

摘 要

本文用水热法合成了一种高长径比正交晶系结构的钛酸钾晶须；用溶胶-凝胶法合成了颗粒二氧化钛和晶须二氧化钛，以及掺杂颗粒二氧化钛和掺杂二氧化钛晶须等一系列化合物。以此作为光降解催化剂，在模拟阳光下降解苯酚稀溶液，分析比较了各种催化剂的降解效果。

分析表明，制备的颗粒二氧化钛主要由非晶态二氧化钛组成，晶须二氧化钛以金红石型为主。制备温度是影响生成物的主要因素，低温下生成颗粒状二氧化钛，高温则生成二氧化钛晶须；凝胶中 NaCl 对催化剂的合成起非常重要作用，能大幅度降低凝胶的晶型转变温度；掺杂对二氧化钛晶须催化剂的晶体结构有较明显影响。

催化剂在模拟阳光下催化光降解苯酚溶液研究结果表明：掺杂对晶须催化剂催化活性影响较大，其中掺 Ag、Fe 和 In 能提高晶须催化剂的催化能力，掺 Zn 则使晶须催化剂的催化能力降低；颗粒二氧化钛催化剂的催化活性基本与掺杂无关；钛酸钾晶须具有一定的催化活性。

关键词 钛酸钾晶须 二氧化钛晶须 二氧化钛颗粒 掺杂 催化光降解

Abstract

Potassium titanate whiskers with a new structure were synthesized by hydrothermal reaction. TiO_2 granule, TiO_2 whisker, and their corresponding doped products were prepared by the sol-gel method. The activity of degrading phenol in the diluted aqueous solution was studied using these materials as the photo-catalysts under the simulated sunlight.

The structures of the above granules and whiskers were characterized by XRD. It showed that the structures of TiO_2 granule and doped TiO_2 granule were noncrystalline, while the structures of TiO_2 whisker and doped TiO_2 whisker were rutile. The temperature was found to be the key factor in preparation of these whiskers. The TiO_2 gel would transform into TiO_2 granule at low temperature, but would transform into TiO_2 whisker at high temperature (also for doped TiO_2 gel into doped TiO_2 whisker). The addition of NaCl to the TiO_2 gel decreased the transformation temperature of gel into whisker.

Furthermore, it discovered that doping of other metals into the TiO_2 gel would affect the configuration of TiO_2 whisker, but would bring little effect on the configuration of TiO_2 granule. The doping resulted in different activity of degrading phenol for TiO_2 whiskers, but no change for TiO_2 granule. The activity of TiO_2 whisker arose for the doping of Ag(Fe or In), but fell down for the doping of Zn. The photocatalytical activity of the potassium titanate whisker was also studied.

Keywords Potassium titanate whisker, TiO_2 whisker, TiO_2 granule, doping, organic degradation, photocatalysis

第一章 综 述

自从 1948 年美国贝尔电话公司首次发现晶须以来^[1], 晶须的高强度、高模量、低密度使其作为塑料、树脂增强剂、金属增强剂广泛应用。二氧化钛晶须和钛酸钾晶须是比较常见的两种陶瓷基晶须, 在陶瓷、涂料、材料、油墨和催化剂方面有着重要的应用。

随着工业的发展, 人们越来越重视环境污染的治理工作。而通常所用的生物降解方法由于占地面积大, 降解速度慢且效率不高, 半导体光催化降解有机污染物由于其降解物矿化度高, 降解完全, 其研究日益受到人们的重视。在所有半导体催化剂中, 二氧化钛是应用最多的一种。钛酸钾晶须作为半导体光催化剂也有报道^[2]。

由于钛系列化合物具有优越性能、无污染的特性, 并随着近年来纳米二氧化钛、钛酸钾晶须产品商业化以及 TiO_2 半导体在光降解方面的研究和应用的深入, 钛系列化合物在材料、涂料、催化剂等方面显示出良好的应用前景。本论文的主要内容是钛酸钾和二氧化钛晶须的制备以及其作为光催化剂在光降解中的应用。

§ 1.1 晶须概况

晶须是指以单晶形式生长的形状类似短纤维而尺寸远小于短纤维的须状单晶体。一般指具有一定长径比(一般大于 10)且截面积小于 $5.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ 的单晶纤维材料。

1.1.1 晶须的发展历史及现阶段状况

晶须从发现到现在短短几十年的时间, 已经开发了 100 多种不同的品种, 其中包括金属晶须(如: Sn、Fe、Cu、Te、Cd 和 Ni 等晶须)和非金属晶须^[3](如: Si_3N_4 、SiC、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、AlN、 TiO_2 、TiC、NaCl、TiN、Sialon 和莫来石等晶须)两大类, 目前已经工业化生产的商品晶须只有 SiC、 Si_3N_4 、TiN、 Al_2O_3 、钛酸钾和莫来石等少数几种晶须。有关晶须的研究主要经历了两个阶段, 第一阶段是从四十年代末到六十年代, 以 Frank 和 Wagner^[4]等学者为代表的世界各国材料科学工作者受晶须优异性能的鼓舞, 研究了多种晶须材料的制备方法, 并探索了其生长机理。1962 年出现了最早的商品化晶须——碳化硅晶须, 但因其昂贵, 从而限制了它的应用。受晶须制备技术和生产成本的限制, 有关晶须的研究一直

停留在实验室里。一直到七十年代中期,随着 β -SiC晶须的问世,晶须材料的研制和开发进入了第二阶段。到八十年代,较为廉价的钛酸钾晶须在日本问世后,晶须的应用有了新的突破。之后,硫酸钙、碳酸钙晶须相继开发成功。1987年日本研制了硼酸铝晶须,1991年小规模生产;我国90年代已有钛酸钾晶须的生产,但制造成本高,不能广泛应用;1996年沈阳立昂新材料责任有限公司开发生产了硫酸钙晶须,成本很低,使晶须的扩大应用成为可能;1997~1998年西南交通大学和青岛化工学院开发成功氧化锌晶须^[3]。

当前,世界各国对晶须的研究非常活跃,生产规模和应用领域不断扩大,出现了工业化生产的高性能SiC、Si₃N₄、Al₂O₃和钛酸钾等晶须材料,这些商品晶须作为补强增韧剂极大地促进了新型复合材料,特别是金属基复合材料和陶瓷复合材料的迅速发展。

1.1.2 晶须的物理性质和基本功能

由于晶须是单晶体,在结晶时原子结构排列高度有序,以致容纳不下能够削弱晶体强度的较大缺陷(如晶粒界面、空洞、位错以及结构不完整等),近乎完全晶体,使得晶须的强度接近原子间价键的理论强度,模量也接近完整晶体材料的理论值。晶须因具有高熔点、低密度、高强度、高模量等许多优点,成为一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂。陶瓷基晶须复合材料则具有耐高温、耐冲击、耐磨等许多优异性能。

晶须作为一种增强剂兼具玻璃纤维和硼纤维二者之所长,既具有玻璃纤维的伸长率(3%~4%),又有硼纤维的高模量(420~690GPa),能够提高复合材料的强度、韧性、硬度、耐热性、耐磨性、耐腐蚀性和触变性等。还可具有导电/绝缘、抗静电、减振、阻尼、隔音、吸波、防滑、阻燃等多种功能^[3]。

1.1.2.1 提高强度

由于晶须本身结构纤细,且具有高强度,高模量加入热固性或者热塑性树脂当中,能够均匀分散,起着骨架作用,形成聚合物—纤维复合材料。晶须的存在能够发展定向结构,同时又不产生各向异性,可减小缺陷形成,有效的传递应力,阻止裂纹的扩展。加入晶须除有一般无机材料降低收缩率的作用以外,还因纤维状填充剂受力时能产生一定的形变,使应力容易松弛,消除界面应力的集中和残余应力,减小制品的内应力。晶须总的作用效果是使聚和物内聚强度增大,薄弱环节减少,显著地提高了机械强度。

1.1.2.2 增加韧性

晶须具有纤维状结构,当受到外力作用时容易产生形变,能够吸收冲击振动能量。同时,裂纹在扩展时遇到晶须便会受阻,裂纹得以抑制,从而达到增韧作用。一般来说,热固性树脂固化后胶联密度较大,受到弯曲应力作用时,通常不出现屈服就发生破坏,断裂表面能很低,如环氧树脂固化物不超过 250J/m^2 ,而加入硫酸钙晶须后断裂表面能可提高到 460J/m^2 ,使脆性降低,韧性增大,晶须增韧性树脂不但不会降低耐热性,反而会有所提高,因此,利用晶须增韧是热固性树脂增韧的一个良好途径^[5]。

1.1.2.3 提高耐热性

有机高分子材料最大的缺点就是耐热性不佳,而无机晶须增强材料熔点都很高,耐热性好,还能阻燃。如果将晶须加到树脂当中,高温时强度损失很少,即使是很弱的基体,在高温下也能成倍的提高强度。由于晶须的存在,不会引起树脂和橡胶的大分子的滑移,使玻璃化温度升高,耐热性也跟着提高。

1.1.2.4 提高触变性

晶须的比表面积大,有的品种结构上还含有羟基,与树脂混合后能产生氢键,增大触变性,产生很好的增稠性,对于所配制胶粘剂、密封剂和涂料在使用时很有利。

1.1.2.5 提高制品的质量

短纤维填充剂对树脂有较大的增强作用,但制件表面不光滑,不美观,而以晶须增强的热固性和热塑性树脂可以形成形状复杂,尺寸微小、外观光滑精美的制件,大大地提高复合材料制品的质量。

1.1.3 晶须功能的初步开发

由于晶须的以上诸多优异功能,被用于增强热固性树脂、热塑性树脂、橡胶、金属、陶瓷、橡胶、水泥等的强度,制造摩擦材料、耐磨防滑材料、减振降噪材料、高性能的工程塑料、复合材料、胶粘剂、密封剂和涂料等。如氧化锌晶须与环氧树脂制成的涂料具有良好的耐腐蚀性^[6];用硫酸钙晶须与石英粉为混合填料,加入少量硅烷偶联剂,用于配制环氧树脂胶粘剂,其粘接强度、韧性、耐热性、阻燃性、耐久性和触变性都有很大的提高^[7]。

1.1.4 晶须合成方法简介

晶须的合成方法很多,有高温熔融^[8]、水热反应^[9]、回流生长^[10]、熔化反应

[11]、气相沉积^[12]和低温煅烧^[13]等，一般均需要较为剧烈的条件。如碳化硅晶须由碳化硅纤维与氧化铝烧结而成^[14]。

由于生产成本和合成条件的限制，使得很多晶须的合成和应用只停留在实验室，降低晶须的生产成本。在温和的条件下合成晶须是现在研究的热点，如碳酸钙晶须，用硝酸钙和碳酸钾稀溶液在 90℃ 下反应即可制得^[15]。

1.1.5 钛系列晶须简介

钛系列化合物的晶须有钛酸钾晶须和二氧化钛晶须。钛酸钾晶须一般是指 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须，由于其显微增强和填充能力，优异的耐磨损和滑动性能，及其优良的表面平滑性能和很高的尺寸精度和稳定性，和增强后复合材料再生循环使用性能好，高绝缘性能优异的耐热隔热及其红外范围内反射性能，及其易加工性和价廉的优点，广泛应用在工程塑料、摩擦材料及隔热、绝缘材料等领域得到广泛应用^[16-18]。已经证明钛酸钾晶须用作碱金属燃料电池的基体材料是石棉的理想替代品^[19]；在光催化方面也发现了应用^[2,20]。二氧化钛一般有两种晶体结构，金红石型和锐钛矿型，其中金红石型是稳定的晶体结构，锐钛矿结构处亚稳态，具有较好的光催化活性^[21]，在陶瓷、涂料、材料、油墨和催化剂载体^[22]和半导体光催化^[23]方面有着广泛的应用。但由于合成 TiO_2 晶须一般需要用价格较高的钛酸丁酯，并且一般用高温熔融、气相沉积和高温煅烧^[24,25]等方法，生产成本较高，近年来其合成的研究有了一定的进展，如李永祥等用水热法制备了金红石结构的 TiO_2 晶须^[9]；G. L. Li 等用煅烧均匀 NaCl 和 $Ti(OH)_4$ 粉末的办法得到了金红石结构纳米 TiO_2 晶须^[13]。

§ 1.2 半导体光催化

近年来，由于生物降解占地面积大，降解速度慢且效率不高，半导体光催化降解有机污染物的研究日益受到人们的重视。自从 1972 年日本 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 单晶电极光分解水以来^[26]，多相半导体光催化反应引起人们浓厚的兴趣，科学家们对此进行了大量的研究，探索该过程的原理，致力提高光催化效率^[27]。在 TiO_2 ，CdS，ZnO，GaAs，InAs 等众多半导体催化剂中^[28-30]， TiO_2 具有无毒、高活性、氧化能力强、稳定性好、安全、廉价、无污染等特点成为最有前途的环保型催化剂^[31]。

1.2.1 半导体光催化的应用

多相半导体光催化反应在环境保护中的应用日益受到人们的重视, 这项新的污染治理方法具有耗能低、操作简便、反应条件温和、可减少二次污染等突出优点, 能有效地将有机污染物转化为水、二氧化碳、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐、卤素离子等无机小分子, 达到完全无机化的目的。如许多难降解或用其它方法难以去除的物质(如氯仿、多氯联苯、有机磷化物、多环芳烃等)也可以利用此法有效去除。下面以二氧化钛为例介绍一下多相半导体光催化剂的研究进展^[31-32];

1.2.1.1 有机污染物光降解

有机污染物主要有染料废水、农药废水、表面活性剂、氯代物、氟利昂和含油废水等, 对淡水、海洋、大气造成严重污染。常用生物化学方法效率往往较低, 多相半导体光催化近年来在解决这类污染方面已经有很多应用实例。

如染料废水中含苯环、氨基、偶氮基团等致癌物质, 利用半导体光催化降解已经有很多报道^[33-35]。国内游道新等报道在适当条件下可以对染料的降解率达 95%^[35]。农药一般都能进行光降解, 但并非所有污染物最终都能达到完全矿化, 用 TiO_2 光催化降解, 可以将有机磷完全降解为磷酸根, COD_{Cr} 除去率达 70%~90, 并利用太阳光作了室外实验^[36]。表面活性剂目前广泛使用, 由于包含不同的碳链结构, 结构不同, 光降解性能也有很大差异^[37], 虽然现在的大部分研究还很难将表面活性剂的链烃完全氧化成 CO_2 , 但其苯环部分一般会被破坏^[38-39], 使其毒性大大降低。国内外公认, 将此法用于表面活性剂的处理有很大的吸引力。有机氯化物是水中最主要的一类污染物, 其毒性大, 分布广, 其治理是水污染的重要课题, 光催化过程在处理有机氯化物方面显示了良好的应用前景。目前关于这方面的研究已有很多报道^[40-42], 对氯仿、四氯化碳等物质的光催化降解机理都进行了讨论。氟利昂的存在是现在环境保护极关心的一个问题, 对其光降解的研究也有重要意义, 已成为近年来较为活跃的领域。Takita、Kanno 分别对 CFC113 的降解进行了研究^[43-44]。随着石油工业的发展, 每年有大量的石油流入海洋, 对水体和海岸环境造成严重污染。现已找到密度小于水, 能被多相催化剂良好吸附的载体, 对含油废水的处理取得了较满意效果。Berry^[45]、方佑龄^[46]对其进行了研究。

1.2.1.2 无机污染物的光降解

除有机物外, 许多无机物在 TiO_2 表面也具有光化学活性, 例如对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离

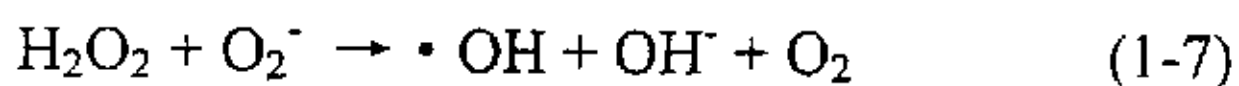
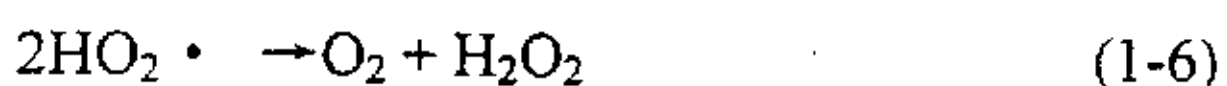
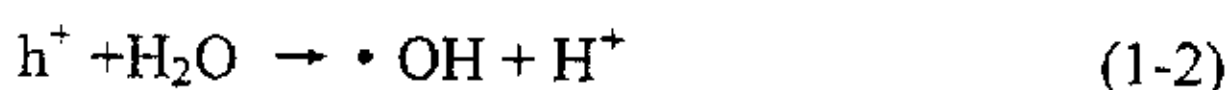
子水溶液的处理,早在 1977 年就有报道^[47]。Miyaka^[47]、Yoneyama^[48]、戴遐明^[49]等都对水溶液中六价铬的还原作了深入研究。对于含氰工业废水的处理是研究得较多一个内容, Frank 等^[50]报道了以 TiO_2 为光催化剂将 CN^- 氧化为 OCN^- , 再进一步反应生成 CO_2 、 N_2 和 NO_3^- 的过程。Serpone 等^[51]报道了用 TiO_2 光催化法从 $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ 中还原 Au, 同时氧化 CN^- 为 NH_3 和 CO_2 的过程。Hidaka 等^[52]研究了氰化物及含氰工业废水通过中间产物 OCN^- 生成 CO_2 和 N_2 的光催化过程。

1.2.1.3 光催化抗菌

二氧化钛抗菌特性是基于光催化使有机物分解的性质。二氧化钛光照条件下产生的电子/空穴与 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分子作用产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 , 因有强氧化能力, 可以抑制病菌的生长, 达到抗菌的作用^[53]。

1.2.2 光催化机理

半导体具有能带结构, 一般有填满电子的低能价带 (valence band, VB) 和空的高能导带 (conduction band, CB) 构成, 价带和导带之间存在禁带。当用能量等于或者大于禁带宽度 (即带隙, E_g) 的光照射半导体时, 价带上的电子 (e^-) 被激发跃迁到导带, 在价带上产生相应的空穴 (h^+), 并在电场作用下分离并迁移到半导体颗粒表面。光生空穴有很强的得电子能力, 具有强氧化性, 可夺取半导体表面被吸附物质和溶剂中的电子, 使原本不吸收光的物质被活化氧化, 电子受体通过接受表面的电子而被还原。光催化机理可用降解水的反应过程说明^[26,31-32,54]。



式 1-2 和式 1-3 产生的羟基自由基是光催化反应的一种主要活性物质, 对光

催化氧化起决定性作用,它主要来源于吸附于催化剂表面的氧及水合悬浮液中的 $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{[55]}$ 。氧化作用既可以通过表面键合羟基的间接氧化(即经粒子表面捕获的空穴氧化),又可在粒子内部或颗粒表面经价带空穴直接氧化;或同时起作用,视具体情况有所不同,表面吸附分子氧的存在会影响光催化速率和量子产率^[56-57]。其它形式的光催化反应还包括异构化、取代、聚合等^[58],但目前研究和应用较多的是氧化还原反应。

能量要大于或等于禁带宽度(E_g)的光才能使催化剂被激发产生电子-空穴对,相应的波长称为半导体的吸收阈值,与带隙有如下关系^[59]:

$$\lambda_g(\text{nm})=1240/E_g(\text{eV})$$

二氧化钛属于 n-型半导体催化剂,其禁带宽度较宽,应用最多的锐钛矿型 TiO_2 在 pH 为 1 时的带隙为 3.2eV ,光催化所需入射光最大波长为 387nm 。半导体的能带位置及吸附物质的还原电势决定了半导体光催化能力反应的能力。热力学允许的光催化氧化还原反应要求受体电势比半导体导带电势低(更正),半导体才能提供电子给受体;给体电势比半导体价带电势高(更负),给体才能提供电子给半导体空穴。

光激发产生的电子和空穴可经历多种变化途径,其中最主要的是捕获和复合两个互相竞争的过程。对光催化反应来说,光生空穴的捕获并与给体发生作用(或捕获光生电子并与受体发生作用)才是有效的。如果没有适当的电子或空穴捕获剂,分离的电子和空穴可在半导体粒子内部或表面复合并放出热能。选用适当的捕获剂捕获空穴/电子可使复合过程受到抑制。如果将有关电子受体或给体(捕获剂)预先吸附在催化剂表面,界面电子传递和被捕获过程就会更有效,更具竞争力。

1.2.3 催化剂催化性能的影响因素

影响催化性能的因素有内因和外因之分,内因即催化剂晶体结构、比表面积、晶体缺陷等催化剂本身的因素,外因是指反应温度、催化剂载体、反应溶剂等因素的影响。

1.2.3.1 晶体结构的影响

用作光催化的 TiO_2 的主要有两种晶型—锐钛矿型和金红石型。由于金红石型 TiO_2 对 O_2 吸附能力较差,比表面积较小,光生电子和空穴容易复合,虽带隙宽

度较小 (3.1eV), 但催化活性较低, 相反, 锐钛矿型 (带隙宽度 3.3eV) 的催化活性却较高。由图 1-1 中一些数据可以看到^[32], 两种晶型的结构均可由相互联接的 TiO_6 八面体表示, 两者的差异在于八面体的畸变程度和八面体间相互联接的方式不同。

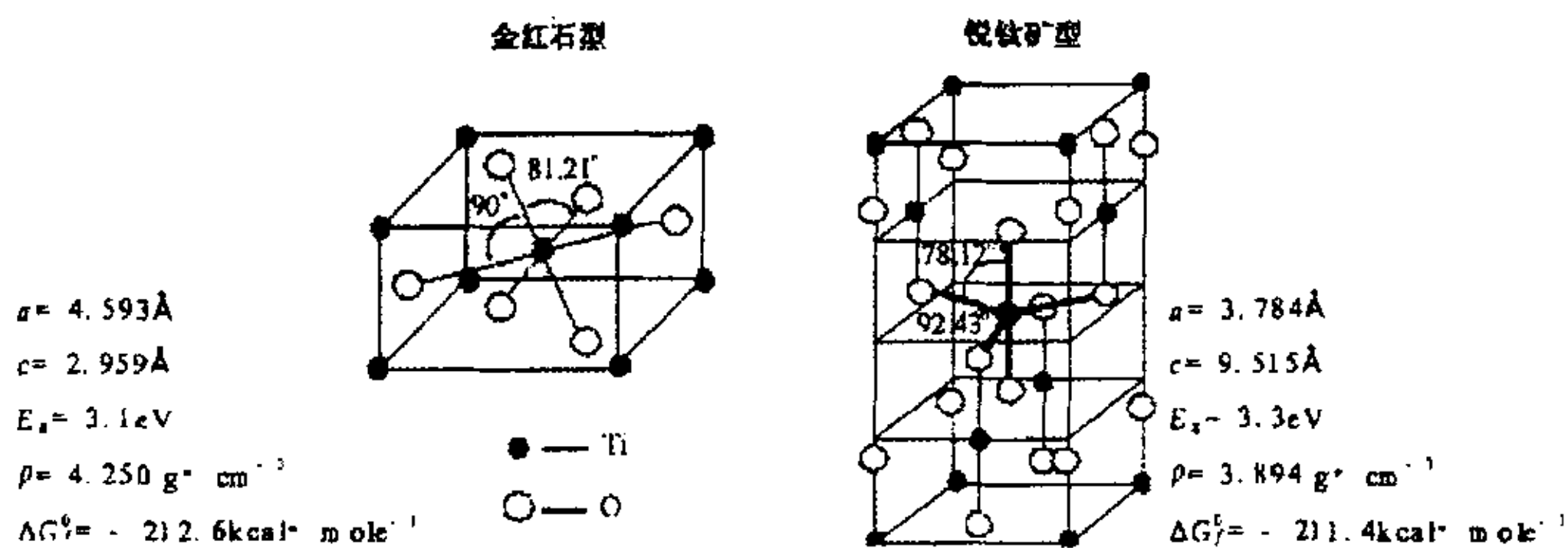


图 1-1 二氧化钛晶型结构示意图

晶格缺陷对光催化性能有一定的影响。由热力学第三定律可以知道, 除非在绝对零度, 所有物理系统都存在不同程度的不规则分布。实际晶体都是近似的空间点阵结构, 总有一种或几种结构上的缺陷。当有微量杂质掺入晶体时, 也可能形成杂质置换缺陷。这些缺陷对催化剂的活性起着重要作用, Salvador 等^[60]研究了金红石型 $\text{TiO}_2(001)$ 单晶上水的光解过程, 发现氧空位形成的 $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}\text{-Ti}^{3+}$ 缺陷是反应中将 H_2O 氧化成 H_2O_2 过程的活性中心, 其原因是 $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ 键间距 (2.59Å) 比去缺陷的金红石型 $\text{Ti}^{4+}\text{-Ti}^{4+}$ 键间距 (4.59Å) 小得多, 因而使吸附的活性羟基反应活性增加, 反应速率常数比无缺陷的金红石型上的大 5 倍。但有的缺陷也可能成为电子—空穴的复合中心而降低反应活性。另外, 晶面对光催化活性也有很大的影响^[61-62]。

1.2.3.2 比表面积和表面羟基的影响

除了晶体结构对 TiO_2 的光催化活性有重要影响外, 从反应机理考虑, TiO_2 的光催化活性主要受复合中心和表面积两个因素支配。对一般的多相催化反应, 在反应物充足的条件下, 当催化剂表面的活性中心密度一定时, 表面积越大则活性越高。对于光催化而言, 它是由光生电子与空穴引起氧化—还原反应, 在催化剂表面不存在固定的活性中心, 但表面积是决定反应基质吸附量的重要因素。在晶格缺陷等其它因素相同时, 表面积大则吸附量大, 活性就高。若对催化剂的热处理不充分, 具有大表面积的 TiO_2 也往往存在更多的复合中心, 当复合过程起

主要作用时,就会出现活性降低的情况^[32]。给体与催化剂表面羟基或空穴反应生成表面过氧化物,同样也起复合中心的作用,因此表面羟基越少活性越高。如果对催化剂进行热处理,在其复合中心减少的同时,表面羟基的总量会随着表面积减小而减少。因此可以把表面羟基的量看做表示复合中心的指标之一^[32]。

1.2.3.3 混晶效应

最近研究还发现具有高催化活性的 TiO_2 多数为锐钛矿型和金红石型的混合物(非简单的混合)^[63-64]。据 Bickly 等的研究^[63],混合物具有高活性的原因是在锐钛矿晶体的表面生长了薄的金红石型的结晶层,能有效地促进锐钛矿型晶体中光生电子、空穴电荷分离(称为混晶效应)。同时,在这类混合物中,由于锐钛矿型晶体受高温热处理,已有一部分转变为了金红石型,其中所含锐钛矿型晶体因已经受到充分的热处理而缺陷少,活性高。

§ 1.3 钛系列化合物研究进展及论文问题的提出

可以看到 TiO_2 催化剂有很多优点,并且二氧化钛作为催化剂有较长的使用寿命,在适当的条件下可以长时间连续使用而不失活^[65]。经离心、过滤或在流动床反应器内流动回收的 TiO_2 粒子,经过多次循环后,仍能保留大部分活性^[65]。但 TiO_2 两种晶型能带宽度较宽—金红石型为 3.1eV,吸收阈值为 400nm;锐钛矿型为 3.3eV,吸收阈值为 375nm^[31],而太阳光中波长低于 400nm 的光仅占 3%,在其应用中还存在电子—空穴复合、光波长限制等问题,对太阳光的利用率低。

1.3.1 提高催化活性的途径

为充分利用自然光降解各类污染物,人们在提高催化活性和扩大激发波长范围等方面作了大量的工作,这些问题的解决,对于开发新型的有效的节能型处理技术也将起到重要作用。由电子、空穴的电荷分离机理可知,为提高 TiO_2 的光催化效率需着重考虑以下两点:提高光生电子、空穴电荷的分离效率及提高光生活性物种(特别是电子)的消耗速率。主要有一下两个方面:

1.3.1.1 催化剂的表面修饰

通过表面修饰提高催化活性的报道很多,主要是通过贵金属沉积^[66-67]、过渡金属掺杂^[63-64,68-69]、复合半导体^[70-72]、表面光敏化^[73-74]和表面螯合及衍生作用^[75]。

贵金属沉积是在 TiO_2 表面沉积适量的贵金属有利于光生电子和空穴的有效分离以及降低还原反应(质子的还原、溶解氧的还原)的超电压,从而提高催化

剂的活性^[66-67]。金属离子掺杂可在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度,也能产生混晶效应^[63-64],既可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,对反应活性有很大的影响^[68-69]。复合半导体可分为半导体-绝缘体复合以及半导体-半导体复合,绝缘体 Al_2O_3 ^[70]、 SiO_2 ^[71]、 ZrO_2 ^[72]等大都起载体作用, TiO_2 负载于适当的载体后,可获得较大的表面结构和适合的孔结构,并具有一定的机械强度,载体与活性组分间相互作用也可能产生一些特殊的性质,如由于不同金属离子的配位及电负性不同而产生过剩电荷,增加半导体吸引质子或电子的能力等,从而提高了催化活性。二元复合半导体中,两种半导体之间的能级差别能使电荷有效分离,使激发波长延伸到了更大的范围,可达到可见光区^[72]。表面光敏化是用光活性化合物化学吸附或物理吸附于光催化剂表面,可以扩大激发波长范围,增加光催化反应的效率^[73-74]。螯合剂能影响一些半导体的能带位置,使导带移向更负,从而提高光催化效率,Uchihana 等对此做过研究^[75]。

1.3.1.2 量子化 TiO_2 粒子(Q- TiO_2)

溶液中催化剂粒子颗粒越小,单位质量的粒子数就越多,体系的比表面积大,越有利于光催化在表面进行,因而反应速率和效率也就越高。当粒子大小与第一激子的德布罗意半径大小相当,即在 1-10nm 时,就可能出现量子效应,成为量子化粒子,导致明显的禁带变宽,从而使电子-空穴具有更强的氧化-还原电位,催化活性将随尺寸量子化程度的提高而增加。Uchida 等^[76]研究了聚乙烯基吡咯烷酮(PVPD)凝胶膜上固定 Q- TiO_2 粒子的方法及其性质。

1.3.2 论文问题的提出

综上所述可以看出钛系列化合物在材料、催化等方面已经具有较多的应用,颗粒二氧化钛研究和应用较多,晶须的研究和应用还较少。近年来虽然晶须的商品化越来越多,但由于受合成成本的限制,其用途在许多方面还未能实现,许多晶须的研究只停留在实验室阶段。因此作者在开发新的晶须合成工艺同时,也重视晶须用途的推广。

二氧化钛光催化研究已取得不少成果,并且已经有很多方面的应用,但由于二氧化钛能隙较宽,使得在光催化时只能利用阳光中含量较低的紫外线,而大部分波长较长可见光不得得到充分利用,使阳光下光降解效率不高,而利用人工

紫外光源成本较高。因此研究如何改性二氧化钛使其能够在阳光下直接降解有机物为现在研究的重点。

晶须具有独特光学性质^[2,20,23,28-30], 作为光催化剂是一个颇具魅力的新课题^[2,20]。论文在钛系列晶须合成条件进行了一系列实验探索并深入理论分析, 同时在模拟阳光下, 以晶须和掺杂晶须作催化剂, 通过研究其光催化性能, 得到一些关于钛系列晶须催化剂的特殊实验结果, 在努力使改性二氧化钛能够在阳光下直接降解有机物方面上作出较细致的探索。

参考文献:

- [1] Toshitaka O, Iwao Y and Mitsunori, *J. Crystal Growth* 1984,66: 262
- [2] Rosiyah Binti Yahya, Hiromichi Hayashi, Takako Nagase et al, *Chem. Mater.* 2001,13: 842
- [3] 李广宇, 李子东, 叶进, *热固性树脂* 2000,15(2): 48
- [4] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 1964, 4: 89 (1964)
- [5] 孙勤良, *热固性树脂* 1998,13(1): 55
- [6] 中国化工报 1999-02-11
- [7] 李广宇, 付丽华, 李子东等, *热固性树脂* 1998,13(4): 24
- [8] F. Muto and M. Kunitomi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1962,65: 1775
- [9] 刘泽, 李永详, 吴冲若, *硅酸盐学报* 1998,6(3): 392
- [10] H. Saito and N. Tagusagawa, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1964, 67: 297
- [11] T. Shimizu, H. Yanagida, K. Hashimoto, *Yogyo Kyokaishi* 1977,85: 567
- [12] J.-K.Lee, K.-H.Lee, and H.Kim, *J. Mater. Sci.* 1996,31: 5493
- [13] G. L. Li and G. H. Wang, *J. Mater. Res.* 1999,14(6) : 3346
- [14] 林莉译, *化工新型材料* 1998, (9): 29
- [15] 曹有名, *化工新型材料* 1998, (10): 23
- [16] Q. J. XUE, Z. Z. ZHANG, W. M. LIU et al, *J. Appl. Polymer. Sci.* 1998,69(7): 1393
- [17] J. H. LI, X. G. NING, H. Q. YE et al , *J. Mater. Sci.* 1997,32(2): 543
- [18] K. SUGANYMA, T. FUJITA, K. NIIHARA et al. , *J. Mater. Sci. Lett.* 1989,8(7): 808
- [19] H-K. Lee, J. -P. Shim, S. -W. Kim et al., *Mater. Chem. Phys.* 1996,45(3): 243
- [20] S. Ogura, M. Kohno, K. Sato et al., *Appl. Surf. Sci.* 1997,121/122: 521
- [21] Linsebigler A L, Dulay M Y, *Chem. Rev.*, 1995,95(3): 735
- [22] S.Matsuda, *Appl.Catal.* 1983,8: 149
- [23] G.Dagan and M.Tomkiewics, *J.Phys.Chem.* 1993,97: 12651
- [24] L. Elfenthal, E.Klein, and F. Rosendahl, German Patent 41 05,345,1(1992)
- [25] L. Oota and I. Yamai, *J. Cryst. Growth* 1984,66: 262
- [26] Fujishima A, Honda K, *Nature* 1972,238(5358): 37
- [27] 郑红, 汤鸿霄, 王怡中, *环境科学进展* 1996,4(3): 1
- [28] E. I. Givargizov, *J.Cryst. Growth* 1975,31: 20
- [29] H. Morkoc, R.Stamberg, and E. Krikorian, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982,21: 230
- [30] K. Hiruma, T.Katsuyama, K.Ogawa et al., *Appl. Phys. Lett.* 1991,59: 431
- [31] Akira Fujishima, Tata N.Rao, Donald A.Tryk, *J. PhotoChem. &Photobiol. C:Photochem.*

- Rev., 2000,1: 1
- [32] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, 方佑龄, *化学进展* 1998,10(4): 349
- [33] 郭新章, 邓南圣, *工业水处理* 1992,12(2): 15
- [34] Hustert K, Zepp R G, *Chemosphere* 1992,24(3): 335
- [35] 游道新, *水处理技术* 1992,18(2): 90
- [36] 陈士夫, 赵梦月, 陶跃舞等, *环境科学* 1996,17(4): 33
- [37] Pelizzetti E, Pramauro E, Minero C et al., *Photocatalysis and Environment, Trends and Application* (ed. Dordrecht S M.), Kluwer Academic Pulishers,1988: 469~497
- [38] Hidaka H, Ihara K, Fujita Y et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1988,42: 375
- [39] Pelizzetti E, Minero C, Maurino V et al., *Environ. Sci. Technol.* 1989,23: 1380
- [40] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmann M R, *Environ. Sci. Technol.* 1991,25: 494
- [41] Pelizzetti E, Borgarello M, Minero C et al., *Chemosphere*,1988,17(3): 499
- [42] 张志军, 包志成, 王克欧等, *环境化学* 1996,15(1): 47
- [43] Takita Y, Yamada H, Hashida M et al., *Chem. Lett.* 1990: 715
- [44] Kanno S, Arato T, Nishimoto S et al., *Chem. Soc. Jpn.* 1996,2: 129
- [45] Berry R J, Mueller M R, *Microchemical Journal* 1994,50: 28
- [46] 方佑龄, 赵文宽, 尹少华等, *应用化学* 1997,14(2): 81
- [47] Miyake M, Yoneyama H, Tamura H, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977,50(6): 1492
- [48] Yaneyama H, Yamashita Y, Tamura H, *Nature* 1979,282(5741): 817
- [49] 戴遐明, *环境化学* 1996,17(6): 34
- [50] Frank S N, Bard A J, *J. Am. Chem. Soc.* 1977,99(1): 303
- [51] Serpone N, Borgarello E, Barbeni M et al., *J. PhotoChem.* 1987,36(3): 373
- [52] Hidaka H, Nakamura T, Ishizaka A at al., *J. Phtochem. Phtobiol. A: Chem.* 1992,66: 367
- [53] 尹荔松, 沈辉, *材料导报* 2000,14(12): 22
- [54] 徐卫军, *甘肃工业大学学报* 2000,26(2): 109
- [55] Okamoto K-J, Yamamoto Y, Tanaka H et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985,58(7): 2015
- [56] RiChard C, *J. Phtochem. Phtobiol. A: Chem.* 1993,72: 179
- [57] Gerischer H, Heller A, *J. Electrochem. Soc.* 1992,139(1): 113
- [58] Fox M A, Dulay M Y, *Chem. Rev.* 1993,93(1): 341
- [59] Gratzel M, *Heterogeneous Photochemica Electron Transfer*, CRC Press, Baton Rouge, FL,1988
- [60] Salvador P, Gonzalez Garcia M L, Munoz F, *J. Phys. Chem.* 1992,96(25): 10349
- [61] Sanjines R, Tang H, Berger H et al., *J. Appl. Phys.* 1994,75: 2945
- [62] Yamashita H, Kamada N, He H et al., *Chem. Lett.* 1994: 855
- [63] Bickley R, Gonzalea-Carreno T, Lees J, *J. Solid. State Chem.* 1991,92: 178
- [64] Berry R. J., Muller M. R., *J. Microchen.* 1994,50: 28
- [65] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W et al., *Chem. Rev.* 1995,95(1): 69
- [66] Ohtani B, Iwai K, Nishimoto S et al., *J. Phys. Chem. B* 1997,101(7): 3349
- [67] 吴越, 董庆华, 查全性, *化学学报* 1987,45: 659
- [68] Litter M I, Nvio J A, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 1996,98(3): 171
- [69] Choi W, Termin A, Hoffmann M R, *J. Phys. Chem.* 1994,98(51): 13669
- [70] Mabakazu A, Kabamura T, Kodama S et al., *J. Phys. Chem.* 1988,92(2): 438
- [71] Fu X, Clark L A, Yang Q et al., *Environ. Sci. Technol.* 1996,30(2): 647
- [72] Vogel R, Hoyer P, Weller H, *J. Phys. Chem.* 1994,98(12): 3183

- [73] Kamat P V, Fox M A, *Chem. Phys. Lett.* 1983,102(4): 379
- [74] 袁锋, 黎甜楷, 沈涛等, *物理化学学报* 1995,11(6): 526
- [75] Uchihana T, Matsumura m, Ono J et al., *J. Phys. Chem.* 1990,94(1): 415
- [76] Uchida H, Hirao S, Torimoto T, *Langmuir* 1995,11(10): 3725

第二章 含钛化合物催化剂的制备

含钛化合物一般有两类，钛酸盐和钛氧化物（包括氧化物水合物），钛酸钾和二氧化钛是比较常见的两种，这两种均有商品化晶须。综述中简单介绍了晶须的制备，本章具体讨论钛酸钾晶须、二氧化钛晶须、二氧化钛颗粒及其掺杂物的制备。

§ 2.1 钛酸钾晶须的制备

钛酸钾是钛酸碱金属盐的一种，钛酸碱金属盐的通用化学组成式为 $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n=3\sim 8$)，这一系列化合物大多数具有单斜晶系的晶体结构，且大部分有相同的 b 值^[1]。其制备方法已经有较多的研究^[2-5]，如 Berry 等报道了由 K_2O-TiO_2-KF 熔融体系在熔融 KCl 浴获得 $K_2Ti_4O_9-xF_{2-x}$ 纤维状晶体^[6-7]，再通过水处理和再加热使氟氧钛酸盐转变为钛酸钾，从而得到钛酸钾晶须；G.L.Li 等人通过高温煅烧 KF 和 TiO_2 的混合物，再经过沸水处理和再加热，得到钛酸钾纳米晶须^[1,8]。我们通过高温水热法制备一种高长径比具有新结构的钛酸钾晶须，下面介绍晶须的制备。

2.1.1 水热法简介

水热法是高温高压下在水（水溶液）或水蒸汽等流体中进行有关化学反应的总称^[9]，是利用湿化学法直接合成单晶体和高性能金属材料的先进方法之一。在密闭的反应容器（如高压釜）里，用水溶液作为反应介质，对容器加热，创造一个高温高压的反应环境，使水达到或接近超临界状态，使得通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶，其特点是晶粒发育完整，粒度分布均匀，颗粒之间团聚少，并易控制，可以得到理想化学计量组成的材料，且具有成本低，工序简单易操作等特点。

2.1.2 合成条件的研究

2.1.2.1 原料及仪器：

钛白粉（非晶态 TiO_2 粉末，化学纯）、 KOH （分析纯）、去离子水、聚四氟乙烯烧杯、搅拌器、光学显微镜（最大倍数 1600）

2.1.2.2 合成步骤及最佳条件探索

称取定量钛白粉、 KOH 放入聚四氟乙烯烧杯中，加入水，混合均匀，放入

搅拌磁子。将此聚四氟乙烯烧杯放入密闭容器中，密封，搅拌下均匀升温之所需温度进行水热反应。反应完成后自然冷却至室温，将产物转移至烧杯中，加入约为反应物体积 50 倍的去离子水，加热至微沸，维持半小时，静置，待固体沉下后倾出上层澄清溶液，反复加去离子水洗涤至中性，过滤，将所得产物低温干燥，即得产品，产品在不同条件下的晶体形貌如表 2-1（在显微镜下观察）：

表 2-1 不同温度和碱度下生成钛酸钾晶须的形貌

晶 体 形 貌 温 度	碱 度	5.0 mol/L	10.0 mol/L	20.0 mol/L	30.0 mol/L
160℃		无晶须	无晶须	少量针状晶体	少量针状晶体并有块状晶体
180℃		无晶须	少量针状晶体	大量针状晶体 无 TiO ₂ 颗粒	大量针状晶体有 少量块状晶体无 TiO ₂ 颗粒
200℃		无晶须	少量丝状晶须	少量丝状晶须	少量丝状晶须
220℃		无晶须	少量丝状晶须	大量丝状晶须	大量丝状晶须
240℃		无晶须	少量丝状晶须	大量丝状晶须	大量丝状晶须

表 2-1 中的反应温度指均匀升温后恒温的温度，反应时间均为 4 小时（不包括升温过程），所加 KOH 与 TiO₂ 的质量比为 15:1。从表 2-1 可以看出 KOH 浓度低于 10mol/L 时没有晶须产生，反应后粉末二氧化钛变为絮凝状的二氧化钛颗粒。温度低于 160℃时无明显晶须生成，所得物质仍是絮凝状 TiO₂ 颗粒或是块状晶体，碱浓度较大时 TiO₂ 会部分溶解从而生成少量针状晶体。

反应温度在 160℃~180℃时生成一种针状晶体，这种针状晶体在显微镜下观察直径较粗（在 100 倍下即可清晰观察），长晶比较大（约 30~40），粒度分布也很均匀。但这种晶体的机械强度很差，只能分散于水中稳定存在，用玻片挤压、研磨即可将其粉碎，甚至放于玻片上干燥后也会碎裂。

温度大于 200°C ，碱浓度大于 10mol/L 时，开始有丝状晶须出现，虽然这种晶须直径很小，但由于具有较大的长度，可以在显微镜下作初步观察。晶须呈弯曲丝状，有很大的长晶比，但同时黏附有未反应的 TiO_2 颗粒。随着碱浓度的增高，反应温度的增高，晶须含量增加。但由于碱量过多不能在水中溶解，故碱度以 30mol/L 为宜。

在 240°C 下，碱浓度为 30mol/L 的条件下，调节 KOH 与 TiO_2 的质量比，可以看出，相同反应时间内，反应体系中 TiO_2 含量越低，则生成物中颗粒状 TiO_2 含量越低，即可得到更多的晶须，考虑碱的利用率，较佳的比例是 KOH 与 TiO_2 质量比 $15\sim 20:1$ 。

反应时间的延长明显有利于丝状晶须的生成，但会出现丝状晶须成片出现的情况，反应时间过长时，还会有少量块状晶体生成。

在 180°C 时，随着反应时间的延长，针状晶体逐渐减少，块状晶体的量会增加，但不会有丝状晶须生成。

无搅拌情况下，反应中只有很少量的晶须。

2.1.2.3 钛酸钾晶须最佳制备条件

通过以上实验，得出制备丝状钛酸钾纤维状晶须的最佳条件是 KOH 浓度 30mol/L ， KOH 与 TiO_2 质量比 $15\sim 20:1$ ，温度在 $220^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 6h 。

§ 2.2 二氧化钛及掺杂催化剂的制备

光催化用二氧化钛的制备有很多报道^[10-15]，晶须二氧化钛的报道也有溶胶—凝胶法^[10]，水热法^[16-17]。本论文的合成方法属溶胶—凝胶煅烧法，先通过 TiCl_4 碱性条件下水解，干燥后得到干凝胶，再用煅烧的方法得到催化剂。

2.2.1 原料及仪器

TiCl_4 (分析纯)， NaOH (分析纯)， Fe 粉 (分析纯)， ZnCl_2 (分析纯)， AgNO_3 (分析纯)， $\text{InCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)，去离子水，机械搅拌器

热分析仪 STA 409PC

2.2.2 二氧化钛干凝胶的制备及分析

2.2.2.1 二氧化钛干凝胶的制备

配制 TiCl_4 和 NaOH 水溶液，取 250mL TiCl_4 水溶液于 1000mL 烧瓶中，加入 3 滴酚酞指示剂，在强搅拌下缓慢滴加的 NaOH 溶液，使溶液刚好变微红，

停止滴加，并继续搅拌半小时。

将上步所得凝胶沉淀在 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下陈化 5 小时以上，升温至 120°C 蒸至无液体，搅动使胶体不结块，在 $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 下烘干。研磨成粉状，即得到二氧化钛干凝胶 I ($\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(x\text{NaCl})$)。

称取适量二氧化钛干凝胶 (1.6995g) 充分用去离子水洗涤，除去其中所含的大部分 NaCl， $70^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 干燥，在空气中放置一段时间后称量，为 0.7671g。失去 NaCl 量为 54.8%。二氧化钛所含结晶水不会有很大变化，得到处理过的干凝胶 II 组成为 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(y\text{NaCl})$ 。

2.2.2.2 二氧化钛干凝胶分析

图 2-1 和 2-2 分别是二氧化钛干凝胶 I 和 II 的热分析图谱：

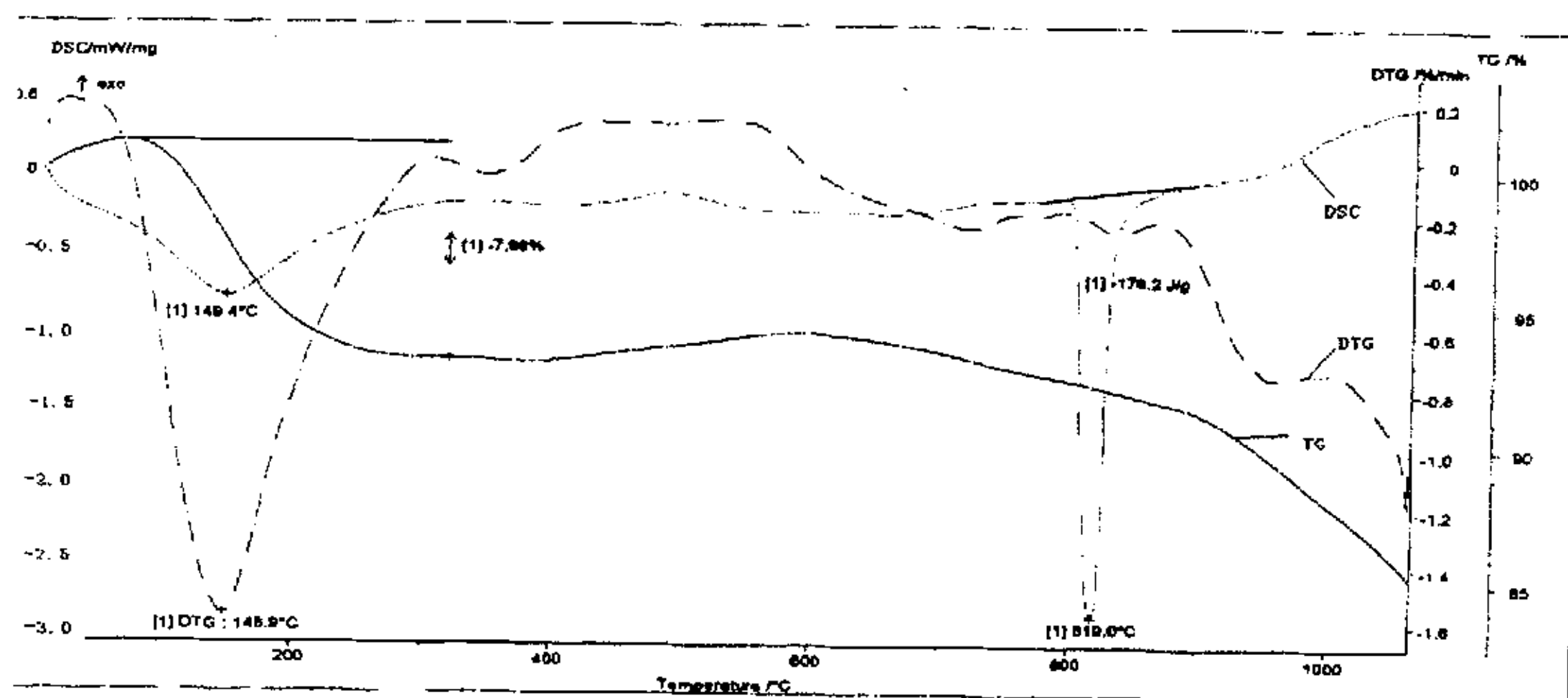


图 2-1 二氧化钛干凝胶 I 热分析图

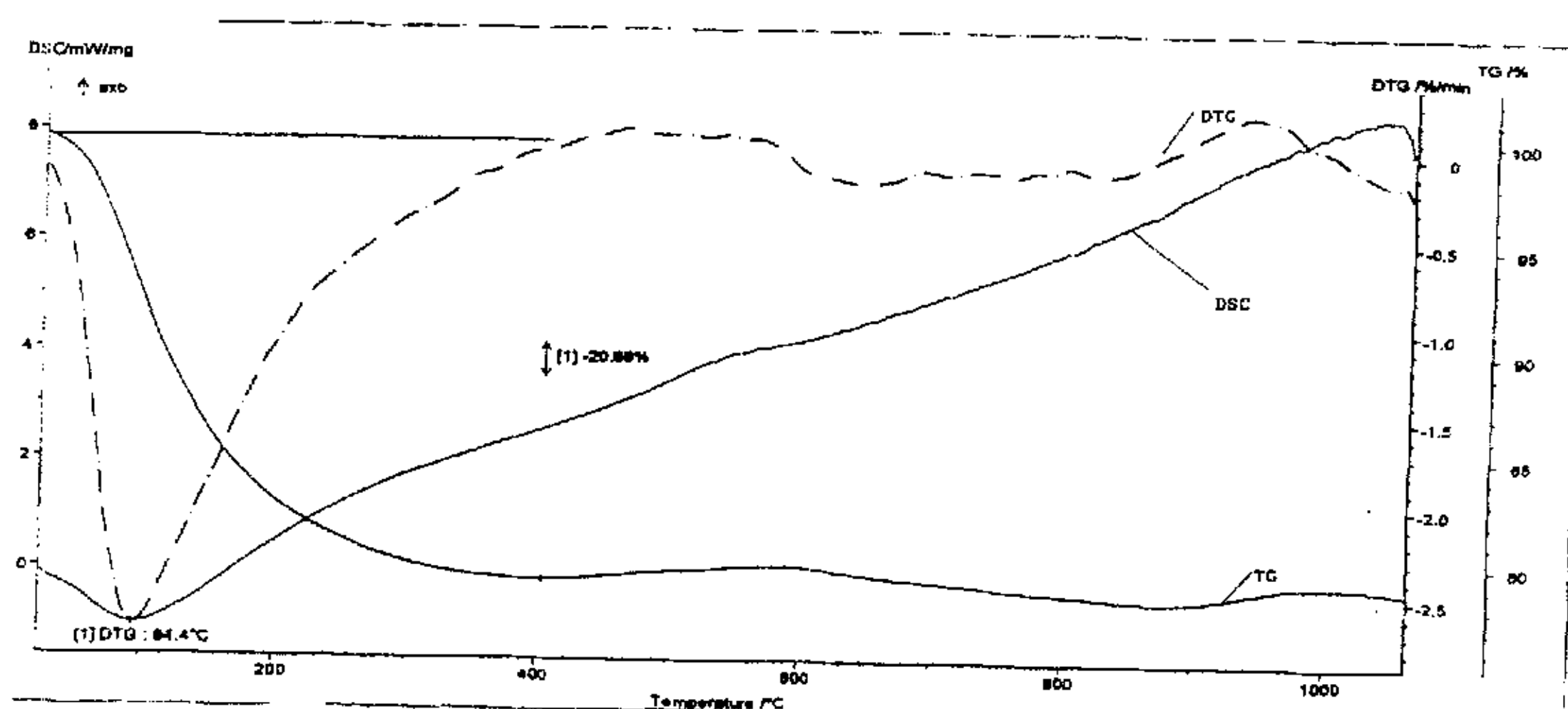


图 2-2 处理过二氧化钛干凝胶 II 热分析图

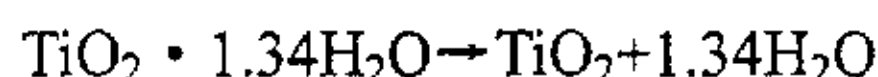
两种凝胶的热分析图谱中 200℃左右失重为脱水过程, 假设第一次失重是凝胶失去所有的吸附水 (由后面的 XRD 图谱可以知道这种假设是合理的), 由失重分别为 7.98% 和 20.68% 可以知道经过充分洗涤的干凝胶仍含有少量的 NaCl。根据洗去 NaCl 的量可知干凝胶中 (洗涤前为 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(x\text{NaCl})$, 洗涤后为 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(y\text{NaCl})$), 存在以下关系:

$$\frac{18n}{80+18n+58.5x} = 7.98\% \quad (2-1)$$

$$\frac{18n}{80+18n+58.5y} = 20.68\% \quad (2-2)$$

$$\frac{58.5x}{80+18n+58.5x} - 54.8\% = \frac{58.45y}{80+18n+58.5y} \quad (2-3)$$

通过迭代法解上面方程, 可以得到的 $n=1.34$, $x=3.39$, $y=0.22$ 即干凝胶 I 的组成为 $\text{TiO}_2 \cdot 1.34\text{H}_2\text{O}(3.39\text{NaCl})$ 。脱水反应为:



脱水动力学是相当复杂的^[18-20], 我们采用 Broid 法对 TG 曲线进行处理, 近似的算出干凝胶脱水的表观活化能^[21], Broid 线性方程为^[18]:

$$n=1 \quad \ln \ln \frac{1}{\alpha} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数} \quad (2-4)$$

$$n \neq 1 \quad \ln \left[\frac{1}{1-n} (1 - \alpha^{1-n}) \right] = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{常数} \quad (2-5)$$

式中: α —未转化系数 n —反应级数 E —反应活化能

R —气体常数 T —绝对温度

$$\text{令} \quad Y = \ln \ln \frac{1}{\alpha} \text{ 或 } \ln \left[\frac{1}{1-n} (1 - \alpha^{1-n}) \right]$$

$$\bar{T} = \frac{1}{T}$$

表 2-2 干凝胶 I (左) 和干凝胶 II (右) 的 TG 线分析数据

温度 (°C)	质量 (%)	温度 (°C)	质量 (%)
118.40225	99.62685	71.757	96.25041
137.5358	98.26114	96.757	92.30554
157.55214	96.67157	121.757	88.77261
178.69057	95.3208	146.757	86.02912
201.50748	94.36561	171.757	84.03964
225.23544	93.72382	196.757	82.63986

由脱水反应式 2-4 和表 2-2 可以算出未转化系数 α , 反应级数由 Y 对 $\bar{T}$ 作图是否成直线关系尝试法得到, 有无 NaCl 存在下具有不同的反应活化能和反应级, 如图 2-3 所示。

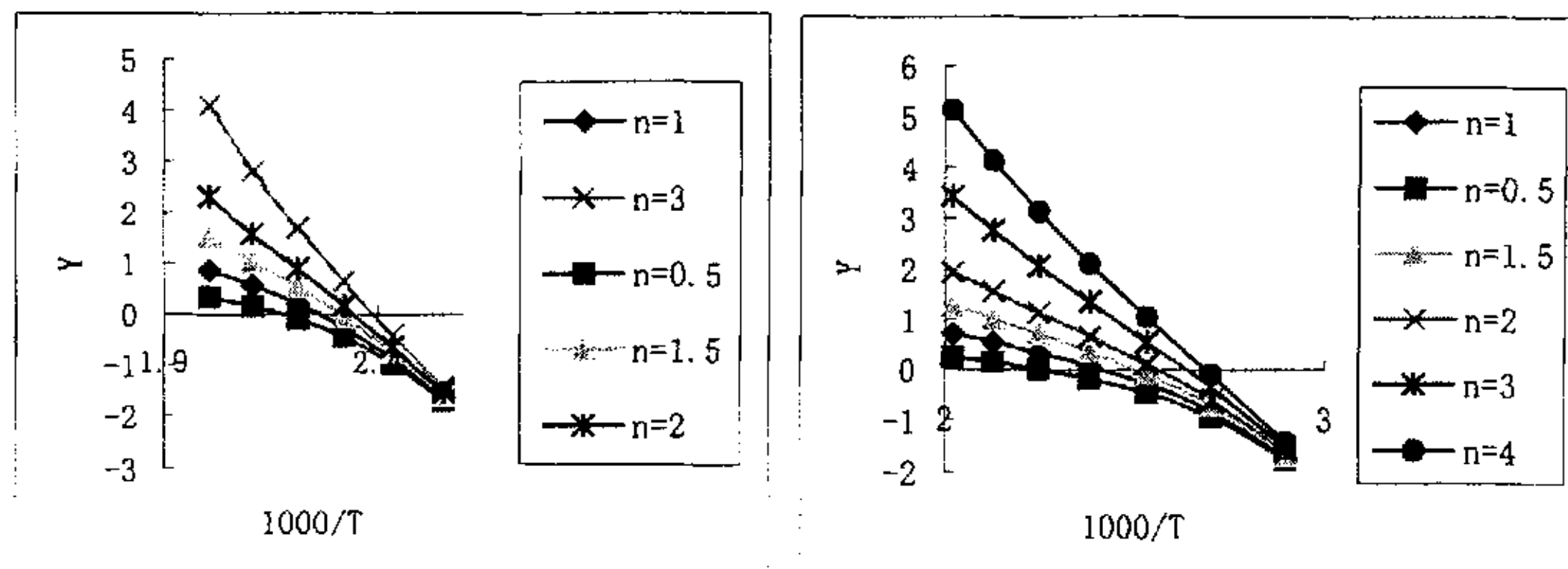


图 2-3 Y 与 $1000/T$ 关系图 左: 干凝胶 I 右: 干凝胶 II

图 2-3 左图是含有大量盐的情况, 可以看出 $n=2$ 时呈较好的线性关系, 此时活化能 (表观上) 为 $E=R \times 6.94 \times 1000=57.7\text{kJ/mol}$ 。右图是除去大部分盐的情况, 反应级数为 3 级, 表观反应活化能为 $E=R \times 5.54 \times 1000=46.1\text{KJ/mol}$ 。由此可见无盐条件下干凝胶更容易脱水。

由图 2-1 可知, TG 线在 $200^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 平缓, 900°C 之后失重可能是凝胶中 NaCl 开始挥发。分析 DSC 曲线可以看出凝胶在 150°C 有一次明显的吸热, 此时也是较多的失重过程, 为凝胶的脱水过程。 819°C 有一次吸热, 850°C 有失重过程, DSC 曲线有较大的吸热现象, 为晶型转变过程。

图 2-2 则在低温处与图 2-1 相似, 但 DSC 曲线在 800°C 附近无明显吸热现象, TG 曲线也没有失重现象, DSC 曲线在 1100°C 以上才有吸热峰即凝胶在 1100°C 才出现晶型转变。由此可见 NaCl 对于凝胶性质特别是在高温时的性质有很大的影响, NaCl 的存在能大幅度降低 TiO_2 的晶型转变温度。

2.2.3 二氧化钛催化剂的制备

通过对二氧化钛干凝胶的热分析, 可以看出二氧化钛凝胶在升温时可能有两次晶型转变过程, 第一次是在 150°C 左右干凝胶的脱水过程, 第二次则是在 800°C 左右。因此分别在 550°C 和 850°C 两个温度下煅烧二氧化钛凝胶制备催化剂。

凝胶煅烧 3 小时后, 用去离子水加热煮沸, 使其充分分散, 多次洗涤除去盐, 干燥, 即得到二氧化钛晶须催化剂。

2.2.4 掺杂二氧化钛催化剂的制备

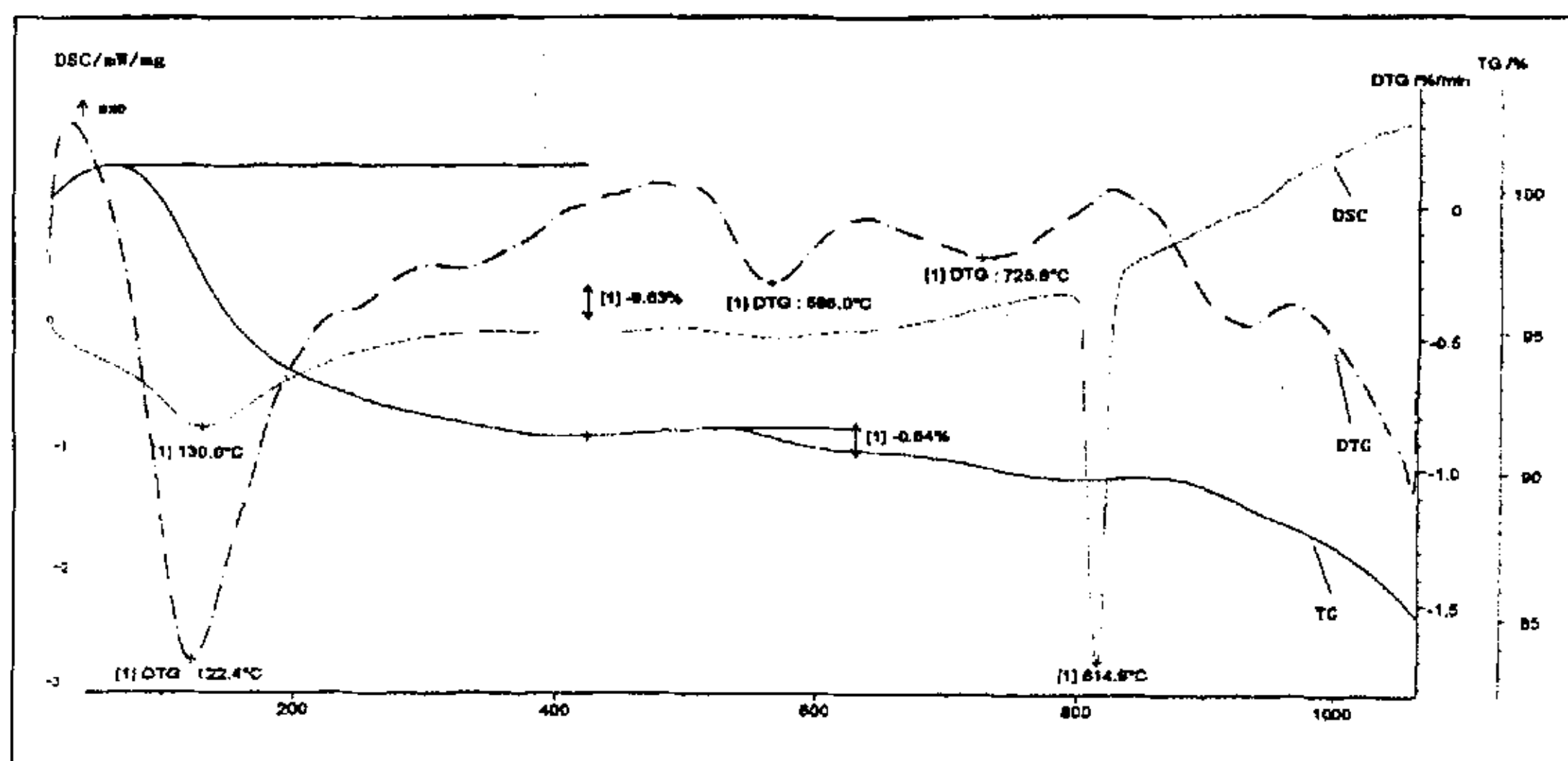


图 2-4 掺 Fe 凝胶热分析图谱

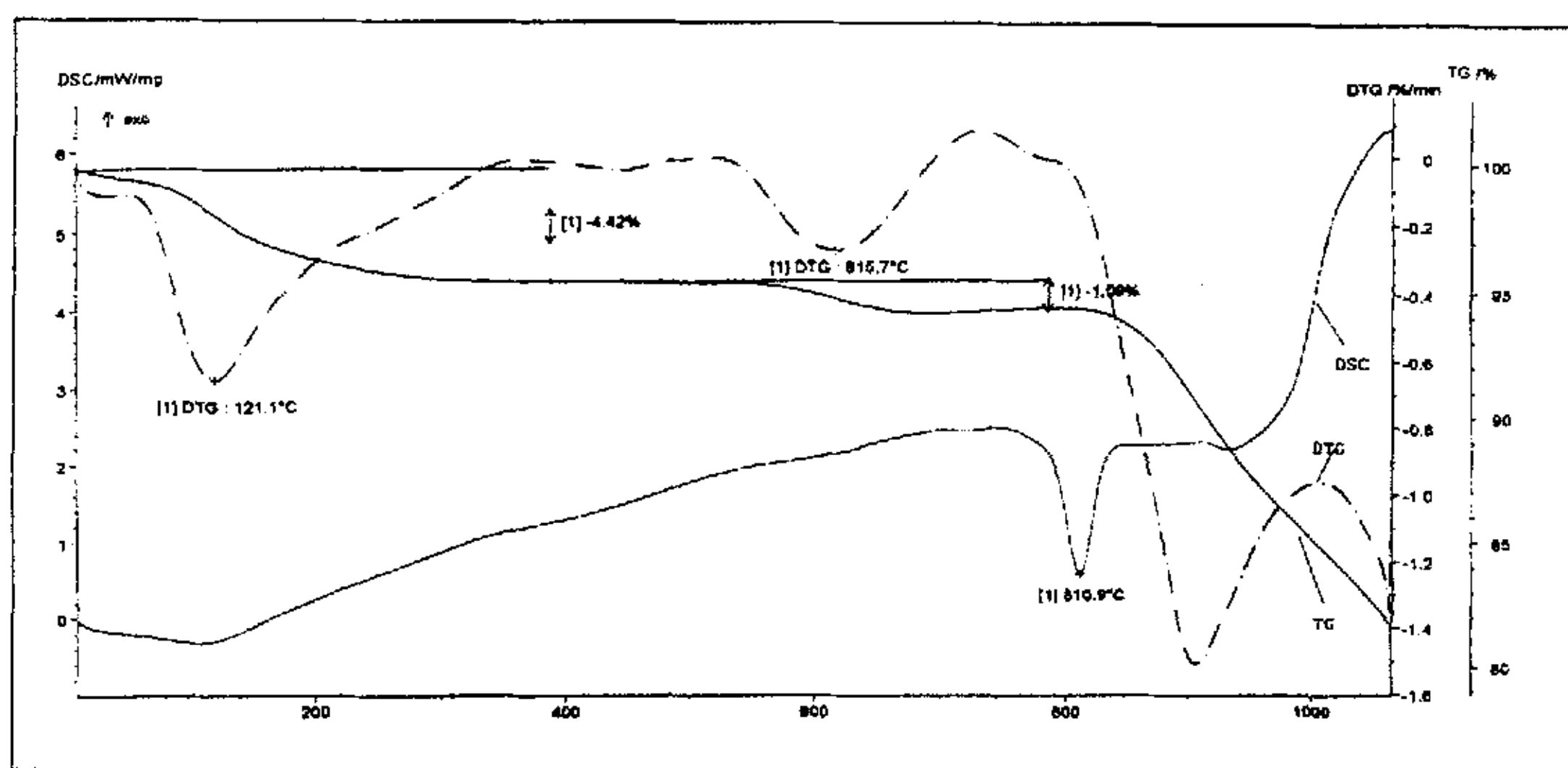


图 2-5 掺 In 凝胶热分析图谱

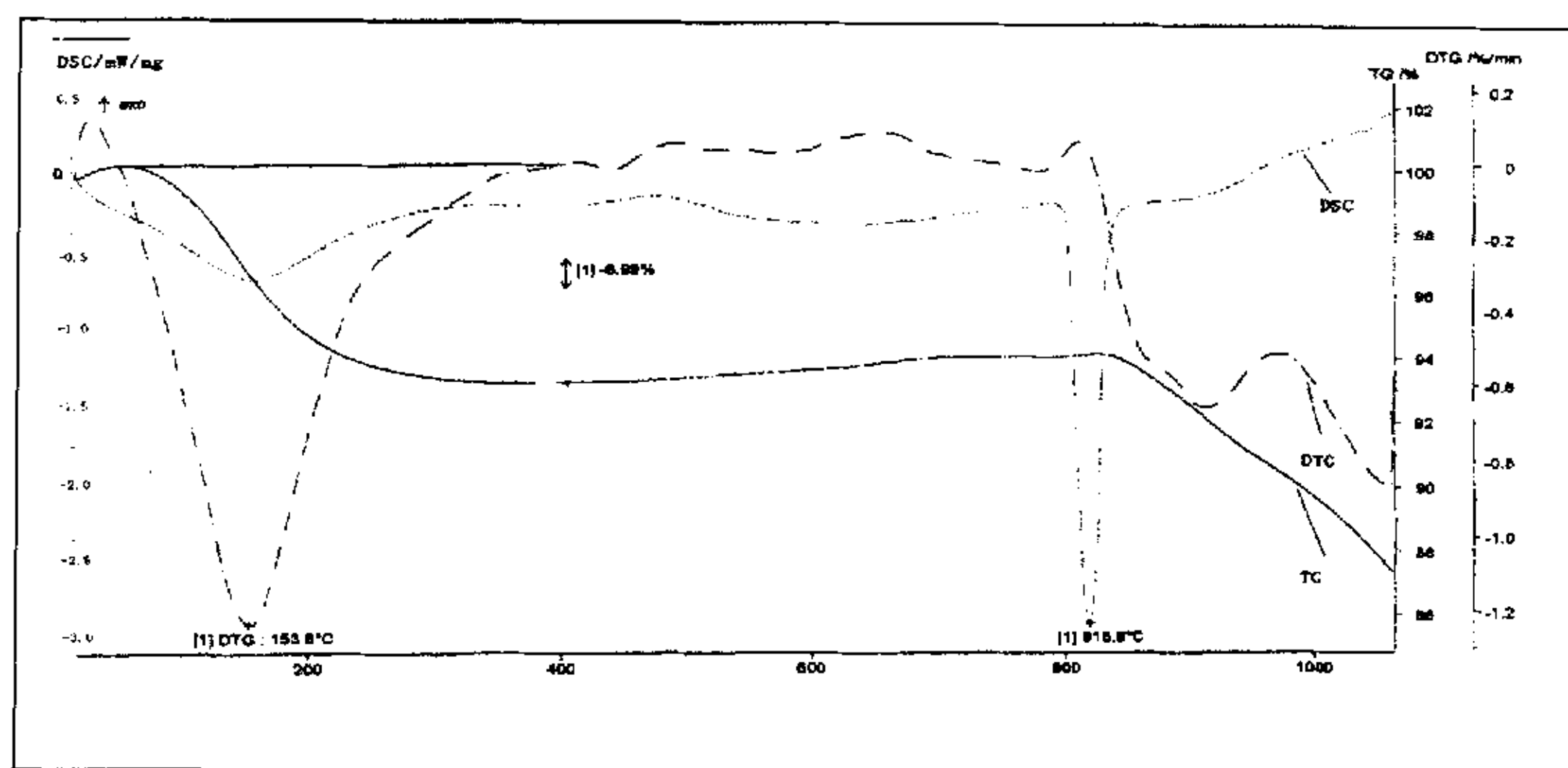


图 2-6 掺 Zn 凝胶热分析图谱

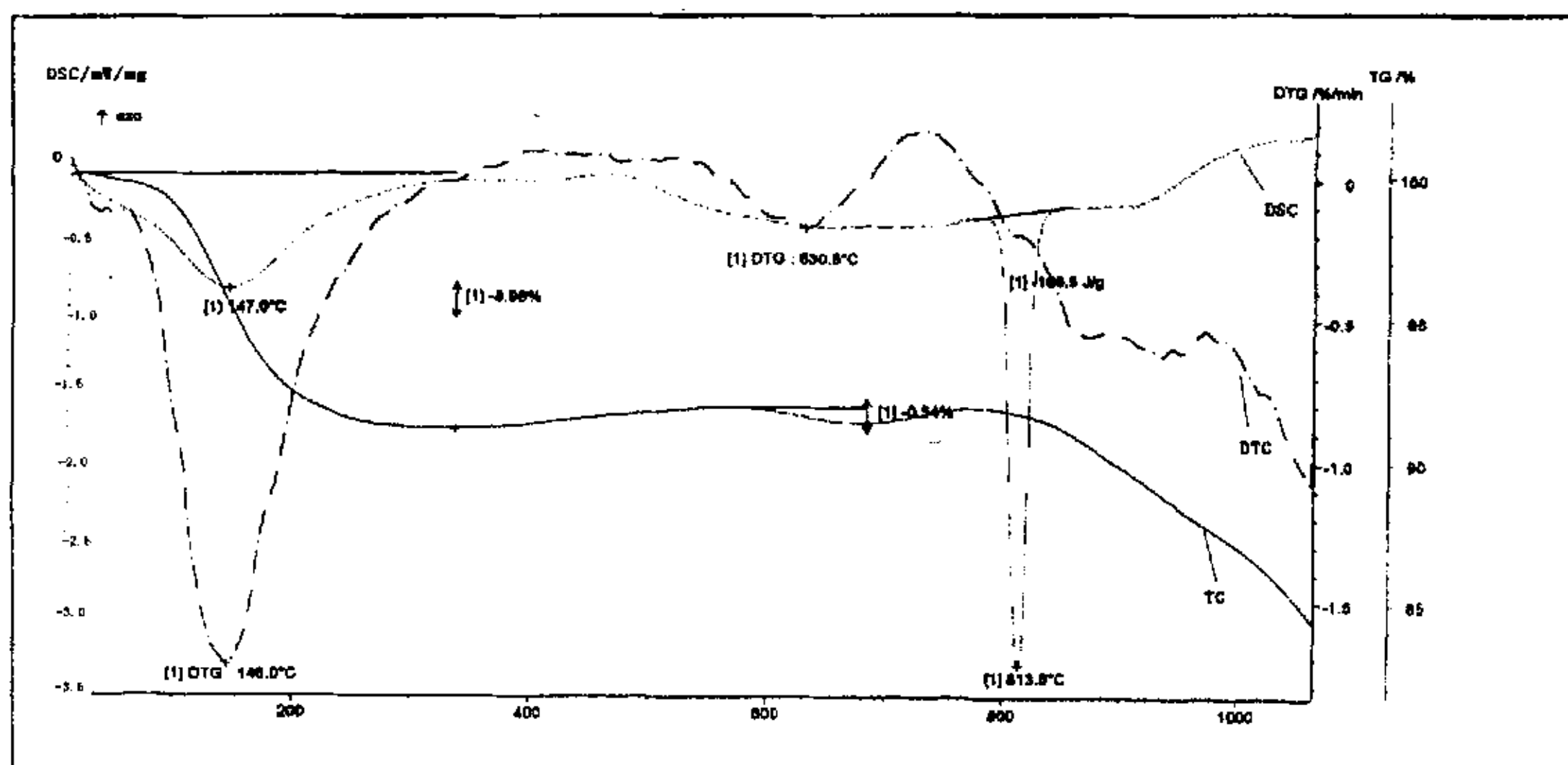


图 2-6 掺 Ag 凝胶热分析图谱

制备二氧化钛干凝胶时，在滴加 NaOH 溶液之前，分别在向 250mL 200g/L TiCl_4 溶液加入 Fe 粉 0.408g、0.204g， ZnCl_2 0.854g、0.427g， $\text{InCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.65g，强搅拌下滴加含 0.643g、0.322g AgNO_3 的溶液，其它处理同制备二氧化钛，即得到掺杂的催化剂。其中掺 Ag 二氧化钛凝胶浅灰色；掺 Zn 二氧化钛凝胶白色（比不掺杂颜色亮白）；掺 Fe 二氧化钛凝胶深黄色；掺 In 二氧化钛凝胶微红色。而掺杂不同的金属时，其干凝胶的热分析图谱(图 2-4 至图 2-7)也表现在晶型转化温度有一些差异，但都在 850℃ 以下，因此反应仍与制备二氧化钛催化剂采用的煅烧温度相同。

§ 2.3 小结

通过水热法制备了钛酸钾晶须，晶须在显微镜下呈现细长丝状，温度、碱度对钛酸钾晶须合成有较大影响。通过实验，找到了合成这种晶须的最佳条件：KOH 浓度 30mol/L，KOH 与 TiO_2 质量比 15~20: 1，温度在 220℃~240℃，反应时间 6h。

通过溶胶—凝胶法制备了二氧化钛颗粒、二氧化钛晶须、掺杂二氧化钛颗粒和掺杂二氧化钛晶须催化剂如表 2-3 所示。以二氧化钛干凝胶进行热分析为依据，得到了制备二氧化钛干凝胶的晶型转变温度，并在两个不同温度下制备了各种二氧化钛催化剂。掺杂和反应温度的不同对二氧化钛催化剂的外观形貌和颗粒形状都有很大影响。不同反应条件和掺杂对晶须影响见表 2-3。

表中所用显微镜为光学显微镜，在 640 倍观察。

表 2-3 不同条件下生成的二氧化钛催化剂

凝胶组成	煅烧温度/℃	催化剂外观、颜色	催化剂显微镜下形貌
二氧化钛干凝胶	850	白色粉末	须状, 颗粒均匀
二氧化钛干凝胶	550	白色粉末	絮凝状颗粒
掺 1%Ag 二氧化钛干凝胶	850	灰色粉末, 空气中光照下颜色变深	须状, 颗粒均匀
掺 2%Ag 二氧化钛干凝胶	850	灰色粉末, 空气中光照下颜色变深	絮状, 颗粒均匀
掺 2%Ag 二氧化钛干凝胶	550	白色粉末	絮凝状颗粒
掺 1%Fe 二氧化钛干凝胶	850	黄色絮状粉末	须状, 颗粒稍不均匀
掺 2%Fe 二氧化钛干凝胶	850	黄色絮状粉末	须状, 颗粒稍不均匀
掺 2%Fe 二氧化钛干凝胶	550	黄色粉末	絮凝状颗粒
掺 1%Zn 二氧化钛干凝胶	850	白色粉末 (比无掺杂晶须白)	须状, 有颗粒状物
掺 2%Zn 二氧化钛干凝胶	850	白色粉末 (比无掺杂晶须白)	须状, 有颗粒状物
掺 2%Zn 二氧化钛干凝胶	550	白色粉末	絮凝状颗粒
掺 1%In 二氧化钛干凝胶	850	白色粉末 (微红色)	须状, 颗粒稍不均匀
掺 2%In 二氧化钛干凝胶	850	白色粉末 (微红色)	须状, 颗粒稍不均匀
掺 2%In 二氧化钛干凝胶	550	白色粉末	絮凝状颗粒

参考文献:

- [1] G. L. Li, G. H. Wang, and J. M. Hong, *Mater. Res. Bull.* 1999,34(14/15): 2341
- [2] F. Muto and M. Kunitomi, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1962,65: 1775
- [3] H. Saito and N. Tagusagawa, *Kogyo Kagaku Zasshi* 1964,67: 297
- [4] T. Shimizu, H. Yanagida, and K. Hashimoto, *Yogyo Kyakaishi* 1977,85: 567
- [5] J.-K. Lee, K.-H. Lee, and H. Kim, *J. Mater. Sci.* 1996,31: 5493
- [6] K.L.Berry, V.D.Aftanditian, W.W.Gilbert et al., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 1964,14: 231
- [7] K. L. Berry, U.S. Patent 2,841,470 (1958)
- [8] G.L.Li, G.H.Wang, and J.M.Hong, *J. Mater. Sci. Lett.* 1999,18(22): 1865
- [9] Dawson W S, *Am. Ceram Soc. Bull.* 1988,67(10): 1673

- [10] G.L.Li, G.H.Wang, *J. Mater. Res.* 1999,14(6): 3346
- [11] R.Marchand, L. Brohan, and M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 1980,15: 1129
- [12] H. Yanagita, T. Shinizu, K.Hashimoto et al., Jpn. Patent 78 41,518(1978)
- [13] L. Elfenthal, E. Klem, and F. Rosendahl, German Patent 41 05,345.1(1992)
- [14] T.Oota and I. Yamai, *J. Cryst. Growth* 1984,66: 262
- [15] 张青红, 高濂, 郭景坤, *无机材料学报* 2000,15(1): 21
- [16] 刘泽, 李永详, 吴冲若, *硅酸盐学报* 1998, 26(3): 392
- [17] 李永详, 马爱芬, 中华人民共和国专利, CN:1151969A
- [18] 陈镜泓, 李传儒编著 《热分析及其应用》 科学出版社
- [19] N. Gerard and G. Wateller-Marion, *Compt. Rend.* 1965,261: 2363
- [20] R. C. Echherdt and T. B. Flanagan, *Trans. Farad. Soc.* 1964,60: 1289
- [21] R. Sh. Mikhail and N. M. Guindy, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1971,21: 113
- [22] 刘金香等, *化学学报* 1983,41(2): 169

第三章 催化剂结构表征

第二章我们合成了一系列含钛的催化剂,这一章将对这些催化剂的结构进行表征并对晶须生成机理以及影响催化剂结构的因素进行讨论。

所用仪器如下:

X-射线能谱仪 (EDS), 日本日立 S-570

扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立 S-570

透射电子显微镜 (TEM), JEM200CX

X-射线粉末衍射仪 (XRD), Rigaku D/max-3B

X-射线粉末衍射仪 (XRD), Bruker AXS

热分析仪, STA 409PC

§ 3.1 钛酸钾晶须结构表征

样品在以下条件制备: KOH 浓度: 30mol/L, KOH: TiO_2 =17: 1, 反应温度: 240°C, 反应时间: 6 小时。

3.1.1 晶须组成分析

对产品进行 EDS 元素含量分析, 钛含量为 61.83%, 钾含量 38.10%, 另外还含有少量的 Si 等杂质, EDS 进行的是表面元素含量分析, 不代表整个晶体内部的元素组成, 并且晶须中还含有少量的二氧化钛颗粒, 故不能以此为根据定晶须确切的化学式, 但由其中较高的钾含量可判定所得晶须是钛酸钾晶须。

3.1.2 晶须的形貌分析

显微镜下晶须是细长丝状物, 图 3-1a 是钛酸钾晶须的扫描电镜图, 图中可以看出本钛酸钾晶须与其它钛酸钾晶须相比呈现独特的丝状, 其平均长度大于 0.5mm, 由于是细丝状物, 故未完全反应的 TiO_2 颗粒很容易黏附在上面。图 3-1b 是晶须的透射电镜图, 可以看出晶须的直径为 200nm 左右, 由此可知, 晶须的长径比大于 2500, 远大于已报道晶须的长径比。另外透射电镜图中还表明晶须有层状结构。

3.1.3 晶须晶体结构分析

图 2 为钛酸钾晶须的 XRD 图谱 (Rigaku D/max-3B 仪器上), 由扫描电镜可以看到晶须表面黏附少量二氧化钛颗粒, 因此图中标有 O 的应为二氧化钛颗

粒衍射峰，查标准图谱可知为锐钛矿结构的 TiO_2 ，其最强峰 $2\theta=25.34^\circ$ 的相对强度为仅为 6，说明在晶须中二氧化钛的含量已经很低，未反应的 TiO_2 的已经很

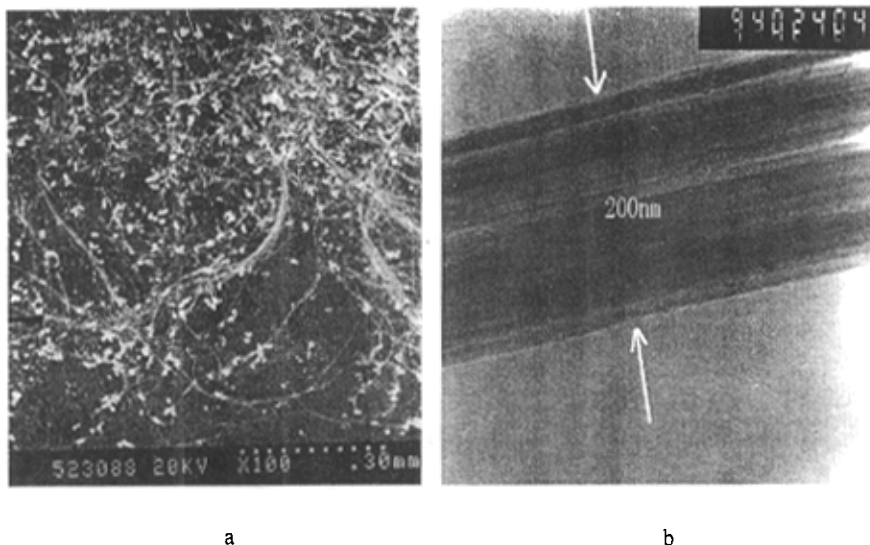


图 3-1 钛酸钾晶须的 SEM 和 TEM 图 (a: SEM $\times 100$; b: TEM $\times 94000$)

少。指标化后我们可以看到晶须为正交晶系结构，其晶胞参数为 $a=9.8902\text{nm}$ ， $b=9.5599\text{nm}$ ， $c=2.8549\text{nm}$ 。与钛酸钾常见的单斜晶系晶体结构不同。

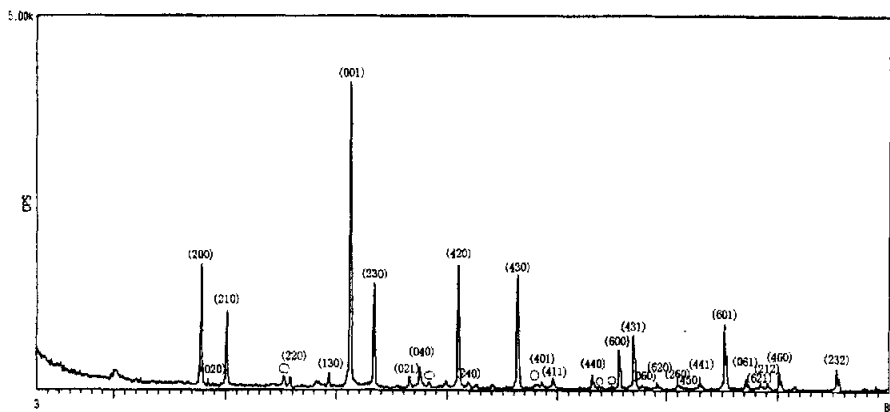


图 3-2 钛酸钾晶须的 XRD 图 (标 O 为锐钛矿型 TiO_2 峰)

3.1.4 热稳定性分析

图 3-3 和图 3-4 是钛酸钾晶须在氧气和氮气下的热分析图谱，TG 曲线分析表明，氧气氛下失重比较有规律，两次失重中间有一段平台，而氮气氛下则连续

不规则的失重。氧气氛下有一比较特殊的过程，即在温度刚开始上升时，TG 曲线反而升高，这说明在低温时(100℃以下)，温度上升钛酸钾对氧的吸附量增加。氧气氛下高于 100℃时，晶须开始脱附吸附的物质，大约在 400℃左右脱附完全，在 600~700℃又有一次失重过程。氮气氛下开始是不规则的脱附失重，在 800~1000℃才有较明显的失重过程。

分析 DSC 曲线氧气存在下在 539℃有一次放热过程，945℃有一次吸热过程，氮气下只有在 1087℃有一次较为明显的吸热过程。

由热分析谱图可以看到所得晶须在 500℃以下是吸附物质脱附，晶须是稳定的，在无氧条件下其稳定性更高。

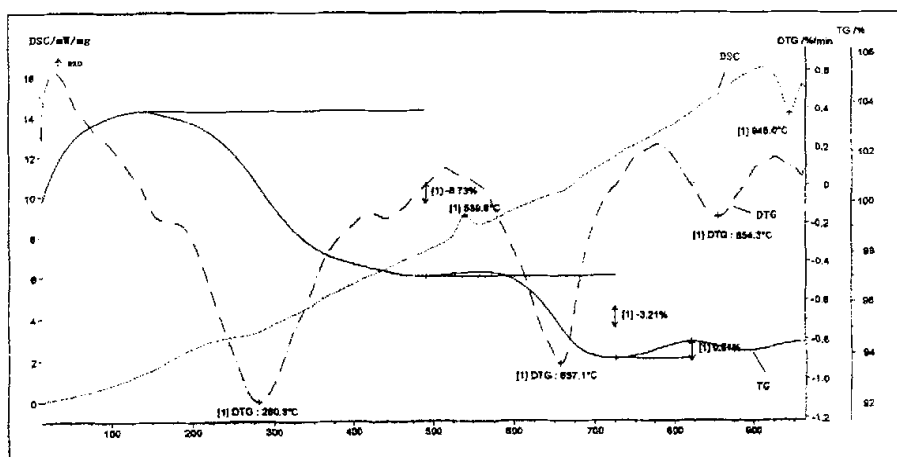


图 3-3 氧气下钛酸钾晶须的热分析

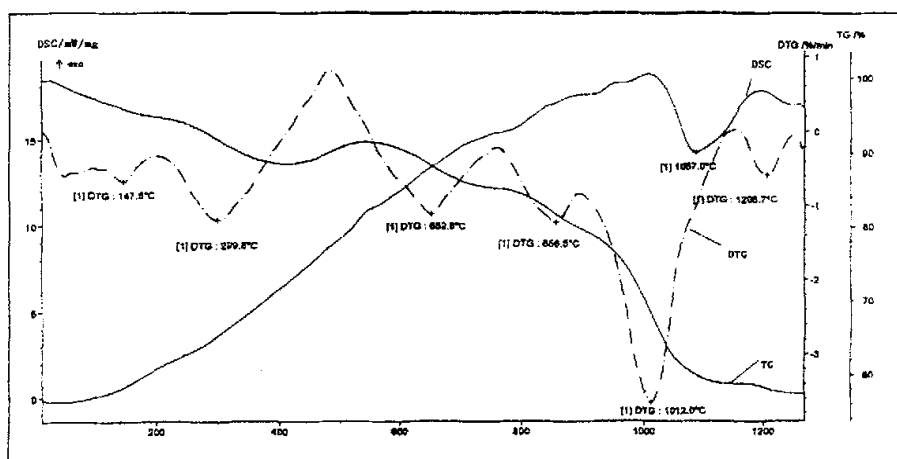


图 3-4 氮气下钛酸钾晶须的热分析

§ 3.2 二氧化钛催化剂结构表征

3.2.1 形貌分析

显微镜下观察所得二氧化钛催化剂，550℃所得催化剂为絮凝态的颗粒状物，通过研磨可以将其分散；850℃下所得催化剂为须状晶须催化剂，有一定的长径比，如图 3-5 所示，图中可以看出所得晶须的直径约为 1~3 μm ，长度为 10~15 μm 。掺杂对催化剂的形貌影响不大。

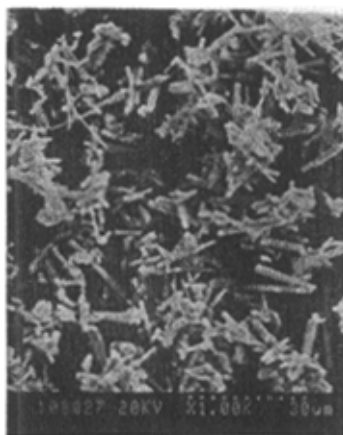


图 3-5 850℃煅烧二氧化钛的 SEM 图

3.2.2 晶体结构分析

图 3-6 是 550℃下煅烧二氧化钛干凝胶所得的二氧化钛及其掺杂二氧化钛的 XRD 图谱 (Bruker AXS)，图中可以看到分散背景较强，衍射峰较宽；表明试样中非晶态物质占主要部分。从出现的晶型来看，金红石型和锐钛矿型都有，以金红石型为主。

图 3-7 是二氧化钛干凝胶及其掺杂凝胶在 850℃煅烧所得产物的 XRD 图谱 (Bruker AXS)，由图谱可以看出催化剂是金红石结构占主要部分，但掺杂金属离子不同，催化剂的结构也有不同。

无掺杂二氧化钛晶须(a)为金红石结构的二氧化钛，掺 Ag(b)晶须比无掺杂二氧化钛晶须相比多了 $d=2.284$ 峰。掺 Fe(c)晶须则多了 $d=2.294$ 峰，并且多了一些较为复杂的小峰，是锐钛矿结构的二氧化钛。掺 Zn(d)晶须则多了 $d=2.293$ 峰，同时也多了一些小峰，与掺杂 Fe 晶须类似。掺 In 的催化剂变化较大，多了 $d=3.500, 2.291$ 等峰，这是锐钛矿结构的特征峰。

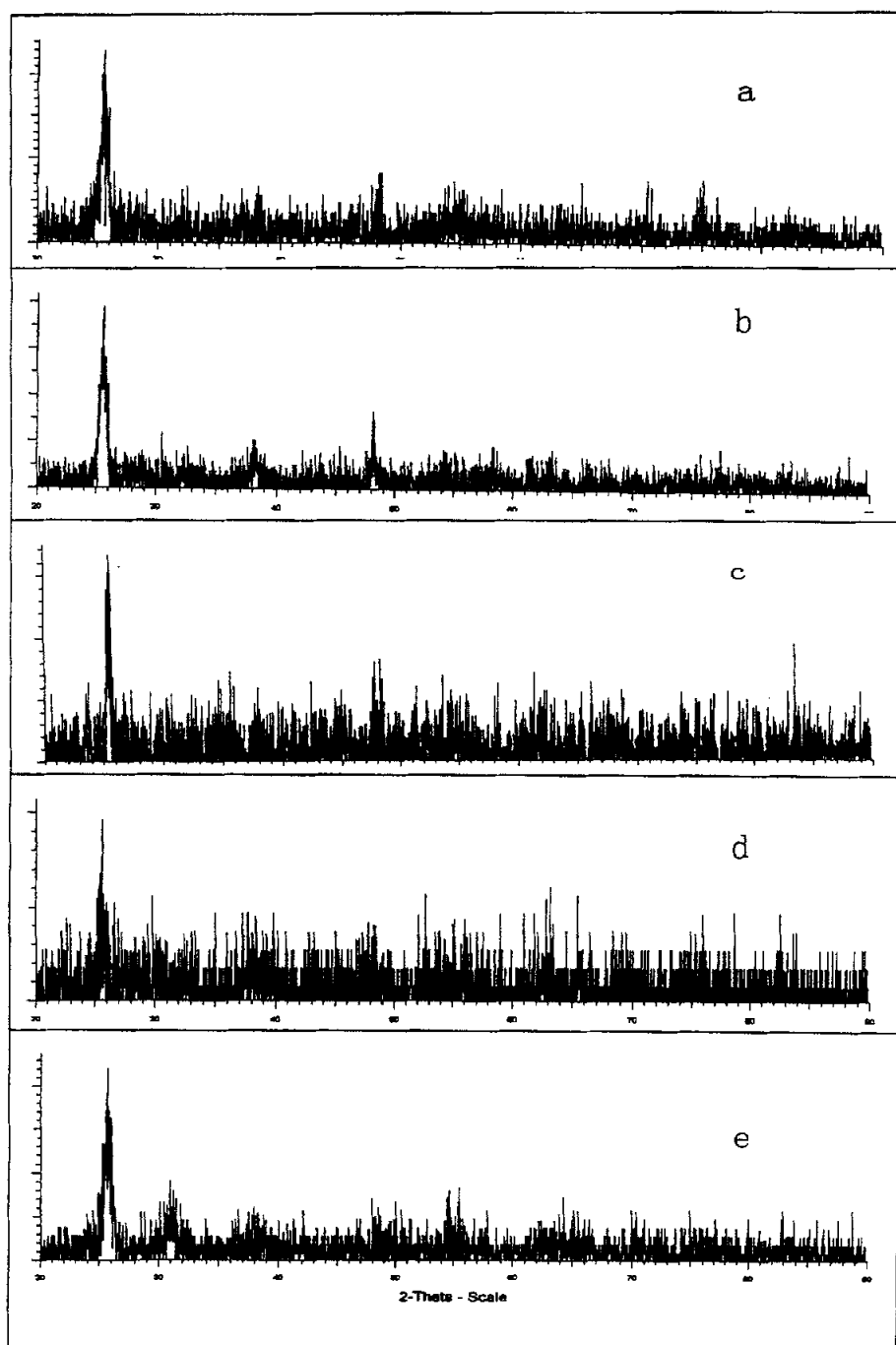


图 3-6 550℃煅烧 TiO_2 催化剂的 XRD 图谱

a: 未掺杂二氧化钛 b: 掺杂 2%Ag 二氧化钛 c: 掺杂 2%Fe 二氧化钛
d: 掺杂 2%Zn 二氧化钛 f: 掺杂 2%In 二氧化钛

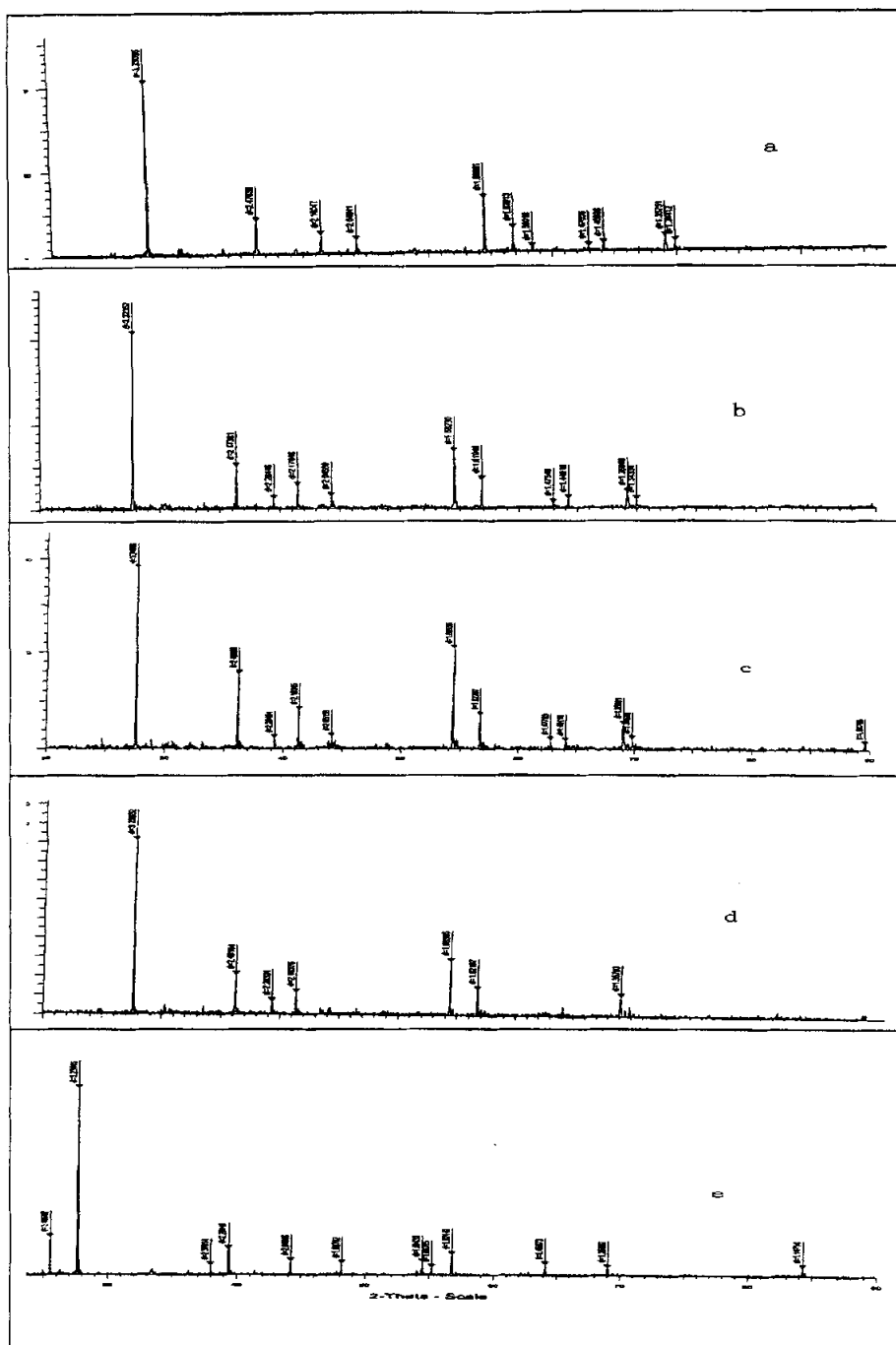


图 3-7 850℃锻烧 TiO_2 催化剂的 XRD 图谱

a: 未掺杂二氧化钛 b: 掺杂 2%Ag 二氧化钛 c: 掺杂 2%Fe 二氧化钛
d: 掺杂 2%Zn 二氧化钛 f: 掺杂 2%In 二氧化钛

3.2.3 热分析

图 3-8 和图 3-9 分别是 550℃ 和 850℃ 煅烧 TiO_2 催化剂的热分析图谱，图中可

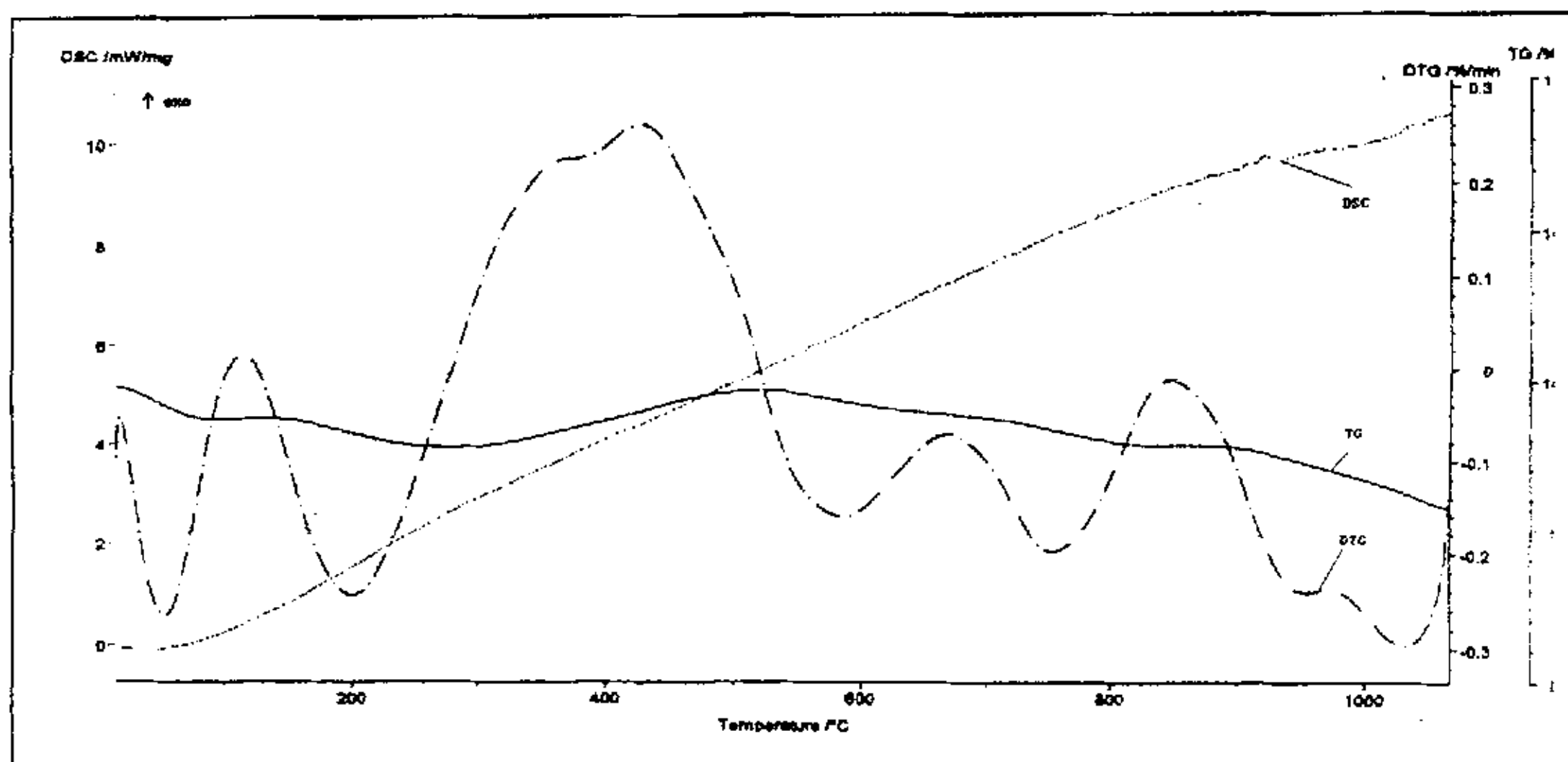


图 3-8 550℃ 煅烧 TiO_2 催化剂的热分析图谱

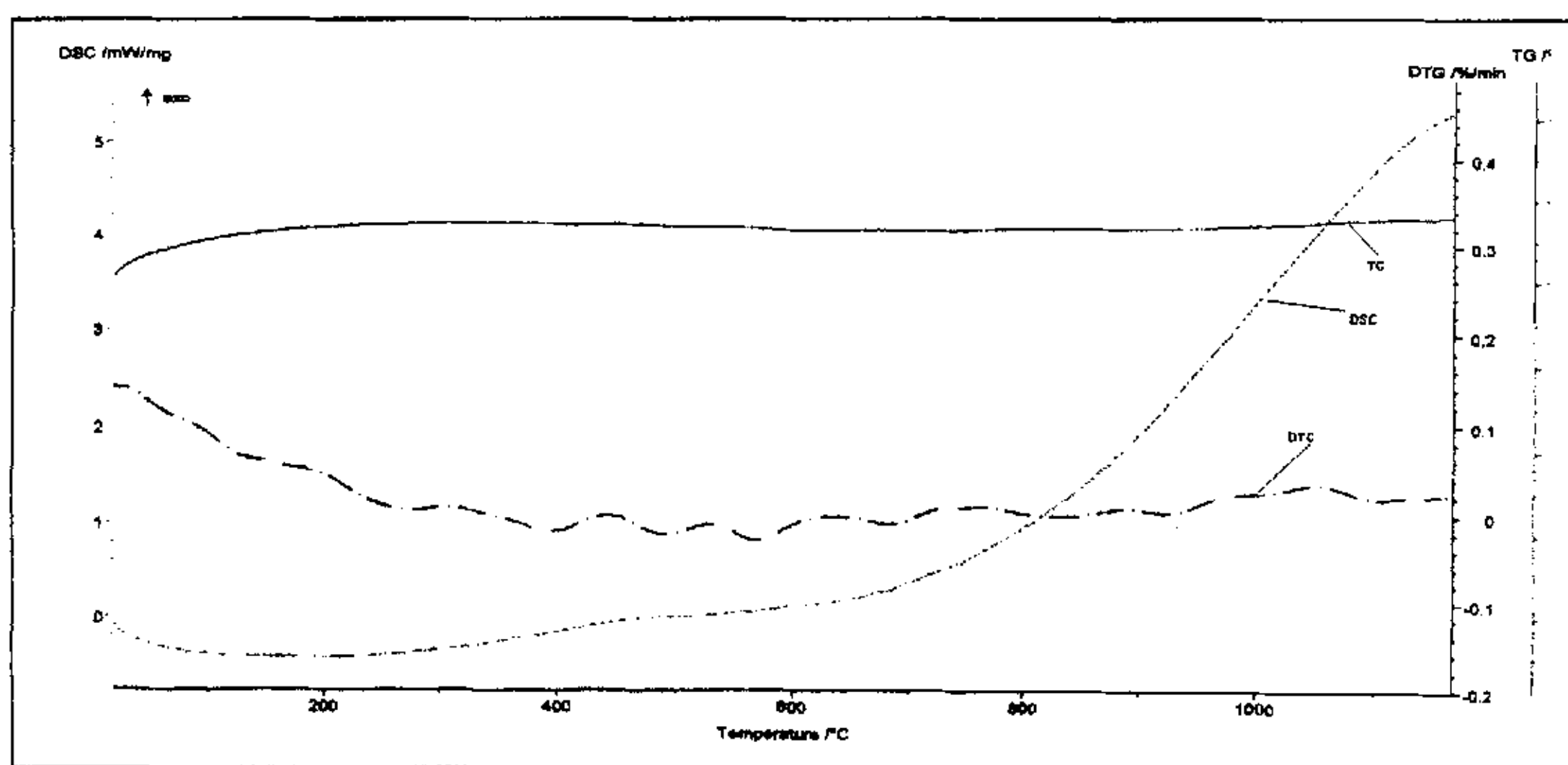


图 3-9 850℃ 煅烧 TiO_2 催化剂的热分析图谱

以看出两个温度下煅烧的催化剂都有良好的热稳定性，特别是 850℃ 所得的晶须催化剂 TG 和 DTG 曲线是一条直线，具有极佳的热稳定性。550℃ 煅烧的颗粒二氧化钛催化剂 DTG 曲线变化复杂可以说明这种催化剂有较好的吸附性，在相当大的温度范围内都有吸附脱附现象发生。

图 3-8 和图 3-9 DSC 曲线无吸热放热现象也表明二氧化钛催化剂具有良好的热稳定性。

§ 3.3 结果与讨论

3.3.1 晶须生成机理讨论

晶须的生长机理主要又三种, 即气-液-固 (VLS) 机理, 气-固 (VS) 机理, 和液-固 (LS) 机理^[1-4], 二氧化钛晶须生成的机理是 VLS 机理, 在文献 [4]做了详细的论述, 干凝胶中 NaCl 有助熔作用, 是生成晶须的必须物质。这里简单讨论水热法制备钛酸钾晶须的反应机理。

钛酸钾晶须生成机理属于液-固机理范畴, 与文献^[5]中合成二氧化钛晶须的机理有类似之处。TiO₂ 是两性氧化物, 但在常温常压下很难与酸或碱发生化学反应, 在高温高压下, 水处于接近超临界状态, 在高浓度接近融熔的 KOH 营造的强碱性环境下, TiO₂ 会部分溶解与 KOH 反应生成钛酸根, 生成的钛酸根与 K⁺ 在会形成钛酸钾微晶。同样由于在水热反应的特殊环境下, 钛酸根和钾离子在某些晶面的生长速度远远超过其它晶面, 故形成了各向异性的晶须。

实验发现, 当反应温度低于 200℃ 时, 生成物主要为未反应的 TiO₂ 颗粒和钛酸钾块状晶体; 在无搅拌下进行反应, 结果类似。可见较高温度和快速搅拌对生成高长径比钛酸钾晶须的关键作用。升高温度可降低反应介质粘度, 同时增加 KOH 的溶解度, 增加了碱浓度; 快速搅拌可加快 TiO₂ 颗粒周围钛酸根离子向整个溶液的扩散, 两者都能促进传质对生成钛酸钾晶须有利, 而对生成钛酸钾块状晶体起抑止作用。

3.3.2 各种因素对催化剂结构的影响

影响催化剂结构的因素很多, 这里主要讨论本文合成的三类催化剂中反应条件、反应时间、掺杂原子的影响。

3.3.2.1 反应条件的影响

反应条件是决定催化剂结构的主要因素, 钛酸钾晶须合成中, 由于在高温高压水的特殊环境下, 生成晶须的结构与一般融熔法^[6]生成晶须结构不同, 前者为正交晶系结构, 而后者一般是单斜晶须结构; 前者生成晶须的钾含量高, 具有层状结构, 后者则钾含量较低。本文合成的晶须直径较细(200nm), 因此具有较大的比表面积。层式结构也较易吸附水和氧气等小分子。

二氧化钛催化剂合成中, 可变的反应条件主要温度。不同温度下所得催化剂结构差别巨大, 通过实验可以看出, 550℃ 锻烧的非晶态物质占为主要成分, 850

℃则生成稳定的金红石结构二氧化钛为主要成分的晶须。

另外一个重要的因素是凝胶中的 NaCl, 对比图 2-1 和 2-2 可以看出 NaCl 对干凝胶的性质有很大的影响, 无 NaCl 的干凝胶晶型转变温度很高。NaCl 在凝胶中起到多重作用^[7], 是很重要的一个成分, 其存在使干凝胶晶型转变温度下降, 并在生成晶须过程中起助熔作用。

3.3.2.2 催化剂制备时间的影响

反应时间对钛酸钾晶须的合成影响是明显的, 时间长有利于晶须含量的增加, 但不能过长, 否则有钛酸钾块状晶体出现, 时间长产生晶须的也比较均匀。二氧化钛制备时, 反应时间的对晶体结构的影响不是很大, 如反应时间为 2 小时、5 小时、12 小时晶体结构无明显变化, 但据文献^[7]报道, 延长煅烧时间可以除去催化剂的表面羟基, 减少催化剂的复合中心, 对催化活性会产生影响, 从这个意义上说, 应该对干凝胶进行充分煅烧。

3.3.2.3 催化剂掺杂

掺杂的影响不是很大, 但掺杂是晶须结构的微小变化能是催化活性教大程度的提高, 对其研究是有重大意义的。我们知道, 掺杂原子在晶体中的位置由晶体结构和掺杂原子半径和电荷决定, 这里有三种情况:

第一是掺杂原子半径与晶体中原子半径相近, 这时掺杂原子可以取代晶体中原来的原子进入晶体, 本文中的掺 Fe 和掺 In 就属于这种情况, Fe^{3+} 和 In^{3+} 取代晶体中的 Ti^{4+} 。制备的晶须催化剂中掺 Fe 和掺 In 两种晶须外观非常均匀是很好的证明。这种情况二氧化钛晶体结构会发生较明显变化, 与掺杂原子有关, 如图 3-7 中对掺 Fe 和掺 In 催化剂有较, 掺 In 二氧化钛晶须中明显有锐钛矿结构二氧化钛, 掺 Fe 晶须中含量则很低。另外, 这种置换还会在晶体中引入缺陷。

第二种情况是杂原子形成新物质与二氧化钛复合形成复合半导体, 如本文中掺 Zn 原子, 在催化剂中形成了 ZnO/TiO_2 复合半导体。复合半导体对原来二氧化钛的晶体结构影响不大, 但由于增加了新相, XRD 图中也有变化。

第三种情况是原子半径比较大的原子, 如本文中的掺 Ag 晶须, 由于 Ag^+ 半径较大, 不能取代晶须中的 Ti^{4+} , 也不能填充到晶体空隙中, 但可以与晶须表面的 O^{2-} 以离子键结合, 沉积在晶须表面。表面沉积 Ag 也不会改变晶须内部的晶体结构, 但晶须的表面结构会有影响, 在 XRD 可以反应出来。另外, 晶须表面

沉积的 Ag 具有一定的游离性质,这可以由将掺银晶须在光源下颜色会变深来证明。550℃锻烧的颗粒二氧化钛则无这一性质。

3.3.3 催化剂的热稳定性与表面吸附

热稳定性与 TG 曲线上的平台相联系^[9],热分析中的失重一般是由三方面的原因引起的,一是试样组分挥发,二是发生反应产生物质挥发,三是表面吸附脱附。而表面吸附又可分为物理吸附和化学吸附两种,物理吸附源于较弱的范德华力,其典型的吸附能约为 0.25eV 或更弱;化学吸附则在表面原子与被吸附分子间形成了较强的化学键,依靠化学键形成了较稳定的吸附,其典型的吸附能为 0.43~8.4eV。升温测量时,当被吸附的原子和分子获得足够高的能量后,它们就会脱离吸附剂表面产生脱附现象,这反应到 TG 和 DSC 曲线上,就会测量到失重现象和吸热峰。由于物理吸附的吸附能低于化学吸附的吸附能,所以由物理吸附引起的失重吸热峰总是先行出现,而由化学吸附引起则滞后。但有时可能物理脱附和化学脱附发生的温度很接近,甚至重叠,这时在 TG 和 DSC 曲线上就看到一个较宽的失重阶段和吸热峰^[9]。

比较钛酸钾晶须、二氧化钛晶须和二氧化钛颗粒催化剂的 DSC 曲线(图 3-3、3-4、3-8、3-9),可以看出三种物质中二氧化钛晶须的热稳定最好,其 TG 和 DTG 曲线一直到 1200℃以上都没有变化,DSC 曲线上也没有吸热和放热现象;颗粒二氧化钛也有较好的热稳定性,其 TG 曲线变化缓慢,DSC 曲线没有明显吸热放热峰,DTG 有较多的变化,这表面失重是由吸附引起的;钛酸钾晶须的热分析图谱复杂(图 3-3、3-4),由低温下的图谱说明其吸附情况比较复杂,这与钛酸钾晶须层状的晶体结构有关,高温时钛酸钾晶须会发生热分解,由于还没能定下钛酸钾的化学组成,不能确定发生反应失重率与反应进行程度的关系,其热分解动力学研究尚不能进行。

3.3.4 小结

分析表明,制备的钛酸钾晶须其组成和晶体结构均与以前报道不同,是一种具有层式结构长径比很大的晶须,是正交晶系晶体结构。所合成的钛酸钾晶须钾含量较高,通过热分析表明它在低温下对氧的吸附有一些特殊的性质,在高温下会发生热分解。

对合成的二氧化钛颗粒、二氧化钛晶须、掺杂二氧化钛颗粒和掺杂二氧化钛

晶须的分析结果表明：在 550℃煅烧干凝胶（包括掺杂干凝胶）后得到为二氧化钛颗粒，且以非晶态二氧化钛为主。850℃下煅烧干凝胶（包括掺杂干凝胶）可以制得晶须催化剂。

分析结果还表明掺杂对晶须催化剂的晶体结构有较明显的影响，能改变晶体结构和结晶度。

参考文献：

- [1] M.Dion, Y. Piffard, and M. Tournoux, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1978, 40: 917
- [2] H.Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 1987,69: 336
- [3] S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 1962,15: 194
- [4] 陈友存, 王启宝, *化学物理学报* 1998,11(3): 256
- [5] 刘泽, 李永详, 吴冲若, *硅酸盐学报* 1998, 26(3): 392
- [6] J.-K.Lee, K.-H.Lee, and H.Kim, *J. Mater. Sci.* 1996,31: 5493
- [7] G. L. Li and G. H. Wang, *J. Mater. Res.* 1999,14(6): 3346
- [8] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, *化学进展* 1998,10(4): 349
- [9] 陈镜泓, 李传儒编著 *热分析及其应用* 科学出版社(1985)

第四章 光催化降解苯酚研究

综述已经提到半导体光催化降解在处理污染物方面的优点及其现阶段存在的问题，本章介绍钛系列半导体多相催化剂在光催化降解苯酚的研究。

§ 4.1 光催化降解苯酚

4.1.1 实验装置和操作步骤:

实验装置如图 4-1 所示:

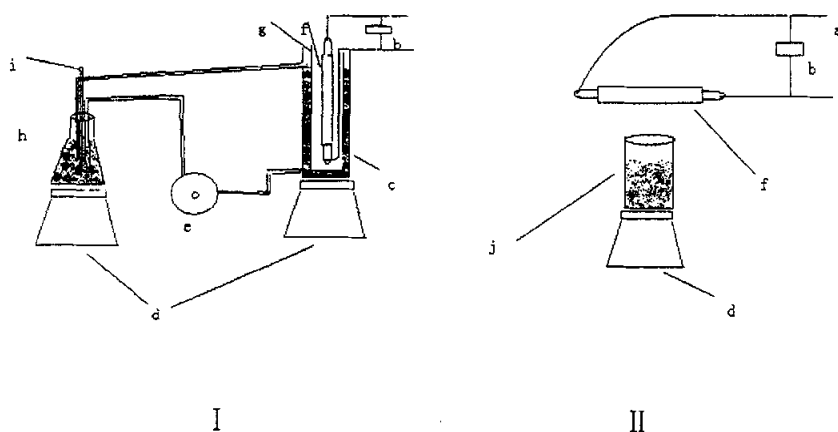


图 4-1 紫外催化装置图 (I: 模拟阳光反应 II: 紫外光反应)

a—接电源 b—电子触发器 c—反应器 d—磁力搅拌器

e—BT00-300M 蠕动泵 f—紫外高压汞灯 (253nm~1128nm)

g—反应器内夹层 h—取样瓶 i—温度计 j—烧杯反应器

反应器 I 中夹层为玻璃，由于玻璃可以吸收大部分紫外光，所以反应可以看做在模拟的阳光下进行。不用白炽灯的原因是白炽灯的色温较低，所发出光的波长主要集中与靠近红外方向。反应器 II 是紫外直接照射装置。

模拟阳光下降解使用反应器 I，实验中取 700mL 约 1.0×10^{-4} mol/L 的苯酚溶液于上面锥形瓶 h 中，加入 0.45g 催化剂，打开蠕动泵 e，使反应液循环，开动搅拌，使催化剂与反应液混合 10 分钟，取样 10mL 分析。打开紫外灯控制电源，在（仪器）紫外灯下反应，第一次取样间隔 15 分钟，以后每隔 20min 取样一次，反应 2.5 小时。

紫外光降解使用反应器 II 实验直接将 1.0×10^{-4} mol/L 的苯酚溶液倒入烧杯 j

中, 加入 0.45g 催化剂, 搅拌混合均匀, 取样分析, 开紫外灯进行反应。每隔一段时间 (15~20 分钟) 关掉紫外灯, 取样分析。

4.1.2 分析方法

挥发性酚类在碱性条件下, 在有安替比林存在时, 可以用铁氰化钾显色剂显色, 并且显色与浓度在一定范围内呈线性, 故实验中采用紫外-可见分光光度法测量反应中苯酚的浓度^[1]。

4.1.2.1 所用试剂:

氯化铵-氨水缓冲溶液 (pH=10.7): 称取 20g 氯化铵溶于 100ml 氨水中, 低温下密封保存, 可用一周;

2%4-氨基安替比林溶液: 称取 2g 4-氨基安替比林 ($C_{11}H_{13}N_3O$) 溶于水中, 稀释至 100mL, 低温保存 (可使用一周);

8%铁氰化钾溶液: 称取 8g 铁氰化钾 ($K_3[Fe(CN)_6]$) 溶于水, 稀释至 100ml, 低温密封保存 (可使用一周);

仪器: 752 紫外光栅分光光度计

4.1.2.2 操作步骤

取 10.0mL 测试试样, 加入 0.1ml 氯化铵-氨水缓冲溶液, 混合均匀, 此时 pH=10.0±0.2, 加 0.2ml 2% 4-氨基安替比林, 混合均匀, 再加入 0.2ml 8% 铁氰化钾溶液显色, 充分混合后, 静置 10min。在 510nm, 用光程为 10mm 的比色皿测量溶液的吸光度^[1]。

4.1.2.3 标准曲线

分别按上述方法测量 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ mol/L 的苯酚溶液的吸光度, 如下表 4-1:

表 4-1 吸光度与浓度关系

序号	吸光度	浓度/g/L
1	0.021	9.96E-05
2	0.043	2.49E-04
3	0.081	4.98E-04
4	0.106	6.97E-04
5	0.15	9.96E-04
6	0.305	0.00199
7	0.861	0.00598
8	1.384	0.00996
9	1.96	0.01394

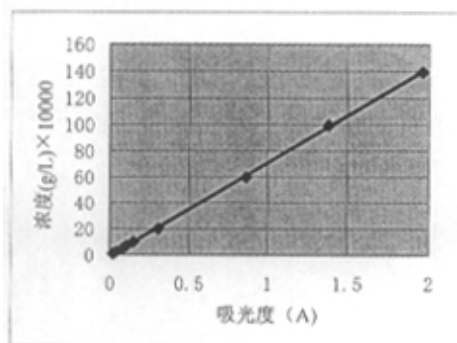


图 4-2 标准曲线

将吸光度为横坐标，浓度为纵坐标作图如图 4-2，标准曲线的方程为：

$$c = -9.067 \times 10^{-5} + 0.00717A$$

(c 为质量浓度 (g/L)，A 为吸光度。)

其线性相关指数为 $r = 0.9999$ ，可见在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ g/L 范围内有很好的线性关系。

将所取样品过滤、离心除去催化剂后，在同样条件下测量其吸光度，根据标准曲线得到其对应的浓度。

4.1.3 不同催化剂所得催化研究

用上述方法，对第二章合成的各种催化剂以及所得钛酸钾晶须在模拟阳光下进行实验，并且对比在无催化剂存在以及直接紫外光照射结果。由于在反应开始温度与恒定温度有较大差别，取温度恒定后数据分析。以下 C 指反应中苯酚浓度，C₀ 为反应初始（温度相对恒定时）苯酚浓度。

4.1.3.1 紫外光照射下光降解

采用装置 II 进行反应，此时高压紫外汞灯产生的紫外线可以直接照射到苯酚溶液中，反应中可以闻到臭氧的味道。反应结果如表 4-2 所示：

表 4-2 无催化剂紫外光下光降解苯酚

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	30	1.692	0.0120	0
20	32	0.729	0.00513	-0.881
42	33	0.316	0.00217	-1.74
63	34	0.108	0.000684	-2.90
85	34	0.021	5.99E-05	-5.33

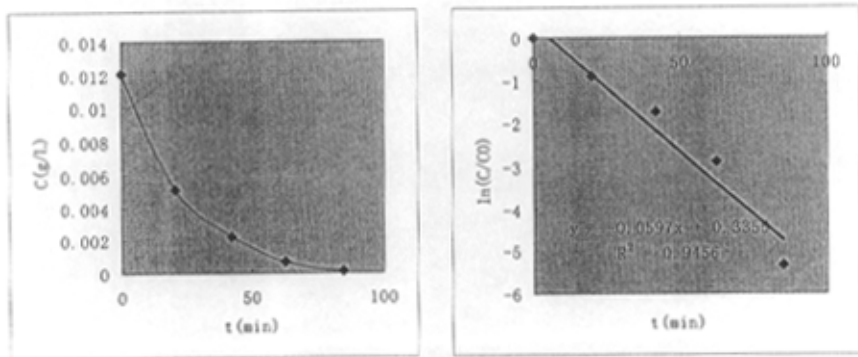


图 4-3 紫外降解的浓度—时间图和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

图 4-3 降解浓度与时间图可以看出，紫外下苯酚可以发生光降解，反应物剩余浓度与反应时间成指数关系，即 $\ln(C/C_0)$ 与时间成直线关系，这是一级反应的特征。我们知道对于一级反应有^[2]：

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt \quad a-\text{为初始浓度} \quad x-\text{反应物降低的浓度}$$

k_1 —一级反应速率常数

做定积分后可以得到 $\ln \frac{a-x}{a} = -k_1 t$ ，图 4-1 $\ln(C/C_0)$ —时间图中 $\ln(C/C_0)$ 与时间成线性关系，但形式为 $y = -kt + \text{常数}$ ，可以认为光降解苯酚反应是准一级反应，其中 k 为一级反应的速率常数。

表 4-3 和图 4-4 是二氧化钛晶须作为催化剂的反应情况，由其 $\ln(C/C_0)$ —时间曲线可以看出反应也属于一级反应。

表 4-3 TiO_2 紫外下催化降解苯酚

时间 (min)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	30	1.702	0.0121	0
20	31	0.741	0.00522	-0.841
40	33	0.255	0.00174	-1.94
60	34	0.096	0.000598	-3.01
80	34	0.03	0.000124	-4.58

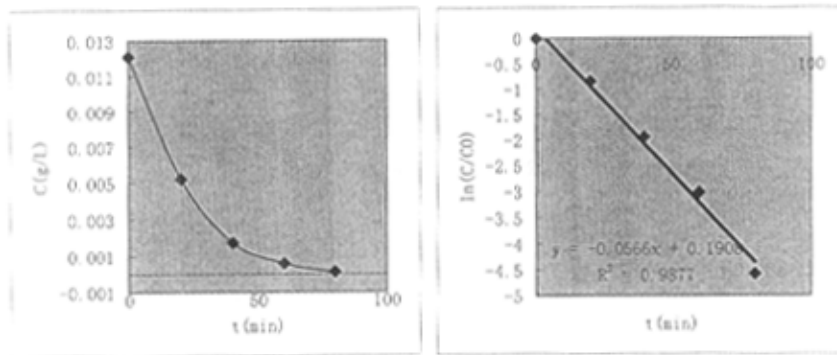


图 4-4 TiO_2 晶须催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

4.1.3.2 模拟阳光下苯酚光降解

采用装置 I 进行反应，由于苯酚溶液在玻璃夹层内，玻璃吸收了大部分紫外线，但由于反应液距离高压紫外灯很近，反应液温度上升很快，并一般比较高 (85

℃左右)。

无催化剂时苯酚在模拟光下反应很慢，此装置无法测量。表 4-3 是在模拟阳光下二氧化钛晶须催化剂降解苯酚的情况，与紫外下光降解情况相比，反应速率要小的多，但反应温度较高且变化大，作图所用数据是反应温度基本恒定后的实验获得。图 4-5 $\ln(C/C_0)$ —时间图可以看出模拟阳光下降解反应也是准一级反应，速率常数为 0.0012min^{-1} 。

表 4-4 无掺杂二氧化钛晶须模拟光下催化降解苯酚

时间 (min)	温度 (℃)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	68	1.583	0.01126	0
20	73	1.513	0.01076	-0.0456
40	77	1.486	0.01056	-0.0637
60	78	1.442	0.01024	-0.0940
80	79	1.403	0.009969	-0.122
100	79	1.387	0.009854	-0.133
120	80	1.370	0.009732	-0.146

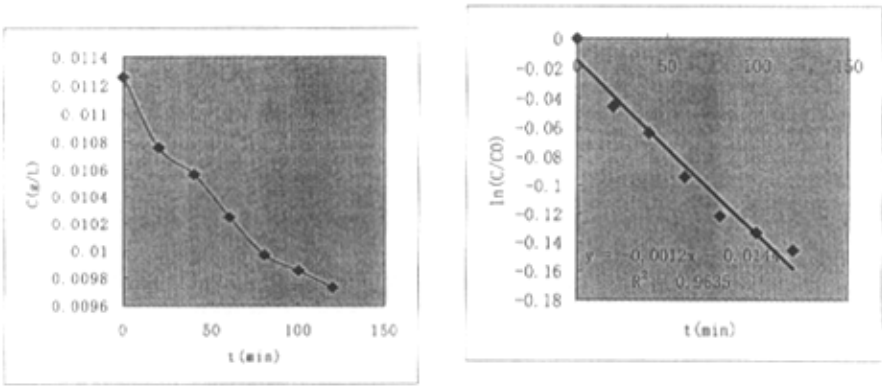


图 4-5 无掺杂二氧化钛晶须降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-5 至表 4-11 和图 4-5 至图 4-11 是掺杂晶须催化剂在模拟光下的光降解情况，表中相同时间内的苯酚降解率与无掺杂晶须催化剂相比可以看出掺杂起很明显作用。由各个 $\ln(C/C_0)$ —时间图可以看出掺 Ag、掺 Fe、掺 Zn 的反应仍为准一级反应，而掺 In 的二氧化钛催化剂则较为特殊，反应动力学比较复杂。对比各种催化剂的效果，可以看出与无掺杂二氧化钛晶须相比，掺 Ag、掺 Fe、和掺 In 均能提高晶须催化剂的催化能力；而掺杂 Zn 的晶须的催化能力反而降低。

表 4-5 掺 1%Ag 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	69	1.523	0.01083	0
20	75	1.470	0.01045	-0.0354
40	79	1.428	0.01014	-0.0653
60	79	1.384	0.009836	-0.0962
80	79	1.358	0.009650	-0.115
100	79	1.320	0.009374	-0.144
120	79	1.270	0.009015	-0.183

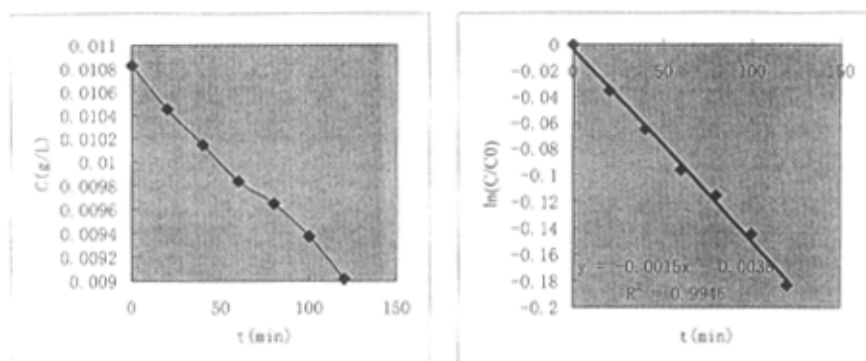


图 4-6 掺 1%Ag 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-6 掺 2%Ag 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	68	1.271	0.009022	0
20	75	1.170	0.008295	-0.0840
40	79	1.052	0.007456	-0.191
60	80	0.996	0.007054	-0.246
80	81	0.944	0.006681	-0.300
100	81	0.874	0.006172	-0.380
120	81	0.830	0.005857	-0.432

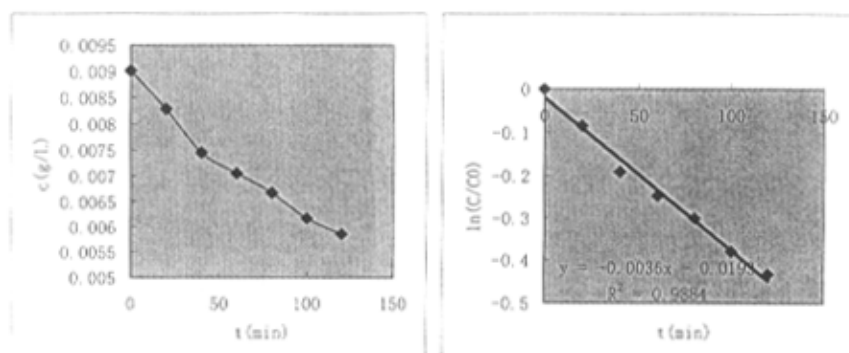


图 4-7 2%Ag 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-7 掺 1%Zn 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	70	1.708	0.01216	0
20	79	1.700	0.01210	-0.00471
40	83	1.684	0.01198	-0.0145
60	84	1.656	0.01178	-0.0314
80	83	1.624	0.01155	-0.0511
100	83	1.596	0.01136	-0.0683
120	83	1.566	0.01113	-0.0881

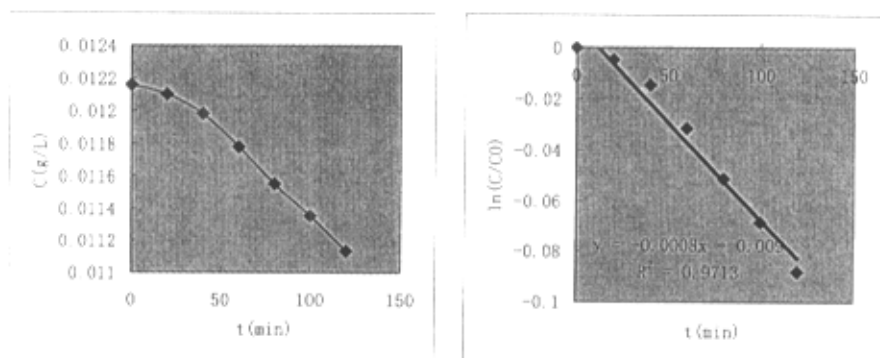
图 4-8 掺 1%Zn 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-8 掺 2%Zn 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	72	1.583	0.01126	0
20	78	1.568	0.01114	-0.00988
40	82	1.540	0.01095	-0.0277
60	85	1.517	0.01079	-0.0429
80	84	1.500	0.01066	-0.0546
100	85	1.475	0.01048	-0.0712
120	85	1.450	0.01031	-0.0885

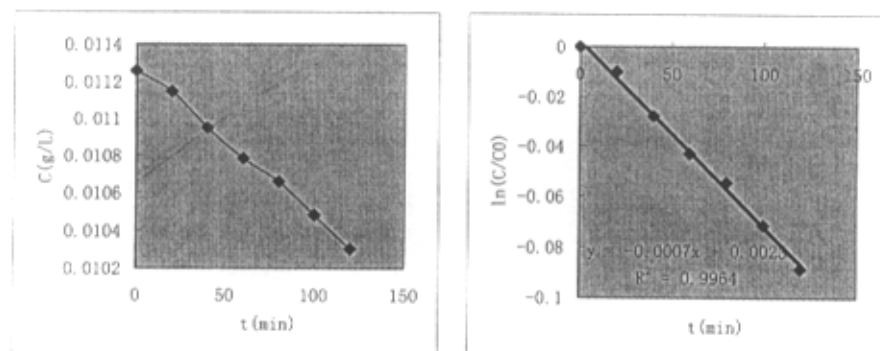
图 4-9 掺 2%Zn 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-9 掺 1%Fe 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	78	1.590	0.01130	0
20	83	1.558	0.01108	-0.0205
40	86	1.495	0.01063	-0.0618
60	88	1.440	0.01024	-0.0993
80	89	1.399	0.009940	-0.129
100	89	1.350	0.009589	-0.165
120	89	1.304	0.009259	-0.200

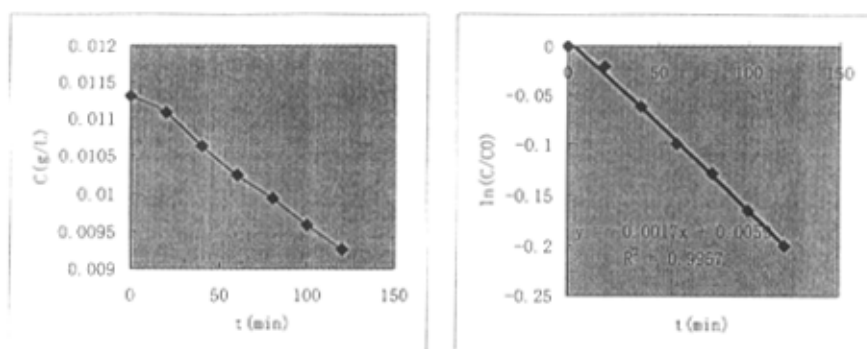
图 4-10 掺 1%Fe 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-10 掺 2%Fe 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	69	1.490	0.01059	0
20	72	1.430	0.010167	-0.0411
40	75	1.360	0.009661	-0.0921
60	75	1.289	0.009155	-0.146
80	75	1.252	0.008886	-0.176
100	75	1.210	0.008585	-0.210
120	75	1.108	0.007857	-0.299

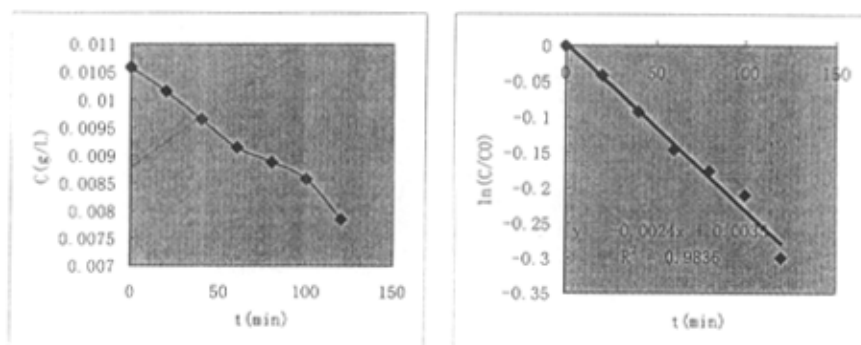
图 4-11 掺 2%Fe 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-11 掺 2%In 晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	69	1.516	0.01078	0
20	73	1.512	0.01075	-0.00266
40	78	1.502	0.01068	-0.00935
60	80	1.494	0.01062	-0.0147
80	80	1.457	0.01036	-0.0400
100	82	1.448	0.01029	-0.0463
120	80	1.392	0.009886	-0.0864

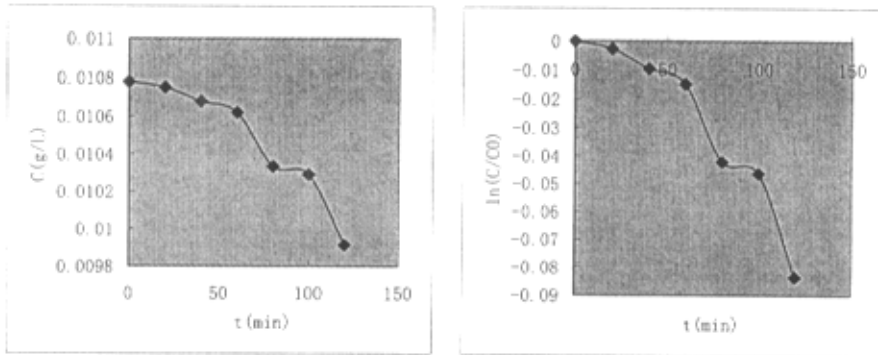


图 4-12 掺 2%In 晶须催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-12 TiO_2 粉末催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	72	1.415	0.01005	0
20	83	1.294	0.009187	-0.0902
40	85	1.103	0.007818	-0.252
60	89	0.986	0.006983	-0.365
80	89	0.866	0.006115	-0.497
100	89	0.732	0.005161	-0.667
120	89	0.622	0.004369	-0.834

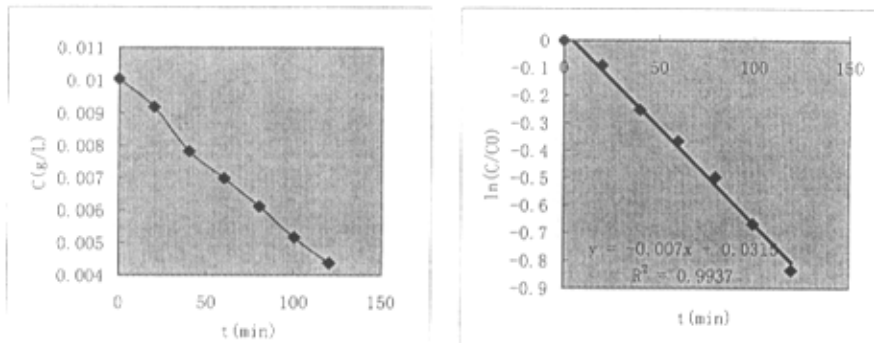


图 4-13 TiO_2 颗粒催化剂催化降解苯酚的浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-13 掺 2%AgTiO₂ 颗粒催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	ln(C/C ₀)
0	65	1.554	0.01105	0
20	73	1.443	0.01026	-0.0748
40	72	1.280	0.009087	-0.196
60	75	1.127	0.007990	-0.324
80	76	0.998	0.007065	-0.447
100	77	0.862	0.006090	-0.596
120	78	0.730	0.005143	-0.765

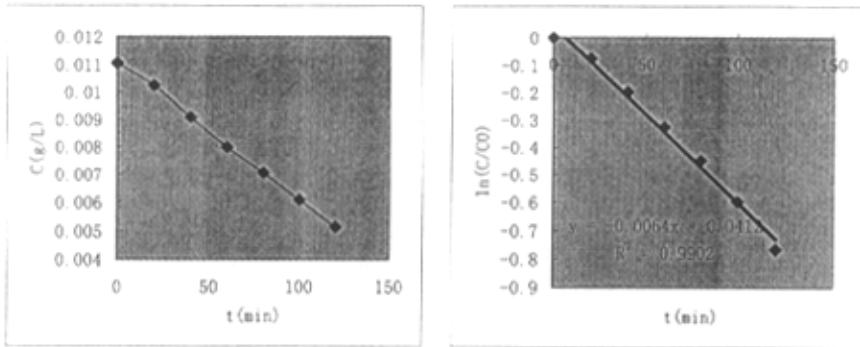


图 4-14 掺 2%Ag 颗粒催化剂催化降解苯酚浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-14 掺 2%ZnTiO₂ 颗粒催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	ln(C/C ₀)
0	67	1.590	0.01131	0
20	79	1.413	0.01004	-0.119
40	86	1.246	0.008843	-0.246
60	89	1.183	0.008391	-0.298
80	90	0.992	0.007022	-0.477
100	90	0.850	0.006004	-0.633
120	89	0.742	0.005229	-0.771

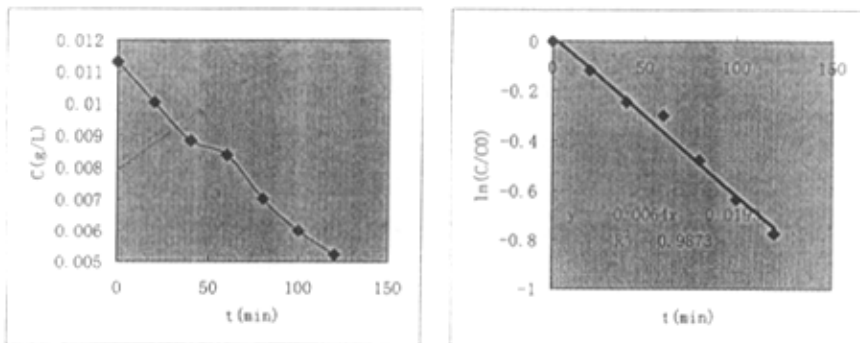


图 4-15 掺 2%Zn 催化剂催化降解苯酚浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-15 掺 2%FeTiO₂ 颗粒催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	ln(C/C ₀)
0	65	1.500	0.01067	0
20	73	1.401	0.009955	-0.0692
40	72	1.274	0.009044	-0.165
60	75	1.086	0.007696	-0.327
80	76	0.941	0.006656	-0.472
100	77	0.820	0.005792	-0.611
120	75	0.710	0.005004	-0.757

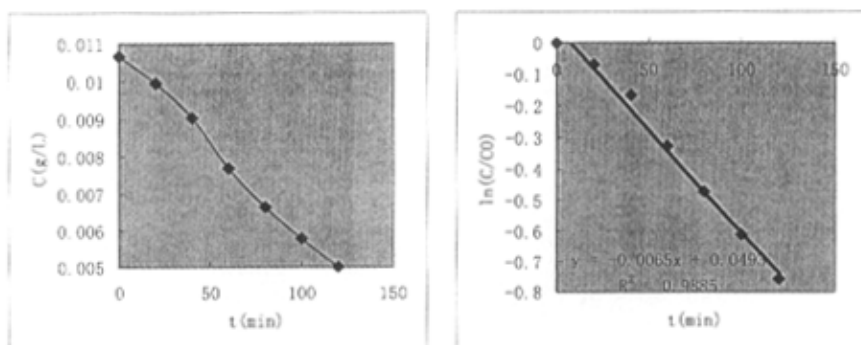


图 4-16 掺 2%Fe 颗粒催化剂催化降解苯酚浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-16 掺 2%InTiO₂ 颗粒催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	ln(C/C ₀)
0	60	1.553	0.01104	0
20	74	1.418	0.01008	-0.0917
40	76	1.215	0.008621	-0.248
60	78	1.096	0.007768	-0.352
80	80	0.973	0.006886	-0.472
100	79	0.861	0.006083	-0.596
120	80	0.727	0.005122	-0.768

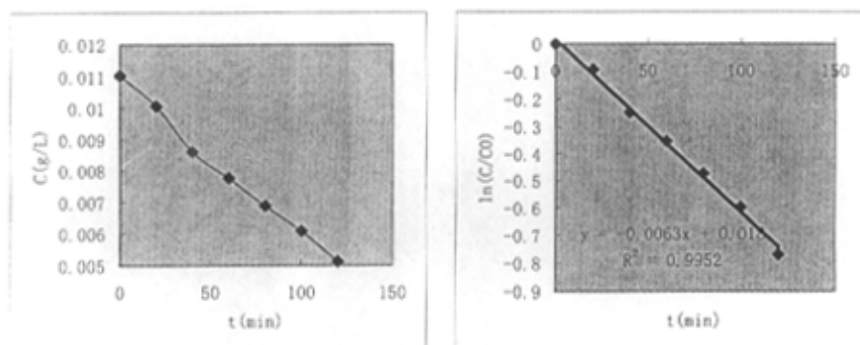
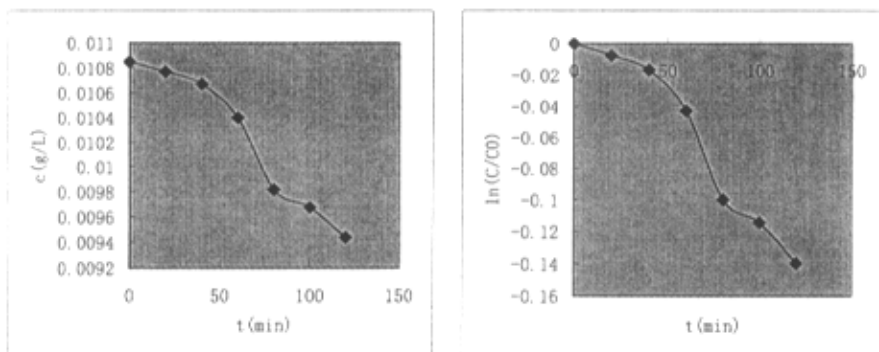


图 4-17 掺 2%In 颗粒催化剂催化降解苯酚浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

表 4-17 钛酸钾晶须催化剂催化苯酚光降解

时间 (min)	温度 (°C)	吸光度	浓度 (g/L)	$\ln(C/C_0)$
0	61	1.526	0.01085	0
20	70	1.515	0.01077	-0.00732
40	75	1.501	0.01067	-0.0169
60	78	1.463	0.01040	-0.0425
80	82	1.382	0.009822	-0.0996
100	82	1.362	0.009678	-0.114
120	82	1.329	0.009438	-0.139

图 4-18 钛酸钾晶须催化剂催化降解苯酚浓度—时间和 $\ln(C/C_0)$ —时间图

从表 4-12 到表 4-16 和图 4-13 至图 4-17 中可以看出, 低温煅烧的二氧化钛催化剂催化降解苯酚反应为一级反应, 掺杂对低温煅烧二氧化钛粉末催化剂的影响不是很大。表 4-17 和图 4-18 是钛酸钾晶须的催化情况, 图 4-18 可以看出钛酸钾晶须光催化降解苯酚的动力学也比较复杂。

§ 4.2 结果与讨论

苯酚光降解的研究已有许多报道^[3-6], 一般是用颗粒二氧化钛或二氧化钛膜做催化剂, 本文以晶须做催化剂研究紫外下苯酚光降解以及不同催化剂在模拟阳光条件催化降解苯酚的情况, 得到了一些与颗粒二氧化钛降解不同的结果。通过比较可以看出不同的催化剂催化活性有一定差别, 这催化剂的晶体结构有密切的联系。根据第三章的分析, 可以看出, 所做催化剂与文献报道的催化剂在晶体结构和形貌上都有不同, 其催化性能也有很多特殊的性质。

4.2.1 催化剂催化性能对比

对实验结果的分析可以看出各种催化剂的催化效果, 由 $\ln(C/C_0)$ —时间图,

可以看出除掺 In 晶须催化剂和钛酸钾催化剂催化的光降解反应外, 其它光降解反应都是准一级反应, 其反应的一级反应速率常数及其拟合线性相关系数如表 4-18 所示:

表 4-18 制备催化剂的催化性能

催化剂	反应温度(℃)	一级反应速率常数(k)	相关系数 (R^2)
无 (紫外)	30-34	0.0597	0.9456
二氧化钛晶须(紫外)	30-34	0.0566	0.9877
二氧化钛晶须	68-80	0.0012	0.9635
1%Ag 二氧化钛晶须	69-79	0.0015	0.9946
2%Ag 二氧化钛晶须	68-81	0.0036	0.9884
1%Zn 二氧化钛晶须	70-83	0.0008	0.9713
2%Zn 二氧化钛晶须	72-85	0.0007	0.9964
1%Fe 二氧化钛晶须	78-89	0.0017	0.9967
2%Fe 二氧化钛晶须	69-75	0.0024	0.9836
2%In 二氧化钛晶须	69-80	/	/
二氧化钛粉末	72-89	0.007	0.9937
2%Ag 二氧化钛粉末	65-78	0.0064	0.9902
2%Zn 二氧化钛粉末	67-89	0.0064	0.9873
2%Fe 二氧化钛粉末	65-75	0.0065	0.9885
2%In 二氧化钛粉末	60-80	0.0063	0.9952
钛酸钾晶须	61-82	/	/

由表 4-18 可以看出紫外光下苯酚很容易降解, 其次是模拟光下二氧化钛颗粒催化剂。掺杂对晶须催化剂性能有很大影响, 具体影响跟掺杂原子和掺杂量有关系。比较图 4-5 至图 4-12, 可以看到, 就反应动力学来说掺 Ag、掺 Zn 和掺 Fe 的晶须催化光降解反应仍是准一级反应, 而掺 In 的晶须催化反应动力学则比较复杂, 不再是简单的一级反应, 其 $\ln(C/C_0)$ 与时间成指数关系, 即随着浓度的降低, 其催化效果有所增强。从掺杂后催化剂活性比较, 掺 Ag、掺 Fe 和掺 In 后, 晶须催化剂的催化活性提高, 其中掺 Ag 催化活性提高最为明显, 掺 2%Ag 晶须催化剂催化降解苯酚的一级反应速率常数比未掺杂的提高了两倍。掺杂量的影响可以通过比较掺杂 1%和掺杂 2%下的催化效果, 可以看出掺杂量较高时催化活性提高较大, 说明在一定范围内掺杂量的增加有利于晶须催化活性的提高。而掺杂 Zn 使晶须的催化活性反而降低, 其掺杂量越大, 降低程度也越明显。

对二氧化钛粉末催化剂则不同, 比较图 4-13 到图 4-17 可以看出, 掺杂对二氧化钛颗粒催化剂的影响很小, 二氧化钛颗粒催化剂催化降解苯酚均为一级反

应, 这从 $\ln(C/C_0)$ -时间图均有较好的线性相关值可以看出。

钛酸钾晶须有一定的催化活性, 其催化光降解苯酚的动力学比较复杂, 由图 4-16 的 $C-t$ 曲线可以看出, 随反应浓度的降低, 苯酚降解速度在增加, 但接着又趋势又变缓, 即在一定浓度范围内钛酸钾的催化能力会达到峰值。

4.2.2 影响光降解的因素

光催化降解效率由催化剂和反应条件决定, 影响催化剂催化活性的因素很多, 在综述部分也介绍了现阶段的一些研究成果^[7], 都是关于颗粒催化剂的, 本部分对本实验中影响光降解和催化剂活性的因素进行讨论。

4.2.2.1 紫外光和模拟光降解

实验结果可以看出, 紫外光下降解效率远远大于模拟光下的降解, 并且加入二氧化钛催化剂的影响不大, 对不同波段对降解产物和降解速率也有报道^[8-9], 文献^[8]报道认为这种情况是由于直接光解与催化降解是共存于一个体系中相互竞争的两个反应, 两种反应的途径和产物各不相同, 催化氧化更有利于有机物分子的解体。

紫外直接照射下, 光子能量较高, 特别本实验中紫外波长在 250nm 的紫外光占很大部分, 这样反应中苯酚的去除以直接光解为主。实验中还发现在紫外光降解过程有臭氧的气味, 这是强紫外线照射空气中氧气所产生, 实验装置 II 直接暴露在紫外灯下, 产生的臭氧会溶入反应液, 臭氧具有很强的氧化能力, 并能引发自由基反应, 会使苯酚发生紫外光解、氧化降解等多种反应, 使苯酚在紫外下迅速降解。光解中反应中间溶液出现红色, 说明光解中出现了含有较大共轭基团的物质。虽然这时光波长远小于催化剂的阈值, 但催化降解反应的速率不如紫外光解和臭氧氧化为主, 催化剂存在与否对其不能产生很大的影响。

模拟光下由于反应液不在紫外灯的直接照射下, 产生的臭氧也由于夹层的存在不会进入反应液。由于玻璃夹层吸收了大量的紫外线, 可见光的光子能量较低, 不能使苯酚直接光解, 所以直接光解反应发生几率很低, 苯酚的去除以催化氧化为主。

实验中模拟光下无催化剂时反应几乎不进行, 这是由于反应器还存在一些缺陷带来的系统误差, 即反应温度较高时, 反应液会被蒸发, 相当于溶液被浓缩, 反应速率较低时就不能观察到。

4.2.2.2 晶体结构对催化剂催化活性的影响

对比二氧化钛晶须催化剂和二氧化钛颗粒催化剂的催化效果,可以看出颗粒催化剂的催化效果明显优于晶须催化剂。这时有以下两个原因造成的,首先是比表面积的影响,第三章可以看到,所得晶须半径约为 $1\sim 3\mu\text{m}$,长度约为 $10\sim 15\mu\text{m}$,而颗粒二氧化钛催化剂的粒度比这小的多,这在显微镜下就能观察到,因此颗粒催化剂有较大的比表面积,在光催化反应中,表面积是决定反应基质吸附量的重要因素,在其它因素相同时,比表面积越大,催化活性就越高。第二个原因是由于晶须本身的特点决定的,就是晶须中晶格缺陷很少,光催化中催化剂晶格缺陷往往是反应的活化中心,晶格缺陷少,吸附基质量往往也减少,这使得单位质量的晶须催化剂的催化性能不如颗粒二氧化钛。

但这些缺点也是晶须催化剂的优点,对一般催化反应,催化剂比表面积越大催化活性就越高,但对光催化反应,比表面积大往往也存在更多的复合中心,如果反应中复合过程起主要作用时,就会出现活性降低的情况;同样,晶体中晶格缺陷也可能称为电子-空穴复合中心而使催化剂活性降低。因此,适当增加晶须的比表面积,比如制备纳米二氧化钛晶须作为催化剂,通过掺杂、特殊处理在晶须催化剂中引入晶格缺陷,由于晶须特殊的性质,可以控制既能吸附足够反应的基质,又增加了吸附活性羟基的反应活性中心,从而大幅度提高催化剂的催化活性。

实验中掺杂对颗粒二氧化钛催化剂的催化活性影响不大,与文献报道中不同^[10-15],这是由晶体结构影响造成的,第三章的分析表明,颗粒二氧化钛催化剂主要由非晶态的二氧化钛组成,掺杂与否对二氧化钛的晶体结构和形貌都没有明显影响,即所有 550°C 煅烧的催化剂的晶体结构和形貌都相差无几,都含有少量金红石和锐钛矿两种晶型。实验也说明非晶态的二氧化钛也具有催化能力。

掺杂对二氧化钛晶须的催化活性有较大的影响。第三章分析可以知道,掺杂后晶须的结构有明显改变,这种改变是催化剂活性有明显变化。

掺 Ag 催化剂中 Ag 是以表面沉积的方式与二氧化钛晶须结合的^[11],表面沉积的 Ag^+ 有利于晶须光生电子与有效空穴的分离并且能降低还原反应的超电压(质子的还原、溶解氧的还原),并且 Ag 本身也有一定光化学活性,可以作为光生电子的有效陷阱,从而减少光生电子和光生空穴的复合,从而提高了的催化

活性。晶须的晶体结构近乎完整晶体，掺杂原子不易取代晶体结构中的 Ti 原子，因此对通过掺 Ag 表面沉积方式能获得较理想效果。

掺 Fe 和掺 In 是由 Fe^{3+} 和 In^{3+} 取代晶须中 Ti^{4+} 掺入晶须，现在颗粒二氧化钛催化剂中对掺 Fe 研究的较多，掺杂 In 的研究很少。这种掺杂可在半导体表面引入缺陷或改变结晶度，可以成为光生电子或空穴的陷阱延长光生电子和光生空穴的寿命，从而提高催化剂的催化活性^[16]。由两种掺杂晶须的 XRD 可以看出晶须催化剂掺杂对晶须的晶体结构均有影响，其中掺 In 对晶体结构影响较大，有明显锐钛矿结构的二氧化钛出现，在催化中可有混晶效应。光催化反应中掺 In 晶须催化的反应动力学较为复杂也证明了这一点。但由于晶须结构的稳定性，掺 Fe 对晶体结构的影响不如报道的颗粒二氧化钛^[13]影响明显（不同于本文的非晶态）。

掺 Zn 报道是形成复合半导体^[17]，两种半导体之间的能级差别能使电荷有效分离，使复合半导体比单个半导体有更高的催化活性。有报道^[15]表明掺 Zn 在促进锐钛矿结构向金红石结构转变，在锻烧温度 640℃ 时不会可使二氧化钛组成全有金红石结构。本论文实验证明掺 Zn 二氧化钛晶须中锐钛矿结构很少，显微镜下观察可知掺 Zn 对二氧化钛晶须的形貌影响较大，有较多细颗粒，这两点的影响使掺 Zn 二氧化钛晶须催化活性降低。

本文合成的钛酸钾晶须是钾含量高的晶须，不同于常见的 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须，这种晶须具有特殊的正交晶须结构，晶须是层状堆积，这更有利于光催化。已有钛酸钾（ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ）光催化降解水的报道^[18]。表 4-17 可以看出钛酸钾催化降解苯酚是有一定催化效果的，图 4-18 也说明其反应动力学不同于二氧化钛催化降解，对它的催化活性的研究还需要进一步深入。

4.2.2.3 反应温度的影响

表 4-17 可以看出，不同温度对光降解的影响不是很大。由于光催化降解主要受光生电子和光生空穴以及催化剂对基体吸附量的影响，温度的影响主要影响催化剂对基体的吸附，这里要提出我们制备的钛酸钾晶须，图 3-6 中低温下其随温度的升高对氧吸附增加这里是十分有利的因素。

本实验中温度的影响主要是引进了误差，由于温度的升高，特别在模拟阳光下，反应温度上升到接近水的沸点（85℃ 左右），这个温度下水的蒸气压很高，

水不断被蒸发, 是反应中测量值与实际降解率有正误差。

4.2.3 小结

对钛酸钾晶须, 二氧化钛颗粒(非晶态), 二氧化钛晶须, 以及掺杂 (Ag、Fe、Zn、In) 二氧化钛颗粒(非晶态), 掺杂 (Ag、Fe、Zn、In) 二氧化钛晶须等一系列催化剂在模拟阳光下催化降解苯酚的研究, 结果表明在催化剂质量浓度相同时晶须催化剂的催化活性不如颗粒二氧化钛催化剂。这是由于晶须结构的稳定性和颗粒相对较大, 比表面积较小引起的, 这虽然是不利因素, 在半导体光催化中, 也是晶须催化剂的优势。

研究还发现在催化降解苯酚体系中, 掺杂对晶须二氧化钛催化剂性能影响显著, 如掺 Fe、In 等原子对晶须催化性能使催化活性有明显的提高但也会出现反常, 掺 Zn 时晶须催化活性则会下降; 对颗粒二氧化钛 (非晶态) 催化剂几乎无影响。

对二氧化钛催化模拟阳光下催化降解苯酚反应动力学进行初步探索, 掺 In 二氧化钛晶须和钛酸钾晶须催化光解苯酚不是简单的一级反应, 其它催化剂催化降解反应属准一级反应。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家标准 水质挥发酚的测定 GB 7490-87 UDC 614.777: 543.38
- [2] 傅献彩等编, 物理化学 高等教育出版(1990)
- [3] 许宜铭, 朱志杰, 陈文星等, *应用化学* 1991,8(6): 28
- [4] 曹亚安, 吴越, *科学通报* 1998,43(9): 1004
- [5] 李贵云, 马江权, 栗洪道等, *高校化学工程学报* 2001,15(2): 187
- [6] Okamoto K-J, Yamamoto Y, Tanaka H et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1985,58(7): 2023
- [7] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, 方佑龄, *化学进展* 1998,10(4): 349
- [8] 王怡中, 胡春, 汤鸿霄, *环境科学学报* 1998,18(3): 261
- [9] 孟耀武, 黄霞, 钱易, *环境科学* 2001,22(2): 46
- [10] J. C. Yang, Y. C. Kim, Y. G. Shul et al., *Applied Surface Science* 1997,121/122: 525
- [11] Sciafani A, Mozzanega M-Z, Pichat P, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1991,59(2): 181
- [12] Litter M I, Navio J A, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 1996,98(3): 171
- [13] 沙利, 王训, 李小娥等, *现代化工* 2000,20(1): 37
- [14] 于家国, 赵建修, *稀有金属材料与工程* 2000,29(6): 390
- [15] 袁志好, 张立德, *高等学校化学学报* 1999, 20(7): 1007
- [16] Choi W, Termin A, Hoffmann M R, *J. Phys. Chem.* 1994,98(51): 13669
- [17] Sukharev V, Kershaw R, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1993,347: 451
- [18] Rosiyah Binti Yahya, Hiromichi Hayashi, Takako Nagase et al, *Chem. Mater.* 2001, 13: 842

第五章 结论与展望

本论文完成了钛系列催化剂（包括钛酸钾晶须、二氧化钛颗粒(非晶态)、二氧化钛晶须、掺杂二氧化钛颗粒(非晶态)、掺杂二氧化钛晶须）的制备和催化性能的研究，得到以下结论：

1) 二氧化钛干凝胶的晶型转变温度与其中的 NaCl 有密切关系，NaCl 的存在能明显降低干凝胶的晶型转变温度；

2) 掺杂对晶须晶体结构一定的影响，不同掺杂原子的影响有很大差别，在 Ag、Fe、Zn、In 四种金属原子中，掺 In 对二氧化钛晶须结构影响最大；

3) 掺杂对二氧化钛晶须催化剂在模拟阳光下催化光降解苯酚的催化活性有明显影响，其中掺 Ag、Fe、In 能提高催化剂的催化活性，而掺 Zn 则使催化剂反应活性降低；

4) 非晶态二氧化钛和钛酸钾在模拟阳光下对苯酚降解均有一定的催化活性。

通过实验，发现还有一些问题有待进一步研究：

1) 高活性二氧化钛晶须催化剂合成的最佳条件。从本论文中可以看出，在催化剂质量浓度相同时，二氧化钛晶须催化剂单位催化活性不如二氧化钛颗粒。这是因为催化活性跟晶体结构和晶体粒度有密切的关系，二氧化钛晶须催化剂则由于反应温度高，晶体颗粒度大。而影响晶体结构的主要因素是晶型转变温度，干凝胶中 NaCl 对晶须转变温度有很大影响，调节干凝胶中 NaCl 的含量使晶体转变温度变化到合适温度范围，使制备出的晶须具备较高的催化活性。

2) 晶须掺杂的影响也需要进一步研究。颗粒催化剂的掺杂研究已经有很多报道，晶须的掺杂研究报道则较少，而晶须晶体结构稳定，掺杂对晶须晶体结构影响不如颗粒二氧化钛（晶态）的变化大^[1-2]。本论文中掺 Fe 和表面沉积 Ag 都能很大程度的提高催化剂的催化活性。因此，对晶须进行多种处理，其催化活性可能会受到很大影响。二氧化钛颗粒（晶态）的掺杂量对其催化活性影响的报道较多^[1-2]，但是否适用与晶须催化剂尚需进一步验证。

3) 钛酸钾晶须用作催化剂。近来有报道^[3]钛酸钾晶须($K_2Ti_6O_{13}$)催化分解水的工作。

总之，晶须作为光催化剂还处于起步阶段，许多工作还有待于进一步研究，

但可以预测晶须独特的性质在光催化中有用武之地。

参考文献:

- [1] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, *J. Photochem. & Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2000,1: 1
- [2] 沈伟韧, 赵文宽, 贺飞, 方佑龄, *化学进展* 1998,10(4): 349
- [3] Rosiyah Binti Yahya, Hiromichi Hayashi, Takako Nagase et al., *Chem. Mater.* 2001,13: 842
- [4] H. Izawa, S. Kikkawa, and M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 1987,69: 336

发表论文:

孟庆浩, 李啸风, 杜志强, 殷学锋, 高长径比钛酸钾晶须的合成及其结构研究, 化学通报 (已录用)

致 谢

本论文是在我导师杜志强副教授悉心指导下完成的。导师渊博的学识、敏锐的思维、严谨的工作作风、一丝不苟的学术风格以及待人谦和的品格给我留下了极为深刻的印象，导师的教诲将使我终身受益。在论文完成之际，我特向我的导师杜老师表示深深的敬意和感谢！

本论文得以顺利的完成还要感谢徐铸德教授、殷学铨教授和李啸风博士，他们对我的论文提出深具启发性的建议，特别李博士对论文的设计、写作和修改给予无私的帮助，使我得以完成硕士学业！同时也感谢吴焯挺和杨乐同学在实验中提供了帮助！

还要特别感谢我的父母。他们对我的工作和学习一直给予无私的支持和关怀，我将时时铭记二老的教诲，在以后的工作中勤勤恳恳，以出色的工作业绩来报答二老的养育之恩！

最后，还要感谢我身边的老师，同学，他们一直作为良师益友对我生活和学习给予的帮助，三年的硕士生活永远是我美好的回忆！

孟庆浩

2002年2月于求是园