

The Studies on the Photocatalytic Oxidation Properties
of Aromatic Pollutants on Bi_2O_3 Nanoparticles

氧化铋系纳米粒子对“三苯”类污染物
光催化氧化性质研究

丁 鹏 著

 吉林大学出版社

本书获长春师范学院学术著作出版资助

**氧化铋系纳米粒子
对“三苯”类污染物光催化氧化性质研究**

**The Studies on the Photocatalytic Oxidation Properties
of Aromatic Pollutants on Bi_2O_3 Nanoparticles**

丁 鹏 著

吉林大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化铋系纳米粒子对“三苯”类污染物光催化氧化性质研究 / 丁鹏著. — 长春: 吉林大学出版社, 2012. 2

ISBN 978 - 7 - 5601 - 8143 - 1

I. ①氧… II. ①丁… III. ①氧化铋—光催化—研究
IV. ①O614. 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 020037 号

氧化铋系纳米粒子对“三苯”类污染物光催化氧化性质研究

丁 鹏 著

责任编辑: 邵宇彤 责任校对: 唐万新

吉林大学出版社出版、发行

开本: 880×1230 毫米 1/32

印张: 4.375 字数: 100 千字

ISBN 978 - 7 - 5601 - 8143 - 1

封面设计: 匡秋爽

长春市金山印务有限公司 印刷

2012 年 2 月 第 1 版

2012 年 2 月 第 1 次印刷

定价: 15.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 501 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-89580026/28/29

网址: <http://www.jlup.com.cn>

E-mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

我是在导师杜尧国教授的引导下进入大气环境光化学领域，并在其悉心培养下成长起来，在此对导师表示衷心的感谢！本人研究期间十分有幸地参与了国家自然科学基金课题《复合半导体氧化物与大气主要气相污染物复相光催化反应》，尤其在光催化领域进行了深入的研究，并在国内外学术期刊上发表多篇论文。本文是多年研究工作的成果，从主体上脱离经典的 TiO_2 光催化剂体系出发，深入研究了新颖的 Bi_2O_3 及其掺杂纳米材料体系作为 VOCs 代表物——“三苯”类污染物的光降解催化剂。我们经优化从三种制备纳米 Bi_2O_3 及其掺杂方法中选定了相对而言最佳的微乳法，成功地制得了对“三苯”污染物具有光催化氧化活性的光催化剂。采用多种现代技术手段表征了所制得的光催化剂，并合理地阐明了三种光催化剂分别对苯、甲苯、对——二甲苯的光催化活性强弱、以及掺杂 Bi_2O_3 优于单一 Bi_2O_3 的缘故。并通过多种因素对光催化氧化反应的定量影响，揭示了它们的宏观动力学规律和反应机制。这些研究对大气光化学与光催化及环境保护方面均有重要的理论意义和应用前景。

本文创新性主要体现在以下几个方面：

一、本书作者制得了能应用于气——固复相光催化氧化“三苯”污染物反应的 Bi_2O_3 体系纳米材料，以 Bi_2O_3 为主体的光催化剂回收处理十分容易，增强了光催化氧化法在小环境中治理气相“三苯”物的前景。

二、作者分别从光催化剂的晶体结构——光生电子空穴复合机率和吸附特性的关系以及“三苯”物本身所含基团情况出发合理、有效

地阐明了活性强弱的规律性。

三、作者研究了多种因素对“三苯”物的光催化氧化反应的定量影响,得到了多种动力学参数和宏观动力学模型。结合反应产物的GC-MS检测,初步揭示了光催化氧化苯、甲苯、对——二甲苯的反应机制。

总之,我们的研究成果对于材料科学、化学、环境科学、光催化等学科内容在理论和应用方面均做出了贡献。

本文的研究得到了导师杜尧国教授和徐自力教授的指导,深表谢意!同时本文的出版受到了长春师范学院科研处的支持,在此表示感谢!

由于各方面条件限制,本文的研究还有许多不足之处,望同行专家们给予批评指正,谢谢!

丁 鹏 副教授

2011年2月于长春

目 录

第一章 绪 论	1
1.1 纳米粒子	1
1.1.1 纳米粒子的定义及其发展历史	1
1.1.2 纳米粒子的性质	2
1.2 半导体化合物纳米粒子的特性、制备与表征	3
1.2.1 半导体化合物纳米粒子的特性	3
1.2.2 半导体化合物纳米粒子的制备	5
1.2.3 半导体化合物纳米粒子的表征	7
1.3 半导体化合物纳米粒子的光催化活性研究	8
1.3.1 半导体化合物纳米粒子的光催化活性机制	8
1.3.2 半导体化合物光催化活性的影响因素	10
1.3.3 提高半导体化合物光催化活性的途径	12
1.4 半导体化合物纳米粒子的气—固复相光催化反应 研究	15
1.4.1 光源的选择及反应器的设计	17
1.4.2 反应动力学	18

1.4.3	水蒸气的影响及催化剂的失活与再生	18
1.4.4	几种特定气相污染物的光催化氧化过程	19
1.5	本文研究内容及意义	21
1.6	本文的创新点	23
第二章	铋系半导体氧化物纳米粒子的制备与表征	24
2.1	Bi_2O_3 纳米粒子的制备与表征	24
2.1.1	氨水沉淀法制备 Bi_2O_3 纳米粒子及其表征	24
2.1.2	多元醇法制备 Bi_2O_3 纳米粒子及其表征	30
2.1.3	微乳法制备 Bi_2O_3 纳米粒子及其表征	36
2.1.4	小结	40
2.2	铋系复合半导体氧化物纳米粒子的制备与表征	41
2.2.1	$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合半导体的制备及其表征	41
2.2.2	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合半导体的制备及其表征	47
2.2.3	小结	52
第三章	铋系氧化物纳米粒子的光催化活性	53
3.1	光催化反应系统	53
3.1.1	配气及光照系统	53
3.1.2	检测系统	54
3.2	Bi_2O_3 纳米粒子的光催化活性	55
3.2.1	氨水沉淀法制备的 Bi_2O_3 纳米粒子的光催化活性	56

3.2.2	多元醇介质法制备的 Bi_2O_3 纳米粒子的光催化活性	56
3.2.3	微乳法制备的 Bi_2O_3 纳米粒子的光催化活性	59
3.2.4	影响 Bi_2O_3 纳米粒子光催化活性的因素	60
3.2.5	小结	63
3.3	铋系复合半导体氧化物纳米粒子的光催化活性	63
3.3.1	$\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合半导体的光催化活性	63
3.3.2	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 复合半导体的光催化活性	67
3.3.3	小结	69

第四章 苯、甲苯及对-二甲苯在氧化铋光催化剂上的光催

	化氧化反应	72
4.1	光催化反应系统	72
4.1.1	检测系统	72
4.2	苯的光催化氧化反应	74
4.2.1	影响苯的光催化氧化反应速率的因素	74
4.2.2	苯的光催化氧化反应动力学	78
4.2.3	苯的光催化氧化反应产物	83
4.2.4	苯的光催化氧化反应机制	84
4.3	甲苯的光催化氧化反应	85
4.3.1	影响甲苯的光催化氧化反应速率的因素	85
4.3.2	甲苯的光催化氧化反应动力学	88
4.3.3	甲苯的光催化氧化反应产物	92

4.3.4	甲苯的光催化氧化反应机制·····	93
4.4	对-二甲苯的光催化氧化反应·····	95
4.4.1	影响对-二甲苯的光催化氧化反应速率 的因素·····	95
4.4.2	对-二甲苯的光催化氧化反应动力学·····	98
4.4.3	对-二甲苯的光催化氧化反应产物·····	102
4.4.4	对-二甲苯的光催化氧化反应机制·····	103
4.5	小结·····	104
第五章	结论·····	105
参考文献	·····	108
附 录	·····	130

第一章 绪 论

1.1 纳米粒子

1.1.1 纳米粒子的定义及其发展历史

纳米粒子是指颗粒尺度为纳米量级的超微粒子，尺度大于原子簇而小于通常的微粉，一般在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，处于原子簇和宏观物体交替的过渡区域^[1]。纳米粒子经压制、烧结或溅射而成的凝聚态固体被称为纳米材料^[2]。早在 1955 年，著名物理学家 Feynman 曾提出直接由人类按需要来排布原子、制造产品的设想^[3]。随着催化化学、胶体化学的发展，人们开始对纳米粒子进行系统的研究，1962 年日本理论物理学家 Kubo 的量子尺寸效应理论问世，加速了纳米粒子的研究^[4]。70 年代末，德雷克斯勒成立了 NST (Nanoscale Science and Technology) 研究小组。1984 年在柏林召开的第二届国际超微粒子等离子簇会议使纳米粒子的研究成为世界性的一个研究热点。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了纳米科技的国际学术会议，1994 年 10 月在德国召开了第二届国际纳米材料会议，标志着纳米材料已经成为材料科学和凝聚态物理领域中的新的热点。如今，纳米科技不断深入发展，优良性能的纳米材料不断出现，纳米材料的应用领域也更加广泛。纳米材料已成为 21 世纪最有前途的材料^[5]。

1.1.2 纳米粒子的性质

当粒子尺寸小至纳米数量级时,在同一粒子内存在各种缺陷(如:孪晶层、层错、位错),还有不同的亚稳态和非晶态存在^[6]。纳米粒子表层密度大,表层原子即无长秩序又无短秩序的非晶层,而粒子内部存在结晶良好的周期排布的原子,纳米粒子的这种特殊结构使其具有特殊性质(如:表面效应、体积效应、量子尺寸效应及隧道效应等)。因此纳米粒子具有较小的粒径、较大的比表面积、较高密度的表面晶格缺陷、较低的熔点等特点使之具有较好的催化活性、光电转换特性和光吸收特性等优良的性能^[6]。

(1) 表面效应

所谓表面效应是指纳米粒子表面原子与总原子数随粒径的变小而急剧增多引起的性质上的变化。研究表明,固体表面原子与内部原子所处的环境不同,前者的周围缺少相邻的原子,有许多悬空键,具有不饱和的性质,易与其他原子相结合而稳定下来^[7]。因此当粒子直径逐渐接近原子直径时表面原子占总原子的百分数急剧增加,其作用显得异常明显,故具有很大的化学活性,纳米粒子的熔点下降,比表面积、表面能及表面结合能都迅速增大。

(2) 体积效应

当粒子的尺寸与光波长、传导电子的德布罗意波长等物理特性的尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,电磁学、热力学、光学等特性均会较普通粒子发生很大的变化。这就是纳米粒子的体积效应。

(3) 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到一定值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为分立能级的现象,也称为久保(Kubo)效应^[8]。Kubo早就采用了一个电子模型求得纳米粒子的能级间距 $\delta = 4E_f/3N$, E_f 为费米能级, N 为微粒中总原子数。对于宏观物体来说 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta \rightarrow 0$,即对大颗粒或宏观物体来说,能级间距几乎为零;对于纳米粒子由于 N 值很小, δ 就有一定值,即能级间距发生分裂。当分立能级之间的

间距大于热能、磁能、静电能或超导态的凝聚能时就导致纳米粒子的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有显著的不同。

(4) 隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。研究发现,一些宏观量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿过宏观系统的势垒而产生变化,故称为宏观量子隧道效应。

1.2 半导体化合物纳米粒子的特性、制备及表征

1.2.1 半导体化合物纳米粒子的特性

半导体化合物纳米粒子作为纳米材料科学领域的一个典型而又重要的一员,因其优异的光学性能、催化性能及力学、磁学等方面的特性而引起了凝聚态物理界、化学界及材料界科学家们的极大关注,成为当今纳米科技研究的热点领域^[9]。

1.2.1.1 光学特性

半导体化合物纳米粒子由于存在着显著的量子尺寸效应,因此它们的光物理和光化学性质迅速成为目前最活跃的研究领域之一,其中半导体化合物纳米粒子所具有的超快速光学非线性响应及(室温)光致发光等特性备受世人瞩目。量子尺寸效应使半导体化合物纳米粒子的有效带隙能增加,其相关的吸收光谱和荧光光谱发生蓝移。一些半导体化合物纳米粒子如 CdS、ZnO 等呈现的量子尺寸效应可用 Brus 公式更为清晰地表示^[10,11]:

$$E(R) = E_g(R=\infty) + A + B + C$$

$$\text{式中 } A = \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2}, \left(\text{其中 } \mu = \left(\frac{1}{m_e^-} + \frac{1}{m_h^+} \right)^{-1} \right)$$

$$B = -\frac{1.786e^2}{\epsilon R}$$

$$C = -0.248E_{R_y}^*, \left(\text{其中 } E_{R_y}^* = \frac{\mu e^4}{2e^2 h^2} \right)$$

式中 $E(R)$ 为半导体化合物纳米粒子的吸收带隙, $E_g (R=\infty)$ 为体相半导体带隙, R 为粒子半径, h 为普朗克常数, μ 为激子的折合质量, 其中 m_e^- 和 m_h^+ 分别为电子和空穴的有效质量, e 为基元电荷, ϵ 为半导体的介电常数, $E_{R_y}^*$ 为有效里德堡能量。A 项为激子束缚能, 正比于 $1/R^2$, B 项为电子—空穴对的库仑作用能, C 项反映空间修正效应。由于导致能量升高的束缚能远大于使能量降低的库仑项, 所以粒子尺寸越小, 激发态能移越大, 于是发生吸收带边界位移的程度也越大, 即吸收光谱发生蓝移。

1.2.1.2 光催化特性

在催化领域, 人们一直致力于寻找对化学反应具有高活性和高选择性的催化剂, 纳米粒子由于具有高比表面积、高密度表面晶格缺陷以及高比表面能的特性而可用作高效催化剂材料。同时, 由于纳米材料的熔点低, 表面能高, 故可在较低温度下进行反应, 减少副反应的竞争, 从而提高反应的选择性。因此, 纳米粒子作为一种高活性和高选择性的新型催化剂材料引起了人们的普遍关注, 半导体化合物纳米粒子优异的光催化活性更是成为众多化学家的聚焦。

纳米粒子巨大的比表面积有利于反应物的吸附, 从而有利于提高了界面电荷转移过程, 从而有利于提高光催化效率。研究表明, 在光催化反应中, 反应的速率与该物质在催化剂上的吸附有关。半导体化合物纳米粒子较强的吸附效应甚至允许光生载流子优先与吸附的物质进行反应而不管其它物质的氧化还原电位顺序。

1.2.1.3 光电转换特性

近年来, 由于半导体纳米粒子构成的多孔大比表面电池具有优异的光电转换特性而备受瞩目。研究发现, ZnO 、 CdSe 、 CdS 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 ^[12-17] 纳米晶光伏电池均具有优异的

光电转换性能。

1.2.2 半导体化合物纳米粒子的制备

纳米粒子的制备科学，在当前纳米材料科学研究中占据极为重要的地位。一种好的制备方法，制备出来的纳米粒子应是粒径小且分布均匀，所需设备也应尽可能的简单易行。通常纳米粒子制备的要求是：① 表面洁净；② 形状及粒径分布可控，粒子不团聚；③ 易于收集；④ 有较好的热稳定性；⑤ 产率高。

纳米粒子的制备方法有许多，一般分为物理方法和化学方法。物理方法有蒸发冷凝法和物理粉碎法；化学方法有气体等离子体沉积法、水热合成法、表面化学修饰法、化学沉淀法、胶体化学法、金属醇盐水解法、模板反应法和微乳液法等。还可按物料状态分为固相法、液相法和气相法三种。为适应不同目的，制取具有不同物理化学特性的纳米粉末，还派生出许多方法。但无论采用何种方法，制备的关键是控制颗粒的大小和获得较窄的粒度分布，根据晶体生长规律，需在制备过程中加快成核步骤，抑制生长步骤。一般来说，成核过程非常快，只依赖于粒子本身性质；而生长过程则依赖浓度、温度及溶剂等诸多因素，因此有效控制其生长过程便可保证纳米粒子具有较小的粒度。

液相法制备纳米粒子的基本制备过程是：选择一种或多种适合的可溶性的金属盐类，按所制备的材料组成计量地配制成溶液，使各元素呈离子或分子态，再选择一种适合的沉淀剂或利用蒸发结晶、水解等化学单元操作，将金属离子均匀沉淀或结晶出来，最后将沉淀结晶物脱水或热分解而得到纳米粒子。这种方法容易控制组分，特别是对多种组分体系化合物的合成，其控制远比气相法优越。由于液相法比较机动灵活，设备简单，制备的粉体小，组分可控，因此被普遍采用。液相法中的胶体化学法和金属醇盐水解法统称为溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法。该法是将烷氧基金属或金属盐等前驱物在一定条件下水解缩合成溶胶 (Sol)，然后通过溶剂挥发或加热等处理使溶胶转化

为凝胶 (Gel)。目前, Sol-Gel 法是最常用的制备纳米粒子的方法之一^[18,19], 在制备薄膜方面尤其得到了广泛的应用^[20,21]。

液相法的不足之处在于生成的微粉中易含有形成凝聚体的假颗粒, 这些假颗粒再分离是相当困难的, 同时易引入杂质, 合成过程中的阴或阳离子很难洗净。杨咏来^[22]等认为液相法制备纳米粉体的整个过程中, 每一个阶段均可导致颗粒长大及团聚体的形成, 其中尤以合成和干燥最值得关注。因此, 需对全过程进行严格控制^[23]。近年来开发和发展了几种适合于纳米粉体干燥的方法。溶剂置换法^[24]利用醇类洗去胶粒表面配位水分子, 并以烷氧基取代颗粒表面的羟基, 得出较轻度团聚的纳米粉体。如用丙酮-异丙醇的混合物^[25]及纯异丙醇^[26]置换凝胶中的水以降低凝胶孔中液体的表面张力, 减少聚集, 取得了一定的进展。其它如共沸蒸馏^[27]、超临界干燥工艺^[28]等都可防止干燥过程中粉体的团聚。总之, 制备纳米粒子的方法可总结如下:

1. 物理方法

(1) 真空冷凝法: 用真空蒸发、加热、高频感应等方法使原料气化或形成等离子体, 然后骤冷。其特点纯度高、结晶组织好、粒度可控, 但技术设备要求高。

(2) 物理粉碎法: 通过机械粉碎、电火花爆炸等方法得到纳米粒子。其特点操作简单、成本低, 但产品纯度低, 颗粒分布不均匀。

(3) 机械球磨法: 采用球磨方法, 控制适当的条件得到纯元素纳米粒子、合金纳米粒子或复合材料的纳米粒子。其特点操作简单、成本低, 但产品纯度低, 颗粒分布不均匀。

2. 化学方法

(1) 气相沉积法: 利用金属化合物蒸汽的化学反应合成纳米材料。其特点是产品纯度高, 粒度分布窄。

(2) 沉淀法: 把沉淀剂加入到盐溶液中反应后, 将沉淀热处理得到纳米材料。其特点是简单易行, 但纯度低, 颗粒半径大, 适合制备氧化物。

(3) 水热合成法: 高温高压下在水溶液或蒸汽等流体中合成, 再经

分离和热处理得纳米粒子。其特点是纯度高,分散性好、粒度易控制。

(4) 溶胶凝胶法:金属化合物经溶液、溶胶、凝胶而固化,再经低温热处理而生成纳米粒子。其特点是反应物种多,产物颗粒均一,过程易控制,适于氧化物和Ⅱ~Ⅵ族化合物的制备。

(5) 微乳液法:两种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得纳米粒子。其特点是粒子的单分散性和界面性好,Ⅱ~Ⅵ族半导体纳米粒子多用此法制备。

1.2.3 半导体化合物纳米粒子的表征

半导体化合物纳米粒子的表征包括粒子本身的形态、大小、晶型、化学组成及各谱学特性,这是半导体化合物纳米粒子研究的一个重要内容。通过对半导体化合物纳米粒子表征技术的研究,可以描述并建立新的理论体系,这无疑是相当重要的。表 1.1 列出目前表征纳米粒子的方法及测试内容。

表 1.1 半导体纳米粒子的表征方法及测试内容

表征方法	测试内容	参考文献
透射电子显微镜 (TEM)	形貌和大小	[29, 30]
扫描电子显微镜 (SEM)		[31, 32]
原子力显微镜 (AFM)		[33]
X-射线衍射 (XRD)	晶形组成和粒径大小	[34, 35]
热重-差热分析 (TG-DAT)	表面吸附物的脱附或 分解反应的温度、颗 粒的晶形及转变温度	[36, 37] [38, 39]
X-射线光电子能谱 (XPS)	表面化学形态的变化	[40, 41]
表面光电电压谱 (SPS)	表面结构的测定/光伏效应	[42, 43]
顺磁共振波谱 (ESR)	表面未成对电子的自旋状态	[44, 45]
红外光谱 (IR)	表面成分分析	[46, 47]
拉曼光谱 (Raman)	晶型、量子尺寸及表面效应	[48, 49]

续表

表征方法	测试内容	参考文献
荧光光谱 (XRF)	化学成分和发光效应	[50, 51]
紫外-可见光谱 (UV-Vis)	光吸收带边移动和宽化	[52, 53, 54, 55]
比表面积测定 (BET)	比表面积	[56, 57]
穆斯堡尔谱 (MB)	超顺磁性	[58]
正电子寿命谱 (PIS)	正电子寿命特征	[59]

1.3 半导体化合物纳米粒子的光催化活性研究

1.3.1 半导体化合物纳米粒子的光催化活性机制

半导体化合物纳米粒子所以具有优异的光催化活性,是由于半导体化合物纳米粒子含有不连续的能带结构^[60],通常情况由一个充满电子的低能价带(VB)和一个空的高能导带(CB)构成,它们之间由禁带分开。常用半导体化合物的禁带宽度与标准氢电极电位(NHE)及真空(Vacuum)能级的相对位置见图1.1。

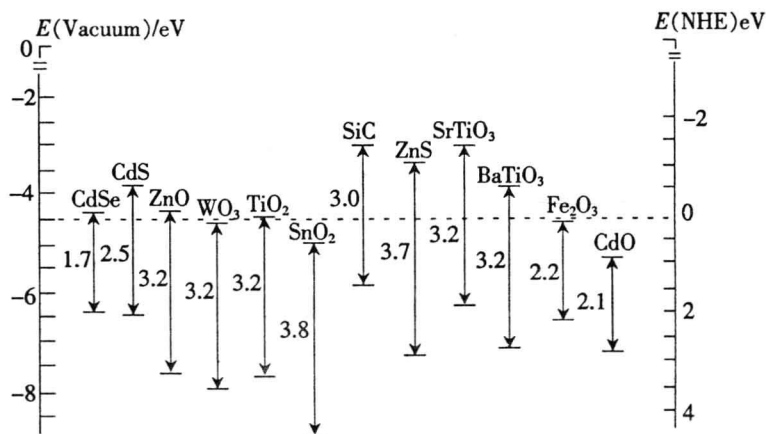


图 1.1 各种半导体化合物导带和价带的位置^[60]