

文章编号: 1001-3555(2000)04-0241-02

增强型电场协助光催化降解有机污染物的初步研究

吴合进, 吴 鸣¹⁾, 谢茂松, 刘 鸿, 杨 民, 孙福侠, 杜鸿章

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

关键词: 光催化; 电助协同效应; 有机物降解; TiO_2 ; 立体电极

中图分类号: O 643.32 文献标识码: A

众所周知, TiO_2 的光催化量子效率低是限制该光催化技术走向应用的重要因素。近年来, 研究通过电场协助来提高其光催化反应效率的文献报导逐渐增多^[1-3]。这类技术中通常把 TiO_2 做成膜电极, 并对该膜电极施加数十到数百毫伏的阳极偏压, 致使光生电子更易离开催化剂表面, 从而提高光催化效率。例如, Butterfield 等^[2]把 TiO_2 做成膜电极, 发现光催化效率得到明显提高。但目前该类工作多关注于具有二维特性的膜电极体系。由于受膜电极单位活性面积的限制, 在技术上很难大幅度提高时空降解率, 使得这种方法在实际应用中可能受到限制。

为了提高电场协助光催化的时空降解率, 我们设想将上述二维体系扩展到三维体系, 即借助于立体电极的概念^[4], 用三维 TiO_2 立体电极来取代平板电极。让反应液通过由颗粒状 TiO_2 光催化剂和阳极送电板组成的光电组合催化床体系, 以强化实现电场协助的光催化反应过程, 我们称之为光电组合催化或增强型电场协助光催化 (EEA PC, Enhanced Electro-assisted Photocatalysis)。与二维平板半导体电极体系相比, EEA PC 的特点在于: 首先, 它有一定的立体构型, 其催化床内有许多空隙, 可让反应液和光透过床层而在三维空间内与催化剂发生作用; 其次, 通过半导体颗粒表面的接触和溶液的介电作用, 可以将阳极的偏压作用传递给整个催化剂体系; 第三, 氧源可直接由电解水产生, “气阻”作用可有效地得到改善; 第四, 这种三维立体电极组装工艺较简单, 且无固液分离的问题。

1 实验装置

三维 TiO_2 立体电极的结构如图 1 所示。EEA PC

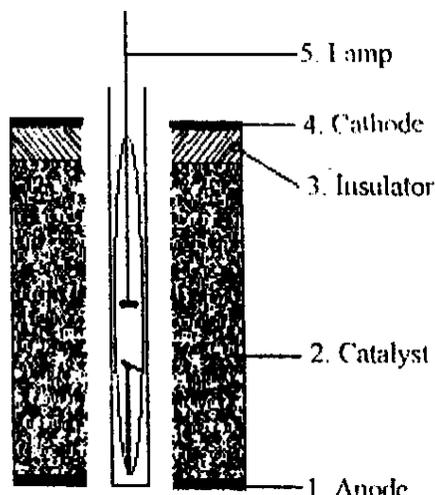


图 1 三维 TiO_2 立体电极结构剖面图

Fig. 1 Sectional view of 3-dimensional titanium dioxide electrode

催化反应器的电极室由颗粒状 TiO_2 光催化剂填充, 在催化剂的上部和下部分别置入阳极送电板和阴极送电板, 反应器中心放置高压汞灯。

2 实验结果及讨论

以降解 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 苯酚溶液模型反应为对照实验, 结果如表 1 所示。由表中反应 1~4 可知, 苯酚的普通光催化降解率为 33.6%; 苯酚的电解降解率仅为 10%。说明在电极上主要是发生电解水析氧的反应, 而苯酚较难通过直接电解氧化被消除; 而在 EEA PC 作用下, 通空气时苯酚的降解

收稿日期: 2000-01-24; 修回日期: 2000-05-26

作者简介: 吴合进, 男, 1974 年生, 硕士生

1) 通讯联系人



表 1 对照实验

Table 1 Control experiments

No.	Reaction conditions				Conversion of phenol (%)
	Irradiation	Atmosphere	Voltage	Current	
1	yes	air	0	0	33.4
2	no	air	+ 18	350	10.0
3	yes	air	+ 18	350	82.8
4	yes	Nitrogen	+ 18	350	88.8
5	yes	air	- 18	350	65.0

Note: The amount of catalyst used is identical in each reaction. Current is the average value. "+" represents the anode bias, "-" represents the cathode bias.

率为 82.8%，通氮气时苯酚的降解率达 88.8%。

对比上述 4 组反应可知，增强型电场协助下的光催化作用远远大于单纯光催化作用和单纯电解作用的加和，电解水能为光催化反应提供高活性氧源。很明显，在电作用下，发生光电协同催化作用。

众所周知，光催化剂的光生电子和空穴重结合与界面间电荷转移的竞争是影响光催化量子效率的关键因素之一，界面电荷转移速率常数的增加，将导致光催化反应量子效率的增加。对于普通光催化反应，催化剂表面吸附的分子氧接受光生电子变成 O_2^- ，在闪光光解的实验中被证明是慢步骤。对 EEA-PC 反应，除有阳极偏压作用外，在外加电压的作用下，充满催化剂的阳极室也能够发生析氧反应。由于析氧反应产生高活性的中间产物如 O_2^{2-} 、 H_2O_2 等物种^[5]。这些物种能很快被催化剂表面所吸附而参与光催化反应，从而大幅度地提高光催化的反应效率。

对比表中反应 3 和反应 5 可知，把阳极偏压改为阴极偏压，EEA-PC 的效率明显降低。

上述实验结果初步表明，电协助光催化时出现

的增效作用来源于电解水提供光催化所需的高活性氧源。此外，阳极偏压作用减少了光催化过程中光生载流子的复合也可能对其有较大贡献。

参考文献

- [1] Kim H, Anderson M A. Electrochemically Assisted Photocatalysis: TiO₂ Particulate Film Electrodes for Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(3): 479.
- [2] Butterfield IM, Christensen P A, Curtis T P, et al. Water Disinfection Using an Immobilised Titanium Dioxide Film in a Photochemical Reactor with Electric Film Enhancement [J]. *Water Res*, 1997, **31**(3): 675.
- [3] Liu Hong, Cheng Shao-an, Zhang Jian-qing, et al. Titanium Dioxide as Photocatalyst on Porous Nickel: Adsorption and the Photocatalytic Degradation of Sulfo salicylic Acid [J]. *Chemosphere*, 1999, **38**(2): 283~ 292.
- [4] 衣宝廉. 立体电极及其应用 [J]. 化学通报, 1986, 2: 40.
- [5] 李 荻. 电化学原理 (修订版) [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999. 393.

Primary Study of the Enhanced Electro-assisted Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water

WU He-jin, WU Ming, XIE Mao-song, LIU Hong, YANG Ming, SUN Fu-xia, DU Hong-zhang
(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract: A three dimensional electro-assisted photocatalytic system was constituted with granular TiO₂ as the photocatalyst. The photocatalytic efficiency of phenol degradation was observed to be 10% and 33.6%, respectively, for common water electrolysis and photocatalysis, while it is increased to 82.8% for the combination of them i.e., the electro-assisted photocatalytic system. According to the experimental results, both water electrolysis and anode bias were considered to be responsible for the electro-synergism, which may effectively provide active oxygen source and prevent further recombination of photo-generated charges.

Key words: Electrochemically assisted photocatalysis; Titania; Three dimensional electrode