应用与发展

TiO_2 薄膜光催化还原 Hg^{2+} 的研究

杨 莉, 吴光辉, 周 韦, 时武龙
(南昌航空工业学院 环境与化学工程系, 江西 南昌 330034)

摘 要: 采用溶胶法制备出 TiO_2、SO_4^{2-}/TiO_2、CdS/TiO_2 薄膜光催化剂, 研究了 TiO_2 薄膜光催化还原 Hg^{2+} 的最佳实验条件以及 SO_4^{2-}/TiO_2、CdS/TiO_2 薄膜与 TiO_2 薄膜、TiO_2 粉体与薄膜之间的光催化活性差异. 结果表明: 当 pH = 5.34 时, 经 30 min 紫外光照射, Hg^{2+} 的还原率达到最大; Hg^{2+} 初始浓度越高, 光致还原量越低; 光源波长越短, Hg^{2+} 的还原率越高; 当甲醇添加量达到 15% (体积比) 时, 反应 30 min 后, Hg^{2+} 的还原率即达 100%; CdS 改性薄膜的光催化活性高于未改性薄膜; CdS/TiO_2 薄膜的光催化活性略高于粉体.

关 键 词: 溶胶法; SO_4^{2-}/TiO_2; CdS/TiO_2; 甲醇; 光催化还原; 汞离子
文章编号: 1000-3231(2005)06-0460-07 中图分类号: O64 文献标识码: A

重金属是一类危害特别严重的污染物, 其中汞的毒性最大, 镉次之, 铅、铬、砷也有相当的毒害, 被人们称为"五毒". 重金属污染的特点在于它不能被微生物所降解, 反而可通过食物链成千上万倍地富集[1], 人处于食物链的终端, 可通过食物或饮水, 将有毒物摄入人体. 重金属通过食物链进入人体后不易排出, 而在人体的一定部位积累, 引起慢性中毒, 如无机汞进入人体后先在肾脏积累, 然后在肝脏积累, 而甲基汞极易在人脑积累[2].

本实验利用 TiO_2 薄膜在紫外光作用下还原汞离子(氯化汞水溶液), 研究其在不同实验条件下对汞离子的还原效果, 同时以 SO_4^{2-}/TiO_2 薄膜、CdS/TiO_2 薄膜、TiO_2 粉体作为对照光催化剂, 研究其与 TiO_2 薄膜的光催化活性之间的差异.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三氯甲烷, AR, 上海精细化工科技有限公司; 钛酸四正丁酯, CP, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 无水乙醇, AR, 上海振兴化工一厂; 氯化汞, AR, 上海试剂四厂; 二苯基

收稿日期: 2005-03-28; 修回日期: 2005-06-29.
基金项目: 南昌航空工业学院科研基金项目(EC200402026).
作者简介: 杨 莉(1974-), 女, 讲师, 主要从事光催化还原、固体废物处理与资源化方面的研究, 通讯联系人, E-mail: yl_sea@yahoo.com.cn.

硫巴腙, AR, 上海试剂三厂; 氢氧化钠, AR, 上海试剂四厂; 亚硫酸钠(无水), AR, 上海硫酸厂; 盐酸(37%), AR, 上海振兴化工二厂; 乙酸镉, AR, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 硫脲, AR, 长沙市有机试剂厂; 甲醇, AR, 上海振兴化工一厂; 丙三醇, AR, 广东汕头市西陇化工厂.

箱式电阻炉(马弗炉) SX-4-10, 上海实验电炉厂; 90-2 型定时恒温磁力搅拌器, 上海沪西分析仪器厂; pHS-2 型酸度计, 上海雷磁仪器厂; 721 型分光光度计, 上海第三实验仪器厂; 30 W 紫外灯(254 nm), 30 W 紫外灯(365 nm), 飞轮牌, 上海惠光照明电器有限公司.

1.2　光催化剂的制备

(1) TiO_2 溶胶的制备

在 200 mL 无水乙醇中加入 1 g 盐酸(37%)、0.4 g 水和钛酸四正丁酯(20 mL), 其中, 钛酸四正丁酯缓慢滴加, 40 min 滴完, 搅拌 2 h, 再加 10 mL 甘油搅拌 0.5 h, 得到 TiO_2 溶胶.

(2) CdS 溶胶的制备[3]

采用乙酸镉为镉源. 将 1 mmol 乙酸镉溶于 10 mL 乙酸和 10 mL 无水乙醇的混合溶液中, 1.5 mmol 硫脲溶于 10 mL 无水乙醇中, 然后混合, 搅拌 30 min, 注意保持硫脲的过量, 以使在薄膜中能充分硫化生成 CdS 纳米颗粒.

(3) CdS/TiO_2 复合溶胶的制备

将 30 mL CdS 溶胶缓慢滴入 200 mL 新鲜制备的 TiO_2 溶胶中, 不断搅拌滴加 1 h, 得到的溶胶澄清透明, 可以稳定相当长的时间.

(4) SO_4^{2-} / TiO_2 复合溶胶的制备

在 200 mL 无水乙醇中加入 1 g 浓 H_2SO_4、0.4 g 水和钛酸四正丁酯(20 mL), 其中, 钛酸四正丁酯缓慢滴加, 40 min 滴完, 搅拌 2 h, 再加 10 mL 甘油搅拌 0.5 h, 得到 SO_4^{2-} /TiO_2 溶胶.

(5) 薄膜的制备

普通的钠钙硅玻璃片经清洗预处理后, 用浸渍提拉法涂膜, 提拉速度为 1.5 mm/s. 新制膜片在 60 ℃干燥 10 min, 再提拉第二层膜, 60 ℃干燥 10 min, 如此进行多层镀膜, 最后在马弗炉中于 500 ℃焙烧 2 h. 其中, CdS/TiO_2 薄膜在加热过程中需通入 N_2 作保护气体, 以防止薄膜中 CdS 的氧化.

(6) 粉体制备

等溶胶凝胶后, 在 110 ℃下烘干, 在马弗炉中于 500 ℃焙烧 2 h. 其中, CdS/TiO_2 在加热过程中需通入 N_2 作保护气体, 以防止薄膜中 CdS 的氧化.

1.3　比表面积的测定

采用 Gemini Ⅱ2370 型表面积分析仪测定 TiO_2 和 CdS/ TiO_2 粉末光催化剂比表面积. 结果: TiO_2 比表面积为 45 m^2/g, CdS/ TiO_2 为 65 m^2/g.

1.4　光催化还原 Hg^{2+} 的测定及计算方法[4]

本文采用双硫腙光度法, 即在酸性条件下, Hg^{2+} 与双硫腙生成橙红色螯合物, 用有机溶剂萃取, 再用足量碱溶液洗去过剩的双硫腙, 用分光光度计测量其吸光度.

光催化效率 η 可以用紫外光照射后 Hg^{2+} 浓度的减少计算:

$$\eta = (c - c_t)/c \times 100\%$$

式中: c 为 Hg^{2+} 的初始浓度, c_t 为光照一定时间 t 后反应液中 Hg^{2+} 的浓度.

1.5 实验步骤

(1) 薄膜光催化剂的光催化还原反应

在生物染色缸中加入 100 mL 指定浓度的 Hg^{2+} 溶液, 并垂直间隔放入已制成的薄膜 5 片(总共约 0.01 g 光催化剂). 在 30 W 紫外灯下(365 nm 或 254 nm) 近距离(约 10 cm) 垂直照射反应液. 反应一定时间后, 将 Hg^{2+} 溶液从染色缸中倒出, 摇匀, 取 1 mL 反应液稀释至 1000 mL, 然后取 100 mL 此稀释液用双硫腙光度法进行浓度分析.

(2) 粉体光催化剂的光催化还原反应

取一定浓度的汞离子溶液 100 mL, 加入 0.2 g 粉体光催化剂, 则光催化剂浓度为 2 g/L. 在同样条件下进行光催化还原反应, 反应液用磁力搅拌器搅拌. 经一定时间的光照后, 取反应液 1 mL, 加水过滤, 将上清液稀释至 1000 mL, 取 100 mL 此稀释液用双硫腙光度法做浓度分析.

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 TiO_2 薄膜催化活性的影响

紫外灯波长为 254 nm, Hg^{2+} 初始浓度为 5 μg/mL, pH= 5.34 时, 反应时间对 TiO_2 薄膜光催化剂催化活性的影响如图 1 所示.

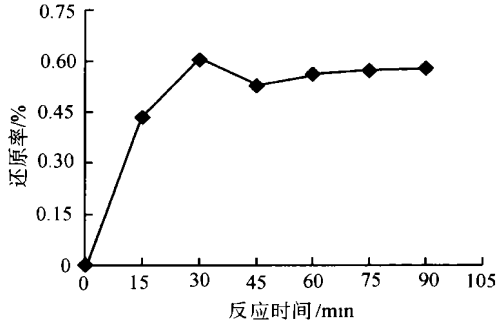


图 **1** 反应时间对薄膜催化剂催化活性的影响

The effect of react time on film photocatalyst activity

从图 1 可以看出, 经 30 min 紫外光照射后, Hg^{2+} 的还原率达到最大. 当反应时间达到 45 min 时 Hg^{2+} 的还原率明显降低, 此后稳步上升至平稳. 这可能是由于 TiO_2 光催化剂对 Hg^{2+} 的还原产物具有再氧化作用, 其化学反应为:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$

$$Hg^{2+} + e^- \rightarrow Hg\downarrow (Hg^+)$$

$$Hg\downarrow (Hg^+) + h^+ \rightarrow Hg^{2+}$$

在没有空穴捕获剂(电子供体) 存在的情况下, 与重金属离子还原反应偶联的反应是水的电化学氧化, 即光生电子还原重金属离子的同时, 光生空穴被消耗于水的氧化. 由于

水有很高的过电位, 所以这个反应是一个很慢的过程, 而光生空穴有较强的氧化能力, 将重金属离子的还原产物氧化的可能性比较高. 反应开始时, 光生电子的产量比较高(TiO_2 是 n 型半导体) , 还原率急剧上升, 但是随着时间延长, 光生电子和光生空穴的产率达到平衡, 光催化还原率也达到稳定.

2.2　反应液 pH 值对 TiO_2 和 SO_4^{2-} /TiO_2 薄膜催化活性的影响

加入适量的 NaOH 或 HCl 用以调节不同的 pH 值, Hg^{2+} 初始浓度为 5 μg/ mL, 254 nm 紫外灯照射 30 min 时反应液 pH 值对 TiO_2 和 SO_4^{2-} / TiO_2 薄膜光催化剂催化活性的影响如图 2 所示.

从图 2 可以看出, 反应液 pH 值为 5. 34 时, Hg^{2+} 的还原率达到最大, pH 值进一步上升, 还原率开始下降. Khalil 等人[5]的研究表明, Hg^{2+} 的光致还原总量随着 pH 值的增加而增加. Hg^{2+} 极易吸附在 TiO_2 表面, 当 pH 值小于 TiO_2 等电点(6. 2) 时, TiO_2 表面正电荷随 pH 值增加而减少, 与 Hg^{2+} 的静电排斥减小, Hg^{2+} 的吸附量增加[6], 还原主要发生在光催化剂表面, 因此, 还原率随 pH 值增加而增加; 当 pH 值超过 6. 2 时, TiO_2 表面电荷为负, Hg^{2+} 吸附量减少, 还原率相应降低.

2.3　Hg^{2+} 初始浓度对 TiO_2 薄膜催化活性的影响

反应液中 Hg^{2+} 的初始浓度分别为 5、7. 5、10 和 12. 5 μg/ mL, 溶液 pH= 5. 34, 254 nm 紫外灯照射反应 30 min 时, 测得 Hg^{2+} 初始浓度对 TiO_2 薄膜催化活性的影响如图 3 所示.

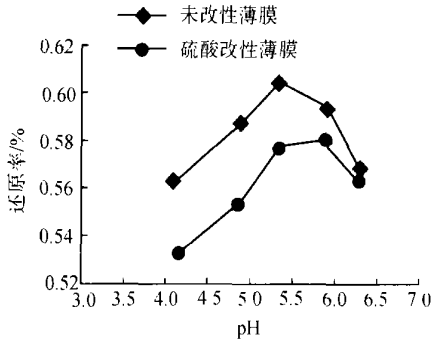


图 2　pH 对未改性和硫酸改性薄膜催化活性的影响

The effect of pH on unmodified and H_2SO_4-modified film photocatalyst activity

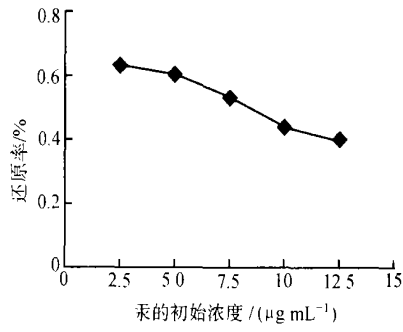


图 3　Hg(Ⅱ) 初始浓度对薄膜催化活性的影响

The effect of Hg(Ⅱ) initial concentration on film photocatalyst activity

由图 3 可以看出, 当 Hg^{2+} 初始浓度为 2. 5 μg/ mL 时, 还原率最高. Hg^{2+} 初始浓度越高, 光致还原量越低. TiO_2 较适合光催化还原低浓度 Hg^{2+} , 换句话说, TiO_2 适用于从废水中还原回收低浓度重金属离子, 有效减小该类废水对环境的污染危害.

2.4　不同光照波长对 TiO_2 薄膜催化活性的影响

Hg^{2+} 初始浓度为 5 μg/ mL, 在 pH= 5. 34 下, 将反应液分别放在太阳光及 30 W 紫外灯(254 nm 和 365 nm) 下进行照射反应. 图 4 所示为不同光照对 TiO_2 薄膜催化活性的影响.

由图 4 可知, 光照波长越短, Hg^{2+} 的还原率越高. TiO_2 的带隙能为 3.2 eV, 其光催化特性起作用的范围仅限于紫外波段(波长小于 387.5 nm), 波长越短, 能量越高, 光催化效率越好. 太阳光主要分布在 250—2500 nm 范围内, 在这个波段紫外光仅占 2% 左右, 直接利用太阳光作为光源, 光催化效率极低. 若想使 TiO_2 广泛用于工业生产中, 必须拓宽它的光源波长范围.

2.5 甲醇添加量对 TiO_2 薄膜和粉体催化剂催化活性的影响

取 10 mL, 50 μg/mL 的 Hg^{2+} 溶液各 5 份, 分别向其中加入甲醇 5、10、15、20 和 25 mL, 用蒸馏水稀释至 100 mL, 摇匀, 在此溶液中分别加入 TiO_2 薄膜和粉体, 在 pH = 5.34, 254 nm 紫外灯照射 30 min 时, Hg^{2+} 的还原率如图 5 所示.

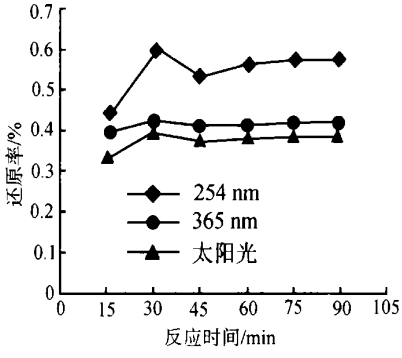


图 4 不同光照波长对薄膜催化活性的影响
The effect of various wavelength on film photocatalyst activity

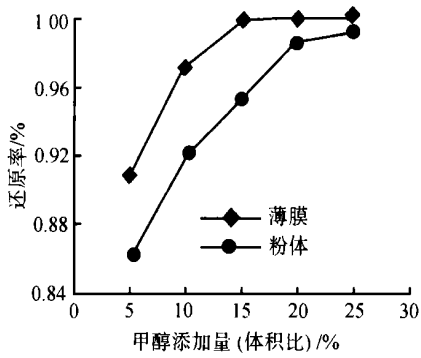


图 5 甲醇添加量对催化剂催化活性的影响
The effect of methanol addition on film photocatalyst activity

从图 5 可以看出, 当甲醇添加量达到 15%(体积比)时, 反应 30 min 后, Hg^{2+} 的还原率即达 100%. 作者认为可能由于甲醇是空穴的有效俘获体, 反应液中甲醇的存在会有效减少 TiO_2 表面电子空穴对的重新复合, 使 TiO_2 表面可用于还原 Hg^{2+} 的电子数增加. 其反应如下:

$$Hg^{2+} + e^- \rightarrow Hg\downarrow\ (Hg^+)$$

$$CH_3OH + h^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

在反应液中加入少量甲醇对 Hg^{2+} 离子的光催化还原起促进作用, 当甲醇添加量达到一定值时, 由于可俘获的空穴数量已很少, 因而不再影响光催化效率. 另外, 由图 6 也可以看出薄膜催化剂的光催化活性高于粉体.

2.6 改性薄膜对光催化活性的影响

紫外灯波长为 254 nm, Hg^{2+} 初始浓度为 5 μg/mL, pH = 5.34 时, H_2SO_4 改性和 CdS 改性 TiO_2 薄膜的光催化活性如图 6 所示.

由图 6 可以发现, CdS 改性薄膜的光催化活性高于未改性薄膜, 而 H_2SO_4 改性薄膜的光催化活性略低于未改性薄膜. 出现这种情况可能是因为 CdS 的禁带宽度(2.4 eV)小于

TiO_2 的禁带宽度(3.2 eV), CdS 和 TiO_2 形成复合体, 当复合体受到 254 nm 紫外光照射后, CdS 和 TiO_2 价带同时留下空穴, 而导带同时形成自由电子. 按照两种半导体的能级位置, CdS 的价带电位比 TiO_2 低, TiO_2 价带空穴根据能量最低原理可以转移到 CdS 价带上, CdS 导带电位比 TiO_2 高, CdS 导带电子可以转移到 TiO_2 导带上, 这样就形成了空穴集中在 CdS 价带上而电子集中在 TiO_2 导带上的局面. 电子和空穴复合几率大大减小, 还原率相应增加.

2.7　CdS/TiO_2 粉体和薄膜光催化活性的比较

紫外灯波长为 254 nm, Hg^{2+} 初始浓度为 5 μg/mL, pH= 5.34 时, CdS/TiO_2 粉体和薄膜的光催化活性如图 7 所示.

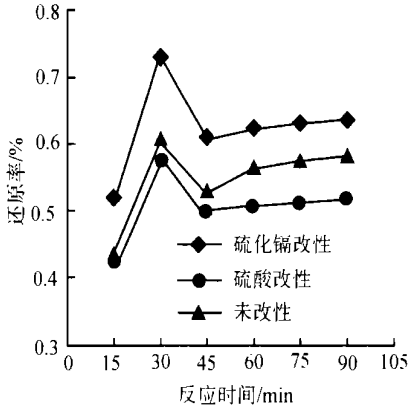


图 6　改性和未改性薄膜光催化活性比较

Unmodified and modified film photocatalyst activity

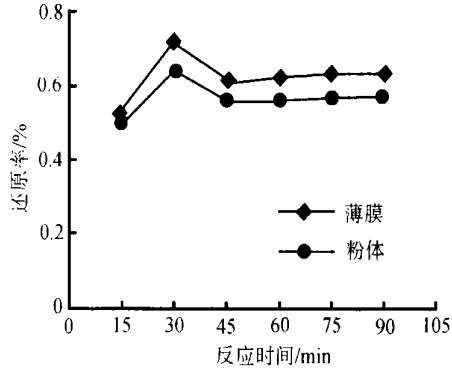


图 7　CdS/TiO_2 粉体和薄膜的光催化活性比较

CdS/TiO_2 powder and film photocatalyst activity

由图 7 可以看出, CdS/TiO_2 薄膜的光催化活性略高于粉体. 作者认为可能是由于 TiO_2 光催化还原 Hg^{2+} 是一个可逆反应, 还原产生的金属汞易被重新氧化成 Hg^{2+}, 由于粉体吸附性能较好(比表面积相对于薄膜大), 金属 Hg 不易从催化剂上脱下来, 所以对于粉体体系来讲, 逆反应速度较快.

3　结论

(1) 经 30 min 紫外光照射, Hg^{2+} 的还原率达到最大.

(2) 当 pH= 5.34 时, Hg^{2+} 的还原率达到最大.

(3) Hg^{2+} 初始浓度越高, 光致还原量越低.

(4) 光源波长越短, Hg^{2+} 的还原率越高, 太阳光的光催化活性较低.

(5) 当甲醇添加量达到 15% (体积比) 时, 反应 30 min 后, Hg^{2+} 的还原率即达 100%.

(6) CdS 改性薄膜的光催化活性高于未改性薄膜, 而 H_2SO_4 改性薄膜的光催化活性略低于未改性薄膜.

(7) CdS/TiO_2 薄膜的光催化活性略高于粉体.

参考文献:

[1] 依兹麦罗夫H Φ. 环境中常见污染物(一)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986. 141-154.
Yeznaluf H Φ. *Common Pollutant in the Environment(one)*[M]. Beijing: China Environment Science Publishing House, 1986. 141-154.

[2] 樊邦棠. 环境中重金属元素的污染与防治[J]. 环境化学, 1991, (6): 68-74.
Fan B T. Pollution and prevention and cure of the heavy metallic elements in the environment[J]. Environmental Chemistry, 1991, (6): 68-74.

[3] 吴凤霞, 殷海荣, 等. CdS 敏化 TiO_2 薄膜的制备和光电转换性质的研究[J]. 佛山陶瓷, 2001, (6): 10-12.
Wu F X, Yin H R, *et al*. The preparation of CdS sensitization TiO_2 membrane and the research of photoelectricity change nature [J]. Foshan Pottery, 2001, (6): 10-12.

[4] 魏复盛. 水和废水监测分析方法指南[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 174-177.
Wei F S. *Water and Waste Water Monitor Analytical Method Guide*[M]. Beijing: China Environment Science Publishing House, 1997. 174-177.

[5] Khalil L B, Rophael M W, Mourad W E. The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, (36): 125-130.

[6] Wang X L, Pehkonen S O, Ray A K. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO_2 catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**: 1435-1444.

Study on Photocatalytic Reduction Hg^{2+} by TiO_2 Film

YANG Li, WU Guang-hui, ZHOU Wei, SHI Wu-long

(Department of Enviroment and Chemistry Engineering, Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, Jiangxi, P. R. China)

Abstract: TiO_2、SO_4^{2-}/TiO_2、CdS/TiO_2 film photocatalysts were prepared by sol method. The optimum experimental conditions for photocatalytic reduction Hg^{2+} using TiO_2 film and the photocatalytic activity comparision among SO_4^{2-}/TiO_2, CdS/TiO_2, and TiO_2 film, between TiO_2 powder and film were investigated. The results were as follows: the best reduction efficiency of Hg^{2+} was obtained under UV irradiation for 30 min at pH= 5.34, the photoreduced mass of Hg^{2+} was more lower with the Hg^{2+} initial concentration increasing, the reduction efficiency was promoted under shorter wavelength, the reduction efficiency reached 100% after 30 min at the additon of methanol= 15%(v/v), the photocatalytic activity of CdS-modified film was higher than that of unmodified film, the photocatalytic activity of CdS/TiO_2 film was better than that of powder.

Key words: sol method; SO_4^{2-}/TiO_2; CdS/TiO_2; methanol; photocatalytic reduction; Hg^{2+}

Corresponding author: YANG Li