

物理化学实验: 纳米 TiO_2 光催化降解甲基橙

薛明怡 151250177 化学化工学院

2019 年 5 月 23 日

1 实验目的

1. 测定纳米 TiO_2 对甲基橙光催化降解反应的催化活性.
2. 掌握一种光催化反应的实验方法.

2 实验原理

2.1 TiO_2 纳米粒子

TiO_2 主要有如下两种晶型, 左图为金红石型, 右图为锐钛矿型. 其中锐钛矿型具有较高的光催化活性, 研究和应用中多采用锐钛矿 TiO_2 .

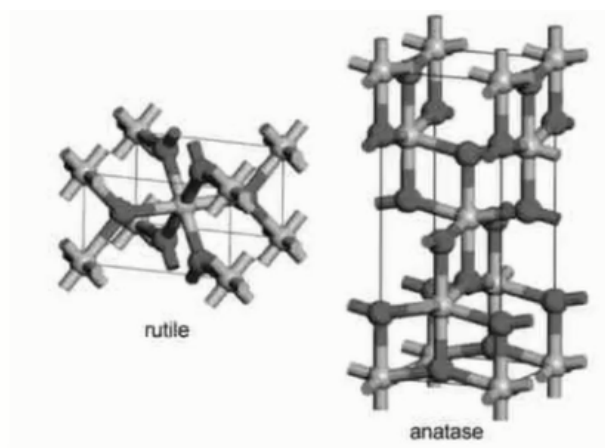


图 1: 二氧化钛的两种晶型

在光照的作用下, TiO_2 价带 (valance band, VB) 电子跃迁至导带 (conduction band, CB), 产生一定的激发态电子 e^- 和电子空位 h^+ , 其中一部分在催化剂内部复合回到基态, 另一部分则转移至催化剂的表面. 激发态电子 e^- 和电子空位 h^+ 在催化剂表面也会复合, 剩余的一部分则通过与系统中处于催化剂周围的分子或离子发生电子交换而回到基态, 即发生化学反应, 整个过程就是光催化反应, 图示如下.

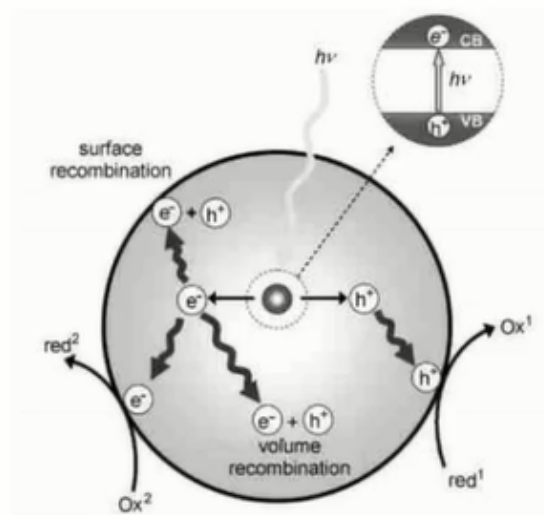


图 2: 光催化反应原理

2.2 光催化反应

光催化反应是光化学反应的一种。光化学反应有别于热化学反应，在恒温恒压下可以使一些系统的 Gibbs 自由能增加，例如光合作用，光解水制氢等。但如果把辐射光源切断，则该反应仍旧向 Gibbs 自由能减少的方向进行，力图回复原来的状态。

热化学反应活化能源于分子碰撞，而光化学反应的活化能源于光子的能量（光化学反应的活化能通常为 $30\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右，小于一般热化学反应的活化能）。热化学反应的反应速率受温度影响大，而光化学反应的温度系数小。

2.3 多相催化反应

对于多相催化反应而言，反应物在催化剂表面反应要经过扩散，吸附，表面反应以及脱附等步骤，以二氧化钛为催化剂的光催化反应也不例外。对采用二氧化钛为固相催化剂的有机物光催化降解反应，扩散过程可能成为速率控制步骤。在剧烈搅拌情况下，可认为消除了扩散的影响。如果反应物的吸附和解吸进行的非常快，则多相光催化的总反应速率只由表面反应所决定。假定反应速率 r 为

$$r = k\theta_A C^* \quad (1)$$

式中， k 为表面反应速率常数， θ_A 是有机物分子 A 在二氧化钛表面的覆盖度， C^* 是二氧化钛表面的催化活性中心数目。

在一个恒定的系统中， C^* 可以认为不变，假定产物吸附很弱，则 θ_A 可由 Langmuir 公式求得，

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_A c_A} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

式中， K_A 为 A 在二氧化钛表面的吸附平衡常数， c_A 是 A 的浓度。该式为 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程，表明 $\frac{1}{r}$ 和 $\frac{1}{c_A}$ 之间服从线性关系。

- 当 A 的浓度很低时， $K_A c_A \ll 1$ ，此时 $-\frac{dc_A}{dt} = r = k' c_A$ ，经积分得

$$\ln(c_{A0}/c_{At}) = k' t \quad (3)$$

$\ln(c_{A0}/c_{At}) - t$ 为直线关系，表现为一级反应。

- 当 A 的浓度很高时, A 在催化剂表面的吸附达到饱和状态, 此时 $-\frac{dc_A}{dt} = r = k$, $c_{At} = -kt + c_{A0}$, $c_{At} - t$ 为直线关系, 表现为零级反应动力学.
- 如果浓度适中, 反应级数介于 0-1.

所以 L-H 方程意味着随反应物浓度的增加, 光催化降解反应的级数将由一级经过分数级而下降为零级.

3 仪器与药品

1. **仪器:** 低温恒温槽 (恒温反应釜), 光化学反应器, 大功率低温恒温槽 (冷却光源), 光源控制器, 紫外光谱仪, 墨镜, 洗瓶, 25mL 容量瓶 4 只, 500mL 容量瓶, 50mL 烧杯, 固体漏斗, 洗耳球, 100mL 量筒, 10mL 塑料离心管 30 支, 废液烧杯, 滴管, 玻棒.
2. **药品:** 自制纳米 TiO_2 , 分析纯甲基橙.

4 实验步骤

4.1 溶液的配制

- 将离心管和固体漏斗洗净, 放入 70°C 烘箱干燥.
- 配制 20mg/L 甲基橙溶液 500mL: 将 2.0082g/L 的甲基橙溶液稀释为 20mg/L 配置成 20mg/L 甲基橙溶液 500mL.
- 配制 4, 8, 12, 16mg/L 甲基橙标准溶液: 以 20mg/L 甲基橙溶液为母液, 分别移取 5mL, 10mL, 15mL, 20mL 的母液到 25mL 容量瓶中, 定容.

4.2 光催化反应

- 有催化剂 + 光照: 打开光源冷却恒温水槽开关, 按下”循环”, ”加热”, ”制冷”三个按钮, 按下”SET”键设置温度, 可以设置和当前室温相近的温度. 打开实验台上低温恒温槽后的三个开关, 将温度设置为 25°C. 打开光反应器舱门, 清洗两个反应釜, 反应釜清洗时, 不能拔掉循环水管, 用洗瓶和试管刷在当前位置清洗, 清洗后尽可能倒干净去离子水, 放回原来的位置. 把装有去离子水的小烧杯放在搅拌器石面上, 将两根 PVC 取样管放入水中, 在光反应器一侧取样器硅胶塞上套上离心管, 用上方针筒吸取烧杯中的去离子水以清洗管道, 重复 2-3 次, 再用洗瓶清洗 PVC 外壁. 打开光源控制器面板上”反应器”和”风扇”开关, 在两个反应釜上放入固体漏斗, 分别加入称好的 3mg 锐钛矿型二氧化钛和 3mg 金红石型二氧化钛, 再加入 80mL 20mg/L 甲基橙溶液, 取下固体漏斗放入磁力搅拌子, 再加入 PVC 取样管, 打开开关调节转速. 关闭舱门, 打开汞灯开关, 此时电流电压较低, 几十秒后电流电压明显增大, 启动秒表, 开始计时. 同时转动功力调节旋钮, 调节功率为一千瓦, 光源明显变亮. 约四分半时, 将废液离心管套上取样器, 抽取少量液体润洗管道. 然后换上已编号干净离心管, 抽取约 7mL 液体, 记下当前时间, 同法抽取另一反应釜中的溶液, 放入抽屉中避光保存. 分别在反应 5, 10, 15, 20, 25, 30min 时抽取相应的样品, 30min 后关闭汞灯开关, 打开舱门, 将废液倒入废液烧杯, 清洗反应釜和 PVC 管.
- 无催化剂 + 光照: 在两个反应釜中均加入 80mL 20mg/L 甲基橙溶液, 一个不加催化剂, 另一个加入 1.5mg 锐钛矿型二氧化钛催化剂, 打开汞灯光源, 重复上述步骤.

- 有催化剂 + 无光照: 加入 3mg 锐钛矿型二氧化钛, 不打开光源, 重复上述步骤, 分别在反应 5, 10, 15, 20, 25, 30min 时抽取相应的样品, 避光保存.

4.3 离心分离

- 调节转速为 12000rpm, 时间为 10min. 打开内盖, 对称放入离心管, 关闭内盖和外盖, 启动离心机. 取出离心管请放入离心支架上, 防止沉淀扰动.

4.4 紫外光谱检测

- 打开紫外光谱仪开关, 仪器自检, 预热 10min.
- 分光光度曲线测定: 清洗石英比色皿, 装入去离子水至 3/4 位置, 用擦镜纸擦干外壁, 放入参比槽. 同样方法放入甲基橙溶液 (外路). 校正基线, 设置波长扫描范围为 700nm-360nm, 启动扫描光谱, 扫描结束后保存曲线文件, 峰检测找到最大吸收峰波长.
- 工作曲线测定: 定量测定-> 定量方法选择-> 多点校正曲线-> 标准样品数 (6), 次数 (1), 零截距 (没有)-> 设置波长为最大吸收波长-> 启动-> 输入每个标准样品的浓度 (0, 4, 8, 12, 16, 20mg/L)-> 测量纯水和各标准样品的吸光度-> 获得矫正曲线和拟合曲线方程.
- 动力学曲线测定: 由稀到浓测定各组离心后反应液的吸光度.

5 数据处理

5.1 工作曲线拟合

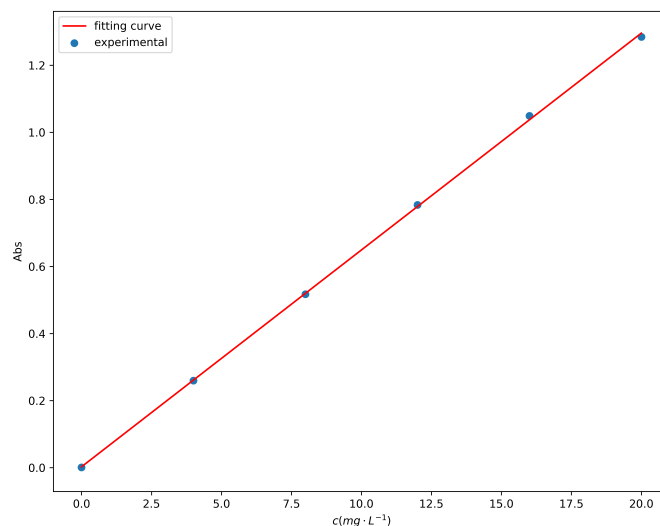


图 3: 工作曲线拟合

工作曲线拟合直线方程如下,

$$\begin{aligned} Abs &= K_1 \times c + K_0 \\ K_1 &= 0.0647 \\ K_0 &= 0.0027 \\ R^2 &= 0.9997 \end{aligned} \quad (4)$$

5.2 甲基橙降解率

根据降解率公式,

$$\eta = \frac{c_{A0} - c_{At}}{c_{A0}} \times 100\% \quad (5)$$

可以求得反应 1-4 在 30min 后的甲基橙降解率分别为:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{20.0082 - 0.05338}{20.0082} \times 100\% \\ &= 99.73\% \\ \eta_2 &= \frac{20.0082 - 14.61073}{20.0082} \times 100\% \\ &= 26.98\% \\ \eta_3 &= \frac{20.0082 - 2.22113}{20.0082} \times 100\% \\ &= 88.90\% \\ \eta_4 &= \frac{20.0082 - 13.54850}{20.0082} \times 100\% \\ &= 32.28\% \end{aligned} \quad (6)$$

5.3 表观速率常数拟合

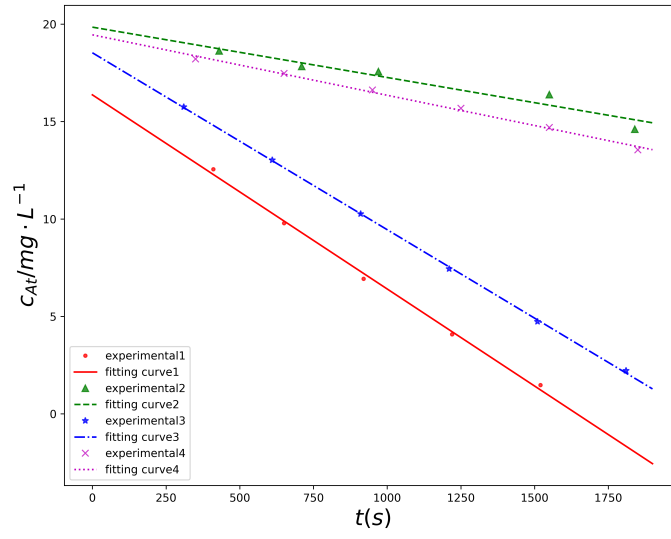


图 4: 零级反应 $c_{At} - t$ 拟合数据

t 时刻甲基橙浓度 c_{At} 与反应时间 t 按直线拟合结果如下,

$$Experiment1 : c_{At} = -9.0823 \times 10^{-3}t + 15.6996$$

$$R^2 = 0.9969$$

$$Experiment2 : c_{At} = -2.5840 \times 10^{-3}t + 19.8463$$

$$R^2 = 0.9364$$

$$Experiment3 : c_{At} = -9.0796 \times 10^{-3}t + 18.5315$$

$$R^2 = 0.9997$$

$$Experiment4 : c_{At} = -3.1025 \times 10^{-3}t + 19.4524$$

$$R^2 = 0.9947$$

(7)

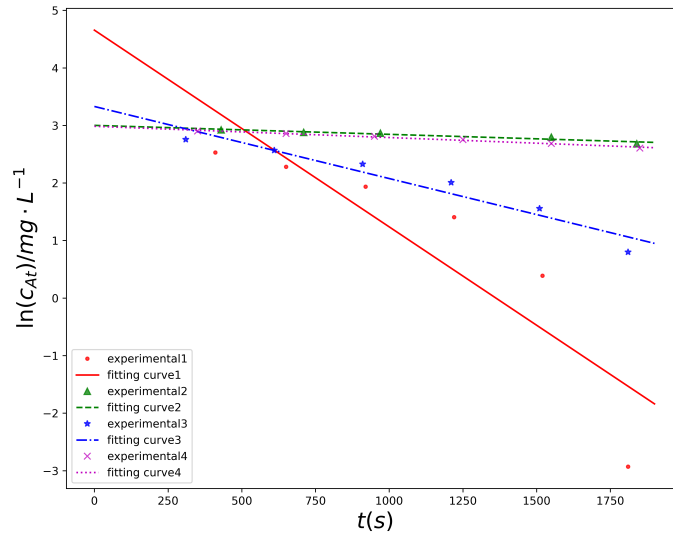


图 5: 一级反应 $\ln(c_{At}) - t$ 拟合数据

t 时刻 $\ln(c_{At})$ 与反应时间 t 按直线拟合结果如下,

$$\begin{aligned}
 \text{Experiment1} : \ln c_{At} &= -3.4187 \times 10^{-3}t + 4.6563 \\
 R^2 &= 0.7887 \\
 \text{Experiment2} : \ln c_{At} &= -1.5563 \times 10^{-4}t + 3.0011 \\
 R^2 &= 0.9209 \\
 \text{Experiment3} : \ln c_{At} &= -1.2524 \times 10^{-3}t + 3.3297 \\
 R^2 &= 0.9341 \\
 \text{Experiment4} : \ln c_{At} &= -1.9578 \times 10^{-4}t + 2.9854 \\
 R^2 &= 0.9867
 \end{aligned} \tag{8}$$

由上述两种拟合方式比较可知, $c_{At} - t$ 的线性远优于 $\ln c_{At} - t$, 因此反应更偏向于零级反应. 由 $c_{At} = -kt + c_{A0}$ 求得表观速率常数如下,

$$\begin{aligned}
 k'_1 &= -9.0823 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 k'_2 &= -2.5840 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 k'_3 &= -9.0796 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 k'_4 &= -3.1025 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned} \tag{9}$$

6 思考题

1. 光催化反应与照射的光源有没有关系? 为什么?
有关系. 光源强度和频率会影响催化效率.
2. 加入催化剂, 但未打开紫外灯管的实验其目的如何?
与加入催化剂和打开汞灯光源的实验对照, 说明光源对催化剂效率的影响.
3. 如何选择甲基橙溶液的初始浓度?
初始浓度的选择需要考虑吸光度标准工作曲线的测量范围, 要确保初始浓度以及反应 30min 左右的浓度仍在工作曲线有效范围内.
4. 实验体系中, 影响光催化降解效果的因素有哪些?
催化剂纳米 TiO_2 的晶型, 颗粒大小, 用量; 光照强度, 频率; 是否搅拌; 甲基橙的初始浓度; 溶液 pH 值.
5. 光化学反应与热化学反应的区别?
光催化反应是光化学反应的一种. 光化学反应有别于热化学反应, 在恒温恒压下可以使一些系统的 Gibbs 自由能增加, 例如光合作用, 光解水制氢等. 但如果把辐射光源切断, 则该反应仍旧向 Gibbs 自由能减少的方向进行, 力图回复原来的状态.
热化学反应活化能源于分子碰撞, 而光化学反应的活化能源于光子的能量 (光化学反应的活化能通常为 $30kJ \cdot mol^{-1}$ 左右, 小于一般热化学反应的活化能). 热化学反应的反应速率受温度影响大, 而光化学反应的温度系数小.
6. 纳米 TiO_2 颗粒细小, 在水处理过程中易随水流失, 难以回收等问题阻碍了 TiO_2 光催化剂实际应用. 如果对催化剂进行回收循环使用, 如何对催化剂进行预处理?
对纳米 TiO_2 颗粒常用的手段是固定化技术, 将催化剂通过物理或化学方法吸附在载体上, 制成光催化薄膜, 以防催化剂的流失和回收困难.

7 讨论与误差分析

- 实验误差来源: (1) 时间的测量; (2) 离心的效果, 吸取滤液中的固体浑浊会直接影响吸光度的测量, 由于离心后沉淀主要分布于管壁和管底, 因此吸取上层清液时要注意不要触碰管壁; (3) 参比槽中的去离子水在测量过程中会产生气泡, 对吸光值测量数值有影响, 因此需要每隔一段时间赶去气泡, 使基线恢复到原来的数值.
- 在拓展实验中催化剂锐钛矿型纳米 TiO_2 用量减半, 起始催化速率减慢, 一旦引发反应后催化速率与催化剂用量无关.
- 锐钛矿型纳米 TiO_2 的催化效率远高于金红石型.
- 从一级反应拟合和零级反应拟合程度来看, 纳米 TiO_2 光催化降解甲基橙的反应是零级反应.