

## 光电催化降解磺基水杨酸的研究

刘 鸿<sup>1</sup>, 冷文华<sup>2</sup>, 吴合进<sup>1</sup>, 成少安<sup>2</sup>, 吴 鸣<sup>1</sup>, 张鉴清<sup>2</sup>, 李文钊<sup>1</sup>, 曹楚南<sup>2</sup>

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2 浙江大学化学系, 杭州 310027)

摘要: 建立了以刮浆工艺制得的  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  为工作电极、泡沫镍为对电极、饱和甘汞电极为参比电极的光电催化反应体系, 研究了在磺基水杨酸 (SSal) 的光电催化降解过程中, 外加电压和溶液 pH 值对降解速率的影响。实验发现, 外加阳极偏压为 700 mV 时, SSal 能发生有效降解, 降解速率受溶液 pH 值的影响; 随着 SSal 降解的进行, 阳极表面电阻出现较大的变化。另外还研究了 SSal 光电催化降解过程中的电流变化特征。

关键词: 二氧化钛, 光电催化, 泡沫镍, 磺基水杨酸, 降解反应

中图分类号: O643

文献标识码: A

在最近几年内, 有关半导体光催化的研究比 80 年代更加活跃<sup>[1]</sup>, 液相光催化的研究内容也日益丰富, 并主要集中在催化剂的制备、改性及负载化<sup>[2~4]</sup>, 污染物的降解<sup>[5,6]</sup>, 外加一定的偏压提高半导体表面的光致空穴-电子对的分离效率<sup>[8,9]</sup>, 反应器设计, 光催化法合成反应<sup>[10,11]</sup>, 半导体催化剂的表面性质和光电化学性质研究<sup>[12]</sup>等方面。

我们曾经试图采用固定光催化剂方法将  $\text{TiO}_2$  固定在泡沫镍上, 以期解决催化剂使用后的分离回收问题, 同时还研究了磺基水杨酸 (SSal) 的吸附行为与负载型光催化剂反应动力学特征之间的关系<sup>[13]</sup>。半导体光催化法的另一亟待解决的问题是如何有效地降低光催化剂表面光生电子-空穴对的复合几率。本文以此为出发点, 采用外加阳极偏压的手段来提高光生电子-空穴对的分离效率, 将文献<sup>[13]</sup>中的  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  作为工作电极, 研究了光电催化降解 SSal 过程中的一些规律。

## 1 实验部分

泡沫镍使用前用稀碱液 ( $\text{NaOH}:\text{NaCO}_3$  摩尔比为 1:1) 清洗。采用 3% PVA 作为粘结剂, 运用刮浆工艺将  $\text{TiO}_2$  (锐钛型) 粉末固定于多孔泡沫镍 (孔隙率  $\geq 95\%$ ) 上, 在 70 °C 烘干, 即制得固定化催化剂。固定化催化剂使用后用大量水冲洗干净, 可连续使用多次。反应装置见图 1, 以  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  体系为工作电极, 泡沫镍作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极 (SCE) 组成光电催化反应体系。工作电极与对电极

之间用无纺布隔膜隔开, 反应池容积为 150 ml。外加偏压由 ZF-5 型恒电位仪完成。采用一只主波长为 365 nm 的 6 W 紫外线杀菌灯为光源, 泡沫镍缠绕在石英管的外壁, 泡沫镍的两面均载有  $\text{TiO}_2$  作为工作电极; 通过鼓入  $\text{N}_2$  的方法来维持溶液的搅拌状态。温度控制在  $22 \pm 1$  °C 用  $\text{HClO}_4$  和  $\text{NaOH}$  调节溶液的 pH 值。采用分光光度法分析 SSal 的浓度<sup>[13]</sup>。所用试剂除  $\text{TiO}_2$  为化学纯外, 其余的均为分析纯。

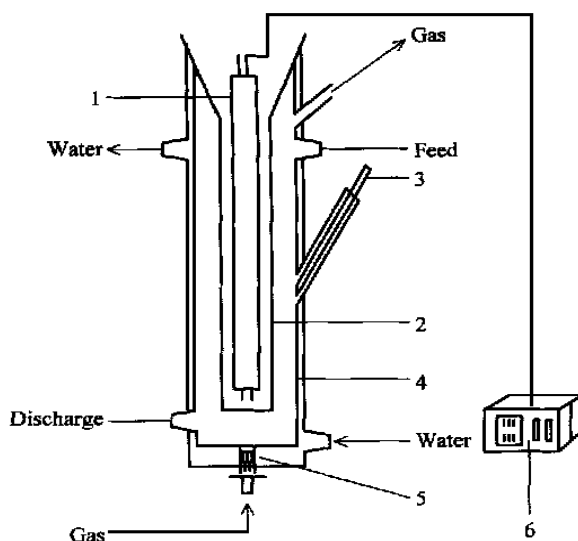


图 1 光电催化降解反应装置图

Fig 1 The schematic diagram of photoelectrocatalytic degradation

1—UV lamp, 2—quartz, 3—reference electrode, 4—reaction zone with working electrode and counter electrode, 5—plug, 6—time relay

收稿日期: 1999-08-16。第一作者: 刘鸿, 男, 1970 年生, 博士后。

联系人: 刘鸿。Tel: (0411) 4671991-603; E-mail: hongliu203@hotmail.com。

基金项目: 国家自然科学基金 (29877024) 及中国科学院重大项目 (KJ951-A1-505) 资助。

## 2 结果与讨论

**2.1 外加电压对 SSaI 降解的影响** 本工作中,在没有外加电压仅有光照或没有光照仅加 700 mV 电压时, SSaI 的浓度变化比较微弱,降解 120 min 后,降解率均不超过 10 %。这说明在光电催化反应中,必须用大于  $\text{TiO}_2$  (锐钛型) 禁带宽度能量 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) 的光源激发产生电子和空穴,然后利用外加的电压使电子和空穴分离,从而达到光电催化的目的。Kesselman 等<sup>[14]</sup>发现,在仅采用掺 Nb 的  $\text{TiO}_2$  多晶电极降解有机物时,如果没有光照,则外加电压必须超过 2 V (vs NHE)。

在以  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  体系为工作电极,泡沫镍为对电极,饱和甘汞电极为参比电极组成的反应体系内,不同的外加电压对 SSaI 光电催化降解的速率是不一样的。当外加电压为 500 mV 时, SSaI 的降解速率很慢,随着外加电压的增加,降解速率逐渐加快,当外加电压上升到 800 mV 时,初始浓度为 0.191 mmol/L 的 SSaI,反应 120 min,浓度下降到 0.027 mmol/L,下降率为 85 % 以上,见图 2。

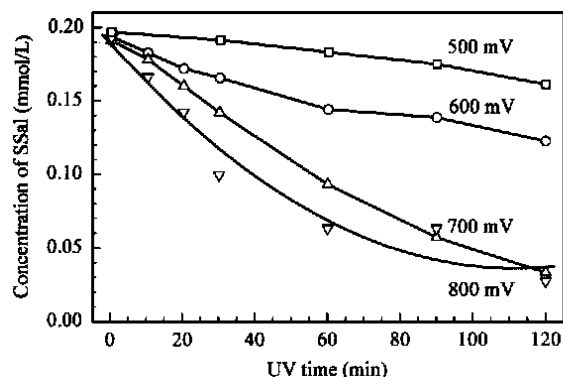


图 2 外加电压对 SSaI 降解的影响

Fig 2 The effect of external potential on sulfosalicylic acid (SSaI) degradation under the conditions of  $\text{N}_2$  flow rate = 1 000 ml/min, pH = 7.5 and bias = 700 mV (SCE)

SSaI 的光电催化降解符合假一级反应动力学,即满足:

$$\ln(c_0/c) = kt \quad (1)$$

其中  $c_0$ ,  $c$ ,  $k$  和  $t$  分别表示 SSaI 的初始浓度、浓度、一级反应常数和光照反应时间。以  $\ln(c_0/c)$  对  $t$  作图,并对各曲线进行拟合,得到不同外加电压下相应的  $k$  值,见表 1。可以看出,在本实验条件下,当外加电位在 700 mV 和 800 mV 时,  $k$  相差不大,因此以 700 mV 为较合适的外加电压值。当然,在不同的实验条件下,针对不同的降解对象,采用的外加

表 1 外加电压值和一级反应常数

| External bias (mV) | First order constant ( $k$ ) | Correlation coefficient ( $r$ ) |
|--------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 500                | 0.0014                       | 0.966                           |
| 600                | 0.0034                       | 0.987                           |
| 700                | 0.0153                       | 0.997                           |
| 800                | 0.0148                       | 0.965                           |

电压是不同的<sup>[8,9,14~16]</sup>,但几乎都在 0~1.0 V 之间,这可能同被降解的目标有机物的氧化还原电位的大小有关。

**2.2 光电催化过程中电流的变化** 泡沫镍负载的  $\text{TiO}_2$  电极的电流-电压特征见图 3。当光照时,  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  电极出现随外加电压增加而增加的阳极电流,这正是 n 型半导体的特征。同时还说明,当  $\text{TiO}_2/\text{Ni}$  电极与 SSaI 溶液接触时,光照固-液界面的情况下,半导体与溶液之间发生了电化传荷过程,而且借助于对电极,在外电路中形成了电流。

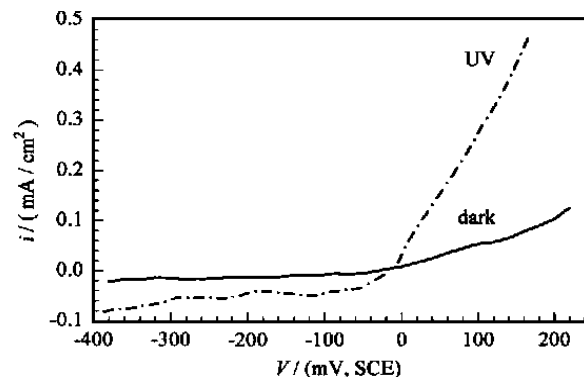


图 3 泡沫镍负载的  $\text{TiO}_2$  电极的  $i$ - $V$  特征

Fig 3 The  $i$ - $V$  characteristics of  $\text{TiO}_2$  on porous nickel under the conditions of scan rate = 25 mV/s and 0.5 mmol/L SSaI in 50 mmol/L KOH

在外加恒电位条件下的光电催化降解过程中,工作电极和对电极之间也存在一定的电流,而且随着反应的进行电流在不断变化。我们认为其主要原因是,随着有机物降解反应的进行,光催化阳极的表面反应电阻在不断变化,而表面反应电阻越大,降解反应进行得越慢。因为 SSaI 可以强烈地吸附在  $\text{TiO}_2$  的表面<sup>[13]</sup>,所以光电催化反应主要是一种表面反应。随着反应的进行,溶液电阻也会发生一定的变化,但是这种变化与表面电阻的变化相比极其微小,对光电催化过程中电流变化的影响可以忽略。

图 4 是在外加电压为 700 mV 时光电催化过程中电流随时间的变化曲线。从图 4 可以看出,在光

照开始的较短时间内,电流急剧增大,这是由于在施加电压和光照时,不断产生光生电子-空穴,导致 $\text{TiO}_2$ 表面上的电子向对电极方向移动,在外电路中形成电流.同时,由于表面反应电阻随着降解反应的进行而不断变化,使得观察到的电流值有所变化.当光照时间达到120 min后停止光照,在停止光照的30 min内,施加的外加电压值依然不变,这时,电流的变化极为缓慢,出现波动状态.仔细比较图2中的SSal光电催化降解曲线和图4中的电流变化曲线,发现在SSal浓度下降较快的时间段内(前60 min),电流值下降得也较快,说明SSal降解反应进行得越快,表面电阻变化得也越快.

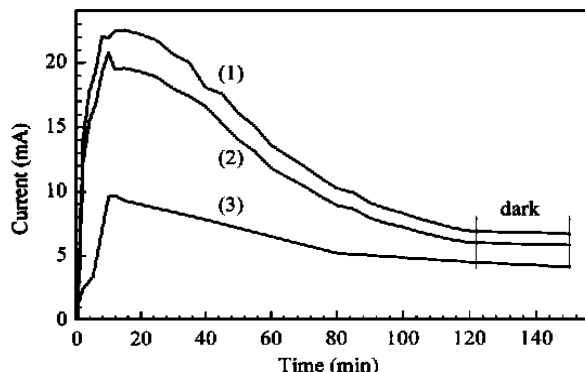


图4 SSal光电催化降解过程中电流的变化

Fig 4 The current change in the course of photoelectrocatalytic degradation of SSal

$c_0 = 0.197 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{N}_2$  flow rate = 1 000 ml/min

pH = (1) 5.4, (2) 7.5, (3) 9.6

**2.3 pH值对SSal降解的影响** 在悬浮态光催化降解反应中,溶液的初始pH值对降解动力学的影响较为复杂.一般认为,改变pH值将改变溶液中 $\text{TiO}_2$ 界面的电荷性质,因而影响电解质在 $\text{TiO}_2$ 表面上的吸附行为<sup>[17]</sup>.在文献[13]中,溶液的初始pH值对有机物光催化降解动力学的影响可以反映在对该有机物在催化剂表面上吸附行为的影响. Sun等<sup>[18]</sup>还提出了在不同的pH值范围内, $\text{TiO}_2$ 光催化降解2,4-二氯苯氧乙酸的机理有所不同:当pH值为3时,光催化反应的机理主要表现为空穴氧化机理,当pH值大于或小于3时,从空穴氧化机理逐渐过渡到羟基自由基氧化机理,而且,两种机理的光催化产物不同.显然,当存在外加阳极偏压时,溶液的初始pH值对有机物降解动力学的影响更为复杂. Kesselman等<sup>[15]</sup>发现,在不同的pH值条件下, $\text{TiO}_2$ 电极有不同的伏安特性:当光照射时,阳极极限光电流是溶液pH值的函数,pH=5时极限光电

流最大,在pH=8时要小一些,pH=3时最小.然而,不同pH值条件下光电催化反应的速率常数的大小顺序为:pH 8 > pH 5 > pH 3. 他们<sup>[15]</sup>认为以上两种顺序不一致的原因可能是不同的反应机理造成的.

在不同pH值条件下SSal的光电催化降解结果见图5.由图5可知,光电催化降解速率在三个不同的pH值条件下的顺序是:pH 5.4  $\approx$  pH 7.5 > pH 9.6,这个顺序同pH值对光电催化降解过程中外电路电流的变化的影响是一致的(参见图4).从图4可以看出,溶液pH值为5.4和7.5时,外电路中电流较大,表面反应电阻较小,因此SSal的降解反应进行得较快;当pH值为9.6时,外电路中的电流小得多,相应地降解反应就慢得多.可见,光电催化过程中,pH值对降解反应的影响主要是通过影响表面反应电阻来影响降解反应动力学的.当然,溶液pH值的改变还会影响到半导体的带边能级以及吸附物的氧化还原电位.

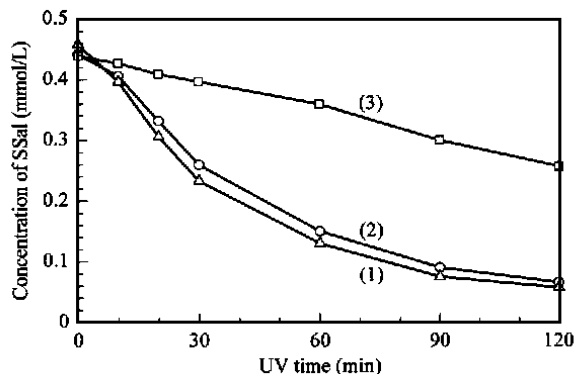


图5 在不同pH值时SSal的光电催化降解

Fig 5 Photoelectrocatalytic degradation of SSal under different pH

External bias = 700 mV,  $\text{N}_2$  flow rate = 1 000 ml/min

pH = (1) 5.4, (2) 7.5, (3) 9.6

综上所述,外加电压增加,光电催化降解速率加快,当外加电压为700 mV时,SSal能发生有效降解, $\text{TiO}_2$ 表面的光生电子空穴对在外加阳极偏压的作用下向对电极方向运动,因而电子与空穴的分离效率更高.光电催化降解速率在三个不同的pH值条件下的顺序是:pH 5.4  $\approx$  pH 7.5 > pH 9.6,溶液pH值通过影响外电路中的电流来影响光电催化降解反应,光电催化降解过程中,外电路中电流的变化主要是由于表面反应电阻引起的.有关SSal光电催化降解过程中其它因素如初始浓度和不同气氛对降解动力学的影响以及光电催化降解的电化学阻抗

谱的特征等研究将另文报道.

### 参 考 文 献

- 1 石庆平, 王闻声, 曾晓丽 等. 催化学报 (Shi Q P, Wang W Sh, Zeng X L *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(3): 293
- 2 Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D *et al.* *Appl Catal B*, 1998, **17**: 25
- 3 高荣杰, 史可信, 王之昌 等. 金属学报 (Gao R J, Shi K X, Wang Zh Ch *et al.* *Acta Metal Sin*), 1996, **32**(10): 1097
- 4 王传义, 刘春艳, 沈涛. 高等学校化学学报 (Wang Ch Y, Liu Ch Y, Shen T. *Chem J Chin Univ*), 1998, **19**(12): 2013
- 5 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 环境科学学报 (Wang Y Zh, Hu Ch, Tang H X. *Acta Scientiae Circumstansiae*), 1995, **15**(4): 472
- 6 Wu Taixing, Lin Tong, Zhao Jincai *et al.* *Environ Sci Technol*, 1999, **33**: 1379
- 7 吴东平, 潘红磊. 环境工程 (Wu D P, Pan H L. *Environ Eng*), 1998, **16**(3): 64
- 8 Vinodgopal K, Kamat P V. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(3): 841
- 9 符小荣, 张校刚, 宋世庚 等. 应用化学 (Fu X R, Zhang X G, Song Sh G *et al.* *Chin J Appl Chem*), 1997, **14**(4): 77
- 10 吴鸣, 李文钊, 王复东 等. 催化学报 (Wu M, Li W Zh, Wang F D *et al.* *Chin J Catal*), 1998, **19**(6): 601
- 11 高大彬, 尹静梅, 郭明 等. 催化学报 (Gao D B, Yin J M, Guo M *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(3): 290
- 12 徐用军, 谢腾峰, 王德军 等. 高等学校化学学报 (Xu Y J, Xie T F, Wang D J *et al.* *Chem J Chin Univ*), 1999, **20**(3): 461
- 13 刘鸿, 成少安, 张鉴清 等. 中国环境科学 (Liu H, Cheng Sh A, Zhang J Q *et al.* *China Environ Sci*), 1998, **18**(6): 548
- 14 Kesselman J M, Weres O, Lewis N S *et al.* *J Phys Chem B*, 1997, **101**(14): 2637
- 15 Kesselman J M, Lewis N S, Hoffmann M R. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(8): 2298
- 16 戴清, 郭妍, 袁春伟 等. 催化学报 (Dai Q, Guo Y, Yuan Ch W *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(3): 317
- 17 Lu M C, Roam G D, Chen J N *et al.* *Wat Res*, 1996 (30): 1670
- 18 Sun Y, Pignatello J J. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**(8): 2065

## Study of Photoelectrocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid

L IU Hong<sup>1</sup>, L ENG Wenhua<sup>2</sup>, WU Hejin<sup>1</sup>, CHENG Shaoan<sup>2</sup>, WU Ming<sup>1</sup>,  
ZHANG Jianqing<sup>2</sup>, L I Wenzhao<sup>1</sup>, CAO Chunan<sup>2</sup>

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2 Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** A three-electrode system composed of TiO<sub>2</sub>/Ni as the working electrode, porous nickel as the counter electrode and saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode was used for the photoelectrocatalytic degradation of sulfosalicylic acid (SSal) under anodic bias potential. The results show that SSal can be degraded effectively as the external potential is up to 700 mV and that the degradation rate is dependent on the solution pH value. And the current of the external circuit changes during the course of photoelectrocatalytic degradation.

**Key words:** titanium dioxide, porous nickel, photoelectrocatalysis, sulfosalicylic acid, degradation

(Ed L YX)