

---

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

B 掺杂  $\text{TiO}_2$  的制备及其光催化性能的研究

**B doped with the study of the preparation and photocatalytic  
properties of  $\text{TiO}_2$**

学 号： 201030451320

姓 名： 朱圣

所 在 系： 工程系

专业班级： 无机非金属材料工程（3）班

指导教师： 王竹梅

完成日期： 2014 年 5 月

## 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 2 月 11 日

专        业	无机非金属	班        级	2010 级无非（3）  班
学生姓名	朱圣	指导教师	王竹梅
题        目	B 掺杂 TiO <sub>2</sub> 的制备及其光催化性能的研究		
主要研究内容和设计技术参数： 1.在查阅文献的基础上，采用溶胶-凝胶法制备出掺 B 的 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体； 2.在制备好掺 B 的 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体的基础上，降解模拟污染物，考察催化剂的光催化活性，详细探讨 pH 值，硼掺杂量，催化剂加入量，煅烧温度对掺硼 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体光催化活性的影响，并利用 XRD 对其进行结构表征。			
基本要求（含成果要求）： 1.独立完成毕业课题，掌握基本的科研方法，学会对实验结果进行必要的处理和分析； 2.探索出较高光催化活性的条件工艺参数；分别找到最佳 pH 值，最佳掺硼量，最佳催化剂加入量，最佳煅烧温度。 3.制备出具有较好光催化性能的 B 掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体。			
工作进度计划： 2.13~2.26        查阅文献，对课题内容有个初步了解。 2.27~3.13        准备好实验原料以及实验器材，确定制备 B/TiO <sub>2</sub> 粉体的方法。 3.14~3.28        熟悉溶胶-凝胶法制作 B/TiO <sub>2</sub> 纳米粉体的基本过程，准备好充足的粉体。 3.29~5.01        分别探索 B/TiO <sub>2</sub> 粉体较高光催化条件的工艺参数 5.02~5.10        制备出具有较好光催化性能的 B/TiO <sub>2</sub> 纳米粉体。 5.11~5.27        论文撰写，并准备毕业答辩。			

## 摘要

$\text{TiO}_2$  拥有优异的化学稳定性, 价格低, 耐侵蚀, 没有毒, 它特殊的光学电学性质使其成为当前最具使用前途的光催化剂。本论文利用溶胶凝胶法, 以钛酸四丁酯充当钛源, 无水乙醇充当溶剂, 冰乙酸充当水解抑制剂, 硼酸充当硼源来制备掺 B 的  $\text{TiO}_2$  纳米粉体, 用 XRD 对试样进行了表征, 并通过降解甲基橙溶液来测试其光催化性能, 研究了 pH 值、不同掺硼量、催化剂加入量、煅烧温度等制备条件对 B/ $\text{TiO}_2$  纳米粉体光催化性能的影响。结果表明, B 掺杂后, 晶型不发生变化, 所制备的 B/ $\text{TiO}_2$  比纯  $\text{TiO}_2$  具有更好的可见光响应。合成 B/ $\text{TiO}_2$  催化剂的最优制备条件是掺硼 1.5% (质量分数), 在  $550^\circ\text{C}$  的温度下煅烧; B/ $\text{TiO}_2$  催化剂的最优降解条件为  $\text{pH}=2$ , 催化剂加入量为  $4\text{g/L}$ 。在该条件下用可见光催化降解甲基橙溶液 2h, 降解率达到 50.74%。

关键词: 溶胶凝胶法    B掺杂    光催化性能     $\text{TiO}_2$

## ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> has benign chemical stability, low price, corrosion resistance, non-toxic and unique optical, electrical properties, so nano TiO<sub>2</sub> has become the most promising application of photocatalyst at present. In this paper, the B doped TiO<sub>2</sub> was prepared by sol-gel method using tetrabutyl titanate as titanium source, anhydrous ethanol as solvent, ice acetic acid as hydrolysis inhibitors, boric acid as source of boron, the surface structures of B-TiO<sub>2</sub> were characterized based on XRD, and through the degradation of methyl orange solution to test its photocatalytic performance, in order to study the different condition such as pH value, doping quantity, the amount of catalyst, calcination temperature on the properties of B-TiO<sub>2</sub> light catalyst photocatalytic effect. Results show that after doping B, crystal shape did not change, the preparation of the B-TiO<sub>2</sub> than doped TiO<sub>2</sub> has better visible light response. The best preparation conditions for the synthesis B/TiO<sub>2</sub> B doped catalyst is 1.5% (mass fraction), the calcination temperature of 550 °C; Best degradation conditions B/TiO<sub>2</sub> catalyst is pH=2, the amount of catalyst to 4g / L. Under these conditions the methyl orange was degraded for 2h with visible light, catalytic degradation rate reached 50.74%.

**Keywords:** sol-gel method    Boron doping    photocatalytic performance  
**TiO<sub>2</sub>**

# 目录

摘要 .....	I
ABSTRACT .....	II
目录 .....	III
1 前言 .....	1
2 文献综述 .....	2
2.1 TiO <sub>2</sub> 的晶体结构 .....	2
2.2 TiO <sub>2</sub> 的光催化原理 .....	3
2.3 纳米 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的制备 .....	4
2.3.1 液相法 .....	4
2.3.2 气相法 .....	6
2.3.3 固相法 .....	7
2.4 TiO <sub>2</sub> 光催化材料存在的问题 .....	7
2.5 离子掺杂 TiO <sub>2</sub> 研究现状 .....	7
2.6 非金属掺杂 TiO <sub>2</sub> 可见光催化剂的研究进展 .....	8
2.7 硼掺杂的制备方法 .....	9
2.7.1 溶胶-凝胶法 .....	9
2.7.2 机械-化学法 .....	9
2.7.3 气溶胶辅助流法 .....	10
2.8 本课题研究的目的、意义及内容 .....	10
2.8.1 本论文的研究目的和意义 .....	10
2.8.2 本论文研究的内容 .....	10
3 实验过程与方法 .....	11
3.1 实验原料与仪器 .....	11
3.1.1 实验原料 .....	11
3.1.2 主要实验设备 .....	11
3.2 实验设计 .....	11
3.2.1 溶胶-凝胶法制备掺 B 纳米 TiO <sub>2</sub> 粉体 .....	11
3.2.2 光催化降解实验 .....	12
3.3. X 射线衍射分析 (XRD) .....	15
4 结果分析及讨论 .....	17
4.1 光催化剂的晶型结构 .....	17
4.2 光催化剂的性能测试结果 .....	17
4.2.1 pH 值的影响 .....	18

4.2.2 硼掺杂量的影响 .....	19
4.2.3 催化剂加入量的影响 .....	21
4.2.4 煅烧温度的影响 .....	22
5 结论 .....	24
6 经济分析 .....	25
6.1 实验样品成本核算 .....	25
6.2 能耗、水电设备折旧 .....	25
6.3 税收与利润 .....	26
7 致谢 .....	27
8 参考文献 .....	28

## 1 前言

近年来, 能源危机和环境污染两大问题限制了人类的发展。随着工业生产的迅速发展和能源需求的不断增加, 导致地球蕴藏的化石燃料不断减少, 环境污染日益严重, 人类生存问题面临着前所未有的挑战。应对能源危机, 遏制环境恶化对我们全人类来说是一种考验。因此, 寻求可持续性清洁能源和方便快捷的消除环境污染的方法是全世界科学家研究的热点。而光催化技术为此提供了一种有效的办法<sup>[1]</sup>。

1972 年 Fujishima<sup>[2]</sup>等人第一次发现  $\text{TiO}_2$  受光照射分解水, 从此开辟了人类对太阳能转化利用的新纪元。在环境污染物的降解方面,  $\text{TiO}_2$  表现出了良好的性能, 并与其它半导体催化剂相比具有稳定性高、成本低、无毒、效率高等优点, 因此在光催化领域  $\text{TiO}_2$  正逐渐成为研究热点。在三种最常见  $\text{TiO}_2$  晶型(锐钛矿、板钛矿、金红石)中, 锐钛矿的光催化活性最优。不过,  $\text{TiO}_2$  仍存在一些缺点, 在实际使用过程中:(1) 能带隙较宽(3.2eV)。只能在紫外线光( $\lambda \leq 387.5\text{nm}$ )的作用下才发生反应, 仅能利用太阳光的 5%左右, 而可见光( $400\text{nm} \leq \lambda \leq 700\text{nm}$ )占太阳光的比例则多达 43%。(2) 量子产率低。光生电子与空穴复合率高, 使其对太阳能的利用率很低, 达不到现实使用的要求<sup>[3-4]</sup>。因此, 如何提升  $\text{TiO}_2$  的可见光响应和量子产率, 开发生产低价高效且拥有可见光催化活性的光催化剂, 成为当下光诱导特性领域的研究热点。针对这一问题, 国内外科研工作者对此做过了大量的研究工作, 目前, 解决办法有: 金属离子掺杂、非金属离子掺杂、半导体复合、贵金属沉积等。目前对氧化钛的掺杂方法集中在非金属离子掺杂, 其中 B 元素掺杂被认为具有较好的可见光催化活性。这是由于:(1) B 元素处在金属和非金属的边界位置, 因而具有非金属与金属的双重性质。(2) B 原子具有原子半径小、电负性大和化学性质较活泼等优点, 可能较容易实现有效掺杂。

本课题采用了溶胶凝胶法来制备 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体, 以甲基橙( $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$ )作为被降解液, 在可见光照射下进行光催化降解, 详细考察了不同 pH 值, B 掺杂量, 催化剂加入量以及煅烧温度对  $\text{TiO}_2$  光催化降解甲基橙的影响, 以便找到纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解甲基橙的最优条件, 为纳米  $\text{TiO}_2$  的实际应用奠定基础。

## 2 文献综述

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 的晶体结构

$\text{TiO}_2$  是一种多晶型的化合物, 在自然界中存在三种结晶状态: 金红石型(Rutile)、锐钛矿型(Anatase)和板钛型(Brookite)。前两种结构都属于四方晶系, 锐钛矿则具有近似规则的八面体结构; 金红石相晶体细长, 呈菱形, 是  $\text{TiO}_2$  的热稳定相, 对称性也最高; 板钛矿属斜方晶系, 在自然界中是稀缺的, 由于其特殊的制备条件, 较差的晶相稳定性, 没有太多的研究。因此用于光催化研究的主要为锐钛矿和金红石型  $\text{TiO}_2$ <sup>[5]</sup>。

$\text{TiO}_2$  金红石型和锐钛型晶体结构同属于四方晶系, 都由  $[\text{TiO}_6]$  八面体连接, 但两者的八面体畸变水平和八面体联接方式存在差别, 即  $\text{TiO}_2$  原子排列方式不同。图 2.1 显示了这两种晶型的单元构造, 每个  $\text{Ti}^{4+}$  均被 6 个  $\text{O}_2^-$  构成的八面体所包围。金红石型  $\text{TiO}_2$  的八面体不规则, 略显斜方晶型, 其每一个八面体与四周 10 个八面体连接(2 个共边, 8 个共顶角); 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的八面体呈明显的斜方晶型畸变, 对称性低于前者, 每一个八面体与四周 8 个八面体连接(4 个共边, 4 个共顶角)。微妙的结构差异使得这两种晶型存在不同的质量密度及电子能带结构。

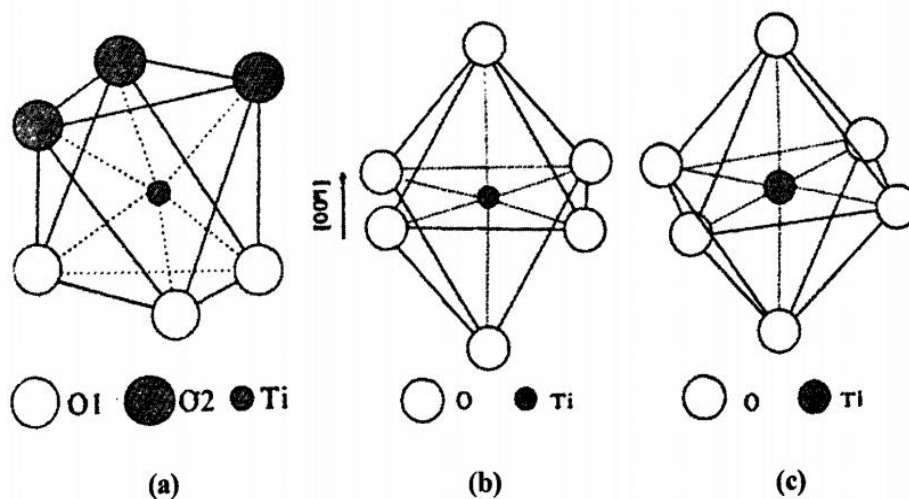


图 2-1 板钛矿(a)、锐钛矿(b)、金红石(c)  $\text{TiO}_2$  的八面体晶体结构

Figure 2-1 Crystal structures of  $\text{TiO}_2$  (a) Brookite、(b) Anatase、(c) Rutile

锐钛型  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高, 是因为: (1) 锐钛型  $\text{TiO}_2$  的带隙能为 3.2 eV, 金红石型  $\text{TiO}_2$  的带隙能为 3.0 eV, 因为锐钛型  $\text{TiO}_2$  的带隙相对与金红石型较高, 故其电子-空穴对的电位更正或更负, 因而具备较高的氧化



能力。(2)锐钛型  $\text{TiO}_2$  表面吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  及  $\cdot\text{OH}$  的能力较强,而在光催化反应中表面吸附能力对催化活性的影响很大,较强的吸附能力更有利其活性<sup>[6,7,8]</sup>。

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 的光催化原理

半导体的能带由布满电子的低能价带(VB)和空的高能导带(CB)构成,禁带存在于价带和导带之间,其光催化的基本原理如图 2-2 所示<sup>[9]</sup>。当大于或等于带隙能( $E_g$ )的光子能量被半导体吸收后激发了价带上的电子使其跃迁至导带,同时在价带上产生对应的空穴,从而构成光生电子( $e^-$ )-空穴( $h^+$ )对,但由于其寿命很短(ns 级),因此我们希望它们能在存活期内,尽快迁移到半导体的表面;部分光生电子与空穴迁移到表面后重新复合而猝灭(如过程 A),部分光生电子与空穴迁移过程中还未到表面就直接复合猝灭(如过程 B)。到达表面而没有复合的光生电子与表面吸附的  $\text{O}_2$  作用生成拥有强氧化性的物种(如过程 C),比如  $\cdot\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{HO}_2$  等,或者直接与水作用产生  $\text{H}_2$ ;而到达表面没有复合的光生的空穴与吸附在表面的  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$  发生作用生成强氧化性物种  $\cdot\text{HO}$  等,或者直接将吸附在表面的有机物氧化分解成无机小分子。包括染料、农药、表面活性剂、酚类、氰化物、卤代有机物、多环芳烃在内的等大部分有机污染物都能被由光生电子和空穴产生的强氧化性物种所氧化,从而可以达到光催化降解的目的<sup>[10]</sup>。

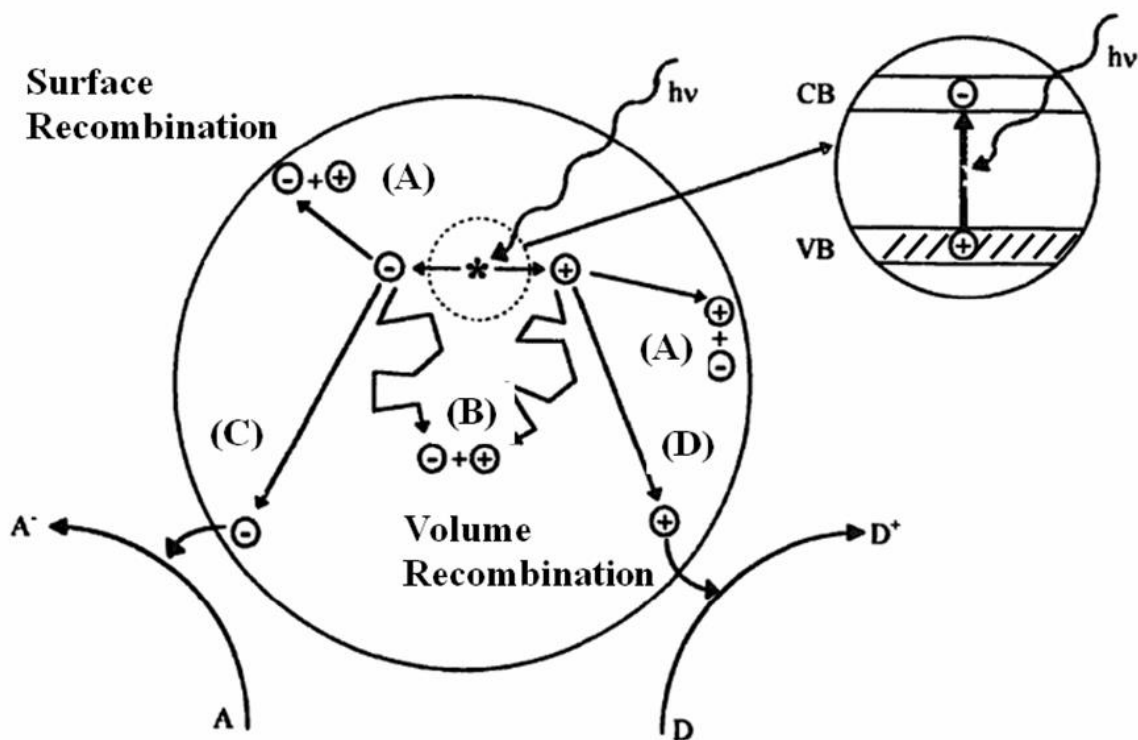
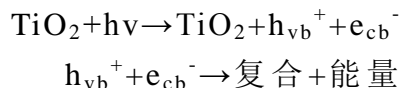


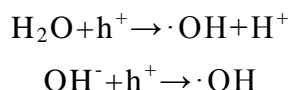
图 2-2 半导体中电子激发及迁移过程示意图

Figure 2-2 Electron excitation and transference of semiconductor

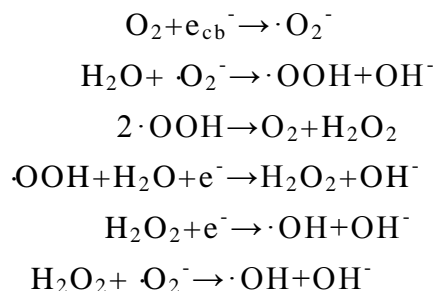
锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带隙能为  $3.2\text{eV}$ ，即等于波长为  $387.5\text{nm}$  的光子能量，价带上的电子当被小于或等于  $387.5\text{nm}$  的光线照射后，其跃迁至导带，同时在价带上生成相应的空穴，激发态的导带电子和价带空穴又能重新结合，反应如下：



而电子和空穴的重新结合能够被合适的俘获剂或表面缺陷态抑制，在它们复合猝灭之前，就能够在催化剂表面发生氧化还原反应。价带空穴可以夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子，活化并被氧化原本不吸收光的物质，大多数光催化氧化反应都是直接或间接利用空穴的氧化特性，与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应，产生具有强氧化性的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )。



表面吸附的氧分子与电子反应，不仅能够生成超氧离子自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )，还是表面羟基自由基的另外一个来源，具体反应式如下：



由反应式可以看出，非常活泼的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )、超氧离子自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 和  $\cdot\text{HO}_2$  自由基<sup>[11]</sup>等氧化性很强的自由基都在反应中生成了，这些强氧化性物质能够将各种有机物逐步降解为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子，从而达到净化污水的目的。

## 2.3 纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备

经过几十年的发展，出现了大量制备纳米  $\text{TiO}_2$  的方法，各有其优缺点。总结起来可以分为液相法、气相法和固相法。

### 2.3.1 液相法

液相法是合成  $\text{TiO}_2$  纳米微粒的典型方法，其中应用最广泛的是溶胶-凝胶法<sup>[12-14]</sup>。该方法自 20 世纪 80 年代起，逐渐发展起来的一种制备材料的湿化学方法，特点是能够借助低温化学手段控制和剪裁材料的显微结

构。该法在材料合成领域内的巨大应用价值,吸引了越来越多的学者。选用溶胶—凝胶工艺合成纳米粉体,具有反应温度低(通常在常温下进行)、配置简单、进程可控可调、工艺易于重复等优点;同时,因生成凝胶,由于颗粒间结构的固定化,还可有效抑制颗粒的生成和凝并过程,因而所制得的粉体粒度细且单分散性好。

钛醇盐  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  ( $\text{R}=-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ ) 通常被用作制备纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的原料,主要过程是:钛醇盐溶解在溶剂中,构成均匀的溶液,以确保钛醇盐的水解反应在分子均匀的水平上顺利进行,鉴于钛醇盐在水中溶解度不大,醇(乙醇、丙醇、丁醇等)通常被选择作为溶剂;钛醇盐与水发生水解反应的同时,失水和缩聚反应也在进行,生成物聚集成  $1\text{nm}$  左右的粒子并形成溶胶;陈化之后,溶胶凝胶形成三维网络;凝胶经干燥处理除去残存水分、有机基团和有机溶剂,得到干凝胶,研磨,煅烧,以除去化学吸附的羟基和烷基团以及物理吸附的有机溶剂和水,得到纳米  $\text{TiO}_2$  粉体。其中的反应过程为:

水解反应:  $\text{Ti}(\text{OR})_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_{(4-n)}(\text{OH})_n + n\text{ROH}$

缩聚反应:  $2\text{TiOH} \rightarrow \text{TiOTi} + \text{H}_2\text{O}$  (失水缩聚)

$\text{TiOR} + \text{HOTi} \rightarrow \text{TiOTi} + \text{ROH}$  (失醇反应)

溶剂化反应:  $\text{Ti}(\text{OR})_4 + m\text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{Ti}(\text{OR})_{(4-m)}(\text{OR}')_m + m\text{R}'\text{OH}$

水解反应可能是水分子的氢可与 OR 基的氧通过氢键引起的;也可能涵盖对金属离子的配位。在溶液中,缩聚反应由原钛酸和负一价的原钛酸离子发生,生成钛酸二聚体,并进一步作用形成三聚体、四聚体等多钛酸。在形成多钛酸时,在链的中部也可能形成  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  键,从而得到支链多钛酸。而多钛酸能够进一步聚合形成胶态二氧化钛。需要注意一点的是,由于钛醇盐的水解活性很高,所以需要加抑制剂来缓解其水解速率。经常使用的抑制剂有盐酸、冰乙酸、硝酸等。

当然,在液相法中除了溶胶—凝胶法之外还存在其他的方法。在这里仅给大家简要的介绍几种:

#### (1) 胶溶法<sup>[15]</sup>

通常以硫酸氧钛为原料,加酸使其生成溶胶,经表面活性剂处理,得到浆状胶粒,而后通过热处理使之分解便可得到纳米  $\text{TiO}_2$  粒子。其反应原理如下:

沉淀反应:  $\text{TiO}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+$

$\text{TiO}(\text{OH})^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})_2 \downarrow$

溶胶反应:  $\text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiO}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O}$

热解反应:  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

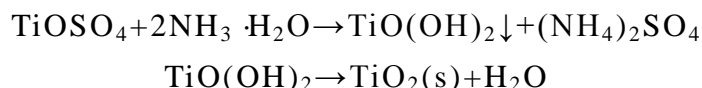
用该法制备的  $\text{TiO}_2$  粉体的分散性和烧结活性虽好,但本钱高,难以大量生

产。

## (2)沉淀法<sup>[16-18]</sup>

### ①直接沉淀法

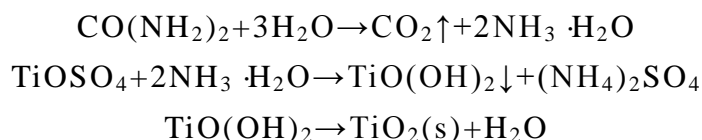
通常以硫酸氧钛为原料,以氨水为沉淀剂,生成 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 沉淀,然后经过滤、干燥,高温热处理分解便可制得纳米 $\text{TiO}_2$ ,其反应机理为:



虽然该法工艺简单,技术要求不高,本钱低,但沉淀处理是困难的,而且制得的纳米 $\text{TiO}_2$ 的粒度分布较宽,容易引入杂质。

### ②均匀沉淀法

该法是通过掺入某种物质(如尿素), $\text{TiOSO}_4$ 其实并不直接与该物质发生反应,而是通过该物质在溶液中的化学反应,缓慢均匀地释放出沉淀剂(如氨水),沉淀剂再与 $\text{TiOSO}_4$ 发生沉淀反应,将沉淀物过滤洗涤后进行热处理(约 $900^\circ\text{C}$ ),便可得 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒。反应原理为:



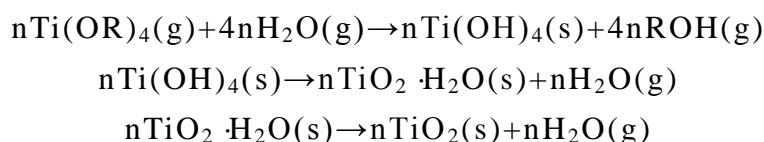
虽然该法得到的产品颗粒均匀、致密,但是操作繁琐费时,不适于大量生产。

## 2.3.2 气相法

气相的方法主要有气相水解法、气相热解法、气相氢氧火焰法。可实现连续生产,快速反应的气相法,所得的 $\text{TiO}_2$ 分散性好、表面活性大;缺点是对反应温度等工艺参数的准确性要求太高,导致产品成本高。

### (1)气相水解法<sup>[19]</sup>

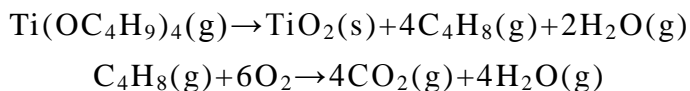
该法一般以钛醇盐为原料,通过加热使其气化,预热后用氮气、氦气作载气把钛醇盐蒸气导入热分解炉,进行反应,其反应式为:



纳米 $\text{TiO}_2$ 的粒径和形状可以通过改变蒸汽的停留时间、摩尔比、流速、浓度以及反应温度对其进行调节。该工艺可在较低的温度下进行,能源消耗小,对设备的材质要求也不高,适合连续生产。

### (2)气相热解法<sup>[20]</sup>

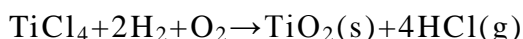
一般选用简易的单温炉,在真空或惰性氛围下加热至所需温度后,通入反应气体,使之反应,最后在反应区生成纳米 $\text{TiO}_2$ 。其反应式为:



虽然该法制备的纳米 $\text{TiO}_2$ 化学活性高,分散性好,但投资大,成本高。难以大量生产。

### (3)气相氢氧火焰法<sup>[21-22]</sup>

该法以 $\text{TiCl}_4$ 为原料,在氢氧焰中( $700\sim 1000^\circ\text{C}$ )导入 $\text{TiCl}_4$ 气体进行高温水解用于制取纳米 $\text{TiO}_2$ ,其化学反应式为:



该法制备的纳米 $\text{TiO}_2$ 通常是锐钛型和金红石型的混晶型,产品纯度高、粒径小、表面活性大、团聚程度较小。这种方法的优点是自动化程度高,但对温度和设备材质的要求比较高,需要精确控制工艺参数,因此产品成本是比较高的。

### 2.3.3 固相法

固相法<sup>[23]</sup>目前使用不多,如球磨法,借助机械力的作用对固体材料进行碾磨粉碎以得到产物。A.Gajovic等利用行星式球磨机以99%(质量分数)锐钛矿的 $\text{TiO}_2$ 作为原料,制备出混合相纳米 $\text{TiO}_2$ 晶体。这种方法工艺简单、产率高、本钱低,可进行批量,但制得的纳米 $\text{TiO}_2$ 粒径分布不太理想。

## 2.4 $\text{TiO}_2$ 光催化材料存在的问题

$\text{TiO}_2$ 光催化材料因其耐光腐蚀、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物没有毒害、成本低<sup>[24-29]</sup>等优点,逐渐成为人们研究的重点。然而, $\text{TiO}_2$ 光催化材料仍存在一些问题,使其在推广实践中受到极大的阻碍,目前妨碍 $\text{TiO}_2$ 光催化材料发展的<sup>[30]</sup>主要问题包括如下两点:

(1)光响应范围窄。因为其禁带宽度较宽为 $3.2\text{eV}$ ,仅能吸收利用太阳光中波长小于 $387\text{nm}$ 的紫外光,利用太阳能的效率非常低。唯有拓展它的可见光响应范围才能从本质上提高 $\text{TiO}_2$ 的光催化活性。

(2)量子效率低。由于材料本身的局限, $\text{TiO}_2$ 光催化材料受光激发后产生的电子一空穴对数量并不是很多。另外,纳米 $\text{TiO}_2$ 晶格缺陷也容易成为光生空穴和光生电子的复合中心,光生载流子很容易重新复合,从而导致 $\text{TiO}_2$ 光催化材料整体的量子转化效率低。

## 2.5 离子掺杂 $\text{TiO}_2$ 研究现状

$\text{TiO}_2$ 半导体的带隙能较宽,光响应范围较窄,不能充分利用太阳光,而且其光生电子-空穴对的复合几率比较高。对 $\text{TiO}_2$ 光催化剂进行改性可以为上述问题提供一个解决途径,即通过改变粒子结构与表面性质,扩大

光响应范围,降低载流子的复合率提高量子效率。而离子掺杂是对  $\text{TiO}_2$  进行改性的一个重要手段。离子掺杂<sup>[31-33]</sup>是利用物理或化学方法,将离子掺入到  $\text{TiO}_2$  晶格内部,从而在其晶格中引入新电荷,形成缺陷或改变晶格类型,光生电子和空穴的运动状态受其影响,形成掺杂能级,减少禁带宽度,最终使  $\text{TiO}_2$  的光催化活性发生改变。掺杂离子后  $\text{TiO}_2$  的光催化效率得以提高的原因可能为如下几点:①掺杂能够形成捕获中心,价态高于  $\text{Ti}^{4+}$  的金属离子捕获电子,低于  $\text{Ti}^{4+}$  的金属离子捕获空穴,减少电子-空穴复合;②掺杂能够形成掺杂能级,使能量较小的光子也能激发掺杂能级上捕获的  $e^-$  和  $h^+$ ,提高光子的利用率;③掺杂可以使载流子的扩散长度增大,延长了电子和空穴的寿命,减少复合;④掺杂能够形成晶格缺陷,有利于形成更多的  $\text{Ti}^{3+}$  活性中心。当下  $\text{TiO}_2$  光催化剂离子掺杂主要包括金属离子掺杂与非金属离子掺杂。

(1)金属离子掺杂:将少量的金属离子掺杂到  $\text{TiO}_2$  晶格中,这些金属离子的引入必然使得  $\text{TiO}_2$  的结晶度发生变化或在其表面形成杂质缺陷,从而产生捕获阱,延长了载流子的复合时间,降低了  $e^-$  和  $h^+$  复合几率。金属掺杂虽然是改性  $\text{TiO}_2$  的重要方法,但是金属元素的掺杂量存在一个最佳值,掺杂量太少则不足以改进  $\text{TiO}_2$ ,掺杂量过大则会使金属离子不能顺利地进入到  $\text{TiO}_2$  晶格中,过多的金属离子只能堆积在  $\text{TiO}_2$  的表面,这样反而容易造成电子-空穴的复合。

(2)非金属离子掺杂:尽管  $\text{TiO}_2$  的可见光活性可以通过掺杂金属得到提高,但却难以避免降低其紫外光催化活性,并且金属离子的掺杂或多或少会影响催化剂的化学稳定性,因此科学家们逐渐把目光移向非金属离子,利用非金属离子对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性成为近年来研究的焦点,非金属离子掺杂通常包括非金属元素取代  $\text{TiO}_2$  的部分氧空位或在  $\text{TiO}_2$  晶格中引入氧空位,从而减小  $\text{TiO}_2$  的带隙,拓展可见光的响应范围。最近的研究显示,利用非金属对  $\text{TiO}_2$  掺杂可以比较好的延伸其光谱响应范围,非金属离子已成为  $\text{TiO}_2$  可见光研究领域内最具前景的方向之一,使用非金属元素掺杂来实现  $\text{TiO}_2$  的可见光催化,一个最大的优势是在增强了  $\text{TiO}_2$  的可见光催化活性的同时不影响其紫外光的催化活性。

## 2.6 非金属掺杂 $\text{TiO}_2$ 可见光催化剂的研究进展

根据能带结构理论, $\text{TiO}_2$  中的金属离子( $\text{Ti}^{4+}$ )的 d 轨道能级和非金属离子( $\text{O}^{2-}$ )的 p 轨道能级决定着其导带和价带的能级。因此,参照这个理论我们可以选择三种办法来达到缩小  $\text{TiO}_2$  禁带宽度的目的:提高  $\text{TiO}_2$  的价带,降低其导带,或者二者并用。因为  $\text{TiO}_2$  的导带电位( $-0.52\text{eV}$ )本就降低,所以降低的空间比较小;而其价带电位( $+2.53\text{eV}$ )比较低,提高的空间显然比

$\text{TiO}_2$  的导带电位大。由于非金属元素(如 N,S,C,B 等)的 P 轨道比 O 的 P 轨道能量高,因此可以通过取代晶格 O 的方法,相应的就可以减小  $\text{TiO}_2$  的带隙。此外,考虑到和 O 元素半径接近的元素可能更易于取代  $\text{TiO}_2$  晶格中的 O 原子,因此,从最近的研究报道来看,用来改性  $\text{TiO}_2$  的非金属元素主要 C,N,S,B 和卤族元素等,通过这些元素掺杂引起的各种性能效果相对较为明显。首先,由于 B 元素处在金属和非金属的边界位置,因而可能具有金属和非金属的双重性质;其次,由于和氧元素的半径相近而且 B 的电负性较大,化学性质较活泼,相对比较可能更容易取代  $\text{TiO}_2$  中的 O 原子,因而近几年来,越来越多的研究学者尝试用非金属元素 B 对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性,以提高其光催化活性。

## 2.7 硼掺杂的制备方法

B 掺杂是近来发现的制备具有可见光光催化活性的  $\text{TiO}_2$  粉体光催化剂的有效方法,使用 B 掺杂能够在一定程度上克服金属掺杂的缺点,其主要制备方法有:

### 2.7.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法<sup>[34]</sup>是制备 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  催化剂最常用的方法,其特点是反应温度低(一般在室温下)、设备简单、工艺可控可重复性。并且形成的颗粒具有均匀的结构。此法采用的钛源包括钛无机盐如  $\text{TiCl}_4$  以及钛醇盐如钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯等,用作硼源的物质主要是硼酸和硼酸三乙酯。如 Moon 等在乙醇溶液中混溶适量的钛酸丁酯和硼酸三乙酯,而后加入乙酰丙酮和水,陈化后形成黄色凝胶,最后在不同温度下煅烧凝胶形成 B 掺杂的  $\text{TiO}_2$  催化剂产物。Jung 等在合成  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂时,也是采用钛酸丁酯作为钛源,硼源换成了硼酸,然后慢慢加入正硅酸乙酯,陈化、焙烧后形成三元复合催化剂。然而 B 在  $\text{TiO}_2$  晶格中的掺杂量是有限的,如果加入的 B 过多, B 离子就会从  $\text{TiO}_2$  晶体内部析出使颗粒表面形成  $\text{B}_2\text{O}_3$  新相。

### 2.7.2 机械-化学法

目前,使用机械-化学法<sup>[35]</sup>合成纳米催化剂主要靠两种方法:气流冲击法和研磨法。研磨法是机械-化学法中 B 掺杂  $\text{TiO}_2$  的主要方法。Zaleska 等在玛瑙研钵中充分研磨纯  $\text{TiO}_2$  与硼酸三乙酯或硼酸,然后在不同温度下焙烧含不同硼掺杂量的  $\text{TiO}_2$  催化剂。尽管机械-化学法的制备过程简单,但因为受力不均,产物的粒径分布及掺杂元素的分散程度非常不好。

### 2.7.3 气溶胶辅助流法

气溶胶辅助流法<sup>[35]</sup>合成产物的粒度分布是均匀的,因为物是在溶液中进行前处理。Huang等最初将四氯化钛和硼酸溶于4℃的蒸馏水,经过强烈搅拌后由1.7MHz的喷雾器中喷出,喷出物随着气流在有600℃恒温壁炉的石英管中流动1.5h,产物经离心洗涤后烘干即得B掺杂TiO<sub>2</sub>的光催化剂。

## 2.8 本课题研究的目、意义及内容

### 2.8.1 本论文的研究目的和意义

二氧化钛作为光催化剂,即可用来处理污水,也可用来净化室内空气,还可以用来杀毒灭菌,在环保领域和现实生活中有着广阔的应用前景。近年来,随着经济的高速增长和全球一体化的加快,能源危机和环境污染已成为困扰各国的问题。在我国,每年的污水排放量已达到700亿吨,7大水系中起码有一半的河段被有机物或金属离子污染,严重的水污染亟待解决。因而如何利用各种技术争取在较短的时间里将难降解有毒性的有机污染物氧化分解为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,使之完全无害化,不产生二次污染已成为世界各国研究的共同目标之一。水污染物,特别是有机污染物在水中存在的时间长、范围广、危害大。尽管生物处理法以其处理设备简单、运行费用低的优势被广泛用于生活污水和工业废水的处理上,但该方法具有处理时间长、设备占地面积大、对一些难以生化降解的有机物处理效果不佳等缺点。而以纳米二氧化钛为主要催化剂的光催化技术正在以其特有的优势引起国内外学者的广泛关注。

但是二氧化钛的性能还有待进一步的完善和提高,本论文的目的是通过尝试用非金属元素B对TiO<sub>2</sub>进行掺杂改性,以求达到如下要求:

- (1) 通过B掺杂拓宽TiO<sub>2</sub>光催化剂对光的利用范围,使其具备可见光活性。
- (2) 找出B掺杂在可见光下的最优降解条件。

### 2.8.2 本论文研究的内容

基于上述目的,论文决定开展以下几方面的研究内容:

- (1) 采用溶胶-凝胶法以硼酸为硼源制备一系列性能优良的前驱体掺硼TiO<sub>2</sub>;
- (2) 在可见光光源的照射下进行光催化降解甲基橙实验,研究不同pH值、掺杂量、催化剂加入量、煅烧温度对TiO<sub>2</sub>可见光催化活性的影响;
- (3) 用XRD对硼掺杂纳米TiO<sub>2</sub>粉体进行性能表征。



### 3 实验过程与方法

#### 3.1 实验原料与仪器

##### 3.1.1 实验原料

表 3-1 实验原料及来源

Tab 3-1 raw materials and sources

名称	化学式	生产厂家
钛酸四正丁酯	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	国药集团化学试剂有限公司
硼酸	$H_3BO_3$	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	$C_2H_5OH$	国药集团化学试剂有限公司
冰乙酸	$CH_3COOH$	国药集团化学试剂有限公司
甲基橙	$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$	国药集团化学试剂有限公司
蒸馏水	$H_2O$	自制

##### 3.1.2 主要实验设备

表 3-2 实验用主要设备仪器名称及型号

Tab3-2 Experimental equipment Instrument name and model

名称	型号	生产厂家
恒温磁力搅拌器	HJ-3	江苏金坛市中大仪器厂
马弗炉	SX-4-10	上海实验电炉厂
电子天平	JA2003	上海精科天平仪器厂
电热鼓风干燥箱	DHG-9101	上海三发科学仪器有限公司
离心沉淀器	800 型	江苏金坛市中大仪器厂
数显水浴锅	HH-S2	金坛市金南仪器有限公司
分光光度计	721 型	上海第三分析仪器厂
高效节能日光灯	18W	广东省中山市横栏镇希雅特 照明电器厂
X-射线衍射仪	Rigaku-Dmax 2500	日本理学公司
热重分析仪	STA409	德国 NETZSCH
透射电子显微镜	JEM—2010	日本 JEOL 公司

#### 3.2 实验设计

##### 3.2.1 溶胶-凝胶法制备掺 B 纳米 $TiO_2$ 粉体

粉体制备过程如下：

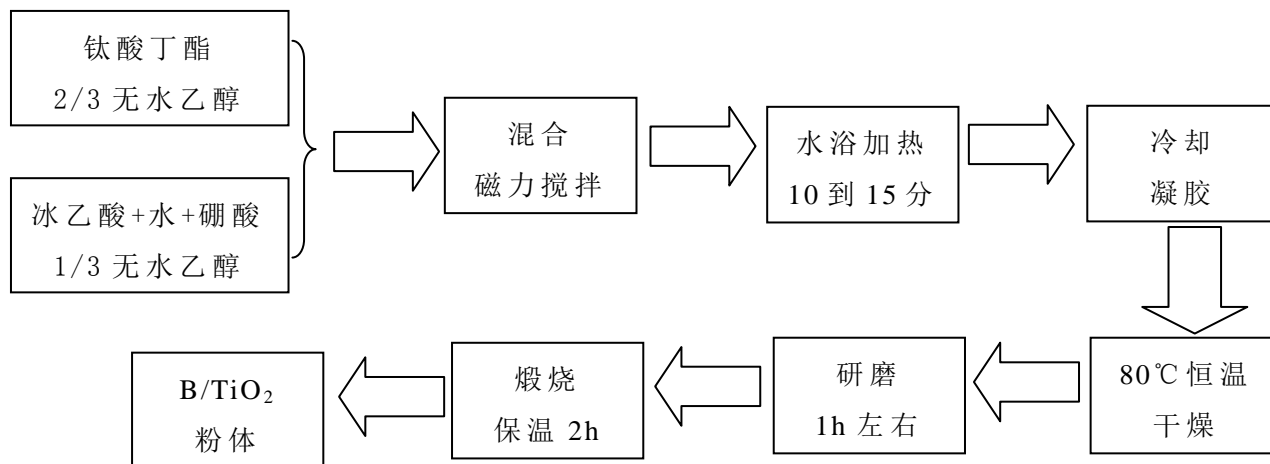


图 3-1 制备硼掺杂纳米二氧化钛粉体流程图

Figure3-1 The process flow sheet of Boron doped  $\text{TiO}_2$  powder

操作步骤如下：

- 1、在室温下，取  $0.03\text{mol}$  的钛酸丁酯与  $9.2\text{ml}$  的无水乙醇相溶，充分搅拌  $10\text{min}$  使其均匀混合配制成 A 溶液。将  $4.6\text{ml}$  的无水乙醇与  $5\text{ml}$  冰乙酸以及适量的蒸馏水混合，此时可按一定掺杂比例加入硼酸，充分搅拌  $10\text{min}$  配制成 B 溶液。A、B 溶液同时搅拌。
- 2、在室温条件下，向搅拌过程中的 A 溶液内缓慢滴加 B 溶液，待滴加后继续搅拌一段时间。
- 3、在搅拌过程中，准备好水浴锅，使其升温至  $80^\circ\text{C}$ 。把所得的搅拌液放入  $80^\circ\text{C}$  的水浴锅中一段时间使其凝胶，再把所得的湿胶体放入干燥箱中进行  $80^\circ\text{C}$  恒温干燥，得到淡黄色的干胶粒。
- 4、将胶粒进行研磨后放入节能式电炉中在不同温度下进行煅烧，保温  $2\text{h}$ ，电炉的升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最终得到  $\text{B}/\text{TiO}_2$  纳米粉体。纯  $\text{TiO}_2$  纳米粉体按上述方法制备，但不加硼酸。

### 3.2.2 光催化降解实验

#### 1、甲基橙的性质

甲基橙是一种橙黄色粉末或鳞片状结晶，稍溶于水而呈黄色，易溶于热水，溶液呈金黄色，在  $3.1 < \text{pH} < 4.4$  时呈橙色， $\text{pH} < 3.1$  时变红，在乙醇中几乎不溶，是一种重要的酸碱指示剂和生物染料，当前已经普遍应用于生产和科学研究中。由于在生产中大量的使用，故而排放的废液较多，但甲基橙本身难以被生物分解，活性炭也只能对其转移，无法彻底分解，因此甲基橙是一种十分难降解的废料，可被普遍用于模板反应物并用来作催化剂光催化活性的评价。

## 2、采用甲基橙溶液的原因

本实验采取甲基橙溶液的主要原因如下：

(1) 它的分子中含有苯环，其中的偶氮和醌式结构在酸性或碱性条件下是染料化合物的主体结构，因此，以甲基橙作为染料模型化合物具有一定的代表性。

(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) 甲基橙能够吸收一定的可见光，其吸光度和含量在一定范围内成线性关系，符合朗伯-比尔定律，含量易于测定

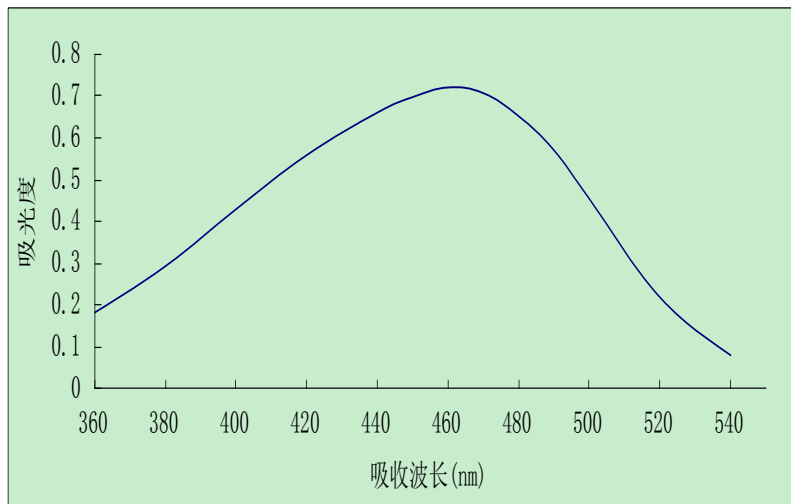
(4) 国内外关于甲基橙的光催化降解报道较多，为本文的研究奠定了一定的机理基础。

纳米  $\text{TiO}_2$  粉体作为催化剂，甲基橙首先被吸附在纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的表面，然后被  $\text{TiO}_2$  表面生成的氧化基团氧化降解。

## 3、甲基橙溶液曲线的绘制

测定一系列不同浓度标准溶液的吸光度，以吸光度为纵坐标，标准溶液浓度为横坐标，得到一条曲线，称为标准曲线或工作曲线。在实际情况中，特别是溶液浓度过高时，常会出现标准曲线偏离直线的现象，称为偏离比尔定律。

### (1) 甲基橙最大波长的确定



3-2 甲基橙在不同波长下的吸光度曲线

Figure3-2 methyl orange absorption of different wavelengths

采用 721 型可见分光光度计，20mm 比色皿在 520-740nm 的波长范围内对甲基橙溶液进行动态扫描，得到其在最大吸收波长处的吸光光度值  $A$ ，见图 3-2。

如图可以发现甲基橙溶液在  $\lambda = 460\text{nm}$  处有最大吸收，即其最大吸收波长  $\lambda = 460\text{nm}$ ，因此本研究中测量甲基橙溶液的吸光度时，扫描波长定为

460nm。

### (2) 甲基橙的标准曲线绘制

国内外不少研究均是采用甲基橙作为模拟污染物对  $\text{TiO}_2$  光催化性能进行考察，故此为减少误差，要求绘制甲基橙的标准曲线图。

分别配置 2, 4, 6, 8, 10mg/L 甲基橙标准溶液，来测试它们的吸光度，在最大吸收波长处测得的甲基橙溶液的标准曲线如图 3-3 所示。本实验所选浓度范围均在所测量的标准曲线上。

由于甲基橙溶液在可见光下对光有一定的吸收，而实验中所使用的甲基橙溶液都是自己配置的，为减少误差，故做其标准曲线。根据甲基橙浓度吸光度标准曲线，由取样溶液的吸光度即可对应出其浓度值，从而计算其降解率。即  $r = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\%$ 。

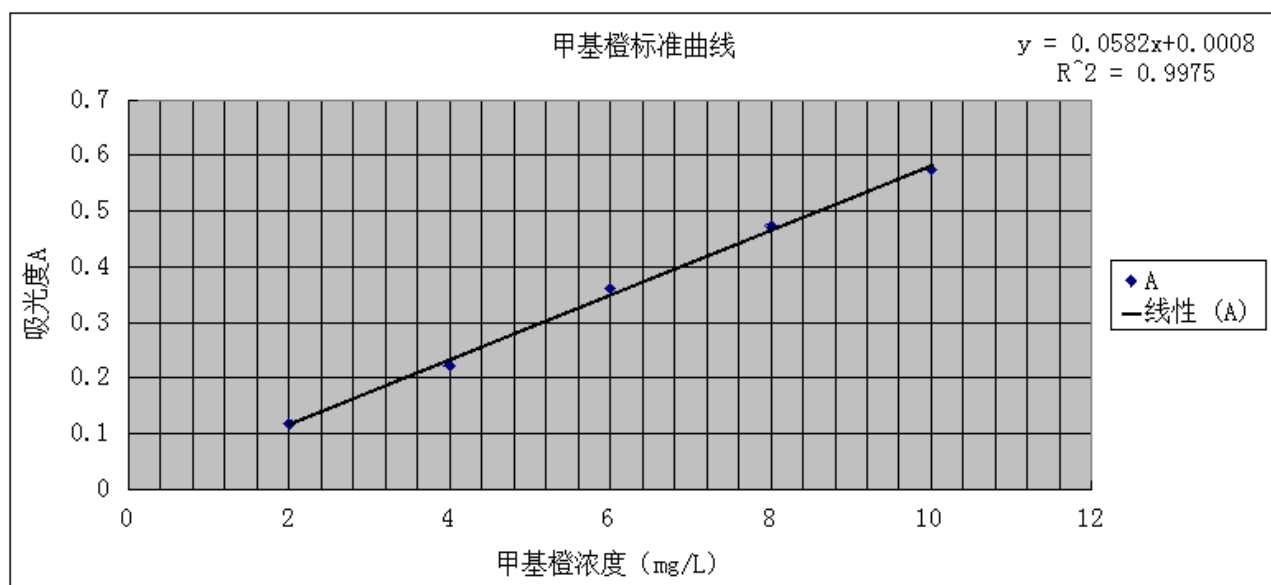


图 3-3 甲基橙标准曲线图

Figure3-3 methyl orange standard curve

### (3) 反应装置

在进行光催化降解实验时把 B/ $\text{TiO}_2$  粉体置于盛有甲基橙溶液的反应器中，在反应器上方大约 8cm 处悬挂一曰光灯，对甲基橙溶液进行光降解。反应装置示意图见图 3-4。

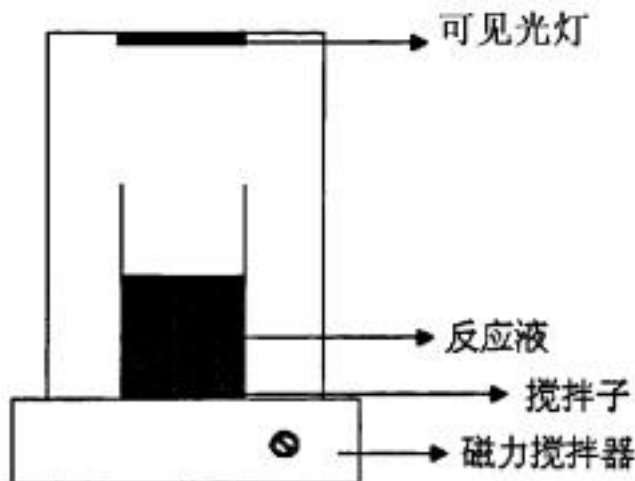


图 3-4 光催化降解实验反应装置

Figure 3-4 Photocatalytic Degradation experimental reactor

#### (4) 光催化降解实验方案

本文选用甲基橙溶液来评价所制得的硼掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化剂在可见光下的催化降解效果。光源为 18W 高效节能日光灯，其波长在可见光区。

实验步骤如下：

- 1、取两只同样大小的烧杯分别量取甲基橙溶液 25ml。
- 2、分别取一定量的粉体加入到烧杯中，分别调节两杯试液的 pH 至一合适值，在烧杯中加入搅拌子。
- 3、将（2）所制得的悬浮液放置在磁力搅拌器上，开启搅拌器遮光搅拌半个小时，以使 B/ $\text{TiO}_2$  光催化剂在溶液中分布均匀。
- 4、静置溶液 7min，以使溶液的表面悬浮颗粒沉淀下去。分别取少许试液离心分离 10min，取出表层清液。
- 5、将（4）中清液通过分光光度计分别测量其吸光度  $A_0$ 。
- 6、将离心管中剩余的试液分别倒进两杯烧杯，再开启磁力搅拌器，用 18W 高效节能灯光催化两个小时。之后重复 4 和 5，得到其吸光度  $A_2$ 。
- 7、计算光催化剂的降解率（r），根据样品光催化降解前后的吸光值变化公式求得 r。计算公式如下：

$$r = [(A_0 - A_2) / A_0] \times 100\%$$

$A_2$  是光照时间为 t 时甲基橙的吸光度； $A_0$  为光照前甲基橙的吸光度。

### 3.3. X 射线衍射分析（XRD）

X 射线衍射分析在确定物质的晶体结构、定性定量的分析物相、精确测定点阵常数、研究晶体取向等方面是最有效、最准确的方法。还可通过线性分析及应用动力学理论研究晶体中的缺陷、由漫散射强度研究非晶态

物质的结构，利用小角度散射强度分布测定大分子结构及微粒尺寸等。X射线衍射分析的特点为：它所反映出的信息是大量原子散射行为的统计结果，此结果与材料的宏观性能有良好的对应关系。它的不足之处是它不能给出材料内实际存在的微观成分和结构的不均匀性的资料，不能分析微区的形貌、化学成分以及元素离子的存在状态。

采用日本理学Rigaku-Dmax 2500 X射线仪，以Cu-- $\alpha$ 为辐射源，分析粉体的物相结构，并依据Debye-Scherrer 公式估算其晶粒尺寸。

## 4 结果分析及讨论

### 4.1 光催化剂的晶型结构

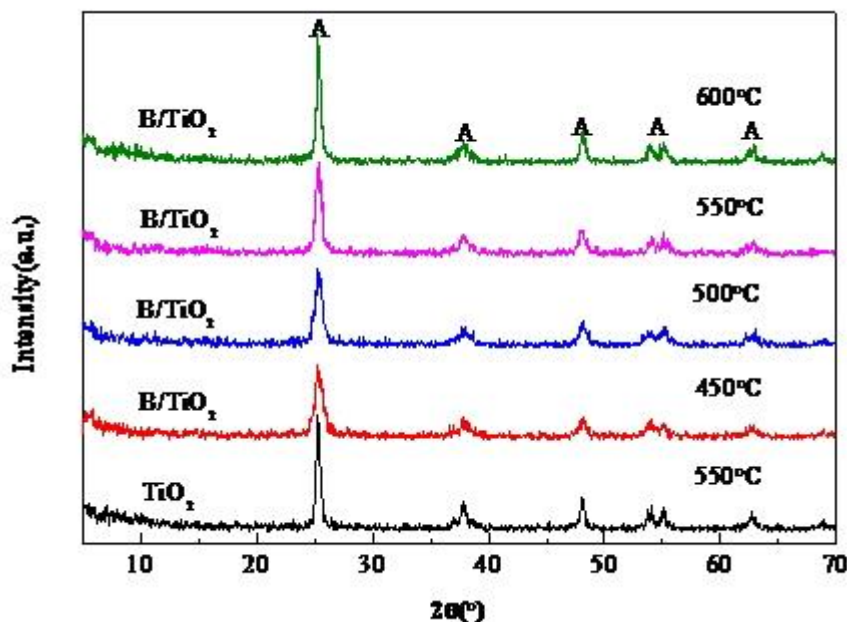


图4-1 不同煅烧温度下样品的XRD图谱

Figure4-1 XRD patterns of samples at different calcined temperature

图4-1为不同温度煅烧下所得到的B掺杂量为1.5%（质量分数）的TiO<sub>2</sub>纳米粉体的XRD图谱，从图中可以看出在450℃至600℃的煅烧温度范围内，不同煅烧温度下的B/TiO<sub>2</sub>衍射峰与锐钛矿型TiO<sub>2</sub>衍射峰基本吻合，没发现B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和TiB<sub>2</sub>的特征峰，说明在450℃至600℃时，样品已经晶化，为锐钛矿型晶相；并且此煅烧温度范围内B的掺入并未改变TiO<sub>2</sub>的晶型。随着煅烧温度的增加，衍射峰由弱变强，说明随着温度的提高，B/TiO<sub>2</sub>粉体的结晶度逐渐提高，晶粒逐渐长大。根据Scherrer公式估算，从450℃至600℃的B/TiO<sub>2</sub>粉体的晶粒尺寸分别为12.6nm，12.9nm，16.3nm，23.4nm。另外，纯TiO<sub>2</sub>粉体在550℃下的晶粒尺寸由Scherrer公式估算约为21.9nm，而B/TiO<sub>2</sub>粉体在550℃下的晶粒尺寸约为16.3nm，这就说明了B的掺入对TiO<sub>2</sub>晶粒的生长有一定的抑制作用。

### 4.2 光催化剂的性能测试结果

对B/TiO<sub>2</sub>样品在可见光下降解甲基橙溶液考察其光催化性能，结果发现：硼掺杂纳米TiO<sub>2</sub>均在不同程度上提高了TiO<sub>2</sub>的光催化性能，降解液的

pH值、硼的掺杂量、催化剂加入量和催化剂的煅烧温度是影响其光催化性能的主要因素。

#### 4.2.1 pH值的影响

为了考察pH值对试样光催化性能的影响，本实验用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $\text{NaOH}$ 溶液分别将25ml浓度为11mg/L的甲基橙的pH值调制为2、4、6、8、10，由于根据有关文献记载，在相同条件下，催化剂加入量为2g/L，纯 $\text{TiO}_2$ 在煅烧温度为450℃时光催化性能最好，故分别向烧杯中加入0.05g的煅烧温度为450℃纯 $\text{TiO}_2$ 纳米粉体，将其置于18W高效节能日光灯下照射2h，计算降解率，结果如表4-1和图4-2。

表 4-1 不同 pH 值下降解率

Tab 4-1 rate of different pH value

pH 值	2	4	6	8	10
降解率 (%)	9.87	2.95	2.12	1.20	2.43

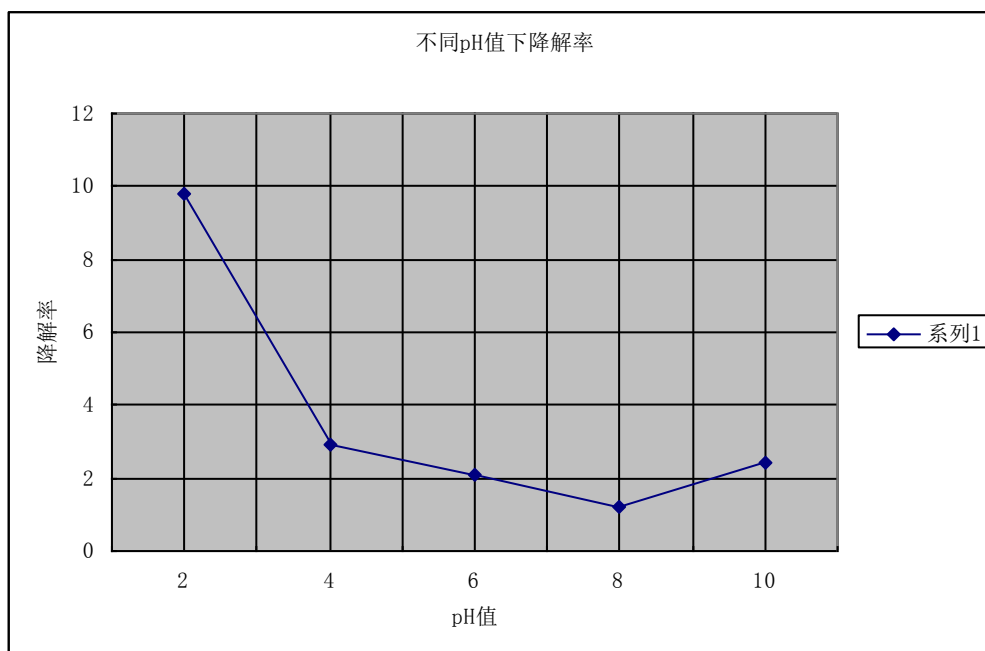


图 4-2 不同 pH 值下降解率

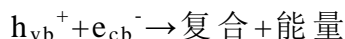
Figure4-2 rate of different pH value

从图 4-2 中可以看出，甲基橙溶液的 pH 值对降解有很大的影响，从整体上看，甲基橙在酸性条件下降解较快。在 pH=2 时，光照 2h 之后降解率达到了 9.87%，当  $2 < \text{pH} < 4$  时，降解率的下降趋势最快，而当  $4 < \text{pH} < 8$

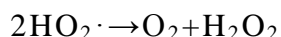
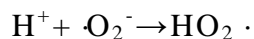
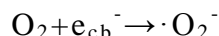


时, 降解率的下降趋势变慢, 随着碱性的增强, 降解率有所上升且趋势趋于缓和。由此可以看出甲基橙的 pH 值对降解率的影响并不是呈线性关系的, 而且在强酸性条件下更有利于甲基橙的降解, 这可以从光催化氧化的机理来解释。

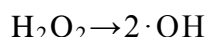
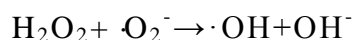
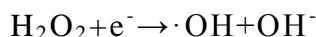
价带上的电子( $e^-$ )在强光照射下被激发跃迁至导带, 同时在价带上产生相应的空穴( $h^+$ )且光生电子和空穴也存在着简单复合的可能:



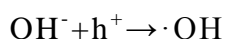
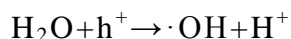
只有抑制电子与空穴的简单复合, 光催化氧化反应才能顺利进行。充当俘获剂的是吸附在  $\text{TiO}_2$  表面上的氧, 俘获电子后在溶液中通过一系列反应生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  如:



双氧水可以通过以下任何一个反应生成羟基自由基。



空穴的俘获剂是  $\text{TiO}_2$  表面吸附的羟基负离子和水分子, 它们相互反应也产生羟基自由基:



而  $\cdot\text{OH}$  作为氧化性很强的自由基, 能够将各种有机物逐步氧化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无机小分子, 达到降解的目的。当溶液呈强碱性时,  $\text{OH}^-$  的溶度也随之增高, 羟基自由基主要通过吸附在  $\text{TiO}_2$  表面上的羟基负离子俘获光生空穴而产生。在酸性条件中羟基自由基是通过吸附在  $\text{TiO}_2$  表面上的氧俘获光生电子形成  $\cdot\text{O}_2^-$ , 与  $\text{H}^+$  相继发生一系列反应, 在生成双氧水的基础上进一步生成的。更多的研究认为羟基自由基是以双氧水为主的, 因此在酸性条件下进行光降解实验更为有利, 由图可以得知在  $\text{pH}=2$  时, 光降解效果最好。

#### 4.2.2 硼掺杂量的影响

为了考察硼掺杂量对试样光催化性能的影响, 本实验制备了煅烧温度为  $450^\circ\text{C}$ , 掺杂量(质量分数)分别为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.50% B/ $\text{TiO}_2$  样品, 各取 0.05g, 以初始浓度为 11mg/L 的甲基橙为模拟污染物, 各取 25mL。把样品分别倒入, 把试液 pH 调制为 2, 将其置于 18W

高效节能日光灯下照射 2h，计算降解率，结果如表 4-2 和图 4-3。

表 4-2 450℃下不同硼掺杂量对甲基橙光催化降解率的影响

Tab 4-2 450 temperatures different Boron-doped powder catalytic degradation rate of methyl orange

掺硼量（%）	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
降解率（%）	9.51	15.45	20.70	26.13	23.20	20.03

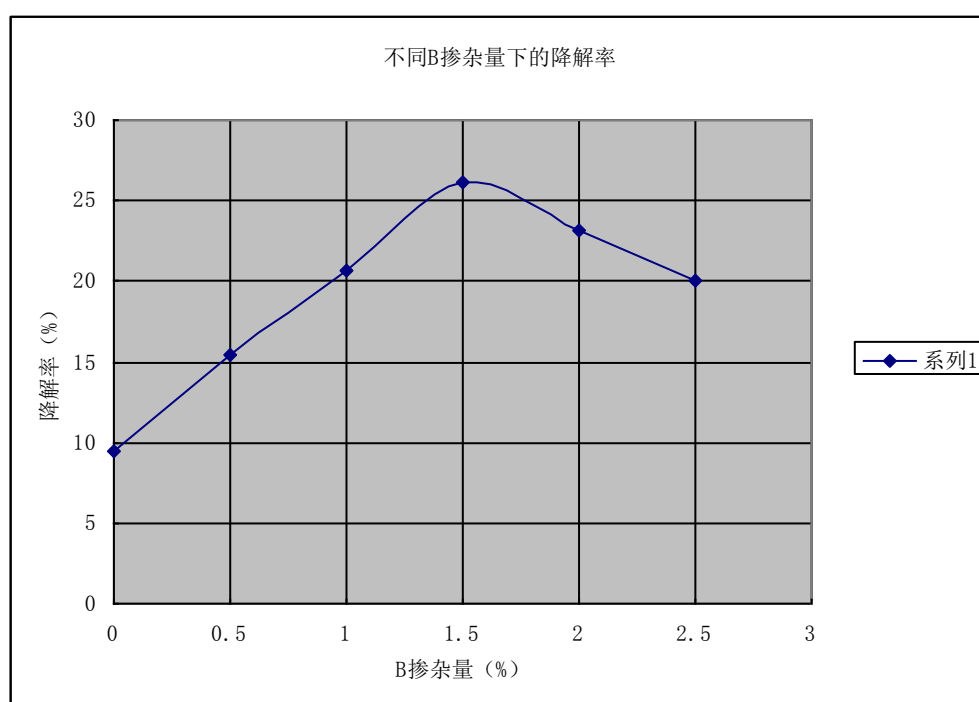


图 4-3 450℃下不同硼掺杂量对甲基橙光催化降解率的影响

Figure4-3 450℃ Boron-doped powder catalytic degradation rate of methyl orange

由表 4-2 和图 4-3 可见，随着硼酸的掺入量的增高，甲基橙溶液的降解率先升高后下降。在未掺入 B 时，纯  $\text{TiO}_2$  有较弱的可见光催化活性，随着 B 掺入量的逐渐加大， $\text{TiO}_2$  的可见光催化活性也逐渐增强，在 B 掺入量达到 1.5% 时，甲基橙的降解率达到最大值，为 26.13%。但过多的 B 反而使  $\text{TiO}_2$  的可见光催化活性逐渐减弱。推测其原因可能是由于当硼酸的用量过少时，掺 B 量不足，光催化活性得不到提高，增加 B 的掺入量，载流子的捕获位也随着增多，延长了载流子的寿命，有利于电荷的传递，因此光催化活性也随之提高。然而当掺杂剂用量过多时，多余的掺杂离子反而会成为电子与空穴的复合中心就会阻碍载流子向界面的运输传递，导致光催化活性也随之降低。

### 4.2.3 催化剂加入量的影响

为了考察催化剂加入量对试样光催化性能的影响，本实验制备了煅烧温度为 450℃，掺杂量（质量分数）为 1.5% 的 B/TiO<sub>2</sub> 样品，分别取 0.025g、0.05g、0.1g、0.15g、0.2g，以初始浓度为 11mg/L 的甲基橙为模拟污染物，各取 25mL。（即催化剂加入浓度分别为 1g/L、2g/L、4g/L、6g/L、8g/L）把样品分别倒入，把试液 pH 调制为 2，将其置于 18W 高效节能日光灯下照射 2h，计算降解率，结果如表 4-3 和图 4-4。

表 4-3 不同催化剂加入量对甲基橙光催化降解的影响

Tab4-3 Different amount of catalyst catalytic degradation of methyl orange light effects

浓度（g/L）	1	2	4	6	8
降解率（%）	4.83	26.64	40.30	35.47	31.15

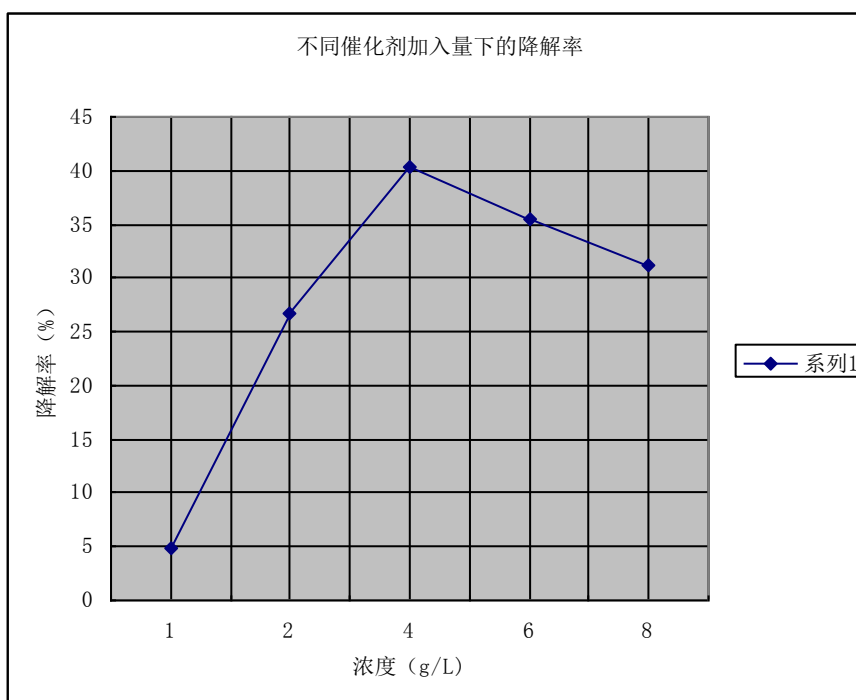


图 4-4 不同剂量对甲基橙光催化降解的影响

Figure4-4 Different doses of methyl orange catalytic

由表 4-3 和图 4-4 可见，随着催化剂加入量的增高，甲基橙溶液的降解率先升高后下降。当溶液中催化剂加入量的浓度为 4g/L 时，甲基橙的降解率最高。在 4g/L 之前，随着催化剂加入量浓度的不断升高，甲基橙的降解率也在不断的增加；当达到 4g/L 之后，随着催化剂加入量浓度的不断增加，甲基橙的降解率开始逐渐减小。推测其原因可能是当催化剂加入量太少时，照射到溶液中的可见光不能被充分吸收，导致降解速率缓慢，因此

随着催化剂加入量的增加, 甲基橙的降解速率也开始逐渐增加。但当催化剂加入量过大时, 反而会使溶液变得过于浑浊, 此时光散射对于溶液透光率的影响效应逐步表现出来, 导致可见光强度在甲基橙溶液中衰减明显, 使光子效率降低, 从而引起甲基橙溶液的降解率下降。由图可以得知, 催化剂加入量浓度为 4g/L 时, 光催化效果最好。

#### 4.2.4 煅烧温度的影响

为了考察煅烧温度对试样光催化性能的影响, 本实验将掺杂量(质量分数)为 1.5% 的 B/TiO<sub>2</sub> 样品, 分别置于 400℃、450℃、500℃、550℃、600℃ 的条件下煅烧, 各取 0.1g, 以初始浓度为 11mg/L 的甲基橙为模拟污染物, 各取 25mL。把样品分别倒入, 把试液 pH 调制为 2, 将其置于 18W 高效节能日光灯下照射 2h, 计算降解率。为了对照考虑, 每个温度点都另外准备一份纯 TiO<sub>2</sub> 粉体(其他条件与 B/TiO<sub>2</sub> 粉体一致), 以便跟 B/TiO<sub>2</sub> 粉体作对比, 结果如表 4-4 和图 4-5。

表 4-4 不同煅烧温度下光催化剂对甲基橙降解率的影响

Tab4-2 Different calcination temperatures photocatalyst for methyl orange degradation

rate					
降解率 %	400	450	500	550	600
纯 TiO <sub>2</sub> 粉体	4.85	13.46	16.19	14.79	13.55
硼掺杂 1.5% TiO <sub>2</sub> 粉体	19.42	39.80	50.74	43.8	28.41

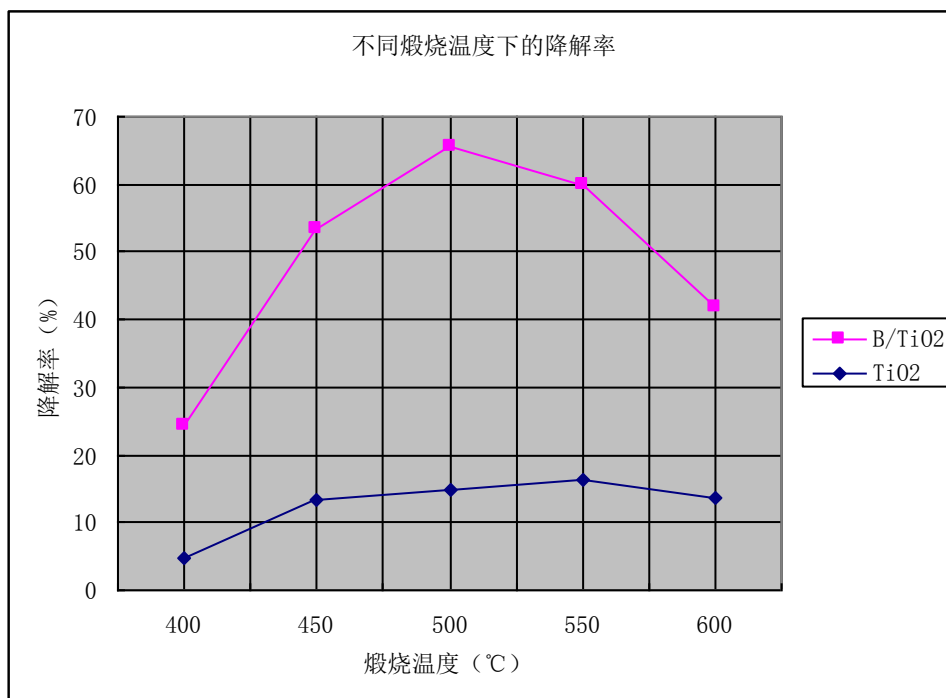


图 4-5 不同煅烧温度下光催化剂对甲基橙降解率的影响

Figure4-5 Different calcination temperatures photocatalyst for methyl orange degradation rate

由图 4-5 可知，煅烧温度对 B/TiO<sub>2</sub> 样品的光催化性能影响较大，对纯 TiO<sub>2</sub> 样品的光催化性能则没有比较大的影响。在不同的煅烧温度下，B/TiO<sub>2</sub> 粉体的光催化性能都要优于纯 TiO<sub>2</sub> 粉体的光催化性能。随着温度的升高，B/TiO<sub>2</sub> 粉体的降解能力逐渐升高，在 500℃ 时 B/TiO<sub>2</sub> 粉体的光催化降解能力最强，达到 50.74%。而当煅烧温度高于 500℃ 后，B/TiO<sub>2</sub> 粉体的降解能力开始较快的下降，在 600℃ 时，其降解率降至 28.41%。结合 XRD 分析，推测其原因这可能是在达到 500℃ 之前，随着温度的提高，B/TiO<sub>2</sub> 粉体的结晶度提高，晶粒长大，由于受量子尺寸效应的影响其能带隙宽度减小，有利于充分利用太阳光，故而 B/TiO<sub>2</sub> 粉体的降解能力不断提高；500℃ 时，B/TiO<sub>2</sub> 粉体的纯化及晶化已经基本完成，其降解能力达到最优；进一步提高煅烧温度催化剂晶粒继续长大，过高的温度可能导致硬团聚加剧，比表面积减小，即催化剂与甲基橙的接触面积逐渐减小，因而催化剂对光的吸收效率也逐渐降低。由图可以得知，催化剂煅烧温度为 500℃ 时，光催化效果最好。

## 5 结论

本实验是以钛酸四丁酯、硼酸、冰乙酸为原料，通过溶胶-凝胶法制得含硼前驱物，煅烧后得到 B/TiO<sub>2</sub> 纳米粉体。通过考察不同 pH 值、不同硼掺杂量、不同催化剂加入量、不同煅烧温度条件下的硼掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体光催化性能，研究其光催化性能，得出结论：

（1）B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉体不改变 TiO<sub>2</sub> 的晶型结构，但是能够对 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长起到一定的抑制作用，从而增大粉体的比表面积，改善其光催化性能。

（2）当硼掺杂量为 1.5%（质量分数），煅烧温度为 500℃ 时，可制得粒径为 12.9nm、具有锐钛矿相结构、可见光下光催化活性最好的 B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉体。

（3）B 掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉体的最佳降解条件为：pH=2，催化剂加入量为 4g/L；该条件下可见光催化降解甲基橙溶液 2h，降解率达到 50.74%。

## 6 经济分析

随着人们的环保意识不断提高,利用光催化剂来降解工业废水必将得到了更为广泛的关注,而纳米  $\text{TiO}_2$  以其良好的耐腐蚀性、较高的化学稳定性、抗磨损性、无毒及成本较低等特性,在光催化领域内越来越引起人们的重视。然而,由于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度较宽(3.2eV),只能被波长较短的紫外光激发,所以太阳能的利用率很低。为了克服这一缺点,人们使用多种手段对  $\text{TiO}_2$  进行改性,以提高  $\text{TiO}_2$  的光电催化活性。本实验以钛酸四丁酯、硼酸、冰乙酸为原料,通过溶胶-凝胶法制得含硼前驱物,煅烧后得到 B/ $\text{TiO}_2$  纳米粉体,对  $\text{TiO}_2$  粉体进行非金属离子掺杂的改性研究,得到了较好的降解效果。由此,改进后 B/ $\text{TiO}_2$  光催化剂将具有广大的市场需求,前景良好。现在就让我们对 B/ $\text{TiO}_2$  光催化剂做一下经济分析。

### 6.1 实验样品成本核算

实验所用原料及价格见表 6-1 所示。

表 6-1 原材料成本

Table 6-1 the cost of raw materials

原料	规格	纯度(%)	产地	单价/元
钛酸四正丁酯	500mL	99.0	天津市福晨化学试剂厂	45
硼酸	500g	99.0	天津市大茂化学试剂厂	9
无水乙醇	500mL	99.7	国药集团化学试剂有限公司	8
冰乙酸	500mL	99.5	上海联式化工试剂有限公司	10
甲基橙	25g	99.0	天津市化学试剂三厂	5

在实验中按最佳条件用溶胶-凝胶法每制备 2.5gB/ $\text{TiO}_2$  纳米粉体,所需原料为 0.21g 硼酸,10.6mL 钛酸丁酯,13.8mL 无水乙醇,5mL 冰乙酸,另外测试其光催化性能需要 1g 甲基橙;如果需制备 1kgB/ $\text{TiO}_2$  纳米粉体,则需要 84g 硼酸,4240mL 钛酸丁酯,5520mL 无水乙醇,2000mL 冰乙酸,400g 甲基橙。则制备 1tB/ $\text{TiO}_2$  纳米粉体成本为:

$$1000 \times (84/500 \times 9 + 4240/500 \times 45 + 5520/500 \times 8 + 2000/500 \times 10 + 400/25 \times 5) = 591432 \text{ 元}$$

而市场上 1Kg 掺硼  $\text{TiO}_2$  纳米粉体卖 660 元。

### 6.2 能耗、水电设备折旧

由于该产品还是在实验阶段,距实际生产还需一个长期的探索过程,

因此对所有的数据只做了个简单的统计。我们按照能耗、水电折旧占总成本的 10%来计算总成本。

由于原料成本为 591432 元/吨, 则每吨的总成本为  $591432 / (1 - 0.1) = 657146.7$  元

### 6.3 税收与利润

依法应缴纳 13% 的税, 则每吨原料的

税前利润为:  $660000 - 657146.7 = 285.33$  元

缴纳税务为:  $285.33 \times 0.13 = 37.10$  元

税后利润为:  $285.33 - 37.10 = 248.23$  元

硼掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  粉体是一种新型的光催化剂, 具有很好的发展前景, 通过实验测试, 在可见光的照射下, 它对甲基橙溶液的降解率很高, 符合人们对环境保护的要求。由于目前还处于研发阶段, 纳米  $\text{TiO}_2$  粉体的研究将会是今后发展研究的一大热点。



## 7 致谢

本课题是在导师王竹梅老师的精心指导下完成的。从最初的选题、查阅文献到实验实践以及论文的撰写、改正、定稿无不倾注着王老师的心血和汗水。导师渊博的专业知识，严谨的治学态度，一丝不苟的工作作风，诲人不倦的高尚师德，和蔼可掬、平易近人的人格魅力给我留下了深刻的印象，也势必对我以后的学习和就业产生积极的影响。导师不仅使我树立了严谨的学术态度，掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理。在此，谨向王老师表示崇高的敬意和衷心的感谢！——老师，您受累了！您辛苦了！

另外我要感谢刘波学长，在这几个月里学长一直在我身边细心的引导我，给我提了许多宝贵的意见和想法，帮我解决了许多实验上细节的问题。在学长的指引下，我的实验实践能力有了飞跃性的提高。

同时我也要感谢大学四年以来所有的授业老师，正是由于你们无怨无悔的付出，学生才学得了扎实的专业基础知识。在此，我向老师们表达由衷的感谢！

最后，我再次向所有在我学习、生活中给过我帮助和鼓励的同学和老师致以由衷的感谢！

## 8 参考文献

- 1、邓南圣, 吴峰编著. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 274-284
- 2、Fujishima A., Honda K., Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (1): 37-38
- 3、黄雪梅, 王宛娜, 成晓玲. 二氧化钛可见光光催化技术进展[J]. 材料导报, 2008, 2: 47-51
- 4、高廉, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 25-32
- 5、刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 44-48
- 6、Mills A., LeHunte S., An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 1997, 108 (1): 30-35
- 7、唐玉朝, 胡春, 王怡中. 二氧化钛光催化反应机理及动力学研究进展[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 192-199
- 8、籍洪伟, 马万红, 黄应平. 可见光诱导二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199-2204
- 9、刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 8: 51-52
- 10、Nakaoka Y, Nosaka Y. ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO<sub>2</sub> powder. Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry, 1997, 110: 299-305
- 11、沈韧伟, 赵文宽, 贺飞. 光催化反应及其在废水处理中的应用[J]. 化学进展, 1998, 10(4): 354-364
- 12、廖东亮, 肖新颜, 张会平等. 溶胶凝胶法制备纳米二氧化钛的工艺研究[J]. 化学工业与工程, 2003, 20(5): 256-260
- 13、Corriu K JP, Lecleng D. Recent developments of molecular chemistry, for sol-gel Processes[J]. Angew Chem. Int Ed Engl, 1996, 35: 1420-1436
- 14、Yassine B, Didier R, Jean V W. Preparation and photocatalytic properties of silver doped titanium dioxide[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry, 2003, 157: 47-53
- 15、王晓慧, 王子忱, 李熙等. 胶溶法合成二氧化钛超微粒子[J]. 材料科学

进展, 1992,6(6): 533-537.

16、方晓明, 陈焕钦.纳米二氧化钛的液相合成方法[J].化工进展, 2001,9: 17-21

17、任莉, 祖庸.均匀沉淀法制备纳米二氧化钛[A].1996 年中国材料研讨会论文集[C]. 北京: 化学工业出版社, 1997,71-75

18、姚超, 吴凤琴, 林平西等.超声场中纳米二氧化钛表面包覆氧化硅的研究. 现代化工, 2001,24(9): 14-18

19、casey J D, Haggerty J s. Laser. induced Vapour-phase synthesis of titanium dioxide[J].J MaterSci, 1987,22(12): 4307—4312

20、Okuyama K, Kousaka Y, Wu Jin J Wang, et al. Production of ultra-fine metal oxide aerosol particles by thermal decomposition of metal alkoxide vapors[J]. AIChE Journal, 1986,32(12): 2010-2019

21、姚超, 朱毅青, 成庆堂等.纳米级二氧化钛粉体的制备方法和发展趋势[J]. 现代化工. 2000,20(7): 20-23

22、魏绍东, 殷道存, 王玉倩.以  $\text{TiCl}_4$  为原料制备纳米二氧化钛的研究进展[J]. 现代涂料和涂装, 2006,6:43-46

23、章金兵, 许民, 周小英.固相法合成纳米二氧化钛[J].有色金属: 冶炼部分, 2005(6): 42-43,45

24、Munevver Sokmen, Ferda Candan, Zeynep Sumer. Disinfection of E.coli by the Ag-TiO<sub>2</sub>[J] Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2001,143:241-244

25、吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 675

26、倪广红, 丰平.纳米二氧化钛光催化剂的研究进展及应用[J].纳米科技, 2010,7(2): 81-86

27、Blake, Daniel M. NREL/TP-640-28297. National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 2002

28、周祖飞, 蒋伟川, 刘维屏.水溶液中  $\alpha$ -萘乙酸的光降解研究[J].环境科学, 1997,38(1): 35-37

29、冯良荣, 吕绍杰, 邱发礼. 过渡元素掺杂对纳米二氧化钛光催化剂性能的影响[J]-化学学报, 2002(3)

30、刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用[M].北京: 化学工业出版社, 2005: 74-76

31、黄垒, 彭峰. 可见光光催化机理研究进展[J].工业催化, 2007,15(3): 5-11

32、张彭义, 余刚, 蒋展鹏.固定化二氧化钛膜的制备及光催化性能[M].中国环境科学, 2000,20(5): 6-59

- 
- 33、Cho Youngmin. Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized  $\text{TiO}_2$ . Environ Sci Technol, 2001,35(5): 966-970
- 34、Takeuchi, et al. Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment. Chem Lett, 2000,12:1354-1366
- 35、胡珊, 刘广龙, 朱瑞卫, 廖水姣. 硼掺杂二氧化钛光催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2010,24(11): 135
- 36、Jung K Y, Park S B, Ihm S K. Local structure and photocatalytic activity of  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ternary mixed oxides prepared by sol-gel method[J]. Appl Catal B, 2004,51: 239