

研究论文

高压静电场对 TiO_2 光催化的影响

张 绘 张志峰 李鸿飞 孟淑兰 李德谦*

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 研究了静电场对 P25 型 TiO_2 光催化降解甲基橙的影响。结果表明, 静电场对光催化的影响与通常的电助光催化 (EAP) 不同, 电场强度越高, 光催化效率反而降低。在没有外加电场情况下, TiO_2 浓度为 0.5 g/L 时降解速度最快, 而在有外加电场时, 相同浓度的 TiO_2 分散液降解甲基橙效率随着电场增加而下降, 20 kV 电场下光降解速率常数仅为没有外加电场时的 56% 。此外, 在 20 kV 强电场下, 不同浓度的 TiO_2 溶液显示出相同的光降解效率。本文通过对有无电场条件下 TiO_2 分散液的粒度分布和粒子沉降速度进行比较, 发现高压电场会导致粒子聚集和沉降。证据显示, 高压电场引起的电泳、诱导极化、表面电荷破坏等效应是造成催化剂聚沉的原因。催化剂的聚沉使实际参与光催化的 TiO_2 数量减少, 效率降低, 从而导致表观降解速率下降。利用高压电场使纳米粒子加速聚沉可能在光降解废水中 TiO_2 催化剂的分离回收方面具有潜在用途。

关键词 静电场, TiO_2 光催化, 聚沉

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)06-0629-04

TiO_2 是一种重要的光催化剂, 在废水处理方面占有重要地位^[1]。但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。主要原因在于光生电子和空穴的复合率高, 抑制了二者与溶液中被处理物质的反应。电助光催化因为能够促进电荷分离, 提高光降解效率已引起许多研究者的关注^[2]。其实施方法主要有固定膜式和悬浮态两大类。它们均采用电极浸没方式, 体系中有电流通过。例如, An 等^[3]采用自制的悬浮态反应器进行了电助光催化分解甲酸的试验。结果显示, 在 $0 \sim 5 \text{ V}$ 的电压范围内, COD 去除率和电流均随电压的增加而上升。高压静电场在絮凝^[4]、乳化及破乳^[5]、纳米材料制备^[6]等许多方面均有用处, 在高压电场作用下, 水的性质也会发生某些变化^[7]。但是静电场对 TiO_2 光催化降解的影响尚未见报道。本文以甲基橙为目标物, 对此进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

光催化剂为 Degussa P25 型 TiO_2 (上海海逸科贸有限公司), 平均粒径 30 nm ; 甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$, 分析纯试剂; 实验用水为普通蒸馏水。722 N 型分光光度计 (上海精密科学仪器有限公司); 300 W 高压汞灯 (波长 365 nm) (上海亚明灯泡厂); GF Ⅱ型高压静电发生器 (苏州亘晟公司)。

自制的电场光降解实验装置如图 1 所示, 长方形的玻璃瓶 (反应器) 两侧用双面胶固定尺寸为 $3 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$ 的不锈钢电极, 并分别与静电发生器的正负极相联接。电极间距 4.5 cm 。瓶中插入玻璃管, 与气泵连接, 提供充分的氧化环境并且起到搅拌溶液的作用。在瓶的前方固定距离 (13 cm) 放置紫

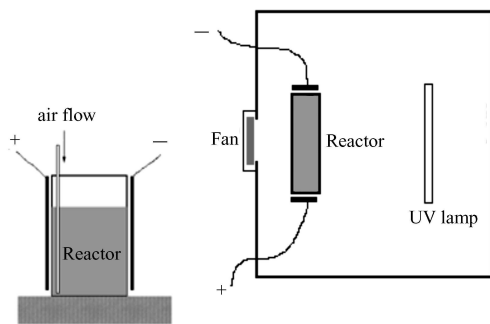


图 1 实验装置示意图

Fig 1 Sketch of the experiment setup

2007-06-07 收稿, 2007-08-17 修回

国家自然科学基金资助项目 (20371046)

通讯联系人: 李德谦, 男, 研究员, 博士生导师; E-mail: lideqian@ciac.jl.cn 研究方向: 溶剂萃取与材料制备

外灯管。整个装置放在绝缘板上,并用不透明箱罩住。在反应器背后等高的箱体上装有换气风扇,并在箱体顶部开有出气孔,以保持箱内的空气流通和散热。

1.2 实验方法

向盛有 80 mL 20.3 mg/L 甲基橙溶液的反应器中加入不同剂量的 TiO_2 催化剂,黑暗中超声分散 30 min。然后置于光降解装置的固定位置,打开气泵开始鼓泡,空气流量恒定为 225 mL/min。打开静电发生器、散热风扇和紫外灯,开始计时。每隔 20 min 关闭全部电源,停止计时。使用吸管将瓶内的液体混匀,取出 5 mL 悬浊液样品后重新开始降解和计时。悬浊液用离心机 2 000 r/min 离心 5 min,取上清液测吸光度。如此重复直至瓶内溶液完全退色。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 在无外加电场时对甲基橙光降解的影响

作为对照,本文研究了在没有静电场作用下光降解的过程,结果见图 2。图中可见,在无催化剂条件下,紫外光对甲基橙没有降解作用。为确定吸附造成的影响,取 TiO_2 质量浓度为 1 g/L 的甲基橙溶液,在黑暗中超声分散 30 min 然后再通气搅拌 1 h 测得的吸光度仅从 1.272 降至 1.250。吸附量仅占溶液中甲基橙总量的 1.95%。考虑到光降解实验在 1 h 内就基本完成,并且所有的实验中 TiO_2 质量浓度均不超过 1 g/L,故认为吸附对试验结果精确度的影响可以忽略。

在有催化剂并且光照的条件下,甲基橙浓度随着时间增加迅速降低。但是降解效率并不简单随着催化剂添加量的增加而增加。 TiO_2 质量浓度为 0.5 g/L 时的效率最高。许多 TiO_2 光降解实验中均存在这种现象,即有一个最佳浓度,过高或者过低均会造成降解效率的下降^[8]。

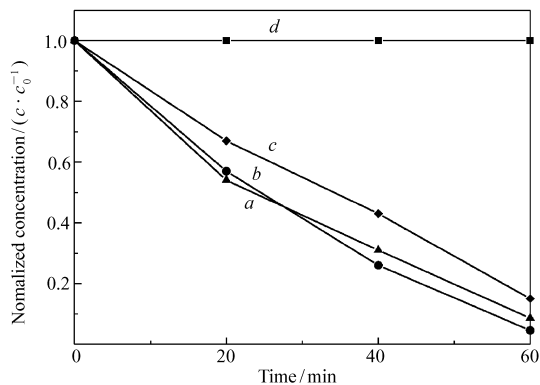


图 2 没有外加电场时,不同 TiO_2 浓度对甲基橙光降解的影响

Fig 2 Photodegradation of MO at different TiO_2 dosages without electrostatic field
a 0 V 1 g/L TiO_2 b 0 V 0.5 g/L TiO_2
c 0 V 0.125 g/L TiO_2 d 0 V 0 g/L TiO_2

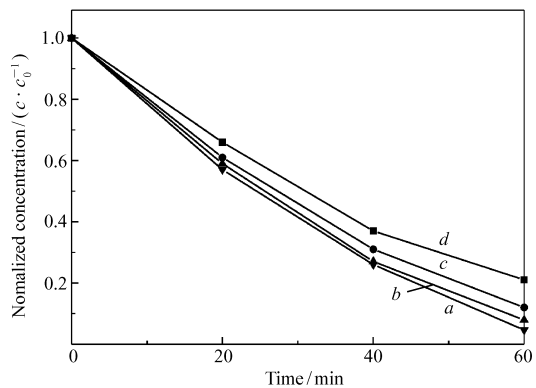


图 3 不同电场强度对甲基橙光降解的影响

Fig 3 Photodegradation of MO in different electrostatic fields
 $c(\text{TiO}_2) = 0.5 \text{ g/L}$ a 0 b 5 kV c 10 kV d 20 kV

2.2 不同电场强度对 TiO_2 光催化降解甲基橙的影响

图 3 显示了在 TiO_2 最佳浓度时,不同电场强度对光降解的影响。从图中可以看出,高压静电场引起了光催化降解效率的降低。电场强度越高,降解的速度越慢。根据计算,5 kV 时的表观降解速率常数为没有外加电场时的 86%,10 kV 时的表观速率常数为没有外加电场时的 74%。而 20 kV 时的表观速率常数仅为没有外加电场时的 56%。可见通常的电助光催化结论并不能在高压静电场下简单套用。其原因在于高压静电场引起的粒子聚沉:零电场条件下,反应器底部沉积的白色粉末较少,大部分 TiO_2 分散在溶液中;而在有静电场的情况下,随着电场强度的增加,沉积现象越来越严重。底部沉积的 TiO_2 因为缺乏光照而不参与光降解。由于分散在溶液中能够起到催化作用的 TiO_2 减少,导致了表观降解速率降低。

静电场导致胶体粒子沉积的可能机理有 3 种: (1)电泳; (2)诱导极化; (3)表面电荷破坏。同类胶体的微粒表面带有同性电荷, 它们之间的静电斥力能够阻止微粒彼此接近, 防止聚集成较大颗粒, 这是胶体稳定的主要原因。但是在电场中, 带电的胶体粒子会往相反电荷方向移动和聚集(电泳)。例如, Femande 等^[9]就曾采用电泳的方法在电极上沉积制备 P25 TiO₂薄膜。除了电泳现象之外, 电场中的粒子还会发生诱导极化, 两端分别产生相反的诱导电荷。库仑力的作用会使粒子产生强烈的相互吸引或排斥, 最终沿电场方向聚集形成粒子链或柱状体^[10]。强烈的电场还会破坏维护胶体稳定的因素——表面电荷, 从而使胶体发生聚集和沉淀^[11]。这 3 种作用的强度均随着电场强度的增加而加强, 结果导致了粒子之间的强烈聚集和沉淀。此外, 溶液中电解质(甲基橙)的存在和光照造成的温度上升也会增加胶体的不稳定性, 使之更容易聚沉。

动态光散射实验证实(见图 4), 最初悬浮液(0.125 g/L)的单峰粒子分布(34.1 nm)经过 40 min 的 20 kV 静电场处理后, 悬浮液中出现了双峰粒子分布, 其尺寸分别为 184 nm(49.8%)和 555 nm(50.2%), 显示其中存在着棒状的粒子聚集体。而在没有电场情况下, 40 min 以后的粒子分布为宽泛的正态分布, 平均尺寸为 352 nm。悬浮液的沉降速度也显示出了显著的差异, 如图 4 插图所示。有电场情况下的悬浮液半高吸光度明显小于没有电场的情况, 说明有电场情况下沉降速度更快, 浓度较低。

电场的这些效应对电助光催化实验结果可能会造成显著的影响。对膜式反应器来说, TiO₂在酸性体系、阳极涂敷的情况下会具有较好的光催化活性^[3]。但是 TiO₂在酸性体系中表面带有正电荷, 会因为向阴极迁移而逐渐损失。由于 TiO₂涂层均非常薄, 这种损失可能导致表面膜的破缺和脱落; 对悬浮态反应器而言, 电场导致的粒子迁移和沉积会引起催化剂的分布不均以及效率降低。

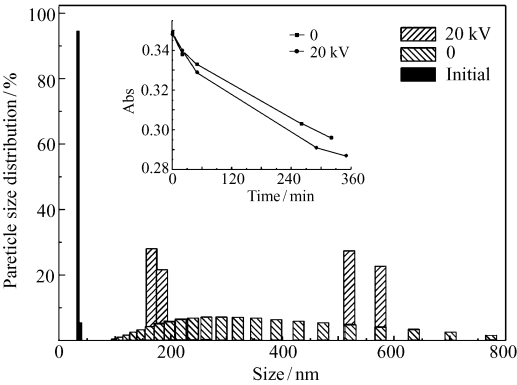


图 4 电场对 P25 TiO₂ 纳米粒子在水中聚集态和沉降速度的影响

Fig 4 Influence of the electrical field on aggregation and settling velocity of P25 TiO₂ nanoparticles

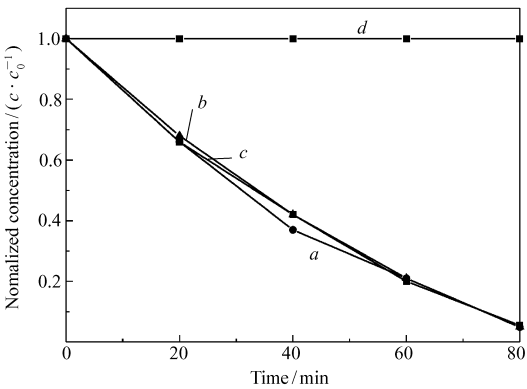


图 5 高压静电场(20 kV)对不同质量浓度 TiO₂ 光降解效率的影响

Fig 5 Photodegradation of MO at different TiO₂ dosages in a 20 kV electrostatic field

c TiO₂/(g·L⁻¹): a 0.5 b 1.0 c 0.125 d 0

2.3 高压静电场对不同质量浓度 TiO₂光催化降解甲基橙的影响

静电场对不同质量浓度 TiO₂光降解效率的影响如图 5 所示。在没有催化剂的情况下, 静电场和紫外光对甲基橙均没有降解作用。添加了不同浓度的 TiO₂催化剂后, 显示出光降解效应, 但是催化剂的添加量对光降解效率几乎没有影响。不同 TiO₂质量浓度下的降解曲线基本重合。说明在溶液中实际起作用的光催化剂含量并没有随着加入量的增加而增加。在相同的强电场作用下, TiO₂在溶液中的分散量是一个定值。即使在开始添加了更多的催化剂, 但在电场作用下, 超过的部分均团聚沉降在底部而不起作用。

参 考 文 献

1 Bhakhande D S, Pangarkar V G, Beensackers A A. J Chem Tech & Biotech J, 2001, 77(2): 102

2 JIANG Zhan-Peng(蒋展鹏), WANG Hai-Yan(王海燕), YANG Hong-Wei(杨宏伟). Prog Chem(化学进展) [J],

- 2005 17(4): 622
- 3 An T C, Xiong Y, Li G Y, Zha C H, Zhu X H. *J Photochem Photobiol A* [J], 2002 153: 155
 - 4 QIAN Ke-Gang(钱克刚). *ZL* 93 222 213 [J], 1993
 - 5 WU Quan-Feng(吴全峰), GU Zhong-Mao(顾忠茂), WANG De-Xi(汪德熙). *Membrane Sci and Tech(膜科学与技术)* [J], 1995 15(3): 26
 - 6 CHEN Xiao-Peng(陈效鹏), CHENG Jiu-Sheng(程久生), YIN Xie-Zhen(尹协振). *Chinese Sci Bull(科学通报)* [J], 2003 48(7): 637
 - 7 Asakawa Y. *Nature* [J], 1976 261: 220
 - 8 Guetain N, Amar H A. *Desalination* [J], 2005 185: 427
 - 9 Fernandez A, Lassaletta G, Jimenez V M, Jusio A, Gonzalez-Elipe A R, Hermann J M, Tahiri H, Ait Ichou Y. *APPL Catal B* [J], 1995 7: 49
 - 10 WEI Jian-Hong(魏建红), GUAN Jian-Guo(官建国), MA Hui-Ru(马会茹), YUAN Run-Zhang(袁润章). *Mater Rev(材料导报)* [J], 2001 15(8): 54
 - 11 HUANG Wei(黄伟), XUE Wan-Li(薛婉丽), QIAN Lei-Yun(钱蕾芸). *Food and Machinery(食品与机械)* [J], 2001 84(4): 13

Effect of Electrostatic Field on TiO_2 Photocatalysis

ZHANG Hui, ZHANG Zhi-Feng, LI Hong-Fei, MENG Shu-Lan, LI De-Qian*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The effect of electrostatic field on the Photodegradation of Methyl Orange (MO) with $\text{P}25\text{-TiO}_2$ catalyst was investigated. The results showed that the effect of the electrostatic field is very different from the traditional electrically assisted photocatalysis (EAP). With the increase of the electrostatic field, the apparent photodegradation activity declined. The fastest degradation was obtained at $\alpha(\text{TiO}_2) = 0.5\text{ g/L}$ without electrostatic field. However, the degradation rate of the same system was lower under higher electrostatic fields. The apparent rate constant of the degradation reaction under 20 kV electrostatic field was only 56% of that in the same system without electrostatic field. Furthermore, under the 20 kV field, the photodegradation was independent of the dosage of TiO_2 . By comparing the particle size distribution and the sedimentation rate within and without electrostatic field, it was concluded that the effects of electrostatic field, such as the electrophoresis, the polarization and the destruction of surface charge layer, made the particles aggregate and deposit. The coagulation decreased the amount of the catalyst dispersed in the solutions, and finally decreased the apparent rate constant of the degradation reaction. At the end, it was proposed that the coagulation effect could be used to recycle the TiO_2 nanoparticles from the photodegraded wastewater.

Keywords electrostatic field; titanium; photocatalysis; coagulation