

TiO₂ 薄膜光催化氧化 I⁻ 的研究

崔玉民* 单德杰 朱亦仁

(阜阳师范学院化学系, 阜阳 236032)

采用溶胶-凝胶法, 在玻璃珠表面涂覆均匀透明的 TiO₂ 薄膜, 并制成光催化反应器对水溶液中 I⁻ 的光催化氧化进行了研究。比较了光催化剂的活性, 讨论了 I⁻ 的起始浓度、试液的酸度、光照时间与 I₂ 产率的关系。实验结果表明: 采用锐钛型 TiO₂ 作光催化剂, 3L 碘化钾溶液所用催化剂量为 4.0g, [I⁻] = 0.3mol · L⁻¹, [H⁺] = 3.0mol · L⁻¹, 光照 8h 时, I₂ 的产率达到 41.26%。

关键词: 溶胶-凝胶法 碘化物 光催化剂 二氧化钛 光催化氧化
分类号: O614.41*1 O643.3

碘的用途较广, 主要用于药物、碘酒、试纸及碘化物的合成等。通常采用 MnO₂/H⁺ 将 I⁻ 氧化为 I₂。但常采用氯气氧化法从卤水中提取单质碘。近年来, 光催化法在环境保护、合成化学方面的研究取得了很大进展^[1-3]。1989 年, 陈德智等^[4]选择多相光催化剂 WO₃/α-Fe₂O₃/W 对水溶液中 I⁻ 的光催化氧化反应进行了研究, 其结果表明: 在优化条件下, I₂ 的产率达 22%。该法属于悬浮相光催化氧化法, 这种方法存在着催化剂易失活、易凝聚、难分离、利用率低等固有弊端。本文采用溶胶-凝胶法将 TiO₂ 光催化剂负载于玻璃珠表面来研究 I⁻ 的光催化氧化制备 I₂。

1 实验部分

1.1 主要仪器

岛津 XD-3A 衍射仪(日本岛津公司); 潜水泵(30W, 50Hz, 复旦大学科教仪器厂); 空气输入泵(SHB-II 型, 50W, 郑州长城科工贸有限公司); 磁力搅拌器(深圳天南海北有限公司); PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂); 光催化反应器(自制)。

1.2 主要试剂

钛酸丁酯(C. P., 上海金山县兴塔化工厂); 异丙醇(A. R., 西安化学试剂厂); KI(A. R., 上海化学试剂厂), 所用其它试剂均为分析纯。

1.3 催化剂制备与测试

TiO₂ 薄膜的制备: 量取 200mL 稀硝酸(20%) 放入 400mL 烧杯内为 A; 量取 100mL 钛酸丁酯及 50mL 异丙醇放入另一烧杯中, 并搅拌均匀得 B。将 A 烧杯放在磁力搅拌器上, 边升温边搅拌, 当 A 中温度在 60~70℃ 时, 将 B 溶液缓慢地滴加到 A 溶液中, 加完后搅拌 20min 得 TiO₂ 溶胶, 放置 6h 后备用。

收稿日期: 2001-01-08。收修改稿日期: 2001-04-23。

安徽省教委自然科学基金资助项目(No. 99j10162)。

* 通讯联系人。

第一作者: 崔玉民, 男, 37 岁, 副教授; 研究方向: 光催化及有机合成。

将普通玻璃珠(直径 5~7mm)用稀 NaOH 洗涤后,再用蒸馏水洗涤,烘干,称重得 G_0 。把玻璃珠浸没在 TiO_2 溶胶内,取出放入烘箱内于 120°C 烘干,然后再浸没,再烘干,依此重复,共涂覆 6 次。将涂好的玻璃珠在马福炉中以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速度升温至 500°C ,并在 500°C 保温 2h,缓慢降温至室温,制得负载 TiO_2 薄膜的玻璃珠,称重得 G ,通过增减玻璃珠的数量,使得 $G - G_0 = 4.0\text{g}$ (即 TiO_2 薄膜的总质量为 4.0g)。将所制得 TiO_2 薄膜(用刮刀从玻璃珠表面刮下 TiO_2 薄膜得到粉末状 TiO_2 单独测定)进行 X 射线衍射分析($\text{Cu K}\alpha$ 辐射靶,管电压 35kV ,管电流 40mA ,石墨单色检测器)如图 1 所示。它与标准锐钛型 TiO_2 的 XRD 谱图相吻合。

TiO_2 粉末的制备:按文献^[5],分别制备金红石型 TiO_2 、锐钛型 TiO_2 粉末后,在马福炉中于 500°C 煅烧 2h。

1.4 实验方法

1.4.1 固定膜光催化实验装置与方法

(1) 将制得的负载 TiO_2 薄膜的玻璃珠全部装入长 30cm,直径为 5cm 玻璃反应器内,将小型潜水泵安装在试液储存槽中,加入 KI 试液 3L(潜水泵浸没在液面下)。按图 2 所示连接好后,接通潜水泵使试液循环,控制试液流量为 $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,同时利用空气输入泵将空气不断输入循环试液中,通过调节进气阀门 6 控制气体流量为 $0.3\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态下),用汞灯进行光照(光强 $0.6\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$),每隔一定时间取样化验。

(2) I_2 测定:取反应试液,向反应试液内加入过量固体 KI 搅拌均匀,使生成的 I_2 全部转化成 I_3^- 。用 G_6 耐酸漏斗抽滤,用少量二次蒸馏水洗涤漏斗二次,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,由消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积 $V_{\text{S}_2\text{O}_3^-}$ (单位 mL)及其摩尔浓度 $M_{\text{S}_2\text{O}_3^-}$ (单位 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)计算 I_2 产量 X ,从而计算 I_2 产率 Y 。

$$X = V_{\text{S}_2\text{O}_3^-} \times M_{\text{S}_2\text{O}_3^-} \times 126.9 / 1000 \quad (\text{g})$$

$$Y = \frac{X}{X_0} \times 100\%$$

式中 X_0 为 KI 完全转化为 I_2 的理论产量。

1.4.2 悬浮光催化实验方法

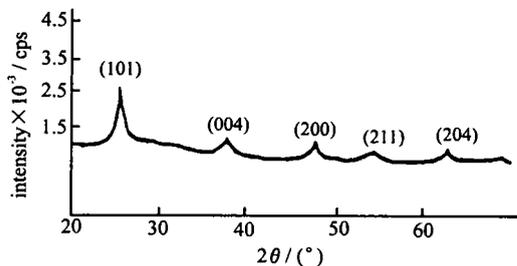


图 1 TiO_2 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of TiO_2 thin film

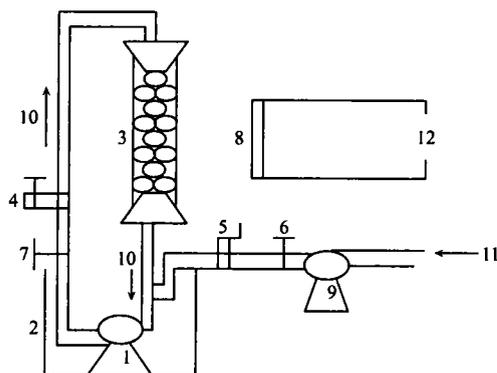


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

1: submersible pump(30W, 50Hz); 2: trough of laying in test solution; 3: photocatalytic reactor made of glass tubes(length: 30cm, diameter: 5cm, filled with glass beads covered with TiO_2 thin film); 4: liquid-flowmeter, 5: gas-flowmeter; 6: gas-valve; 7: liquid-valve; 8: mercury-lamp(250W, 10cm apart from the reactor); 9: air pump(SHB-II, 50W); 10: flowing direction of test solution; 11: flowing direction of air; 12: electricity supply.

准确称取一定量的光催化剂放入玛瑙研钵中研磨后,再准确称取一定量的调匀的催化剂于 150mL 三角瓶中,然后移取 50.0mL KI 溶液,置于磁力搅拌器上,在暗处搅拌 2min,使催化剂均匀地悬浮于试液中,然后边搅拌边用 250W 汞灯(光强 $0.6\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)进行光照。(I₂ 的测定:同上)

2 结果与讨论

2.1 采用悬浮光催化法比较光催化剂活性

把 0.300g 催化剂加到 50mL KI 溶液中, pH = 1, KI 起始浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 光照时间为 3h, 分别选择金红石型 TiO₂ 及锐钛型 TiO₂ 进行实验,并测出 I₂ 产率列于表 1。

表 1 金红石型 TiO₂ 及锐钛型 TiO₂ 对 I₂ 产率的影响

Table 1 Influences of Rutile TiO₂ and Anatase TiO₂ on the Yield of I₂

photocatalyst	rutile TiO ₂	anatase TiO ₂
theoretical output of I ₂ /X ₀ /g	1.269	1.269
output of I ₂ /X/g	0.016	0.054
yield of I ₂ /Y/%	1.26	4.26

* Ray radiation intensity is 0.6kW; Water of test is all the second distilled water, and the following is the same.

从表 1 可知,锐钛型 TiO₂ 光催化剂活性大于金红石型 TiO₂, 这可从二者的物理性质加以解释:锐钛型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂ 的结晶属正方晶系,但二者的钛原子与氧原子的立体配置不同,锐钛型 TiO₂ 的 Ti、O 原子排列不如金红石型 TiO₂ 的 Ti、O 原子排列得整齐、紧密,锐钛型 TiO₂ 表面较松散,密度也较小^[5](锐钛型 TiO₂ 密度: $3.84\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 金红石型 TiO₂ 密度: $4.22\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。根据文献^[6]所提供比表面积的测定方法,采用 BET 容量法测定二者的比表面积(测定粉末状 TiO₂):锐钛型 TiO₂ 比表面积为 $13\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 金红石型 TiO₂ 比表面积为 $6\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,锐钛型 TiO₂ 比表面积比金红石型 TiO₂ 大得多,由于光催化反应是在催化剂表面上进行的,比表面积越大,单位时间内释放出的空穴(h⁺)数越多,其氧化能力也越强,因此,锐钛型 TiO₂ 光催化活性比金红石型 TiO₂ 光催化活性高,选择锐钛型 TiO₂ 作光催化剂。由于固定膜光催化法与悬浮法相比具有操作简单、催化剂易分离回收、膜稳定等优点,因此,以下实验选择固定膜光催化法进行实验。

2.2 KI 的起始浓度对 I₂ 产率的影响

固定试液 pH = 1.0,光照时间 3h,改变 KI 试液(试液的总体积为 3L)的起始浓度分别测定不同浓度下 I₂ 产率列于表 2。

表 2 KI 的起始浓度对 I₂ 产率的影响

Table 2 Influence of Initial Concentration of KI on the Yield of I₂

initial concentration of KI/(mol · L ⁻¹)	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
theoretical output of I ₂ /X ₀ /g	38.07	57.10	76.14	95.18	114.21	133.24	152.28	171.32
output of I ₂ /X/g	1.66	3.32	4.72	6.16	7.54	8.82	10.13	11.14
yield of I ₂ /Y/%	4.36	5.81	6.20	6.47	6.60	6.62	6.65	6.65

由表 2 可知,随着 I⁻ 浓度的增大, I₂ 的产率逐渐增大,但当 I⁻ 浓度达到 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, I₂ 的产率增加非常缓慢,因此,以下实验中的 $[\text{I}^-] = 0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可从 I₂/I⁻ 电极电势的变化得到解释^[7]: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0.535\text{V}$, 在常温下,根据能斯特方程, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + 0.0296(\lg \{[\text{I}^-]\})^{-2}$, 随着 $[\text{I}^-]$ 增大, $\{[\text{I}^-]\}^{-2}$ 越来越小, $\lg \{[\text{I}^-]\}^{-2}$ 也越来越小,即 $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ 逐渐变小,因此,

I⁻ 随着 [I⁻] 增大而易被氧化。

另外, 从表 1 与表 2 对比可知: 悬浮法每 g 光催化剂所获得 I₂ 的产量为: 0.054/0.3 = 0.18g, 产率 4.26%; 而同样条件下, 固定膜法每 g 光催化剂所获得 I₂ 的产量为: 4.27/4 = 1.06g, 产率 6.20% (表 2 第三批号)。此外, 固定膜法催化剂连续使用, 其催化性能仍未降低 (因为没有更换催化剂, 这也说明催化剂薄膜不易脱落, 否则, 经过连续使用, 其光催化活性应降低), 说明了固定膜法优越于悬浮法。

2.3 试液的酸度对 I₂ 产率的影响

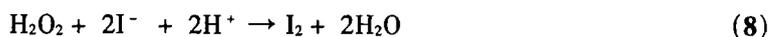
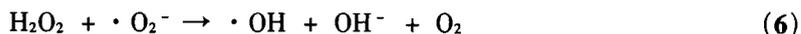
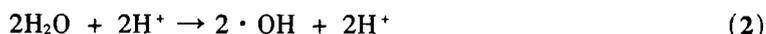
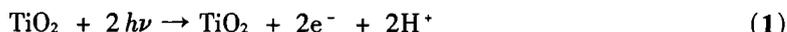
固定光照时间 3h, [I⁻] = 0.3mol · L⁻¹, 改变试液的酸度, 分别测定 I₂ 产率。结果列于表 3。

表 3 试液的酸度与 I₂ 产率的关系

Table 3 Relation between the Acidity of Solution and the Yield of I₂

[H ⁺]/(mol · L ⁻¹)	0.10	1.0	2.0	3.0	3.5	4.0	5.0
theoretical output of I ₂ /X ₀ /g	114.21	114.21	114.21	114.21	114.21	114.21	114.21
output of I ₂ /X/g	7.54	23.77	37.23	38.60	39.06	39.76	40.00
yield of I ₂ /Y/%	6.60	20.81	32.58	33.80	34.20	34.81	35.02

由表 3 可知随着溶液中 H⁺ 浓度的增大, I₂ 的产率逐渐增大, 但当 [H⁺] ≥ 3.0mol · L⁻¹ 时, I₂ 的产率增加非常缓慢, 因此, 以下实验中的 [H⁺] = 3.0mol · L⁻¹。这可能是由于光催化反应动力学因素所致:



从上述光催化反应机理^[8]可见, (4)、(7)、(8)式中都有 H⁺ 参加, 根据化学反应速率公式 $V = k[\text{H}^+][\text{A}]^a[\text{B}]^b$, (A、B 代表其它反应物), [H⁺] 越大, 反应速率越快, I₂ 的产率越高。这也可进一步解释: 随着 I⁻ 的浓度增大, 反应速率加快, I₂ 的产率升高。

2.4 反应时间对 I₂ 产率的影响

固定 [I⁻] = 0.3mol · L⁻¹, [H⁺] = 3.0mol · L⁻¹, 在不同光照时间下测定 I₂ 的产率。另外, 停止空气输入泵, 关闭进气阀门 6, 其他条件不变, 测定无附加供氧时 I₂ 的产率。同样条件下 (附加供氧) 做暗反应 (不光照, 在暗处进行) 及空白实验 (进行光照, 但不加催化剂, 即把涂有 TiO₂ 薄膜的玻璃珠

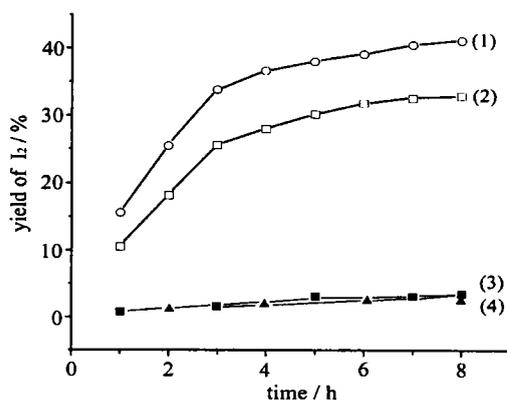


图 3 反应时间与 I₂ 产率的关系
Fig. 3 Yield variation of I₂ as a function of reaction time
(1): with extra addition of O₂ (○); (2): in an open air (□); (3): in the dark (■), (4): without TiO₂ (▲)

换成普通玻璃珠)。结果见图 3。

由图 3 可知,随着反应时间延长, I₂ 的产率逐渐升高,但当反应时间超过 5h 时, I₂ 的产率升高幅度缓慢。当反应时间为 8h 时,附加 O₂ 光催化条件下, I₂ 的产率达到 41.26%;无附加 O₂ 光催化条件下, I₂ 的产率达到 33.02%;暗反应及空白实验时, I₂ 的产率分别达到 3.29% 和 3.20%。这说明了:(1)附加供氧条件下光催化反应 I₂ 的产率大于无附加供氧条件下光催化反应 I₂ 的产率。(2)同样条件下(附加供氧)暗反应及空白实验 I₂ 的产率很低,证明光催化反应占绝对优势。之所以发生暗反应及空白反应,是因为 O₂ 把 I⁻ 部分氧化的结果,且暗反应与空白试验二者数据基本相吻合,这说明,暗反应与空白实验的氧化反应都是由于附加空气中的 O₂ 起作用而进行的。由此可见,单纯的催化剂(只加催化剂,不光照)或单纯的光照(只光照,不加催化剂)都不能进行光催化氧化反应。因此光催化反应必须在光催化剂存在下进行光照才能发生^[3]。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法将 TiO₂ 涂覆在玻璃珠上,在 500℃ 下煅烧制备 TiO₂ 薄膜光催化剂,并将该催化剂用于 I⁻ 的光催化氧化研究,结果表明:

(1)锐钛型 TiO₂ 较金红石型 TiO₂ 光催化活性高得多;附加供氧条件下较无附加供氧条件下 I₂ 的产率高。

(2)通过实验找到了影响光催化氧化产率的优化条件为:选择锐钛型 TiO₂ 薄膜为光催化剂,向试液内输入氧气,当 $[I^-] = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H^+] = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光照 8h, I₂ 的产率达到 41.26%,比文献^[4]所报道的结果(I₂ 的产率 22%)高近一倍。

(3)固定膜光催化法与悬浮光催化法相比具有操作简单、产率高、催化剂稳定性高、催化剂不需要分离、可重复使用、可连续作业、有利于实现工业化生产等优点。该法对于从卤水中提取 I₂ 将具有一定的工业化应用前景。

参 考 文 献

- [1] WANG Yi-Zhong(王怡中), FU Yan(符 雁) *Taiyangneng Xuebao (Chinese Solar Energy Acta)*, **1998**, **19**(2), 117.
- [2] Mathews R. W. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**, 3328.
- [3] CUI Yu-Min(崔玉民), ZHU Yi-Ren(朱亦仁) *Ranliao Huaxue Xuebao (Journal of Fuel Chemistry and Technology)*, **2000**, **28**(5), 468.
- [4] CHEN De-Zhi(陈德智), WEN Xue-Zhu(文学洙), JIN Wen-Nü(金文女) *Huaxue Tongbao (Chinese Bulletin Chemical)*, **1989**, (2), 32.
- [5] Oki Zuyi(尾崎萃), Tamaru Kengi(田丸谦二), Taaruk Ikougi(田部浩三) et al, Translated by a Translation Group of Handbook of Catalyst(《催化剂手册》翻译小组) *Handbook of Catalyst(催化剂手册)*, Beijing: Chemical Industry Press, **1982**, p320.
- [6] Fudan University(复旦大学) et al Ed. *Experiment of Physical Chemistry, 2nd Publication(物理化学实验,第2版)*, Beijing: High Education Press, **1998**, p191.
- [7] Beijing Normal University(北京师范大学) et al Ed. *Inorganic Chemistry, 3th Publication(无机化学,第3版)*, Beijing: High Education Press, **1992**, p385.

- [8] HE Bei-Ping(贺北平), WANG Zhan-Sheng(王占生), ZHANG Xi-Hui(张锡辉) *Huanjing Kexue* (Chinese Journal of Environmental Science), 1994, 15(3), 80.

Studies on Photocatalytic Oxidation of I^- over TiO_2 Thin Film

CUI Yu-Min SHAN De-Jie ZHU Yi-Ren

(Department of Chemistry, Fuyang Teacher's College, Fuyang 236032)

In this article, photocatalytic oxidation of I^- in aqueous solution has been studied with a photocatalytic glass reactor. The using catalyst is made of the glass beads as the carrier, and on the surface of every bead an evenly transparent TiO_2 thin film was covered by the sol-gel process. It has been observed that the yield of I_2 formation is dependent on the crystal structure of the catalyst, the illumination time, the initial concentrations of I^- and H^+ . The results show that the yield of I_2 can reach 41.26% over anatase TiO_2 coated film, with photocatalyst(4.0g) in the solution of KI(3L), $[I^-]$ of $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H^+]$ of $3.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and illumination time of 8h.

Keywords: sol-gel process iodide photocatalyst titanium dioxide
photocatalytic oxidation