

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520101151635

UDC_____

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

磷酸银和二氧化钛微纳米晶体的制备、表征
及其光催化性质研究

Synthesis, Characterization and Related Photocatalytic
Properties of Ag_3PO_4 and TiO_2 Micro/Nanocrystals

郑斌杰

指导教师姓名: 谢兆雄 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013年5月

论文答辩时间: 2013年6月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年5月



**Synthesis, Characterization and Related Photocatalytic
Properties of Ag_3PO_4 and TiO_2 Micro/Nanocrystals**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

By

Bin-Jie Zheng

Supervised by

Prof. Zhao-Xiong Xie

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2013

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
- () 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘要

寻找新型半导体光催化材料以及对半导体光催化材料的改性研究具有非常重要的意义。 Ag_3PO_4 最近被发现拥有优越的可见光催化性质, 为进一步提高其光催化性质, 对 Ag_3PO_4 进行表面结构控制是一种有效的手段; 对于传统光催化剂 TiO_2 , 不同晶型的合成及生长机理的研究对其光催化性能的优化有重要的指导作用。本论文主要对 Ag_3PO_4 和 TiO_2 进行了改性研究, 主要研究结果如下:

1) 合成出了{111}晶面裸露的 Ag_3PO_4 四面体, 并研究了它的光催化性质。实验结果表明, {111}晶面裸露的 Ag_3PO_4 四面体的光催化效率要比{110}晶面裸露的十二面体和{100}晶面裸露的立方体都要高。结合密度泛函理论计算, 发现 Ag_3PO_4 {111}晶面具有比{110}、{100}晶面更高的表面能, 并且禁带宽度最大, 电子空穴较难复合。

2) 通过硝酸溶液与异丙醇钛反应合成出了含锐钛矿和金红石相的混晶 TiO_2 , 考察了硝酸溶液浓度、反应时间和反应温度对产物组份的影响, 并研究了含不同比例金红石的混晶 TiO_2 的光催化性质。实验结果表明: 在反应初期, 先是生成锐钛矿 TiO_2 , 而后由于本体系中金红石相 TiO_2 更为稳定, 锐钛矿 TiO_2 会逐渐转化为金红石相 TiO_2 ; 由于含有较多的锐钛/金红石界面, 含 66%金红石的混晶 TiO_2 具有最好的光催化性质。

3) 尝试将 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 插入到钛酸盐的骨架结构中从而改变其能带结构, 使其可以吸收利用可见光。但是, 我们未能将 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 插入到钛酸盐的钛氧骨架结构中, 而是合成出了层状结构的 NiTiO_3 、 CoTiO_3 。实验结果表明: 所合成的 NiTiO_3 和 CoTiO_3 虽然都带有颜色, 可以吸收可见光, 但二者都几乎没有可见光催化性能, 这是由于 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的 d 轨道基本没有参与导带价带的构建造成的。

4) 考虑到钛酸盐的层状结构, 我们进而研究了其染料吸附性质。通过溶剂热法合成出了层状钛酸盐微米球(LPT), 所合成 LPT 微米球由超薄纳米片组成, 而超薄钛酸盐纳米片仅由几个甚至是单个层状单元组成, 层状单元间有 NH_4^+ 或其衍生物插入, 从而使所合成的 LPT 层间距变大; LPT 微米球的比表面积高达 $450\text{m}^2/\text{g}$, 我们研究了其对不同染料的吸附性质, 发现对亚甲基蓝有选择性吸附

摘要

作用，静电相互作用和有机染料的分子尺寸是影响 LPT 微米球对染料吸附量的两个重要因素。

关键词：二氧化钛 磷酸银 钛酸盐 光催化

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Search of new photocatalysts and modification of photocatalysts for improving efficiency has been attracting more and more attentions. Ag_3PO_4 is a newly developed photocatalyst, showing excellently high photocatalytic activities under visible-light irradiation. As the surface structures of materials can strongly affect the property of materials, improving the photocatalytic activity of Ag_3PO_4 by control of surface structures is therefore important and necessary. In addition, TiO_2 is a famous photocatalyst. It has been known TiO_2 may exist in different phases, and different phases have different photocatalytic behaviors. Therefore, it is worth to study synthesis and related growth mechanisms of different phases in order to improve the photocatalytic property of TiO_2 . In this thesis, we mainly focused on the studies of the Ag_3PO_4 and TiO_2 photocatalysts, and tried to improve their photocatalytic activities. The main research results are listed as follows:

1) Ag_3PO_4 tetrahedrons exposed with $\{111\}$ facets were synthesized and the photocatalytic activity of Ag_3PO_4 tetrahedrons was studied. The experimental results showed that Ag_3PO_4 tetrahedrons exposed with $\{111\}$ facets exhibited higher photocatalytic activity than Ag_3PO_4 rhombic dodecahedrons (RD) exposed with $\{110\}$ facets and Ag_3PO_4 cubes exposed with $\{100\}$ facets. The calculation results from DFT approach showed that the surface energy of Ag_3PO_4 $\{111\}$ surface is higher than that of Ag_3PO_4 $\{110\}$ and Ag_3PO_4 (100). Also, Ag_3PO_4 $\{111\}$ surface is more likely to suppress the recombination of electron-hole pairs due to the higher band gap.

2) TiO_2 with mix phases of anatase and rutile was prepared through the reaction between nitric acid and titanium isopropoxide. We explored the effects of the HNO_3 concentration, reaction time and temperature on crystal phase of TiO_2 products. We also studied the photocatalytic activities of the TiO_2 products with different ratio of rutile and anatase. The experimental results showed that the anatase TiO_2 formed at the early stage of the reaction, then anatase nanoparticles transformed to rutile TiO_2 .

The product contain 66% rutile phase shows the highest photocatalytic activity, which could be due to rich heterojunctions of anatase/rutile in the corresponding product.

3) We tried to change the energy band of titanate by doping Ni^{2+} and Co^{2+} into the titanate framework. However, the products we prepared preferred to grow into NiTiO_3 and CoTiO_3 with layered structures, where the Ni^{2+} and Co^{2+} ions are intercalated in the titanate framework layer. The experimental results showed that NiTiO_3 and CoTiO_3 can absorb visible light. However, they showed no photocatalytic property under visible light, which is due to the d orbital of Ni^{2+} and Co^{2+} can not be involved in the energy band of NiTiO_3 and CoTiO_3 .

4) Layered protonated titanates (LPT) hierarchical microspheres were synthesized through solvothermal method using isopropanol as solvent in the presence of hexamethylenetetramine (HMTA). LPT hierarchical microspheres were built up by the assembly of ultra-thin nanosheets consisting of only several or even single layers of protonated titanate. Our experimental results reveals that NH_4^+ and amino-derivative molecules generated from HMTA are intercalated into the interspace between two layers, which inflates the interspace distance. The specific surface area of these LPT hierarchical microspheres reaches an extremely large value (up to $450 \text{ m}^2/\text{g}$). With regard to the adsorption of organic dyes, they display specific selectivity towards some organic compounds such as methylene blue (MB). The electrostatic interaction and steric structure of organic dyes are regarded as two key factors affecting adsorption capability of the as-prepared LPT hierarchical microspheres.

Keywords: titanium dioxide; silver phosphate; titanate; photocatalysis

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 光催化简介	1
1.3 TiO ₂ 光催化剂.....	3
1.3.1 TiO ₂ 的晶体结构.....	4
1.3.2 不同晶型 TiO ₂ 的生长.....	5
1.3.3 TiO ₂ 改性的方法.....	5
1.4 Ag ₃ PO ₄ 光催化剂.....	11
1.5 本论文研究意义和研究内容	14
参考文献	16
第二章 高效的可见光催化剂：高表面能{111}晶面裸露的 Ag ₃ PO ₄ 四面体.....	23
2.1 引言	23
2.2 实验部分	24
2.2.1 化学试剂	24
2.2.2 不同形貌磷酸银的合成	24
2.2.3 仪器表征	24
2.2.4 光催化性能测试	25
2.2.5 理论计算方法	25
2.3 实验结果与讨论	25
2.3.1 不同形貌 Ag ₃ PO ₄ 样品的结构和形貌表征.....	25
2.3.2 三种不同形貌 Ag ₃ PO ₄ 的紫外可见吸收光谱	28
2.3.3 三种不同形貌 Ag ₃ PO ₄ 的光催化性质	29

目 录

2.3.4 不同形貌 Ag_3PO_4 的光催化性质差异的解释	30
2.4 本章小结	33
参考文献	34
第三章 混晶 TiO_2 的制备及其光催化性质	36
3.1 引言	36
3.2 实验部分	37
3.2.1 化学试剂	37
3.2.2 混晶 TiO_2 的制备	37
3.2.3 RIR 值法计算混晶中金红石所占比例	37
3.2.4 仪器表征	37
3.2.5 光解水性能测试	38
3.3 实验结果与讨论	38
3.3.1 硝酸溶液浓度对产物组份的影响	38
3.3.2 产物组份随反应时间的变化	42
3.3.3 反应温度对产物组份的影响	45
3.3.4 混晶的生长机理	46
3.3.5 混晶的光解水性能研究	47
3.4 本章小结	48
参考文献	50
第四章 NiTiO_3、CoTiO_3 的合成及其光催化性质	52
4.1 引言	52
4.2 实验部分	52
4.2.1 化学试剂	53
4.2.2 产物的合成	53
4.2.3 仪器表征	53
4.2.4 光催化性能测试	53
4.3 实验结果与讨论	53
4.3.1 所合成产物的结构表征	53
4.3.2 NiTiO_3 、 CoTiO_3 的光催化性质	54
4.3.3 NiTiO_3 、 CoTiO_3 的紫外可见吸收光谱	55
4.4 本章小结	57

参考文献	58
第五章 高比表面积钛酸盐微米球的合成及其对有机染料选择性吸附性质.....	60
5.1 引言	60
5.2 实验部分	61
5.2.1 化学试剂	61
5.2.2 LPT 的合成	61
5.2.3 仪器表征	61
5.2.4 染料吸附性能测试	61
5.3 实验结果与讨论	62
5.3.1 LPT 微米球样品结构和形貌表征	62
5.3.2 LPT 微米球的紫外可见吸收光谱	64
5.3.3 LPT 微米球的热重分析	65
5.3.4 LPT 微米球的比表面积测试	66
5.3.5 LPT 微米球的染料吸附性质	67
5.4 本章小结	68
参考文献	69
总结与展望	72
附录：硕士期间取得的研究成果	73
致 谢.....	74

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background	1
1.2 Brief introduction of photocatalysis	1
1.3 TiO₂ photocatalyst	3
1.3.1 The structure of TiO ₂	4
1.3.2 Growth of TiO ₂ with different phase.....	5
1.3.3 Modification of TiO ₂	5
1.4 Ag₃PO₄ Photocatalyst	11
1.5 Objectives and contents of this thesis	14
References	16
Chapter 2 High-efficiently visible-light-responsive photocatalyst: Ag₃PO₄ tetrahedral microcrystals with exposed {111} facets of high surface energy	23
2.1 Introduction	23
2.2 Experimental section	24
2.2.1 Reagents	24
2.2.2 Experimental procedures	24
2.2.3 Instruments	24
2.2.4 The measurement of photocatalytic activity.....	25
2.2.5 Theoretical calculations	25
2.3 Results and discussion	25
2.3.1 Morphology and structural characterization of Ag ₃ PO ₄	25
2.3.2 UV-Vis absorbtion spectra of Ag ₃ PO ₄	28

Table of Contents

2.3.3 Photocatalytic activity of Ag_3PO_4 with difference morphology	29
2.3.4 Reasons of photocatalytic activity difference.....	30
2.4 Conclusions.....	33
References.....	34
Chapter 3 Synthesis and properties of multi-phase TiO_2	36
3.1 Introduction.....	36
3.2 Experimental section	37
3.2.1 Reagents	37
3.2.2 Experimental procedures	37
3.2.3 Calculation of the percentage of rutile via RIR method.....	37
3.2.4 Instruments	37
3.2.5 The measurement of photocatalytic activity.....	38
3.3 Results and discussion	38
3.3.1 Influence of HNO_3 concentration.....	38
3.3.2 Influence of reaction time.....	42
3.3.3 Influence of reaction tempreture.....	45
3.3.4 Growth mechanism of the mix phase TiO_2	46
3.3.5 Photocatalytic activity of mix phase TiO_2	47
3.4 Conclusions.....	48
References.....	50
Chapter 4 Preparation and properties of NiTiO_3 and CoTiO_3	52
4.1 Introduction.....	52
4.2 Experimental section	52
4.2.1 Reagents	53
4.2.2 Synthesis of products.....	53
4.2.3 Instruments	53
4.2.4 The measurement of photocatalytic activity.....	53
4.3 Results and discussion	53
4.3.1 Structural characterization of as-prepared products	53
4.3.2 Photocatalytic activity of NiTiO_3 and CoTiO_3	54
4.3.3 UV-Vis absorbtion spectra of NiTiO_3 and CoTiO_3	55

4.4 Conclusions	57
References	58
Chapter 5 Synthesis of layered protonated titanate (LPT)	
hierarchical microspheres with extremely large surface area for	
selective adsorption of organic dyes	60
5.1 Introduction	60
5.2 Experimental section	61
5.2.1 Reagents	61
5.2.2 Experimental procedures	61
5.2.3 Instruments	61
5.2.4 The measurement of adsorption properties	61
5.3 Results and discussion	62
5.3.1 Morphology and structural characterization of LPT	62
5.3.2 UV-Vis absorption spectrum of LPT	64
5.3.3 TGA of LPT	65
5.3.4 BET of LPT	66
5.3.5 Adsorption properties of LPT	67
5.4 Conclusions	68
References	69
Summary and outlook	72
Appendix: List of publications	73
Acknowledgements	74

第一章 绪论

1.1 研究背景

毒雾、酸雨等现象越来越频繁地出现，极大地影响了人们的生活；温室效应造成的全球气候变暖已经能切身感受；石油、煤炭等生活能源和化学工业原料不断枯竭，这些燃料的枯竭导致了能源危机。21 世纪，环境问题与能源问题已经成为当今社会最迫切解决的难题。寻找清洁的替代能源，并加强环保，实现对环境污染物的有效处理、水和空气的净化等正成为实现可持续发展的一个重要制约因素。

太阳能是一种清洁、可再生和丰富的能源，若能利用每年太阳能总量的万分之一，即可完全满足人类当年的能源消耗，可见其潜力。而且，目前处理化学污染所用方法如物理吸附法、化学氧化法、微生物处理法和高温焚烧法等^[1]，虽然能够起到很大作用，但依然存在能耗高、存在二次污染等问题，若能利用太阳能有效地降解污染物，则太阳能亦可在环境治理中奉献力量。半导体光催化材料的发现和发展，使这一切均有可能实现。

半导体光催化材料在特定波长光的照射下受激活化，产生具有还原能力的电子和具有氧化能力的空穴。在合适条件下，电子可以将氢离子还原为氢气，从而实现太阳能的储存；空穴可以将有机污染物降解，整个过程反应条件温和、无二次污染，是一种理想的环境污染治理技术。巨大的潜在应用使光催化迅速成为研究热点之一，反应机理理解得越来越深刻，有越来越多的光催化材料被报道。但目前由于太阳能本身的特点，如能量密度低，因时因地而异，而且多数半导体光催化材料仍然存在诸多不足如效率低、光腐蚀等，极大地限制了光催化的实际应用。目前，许多研究致力于寻找新型光催化材料，对已知材料进行改性研究，希望能够将光催化更好地应用起来。

1.2 光催化简介

1972年，Fujishima和Honda^[2]首次发现n型半导体TiO₂电极可以光致分解水，

随后Carey^[3]和Frank^[4]等利用TiO₂悬浊液在紫外光照射下降解多氯连苯和氰化物获得成功。这些结果极大地鼓舞了科研工作者，因为它告诉我们利用太阳能将有希望解决能源问题，并且还能对环境治理有所贡献，因此更多的精力被投入到光催化材料的研究中，使得光催化得以迅速发展。由于TiO₂无毒、化学稳定、光催化性能优良等优点，围绕TiO₂展开了大量的工作^[5]。除TiO₂外科研工作者还积极寻找和发展其他的光催化材料^[6]，虽然二元氧化物如ZnO^[7, 8]、WO₃^[9]、Cu₂O^[10]等均被证明有不错的光催化性质，但由于无法析氢或光腐蚀等缺点，因此科研工作者逐渐开始将目光转向多元化合物，主要研究方向有两方面：第一，寻找比TiO₂光催化性质更佳的材料，如Kudo等^[11]发现La掺杂的NaTaO₃在紫外光照射下具有极强的光催化性质，其产生的H₂和O₂甚至能直接用肉眼观察到；第二，由于TiO₂、NaTaO₃等只能在紫外光下激发，但紫外光在太阳光中所占比例极少 (<5%)，而可见光所占比例达到了~45%，若能利用可见光进行光催化，其应用价值将大大提升，2001年，Zou等^[12]在Nature上报道了一种在可见光下即可析氢的材料In_{1-x}Ni_xTaO₄，但其效率还比较低 (0.66%)，此后越来越多有可见光响应的材料被发现，如CsTaWO₆^[13, 14]、SrNbO₃^[15]、Sm₂Ti₂S₂O₅^[16]等，最近Han等^[17]报道了一个CdSe主导的析氢系统，其在520nm波长的光照射下的量子效率高达36%。经过科研工作者的不懈努力，光催化离实际应用越来越近。

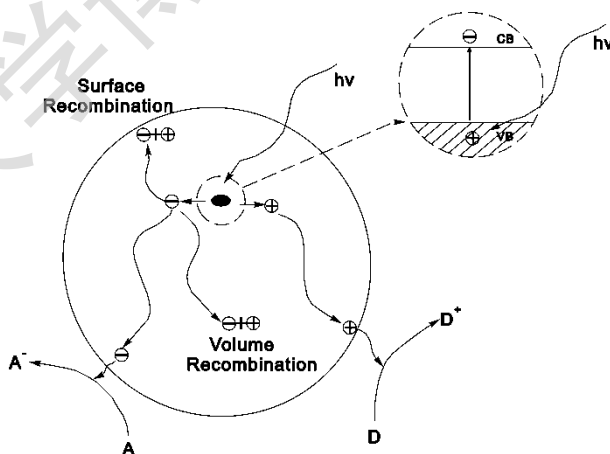


图 1-1 光催化反应机理示意图

随着研究的深入，对于光催化机理的理解也越来越深刻。光催化剂通常为固体半导体，根据固体能带理论，半导体的能带是不连续的，其结构由充满电子的价带，空的导带以及价带和导带间的禁带组成，电子在价带和导带中是非定域化的，可以自由移动，而在禁带中不能存在电子状态^[18]。当用光子能量大于等于

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库