

TiO₂ 光电催化中光生电子降解对苯醌的行为研究

李明玉^{1*}, 赵倩¹, 曾小龙¹, 刁增辉², 宋琳¹ (1.暨南大学环境学院, 广东 广州 510630; 2.中国科学院南海海洋研究所, 广东 广州 510301)

摘要: 通过施加外加偏压把 TiO₂/Ti 薄膜阳极产生的光生电子转移到阴极, 并对其在阴极的电化学行为进行了研究. 用水杨酸探针法对阴极溶液中产生的活性氧自由基进行了检测, 探讨了 pH 值、恒电流值和连接类型等因素对阴极室溶液中对苯醌降解效果的影响. 实验结果表明, 在酸性条件下, 转移至阴极的光生电子可将溶液中的溶解氧还原生成 H₂O₂, 再进而生成 ·OH; 在 pH 值为 2.0、恒电流为 3.5mA 和阳离子膜作为反应器双室连接类型的条件下, 在 60min 内, 阴极溶液中对苯醌的降解率可达到 82.3%.

关键词: 光生电子; 二氧化钛; 羟基自由基; 过氧化氢; 对苯醌

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2015)05-1397-06

The behaviors of photoinduced electrons on the degradation of the p-benzoquinone in TiO₂ based photoelectrocatalytic process. LI Ming-yu^{1*}, ZHAO Qian¹, ZENG Xiao-long¹, DIAO Zeng-hui², Song Lin¹ (1.School of Environmental Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510630, China; 2.South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China). *China Environmental Science*, 2015,35(5): 1397~1402

Abstract: Photoinduced electrons were formed by transferring from the TiO₂/Ti thin film anode to the cathode under an anode bias potential supply. In this paper, the chemical behaviors of as formed photoinduced electrons were investigated in the cathodic solution, and the generated reactive oxygen species were identified by a spectrophotometric method using salicylic acid as the molecular probe. Additionally, the effects of initial pH, constant current value, and ion exchange membrane on the p-benzoquinone degradation efficiency of cathode compartment were also investigated, respectively. Experimental results shows that H₂O₂ and ·OH could be gradually formed by reduction from between the dissolved oxygen and as-formed photoinduced electrons under an acid condition. The degradation of p-benzoquinone could reach 82.3% within 60min under the following optimum conditions: the initial pH=2.0, constant current value=3.5 mA, and using a cation membrane as the connected model between anode and cathode compartment.

Key words: photoinduced electrons; titanium oxide; hydroxyl radical; hydrogen peroxide; p-benzoquinone

TiO₂ 作为光催化剂, 具有良好的化学和生物惰性、廉价、无毒、反应条件温和等特点^[1-2], 是 TiO₂ 光催化氧化技术区别于其他高级氧化技术的关键所在^[3-4]. TiO₂ 是 n 型半导体, 具有不连续的能带结构, 由一个没有电子的能量较高的导带和一个充满电子的能量较低的价带组成, 导带和价带之间存在着宽度为 E_g ($E_g=3.2\text{eV}$) 的禁带. 当 TiO₂ 接受 $\lambda \leq 387.5\text{nm}$ 的光波照射时, TiO₂ 低能价带上的电子被激发, 其从低能价带跃迁到高能导带, 在高能导带上产生带负电荷的高活性光生电子 (e^-_{CB}), 同时在原来低能价带的位置留下带正电荷的光生空穴 (h^+_{VB}), 有机污染物的光催化降解正是由光生

空穴产生的活性自由基和光生电子还原氧气产生的活性自由基的共同作用下实现的^[5]. 在光生空穴氧化有机污染物方面, 已有大量的研究报告^[6-8], 但是, 单独研究光生电子还原氧气产生活性氧降解有机污染物的报道甚少. 如何将光生电子和光生空穴进行分离, 并对其在光催化过程中的行为作用进行研究, 从而为 TiO₂ 光催化反应机制进一步提供理论基础, 一直是人们关注的问题.

收稿日期: 2014-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20676050, 21407155); 广东省院重大科技项目(2012B090400023); 广东省科技项目(2013B03150001)

责任作者, 教授, limingyu2000@163.com

因此,本实验通过施加偏压把 TiO_2/Ti 薄膜阳极产生的光生电子转移到阴极,从而实现对其在阴极的电化学行为研究,用水杨酸分子探针法对阴极溶液中产生的活性氧自由基进行了检测.以对苯醌为目标降解污染物,考察了光生电子催化降解对苯醌的影响因素.

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

试剂:对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$;分析纯),硫酸钠(分析纯),其他化学药品皆为分析纯.试验中所使用的水为去离子水.

主要仪器设备:自制光电催化反应器示意图(见图 1);DJS-292 双显恒电位仪(上海雷磁新泾仪器有限公司);LK2005A 电化学工作站(天津市兰力科化学电子高技术有限公司);ACO-9610 海利隔膜式氧泵(广东海利集团有限公司);TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);GGZ-125 紫外线高压汞灯(波长 200~670nm,125W,上海亚明有限公司);217 型甘汞参比电极(上海精密科学仪器有限公司);MF47 万用电表(南京金川电表制造有限公司);85-1 型磁力搅拌器(上海司乐仪器厂);pH-3C 数显 pH 计(Ridao Instrument)等.

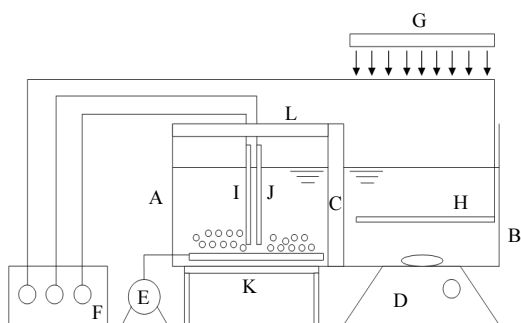


图 1 光电催化反应器示意

Fig.1 Schematic of photoelectrocatalytic reactor

A:阴极室;B:阳极室;C:离子交换膜;D:磁力搅拌器;E:气泵;F:双显恒电位仪;G:高压汞灯;H: TiO_2/Ti 薄膜阳极;I: TiO_2/Ti 薄膜阴极;J:甘汞参比电极;K:铁支撑架;L:挡光板

1.2 实验方法

光电催化反应器如图 1 所示.阴极室为暗环

境,通过气泵向阴极室溶液提供溶解氧,实验开始前预曝气 5min,以确保阴极室溶液中有足够的溶解氧.阳极室的溶液采用磁力搅拌,且高压汞灯位于阳极室正上方 20cm 处,并通过离子交换膜连接阴、阳极两室.在光电催化实验过程中,以热氧化法制备^[9]的 TiO_2/Ti 薄膜作为阴、阳电极(有效面积均为 20cm^2),以甘汞电极为参比电极,并分别与 DJS-292 双显恒电位仪的相关输出端连接,且把电位仪的工作设置为恒电流模式.在降解实验中,分别向阳极室和阴极室均注入 150mL 一定浓度的对苯醌模拟废水,并以 $0.05\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液作为支持电解质,水的 pH 值采用 H_2SO_4 或 NaOH 进行调节,有机物的降解效果以间歇批量方式取样测定.

1.3 分析方法

1.3.1 TiO_2/Ti 阴极电化学性质分析方法 采用 LK2005A 电化学工作站测定 TiO_2/Ti 微电极在负偏压下的循环方波伏安曲线,以 TiO_2/Ti 丝状电极作为工作电极,铂电极作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极,组成三电极体系,并以初始 pH 值为 2.0 的 $0.05\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液作为支持电解质,电解液体积为 100mL,扫描速度为 50mV/s .

1.3.2 过氧化氢的分析方法 采用改进的水中痕量过氧化氢的分光光度法,分析测定阴极室中过氧化氢的浓度^[10].为避免对苯醌溶液对过氧化氢的消耗,测定过氧化氢含量时以蒸馏水代替对苯醌溶液,其他条件保持不变.

1.3.3 羟基自由基的分析方法 采用水杨酸分子探针法测定阴极室中的羟基自由基^[11].该法是利用水杨酸作为羟基自由基捕捉剂,水杨酸与羟基自由基发生加成反应,生成 2,3-二羟基苯甲酸与 2,5-二羟基苯甲酸.经过显色反应,在 510nm 处检测水杨酸羟基化合物的吸光度值,通过水杨酸羟基化合物的产量,间接反映羟基自由基的生成量.

1.3.4 对苯醌的降解率 采用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计,测定溶液在 190~900nm 之间的吸光度,其中对苯醌特征吸收波长为 246nm,以此特征吸收波长的吸光度变化值来计算对苯醌的降解率:

$$E_t = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_t 是处理到 t 时刻时对苯醌溶液的脱色率; A_0 是光电催化反应前反应液中对苯醌的吸光度; A_t 是某时刻反应液中对苯醌的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 光生电子在 TiO₂/Ti 阴极上的电化行为

以 TiO₂/Ti 微电极作为工作电极, 采用循环方波伏安曲线, 分析 TiO₂/Ti 微电极在负偏压下的电化行为, 结果如图 2 所示.

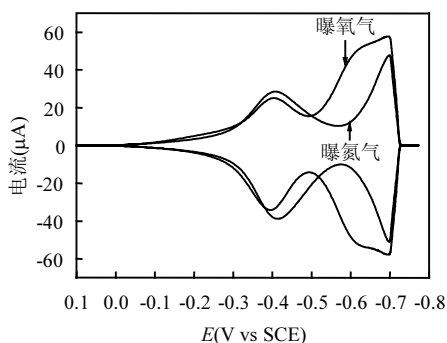
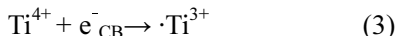
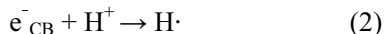


图 2 不同氛围下的 TiO₂/Ti 微电极循环方波伏安曲线
Fig.2 Square cyclic voltammery curves of TiO₂/Ti microelectrode under different atmosphere

由图 2 可知, 在曝氧气(溶解氧充足)条件下, TiO₂/Ti 微电极的电位从 0.1V 向负电位开始扫描, 在 -0.4V 出现第 1 个还原峰, 在 -0.6V 出现第 2 个还原峰, 电位扫描至 -0.7V 时, 出现了 H₂ 的析出峰, 同时也可在 TiO₂/Ti 微电极表面观察到开始有气体产生, TiO₂/Ti 电极的析氢电位约为 -0.7V(vs.SCE)^[12], 此时的体系发生了析氢反应. 在反向扫描过程中, 也检测到了 2 个氧化峰, 2 个氧化峰电位与还原峰电位非常接近, 且氧化曲线和还原曲线具有良好的对称性, 说明 -0.7V~0V 范围内发生的是可逆电极反应.

结合在负偏压下溶液 pH 值的变化(图 3), 电位从 0V 扫描至 -0.4V 期间, 溶液 pH 值从 5.2 增至 6.6, 期间主要发生以下反应^[13]:



电位从 -0.4V 扫描至 -0.8V 期间, 溶液 pH 值

从 6.6 增至 8.4, 同时当扫描电位逐渐负移到第 2 个还原峰电位 -0.6V 附近, 扫描响应电流明显高于溶解氧缺乏时. 说明在溶液溶解氧充足的情况下, O₂ 开始在阴极表面发生还原反应, 并有法拉第电流通过^[14], 从而响应电流较高. 另外, O₂ 被光生电子还原成 O₂⁻, 如式(3); 然后, O₂⁻ 又与反应液中的 H⁺ 作用生成 HO₂[·], 如式(4). 该过程消耗了 H⁺, 从而导致反应液 pH 值升高. 同时, 由于析氢反应不可逆, 部分 H⁺ 反应生成 H₂ 溢出也是导致反应液 pH 值升高的原因之一.

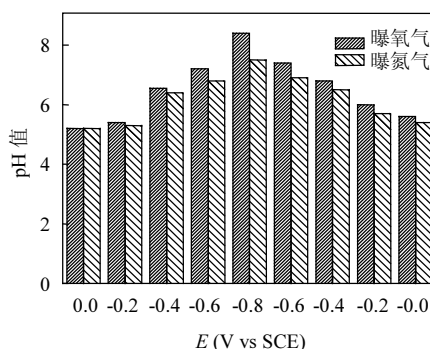
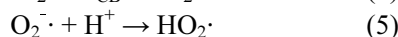
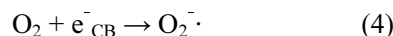


图 3 溶液 pH 值随扫描电位的变化
Fig.3 Changes of solution pH as a function of potentials



2.2 光生电子对阴极室过氧化氢生成的影响

在 0.05mol/L 的硫酸钠溶液中, 初始 pH=2.0, 恒电流值为 3.5mA 时, 考察在阴极室中光生电子对过氧化氢生成的影响, 结果见图 4.

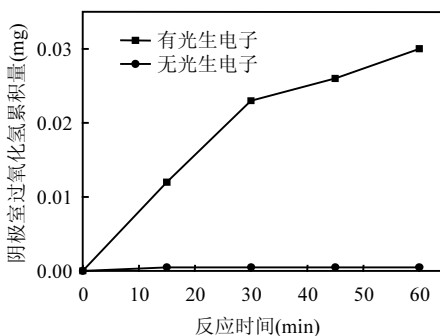
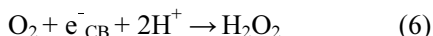


图 4 阴极室过氧化氢累积量随反应时间的变化
Fig.4 The accumulated amount of hydrogen peroxide as a function of reaction time in cathode compartment

由图 4 可以看出,当有光生电子存在时(恒电流值为 3.5mA),阴极室溶液中 H_2O_2 积累量随反应时间的延长而递增;而当无光生电子存在时,阴极室中 H_2O_2 积累量为零.可见, TiO_2/Ti 阴极表面上的溶解氧能被光生电子还原生成 H_2O_2 ^[15]:



随着反应时间的延长,从 30min 开始过氧化氢积累量的增加速度反而变缓,其原因主要有两方面:一方面有部分过氧化氢转化生成了羟基自由基;另一方面新生成的羟基自由基和过氧化氢反应,造成了过氧化氢的消耗.

2.3 光生电子对阴极室中 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响

配制 pH=2.0 的含有 10mg/L 的水杨酸和 0.05mol/L 的硫酸钠混合溶液,在恒电流为 3.5mA 模式下,在水杨酸不会被过氧化氢氧化的前提下^[16-17],采用水杨酸探针法^[11]考察光生电子对阴极室溶液中 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响,溶液吸光度与反应时间之间的关系,如图 5 所示.

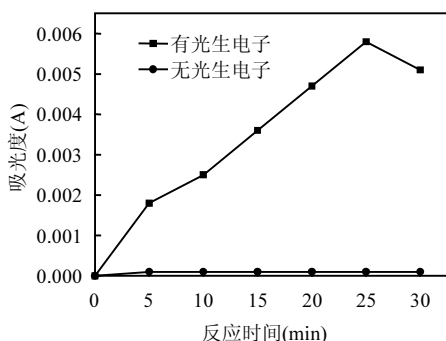


图 5 溶液吸光度随反应时间的变化

Fig.5 Absorbance of solution as a function of reaction time

由图 5 可知,在有光生电子存在的条件下,在 0~25min 反应时间内,随反应时间的增加,溶液在 510nm 处的吸光度也随之增加,但在反应 25min 后,其吸光度值开始下降.这表明,水杨酸与羟基自由基发生加成反应生成的产物即 2,3-二羟基苯甲酸与 2,5-二羟基苯甲酸的生成量,先增加后减少.这是由于羟基自由基不仅可与水杨酸进行加成,同时也可进一步氧化降解 2,3-二羟基苯甲酸与 2,5-二羟基苯甲酸等中间产物,进而造成

510nm 处吸光度值呈现先增后减的趋势.而在没有光生电子存在的条件下,溶液在 510nm 处的吸光度值基本为零,表明阴极室溶液中的水杨酸未被加成,没有二羟基苯甲酸的产生,即没有羟基自由基的生成.

2.4 pH 值对阴极室对苯醌降解率的影响

在对苯醌溶液初始浓度为 0.4mmol/L,恒电流值为 3.5mA 条件下,考察了不同初始 pH 值条件下,阴极室对苯醌的催化降解效果,结果见图 6.

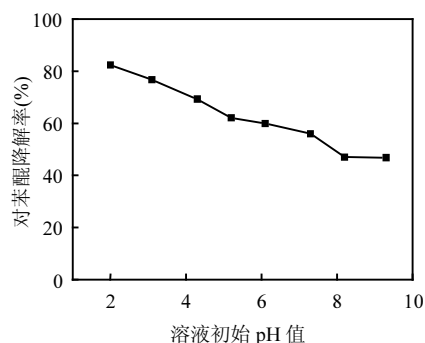
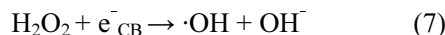


图 6 溶液初始 pH 对阴极室对苯醌降解率的影响

Fig.6 The effect of initial pH levels on the degradation rates of p-benzoquinone in cathode compartment

由图 6 可知,随着溶液初始 pH 值的增大,阴极室中对苯醌的降解率呈现逐步降低的变化趋势.在 pH=2.0 时,阴极室中对苯醌的最大降解率达到了 82.3%.而在碱性条件下,对苯醌降解率最低,其降解率仅为 44.1%.这是因为在酸性条件下,转移到阴极室的光生电子对溶解氧进行还原反应,先通过式(6)产生过氧化氢,继而过氧化氢在光生电子作用下,形成具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ^[18-19]:



在碱性条件下,由于 H^+ 的浓度较低,抑制了 O_2 在阴极表面的还原,进而影响了 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成.

因此,在碱性条件下,对苯醌的降解率远远低于在酸性条件下.

2.5 恒电流值对阴极室对苯醌降解率的影响

在光电化学催化过程中,反应体系中所转移的光生电子的数量直接影响到阴极室中 H_2O_2 的产生量,进而影响到 $\cdot\text{OH}$ 的产生数量,最终会影响

阴极室目标污染物的降解效率^[20]。可见,光生电子数量的选择尤为重要。为研究光生电子数量与阴极室中对苯醌溶液降解之间的关系,实验中固定其他条件,通过不同恒电流值的调节来影响外加偏压,进而影响转移至阴极的光生电子数量,分析其对阴极室中对苯醌溶液催化降解效果的影响,结果见图 7。

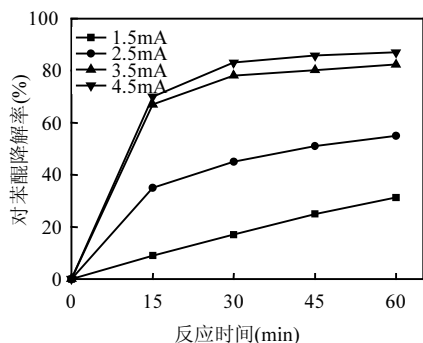


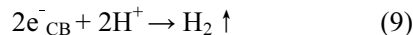
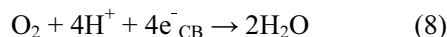
图 7 恒电流对阴极室对苯醌降解率的影响

Fig.7 The effect of constant current values on the degradation rates of p-benzoquinone in cathode compartment

由图 7 可知,在 60min 的反应时间内,当恒电流值由 1.5mA 增大到 4.5mA 时,对苯醌的降解率也随着恒电流值的增大而不断提高。当恒电流值为 1.5mA 时,对苯醌的降解率只有 31.3%,而当恒电流值达到 3.5mA 时,则对苯醌的降解率达到了 82.3%,降解率是恒电流值为 2.5mA 时的 2.6 倍。但当恒电流值为 4.5mA 时,对苯醌的降解率为 87%,实验结果表明,当电流值超过 3.5mA 时,若再进一步提高电流,对苯醌的降解效果也不会发生明显的变化。

出现以上现象是由于当恒电流值较小时(1.5~2.5mA),转移至阴极的光生电子数量较少,通过式(6)和式(7)产生的 H₂O₂ 和 ·OH 也较少;而当恒电流值达到 3.5mA 时,转移至阴极的光生电子数量较多,通过式(6)和式(7)产生的 H₂O₂ 和 ·OH 也较多,进而能在短时间内快速降解阴极溶液中的对苯醌;但是当恒电流值继续增加,即阴极偏压不断增加,阴极电位不断降低,当阴极电位低于 TiO₂/Ti 电极的析氢电位时,此时转移至阴极

的光生电子不仅还原溶解氧生成了 ·OH 对对苯醌进行降解,同时也有部分光生电子发生了以下副反应:



从以上反应可以看出,部分光生电子还原氢离子生成了 H₂,对对苯醌的降解没有作用,使光生电子无效消耗。

因此,恒电流值为 3.5mA 时,光生电子被利用于降解对苯醌的利用率最高,为了防止光生电子的无效消耗,实验中恒电流值选取 3.5mA。

2.6 离子交换膜类型对阴极室对苯醌降解率的影响

在对苯醌溶液初始浓度为 0.4mmol/L, pH=2.0, 恒电流值为 3.5mA 时,考察了不同离子交换膜作为阴阳双室连接模式对阴极室对苯醌降解效果的影响。结果见图 8。

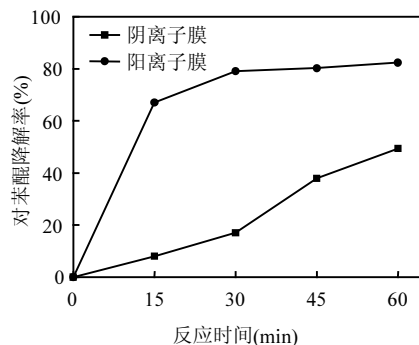


图 8 离子交换膜对阴极室对苯醌降解率的影响

Fig.8 The effect of ion exchange membrane on the degradation rates of p-benzoquinone in cathode compartment

由图 8 可以看出,在阴极室中,使用阳离子交换膜时对苯醌的降解率远比使用阴离子交换膜的降解率高,降解速率要快,60min 之后,使用阳离子交换膜的降解率达到了 82.3%;而使用阴离子交换膜的降解率仅能达到 49.3%,在反应 15min 后,相对于使用阴离子膜时阴极室中对苯醌的降解率 9%,使用阳离子交换膜时阴极室中对苯醌的降解率就达到了 67%。

当使用阳离子交换膜时,阳极产生的 H⁺^[21-22]

能透过膜进入阴极室,促进式(5)、式(6)和式(7)向右进行,提高催化降解效果.而当使用阴离子交换膜时,阳极产生的 H^+ 不能通过膜进入阴极室,不利于式(5)、式(6)和式(7)的进行,故阴极室对对苯醌的催化降解效果较差.

3 结论

3.1 采用循环方波伏安法,对 TiO_2/Ti 微电极在负偏压下的电化学反应进行了分析,检测到氧气和 H^+ 都参与了 TiO_2/Ti 微电极反应,证明了光生电子在光催化过程中发生的一系列化学行为有氧气和 H^+ 的参与.

3.2 在阴极室溶液中检测到的过氧化氢,是转移至阴极的光生电子对溶液中溶解氧进行还原的产物.

3.3 在阴极室中检测到了水杨酸加成产物,即 2,3-二羟基苯甲酸与 2,5-二羟基苯甲酸,间接证明了在光生电子作用下,羟基自由基的存在.

3.4 溶液初始 pH 值、恒电流值和离子交换膜类型是影响对苯醌降解的主要因素.在使用阳离子交换膜、pH=2.0 和恒电流为 3.5mA 的较佳条件下,60min 后对苯醌在阴极室降解率能达 82.3%.

参考文献:

- [1] Hu C, Wang Y Z, Tang H X. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis [J]. *Chemosphere*, 2000,41(8):1205-1209.
- [2] 陈慧,金星龙,朱琨,等.掺入金属离子的 TiO_2 纳米粒子光催化降解吡啶橙 [J]. *中国环境科学*, 2000,20(6):561-564.
- [3] Meng F M, Lu F. Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2010,85(1):84-88.
- [4] 高乃云,张晏晏,马艳.UV/ TiO_2 去除水中磺胺甲噁唑的动力学及影响因素分析 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(11):1958-1964.
- [5] Maria S, Dimitris I K, Xenophon E V. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 40:271-286.
- [6] Shang J, Zhang Y C, Zhu T. The promoted photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B over TiO_2 thin film under the half-wave pulsed direct current [J]. *Applied Catalysis B:*

Environmental, 2011,102:464-469.

- [7] Canizares P, Domingues J A, Rodrigo M A, et al. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999,38:3779-3785.
- [8] Diao Z H, Li M Y, Zeng F Y, et al. Degradation pathway of malachite green in a novel photoelectrochemical catalytic reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013,260:585-592.
- [9] 杨洁,徐红,赵尧敏,等.热氧化制备 TiO_2 纳米薄膜电极及其光电化学性质研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2007,36(7):1283-1285.
- [10] Zhang Y T, Bai S J, Zhang W. An improved method for determination of trace hydrogen peroxide in water [J]. *Environment and Health*, 2006,23(3):258-261.
- [11] 任学昌,史载锋,孔令仁,等. TiO_2 薄膜光催化体系中羟基自由基的水杨酸分子探针法测定 [J]. *环境科学学报*, 2008,28(4):705-709.
- [12] 唐长斌,薛娟琴.冶金电化学原理 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2013,220-230.
- [13] 褚道葆,沈广霞,朱琼霞,等.纳米 TiO_2 电极在不同介质中的电化学行为 [J]. *应用化学*, 2002,19(7):633-636.
- [14] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1980.
- [15] Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineraization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes [J]. *Water Research*, 2000,34:2253-2262.
- [16] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment desizing wastewater [J]. *Water Research*, 1997,31(8):2050-2056.
- [17] 颜军,苟小军,邹全付,等.分光光度法测定 Fenton 反应产生的羟基自由基 [J]. *成都大学学报:自然科学版*, 2009,28(2):91-93.
- [18] Christophe B, Patrice J, André K. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO_2 [J]. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001,140:87-92.
- [19] 仇雁翎,陈玲,马俊华,等.光催化氧化苯酚中间产物的分析与降解途径探讨 [J]. *四川环境*, 2005,24(4):5-8.
- [20] Xie Y B, Li X Z. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by H_2O_2 -assisted photo-electrocatalytic oxidation [J]. *Hazardous Materials*, 2006,138(3):526-533.
- [21] 李明玉,刁增辉,宋琳,等.光电化学协同催化降解孔雀 [J]. *环境科学*, 2010,31(7):127-132.
- [22] 刁增辉,李明玉,宋琳,等.新型光电化学协同催化降解结晶紫 [J]. *化工进展*, 2010,29(6):101-106.

作者简介: 李明玉(1964-),男,河南新卫辉人,教授,博士,主要从事水污染防治工程与技术、水处理材料研究等.发表论文 100 余篇.