

石英晶体微天平技术研究纳米 TiO₂ 表面 Cu(II)吸附与光化学还原过程

杨政鹏 司士辉*

(中南大学化学化工学院,长沙 410083)

关键词: Cu(II); TiO₂; 吸附; 光还原; 石英晶体微天平(QCM)

中图分类号: O614.41⁺1; O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1402-05

Adsorption and Photochemical Reduction Process of Cu(II) at the Surface of Nanocrystalline TiO₂ Studied by Quartz Crystal Microbalance

YANG Zheng-Peng SI Shi-Hui*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The adsorption and photochemical reduction process of Cu(II) at the surface of nanocrystalline TiO₂ was investigated using *in situ* quartz crystal microbalance(QCM). It was found that the adsorption of Cu(II) onto active sites of nanocrystalline fit the pseudo-second-order reaction better than the pseudo-first-order reaction, and that the rate constant of the reaction was estimated to be about 0.09 g·mmol⁻¹·min⁻¹. In addition, it was also found that the adsorption amount of Cu(II) at the surface of TiO₂ was affected by pH, concentration and coexisting anions, and the saturated amount of adsorbed Cu(II) was approximately 1.5 mmol·g⁻¹ at pH 4. During UV illumination, the frequency of QCM decreased gradually, which meant the photoreduction deposition of Cu(II) from the solution, moreover, the rate of photodeposition of Cu(II) increased with increasing pH of solution, and the rate of photoreduction enhanced obviously when the organics were introduced.

Key words: Copper(II); titanium dioxide; adsorption; photoreduction; quartz crystal microbalance(QCM)

环境中排放的重金属离子 Cu(II)对水生和陆生生物有强的毒害性。饮用水中 Cu(II)的浓度高于 1.0 mg·L⁻¹ 时,将会导致人畜得血色沉着病和胃肠粘膜病^[1]。Cu(II)无法进行生物降解,除去废水中 Cu(II)的常见方法有离子交换、置换、化学沉淀等^[2],然而这些方法需要消耗大量的化学试剂,成本高。近来,研究表明纳米半导体光催化剂 TiO₂ 对环境中重金属离子的去除有广阔的前景。TiO₂ 在光照下,分别在导带和价带产生激发态电子和空穴,这使它能够在半

导体或内表面上引发各种氧化还原反应^[3,4]。TiO₂ 光催化还原重金属离子的研究已有尝试^[5],但具体光催化重金属离子沉积机制及其影响因素却鲜见报道。

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^[6]。该技术已用于研究监测半导体电极/溶液界面的光诱导物质迁移过程^[7-9]。本文借助石英晶体微天平技术研究了纳米 TiO₂ 表面上 Cu

收稿日期:2005-02-22。收修改稿日期:2005-04-27。

国家自然科学基金资助项目(No.2001AA218041),国家自然科学基金资助项目(No.20475065,20376086)。

*通讯联系人。E-mail: sishihui@yahoo.com.cn

第一作者:杨政鹏,男,24岁,硕士;研究方向:纳米材料化学与生物传感器。

(II)的吸附和光还原沉积过程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

锐钛矿型纳米 TiO₂(粒度 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,在气相中振荡石英晶体频率漂移小于 $\pm 2 \text{ Hz} \cdot \text{h}^{-1}$),Protek C3100 型通用计数器用于频率测定。

1.2 纳米 TiO₂ 膜的制备

石英晶体表面的金电极用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液浸泡 20 min,然后用水清洗干净。将电极水平固定好,用旋转涂膜法制备纳米 TiO₂ 膜,根据 TiO₂ 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 TiO₂ 膜厚约为 $0.6 \mu\text{m}$ 。在空白水溶液中 TiO₂ 膜修饰的石英晶体频率漂移小于 $\pm 3 \text{ Hz} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.3 QCM 测定

石英电极一面作为工作电极浸入溶液中,另一面暴露于空气中。石英晶体位于两个 O 型环之间,用导线将电极连接在 IC-TTL 振荡器上,检测器和振荡器放置在一金属盒中以避免周围的电磁干扰。用一台可编程通用计数器(Protek C3100)监测频率,记录的数据储存于计算机中。

空调控制室内温度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,在避光暗箱中进行 Cu(II)的吸附实验,UV 光照射下进行 Cu(II)的光还原沉积。用 $\text{HNO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和 $\text{NaOH}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 调节溶液的 pH。

2 结果与讨论

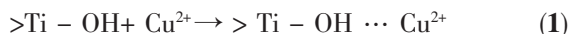
2.1 Cu(II)在纳米 TiO₂ 上的吸附行为

物质在纳米半导体光催化剂 TiO₂ 表面的光化学机制与其在纳米粒表面的吸附行为有关,吸附物质的吸附形式(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^[10]。本文首先借助 QCM 现场技术研究了在纳米 TiO₂ 膜上 Cu(II)的吸附行为。

2.1.1 吸附动力学

图 1 考察了在不同的电极表面以及不同浓度下 Cu(II)的吸附行为。从图中可以看出 Cu(II) 在 Au 电极上 QCM 没有响应(图 1a),表明 Cu(II)在 Au 电极上没有吸附;但在 TiO₂ 膜修饰电极上 QCM 有明显的频率变化(图 1b,c),表明在 TiO₂ 上有较强的吸附

且达到吸附平衡需要较长的时间。此外,从图 1 中也可以看到 pH 一定时,在 TiO₂ 膜修饰的电极上,QCM 频率变化值随 CuCl₂ 浓度的增大而增大。此吸附过程的实质是 TiO₂ 的羟基与 Cu(II)发生配位作用而使 Cu(II)吸附于电极表面,即:



通常膜表面吸附反应可描述为:



式中 P 表示吸附膜上活性点数, M 表示溶液中金属离子的浓度, PM 表示键合到吸附剂上的金属离子浓度。对于图 1 中 Cu(II)吸附过程的 QCM 频率响应曲线,根据反应速率的定义可描述为一个准一级动力学过程,且有^[11]:

$$\log(\Delta f_m - \Delta f) = \log(\Delta f_m) - k_1 t / 2.303 \quad (3)$$

式中 k_1 为准一级动力学反应的速率常数, Δf_m 和 Δf 分别表示在吸附平衡时和任意时间 t 时 QCM 的频率变化值。

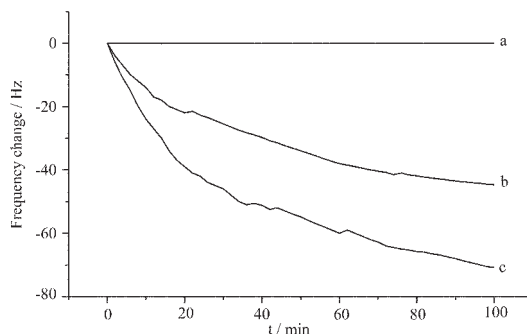


图 1 CuCl₂(pH 4)溶液加入检测池后 QCM 频率变化

Fig.1 Frequency changes of QCM after the addition of CuCl₂ solution (pH 4) to the detector cell
(a) $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ with an Au electrode
(b) $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ with an Au/TiO₂ film
(c) $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ with an Au/TiO₂ film

同理,当把式(2)反应看成一个准二级动力学方程时有^[11]:

$$t / \Delta f = 1 / (k_2 \Delta f_m^2) + t / \Delta f_m \quad (4)$$

式中 k_2 为准二级动力学反应的速率常数, Δf_m 和 Δf 分别表示在吸附平衡时和任意时间 t 时 QCM 的频率变化值。

本研究分别用上述两种吸附动力学模型来探讨纳米 TiO₂/Cu(II)体系的吸附行为。

首先,根据准一级吸附动力学方程(式 3),以 $\log(\Delta f_m - \Delta f)$ 对 t 作图(图 2),线性回归分析可知, Cu(II)在 $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时的相关系数(R^2)分别为 0.995 和 0.992。同样,根据准二级动力学方程

(式 4),以 $t / \Delta f$ 对 t 作图(图 3),相关系数(R^2)均为 1,稍优于准一级动力学反应的相关系数。表明 Cu(II)在纳米 TiO₂ 上吸附过程更符合准二级动力学反应。由图 3 的斜率和截距可求得该反应的速率常数 k_2 为 $0.09 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

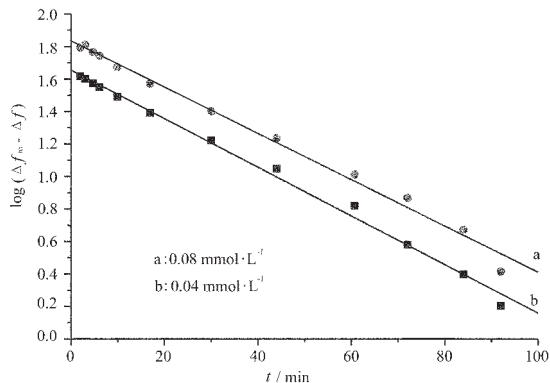


图 2 不同浓度 Cu(II)(pH 4)在纳米 TiO₂ 膜上吸附的准一级动力学图

Fig.2 Pseudo-first-order kinetics of Cu(II)adsorption onto nanocrystalline TiO₂ films at different initial concentrations
CuCl₂ solution was at pH 4.

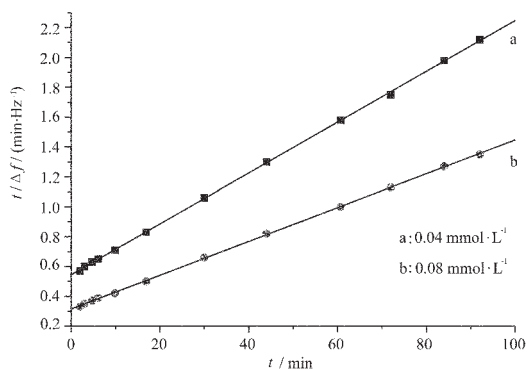
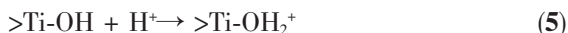


图 3 不同浓度 Cu(II)(pH 4)在纳米 TiO₂ 膜上吸附的准二级动力学图

Fig.3 Pseudo-second-order kinetics of Cu(II)adsorption onto nanocrystalline TiO₂ films at different initial concentrations
CuCl₂ solution was at pH 4.

2.1.2 pH 的影响

TiO₂ 的表面电荷随溶液 pH 改变而变化, pH 下降可减少表面负电荷增加正电荷。就锐钛矿 TiO₂ 而言,等电荷点 pH(pH_{pzc})大约为 5,当溶液的 pH 低于 pH_{pzc} 时, TiO₂ 表面的羟基会与质子发生反应:



因此,表面的质子化/去质子化平衡极大影响 Cu(II)在 TiO₂ 表面的吸附/脱附行为。pH 较低时,质子在

TiO₂ 表面产生吸附,结果使 TiO₂ 表面活性点减少,导致 Cu(II)的吸附量较小;pH 增大时, TiO₂ 表面活性点增多, Cu(II)的吸附量也随之增大。考虑到 TiO₂ 膜在 pH 较低时不稳定,在 pH 较高时, Cu(II)易沉淀,本研究用 QCM 现场技术测定了 pH=2~6 范围内 Cu(II)的吸附量。其结果见图 4。

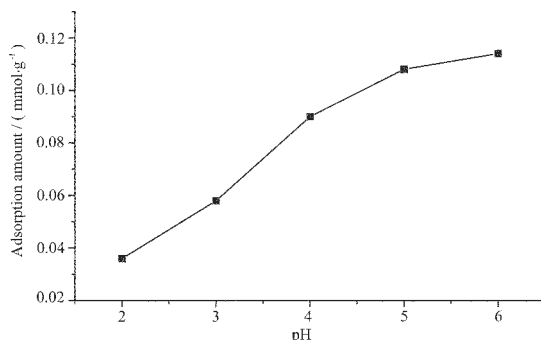


图 4 pH 对 Cu(II)吸附的影响

Fig.4 Dependence of the adsorbed Cu(II) on pH of solutions

$0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ was used.

2.1.3 共存阴离子的影响

共存阴离子对 Cu(II)在纳米 TiO₂ 上的吸附影响列于表 1。从表中可以看出 SO_4^{2-} 、 I^- 、 NO_3^- 和 Cl^- 共存时, QCM 的频率均有所下降,且带两个负电荷的 SO_4^{2-} 共存时,频率下降幅度最大,表明阴离子所带的电荷数对 Cu(II)的吸附有直接影响,阴离子带的电荷越多,吸附量越大,结果频率下降幅度越大。当带相同负电荷的阴离子共存时, QCM 的频率变化也不相同,相对分子量大的频率下降较大,说明阴离子自身的分子量对频率变化也有很大影响。根据以上分析,可认为导致 QCM 频率下降的原因主要来自两个方面:一是阴离子聚集于电极表面,减少了电极表面的正电荷增加了负电荷,因而使 Cu(II)在电极表面的吸附量增加,结果导致 QCM 频率下降;二是阴离子直接吸附于电极表面而使频率下降。

表 1 阴离子对 Cu(II)吸附影响

Table 1 Effect of anions on adsorption of Cu(II)*

Anion	SO_4^{2-}	I^-	NO_3^-	Cl^-
Concentration of anion / ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	8	8	8	8
Frequency change / Hz	-19	-15	-7	-5

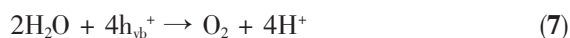
* $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ solution (pH 4) was used

2.2 Cu(II)在纳米 TiO₂ 表面的光化学还原过程

2.2.1 Cu(II)在纳米 TiO₂ 表面光还原过程中的 QCM 响应

在 UV 光下 TiO₂ 受到激发产生了光生电子和

正穴, Cu(II)随后发生了下述光化学反应:



结果使 Cu(II)在电极表面得到还原。由图 5 可见在 UV 光照的前 8 min 内, QCM 的频率下降较快, 然后逐渐趋于平缓, 主要是发生了 Cu(II)的光还原反应, 电极表面质量增加, 频率下降。

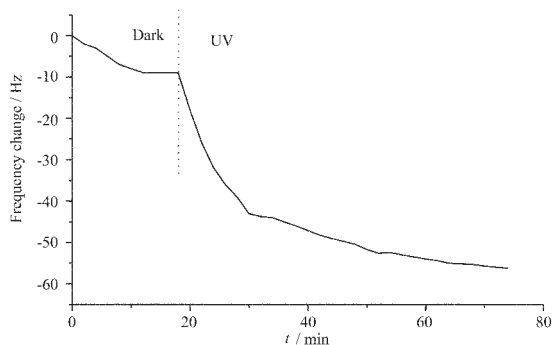


图 5 0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ 溶液(pH 4)中, UV 光照下覆盖有 TiO₂ 膜的 QCM 频率变化

Fig.5 Frequency change of QCM with TiO₂ film observed during UV illumination in 0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ solution (pH 4)

2.2.2 pH 对 Cu(II)光化学还原沉积速率的影响

图 6 给出了不同酸度的 CuCl₂ 溶液(0.08 mmol·L⁻¹)在 UV 光照下频率随时间的变化曲线。从图中可以看出 pH 越大, 曲线下降越快; pH 越小, 曲线下降

越慢。表明 pH 对 Cu(II)光化学还原有重要影响, pH 越大越有利于 Cu(II)的光还原沉积。其原因是 pH 大时, 纳米 TiO₂ 上 Cu(II)的吸附量较大, 有利于与光生电子发生还原反应, 结果使得 Cu(II)的光还原沉积速率较大。

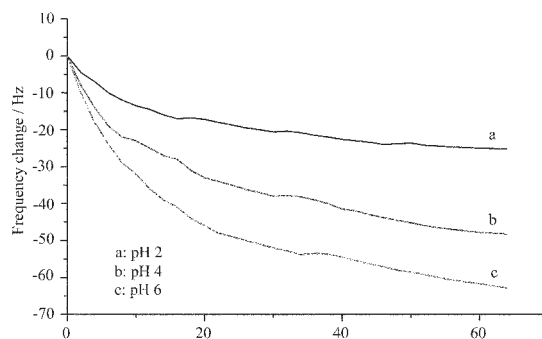


图 6 0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ 溶液中, UV 光照下不同 pH 时覆盖有 TiO₂ 膜的 QCM 频率变化

Fig.6 Frequency change of QCM with TiO₂ film at three initial pH during UV illumination. 0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ solution was used

2.2.3 有机物对 Cu(II)光还原沉积速率的影响

有机物对 Cu(II)光化学还原有很大影响, 其结果列于表 2。从表中可以看出, 在 0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ 溶液(pH = 4)中加入有机物(8 mmol·L⁻¹)后, UV 光照下反应 40 min, Cu(II)还原量明显增大, 且有机物还原性越强, Cu(II)还原量越大。这是由于有机物可与光照产生的空穴作用, 结果减小了电子-空穴结合几率, 因而有利于 Cu(II)的光化学还原。

表 2 有机物对 Cu(II)光还原影响

Table 2 Effect of different organics on the photoreduction of Cu(II)*

Organics	—	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ C ₂ O ₄	HCOOH
Concentration of organics / (mmol·L ⁻¹)	0	8	8	8	8
Photoreduction amount / (mmol·g ⁻¹)	0.24	0.58	0.35	0.74	0.96

*0.08 mmol·L⁻¹ CuCl₂ solution (pH 4) was used.

3 结 论

本文采用石英晶体微天平 (QCM) 现场技术研究了在纳米 TiO₂ 表面 Cu(II) 的吸附与光化学还原过程。结果表明 Cu(II) 在纳米 TiO₂ 表面的吸附过程符合准二级动力学反应, 反应的速率常数约为 0.09 g·mmol⁻¹·min⁻¹, 且 Cu(II) 的吸附量受溶液的 pH、浓度和共存阴离子的影响, 在 pH = 4 的溶液中, Cu(II) 在纳米 TiO₂ 上的饱和吸附量约为 1.5 mmol·g⁻¹; UV 光照下, 频率逐渐下降, 主要是发生了 Cu(II) 的光还原反

应, 且 Cu(II) 光还原沉积速率受溶液的 pH 和加入有机物的影响, pH 越高, Cu(II) 光还原沉积速率越大, 有机物的加入使 Cu(II) 光化学还原速率显著加快。

参考文献:

- [1] Camp R T. *Water and Its Impurities*. New York : Reinhold, 1964:25
- [2] GU Xia-Sheng(顾夏声). *Water Treatment Engineering(水处理工程)*. Beijing : Tsinghua University Press, 1985:67
- [3] Fox M A, Dulay M T. *Chem. Rev.*, 1993,93:341~357

-
- [4] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. *Chem.Rev.*, **1995**,**95**: 735~758
- [5] WANG Xiao-Ling, Pehkonen S O, Ajayk K, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:1435~1444
- [6] Buttry D A, Ward M D. *Chem. Rev.*, **1992**,**92**:1355~1379
- [7] Lyon L A, Hupp J T. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:15718~15720
- [8] Lemon B I, Hupp J T. *J. Phys Chem.*, **1996**,**100**:14578~14580
- [9] Myung N, Wei C, Tacconi N R, et al. *Electroanal. Chem.*, **1993**,**359**:307~313
- [10] Hug S J, Sulzberger B. *Langmuir*, **1994**,**10**:3587~3597
- [11] Yesim Sag, Yucel Aktay. *Biochemical Engineering Journal*, **2002**,**12**:143~453.