

新型复合电极对偶氮染料分子的光催化降解*

黄行九^{a,b}, 叶刚^a, 刘伟^b, 王连超^a, 蔡乃才^c, 刘锦淮^{b,**}

(a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031;

c. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 介绍了具有合成 H_2O_2 和光催化性能的双功能新型复合电极, 并用 X 射线衍射、扫描电镜等方法进行了表征. 双功能复合电极是将 TiO_2 光催化剂负载在活性碳 (AC) 和具有合成 H_2O_2 性能的新型载体空气电极上形成的. 在复合电极作阴极的光反应器中, $\cdot OH$ 和 TiO_2 光催化剂的存在实现了光化学氧化与光催化氧化在同一电极/溶液界面上的联合作用. 实验结果表明, 复合电极对提高偶氮染料分子活性艳红 (K-2BP) 的氧化降解速度起了重要作用, 仅反应 3 min, 脱色率可达 49%; 反应 80 min, 偶氮染料分子 COD 去除率可达 47%.

关键词: 复合电极; TiO_2 光催化; 降解; 偶氮染料

中图分类号: O644.14 文献标识码: A

Photocatalytic Degradation of Azo Dye

Using a Novel Composite Elelectrode*

Huang Xingjiu^{a,b}, Ye Gang^a, Liu Wei^b, Wang Lianchao^a, Cai Naicai^c, Liu Jinhuai^{b,**}

(a. Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Hefei Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031;

c. College of Chemistry and Molecule Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract A novel composite electrode which had functions of synthesizing H_2O_2 and photocatalysis was reported and characterized by X-rays diffraction and SEM. This double function composite electrode was prepared by the Sol-gel method of loading photocatalyst TiO_2/AC on a novel carrier which could synthesize H_2O_2 and separate photogenerated electrons (e^-) and holes (h^+) efficiently, resulting in improving the reaction rate. In the photo reactor, the composite electrode was used as a cathode, Ru-Ti-O electrode used as an anode lower pressure Hg lamp used as a light source. The combining oxidation of photochemistry and photocatalysis existed at the same interface of electrode-solution. Experiments showed that TiO_2 was an anatase phase and homogeneously distributed on the surface of active carbon (AC). So, the effective surface area of the photocatalysts and their absorbability for organic molecules could be increased, providing high concentration environments of organic molecules around TiO_2 particles and resulting in the enhancement of photocatalytic activity of TiO_2 . Although the surface of air electrode was covered with photocatalyst TiO_2/AC , the current efficiency in H_2O_2 synthesis of the composite electrode was higher as the current density was $15 A/cm^2$ and the efficiency reached about 80%. The experimental results also showed that the composite electrode played an important role in enhancing the oxidation rate of azo dye molecule (activated red K-2BP), in 3 min, the decolorizing rate could reach about 49%, and the removing COD rate could reach about 47%

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (60274061).

** Corresponding author. E-mail: Jhliu@mail.iim.ac.cn Received 24 November 2002; in final form 26 March 2003.

only in 80 min.

Key words Composite electrode, TiO_2 photocatalyst, Degradation, Azo dye

1 引言

利用半导体光催化降解水中污染物已为许多研究所证实. 它可对水中有机物实现矿物化(即生成 CO_2 、 H_2O 、有机小分子等)的降解, 具有 COD (Chemical Oxygen Demand) 去除率高, 无二次污染等独特优点, 这个过程通常被称为高级氧化工艺 (Advanced Oxidation Process, AOP), 它实际上是一种基于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)中间体反应并达到使有机物彻底降解的过程.

较早研究的是半导体悬浮体系, 但 TiO_2 光催化剂的后期处理和回收比较困难, 使用过程中会发生催化剂聚合、活性降低的现象, 使其在实际应用中受到限制. 近年来, 人们对负载型 TiO_2 光催化体系的研究进行得十分活跃^[1-2]. 有采用半导体 SnO_2 ^[3]、空心玻璃球^[4]、玻璃纤维^[5]、普通(导电)玻璃片^[6]等各种材料作载体的研究; 有通过改变制备条件得到纳米 TiO_2 光催化剂^[7-10]和通过掺杂^[11]来改变光催化性能的研究; 也有用聚四氟乙烯(PTEE)作防水剂的碳电极作阴极, 用 O_2 作原料合成 H_2O_2 以获得强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 来提高光催化性能的研究^[12].

我们首次提出了用活性炭和空气电极作 TiO_2 光催化剂的载体, 即用溶胶-凝胶法将 TiO_2 负载在第一载体活性炭(AC)上, 然后再把这种活性炭固定在第二载体空气电极上, 构成一种新型光催化复合电极. 这种复合电极巧妙地将光化学和光催化降解技术结合在同一反应器内, 并达到了 $1+1>2$ 的协同效果, 对环境治理技术的提高具有十分现实的意义. 关于空气电极的功能和结构原理已有报道^[13], 本工作以偶氮染料分子活性艳红(K-2BP)为目标反应物, 研究了新型复合电极对 TiO_2 光催化反应速度的影响.

2 实验

2.1 复合电极的制备

复合电极由 TiO_2/AC 光催化层及其载体构成. 载体由防水透气膜(从空气中吸附 O_2)、导电网(向电极输送电流)、催化膜(O_2 被还原产生 H_2O_2 的地点)组成.

载体的制备: 首先制备透气膜和催化膜, 它们

分别是用乙炔黑、活性炭作原料, 与乳剂聚四氟乙烯(含表面活性剂 op)按一定比例调匀后, 用碾膜机碾压而成的, 其厚度分别为 1 和 0.1 mm. 用丙酮将膜中的 op 抽提干净, 然后用油压机将透气膜、催化膜及金属导电网(铜网镀银, 置于两块透气膜之间)压合在一起, 在 360°C 下烧结成型.

TiO_2/AC 光催化剂的制备: 取一定量活性炭放入烧杯中, 加入一定量的自制 TiO_2 溶胶^[13], 搅匀, 抽滤, 将滤料放入马弗炉, 在 120°C 下烘干 15 min, 将烘干的滤料转移到研钵中, 研细后, 重复上述操作 10 次以上, 最后一次的滤料放在 550°C 的马弗炉中恒温 30 min, 制得锐钛矿型 TiO_2/AC 光催化剂. 冷却后, 将其表面未被粘结的 TiO_2/AC 粉末刷掉即成为复合电极.

TiO_2/AC 光催化剂负载在载体上: 在载体的催化膜表面先均匀涂一层聚四氟乙烯乳胶液, 然后用分样筛将 TiO_2/AC 光催化剂均匀地覆盖在它的上面, 经碾压放入马弗炉中, 在 360°C 下烧结 30 min.

2.2 光催化膜的表面形貌观察

取负载有 TiO_2 的活性炭少许, 用日本 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察膜的表面形貌及颗粒大小.

2.3 TiO_2 晶型分析

取少许负载有 TiO_2 的活性炭, 用日本 Rigaku D/max-rB 型射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)进行衍射分析.

2.4 反应装置与测量方法

反应装置如图 1. 反应槽用有机玻璃制作. 体积为 450 mL, 反应槽两侧粘结复合电极作阴极反应槽的中央放置钉钛不溶性阳极. 光源置于阴极与阳极间(8 W 的低压汞灯, 波长 254 nm). 复合电极的工作电流由恒流稳压仪供给. 反应在室温下进行.

电极产生 H_2O_2 电流效率的测量: 采用常规的高锰酸钾滴定法测量电极在一定电流密度下工作 10 min 后(无光照)溶液的 H_2O_2 浓度, 然后按 2 电子反应和法拉第定律计算相应条件下的理论浓度值, 二者之比则为电极产生 H_2O_2 的电流效率.

偶氮染料分子(K-2BP)氧化速度测量: 用日本岛津 UV-160 型紫外分光光度计测量反应前和反应过程中溶液的吸光度后分析其浓度变化.

偶氮染料分子(K-2BP)矿物化速度测量: 用江

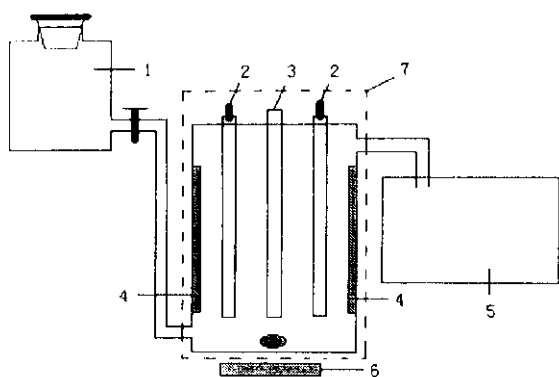


图 1 新型反应器实验装置示意图

1. 高位槽; 2. 光源(8 W, $\lambda = 254$ nm); 3. Ru-Ti-O 电极;
4. 空气电极; 5. 废液缸; 6. 磁力搅拌器; 7. 光反应器

Fig. 1 The schematic diagram of the novel reactor

1. Water trough; 2. Hg lamp; 3. Ru-Ti-O electrode;
4. Air electrode; 5. Waste liquid vessel;
6. Magnetic stirrer; 7. Photo reactor.

苏电分析仪器厂的 HH-5 型化学耗氧量测定仪测量溶液中 COD 的变化。

溶液用 AR 级化学试剂和二次蒸馏水配制. 空白溶液(含 K_2SO_4 0.25 mol/L)作电解质. 染料为活性艳红(K-2BP)型单偶氮染料, 浓度为 50 mg/L.

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 晶型

通过对 TiO_2 膜的 X 射线衍射, 测得的结果与 TiO_2 的标准谱相对照^[14]可以知道, 本方法制备得 TiO_2 膜具有锐钛矿型结构而不是金红石型. 锐钛矿型 TiO_2 和金红石型 TiO_2 的结晶属正方晶系, 但二者的钛原子与氧原子的立体配置不同, 锐钛矿型 TiO_2 的 Ti、O 原子排列不如金红石型 TiO_2 的 Ti、O 原子排列得整齐、紧密, 锐钛矿型 TiO_2 表面较松散, 密度也较小^[15](锐钛矿型 TiO_2 密度: 3.84 g/cm³; 金红石型 TiO_2 密度: 4.22 g/cm³). 我们根据文献^[16]所提供比表面的测定方法, 采用 BET 容量法测定出二者的比表面积: 锐钛矿型 TiO_2 比表面积为 13 m²/g, 金红石型 TiO_2 比表面积为 6 m²/g, 锐钛矿型 TiO_2 比表面积比金红石型 TiO_2 大得多. 同时, 锐钛矿型 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV, 而金红石型 TiO_2 的禁带宽度为 3.0 eV, 光激发产生的电子-空穴对容易复合, 从而降低粒子的催化活性. 因此, 选择锐钛矿型 TiO_2 作光催化剂.

3.2 TiO_2/AC 光催化层的表面特征

图 2 为 TiO_2/AC 光催化剂不同倍数的扫描电镜 (SEM) 照片. 从照片可以观察到粒径约数十纳米的 TiO_2 微粒呈弥散状高度分布在活性炭表面, 并有许多微孔. TiO_2/AC 光催化剂的这一特征使复合电极表面成为一种高比表面、微多孔的结构. 同时, AC 具有巨大比表面, 对有机物分子有很强的吸附能力, 用它作载体势必会增加 TiO_2 光催化剂有效表面积, 提高液相中有机物分子在 TiO_2 表面的富集浓度, 有利于提高有机物分子的光降解速度.



a. $\times 10000$



b. $\times 20000$

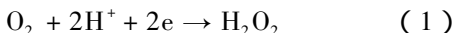
图 2 实验制备 TiO_2 膜的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrograph of TiO_2/AC photocatalyst

3.3 复合电极合成 H_2O_2 的电流效率

图 3 是复合电极以空白 K_2SO_4 溶液为标准, 不使用紫外灯照射, 在不同电流密度下合成 H_2O_2 的电流效率的变化趋势. 由图 3 曲线 a 看出, 表面未担

载 TiO₂/AC 光催化剂的“新型载体”具有合成 H₂O₂ 的良好性能(曲线 a),说明空气中的 O₂ 经透气层扩散到催化膜表面上,发生的反应主要是 2 电子的还原反应:



当表面负载 TiO₂/AC 光催化剂后,合成 H₂O₂ 的电流效率虽有所降低(曲线 b),但在 $i = 15\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,仍达 80% 以上(仅降低 6%),说明 TiO₂/AC 光催化层的微多孔为 H₂O₂ 由里向外的扩散提供了良好的通道.

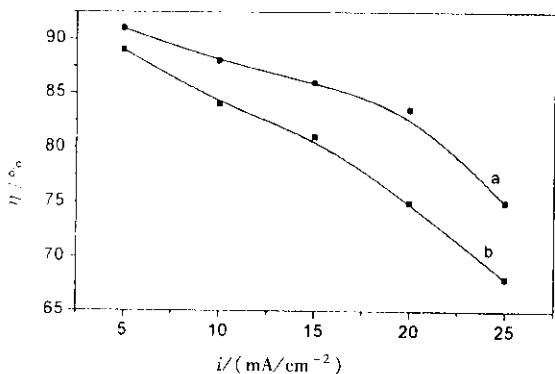


图 3 不同电流密度下电极合成 H₂O₂ 的电流效率

a. 新型载体; b. 新型载体/TiO₂/AC.

Fig. 3 Current efficiency in H₂O₂ synthesis under different current densities

a. The novel substrate; b. The novel substrate/TiO₂/AC.

3.4 偶氮染料分子活性艳红在不同反应体系中的氧化降解速度

偶氮染料分子活性艳红在不同反应体系中的氧化脱色速度的测量结果见图 4. 从图中曲线 1、2、3 的比较可见,偶氮染料分子在体系 3 中的脱色速度要显著大于体系 1 和 2. 例如,反应 12 min,其脱色率可达 70% 左右,而体系 2 只有 25%,体系 1 仅有 10% 左右. 由此可见,空气电极的作用是很重要的. 从图 4 中曲线 3、4 的比较可见,在相同的时间内,后者的降低要比前者快得多. 反应 3 min,体系 4 的脱色率可达 49%,而体系 3 只有 18%. 从图 4 可以得出,将 TiO₂ 负载于活性炭上,并把它们负载于空气电极表面,对于提高的光催化反应效率十分有利.

为了进一步证实复合电极对有机分子的降解作用,实验还分别测定了在三种不同的体系即 TiO₂ 膜/AC/空气电极//Ru-Ti-O、TiO₂/Ti//Ti 和空气电极//Ru-Ti-O 中活性艳红溶液 COD 随反应时间的变

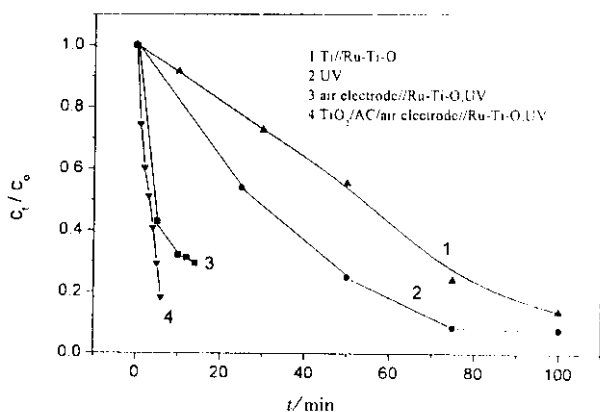


图 4 不同条件下活性艳红(K-2BP)的氧化脱色速度($i = 5\text{mA}/\text{cm}^2$)

C_0 、 C_t 分别为活性艳红的起始浓度和剩余浓度.

Fig. 4 The decolourizing rate of active red (K-2BP) under different conditions ($i = 5\text{mA}/\text{cm}^2$) C_0 and C_t are the initial and residual concentration of activated red respectively.

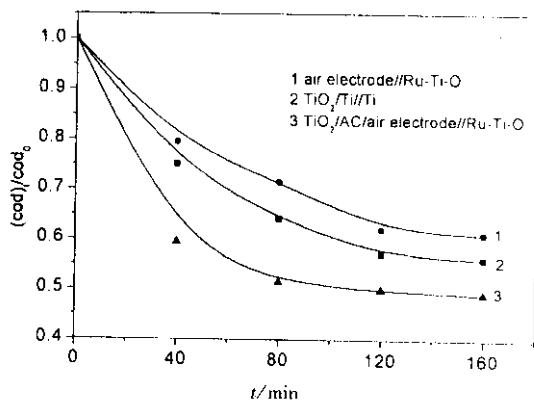


图 5 三种电极体系中活性艳红(K-2BP)的矿物化速度的比较 (pH=7, 紫外光照)

(COD)_t、(COD)₀ 为反应中和反应前溶液的 COD.

Fig. 5 The mineralization rate of activated red (K-2BP) in different systems (pH=7, UV irradiation) (COD)_t: Data during reaction; (COD)₀: Data before reaction.

化结果如图 5 所示. 从图 5 曲线 1、2 的比较可以看出, TiO₂ 的光催化作用比空气电极生成 H₂O₂ 带来的效果要明显; 比较曲线 2、3 可以看出, 同样都存在 TiO₂ 膜, 只是载体不同, 但由于空气电极能够有效地分离光生电荷, 同时又能给反应现场提供生成 ·OH 自由基的物质源——H₂O₂, 遂使 TiO₂ 膜/AC/空气电极//Ru-Ti-O 体系获得了最佳的矿物化

速度. 例如, 反应经历仅 80 min, 在新型光催化体系中, COD 去除率可达 47%. 由此, 进一步说明了新型载体改善了其表面的 TiO₂ 的光催化活性.

综合图 4 和图 5 的实验结果可以得出, 将 TiO₂ 负载于活性炭上, 并把它们负载于空气电极表面, 对于提高 TiO₂ 的光催化反应效率十分有利, 因此, 这种复合型电极比单一的空气电极及传统的 TiO₂/Ti 光催化电极对活性艳红(K-2BP)的氧化脱色速度贡献要突出.

4 结 论

成功地制备了一种新型复合电极用于光催化反应. 新型复合电极即用溶胶-凝胶法将 TiO₂ 负载在第一载体活性炭上, 然后再将负载有 TiO₂ 的活性炭固定在第二载体空气电极上; X 射线衍射实验测得 TiO₂ 为锐钛矿型; 通过 SEM 观察 TiO₂ 微粒大小约数十个纳米, 在活性炭表面呈很高的分散度; 空气电极表面担载 TiO₂/AC 光催化剂后, 合成 H₂O₂ 的电流效率仍然可观, 在 $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ 时仍达 80%; 光催化活性实验证明, 在含复合电极的新型光催化体系中, 偶氮染料分子活性艳红(K-2BP)的氧化脱色和矿物化速度显著提高, 反应仅 6 min, 脱色率可达 82%, 反应仅 80 min, COD 去除率可达 47%.

当然, 这种新型复合电极对有机物进行光降解还有很多因素值得探讨, 例如 TiO₂ 的负载量、空气电极对分离光生电荷的作用、工作电流密度、溶液 pH 值、有机分子的吸附行为等等, 还有降解反应动力学, 我们将有进一步的报道.

参 考 文 献

- [1] Coleman H M, Eggins B R, Ryrne J A, *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **24**: 1
- [2] Muller T S, Kumar M P G, Ltoh K, *et al.* *Chemosphere*, 1998, **36**: 2043
- [3] Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**: 841
- [4] Chen Shifu (陈士夫), Liang Xin (梁新), Tao Yuewu (陶跃武), *et al.* *Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 1999, **17**: 85
- [5] Chen Shifu (陈士夫), Zhao Mengyue (赵梦月), Tao Yuewu (陶跃武), *et al.* *Environmental Science (环境科学)*, 1996, **17**(4): 33
- [6] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al.* *Chem. Rev.*, 1995, **95**: 69
- [7] Tong Shaoping (童少平), Leng Wenhua (冷文华), Zhang Zhao (张昭), Zhang Jianqing (张鉴清). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 65
- [8] Ding Yanwei (丁延伟), Wu Ying (吴纛), Fan Chongzheng (范崇政). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 465
- [9] Sheng Hangyan (沈杭燕), Zhang Jinxia (张晋霞), Tang Xinshuo (唐新硕). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 497
- [10] Zhou Huajun (周华军), Wang Dazhi (王大志), Liu Jinhua (刘金华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 61
- [11] Chen Yunxia (陈云霞), Liu Weimin (刘维民), Zhang Pingyu (张平余), Shao Shijun (邵士俊). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 1574
- [12] Brillas E B, Bastida R M, Lloa E. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**: 1733
- [13] Cai Naicai (蔡乃才), Wang Yaping (王亚平), Peng Zhenghe (彭正合). *Photographic Science and Photochemistry (感光科学与光化学)*, 1999, **17**: 128
- [14] Huang Xingjiu (黄行九), M. Dissertation (硕士学位论文), Wuhan (武汉): Wuhan University (武汉大学), 2001.
- [15] Oki Zuyi (尾崎萃), Tamaru Kengi (田丸谦二), Taaruk Ikougi (田部浩三), *et al.* *Handbook of catalyst (催化剂手册)*, Translated by a translation group of Handbook of Catalyst (《催化剂手册》翻译小组译), Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1982. 320
- [16] Fudan University (复旦大学), *et al.* *Experiment of Physical Chemistry 2th Ed.* (物理化学实验, 第二版), Beijing (北京): High Edu. Press (高等教育出版社), 1998. 191