设，我们对 $0.01 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 为电解质，不同pH值下的蒸馏水模拟水样分别进行了 H_2O_2 含量的测定，并且与相同条件下K-2BP的降解效果相比较，数据见图4。其中 H_2O_2 含量从左至右测定时pH值分别为10, 8, 6, 4, 2。

由图4可以看出，溶液中 H_2O_2 生成量的变化规律与染料降解的变化规律相一致。即，随着pH值的升高（曲线的右边部分）， H_2O_2 的生成量减少，染料的脱色率也随之下降。因此我们认为， Na_2SO_4 体系下，染料的降解可能是光电与 H_2O_2 的共同作用。这就解释了，虽然pH值对 SO_4^{2-} 的吸附有影响，从而能够影响脱色率，但同时 SO_4^{2-} 也可以生成 H_2O_2 ，对染料脱色有促进作用。高pH值下，虽然 SO_4^{2-} 起的抑制作用小，但由于此时产生的 H_2O_2 的量也小，二者的反应总结果使染料脱色率较低。

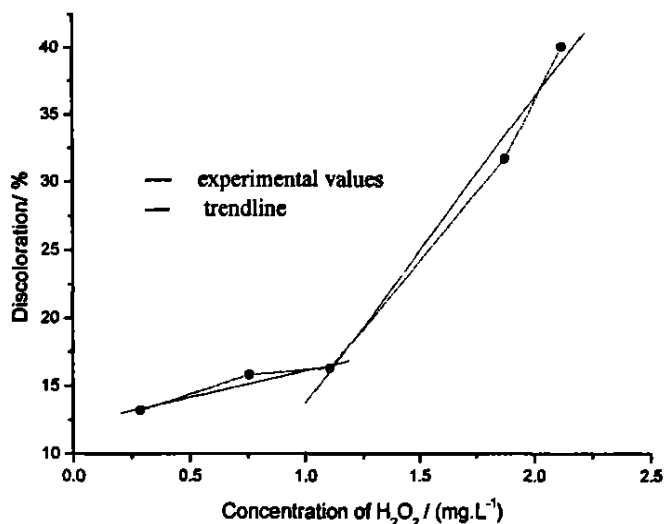
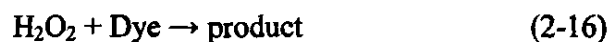
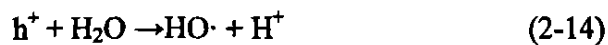
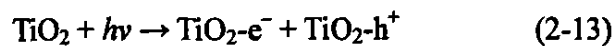
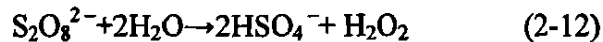
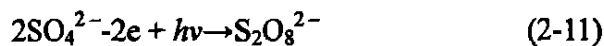


图 2-5 光电催化下不同 pH 时脱色率随 H₂O₂ 含量的变化
Figure 2-5 The effect of H₂O₂ on the dye degradation under different pH

综上所述，可以认为，SO₄²⁻在光电的作用下将发生两类反应，一部分SO₄²⁻捕获光生空穴和HO·，对光电催化降解染料起抑制作用，另一部分SO₄²⁻将发生反应生成H₂O₂，对染料降解起促进作用。图4的数据表明，在pH值较低时，第二类反应较有优势，产生的H₂O₂量多，与光电的共同作用明显，利于染料的降解，而pH值较高时易于第一类反应的进行，即产生的H₂O₂量少，与光电的共同作用较弱，染料降解的就慢。这些结论可以与TiO₂的表面吸附的状态相关联，从而进一步得到验证。当溶液的pH值小于TiO₂等电点时，利于阴离子的吸附，被吸附的SO₄²⁻就会增多，反应(3)就易于进行，生成的H₂O₂的量增多，与光电的共同作用明显，因此染料的降解速率增大。而当溶液pH值大于TiO₂的等电点时，第一类反应占优势，产生的H₂O₂的量少，与光电的共同作用效果降低，因此染料降解的较慢。

综上所述，在Na₂SO₄体系中，SO₄²⁻总的反应如下：





2.4 两种电解质下的染料溶液的紫外可见吸收谱图

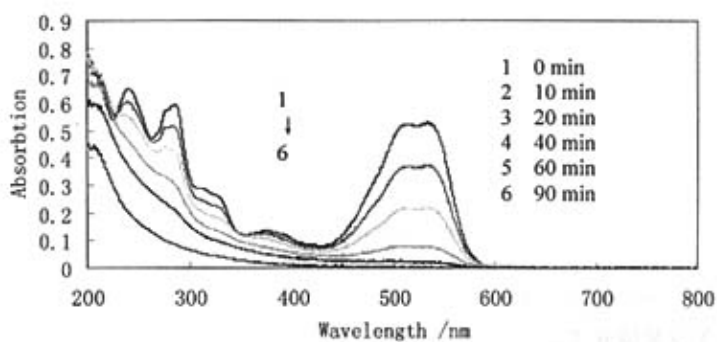


图 2-6 以氯化钠为支持电解质时染料溶液的紫外可见光谱

Figure 2-6 UV-Vis spectrum of the dye solution in NaCl system

Reaction conditions: 20 mg/L K-2BP, NaCl as the electrolyte, the electric current is 0.014 A in photoelectrochemical process

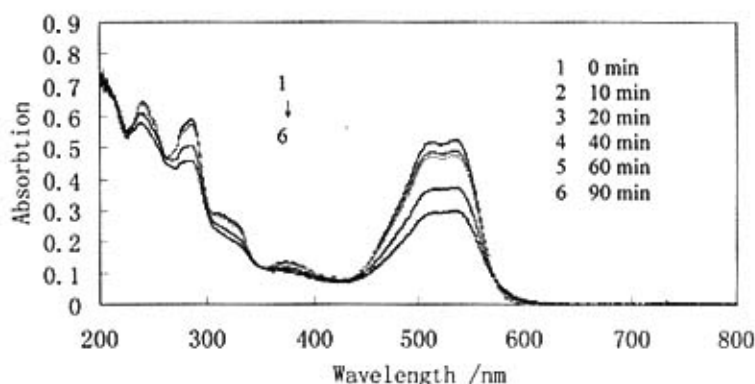


图 2-7 以硫酸钠为支持电解质时染料溶液的紫外可见光谱

Figure 2-7 UV-Vis spectrum of the dye solution in Na_2SO_4 system

Reaction conditions: 20 mg/L K-2BP, Na_2SO_4 as the electrolyte, the electric current is 0.014 A in photoelectrochemical process

为了对在两种电解质下染料的降解情况有更进一步的了解，我们对反应过程中溶液的紫外可见吸光光谱进行了扫描。图 2-6，2-7 分别显示了以 NaCl 以及 Na_2SO_4 为电解质 pH 为 6 时 K-2BP 的紫外可见吸收谱图。从图中可以看到，降解前的活性艳红 K-2BP 在 534 nm、514 nm、374 nm、285 nm 和 241 nm 处有特征吸收峰，并且在 309nm 处有一个肩峰。其中在 500 nm 附近的吸收应归属于偶氮键与萘环所形成的共轭体系。从图中可以看出，随着降解时间的增长染料溶液的特征吸收峰的峰位并未发生改变，只是吸收峰的高度逐渐降低，其中可见光区域吸收峰下降的较快，而紫外光区域吸收峰下降较快发生在溶液基本退色之后。这说明，反应时，偶氮键与萘环所形成的共轭体系首先受到破坏，使溶液颜色褪去，在紫外区有吸收的一些基团被破坏的速度不及共轭体系的快，当染料溶液基本退色后，这些基团的破坏速度增快，直至最后变成一些小分子物质，或被彻底矿化。

通过两张图表的比较,很明显,以 NaCl 为电解质时,各峰的下降速度明显高于以及 Na₂SO₄ 为电解质,且 NaCl 下紫外区的下降的程度要优于以 Na₂SO₄ 做电解质的情况。这说明,以 NaCl 为电解质不仅脱色的速率要比以 Na₂SO₄ 为电解质时,而且降解的也比后者彻底。

2.5 染料在混合盐中的降解行为

由于实际染料废水中含有多种电解质,因此我们对混合盐体系下的染料降解行为进行了研究,并与上述单一电解质下的降解行为进行了比较。

以 0.01 mol/L Na₂SO₄ 和 0.01 mol/L NaCl 的混合物为电解质,将 40 min 时活性艳红 K-2BP 的降解情况及单一盐体系下的降解情况对比,如图 7 所示。

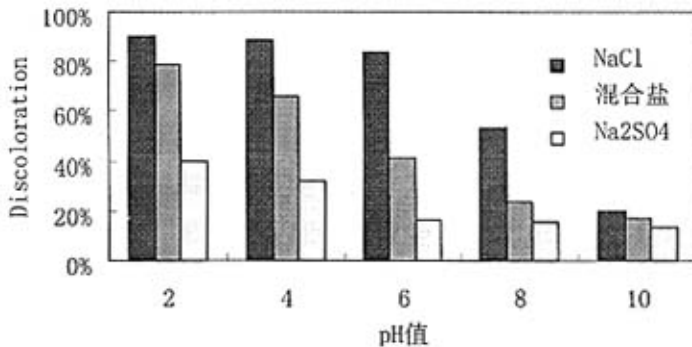


图 2-8 不同 pH 值时, 三种不同的电解质体系对染料降解的影响

Figure.2-8 The effect of different electrolyte solution on the dye degradation under different pH values
Reaction conditions: 20 mg/L K-2BP, NaCl or Na₂SO₄ as the electrolyte, the electric current is 0.014 A in photoelectrochemical process

从图 2-8 可以看出,虽然体系的盐浓度提高了,但混合盐体系中,染料的降解程度并没有提高,而是介于两个单一盐体系之间,且与单一盐体系有着相似的变化规律。这可以从离子的吸附竞争来解释,在混合盐中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 存在着吸附竞争,与 NaCl 体系相比,相同条件下生成的活性氯的量下降,此时即使发生反应(2-3)、(2-4),但由于双氧水的氧化性没有活性氯的强,所以导致

混合盐体系下的脱色率比 NaCl 体系的低。同样，由于 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的竞争吸附，与 Na_2SO_4 体系相比，吸附在电极表面的起抑制作用的 SO_4^{2-} 减少，再加上体系中生成的活性氯，这就使得混合盐体系的脱色率比 Na_2SO_4 体系得要高。

2.6 小结

本工作在较低能耗的条件下，进行了电解质对染料降解影响的研究。研究发现，以 NaCl 为电解质时，电解质发生反应生成氧化性很强的活性氯，从而对反应有促进作用。活性氯物种与光照的共同作用使染料能够很好的被降解。在 pH 值较低时，吸附在电极表面的 Cl^- 较多，产生的活性氯的量增多，相应的染料脱色率也高，而 pH 值升高时，吸附在电极表面的 Cl^- 较少，活性氯产生的量少，染料脱色效果就差。

以 Na_2SO_4 为电解质时， SO_4^{2-} 在光电的作用下将发生两类反应，一部分 SO_4^{2-} 捕获光生空穴和 $\text{HO}\cdot$ ，对光电催化降解染料起抑制作用，另一部分 SO_4^{2-} 将发生反应生成 H_2O_2 对染料降解起促进作用，双氧水与光照的共同作用使染料得以降解。在 pH 值较低时，第二类反应较有优势，生成的 H_2O_2 的量增多，与光电的共同作用明显，因此染料的降解速率增大。而当溶液 pH 值大于 TiO_2 的等电点时，第一类反应占优势，产生的 H_2O_2 的量少，与光电的共同作用效果降低，因此染料降解的较慢。

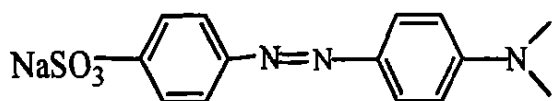
对 Na_2SO_4 与 NaCl 混合盐下染料降解的研究表明，混合盐体系下染料的降解程度并没有提高，而是介于两个单一盐体系之间，且与单一盐体系有着相似的变化规律。这是由于混合盐中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 的吸附竞争所致。

第三章 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电降解甲基橙机理的研究

3.1 引言

在第一章中我们了解了现在被广泛研究的两种对有机物进行氧化的方法，即，光电催化氧化和电催化氧化法。我们已经对光电催化氧化降解染料进行了相关的研究，在这一章中我们将对第二种行之有效的有机物处理方法—电催化氧化法进行研究。

我们课题组曾经用钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电催化氧化降解活性艳红 K-2BP, X-3B 等染料，并取得了很好的降解效果^[51, 63]，表明该电极性能稳定、高效地处理难降解染料废水。为了了解更多的该电极的应用，更重要的是，为了能够对染料的降解过程进行很好的研究，对其降解机理能够有较好的探讨，我们用自制的钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 为电极，以常见的一种染料—甲基橙为底物（分子式如下所示），进行了电催化氧化降解的研究，通过多种分析手段，对甲基橙降解的中间产物进行了检测，并推测了其降解机理。为进一步深入研究染料的电化学降解提供了基础。



3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂、材料

配溶液用水： 一次去离子水

分析纯试剂： 氯化钠、硫酸钠、硫酸、碳酸钠、磷酸钠、氟化钠、硝酸、异丙醇、正丁醇、氯化钡、氯化钨、淀粉、碘化钾、次氯酸钠、硫代硫酸钠、草酸、硝酸钠、甲醇、乙醚

染料： 甲基橙（商品化染料，成都科龙化工试剂厂）

钛： 商品化材料（洛克钛业有限公司），钛板厚度为 0.5 mm，

其他材料： 砂纸、鳄鱼夹、

3.2.2 实验仪器

Agilent5973N 型 GC-MS 联用仪检测	(Agilent公司)
NEUX 670 型 FT-IR ICP-SY-211	(上海) (IRIS Advantage Thermo elemental公司)
QF1722-2型数字显示直流稳定电源	(成都前锋电子仪器厂)
DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器	(巩义市英峪予华仪器厂)
LG-MG-5011M 型微波炉	(中国 LG公司)
聚四氯乙烯密封消解罐	(中国 自制)
722光栅分光光度计	(上海第三分析仪器厂)

3.2.3 实验装置

实验装置如图2-1所示。

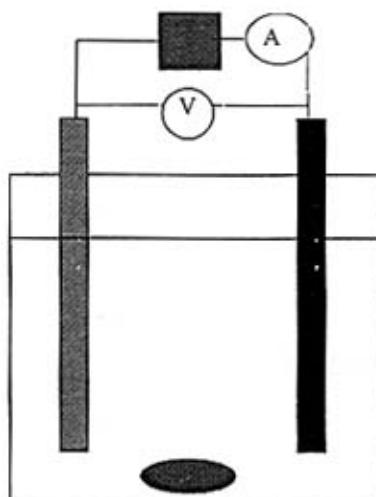


图 2-1 电催化氧化实验装置图

Fig.2-1 Electrochemical reactor

3.2.4 阳极的制备

3.2.4.1 钛基体的制备

与前述相同

3.2.4.2 钛基RuO_x-PdO电极的制备

分别将质量为0.5 g的PdCl₂、RuCl₃·nH₂O充分溶解于3 ml热浓盐酸中，冷却后加入30 ml正丁醇配制成涂液。将涂液均匀地涂刷于已处理好的钛基体上，100℃烘干，450℃左右氧化20 min，在100℃退火10 min，冷却至室温，再涂刷、氧化，反复18次，最后一次在450℃氧化1h，退火，冷却，即制得表面呈蓝灰色的钛基RuO_x-PdO电极。

3.2.5 主要分析方法

3.2.5.1 染料浓度的测定

在降解过程中，定时取样测定吸光度（甲基橙的最大吸收波长为465nm）。根据吸光度公式，将吸光度转化为浓度。浓度改变量定义为：浓度改变（%）= C_t/C_0 C_t表示 t 时刻时计算出的甲基橙浓度，C₀ 为反应前甲基橙的浓度，即100mg/L。

3.2.5.2 COD 的测定

COD 值采用快速密闭催化消解法测定^[61]

在降解过程中，定时取样测定样品的COD。COD的去除率定义为：去除率（%）= $(COD_0 - COD_t) / COD_0 \times 100\%$ ，COD₀表示 0 时刻染料的COD值，COD_t表示 t 时刻染料的COD值。

3.2.5.3 硫酸根离子及硝酸根离子的测定

硫酸根离子及硝酸根离子浓度用离子色谱法检测

3.2.5.4 GC-MS 对中间产物的检测

1 样品前处理

通过两种方法处理样品以后再进样。第一种是，取200ml 反应了一定时间的样品溶液，加入饱和氢氧化钠调pH值为13左右，用100 ml 乙醚分5次萃取，收集萃取液，进样前将萃取液进行浓缩至2 ml后再进样。

第二种方法是, 首先将200 ml 样品溶液进行减压蒸馏, 留有少量液体时常温挥发至干, 用少量甲醇进行溶解, 用超滤膜进行过滤, 收集滤液, 然后进样。

2 检测方法

降解中间产物用Agilent5973N型GC-MS联用仪检测。色谱分离条件: 80℃保温5min, 以3.5℃/min的速度程序升温至310℃, 保温5min; 进样口温度180℃, 接口温度270℃; 载气(氦气)流速33ml/min, 分流比30: 1。

3.2.5.5 样品的红外检测

用 NEUX 670 型 FT-IR 检测仪检测了反应前甲基橙样品的红外, 以及反应了 48 小时后样品的红外。前者检测样品为甲基橙固体样品。在对后者进行检测时, 为了提高溶液中有机物的浓度, 使达到检测限, 对溶液进行减压蒸馏, 浓缩至有少量液体时干燥至恒重进行红外检测。

3.2.6 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极的电催化氧化甲基橙

为了便于中间产物的检测, 反应底物的浓度不能过低, 因此我们以浓度为 100 mg/L 的甲基橙溶液为模拟染料废水, 作为反应底物。一次取 500 ml 置于烧杯中, 所加电解质 NaCl 浓度为 0.1 mol/L, 以自制的钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极为阳极, 相同面积的钛网为阴极(电极面积都为 60 cm^2), 两电极相距 1.0 cm, 电流为 0.05 A, 在室温、恒电流下进行甲基橙的电催化氧化降解。

3.3 结果与讨论

3.3.1 甲基橙的电降解

图1 为电降解处理后, 溶液浓度改变和COD去除率随时间的变化。反应时间为12小时。

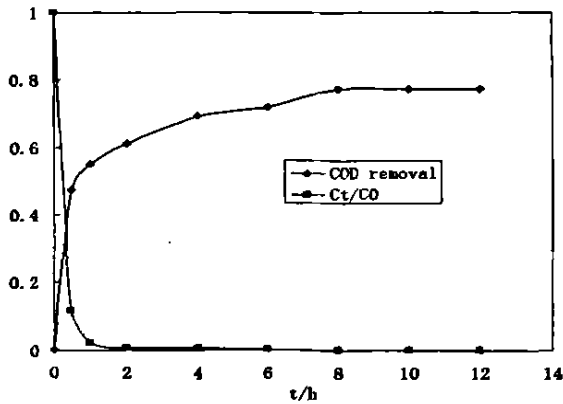


Fig 3-1 甲基橙浓度及 COD 去除率

Fig 3-1 Descoloration and COD removal of Methyl Orange solution (reaction condition : 100mg/L methyl Orange, 0.1M NaCl, 0.05 mA).

从图中可以看出，浓度变化曲线在0-1小时内变化斜率最大，甲基橙浓度在1小时改变值为97.9%，即有97.9%的甲基橙分子被破坏。随着时间进一步延长，甲基橙继续被降解。由此可见，在本实验条件下，电催化氧化在较短的反应时间下即可将绝大部分甲基橙分子破坏掉，是一种有效的处理方法。COD 去除率在反应开始时下降较快，1小时去除率为55.2%，在之后的反应时间里下降的较慢，8小时达77.7%，继续处理4小时，COD去除率不再改变，保持水平趋势。这表明，破坏染料分子的整体结构较容易，但使COD完全去除较难，8小时后COD去除率保持不变，染料降解后产生的物质不易被电氧化过程中产生的羟基自由基、活性氯等活性物种攻击，因此不易被进一步降解。

我们对氧化过程中无机阴离子的产生量也进行了检测。在该体系下，能够产生的无机阴离子可能有三种： SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 。其中 SO_4^{2-} 来自于甲基橙分子中的磺酸基， NO_3^- 及 NH_4^+ 则是由甲基橙分子中 N 元素转化而来。由于本体系是电催化氧化体系，而 NH_4^+ 又有一定的还原能力，因此在本体系下， NH_4^+ 很有可能被氧化从而转化为 N_2 或 NO_3^- ，而不以 NH_4^+ 的形式存在。由“折点氯化法”机理^[68]可知， NH_4^+ 能与次氯酸发生反应而被氧化为 N_2 ，发生如下反应： $2\text{NH}_4^+ + 3\text{HClO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$ 。此法应用于废水的脱氮工艺。在电化学氧化过程中能产生活性氯物种， HClO 就是其中的一种。王鹏等^[69]应用

电催化氧化技术，以 NaCl 为电解质，对氨氮浓度为 1480mg/L 的液体进行除氮处理，利用电催化过程中产生得 HClO 与氨氮进行结合，反应后，氨氮去除率可达 100%。可见，电催化氧化技术可以除去溶液中的氨氮，即使氨氮含量较高也十分有效。鉴于此，我们未对溶液中 NH_4^+ 的量进行检测。仅对产生的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 进行了离子色谱的检测。其含量随时间的变化如图 3-2 所示。

反应 12 小时后，体系产生的 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 的量分别为 0.199mmol/L 和 0.137 mmol/L。很明显，在电催化氧化中，甲基橙分子的整体结构破坏后，会有一部分转化为无机阴离子，增大了矿化程度。该体系下 S 元素的理论含量为 0.306mmol/L，N 元素的理论含量为 0.917mmol/L，可见，有 63.1% 的 S 元素转化为了 SO_4^{2-} ，14.9% 的 N 元素转化为了 NO_3^- ，这表明大部分磺酸基都转化为了无机阴离子，而 N 元素转化的为 NO_3^- 的量较少可能是因为一部分氮元素转化为氮气散逸掉，而还有一部分氮元素以有机氮化合物的形式存在于溶液中。将图 3-1 与图 3-2 相比较可以发现，COD 去除率在 8 小时达到最大，而产生 SO_4^{2-} 的量也在 8 小时达到最大，这表明，COD 的去除可能与反应中的脱磺酸化反应相关联。脱磺酸化反应进行较彻底时，COD 去除效果也最好。

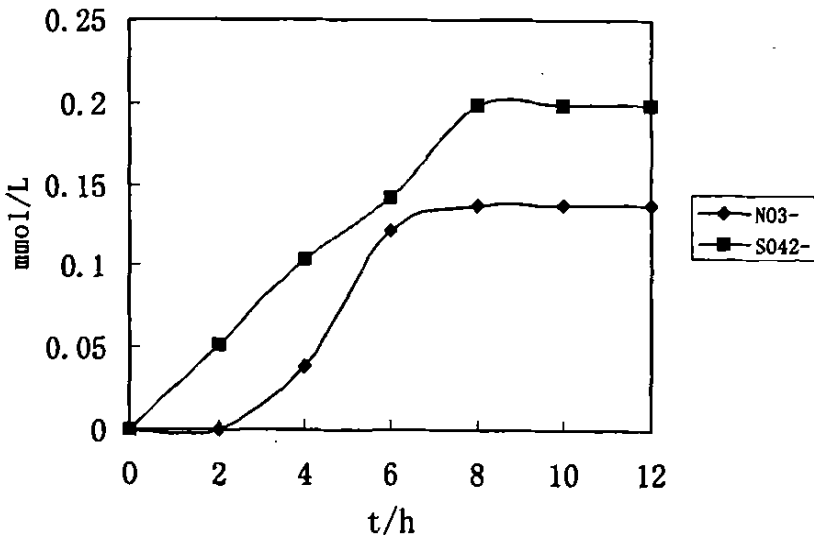


图 3-2 不同反应时间生成的阴离子的量
Fig 3-2 Inorganic ion formed at different degradation time

3.3.2 中间产物的分析

3.3.2.1 红外数据分析

我们对反应前和反应48小时的样品进行了红外检测分析。如图3-3所示。

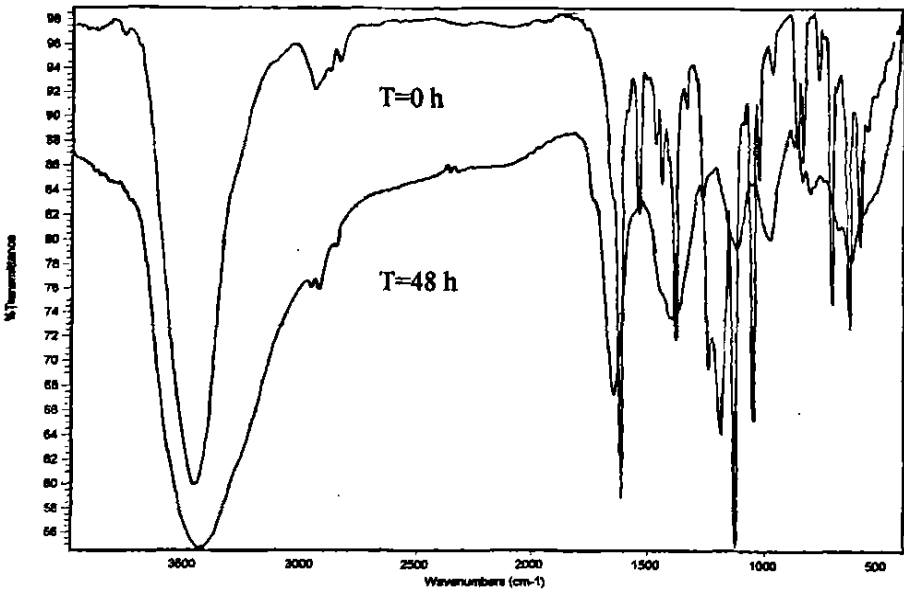


图3-3 反应前和反应48小时的红外谱图
Fig3-3 IR spectra of sample before and after 48 h of treatment

对反应前各峰的归属如下：

1420 cm^{-1} 的峰为偶氮键的吸收；

1119 cm^{-1} 为芳环上1, 4取代特征峰；

1316 cm^{-1} 的峰是与苯环相连的C-N 吸收 ($\text{Ar-N}(\text{CH}_3)_2$) 峰；

1308 cm^{-1} 的峰是磺酸基的吸收所致；

1039 cm^{-1} 的峰归属于磺酸钠的特征吸收；

波数为1606, 1450, 1446 cm^{-1} 的峰归属为苯环的吸收；

818, 845 cm^{-1} 是对取代苯环上的 C-H 震动吸收峰。

反应后，峰数比反应前明显减少， 1500 cm^{-1} 以下较为尖锐的峰以及一些肩峰都有所下降或消失，并伴随有新峰的出现。这说明，甲基橙的分子结构已经遭到破坏，使其原来的红外吸收发生改变。

其中，波数为 1606 ， 1450 ， 1446 cm^{-1} 的峰消失， 1316 cm^{-1} 的峰也大幅下降，这表明，反应后，部分苯环和与苯环相连的 N 都受到了攻击，发生断键，因此红外响应信号下降或消失。 1308 cm^{-1} 磺酸基的吸收峰基本消失，表明甲基橙分子上的大部分磺酸基发生断键，转化为其它物质。这与离子色谱的检测结果相一致。 818 ， 845 cm^{-1} 发生了峰位移动，移至 835 cm^{-1} and 876 cm^{-1} ；峰位在 697 and 623 cm^{-1} 的峰分别移至 680 ， 621 cm^{-1} ，这表明反应前这些物质相连的一些结构反应后发生了改变，从而产生了峰位的移动。

同时，在 1643 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} 处出现了新峰。我们将 1643 cm^{-1} 的峰归属于 C=O 的吸收，这个波数比正常 C=O 的吸收波数要低，这可能是由于 C=O 与含苯环结构的 C=C 发生共轭的作用引起的。 799 cm^{-1} 的吸收我们认为可能是长链烷烃的摇摆震动吸收。而 1383 cm^{-1} 及其在 1420 cm^{-1} 的肩峰，应归属于烷烃的 C-H 振动吸收。

综合红外及离子色谱数据，可以看出电化学氧化后有以下的几点变化：(1) 磺酸基受到攻击而从苯环上脱落转化为 SO_4^{2-} ，分子中的 N 元素发生断键后会转化为 NO_3^- ；(2) 部分苯环及与苯环相连的 C-N 键受到攻击而使分子结构受到破坏；(3) 甲基橙被氧化后形成了其他的新物质，可能有长链烷烃，以及含有羰基的化合物。

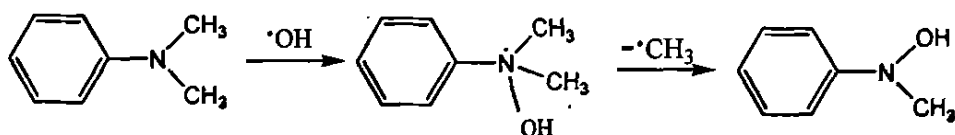
3.3.2.2 GC-MS 数据分析

为了确定这些反应的中间产物，我们进行了中间产物的 GC-MS 检测。检测出了以下物质，见表 3-1。从表中可见，生成的中间产物有小分子化合物 (A, B, C, D)，氯取代的有机物 (H)，苯环衍生物 (E, F, G, I, J) 及长链烷烃 (K)。这些物质的产生与我们红外数据的分析是相一致的。

其中，氯取代有机物的出现表明，在电催化氧化中，以 NaCl 为电解质时， Cl^- 参与了底物的降解反应，形成了可能带来二次污染的氯代有机物。这与 D Rajkumar^[70]等的结果不太一致，他们对活性蓝 19 的电降解中未发现有氯取代

物，这可能是不同体系下反应机理不同造成的。我们知道，在这种体系下， Cl^- 在电极的作用下能生成活性氯物种，活性氯又是一种强的氧化剂，从H物质的出现，可以看出它的形成是由于活性氯进攻甲基橙分子中偶氮与苯环相连的N-C键，发生断键后Cl元素连接在断键位上而形成的。因此，这进一步说明了活性氯在降解反应中能够进攻底物分子，使其结构发生破坏，从而参与了降解反应。

检测结果中长链烷烃是与文献相比较特殊的产物，在其他文献中未见报道。为了排除杂质的影响，我们对反应前的溶液同样进行了处理，用色质检测，未检测到长链烷烃。这类长链烷烃的生成直接由苯环断开而形成的可能性较小。因为苯环开链后形成的应是不饱和碳链，而本体系下均为饱和烷烃且碳链较长。因此我们认为，这可能是在反应体系中形成了甲基自由基 $\text{CH}_3\cdot$ ，而这种自由基的生成可能来自于 $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 结构中 C-N 键的断裂，其生成过程入下图所示：





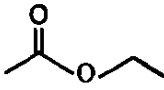


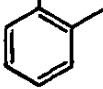
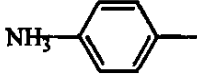
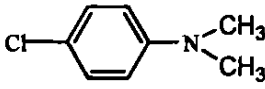
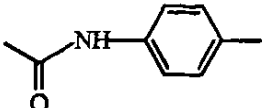
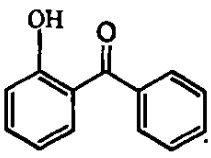
具有亲电性的羟基自由基，可以进攻富电性的氮元素，即而形成不稳定的氮自由基，这种自由基随后脱去一个甲基自由基趋于稳定。这些甲基自由基形成后发生聚合反应从而生成了饱和长链烷烃，同时也可以较少的自由基相结合而生成小分子化合物。

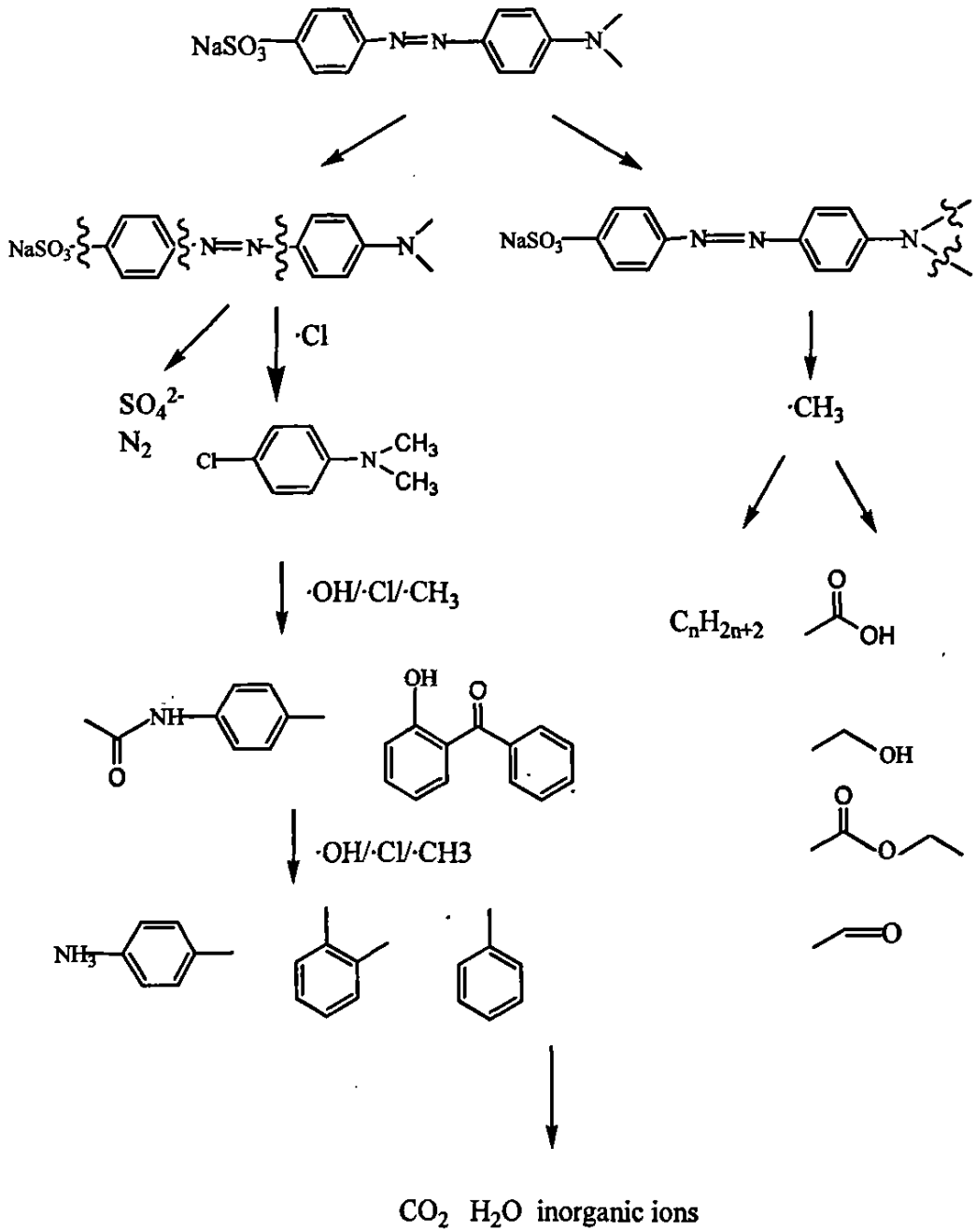
化合物J的生成也表明了反应中生成的物质能发生聚合。因为该物质为两个苯环的不含氮化合物，不可能由甲基橙分子直接断键形成的，而是由反应过程中生成的含一个苯环的衍生物聚合而成。

由于离子色谱检测中有 SO_4^{2-} 的产生，因此反应中，连接在苯环上的磺基也被活性物种所攻击，进而从苯环上脱落。分子中的N元素可能转化为阴离子，也可能生成 N_2 ，同时也可以继续连在在有机物分子上而生成含氮的有机物。

根据以上分析，我们对甲基橙在电化学氧化下降解的机理进行了推演。得到的降解机理如图3-4所示。

Table 3 GC-MS 检测出的中间产物
Compounds indentified by GC-MS

intermediates	Molecular structure	Retention time/min
A		1.614
B		1.639
C		1.854
D		1.940
E		2.534
F		3.522
G		9.034
H		17.694
I		17.827
J		31.979
K	C_nH_{2n+2} (n=17, 18, 19, 20, 25, 26, 27)	34-64



其降解机理大致分如下三个步骤:

首先, 电氧化过程中产生的活性氯、羟基等活性物种, 进攻甲基橙分子, 从而产生断键。活性氯可以进攻偶氮与苯环相连的 C-N 键, 形成氯取代物; 磺酸基也受到攻击, 而从分子上脱去, 形成 SO_4^{2-} ; 偶氮基团可能转化为 N_2 , 或其他含氮阴离子; 氮与甲基相连的 C-N 键也发生断裂, 形成甲基自由基 $\text{CH}_3\cdot$ 。

然后, 第一步形成的物质进行聚合或再分解, 其中含甲基的自由基发生聚合反应从而生成了饱和和长链烷烃, 同时也可以相结合而生成小分子化合物; 第一步生成的氯取代物及其他可能存在的有机物, 进一步被活性物质攻击, 发生断键, 并可能与生成的羟基, 甲基自由基等相结合, 进而生成其他苯的衍生物, 同时这些物质也可能发生聚合而生成含两个苯环的化合物, 及其他的复杂有机物。

最后, 以上生成的物质进一步被降解, 最终矿化而转化为 CO_2 , H_2O 及无机离子。

3.4 小结:

综上所述, 以 NaCl 为支持电解质, 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极为阳极, 电化学降解甲基橙溶液是有效的。破坏染料分子的整体结构容易, 使染料的 COD 完全去除较难, 且反应中会产生一些不易被进一步降解的物质。

反应中无机阴离子 SO_4^{2-} 及 NO_3^- 的生成, 其中 SO_4^{2-} 来源于甲基橙分子的脱磺酸基过程, 该过程可能与溶液 COD 的去除有同步关系。

在降解中, 有氯代物的生成, 这表明, 活性氯攻击甲基橙分子, 使其发生断键, 参与降解反应; 氮与甲基相连的 C-N 键能够在反应中断裂, 生成含有甲基的自由基。长链烷烃及含有两个苯环的有机物的出现表明, 在反应中生成的一些有机物除了可以被继续降解外, 还可以发生聚合反应, 生成较复杂的有机物。然后再进一步被降解掉。

第四章 结 论

- 第一：以活性艳红 K-2BP 溶液为模拟染料废水，TiO₂/Ti 电极为阳极，在恒定电流密度 0.23 mA/cm² 下，进行活性艳红 K-2BP 的光催化氧化降解实验的研究。研究发现，以 NaCl 为电解质时，电解质发生反应生成氧化性很强的活性氯，从而对反应有促进作用。活性氯物种与光照的共同作用使染料能够很好的被降解。
- 第二：以 Na₂SO₄ 为电解质时，SO₄²⁻ 在光电的作用下将发生两类反应，一部分 SO₄²⁻ 捕获光生空穴和 HO·，对光催化降解染料起抑制作用，另一部分 SO₄²⁻ 将发生反应生成 H₂O₂ 对染料降解起促进作用，双氧水与光照的共同作用使染料得以降解。在 pH 值较低时，第二类反应较有优势，生成的 H₂O₂ 的量增多，与光电的共同作用明显，因此染料的降解速率增大。而当溶液 pH 值大于 TiO₂ 的等电点时，第一类反应占优势，产生的 H₂O₂ 的量少，与光电的共同作用效果降低，因此染料降解的较慢。
- 第三：对 Na₂SO₄ 与 NaCl 混合盐下染料降解的研究表明，混合盐体系下染料的降解程度并没有提高，而是介于两个单一盐体系之间，且与单一盐体系有着相似的变化规律。这是由于混合盐中 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 的竞争吸附所致。
- 第四：以 NaCl 为支持电解质，钛基 RuO_x-PdO 电极为阳极，电流为 0.05 A，电化学降解 100mg/L 甲基橙溶液是有效的。破坏染料分子的整体结构容易，使染料的 COD 完全去除较难，且反应中会产生一些不易被进一步降解的物质。
- 第五：反应中有无机阴离子 SO₄²⁻ 及 NO₃⁻ 的生成，其中 SO₄²⁻ 来源于甲基橙分子的脱磺酸基过程，该过程可能与溶液 COD 的去除有同步关系。
- 第六：其降解机理大致如下所述分三个步骤：
首先，电氧化过程中产生的活性氯、羟基等活性物种，进攻甲基橙分子，从而产生断键。活性氯可以进攻偶氮与苯环相连的 C-N 键，形成氯取代物；磺酸基也受到攻击，而从分子上脱去，形成 SO₄²⁻；偶氮基团可能转化为 N₂，或其他含氮阴离子；氮与甲基相连的 C-N 键也发生断裂，甲基自由基 CH₃·。

然后，第一步形成的物质进行聚合或再分解，其中含甲基的自由基发生聚合反应从而生成了饱和长链烷烃，同时也可以相结合而生成小分子化合物；第一步生成的氯取代物及其他可能存在的有机物，进一步被活性物质攻击，发生断键，并可能与生成的羟基，含甲基的自由基等相结合，进而生成其他苯的衍生物，同时这些物质也可能发生聚合而生成含两个苯环的化合物，及其他可能的复杂有机物。

最后，以上生成的物质进一步被降解，最终矿化而转化为 CO_2 ， H_2O 及无机离子。

参 考 文 献

- [1] 杨锦宗. 染料分析与剖析. 北京: 化工出版社, 1982. 708-709
- [2] Nagarethinam Kannan, Mariappan Meenakshi Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study *Dyes and Pigments*[J], 2001, 51: 25-40
- [3] 陈中颖, 余刚, 蒋展鹏, 张彭义 活性炭纤维对染料的吸附性能研究 *环境污染与防治* 2001, 4: 151-154
- [4] 彭继伟 改良厌氧-生物接触氧化纺织印染废水 [J]. *工业水处理*, 2002, 22 (7) : 46-48
- [5] Marco Panizza, Giacomo Cerisola. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Research*[J], 2002, 35(16):3987-3992
- [6] 张国宇, 王鹏, 姜思朋等 微波诱导氧化处理雅格素红BF-3B染料废水的研究 [J]. *环境科学*, 2004, 25 (2) : 53-55
- [7] Vlyssides A G, Loizidou M, Karlis P K, et al. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. *Hazardous Materials B*. 1997, 70: 14-52
- [8] Vlyssides A G, Papaioannou D, Loizidou M, et al. Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater. *Waste Management*. 2000, 20: 569-574
- [9] Qiquan Wang etc. Kinetic model and optimization of 2, 4-degradation by anodic Fenton treatment [J]. *Environmental science & technology*. 2001, 35(2): 4509-4514
- [10] 梁镇海, 许文林, 孙彦平 焦化含酚废水在Ti/PbO₂电极上的氧化处理 *稀有金属材料与工程* 1996, 25 (3) : 37-40
- [11] 王鹏, 刘伟藻, 方汉平 电化学氧化与厌氧技术联用处理垃圾渗滤液 *环境科学* 2001, 22 (5) : 70-73
- [12] 贾金平, 叶建昌, 张舒茶 活性炭纤维电极法处理草浆造纸黑液的应用研究 *上海环境科学* 2000, 19 (3): 120-123
- [13] 冯玉杰, 李晓岩, 尤宏等. 电化学技术在环境工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [14] Comninellis C. Electrocatalysis in electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 1994,

- 39(11/12):1857-1862:
- [15] 吴进, 杜琳, 李桂英, 胡常伟 钛基 $\text{RuO}_x\text{-PdO}$ 电极电催化氧化降解活性艳红K-2BP研究 *贵金属*, 2006, 27(4): 18-25
- [16] 熊蓉春, 贾成功, 魏刚. 二维和三维电极法催化降解染料废水[J]. *北京化工大学学报*, 2002, 29(5): 34-37.
- [17] Ya Xiong et al. Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode [J]. *water research*, 2001, 35(17): 4226-4230
- [18] 苏玉萍, 奚旦立. 活性染料印染废水混凝脱色研究, *上海环境科学*, 1999, 18(2): 88-90
- [19] 卢俊瑞. 溴氨酸活性染料生产废水治理, *工业水处理*, 1999, 19(3): 20-21
- [20] 李晓娥 祖庸等 纳米 TiO_2 光催化氧化机理研究与应用 J *化工进展* 1999, 4: 35
- [21] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V. Kamat. Electrochemically assisted photocatalysis - TiO_2 particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Phys. Chem.-US*. 1993, 97(35): 9040 - 9044
- [22] K. Vinodgopal, P. V. Kamat. Combine electrochemistry with photocatalysis. *Chemtech*. 1996, 26(4): 18 - 22.
- [23] 符小荣, 张校刚, 宋世庚等. $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{glass}$ 纳米薄膜的制备及对可溶性染料的光电催化降解. *应用化学*, 1997, 14(4): 77-79.
- [24] 戴清, 郭妍, 袁春伟等. 二氧化钛多孔薄膜对含氯苯酚的电助光催化降解. *催化学报*, 1999, 20(3): 317-320.
- [25] 姚清照, 刘正宝. 光电催化降解染料废水. *工业水处理*, 1999, 19(6): 15-26.
- [26] R. Pelegrini, P. Peralta-Zamora, A. R. de Andrade, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl. Catal. B-Environ*. 1999, 22(2): 83 - 90.
- [27] 林仲华, 叶国宇, 黄明东等. 电化学中的光学方法. 北京: 科学出版社, 1990
- [28] 卢萍, 姚明明, 张颖等. 过渡金属离子的掺杂对 TiO_2 光催化活性的影响. *感光科学与光化学*, 2002, 20(3): 185-190.
- [29] Litter M I, Navio J A. Photocatalytic properties of iron doped titania semiconductors. *J. Photochem. Photobio. A:chem.* 1996, 98(3): 171-181
- [30] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized

- TiO₂ correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.* 1994, 98: 13669-13679
- [31] 代斌, 宫为民, 张秀玲, 何仁. 等离子体技术在催化剂制备中的应用. *现代化工*. 2001, 12: 36-41
- [32] 张素香, 屈撑囤, 王新强. 光催化剂改性及固定化技术的研究进展. *工业水处理*, 2002, 22(7): 12-14.
- [33] 李芳柏, 古国榜, 黎永津. WO₃/TiO₂ 复合半导体的光催化性能研究. *环境科学*, 1999, 20(4): 75-78.
- [34] Esser P E, Holscher B D, Kern W.H. Halogenated oxo- and peroxotitanium porphyrins as sensitizers for the photooxygenation of olefinic compounds. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 140: 13-24
- [35] Chen S M. The photocatalytic auto oxidation of sulfur oxoanions by water-soluble porphyrin complexes. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999, 138: 1-13
- [36] Hilgendorff M, Sundstrom V. Dynamics of electron injection and recombination of dye-sensitized TiO₂ particles. *J. Phys. Chem. B*. 1998, 102: 10505-10514
- [37] Martini I, Hondaak J H, Hartland G V. Effect of Structure on electron transfer reaction between anthracene dye and TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 1998, 102: 9508-9517
- [38] Illive V, Alexiev V, Bilyarska L. Effect of phthalocyanine complex aggregation on the catalytic and photocatalytic oxidation of sulfur containing Compounds, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999 137: 15-22
- [39] 岳林海, 徐铸得. 半导体的表面修饰与其光电化学应用. *化学通报*, 1998, 2: 28-31
- [40] F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, et al. Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates. *J. Photoch. Photobio. A*. 2002, 146 (3): 175-188.
- [41] W. H. Leng, Z. Zhang, J. Q. Zhang. Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO₂/Ti electrode thermally formed at 600 °C. *J. Mol. Catal. A-Chem*. 2003, 206

- (1-2): 239 – 252.
- [42] X. Quan, S. Chen, J. Su, J. W. Chen, et al. Synergetic degradation of 2, 4-D by integrated photo- and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 34 (1): 73 – 79.
- [43] K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V.Kamat. Electrochemically assisted photocatalysis - TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Phys. Chem.-US.* 1993, 97 (35): 9040 – 9044
- [44] 孔祥晋, 潘湛昌, 肖楚民, 张环华, 秦晓强 纳米TiO₂催化剂的固定及其对甲基橙的光电催化降解, *化学与生物工程* 2005, 6: 18-20
- [45] 符小荣, 张校刚, 宋世庚等. TiO₂/Pt/glass 纳米薄膜的制备及对可溶性染料的光电催化降解. *应用化学*, 1997, 14(4): 77-79.
- [46] 李明玉, 熊林, 陈芸芸, 张娜, 张渊明, 尹华 光/电/化学催化降解水中酸性大红3R染料的研究 *中国科学 B 辑* 2005, 35 (2): 144~150
- [47] 樊彩梅, 孙彦平. 苯酚的TiO₂薄膜光电催化降解及反应产物的分布. *太原理工大学学报*, 2000, 31(5): 20-23
- [48] 孙彦平, 樊彩梅. 中国专利: ZL99111723. 9, 1999.
- [49] 潘湛昌, 孔祥晋, 肖楚民, 张环华 负载型二氧化钛光阳极对碱性紫5BN的光电催化降解 *水处理技术* 2006, 8: 14-17
- [50] M. V. B. Zanoni, J. J. Sene, M. A. Anderson. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *J. Photoch. Photobio. A* 2003, 157 (1): 55 – 56.
- [51] 吴进, 杜琳, 李桂英, 梁斌勇, 秦松, 胡常伟 钛基RuO_x-PdO电极光电降解活性艳红K-2BP的研究 *物理化学学报* 2007 (2) 268-273
- [52] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N. and Daniele S. Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes. *Ind. Engng. Chem. Res.*, 2000, 39(9): 3241-3248.
- [53] 赵国华, 胡惠康, 李楹等. 氧化物修饰电极降解有机污染物的电催化特性. *中国环境科学*, 2003, 23(4): 385-389.
- [54] P. Montilla, P. A. Michaud, E. Morallon, J. L. Vazquez, Ch. Comninellis. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. *Electrochim.*

- Acta.*, 2003, 47(21): 3509-3513.
- [55] Nagarethinam Kannan, Mariappan Meenakshi Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study *Dyes and Pigments*[J], 2001, 51: 25-40
- [56] Chu, W. Dye Removal from Textile Dye Wastewater Using Recycled Alum Sludge *Water Res.* 2001, 35, 3147-3152
- [57] Brown, D.; Laboureur, P. The degradation of dyestuffs: Part I Primary biodegradation under anaerobic conditions *Chemosphere* 1983, 12, 397.
- [58] 闫庆松 厌氧+好氧+煤渣吸附处理偶氮染料废水研究 *工业水处理*, 2000, 20, 19-22
- [59] Kirk, D. W.; Sharifian, H. F.; Foulkes, R. *J. Appl. Electrochem.* 1994, 23, 857.
- [60] 安太成, 张文兵, 朱锡海, 熊亚, 盛国英, 傅家谟 一种新型光电催化反应器的研制及甲酸的光电催化深度氧化 *催化学报*, 2003, 24, 338-342
- [61] 魏复盛主编. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 171-172.
- [62] Zanoni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 2003, 157, 55.
- [63] 梁斌勇, 王波, 李桂英等. 三种不同阳极上活性艳红 X-3B 的光电降解. *催化学报*, 2005, 26(2): 557-562
- [64] 梁斌勇, 王波, 杜琳等. 钉钨氧化物涂层电极光电降解活性红3BS的研究. *化学研究与应用*, 2005, 17(5): 677-679.
- [65] Hu, C.; Yu, J. C.; Hao, Z.; Wong, P. K. *Appl. Catal. B-Environ.* 2003, 40, 35.
- [66] Kim, D. H.; Anderson, M. A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films *J. Photochem. Photobiol. A-Che.* 1996, 94, 221.
- [67] Zhang, W. B.; An, T. C.; Cui, M. C. *J. chem. Technol. Biot.* 2005, 80, 233.
- [68] Benfield L D, Judkins JF, Weand B L. Process chemical for water and wastewater treatment [M]. New Jersey: Prentice-Hall. Englewood Cliffs, 1982, 102.
- [69] 王鹏等 垃圾渗沥液中氨氮的电化学氧化 *中国环境科学* 2000, 20 (4): 289-291

- [70] D.Rajkumar, Byung Joo Song, Jong Cuk Kim. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in the chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds *Dyes and Pigments* 2004(72): 1-7

硕士期间发表和交流的论文

- 1、杜琳, 吴进, 李桂英, 梁斌勇, 秦松, 胡常伟. 光电催化降解活性艳红 K-2BP 中电解质的作用研究. 《化学学报》(SCI 收录, 2006 64 卷)
- 2、杜琳, 吴进, 代仕军, 梁斌勇, 李桂英, 胡常伟. $\text{Ru}_x\text{O}-\text{PdO}_y/\text{Ti}$ 电极光电作用降解染料的研究. 中国化学会第 25 届学术年会, 吉林长春, 2006, 被评为优秀论文
- 3、吴进, 杜琳, 李桂英, 胡常伟. 钛基 $\text{Ru}_x\text{O}-\text{PdO}$ 电极电催化氧化降解活性艳红 K-2BP 研究. 《贵金属》(EI 收录, 2006 年第 4 期)
- 4、吴进, 杜琳, 李桂英, 梁斌勇, 秦松, 胡常伟. 钛基 $\text{Ru}_x\text{O}-\text{PdO}$ 电极光电降解活性艳红 K-2BP 的研究. 《物理化学学报》(SCI 收录, 2007 年第 2 期)
- 5、代仕军, 秦松, 杜琳, 王玉, 李桂英, 胡常伟. 活性氯的生成机甲基橙模拟废水降解研究《贵金属》(EI 收录, 已接收)

致 谢

本论文工作是在导师胡常伟教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。导师严谨治学、精益求精、锲而不舍的敬业精神和优秀品质，将使我终生受益；导师实事求是的科学作风、渊博的学识、深厚的理论功底和敏锐的学术思维，是我在科学道路上学习的典范。三年来，导师对我学业和生活倾注了大量心血。每一篇论文无不凝聚着导师的辛勤劳动。同时，导师在生活上也给予了我无微不至的关怀。在此，谨向尊敬的胡老师致以最诚挚的敬意和最衷心的感谢！

感谢我的实验搭档吴进，代仕军，王玉等。他们在实验中给了我无私的帮助，使我能够顺利完成毕业论文，从他们那儿我学到不少东西，受益匪浅，我对他们表示深深的谢意。

感谢秦师兄对我所在课题的关心，他为我们改装仪器，使我们课题进行的更顺利。

感谢已经毕业的王波，梁彬勇同学，通过和他们的讨论交流，我从中得到很多有益的启发和帮助。

我还要感谢实验室所有的兄弟姐妹们，论文的完成还得益于你们的关心和帮助，虽然没有一一列出你们的名字，但你们和你们曾给我的支持与帮助我不会忘记。

衷心感谢我的父母、以及其他亲人的关心和支持！

最后祝大家：健康幸福！万事如意！

杜 琳

2007年5月23日于成都