

UV/TiO₂ 光催化还原 Cr(VI) 过程中吸附作用的影响及其消除

陈心满¹, 徐明芳^{2*}

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广州 510632; 2. 暨南大学生物工程系, 广州 510632)

摘要: 研究了水体中 Cr(VI) 离子在 UV/TiO₂ 体系中光催化还原过程。结果表明, Cr(VI) 离子 UV/TiO₂ 光催化还原过程符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学规律。不存在有机物时, TiO₂ 吸附作用是该反应的前提。pH = 1.5~2.5 时吸附性能较好, 而且 pH = 1.5~10 的初始反应速率同 pH 值有线性关系。在 TiO₂ 表面的竞争吸附能力按 PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻ 依次减弱。甲酸、甲醛有机物的协同作用可提高 Cr(VI) 离子的光催化还原速率和效率, 并消除由暗态吸附对反应所起的作用, 磷酸根离子极强的竞争吸附能力, 使有机物的协同作用减弱。

关键词: 二氧化钛; 光催化; 铬; 吸附

中图分类号: X592 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0913-05

Effects of Absorption on Photo-Reduction of Cr(VI) by UV/TiO₂ Process and Its Elimination

CHEN Xin-man¹, XU Ming-fang²

(1. Hydrobar Research Center of Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Biotechnology Department of Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Reduction of Cr(VI) in aqueous solution were studied by the UV/TiO₂ photo-reduction process. The results show that the photo-reduction of Cr(VI) ion by UV/TiO₂ agrees with Langmuir-Hinshelwood equation well. In absence of organic matters, absorption of TiO₂ is the key step for this process, and optimal condition is pH = 1.5~2.5. The initial reduction rate correlate with pH value within pH = 1.5~10. The ability to competitively absorb to the surface of TiO₂ can be ordered by PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻. Photoreduction rate and efficiency can be enhanced greatly with synergia of formaldehyde or formic acid, meanwhile synergia eliminate the effect of absorption. But synergic effects were reduced with phosphate.

Key words: titanium oxide; photocatalysis; chromium; absorption

Cr(VI) 离子具有强毒性, 比 Cr(III) 离子高出 100 倍^[1]。WHO 规定饮用水中 Cr(VI) ≤ 0.05 mg/L, 由于重金属离子在自然界有很长的半衰期。水中 Cr(VI) 离子的去除日益受到人们关注^[2~4]。自 Fujishima 和 Honda^[5]发现 TiO₂ 表面水的持续氧化还原特性以来, 用 TiO₂ 去除水体 Cr(VI) 已经引起国内外诸多学者的关注^[6~9]。

TiO₂ 光催化还原 Cr(VI) 的反应过程极为复杂, 影响因素甚多。本文在固定 TiO₂ 浓度的情况下, 通过分析各种影响 TiO₂ 吸附性能的因素, 并在此基础上讨论 TiO₂ 对 Cr(VI) 离子的去除效果。选择甲醛和甲酸 2 种有机物作为空穴消除剂, 并探讨不同的阴离子对 TiO₂ 光催化还原去除 Cr(VI) 的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

试剂均为分析纯(AR): K₂Cr₂O₇, 甲醛, 甲酸,

二次蒸馏水, 各类无机酸等。TiO₂ 采用德国 Degussa 公司生产的 P-25 型 TiO₂ 粉末, 其表面积为 59 m²/g, 平均粒径为 27nm, 物相组成为 73:30 的锐钛矿和金红矿, 采用适当浓度的酸和 NaOH 调节反应溶液 pH 值。

GGZ-125W 高压汞灯(上海亚明), TGL-16L 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂), 自制温控光催化反应器, 722 紫外分光光度计, JB-2 磁力搅拌器, pH-29HS 酸度计(上海雷磁)。

1.2 反应过程

反应在自制温控光催化反应器中进行, 取 200mL 预先配好 Cr(VI) 浓度为 0.4mmol/L 或相应浓度的溶液置于光催化反应器中, 准确调节反应溶

收稿日期: 2005-03-25; 修订日期: 2005-06-08

基金项目: 广东省科技攻关项目(2KM02501G)

作者简介: 陈心满(1980~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光催化技术与应用。

* 通讯联系人

液的 pH 值后,加入 1g/L 的 P-25 TiO_2 ,充分搅拌以消除固-液两相的边界阻力,暗反应 30min 后取少量溶液以确定其吸附性能并开始光照试验.经 UV 光照后,每隔一定时间取样分析溶液中 Cr(VI) 含量.

1.3 分析测试

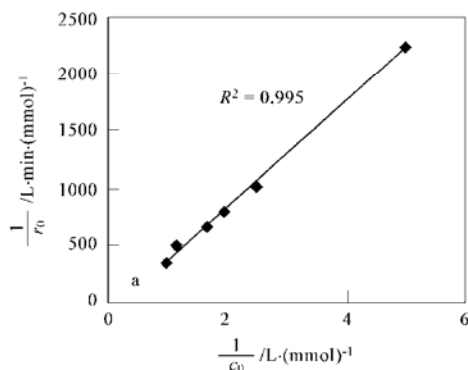
所有取得的样品在高速离心机上以 8 000r/min 离心 10min 后,以二苯碳酰二肼为显色剂用分光光度法在 540nm 波长处测定 Cr(VI) 离子浓度^[10].

其中被 TiO_2 吸附的 Cr(VI) 量和 Cr(VI) 的去除效率(η)可用以下公式计算^[6]:

$$c_{\text{abs}} = c_0 - c_1$$

$$\eta = (c_0 - c_2) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_0 为 Cr(VI) 初始浓度; c_{abs} 为 TiO_2 吸附的 Cr(VI) 浓度; c_1 、 c_2 分别为吸附反应和光照反应后



溶液中 Cr(VI) 浓度.

2 结果与讨论

2.1 不同 Cr(VI) 初始浓度对 TiO_2 吸附和去除 Cr(VI) 离子过程的影响

Cr(VI) 离子初始浓度对反应的影响较大.在不同 Cr(VI) 初始浓度(0.05~1mmol/L)下进行吸附和降解试验, pH=2.5 时得到浓度同初始反应速率(r_0)关系和相对吸附量分别如图 1a, 图 1b 所示.

如图 1b 所示,在其他条件一定时, TiO_2 表面所吸附的 Cr(VI) 量随 Cr(VI) 初始浓度的增加而变化.在试验浓度下,相对吸附量最大为 46.6%,出现在初始浓度为 0.2mmol/L,当浓度大于 0.2mmol/L 时,其吸附量逐渐减小.其吸附量的变化主要归结于

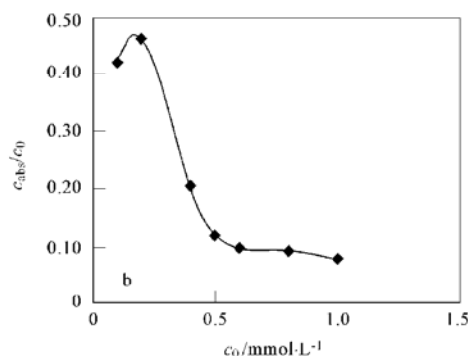


图 1 Cr(VI) 初始浓度对 TiO_2 催化还原反应的影响(pH=2.5)

Fig. 1 Effects of the initial Cr(VI) concentration on the photo_reduction of it by UV/ TiO_2 processes at pH=2.5 (r_0 is the initial photo_reduction rate)

试验中 TiO_2 的量一定, TiO_2 为 Cr(VI) 离子所提供的表面吸附位的数量就一定^[4,11].当初始浓度增大到一定时, TiO_2 表面有效吸附位被充分利用后,浓度增加,吸附量不再增加,这样导致相对吸附量呈下降趋势.实验证明初始浓 TiO_2 光催化还原 Cr(VI) 速率符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学规律,见图 1a.实验得出的方程式为:

$$-dc/dt = 0.0021c_0 / [1 - 0.032c_0] \quad (2)$$

式中: c_0 为 Cr(VI) 初始浓度; dc/dt 为初始反应速率.

2.2 pH 值对 TiO_2 吸附和去除 Cr(VI) 离子过程的影响

吸附反应在不同 pH 下暗反应 30min. pH 值对 TiO_2 表面吸附 Cr(VI) 的影响如图 2 所示.从图 2 可以看出, pH 在 1.5~2.5 时 TiO_2 对 Cr(VI) 吸附效果最好.

在溶液中, TiO_2 同水的接触界面存在弱水解作用,这种弱水解过程主要发生在 TiO_2 表面的质子化和去质子化过程,见式(3)和式(4).pH 对 TiO_2 吸附性能的影响主要通过改变其表面电化学性质起作用.

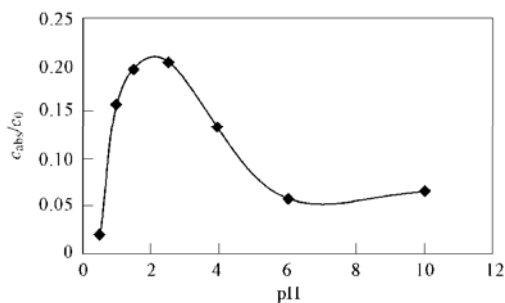
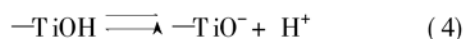
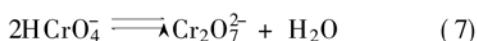
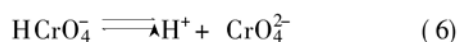
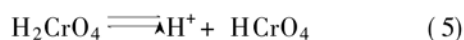


图 2 pH 对 TiO_2 吸附 Cr(VI) 的影响

Fig. 2 Effect of initial pH of system on the absorption of TiO_2 (the initial concentration is 0.4mmol/L, pH was mediated by HCl and NaOH)



TiO_2 等电位点 (pH of zero point of change) $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6.25^{[7]}$, 当体系 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, TiO_2 表面带正电荷, 有利于各种 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子负电基团 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , HCrO_4^-) 在 TiO_2 表面吸附. 反之 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$, TiO_2 表面带负电荷, 由于电荷之间的相互排斥作用阻抑 TiO_2 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子基团. 另外, pH 值决定了 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子在溶液中的存在形式, 见式 (5) ~ (7)^[4, 11]:



而 TiO_2 表面对不同基团的亲和力有差异, 对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 亲和力远比 H_2CrO_4 , CrO_4^{2-} , HCrO_4^- 强^[9], 因此在不同的 pH 值下 TiO_2 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的吸附量就有差异. 而当 $\text{pH} < 1.5$ 时, 大量的 H^+ 会被吸附到 TiO_2 表面^[12], 减少了 TiO_2 为 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子所提供的有效吸附位.

pH 对 TiO_2 表面吸附性能直接影响到 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的去除效率和速率, 如图 3、图 4 所示.

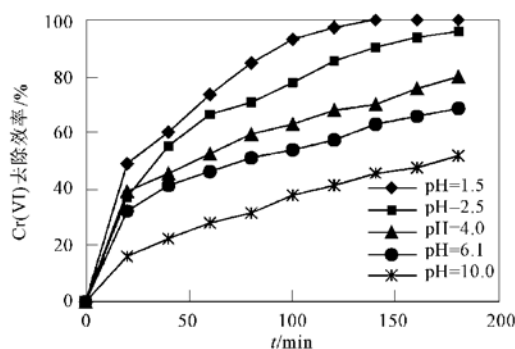
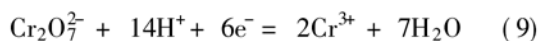
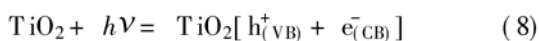


图 3 pH 值对 TiO_2 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的影响

Fig. 3 Influence of initial medium pH on the conversion percentages on the photoreduction of $\text{Cr}(\text{VI})$
(The initial concentration of $\text{Cr}(\text{VI})$ is 0.4 mmol/L, pH was mediated by HCl and NaOH)

在 $\text{pH} = 1.5$ 时, 光照 150 min, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的转化率几乎达到 100%, 而在 $\text{pH} = 10.0$ 时光照 150 min 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 去除效率小于 50%. TiO_2 去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的反应可以通过 (8) ~ (10) 来说明:



$$E^0 = 1.33 \text{ V (NHE)}$$

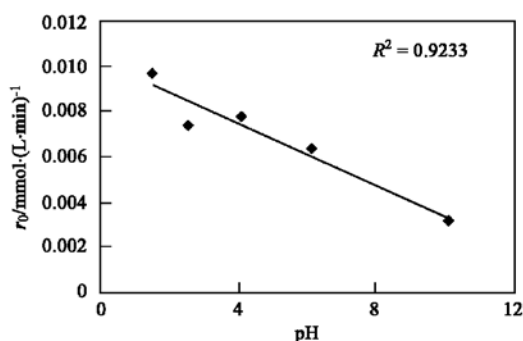
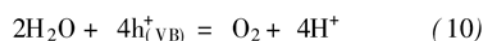


图 4 初始反应速率同 pH 的关系

Fig. 4 Dependence of rate on the initial pH of medium
(The initial concentration of $\text{Cr}(\text{VI})$ is 0.4 mmol/L, pH was mediated by HCl and NaOH, r_0 is the initial photo_reduction rate)

从式 (9) 得知, TiO_2 光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的过程需要大量的 H^+ . 因此, 体系中的 pH 值对整个反应过程起关键作用. 同吸附的曲线相一致, 当 $\text{pH} < 1.0$, 反应的速率和效率大大降低 (图 3 未示出), 这主要是因为大量吸附在 TiO_2 表面的 H^+ 消耗电子的缘故^[13]. 而在 $\text{pH} = 1.5 \sim 10$ 范围内, 初始反应速率同 pH 具有良好的线性关系, 如图 4 所示, 这也说明了 pH 值对反应所起的作用.

pH 对反应的作用不仅是影响 TiO_2 表面对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子的吸附, 更重要的是改变了反应的氧化还原电位. 根据能斯特方程, pH 的上升会降低 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ 的氧化还原电位, 也就降低 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的氧化能力, 使其还原速率和效率降低^[11]. 而导带 (conduction band) 和价带 (valence band) 的电位随 pH 的关系见式 (11)、式 (12)^[11, 13]:

$$E_{\text{CB(V)}} = -0.05 - 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (11)$$

$$E_{\text{VB(V)}} = 3.15 - 0.059\text{pH} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (12)$$

2.3 酸根阴离子对 TiO_2 吸附和去除 $\text{Cr}(\text{VI})$ 过程的影响

为考察不同阴离子对吸附和反应过程的影响, 分别采用适当浓度 HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 调节初始 $\text{pH} = 1.5$, 并同 HCl 对比以考察 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 4 种阴离子对反应过程的影响. UV 光照 2h, 其结果如图 5 所示.

从图 5b 可以得出, 4 种酸根离子对 TiO_2 光催化还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 反应促进作用按 $\text{PO}_4^{3-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^-$ 逐渐增强. 实验结果表明, PO_4^{3-} 离子的存在会减缓反应速率, 这同 PO_4^{3-} 阻抑 TiO_2 吸附 $\text{Cr}(\text{VI})$

有关(图 5a). TiO_2 对 PO_4^{3-} 离子的亲和力远比 Cr(VI) 离子强, 造成 PO_4^{3-} 离子同 Cr(VI) 离子竞争

TiO_2 表面有限的有效吸附位, 从而阻抑光催化还原 Cr(VI) 的进行.

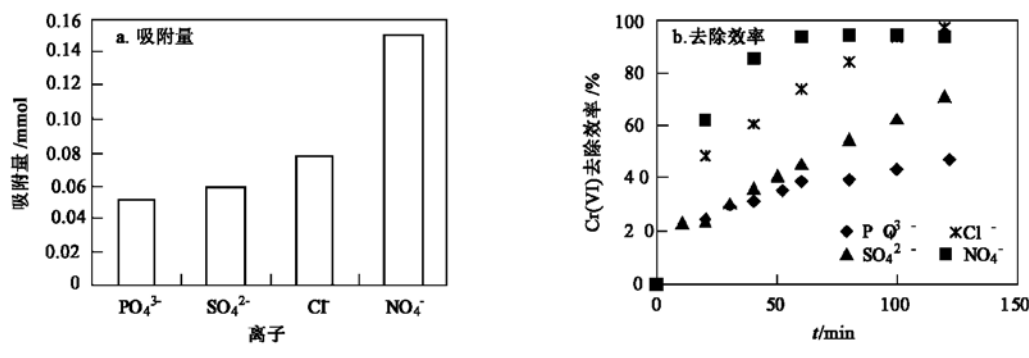


图 5 酸根离子 TiO_2 光催化还原 Cr(VI) 的影响

Fig. 5 Effect of anions on the photoreduction of Cr(VI)

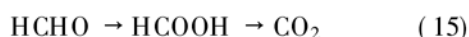
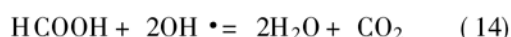
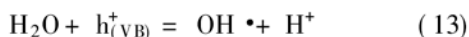
(The initial concentration is 0.4 mmol/L, at initial medium pH= 1.5)

从图 2~ 图 5 可以看出, Cr(VI) 在 TiO_2 表面的吸附是该反应的关键. 吸附量较大时, 其去除效率和速率相应较高. Linsebigler^[16]指出, 受 UV 激发后产生的 e^- 被 TiO_2 表面各自捕获中心(surface traps)捕获, 单电子转移^[17]到重金属离子, 而不是直接参与氧化还原反应. 因此, Cr(VI) 离子必须先吸附到 TiO_2 表面, 反应才得以进行.

2.4 有机物协同作用对消除吸附的影响

UV 照射 TiO_2 激发产生的 h^+ 、 e^- 不是等量的^[16], e^- 被捕获并转移到电子受体的过程(ms 级)要比 h^+ 捕获转移到电子供体这个过程(100ns)慢得多, TiO_2 表面会有大量的 h^+ 积累, 增加 h^+ - e^- 配对机会, 减小光催化还原速率. 有机物不存在时, 空穴的消除主要靠式(10)的反应. 实验证明, 体积比为 2% 的甲醛(HCHO)或甲酸(HCOOH)有机物共存体系中, 由于协同作用反应速率和效率可以大大提高, 而 H_3PO_4 同有机物的协同作用并不明显, 见图 6.

HCHO 、 HCOOH 协同作用对反应速率的提高主要可以通过式(13)~(15)来说明, 有机物的存在改变了空穴的消除方式. 通过形成 $\text{OH}\cdot$ 去除空穴的速率远比式(10)快:



但在 H_3PO_4 存在情况下, 有机物协同促进作用并不明显, 可能同 H_3PO_4 的强竞争吸附能力有关. 同时从图 6 可以看出, HCOOH 对反应促进的程度要比 HCHO 大, 这归结于不同电子供体(HCHO 、

HCOOH)上的电子转移到 TiO_2 表面的速度的差异^[18, 19].

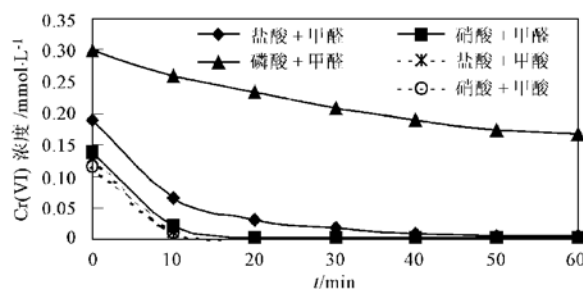


图 6 HCHO 、 HCOOH 对光催化还原 Cr(VI) 的影响

Fig. 6 Influence of formic acid and formaldehyde on photoreduction of Cr(VI) at pH= 4.0

(The initial concentration of Cr(VI) is 0.4 mmol/L, Time 0 means dark absorption)

同时可以看出硝酸、硫酸同甲酸、甲醛的协同作用可以消除由 TiO_2 吸附对反应所起的作用. 这说明, 有机物存在的情况下, 吸附已不再是 TiO_2 光催化还原 Cr(VI) 离子的前提步骤.

3 结论

(1) TiO_2 光催化还原去除 Cr(VI) 离子的过程极为复杂, 影响因素甚多. 反应过程符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学规律. TiO_2 吸附作用是该反应的前提步骤. 溶液的 pH 能通过改变 TiO_2 表面电化学性质而影响其吸附性能, 同时也通过改变 $E_{(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+})}$ 影响反应. 当体系 pH= 1.5~2.5 期间, TiO_2 吸附性能最好, 速率较快. 在一定 pH 值范围内, 反应初始速率同 pH 值有线性关系.

(2) 在实验的几种阴离子中, 对反应的阻抑能力按 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ 依次减弱. 这归结于不同阴离子同 Cr(VI) 在 TiO_2 表面的竞争吸附能力的差异. 而甲酸、甲醛的协同作用可提高 Cr(VI) 离子的光催化还原速率和效率, 同时可消除由 TiO_2 吸附对反应所起的作用. 但因磷酸根极强的竞争吸附能力, 使有机物的协同作用能力并不明显.

参考文献:

- [1] 付宏祥, 吕功煊, 李树本. Cr(VI) 离子在 TiO_2 表面的光催化还原机理研究 [J]. 化学物理学报, 1999, **12**(1): 112~ 116.
- [2] Véronique E, Giovanni B. Kinetics of the Laser-Induced Photoreduction of U(VI) in Aqueous Suspensions of TiO_2 Particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, **32**(20): 3155~ 3161.
- [3] Schrank S, José H, Moreira R. Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO_2 slurry reactor [J]. J. Photochem. Photobiol.: A, 2002, **147**(1): 71~ 76.
- [4] Young K, Jung I L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide [J]. Wat. Res., 2001, **35**(1): 135~ 142.
- [5] Fujishima A, Honda K. Photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, **238** (5358): 37~ 38.
- [6] Fu H X, Lu G X, Li S B. Adsorption and photo-induced reduction of Cr(VI) ion in $\text{Cr(VI)}_4\text{CP}$ (4-chlorophenol) aqueous system in the presence of TiO_2 as photocatalyst [J]. J. Photochem. Photobiol.: A, 1998, **114**(1): 81~ 88.
- [7] Hoffmann R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, **95**: 69~ 96.
- [8] Chen D W, Ray A K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Eng. Sci., 2001, **56**(4): 1561~ 1570.
- [9] Rajeshwar K, Chenthamarakshan C R, Yong M, *et al.* Cathodic photoprocesses on titania films and in aqueous suspensions[J]. J. Electro. Chem., 2002, **538_539**: 173~ 182.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 346~ 348.
- [11] Giménez, J, Aguado M, Cervera M. Photocatalytic reduction of chromium (VI) with titania powders in a flow system: Kinetics and catalyst activity[J]. J. Mole. Catal.: A, 1996, **105** (1-2): 67~ 68.
- [12] Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K, Wolfrum E. Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in UV-Irradiated Titania Suspensions: Effect of Protons, Ammonium Ions, and Other Interfacial Aspects [J]. Langmuir, 2000, **16** (6): 2715~ 2721.
- [13] Li Y X, Lu G X, Li S B. Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy [J]. Chemosphere, 2003, **52**(5): 843~ 850.
- [14] Lin W Y, Rajeshwar K. Photocatalytic removal of nickel from aqueous solutions using ultraviolet-irradiated TiO_2 [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, **144**(8): 2751~ 2756.
- [15] Domènech X, Muñoz J. Photochemical elimination of Cr(VI) from neutral alkaline solution [J]. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1990, **47**: 101~ 107.
- [16] Linsebigler A, Lu G Q, John T, *et al.* Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms and Selected Results [J]. Chem. Rev., 1995, **95**: 735~ 758.
- [17] Juan T, María A, Marta L. Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) over TiO_2 [J]. Langmuir, 2001, **17**(12): 3515~ 3517.
- [18] Wang C M, Heller A, Gerischer H, *et al.* Palladium catalysis of O_2 reduction by electrons accumulated on TiO_2 particles during photoassisted oxidation of organic compounds [J]. J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**(13): 5230~ 5234.
- [19] Gerischer H, Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles [J]. J. Phys. Chem., 1991, **95**(13): 5261~ 5267.