



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202202092 中图分类号 X524 文献标识码 A

张娟娟, 刘蕴晗, 乔梦, 等. TiO₂ 纳米管阳极光电催化氧化次磷酸盐同时阴极回收金属铜[J]. 环境工程学报, 2022, 16(4): 1145-1153.
[ZHANG Juanjuan, LIU Yunhan, QIAO Meng, et al. Photoelectrocatalytic oxidation of hypophosphite with TiO₂ nanotube arrays anode and simultaneous recovery of copper on the cathode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(4): 1145-1153.]

TiO₂ 纳米管阳极光电催化氧化次磷酸盐同时阴极回收金属铜

张娟娟, 刘蕴晗, 乔梦, 赵旭[✉]

中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

摘要 采用电化学阳极氧化法制备了高度有序阵列的二氧化钛 (TiO₂) 纳米管电极, 采用此电极作为光阳极在模拟太阳光 (AM 1.5) 照射下进行了光电催化氧化次磷酸盐且同时回收金属铜 (Cu) 的研究, 比较了光电催化、电催化和光催化体系对次磷氧化和 Cu 回收效率的差异, 详细探究了电压、初始 pH、电解质种类对光电催化体系下次磷氧化和 Cu 回收效率的影响。结果表明, 当电压为 2.0 V, 初始 pH 为 4.9, 电解质为 10 mmol·L⁻¹ NaCl, 在 180 min 内, 1 mmol·L⁻¹ 次磷全部被氧化为正磷, 同时 0.5 mmol·L⁻¹ 的 Cu 100% 以金属形式在阴极沉积回收。在该光电催化体系中, 在一定范围内, 外加偏压的增加、溶液初始 pH 的升高和 NaCl 浓度的提高有利于次磷氧化和 Cu 回收。自由基淬灭实验和电子自旋共振实验结果证明, 该体系中羟基自由基为氧化次磷的主要活性物种。以上研究结果可为含次磷和重金属铜废水的资源化处理提供参考。

关键词 TiO₂ 纳米管电极; 光电催化; 次磷氧化; 铜回收; 羟基自由基

化学镀铜工艺是指在不外加电流的条件下, 利用合适的还原剂 (常用次磷酸盐), 使溶液中的铜离子在具有催化活性的基体表面还原沉积出金属铜, 形成铜镀层的一种工艺^[1-3]。近年来, 化学镀铜工艺在表面处理行业中所占的地位在不断上升, 在机械工业、航空航天、电子工业等各行各业都有着越来越广泛的应用^[4]。在化学镀铜工艺中, 会产生大量的化学镀铜废水, 将这些废水进行处理和回收, 对保护生态环境, 变废为宝, 提高经济效益, 尤为重要^[5]。

化学镀铜废水主要来源于清洗零部件时所产生的清洗废水, 因此, 也可以称为化学镀铜清洗废水, 其中主要含有铜离子和次磷酸盐等污染物^[6]。过量的铜会刺激人类的消化系统, 引起腹痛、呕吐等, 严重时可能造成中毒。而含铜废水进入水体后, 成为持久性污染物, 危机植物生长, 影响水产养殖。当进入土壤时, 会在土壤和作物中富集, 经过一系列的环境迁移转化最终进入食物链, 对人类健康产生威胁^[7]。与正磷酸盐比, 次磷酸盐由于其溶解度大且难与沉淀剂反应形成沉淀, 导致水体富营养化严重的同时亦造成磷资源的流失^[8]。故次磷的去除通常需氧化成正磷, 再加入沉淀剂将正磷彻底去除或回收^[9]。因此, 对化学镀铜清洗废水的处理并回收磷和铜成为当前研究热点之一。

目前, 含铜废水处理有很多, 例如物化沉淀法、膜分离法、吸附法、混凝法和电解法等^[10-11]。其中电解法可以使铜离子以金属铜的形式沉积在阴极上, 实现了金属铜的回收^[12]。除电解

收稿日期: 2022-02-19; 录用日期: 2022-03-14

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目 (2020M680710); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (22106173)

第一作者: 张娟娟 (1989—), 女, 博士, 特别研究助理, juanjuan.zhang@rcees.ac.cn; ✉通信作者: 赵旭 (1976—), 男, 博士, 研究员, zhaoxu@rcees.ac.cn

法外, 其他方法只改变了铜离子存在形态, 使铜离子发生迁移, 但污染并没有彻底消除。而采用电解法时, 当溶液为偏碱性条件下, 铜离子很容易水解生成铜的氧化物, 累积在阳极或生成沉淀物, 使其难以在阴极进行电化学沉积回收^[13]。因此, 在电解法沉积铜离子实现阴极回收金属铜时, 控制溶液的 pH 较为重要。

光电催化法是一种将光化学和电化学法相结合的方法, 通过对半导体光催化剂施加外加偏压作用实现光生电子和光生空穴的有效分离, 有效促进自由基的生成, 提升污染物的降解效果^[14]。光电催化作为高级氧化技术研究热点之一, 是一种不仅能产生强氧化性活性物种实现污染物氧化降解, 同时也能利用光生电子的还原能力实现阴极还原回收重金属的有效方法^[15]。具有运行成本较低、温度和压力适应范围广、可实现有机物矿化且无二次污染等优点, 在环境保护水处理领域越来越受到关注^[16]。二氧化钛(TiO₂)纳米管光电极具有高度有序、比表面积大、电池容量高及量子化学效应强等优点, 被广泛应用于纳米微电子、光伏器件、水分解产氢、环境污染物降解等领域^[17-19]。有研究^[20]表明, 利用TiO₂纳米管电极作为光阳极可有效实现铜氰络合物的氧化破络合同时电还原回收金属铜。

本研究采用电化学阳极氧化法制得的TiO₂纳米管电极为光阳极和钛片(Ti)为阴极, 在模拟太阳光(AM 1.5)照射进行光电催化处理次磷酸根离子(H₂PO₂⁻)和重金属铜离子(Cu²⁺)同时回收金属铜(Cu)。对TiO₂纳米管电极进行了表征分析; 对比分析了光电催化(PEC)、电催化(EC)和光催化(PC)体系对次磷氧化和Cu回收效果; 考察了电压、初始PH、电解质种类对PEC体系下次磷氧化和Cu回收效率的影响, 并进一步探讨该体系的反应机理。本研究结果可为含次磷和重金属铜的工业废水资源化处理提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及主要试剂

电极材料钛片购自北京恒力钛工贸公司。实验用次磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O)、亚磷酸钠(Na₂HPO₃·5H₂O)、硫酸铵((NH₄)₂SO₄)、氟化铵(NH₄F)、丙三醇(C₃H₈O₃)、硫酸铜(CuSO₄)、硝酸(HNO₃)、氢氟酸(HF)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、抗坏血酸(C₆H₈O₆)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)、酒石酸锶钾(K₂SbC₄H₄O₇·1/2H₂O)、硫酸钠(Na₂SO₄)、高氯酸钠(NaClO₄)、氯化钠(NaCl)、叔丁醇(C₄H₁₀O)等均购自国药集团化学试剂公司, 均为分析纯。

1.2 实验装置及主要仪器

光电催化氧化装置如图1所示, 其中包括石英反应器(长5.0 cm, 宽5.0 cm, 高6.0 cm), 150 W的氙灯(Zolix instruments Co, China), 直流电源(DH1718E-4, 北京大华仪器公司, 中国), 磁力搅拌器(MS-H380-Pro, 北京大龙兴创实验仪器有限公司, 中国)。在氙灯光源处安装了一个AM 1.5滤光片, 使其照射到反应器内阳极的光为模拟的太阳光。阳极为TiO₂纳米管电极, 阴极为钛片(长5.0 cm, 宽3.0 cm, 厚0.2 mm)。

1.3 实验方法

1) TiO₂纳米管电极的制备。采用阳极氧化法制备电极, 制备方法参考文献[20]。钛片预处理: 将钛片分别在无水乙醇和丙酮中超声清洗, 后用不同目数金相砂纸(200、400、600、1000目)依次打磨, 去离子水清洗, 将清洗后的钛片置于HF/HNO₃/H₂O体积比为1:4:5的混合溶液中浸泡1 min, 使钛片化学抛光。电解质制备方法: 配制100 g质量比为0.5% NH₄F + 1% (NH₄)₂SO₄ + 90% C₃H₈O₃的混合水溶液, 即为所需电解质溶液。TiO₂纳米管电极制备方法: 阳极为预处理钛片, 阴极

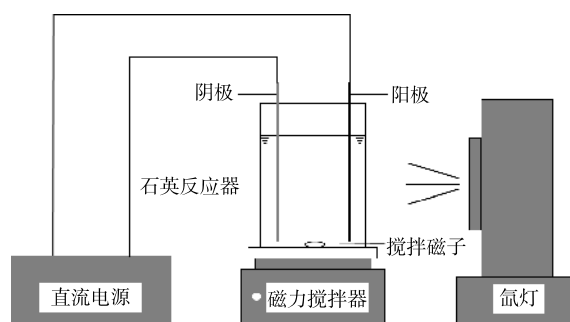


图1 光电催化氧化实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the photoelectrocatalytic oxidation system

为铂丝, 两级间距为 20 mm, 垂直插入电解质中, 电压为 20 V, 室温下阳极氧化 10 h, 将氧化后的电极放入马弗炉中 450 °C 热处理 2 h, 升温程序为 5 °C·min⁻¹。

2) 降解实验。含次磷酸根离子和重金属铜离子的化学镀铜模拟废水制备方法如下: 配制 1.0 mmol·L⁻¹ 的 NaH₂PO₂ 溶液; 将 CuSO₄ 溶于其中使 Cu²⁺ 浓度为 0.5 mmol·L⁻¹, 即为所需化学镀铜模拟废水。取上述溶液 120 mL 置于反应器中, 开启直流电源在两极间施以一定的电压, 同时开启氙灯, 反应时间为 180 min, 取样时间为 0、30、60、90、120、150、180 min。反应液以 10 mmol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 为电解质。光催化反应时只开启氙灯, 两极之间不施加电压。电化学反应时只开启直流电源。

3) 表征及分析方法。电极表面形态通过场发射扫描电镜 (SEM, SU-8010, 日本日立公司) 进行观察; 晶体结构通过 X 射线衍射 (XRD, XPert Pro MPD, 荷兰帕纳科分析仪器有限公司) 进行表征, 所用的仪器是配有石墨晶体单色器的 Rigaku D/max-B 衍射仪, 2θ 扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 0.5°·min⁻¹, 加速电压和工作电流分别为 30 kV 和 30 mA; 阴极回收 Cu 价态通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI Quantera SXM, 日本 ULVAC-PHI 公司) 进行测定; 电子自旋共振波谱仪 (ESR, A300-10/12, 德国布鲁克有限公司) 用来检测自由基的生成。总磷的测定方法为采用国标过硫酸钾氧化-钼酸铵分光光度法; 正磷的测定方法为采用国标钼酸铵分光光度法; 次磷和亚磷采用离子色谱 (IC, ICS-1500, 美国戴安公司) 测定, 所用色谱柱为 AS23 分析柱和 AG23 保护柱, 淋洗液为 4.5 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 0.8 mmol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 溶液, 流速为 1.0 mL·min⁻¹; 重金属 Cu 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, P700, 美国安捷伦科技公司) 来测定。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管电极表征分析

图 2(a) 和图 2(b) 分别是 Ti 基底和 TiO₂ 纳米管电极的 SEM 正面图像。可见, Ti 基底表面平

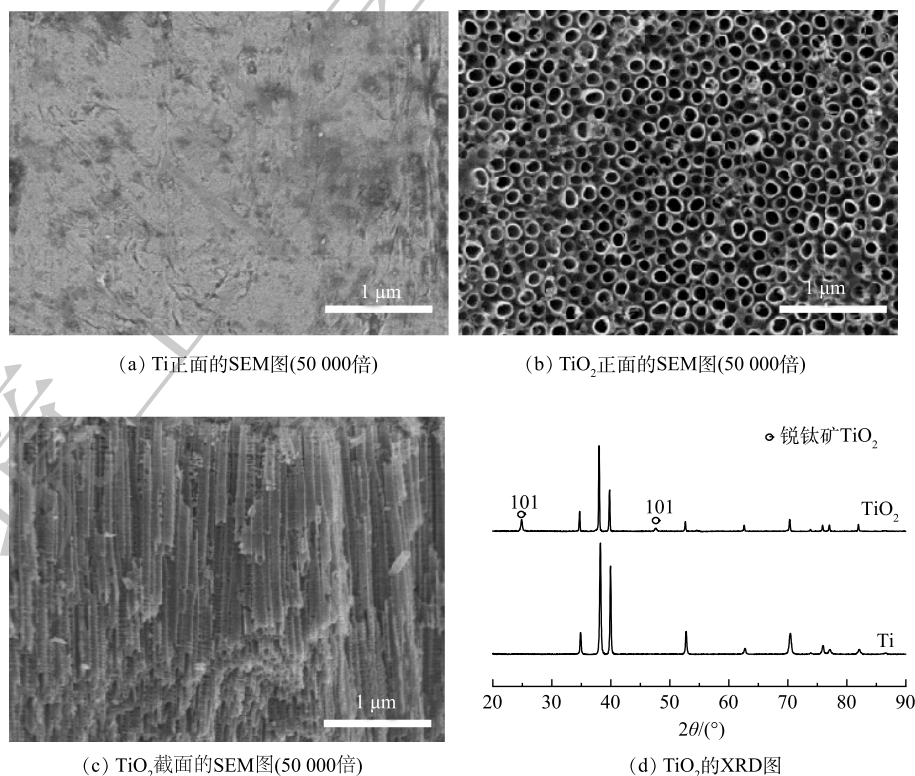


图 2 Ti 基底和 TiO₂ 纳米管电极的 SEM 图像和 XRD 谱图

Fig. 2 SEM images and XRD patterns of Ti substrate and TiO₂ nanotube arrays electrode

整,经阳极氧化法制备的TiO₂纳米管电极上,纳米管阵列高度有序、管径均匀、排列整齐的在Ti基底上呈现。图2(c)是TiO₂纳米管电极的SEM截面图像,可以发现电极截面呈现明显的管状结构。由图2(d)可见,TiO₂纳米管电极在2θ在25.3°和48°处出现明显的衍射峰。这表明TiO₂呈现锐钛矿结构。

2.2 光电催化(PEC)、电催化(EC)和光催化(PC)体系对次磷氧化和Cu回收效果对比

图3(a)分别对比了光电催化(PEC)、电催化(EC)和光催化(PC)体系对次磷氧化和Cu回收效果的影响。结果表明:PEC体系效果最好,当电压为2.0V,反应时间180min,PEC、EC、PC3个体系对次磷的氧化率分别为100%、11%和0,Cu的回收率分别是97%、7%和0。图3(b)反映了反应180min时Cu在溶液、阳极、阴极的分布情况。结果证明,回收的Cu均沉积在阴极上。通过对不同体系进行比较,单独EC或者单独PC均不能实现高效率的次磷氧化和Cu回收;当电化学作用和光催化作用联合即PEC体系时,可以产生很好的协同作用。这是因为通过光激发TiO₂半导体产生光生空穴与电子,外加偏压促进了空穴和电子的高效分离,大大提高了反应的氧化还原作用。

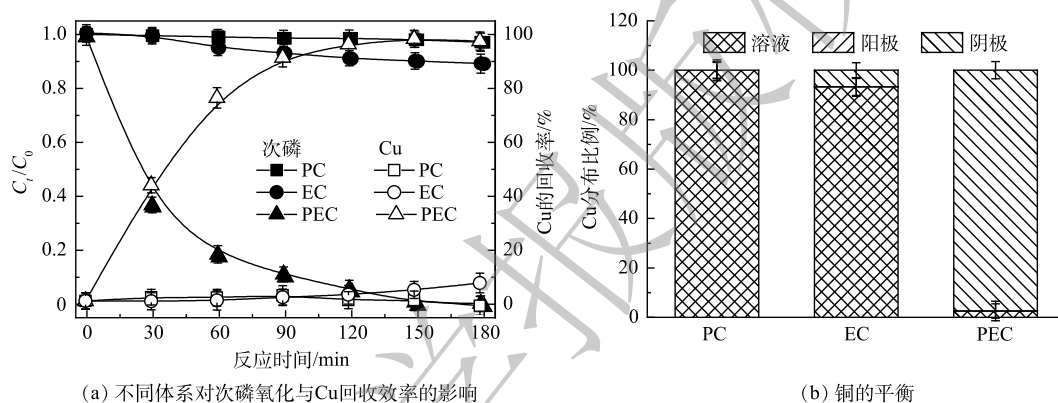


图3 TiO₂纳米管光阳极在光电催化(PEC)、电催化(EC)和光催化(PC)下对次磷氧化与Cu回收效果对比

Fig. 3 Hypophosphite oxidation and Cu²⁺ ions recovery via photoelectrocatalytic (PEC), electrocatalytic (EC), and photocatalytic (PC) processes using TiO₂ nanotube arrays photoanode

图4反映了TiO₂纳米管电极作为光阳极在2.0V下PEC体系次磷氧化过程中间产物的生成和P元素的平衡过程。可以看出,随着反应的进行,总磷的浓度基本保持不变,而亚磷酸盐的浓度随反应时间延长先升高后降低,正磷酸盐的浓度则一直呈现升高的趋势。由此可见,在次磷氧化过程中,次磷(P为+1价)先被氧化成为亚磷(P为+3价),进而最终被氧化成为正磷(P为+5价),且随着反应的进行,总磷浓度基本不变。

2.3 电压对次磷氧化和Cu回收效果的影响

不同电压条件下TiO₂纳米管电极作为光阳极的PEC体系对次磷氧化和Cu回收效率的影响如图5所示。随着电压的增大及反应时间的延长,次磷氧化和Cu回收的效率逐渐升高。当电压为2.0V、反应时间为180min时,1mmol·L⁻¹的次磷全部被氧化,其中,84%以正磷形式存在,剩下的16%以亚磷形式存在并且呈现继续下降趋势,同时0.5mmol·L⁻¹的Cu全部以金属

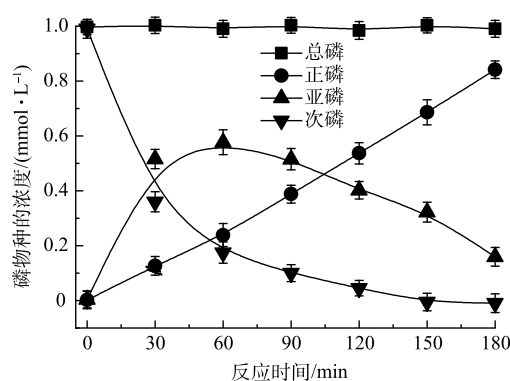


图4 在电压为2.0V条件下PEC体系次磷氧化过程中间产物的生成和P元素平衡

Fig. 4 Generated intermediates and P mass balance in the PEC process for hypophosphite oxidation at 2.0V bias potential

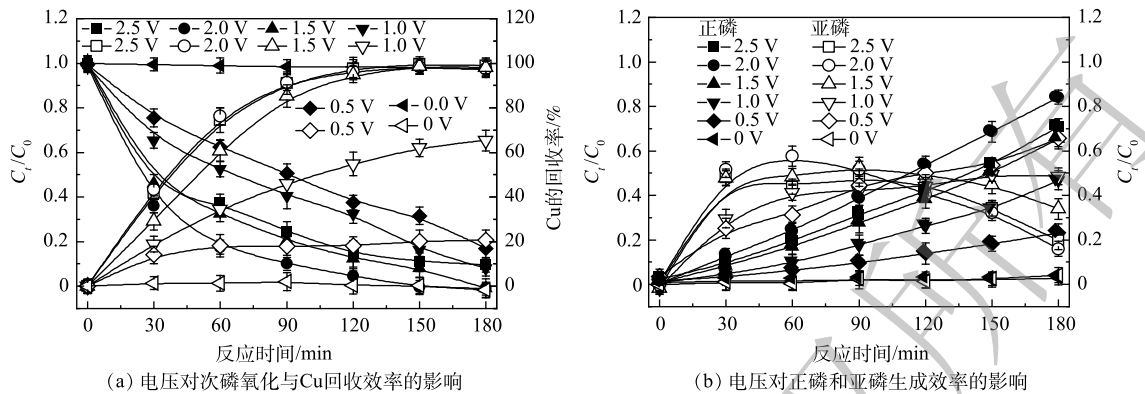


图 5 外加偏压对 TiO₂ 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效果的影响

Fig. 5 Effect of applied voltages on hypophosphite oxidation and Cu²⁺ ions recovery via PEC process using TiO₂ nanotube arrays photoanode

形式在阴极沉积回收。而当电压增加至 2.5 V 时, 效果反而变差。其原因可能是, 随着电压的增加, 阳极析氧和阴极析氢等副反应越来越剧烈, 从而抑制了污染物在电极表面的迁移, 导致电极表面电流效率的降低以及能量的大量损耗^[21]。

2.4 初始 pH 对次磷氧化和 Cu 回收效果的影响

反应溶液的初始 pH 为 4.9, 由于 Cu²⁺ 存在, Cu(OH)₂ 的溶度积为 2.2×10^{-20} , 由此计算得出, 在本研究中 pH 大于 5.8 后会产生 Cu(OH)₂ 沉淀。因此, 本研究利用 H₂SO₄ 的稀释溶液调节溶液的初始 pH 为 4.0、3.0、2.0、1.0 进行对比实验。如图 6 所示, 当溶液初始 pH 为 4.9, 即不用 H₂SO₄ 调节时, 对次磷氧化和 Cu 回收效果最好; 当溶液初始 pH 降低后, 次磷氧化和 Cu 回收效果均受到明显的抑制, 同时, 次磷氧化过程中生成的亚磷以及正磷也受到了抑制。由图 7 可以看出, 随着反应的进行, pH 均会下降。这说明反应过程中有大量氢离子释放, 推测是因为在次磷最终氧化成为正磷的过程中, 均会有氢离子释放^[8]。pH 能影响水中溶解氧 (DO) 含量^[22], 随着 pH 降低, DO 含量减少, 从而影响了 ·OH 的生成, 且在酸性条件下, ·OH 更易反应生成活性较弱的 ·OOH^[23], 因此, 会影响体系次磷氧化的效率。此外, 在单独电沉积 Cu²⁺ 时由于阴极析发生氢反应造成溶液偏碱性, Cu²⁺ 水解生成铜的氧化物在阳极沉积生成沉淀物^[13], 而次磷氧化的同时在溶液中释放氢离子可以降低溶液 pH, 克服了 Cu²⁺ 难以在阴极进行电化学沉积回收金属 Cu 的问题, 使 Cu²⁺ 有效沉积在阴极回收为金属 Cu。

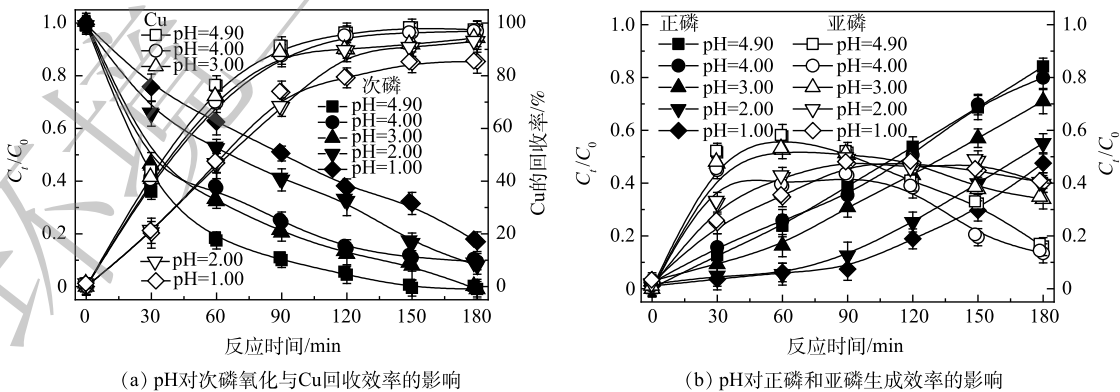


图 6 溶液初始 pH 对 TiO₂ 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效果的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on hypophosphite oxidation and Cu²⁺ ions recovery via PEC process using TiO₂ nanotube arrays photoanode

2.5 电解质种类对次磷氧化和 Cu 回收效果的影响

如图 8 所示, 溶液采用的电解质不同时对次磷氧化和 Cu 回收效果也有影响。当电解质为 Na_2SO_4 和 NaClO_4 时, 反应效率基本无明显差异, 但当电解质为 NaCl 时, 反应效率明显提高, $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 次磷全部被氧化为正磷。进一步详细探讨了 NaCl 电解质在反应中的作用。如图 9 所示, 在不同浓度 NaCl 对次磷氧化和 Cu 回收效果影响实验中, NaCl 浓度越高, 效果越高。其原因为, 在 PEC 体系中, 反应中的氯离子可以通过一系列反应生成活性氯

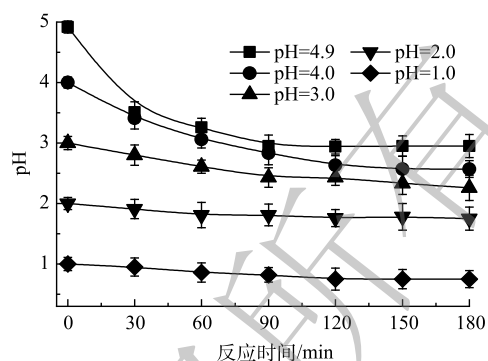
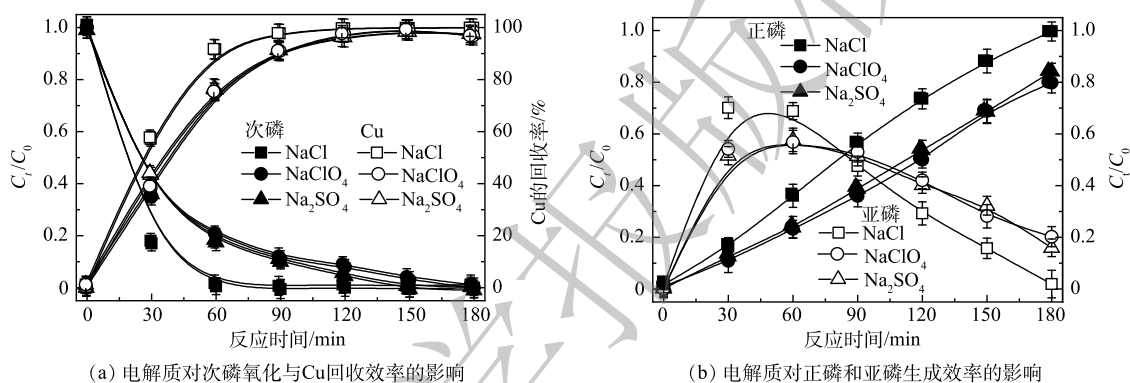


图 7 不同初始值时溶液 pH 的变化

Fig. 7 Changes in the solution pH at different initial pH

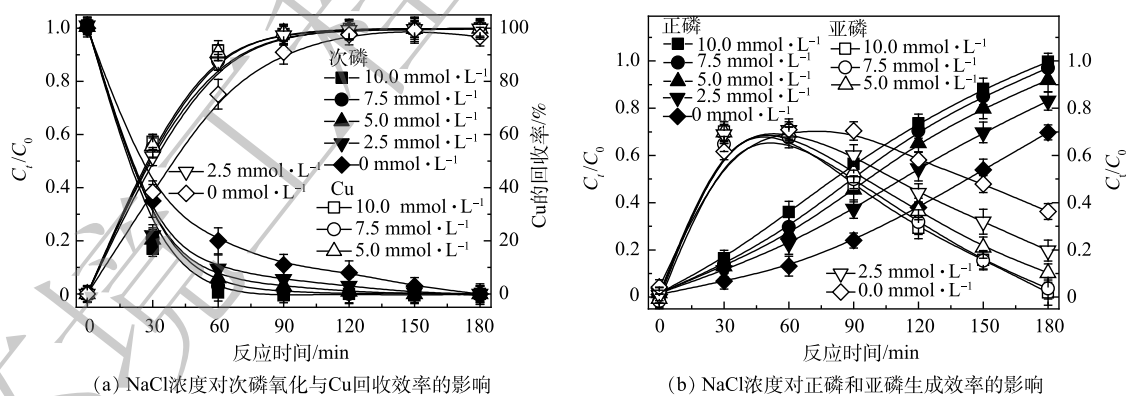


(a) 电解质对次磷氧化与 Cu 回收效率的影响

(b) 电解质对正磷和亚磷生成效率的影响

图 8 电解质种类对 TiO_2 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效果的影响

Fig. 8 Effect of electrolyte type on hypophosphite oxidation and Cu^{2+} ions recovery via PEC process using TiO_2 nanotube arrays photoanode



(a) NaCl 浓度对次磷氧化与 Cu 回收效率的影响

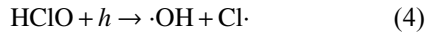
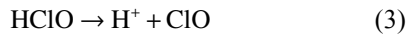
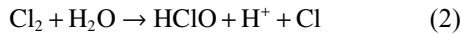
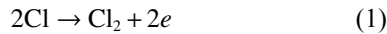
(b) NaCl 浓度对正磷和亚磷生成效率的影响

图 9 不同浓度 NaCl 对 TiO_2 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效果的影响

Fig. 9 Effect of different NaCl concentrations on hypophosphite oxidation and Cu^{2+} ions recovery via PEC process using TiO_2 nanotube arrays photoanode

(式 (1)~式 (3))^[24]。在阳极表面生成的活性氯以氯气 (Cl_2)、次氯酸 (HClO) 和次氯酸根 (ClO^-) 等形式在溶液中存在。图 10 是在不同 NaCl 浓度反应体系中, 活性氯浓度的测定结果, NaCl 浓度越高时, 活性氯生成量越多。此外, 有文献报道, 在紫外光照射下, 活性氯有利于进一步产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和氯自由基 ($\text{Cl}\cdot$) (式 (4))^[25-26]。因此, 当采用 NaCl 作为电解质时, 氯离子的加入最终会

促进以上自由基的产生, 强化了反应效率。



2.6 反应机理及阴极回收铜的效果

为了探究反应过程中 PEC 体系下存在的主要活性物种, 通过加入不同浓度的·OH 自由基淬灭剂叔丁醇 (TBA) 来探究·OH 对次磷氧化的作用。如图 11(a) 所示, 考察了 TBA 对 TiO₂ 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效率的影响。结果表明: TBA 对 PEC 体系中次磷氧化有明显的抑制作用, 当 TBA 浓度为 10 mmol·L⁻¹ 时, 次磷的去除率降低到 60%, 而 TBA 的加入对 Cu 回收无明显影响。这一结果表明, ·OH 自由基对次磷氧化起重要作用。ESR 检测结果也进一步验证了这一结果。如图 11(b) 所示, 使用 DMPO 为捕获剂, 在反应过程中观测到了特征的 DMPO·OH 络合物的信号, 并随反应时间的延长而显著增强。以上结果表明, ·OH 自由基是次磷氧化的主要活性物种。

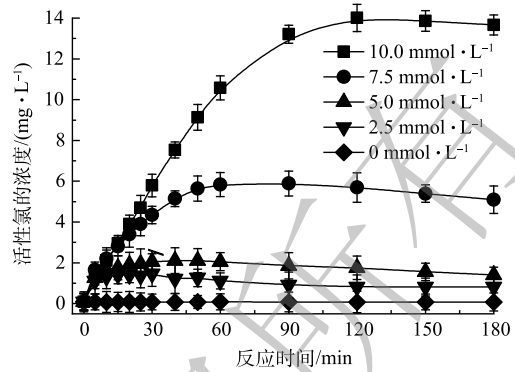


图 10 不同浓度 NaCl 在反应过程中活性氯的产量
Fig. 10 The amount of reactive chlorine produced in the PEC process with different concentrations of NaCl

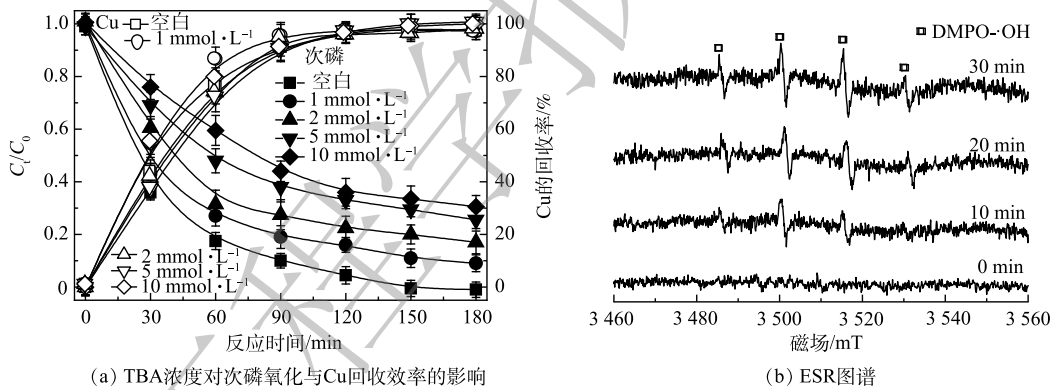


图 11 (a) 不同浓度 TBA 对 TiO₂ 纳米管电极作为光阳极下 PEC 对次磷氧化与 Cu 回收效果的影响以及反应过程中的 DMPO·OH 的 ESR 图谱

Fig. 11 Effect of different TBA concentrations on hypophosphite oxidation and Cu²⁺ ions recovery via PEC process using TiO₂ nanotube arrays photoanode, and ESR signals of DMPO·OH

图 12 是反应过程中阴极钛片上 Cu 沉积物的 XPS 谱图。当反应时间分别为 1、2、3 h 时, Cu2p_{3/2} 的峰值在 932.68 eV 处出现, 主要对应金属 Cu 的特征峰, 且随反应的进行峰值强度有所增强, 且并未检测到其他价态的 Cu。由此证明在本研究中阴极钛片上回收的是金属 Cu。

3 结论

1) 通过 PEC、EC、PC 3 个体系对次磷氧化和 Cu 回收效率比较, 发现单独 EC 或者 PC 均不能实现高效率的次磷氧化和 Cu 回收, 当电化学和光催化联合 (PEC 体系) 时, 可以产生很好的协同效果。

2) 对于 PEC 体系中次磷氧化和 Cu 的回收效果, 在电压为 2.0 V、反应时间为 180 min 时 1 mmol·L⁻¹ 的次磷全部被氧化且 84% 以正磷形式存在, 另外 16% 以亚磷形式存在并且呈现继续下降趋势, 同时 0.5 mmol·L⁻¹ 的 Cu 100% 以金属形式在阴极沉积回收。当溶液初始 pH 为 4.9 时, 采

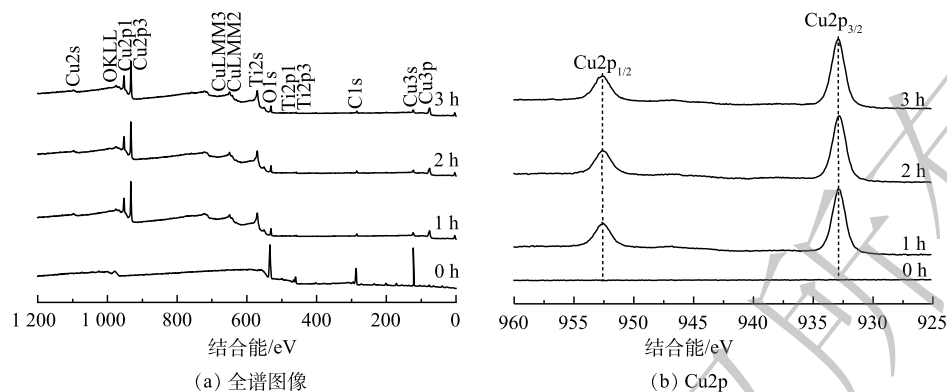


图 12 不同反应时间阴极沉积物的 XPS 图谱

Fig. 12 XPS spectra of deposits on cathode films at different reaction time

用 NaCl 作为电解质, 可促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 次磷全部被氧化为正磷, 提高了反应效率。

3) 在单独电沉积 Cu^{2+} 时, 由于阴极发生析氢反应造成溶液偏碱性, Cu^{2+} 水解生成铜的氧化物在阳极沉积生成沉淀物, 而次磷氧化的同时在溶液中释放氢离子可以降低溶液 pH, 克服了 Cu^{2+} 难以在阴极进行电化学沉积回收金属 Cu 的问题, 使 Cu^{2+} 有效沉积在阴极回收为金属 Cu。

4) TBA 对 PEC 体系中次磷的氧化有明显的抑制作用, 且对 Cu 回收无明显影响, 表明 $\cdot\text{OH}$ 为实现次磷氧化的主要活性物种。

5) 采用光电催化技术处理含次磷和重金属铜废水, 废水中的 Cu^{2+} 在阴极电沉积生成金属 Cu 回收, 而废水中次磷氧化后形成正磷, 然后加入钙盐或铁盐等与正磷反应生成沉淀将磷在废水中去除同时回收磷。

参考文献

- [1] 赵大伟, 张鹏. 化学镀铜的应用与发展[J]. 黑龙江冶金, 2010, 31(1): 38-39.
- [2] 田庆华, 闫剑锋, 郭雪益. 化学镀铜的应用与发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(4): 38-41.
- [3] LIN Y M, YEN S C. Effects of additives and chelating agents on electroless copper plating[J]. *Applied Surface Science*, 2001, 178(1-4): 116-126.
- [4] YUAN X L, GAO J, YANG Z F, et al. New electroless copper plating bath using sodium hypophosphite as reductant[J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(5): 377-381.
- [5] 黄万抚, 胡昌顺, 曹明帅, 等. 难处理含铜废水处理技术研究[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2248-2253.
- [6] 李立清, 冯罗, 吴盼旺, 等. 新型次磷酸钠体系化学镀铜添加剂及其对镀液和镀层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 329-337.
- [7] CHANG Y, DENG L, MENG X Y, et al. Closed-loop electrochemical recycling of spent copper(II) from etchant wastewater using a carbon nanotube modified graphite felt anode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52: 5940-5948.
- [8] LIU P, LI C L, LIANG X G, et al. Advanced oxidation of hypophosphite and phosphite using a $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process[J]. *Environmental Technology*, 2013, 34(15): 2231-2239.
- [9] LIU P, Li C, LIANG X, et al. Recovery of high purity ferric phosphate from a spent electroless nickel plating bath[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 1217-1224.
- [10] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 9-12.
- [11] 王蓬勃, 李金花, 周保学, 等. 电镀含铜废水的资源化回收利用[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(S2): 184-187.
- [12] 张惠灵, 杨瑾, 吴健, 等. 电沉积法回收离子交换再生液中 Cu^{2+} 的研究[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 43-46.
- [13] ZHAO X, ZHANG J J, QIAO M, et al. Enhanced photoelectrocatalytic decomposition of copper cyanide complexes and simultaneous recovery of copper with a Bi_2MoO_6 electrode under visible light by $\text{EDTA}/\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(7): 4567-4574.
- [14] 陈佩仪, 李彦旭, 孙楹煌, 等. 光电催化水处理技术研究进展[J]. 工业水处理, 2005, 25(12): 13-17.
- [15] JEON T H, KOO M S, KIM H, et al. Dual-functional photocatalytic and photoelectrocatalytic systems for energy- and resource-recovering water treatment[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11542-11563.

- [16] PARK H, PARK Y, KIM W, et al. Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2013, 15: 1-20.
- [17] MACAK J M, TSUCHIYA H, TAVEIRA L, et al. Smooth anodic TiO₂ nanotube[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44: 7463-7465.
- [18] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, et al. Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells[J]. *Nano Letters*, 2006, 6: 215-218.
- [19] WANG J, LIN ZQ. Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of electrolyte temperature and anodization potential[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 4026-4030.
- [20] ZHAO X, ZHANG J J, QU J H. Photoelectrocatalytic oxidation of Cu-cyanides and Cu-EDTA at TiO₂ nanotube electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 129-137.
- [21] ÖĞÜTVEREN Ü B, TÖRÜ E, KOPARAL S. Removal of cyanide by anodic oxidation for wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1999, 33(8): 1851-1856.
- [22] CHEN W S, HUANG C P. Mineralization of aniline in aqueous solution by electrochemical activation of per-sulfate[J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 175-181.
- [23] MILLER J S, OLEJNIK D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water[J]. *Water Research*, 2001, 35(1): 233-243.
- [24] HERNLEM B J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell[J]. *Water Research*, 2005, 39(11): 2245-2252.
- [25] NAM S W, YOON Y, CHOI D J, et al. Degradation characteristics of metoprolol during UV/chlorination reaction and a factorial design optimization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 285: 453-463.
- [26] XIAO S, QU J, ZHAO X, LIU H, et al. Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions[J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1432-1440.
- (责任编辑: 曲娜)

Photoelectrocatalytic oxidation of hypophosphite with TiO₂ nanotube arrays anode and simultaneous recovery of copper on the cathode

ZHANG Juanjuan, LIU Yunhan, QIAO Meng, ZHAO Xu*

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: zhaoxu@rcees.ac.cn

Abstract Highly ordered TiO₂ nanotube arrays electrode fabricated using Ti plate by electrochemical anodization method was used as a photoanode under simulated sunlight (AM 1.5G, 100 mW cm⁻²) irradiation for hypophosphite (H₂PO₂⁻) oxidation and Cu recovery. The performance for H₂PO₂⁻ oxidation and Cu recovery in the photoelectrocatalytic (PEC) process was evaluated compared with the individual electrocatalytic (EC) or photocatalytic (PC) process. The effects of applied bias, initial solution pH and electrolyte type were investigated in detail. The results show that for 1 mmol·L⁻¹ H₂PO₂⁻ and 0.5 mmol·L⁻¹ Cu²⁺, 100 % H₂PO₂⁻ was oxidized to PO₄³⁻, 100 % Cu²⁺ was recovered as metallic Cu within 180 min at an applied bias of 2.0 V, initial solution pH of 4.9 and electrolyte of 10 mmol·L⁻¹ NaCl. In this constructed PEC system, the increase of applied bias, initial solution pH or NaCl concentration within a certain range was proved to be favorable in the efficiency of H₂PO₂⁻ oxidation and Cu recovery. The radical quenching experiments and electron spin resonance results indicated that hydroxyl (·OH) radicals were the major active species for H₂PO₂⁻ oxidation. This study can provide a reference for the resource treatment of wastewater containing H₂PO₂⁻ and heavy metal Cu²⁺ ions.

Keywords TiO₂ nanotube arrays electrode; photoelectrocatalytic; hypophosphite oxidation; Cu recovery; ·OH radicals