

# 景德镇陶瓷学院科技艺术学院

## 本科生毕业论文（设计）

### 氮钌共掺杂 $\text{TiO}_2$ 纳米粉体的制备 及其光催化性能的研究

Preparation of nitrogen ruthenium doped  $\text{TiO}_2$  nanopowders  
and study on its photocatalytic propert

学 号： 201030451340

姓 名： 徐飘霞

所 在 系： 工程系

专 业： 无机非金属材料工程(3)班

指导教师： 王竹梅副教授

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 1 日

专业	无机非金属材料工程	班级	2010 级无非(3)班
学生姓名	徐飘霞	指导教师	王竹梅副教授
题目	氮钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体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.在实验室前期工作基础上，采用均相沉淀法制备 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体； 2.在上述工作基础上，采用固相研磨法制备氮钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 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催化活性，详细考察氮钨的添加量、煅烧温度、催化剂添加剂量以及 pH 值对氮钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体光催化性能的影响。			
基本要求（含成果要求）： 1.独立完成毕业课题，掌握科研方法，学会填写文献综述，和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钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体； 3.探索出较高光催化条件工艺参数，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 2-3 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 <sub>2</sub> 纳米粉体的基本过程，准备好充足的 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体。 3.07~3.15        制备出具有较好光催化活性的氮钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体。 3.15~5.01        分析煅烧温度对氮钨共掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体光催化性能的影响，以 SEM 表征；之后，集中探索它的最佳光催化条件工艺参数(它与 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体、钨掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体、氮钨掺杂 TiO <sub>2</sub> 纳米粉体相比较)。 5.02~5.23        论文撰写，并准备毕业答辩。			

## 摘 要

本文以硫酸钛为钛源，尿素为沉淀剂及氮源， $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  为钌源，采用均相沉淀法结合固相研磨法制备了氮钌共掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体。采用扫描电镜、X射线衍射仪和 721 型分光光度计对粉体晶粒尺寸、物相以及光催化活性进行了表征和分析，制备 N 和 Ru 共掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体并对其光催化性能的影响因素(水合氯化钌添加量、尿素和水合氯化钌的添加量、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：当尿素添加量为 10wt%、水合氯化钌添加量为 0.1at%时在 450℃下煅烧得到的氮钌共掺杂的  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能最好；在可见光下，与  $\text{TiO}_2$  纳米粉体相比，氮钌共掺杂  $\text{TiO}_2$  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 值为 2.1，剂量为 6g/L，在该条件下白光灯照射 120min 后降解率可达到 78.70%。

**关键词：**均相沉淀法    二氧化钛    氮钌共掺杂    光催化降解

## ABSTRACT

In this paper, titanium sulfate as the titanium source, urea as the precipitating agent and nitrogen source,  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ruthenium source, by homogeneous precipitation method with solid phase prepared by grinding method of nitrogen ruthenium doped  $\text{TiO}_2$  powder. Using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and 721 spectrophotometer for powder grain size, phase and photocatalytic activity were characterized and analyzed, the preparation of N and Ru-doped titanium dioxide nano-powder and its photocatalytic performance factors (amount of ruthenium chloride hydrate, the amount of urea added and hydrated ruthenium chloride, the calcination temperature, the additive amount of the catalyst, pH value, the light source) were analyzed. The results showed that: when urea dosage 10wt%, the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  powder hydrated ruthenium chloride dosage 0.1at% when calcined at  $450^\circ\text{C}$  under nitrogen co-doped ruthenium best; in visible light, and  $\text{TiO}_2$  nanopowders compared to total nitrogen ruthenium doped  $\text{TiO}_2$  nanopowders of methylene blue has significant degradation, and commercial close with the effect of P-25 nanopowders; optimum conditions for the degradation of a pH 2.1, at a dose of 6g/L, under the white light illumination conditions 120min after degradation rate reached 78.70%.

**Key words:** homogeneous precipitation method    Titanium dioxide    Nitrogen ruthenium codoping doping    Photocatalytic degradation

# 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> 的性质及用途 .....	2
2.2 TiO <sub>2</sub> 的制备方法 .....	3
2.2.1 溶胶凝胶法.....	3
2.2.2 水热法及溶剂热法.....	4
2.2.3 胶束与反胶束法.....	5
2.2.4 直接氧化法.....	6
2.2.5 气相沉积法.....	6
2.2.6 均相沉淀法.....	7
2.3 TiO <sub>2</sub> 的光催化 .....	8
2.3.1 TiO <sub>2</sub> 光催化的基本机理 .....	8
2.3.2 半导体的能带位置.....	9
2.3.3 TiO <sub>2</sub> 的光催化原理 .....	9
2.4 影响光催化性能的因素.....	10
2.4.1 光催化剂晶型的影响.....	10
2.4.2 光催化剂粒径与比表面积的影响.....	10
2.4.3 反应液 pH 值的影响.....	11
2.4.4 有机物初始浓度的影响.....	11
2.4.5 外加催化剂的影响.....	11
2.5 元素掺杂对 TiO <sub>2</sub> 光催化性能的影响 .....	11
2.5.1 非金属元素的掺杂.....	12
2.5.2 金属元素的掺杂.....	12
2.5.3 金属与非金属共掺杂.....	13
3 实验内容.....	15
3.1 实验原理.....	15
3.1.1 TiO <sub>2</sub> 粉体制备原理 .....	15
3.1.2 元素掺杂 TiO <sub>2</sub> 粉体及影响其光催化性能的原理 .....	15
3.2 亚甲基蓝的简介.....	15
3.2.1 亚甲基蓝的性质.....	15
3.2.2 采用亚甲基蓝的原因.....	16
3.2.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制.....	16
3.3 实验仪器和实验药品.....	17

3.4 实验设计.....	18
3.4.1 工艺流程.....	18
3.4.2 实验步骤及实验设计.....	19
3.4.3 水合氯化钨的添加量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 ....	20
3.4.4 水合氯化钨的添加量对 $\text{N/Ru/TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 .....	20
3.4.5 煅烧温度对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 .....	20
3.4.6 pH 值对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 .....	20
3.4.7 剂量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 .....	21
3.4.8 不同粉体在不同光下对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计 ....	21
3.5 二氧化钛粉体催化性能的表征.....	21
3.5.1 二氧化钛粉体形貌分析.....	21
3.5.2 二氧化钛粉体结构分析.....	22
3.5.3 光催化活性性能分析.....	22
4 结果分析与讨论.....	23
4.1 形貌分析.....	23
4.2 影响 $\text{TiO}_2$ 光催化性能的因素分析 .....	24
4.2.1 水合氯化钨的添加量对 $\text{Ru/TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响 .....	24
4.2.2 尿素与水合氯化钨的添加量对 $\text{N/Ru/TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响	25
4.2.3 煅烧温度对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响 .....	26
4.2.4 pH 值对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响 .....	27
4.2.5 剂量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响 .....	28
4.2.6 不同粉体在不同光下对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响 .....	29
5 结 论.....	30
6 经济分析.....	31
6.1 前言.....	31
6.2 市场预测.....	31
7 致 谢.....	33
8 参考文献.....	34

## 1 前言

随着工业生产的迅猛发展,大量的废物不断地排入自然界,使人类的生存环境日益恶化,其中水环境污染问题尤为严重。废水中含有大量的有机污染物,其中许多是生物难降解的,如酚类,多氯联苯和多环芳烃等。它们的生物毒性较大,严重地威胁着人类的健康和生命,所以改善环境状况,消除水中的有机污染物是人类当前亟待解决的重大问题。进入二十一世纪,纳米技术获得了高速发展,其中纳米光催化技术可以直接利用太阳光作为光源而成为一种理想的环境污染治理技术,在水净化<sup>[1,2]</sup>、杀菌<sup>[3]</sup>、污水处理<sup>[4,5]</sup>、有毒有害废物的控制<sup>[6]</sup>、空气的净化等方面很有应用前景。大量的科学研究证实:染料、农药、表面活性剂、酚类、氰化物、多氯联苯、卤代有机化合物、多环芳烃等,都能通过纳米半导体光催化技术将其降解、脱色、去毒,矿化为无机小分子物质,从而消除对环境的污染。自从1972年,日本学者 Fujishima 和 Honda<sup>[7]</sup>在 Nature 杂志上发表有关  $\text{TiO}_2$  电极上光分解水的论文以来,多学科领域学者就在纳米半导体多相光催化的研究上作了大量的工作。目前,人们已经研究开发了  $\text{TiO}_2$ <sup>[8,9]</sup>、 $\text{CdS}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdSe}$  等半导体光催化剂。其中,纳米  $\text{TiO}_2$  以其价廉、无毒、高的稳定性、能够再生循环利用等优点,受到了广泛关注。

$\text{TiO}_2$  是多相光催化研究中使用较多的一种材料,利用  $\text{TiO}_2$  对有机污染物进行光催化降解,最终使这些污染物生成无毒、无味的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  及一些简单的无机物,正逐渐成为工业化的技术,这为消除环境污染、污水处理开辟了一条新的途径。但是  $\text{TiO}_2$  作为光催化剂存在一些缺陷:(1)带隙较宽,仅能吸收紫外光,在可见光范围几乎没有响应,对太阳光利用率低(约 3-5%);(2)光生载流子的复合率高,光催化效率较低。这些缺点严重制约了该技术在实际中的应用。如果对  $\text{TiO}_2$  光催化剂进行改性,提高其光催化活性,使其响应的波长范围拓展到可见光区,必将能大大提高对太阳光的利用率,为  $\text{TiO}_2$  光催化剂投入实际工业应用开辟道路。

## 2 文献综述

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 的性质及用途

二氧化钛, 俗称钛白粉, 一般为白色固体或粉末状, 不溶于水。二氧化钛晶体主要有三种晶型结构, 分别为锐钛矿型、金红石型和板钛矿型, 这三种晶型的结构如图 2.1 所示<sup>[10]</sup>。其中板钛矿型属于正交晶系, 这种晶型的二氧化钛比较难以合成, 研究也较少。常见的锐钛矿型和金红石型二氧化钛属于四方晶系, 二者均由相互连接的  $\text{TiO}_6$  八面体构成, 但八面体的畸变程度和连接方式不同。如图 2.1 所示, 锐钛矿的八面体的畸变程度大于金红石, 锐钛矿中每个八面体与周围 8 个八面体相连(四个共边, 四个共顶角), 而金红石中的每个八面体与周围 10 个八面体相连(其中两个共边, 八个共顶角)。这些结构上的差异导致了这两种晶型的样品有不同的质量密度和电子能带结构。锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的密度略小于金红石型, 其带隙略大于金红石型。

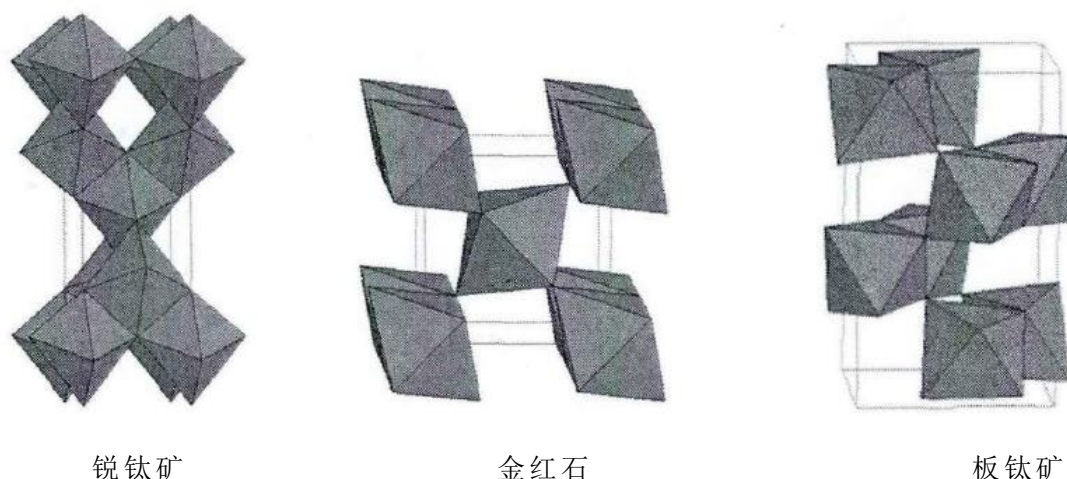


图 2.1  $\text{TiO}_2$  的三种晶体结构示意图

Fig.2.1 The diagram of three kinds of crystal structure of  $\text{TiO}_2$

二氧化钛的化学性质比较稳定, 不溶于稀酸、稀碱, 它也没有生物毒性, 可以用作食品白色素, 纳米二氧化钛也常被用在化妆品、牙膏等产品中作增白剂。二氧化钛是最好的白色颜料, 常用在油漆中, 具有很好的遮盖能力和持久性。世界上用作颜料的二氧化钛, 一年多达几十万吨。二氧化钛可以加在纸里, 使纸变白并且不透明, 效果比其他物质大 10 倍。因此, 钞票纸和美术品用纸就要加二氧化钛。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, 使材料具有很好的亲水性。因此, 二氧化钛具有很



强的反应活性，不仅可以氧化大部分有机物分子，甚至还可以分解水产生氢气，这对于环境保护以及解决能源危机都具有重要的意义。因此，利用二氧化钛的光催化活性，已被认为是一条利用太阳能解决世界环境和经济发展的两大重要问题的潜在有效途径。

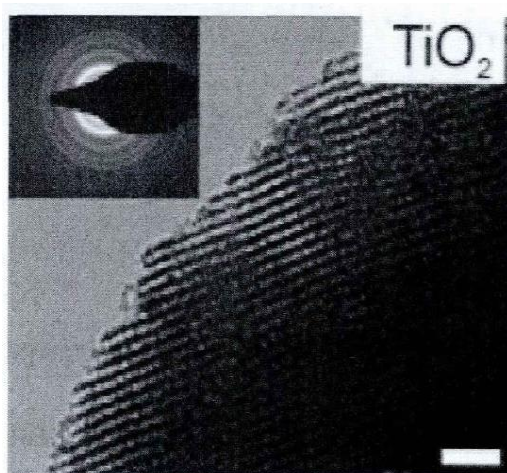
## 2.2 TiO<sub>2</sub> 的制备方法

二氧化钛的制备方法比较多，并且不断有新的方法被介绍和报道。这里，我们介绍几种常见的 TiO<sub>2</sub> 制备方法。

### 2.2.1 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)等为前躯体，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，使液态溶胶转变成为凝胶，然后将凝胶干燥，并通过焙烧方法除去有机成分，最后得到晶态无机材料。该方法不仅过程简单，所得材料的颗粒细小，而且材料的化学均匀性好。在溶胶凝胶形成过程中，胶体内的化学成分完全一致，因此是掺杂改性的理想方法。在溶胶凝胶法合成二氧化钛的过程中，为了得到特定结构和形貌的材料,往往需要控制钛盐水解的速率。一般较低的含水量、较低的水解速率才有利于 Ti-O-Ti 链的形成。另外，通过使用不同的控制剂和调节水解溶液的 pH 值的方法，可以控制晶体的形貌和尺寸。因为在不同的 pH 值下，TiO<sub>2</sub> 的不同晶面对控制剂的吸附程度不同，从而可能会影响其生长的方向和速度。Miao 等<sup>[11]</sup>将溶胶凝胶法与阳极铝膜模板法结合使用合成了 TiO<sub>2</sub> 纳米棒，其半径在 100-300nm 左右，长度为几微米。

通过控制合成条件或与其他方法结合，可以得到不同形貌和结构的 TiO<sub>2</sub> 材料。例如，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 TiO<sub>2</sub>(见图 2.2)。

图 2.2 溶胶凝胶法合成介孔的  $\text{TiO}_2$  的 TEM 照片Fig2.2 TEM images of porous  $\text{TiO}_2$  synthesized in sol-gel method

### 2.2.2 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  $\text{TiO}_2$  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,水热的时间和温度对所得材料的形貌影响很大。Chae 等<sup>[12]</sup>使用乙醇-水混合溶剂合成了  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒,并发现通过调节钛源前驱体的浓度以及溶剂的组成,可以得到范围在 7-25nm 的不同尺寸的纳米颗粒。由于水热法所采用的温度较低,所以更有可能制备出特殊结构的纳米晶体材料。Zhang<sup>[13]</sup>通过在 NaOH 溶液中水热处理  $\text{TiO}_2$  粉末,可得到  $\text{TiO}_2$  纳米线。Kasuga 等<sup>[14]</sup>在 1998 年以水热法首次合成  $\text{TiO}_2$  纳米管。2008 年,陆高清等<sup>[15]</sup>以  $\text{TiF}_4$  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(见图 2.3)。

如果所用溶剂为有机溶剂(如苯甲醇)时,则称为溶剂热法。溶剂热法和水热法的主要区别在于溶剂极性、溶解性的差异。另外,溶剂法的反应温度可以比水热法高得多。使用非水溶剂的主要缺点是,有机溶剂容易残留在样品表面,难以完全去除。

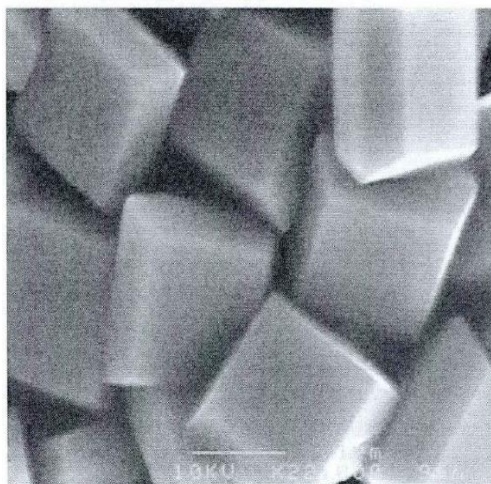


图 2.3 水热法合成的  $\text{TiO}_2$  纳米单晶的 SEM 照片

Fig2.3 SEM images of porous  $\text{TiO}_2$  synthesized in sol-gel method

### 2.2.3 胶束与反胶束法

当分散在液体溶胶中的表面活性剂达到临界胶束浓度后，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会朝向胶束内部，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  $\text{TiO}_2$  在内的各种纳米材料<sup>[16,17]</sup>。其中，水与表面活性剂的比值，以及钛源前驱体与溶剂的比值对所得到的二氧化钛的颗粒尺寸影响较大。胶束与反胶束法的优点是所合成的  $\text{TiO}_2$  尺寸比较均一。一般胶束法和反胶束法所得到的  $\text{TiO}_2$  材料均为无定形态，需要通过高温焙烧才能够得到稳定晶态的  $\text{TiO}_2$ ，焙烧过程可能导致颗粒聚结。孙亚平等通过反胶束法合成了  $\text{TiO}_2$ ，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，得到了晶相较完整的  $\text{TiO}_2$ 。其基本过程示意图如图 2.4 所示：

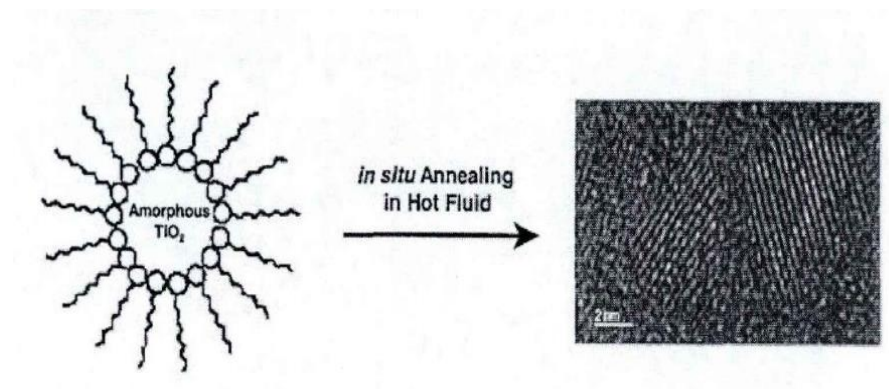


图 2.4 反胶束法较低温度合成晶态  $\text{TiO}_2$  示意图

Fig2.4 Schematic description of the route of crystalline titanium dioxide synthesis under relative low temperature in using inverse micelle method.

#### 2.2.4 直接氧化法

纳米二氧化钛也可以通过直接合成钛金属的方法。氧化剂的选择很重要，常用的氧化剂有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$  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  $\text{F}^-$ ，可以得到锐钛矿相的二氧化钛；如果加入  $\text{Cr}$ ，则倾向于得到金红石相。对于合成  $\text{TiO}_2$  纳米棒，丙酮则是理想的氧化剂，其氧化性较  $\text{O}_2$  温和，利于晶体的生长。

#### 2.2.5 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，该法也用于制备一些复合材料。一般地，气相沉积过程常在一个真空室中发生，通过热能加热气体并控制沉积反应。如果沉积过程中不发生任何化学反应，则称为物理气相沉积(PVD)；若有化学变化则称为化学气相沉积(CVD)。图 2.5 为 CVD 法合成的  $\text{TiO}_2$  纳米棒的 SEM 照片，其基本的合成程序是  $\text{Ti}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5)$  在低温区(200-300℃)汽化后被  $\text{N}_2/\text{O}_2$  气流带入高温区(500-700℃)之后纳米结构的  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ 。

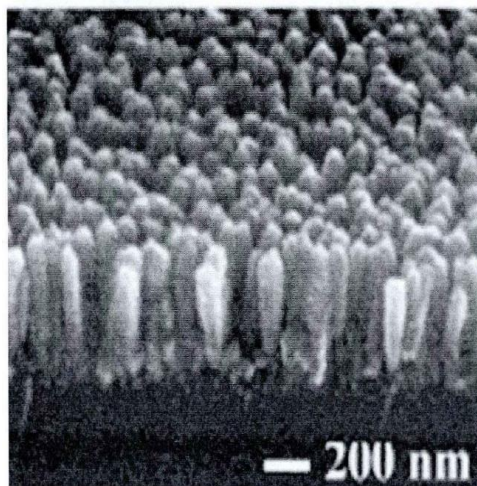


图 2.5 CVD 法合成的二氧化铁纳米棒的 SEM 照片

Fig2.5 SEM images of TiO<sub>2</sub> nanorods prepared in CVD method

### 2.2.6 均相沉淀法

一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中的沉淀剂浓度，使之缓慢地增加，则使溶液中的沉淀处于平衡状态，且沉淀能在整个溶液中均匀地出现，这种方法称为均相沉淀。通常是通过溶液中的化学反应使沉淀剂慢慢地生成，从而克服了由外部向溶液中加入沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀，结果沉淀不能再整个溶液中均匀出现的缺点。例如，随尿素水溶液的温度逐渐升高至 70℃ 附近，尿素会发生分解，即：



由此生成的沉淀剂  $\text{NH}_4\text{OH}$  在金属盐的溶液中分布均匀，浓度很低，使得沉淀物均匀地生成。由于尿素的分解速度受加热温度和尿素浓度的控制，因此可以使尿素分解速度降得很低。有人采用低的尿素分解速度来制得单晶微粒，用此种方法可制备多种盐的均匀沉淀，如铝盐颗粒以及球形  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粒子。

夏熙等人<sup>[18]</sup>采用均相沉淀法制备纳米级  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，但得到的是  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的混合相。张倩<sup>[19]</sup>等人利用均相沉淀法制备得到了单相的 Al 代  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，采用 XRD, FTIR 和 SEM 等方法表征了其结构和形貌特征，通过恒流充放电测试研究了其电化学性能。胡晓力<sup>[20]</sup>等以工业上硫酸法生产钛白粉的中间产物—钛液为原料，尿素为沉淀剂，采用均相沉淀法 90-100℃ 下，控制反应体系的 pH 值为工作反应终点，得到偏钛酸沉淀，然后洗净吸附在沉淀上的  $\text{Fe}^{2+}$  离子和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子，再经干燥后、分别在 550℃ 和 850℃ 下焙烧得了锐钛矿型和金红石型  $\text{TiO}_2$  超细粉体。Kato<sup>[20]</sup>和徐明霞<sup>[21]</sup>采用均相沉淀法，曾制得了超细  $\text{TiO}_2$  粒子。均相沉淀法克服



了由外部向溶液中加入沉淀剂而造成的局部不均匀性,使沉淀不能在整个溶液中均匀进行的缺点。但均相沉淀法沉淀剂的生成速度较难控制。只要控制好生成沉淀剂的速度,就可避免浓度不均匀现象,使过饱和度控制在适当范围内,从而控制粒子的生成速度,获得粒度均匀、致密、分散性好、便于洗涤、纯度高的纳米  $\text{TiO}_2$  的粒子。均相沉淀法是纳米  $\text{TiO}_2$  粉体工业化生产前景看好的一种方法。ZhangMeihong 等<sup>[22]</sup>通过均相沉淀法辅助微波加热,用  $\text{TiC}$  脘和  $\text{SnC}$  作原料,尿素作沉淀剂,活性炭作模板,可溶性淀粉作反凝聚剂合成了一系列多孔的  $\text{Sn}$  掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  材料,在  $400^\circ\text{C}$  以上,存在于无定形相中的前驱物转变成锐钛矿相,颗粒呈球状,平均粒径为  $20\text{nm}$ ,光催化实验结果表明掺  $\text{Sn}$  量为  $10\%$ (摩尔分数)时光催化效率最大,染料的脱色率达到  $100\%$ 。

## 2.3 $\text{TiO}_2$ 的光催化

### 2.3.1 $\text{TiO}_2$ 光催化的基本机理

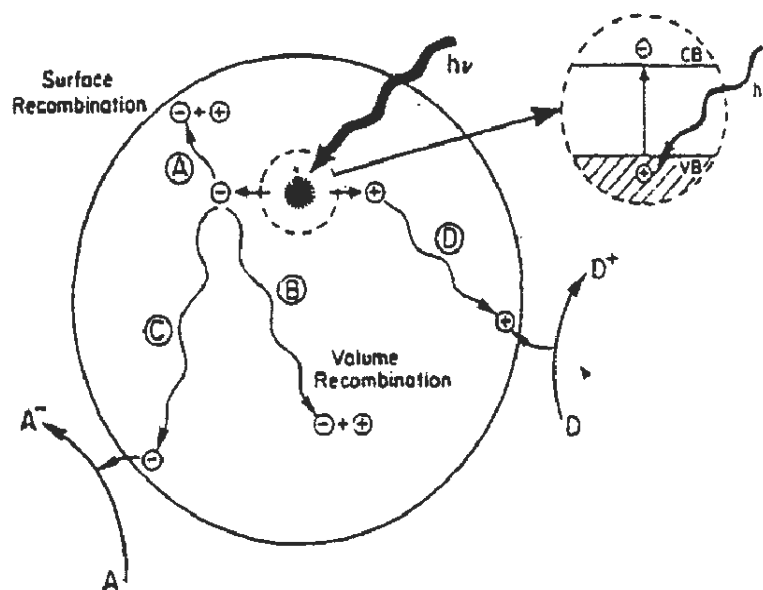


图 2.6 半导体粒子中电子激发及迁移过程示意图

Fig2.6 The diagram of electron excitation and transference in the semiconductor

半导体粒子具有能带结构,一般由填满电子的低能价带(VB)和空的高能导带(CB)构成,价带和导带之间存在禁带。当用能量等于或大于带隙能( $E_g$ )的光照射半导体时,半导体微粒吸收光子的能量,价带上的电子被激发跃迁至导带,在价带上产生相应的空穴,从而产生电子( $e^-$ )-空穴( $h^+$ )对,其存活寿命一般为纳秒级。在其存活期间,它们会尽力向半导体的表面迁移。在迁移的过程中,会发生复合而失去活性。图 2.6 为半导体粒子中电

子激发及迁移过程示意图。A 为光生电子转移到粒子表面与空穴相遇而表面失活；B 为光生电子转移到粒子的体相与空穴相遇而复合失活；C 为光生电子转移到粒子表面与电子受体反应；D 为光生空穴转移到粒子表面与电子给体反应，所以要提高半导体催化反应的量子产率，不仅要满足受体电势比半导体导带电势要低(更正一些)，给体电势比半导体价带电势要高(更负一些)的热力学限制，还要有效地抑制光生电子和空穴的直接复合。

### 2.3.2 半导体的能带位置

半导体的光吸收阈值  $\lambda_g$  与带隙  $E_g$  有着密切的关系，其关系式为：

$$\lambda_g(\text{nm})=1240/E_g(\text{eV}) \quad (1-2)$$

常用的宽带隙半导体吸收波长阈值大都在紫外线光区，在可见光区不吸收波长，例如应用最多的锐钛矿型的  $\text{TiO}_2$  在  $\text{pH}=1$  时的带隙为  $3.2\text{eV}$ ，其发生光催化反应所需的激发光最大波长为  $387.5\text{nm}$ 。

公式(1-2)适合普通的半导体颗粒，但当颗粒与半导体中载流子的 DeBroglie 半径大小相当，即当半导体颗粒的粒径大小为  $1\sim 10\text{nm}$  时，就可能出现量子尺寸效应。量子尺寸效应会增大半导体的禁带宽度，使荧光光谱随颗粒半径减小而蓝移。由量子尺寸效应引起的禁带变化是十分显著的。一些学者推导了颗粒量子尺寸效应引起的能带变化，增加量  $\Delta E$  可由下式计算。禁带变宽使得电子-空穴具有更强的氧化还原电势，有可能使  $\text{TiO}_2$  半导体的光催化效率增加。

$$\Delta E = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left| \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right| - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{R\gamma} \quad (1-3)$$

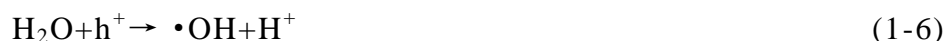
### 2.3.3 $\text{TiO}_2$ 的光催化原理

$\text{TiO}_2$  是一种 N 型半导体，锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  带隙能为  $3.2\text{eV}$ ，相当于波长为  $387.5\text{nm}$  的光子能量，当以波长小于或等于  $387.5\text{nm}$  的光线照射，光生电子-空穴对被激发，激发态的导带电子和价带空穴又能重新复合，反应如下：

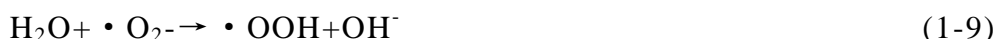
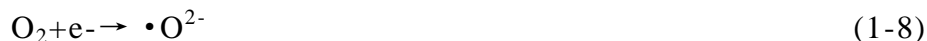


当催化剂存在合适的俘获剂或表面缺陷态时，电子和空穴的重新复合得到抑制，在它们复合之前，就会在催化剂表面发生氧化还原反应。价带空穴是良好的氧化剂，可以夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子，使原本不吸收光的物质被活化并被氧化，大多数光催化氧化反应都是直接或间接利用空穴的氧化性能，一般与吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$

反应, 形成具有强氧化性的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )。



电子与表面吸附的氧分子反应, 分子氧不仅参加还原反应, 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, 反应中产生了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, 这些都是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, 从而达到净化污水的目的。

## 2.4 影响光催化性能的因素

### 2.4.1 光催化剂晶型的影响

二氧化钛有三种相态, 金红石型、锐钛矿型和板钛矿型, 二氧化钛主要以金红石型和锐钛矿型存在, 二者晶型结构均可由相互连接的  $\text{TiO}_6$  八面体表示, 其主要差别在于八面体的畸变程度和八面体间相互连接的方式不同。金红石型的八面体不规则, 微显斜方晶, 且每个八面体与周围 10 个八面体相连; 锐钛矿型的八面体呈明显的斜方晶畸变, 其对称性低于金红石型, 每个八面体与周围 8 个八面体相连。金红石型具有高温稳定性, 禁带宽度为  $3.0\text{eV}$ ; 锐钛矿型形成温度较低, 禁带宽度为  $3.2\text{eV}$ 。当温度超过  $800^\circ\text{C}$ , 锐钛矿型向金红石型转化。一般认为金红石型  $\text{TiO}_2$  对  $\text{O}_2$  的吸附能力较差, 比表面积较小, 光生电子和空穴容易复合, 催化活性较差; 然而孙静等<sup>[23]</sup>在苯酚的光催化降解实验中发现, 金红石型  $\text{TiO}_2$  粉体比与它具有相同比表面积的锐钛矿  $\text{TiO}_2$  粉体具有更高的光催化活性。最近研究表明,  $\text{TiO}_2$  的两种晶型具有一定的协调效应。由锐钛矿和金红石以适当比例组成的混晶通常比单一晶体的活性高, 尤其以 30% 金红石和 70% 锐钛矿组成的混合晶型活性最高。混合晶体表现出更高的活性是因为结晶过程中, 在锐钛矿表面形成薄的金红石层, 有效地提高了锐钛矿晶型中电子-空穴对的分离效率。

### 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, 溶液中分散的单位质量粒子数目就越多, 光吸附效率就高, 光吸收不易饱和; 体系的比表面积大, 反应面积就大, 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:

$$r = kKC / (1 + KC) \quad (1-14)$$

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:

$$r = kKC = K' C \quad (1-15)$$

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。在某一高浓度范围内, 反应速率与该溶质浓度无关; 在中等浓度时, 反应速率与溶质之间存在着复杂的关系。

### 2.4.5 外加催化剂的影响

光催化反应要有效地进行, 就需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、光生空穴或两者被不同的基元捕获来实现。由于氧化剂是有效的导带电子捕获剂, 可以有效地捕获光生电子而使电子和空穴分离, 以达到提高光量子产率的目的。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、高碘酸盐存在时明显提高。

## 2.5 元素掺杂对 $TiO_2$ 光催化性能的影响

元素的掺杂可以在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度, 引入杂质能级, 减小禁带宽度, 掺杂的元素既可以成为电子或空穴的陷阱而延长其寿命, 也可以成为复合中心而加快复合过程, 因此掺杂剂浓度很关键, 存在一个最佳浓度值。

### 2.5.1 非金属元素的掺杂

对于非金属元素的掺杂,目前研究的还比较少,主要集中在周期表中氧附近的元素,如:B、C、N、F等。非金属元素的掺杂一般是在 $\text{TiO}_2$ 中引入晶格氧空位,或部分氧空位被非金属元素取代,形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{A}_x$ (A代表非金属元素)晶体,使 $\text{TiO}_2$ 的禁带窄化,从而扩宽辐射光的响应范围。目前对N的掺杂研究相对较多,日本学者T.Ihara等人将 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 与氨水的水解产物在 $400^\circ\text{C}$ 的干燥空气中煅烧制得了可见光锐钛矿型的 $\text{TiO}_2$ 光催化剂。该光催化剂能够吸收波长范围为 $400\sim 550\text{nm}$ 的可见光,它的结构表现为锐钛矿型 $\text{TiO}_2$ 晶格中存在很多氧空位,同时部分氧空位被氮所取代形成 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 类晶体;Suda等<sup>[24]</sup>以TiN为靶,在氮气和氧气的混合气体中,采用脉冲激光沉积方法,制备了氮掺杂的 $\text{TiO}_2$ 光催化薄膜( $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ )。结果表明,氮部分取代晶格中的氧位,导致禁带宽度变窄,吸收边明显红移,在可见光下一样呈现光催化活性;Li等<sup>[25]</sup>在可见光下氮掺杂 $\text{TiO}_2$ 光催化剂活性的研究中也证实,氮的掺杂在可见光区产生新的吸收带,光催化活性提高。Li等还通过溅射法制备了氟掺杂的 $\text{TiO}_2$ 粉末,由于氟的掺杂在 $\text{TiO}_2$ 表面产生了氧空位,在可见光下降解乙醛,其活性明显高于商业粉P-25(80%的锐钛矿和20%的金红石相);Yu等<sup>[26]</sup>研究了F掺杂的纳米 $\text{TiO}_2$ ,由于F的掺杂,在晶体中产生点缺陷,形成了大量的 $\text{Ti}^{3+}$ ,在禁带中的导带附近形成施主能级,在光的激发下,光生载流子先由价带跃迁到施主能级,再激发到导带,从而减小 $\text{TiO}_2$ 受激所需的能量,吸收光波长扩展到可见光区( $427\text{nm}$ )。

近几年,非金属元素掺杂二氧化钛光催化剂的研究取得了很大进展。2001年,R.Asahi等<sup>[27]</sup>发现通过氮掺杂二氧化钛,可以极大地提高 $\text{TiO}_2$ 的可见光活性。并由此掀起了一股氮掺杂二氧化钛光催化剂的研究热潮。ShaedU.M.Kham等<sup>[28]</sup>通过固体紫外-可见漫反射光谱测试表明,氮掺杂可以使 $\text{TiO}_2$ 的带隙从 $3.2\text{eV}$ 缩小到 $2.32\text{eV}$ 。其原因在于掺杂的氮元素替代了晶格氧原子,形成了O-Ti-N结构,其中,氮的能带与二氧化钛的价带(2p轨道)复合,使二氧化钛的价带升高,从而缩小了价带与导带之间的距离。

### 2.5.2 金属元素的掺杂

金属元素的掺杂是一种实现纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂可见光化的有效手段之一。一般认为,把金属元素引入到 $\text{TiO}_2$ 晶格中,可在其禁带中引入杂质能级,减小禁带宽度,使价带中的电子接受波长较大的光激发后,先跃迁到杂质能级,通过再一次吸收能量,由杂质能级跃迁至导带,这样就降低了受激所需的能量,从而实现改性 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的光谱响应范围向可见光

区移动这一目标。赵德明等人<sup>[29]</sup>在纳米  $\text{TiO}_2$  中掺杂了铁元素,并以对氯苯酚在水悬浮溶液的降解来考察它的光催化性能,结果表明,掺杂金属元素 Fe 改进了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的禁带宽度,使反应的响应光谱向可见光扩展;Yang 等人通过溶胶-凝胶法制备了掺钼的  $\text{TiO}_2$  薄膜,研究发现,掺钼  $\text{TiO}_2$  的光谱吸收带边均比纯  $\text{TiO}_2$  向长波方向拓展,有利于增强催化剂对可见光的吸收和电荷载流子的产生,提高光催化活性,随着钼掺杂量的增加(摩尔分数 $\leq 1\%$ ),吸收光发生红移,原因可能是钼元素在掺入过程中使晶格周期势场局部受到破坏,从而在禁带中出现接近导带底的杂质能级,电子从基态跃迁到杂质能级所吸收的光子能量变小;孙晓君等<sup>[44]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了掺杂不同摩尔铅的  $\text{TiO}_2$  纳米粒子,并以模拟太阳光下苯酚的光催化降解为模型反应,对其进行了评价,结果表明,掺入适量的铅后, $\text{TiO}_2$  纳米粒子的光催化活性得到较大的提高,这可能是由于铅进入  $\text{TiO}_2$  晶格中生成了新相  $\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ,引入了杂质能级,使其禁带宽度变小,从而使材料的光谱响应范围向可见光区移动,提高了对可见光的利用率;张峰等<sup>[30]</sup>用共溶液掺杂法掺入 Rh、V、Ni、Cd、Cu、Fe 等金属元素后,发现在 400-600nm 范围内光响应普遍增强,其中 Rh 和 V 最为显著,采用粉末电导实验,深入研究掺钒  $\text{TiO}_2$  光催化剂表明,钒的掺杂可在  $\text{TiO}_2$  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,从理论上解释了钒掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化剂对可见光具有较佳光谱响应的内在原因。

钒离子掺杂:

徐朝鹏<sup>[31]</sup>等人利用溶胶-凝胶法制备纯  $\text{TiO}_2$  和 Ru 掺杂的  $\text{TiO}_2(\text{Ru}/\text{TiO}_2)$  纳米粉体。在模拟太阳光下,利用水中苯酚的光催化降解反应,考察  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的光催化活性和 Ru 的掺杂量对光催化活性的影响,对 Ru 掺杂改性  $\text{TiO}_2$  纳米粉体光催化降解苯酚的反应机理进行探讨。姚秉华<sup>[32]</sup>采用溶胶-凝胶-浸渍法制备了  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂,以紫外灯为光源,直接耐晒黑 G 溶液的光催化降解为模型反应,研究了  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  的光催化性能。结果表明:掺杂量  $\omega(\text{RuO}_2)$  为 0.16%、煅烧温度  $500^\circ\text{C}$ 、催化剂投加量为  $5.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  复合光催化剂催化活性最高。

### 2.5.3 金属与非金属共掺杂

研究表明,掺入的非金属元素起扩展  $\text{TiO}_2$  的光响应范围的作用,而金属元素抑制光生载流子的复合,二者协同作用,提高光催化剂的光催化性能。李红等<sup>[33]</sup>采用溶胶-凝胶法在玻璃表面制备了一定厚度的 V、Si 共掺薄膜, Si 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜,通过使薄膜表面性能基团  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}^{2-}$  增多,并分别与电子和空穴结合,从而降低电子与空穴的复合率, Si 掺杂和 V 掺杂以

不同机制协同作用,更有利于  $\text{TiO}_2$  光催化性能的提高。华南平<sup>[34]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 N 掺杂纳米  $\text{TiO}_2(\text{N}/\text{TiO}_2)$ ,并用光分解沉积法在  $\text{N}/\text{TiO}_2$  表面负载微量金属 Pt(质量分数 0.5%),形成 Pt、N 共掺杂纳米  $\text{TiO}_2$ 。结果表明,Pt、N 共掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  在紫外可见光吸收边带下,比纳米  $\text{TiO}_2$  红移约 20nm,并在 400-500nm 处有弱的吸收。分析认为:N 掺杂减小了  $\text{TiO}_2$  的禁带能隙,使它在可见光区具有光催化性能,适量 Pt 掺杂,抑制了光生载流子的复合,加速了电子界面传递速率,Pt、N 共掺杂使两种效应相结合,从而进一步提高了光催化反应性能。尹霞采用溶胶-凝胶法和浸渍提拉法将掺杂 Fe 的  $\text{TiO}_2$  膜负载到玻璃片上,然后通过微波等离子体沉膜技术继续掺杂 H,得到了同时掺 Fe 和 H 的  $\text{TiO}_2$  膜,分别以紫外光和可见光为光源,通过对茜素红的光催化降解实验发现,同时掺适量 Fe 和 H 的  $\text{TiO}_2$ ,比只掺 Fe 的  $\text{TiO}_2$  光催化效果好,并提高了可见光的利用率。分析认为:掺杂的 H 原子半径很小,可以位于晶格之间,受近紫外光或可见光照射后,H 原子的 1s 轨道上的电子可以跃迁到 2s 或 2p 轨道上,从而形成空穴,空穴迁移到膜的表面,从而更有效地利用可见光,同时适量的 Fe 取代 Ti 后,在晶格内部引入缺陷,成为电子、空穴的陷阱,可减少电子-空穴的复合,延长羟基自由基的寿命,两者共同作用,提高其光催化效果。

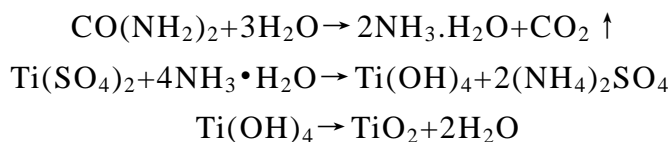
除了以上介绍的这些形式的掺杂,各大文献报纸上还报道了诸如稀土元素的掺杂,双金属元素共掺杂,双稀土共掺杂,双非金属共掺杂,金属与稀土共掺杂,稀土与非金属共掺杂等对  $\text{TiO}_2$  的掺杂改性方式。本次实验主要是研究氮和钨共掺杂  $\text{TiO}_2$  粉体及其光催化性能。

### 3 实验内容

#### 3.1 实验原理

##### 3.1.1 TiO<sub>2</sub> 粉体制备原理

均相沉淀法是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子缓慢、均匀地释放出来，达到均匀沉淀的目的。只要控制好构晶离子的生成速度就可避免浓度不均匀现象，使过饱和度控制在适当的范围内，从而控制粒子的生长速度以获得粒度均匀、致密、便于洗涤、纯度高的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体。本实验在实验室前期研究的基础上，以硫酸钛和尿素为原料来制备粉体，其反应原理如下：



##### 3.1.2 元素掺杂 TiO<sub>2</sub> 粉体及影响其光催化性能的原理

查阅可知，元素掺杂可以影响 TiO<sub>2</sub> 粉体的晶格尺寸及其禁带宽度，从而影响 TiO<sub>2</sub> 粉体的光催化性能。掺杂原子进入晶格，一方面改变晶格常数和键能，另一方面有利于光生电子 - 空穴对的分离，从而达到调节 TiO<sub>2</sub> 粉体的禁带宽度，进而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和过渡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，而本实验是以尿素为氮源来引入 N；Ru 由于本身具有多相催化，且溶于水、有机物等溶液中，被选定为过渡金属元素掺杂的典型，本实验中以水和氯化钌为钌源来引入 Ru。

#### 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柱状晶体或结晶粉末，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。亦可用作肾功能诊断，化学上用作试剂或指示剂，工业上与氯化锌的复盐用作染棉，麻，纸张及皮革，也可以用于制造色淀和墨水等。由于生产及使用量大，排放的废水较多，但亚甲基蓝本身不易生物分解，活性碳对其也只是转移，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)其分子中含有苯环，还含有 N，S 杂质原子，分子结构具有一定的代表性。

(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)亚甲基蓝对紫外光有明显的吸收，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)国内外关于亚甲基蓝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。

### 3.2.3 亚甲基蓝溶液标准曲线的绘制

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，得到一条通过原点的曲线，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。若所用试液浓度在标准曲线弯曲部分，则根据吸光度计算试样浓度时会有较大的误差。其原因主要为目前仪器不能提供真正的单色光(由同一波长的光子组成的光)和吸光物质的改变，即非单色光和化学因素引起的误差。

#### 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，

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。

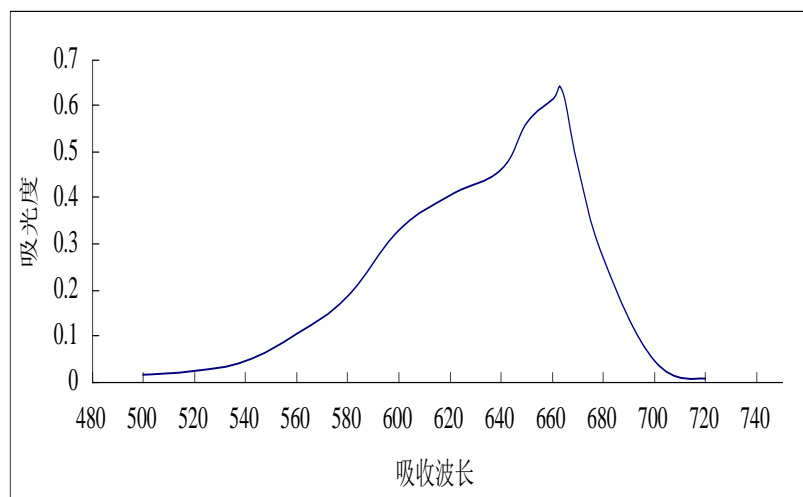


图 3.1 亚甲基蓝的最大吸收波长曲线

Fig3.1 Maximum absorption wavelength of methylene blue curve

### 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 3.2 所示。在浓度为 5mg/L 以内, 满足比尔定律。本实验所选浓度范围均在所测量的标准曲线上。

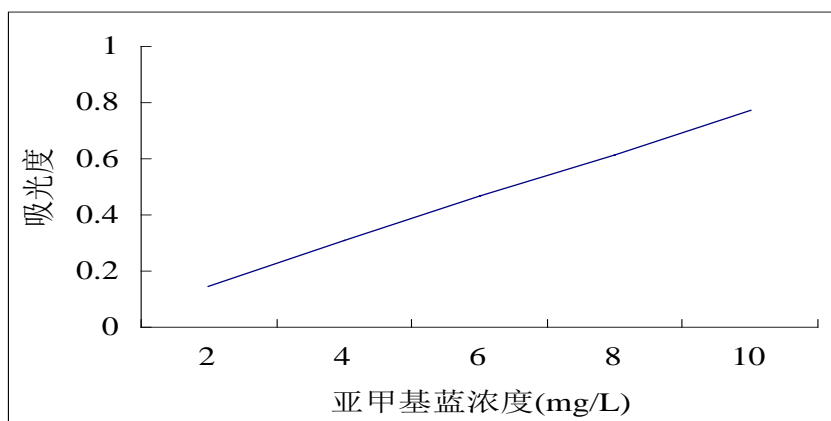


图 3.2 亚甲基蓝溶液标准曲线

Fig3.2 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

Table3-1 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

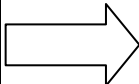
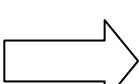
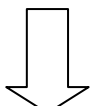

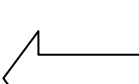
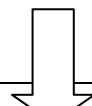
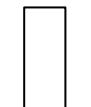
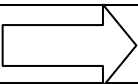
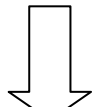
Table3-2 Name and source of raw materials for the experiment

药品名	化学式	纯度(%)	产地	药品名	化学式	纯度 (%)	产地
硫酸钛	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	分析纯	上海	氢氧化钠	NaOH	分析纯	上海
尿素	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	分析纯	上海	氨水	NH <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	分析纯	上海
蒸馏水	H <sub>2</sub> O	纯	自制	硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分析纯	上海
水合氯 化钌	RuCl <sub>3</sub> •nH <sub>2</sub> O	分析纯	上海	亚甲基蓝	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	粉末	上海

### 3.4 实验设计

#### 3.4.1 工艺流程



准备一定量的硫酸钛，尿素，乙醇和蒸馏水以及各种需要的实验器材		1:8(摩尔)的硫酸钛和尿素水浴加热搅拌反应 2 小时		110℃干燥 8h
				
N/Ru/TiO <sub>2</sub> 粉体（尿素和水和氯化钌固相掺杂）		煅烧		TiO <sub>2</sub> 粉体
				
 煅烧				光催化实验
				
				先考察光催化性能，再检测 SEM、X R D 光谱，进行光谱分析

### 3.4.2 实验步骤及实验设计

先称取一定量的硫酸钛固体和尿素固体（硫酸钛和尿素的摩尔比值为 1：8）于两烧杯中，分别加水溶解，配成溶液。将硫酸钛溶液调节 pH 至 1.5，再将尿素溶液缓慢混入其中，再在室温下搅拌 15min。之后水浴加热搅拌至 90℃。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 TiO<sub>2</sub> 粉体。再利用固相研磨法对尿素和水合氯化钌进行掺杂，再煅烧，得到 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉体和 N/Ru/TiO<sub>2</sub> 粉体（其中掺 N 量是通过 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 与纯 TiO<sub>2</sub> 粉体的质量比计算的，而掺 Ru 量是通过 RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O 与纯 TiO<sub>2</sub> 粉体的原子比计算的），再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 水合氯化钌的添加量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-3 水合氯化钌的添加量对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的对比试验Table3-3 The addition amount of  $\text{TiO}_2$  powders of ruthenium chloride hydrate photocatalytic performance contrast test

编号	$n(\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ / $n(\text{TiO}_2)$	煅烧温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
A-1	0.05	400	2.1	2	2	白光
A-2	0.10	400	2.1	2	2	白光
A-3	0.15	400	2.1	2	2	白光
A-4	0.20	400	2.1	2	2	白光

### 3.4.4 水合氯化钌的添加量对 $\text{N/Ru/TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-4 水合氯化钌的添加量对  $\text{N/Ru/TiO}_2$  粉体光催化性能的对比试验Table3-4 The adding amount of ruthenium chloride hydrate of  $\text{N/Ru/TiO}_2$  powders photocatalytic performance contrast test

编号	添加量	煅烧温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
B-1	10%0.05%	400	2.1	2	2	白光
B-3	10%0.10%	400	2.1	2	2	白光
B-4	10%0.15%	400	2.1	2	2	白光

### 3.4.5 煅烧温度对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-5 煅烧温度对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的对比试验Table3-5 Calcination temperature on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

编号	煅烧温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	反应时间 (h)	粉体剂量 (g/l)	光源
C-1	350	2.1	2	2	白光
C-2	400	2.1	2	2	白光
C-3	450	2.1	2	2	白光
C-4	500	2.1	2	2	白光

### 3.4.6 pH 值对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-6 pH 值对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能影响的对比试验Table3-6 PH value on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

编号	煅烧温度 (°C)	pH	反应时间(h)	粉体剂量(g/l)	光源
E-1	400	2.1	2	6	白光
E-2	400	4.3	2	6	白光
E-3	400	6.3	2	6	白光
E-4	400	8.1	2	6	白光

### 3.4.7 剂量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-7 剂量对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能影响的对比试验Table3-7 Dose the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  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	400	2.1	2	2	白光
D-2	400	2.1	2	4	白光
D-3	400	2.1	2	6	白光
D-4	400	2.1	2	8	白光

### 3.4.8 不同粉体在不同光下对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响实验设计

表 3-8 不同粉体在不同光下对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能影响的对比试验Table3-8 Different powder under different light effects on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  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)	400	2.1	2	6	白光/紫外光
F-2(掺杂)	400	2.1	2	6	白光/紫外光
F-3(P25)	400	2.1	2	6	白光/紫外光

## 3.5 二氧化钛粉体催化性能的表征

### 3.5.1 二氧化钛粉体形貌分析

#### 扫描电镜分析

扫描电子显微镜是通过接收从样品中“激发”出来的信号而成像，三

维立体感强，主要进行材料的形貌分析。从图像中能直观的观察粒子的分散状况。而且通过扫描电子显微镜测试样品的能谱图对样品进行定性分析。

本实验采用的是日本 JEOL 公司 JEM—2010 型发射扫描电子显微镜来观察本实验所制备的样品的形貌。

### 3.5.2 二氧化钛粉体结构分析

#### 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 $\alpha$  辐射, 波长 1.5418nm, 石墨单色器, 400kV30mA, 扫描速率: 0.04° /min, 角度: 10~70° 。

### 3.5.3 光催化活性性能分析

光催化降解试验是在自制的反应器中进行,称取一定计量的制备好的二氧化钛粉体加入到亚甲基蓝溶液中,采用 18W 紫外灯或 15W 白光灯照射,灯离液面的距离固定在 15cm 高度。在反应前后分别进行取样,用分光光度计测定在亚甲基蓝溶液最大波长 664nm 处的吸光度。根据朗伯-比耳定律,在低浓度时溶液浓度与吸光度呈良好的线性关系。因此,可用相对吸光度值的变化来表征降解过程中亚甲基蓝浓度的变化,即:

$$\text{降解率 } \eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $C_t$ 、 $A_t$  分别为  $t$  时刻亚甲基蓝溶液的浓度(mg/L)和吸光度(%),  $C_0$ 、 $A_0$  分别为亚甲基蓝溶液的初始浓度(mg/L)和吸光度(%)。

## 4 结果分析与讨论

### 4.1 形貌分析

图 4-1(a)为  $\text{TiO}_2$  粉体  $400^\circ\text{C}$  煅烧的 SEM 图。从图中可以看出所有二氧化钛层比较致密，颗粒分布比较均匀。(b)为  $400^\circ\text{C}$  煅烧  $\text{N/Ru/TiO}_2$  粉末的 SEM 图片。可以看出催化剂颗粒尺寸为纳米级别，大颗粒是由细小颗粒聚集而成。(c)为  $400^\circ\text{C}$  煅烧  $\text{Ru/TiO}_2$  样品的 SEM 图片，可以观察到粉体表面晶粒大小较均匀。

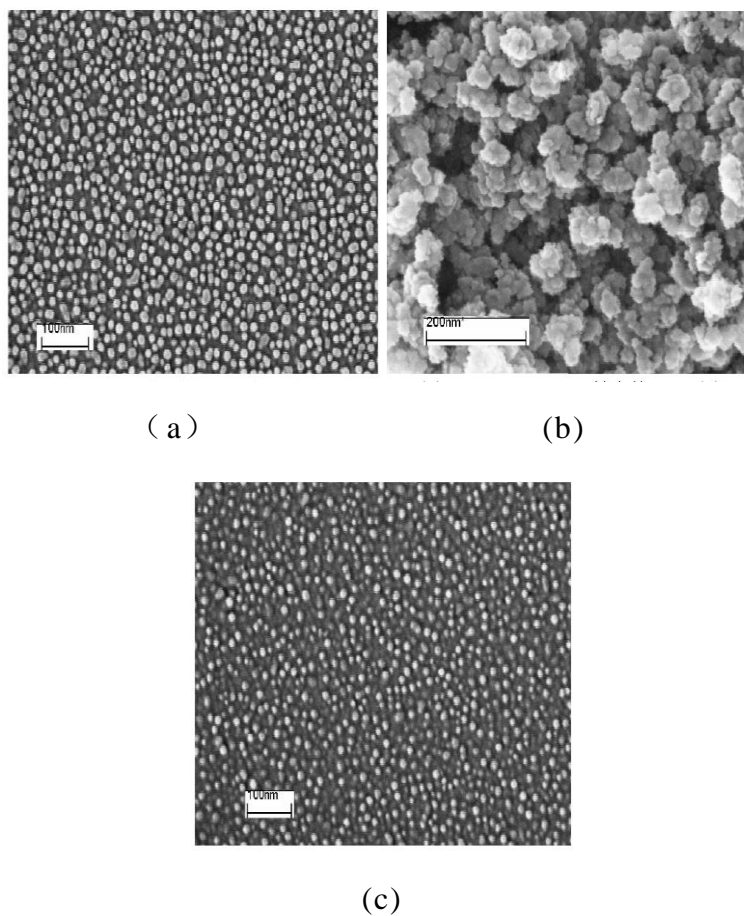


图 4.1 (a) $\text{TiO}_2$  粉体 (b) $\text{N/Ru/TiO}_2$  粉体 (c) $\text{Ru/TiO}_2$  粉体  
Fig4.1 (a) $\text{TiO}_2$  powders (b) $\text{N/Ru/TiO}_2$  powders (c) $\text{Ru/TiO}_2$  powders

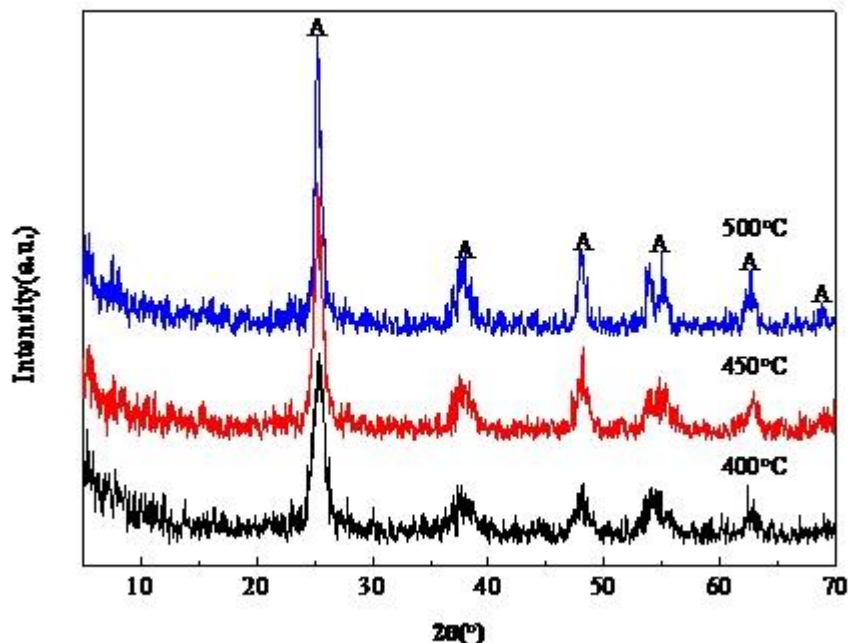
图 4.2 不同温度 N/Ru/TiO<sub>2</sub> 粉体 XRD 图谱Fig4.2 Powder XRD patterns at different temperatures N/Ru/TiO<sub>2</sub>

图4.2为在400℃，450℃，500℃煅烧后得到的10N/0.1Ru/TiO<sub>2</sub>粉体的XRD 图谱。从 XRD 结果来看，从400℃到500℃煅烧后的样品均只出现了的锐钛矿晶相结构，随着温度的升高，锐钛矿相二氧化钛的衍射峰峰强逐渐增大，在一定的温度范围内二氧化钛的结晶度随温度的升高而升高，其结构不断趋于完整。采用 Scherrer 公式  $D=K\lambda/(\beta\cos\theta)$  计算三种温度下的10N/0.1Ru/TiO<sub>2</sub>粉体晶粒尺寸，分别为11.3nm，10.4nm，14.3nm，相比之下，450℃下的粉体的晶粒尺寸最小且其锐钛矿型晶型结构也较完整，所以450℃煅烧的10N/0.1Ru/TiO<sub>2</sub>的光催化性能最好。

## 4.2 影响 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的因素分析

### 4.2.1 水合氯化钌的添加量对 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉体光催化性能的影响

称取 0.05g400℃煅烧温度下的 Ru/TiO<sub>2</sub> 粉体[钌添加量分别为0.05at%RuCl<sub>3</sub>•H<sub>2</sub>O(0.05Ru)、0.10Ru、0.15Ru 和 0.20Ru]置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中，调节 pH 至 2.1，无光条件下搅拌处理 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。

由图可见随着钌掺杂量的不断变化， $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能先升高后又降低，钌的掺杂量存在最佳值。当钌钛原子比为 0.1% 时掺杂得到的  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能最好，此时亚甲基蓝的降解率达到 46.73%。在少量掺杂金属元素后，金属离子作为捕获阱，使电子和空穴有效分离，延长了电子-空穴的寿命，提高了催化效率；当金属元素掺杂量过大时，一方面会使  $\text{Ru}$  无法有效渗入  $\text{Ti}$  晶格中从而堆积在晶体表面，另一方面，过多地掺杂离子会捕获大量电子和空穴，成为新的电子-空穴复合中心，从而降低了催化活性。

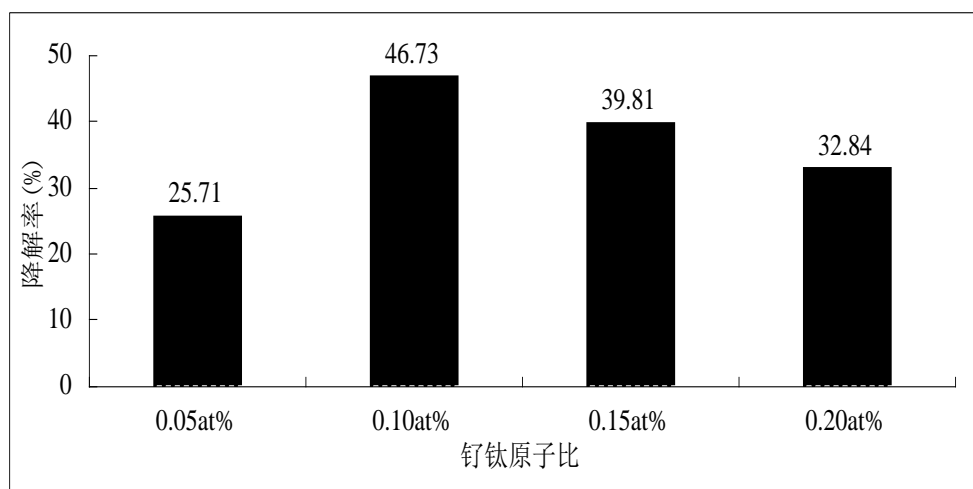


图 4.3 水合氯化钌的添加量对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响

Fig4.3 the content of ruthenium chloride hydrate affect photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

#### 4.2.2 尿素与水合氯化钌的添加量对 $\text{N}/\text{Ru}/\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响

称取 0.05g 400 °C 煅烧下的  $\text{N}/\text{Ru}/\text{TiO}_2$  粉体 (氮钌添加量分别为 10wt%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/0.05\text{at}\%\text{RuCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (10N0.05Ru)、10N0.10Ru、10N0.15Ru)，置于 25ml 亚甲基蓝溶液 (初始浓度为 10mg/L) 中，调节溶液 pH 至 2.1，无光条件下搅拌处理 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 (本实验直接应用了前期实验室研究的 10wt% N 掺杂  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能最好的结果。在研究 N, Ru 共掺杂量对  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能影响时，只改变了 Ru 的加入量，N 的加入量的值不变，但 N 和 Ru 之间加入量的比值在随着 Ru 加入量的改变在改变，以此种方式来探讨这个问题)。

共掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体催化降解亚甲基蓝的效率如图所示，当 N 的添加量为 10wt%，Ru 的添加量为 0.1at% 时，亚甲基蓝的降解率最高，达到 59.71%，此时的  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能最高。其中两元素共掺杂时，N—Ru 起到了协同作用，N 掺杂降低了  $\text{TiO}_2$  的带隙， $\text{Ru}^{4+}$  可以作为电子的受

体，提高了电子-空穴对的分离效率，使共掺杂样品对可见光的吸收更强，而高于或低于此添加量的  $\text{TiO}_2$  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/Ru 共掺杂  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  粉体的光催化活性不利。所以由实验可知，掺杂量的大小影响其光催化性能，并存在一个最佳值，在这个最佳掺杂量两侧，掺杂催化剂活性都下降。查阅资料知可能是由于掺杂量小于最佳量时，随着掺杂量的增加，掺杂离子提供的捕获陷阱数随之增加，对电子-空穴对复合的抑制能力增强，光催化性能随之改善。当掺杂量大于最佳值时，由于捕获载流子的捕获位间距离变小，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  $\text{TiO}_2$  中达到饱和，减小  $\text{TiO}_2$  的有效表面积，从而降低光催化效率。

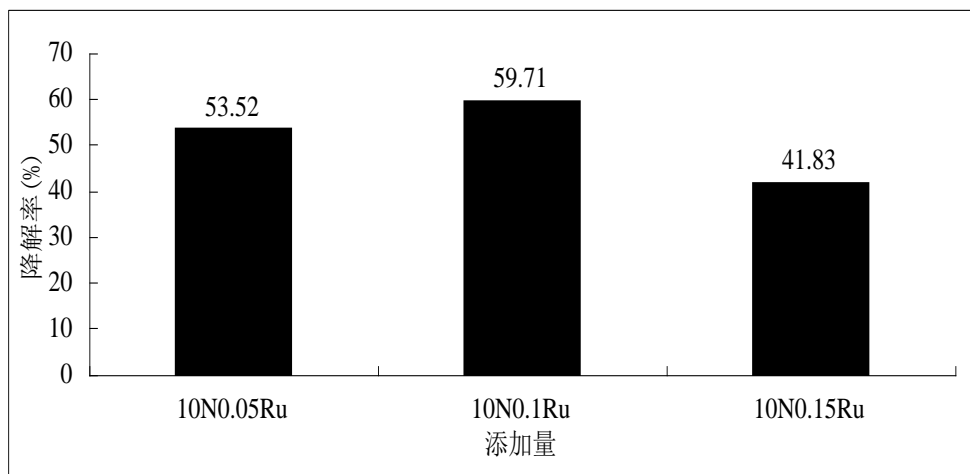


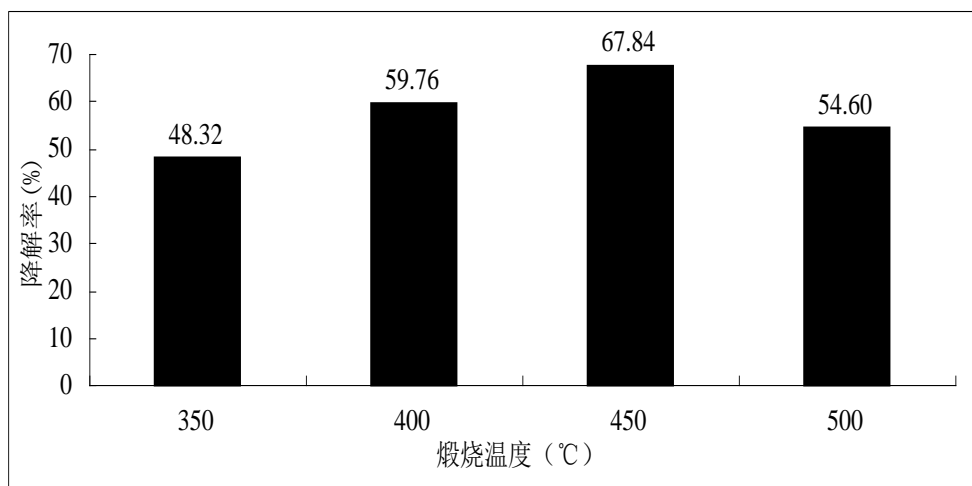
图 4.4 尿素与水合氯化钌的添加量对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响

Fig4.4 Adding amount of urea and ruthenium chloride hydrate affect photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

#### 4.2.3 煅烧温度对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响

称取 0.05g 不同煅烧温度下的 10N/0.1Ru/ $\text{TiO}_2$  粉体(煅烧温度分别为  $350^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ )置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为  $10\text{mg/L}$ )中，调节 pH 至 2.1，无光条件下搅拌处理 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 4.5 所示。



图 4.5 煅烧温度对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响Fig4.5 Calcination temperature on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

由图可知，煅烧温度对  $\text{TiO}_2$  光催化活性有一定的影响，随着煅烧温度的增加， $\text{TiO}_2$  纳米粉体在可见光下对亚甲基蓝的光催化性能呈现先增加后下降的趋势，在  $450^\circ\text{C}$  煅烧下的  $\text{TiO}_2$  的光催化性能最好。由图 4.2 的 XRD 图谱分析知，伴随着煅烧温度升高， $\text{TiO}_2$  晶体的结晶度不断增大，晶体的结构不断趋于完整。由公式计算的各温度的晶体的粒径大小知，在  $450^\circ\text{C}$  下的晶体的粒径相对较小，高于  $450^\circ\text{C}$  或低于  $450^\circ\text{C}$  的晶体的粒径与之相比均较大，可知煅烧温度是通过影响  $\text{TiO}_2$  晶体的粒径尺寸大小从而来影响其光催化性能的。

#### 4.2.4 pH 值对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响

称取四份  $0.05\text{g}$   $400^\circ\text{C}$  下的  $10\text{N}/0.1\text{Ru}/\text{TiO}_2$  粉体置于  $25\text{ml}$  亚甲基蓝溶液(初始浓度为  $10\text{mg/L}$ )中，调节溶液 pH 至 2.1、3.1、4.3、6.3、8.1，无光条件下搅拌处理  $30\text{min}$ ，在  $18\text{W}$  节能荧光灯下照射  $2\text{h}$ ，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 4.6 所示。

图 4.6 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。根据光催化氧化的反应机理，高 pH 值时， $\cdot\text{OH}$  易通过  $\text{OH}^-$  直接迁移至光活性的  $\text{TiO}_2$  表面，进而俘获光生空穴而产生；低 pH 值时， $\cdot\text{OH}$  易通过  $\text{H}^+$  与被吸附  $\text{O}^{2-}$  结合，在形成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的基础上进一步反应生成，研究表明， $\cdot\text{OH}$  更易通过后一种途径获得<sup>[35]</sup>。pH 值较低时， $\text{TiO}_2$  表面主要为  $\text{Ti}(\text{OH})_2^+$ ，从而使  $\text{TiO}_2$  表面  $\xi$  电势为正，这样，有利于光生电子向  $\text{TiO}_2$  表面迁移，从而抑制光生载流子的复合<sup>[36]</sup>。但是

考虑到在实际情况下  $\text{TiO}_2$  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  $\text{pH}=2.1$  的体系为最佳条件。

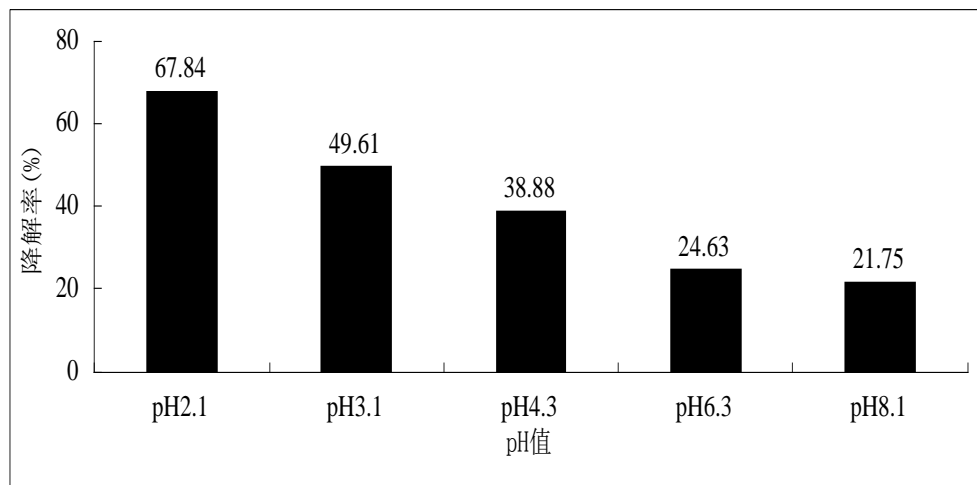


图 4.6 pH 值对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响

Fig4.6 The pH influence on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

#### 4.2.5 剂量对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响

称取四份  $400^\circ\text{C}$  下的  $10\text{N}/0.1\text{Ru}/\text{TiO}_2$  粉体[催化剂添加剂量(催化剂的添加量与溶液体积的比值)分别为  $2\text{g/L}(0.05\text{g})$ 、 $4\text{g/L}(0.10\text{g})$ 、 $6\text{g/L}(0.15\text{g})$  和  $8\text{g/L}(0.20\text{g})$ ]置于  $25\text{ml}$  亚甲基蓝溶液(初始浓度为  $10\text{mg/L}$ )中，调节溶液  $\text{pH}$  至  $2.1$ ，无光条件下搅拌处理  $30\text{min}$ ，在  $18\text{W}$  节能荧光灯下照射  $2\text{h}$ ，检测吸光度，计算出降解率，结果如图 4.7 所示。

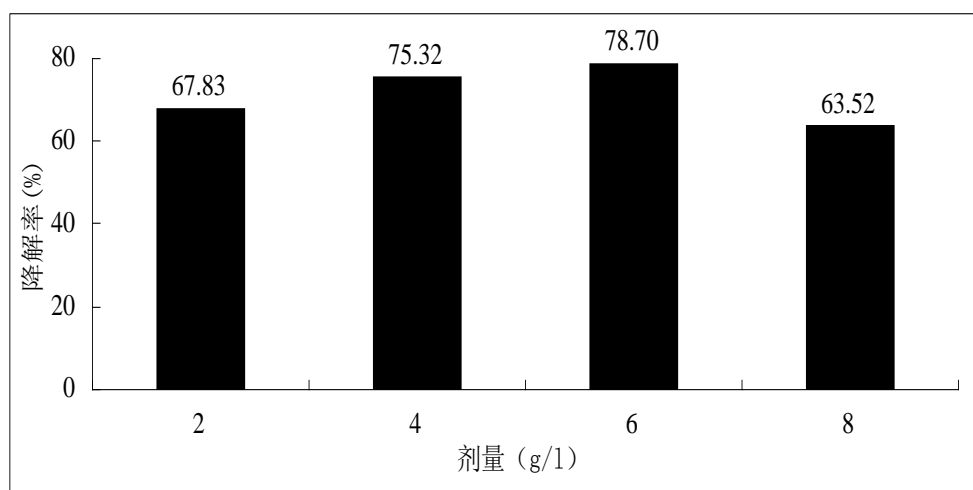


图 4.7 剂量对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响

Fig 4.7 Dose have effect on photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

由图可以看出，当催化剂浓度从  $2\text{--}6\text{g/L}$  变化时，反应体系的光催化速率呈现先上升后下降趋势。这是由于当催化剂的用量较少时，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逐渐增加，导致体系中的 $\cdot\text{OH}$ 数量也随之增加，亚甲基蓝降解速率加快。但是当催化剂的浓度继续增大时，悬浮体系对太阳光的漫反射有所增加，导致部分催化剂无法得到充足的光照，使得光催化性能较之浓度较低时有所下降。实验过程中得到的最佳催化剂浓度用量为 6g/L 左右。

#### 4.2.6 不同粉体在不同光下对 $\text{TiO}_2$ 粉体光催化性能的影响

分别称取 0.15g 纯  $\text{TiO}_2$ 、10N/0.1Ru/ $\text{TiO}_2$ 、商业 P-25 $\text{TiO}_2$ (80%的锐钛矿相和 20%的金红石相)置于 25ml 亚甲基蓝溶液(初始浓度为 10mg/L)中，调节溶液 pH 至 2.1，无光条件下搅拌处理 30min，在 18W 节能荧光灯或 18W 紫外灯下照射 2h，检测吸光度，计算出降解率，结果如图 4.8 所示。

由图可以看出，在白光条件下 10N/0.1Ru/ $\text{TiO}_2$  对亚甲基蓝的光催化性能较纯  $\text{TiO}_2$  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 10N/0.1Ru/ $\text{TiO}_2$  粉体由于 N 和 Ru 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  $\text{TiO}_2$ ，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，而当亚甲基蓝浓度很低时，降解速率减小。

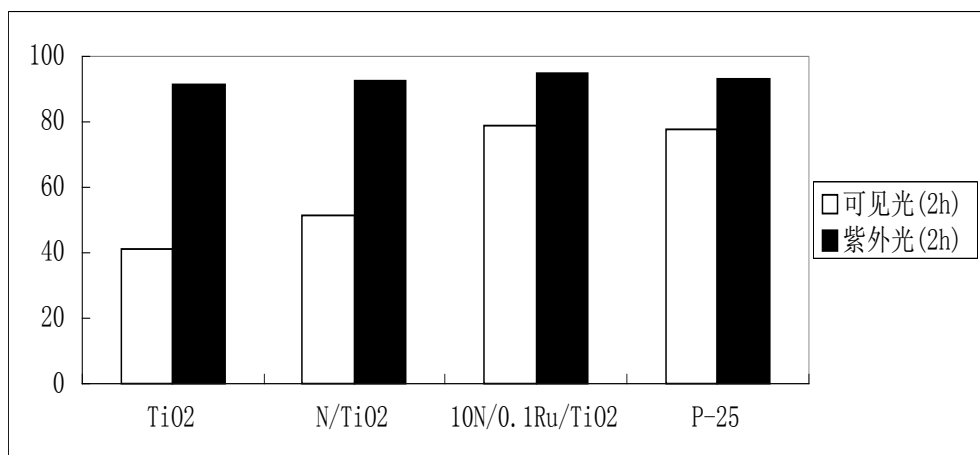


图 4.7 不同粉体在不同光下对  $\text{TiO}_2$  粉体光催化性能的影响

Fig4.7 Different powder under different light influence on the photocatalytic performance of  $\text{TiO}_2$  powders

---

## 5 结 论

使用制备的 N 和 Ru 掺杂  $\text{TiO}_2$  的粉体做光催化剂，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。并考察了水合氯化钨的添加量、尿素和水合氯化钨添加量、煅烧温度、剂量、pH 值等对光催化效果的影响，探讨 N/Ru 共掺杂对  $\text{TiO}_2$  粉体的改性作用，得出结论：

1. 在添加 10wt% 的尿素和 0.10at% 的水和氯化钨掺杂，450℃ 下煅烧得到锐钛矿型的 10N/0.1Ru/ $\text{TiO}_2$  粉体的光催化性能最好。
2. 在可见光下，与  $\text{TiO}_2$  纳米粉体相比，氮钨共掺杂  $\text{TiO}_2$  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。
3. 最佳的降解条件下为：pH 值 2.1，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 78.70%。

## 6 经济分析

### 6.1 前言

纳米二氧化钛是一种重要的绿色环保材料,因具有带隙能适中,对污染物吸附能力强、光催化效率性高,可催化多种污染物,无毒、反应条件温和、操作简便、可减少二次污染等特点而日益受到人们的关注,在废水处理、空气净化、抗菌杀菌、防晒护肤、功能陶瓷等诸多领域有着诱人的应用前景。但是,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,从而提高  $\text{TiO}_2$  的光电催化活性。本实验采用对  $\text{TiO}_2$  纳米粉体进行氮钨的掺杂改性研究。

### 6.2 市场预测

纳米  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  具有相对更大的市场发展潜力。所以对  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  粉体,再利用固相掺杂法来获得 N/Ru 共掺杂的  $\text{TiO}_2$  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

水和氯化钨: 65 元/g

乙醇: 9.5 元/瓶      500ml

本实验采用了 9.600g 的硫酸钛和 19.200g 的尿素为原料,100ml 的乙醇为分散剂制得 3.20g 纯的  $\text{TiO}_2$  粉体,所需费用为:

$$1.393+0.5184+1.9=3.8114(\text{元})$$

如果要制得 1Kg 的  $\text{TiO}_2$  粉体,则需要的费用为 1191.06 元。

实验中进行了氮和钨的固相掺杂,3.2g 的  $\text{TiO}_2$  粉体中掺入了 0.32g 的尿素,0.0032g 的水合氯化钨,所需费用为:

$$0.009+0.208=0.217(\text{元})$$

1Kg 的  $\text{TiO}_2$  粉体进行氮钨的掺杂所需的费用为: 67.81 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。

$$(1191.06+67.81) \times 20\% = 251.774(\text{元})$$

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:

$$1191.06+67.81+251.774=1510.6(\text{元/千克})$$

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正处于研究阶段,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

$$\text{纯利润: } 4000-1510.6=2489.4(\text{元/千克})$$

## 7 致 谢

进行了为期一个学期的毕业设计实验终于接近尾声了，在论文定稿的同时，毕业的钟声也马上就要敲响了。每一年的我们听着新年的钟声敲响心中充满着对新的一年无限的憧憬与幻想，而此刻的钟声响起，心中更多的是不舍与迷茫，满是浓浓的忧愁。感谢四年来陪我们一起在求学的道路上探索与摔倒的各位老师与同学，四年的相处，四年的火花碰撞，温情的记忆时刻浮现在我的脑海。眼眶湿润着，心中蕴涌着感动的暖流，一切尽在不言中。

本次实验的名称为氮钨共掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米粉体的制备及其光催化性能的研究，为探索性的实验。实验之前，我们需要做大量的准备工作，查阅相关的文献，了解相关的知识点。当然在实验进行过程中，我们碰到了许多的困难，在王竹梅老师和刘波学长的细心帮助下，我们顺利解决了实验中的重重的困难，比较完满的完成了相关的实验。在此，衷心的向他们表示感谢，感谢一路的扶持与教诲，他们不仅是恩师，更是人生的益友。由于本次的实验是在前期实验室研究的基础上继续探索，所以实验中可能有部分的实验设计是直接利用了前期探索的学长们的一些成果，对此我非常感谢他们。

此次的实验既是对四年大学生活即将结束划上的完美句号，同时也是我们人生最后一次系统的学习专业知识的机会。在感谢老师学长帮助我完成实验的同时，也要感谢时光，感谢给了我青春洋溢的四年大学时光，感谢给了我最美最美的一段人生时光。

## 8 参考文献

- [1].Lianfeng Zhang,Tatsuo Kanki,Noriaki Sano,et al.Development of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst reaction for water purification.Separation and purification technology,2003,31:105-110
- [2].Silvia Gelover,Pedro Mondragón,Antonio Jiménez.Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination.Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry,2004,165:241-246
- [3].Gordon S.Shephard,Sonja Stockenstrom,David de Villiers,etal.Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst.Water Research,2002,36:140-146
- [4].Jean-Marie Herrmann,Chantal Guillard,Jean Disdier,et al.New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants.Applied Catalysis B:Environmental,2002,35:281-294
- [5].J.A.Byrne,B.R.Eggins,N.M.D.Brown,et al.Immobilisation of  $\text{TiO}_2$  powder for the treatment of polluted water.Applied Catalysis B:Environmental,1998,17:25-36.
- [6].Roberto L.Pozzo,Miguel A.Baltanás,Alberto E.Cassano.Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water Detoxification processes.Catalysis Today,1999,54:143-157
- [7].FUJISHIMA A,HONDA K.Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J].Nature,1972,238:37 - 38.
- [8].Andjelka S.Topalov,Daniela V.Sojic,DoraA.Molnargab-or,et al.Photocatalytic activity of synthesized nanosized  $\text{TiO}_2$  towards the degradation of herbicide mecoprop.Applied Catalysis B:Environmental,2004,54:125-133
- [9].Ken Chiang,Tuti M.Lim.,Leslie Tsen,et al.Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by  $\text{TiO}_2$  and platinized  $\text{TiO}_2$ .Applied Catalysis A:General 2004,261:225-237
- [10].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;P25.
- [11].Miao,L.;Tanemura,S.;Toh,S;Kaneko,K.;Tanemura,M.,Fabrication,characterization and Raman study of anatase  $\text{TiO}_2$  nanorods by a heating-sol-gel template process.Journal of Crystal Growth 2004,264,(1-3),246-252.
- [12].Chae,S.Y.;Park,M.K.;Lee,S.K.;Kim,T.Y.;Kim,S.K.;Lee,W.I.,Preparation of size-controlled  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and derivation of optically transparent



- photocatalytic films. *Chemistry of Materials* 2003,15,(17),3326-3331.
- [13].Zhang, Y.X.;Li, G.H.;Jin, Y.X.;Zhang, Y.;Zhang, J.;Zhang, L.D., Hydrothermal synthesis and photoluminescence of  $\text{TiO}_2$  nanowires. *Chemical Physics Letters* 2002,365,(3-4),300-304.
- [14].Kasuga, T.;Hiramatsu, M.;Hoson, A.;Sekino, T.;Niihara, K., Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir* 1998,14,(12),3160-3163.
- [15].Yang, H.G.;Sun, C.H.;Qiao, S.Z.;Zou, J.;Liu, G.;Smith, S.C.;Cheng, H.M.;Lu G.Q., Anatase  $\text{TiO}_2$  single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature* 2008,453,(7195),638-U4.
- [16].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 Tiocb aqueous solution at low temperatures. *Langmuir* 2004,20,(25),10838-10844.
- [17].Yu, J.C.;Yu, J.G.;Ho, W.K.;Zhang, L.Z., Preparation of highly photocatalytic active nano-sized  $\text{TiO}_2$  particles via ultra-sonic irradiation. *Chemical communications* 2001,(19),1942-1943.
- [18].Xia Xi(夏熙), Wei Ying(魏莹). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)* [J], 1998,13(5):674-678
- [19].张倩,徐艳辉,王晓琳 均相沉淀法制备  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  及其电化学性能研究 *稀有金属材料与工程* 2001,33(12):11
- [20].Kato A, Takeshita Y, Katatae Y. *Mat. Res. Soc.*, 1989, 155:13
- [21].徐明霞,加藤昭夫.均一沉淀法云母片被覆  $\text{TiO}_2$ . *应用化学*, 1995,12(6):38
- [22].Zhang Meihong, Ding Shiwen, wang zhenxing et al. Synthesis of mesoporous nano  $\text{TiO}_2$  doped with Sn by auto assembly method and Photocatalytic Property 【J】. *Science in China series B: Chemistry*, 2005,48(5):987-1003
- [23].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
- [24].Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tsuyoshi Ueda, et al. Preparation of high quality nitrogen doped  $\text{TiO}_2$  thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method. *Thin Solid Films*, 2004,453-454:162-166
- [25].Di Li, Hajime Haneda, Shunichi Hishita, et al. Visible-light-driven nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants. *Materials Science and Engineering B*, 2005,117:67-75
- [26].Jia Guo Yu, Jimmy C, Bei Cheng, et al. The effect of doping and temperature on the structural and textural evolution of mesoporous  $\text{TiO}_2$  powders.

- J Solid State Chem,2003,174:372-377
- [27].Asahi,R;Morikawa,T;Ohwaki,T.;Aoki,K.;Taga,Y.,Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides.Science 2001,293,(5528),269-271.
- [28].Khan,S.U.M;Al-Shahry,M;Ingler,W.B,Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub>.Science 2002,297,(5590)
- [29].赵德明,史惠祥,颜晓莉,掺杂过渡金属离子的纳米二氧化钛光催化氧化对氯苯酚的研究.化工环保,2003,23(2):75-78
- [30].张峰,李庆霖,杨建军等.TiO<sub>2</sub> 光催化剂的可见光敏化研究.催化学报 1999,20(3):329-332
- [31].焦斌权,徐朝鹏,孙晓君,钇掺杂二氧化钛纳米粉体的制备及光催化性能硅酸盐学报 2011,39(5):78-172
- [32].姚秉华,王理明,余晓皎 光谱学与光谱分析 2005,25(6):45-56
- [33].李红,赵高凌,刘琴华等.硅掺杂和硅钒共掺杂对 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响.硅酸盐学报,2005,33(6):784-788
- [34].华南平,吴遵义,杜玉扣等.Pt.N 共掺杂 TiO<sub>2</sub> 在可见光下对三氯乙酸的催化降解作用.物理化学学报,2005,21(10):1081-1085
- [35].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.
- [36].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.

