

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

题目：均相沉淀法制备 N、S 共掺杂 TiO_2 纳米粉体
及其光催化活性研究

Homogeneous precipitation method N and S of the photocatalytic
activity of TiO_2 nanopowders and its doping

学 号：201030451337

姓 名：陆 文 珺

所 在 系：工 程 系

专 业：无机非金属材料工程

指导教师：王 竹 梅 副 教 授

完成日期：2014-5-10

景德镇陶瓷学院科技艺术学院毕业设计(论文)任务书

院(系) 工程系

2014 年 3 月 01 日

专业	无机非金属材料工程	班级	2010 级无非(3)班
学生姓名	陆文珺	指导教师	王竹梅
题目	氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体的制备及其光催化活性的研究		
主要研究内容和设计技术参数： 1.在实验室前期工作基础上，采用均相沉淀法制备 TiO ₂ 纳米粉体； 2.在上述工作基础上，采用固相研磨法制备氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体，利用透射电子显微镜和 X 射线衍射仪对纳米粉体的形貌和结构进行表征，并降解模拟污染物考察催化剂光电催化活性，详细考察煅烧温度、氮硫的添加量、催化剂添加剂量以及 pH 值对氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体光催化活性的影响。			
基本要求（含成果要求）： 1.独立完成毕业课题，掌握科研方法，学会文献综述，对实验结果和数据的处理； 2.制备出具有较好光催化活性的氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体； 3.探索出较高光电催化条件工艺参数，并测试样品在紫外光照射下对亚甲基蓝的降解率、在可见光照射下对亚甲基蓝的降解率。 查阅相关资料(包括中、英文资料)，其中英文资料为 3-5 篇，撰写 3000 字左右的文献综述，并译成英文。撰写课题论文，主要包括文献综述，课题来源，试验技术和工艺路线。试样的性能检测，结果分析与讨论。英文摘要要求 3000 个英文字符以上，论文中的图，标题均要同时用中、英文表示。			
工作进度计划： 2.11~2.24 资料准备，实验样品、仪器的准备。 2.25~3.06 熟悉均相沉淀法制作 TiO ₂ 纳米粉体的基本过程，准备好充足的 TiO ₂ 纳米粉体。 3.07~3.15 制备出具有较好光催化活性的氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体。 3.15~5.01 分析煅烧温度对氮硫共掺杂 TiO ₂ 纳米粉体光催化性能的影响，以 TEM 表征；之后，集中探索它的最佳光催化条件工艺参数(它与 TiO ₂ 纳米粉体、硫掺杂 TiO ₂ 纳米粉体、氮掺杂 TiO ₂ 纳米粉体相比较)。 5.02~5.20 论文撰写，并准备毕业答辩。			

摘要

本论文以尿素和硫脲为掺杂源,用均相沉淀法制备出 TiO_2 粉体,用固相研磨法将尿素和硫脲掺杂至 TiO_2 粉体中。通过对 XRD 等对样品的性能进行了考察,同时对 N 和 S 掺杂二氧化钛制备过程中的影响因素(硫脲添加量、尿素和硫脲的添加量、煅烧温度、催化剂的添加剂量、pH 值、光源)进行了分析。结果表明:氮硫掺杂后, TiO_2 粉体的晶粒尺寸减小;当尿素添加量为 10wt%、硫脲添加量为 5 wt%时研磨煅烧得到的氮硫共掺杂的 TiO_2 效果最佳;在可见光下,与 TiO_2 纳米粉体相比,氮硫共掺杂 TiO_2 纳米粉体对亚甲基蓝具有显著的降解作用,与商业用 P-25 纳米粉体的效果接近;最佳的降解条件为 pH 值 2.10,剂量为 6g/L,在该条件下白光灯照射 120min 后降解率可达到 67.34%。

关键词: 均相沉淀法 二氧化钛 氮硫共掺杂 光催化降解,

ABSTRACT

In this thesis, urea and thiourea as the doping source, was prepared by homogeneous precipitation of TiO_2 powders, and doped solid phase grinding method. It were investigated by XRD of the sample of absorption and light catalytic properties, meanwhile, the influence factors in the process of N and S doped TiO_2 preparation (thiourea, urea and thiourea addition amount, calcination temperature, catalyst dosage, pH value, light) were analyzed. The results showed that after the sulfur nitrogen doped, TiO_2 powder grain size decreases; When the urea dosage was 10wt% and thiourea dosage was 5wt%, the TiO_2 effect of co-doping the nitrogen sulfur after grinding calcination was the best; Under the visible light, compared with TiO_2 nanometer powder, TiO_2 nanometer powder of co-doping sulfur nitrogen has a significant effect on the degradation of methylene blue, and it is close to the commercial use of P-25 nanometer powder effect; The best degradation conditions is pH value of 2.10 and dose of 6 g/L, and after the white light irradiation for 120min, degradation rate can reach 67.34%.

Keywords: Homogeneous precipitation method; Titanium dioxide; Co doping the sulfur nitrogen; Doping photocatalytic degradation

目录

景德镇陶瓷学院科技艺术学院毕业设计(论文)任务书	错误!未定义书签。
摘要	错误!未定义书签。
ABSTRACT.....	错误!未定义书签。
目录	错误!未定义书签。
1 前言.....	错误!未定义书签。
2 文献综述.....	错误!未定义书签。
2.1 TiO ₂ 的性质及用途	错误!未定义书签。
2.2 TiO ₂ 的光催化的基本原理.....	错误!未定义书签。
2.3 TiO ₂ 的制备方法	4
2.3.1 溶胶凝胶法.....	4
2.3.2 水热法及溶剂热法.....	5
2.3.3 胶束与反胶束法.....	6
2.3.4 直接氧化法.....	6
2.3.5 气相沉积法.....	6
2.3.6 均相沉淀法.....	7
2.4 影响光催化性能的因素.....	8
2.4.1 光催化剂晶型的影响.....	8
2.4.2 光催化剂粒径与比表面积的影响	8
2.4.3 反应液 pH 值的影响.....	8
2.4.4 有机物初始浓度的影响.....	8
2.4.5 外加催化剂的影响.....	8
2.5 元素掺杂对 TiO ₂ 光催化性能的影响.....	9
2.5.1 非金属离子的掺杂.....	9
2.5.2 金属离子的掺杂.....	10
2.5.3 金属与非金属共掺杂.....	10
3 实验内容.....	11
3.1 实验原理.....	11
3.1.1 TiO ₂ 粉体制备原理.....	11
3.1.2 元素掺杂 TiO ₂ 粉体及影响其光催化性能的原理.....	11
3.2 亚甲基蓝的简介.....	错误!未定义书签。
3.2.1 亚甲基蓝的性质.....	错误!未定义书签。
3.2.2 采用亚甲基蓝的原因.....	错误!未定义书签。
3.2.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制.....	错误!未定义书签。
3.3 实验仪器和实验药品.....	错误!未定义书签。
3.4 实验设计.....	错误!未定义书签。
3.4.1 实验工艺流程.....	错误!未定义书签。
3.4.2 实验步骤.....	错误!未定义书签。
3.4.3 硫脲的添加量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响.....	错误!未定义书签。
3.4.4 尿素与硫脲的添加量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响.....	错误!未定义书签。
3.4.5 煅烧温度对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响.....	错误!未定义书签。
3.4.6 剂量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响.....	错误!未定义书签。

3.4.7 PH 值对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	错误!未定义书签。
3.4.8 不同粉体在不同光下对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	错误!未定义书签。
3.5 二氧化钛粉体 XRD 衍射分析	错误!未定义书签。
4 结果分析与讨论	18
4.1 TiO ₂ 纳米管的 XRD 图谱分析	18
4.2 影响 TiO ₂ 光催化性能的因素分析	18
4.2.1 硫脲的添加量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	19
4.2.2 尿素与水合氯化钨的添加量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	19
4.2.3 煅烧温度不同光催化性能的影响	20
4.2.4 pH 值对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	错误!未定义书签。
4.2.5 剂量对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	错误!未定义书签。
4.2.6 不同粉体在不同光下对 TiO ₂ 粉体光催化性能的影响	错误!未定义书签。
5 结论	错误!未定义书签。
6 经济分析	错误!未定义书签。
6.1 前言	错误!未定义书签。
6.2 市场预测	错误!未定义书签。
6.3 税收与利润	26
7 参考文献	错误!未定义书签。
8 致谢	29

1 前言

随着环境污染问题的日益严重, 人们的环保意识渐渐加强, 但是传统的化学方法处理环境污染方法已经不能满足现代人类对环境保护的要求。所以, 就需要用新型的材料和方法来对环境进行保护。因为纳米 TiO_2 良好的亲水性和光催化杀菌特征, 现在已经被大量的应用在污水处理、大气净化、水质净化、防污自洁等许多方面。吴树新等^[1]研究了脂肪族化合物的光催化降解机理, 认为脂肪烃先与 $\cdot\text{OH}$ 作用生成醇, 继而氧化为醛和酸, 最后生成 CO_2 和 H_2O 。戴遐明^[2]钻研了不同反应条件下 ZnO/TiO_2 超细粉末对水溶液中六价铬还原作用的影响, 并且探讨了这个方法工艺上的可行性。关于含氰废水的处理也是研究较多的一个内容, SerPone 等^[3]报导了用 TiO_2 的光催化法从 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 中还原出 Au , 同时将 CN^- 氧化为 NH_3 和 CO_2 的过程, 而且还指出将这个法用于电镀工业废水的处理中, 不光可以还原镀液中的贵金属, 并且还能消除镀液中氰化物对环境的污染, 是一种有实用价值的处理方法。然而作为光催化剂的 TiO_2 还是存在一些短处: (1) TiO_2 的带隙比较宽, 只可以吸收紫外光, 在可见光范围没有响应, 所以对太阳光利用效率很低(约 3~5%); (2) 光生载流子的复合率高, 然而光催化效率较低。这些缺点制约了 TiO_2 在实际生活中的应用。如果通过对 TiO_2 光催化剂进行改性, 然后提高其光催化活性, 使得它响应波长范围拓展到可见的光区, 一定可以大大提高 TiO_2 对太阳光的利用率, 为 TiO_2 光催化剂运用到实际工业应用中开辟新的道路。本实验利用掺杂 S 和 N 对 TiO_2 进行改性, 从而提高降解率。

2 文献综述

2.1 TiO₂ 的性质及用途

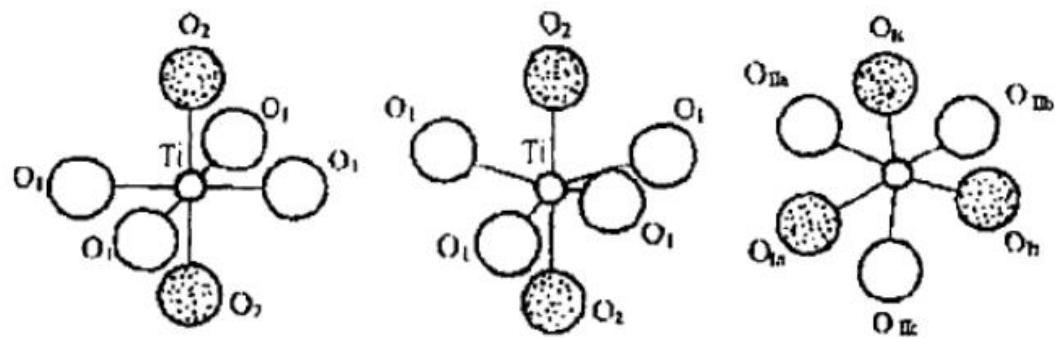
在自然界中，TiO₂ 主要以板钛矿相、锐钛矿相和金红石相这三种形式存在，三种形态晶体结构参数如表 2-1 所示。金红石、锐钛矿和板钛矿的晶格结构图见图 2-2，由图可以看出这三种形态结构各不相同，正是这些结构的差别使它们密度、电子结构包括禁带宽度以及催化活性的差别。查阅资料可知：锐钛矿型 TiO₂ 催化剂光催化活性较好，但金红石型 TiO₂ 无催化活性或催化性能差。

表 2-1 TiO₂ 晶体结构参数

Table.2-1 CrystalstructuredataofTiO₂

晶型	金红石	锐钛矿	板钛矿
晶体结构	八面体	八面体	斜方体
晶格常数	a=4.5936	a=3.784	a=9.184 b=5.447
	c=2.9587	c=9.515	c=5.145
空间群	P4 ₂ /mnm	14 ₁ /amd	Pbca
晶胞分子数	2	4	8
分子体积	31.2160	34.061	32.172
密度	4.13	3.79	3.99

当二氧化钛受到光照后产生的空穴可以与晶格氧反应形成表面氧空位。这时，材料周围的水分子便会与这些氧空位配位结合，使材料可具有很好的亲水性。所以，二氧化钛具有较强的反应活性，不光可以氧化大部分有机物分子，还可以分解水所产生氢气，这对环境保护和解决能源危机都具有重要的意义。所以，利用二氧化钛光催化，也被认为是一条利用太阳能解决世界经济发展的两大重要问题的潜在有效途径。



金红石

锐钛矿

板钛矿

图 2-2 金红石、锐钛矿与板钛矿的晶格结构

Fig.2-2 Lattice structure of rutile,anatase and plate titanium ore

2.2 TiO₂ 的光催化的基本原理

当光照射半导体的时候,而这个光的能量大于 TiO₂ 禁带宽度时,光可以激发电子跃迁,形成导带电子(矿),并同时在价带留下空穴(矿)。空穴和电子可以在催化剂粒子内部或者表面可以直接复合。空穴可以和吸附在催化剂粒子表面的 OH⁻或 H₂O 发生作用从而生成 ·OH。·OH 是一种活性很高的粒子。光生电子也可以和 O₂ 发生作用生成 HO₂·和 O^{2·}等活性氧类,这些活性氧自由基也能参加氧化还原反应。该过程见图 2-3 所示:

可用如下反应式表示

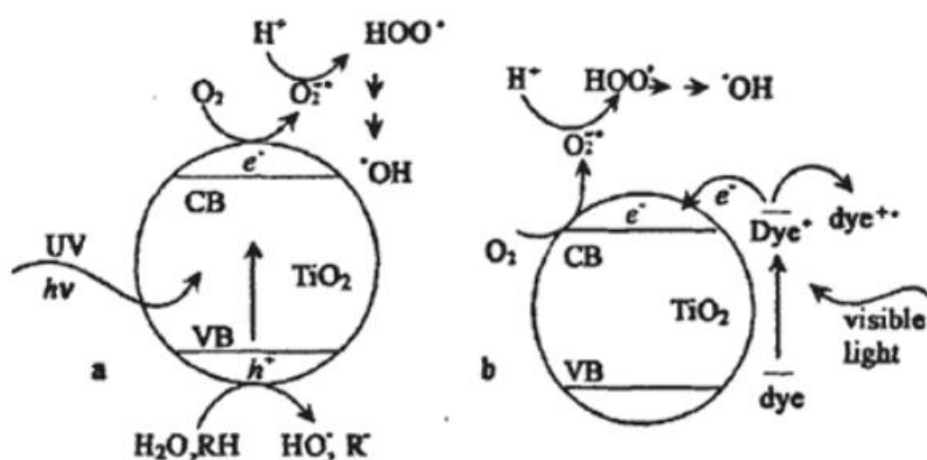
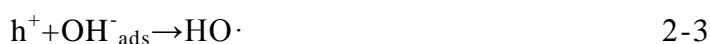
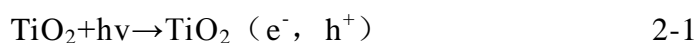
图 2-3 半导体 TiO₂ 光催化氧化反应机理示意图

Fig.2-3 Semiconductor TiO₂ photocatalytic oxidation reaction
mechanism

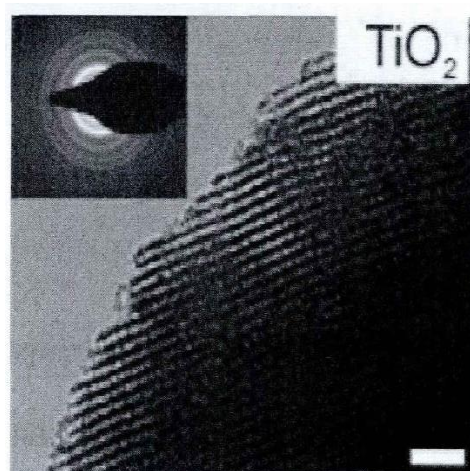
电子和空穴复合的速率相对较快,在 TiO₂ 表面时其速率在 10⁻⁹s 以内,然而载流子被俘获的速率相对比较慢,通常在 10⁻⁷~10⁻⁸s^[4]。从而为了有效的俘获电子或者空穴,俘获剂在催化剂表面的预吸附是很重要的。催化剂的表面形态、晶粒大小、晶相结构和表面晶格缺陷都会影响载流子复合及电荷迁移过程。电子对复合的几率。尽管通常认为电子被俘获的过程相对于载流子复合过程要慢得多。光催化氧化反应体系的主要氧化剂究竟是 OH 还是空穴,一直存在争论,许多学者认为 OH 起主要作用^[5]。ESR 研究结果证实了光催化反应中 OH 及一些活性氧自由基的存在^[6],Mao(1991)等则证实了氯乙烷的降解速率限制步骤是 OH 对 C-H 键的攻击过程。但空穴对有机物的直接氧化作用在适当的情形下也非常重要,特别是一些气相反应,空穴的直接氧化可能是其反应的主要途径。不同的情形下空穴与羟基自由基能够同时作用,有时溶液的 pH 值也决定了羟基自由基还是空穴起主要作用^[7]。Assabane(2000)等研究 1,2,4 三羧基安息香酸光催化降解时则认为羟基自由基与空穴的作用是一个互相竞争的过程。但是也有许多学者认为空穴的作用更为重要^[8]。如 Ishibashi 和 Fujishima(2000)等通过测定反应过程中 OH 和空穴的量子产率来推测它们在反应中所起的作用,结果发现 OH 的产率为 7×10^{-5} ,空穴的产率为 5.7×10^{-2} ,由此认为空穴是光催化反应的主要物质。

2.3 TiO₂ 的制备方法

TiO₂ 的制备方法有很多,并且不断有新的方法被介绍和报道。有以下几种常见的 TiO₂ 制备方法。

2.3.1 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是一种可用于制备多种材料的多功能的合成方法。其基本过程是:通常以无机金属盐或金属有机化合物(如金属醇盐)等为前驱体,通过水解或聚合过程形成胶体或溶胶,溶剂在聚合过程中消耗或通过挥发除去,让液态溶胶转变成为凝胶,接着将凝胶干燥,并且通过焙烧的方法除去有机成分,最后得到晶态无机材料。Miao 等^[9]将溶胶凝胶法与阳极铝膜模板法结合合成了 TiO₂ 纳米棒,其半径在 100~300nm 左右,长度为几微米。G.Stucky 等采用醋酸诱导自组装的方法低温合成具有有序介孔结构和晶相 TiO₂(见 2-3-1 图)。

图 2-3-1 溶胶凝胶法合成介孔的 TiO₂ 的 TEM 照片Fig.2-3-1 TEM images of porous TiO₂ synthesized in sol-gel method

2.3.2 水热法及溶剂热法

水热法一般在一个钢制的压力反应釜中进行，有时考虑到反应物的酸性或氧化性，可用带有聚四氟乙烯衬里(衬套)的反应釜。水热时，反应物水溶液温度可以升至水的沸点以上。该法广泛用于合成小尺寸的固体材料，目前也已成为合成 TiO₂ 纳米材料的基本方法之一，为许多实验组所采用。合成过程中，水热所用的时间还有温度对所得材料的形貌影响比较大。Chae 等^[10]使用乙醇-水混合溶剂合成了 TiO₂ 纳米颗粒，并发现通过改变钛源前驱体的浓度和溶剂的组成，可以得到范围在 7-25nm 的不同尺寸的纳米颗粒。因为水热法所采用的温度较低，所以更有可能制备特殊结构的纳米晶体材料。Zhang^[11]通过在 NaOH 溶液中水热处理 TiO₂ 粉末，得到 TiO₂ 纳米线。Kasuga 等^[12]在 1998 年以水热法首次合成 TiO₂ 纳米管。2008 年，陆高清等^[13]以 TiF₄ 为钛源，也是通过水热法在酸性条件下首次合成了二氧化钛纳米单晶(见 2-3-2 图)。

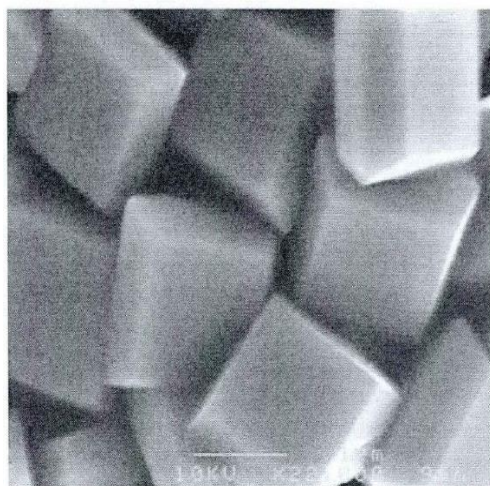


图 2-3-2 水热法合成的 TiO_2 纳米单晶的 SEM 照片Fig.2-3-2 SEM images of porous TiO_2 synthesized in sol-gel method

2.3.3 胶束与反胶束法

当分散于液体溶胶中的表面活性剂达到了临界胶束浓度之后，表面活性剂分子就会开始聚集，所形成的聚集体成为胶束。在胶束中，表面活性剂的憎水碳氢链端朝向胶束内部，而其亲水基团则向外与溶剂接触。对于反胶束，其结构刚好相反，及亲水端朝着反胶束内部而憎水端朝外。胶束和反胶束可作为微型胶囊反应器用于合成包括 TiO_2 在内的各种纳米材料 [14-15]。孙亚平等通过反胶束法合成了 TiO_2 ，并在比传统晶化温度低得多，且不会破坏反胶束的温度下，直接对反应体系进行加热处理，得到了晶相二氧化钛。其基本过程示意图如图 2-4 所示：

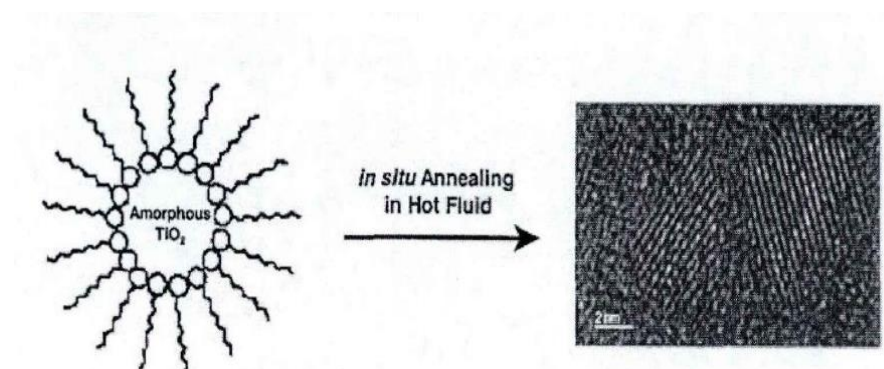
图 2-4 反胶束法较低温度合成晶态 TiO_2 示意图

Fig.2-4 Schematic description of the route of crystalline titanium dioxide synthesis under relative low temperature using inverse micelle method.

2.3.4 直接氧化法

纳米二氧化钛也可以通过直接氧化钛金属的方法合成。氧化剂的选择很重要，常用的氧化剂有 H_2O_2 、 O_2 以及丙酮等。在制备过程中，可以加入一些助剂来调控产物的形貌。例如，以双氧水溶液为氧化剂时，通过加入 F，可以得到锐钛矿相的二氧化钛；如果加入 Cr，则倾向于得到金红石相。对于合成 TiO_2 纳米棒，丙酮则是理想的氧化剂，其氧化性较 O_2 温和，利于晶体的生长。

2.3.5 气相沉积法

气相沉积指的是物质由气态冷凝成固态的过程。该过程常用于给一些基底材料制作涂层，使之具有一定的光学、电学、热力学或是防腐的性能。气相沉积法也可用于合成各种纤维或薄膜结构的材料。由于气态分子易于混合和相互渗透，

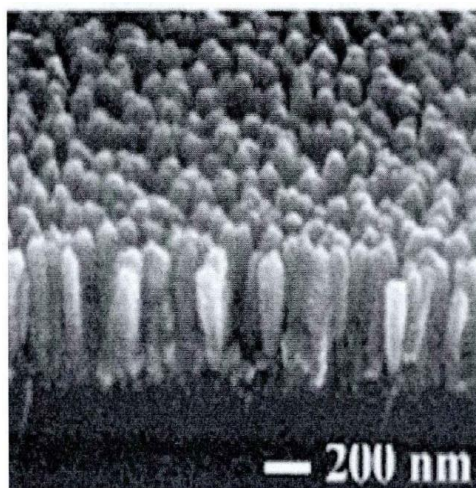


图 2-5 CVD 法合成的二氧化钛纳米棒的 SEM 照片

Fig.2-5 SEM images of TiO₂ nanorods prepared in CVD method

该法也用于制备一些复合材料。图 2-5 为 CVD 法合成的 TiO₂ 纳米棒的 SEM 照片，其基本的合成程序是 Ti(C₁₀H₁₄O₅) 在低温区 (200-300℃) 汽化后被 N₂/O₂ 气流带入高温区 (500-700℃) 之后纳米结构的 TiO₂ 直接在基底上生长。通过温度和压力调节可以得到不同晶相或形貌的 TiO₂。

2.3.6 均相沉淀法

在均相溶液中，是借助适当的化学反应，有控制地产生为沉淀作用所需的离子，使在整个溶液中慢慢地析出密实而且较重的无定形沉淀或者大颗粒的晶态沉淀的过程。一般的沉淀操作是将一种合适的沉淀剂加到一个要沉淀物质的溶液中，使其生成沉淀。这种沉淀方法，在相混的一瞬间，在相混的地方，难免有局部过浓的现象出现，造成整个溶液不是到处均匀的。而在这种不均匀溶液中进行沉淀所发生的局部过浓现象通常会给分析带来影响。比如，它可以引起溶液中其他物质的共沉淀，使沉淀玷污；它可以使晶态沉淀成为细小颗粒，给过滤和洗涤带来不便；并且无定形沉淀则很蓬松，不仅难过滤洗涤，还很容易吸附杂质。按照所遵循化学反应机理的不同主要将均相沉淀法分成六类：①控制溶液 PH 的均相沉淀。②酯类或者其他化合物水解产生所需的沉淀离子③络合物分解以释出待沉淀离子④氧化还原反应产生所需的沉淀离子。⑤合成螯合沉淀剂法⑥酶化学反应

而这六种方法之中，控制溶液 PH 的均相沉淀所用到的范围较广，尿素水解法就是这一类。尿素水解不仅可用来制取紧密的、比较重的无定形沉淀，也可用于沉淀草酸钙、铬酸钡等晶态沉淀，因为草酸钙可溶于酸性溶液中，借助于尿素水解慢慢升高 PH，草酸钙就生长为晶形良好的粗粒沉淀。这类型的方法还包括慢慢降低溶液 PH 的办法，比如借助于 β-羟乙基乙酸酯水解生成的乙酸，慢慢降低 PH，可以使 [Ag(NH₃)₂]Cl 分解，生成

大颗粒的氯化银晶体沉淀。

本实验所采用的就是控制溶液 PH 的均相沉淀进行实验。

2.4 影响光催化性能的因素

2.4.1 光催化剂晶型的影响

二氧化钛在自然界中有三种相态，金红石型、锐钛矿型和板钛矿型。而二氧化钛主要以金红石型和锐钛矿型存在。金红石型具有较高的高温稳定性，禁带宽度为 3.0eV；锐钛矿型形成温度较低，禁带宽度为 3.2eV。当温度超过 800℃ 时，锐钛矿型向金红石型转化。大多数认为金红石型 TiO_2 对 O_2 的吸附能力较差，比表面积较小，光生电子和空穴易复合，催化活性比较差；但是孙静等^[16]在苯酚的光催化降解实验中发现，金红石型 TiO_2 粉体比与它具有相同比表面积的锐钛矿 TiO_2 粉体具有更高的光催化活性。

2.4.2 光催化剂粒径与比表面积的影响

催化剂的粒子越小，溶液中单位质量粒子分散的数目就越多，光吸附效率就越高，光吸收不容易饱和；体系的比表面积大，反应面积就大，这就有助于有机物的预吸附，反应速率和效率就大；粒径越小，电子和空穴的简单复合几率就小，光催化活性就越好。

2.4.3 反应液 pH 值的影响

光催化氧化反应的较高速率在低 pH 值和高 pH 值时都可能出现，pH 值的变化对不同反应物降解的影响也不同。

2.4.4 有机物初始浓度的影响

光催化氧化的反应速率可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程式来描述：

$$r = kKC / (1 + KC)$$

式中：r——反应速率；

C——反应物浓度；

K——表观吸附平衡常数；

k——发生于光催化活性位置的表面反应速率常数。

低浓度时， $KC \ll 1$ ，则上式可以简化为：

$$r = kKC = K'C$$

即反应速率与溶质浓度成正比，初始浓度越高，降解速率越大。

2.4.5 外加催化剂的影响

如果光催化反应要顺利有效地进行，就要减少光生电子和空穴的简单复合，这可以通过使光生电子、光生空穴或着两个被不同的基元捕获来实现。因为氧化剂是有效的导带电子捕获剂，能够有效地捕获光生电子而使电子和空穴分离，来达到提高光量子产率的目的。经过研究发现，光催化

氧化速度和效率在有 O_2 、 H_2O_2 、过硫酸盐、高碘酸盐存在时有明显提高。

2.5 离子掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响

2.5.1 非金属离子的掺杂

大量研究表明, 掺杂金属离子、金属氧化物可以有较好的可见光响应特性, 但都是以损失 TiO_2 光催化剂在紫外光区的光催化活性作为代价, 而且金属离子要有最好的掺杂浓度, 其掺杂会降低紫外光活性^[17]。和其他的掺杂方法相比较, 虽然非金属离子掺杂的条件要求苛刻, 但是依旧有自己独特的优势, 掺杂非金属离子不仅能将 TiO_2 的光响应波长拓展至可见光区域外, 而且还能保持在紫外光区的光催化活性, 在一些利用太阳光光催化方面展现出崭新的应用前景。到目前为止, 主要的非金属离子掺杂集中于 N、C、B、S 以及 F、P 等等。

(1) N 的掺杂

目前研究非金属掺杂元素多数都是研究 N, 并且取得了许多成果。ShuYin 等^[18]制备的掺氮 TiO_2 对可见光具有较好的吸收, 无论是在可见光还是在紫外光下都有良好的催化活性。Huang 等^[19]往 $Ti(SO_4)_2$ 溶液中加入浓氨水然后得到氢氧化钛沉淀, 在 $400-700^\circ C$ 下煅烧氢氧化钛沉淀, 得到掺氮的 TiO_2 。经 XRD 测试发现, 就算在 $700^\circ C$ 的高温下依旧可以得到锐钛矿型的 TiO_2 。通过对甲基橙和苯酚的降解实验发现, 掺 N 的 TiO_2 比纯的 TiO_2 有更高的活性。他们分析其掺杂的机理是 N(2p)能级能够与 O(2p)能级相杂化, 让材料禁带宽度变窄。用不同的方法制备 N 掺杂粉体都可表明, 掺 N 改变原有 TiO_2 能带结构, 都可以不同程度对可见光敏化产生响应, 带来可见光催化活性。

(2) C 的掺杂

Madhusudan 等^[20]制备了用碳(原子含量为 3.2%)掺杂的纳米 C/ TiO_2 , 以 X 射线光电子能谱吸收研究和循环伏安(CV)法等考察了 C 的掺杂行为。结果表明, C/ TiO_2 使 TiO_2 带隙由 3.25 降低到 2.85; C/ TiO_2 形成了新的表面状态或两极化, 这给 TiO_2 提供了极为有利的反应动力, 即通过 TiO_2 /可极化的溶液表面产生的诱导电荷转移, 形成了正负极 1 个峰; 纯 TiO_2 表面状态的电化学不可逆性和掺杂的 C/ TiO_2 表面状态的半可逆性证实抑制了逆反应的发生和 e^- , h^+ 的再结合。

(3)其他非金属元素掺杂

Di 等通过喷射高温分解 H_2TiF_6 水溶液制备 F/ TiO_2 (FTO)粉末。尽管

FTO 的 UV-Vis 光谱显示 F/TiO₂ 大多数情况下有较弱的光吸收效果,但是在 Vis 和 UV 照射下降解乙醛和三氯乙烯时 FTO-900 显示了最高的光催化活性,并且高于 P25 的。然而,PL 显示通过 F 掺杂形成了氧空缺(F 和 F⁺ 中心)。FTO 粉末在 Vis 照射下的高催化活性归因于氧空穴的生成和活性点的增加。

2.5.2 金属离子的掺杂

金属离子的掺杂是一种实现纳米 TiO₂ 光催化剂可见光化的有效手段之一。赵德明等人^[21]在纳米 TiO₂ 中掺杂了铁离子,并且对氯苯酚在水悬浮溶液的降解加以考察它的光催化性能,成果表示,掺杂金属离子 Fe³⁺ 改进了纳米 TiO₂ 光催化剂的禁带宽度,使反应的响应光谱向可见光扩展;张峰等^[22]用共溶液掺杂法掺入 Rh、V、Ni、Cd、Cu、Fe 等金属元素之后,发现了在 400~600nm 范围内光响应普遍加强,而其中 Rh 和 V 最为显著,采用粉末电导实验,深入研究掺钒 TiO₂ 光催化剂表明,钒的掺杂可在 TiO₂ 光催化剂中引入杂质能级,杂质跃迁所需的电导活化能低于本征激发活化能,这就从理论上说明了钒掺杂的 TiO₂ 光催化剂对可见光具有较佳光谱响应的内在原因。

2.5.3 金属与非金属共掺杂

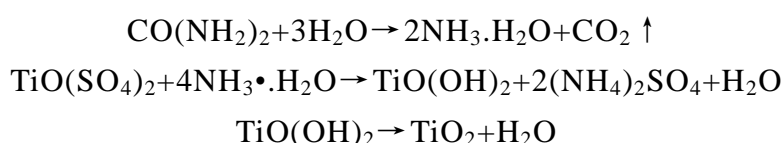
研究表明,掺入的金属离子起扩展 TiO₂ 的光响应范围的作用,而非金属抑制光生载流子的复合,二者协同作用,提高光催化性能。除了以上介绍的这些形式的掺杂,各大文献报纸上还报道了诸如稀土元素的掺杂,双金属元素共掺杂,双稀土共掺杂,双非金属共掺杂,金属与稀土共掺杂,稀土于非金属共掺杂等对 TiO₂ 的掺杂改性方式。本次实验主要是研究氮和硫共掺杂 TiO₂ 粉体及其光催化性能。

3 实验内容

3.1 实验原理

3.3.1 TiO₂ 粉体制备原理

在均相溶液中，恰当的借助化学反应，有控制地产生沉淀作用所需要的离子，让其在整个溶液中慢慢地析出密实且较重的无定形沉淀或者大颗粒的晶态沉淀的过程。只要恰当控制构晶离子的生成速度就能避免浓度不均匀的现象，使过饱和度可以控制在适当范围内，控制粒子的生长速度，获得粒度致密、均匀、便于洗涤、纯度高的纳米 TiO₂ 粉体。通过实验室前期研究，以尿素和硫酸钛为原料来制备粉体，反应原理如下：



3.1.2 元素掺杂 TiO₂ 粉体及影响其光催化性能的原理

查阅文献可知，元素掺杂会影响 TiO₂ 粉体的晶格结构，然后去影响 TiO₂ 粉体的光催化性能。晶格进入了掺杂原子，一方面改变键能和晶格常数，另一方面有利光生电子-空穴对的分离，来达到调节 TiO₂ 粉体的禁带宽度的目的，最后达到提高光电化学性能的目的。而本次实验主要研究非金属元素的掺杂对其光催化性能的影响。N 掺杂是一种研究最早、也是研究最多的一种非金属元素掺杂，为非金属元素掺杂的典型；本实验中以硫脲的形式来引入 S。

3.2 亚甲基蓝的简介

3.2.1 亚甲基蓝的性质

亚甲基蓝是一种深绿色铜光的结晶粉末或柱状晶体，是一种阳离子染料。其用途广泛，医药上用其作解毒药，临床用于磺氨类药物引起的紫组病以及氰化物 and 硝酸混合，中毒的解毒药物。也可用于肾功能诊断方法，化学上用作指示剂或试剂，工业上与氯化锌的复盐用作染棉，麻，纸张及皮革，亦可以用作制造色淀和墨水等。然而生产及使用量较大，排放的废水较多，不过亚甲基蓝本身不容易生物分解，活性炭对其也仅仅是转移，无法分解除掉。因此是一种十分难降解的染料。故被广泛用于模板反应物并用来作催化剂光催化活性的评价。

3.2.2 采用亚甲基蓝的原因

本实验选取亚甲基蓝作为光催化降解的模拟污染物对象主要是因为：

(1)其分子中除含有苯环外，还含有 N，S 等杂原子，分子结构具有代

表性。

(2)在工业上被广泛应用，其废水的颜色和毒性对环境造成严重的危害，其处理也收到广泛关注。

(3)紫外光会被亚甲基蓝明显的吸收，其含量和吸光度在适当范围内成线性关系，符合朗伯-比尔定律，且含量易于测定。

(4)国内外关于亚甲基蓝的光催化降解报道较多，给本文的研究留下了一定的机理基础。

3.2.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制

测定不同浓度的标准溶液吸光度，纵坐标是吸光度，横坐标是标准溶液浓度，然后就可以得到一条经过远点的曲线，这条曲线被称为工作曲线或者标准曲线。

3.2.3.1 亚甲基蓝溶液最大吸收波长的确定

采用 721 型可见分光光度计，20mm 比色皿在 520-740nm 的波长范围内对 8mg/L 亚甲基蓝溶液测试，得到其在最大吸收波长处的吸光度值 A_0 ，见图 3-1，

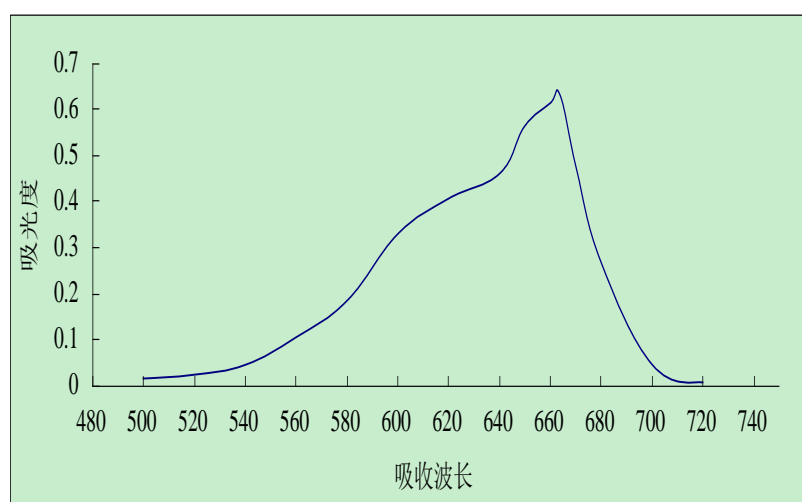


图 3-1 亚甲基蓝的最大吸收波长曲线

Fig.3-1 Maximum absorption wavelength of methylene blue curve

如图 3-1 可以发现亚甲基蓝水溶液大约在 $\lambda=664\text{nm}$ 处有最大吸收，即其最大吸波波长 $\lambda_{\text{max}}=664\text{nm}$ ，因此本研究中测量降解后的亚甲基蓝溶液(初始浓度为 $C_0=10\text{mg/L}$)吸光度时，扫描波长定为 664nm。

3.2.3.2 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制

分别配置 2, 4, 6, 8, 10mg/L 亚甲基蓝标准溶液，来测试它们的吸光度，在最大吸收波长处测得的亚甲基蓝溶液的标准曲线如图 3-3 所示。

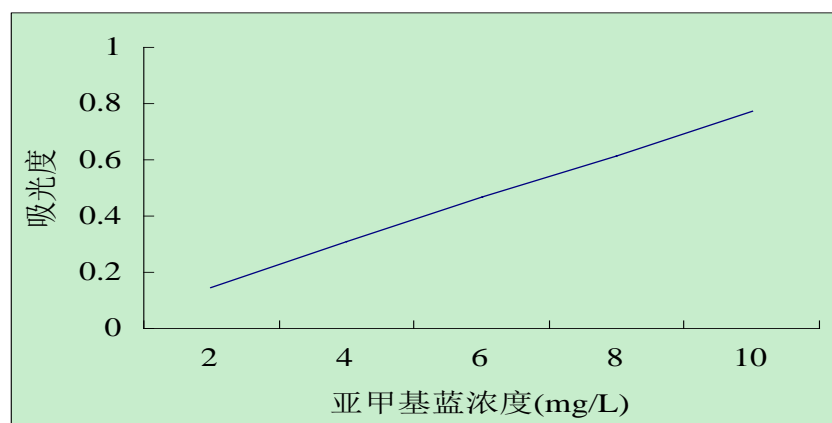


图 3-2 亚甲基蓝溶液标准曲线

Fig.3-2 The standard curve of methylene blue

3.3 实验仪器和实验药品

表 3-1 实验过程中所用仪器设备

Table.3-1 apparatus used in experiment

编号	仪器名称	型号	产地	备注
1	电子天平	JA2003	上海精科天平仪器厂	
2	电热鼓风干燥箱	DHG-9101	上海三发科学仪器有限公司	
3	数显集热式搅拌器	DF101B	金坛市大地自动化仪器厂	
4	恒温磁力搅拌器	HJ-3	江苏金坛市中大仪器厂	
5	直流稳压稳流电源	WYJ	上海	3A 30V
6	分光光度计	721	上海第三仪器制造厂	
7	马弗炉	SX-4-10	上海实验电炉厂	
8	超声波清洗器	KQ—100	昆山	
9	紫光灯	Q/TMVS1	上海	18W
10	X—射线衍射仪	JEM—2010	日本 JEOL 公司	
11	场发射扫描电镜	Rigaku-Dmax 2500	日本	
12	抽滤机			

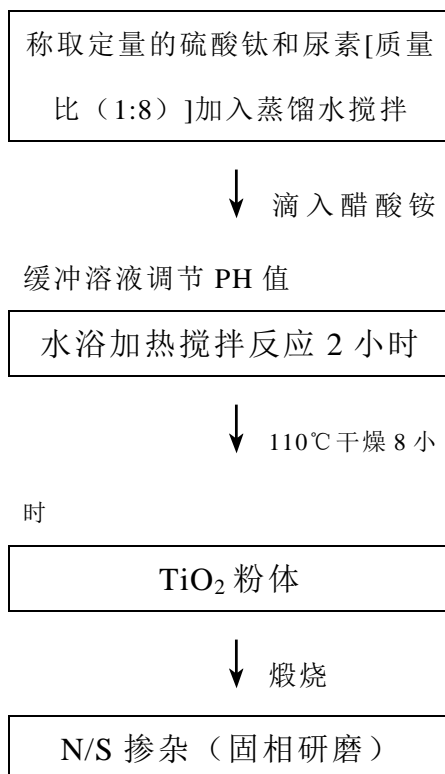
表 3-2 实验原料

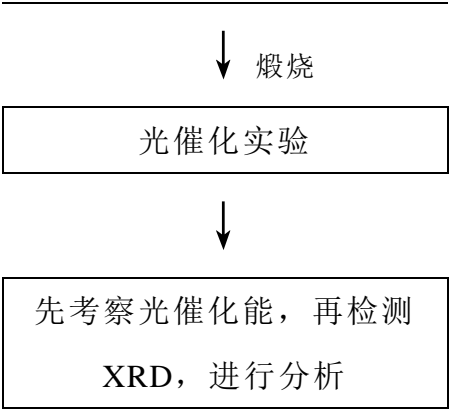
Table3-2 Name and source of raw materials for the experiment

药品名	化学式	纯度 (%)	产地	药品名	化学式	纯度 (%)	产地
硫酸钛	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	分析纯	上海	氢氧化钠	NaOH	分析纯	上海
尿素	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	分析纯	上海	氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	上海
蒸馏水	H_2O	纯	自制	硫酸	H_2SO_4	分析纯	上海
硫脲	H_2NCSN H_2	分析纯	上海	亚甲基蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}$ N_3S_2	粉末	上海

3.4 实验设计

3.4.1 实验工艺流程





3.4.2 实验步骤

- 1、在室温中，称取一定量的硫酸钛固体和尿素固体（硫酸钛和尿素比值为 1：8），于两烧杯中，分别加水溶解，配成溶液。
- 2、将硫酸钛溶液调节 pH 至 1.5，再将尿素溶液混入其中，再在室温下搅拌 15min。之后水浴加热搅拌至 90℃。
- 3、在此温度下，保温反应 2h，取出，急冷，抽滤，110℃下干燥 8h，之后研磨煅烧，得到纯的 TiO₂ 粉体。
- 4、在利用固相研磨法利用尿素和硫脲进行掺杂，煅烧，得到 S/TiO₂ 粉体和 N/S/TiO₂ 粉体。
- 5、在分别设计实验研究该粉体的光催化性能及其影响光催化性能的因素。

3.4.3 硫脲的添加量对 TiO₂ 粉体光催化性能的影响

表 3-3 硫脲的添加量对 TiO₂ 粉体光催化性能的影响对比实验

Table.3-3 Adding amounts of thiourea on photocatalytic performance of TiO₂ powders

编号	m(硫脲)/m(TiO ₂)	煅烧温度 (℃)	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
A-1	0 (未掺杂)	500	2.10	2	2	白光
A-2	0.05	500	2.10	2	2	白光
A-3	0.10	500	2.10	2	2	白光
A-4	0.15	500	2.10	2	2	白光
A-5	0.20	500	2.10	2	2	白光

3.4.4 尿素与硫脲的添加量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

表 3-4 尿素与硫脲的添加量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响对比实验Table.3-4 Adding amount of urea and thiourea had influence on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

编号	m(尿素):m(硫脲):m(TiO_2)	煅烧温度 (°C)	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
B-1	0.05:0.05:1	500	2.10	2	2	白光
B-2	0.05:0.10:1	500	2.10	2	2	白光
B-3	0.10:0.05:1	500	2.10	2	2	白光
B-4	0.10:0.10:1	500	2.10	2	2	白光

3.4.5 煅烧温度对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

表 3-5 煅烧温度对 TiO_2 粉体光催化性能的影响对比实验Table.3-5 Calcination temperature on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

编号	煅烧温度 (°C)	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
C-1	350	2.10	2h	2	白光
C-2	400	2.10	2h	2	白光
C-3	450	2.10	2h	2	白光
C-4	500	2.10	2h	2	白光

3.4.6 剂量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

表 3-6 剂量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响对比实验Table. 3-6 Dose the photocatalytic performance of TiO_2 powders

编号	煅烧温度 (°C)	pH 值	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
D-1	500	2.11	2	2	白光
D-2	500	2.11	2	4	白光
D-3	500	2.11	2	6	白光
D-4	500	2.11	2	8	白光

3.4.7 pH 值对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

表 3-7 pH 值对 TiO_2 粉体光催化性能的影响对比实验Table.3-7 PH value on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

编号	煅烧温 度 (°C)	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
E-1	500	2.10	2	6	白光
E-2	500	4.03	2	6	白光
E-3	500	6.11	2	6	白光
E-4	500	8.09	2	6	白光

3.4.8 不同粉体在不同光下对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

表 3-8 不同粉体在不同光下对 TiO_2 粉体光催化性能的影响Table.3-8 Different powder under different light effects on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

编号	煅烧温度 (°C)	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
F-1 (未掺杂)	500	2.10	2	6	白光/紫外光
F-2(掺杂)	500	2.10	2	6	白光/紫外光
F-3(P25)	500	2.10	2	6	白光/紫外光

3.5 二氧化钛粉体 XRD 衍射分析

X 射线衍射分析, 采用德国 Bruker 公司 D8-Advance X-ray 衍射仪检测样品的晶型。实验条件为: CuK α 辐射, 波长 1.5418nm, 石墨单色器, 400kV30mA, 扫描速率: 0.04/min, 角度: 10~70°。

4 结果分析与讨论

4.1 TiO₂ 纳米管的 XRD 图谱分析

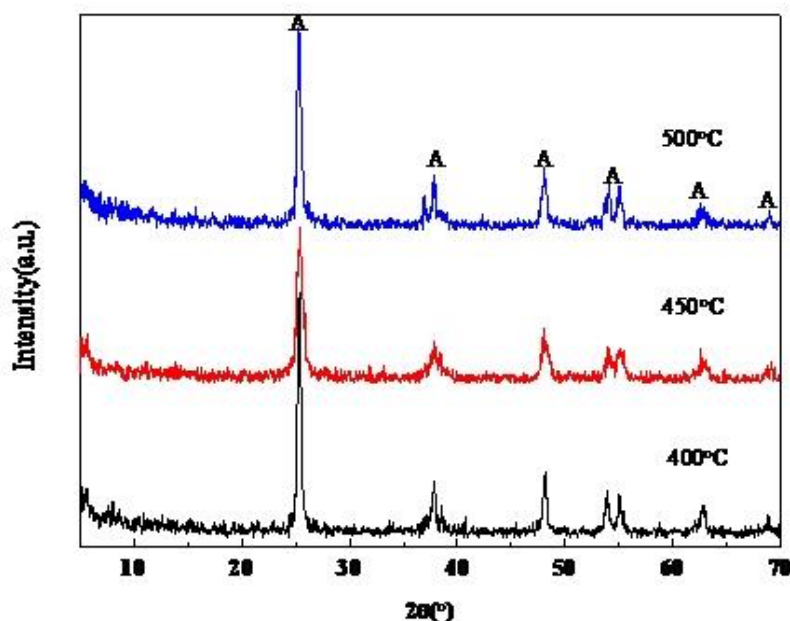


图 4-1 不同烧成温度下 N、S 掺杂 TiO₂ 纳米管的 XRD 图谱

Fig. 4-1 XRD patterns of N, S doped TiO₂ nanotube under different sintering temperature

图 4-1 显示了不同烧成温度下 N、S 掺杂 TiO₂ 纳米管的 XRD 图谱。由图可知，400℃、450℃和 500℃下的 10N10S/TiO₂ 纳米管主晶相均为锐钛矿相 TiO₂。且随着煅烧温度的升高，锐钛矿峰越来越尖锐，说明锐钛矿晶型发育越来越好。经过晶粒尺寸分析得出 400℃、450℃和 500℃的 TiO₂ 纳米管的平均晶粒尺寸分别为 21.3nm、16.3nm 和 20.6nm。表明 450℃下得到的 TiO₂ 纳米管具有最小的晶粒尺寸。由此可得出 450℃是 N、S 掺杂 TiO₂ 纳米管的最适合温度。

4.2 影响 TiO₂ 光催化性能的因素分析

4.2.1 硫脲的添加量对 TiO₂ 粉体光催化性能的影响

称取 0.05g 500℃煅烧温度下的 TiO₂ 粉体置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中，调节 pH 至 2.10，搅拌暗处理 30min，在 18W 节能荧光灯下照射 2h，检测吸光度，计算出降解率，结果如图 4-2 所示。

由图可知随着硫掺杂量的不断变化, 粉体的光催化性能先升高后又降低, 硫的掺杂量存在最佳值。当硫钛摩尔质量比为 0.1:1 时掺杂得到的 TiO_2 粉体的光催化性能最好, 此时亚甲基蓝的降解率达到 57.06%。

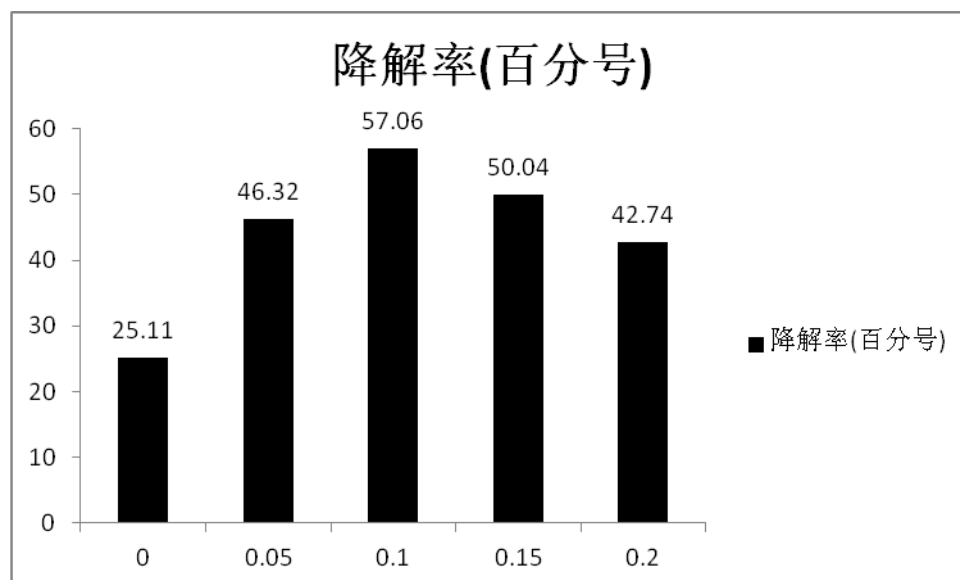


图 4-2 硫脲的添加量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

Fig4-2 the content of thiourea affect photocatalytic performance of TiO_2 powders

4.2.2 尿素与硫脲的添加量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

称取 0.05g 500℃ 煅烧下的 N/S/ TiO_2 粉体置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中, 调节溶液 pH 至 2.10, 无光条件下搅拌暗处理 30min, 在 18W 节能荧光灯下照射 2h, 检测吸光度, 计算出降解率, 结果如图 4-3 所示。

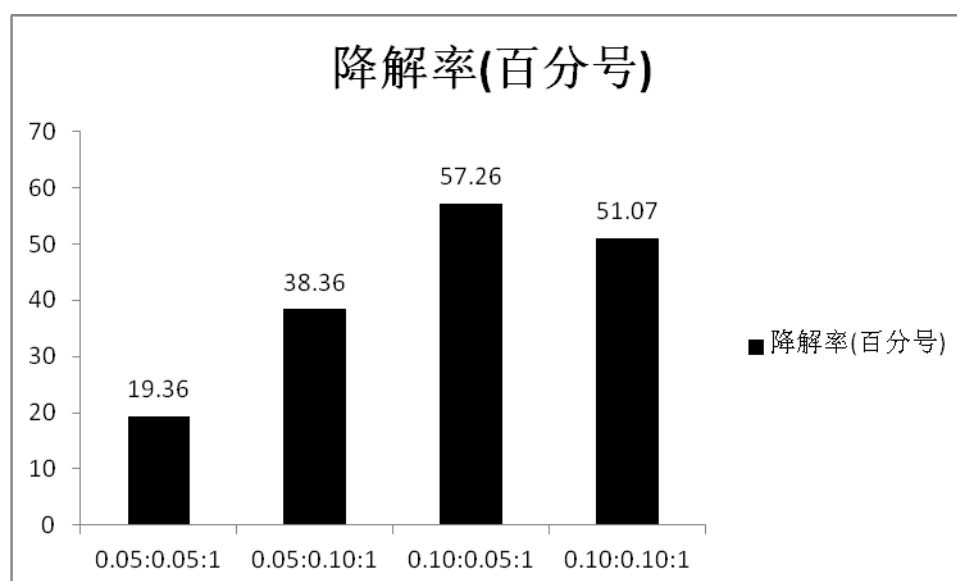


图 4-3 尿素与硫脲的添加量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

Fig4-3 adding amount of urea and thiourea affect photocatalytic performance of TiO_2 powders

共掺杂 TiO_2 纳米粉体催化降解亚甲基蓝的效率如图所示, 当 N 的添加量比上 S 的添加量比 TiO_2 纳米粉体为 0.10:0.05:1 时, 亚甲基蓝的降解率最高, 达到 57.26%, 此时的 TiO_2 粉体的光催化性能最高。而高于或低于此添加量的 TiO_2 粉体的光催化性能均有所下降, 说明合适的掺杂量可以提高 N/S 共掺杂 TiO_2 粉体的光催化活性, 掺杂量过高或过低都不利于光催化活性的提高, 甚至对 TiO_2 粉体的光催化活性不利。所以我们分析得出, 尿素和硫脲掺杂量的多少可以对光催化性能造成影响, 并且存在一个相对而言较好的值, 并且取这个最佳掺杂量两边相近的比例掺杂, 所得出的降解率都下降。这应该是因为当尿素和硫脲掺杂量小于最佳量时, 随着掺杂量的慢慢增加, 掺杂离子所提供的捕获陷阱数随也相应增加, 对电子-空穴对复合的抑制能力也随之增强, 光催化性能就得到了改善。当尿素和硫脲掺杂量大于最佳值的时候, 因为捕获载流子的捕获位之间距离变小了, 掺杂离子演变为电子和空穴的复合中心, 而且过大的掺杂浓度也可能使掺杂离子在 TiO_2 中达到饱和而产生新相, 减小 TiO_2 的有效表面积, 从而降低光催化效率。

4.2.3 煅烧温度不同光催化性能的影响

称取 0.05g 不同煅烧温度下的 0.10N/0.05S/ TiO_2 粉体(煅烧温度分别为 350℃、400℃、450℃、500℃)置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中, 调节 pH 至 2.10, 无光条件下搅拌暗处理 30min, 在 18W 节能荧光灯下照射 2h, 检测吸光度, 计算出降解率, 结果如图 4-4 所示。

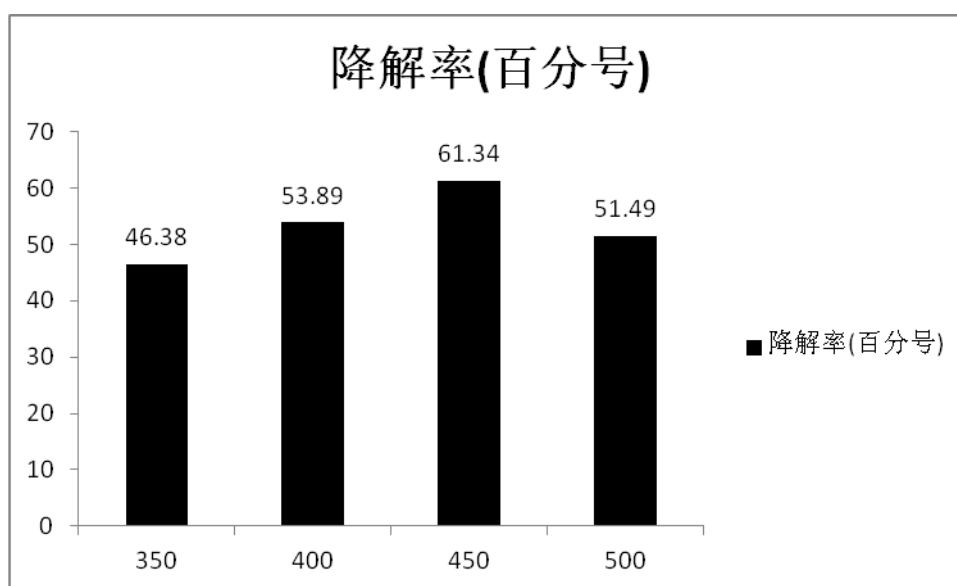


图 4-4 煅烧温度对光催化性能的影响

Fig4-4 calcination temperature on the photocatalytic performance

由图可知, 煅烧温度对 TiO_2 光催化活性的影响较大, 随着煅烧温度的增加, TiO_2 纳米粉体在可见光下对亚甲基蓝的光催化性能先增加后下降的趋势。伴随着煅烧温度升高, TiO_2 光催化活性提高, 当超过 450°C 时, 降解率降低。结合 XRD 分析得出 450°C 是较为适合的煅烧温度。

4.2.4 pH 值对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

称取四份 0.05g 400°C 下的 $0.10\text{N}/0.05\text{S}/\text{TiO}_2$ 粉体置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中, 调节溶液 pH 至 2.10、4.03、6.11、8.09, 搅拌暗处理 30min, 再 18W 节能荧光灯下照射 2h, 检测吸光度, 计算出降解率(本次试验计算降解率时已除去了粉体在无光时的吸附率), 结果如图 4-5 所示。

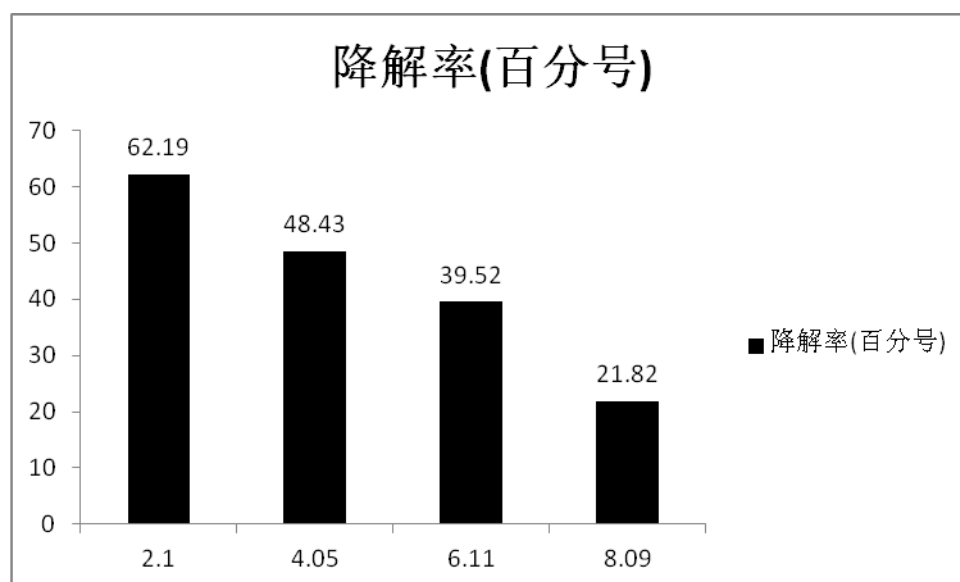
图 4-5 PH 值对 TiO_2 粉体光催化性能的影响Fig4-5 the pH influence on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

图 4-5 为反应体系的 PH 值对光催化反应速率的影响。由图可见, 反应体系的酸碱性和对反应速率的影响较为明显。当随着反应体系的 PH 增大时, 催化剂的可见光光催化速率逐渐降低。研究表明, $\cdot\text{OH}$ 更易通过后一种途径获得^[23]。PH 值较低时, TiO_2 表面主要为 $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$, 从而使 TiO_2 表面 ξ 电势为正, 这样, 有利于光生电子向 TiO_2 表面迁移, 从而抑制光生载流子的复合^[24]。但是考虑到在实际情况下 TiO_2 光催化剂很少应用于 $\text{pH}<2$ 的强酸性环境中, 所以实验过程中采用 $\text{PH}=2.10$ 为体系的最佳条件。

4.2.5 剂量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

称取四份 400°C 下的 $0.10\text{N}/0.05\text{S}/\text{TiO}_2$ 粉体 (催化剂添加剂量分别为

2g/L(0.05g)、4g/L(0.10g)、6g/L(0.15g)和 8g/L(0.20g))置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中, 调节溶液 pH 至 2.10, 搅拌暗处理 30min, 在 18W 节能荧光灯下照射 2h, 检测吸光度, 计算出降解率, 结果如图 4-6 所示。

由图 4-6 可以看出, 当催化剂浓度从 2~6g/L 变化时, 反应体系的光催化速率呈现先上升后下降的趋势。当催化剂的用量较少且不变时, 随着体系中催化剂浓度的增加, 单位时间内产生的光生电子数渐渐增加, 亚甲基蓝降解速率增加。但是当催化剂的浓度继续增大时, 超过合理计量时, 悬浮体系对太阳光的漫反射有所增加, 使得有一部分催化剂无法得到充足的光照, 导致光催化性能较之浓度较低是下降。实验过程中得到的最佳催化剂浓度用量为 6g/L 左右。

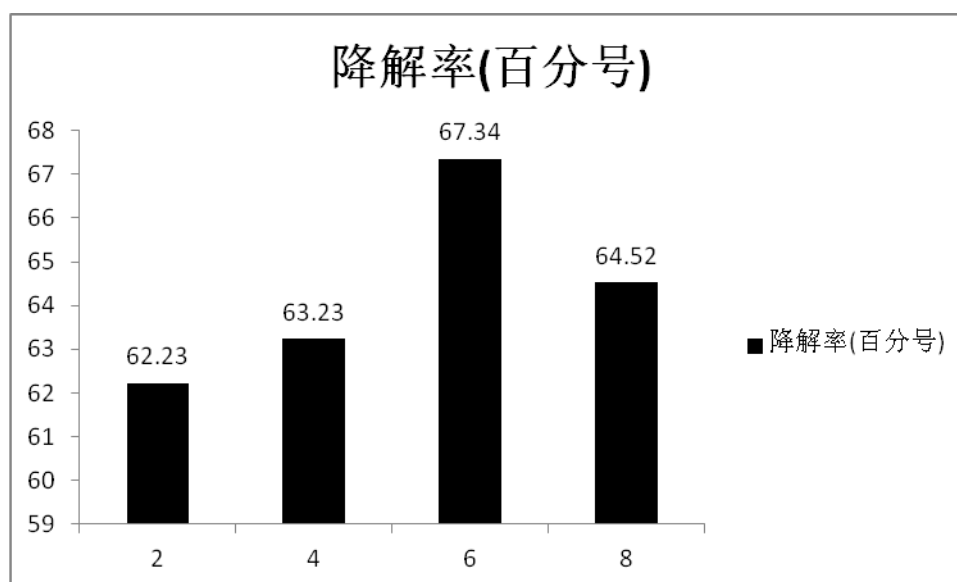


图 4-6 剂量对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

Fig 4-6 dose have effect on photocatalytic performance of TiO_2 powders

4.2.6 不同粉体在不同光下对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

分别称取 0.15g 纯 TiO_2 、0.10N/0.05S/ TiO_2 、商业 P-25 TiO_2 各两份置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中, 调节溶液 pH 至 2.10, 搅拌暗处理 30min, 一份在 18W 节能荧光灯下照射 2h, 另一份在 18W 紫外灯下照射 2h, 检测吸光度, 计算出降解率, 结果如图 4-7 所示。

由图可以看出, 在白光条件下 0.10N/0.05S/ TiO_2 对亚甲基蓝的光催化活性较纯 TiO_2 稍好些, 而与商业 P-25 粉体的光催化性能很相近。原因可能是 P-25 的晶型结构是 80% 的锐钛矿型和 20% 的金红石型组成, 属于混晶结构, 容易引起混晶效应, 促进光向可见光相应, 提高可见光光催化性能; 而 0.10N/0.05S/ TiO_2 粉体由于 N 和 S 的共掺杂作用的影响, 使得其晶

体结构与 P-25 的结构接近，而相对于纯 TiO_2 ，其可见光光催化活性有很大提升，但又因为其晶体表面存在大量缺陷，极易引起光生电子空穴对的复合，所以其可见光光催化活性不会提高太多，有一最佳值。而在紫外光灯下，由于光能增大，三种粉体都充分吸收能量，产生大量载流子，对亚甲基蓝的降解在较长降解时间内会基本一致，但不会完全降解，因为当亚甲基蓝浓度很低时，降解速率减小。

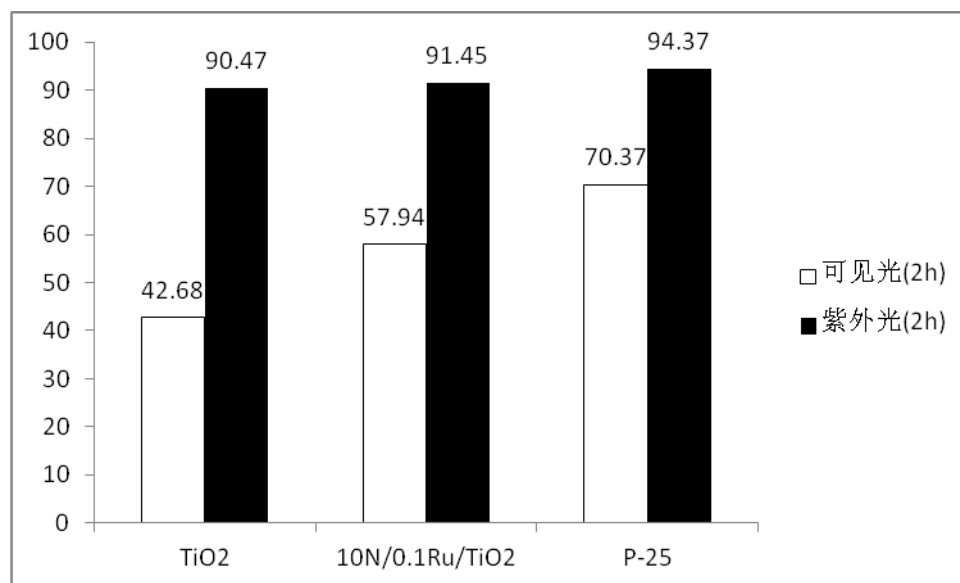


图 4-7 不同粉体在不同光下对 TiO_2 粉体光催化性能的影响

Fig4-7 Different powder under different light influence on the photocatalytic performance of TiO_2 powders

五、结论

本实验是以尿素和硫脲为掺杂源,以硫酸钛和尿素为原料,用均相沉淀法制备出 TiO_2 粉体。用固相研磨法掺杂 S 和 N, 得到掺杂的 TiO_2 粉体。以亚甲基蓝作为待测模拟的污染物, 研究该粉体在可见光下对亚甲基蓝的光催化降解性能。通过考察了硫脲的添加量、尿素和硫脲添加量, 煅烧温度、剂量、pH 值等对光催化效果的影响, 分析得出:

1、氮硫掺杂后, TiO_2 粉体的晶粒尺寸减小; 当尿素添加量为 10wt%、硫脲添加量为 5 wt%时研磨煅烧得到的氮硫共掺杂的 TiO_2 效果最佳

2、从烧成温度不同的 XRD 图谱分析可以看出: TiO_2 最佳的煅烧温度为 450°C 。

3、当 PH 值为 2.10, TiO_2 粉体催化剂添加量为 6g/L 时降解已掺杂的 TiO_2 粉体, 所得的降解效果最好。

由以上几点确定了最佳的降解条件下为: pH 值 2.10, 450°C 煅烧的 0.1N/0.05S 的 TiO_2 粉体催化剂添加量为 6g/L, 在该条件下白光灯照射 120min 后降解率可达 67.34%。

六、经济分析

6.1 前言

近几年来，人类的生活越来越好，但是各种环境问题却一直存在。例如污水处理、空气净化等等。而 TiO_2 通过光催化作用可以把吸附于其表面的这些物质氧化分解，再让空气中的这些物质的浓度降低。其原有是纳米 TiO_2 带隙能适中，对污染物吸附能力较强、光催化效率性较高，且无毒、反应条件要求不高、操作方便、可减少二次污染等特点，所以是一种十分重要的环保材料。所以现在越来越多的人开始关注这个方面。不过，因为 TiO_2 禁带宽度较宽(3.2eV)，只能被波长较短的紫外光激发，所以能被太阳能的利用的效率十分低。为了克服这个缺点，人们使用多种手段对 TiO_2 进行改性，从而提高 TiO_2 的光电催化活性。本实验采用对 TiO_2 纳米粉体进行氮硫的掺杂改性研究。

6.2 市场预测

纳米 TiO_2 的研究目前还处于研发阶段，在制备方面还存在许多问题，而 TiO_2 纳米粉体的改性能使得其在工业化生产和环保中占有必要性的地位，所以掺杂型 TiO_2 具有相对更大的市场发展潜力。所以对 TiO_2 进行掺杂，从而提高其光催化活性，提高利用率，其发展前景相对而言更好。

本研究得到的掺杂改性 TiO_2 在光催化性能方面基本符合市场指标。以硫酸钛和尿素为原料，采用成本低、设备要求简单、操作便利的均相沉淀法来制备 TiO_2 粉体，再利用固相掺杂法来获得 N/S 共掺杂的 TiO_2 粉体。制备粉体过程中主要原料价格如下：

硫酸钛	72.5 元/瓶	500g
尿素	13.5 元/500g	
硫脲	15 元/瓶	500g
乙醇	9.5 元/瓶	500ml

本实验采用了 9.600g 的硫酸钛和 19.200g 的尿素 ($n(\text{Ti}): n(\text{N})=1:8$) 为原料，100ml 的乙醇为分散剂制得 3.20g 纯的 TiO_2 粉体，所需费用为：

$$1.393+0.5184+1.9=3.8114(\text{元})$$

如果要制得 1Kg 的 TiO_2 粉体，则需要的费用为 1191.06 元。

实验中进行了氮和硫的固相掺杂，3.2g 的 TiO_2 粉体中掺入了 0.32g 的尿素，

0.032g 的硫脲，所需费用为：

$$0.009+0.001=0.01(\text{元})$$

1Kg 的 TiO_2 粉体进行氮硫的掺杂所需的费用为：3.13 元

其它原料费用如蒸馏水、酸、碱等在实验过程中用量比较少，为主要原料的 20% 计算。

$$(1191.06+3.13) \times 20\% = 238.84(\text{元})$$

加工费用（包括：水费、电费、设备折旧费、税费、销售费、管理费、工资）为 1000 元，成本共计：

$$1191.06+3.13+238.84=1433.03(\text{元/千克})$$

二氧化钛粉体市场出售价格为 2000 元/千克，而改性的二氧化钛薄膜还处于研究阶段，但是相对潜力而言，具有更好的发展前景。所以本人估计掺杂改性的二氧化钛粉体市场出售价格为 4000 元/千克。则

$$\text{纯利润：} 4000-1433.03=2566.97(\text{元/千克})$$

6.3 税收与利润

依据法律规定应缴纳 33% 的税务，则每吨原料的

税前利润为：4000-1433.03=2566.97(元/千克)

缴纳税务为：2566.97 \times 0.33=847.00(元/千克)

税后利润为：2566.97-847.00=1719.97(元/千克)

七 参考文献

- [1] 吴树新, 王元瑞, 秦永宁。工业废水处理中的催化过程, 天津化工, 2001, 9, 13-15。
- [2] 程萍, 邓长生, 戴遐明。纳米 TiO_2 的表面修饰及其光电性能【J】. 武汉理工大学学报, 2007, 29(10): 145-148
- [3] Serpone N, Borgarello E, Barbeni Metal. J. Photochem, 1987, 36(3), 373-388.
- [4] Hoffmann, 1995, 48(2)
- [5] Turchi, 1990; Sun, 1996; Schwarz, 1997
- [6] Noda, 1993
- [7] Sun, 1995
- [8] 高濂, 郑珊, 张青红; 纳米氧化钛光催化材料及应用, 化学工业出版社 2002; P 25
- [9] Miao, L.; Tanemura, S.; Toh, S.; Kaneko, K.; Tanemura, M., Fabrication, characterization and Raman study of anatase TiO_2 nanorods by a heating-sol-gel template process. Journal of Crystal Growth 2004, 264, (1-3), 246-252.
- [10]. Chae, S. Y.; Park, M. K.; Lee, S. K.; Kim, T. Y.; Kim, S. K.; Lee, W. I., Preparation of size-controlled TiO_2 nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. Chemistry of Materials 2003, 15, (17), 3326-3331.
- [11]. Zhang, Y. X.; Li, G. H.; Jin, Y. X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Zhang, L. D., Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO_2 nanowires. Chemical Physics Letters 2002, 365, (3-4), 300-304.
- [12]. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of titanium oxide nanotube. Langmuir 1998, 14, (12), 3160-3163.
- [13]. Yang, H. G.; Sun, C. H.; Qiao, S. Z.; Zou, J.; Liu, G.; Smith, S. C.; Cheng, H. M.; Lu, G. Q., Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets. Nature 2008, 453, (7195), 638-U4.
- [14]. Li, Y. Z.; Lee, N. H.; Hwang, D. S.; Song, J. S.; Lee, E. G.; Kim, S. J., Synthesis and characterization of nano titania powder with high photoactivity for gas-phase photo-oxidation of benzene from TiOCl_4 aqueous solution at low temperatures. Langmuir 2004, 20, (25), 10838-10844.
- [15]. Yu, J. C.; Yu, J. G.; Ho, W. K.; Zhang, L. Z., Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO_2 particles via ultrasonic irradiation. Chemical Communications 2001, (19), 1942-1943.
- [16] Xia Xi(夏熙), Wei Ying(魏莹). Journal of Inorganic Materials(无机材料学

报)[J], 1998, 13(5): 674~678

[17]. Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, et al. Visible-light-driven nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants. *Materials Science and Engineering B*, 2005, 117: 67-75

[18]. Jia Guo Yu, Jimmy C, Bei Cheng, et al. The effect of F--doping and temperature on the structural and textural evolution of mesoporous TiO_2 powders. *J Solid State Chem*, 2003, 174: 372-377

[19].Asahi, R; Morikawa,T; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y., Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* 2001,293, (5528),269-271.

[20].Khan, S. U. M; Al-Shahry, M; Ingler, W. B, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- TiO_2 . *Science* 2002,297,(5590),

[21] 孙静,高濂,张青红. 制备具有光催化活性的金红石相纳米氧化钛粉体. *化学学报*, 2003, 61 (1): 74-77

[22]. Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tsuyoshi Ueda, et al. Preparation of high quality nitrogen doped TiO_2 thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*, 2004, 453-454: 162-166

[23] 黄艳娥, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究[J]. *现代化工*, 2001, 21 (4): 45-48.

[24] 汤心虎, 韦朝海, 原炜明等. 玻璃纤维负载 P25 光催化接触氧化活性艳红 X-3B[J]. *环境科学*, 2005, 26 (5): 124-127.

八 致谢

通过日日夜夜的辛苦实验，在老师的帮助下我的课题总算是圆满结束，给我的大学最后阶段画上了一个圆满的句号。在这里我首先要感谢的就是我的导师——王竹梅副教授，在我大学的最后毕业课题阶段给我的悉心指导。从最初的定题，到后来的资料收集，到实验，到写作、修改，到定稿，无不渗透着王老师的心血。王老师的教诲回荡在课题和论文中的点点滴滴，这是感情无法用语言来修饰形容的，只能用个字——“真”！她的无私奉献和严谨的教学科研态度，不是简简单单敬佩两个字所能表达的，在王老师身上，我最大的收获便是学会了去伪存真的严谨科研态度和自主设计实验的方法思路，在此，我表示我最诚挚的感谢！——老师，您辛苦了！您受累了！

同时也感谢我所有的任课老师和所有同学、学长给我的指导和帮助，是你们教会了我专业知识和如何学习，如何做人。正是由于你们，我才能够各个方面取得显著的进步，在此表示我由衷的谢意！并祝所有的老师能够培养出越来越多的优秀人才，桃李满天下！