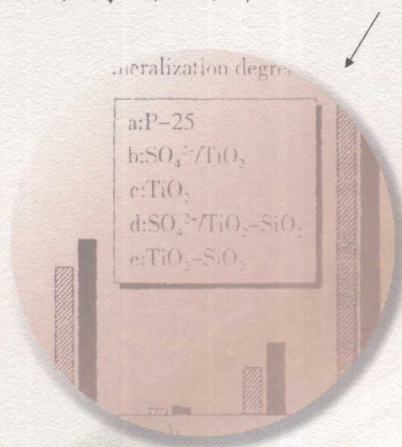


光催化剂 纳米二氧化钛的 改性研究

An Investigation
on the Changed Properties
of the Nano-TiO₂ Used
as Photocatalysts

杜尧国 徐自力 等编著
康春莉 杜丽萍

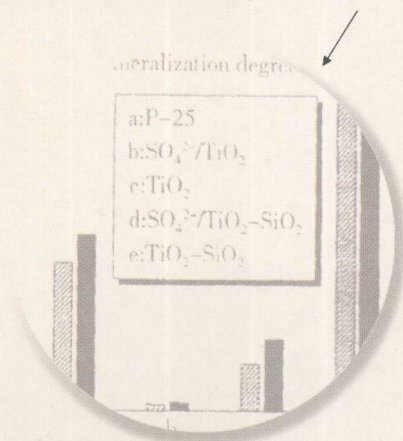


吉林大学 出版社
JILIN UNIVERSITY PRESS

光催化剂 纳米二氧化钛的 改性研究

An Investigation
on the Changed Properties
of the Nano-TiO₂ Used
as Photocatalysts

杜尧国 徐自力 等编著
康春莉 杜丽萍



吉林大学 出版社

JILIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

光催化剂纳米二氧化钛的改性研究 / 杜尧国等编著.

长春: 吉林大学出版社, 2007.9

ISBN 978-7-5601-3696-7

I. 光… II. 杜… III. 二氧化钛—光催化剂—改性—研究 IV. TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 152590 号

书名: 光催化剂纳米二氧化钛的改性研究

作者: 杜尧国 徐自力 康春莉 杜莉萍等 编著

责任编辑、责任校对: 赵洪波

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787×1092 毫米 1/16 插页: 3

印张: 15.75 字数: 390 千字

ISBN 978-7-5601-3696-7

封面设计: 孙 群

吉林农业大学印刷厂 印刷

2007 年 9 月 第 1 版

2007 年 9 月 第 1 次印刷

定价: 48.00 元

版权所有 翻印必究

社址: 长春市明德路 421 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431-88499826

网址: <http://www.jlup.com.cn>

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



An Investigation
on the Changed Properties
of the Nano-TiO₂ Used
as Photocatalysts

杜尧国，男，1932年生，江苏省昆山市人。

吉林大学博士生导师，教授。1953年毕业于复旦大学化学系，1964至1996年在教育部委托复旦大学举办的稀有元素化学讨论班学习。1980年前在吉林大学从事无机化学领域的教学和科研工作，后转入环境科学领域。1984到1985年在日本国千叶大学环境化学研究所高访。1987年创建吉林大学环境化学系，任系主任至1993年。曾任国家教委理科环境学科教学指导委员会委员，吉林省化学学会常务理事、秘书长，吉林省环境科学学会副理事长及顾问多年。

五十多年来，曾出版无机化学、环境化学领域的专译著15部，曾获得研究成果17项，曾在国内外发表学术论文150余篇。



摄于 2002 年祝寿（70 岁）晚宴上，与部分弟子合影。

左起第一人为本书作者之一的徐自力教授，左起第二人为本书另一作者的康春莉教授。她们的简历如下：

徐自力，女，1964 年出生，吉林省长春市人。吉林大学理学博士（1998 年），教授（2001 年），博士后出站（2003 年，长春光机所），博士生导师（2005 年）。

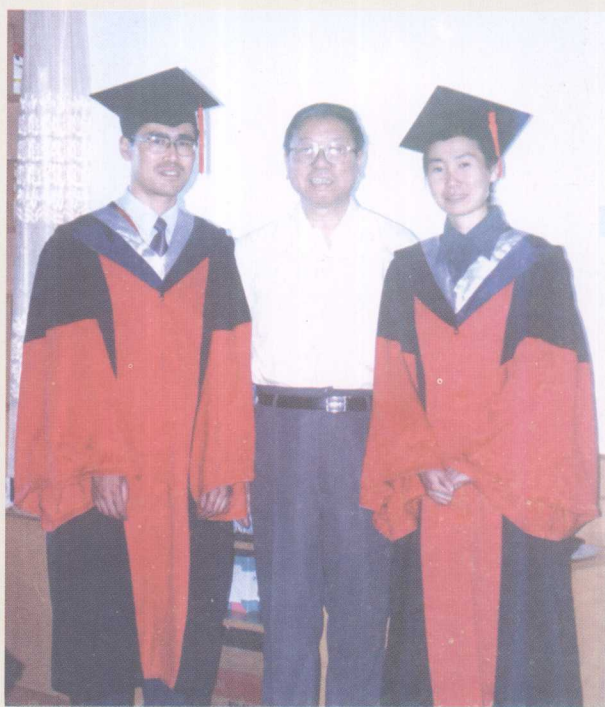
康春莉，女，1963 年出生，吉林省长春市人。吉林大学理学博士（2000 年），博士后出站（2005 年，吉林大学环境资源学院），教授、博士生导师（2006 年）。

她们的详情可在吉林大学网上查询（<http://www.jlu.edu.cn>）



An Investigation
on the Changed Properties
of the Nano-TiO₂ Used
as Photocatalysts

摄于 1989 年。与首届硕士生毕业合影。



摄于 1998 年。
与首届博士生
毕业合影。左起第一
人为谢忠雷博士，右
起第一人为徐自力
博士。



摄于 2002 年博士论文答辩会现场。

前排右起第一人为答辩委员会成员之一的吉林大学董德明教授、博士生导师。右起第三人为东北师范大学阎吉昌教授、博士生导师。右起第四人为长春地理所朱颜明研究员、博士生导师。左起第一人为东北师范大学尚金城教授、博士生导师。

前言

我十分幸运,直接在导师杜尧国教授长期培养下成长起来的,从本科生历经硕士、博士阶段而成为恩师的助手。从上世纪九十年代初就在大气环境光化学领域协助导师从事研发工作至今,收获颇丰。借此论文集出版之机,祝贺老师的 75 岁生日,并祝愿他健康长寿。

本人蒙国家自然科学基金委大力支持,在光催化领域得以继续研发,并在 2002—2007 年期间于国内外权威学术刊物上发表了几十篇论文,本书内容即选自该处。天有不测风云,人有旦夕祸福,不幸在日本国高访期间突患重病。德高望重的杜尧国教授不顾高龄体弱,毅然决然地带领着众多同事和学生继续攻关,使得应在 2003—2005 年间完成的基金课题《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》(20277015 号)得到准时并优质完成,同时培养出了又一批有潜质的硕士和博士。

通过所选论文中表述内容,可以观察到我们的研究成果的主要创新点:

一、作为经典光催化剂使用的 TiO_2 已研究了几十年之久,但其光催化活性的提高以及吸收波长之向可见光区扩展问题一直困扰着研究人员,未曾取得突破性进展。近若干年来通过掺杂、复合、敏化等手段进行改性研究,但进展仍不明显。本论文所研究的纳米掺杂 Eu^{3+} 和 SO_4^{2-} 离子的 TiO_2 ,显著地提高了光催化活性,并将其光响应范围扩展到可见光区,在理论指导和实践研究方面均有所突破。

二、本书作者从内因(组成、结构、光电子性能)以及外因(多种影响条件—制备过程中温度、酸度、焙烧时间以及反应系统中的湿度等)出发,科学设计了以 Eu_2O_3 为掺杂成分的我国资源特别丰富的稀土代表物的光催化剂,其光催化活性由于组成、结构、带隙能的影响而降低了光生电子—空穴的复合机率,从而极大地提高了对 VOCs(以庚烷为代表物)的光催化活性。同时,由于 Eu^{3+} 的引入,增多了发射光谱行为,保证了该种催化剂能在可见光下使用。此外,它们的稳定性也很好,不易中毒,不需经常处理就能重复使用。

三、根据超强酸的观点,作者研发了一种新颖的金红石型 SO_4^{2-} 掺杂的 TiO_2

光催化剂,突破了固有的某些观点——只有锐钛矿型 TiO_2 才有光催化活性一的禁区。

四、作者模拟研究了庚烷-光催化剂- O_2 体系及庚烷- SO_2 -光催化剂- O_2 体系的吸附动力学、反应动力学。获得了文献上未见报道过的一系列重要数据,并在此基础上结合 GC 及 GC-MS 测定结果,描述了反应机制,进行了分类分析,总结出了具六个步骤的光催化过程。

五、作者在实验中发现某些体系中光催化剂对 VOCs 的光催化氧化反应与单纯的光化学反应是同时存在的,其比例取决于单纯光化学反应速度以及其它反应条件,特别重要的是光催化剂的分布状态。这一发现可以使人们全面地认识光化学反应整体,而非割裂的。此发现并未见诸于文献报道。

总之,我们的研究成果对材料科学、化学、环境科学、光电子学等学科内容在理论和感知方面均有重要贡献。

本论文集的资料收集、图表绘制、软件制作以及编辑校对等项基础工作全由杜莉萍高工完成的,她为本书的出版发挥了重要作用。刘星娟教授、尚静博士、杨秋景博士、丁鹏博士、黎娜博士、谢超博士、井立强博士以及众多的硕士生辛勤地参与了课题研究,取得了有突破性的成果。

徐自力教授、博士生导师

2007 年 7 月

目 录

第一章 纳米 TiO_2 的光催化性能及其结构研究 (1)1. TiO_2 纳米粒子气-固复相光催化氧化 VOC_s 作用的研究进展

..... 尚 静 杜尧国 徐自力(3)

2. The Preparation and Characterization of TiO_2 Ultrafine Particles

..... Zili Xu, Jing Shang, Chunming Liu, Chunli Kang, Haichen Guo, Yaoguo Du(13)

3. TiO_2 纳米粒子制备方法对其光催化活性的影响

..... 尚 静 徐自力 杜尧国 李静敏(19)

4. 制备条件对 TiO_2 微粒的气固复相光催化活性的影响

..... 徐自力 刘秀华 杜尧国 杨秋景 张家骅(25)

5. TiO_2 纳米粒子的结构、表面特性及其光催化活性研究

..... 尚 静 徐自力 杜尧国 李静敏(30)

6. TiO_2 纳米粒子的光催化活性与光伏响应特性研究

..... 朱连杰 王德军 谢腾峰 尚 静 徐自力 杜尧国(37)

7. 纳米 TiO_2 表面光生电荷解析

..... 李子亨 王德军 张清林 杨秋景 徐自力 杜尧国(41)

8. Photocatalytic Oxidation of Heptane in the Gas-phase over TiO_2

..... Jing Shang, Yaoguo Du, Zili Xu(45)

9. 超细粉 TiO_2 光催化氧化 SO_2 的研究 尚 静 徐自力 杜尧国 郭海忱(56)

10. Photocatalytic Reaction of Sulfur Dioxide with Heptane in the Gas-phase

Over Titanium Dioxide Du Yaoguo, Shang Jing and Xu Zili(59)

第二章 纳米 TiO_2 的改性及其光催化氧化 VOC_s 等空气污染物的研究

..... (65)

1. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对 $\text{SO}_2-\text{C}_7\text{H}_{16}-\text{O}_2-\text{TiO}_2$ 复相光化学反应的影响

..... 徐自力 张家骅 杨秋景 尚 静 杜尧国(67)

2. 制备条件对金红石型 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 微粒气相光催化活性的影响
 徐自力 杨秋景 王彩霞 杜尧国 张家骅(71)
3. Synthesis of Highly Active Sulfate-Promoted Rutile Titania Nanoparticles
 with a Response to Visible Light
 QiuJing Yang, Chao Xie, Zili Xu, Zhongmin Gao and Yaoguo Du(78)
4. New Route to Synthesize Highly Active Nanocrystalline Sulfated Titania-Silica: Synergetic
 Effects between Sulfate Species and Silica in Enhancing the Photocatalysis Efficiency
 Chao Xie, QiuJing Yang, Zili Xu, Xingjuan Liu, and Yaoguo Du(92)
5. 铈掺杂对纳米 TiO_2 的光催化活性的影响
 杨秋景 徐自力 谢超 薛宝永 杜尧国 张家骅(105)
6. Structure, Luminescence Properties and Photocatalytic Activity of
 Europium Doped- TiO_2 Nanoparticles
 Zili Xu, QiuJing Yang, Chao Xie, Weijun Yan, Yaoguo Du(110)
7. Comparative Studies Of Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Heptane and Toluene
 on Pure Titania, Titania-Silica Mixed Oxides and Sulfated Titania
 Chao Xie, Zili Xu, QiuJing Yang, Na Li,
 Defeng Zhao, Debao Wang, Yaoguo Du(115)
8. 掺铁 TiO_2 对庚烷气相光催化活性的研究
 徐自力 杨秋景 刘尚 谢超 徐珊 颜为军 杜尧国(129)
9. 铁掺杂 TiO_2 纳米粒子光催化氧化庚烯的研究
 许振华 徐自力 杨秋景 薛宝永 马玉芹 刘星娟 杜尧国(134)
10. Enhanced Photocatalytic Activity of Titania-Silica Mixed Oxide
 Prepared via Basic Hydrolyzation
 Chao Xie, Zili Xu, QiuJing Yang, Baoyong Xue, Yaoguo Du, Jiahua Zhang(140)
11. Effects of Synthesis Parameters on the Physico-Chemical and Photoactivity Properties of
 Titania-Silica Mixed Oxide Prepared via Basic Hydrolyzation
 QiuJing Yang, Chao Xie, Zili Xu, Zhongmin Gao,
 Ziheng Li, Dejun Wang, Yaoguo Du(153)
12. 纳米 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 的制备及其对庚烷的气相光催化性能
 徐自力 薛宝永 杨秋景 谢超 张剑宝 杜尧国(165)
13. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米粒子气相光催化降解甲苯的研究
 李晓红 徐自力 于连香 谢超 杨秋景 刘星娟 杜尧国 单洪岩(171)

14. Properties of TiO_2 - SiO_2 Mixed Oxides and Photocatalytic Oxidation of Heptane and Sulfur Dioxide	Xie Chao, Xu Zi-li, Yang Qiu-jing, Li Na, Wang De-bao and Du Yao-guo(177)
15. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米粒子光催化降解庚烯/二氧化硫	陶 磊 杨秋景 徐自力 于连香 刘永正 于 航 刘星娟 杜尧国(185)
16. 纳米 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 对甲苯- SO_2 体系气相光催化作用的影响因素	黎 娜 徐自力 于连香 王 晓 李文艳 刘星娟 杜尧国(192)
17. NO_2 对光催化降解庚烯的作用	颜为军 徐自力 谢 超 杨秋景 李文艳 黎 娜 刘星娟 杜尧国(199)
第三章 非钛体系研究	(207)
1. 金属氧化物半导体对庚烷的气固复相光催化反应	徐自力 郭晓静 杜尧国 尚 静 井立强 冯一文 张家骅(209)
2. ZnO 超微粒子光催化氧化降解 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 的研究	井立强 徐自力 杜尧国 孙晓君 王 玲 周秀清 单洪岩 蔡伟民(213)
3. TiO_2, ZnO 光催化降解庚烷的活性研究	徐自力 杜尧国 尚 静 井立强 郭晓静 王德军(219)
4. 纳米氧化铋气-固复相光催化剂的制备、表征与光催化活性	丁 鹏 杜尧国 徐自力(224)
5. 微乳法制备的纳米 Bi_2O_3 对苯系物光催化活性	丁 鹏 杜尧国 徐自力(229)
6. Effect of Preparation Methods of Bi_2O_3 Nanoparticles on Their Photocatalytic Activity	Ding Peng, Du Yao-guo and Xu Zi-li(234)
7. 复合氧化物 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 对甲苯的光催化作用	刘永正 徐自力 杨秋景 陶 磊 刘星娟 杜尧国(241)

第一章

纳米
 TiO_2
的光催化性能及其结构研究

TiO_2 纳米粒子气-固复相光催化 氧化 VOC_s 作用的研究进展

尚 静 杜尧国 徐自力

自 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 发现受辐照的 TiO_2 上可以持续发生水的氧化还原反应并产生氢以来, 半导体光催化受到重视并得到了进一步广泛的研究^[2~5]. 半导体表面所引发的光催化反应的研究, 对于光化学反应过程的控制及环境治理都具有深远的意义.

用作光催化的半导体纳米粒子有 TiO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 WO_3 等^[6]. CdS 的禁带宽度较窄, 对可见光敏感, 它起催化作用的同时晶格硫以硫化物和 SO_3^{2-} 形式进入溶液中. 已经发现, 禁带宽度大的金属氧化物具有抗光腐蚀性, 更具有实用价值. ZnO 比 TiO_2 的催化活性高, 但与 CdS 相似, 自身发生光腐蚀. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 吸收可见光, 激发波长为 560nm, 但是催化活性较低, WO_3 催化活性很低. Kormann^[7] 比较了 TiO_2 、 ZnO 与 Fe_2O_3 的光催化活性, 发现 TiO_2 、 ZnO 对于氯代烃有较高的光催化活性, 而 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 却不能使其降解. 因此, TiO_2 是目前公认的光反应最佳催化剂. TiO_2 以其价廉无毒、催化活性高、氧化能力强、稳定性好而最为常用. 目前较通用的 TiO_2 纳米粒子是 Degussa P-25 型 TiO_2 粒子, 含锐钛矿型 70%, 金红石型 30%, 粒子呈球状, 粒径 30nm, 表面积 $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 纯度高于 99.5%, TiO_2 可使有机污物降解到 CO_2 、 H_2O 或其他离子如 Cl^- 等, 并且在太阳光波长范围内即可起作用, 其分解速度快、除净度高、应用前景广阔. TiO_2 参与的复相光催化反应是在液-固或气-固界面上进行的. 本文对 90 年代以来 TiO_2 纳米粒子气-固复相光催化氧化气相污染物的研究进展作一综述.

一、 TiO_2 纳米粒子对气相污染物的光催化氧化

前些年复相光催化反应研究主要集中于液-固相反应, 对于气-固相研究得较少. 实际上, 气相污染物中很大一部分属于挥发性有机物 (VOC_s). VOC_s 与 NO_x 、 SO_x 和颗粒物一起被认为是城市和工业区大气中主要的污染物, 它的释放对于城市烟雾的形成, 对于平流层臭氧的破坏和温室效应均有影响, 对于公众健康也引起了不同程度的损害. 所以近年来对于 VOC_s 的去除已引起了相当的关注, 去除 VOC_s 的主要困难在于其浓度低 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), 这使得一些控制技术花费多且困难. 而复相光催化氧化对于去除 VOC_s 有其潜在优势.

对于使用 TiO_2 进行有机物的气-固复相光催化氧化已研究过烷烃^[8~11]、醇^[12~19]、醛^[18,19]、酮^[12,18,20,21]、芳香族化合物^[12,18,20~25]、卤代物^[12,24,26~32]及无机物^[33,34]. 在研究中对不

同因素的影响,如光源的选择、反应器的设计、 TiO_2 的制备、反应物浓度、 O_2 浓度、水蒸气浓度、 TiO_2 的失活与再生等进行了分析,有的对中间物种给予了鉴定,探讨了反应动力学及反应机理,给出速率方程. 气固复相光催化反应有其优点:

(1)气相反应在常温常压下进行,以大气中的氧气作为氧化剂,去除效率高.

(2)气相中化学反应不受溶剂分子的影响并且气相中允许进行基本的反应机制的测量.

(3)气相反应可以使用能量较低的光源. 如 Dibble 等^[26,27]使用荧光黑光灯作为光源,进入反应器的光通量通常比相应的液相氧化过程低三个数量级.

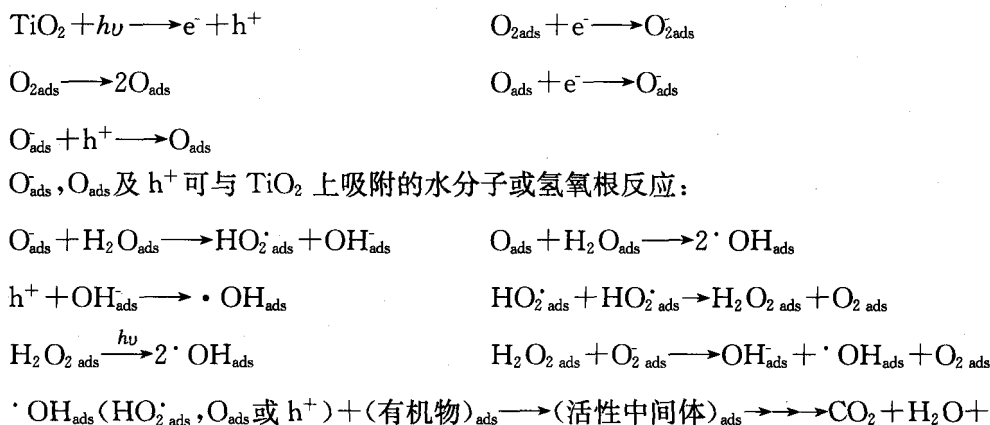
(4)气相反应速度快,且光利用效率高,因此很容易实现完全氧化. 量子产率高. Nimlos 等^[29]报道涂于 Al_2O_3 泡沫上的 P-25 光催化剂可使三氯乙烯(TCE)光催化氧化总的量子产率达到 0.5~0.8. 采用溶胶-凝胶(sol-gel)法^[30]得到的 TiO_2 片对 TCE 的降解可使量子产率达到 0.4~0.9, TCE 的转化率为 99.3%. 而 TCE 的液相反应量子产率一般低于 0.01.

(5)气相中高的分子扩散速便于质量传输及进行链反应. 如 TCE 的气相光催化降解就是通过 Cl 原子自由基进攻 TCE 引发了一系列链反应而完成的^[23,24,29].

1. TiO_2 半导体纳米粒子光催化机理

半导体粒子含有能带结构,通常情况下是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成,它们之间由禁带分开. TiO_2 禁带宽度为 3.2eV,所以当用波长小于或等于 387.5nm 的光照射时,价带上的电子被激发,越过禁带进入导带,同时在价带上产生相应的空穴. 与金属不同,半导体粒子的能带间缺少连续区域,受光激发产生的导带电子和价带空穴在复合之前有足够的寿命(纳秒级)^[19]. 电子与空穴分离并迁移到粒子表面的不同位置,从而参与加速氧化还原反应,还原和氧化吸附在表面上的物质,光致空穴具有很强的得电子能力,可夺取半导体颗粒表面的有机物或体系中的电子,使原本不吸收光的物质被活化氧化,而导带上的光生电子又具有强还原性. 活泼的电子、空穴穿过界面,都有能力还原和氧化吸附在半导体表面的吸附物. 半导体的能带状况及被吸附物质的氧化还原电势,决定了半导体光催化反应的能力. 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(更正一些),给体电势比半导体价带电势高(更负一些),才能供电子给空穴,迁移到表面上的光致电子和空穴既能加速光催化反应,同时也存在着电子与空穴复合的可能. 如果没有适当的电子和空穴俘获剂,储备的能量在几个毫微秒之内就会通过复合而消耗掉. 如果选择适当的俘获剂或表面空位来俘获电子或空穴,复合就会受到抑制,随之氧化还原反应就会发生. 因此电子结构、吸光特性、电荷迁移、载流子寿命及载流子复合速率的最佳组合对于提高催化活性是至关重要的. 由于光致空穴和电子的复合在 ns 到 ps 的时间内就可以发生,从动力学观点看,只有在有关的电子受体和电子供体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获过程才会更有效,更具竞争力. 气相中,有机物本身更易作为光生空穴的俘获剂,因为气相中水分子并不是与催化剂接触的主要物种,尽管水蒸气存在下, TiO_2 表面有 OH 集团并且它们对于光氧化的贡献不可忽视,但是有机物的预先吸附对于气相中高效率的氧化作用是一非常重要的必要条件,OH 是一个活性物种,它无论在吸附相还是在溶液相都能引起物质的氧化反应,是光催化氧化中主要的氧化剂^[26]. Munuera^[41]认为,粉末二氧化钛上氧的吸附和光脱附行为涉及到表面羟基. 他用红外光谱证明某些羟基比其他一些羟基有更大的光活性. 表面羟基热脱之后,在室温下再浸渍

在水蒸气或水中并不能使最有活性的羟基再生。表面羟基化可能是气固复相光催化动力学的关键。光致电子的俘获剂主要是吸附于表面上的氧,它既可抑制电子与空穴的复合,同时形成 O₂⁻ 也是氧化剂,已用 ESR 技术在体系中检测出了 O₂⁻[9], O₂ 经过质子化作用后能够成为表面羟基的另一个来源。氧的量也影响光催化反应速率。上述机理已被一些实验结果证实。如氧的光吸附量随表面氢氧基浓度的增加而增加,而在完全干燥的表面上不发生氧吸附[28]。有的研究者提出双空穴自由基机制[29],即当在催化剂表面主要吸附物为氢氧根或水分子时,它们俘获空穴产生羟基自由基,该自由基化有机物,这是间接氧化途径,当催化剂表面主要吸附物为有机物时,空穴与有机物的直接氧化反应为主要途径。气-固复相光催化反应过程如下:



2. 反应动力学

气-固复相光催化氧化过程普遍采用兰缪尔-欣伍德(Langmuir-Hinshelwood (LH))动力学方程来表征。若氧气和水的浓度保持不变, LG 速率表达式为^[11,12,23]:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC}$$

其中 r 为反应速率, k 为速率常数, K 为吸附常数, C 为反应物浓度, 由此可知, 表观反应级数当反应物浓度由高到低变化时, 其值由 0 向 1 变化。 k 与光强有关^[12]:

$$k = k_0 \left(\frac{I}{I_0} \right)^\alpha = k_0 e^{-\alpha z}$$

式中 k_0 为不受光强影响的反应速率常数, I 为光强, α 为指数, ϵ 为 TiO₂ 的有效吸附系数, z 为通过 TiO₂ 层的轴坐标, 若气体的线速度以 v 表示, 则

$$r = v \frac{dC}{dz} = - \frac{kKC}{1 + KC} = - \frac{k_0 e^{-\alpha z} KC}{1 + KC}$$

若光完全吸收, 上式经积分得:

$$\frac{\ln(C/C_0)}{C-C_0} = \frac{k_0 K}{\alpha \epsilon z} \frac{1}{C-C_0} - K$$

若 LH 形式实用, 这时 $\ln(C/C_0) \cdot (C-C_0)^{-1}$ 对 $(C-C_0)^{-1}$ 作图应是一直线。对丙酮的光催化研究表明, 实验数据与积分速率公式分析有很好的一致性。如果 TiO₂ 的有效吸附系数 ϵ 和指数