

电助光催化氧化反应器的类型和设计要点

王海燕 蒋展鹏 杨宏伟

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 电助光催化反应器提供了通过外加电场提高光催化技术处理效率的场所,其构型是决定电助光催化反应效率和进行机理研究的关键要素。本文对当前电助光催化研究中采用的反应器的类型进行了综述,并提出电助光催化反应器设计的一些要点。

关键词 光催化 电助光催化 电助光催化反应器

中图分类号 X703.3 文献标识码 A 文章编号 1008-9241(2005)10-0084-04

Types and design principle of EAP reactors

Wang Haiyan Jiang Zhanpeng Yang Hongwei

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

Abstract The reactor of electrichemically assisted photocatalysis (EAP) provides the location where the efficiency of photocatalysis could be improved by an exert electric field. Its configuration is a key factor for the efficiency of EAP and the research of EAP mechanism. This paper summarized the types of EAP reactors and proposed some principal points in designing EAP reactors.

Key words photocatalysis; electrichemically assisted photocatalysis (EAP); EAP reactor

自从1972年Fujishima等^[1]发现悬浮的 TiO_2 微粒可以电解水以来,半导体光催化技术作为一种具有高效、无毒、节能等特点的高级氧化技术被广泛研究,以缓解日益严峻的环境污染问题^[2]。遗憾的是,长期以来,光催化技术的处理效率始终难以达到在实际中应用的水平,主要原因就在于光生电子和空穴的复合率高,抑制了二者同溶液中物质的反应^[3-5]。为此,人们提出了利用外加电场来提高光催化效率的技术,称为“电助光催化技术”。光生电子在外加电场的作用下迁移至对电极,光生空穴在表面得以积累并进一步发生反应,外加电场促进了光生电子和光生空穴的分离,提高了光催化的效率。

电助光催化反应器是进行施加外电场并进行光催化反应的场所,它的构型涉及到光源、电场、催化剂和待处理溶液的位置关系、恒温装置、促进物质传输的手段以及反应进行的氛围等方面,是决定电助光催化效率和研究电助光催化过程机理的关键因素,因此,对电助光催化反应器类型和设计开发的研究十分重要。

1 电助光催化反应器的类型

由于要利用光源及对半导体空间电荷层施加电场,电助光催化反应器的形式与光电化学电池(photoelectrochemical cell, PEC)十分相似。不同的分类

原则,可将电助光催化反应器归为不同的类型。

1.1 固定膜式反应器与悬浮态反应器

根据催化剂在反应器中的形态,可分为固定膜式反应器与悬浮态反应器。大多数研究采用固定膜式反应器,即将半导体薄膜固定在导电基材上作为工作电极,这种类型的反应器克服了悬浮系统中需对催化剂进行后续处理的问题,使连续操作成为可能,不足之处在于催化剂表面积与反应器体积之比小,有待通过反应器内催化剂的布置设计来提高。大多数研究选择导电玻璃^[2,3-5]和钛板^[6]为负载催化剂的基材。使用最多的半导体催化剂为锐钛矿型的 TiO_2 ,此外 SnO_2 、 WO_3 、 ZnO 、 CdS 、 ZnS 、 SrTiO_3 和 Fe_2O_3 等半导体材料也具有一定的光催化活性。以 TiO_2 为例,固定方法有溶胶-凝胶法^[2,3-5]、阳极氧化法^[7]、脉冲激光沉积法^[3]、直流磁电管喷溅沉积法^[8]、涂覆 TiO_2 粉末法^[9]、高温氧化法^[10]、分子束法^[11]、化学气相沉积法^[12]等。此外,有学者将具有不同能带结构的半导体耦合固定在基材上以进一步提高光生电子和空穴的分离,还有学者将2种不同

基金项目:清华大学“985”基金项目

收稿日期:2004-05-25; 修订日期:2004-10-11

作者简介:王海燕(1976~),女,博士,从事光催化氧化等高级氧化技术研究。E-mail: wanghaiyan@tsinghua.edu.cn

方法制备的 TiO_2 先后固定在基材上得到比单一方法制备的 TiO_2 催化剂更好的电助光催化效率^[13], 将 Ag 或 Cu 沉积在 TiO_2 表面进行电助光催化试验, 发现金属的表面沉积会提高 TiO_2 的电助光催化效率^[14]。一般来说, 涂覆 TiO_2 粉末法的活性较高, 但固定强度低, 容易流失。溶胶-凝胶法相对简单且成本低, 并且保持了半导体颗粒的光物理和光化学性质, 在反应中显示出与悬浮液相近的选择性和效率, 是常用的制备方法。脉冲激光沉积法制备的 TiO_2 光吸收效率高, 无杂质, 通过控制不同的气体含量可以得到不同晶型的 TiO_2 。分子束法和化学气相沉积法的成本较高。导电玻璃基材具有从两侧均可以进行辐照的特点, 有助于对电助光催化机理的研究。从实际应用来说, 以 Ti 板为基材更为可行, 一些制备方法, 如高温氧化法, 要求必须以 Ti 板为基材。

悬浮态反应器^[15,16]的优点在于催化剂表面积与反应器体积之比大, 但需要对催化剂进行后续处理, 即通过过滤、离心等方法将催化剂与溶液分离, 此外, 增加催化剂的用量可以提高面体比, 但同时增加了对光的散射和屏蔽作用, 无法进一步提高电助光催化的效率。An T. C. 等^[15]设计了一种新型的悬浮式电助光催化反应器, 他们以位于圆柱形反应器上部的微孔 Ti 板做阳极, 另一个位于反应器底部的微孔 Ti 板做阴极, 同时做布气板, 以 P25 型 TiO_2 粉末为催化剂, 以放置在反应器中心石英管内的高压汞灯为光源, 对甲酸溶液进行光电降解, 他们发现, 在 0~5 V 的电压范围内, COD 去除率随电压的上升而上升, 且具有协同作用。再增大电压, COD 去除率不变。这说明对悬浮体系外加电场也能提高光催化的效率。不论悬浮态反应器的处理效率如何提高, 始终存在催化剂与溶液分离的问题, 这是制约此类反应器发展的瓶颈问题。

1.2 两电极系统反应器与三(多)电极系统反应器

根据电化学体系的电极数目, 可分为两电极系统(阳极和阴极)反应器^[17,18]与三电极系统(工作电极、辅助电极和参比电极)反应器^[2,3-5], 甚至多电极系统(多个工作电极、辅助电极和参比电极)反应器^[13]。固定膜反应器中, 多数研究采用三电极体系, 即分别以催化剂电极为工作电极, 以金属导体如铂、铂黑、铜、石墨和不锈钢等为对电极, 以饱和甘汞电极(SCE)或 Ag/AgCl 电极为参比电极。三电极体系可以准确控制工作电极电位, 对研究反应机理是十分必要的。一些研究^[17,18]采用两电极体系, 即以催化剂电极为阳极、以金属电极为阴极, 在两极间施加电压, 这种体系试验条件简单, 易于操作, 适于应用研究, 但不能得到阳极电位的信息, 在机理阐述上

缺乏依据。Horikoshi S. 等^[13]设计了含有多个电极的圆柱形电助光催化反应器, 如图 1 所示, 并比较了不同电极数目、面积和位置对苯磺酸降解的影响, 得到催化剂总面积越大、总面积相同时催化剂电极个数越多、催化剂电极排列越紧密, 对苯磺酸的处理效果越好的结论, 即图 1 中(M5)的效果最好。

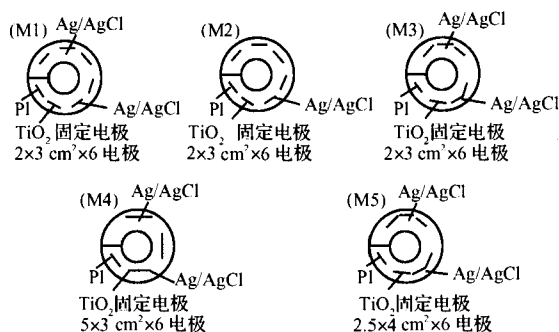


图 1 多电极系统电助光催化反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of EAP reactor consisted of several electrodes

1.3 单室反应器与双室反应器

根据工作电极与对电极处的反应是否在空间上被分开, 可分为单室反应器与双室反应器。为了避免工作电极和对电极处的反应及其产物互相干扰, 一些研究^[4,5]采用双室反应器, 两电极室一般用膜、盐桥或多孔玻璃板隔开, 常见的是 H 型电解池, 如图 2 所示。当将对电极也置于工作电极室时, 双室反应器转变为单室反应器。双室反应器的优点是将两极反应从空间上分开, 可以更充分地利用光生电子的作用, 如还原金属离子、 CO_2 、 O_2 等。但 Leng W. H. 等^[10]发现, 使用双室反应器时阳极室对苯胺的氧化效率低于单室反应器, 原因在于双室反应器中两室的 pH 变化较大, 阳极室 pH 降低, 阴极室 pH 升高, 而单室反应器中 pH 基本不变。pH 的降低是不利于苯胺降解的。

1.4 低电压系统反应器与高电压系统反应器

根据所施加的阳极电位的大小, 电助光催化反应器可分为高电压系统反应器和低电压系统反应器。一般的电助光催化研究所选择的电位窗口为暗态条件下不产生明显的电流的电位范围, 以排除电解作用的干扰。所施加的工作电极电位较小(0~1.5 V, 相对于标准氢电极), 空间电荷层两侧的电压也较小, 即低电压系统反应器^[3-5]。从电助光催化的原理来说, 只要所加电位正于半导体的平带电

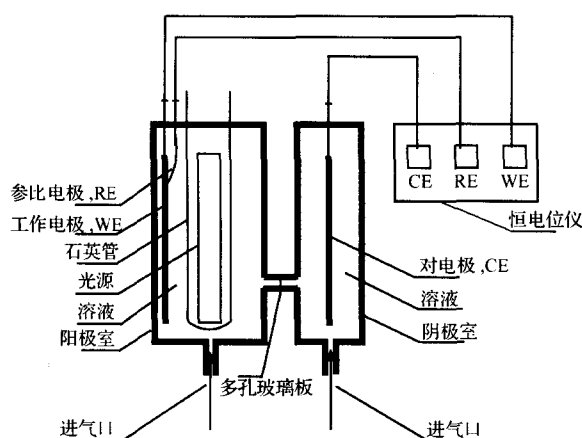


图2 “H”型电助光催化反应器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of “H” type EAP reactor

位(如 TiO_2 , $E_{fb} \approx -0.24 \text{ V}$, 相对于标准氢电极, $\text{pH} = 7$), 就可以促进光生电子和空穴的分离。因此, 对催化剂工作电极施加数十至数百毫伏的阳极电位, 就可以使光生电子和空穴得到充分分离。在悬浮态反应器中多在两极间施加高电压, 如 An T. C. 等^[15] 分别采用圆柱形和槽式的两电极系统反应器, 在两极间施加高电压, 如图3所示。这种系统中不可避免地同时伴有水的电解的问题。He C. 等^[5,14] 在固定膜式反应器中对 Ag 或 Cu 沉积的 TiO_2 /导电玻璃电极施加较高的阳极电位电助光催化氧化甲酸, 发现沉积在催化剂表面的 Ag 或 Cu 被氧化溶解到溶液中, 处理效率急剧下降, 他们通过脉冲方式施加电位以避免催化剂的失活。Sun C. C. 等^[19] 用 TiO_2/Ti 电极电助光催化处理 NO_2^- , 施加 $0 \sim 4 \text{ V}$ (相对于 Ag/AgCl 电极) 的阳极电位, 发现电位为 2 V (相对于 Ag/AgCl 电极) 时即可达到最高的降解效率, 进一步增大电位, 降解效率保持不变。

1.5 光源及其他反应器要素的设置

电助光催化过程所需的光源可位于反应器外, 通过石英窗口辐射到催化剂表面, 即外辐照式电助光催化反应器, 也可位于反应器中心, 即浸入式电助光催化反应器。浸入式的优点是辐射均匀并能充分利用光源的辐射能量, 在电助光催化的应用研究中使用广泛。其缺点是体系的冷却比较困难, 灯的寿命也会降低。外辐照式的优点是冷却方式灵活、简便、可靠, 光源使用寿命长。缺点是光源有效光的利用率低, 在理论研究中使用较多。电助光催化反应器中使用的光源的种类和个数也很不相同, 常用的光源有高、中、低压汞灯, 氙灯, 钨灯, 卤素灯及各种

激光灯, 它们的主波长和光强不同, 应根据半导体的禁带宽度来选择。

此外, 为了提高反应器内的物质传输速率, 可以通过在反应器外设置贮水槽进行溶液循环或向反应器内通气的方式达到, 但通气种类的不同会导致反应进行的氛围不同, 对电助光催化的过程和效率有影响。电助光催化反应一般在恒温条件下进行以避免温度因素的影响, 恒温方式有设置双层反应器外壁或双层石英灯管通入冷却水和冷却贮水槽等方式。

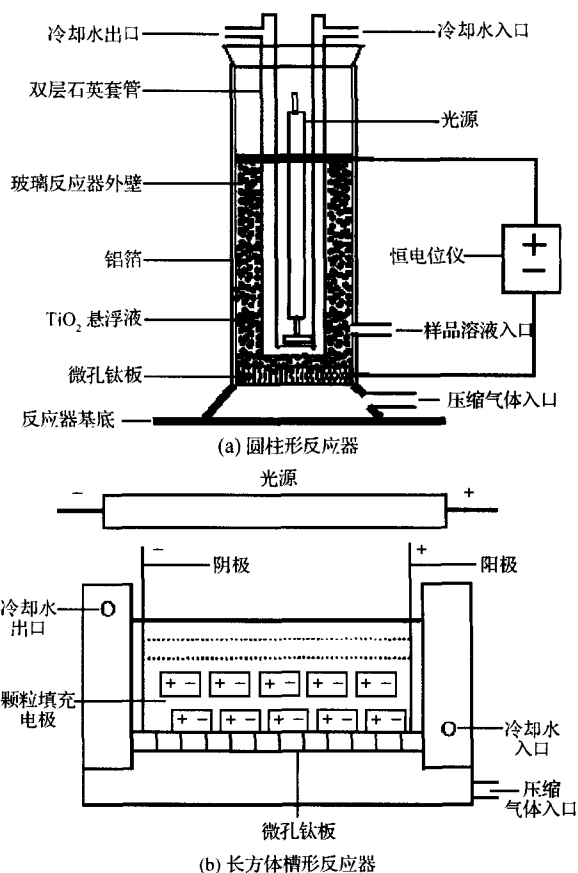


图3 施加高电压的两电极悬浮态电助光催化反应器示意图

Fig. 3 Schematic diagram of two electrode EAP reactor consisted of suspended photocatalyst and applied with high voltage

2 电助光催化反应器的设计要点

电助光催化反应器设计中的核心问题是如何提高对光的利用效率, 如何增加催化剂与溶液接触的面积, 如何对半导体空间电荷层施加电场以及如何促进反应物的物质传输效率等问题。由于目前电助光催化技术仍处于实验室研究阶段, 尚未有实际应用的报导, 因此, 反应器更多的是用于验证外加电场

对光催化作用的促进作用及其机理研究,对如何更合理地设计反应器以提高其光电利用效率和综合性能还未开展很深入的研究,但是仍有少数研究者着重在这方面进行了思考并设计出一些新型电助光催化反应器^[13,15]。设计开发电助光催化反应器的基本步骤如下:

(1)明确研究目的——机理研究或应用研究,根据研究目的初步选定反应器类型,如机理研究应选用低电压三电极体系反应器,应用研究则可选范围相对宽一些。

(2)选择反应器的各组成要素,包括光源、催化剂、电场施加设备——恒电位仪或直流稳压电源、反应溶液(支持电解质和待处理物质)、冷却方式、反应氛围及溶液的搅拌设备。注意各要素的基本要求,如光源的主波长应大于半导体光催化剂的禁带宽度,支持电解质的浓度应使溶液电阻足够小从而使恒电位能准确测定工作电极电位,溶液的搅拌强度应保证溶液的空间均匀性等。

(3)根据所选择的要素确定它们的相互空间位置。

(4)在电助光催化应用研究中应注意改进各要素,以取得最佳的成本收益。其中最重要的是改进催化剂的性能,获得量子转化效率高的催化剂是达到高的电助光催化效率的根本途径。此外,目前多采用固定膜式的二维反应器,体系的面体比较小,电极的传质能力差,因此,把电极做成具有多孔结构,扩大电极表面积是提高电助光催化效率的行之有效的方法。一些学者^[15]已经提出了三维电极的概念。在选择对电极时,可在金属表面电镀一薄层铂,既可获得性能稳定的对电极,又大大节约了成本。

参考文献

- [1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **1972**, 238:37 ~ 38
- [2] Taghizadeh A., Lawrence M. F., Miller L., et al. (Photo)electrochemical behavior of selected organic compounds on TiO₂ electrodes. Overall relevance to heterogeneous photocatalysis. *Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2000**, 130 (2 ~ 3):145 ~ 156
- [3] Hidaka H., Ajisaka K., Horikoshi S., et al. Comparative assessment of the efficiency of TiO₂/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 138 (2):185 ~ 192
- [4] Waldner G., Pourmodjib M., Bauer R., et al. Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes. *Chemosphere*, **2003**, 50 (8):989 ~ 998.
- [5] He C., Xiong Y., Chen J., et al. Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, 157 (1):71 ~ 79
- [6] Dunlop P. S. M., Byrne J. A., Manga N., et al. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 148 (1 ~ 3):355 ~ 363
- [7] 刘惠玲,周定,李湘中,等. 网状 Ti/TiO₂ 电极光电催化氧化若丹明 B. *环境科学*, **2002**, 23 (4):47 ~ 51
- [8] Rodriguez J., Gomez M., Niklasson G. A., et al. Sputter-deposited Ti oxide films used for photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36 (15):3699 ~ 3705
- [9] Hidaka H., Shimura T., Ajisaka K., et al. Photoelectrochemical decomposition of amino acids on a TiO₂/OTE particulate film electrode. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 109 (2):165 ~ 170
- [10] Leng W. H., Zhang Z., Zhang J. Q. Photoelectrocatalytic degradation of aniline over rutile TiO₂/Ti electrode thermally formed at 600 degrees C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 206 (1 ~ 2):239 ~ 252
- [11] Siripala W., Ivanovskaya A., Jaramillo T. F., et al. A Cu₂O/TiO₂ Heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2003**, 77 (3):229 ~ 237
- [12] Hitchman M. L., Tian F. Studies of TiO₂ thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 538 (13):165 ~ 172
- [13] Horikoshi S., Satou Y., Hidaka H., et al. Enhanced photocurrent generation and photooxidation of benzene sulfonate in a continuous flow reactor using hybrid TiO₂ thin films immobilized on OTE electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**, 146 (1 ~ 2):109 ~ 119
- [14] He C., Xiong Y., Zhai X. H. Improving photocatalytic activity of Cu-loaded TiO₂ film using a pulse anodic bias. *Catal. Comm.*, **2003**, 4 (4):183 ~ 187
- [15] An T. C., Xiong Y., Li G. Y., et al. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2002**, 152 (1 ~ 3):155 ~ 165
- [16] 吴合进,吴鸣,谢茂松,等. 增强型电场协助光催化降解有机污染物. *催化学报*, **2000**, 21 (5):399 ~ 403
- [17] Harper J. C., Christensen P. A., Egerton T. A., et al. Mass transport characterization of a novel gas sparged photoelectrochemical reactor. *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31 (3):267 ~ 273
- [18] Ichikawa S., Doi R. Photoelectrocatalytic hydrogen production from water on transparent thin film titania of different crystal structures and quantum efficiency characteristics. *Thin Solid Films*, **1997**, 292 (1 ~ 2):130 ~ 134
- [19] Sun C. C., Chou T. C. Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrite ion by using rutile form of TiO₂/Ti electrode. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 151:133 ~ 145