

光电协同催化氧化苯甲酸的试验研究

王海燕, 蒋展鹏, 余刚, 张彭义, 饶民华

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:在自制的光电协同催化氧化反应器中,对苯甲酸溶液进行了光电协同催化氧化处理研究,考察了阳极偏电压、反应氛围和制备光阳极所用基材对苯甲酸降解效率的影响,并比较了光电协同催化氧化与光解、光催化氧化和电解处理对苯甲酸去除率的差异。试验结果表明,经过 1 h 的处理,光电协同催化氧化对苯甲酸的去除率可达 85 % 以上,远远高于光解、光催化氧化和电解处理对苯甲酸的去除率(依次为 48 %、30 % 和约 0 %),具有明显的光电协同作用;工作电极与对电极采用内外同心圆柱形的布置方式;在通入高纯氮的条件下, TiO_2/Ti 板光阳极对苯甲酸的去除率在 1 h 时可达 98 %,优于 TiO_2/Al 板光阳极在 1 h 时对苯甲酸 85 % 的去除率;在通入纯氧的条件下, TiO_2/Ti 板光阳极和 TiO_2/Al 板光阳极经过 1 h 对苯甲酸的去除率均接近 100 %。

关键词:光催化氧化;光电协同催化氧化;光阳极;苯甲酸

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2004)01-0025-05

Study of Photoelectrocatalytic Oxidation of Benzoic Acid

WANG Hai-yan, JIANG Zhan-peng, YU Gang, ZHANG Peng-yi, RAO Min-hua

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This study reports the photoelectrocatalytic oxidation of benzoic acid in a three-electrode photoelectroreactor. The effects of the anode bias potential, the atmosphere of reaction and the basis material for photocatalyst preparation on the removal efficiency of benzoic acid were researched. The photoelectrocatalysis was compared with photolysis, photocatalysis and electrolysis. The results of the experiments indicated the removal efficiency of benzoic acid after the photoelectrocatalytic oxidation process for 1 h could be more than 85 %, much higher than the efficiency of photolysis (48 %), photocatalysis (30 %) and electrolysis (nearly having no effect). The synergetic effect of the photoelectricity was obvious. The working electrode and the counter electrode were arranged as two concentric columns whose diameters were different. The results showed that this kind of arrangement mode was very effective. In nitrogen atmosphere the removal efficiency of benzoic acid could be 98 % when TiO_2/Ti acted as the anode of the photoelectrocatalytic oxidation process for 1 h, much better than the TiO_2/Al did (85 %). While in oxygen atmosphere the two kinds of electrodes were both effective and the removal efficiency of benzoic acid could approach 100 %.

Key words: photocatalysis; photoelectrocatalysis; photo anode; benzoic acid

光催化氧化技术是一种新型处理方法,它具有很多独特的优点,如降解能力强、降解彻底、条件温和、节能等等^[1~4]。大量的研究成果表明,以 TiO_2 半导体为光催化剂的光催化氧化技术对众多污染物的降解十分有效。为了克服悬浮态 TiO_2 粉末在处理过程中出现的难以分离回收、利用率低的缺点,人们更倾向于采用各种方法制成固定态 TiO_2 催化剂进行反应^[3~6]。但是,长期以来,光催化氧化技术难以在实际中得到应用,主要原因在于光生电子和空穴的复合率高,降低了 TiO_2 光催化氧化技术的处理效率。

光电协同催化氧化技术是近年来学者们提出的一种有效地促进光生电子和空穴分离并利用光电协同作用的增强型光催化氧化技术^[5~11]。以光催化剂作为光阳极,对其施加一定的偏电压,光生电子就会迁移至外电路,从而抑制光生电子和空穴的复合。空

穴在催化剂表面累积,并发生进一步反应以去除污染物^[6]。

苯甲酸是许多复杂有机物降解的中间产物,在废水生物处理的出水中含量较多。本研究以苯甲酸为模型化合物,通过对制备的光阳极施加偏电压对其进行光电协同催化氧化处理,探讨其中的规律。

1 实验部分

1.1 化学试剂

钛板:纯度 > 99.6 %,厚 0.1 mm,陕西省宝鸡市永联稀有金属有限责任公司;铝板:纯度 > 99.6 %,厚 0.5 mm,北京中科科仪有限责任公司。甲醇,一级色谱纯,天津市四友生物医学技术有限公司。其他化学药品皆为分析纯。试验中所使用的水为去离子水。

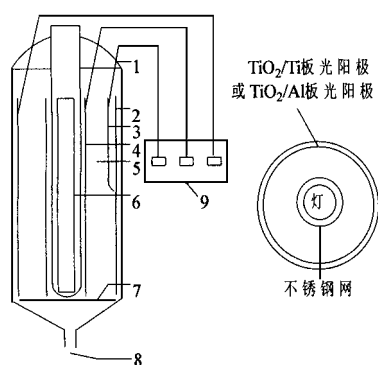
收稿日期:2003-03-08;修订日期:2003-08-18

基金项目:清华大学“985”基金资助项目

作者简介:王海燕(1976~),女,博士研究生。

1.2 光电协同催化氧化反应器和设备

本研究中采用自行设计的光电协同催化氧化反应器——三电极体系的夹套式圆柱形反应器(图1)。反应器中心为一个圆柱形的石英管,将主波长 253.7 nm 的 15 W 低压汞灯(GLI 5-A, TOSHIBA)置于管内,以充分利用光源发出的能量。外套管为与石英管同心的硼硅玻璃圆柱,二者之间装入由苯甲酸和去离子水配制而成的反应溶液,初始浓度均为 1 mg/L,每次装入的体积为 3 L。设计了玻璃封盖将石英管和外玻璃柱连接起来并在盖上设孔以布置工作电极(WE),对电极(CE)和参比电极(RE)。以制备的光催化剂为光阳极,即工作电极,将其做成圆柱形并紧紧靠在外玻璃柱的内壁。以不锈钢网为对电极,将其做成圆柱形并紧紧靠在石英管的外壁,即工作电极和对电极以内外同心圆柱形布置。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。阳极偏电压由微型计算机控制的恒电位仪(Model CHI627, 上海辰华仪器有限公司)提供。反应中通入高纯氮或纯氧进行搅拌。



1. 反应器盖(上设数孔) 2. 工作电极(WE, 即催化剂光阳极)
3. 参比电极(RE) 4. 对电极 5. 反应溶液 6. 紫外光源
7. 布气板 8. 进气口 9. 恒电位仪

图1 光电协同催化氧化反应器示意图

Fig.1 The sketch map of the reactor for photoelectrocatalytic oxidation

试验采用高压液相色谱法测定 λ 为 228 nm 处溶液样品的吸收峰以确定苯甲酸的浓度。色谱仪型号为 LC-10 AD, Shimadzu, 色谱柱型号为 ZORBAX Extend-C18 ($5\mu\text{m}$, $4.6 \times 250\text{ mm}$), Agilent Technologies, 检测器型号为 SPD-10 AV, Shimadzu。流动相为体积比为 3:2 的甲醇与 0.02 mol/L 的磷酸二氢钾的混合溶液。

1.3 光阳极的制备

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 固定膜光催化剂。溶胶以正丙醇、钛酸四丁酯、乙酰丙酮和水按一定体

积比配制。将基材(钛板和铝板)在溶胶中浸渍提拉,在空气中晾干,然后在马福炉中 300 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 min,冷却。上述步骤反复 6 次,第 7 次在马福炉中 450 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 2 h,冷却后形成 TiO_2 固定膜光催化剂,以此作为光阳极。

2 结果与讨论

2.1 阳极偏电压对苯甲酸降解速率的影响

光电协同催化氧化苯甲酸的速率与多种因素有关,如阳极偏电压、辐照条件、溶液初始浓度和组成情况、光阳极薄膜制备方法等等^[8]。其中阳极偏电压是十分重要的一个因素。本研究中,在自制的光电协同反应器中,在 15 W 低压汞灯辐照和通入高纯氮进行搅拌的条件下,分别对 TiO_2/Ti 板光阳极和 TiO_2/Al 板光阳极施加 0.5、1、2、2.5、3、4、6、8 V 的阳极偏电压,进行光电协同催化氧化处理,所得的苯甲酸去除率随时间的变化如图 2 所示。

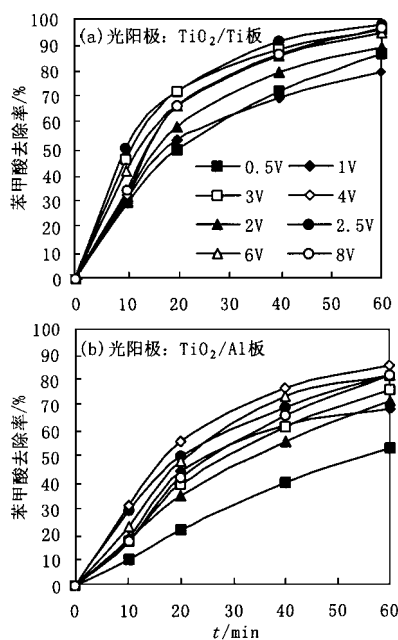


图2 通入高纯氮条件下,不同阳极偏电压下光电协同催化氧化过程中苯甲酸去除率随时间的变化

Fig.2 The removal efficiency of benzoic acid with time during its photoelectrocatalytic oxidation process under different anode bias potentials in nitrogen atmosphere

从图 2 可以看出,对光阳极施加不同的阳极偏电压对苯甲酸的去除率有很大影响,且苯甲酸的去除率随着阳极偏电压的增加呈现先上升后下降的趋势,即对于给定的光阳极,存在一个最佳阳极偏电压值,对于 TiO_2/Ti 板光阳极和 TiO_2/Al 板光阳极,最

佳阳极偏电压值分别为 2.5 V 和 4 V.高于最佳阳极偏电压值时,阳极偏电压增加,苯甲酸去除率下降或者几乎不变.最佳阳极偏电压值与反应溶液中同时存在光解、光催化氧化、电解以及光电协同催化氧化等作用并相互竞争有关.由于本研究中所施加的阳极偏电压值范围较大(0.5 V~8 V),当阳极偏电压大于水的电解电位某一值时水会发生电解^[8,12],阳极偏电压越大,水的电解作用越强,因此对苯甲酸的浓度去除率反而下降.与有钢网光催化氧化相比,施加阳极偏电压可以在全部处理时间内显著提高苯甲酸的去除率.对比有钢网光催化氧化和最佳电压值时苯甲酸在 60 min 时的去除率,可以看到,对于 TiO₂/Ti 板光阳极,苯甲酸去除率由 30 % 提高到 98 %,对于 TiO₂/Al 板光阳极,苯甲酸去除率由 31 % 提高到 86 %.

试验结果表明,苯甲酸的光电协同催化氧化符合表观一级动力学方程,即满足:

$$\ln(c_0/c) = kt$$

(1)

式中, c_0 、 c 、 k 和 t 分别表示苯甲酸的初始浓度、浓度、一级动力学常数和反应时间.以 $\ln(c_0/c)$ 对 t 作图,并对曲线进行拟合,得到不同阳极偏电压下相应的 k 值,见表 1.

表 1 不同阳极偏电压下光电协同催化氧化苯甲酸的表现一级反应动力学常数

Table 1 The kinetic constants of benzoic acid for the apparent first order reactions during its photoelectrocatalytic oxidation process under different anode bias potentials

电压 / V	TiO ₂ /Ti 板		TiO ₂ /Al 板	
	k/min^{-1}	R^2	k/min^{-1}	R^2
0.5	0.0328	0.9984	0.0129	0.9991
1	0.0259	0.9754	0.0199	0.9547
2	0.037	0.9939	0.0209	0.9992
2.5	0.0627	0.9989	0.0276	0.9941
3	0.0512	0.9938	0.0239	0.9983
4	0.0536	0.9953	0.0326	0.9896
6	0.0482	0.9979	0.0292	0.9851
8	0.0539	0.9955	0.0285	0.9969

由表 1 可以看出,一级动力学常数与苯甲酸的去除率随阳极偏电压的变化规律相同,即随着阳极偏电压的增加先上升后下降,存在一个使 k 值最大的最佳阳极偏电压值.对于 TiO₂/Ti 板光阳极,最佳阳极偏电压为 2.5 V,此时的 k 值为最差效果 0.5 V 时 k 值的 2 倍.对于 TiO₂/Al 板光阳极,最佳阳极偏电压为 4 V,此时的 k 值为最差效果 0.5 V 时 k 值的

2.5 倍.

2.2 光电协同催化氧化与光解、光催化氧化和电解处理苯甲酸溶液的比较

分别以 TiO₂/Ti 板和 TiO₂/Al 板为光阳极,对其施加 0.5、2.5 V 和 0.5、4 V 的阳极偏电压并通入高纯氮,进行光电协同催化氧化苯甲酸溶液的试验,并与其他条件相同情况下的光解、光催化氧化和电解处理苯甲酸溶液进行比较,结果如图 3 所示.由于在光电协同催化氧化中不锈钢网作为对电极紧套在石英管外壁,对传播到溶液中的光强有一定影响,为了考察不锈钢网的影响,分别进行了无钢网和有钢网情况下的光解与光催化试验.

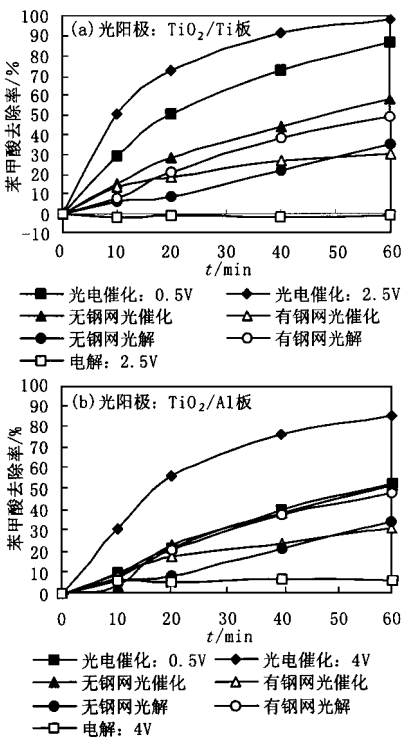


图 3 通入高纯氮条件下,光电协同催化氧化、光解、光催化氧化和电解过程中苯甲酸去除率随时间的变化

Fig. 3 The removal efficiency of benzoic acid with time during its photoelectrocatalytic oxidation process, photolysis, photocatalysis and electrolysis process in nitrogen atmosphere

从图 3 可以看出,光电协同催化氧化对苯甲酸的处理效率高.以 TiO₂/Ti 板为光阳极,对其施加 2.5 V 的阳极偏电压,10 min 时苯甲酸的去除率可达 51 %,40 min 可达 91 %,60 min 可达 98 %,几乎完全去除.以 TiO₂/Al 板为光阳极,对其施加 4 V 的阳极偏电压,10 min 时苯甲酸的去除率为 31 %,40 min 时可达 76 %,60 min 时可达 86 %,低于以 TiO₂/Ti 板

为光阳极的处理效率,但远远高于光解、电解和光催化方法的处理效率。

电解处理对苯甲酸的去除几乎没有作用,这说明光电协同催化氧化作用从根本上来说是光催化作用,电场只是起到辅助作用,因此,光电协同催化氧化也被称为电助光催化。有钢网的光催化氧化的处理效率与电解处理的效率之和小于本研究中效果最差的光电协同催化氧化(阳极偏电压为 0.5 V)的处理效率,因而更远远小于效果最佳的光电协同催化氧化的处理效率,体现出光电协同作用。这主要是因为光生电子通过外电路被分离,抑制了光生电子和空穴的复合所致。

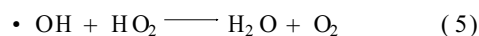
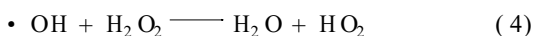
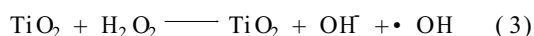
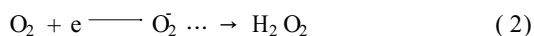
从图 3 还可以看到,无钢网光解的处理效率低于有钢网光解。这是由于一方面钢网削弱了到达溶液的光强,另一方面钢网和玻璃反应器内壁对光的反射能力很强,提高了光能利用率。钢网的 2 个作用同时存在,后者更占优势。加入催化剂后,无钢网光催化的处理效率高于有钢网光催化,这是因为钢网对光强的削弱作用虽仍然存在,但是由于催化剂对光的吸收较强,阻截了钢网对光的反射作用,因而有钢网光催化的处理效率较低。

在本研究中的反应器内,工作电极和对电极采用内外同心圆柱形的布置方式虽然部分削弱了到达溶液和催化剂表面的紫外光强,但是催化剂面积大,电场作用范围大。试验结果表明,这种布置方式可以对苯甲酸进行有效地光电协同催化氧化处理,是一种新型高效的布置方式。

2.3 反应氛围对苯甲酸降解速率的影响

分别对 TiO_2/Ti 板和 TiO_2/Al 板光阳极施加最佳阳极偏电压,在通入高纯氮和纯氧搅拌的条件下,光电协同催化氧化过程中苯甲酸的去除率随时间的变化见图 4。

由图 4 可以看出,对于 2 种光阳极,在处理起始时间内,通高纯氮时的处理效率高于通纯氧时的处理效率。随着处理时间的增加,二者的差距逐渐减小,直到处理后期,通纯氧时的处理效率反而高于通高纯氮时的处理效率,60 min 可以达到近 100%。对试验数据进行一级动力学回归可知,通纯氧时的一级动力学常数大于通高纯氮时的一级动力学常数。分析原因可能为 O_2 能发生如下反应^[8~11]:



由式(2)和(3)可以看出,氧气在对电极处可还原生成 H_2O_2 ,并进一步生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,提高了光电协同催化氧化的处理率。但是,从式(4)和(5)可以看出, H_2O_2 既是激发电子的受体,又是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂,这又降低了光电协同催化氧化的处理率。这 2 方面的作用同时存在。反应起始阶段 $\cdot\text{OH}$ 比较多,氧气主要起清除剂的作用,所以,通入纯氧的光电协同催化氧化的处理率较通入高纯氮为低;随着反应的进行, $\cdot\text{OH}$ 被消耗, H_2O_2 分解生成 $\cdot\text{OH}$,通入纯氧的光电协同催化氧化的处理率较通入高纯氮为高。

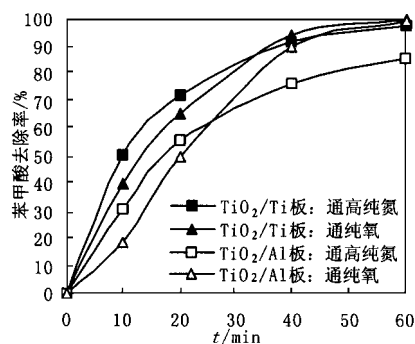


图 4 分别在通入高纯氮和纯氧搅拌的条件下,光电协同催化氧化过程中苯甲酸去除率随时间的变化

Fig. 4 The removal efficiency of benzoic acid with time during its photoelectrocatalytic oxidation process in nitrogen and oxygen at atmosphere respectively

2.4 制备光阳极所用基材对苯甲酸降解效率的影响

光催化剂的基材对催化剂的性能有一定的影响。本研究中分别采用 Ti 板和 Al 板为制备光阳极催化剂的基质材料。图 5 给出了 TiO_2/Ti 板和 TiO_2/Al 板 2 种光阳极在无钢网光催化、有钢网光催化以及在 2.5 V 和 4 V 的阳极偏电压下,分别通入高纯氮和纯氧时光电协同催化氧化苯甲酸过程中苯甲酸去除率随时间的变化。

由图 5 可以看出,在其他条件均相同的情况下, TiO_2/Ti 板光阳极的处理率总是高于 TiO_2/Al 板光阳极的处理率,但二者的差别随试验条件有所变化。有钢网光催化时,二者差别不明显,无钢网光催化时差别扩大。光电协同催化氧化时二者的差别进一步扩大, TiO_2/Ti 板光阳极在非最佳阳极偏电压 4 V 时对苯甲酸的处理率高于 TiO_2/Al 板在最佳阳极偏电压 4 V 时的处理率。

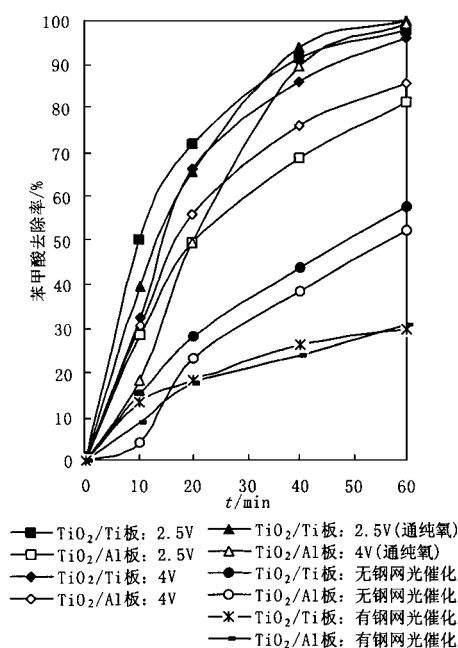


图5 分别以 TiO_2/Ti 板和 TiO_2/Al 板为光阳极, 苯甲酸去除率随时间的变化

Fig. 5 The removal efficiency of benzoic acid with time during its photoelectrocatalytic oxidation process when TiO_2/Ti and TiO_2/Al were taken as anode respectively

3 结论

(1) 光电协同催化氧化对苯甲酸的处理效率好, 远远高于光解、光催化氧化和电解处理对苯甲酸的处理效率, 具有明显的光电协同作用。

(2) 在本研究中的反应器内, 工作电极与对电极采用内外同心圆柱形的布置方式可以对苯甲酸进行有效地光电协同催化氧化处理, 是一种新型高效的布置方式。

(3) 对于本研究中采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2/Ti 板和 TiO_2/Al 板光阳极分别施加不同的阳极偏电压 (0.5 V ~ 8 V), 苯甲酸去除率随着阳极偏电压的增加呈现先上升后下降的趋势, 这与水中同时存在光解、光催化氧化、电解和光电协同催化氧化等作用并相互竞争有关, 尤其是与水的电解有关。

(4) 向反应器中分别通入高纯氮和纯氧进行搅

拌, 发现反应初始阶段通入高纯氮苯甲酸的去除率较通入纯氧好, 随着反应的进行, 两者的差距逐渐缩小, 直至反应后期通入纯氧苯甲酸的去除率超过通入高纯氮的效果, 苯甲酸的去除率可达近 100%。

(5) 分别以 Ti 板和 Al 板为基材制备 TiO_2/Ti 板和 TiO_2/Al 板光阳极, 发现在其他试验条件相同的情况下, TiO_2/Ti 板光阳极对苯甲酸的处理效果优于 TiO_2/Al 板光阳极。

参考文献:

- [1] Herrmann J M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants [J]. Catal. Today, 1999, 53(1): 115 ~ 129.
- [2] Hu Chun, Wang Yizhong, Tang Hongxiao. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis [J]. Chemosphere, 2000, 41(8): 1205 ~ 1209.
- [3] Mills Andrew, Le hunte Stephen. An overview of semiconductor photocatalysis [J]. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108(1): 1 ~ 35.
- [4] Alfonso Vidal. Developments in solar photocatalysis for water purification [J]. Chemosphere, 1998, 36(12): 2593 ~ 2606.
- [5] 刘鸿, 冷文华等. 光电催化降解磺基水杨酸的研究 [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 209 ~ 212.
- [6] Hidaka H, K Ajisaka, S Horikoshi, T Oyama, K Takeuchi, J Zhao, N Serpone. Comparative assessment of the efficiency of TiO_2/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods photoelectrochemical degradation of DBS anionic surfactant [J]. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 138(2): 185 ~ 192.
- [7] Taghizadeh A, M F Lawrence, L Miller, M A Anderson, N Serpone. (Photo) electrochemical behavior of selected organic compounds on TiO_2 electrodes. Overall relevance to heterogeneous photocatalysis [J]. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 130(2): 145 ~ 156.
- [8] Maria Hepel, Jin Luo. Photoelectrochemical mineralization of textile diazo dye pollutants using nanocrystalline WO_3 electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(5): 729 ~ 740.
- [9] 吴合进, 吴鸣, 等. 增强型电场协助光催化降解有机污染物的初步研究 [J]. 分子催化, 2000, 14(4): 241 ~ 242.
- [10] 戴清, 郭妍, 等. 二氧化钛多孔薄膜对含氯苯酚的电助光催化降解 [J]. 催化学报, 1999, 20(3): 317 ~ 320.
- [11] 冷文华, 成少安, 等. 光电催化和光产生过氧化氢联合降解苯胺 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 625 ~ 627.