

Pt 改性二氧化钛光催化去除溴酸盐

朱荣淑, 喻灵敏, 董文艺

(哈尔滨工业大学深圳研究生院 环境科学与工程研究中心, 518055 广东 深圳)

摘要: 为提高二氧化钛光催化去除溴酸盐效率, 采用浸渍法制备 Pt/TiO₂ 光催化剂, 研究其在 365 nm 紫外光下光催化去除溴酸盐(BrO₃⁻)活性及 Pt 负载量、煅烧温度、pH、溶解氧、有机物等因素对其光催化去除 BrO₃⁻活性的影响, 考察其光催化去除 BrO₃⁻动力学. 结果表明: PtCl₄ 光敏化的作用显著提高了 TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻活性, 最优 Pt 负载量为 0.01%; Pt/TiO₂ 最优煅烧温度为 400 °C; BrO₃⁻去除率随 pH 降低而快速增加; 溶解氧及有机物乙醇都抑制了 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻; Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻表现为一级反应动力学.

关键词: 溴酸盐; 光催化; 铂; 二氧化钛; 紫外光

中图分类号: X592

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2013)08-0056-05

Photocatalytic removal of bromate with platinum-modified titanium dioxide

ZHU Rongshu, YU Lingmin, DONG Wenyi

(Research Center of Environmental Science and Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, 518055 Shenzhen, Guangdong, China)

Abstract: To improve the photocatalytic efficiency of TiO₂ for bromate removal, TiO₂ modified with Pt was prepared by impregnation method. The photocatalytic activity of Pt/TiO₂ for bromate removal was studied. The effects of Pt loading, calcination temperature, pH, dissolved oxygen, organic matter on the photocatalytic activity for bromate removal were explored under ultraviolet illumination (365 nm), and the photocatalytic kinetics was also investigated. The results showed that the photosensitization of PtCl₄ significantly improved the photocatalytic activity of TiO₂, and the activity of Pt/TiO₂ was affected by Pt loading, calcination temperature, pH, dissolved oxygen and organic matter. An optimum content of Pt was 0.01%, the optimal calcination temperature was 400 °C, the activity was increased quickly with a decrease of pH and inhibited by dissolved oxygen and ethanol. The photocatalytic kinetics followed the first-order kinetic equation.

Key words: bromate removal; photo catalyst; Pt; titanium dioxide; ultraviolet irradiation

臭氧工艺是目前最常用的饮用水深度处理工艺之一, 能有效地灭活微生物、氧化难降解有机物、控制氯化消毒副产物等有毒有害物质. 但是, 当使用臭氧处理含溴离子的原水后会生成常规水处理工艺难以去除的溴酸盐(BrO₃⁻), 极大地危害人体健康, 已被国际癌症研究机构定为 2B 级(较高致癌可能性)潜在致癌物.

减少溴酸盐含量的主要方式有两种: 一种是优化 O₃ 氧化条件来控制 BrO₃⁻ 的生成, 另一种是去除臭氧工艺中产生的 BrO₃⁻. BrO₃⁻ 的去除主要包括膜过滤法、UV 分解法、弧电流法、离子交换法、活性炭法、生物法、铁还原法、催化还原法等^[1-4], 其中, 光催化还原 BrO₃⁻ 是非常具有前景的去除途径之一. Noguchi 等^[5] 指出 TiO₂ 的表面电荷对 BrO₃⁻ 的光催化去除活性有影响, 该影响主要是 BrO₃⁻ 在 TiO₂ 表面的吸附变化造成的. Mills 等^[6] 在 254 nm 的 UV 光照下研究了 Pt 改性二氧化钛光催化去除 BrO₃⁻ 的光催化效率, 结果表明, Pt 改性二氧化钛光催化去除 BrO₃⁻ 速率是

收稿日期: 2012-07-31.

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07211-004-3);

国家自然科学基金青年基金资助项目(20907012).

作者简介: 朱荣淑(1977—), 女, 副教授, 硕士生导师;

董文艺(1967—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 董文艺, dwy1967@yahoo.com.cn.

纯二氧化钛的4.2倍,并表现为一级动力学.本文在365 nm波长下研究了Pt改性二氧化钛光催化去除 BrO_3^- 活性以及Pt负载量、煅烧温度、pH、溶解氧、有机物等因素对其活性的影响,并对Pt/TiO₂光催化去除 BrO_3^- 动力学进行了研究.

1 实验

1.1 实验材料

实验用P-25 TiO₂粉末(德国Degussa公司)晶相锐钛矿型/金红石型为4:1,平均粒径为21 nm,比表面积为 $(50 \pm 15) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;Pt前驱物为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (昆明锐铂材料有限公司, $w(\text{Pt}) \geq 37.5\%$).其他化学试剂包括溴酸钠、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯.实验溴酸盐水溶液用超纯水与溴酸钠配置.由钢瓶提供实验用 N_2 和 O_2 (深圳市深特工业气体有限公司,纯度均为99.9%).

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备Pt/TiO₂,负载量以Pt的质量分数表示.依0.01%负载量量取计算量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液置于烧杯中,加入适量去离子水使总溶液体积为2 mL,边搅拌边加入 $(1.0 \pm 0.1) \text{ g}$ P25 TiO₂粉末,室温下搅拌一夜,于110 °C干燥12 h,研磨成粉末后在管式煅烧炉中于400 °C空气氛围下煅烧2 h,得实验所需催化剂,备用.为了与载体TiO₂光催化剂的活性进行比较,同样方法处理P25 TiO₂粉末.

为了考察Pt负载量及煅烧温度对催化剂活性的影响,分别制备了不同负载量和不同煅烧温度的催化剂.Pt负载量包括0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.4%及1%,煅烧温度包括300、400、500、600 °C.

1.3 催化剂表征

催化剂的比表面积由日本拜尔有限公司生产的Belsorp II型比表面分析仪测得.

1.4 实验过程

光催化实验在自制的悬浮式光催化反应器中进行.光源为主波长为365 nm的125 W低压汞灯(深圳市磊坚光电设备有限公司).反应液置于500 mL的烧杯中.紫外灯位于烧杯正上方,距离反应液面12 cm.

在光催化活性实验中,配制300 mL质量浓度为200 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 BrO_3^- 反应液加入反应器中,向反应液中加入0.05 g 0.01% Pt/TiO₂催化剂,并用磁力搅拌器将反应液与Pt/TiO₂搅拌均匀,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液调节pH至 7.2 ± 0.1 .

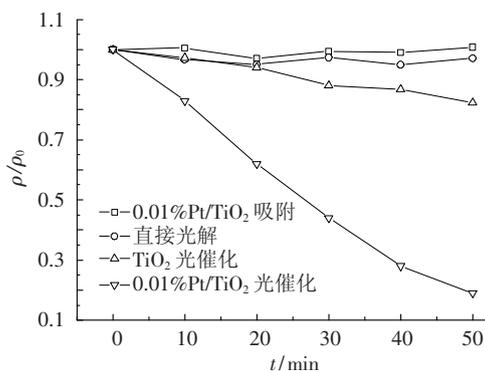
反应温度控制在 $(28 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.光催化实验开始前,将准备好的反应悬浮液避光吸附30 min.自光催化反应开始,每10 min取样1次,样品用孔径0.22 μm 的滤膜过滤保存. BrO_3^- 的质量浓度用ICS-3000离子色谱仪(戴安)测定.

在各影响因素研究实验中,主要参数包括:Pt负载量(0.005%、0.05%、0.1%、0.4%、1%)、煅烧温度(300、500、600 °C)、pH(4.0、5.0、9.0,其中,pH用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HCl和NaOH溶液调节)、溶解氧(通入氧气、通入氮气)、有机物(乙醇,质量浓度为 1.56 、 7.81 、 $15.63 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).在考察每个参数的影响实验中,除了被考察的参数改变外,其他参数与光催化活性实验中的一致.

2 结果与讨论

2.1 Pt/TiO₂的光催化活性

图1为 BrO_3^- 直接光分解、Pt/TiO₂吸附、TiO₂及Pt/TiO₂光催化去除 BrO_3^- 的曲线图.可以看出,直接光分解和Pt/TiO₂吸附对 BrO_3^- 的去除率接近0.这表明直接光分解和Pt/TiO₂吸附对去除 BrO_3^- 几乎没有贡献.另外,与TiO₂的光催化活性相比,Pt/TiO₂具有更好的光催化活性.这一结果表明,Pt改性TiO₂提高了TiO₂光催化去除 BrO_3^- 活性.这一现象与Mills等^[6]报道的现象一致.



BrO_3^- 初始质量浓度200 $\mu\text{g}/\text{L}$; Pt/TiO₂投量0.05 g; pH: 7.2 ± 0.1 .

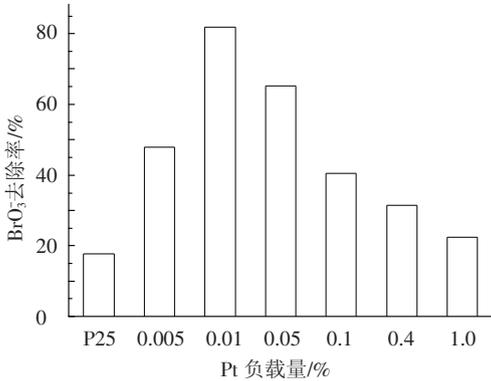
图1 Pt/TiO₂吸附、 BrO_3^- 直接光分解、TiO₂和Pt/TiO₂光催化去除 BrO_3^-

在以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物、于400 °C空气氛围下煅烧时,Pt主要以 PtCl_4 形式存在于TiO₂表面^[7-9]. PtCl_4 可被可见光激发^[10],并对TiO₂具有光敏化作用^[11].由此可见,主要是由于 PtCl_4 的光敏化作用显著提高了TiO₂光催化去除 BrO_3^- 活性.

2.2 光催化活性的影响

2.2.1 Pt 负载量的影响

图2为Pt负载量对Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻的影响.可以看出,随着Pt负载量的增加,BrO₃⁻去除率先升高后降低,Pt负载量为0.01%时具有最佳去除效果,其光催化去除BrO₃⁻效率是纯TiO₂的4.6倍.过量的Pt物种负载可能覆盖二氧化钛表面的活性位,导致催化剂活性下降^[12].

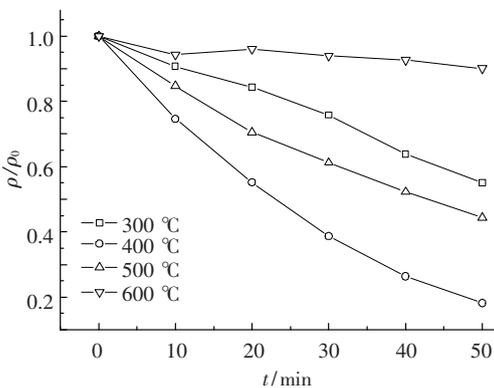


BrO₃⁻ 初始质量浓度 200 μg/L; Pt/TiO₂ 投量 0.05 g;
pH: 7.2 ± 0.1; 反应时间: 50 min.

图2 Pt 负载量对 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响

2.2.2 煅烧温度的影响

图3为煅烧温度对Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻的影响.可以看出,随着煅烧温度的升高,BrO₃⁻去除率先升高后降低,最佳煅烧温度为400℃.这主要由于H₂PtCl₆分解温度为370℃^[13],煅烧温度为300℃时不利于活性物种PtCl₄的生成,而煅烧温度高于400℃时,如表1所示,随煅烧温度的升高,催化剂比表面积迅速下降,导致催化剂活性迅速降低.



BrO₃⁻ 初始质量浓度 200 μg/L; Pt/TiO₂ 投量 0.05 g;
pH: 7.2 ± 0.1; 反应时间: 50 min.

图3 煅烧温度对 0.01%Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响

表1 不同温度煅烧的 0.01%Pt/TiO₂ 和 P25 的比表面积

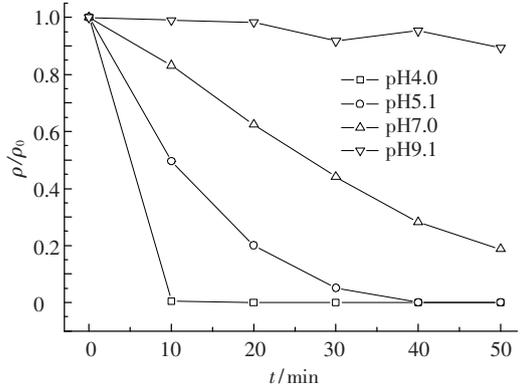
温度/℃	未煅烧	300	400	500	600
比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	53.508	51.278	50.407	44.643	29.986

2.2.3 pH 的影响

图4为pH对Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻的影响.可以看出,低pH极大地促进了BrO₃⁻去除,pH为4时,反应10min BrO₃⁻去除率即可达99.5%;而高pH则极大地抑制了Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性,pH为9.1时,反应50min后BrO₃⁻去除率也仅有10.6%.这与Noguchi等^[14]观察的现象一致.这主要是由于pH对TiO₂光催化剂表面的静电荷有很强的影响.当pH高于Pt/TiO₂的等电点时,催化剂表面带负电荷,排斥带负电的BrO₃⁻,减少了BrO₃⁻在Pt/TiO₂表面的吸附,降低了Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性;当pH低于Pt/TiO₂等电点时,Pt/TiO₂表面带正电荷,吸引带负电的BrO₃⁻,增加了BrO₃⁻在Pt/TiO₂表面的吸附,增强了Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性.另外,Hoffmann等^[15]的研究表明,在低pH条件下,BrO₃⁻可通过发生电化学反应式(1)还原成溴离子,即



因而,低pH非常有利于BrO₃⁻去除.



BrO₃⁻ 初始质量浓度 200 μg/L; Pt/TiO₂ 投量: 0.05 g;
pH: 7.2 ± 0.1; 反应时间: 50 min.

图4 pH 对 0.01%Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响

2.2.4 溶解氧的影响

为研究溶解氧对Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性的影响,反应过程中分别向反应液中通入N₂、O₂和不通任何气体,结果如图5所示.通入O₂以增加反应液中溶解氧时,Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性受到极大的抑制,BrO₃⁻去除率从不通任何气体时的81.5%降到5.5%;但通入N₂以驱除反应液中的溶解氧时,Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性得到改善,BrO₃⁻去除率从不通气时的81.2%提高到96.9%.这一结果表明,反应液的溶解氧能抑制Pt/TiO₂光催化去除BrO₃⁻活性.这主要是由于O₂是一种很强的电子受体,可通过方程(2)与BrO₃⁻竞争电子,抑制BrO₃⁻的还原.

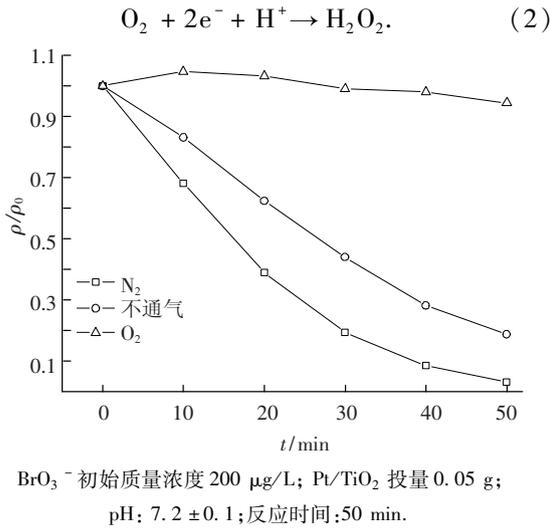


图 5 溶解氧对 0.01% Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响

2.2.5 有机物的影响

图 6 为有机物乙醇对 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响. 可以看出, 有机物乙醇对 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 有抑制作用, 乙醇浓度较大时抑制作用尤为明显. 当加入 10 倍于 BrO₃⁻ 质量浓度的乙醇时, BrO₃⁻ 去除率从 81.2% 降到 54.0%. Zhang 等^[16] 的研究表明, 二氧化钛光催化降解 BrO₃⁻ 系统中, 会发生反应式(3)、(4), 而乙醇是常用的羟基俘获剂, 乙醇和羟基的反应速率是 1.9 × 10⁹ L · mol⁻¹ · s⁻¹^[17], 乙醇对羟基自由基的俘获可间接消耗光生电子^[16], 从而抑制了 BrO₃⁻ 的去除. 另外, Yamakata 等^[18] 的研究表明, 甲醇不仅可以通过反应式(5)、(6)捕获空穴, 而且可以通过反应式(7)捕获电子. 由此可见, 乙醇也很可能通过直接俘获电子抑制 BrO₃⁻ 的去除.

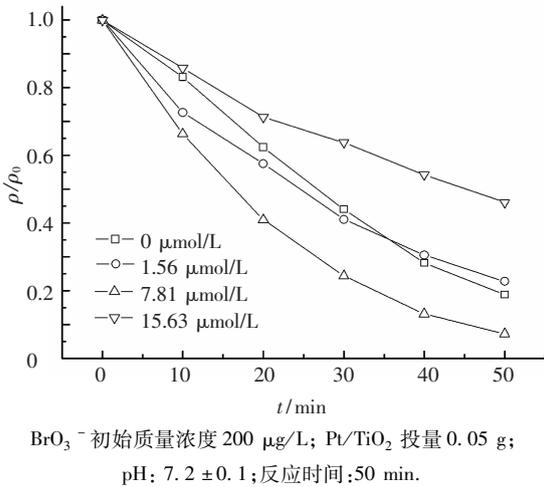
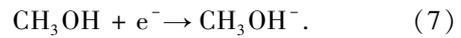
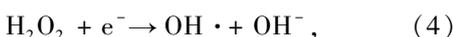
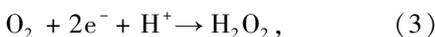


图 6 有机物乙醇对 0.01% Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的影响



2.3 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 动力学

图 7 为 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的动力学曲线. 可以看出, Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的动力学曲线呈指数下降的趋势, R² 为 0.98, 其一级动力学常数 K 为 0.03 min⁻¹. 由此可见, Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的动力学符合一级动力学模型. 这一结果与 Mills 等^[6] 的报道一致.

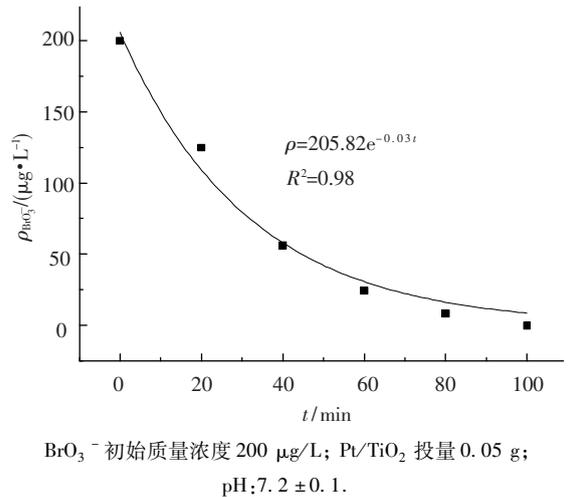


图 7 0.01% Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 的动力学曲线

3 结 论

1) Pt/TiO₂ 的表面活性物种 PtCl₄ 的光敏化作用显著提高了 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 活性.

2) Pt/TiO₂ 光催化活性受 Pt 负载量、煅烧温度、pH、溶解氧的影响较大. Pt 最优负载量为 0.01%, Pt/TiO₂ 最佳煅烧温度为 400 °C, 此条件下制备的 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 活性是经相同处理的 P25 的 4.6 倍. Pt/TiO₂ 催化还原 BrO₃⁻ 活性随 pH 的降低而迅速增加, pH 为 4 时, 反应 10 min 后 BrO₃⁻ 的去除率几乎达 100%. 溶解氧通过与 BrO₃⁻ 竞争光生电子严重抑制了 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻. 有机物乙醇通过直接或间接俘获光生电子而抑制了 Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 活性.

3) 动力学实验表明, Pt/TiO₂ 光催化去除 BrO₃⁻ 表现为一级反应动力学, 动力学常数 K 为 0.03 min⁻¹.

参考文献

[1] 张书芬, 王全林, 沈坚, 等. 饮用水中臭氧消毒副产物溴酸盐含量的控制技术探讨[J]. 水处理技术, 2011, 37(1): 28-32.

- [2] 刘润生,张燕. 饮用水中溴酸盐的去除技术[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 66-70.
- [3] 鲁金凤,张勇,王艺,等. 溴酸盐的形成机制与控制方法研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(11): 5-10.
- [4] 吴清平,张永清,张菊梅,等. 臭氧灭菌机理及消毒副产物溴酸盐控制技术研究进展[J]. 饮料工业, 2009, 12(4): 6-12.
- [5] NOGUCHI H, NAKAJIMA A, WATANABE T, *et al.* Removal of bromate ion from water using TiO_2 and alumina-loaded TiO_2 photocatalysts [J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(11/12): 27-31.
- [6] MILLS A, BELGHAZI A, RODMAN D. Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis [J]. *Water Research*, 1996, 30(9): 1973-1978.
- [7] HUANG Bingshun, CHANG Fengyim, WEY Mingyen. Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO_2 photocatalysts for H_2 production from an aqueous methanol solution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7699-7705.
- [8] GE L. Novel visible-light-driven Pt/BiVO_4 photocatalyst for efficient degradation of methyl orange[J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2008, 282(1/2): 62-66.
- [9] DUAN F, ZHENG Y, CHEN M Q. Flowerlike $\text{PtCl}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 1972-1978.
- [10] MACYK W, KISCH H. Photosensitization of crystalline and amorphous titanium dioxide by platinum (IV) chloride surface complexes [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2001, 7(9): 1862-1867.
- [11] BURGETH G, KISCH H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania-chloroplatinate(IV) [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2002, 230(PII S0010-8545(02)00095-41-2): 41-47.
- [12] DONG Fan, WANG Haiqiang, SEN Guo, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic activity of novel Pt/C -doped $\text{TiO}_2/\text{PtCl}_4$ three-component nanojunction system for degradation of toluene in air [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3): 509-516.
- [13] HASHIMOTO K, SUMIDA K, KITANO S, *et al.* Photo-oxidation of nitrogen oxide over titanium (IV) oxide modified with platinum or rhodium chlorides under irradiation of visible light or UV light [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(1/2): 37-41.
- [14] NOGUCHI H, NAKAJIMA A, WATANABE T, *et al.* Design of a photocatalyst for bromate decomposition: surface modification of TiO_2 by pseudo-boehmite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 153-157.
- [15] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W Y, *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [16] ZHANG X W, ZHANG T, NG J W, *et al.* Transformation of bromine species in TiO_2 photocatalytic system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(1): 439-444.
- [17] KHODJA A A, SEHILI T, PILICHOWSKI J F, *et al.* Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO_2 and ZnO in aqueous suspensions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2001, 141(2/3): 231-239.
- [18] YAMAKATA A, ISHIBASHI T, ONISHI H. Electron- and hole-capture reactions on Pt/TiO_2 photocatalyst exposed to methanol vapor studied with time-resolved infrared absorption spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(35): 9122-9125.

(编辑 刘彤)