

Pt/TiO₂ 的制备及其在利用废水中 有机酸产氢中的性能研究

姜巧娟¹, 李 华¹, 刘彦平¹, 郑先君², 付长亮¹, 刘从军^{1*}

(1. 郑州工程技术学院化工食品学院, 河南 郑州 450044;

2. 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO₂, 并通过贵金属沉积法对其进行 Pt 掺杂改性, 利用 XRD、TEM 对催化剂进行表征, 结果发现, Pt/TiO₂ 平均晶粒约 12 nm。通过 Pt 的掺杂改性使光催化总产氢量得到明显提高, Pt 的掺杂量为 1%、质量浓度为 0.20 g/L 时, Pt/TiO₂ 光催化产氢性能最好。用乙酸、丙酸、正丁酸为废水有机酸的牺牲剂, 考察其初始浓度对光催化产氢性能的影响, 乙酸、丙酸初始浓度为 0.12 mol/L 时, 总产氢量达到最高, 此时每摩尔乙酸、丙酸转化为氢气的量分别为 4 288、3 710 mL; 正丁酸初始浓度为 0.16 mol/L 时, 总产氢量达到最高, 此时每摩尔正丁酸转化为氢气的量为 1 384 mL。

关键词: Pt/TiO₂; 光催化; 有机酸; 产氢

中图分类号: TQ032; X382

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0160-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.036

Preparation of Pt/TiO₂ and its catalytic performance in hydrogen production from organic acid in wastewater

JIANG Qiao-juan¹, LI Hua¹, LIU Yan-ping¹, ZHENG Xian-jun², FU Chang-liang¹, LIU Cong-jun^{1*}

(1. School of Chemical Engineering & Food Science, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044, China;

2. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Nano-TiO₂ is prepared by sol-gel method and then is modified by doping with Pt via noble metal deposition method. The characterization through XRD and TEM shows that the particle sizes of Pt/TiO₂ are averaged at 12 nm. The total hydrogen production over photocatalytic action is improved through the doping modification by Pt. It is found that the best photocatalytic hydrogen production performance can be achieved by Pt/TiO₂ with about 1% of Pt and a mass concentration of 0.20 g·L⁻¹. Acetic acid, propanoic acid and *n*-butyric acid are selected as organic acid representatives in wastewater and the effect of initial concentration on hydrogen production is examined. The total hydrogen production reaches the best when the initial concentration of acetic acid and propanoic acid both are 0.12 mol·L⁻¹, and the unit hydrogen production is 4,288 mL per molar of acetic acid and 3,710 mL per molar of propanoic acid, respectively. The total hydrogen production reaches the best when the initial concentration of *n*-butyric acid is 0.16 mol·L⁻¹, the hydrogen production is 1,384 mL per molar of *n*-butyric acid.

Key words: Pt/TiO₂; photocatalytic; organic acid; hydrogen production

随着现代工业和城市的快速发展, 不可再生资源的减少和水污染情况变得异常严重^[1]。氢气因具有燃烧值高、储量丰富、无污染等优点成为最有开发潜力的清洁能源之一^[2-5]。自从 Fujishima 和 Honda 利用 TiO₂ 半导体电极光解水制取氢气和氧气以来, 半导体材料光催化产氢被认为是一种获得氢能源最有发展前途的方法^[6-8]。目前可以通过贵金属沉积法改性 TiO₂ 以及在溶液中加入电子给体来提高光催化产氢性能^[9-11]。但有人认为加入电子给体将导致产氢成本的提高, 因而选择合适廉价的

电子给体是光催化产氢的关键^[12]。对于含有有机酸的废水来说, 其中的有机酸是很好的电子给体, 将光催化产氢和废水中有机酸的降解结合起来, 即节约了产生清洁氢能源的成本, 又消除了环境污染, 达到了双重目标。

目前关于光催化产氢方面研究较多的是通过改性纳米 TiO₂ 催化剂来提高光催化产氢性能^[13-15], 利用水中污染物作为电子给体的光催化产氢的研究较少, 以 Pt/TiO₂ 为光催化剂, 废水中有机酸乙酸、丙酸、正丁酸为电子给体, 进行光催化产氢的研究还

收稿日期: 2018-05-28; 修回日期: 2018-07-10

作者简介: 姜巧娟(1980-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为光催化产氢, jiangqiaojuan@163.com; 刘从军(1983-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为功能材料, 通讯联系人, 20103005@zhzhu.edu.cn。

鲜见报道。笔者通过贵金属沉积法对纳米 TiO₂ 进行 Pt 的掺杂改性。考察了 Pt 掺杂量、催化剂浓度及乙酸、丙酸、正丁酸的初始浓度对光催化产氢的影响,为利用废水中的有机酸光催化产氢提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂乙酸、钛酸四丁酯、丙酸、氯铂酸、正丁酸等均为分析纯。主要仪器有气相色谱仪 (SP2000A)、马弗炉 (SX-5-12)、加热磁力搅拌器 (79-1 型)、真空干燥箱 (DZ-1A 型)、光催化制氢反应器 (自制)、300 W 高压汞灯 (特征光谱为 365 nm, 上海亚明生产)、X 射线衍射仪 (Advanced D8, 德国 Bruker 公司生产)、透射电子显微镜 (TECNAIG2, 美国生产)。

1.2 样品的制备与表征

采用溶胶—凝胶法制备纳米 TiO₂。采用贵金属沉积法制备 Pt/TiO₂ 光催化剂:取 2 g 已经制备好的纳米 TiO₂ 加入到 100 mL 乙醇水溶液中 (体积比为 10:1), 边搅拌边滴加氯铂酸溶液, 溶液在紫外灯 (20 W×2) 照射下搅拌 4 h, 之后, 溶液在 120℃ 烘箱中烘干, 得到的烘干固体在研钵中研磨后放入马弗炉中 (500℃) 焙烧 2 h, 冷却后制得 Pt/TiO₂ 光催化剂。

催化剂的大小和结构组成采用德国 Bruker 公司生产的 X 射线衍射仪 (Advanced D8 型, CuK α 辐射, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 进行表征, 利用 Scherrer 公式 ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) 计算催化剂的平均粒径。利用 TECNAIG2 型透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂粒子形貌、团聚状况及单个粒子的大小, 以及是否能看出金属 Pt 的存在。

1.3 光催化产氢性能测定

光催化产氢在自制的光催化反应器中进行 (光源为 300 W 高压汞灯), 反应器总体积为 485 mL, 其中反应溶液体积为 430 mL。具体实验方法如下:准确称取参与光催化反应的催化剂置于蒸馏水中, 采用超声波仪器超声分散 20 min 后加入光催化反应装置中, 同时加入一定体积的有机酸 (乙酸、丙酸或正丁酸) 和蒸馏水, 为了避免出现催化剂下沉现象, 打开水泵使溶液循环。实验开始前通入氩气 30 min 以便排出反应装置内的空气, 用自来水冷却使反应器的温度控制在 45℃ 左右, 最后打开 300 W 高压汞灯开始计时。实验过程中采用排水集气法每隔 20 min 收集反应产生的气体, 用气相色谱仪 (SP-

2000 A 型) 分析所产气体中氢气的含量, 整个光催化反应制氢时间为 4 h。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 及 Pt/TiO₂ 的 XRD 表征

TiO₂ 和 1.0% Pt/TiO₂ 的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 实验所制备的纳米 TiO₂ 晶相为锐钛矿相, 无金红石衍射峰。根据纳米 TiO₂ (101) 面上的衍射峰半高宽, 利用 Scherrer 公式 ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) 计算所制备的纳米 TiO₂ 平均晶粒为 10.5 nm 左右。XRD 中 Pt 的衍射峰并不明显, 这是由于 Pt 分散在 TiO₂ 颗粒表面且含量较少的原因。利用 Scherrer 公式 ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) 计算所制备的 Pt/TiO₂ 平均晶粒约 12 nm, 经 Pt 掺杂后 TiO₂ 的平均粒径略有增加, 这是由于金属 Pt 在 TiO₂ 的表面沉积作用增大了 TiO₂ 的粒径。

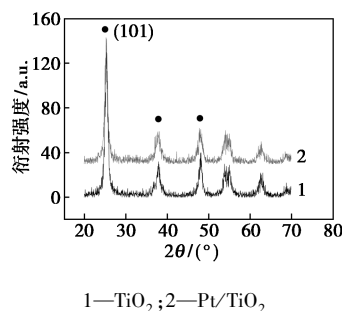


图 1 催化剂的 XRD 谱图

2.2 Pt/TiO₂ 的 TEM 表征

利用 TECNAIG2 型透射电子显微镜 (TEM) 观察催化剂粒子形貌、团聚状况及单个粒子的大小以及是否能看出金属 Pt 的存在。XRD 谱图中不能明显观察到金属 Pt 的存在, 为了进一步观察所制备的粉末的纳米尺寸大小及金属 Pt 是否存在, 给出了 Pt/TiO₂ 粉末的 TEM 图片, 如图 2 所示。

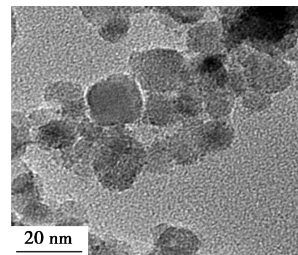


图 2 Pt/TiO₂ 的 TEM 谱图

由图 2 可以看出, 所制备的 Pt/TiO₂ 的颗粒分布较均匀, 粒径尺寸大约在 10~15 nm 之间, 这与 XRD 分析的结果基本一致。同时还可以看出, TiO₂

原子规则排列,具有很好的晶体结构。在 TiO_2 晶粒表面上有小颗粒金属 Pt 沉积。

2.3 载 Pt 量对光催化产氢的影响

以乙酸(0.08 mol/L)为牺牲剂,考察了不同载 Pt 量(质量分数为 0.0%~2.0%)对光催化产氢的影响,结果如图 3 所示。

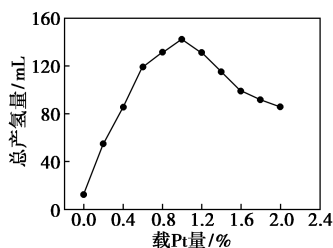


图 3 载 Pt 量对光催化产氢的影响

由图 3 可以看出,经过 Pt 掺杂改性后的纳米 TiO_2 总产氢量明显得到提高。以 Pt/TiO_2 为光催化剂,光催化总产氢量随着载 Pt 量的增加而增加,当载 Pt 量为 1.0%时光催化总产氢量达到最高;载 Pt 量继续增加,总产氢量反而下降,说明 Pt 的掺杂量并不是越多越好,而是存在一最佳值。这是因为当 Pt 掺杂量较少时, TiO_2 表面负载的 Pt 粒子数目较少,捕获电子或空穴的捕获中心数量较少,影响光催化产氢效率;随着载 Pt 量的增加,捕获中心数量增多,使得电子-空穴对达到有效分离,从而提高了产氢量;掺杂量继续增加,过多的载 Pt 量会增加电子和空穴的复合,光催化材料性能向金属性能过度,导致光催化性能下降,不利于光催化产氢。

2.4 Pt/TiO_2 质量浓度对光催化产氢的影响

以乙酸为牺牲剂(浓度 0.08 mol/L),考察 1.0% Pt/TiO_2 质量浓度对光催化产氢的影响,结果如表 1 所示。

表 1 催化剂质量浓度对光催化产氢的影响

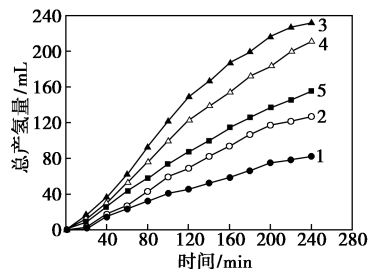
催化剂质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28
总产氢量/mL	95	127	143	155	205	188	178

由表 1 可以看出,总产氢量随着催化剂质量浓度的增加而增加,当催化剂质量浓度为 0.20 g/L 时产氢总量达到最大值;催化剂质量浓度继续增加,产氢总量有所下降。这是因为当光催化剂质量浓度较低时,相同光源条件下,催化剂吸收的光子数较少,此时催化剂质量浓度成为光催化产氢的控制步骤;当光催化剂达到一定质量浓度时,光量子得到充分利用,总产氢量达到最高;催化剂质量浓度继续增加,多相体系的光散射作用增强,对光还有遮蔽作

用,减少了紫外光的透射深度,催化剂对光的利用率降低,使得光催化产氢效率下降。

2.5 乙酸初始浓度对光催化产氢的影响

以 1.0% Pt/TiO_2 为催化剂,催化剂质量浓度为 0.20 g/L,考察乙酸初始浓度对光催化产氢性能的影响,结果如图 4 所示。



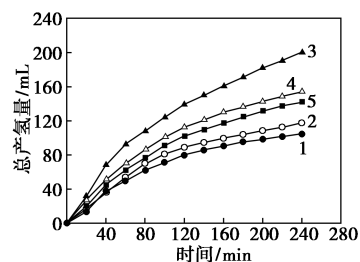
1—0.04 mol/L; 2—0.08 mol/L; 3—0.12 mol/L;
4—0.16 mol/L; 5—0.20 mol/L

图 4 乙酸初始浓度对光催化产氢的影响

由图 4 可以看出,总产氢量随着乙酸初始浓度的增加而快速增加;乙酸初始浓度为 0.12 mol/L 时,产氢总量达到最高;随后随着初始浓度的增加总产氢量缓慢下降。这是因为乙酸初始浓度增加,催化剂表面吸附层中乙酸的浓度也会随着增加,有利于光催化产氢总量的提高;但并不是牺牲剂浓度越高总产氢量越多,当催化剂吸附层浓度达到一个稳定值时,继续增加乙酸浓度,总产氢量反而有所下降,这是因为溶液浓度继续增加,过厚的吸附层阻碍了光能的利用,从而造成了总产氢量的下降。最佳的乙酸初始浓度为 0.12 mol/L,从单位摩尔乙酸转化为氢气的量来计算,此时每摩尔乙酸转化为氢气的量约为 4 288 mL。

2.6 丙酸初始浓度对光催化产氢的影响

以 1.0% Pt/TiO_2 为催化剂,催化剂质量浓度为 0.20 g/L,考察丙酸初始浓度对光催化产氢的影响,结果如图 5 所示。



1—0.04 mol/L; 2—0.08 mol/L; 3—0.12 mol/L;
4—0.16 mol/L; 5—0.20 mol/L

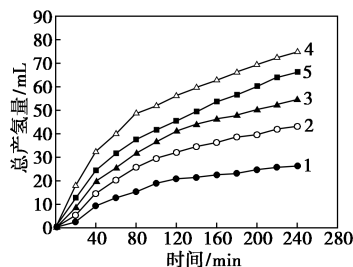
图 5 丙酸初始浓度对光催化产氢的影响

由图 5 可以看出,当丙酸初始浓度较低时,总产

氢量随丙酸初始浓度的增加而显著增加;丙酸初始浓度为 0.12 mol/L 时,总产氢量达到最大值,之后随着丙酸初始浓度的增加总产氢量减少。丙酸初始浓度对总产氢量的影响与乙酸初始浓度对总产氢量的影响大致相同,但是从反应速率来看,与乙酸产氢的反应速率相比,丙酸的产氢速率有所下降。最佳的丙酸初始浓度为 0.12 mol/L 时,此时每摩尔丙酸转化为氢气的量约为 3 710 mL。

2.7 正丁酸初始浓度对光催化产氢的影响

以 1.0% Pt/TiO₂ 为催化剂,催化剂质量浓度为 0.20 g/L,考察正丁酸初始浓度对光催化产氢的影响,结果如图 6 所示。



1—0.04 mol/L; 2—0.08 mol/L; 3—0.12 mol/L;

4—0.16 mol/L; 5—0.20 mol/L

图 6 正丁酸初始浓度对光催化产氢的影响

由图 6 可以看出,总产氢量随着正丁酸初始浓度的增加先增加,达到最高值后总产氢量开始下降,这和乙酸、丙酸初始浓度对光催化产氢的实验规律相似;从产氢速率来看,正丁酸的产氢速率最低;正丁酸的最佳产氢的初始浓度比乙酸、丙酸有所增加,最佳初始浓度为 0.16 mol/L,此时每摩尔正丁酸转化为氢气的量约为 1 384 mL,相比乙酸和丙酸产氢量较少,这是因为正丁酸分子较大难以降解,从而降低了总产氢量。

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了锐钛矿相纳米 TiO₂ 粉末,通过贵金属沉积法对其进行 Pt 的掺杂改性,少量 Pt 的掺杂明显提高了光催化产氢性能。Pt 的掺杂为 1%,Pt/TiO₂ 催化剂质量浓度为 0.20 g/L 时,光催化总产氢量达到最高;以废水中有机酸乙酸、丙酸、正丁酸为牺牲剂,分别考察了乙酸、丙酸、正丁酸初始浓度对光催化产氢性能的影响,结果表明,乙酸、丙酸初始浓度为 0.12 mol/L 时,总产氢量达到最高,此时每摩尔乙酸、丙酸转化为氢气的量分别为 4 288、3 710 mL;正丁酸初始浓度为 0.16 mol/L 时,

总产氢量达到最高,此时每摩尔正丁酸转化为氢气的量约为 1 384 mL;以不同有机酸为牺牲剂,Pt/TiO₂ 为光催化剂,乙酸为牺牲剂光催化产氢量最大,其次是丙酸,正丁酸产氢量最小。

参考文献

- [1] 黄晶,景红霞,王星梅,等.多元复合纳米 TiO₂ 光催化性能研究进展[J].现代化工,2018,(5):24-28.
- [2] 刘勇.Cu 掺杂梭形 TiO₂ 的制备及光催化分解水产氢性能[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2017,38(S1):21-24.
- [3] 刘水莲,陈建林,陈荐,等.助催化剂在光催化分解水产氢中的应用[J].现代化工,2018,38(3):28-31.
- [4] López-Tenllado F J, Hidalgo-Carrillo J, Montes V, et al. A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO₂ systems (M = Au, Pt, Pd) [J]. Catalysis Today, 2017, 280: 58-64.
- [5] 肖芳,周卫,孙博婧,等.具有高效电子-空穴分离和优异太阳光催化产氢性能的金红石 TiO₂ 表面的氧空位调控(英文)[J].中国科学:材料科学(英文),2018,61(6):822-830.
- [6] 路彦丽,王梦幻,张汀兰,等.改性 TiO₂ 光催化水解制氢的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(3):10-13.
- [7] 苗继娟,汪李超,河明玉,等.Pt 纳米颗粒负载 SrTiO₃/TiO₂ 异质结构制备及制氢性能[J].材料科学与工艺,2018,26(1):16-23.
- [8] 廖添,宋亭,杨定乔,等.Fe、Cr 共掺杂 TiO₂ 纳米球增强光催化制氢[J].华南师范大学学报(自然科学版),2017,49(4):16-22.
- [9] Chen Wei-hsin, Shen Chun-ting, Lin Bo-jih, et al. Hydrogen production from methanol partial oxidation over Pt/Al₂O₃ catalyst with low Pt content [J]. Energy, 2015, 88: 399-407.
- [10] 田宇,郑威,何贵伟,等.一步水热法制备 Sn²⁺ 掺杂 TiO₂ 及光催化产氢性能[J].精细化工,网络首发,2018-04-23:1-9.
- [11] 齐中,王熙,李来胜,等.基于水热法制备的 TiO₂/MoS₂ 复合光催化剂及其光催化制氢活性[J].环境化学,2016,35(5):1027-1034.
- [12] 陈铎耀,芮泽宝,纪红兵.甲醛还原 Pt/TiO₂ 催化剂用于温和条件下高效催化氧化甲醛(英文)[J].催化学报,2015,36(2):188-196.
- [13] 杨珍,莫立焕,李军,等.La 掺杂改性纳米 TiO₂ 的制备及其在 O₃ 协同下的光催化活性[J].造纸科学与技术,2018,37(1):61-64.
- [14] 彭富昌,邹建新.Sm, C 掺杂改性纳米 TiO₂ 及其可见光催化性能研究[J].人工晶体学报,2017,46(7):1307-1314.
- [15] 王萌,徐律,周燕南,等.Cu-MOF 前驱体法制备 CuO-TiO₂ 及其光催化产氢性能[J].南京工业大学学报(自然科学版),2016,38(2):88-93. ■