

一种新型光电催化反应器的研制及甲酸的光电催化深度氧化

安太成^{1,2}, 张文兵¹, 朱锡海², 熊 亚², 盛国英¹, 傅家谟¹

(1 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广东广州 510640; 2 中山大学化学与化学工程学院, 广东广州 510275)

摘要: 研制出一种新型的悬浮态光电催化反应器, 并以甲酸为研究对象, 对该光电反应器进行了光电流增强和 COD 脱除的表征. 研究了光催化、电催化氧化及光电协同催化体系降解甲酸的电压-电流曲线. 数据表明, 在相同的电压下, 光电协同催化体系的电流远高于电化学氧化体系的电流与光催化体系中光电流之和. 同时, 还研究了一系列物理化学因素如外加电压、光催化剂浓度和空气流量等对光电催化反应的影响. 实验结果表明, 自行研制的新型悬浮态光电催化反应器具有良好的协同效应, 且所需光催化剂的最佳浓度远低于其他同类光电催化反应器的最佳浓度. 在该光电催化反应器中, 压缩空气可有效地增强传质效应和悬浮态中光激发的 TiO₂ 颗粒在电极表面的碰撞几率, 从而使得外电场可有效地捕获光生电子.

关键词: 光催化, 光电催化, 光电催化反应器, 甲酸, 废水处理, 化学需氧量

中图分类号: O643/X7

文献标识码: A

A Novel Photoelectrocatalytic Reactor and Photoelectrocatalytic Advanced Oxidation of Formic Acid

AN Taicheng^{1,2*}, ZHANG Wenbing¹, ZHU Xihai², XIONG Ya², SHENG Guoying¹, FU Jiamo¹

(1 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

Abstract: A novel poly-functional slurry photoelectrocatalytic reactor, in which titanium plate was used not only as a gas distributor but also as a cathode of reactor, was designed and characterized by the photocurrent enhancement and COD removal efficiency. Both the currents of photoelectrochemical and electrochemical processes increased significantly with the increase of the applied voltage. Moreover, the former is always higher than the latter, even the sum of the latter and the photocurrent, indicating that there exists a synergetic effect in the currents. By comparison of the COD removal kinetics for the three processes, direct electro-oxidation, photocatalysis and photoelectrocatalysis, an apparent photoelectrochemical synergetic effect in COD removal was observed in the new reactor for treatment of wastewater containing formic acid. The effects of various factors, such as applied cell voltage, catalyst concentration and air-flow, on the photoelectrocatalytic degradation of formic acid were investigated. The COD removal efficiency increases in the range of less than 5 V, then no more change exists with the increase of applied voltage, but the catalyst amount in the new reactor is very sparing, being far smaller than that in other reactors. The sparged air in the photoelectrocatalytic reactor not only can efficiently enhance the mass transfer and the collision of photoexcited TiO₂ particles in slurry with the electrode surface, but also can make electric field facilitate to capture the photogenerated electrons.

Key words: photocatalysis, photoelectrocatalysis, photoelectrocatalytic reactor, formic acid, wastewater treatment, chemical oxygen demand

收稿日期: 2002-08-12. 第一作者: 安太成, 男, 1972 年生, 博士, 副研究员.

联系人: 安太成. Tel: (020) 85290190; Fax: (020) 85290706; E-mail: antc99@gig.ac.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29977030), 广东省科技计划项目(A3030502), 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(OCL 200210).

外加电场的光电化学技术,是一种光催化与电催化氧化联用的新型深度氧化技术,也是目前研究废水中有机污染物降解领域的前沿课题,近年来引起人们广泛的关注^[1~3]。有关的研究工作主要是集中于证明外电场可以显著增强光催化反应的效率,即所谓的电场增强效应^[2,4,5]。但是,关于高压下的研究工作并不多见,关于反应器的研究就更少^[6~9]。

常见的多相光催化反应器主要有环状、椭圆形、多灯式及膜式等。目前应用较为广泛的是一种间歇式圆柱形光反应器^[10]。文献^[11]报道,带有多孔布气板布气的反应器均具有良好的液-固传质效应。本文采用微孔钛板进行布气以改善光电反应器的传质效应,设计了一种新型的多功能圆柱形浸没式悬浮态光电催化反应器,并且对该光电催化反应器进行了表征,探讨了该光电催化反应器中电压、光催化剂浓度和空气流量等因素对光电催化降解甲酸的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TiO₂ 为 Degussa P25 商品。甲酸(AP)水溶液(20 mmol/L, COD = 320 mg/L)用去离子水配制。其他试剂均为分析纯试剂。微孔钛板圆环用稀硫酸浸泡处理 60 min 后,用去离子水清洗干净,被用作反应器的阳极。尽管在钛板上施加一个较高的电压时,它可能会发生一定程度的氧化反应生成 TiO₂,然而钛板表面的 TiO₂ 也会参与光电催化反应,从而进一步增强光电催化反应。

所用仪器有 UV-PC2501 型紫外可见分光光度计(日本岛津),S520 型反射电子显微镜(日本日立),WYK 303 型直流稳压电源(江苏扬州东方集团公司),500 W 高压汞灯(上海亚明灯泡有限公司)。光电反应器中的光电流用 MY62 型数字万用表(广东深圳华谊仪表有限公司)测定。

1.2 新型光电催化反应器的结构

新型光电催化反应器是自行研制的间歇式悬浮态光电催化反应器。如图 1 所示,它由一个外径为 55 mm 的圆形硬质玻璃外套及一个带有 PVC 板做成底座的气体分布器(布气板为孔径小于 40 μm 的微孔钛板)所组成。

1.3 甲酸的光电催化降解反应

在光电催化反应器中加入 200 ml 含适量 TiO₂

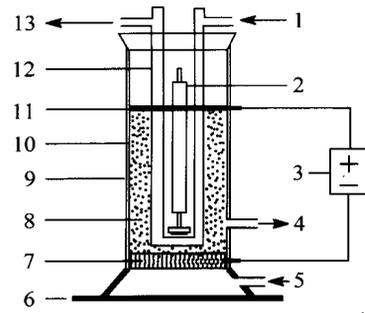


图 1 光电催化反应器装置的示意图

Fig 1 Schematic diagram of photoelectrocatalytic reactor set-up

- (1) Inlet of recycled water; (2) High pressure mercury lamp;
- (3) CHI650A electrochemical system; (4) Sampling outlet;
- (5) Inlet of compressed air; (6) Base of reactor;
- (7) Micropore Ti plate cathode; (8) TiO₂ slurry; (9) Al foil;
- (10) Outer pyrex cylinder; (11) Porous Ti cirque anode;
- (12) Double-walled quartz U-tube; (13) Outlet of recycled water

的甲酸水溶液后,同时开启光源、直流稳压电源和压缩空气开关并开始实验计时。除特别注明外,一般的实验条件为电压 $U = 10.0 \text{ V}$,空气流量 $q_V(\text{air}) = 100 \text{ L/h}$,TiO₂ 浓度 $(\text{TiO}_2) = 0.1 \text{ g/L}$,溶液的 pH = 2.5,处理时间 $t = 30 \text{ min}$ 。

COD 分析方法详见文献^[12]。

2 结果与讨论

2.1 光电催化反应器的形貌特征

分子氧在光催化反应中具有重要的作用;在许多光催化反应中,经常通过外加氧气的方式捕获光生电子,从而抑制光生电子与空穴的复合以提高光催化反应的效率^[13]。尽管在光电催化反应中可通过施加外电场来部分代替氧气捕获光生电子,但分

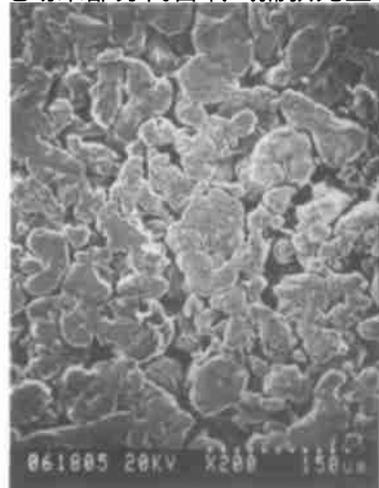


图 2 微孔钛板的扫描电镜照片 ($\times 200$)

Fig 2 SEM image of microporous Ti plate used as electrode

子氧的存在还会大大影响有机污染物的光电催化反应速率和反应途径^[14]。反应器中采用微孔钛板进行布气以改善光电反应器的传质效应。由图 2 可以看出,微孔钛板相当平整,且其孔径分布均匀。

反应器中的微孔钛板布气所产生的细微气泡示于图 3。可以看出,在溶液中形成的气泡直径约为 1 mm。在此光电反应器中,微孔钛板不但用作布气板,而且还用作反应器的阴极。因此,该反应器是一个多功能光电催化反应器。



图 3 光电催化反应器中空气泡的照片

Fig 3 Photograph of air bubbles in photoelectrocatalytic reactor

2.2 光电催化反应器的光电流特征

光电反应器的电流-电压曲线可直接反映光电反应过程中空穴的湮灭与光生电子消耗之间的竞争反应。因此,光电流是表征光电催化反应器的主要参数之一^[15,16]。Bard 等^[16~18]首先认识到,单颗 TiO_2 粒子和光电池可能具有相似的行为,即一颗 TiO_2 粒子就是一个微型化的光电反应器,只不过连接其阳极与阴极的“导线”非常短;在光照条件下,半导体粒子表面的负电荷比无光照时多,而且这种电荷在光照停止后还会至少持续存在 10~15 s。这表明当光致空穴被捕获时光生电子就会积累在半导体粒子的表面,从而形成光电流。光生电子可以被浸入 TiO_2 悬浮体系中的惰性电极(如 Pt 电极等)所收集。尽管在相同的光照条件下,悬浮态电极中产生的光电流相对于单晶或多晶膜电极要小,但它是一项较为实用的光电氧化技术^[17]。

我们所研制的悬浮态光电催化反应器的电流~电压曲线如图 4 所示。可以看出,不管是光电催化体系,还是电化学氧化体系,其电流都随着电压的升

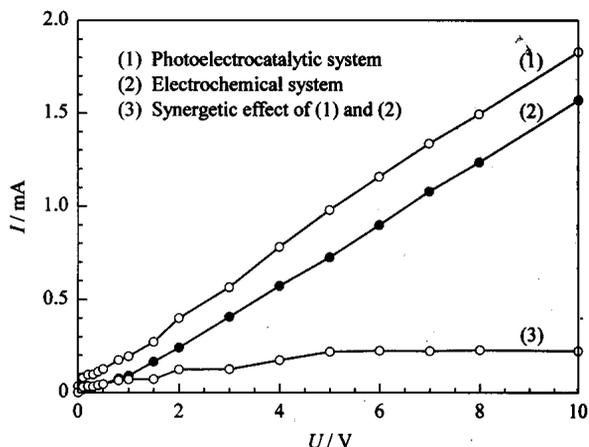


图 4 光电催化反应器的电流电压-曲线

Fig 4 Current-voltage curves in photoelectrocatalytic reactor

高而迅速增大。在相同的电压下,光电催化体系的电流不但比光电流 ($34.3 \mu\text{A}$) 或电催化氧化体系的电流要大,而且大于二者之和。这说明光电催化体系中明显存在光催化与电化学氧化之间的协同效应。由图 4 还可以看出,光电催化体系中电流的效应,即光电催化体系的电流同电催化体系与光催化体系的光电流之和的差,也随着外加电压的升高而呈增大的趋势。这是由于在光电催化体系中,随着电压的升高,外电场捕获光生电子的能力增强,分离光生电子与空穴的电势梯度增大,使光生电子向阳极的定向移动更加有效,进一步降低了光生电子与空穴的复合,从而导致光电流增大。

2.3 光电催化反应动力学

甲酸在 320~400 nm 的波长范围内没有光学吸收,而且在低浓度的水溶液中无明显的挥发效应和均相光降解反应^[19]。甲酸不仅存在于某些实际废水(如制革废水、染坊废水和印刷线路板废水等)中^[20],而且是许多有机污染物降解的最终矿化产物之一^[21]。由图 5 可以看出,甲酸在光电催化体系处理过程中吸光度随着反应时间的延长而显著下降。

大多数有机污染物的光催化降解反应符合准一级反应动力学方程^[22]。在本文实验条件下,不仅甲酸的光催化降解符合准一级反应动力学方程,而且由图 6 可以看出,甲酸溶液的光电催化降解和电催化降解过程都符合准一级反应动力学方程。同时,光电催化体系的 COD 脱除速率常数 (0.0427 min^{-1}) 明显大于单独光催化体系 (0.0140 min^{-1}) 或电催化体系的 COD 脱除速率常数 (0.0013 min^{-1})。并且,前者大于后二者之和,进一步表明光

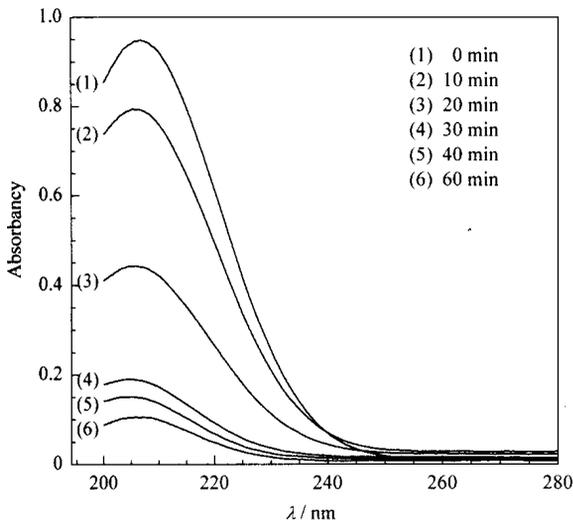


图 5 甲酸降解过程中的紫外可见光谱
Fig 5 UV-Vis spectra of formic acid during photoelectrocatalytic degradation

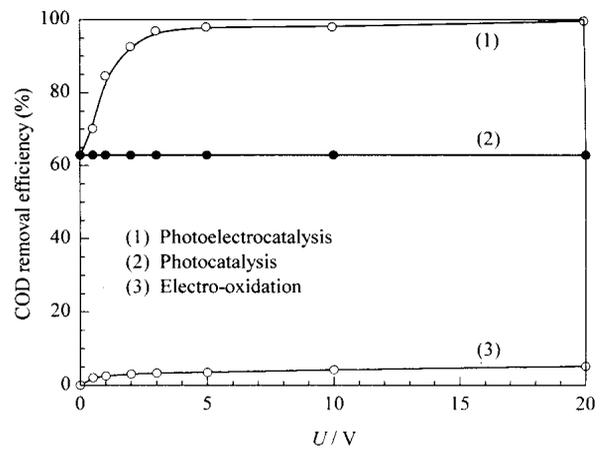


图 7 电压对光电催化降解甲酸的影响
Fig 7 Effect of cell voltage on photoelectrocatalytic degradation of formic acid

电催化反应器中存在明显的光电协同效应。

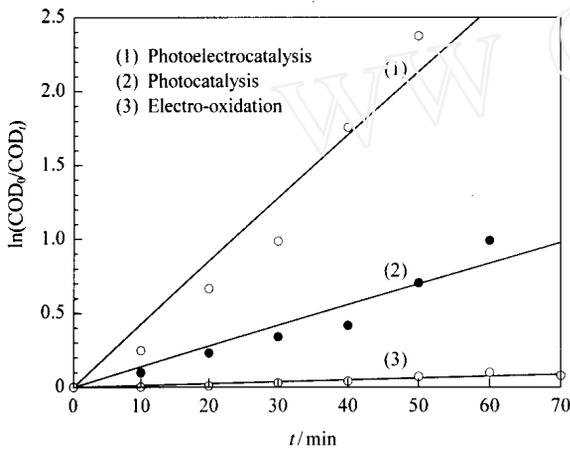


图 6 不同处理条件下的 COD 脱除反应动力学
Fig 6 Reaction kinetics of COD removal for different processes

2.4 电压对光电催化反应的影响

由图 7 可以看出,在电压低于 5.0 V 时,光电体系中的 COD 脱除率随着电压的升高迅速增大;当电压高于 5.0 V 时,COD 脱除率出现一个平台(98.5%)。相对于光催化体系中 62.9% 的 COD 脱除率而言,得到一个 35.6% 的增强效应。这说明在所研制的新型光电催化反应器中,外电场可有效地增强光催化反应。这一结论与 Vinodgopal 等^[4]的结论有所不同,他们认为阳极电压不能影响二氧化钛悬浮态体系的光催化氧化反应。由图 7 还可以看出,电化学体系中的 COD 脱除率也随着电压的升高而缓慢增大,但它比图 4 中电流的增大慢得多。这

可能是由于其中的一部分电能消耗于氧和氢等发生反应所致。

2.5 催化剂浓度的影响

对于各种不同的光反应器而言,催化剂的浓度在很大程度上取决于反应器的几何形状、光通量以及平均光程等因素^[23]。Lea 等^[11]发现,光催化剂浓度较低时,其光催化速率随催化剂浓度逐渐上升;当光催化剂浓度超过 1 g/L 时,其光催化速率反而下降。但是,Assabane 等^[23]发现,当催化剂浓度增大时,光催化多羧基苯甲酸的反应速率是先升高达到稳定值,而后并无下降趋势。

由图 8 可以看出,电化学氧化的 COD 脱除率随催化剂浓度的变化很小,基本不受光催化剂浓度的影响。这说明 TiO₂ 对甲酸的吸附并不显著。在光催化和光电催化体系中,随着催化剂浓度的增大,

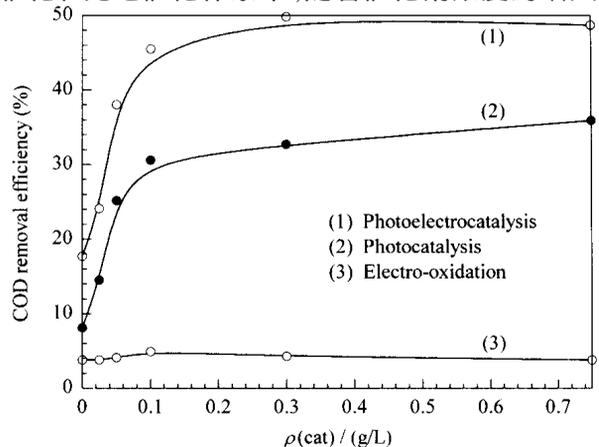


图 8 催化剂浓度对光电催化降解甲酸的影响
Fig 8 Effect of catalyst concentration on photoelectrocatalytic degradation of formic acid

COD 脱除率都是先迅速增大,当催化剂浓度超过 0.1 g/L 时,COD 脱除率都不再明显增大,逐渐达到稳定值.这与文献[23]报道的结果相似.值得注意的是,本文中光催化和光电催化体系的最佳催化剂浓度为 0.1 g/L,比上述文献所报道的光催化反应器中催化剂的最佳浓度低得多.这说明本文设计的新型光电催化反应器具有非常高效的光催化和光电催化特性,而且还大大减少了催化剂的用量.

2.6 空气流量的影响

正如前面所述,压缩空气不但可以加速传质效应,而且有利于氧在溶液中的溶解.因此,可以预期压缩空气在光电协同催化中具有非常重要的作用.由图 9 可以看出,尽管电化学体系中的 COD 脱除率随空气流量的变化很小,但在光电催化体系和光催化体系中,COD 脱除率都随着空气流量的增加而显著增大.这种传质方面的增强效应可能是由光生电子的捕获剂氧所造成的.由于压缩空气可有效地增大悬浮态中光激发的 TiO_2 颗粒在电极表面的碰撞几率,从而使得外电场可有效地捕获光生电子.

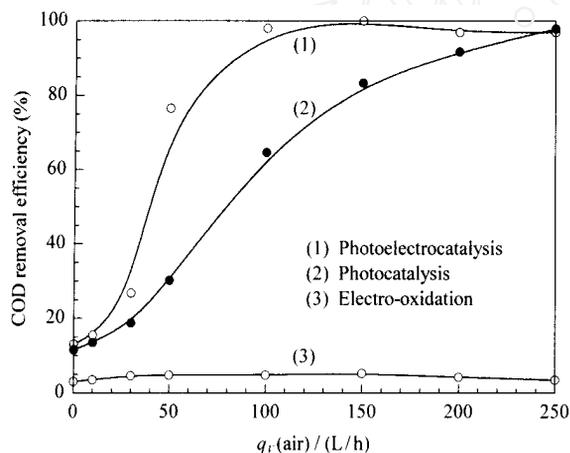


图 9 空气流速对光电催化降解甲酸的影响

Fig 9 Effect of air-flow on photoelectrocatalytic degradation of formic acid

参 考 文 献

- Bard A J. *Science*, 1980, **207**(4427): 139
- Butterfield I M, Christensen P A, Hamnett A, Shaw K E, Walker G M, Walker S A, Howarth C R. *J Appl Electrochem*, 1997, **27**(4): 385
- 安太成, 何春, 朱锡海, 顾浩飞, 陈卫国, 熊亚. 催化学报 (An T Ch, He Ch, Zhu X H, Gu H F, Chen W G, Xiong Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**(2): 193
- Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. *J Phys Chem*, 1993, **97**(35): 9040
- Kesselman J M, Lewis N S, Hoffmann M R. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(8): 2298
- 吴合进, 吴鸣, 谢茂松, 刘鸿, 杨民, 孙福侠, 杜鸿章. 催化学报 (Wu H J, Wu M, Xie M S, Liu H, Yang M, Sun F X, Du H Zh. *Chin J Catal*), 2000, **21**(5): 399
- An T Ch, Zhu X H, Xiong Y. *J Environ Sci Health A*, 2001, **36**(10): 2069
- An T Ch, Zhu X H, Xiong Y. *Chemosphere*, 2002, **46**(6): 897
- Byrne J A, Eggins B R, Byers W, Brown N M D. *Appl Catal B*, 1999, **20**(2): L85
- Ohno T, Nakabeya K, Fujihara K, Matsumura M. *J Photochem Photobiol A*, 1998, **117**(2): 143
- Lea J, Adesina A A. *J Photochem Photobiol A*, 1998, **118**(2): 111
- 国家环境保护总局华南环境科学研究所. COD 微波密封消解快速测定仪说明书 (South China Inst Environ Sci. Instruction Manual of WMX-Type Quick COD Microwave Sealed Digestion Measuring System). 1992
- Hung C-H, MariNas B J. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(2): 562
- Vinodgopal K, Stafford U, Gray K A, Kamat P V. *J Phys Chem*, 1994, **98**(27): 6797
- Wahl A, Ulmann M, Carroy A, Augustynski J. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, (19): 2277
- Kraeutler B, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1978, **100**(7): 2239
- Bard A J. *J Photochem*, 1979, **10**(1): 59
- Dunn W W, Aikawa Y, Bard A J. *J Electrochem Soc*, 1981, **128**(1): 222
- Kim D H, Anderson M A. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**(3): 479
- Candal R J, Zeltner W A, Anderson M A. *J Adv Oxidn Technol*, 1998, **3**(3): 270
- Ogata Y, Tomizawa K, Takagi K. *Can J Chem*, 1981, **59**(1): 14
- An T Ch, He Y F, Fang Y J, Jin X L, Chen H. *J Mol Catal A*, 2000, **159**(1): 143
- Assabane A, Ichou Y A, Tahiri H, Guillard C, Herrmann J-M. *Appl Catal B*, 2000, **24**(2): 71

(Ed WGZh)