

TiO₂ 薄膜光电协同催化氧化降解活性艳红

曹长春, 蒋展鹏*, 余刚, 黄河, 陈中颖(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 以不同波长紫外光为光源, 研究了活性艳红在间歇式反应器中的光降解、光催化降解、光电协同催化降解行为。结果表明: 在相同条件下, 光催化降解速度快于光降解速度, 而光电协同催化降解速度取决于协同电场的方向, 当电场方向与紫外线照射方向相同时, 降解速度比光催化速度慢, 而当电场方向与紫外线照射方向相反时, 其降解速度快于光催化降解速率。

关键词: TiO₂ 薄膜; 光催化; 光电协同催化

中图分类号: X791 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-03-0108

The Degradation of Dye X3B in Photocatalysis Enhanced by the Electric Field

Cao Changchun, Jiang Zhanpeng, Yu Gang, Huang He, Chen Zhongying(Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Using 365nm and 254nm UV lamp as light source, the degradation of dye X3B in photolysis, photocatalysis and electrical enhanced photocatalysis was studied in this research. The result shows that the degradation rate of photocatalysis of X3B was faster than one of photolysis of X3B. The degradation rate of electrical enhanced photocatalysis was faster than the photocatalysis while the direction of the electric field was opposite with the direction of UV radiation and its degradation rate was slower while the direction of the electric field was of the same direction as UV radiation.

Key words: TiO₂ thin film; photocatalysis; electrical enhanced photocatalysis

催化剂的固载化较好地解决了催化剂的分离和回用问题, 但光催化氧化过程中产生的电子和空穴常会复合, 致使光催化氧化效率降低。因此, 如何阻止电子和空穴的复合以提高光催化反应效率成为研究焦点。目前主要有 2 条途径来降低电子和空穴对的复合^[1~4]。本文研究了在自制二氧化钛薄膜光催化反应器中施加一与外部直流电源相连接的电场, 比较光电协同催化氧化与光催化氧化、光降解的性能差异, 找寻 TiO₂ 薄膜催化剂量子效率提高的外在条件, 为该技术的实用化提供理论依据。

1 试验

(1) 试剂 正丙醇、钛酸四丁酯、乙酰丙酮、X-3B 活性艳红(均为分析纯)。

(2) 试验装置 金属铝板、飞利浦紫外灯、整流器、数字式万用表、紫外可见分光光度计。

试验用光催化反应器由紫外灯(16 W, 365 nm、254 nm 波长)、玻璃皿、固定式 TiO₂ 薄

膜组成。光电协同催化反应器则在催化剂膜上下各置一不锈钢丝网, 丝网之间不导通, 丝网与外加电场的正负极相连, 电压值大小及极性均可调节。图 1a 和图 1b 是二氧化钛膜光电协同催化反应器的示意图。当电场方向(由正到负)与紫外灯光线方向相同时称为同向, 相反时则为异向。TiO₂ 薄膜采用溶胶-凝胶法制备, 以正丙醇: 钛酸四丁酯: 乙酰丙酮: 水 = 70: 10: 3: 4 的体积比配制。固定膜基材采用纯铝板, 铝板经水砂纸擦拭并用稀碱液清洗, 晾干后于溶胶中浸渍提拉。溶胶干后在马弗炉中 300℃下烘烤 30 min, 反复 6 次, 第 7 次在马弗炉 500℃焙烧 60 min 即形成了高活性固载化 TiO₂ 薄膜。

(3) 试验方法与步骤 试验选取活性艳红

基金项目: 霍英东教育基金会资助项目; 清华大学重点学科建设基金资助项目

作者简介: 曹长春(1963~), 男, 硕士, 副教授, 清华大学访问学者, 现在桂林工学院资源与环境工程系(541004)。

收稿日期: 2001-11-10; 修订日期: 2002-01-18

* 联系人

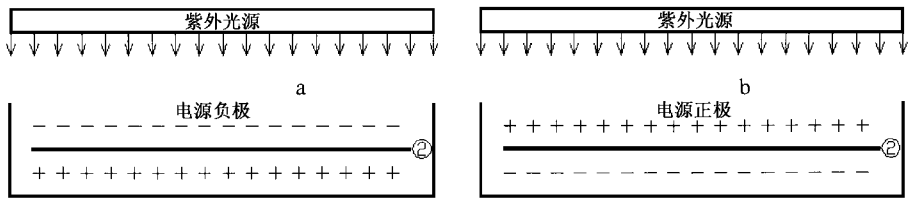


图 1 光电协同催化反应器 (② 二氧化钛光催化膜)

Fig.1 Photocatalytical reactor coordinating

为模型化合物.活性艳红是一种水溶性酸性染料,光稳定性较好,无毒性,降解时溶液颜色随之变浅,是一种既直观又便于检测的模型化合物,而且考虑到它在紫外光照下较难降解,不易被吸附,且易于分析检测.根据活性艳红的紫外-可见光吸收谱图可知,在可见光区 512nm 和 538nm 处有 2 个较接近的吸收峰,其中 538nm 波长在 0 ~ 50 mg/L 范围测定吸光度与浓度标准曲线,具有很好的线性关系.因此选用 538nm 作为测定波长.

试验根据所用紫外灯光波长分成 365nm、254nm 2 组,每组均在相同光照条件、相同模型化合物浓度下进行光降解、光催化氧化和光电协同催化氧化试验.光降解指仅在紫外光作用下的降解,光催化氧化指紫外线照射下基于 TiO₂ 催化剂的氧化降解,光电协同催化氧化指外加电场作用下的基于 TiO₂ 的光催化氧化降解.每隔一定时间取模型化合物溶液测定其吸光度值(C_t),并以 $(C_0 - C_t)/C_0$ 为降解率来比较反应效果(其中 C_0 为溶液的起始吸光度值).

2 试验结果及讨论

有关活性艳红在单独施加外加电场以及在紫外光波长 365nm 和 254nm 下的单纯光降解、光催化降解和光电协同催化降解及其影响因素的试验结果见图 2 ~ 图 5.

图 2 的结果表明,只在单独的电场作用下溶液中活性艳红的浓度会有一定程度的降低,而且随着电压值的升高,降低速率就越快.但是这种降解的程度很低,一般在 20 % 左右.

从图 3 中可以看出:紫外光波长为 365nm 时,在试验时间段内,活性艳红几乎没有被光降解;在有催化剂的光催化条件下,活性艳红有明显降解;在同向光电协同的作用下,其降解程度

反而减小,表现为阻碍反应进程、降低反应速率;而异向光电协同作用则表现为促进反应进程,加速反应速率,降解程度提高.说明外加电场的存在对光催化反应有影响,而且这种影响是有方向性的.

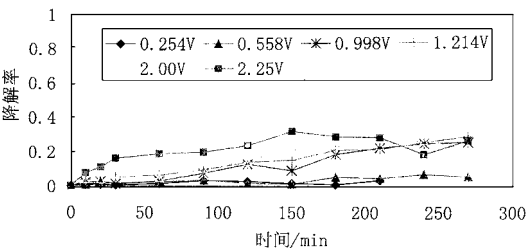


图 2 活性艳红在外加电场不同电压和 365nm 紫外光照射条件下吸光度随时间变化

Fig.2 Variation of X-3B's ABS with reactive time in electric field(without photocatalyst)

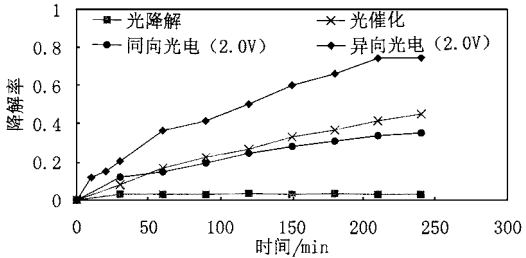


图 3 活性艳红在 365nm 下(光降解、光催化降解和同向光电协同催化氧化降解、异相协同光电催化)降解率随时间的变化

Fig.3 Variation of X-3B decomposing rate with reactive time in photolysis, photocatalysis, photocatalysis coordinating with electric field of same direction and opposite direction

从图 4 中可以看出,在低电压的条件下(约 0.5 V 以下)光电协同的作用并不是很明显.而随着电压值的逐渐升高,光电协同的作用表现明显,240 min 时降解率已达到 60 % ~ 80 %.从图 4 还可以看出,电压超过了一定值后,这种降解效率提高的趋势又开始变得不明显,图 4 中 1.214 V、2.0 V 和 2.25 V 下的降解曲线已经相差无几.紫外光波长为 254nm 时,试验结果与

365nm 时基本相同(见图 5).由于此时光降解的速率太快,光催化与光电协同的影响表现得不如 365nm 时明显,而且由于降解的基数比较大,所以不同电压下降解率的变化相对很小,加之测量的误差导致规律性不明显.

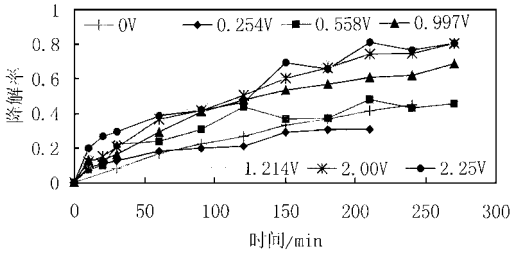


图 4 活性艳红在 365nm 下光催化和不同电压的异向光电协同催化降解率随时间的变化

Fig.4 Variation of X-3B Decomposing rate with reactive time in photolysis, photocatalysis, photocatalysis coordinating with electric field of opposite direction(UV365nm)

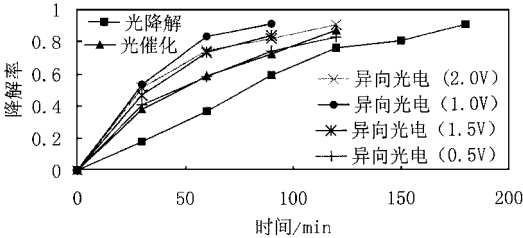


图 5 活性艳红在 254nm 下光降解、光催化和异向光电协同下的降解率随时间的变化

Fig.5 Variation of X-3B Decomposing rate with reactive time in photolysis, photocatalysis, photocatalysis coordinating with electric field of opposite direction(UV254nm)

光电协同对光催化降解效果的影响,从高级氧化作用机理看,羟基自由基是通过水分子俘获光生空穴而形成.空穴能较快地到达表面与羟基作用是至关重要的.如果光生电子和空穴对在半导体内的分离方向是随机的、杂乱无章的,那么从促进光生电子和空穴的分离来考虑,同向和异向的电场对光催化反应的影响应该基本相同.但是试验结果说明在半导体中还存在着一种有方向性的机制来促进电子和空穴的分离.根据半导体电子能带变化的理论,当半导体与一种电解质溶液接触的时候,热力学的平衡就会在界面上发生.这就有可能导致在半导体表面的很薄的区域内形成一个空间电荷层(Space-charge Layer).在这个电荷层中,N 型半

导体的电子能带向上弯曲,以至于这个空间电荷层中存在一个指向半导体颗粒表面的电场;P 型半导体的电子能带则向下弯曲,产生的电场方向就指向半导体催化剂的内部.空间电荷层的厚度一般在 $1 \sim 10^3$ nm,主要取决于载流子的密度和半导体的介电常数.在光生的电子和空穴产生以后,就会在空间电荷层中被分离.在一个 N 型的半导体中,空间电荷层中所存在的电场会驱动光生空穴到达固相和液相的界面,而电子则被赶向催化剂和载体的内部.在 P 型的半导体中电场的方向则正好相反^[5].本研究中所采用的 TiO_2 都是 N 型的半导体,空间电荷层的电场方向是与光照的方向相反的,所以加入异向电场就是促进了空间电荷层对电子和空穴的分离,阻挠它们的复合,对光催化反应有很好的促进效果,而加入同向电场则是阻碍了空间电荷层的作用,导致降解效率的降低.

光电协同是一种通过改变光催化外部条件来促进光催化氧化的方法,它的效果势必要受到光催化本身的影响.在相同的光照、催化剂等条件下,紫外线照射催化剂的表面,单位时间内产生的电子与空穴的数是一定的.当电压很小的时候,外加电场的场强也很小,对光催化作用的促进效果不明显.随着电压的升高,阻止了一部分电子和空穴的复合,使得光催化的效率开始提高.而电压提高到一定的值以后,由于光照所产生的电子和空穴的数目是一定的,光电协同的作用也接近了饱和,光催化的效果随电压的升高变化已经不明显.

参考文献:

- 1 Byrne J A et al. Photoelectrochemical Cell for the Combined Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants and the Recovery of Metals from Waste Waters. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 20(2): 85.
- 2 Butterfield I M et al. Water Disinfection Using an Immobilized Titanium Dioxide Film in a Photochemical Reactor with Electric Field Enhancement. Water Research, 1997, 31(3): 675.
- 3 Walker S A et al. Photoelectrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Using Titanium Dioxide Aerogel. Journal of Electroanal. Chem., 1995, 393(1~2): 137.
- 4 刘鸿,冷文华,吴合进等.光电催化降解磺基水杨酸的研究.催化学报, 2000, 21(3): 209.
- 5 Akira Fujishima et al. Titanium Dioxide Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C. photochemistry Reviews, 2000, (1): 1.