

ZnO 薄膜光电催化降解乙酰甲胺磷

胡友娇¹ 杨冬梅¹ 杨昌柱^{1*} 濮文虹¹ 张敬东²

(1. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉, 430074; 2. 华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 430074)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了 ZnO 薄膜,并通过光电流响应、EIS、SEM、XRD 等分析方法对其光电化学性能、表面形貌和结构进行表征.以制备的 ZnO 薄膜为工作电极对乙酰甲胺磷进行光电催化降解.实验表明,ZnO 薄膜电极在 UV 照射下能够有效地光电催化降解乙酰甲胺磷,加入适量 H₂O₂ 后具有一定的协同作用.在 H₂O₂ 浓度为 9.908 mmol·L⁻¹,外加电压为 1.2 V,支持电解质 Na₂SO₄ 浓度为 0.01 mol·L⁻¹,溶液 pH 值为 5.4 的条件下,对 0.1 mmol·L⁻¹ 的乙酰甲胺磷 180 min 的降解率可达到 89.6%.

关键词 溶胶-凝胶法, ZnO 薄膜, 光电催化, 乙酰甲胺磷.

20 世纪 60 年代以来,许多国家开始禁止或限制使用有机氯农药,有机磷农药成为当今农药中的主要类别,并在国内外大量生产和广泛使用.乙酰甲胺磷(C₄H₁₀NO₃PS),中文化学名称为 O,S-二甲基-N-乙酰基-硫代磷酰胺,又称杀虫磷、高灭磷.随着甲胺磷等农药的禁用,乙酰甲胺磷作为高毒农药的一种替代品,在害虫防治工作中发挥着日益重要的作用.

目前,有机磷农药废水多采用生化法处理,但处理装置负荷重,能耗高.在过去的二十多年中,高级氧化技术以其巨大的潜力及独特的优势脱颖而出成为研究热点^[1].其中,光催化氧化法用于有机磷农药废水处理的报道较多^[2-4].但是,从光催化原理上来说,产生氧化活性基团的电子-空穴对自身有“复合”倾向,光源利用率低,从而限制了该技术的推广使用^[5].若在光催化体系中外加电压,将光激发产生的电子通过外电路驱赶到反向电极上,这样就能维持较高的空穴浓度,以更好地催化氧化有机物,即光电催化氧化法.该方法多用于处理难降解的有机污染物,其中包括脂肪烃、芳香烃、洗涤剂、染料、农药、除草剂和腐殖质等污染物,以及水中的“三致物”和“优先污染物”^[6-9].

实验中以溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜电极为工作电极,选择乙酰甲胺磷为降解对象,考察了 ZnO 的光电催化性能,同时研究了加入的 H₂O₂ 浓度、外加电压、初始 pH、支持电解质 Na₂SO₄ 浓度等条件对降解率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

主要试剂:Zn(CH₃COO)₂·2H₂O(AR,国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(AR,西陇化工股份有限公司)、乙醇胺(AR,洛阳市化学试剂厂)、聚乙二醇 1000(AR,国药集团化学试剂有限公司)、乙酰甲胺磷(97%,湖北沙隆达农药厂)、H₂O₂(AR,天津市天力化学试剂有限公司)、无水硫酸钠(AR,天津市凯通化学试剂有限公司)、去离子水(自制)等.

主要仪器:FA2004N 电子天平;85-2 数显恒温磁力搅拌器、HN101-1A5 电热鼓风干燥箱、马弗炉、WFZ-UV2000 分光光度计、VMP2/Z 多通道电化学工作站、上海辰华 CHI660A 电化学分析仪、日立 S-3000N 扫描电镜 SEM、帕纳科 X'PertPRO X 射线衍射仪、光电催化降解装置(自制)等.

1.2 ZnO 薄膜电极的制备

采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜电极^[10-12]:准确称取 6.5850 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 溶于 50 mL 无水乙醇中,即 Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 浓度为 0.6 mol·L⁻¹,然后加入等摩尔的乙醇胺和 0.5 g 聚乙二醇

(1000),并在 60 ℃水浴条件下搅拌 2 h,静置陈化.透明导电玻璃 ITO 基底分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 10 min,氮气吹干后备用.

将洁净的 ITO 垂直放入 ZnO 溶胶中,并以 $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度匀速稳定的提拉基片.每提拉一次后立即放入 80 ℃的恒温干燥箱中干燥 10 min.提拉 3 次后于马弗炉中 450 ℃退火处理 2 h,然后自然冷却至室温,得到均匀一致、附着力良好的 ZnO 薄膜.

1.3 ZnO 薄膜电极的表征

对 ZnO 薄膜电极进行电化学性能表征和微观形貌结构表征,主要表征方法有:光电流响应性能分析、交流阻抗(EIS)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD).

1.4 光电催化降解实验

实验采用如图 1 所示的自制光电催化装置来进行乙酰甲胺磷的降解研究.其中,玻璃管($\phi 10 \text{ cm}$, H16 cm),石英套管($\phi 5 \text{ cm}$, H15 cm)置于玻璃管中央.在紫外灯(15 W,主波长 254 nm)的照射下,贴于玻璃管内壁的 2.0 cm \times 2.5 cm ZnO 薄膜电极为工作电极、铂丝为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极,用 VMP2/Z 多通道电化学工作站控制电位降解乙酰甲胺磷,每隔一定时间取样进行分析.

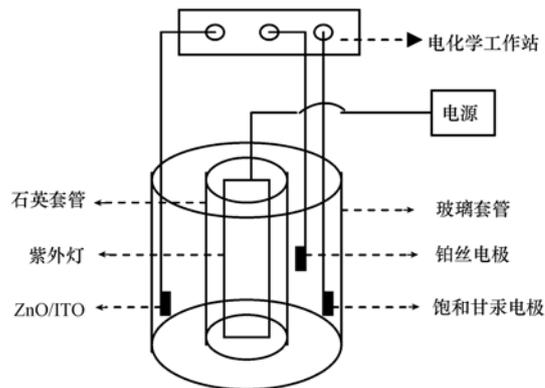


图 1 光电催化降解实验装置

Fig.1 The experimental setup for photoelectrocatalytical degradation

由于光电催化降解有机磷农药可能会生成毒性更大的中间产物,因此有机磷农药必须完全降解才能消除其毒性^[13].有研究证明,通过测定最终产物 PO_4^{3-} 浓度来计算降解率是比较合适的^[14].

本实验中,磷的标准曲线绘制按照 GB 11893—89 操作.标准曲线方程为: $A = 0.0096m (\mu\text{g})$,相关系数为 0.9999.用钼锑抗分光光度法测定光电催化降解后水样中的 PO_4^{3-} 浓度,并计算乙酰甲胺磷降解率:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{\text{降解生成磷酸根的量}}{\text{农药溶液中磷的总量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 ZnO 薄膜电极的表征

2.1.1 光电流测定

图 2 为制备的 ZnO 薄膜电极在 0.6 V 电压时,紫外光照射下的电流响应曲线.可以看出,在无紫外光照射时,ZnO 薄膜只能产生约 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mA}$ 的微弱电流;在 15 W 紫外灯照射时,电流迅速跃升至约 1.8 mA.计算得到有、无紫外光照射时电流密度分别约为 $3.6 \times 10^3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $1.0 \times 10^2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.说明采用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜电极在紫外光照射下具有快速、灵敏的光电响应性能.

2.1.2 EIS 分析

图 3 为 ZnO 薄膜在 1.0 V 电压时,分别无紫外光和紫外光照射下的 EIS 图谱.

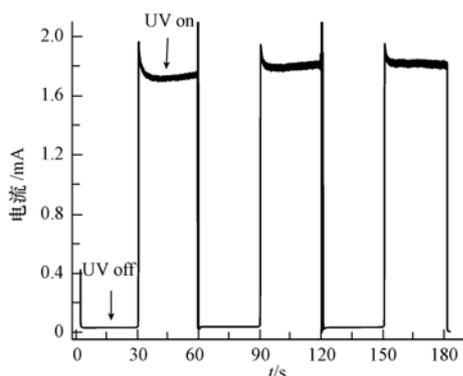


图2 ZnO 薄膜电极在紫外光照射下的电流响应曲线($E_i = 0.6\text{ V}$)

Fig. 2 Current response curve of ZnO thin-film under UV irradiation($E_i = 0.6\text{ V}$)

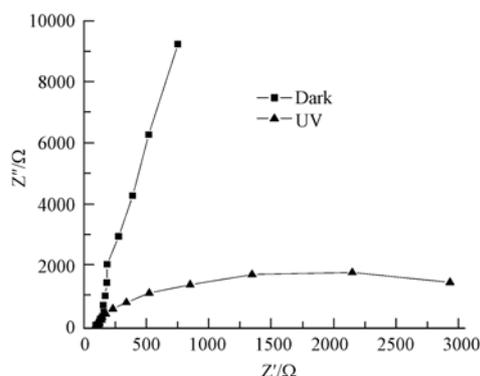


图3 ZnO 薄膜无紫外光和紫外光照射下的 EIS Nyquist 图谱

Fig. 3 Electrochemical impedance spectra of ZnO thin-film with or without UV irradiation

用如图 4 所示的等效电路图对 EIS Nyquist 图谱进行拟合, 相关数据见表 1. 表 1 中, R_1 为溶液电阻, C 为界面电容, R_2 为界面电子传递电阻.

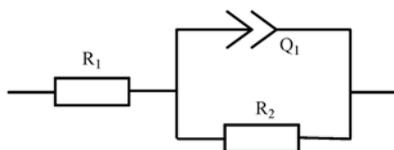


图4 等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit diagram

表 1 ZnO 薄膜 EIS Nyquist 图谱拟合参数

Table 1 Fitting parameters for the electrochemical impedance spectra of ZnO thin-film

	R_1/Ω	C/mF	$R_2/\text{k}\Omega$
Dark	106.9	0.156	72.699
UV	103.6	0.318	3.979

由图 3 和表 1 可以看出, ZnO 薄膜在紫外光照射时的阻抗半径明显小于无紫外光照射时的阻抗半径, 且在紫外光照射时界面电子传递电阻 $3.979\text{ k}\Omega$ 远远小于无紫外光照射时的 $72.699\text{ k}\Omega$. 表明在紫外光照射时, 光生电子能更有效地通过 ZnO 薄膜进行传递, ZnO 薄膜的导电性能明显加强.

2.1.3 SEM 分析

对制备的 ZnO 薄膜进行 SEM 分析(图 5). 由图 5 可以看出, 使用溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜由许多米粒状的微晶组成, 且薄膜均匀、与基底结合紧密. 从图 5b 中可以明显观察到表面有大量缝隙和突起, 该结构对增加 ZnO 薄膜的表面积和提高催化活性是非常有利的.

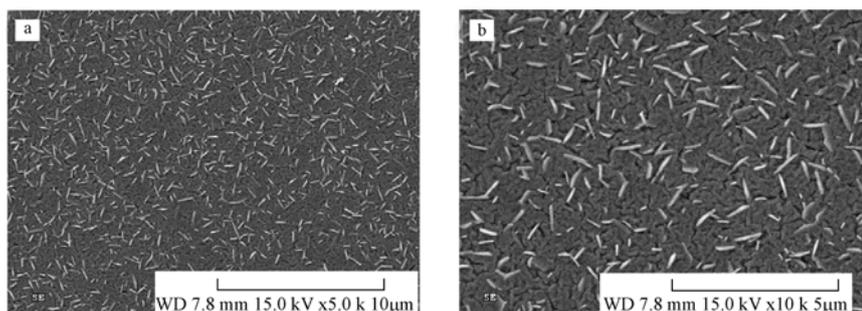


图5 ZnO 薄膜 SEM 图像(a. 1:5000;b. 1:10000)

Fig. 5 SEM photos of ZnO thin-film(a. 1:5000;b. 1:10000)

2.1.4 XRD 分析

对制备的 ZnO 薄膜进行 XRD 测试,结果如图 6 所示.由图 6 可以看出,在样品的衍射图中出现 ZnO 的特征衍射峰,晶面分别为 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112),与标准卡片 JCPDS 75-0576 一致,属于六方晶系纤锌矿结构.在 50.73° 和 63.01° 两处明显的峰为 ITO 基底的特征衍射峰.

2.2 光电催化降解乙酰甲胺磷

对于 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酰甲胺磷溶液,分别使用 UV 光降解、 H_2O_2 化学降解和 ZnO 薄膜电降解 ($E_i = 1.0 \text{ V}$) 3 种方法单独处理时,均没有明显降解效果;处理 60 min,使用 ZnO 薄膜电极光电催化 ($E_i = 1.0 \text{ V}$) 降解率为 13.8%;使用 UV/ H_2O_2 ($10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$) 光催化降解率为 38.8%;使用 ZnO 薄膜光电催化 ($E_i = 1.0 \text{ V}$) 结合 $10.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 降解率可达 65.9%.说明 ZnO 薄膜光电催化结合适宜浓度的 H_2O_2 降解乙酰甲胺磷溶液具有一定的协同作用.

2.2.1 H_2O_2 浓度对降解率的影响

乙酰甲胺磷浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,支持电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,向反应溶液中加入不同浓度的 H_2O_2 ,反应 1 h 后乙酰甲胺磷的降解率如图 7 所示.

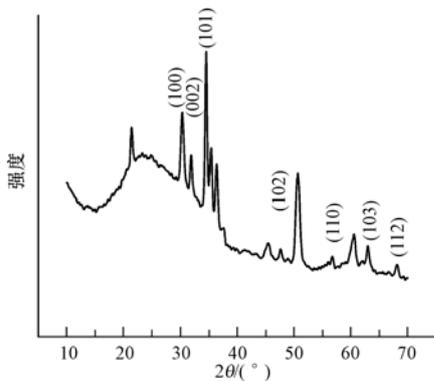


图 6 ZnO 薄膜 XRD 图

Fig. 6 XRD spectra of ZnO thin-film

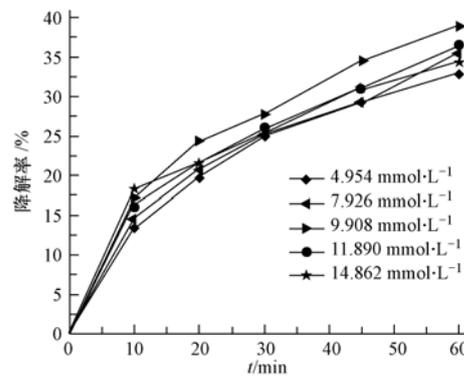


图 7 H_2O_2 浓度对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig. 7 Influence of H_2O_2 concentration on the degradation efficiency of acephate

由图 7 可知,随着 H_2O_2 浓度的增加,乙酰甲胺磷的降解率先增大后降低. H_2O_2 在紫外光的照射下会产生 $\cdot\text{OH}$ 以促进乙酰甲胺磷的降解,但当 H_2O_2 浓度大于一定程度时,其本身对 $\cdot\text{OH}$ 也有捕获能力, H_2O_2 和乙酰甲胺磷之间会发生竞争反应: $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{HO}_2$ [15]. 另外,浓度过高的 H_2O_2 也可能吸附在 ZnO 薄膜电极表面,进而阻止了农药的吸附.因此, H_2O_2 的浓度有一个最佳值,由图 7 中可知,本实验最佳值为 $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2.2 外加电压对降解率的影响

乙酰甲胺磷浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,支持电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,施加不同电压,反应 3 h 后乙酰甲胺磷的降解率如图 8 所示.

由图 8 可知,在 $0.4\text{--}1.2 \text{ V}$ 电压范围内,乙酰甲胺磷的降解率随电压的增大呈上升趋势,随后增大外加电压,降解率反而下降.原因可能是:增大外加电压,ZnO 的空间电荷层随之增大,从而促进光生载流子的转移,利于空穴和 $\cdot\text{OH}$ 的生成,提高了 ZnO 的催化活性,使得乙酰甲胺磷的降解率不断增大.因为光强一定,光生载流子的数量也一定,当外加电压达到一定值时,光生载流子可达到充分分离,再继续增大电压,则可能使空间电荷层和赫姆兹层重新分配,减少了光生载流子数量,ZnO 催化活性反而有所降低,导致乙酰甲胺磷的降解率减小 [16]. 且当外加电压增大到 1.2 V 以上时,溶液中的溶解氧会参与电极反应,不利于生成 $\cdot\text{OH}$,进而影响乙酰甲胺磷的降解效果 [17].

2.2.3 pH 对降解率的影响

乙酰甲胺磷浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,支持电解质 Na_2SO_4 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,外加偏压为 1.2 V ,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液调节乙酰甲胺磷溶液初始 pH 值,反

应 3 h 后乙酰甲胺磷的降解率如图 9 所示。

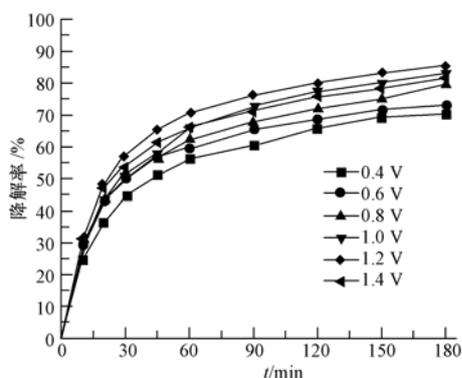


图 8 外加电压对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig. 8 Influence of external potential on the degradation efficiency of acephate

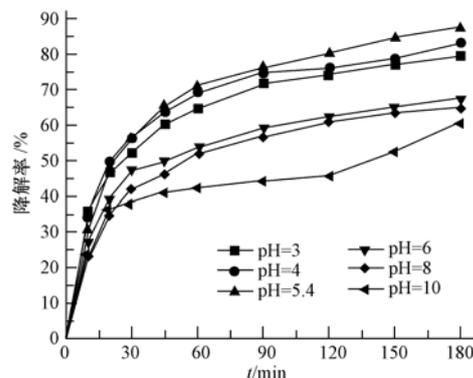


图 9 pH 对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig. 9 Influence of pH value on the degradation efficiency of acephate

从图 9 可以看出,不调节溶液初始 pH 值($\text{pH} = 5.4$)时乙酰甲胺磷的降解率最高,可达 87.4%,改变初始 pH 降解率反而有所降低,且碱性环境中下降明显.造成这种现象的原因可能是:虽然高 pH 能促进 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,但若 pH 过高, H_2O_2 的离子形式 HO_2^- 同样会消耗 $\cdot\text{OH}$: $\text{HO}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$,且反应速率比 H_2O_2 分解形成 $\cdot\text{OH}$ 更快.另外,乙酰甲胺磷在碱性环境下不稳定,易生成中间产物,其中乙酰基团对 ZnO 薄膜有一定的腐蚀作用,因而高 pH 使得降解率下降.

2.2.4 支持电解质 Na_2SO_4 浓度对降解率的影响

乙酰甲胺磷浓度为 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,外加电压 1.2 V,溶液为本身初始 pH 值,改变支持电解质 Na_2SO_4 的浓度,反应 3 h 后乙酰甲胺磷的降解率如图 10 所示。

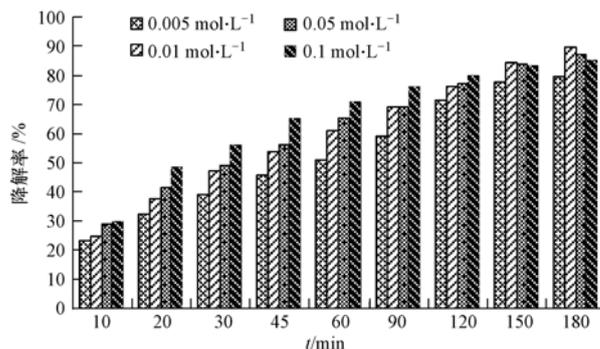


图 10 电解质浓度对乙酰甲胺磷降解率的影响

Fig. 10 Influence of supporting electrolyte concentration on the degradation efficiency of acephate

由图 10 可知,在前 2 h,乙酰甲胺磷的降解率随着支持电解质 Na_2SO_4 浓度的增大而增大;但是随着降解的进行,降解率却随 Na_2SO_4 浓度的增大呈现先增大后降低的趋势.降解 3 h 后,降解率达到最大值 89.6%.这可能是因为非均相溶液中,离子传递对污染物的降解速率有很大影响.前 2 h,随着 Na_2SO_4 浓度的增大,溶液的导电性增加,系统的电流密度增大,从而乙酰甲胺磷的降解率增大;但 Na_2SO_4 浓度过大时,可能会导致部分 SO_4^{2-} 吸附于阳极表面,阻碍 $\cdot\text{OH}$ 的产生,因而降解率反而减小.

3 结论

溶胶-凝胶法制备的 ZnO 薄膜电极具有明显的光电催化活性,在紫外光的照射下能够光电催化降解乙酰甲胺磷,且加入 H_2O_2 后具有一定的协同作用.乙酰甲胺磷的降解率受 H_2O_2 浓度、外加电压、pH

值、支持电解质 Na_2SO_4 浓度的影响. 优化实验结果表明, 在 H_2O_2 浓度为 $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 外加电压为 1.2 V , 支持电解液浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液初始 pH 值为 5.4 时, $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酰甲胺磷 3 h 的降解率可达到 89.6% , 降解效果明显.

参 考 文 献

- [1] 张翼, 胡冰, 张玉善, 等. 高级氧化技术降解水中有机磷农药的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(5): 361-364
- [2] 王健, 孙鸿. TiO_2 光催化降解有机磷农药的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(5): 2165-2166, 2245
- [3] Glory Rose Mangat Echavia, Fumiko Matsuzawa, Nobuaki Negishi. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO_2 immobilized on silica gel[J]. Chemosphere, 2009, 79: 595-600
- [4] 王淑伟, 何焜, 赵景联. $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 光催化剂制备及乙酰甲胺磷降解性能研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(1): 39-42
- [5] 喻龙, 李光义, 邓晓等. 光化学降解有机磷农药研究进展[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 36-40
- [6] Taicheng Ana, Guiying Lia. Photoelectrocatalytic degradation of oxalic acid in aqueous phase with a novel three-dimensional electrode-hollow quartz tube photoelectrocatalytic reactor[J]. Applied Catalysis A: 2005, 279: 247-256
- [7] Badawya M I, Montaser Y Ghalyb, Tarek A Gad-Allah. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater[J]. Desalination, 2006, 194: 166-175
- [8] Zhao Xu, Xu Tongguang, Yao Wenqing, et al. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi_2WO_6 nanoflake film electrode under visible light irradiation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 72: 92-97
- [9] 刁增辉. 光电化学协同催化降解染料废水的研究[D]. 广东: 暨南大学硕士学位论文, 2010
- [10] 杨立荣, 刘淑贤, 靳正国. PEG 辅助的溶胶凝胶法制备多孔 ZnO 薄膜[J]. 功能材料与器件学报, 2006, 12(4): 338-342
- [11] 朱明伟, 黄辉, 宫骏, 等. 稳定剂对溶胶凝胶制备的氧化锌薄膜致密度的影响[J]. 中国表面工程, 2007, 20(6): 1-3
- [12] Davood Raouf, Taha Raoufi. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 5812-5817
- [13] 佟懿, 谢晶. 时间温度指示器响应动力学模型的研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(22): 9341-9343, 9348
- [14] 徐悦华, 古国榜, 林新花, 等. 光催化降解有机磷农药中甲胺磷的降解效率的测定[J]. 重庆环境科学, 2001, 23(4): 61-63, 66
- [15] Christensen H, Sehested K, Corfitzen H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures[J]. Phys Chem, 1982, 86: 1588-1590
- [16] 郑磊, 鲁道荣. ZnO 电极的制备及光电催化降解苯酚的研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2010, 33(3): 445-448
- [17] 任秋红, 龚建宇, 杨昌柱, 等. 电沉积 ZnO 膜光电催化降解 4-硝基酚研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(5): 43-46

Photoelectrocatalytic degradation of acephate on ZnO thin-film electrode

HU Youjiao¹ YANG Dongmei¹ YANG Changzhu^{1*} PU Wenhong¹ ZHANG Jingdong²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074, China)

ABSTRACT

ZnO thin-film were prepared by the sol-gel method. The photoelectrochemical properties, surface morphology and structure of ZnO thin-film were characterized by photocurrent response, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). ZnO thin-film were utilized as the working electrode in the photoelectrocatalytic degradation of acephate. The results showed that ZnO thin-film electrode effectively degraded acephate under UV irradiation in the presence of H_2O_2 . The photoelectrocatalytic degradation efficiency for $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ acephate reached 89.6% within 3 h under the conditions of $9.908 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$, external bias potential 1.2 V , pH 5.4 and $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Keywords: sol-gel method, ZnO thin-film, photoelectrocatalysis, acephate.