

文章编号: 1004 - 0609(2005) 09 - 1465 - 06

光化学还原过程中纳米 TiO_2 表面 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附与脱附^①

司士辉¹, 杨政鹏¹, 刘 波²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 深圳大学 应用化学系, 深圳 518060)

摘 要: 采用石英晶体微天平现场技术研究了 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子在纳米 TiO_2 表面的吸附及光化学还原过程。结果表明: $\text{Hg}(\text{II})$ 离子借助于纳米 TiO_2 表面羟基发生吸附, 吸附平衡常数约为 $3.9 \times 10^5 \text{ L/mol}$, 且 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子的吸附量受溶液的 pH 值、浓度和共存阴离子的影响; 在 pH 值为 4 的 HgCl_2 溶液中, $\text{Hg}(\text{II})$ 离子在纳米 TiO_2 上的饱和吸附量约为 0.85 mmol/g ; 在 UV 光照射下, 初始阶段 TiO_2 表面水光解产生的质子可使吸附的 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子从 TiO_2 表面脱附下来, 而且 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度和 pH 值越大, 脱附现象越明显; 随后 $\text{Hg}(\text{II})$ 光还原沉积逐渐占主导地位, 且光沉积速率受 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度、溶液 pH 值和有机物加入的影响。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 吸附; 光化学还原; 石英晶体微天平

中图分类号: O 614.24⁺ 3

文献标识码: A

Adsorption and desorption of $\text{Hg}(\text{II})$ at surface of nanocrystalline TiO_2 during photochemical reduction process

SI Shi-hui¹, YANG Zheng-peng¹, LIU Bo²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Department of Applied Chemistry, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In-situ technique of quartz crystal microbalance (QCM) was used to investigate the adsorption and the photochemical reduction process of $\text{Hg}(\text{II})$ at the surface of nanocrystalline TiO_2 . The results show the $\text{Hg}(\text{II})$ is adsorbed onto the surface of nanocrystalline TiO_2 by hydroxyl groups, and the adsorption equilibrium constant is about $3.9 \times 10^5 \text{ L/mol}$ based on the pseudo-first-order kinetic model. The adsorption amount of $\text{Hg}(\text{II})$ at the surface of TiO_2 is affected by pH value, concentration of $\text{Hg}(\text{II})$ and coexisting anions, and the saturated adsorption amount of $\text{Hg}(\text{II})$ is approximately 0.85 mmol/g at pH of 4. During the initial stage of UV illumination, the protons produced in photodegradative reactions of water can cause the desorption of adsorbed $\text{Hg}(\text{II})$ from the surface of TiO_2 . The degree of desorption increases with the increase of both the concentration of $\text{Hg}(\text{II})$ and pH value of solution. Then, the photochemical deposit reaction of Hg from the solution strengthens and the rate of Hg photodeposition are influenced by the concentration of $\text{Hg}(\text{II})$, pH value and added organics.

Key words: nano titanium dioxide; adsorption; photoreduction; quartz crystal microbalance

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2001AA218041); 国家自然科学基金资助项目(20475065)

收稿日期: 2005-03-04; 修订日期: 2005-06-10

作者简介: 司士辉(1967-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 司士辉, 电话: 0731-8836993; E-mail: sishihui@mail.csu.edu.cn

环境中 Hg 浓度高于 5×10^{-9} 时对人畜有很强的毒害性, 特别是有机汞类化合物比无机汞类化合物毒性更大, 例如 CH_3Hg^+ 对中枢神经有致命的影响^[1]。汞类化合物无法直接进行化学或生物降解, 目前常见除去废水中汞的方法有活性炭吸附法^[2], 离子交换法^[3]和沉淀法^[4]等。然而这些方法需要耗费能量或消耗大量的化学物质。近年来的研究表明, 采用纳米半导体光催化剂如 TiO_2 光化学, 消除环境污染物是一种十分有效地净化技术。纳米 TiO_2 在光照下, 分别在导带和价带产生激发态电子和空穴, 它们能够在半导体或内表面上引发各种氧化还原反应^[5~8]。

物质在金属氧化物表面的吸附机制通常涉及到路易斯酸碱反应或自由基作用的氧化还原反应^[9]。最近的光电化学技术、FTIR 和质谱等方法已用来研究有机物在纳米 TiO_2 表面的吸附行为^[10,11]。纳米 TiO_2 光催化还原清除重金属离子的研究已有报道^[12], 但重金属离子光催化沉积机制及其影响因素有待进一步研究。

石英晶体微天平(QCM)是一种灵敏的质量传感器, 可以现场监测发生在电极表面的微小质量变化, 例如单层和多层的沉积/溶解, 修饰层的物质迁移以及吸附动力学等^[13]。该技术也已用于监测半导体电极/溶液界面的光诱导物质迁移过程^[14~16]。本文作者借助石英晶体微天平技术研究了纳米 TiO_2 表面上 Hg(II) 的吸附及光还原沉积过程。

1 实验

1.1 试剂与仪器

锐钛矿型纳米 TiO_2 (粒径为 25 nm) 溶胶, 其它试剂均为分析纯。高纯水用于清洗和配制所有溶液。石英晶体微天平设备(自制)及 Protek C3100 可编程通用计数器。

1.2 纳米 TiO_2 膜的制备

石英晶体的金电极用 2 mol/L NaOH 溶液处理 20 min, 然后用水清洗。将电极水平固定好, 用旋转涂膜法制备纳米 TiO_2 膜, 根据 TiO_2 膜修饰前后测得的石英晶体(AT 切, 9 MHz)的频率变化可估测石英晶体上沉积的 TiO_2 膜厚约为 0.6 μm , 制备的 TiO_2 膜在 300 $^\circ\text{C}$ 下烘烤 1 h 以增加膜的稳定性。

1.3 QCM 测定

修饰有 TiO_2 膜的石英晶体单面触液, 两个电极导线连接到 IC-TTL 振荡器上。整个检测设备放置在金属箱中以避免周围的电磁干扰。可编程通用计数器监测频率, 记录的数据储存于计算机中。空调控制室温于 20 $^\circ\text{C}$, 在黑暗中进行 Hg(II) 的吸附实验。修饰有 TiO_2 膜的压电石英晶体在空白溶液中待频率稳定后, 于 2 s 内注入一定体积的 HgCl_2 溶液, 并记录整个过程的频率变化。

在纳米 TiO_2 半导体光化学实验中, UV 光通过检测池的一个石英窗口照射到 TiO_2 膜, 监测整个过程的 QCM 频率信号。用 HNO_3 (0.1 mol/L) 和 NaOH (0.1 mol/L) 调节溶液的 pH 值。

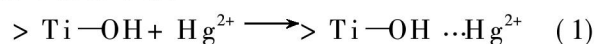
2 结果和讨论

2.1 Hg(II) 在纳米 TiO_2 上的吸附行为

物质在纳米半导体光催化剂 TiO_2 表面的光化学机制与其在纳米粒表面的吸附行为有关, 物质的吸附形式(物理吸附或化学吸附)及强弱程度对其光反应路径和速率有很大影响^[17]。本文作者借助 QCM 现场技术探讨了在纳米 TiO_2 膜上 Hg(II) 的吸附行为。

2.1.1 吸附动力学过程

图 1 所示为 pH=4 的溶液加入检测池后 QCM 的频率变化。从图 1 可看出, HgCl_2 在 Au 电极上及 KCl 在 TiO_2 表面没有吸附发生, 但 HgCl_2 在 TiO_2 膜电极上有明显的吸附且达到吸附平衡需要一个较长过程。由于 TiO_2 表面存在大量 $-\text{OH}$ 基团, 该吸附现象的实质是 TiO_2 的羟基与 Hg(II) 发生配位作用, 其反应式为



其吸附平衡常数可由下述方法估算。对于物质在电极表面上的吸附过程, 溶液中吸附物质的浓度可假定不变, 吸附反应可用准一级动力学模型来描述^[18]:



根据反应速率的定义, 可将该反应的动力学方程描述如下:

$$\text{d}[\text{MP}]/\text{d}t = k_1[\text{M}][\text{P}] - k_2[\text{MP}] \quad (3)$$

式中 k_1 和 k_2 分别为缔合常数和离解常数。由于 QCM 的频率变化值 Δf ($\Delta f = f_0 - f$) 与 $[\text{MP}]$ 成比例, $\Delta f_m - \Delta f$ (Δf_m 为频率变化最大值) 与 $[\text{M}]$ 成比例, 式(3)可改写为

$$d(\Delta f)/dt = k_1 c(\Delta f_m - \Delta f) - k_2(\Delta f) \quad (4)$$

即:

$$d(\Delta f)/dt = -(k_1 c + k_2)(\Delta f) + k_1 c(\Delta f_m) \quad (5)$$

式中 c 为溶液中 Hg(II) 的浓度(吸附过程中变化较小, 可认为是一常数)。以 $d(\Delta f)/dt$ 对 Δf 作图(对应于图 1 的曲线 c)得到一条直线(见图 2), 由其斜率($l = -k_1 c - k_2$)和截距($d = k_1 c \Delta f_m$)可求得动力学常数 k_1 和 k_2 , 进而求得反应式(1)的吸附平衡常数 K 。

$$K = k_1/k_2 \quad (6)$$

计算求得的吸附平衡常数为 3.9×10^5 L/mol。

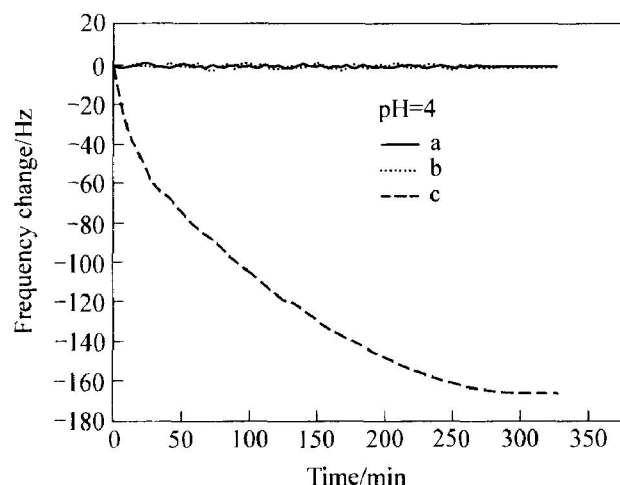


图 1 溶液加入检测池后 QCM 的频率变化

Fig. 1 Frequency changes of

QCM after solution added to detector cell

- a—0.08 mmol/L HgCl₂, quartz crystal with Au film;
b—1 mmol/L KCl, quartz crystal with Au/TiO₂ film;
c—0.08 mmol/L HgCl₂, quartz crystal with Au/TiO₂ film

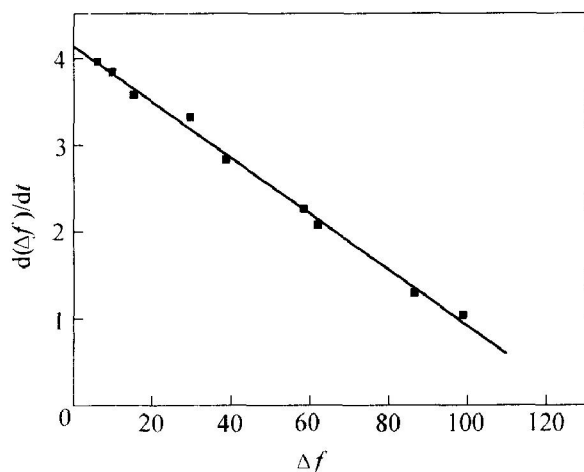
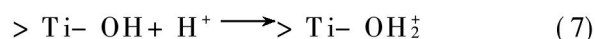


图 2 $d(\Delta f)/dt$ 与 Δf 关系图

Fig. 2 Plot of $d(\Delta f)/dt$ vs Δf corresponding to curve c in Fig. 1

2.1.2 pH 值、浓度及共存阴离子对 Hg(II) 在纳米 TiO₂ 上吸附的影响

由于 TiO₂ 膜在 pH 值较低时不稳定, 而在 pH 值较高时, Hg(II) 易沉淀, 本文作者用 QCM 测定了 pH 为 1~6 时 Hg(II) 的吸附量(见图 3)。在 pH 值较低时, Hg(II) 的吸附量较小; 随着 pH 值增大, Hg(II) 的吸附量也随之增大。此外, 当 pH 值一定时, 吸附量随 HgCl₂ 浓度的增大而增大。TiO₂ 的表面电荷随溶液 pH 改变而变化, pH 值下降可减少表面负电荷增加正电荷, 就锐钛矿型 TiO₂ 而言, 等电荷点的 pH 值(pH_{zpc})大约为 5^[19]。当溶液 pH 值低于 pH_{zpc} 时, TiO₂ 表面吸附活性点的羟基会与质子发生反应:



因此, 表面的质子化与去质子化平衡影响了 Hg(II) 在 TiO₂ 表面的吸附行为。

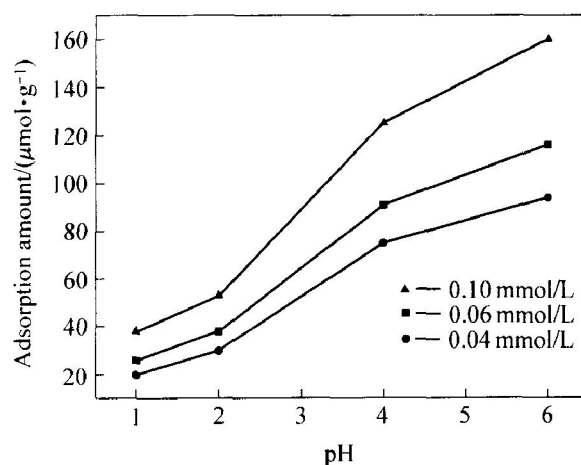
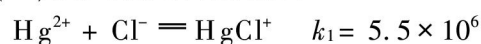
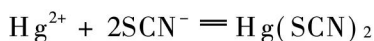
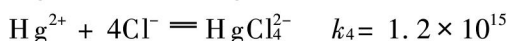


图 3 pH 值对 Hg(II) 吸附的影响

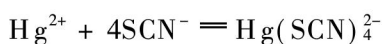
Fig. 3 Effect of pH value on amount of adsorbed Hg(II)

共存阴离子对 Hg(II) 的吸附影响如表 1 所列。从表中可看出, NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 共存时 QCM 的频率均有所下降(表面质量增加), 且 SO₄²⁻ 的下降幅度较大。其原因可能来自两个方面: 1) NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 直接吸附于电极表面; 2) NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 聚集于电极表面, 减少了电极表面的正电荷, 增加了负电荷, 从而使 Hg(II) 在电极表面的吸附量增加, 结果导致 QCM 频率下降。Cl⁻ 和 SCN⁻ 共存时, QCM 的频率则均有较大幅度的上升, 且 SCN⁻ 的上升幅度大于 Cl⁻ 的, 由于 Cl⁻ 和 SCN⁻ 分别与 Hg(II) 发生配位作用所致。





$$k'_2 = 3.0 \times 10^{17}$$



$$k'_4 = 2.1 \times 10^{21}$$

生成稳定的配合物,使一部分 $\text{Hg}(\text{II})$ 从纳米 TiO_2 表面脱附下来,即 TiO_2 表面上 $\text{Hg}(\text{II})$ 的吸附量减少,因而 QCM 的频率上升。由于 $\text{Hg}(\text{II})$ 与 SCN^- 的稳定常数明显高于 Cl^- 的稳定常数,因而 SCN^- 更易使吸附的 $\text{Hg}(\text{II})$ 从纳米 TiO_2 表面脱附下来,从而使得频率上升幅度更大。

表 1 阴离子对 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附的影响

Table 1 Effect of anions on adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ *

Anion	Concentration of anion/(mmol · L ⁻¹)	Frequency change/Hz
NO_3^-	8	-28
SO_4^{2-}	8	-60
Cl^-	8	85
SCN^-	8	115

* -0.08 mmol/L HgCl_2 at pH=4.

2.2 纳米 TiO_2 光化学过程中吸附 $\text{Hg}(\text{II})$ 的脱附

2.2.1 光化学过程中纳米 TiO_2 膜质量的变化

在 UV 光下, TiO_2 受到激发产生了光生电子和正穴^[12]:



$\text{Hg}(\text{II})$ 随后可发生下述光化学还原反应:



图 4 所示为不同浓度 HgCl_2 溶液 UV 光照下覆盖 TiO_2 膜的 QCM 频率变化。图 5 所示为 UV 光照下覆盖 TiO_2 膜不同 pH 值溶液的 QCM 频率变化。由图 4 和 5 可见,在 UV 光照的初始阶段, QCM 的频率均有所上升,然后随时间逐渐下降。但在 KCl 溶液中未观察到该现象,表明 UV 光的温度效应或 TiO_2 表面其它性质变化很小,不会导致 QCM 产生频率响应,频率的变化主要反映了膜表面质量的变化。UV 光照初始阶段 QCM 的频率上升表明吸附的 $\text{Hg}(\text{II})$ 发生了脱附。这是由于在 UV 光照下纳米 TiO_2 表面光化学氧化反应主要是水分子发生了光化学氧化,该过程产生质子,进而置换了吸附在纳米 TiO_2 上的 $\text{Hg}(\text{II})$,其反应为

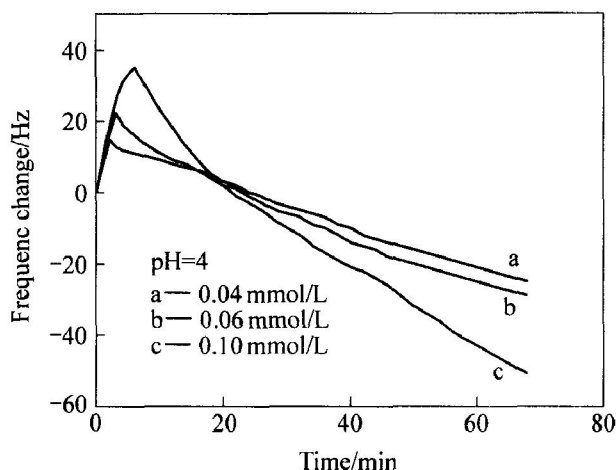
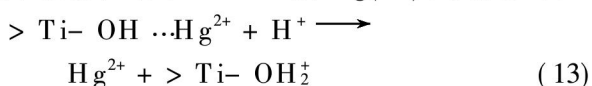


图 4 不同浓度 HgCl_2 溶液中 UV 光照下覆盖 TiO_2 膜的 QCM 频率变化

Fig. 4 Frequency changes of QCM for different concentrations of HgCl_2 solution with TiO_2 films during UV illumination

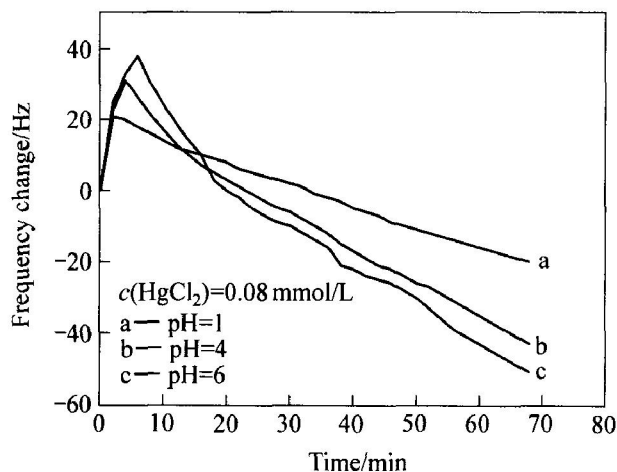


图 5 不同 pH 值溶液中 UV 光照下覆盖有 TiO_2 膜 QCM 频率变化

Fig. 5 Frequency change of QCM for HgCl_2 solution at different initial pH values with TiO_2 films during UV illumination

结果使 TiO_2 上的 $\text{Hg}(\text{II})$ 吸附量减小,频率上升。随后,由于 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光还原沉积占主导地位,电极表面质量增加,频率又下降。

2.2.2 浓度、pH 值和有机物对 $\text{Hg}(\text{II})$ 光还原沉积速率的影响

从图 4 和 5 中还可看出,在光照初始阶段, $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度和 pH 值越大,频率上升幅度就越大,且时间延续得越长。这是由于 $\text{Hg}(\text{II})$ 浓度和 pH 值较大时, $\text{Hg}(\text{II})$ 在纳米 TiO_2 上的吸附量较大,有利于与光解产生的质子进行置换,结果使得较多

的 Hg(II) 从纳米 TiO₂ 表面脱附下来, 因而 QCM 频率上升的幅度较大, 延续的时间较长。随后 QCM 频率的下降表明, Hg(II) 在 TiO₂ 电极上光还原沉积为主要反应过程。Hg(II) 浓度和 pH 越大, 曲线下降越快; 相反, Hg(II) 浓度和 pH 越小, 曲线则下降较平缓。这说明浓度和 pH 越大越有利于 Hg(II) 的光还原沉积, 这是由于 Hg(II) 浓度大时, 单位时间内扩散到电极表面的 Hg(II) 量较大, 使得 Hg(II) 的还原速率相对较大, 因而频率下降越快所致。而 pH 较大时, 纳米 TiO₂ 上 Hg(II) 的吸附量较大, 有利于与光电子发生还原反应, 使得 Hg(II) 的光还原沉积速率较大。

有机物对 Hg(II) 光还原有很大影响, 其结果如表 2 所列。从表 2 中可看出, 在 0.08 mmol/L HgCl₂ 溶液 (pH = 4) 中加入有机物 (8 mmol/L) 后于 UV 光照下反应 35 min, Hg(II) 光还原沉积量明显增大, 且有机物还原性越强, Hg(II) 光还原沉积量越大。由于半导体光生正穴氧化有机物后减小了与电子再复合几率, 因而产生了较多的光生电子, 有利于 Hg(II) 的还原。

表 2 有机物对 Hg(II) 光还原的影响

Table 2 Effect of different organism on photo-reduction of Hg(II) *

Organism	Concentration of organism/ (mmol · L ⁻¹)	Photoreduction amount/ (mmol · g ⁻¹)
—	0	0.27
CH ₃ OH	8	0.65
C ₂ H ₅ OH	8	0.43
H ₂ C ₂ O ₄	8	0.85
HCOOH	8	1.03

* -0.08 mmol/L HgCl₂ at pH = 4.

3 结论

1) Hg(II) 离子在纳米 TiO₂ 表面的吸附动力学过程可用准一级方程描述, 吸附平衡常数约为 3.9×10^5 L/mol, 且 Hg(II) 离子的吸附量受溶液的 pH 值、浓度和共存阴离子的影响。

2) UV 光照下, 初始阶段 TiO₂ 表面水光解产生的质子可使吸附的 Hg(II) 离子从 TiO₂ 表面脱附下来, 且 Hg(II) 浓度和 pH 越大, 脱附现象越明显。随后 Hg(II) 光还原沉积逐渐占主导地位, 且光沉积速率受 Hg(II) 浓度、溶液 pH 和加入有机物的影响。

REFERENCES

- [1] Litter M I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems[J]. Appl Catal B, 1999, 23(2): 89 - 114.
- [2] Namasivayam C, Periasamy K. Bicarbonate-treated peanut hull carbon for mercury (II) removal from aqueous solution[J]. Water Res, 1993, 27(11): 1663 - 1668.
- [3] Osteen A B, Bibler J. Treatment of radioactive laboratory waste for mercury removal[J]. Water Air Soil Pollut, 1991, 56(1): 63 - 74.
- [4] Ghazy S E. Removal of cadmium, lead, mercury, tin, antimony, and arsenic from drinking and seawaters by colloid precipitate flotation[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30(3): 933 - 947.
- [5] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. Chem Rev, 1993, 93(1): 341 - 357.
- [6] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surface: principles mechanisms and selected results[J]. Chem Rev, 1995, 95(3): 735 - 758.
- [7] MA Shu-zhen, LIAO Fu-hui, XU Ming-yuan, et al. Effect of microstructure, grain size, and rare earth doping on the electrorheological performance of nanosized particle materials[J]. J Mater Chem, 2003, 13(12): 3096 - 3102.
- [8] 阎建辉, 黄可龙, 司士辉, 等. 单分散纳米 TiO₂ 光催化剂的水解-凝胶制备法[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 788 - 792.
YAN Jianhui, HUANG Ke-long, SI Shihui, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO₂ by hydrolysis-sol method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 788 - 792.
- [9] Calatayud M, Markovits A, Menetrey M, et al. Adsorption on perfect and reduced surfaces of metal oxides[J]. Catalysis Today, 2003, 85(2): 125 - 143.
- [10] Raskó J, Kecsksés T, Kiss J. Adsorption and reaction of formaldehyde on TiO₂-supported Rh catalysts studied by FTIR and mass spectrometry[J]. J of Catalysis, 2004, 226(1): 183 - 191.
- [11] JIANG Dian-lu, ZHAO Hu-jun, ZHANG Shao-qing, et al. Photoelectrochemical measurement of phthalic acid adsorption on porous TiO₂ film electrodes[J]. J of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003, 156(3): 201 - 206.
- [12] Wang X L, Pehkonen S O, Ajayk K, et al. Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO₂ catalysis[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(9):

- 1435 - 1444.
- [13] Butty D A, Ward M D. Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance [J]. *Chem Rev*, 92 (6): 1355 - 1379.
- [14] Lyon L A, Hupp J T. Energetics of semiconductor electrode/solution interfaces: EQCM evidence for charge compensating cation adsorption and intercalation during accumulation layer formation in the titanium dioxide/aqueous system [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(43): 15718 - 15720.
- [15] Lemon B I, Hupp J T. Photochemical quartz crystal microbalance study of the nanocrystalline titanium dioxide semiconductor electrode/water interface: simultaneous photoaccumulation of electrons and protons [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(35): 14578 - 14580.
- [16] Myung N, Wei C, Tacconi N R, et al. Photoelectrochemical quartz crystal microgravimetry. Development and use as an *in situ* photoelectrode corrosion and stabilization probe [J]. *J Electroanal Chem*, 1993, 359(2): 307 - 313.
- [17] Hug S J, Sulzberger B. *In situ* fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO_2 in the aqueous phase [J]. *Langmuir*, 1994, 10(10): 3587 - 3597.
- [18] SI Shihui, FUNG Ying-sing, SI Li, et al. Study of adsorption behavior of bilirubin on human albumin monolayer using piezoelectric crystal [J]. *J of Colloid and Interface Science*, 2002, 253(1): 47 - 52.
- [19] Oliva F Y, Avalle L B, Cámara O R, et al. Adsorption of human serum albumin (HSA) onto colloidal TiO_2 particles, Part I [J]. *J of Colloid and Interface Science*, 2003, 261(2): 299 - 311.

(编辑 李艳红)