

空气电极/AC 作载体对 TiO₂ 光催化性能的影响*

王连超^{a,b}, 黄行九^{a,b}, 叶刚^a, 刘伟^b, 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: 研究了空气电极和活性炭(AC)作载体对 TiO₂ 光催化氧化活性艳红(K-2BP)性能的影响. 实验结果表明, 用空气电极/AC 作载体能显著提高 TiO₂ 的光催化反应速度; 空气电极不仅具有良好的合成 H₂O₂ 的性能, 而且对 TiO₂ 光催化剂可产生大约 +0.5 V 的偏压作用, 大大减小了 TiO₂ 光生电荷的复合几率; AC 对有机物分子良好的吸附作用提高了有机物分子在 TiO₂ 表面及周围的富集浓度, 其含量在 21% 左右可使光催化剂达到最佳的催化效果. 复合电极工作电流密度对活性艳红的氧化脱色速度有影响, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, 速度达到最大; 活性艳红分子在复合电极表面的吸附受溶液 pH 值的影响; 提出了复合电极的工作原理.

关键词: 空气电极/AC; TiO₂ 光催化; 活性艳红

中图分类号: O644.14 **文献标识码:** A

The Effect of Air Electrode/AC Supported on Photocatalytic TiO₂ for Photo Degradation

Wang Lianchao^{a,b}, Huang Xingjiu^{a,b}, Ye Gang^a, Liu Wei^b, 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 Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The photocatalytic degradation of activated red in the aqueous solution was studied using TiO₂ supported on air electrode and active carbon(AC) as photocatalysts. It was found that the photocatalytic reaction rate of TiO₂ was obviously increased by the presence of air electrode and AC supported. The air electrode which has functions of synthesizing H₂O₂ in situ and photo-catalysis was reported. The results also implied that biasing of the electrode at +0.5 V led to efficient charge separation. The current density of air (oxygen) electrode had effect on the oxidation rate of azo dye molecule, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, and the rate could reach maximum. With AC mass fraction of about 21% the oxidation rate for TiO₂/AC was obviously larger than that for TiO₂, but the result was contrary to this for higher AC mass fraction (>30%). The experiment results showed that because TiO₂ was supported on active carbon, the effective surface area of the photocatalysts and their absorbability for organic molecules can be increased. The pH in solution had effect on the oxidation rate of organic molecules.

Keywords Air electrode/AC, TiO₂ photocatalyst, Activated red

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20071026).

** Corresponding author, E-mail: jhliu@iim.ac.cn Received 25 May 2003; in final form 15 October 2003.

1 引言

TiO₂ 光催化剂可将有机污染物完全降解为 CO₂、H₂O 与无机酸,在环境保护和工业生产方面显示出巨大的应用潜力,因此对它的研究非常活跃^[1,2]。但是,由于光催化反应速度偏低,实际应用受到很大的限制^[3]。其限制因素本质上主要是光生电子向氧的转移速率低以及光生电荷的复合率太高^[4]。因此,寻找有效的方法抑制光生电子空穴对的复合成为研究的热点^[5,6]。已有用离子掺杂^[7-9]、半导体复合^[10]、双金属氧化物复合^[11,12]、贵金属表面修饰^[13]等各种方法改善光催化剂的结构,减小光生电荷的复合几率,提高光催化性能。

本工作成功地用空气电极^[14]和活性炭(AC)作 TiO₂ 光催化剂的载体,并制成一种复合电极。把它作为阴极,钌钛不溶性阳极作对电极,用紫外光照射,考察了其对偶氮染料活性艳红(K-2BP)的光催化性能,讨论了空气电极和 AC 提高光催化性能的机理。

2 实验

2.1 复合电极的制备

复合电极由 TiO₂/AC 光催化层及空气电极组成,空气电极是由防水透气膜(从空气中吸附 O₂)、导电网(向电极输送电流)、催化膜(O₂ 被还原产生 H₂O₂ 的地点)三部分组成。

空气电极的制备: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℃ 下烧结成型。详细的制备过程、结构原理及其功能见文献[14]。

TiO₂/AC 光催化剂的制备:取一定量活性炭放入烧杯中,向其中加入一定量的自制 TiO₂ 溶胶^[12],搅匀,抽滤,将滤料放入马弗炉,在 120℃ 下烘干 15 min,将烘干的料转移到研钵中,研细后,重复上述操作 10 次以上,最后一次的滤料应放在 550℃ 的马弗炉中保温 30 min,则制得锐钛矿型 TiO₂/AC 光催化剂。活性炭表面最佳 TiO₂ 负载量为 2.2 倍炭的质量(控制 TiO₂ 溶胶用量获得)。

TiO₂/空气电极和 TiO₂/AC/空气电极的制备:在空气电极的催化膜表面先均匀涂一层聚四氟乙烯乳胶液,然后分别用分样筛将 TiO₂ 和 TiO₂/AC 光催化剂均匀地覆盖在它的上面,经碾压后放入马弗炉中在 360℃ 下烧结 30 min,冷却后,将其表面未被粘结晶的光催化剂粉末刷掉即成为 TiO₂/空气电极和新型复合电极。

2.2 钌钛不溶性阳极的制备

用钛酸丁酯和三氯化钌为主要成分配制成胶体溶液,将它们均匀地涂敷在钛网(事先浸入 8% 的草酸溶液中煮沸 2 h 以除去表面的氧化膜)上,经 600℃ 高温烧结 1 h,按此重复 10 次,即在基体上牢固的形成导电性良好的钌-钛金属氧化物薄膜。

2.3 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,反应槽两侧粘结合成电极作阴极。反应槽的中央放置钌钛不溶性阳极。阴极与阳极间放置 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。

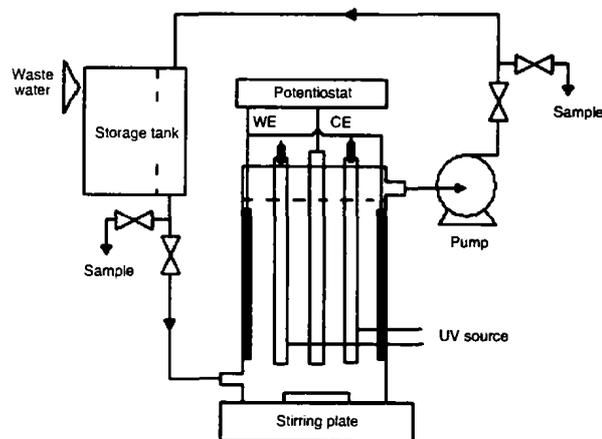


图 1 新型反应器实验装置示意图

WE: TiO₂/AC/空气电极; CE: Ru-Ti-O 电极。

Fig. 1 The schematic diagram of the novel reactor

WE: TiO₂/AC/air electrode; CE: Ru-Ti-O electrode.

偶氮染料分子(K-2BP)吸附量和氧化脱色速度(脱色率)测量:反应前和反应过程中分别每隔一定时间抽取 5 mL 反应液经 0.2 μm 微孔膜过滤后,采用日本岛津 UV-160 型紫外分光光度计测定溶液的吸光度,与标准曲线相比,可得活性艳红溶液的浓度。吸附量用起始浓度与溶液剩余浓度的差表示;氧化脱色速度用 C_t/C₀ 表示(C₀、C_t 分别为活性艳红的起始和参加反应的浓度)。

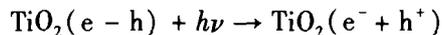
空气电极的阴极极化曲线和 TiO₂ 光阳极极化曲线测量: 空气电极的阴极极化曲线(暗电流与电极电位关系)由电解池、恒电位仪, $x-y$ 记录仪组成的测量系统, 用动电位扫描法测量. 电位扫描速度为 5 mV/s. TiO₂ 光阳极(TiO₂ 负载在纯钛片上)的极化曲线测量采用 150 W 的高压汞灯作光源, 用美国 5320 型斩光器把光源调制成交流信号, 以 5 mV/s 的速度对 TiO₂ 电极进行阳极扫描, 膜的光电流经美国 Modell92 型锁相放大器检出放大, 用上海大华仪表厂自动平衡 $x-y$ 记录仪记录光电流-电位曲线.

溶液用 A. R 级化学试剂和二次蒸馏水配制. 空白溶液中含 K₂SO₄ (0.25 mol/L) 作电解质. 偶氮染料为活性艳红(K-2BP)型单偶氮染料(上海染料八厂), 浓度为 50 mg/L. 其它化学试剂均来自上海化学试剂有限公司.

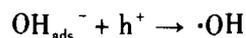
3 结果与讨论

3.1 光催化活性验证

为了证明空气电极/AC 对提高 TiO₂ 光催化活性的作用, 我们与不同反应体系进行了实验比较, 其结果见图 2. 从图 2 中曲线 4、6、7 的比较看出, 活性艳红在体系 4 中的脱色率要显著大于体系 6 和 7. 例如, 反应 12 min, 其脱色率可达 70% 左右, 而体系 6 只有 18%, 体系 7 仅有 10% 左右. 在体系 4 中, 导致染料分子氧化降解的主要作用是来自空气电极产生的 H₂O₂ 被紫外光激发分解产生的 ·OH 自由基的强氧化性^[15], 至于阳极氧化等因素(包括 H₂O₂ 自身的氧化性能)对氧化的作用很小. 由此可见, 空气电极的作用是很重要的. 从图中曲线 2、3、5 的结果看, 在相同的时间内, 采用空气电极和 AC 作 TiO₂ 光催化剂的载体, 对 TiO₂ 的催化性能的影响非常明显. 例如反应 3 min, 体系 2 和 3 中的活性艳红的脱色率均可达 49% 左右, 而体系 5 只有 18%. 同时我们还可以看到曲线 2 和 3 的实验结果也有所区别, 这两个体系的不同点仅在于 TiO₂ 光催化剂的载体不同, 从中可以看到空气电极作载体对于改善 TiO₂ 光催化剂的光催化性能比 AC 更为显著. 在 TiO₂ 溶胶形成过程中, AC 与 TiO₂ 的多孔网络结构成为一体, 这样既增大了光催化剂的表面积而且 AC 的强吸附性有利于有机物分子向复合电极表面快速扩散. 当紫外光($h\nu \geq E_g$)到达电极表面时, TiO₂ 会产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺):



由于空气电极的偏压作用, 光生电子会迅速地被导入空气电极, 而光生空穴(h⁺)具有很高的能量(-7.5 eV), 它可以使吸附在 TiO₂ 表面的 OH⁻ 基团被氧化产生 ·OH 自由基^[13]:



因此, 可以说用空气电极和 AC 作 TiO₂ 光催化剂的载体, 可以使光催化体系中存在 ·OH 自由基和光生空穴 h⁺ 的联合作用, 对于改善 TiO₂ 光催化剂的光催化性能是十分有利的.

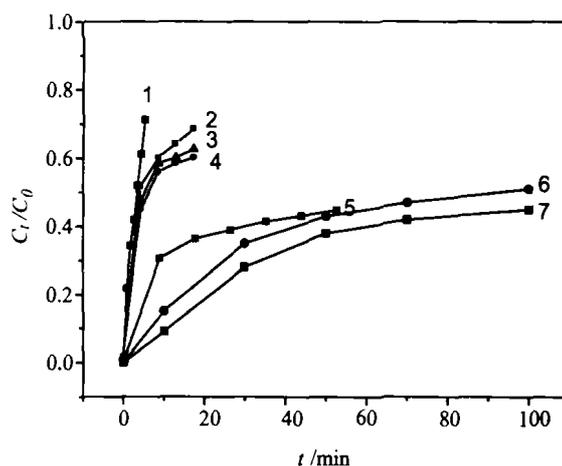


图 2 不同条件下活性艳红的氧化脱色速度
($i = 15 \text{ mA/cm}^2$, 紫外光)

1. TiO₂/AC/空气电极//Ru-Ti-O;
2. TiO₂/空气电极//Ru-Ti-O;
3. TiO₂/AC//Ru-Ti-O; 4. 空气电极//Ru-Ti-O;
5. TiO₂ (Degussa P-25); 6. Ti//Ru-Ti-O; 7. 紫外光.

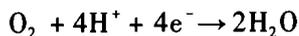
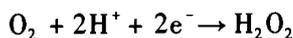
Fig. 2 The decoloring rate of activated red under different conditions ($i = 15 \text{ mA/cm}^2$, UV)

1. TiO₂/AC/air electrode//Ru-Ti-O;
2. TiO₂/air electrode//Ru-Ti-O;
3. TiO₂/AC//Ru-Ti-O; 4. Air electrode//Ru-Ti-O;
5. TiO₂ (Degussa P-25); 6. Ti//Ru-Ti-O; 7. UV light.

3.2 复合电极的工作电流密度对偶氮染料分子的氧化脱色速度的影响

图 3 是复合电极工作电流密度与氧化脱色速度的关系. 实验已证明^[15], 复合电极能有效利用空气中的氧气合成 H₂O₂ 的功能. 插图是空气电极电流密度对 H₂O₂ 生成速度的影响, 曲线 1 和 2 分别是溶液 pH = 7 时的实验测量结果和理论值. 从图 3 中可以看到, 随着电流密度增大, 反应速度加快, 当 $i = 15 \text{ mA/cm}^2$ 时, 速度达到最大, 此后再增大电流密度, 反应速度反而减小. 我们知道, 在溶液中存在 O₂

还原的电化学的竞争反应:



随着工作电流密度的增加,复合电极单位时间合成 H_2O_2 的数量增加,但当电流密度增加到一定程度,电极极化增强,氧气的 4 电子反应速度逐渐加快,不利于电极合成 H_2O_2 ,紫外光照射时,溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 的浓度就减小了,反应速度当然会减小.

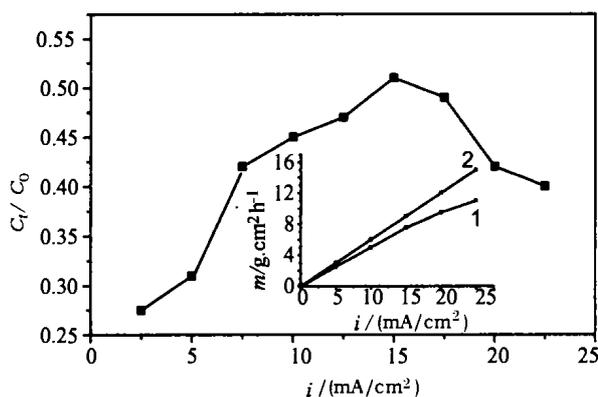


图 3 复合电极的工作电流密度对活性艳红(K-2BP)氧化脱色速度的影响

插图为空气电极电流密度对 H_2O_2 合成速度的影响

Fig. 3 The effect of current density of complex electrode on the decolouring rate of activated red (K-2BP)

The insert is the effect of current density of air electrode on the H_2O_2 synthesis rate.

$C_0 = 0.03 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 7$, $t = 3 \text{ min}$.

3.3 空气电极对 TiO_2/AC 产生正向电场作用

已有研究结果证明,给 TiO_2 施加阳极偏压,使能带发生更大程度的弯曲,电子与空穴的复合几率将显著减小^[16,17].从图 4 中实验测定的 TiO_2/AC 光阳极极化曲线(1)和空气电极阴极极化曲线(2)可以看出, TiO_2/AC 的光电流起始电位大约 -0.4 V (SCE),而空气电极的极化电位($i = 10 \text{ mA/cm}^2$)约为 0.05 V (SCE),于是在空气电极表面上的 TiO_2/AC 将得到相对于平带电位约 0.5 V 的阳极偏压.据 Vinodgopal 报道^[17],在有 O_2 存在的情况下,给 TiO_2 施加外加偏压可以有效地分离光生电荷.空气电极表面上的 TiO_2/AC 光催化剂获得如此大的阳极偏压对促使光生电子快速向载体转移,减少光生载流子的复合,改善 TiO_2 的光催化性能将是十分有利的.由此就证实了工作的实验结果.

3.4 活性炭的含量对 TiO_2 光催化性能的影响

实验证明,光催化剂 TiO_2/AC 中 AC 的含量对

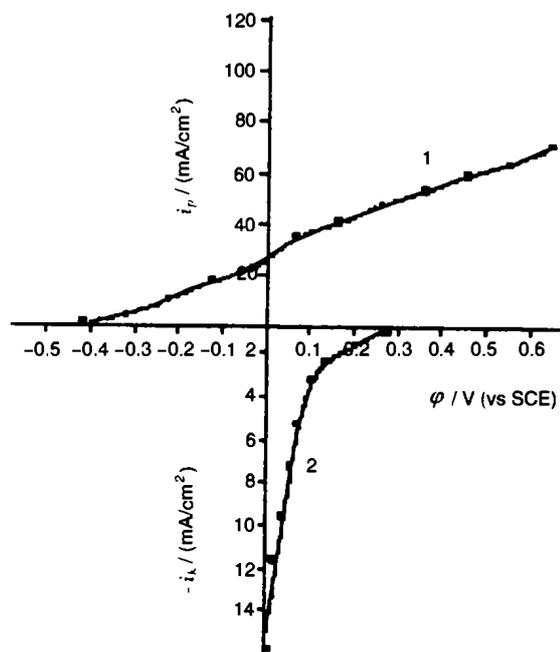


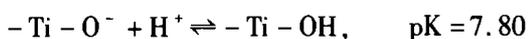
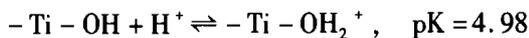
图 4 TiO_2/AC 光阳极极化曲线(1)和空气电极的阴极极化曲线(2) ($0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 1$)

Fig. 4 Polarization curves of TiO_2 photo anode (1) and air electrode (2) ($0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$, $\text{pH} = 1$)

活性艳红的光降解速度有明显的影 响.随着 AC 含量的增大到最佳值 21%,由于 AC 既不明显遮光又能有效吸附溶液中的有机物分子,并迅速向 TiO_2 表面扩散,因而提高了有机物分子在 TiO_2 表面及周围的富集浓度,同时有利于 TiO_2 的光生电子流向空气电极的电催化层并与富集在那里的氧发生反应^[14],活性艳红的氧化脱色速度明显加快.但是,AC 的含量过高(如 30%),由于遮光以及吸附的大量有机分子受到扩散限制,不容易向 TiO_2 表面传递,也不利于 TiO_2 的光生电子向空气电极转移,因此氧化脱色速度反而比 TiO_2 低.这表明在 TiO_2/AC 光催化剂中,AC 载体的含量必须控制适当.此结论与文献^[18]有很好的吻合.

3.5 溶液的 pH 值对复合电极表面活性艳红分子吸附量的影响

溶液的 pH 值对复合电极表面染料分子的吸附量也有不可忽视的影响. pH 约为 6 时,吸附量最小, pH 值大于 6 或小于 6 时,吸附量增大.有趣的是,此变化与活性艳红的氧化脱色速度之间存在着近似平行的关系^[19].这一现象可能与 TiO_2 表面性质及偶氮分子中的基团性质有关. TiO_2 表面存在如下两种酸碱平衡^[20]:



使 TiO₂ 表面带不同电荷或不带电. 对应于表面零电荷的溶液 pH 是 6.39. pH < 6.39 时, TiO₂ 表面带正电, 由活性艳红分子结构(图 5)看出, 它对分子中带负电的磺酸基吸附有利; pH > 6.39 时, TiO₂ 表面带负电, 发生吸附的基团可能是分子中的极性基团 -OH、-NH-, 因为电负性较大的 N、O 原子可使 -OH 和 -NH- 基团中的 H 带部分正电荷, 所以, 在零电荷电势对应的 pH(6.39)附近, 对偶氮染料分子的吸附不利, 吸附量最小.

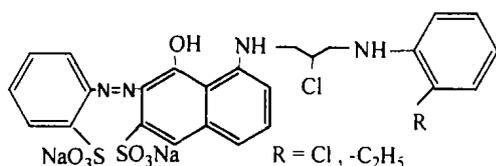


图 5 活性艳红(K-2BP)分子结构式

Fig. 5 Structure of reactive brilliant red K-2BP

由于 H₂O₂ 和光生空穴都是在复合电极上产生的, 它们将导致复合电极/溶液界面的 ·OH 浓度最大, 因而在电极界面吸附的有机分子愈多, 被 ·OH 捕获(氧化)的几率也愈大, 即产生了吸附量与反应速度之间的近似平行关系.

根据以上实验结果和讨论, 复合电极上 TiO₂ 光生电子与空穴的分离机理如图 6 所示. 有机分子在具有复合电极的反应体系中的降解必然会受到光化学氧化和光催化氧化两个方面的作用. 当空气电极

产生的 H₂O₂ 经 TiO₂ 光催化层的小孔扩散出来之后, 受到紫外光的激发会产生 ·OH 自由基, 并与溶液中的有机分子(RH)发生氧化反应(此过程被称作光化学作用). 紫外光经溶液到达复合电极表面时, 会在 TiO₂ 光催化层中产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺), 在界面电场的作用下, 光生空穴移向表面, 与吸附在那里的有机分子发生氧化反应, 或与 H₂O 分子作用生成 ·OH 自由基, 进而氧化有机分子, 而光生电子则被溶氧捕获, 最终也有可能生成 ·OH 自由基(见图 6)参与氧化有机分子的反应. 这些发生在 TiO₂/溶液界面由 TiO₂ 光电效应产生的氧化反应, 称为光催化作用. 所以, 在具有复合电极的反应体系中, 有机分子受到光化学与光催化联合作用的结果将可能导致有机分子的降解速率提高.

4 结论

用空气电极/AC 作 TiO₂ 光催化剂的复合载体, 空气电极的 +0.5 V 的偏压作用, 有效的解决了光生电荷的复合问题, 空气电极的工作电流密度影响反应速度, $i = 15 \text{ mA/cm}^2$, 速度达到最大, 有机分子在复合电极表面的吸附量对溶液的 pH 值有相应的选择; AC 的强吸附性有利于有机物分子向复合电极表面快速扩散, 含量在 21% 左右可使光催化剂达到最佳的催化效果. 二者的结合可把光化学氧化作用(光激发 H₂O₂ 分解产生 ·OH 自由基)与光催化氧化作用(h⁺)有机地统一在同一电极/溶液界面附近, 造成了该界面的“强氧化性”环境, 因而当然提高了有机污染物(例如活性艳红)的氧化速度. 对 TiO₂ 光催化降解有机污染物应用于实践是一个非常有意义的探索.

参 考 文 献

- [1] Dunlop P S M, Byrne J A, Manga N, Eggins B R. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148: 355
- [2] 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
- [3] Chen Shifu, Zhao Mengyue, Tao Yuewu, et al., *Environmental Science*, 1996, 17: 33
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chem. Rev.*, 1995, 95: 69
- [5] Sheng Hangyan (沈杭燕), Zhang Jinxia (张晋霞), Tang Xinsuo (唐新硕). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学

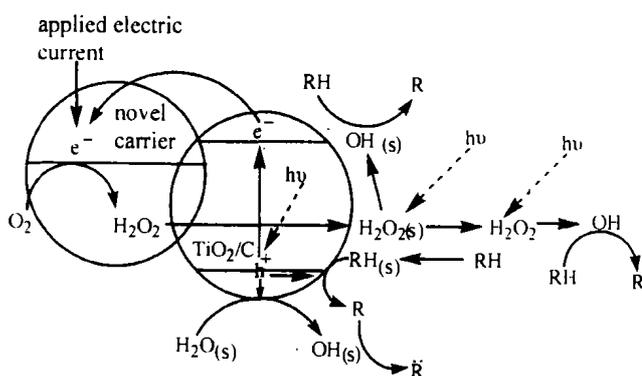


图 6 复合电极上 TiO₂ 光生电荷分离机理

(s): 吸附在电极表面的粒子, RH: 有机分子.

Fig. 6 The schematic diagram of working principle of composite electrode

(s): adsorbed particles on the surface of electrode; RH: organic molecules

- 报), 2001, **14**: 497
- [6] 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
- [7] Cao Ya'an (曹亚安), Shen Dongfang (沈东方), Zhang Xintong (张昕彤), Meng Qingju (梦庆巨), *et. al.* *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 1910
- [8] Su Wenyue (苏文悦), Fu Xianzhi (付贤智), Wei Kemei (魏可镁). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 28
- [9] Shui Miao (水淼), Yue Linhai (岳林海), Xu Zhude (徐铸德). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 282
- [10] Idriss B, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 9182
- [11] Zhang Yuhong (张玉红), Xiong Guoxing (熊国兴), Yang Weishen (杨维慎), Fu Xianzhi (傅贤智). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 273
- [12] Yu Jianguo (余家国), Zhao Xiujian (赵修建), Chen Wenmei (陈文梅), Lin Li (林立), Zhang Aili (张艾丽). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, **17**: 261
- [13] Zheng Shan (郑珊), Gao Lian (高濂), Guo Jingkun (郭景坤). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 1126
- [14] 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
- [15] Huang Xingjiu (黄行九), Ye Gang (叶刚), Liu Wei (刘伟), Wang Liangchao (王连超), Cai Naicai (蔡乃才), Liu Jinhui (刘锦淮). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 390
- [16] Kim D H, Anderson M. A. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 479
- [17] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K A, *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 6797
- [18] Li Xueping (李学萍), Zhang Jingbo (张敬波), Yin Feng (尹峰), Lin Yuan (林原), Xiao Xuduan (肖绪端). *Photographic Science and Photochemistry* (感光科学与光化学), 2001, **19**: 165
- [19] Huang Xingjiu (黄行九). M. Dissertation (硕士学位论文). Wuhan (武汉): Wuhan University (武汉大学), 2001.
- [20] Mills A, Porter G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1982, **78**: 3659