

三维电场协同 TiO_2 光催化降解水中双酚 A 的研究

付 川^{1,2}, 郭劲松¹, 潘 杰², 李廷真²

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2 重庆三峡学院 化学与环境工程系, 重庆 404000)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2/Ti 膜电极, 设计了三维电极电助光催化降解反应装置, 并将其用于降解水中的双酚 A。结果表明, 三维电场协同 TiO_2 光催化氧化技术对双酚 A 的降解效果较好, 反应 120 min 后降解率可达 100%; 在本试验条件下, 最佳阳极偏电压为 8 V; 当溶液的电导率较小时, 增大电导率有利于对双酚 A 的降解, 但当电导率较大时, 对双酚 A 的降解率反而随电导率的增大而逐渐减小; 电助光催化降解双酚 A 的反应符合表观一级动力学方程。

关键词: 三维电场; TiO_2 ; 电助光催化; 双酚 A

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)07-0079-04

Degradation of Bisphenol A by TiO_2 Photocatalysis Assisted with Three-dimensional Electric Field

FU Chuan^{1,2}, GUO Jin-song¹, PAN Jie², LI Ting-zhen²

(1. Key Laboratory of Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment <Ministry of Education>, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2 Department of Chemical and Environment Engineering, Chongqing Three Gorges College, Chongqing 404000, China)

Abstract: The TiO_2/Ti film electrode was prepared by sol-gel method. A photocatalytic degradation reactor assisted with three-dimensional electrode was designed and applied to degrade bisphenol A (BPA). The results show that the degradation efficiency of BPA by TiO_2 photocatalysis assisted with three-dimensional electric field is good, and the degradation rate of BPA reaches 100% after 120 min. The optimal anode bias is 8 V under this experimental condition. Increasing conductivity is beneficial for degradation of BPA when the conductivity is smaller, but the degradation rate of BPA decreases with the increasing of conductivity when the conductivity is larger. The degradation of BPA accords with apparent first order reaction.

Key words: three-dimensional electric field; TiO_2 ; electrically assisted photocatalysis; bisphenol A (BPA)

纳米 TiO_2 因其较高的氧化能力、化学稳定性好、无污染等特点, 已作为一种环境友好技术被广泛应用于降解水体和空气中的污染物^[1]。为了提高光催化剂的催化效率, 诸多研究^[2,3]报道了表面修

饰、金属沉积、光敏化等技术对光催化活性的增强作用, 大量的研究关注于提高 TiO_2 光催化的效率。1994 年, 美国科学家 Kim 首次报道了采用光电协同催化方法处理有机废水^[4], 大大提高了光催化效

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目 (渝科 020067); 重庆市教委基金资助项目 (KJ051108)

率。近年来,随着电助光催化研究的深入,光电协同使光催化降解技术向工业化迈开了重要的一步。Butterfield等^[5]把 TiO_2 做成膜电极,发现光催化降解苯酚的效率得到明显提高,但膜电极易失活。Konstantinou等^[6]研制了 TiO_2 泡沫镍电极,使光催化降解磷酸盐的效率大幅度提高。目前,电场协助光催化的研究工作多集中在上述具有二维特性的膜电极体系中,由于受膜电极单位活性面积的限制,在技术上很难大规模提高时空产率,使其在实际应用中受到一定限制。为此,笔者通过自制三维电极光催化反应器,提出了三维 TiO_2 立体电极协助光催化方法,并将其用于降解水中的双酚 A (BPA),此方法将具有二维特性的膜电极扩展到三维电极,旨在进一步提高电场协助光催化反应的时空效率。

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器

材料:钛酸丁酯,无水乙醇,无水乙酸,双酚 A,均为分析纯;Ti板,不锈钢板。

仪器:恒温水浴锅,D25 - 2F电动搅拌器,马福炉,D/MAX - 3型 X-ray线衍射仪,KYKY1000B型扫描电子显微镜,UV - 1800紫外分光光度计。

1.2 TiO_2 /Ti薄膜光电极的制备

将钛板用砂纸打磨,边打磨边用蒸馏水冲洗。为了去除钛板表面的杂质,将打磨好的钛板放在一定浓度的草酸溶液中浸渍,并将其加热到 90 ,维持约 2 h后取出并用蒸馏水冲洗干净,室温下晾干后待用。将 40 mL 酞酸丁酯与 150 mL 无水乙醇(作为分散剂)配成 A液,将 150 mL 乙醇、少量乙酸经超声波振荡后配成 B液。将 B液逐滴加入 A液中,经强力搅拌后形成均匀透明的溶胶。将干净的钛板垂直浸渍于溶胶中,以 5 cm/min的速度匀速提拉制得薄膜,待其凝胶化后放入马福炉中,先在 100 内加热 2 h,然后迅速升温至 200 ,再匀速升温至 700 加热 5 h,缓慢冷却后得到 TiO_2 /Ti催化电极^[7]。

1.3 电助光催化反应试验

电助光催化反应装置^[8,9]由光源、三电极电解池和恒电位仪组成,光源为 300 W 的高压汞灯,装置如图 1所示。自制的 TiO_2 /Ti薄膜电极作为工作电极(WE),甘汞电极为参比电极(RE),不锈钢板为对电极(CE),将配制好的处理液置于反应器中,开启空气泵向反应器通入空气(流量为 0.3 m³/h),接

通恒电位仪,调节电极电位,并开启高压汞灯。双酚 A 的浓度采用紫外分光光度法测定。

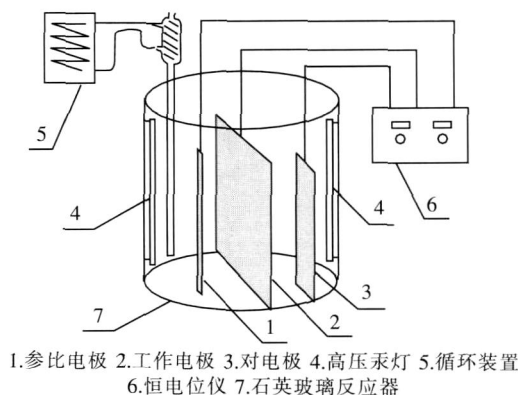


图 1 电助光催化反应装置

Fig 1 Schematic diagram of electrically assisted photocatalytic degradation reactor

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 /Ti薄膜催化剂的特性分析

对制得的 TiO_2 /Ti薄膜催化剂进行 X-ray分析,结果表明,热处理温度较低时催化剂主要为无定型态;热处理温度为 400 时,得到的催化剂全部呈锐钛矿晶型;当热处理温度 >450 时开始相变,出现金红石型衍射峰;当热处理温度为 700 时,金红石含量达 21%;由最强衍射峰的半高宽计算晶粒尺度可知,当热处理温度从 400 升到 700 时,晶粒尺度从 20 nm增至 60 nm。

将制得的 TiO_2 /Ti薄膜电极经 500 的热处理后,用扫描电子显微镜观察催化剂的型貌,结果表明,催化膜表面 TiO_2 粒子呈致密晶粒状,粒径 <100 nm。

2.2 不同催化条件对双酚 A 降解效果的影响

在双酚 A 浓度为 0.5 mmol/L、pH = 9、外加恒偏压为 8 V、反应时间为 120 min的条件下,考察了光催化、电催化、电场协助光催化等不同反应条件下对双酚 A 的降解效果,结果见图 2。

由图 2可以看出,仅在电催化的条件下,反应体系对双酚 A 的降解率很低;而在光电协同催化的作用下,反应体系的催化效率最高,反应 120 min后,双酚 A 在紫外区的吸收峰完全消失,说明双酚 A 基本被完全降解。三维电极协同光催化效率的提高,主要有以下原因: 三维电极体系提供的外加阳极偏压可增大 TiO_2 能带的弯曲量,减少电子和空穴的简单复合,促进光生载流子分离,增加空穴和羟基自

由基的数量,从而提高光催化反应的效率; 电解水副反应产生的大量高活性氧为光生电子提供了充分的捕获剂,从而降低了光生电子与空穴的复合几率;

利用三维电极技术大大增加了电极面积,从而大大提高了电解效率,并且产生更多的活性氧组分,使有机污染物的降解速率大大增加。

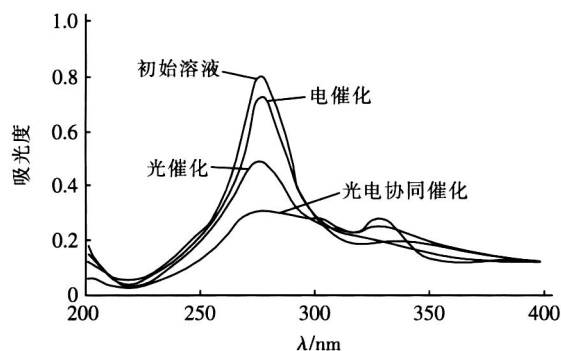


图 2 不同催化条件下双酚 A 降解的紫外光谱图

Fig 2 UV spectrogram of BPA degradation under different catalytic conditions

2.3 阳极偏电压对双酚 A 降解效果的影响

光电协同催化氧化双酚 A 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、光阳极薄膜制备等方法^[8],其中阳极偏电压是一个十分重要的因素。本研究中,在高压汞灯辐照和通入氧气进行搅拌的条件下,对 TiO_2/Ti 板光阳极分别施加 0.5、1.5、5、8、10 V 的阳极偏电压,考察了不同阳极偏电压对双酚 A 降解效果的影响,结果见图 3。

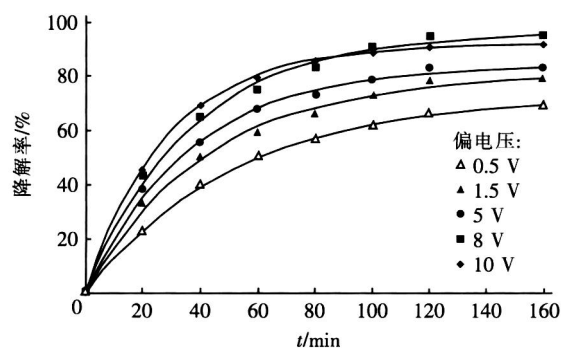


图 3 不同阳极偏电压下双酚 A 的光电催化降解曲线

Fig 3 Degradation curves of BPA with time at different anode bias

由图 3 可知,随着阳极偏电压的增加,对双酚 A 的降解率逐渐提高,但当阳极偏电压 $> 8 \text{ V}$ 后,对双酚 A 的降解率反而略有下降。这是因为, TiO_2 薄膜内的空间电荷层会随偏电压的变化而变化,在起始

阶段,空间电荷层随偏电压的增大而逐渐增厚,电势梯度逐渐增加,对光生电子与空穴的分离效率也逐渐提高,从而对双酚 A 的降解率也相应提高;但是,空间电荷层的厚度不可能超过薄膜的厚度,在给定的光强下,光生电子和空穴被充分分离后,增大偏电压对电荷的分离不再有促进作用,对双酚 A 的降解速率也不再提高,降解率基本保持不变。另外, TiO_2 表面还可能会发生副反应,其速率可能超过了价带空穴和 $\text{OH} \cdot$ 对有机物的氧化速率,从而导致对双酚 A 的降解率有所下降。在本试验条件下,确定最佳的阳极偏电压为 8 V 。

2.4 电导率对双酚 A 降解效果的影响

选取浓度为 0.5 mmol/L 的双酚 A 溶液,当其他条件不变时,加入无水硫酸钠改变溶液的电导率,考察其对双酚 A 降解效果的影响,结果见表 1。

表 1 电导率对光电协同催化降解双酚 A 的影响

Tab 1 Effect of conductivity on degradation of BPA by electrically assisted photocatalysis

电导率 / ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)		电流 / mA	降解率 / %
降解前	降解后		
59	48	6	91.6
178	175	10	94.2
455	354	15	95.3
762	501	18	92.5
958	784	21	91.8
1 127	925	30	90.6
1 459	1 097	35	88.6
1 689	1 157	39	85.1

由表 1 可知,电导率对双酚 A 降解率的影响较大,在溶液中加入少量无水硫酸钠以增大溶液的电导率有利于对双酚 A 降解;当投加大量无水硫酸钠而使溶液的电导率较大时,电流较强,但对双酚 A 的降解率随电导率的增大而降低,且降解后溶液的电导率有大幅度降低,说明溶液中电解质(硫酸钠)基本承担了正、负电荷的迁移,而 TiO_2 激发空穴-电子分离形成的光电流作用降低,从而降低了电流降解有机物的效率。这也进一步证明了空穴与电子分离形成的光电流是光催化降解反应的基本原理。

2.5 电助光催化降解双酚 A 的动力学

将电场协助 TiO_2 光催化降解双酚 A 的试验结果以 $\ln(c_0/c)$ 对 t 作图,用 Langmuir-Hinselwood 模型对曲线进行拟合,得到了不同阳极偏电压下的表观一级反应动力学常数 k 值,结果见表 2。

表 2 光电协同催化降解双酚 A 的表观一级反应动力学常数

Tab 2 Kinetic constants of apparent first order reaction for degradation of BPA by electrically assisted photocatalysis

阳极偏电压 /V	<i>k</i>	<i>R</i> ²
0	0. 008 0	0. 975 6
0. 5	0. 008 3	0. 985 2
1. 5	0. 013 0	0. 990 1
3	0. 014 8	0. 989 8
5	0. 020 5	0. 990 4
8	0. 024 9	0. 993 0
10	0. 024 0	0. 993 7

由表 2 可知 ,在不同场强下 , ln(*c*₀ / *c*) 与反应时间 *t* 呈较好的线性关系 ,电助光催化反应符合表观一级反应动力学方程。

3 结论

三维电场电助 TiO₂ 光催化氧化技术对双酚 A 的降解效果较好 ,反应 120 min 后降解率可达到 100% ,远远高于光催化氧化和电催化氧化技术对双酚 A 的降解率 ;在本试验条件下 ,最佳阳极偏电压为 8 V。

当溶液电导率较小时 ,增大电导率有利于对双酚 A 的降解 ;当溶液电导率较大时 ,电流较强 ,但对双酚 A 的降解率随电导率的增大而逐渐降低 ,且降解后溶液的电导率有大幅下降 ,说明溶液中的电解质 (硫酸钠) 基本承担了正、负电荷的迁移 ,而 TiO₂ 激发空穴 - 电子分离形成的光电流作用降低 ,从而降低了电流降解有机物的效率。

光电协同催化氧化双酚 A 的反应符合表观一级动力学方程。

参考文献 :

[1] Anpo M. Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry [J]. Pure Appl Chem, 2000, 72 (7): 1265 - 1270.

[2] Wu C H, Huang K S, Chem J M. Decomposition of acid dye by TiO₂ thin films prepared by the sol-gel method [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45 (6): 2040 - 2045.

[3] Hu Chun, Wang Yizhong, Tang Hongxiao. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis [J]. Chemosphere, 2000, 41 (8): 1205 - 1209.

[4] Kim D H, Anderson M A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous titanium dioxide thin-film electrode [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28 (3): 479 - 483.

[5] Butterfield IM, Christensen P A, Curtis T P, et al. Water disinfection using an immobilised titanium dioxide film in a photochemical reactor with electric field enhancement [J]. Water Res, 1997, 31 (3): 675 - 677.

[6] Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review [J]. Appl Catal B: Environ, 2004, 49 (1): 1 - 14.

[7] 付川, 祁俊生, 傅扬武, 等. 金属丝网负载 TiO₂ 光催化降解染料废水 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (1): 69 - 71.

[8] Krysa J, Jirkovsky J. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of oxalic acid on particulate TiO₂ film in a batch mode plate photoreactor [J]. J Appl Electrochem, 2002, 32 (6): 591 - 596.

[9] Li Guoting, Qu Jiuhui, Zhang Xiwang, et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Acid Orange 7 with β-PbO₂ electrodes modified by TiO₂ [J]. Water Res, 2006, 40 (2): 213 - 220.

电话 : (023) 58102063
E - mail: fc1974@163. com
收稿日期 : 2008 - 10 - 16

全面规划、统筹兼顾、
标本兼治、综合利用水资源