

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20720081150607

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

钛酸纳米管为前驱体水热制备高光催化活
性 TiO_2

Hydrogen Titanate Nanotubes as Precursor to Prepare TiO_2
with high Photocatalytic Activity

吴 玉 萍

指导教师姓名: 周忠华 教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2011年6月

论文答辩日期: 2011年6月

2011年6月

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 日

目 录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 纳米二氧化钛的光催化机理	1
1.2.1 带隙激发.....	1
1.2.2 光催化反应的过程.....	3
1.3 影响纳米二氧化钛的光催化因素	5
1.3.1 晶体结构的影响.....	5
1.3.2 晶粒尺寸的影响.....	6
1.3.3 TiO ₂ 表面态的影响	6
1.4 改性	7
1.4.1 金属与非金属掺杂.....	7
1.4.2 贵金属沉积.....	8
1.4.3 半导体耦合.....	8
1.4.4 染料敏化.....	10
1.5 TiO ₂ 制备方法	10
1.5.1 溶胶-凝胶法.....	10
1.5.2 水热法.....	11
1.5.3 反胶束法.....	11
1.5.4 液相沉淀法.....	11
1.6 TiO ₂ 光催化在环境治理方面的应用	11
1.6.1 污水处理.....	12
1.6.2 空气净化.....	12
1.6.3 抗菌领域的应用.....	12
1.7 本课题的意义和研究内容	13

1.7.1 背景和意义.....	13
1.7.2 研究的内容.....	13
参考文献.....	15
第二章 实验方法及原理	20
2.1 主要化学试剂	20
2.2 合成方法	20
2.3 样品表征方法	21
2.3.1 X 射线粉末衍射技术 (X-ray Powder Diffraction)	21
2.3.2 扫描电子显微技术 (SEM)	22
2.3.3 红外光谱技术 (FT-IR)	22
2.3.4 X 射线光电电子能谱 (XPS)	22
2.3.5 紫外-可见光谱分析.....	23
2.4 TiO₂ 纳米粉末光催化性能评价	23
参考文献.....	25
第三章 钛酸纳米管前驱体水热制备 TiO₂: 水热媒介对结晶度及光 催化活性的影响	27
3.1 引言	27
3.2 实验部分	28
3.3 实验结果	29
3.3.1 平均粒径, 结晶度及形貌.....	29
3.3.2 FTIR 分析.....	31
3.3.3 XPS 分析	32
3.3.4 表面羟基分析.....	34
3.3.5 F 化学状态分析	35
3.3.6 UV-Vis 分析	38
3.3.7 光催化活性.....	40
3.4 结论	41
参考文献.....	42
第四章 钛酸纳米管前驱体水热制备 TiO₂: 水热温度对结晶度及光	

催化活性的影响	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	45
4.3 结果与讨论	46
4.3.1 平均粒径, 结晶度及形貌.....	46
4.3.2 FTIR 分析.....	48
4.3.3 XPS 分析	49
4.3.4 表面羟基分析.....	51
4.3.5 表面羟基与 F 的相互作用	53
4.3.6 UV-Vis 分析	54
4.3.7 光催化活性.....	55
4.4 结论	56
参考文献.....	57
第五章 钛酸纳米管前驱体水热制备高活性(La,F)-TiO₂.....	59
5.1 引言	59
5.2 实验部分	60
5.3 实验结果	61
5.3.1 平均粒径, 结晶度及形貌.....	61
5.3.2 FTIR 分析.....	62
5.3.3 XPS 分析	63
5.3.4 O 1s 分析	66
5.3.5 荧光光谱分析.....	70
5.3.6 UV-vis 光谱分析	71
5.3.7 光催化活性.....	71
5.4 结论	72
参考文献.....	73
第六章 结论和展望	76
致谢.....	77
硕士期间发表论文	78

Table of Contents

Abstract(in chinese)	I
Abstract	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Photocatalytic Mechanism of TiO₂	1
1.2.1 Band-Gap Photoexcitation	1
1.2.2 Step of TiO ₂ Photocatalytic Reaction.....	3
1.3 Factors Affecting the Photocatalytic Activity	5
1.3.1 Effect of the Crystalline Structure	5
1.3.2 Effect of the Crystalline Size	6
1.3.3 Effect of the Surface Structure.....	6
1.4 Modifacation	7
1.4.1 Metal and Non-mental Doping	7
1.4.2 Noble Metal Deposition	8
1.4.3 Composite Semiconductors	8
1.4.4 Surface Sensitization.....	10
1.5 Preparation Methods of TiO₂	10
1.5.1 Sol-Gel Method.....	10
1.5.2 Hydrothermal Method.....	11
1.5.3 Inverse Micelle Methods.....	11
1.5.4 Deposition.....	11
1.6 TiO₂ Photocatalytic Applications in Environmental	11
1.6.1 Water Purification	12
1.6.2 Air Purification.....	12
1.6.3 Anticorrosion Applications	12
1.7 Meaning and Contens of this Study	13
1.7.1 Background and Purpose	13

1.7.2 Contents of this Study	13
References	15
Chapter 2 Principles and Experimental Methods	20
2.1 the Main Reagents	20
2.2 Preparation Methods.....	20
2.3 Characterizations	21
2.3.1 X-ray Powder Diffraction	21
2.3.2 Scanning Electron Microscope	22
2.3.3 FT-IR Spectroscopy	22
2.3.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy	22
2.3.5 UV-Vis Absorption Spectrum Analysis.....	23
2.4 Evaluation of Photocatalytic Properties of TiO₂	23
References	25
Chapter 3 Hydrogen Titanate Nanotubes as Precursor to TiO₂	
Preparation: Influence of Hydrothermal Media on Crystallinity and	
Photocatalytic Activity.....	27
3.1 Introduction	27
3.2 Experimental.....	28
3.3 Results.....	29
3.3.1 Average Grain Size, Crystallinity and Morphology.....	29
3.3.2 FTIR Analysis	31
3.3.3 XPS Analysis	32
3.3.4 Surface Hydroxyl Group Analysis	34
3.3.5 F Chemical State Analysis	35
3.3.6 UV-Vis Analysis.....	38
3.3.7 Photocatalytic Activity.....	40
3.4 Conclusion.....	41
References	42
Chapter 4 Hydrogen Titanate Nanotubes as Precursor to TiO₂	

Preparation: Influence of Hydrothermal Temperature on Crystallinity and Photocatalytic Activity	45
4.1 Introduction	45
4.2 Experimental.....	45
4.3 Results.....	46
4.3.1 Average Grain Size, Crystallinity and Morphology.....	46
4.3.2 FTIR Analysis	48
4.3.3 XPS Analysis	49
4.3.4 Surface Hydroxyl Group Analysis	51
4.3.5 the Relation Between Surface Hydroxyl Group and F.....	53
4.3.6 UV-Vis Analysis.....	54
4.3.7 Photocatalytic Activity.....	55
4.4 Conclusion.....	56
References	57
Chapter 5 Hydrogen Titanate Nanotubes as Precursor to Preparation (La,F)-TiO₂ by Hydrothermal Method prospects	59
5.1 Introduction	59
5.2 Experimental	60
5.3 Results.....	61
5.3.1 XRD and Morphology	61
5.3.2 FTIR Analysis	62
5.3.3 XPS Analysis	63
5.3.4 O 1s Analysis	66
5.3.5 Fluorescence Analysis.....	70
5.3.6 UV-vis Analysis	71
5.3.7 Photocatalytic Activity.....	71
5.4 Conclusions	72
References	73
Chapter 6 Conclusions and prospects.....	76

Acknowledgement.....77

Publications-Joural Papers.....78

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

光催化剂 TiO_2 由于价廉、性能高以及安全性，在大气/水污染净化治理等环保领域的应用越来越广，愈发受到重视。从 Kasuga 等报道了关于水热法合成钛酸纳米管以来，大比表面积和高孔体积的钛酸纳米管，由于具有独特的微结构而成为有前景的研究领域。然而钛酸纳米管结晶度很低，没有光催化活性。因此，利用钛酸纳米管为前驱体制备高光催化活性的 TiO_2 成为近年光催化领域的挑战和热点。本文以制备高光催化活性 TiO_2 为目的，以钛酸为前驱体，采用水热法合成 F 掺杂和 La、F 共掺杂 2 种体系光催化剂，光催化活性均优于 P25。通过粉末 X 射线衍射、扫描电镜、红外光谱、光电子能谱、紫外-可见漫反射光谱以及光催化降解甲基橙溶液进行结构、性能表征。本文主要工作如下：

1、以钛酸纳米管为前驱体，通过水热法，利用 H_2O 、 HNO_3 、 KBF_4 以及 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 的四种水热媒介溶液，制备高结晶度高光催化活性的 TiO_2 。分析了不同水热媒介对结晶度和光催化活性的影响，探讨了 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介性能最优的原因。结果表明， $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 水热媒介，增大了 TiO_2 表面羟基基团含量，得到的 TiO_2 光催化活性最高，是 P25 的 2.4 倍。

2、以钛酸纳米管为前驱体，在 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 溶液中， $140\sim 220^\circ\text{C}$ 低温下，成功制备了高结晶度高光催化活性的 F- TiO_2 。结果显示，随着水热温度的提高，结晶度以及表面羟基含量提高，其中， 180°C 水热制备的 F- TiO_2 ，表面羟基含量大，呈现高光催化活性，是 P25 的 2.4 倍。因此，水热最佳温度为 180°C 。

3、以 La 掺杂的钛酸纳米管为原料，采用水热法，以 $\text{HNO}_3+\text{KBF}_4$ 为水热媒介，制备了 (La,F)- TiO_2 光催化剂。讨论了 La,F 的协同作用对光催化剂 (La,F)- TiO_2 活性的影响：以 $\text{TiO}_{2-x}\text{F}_x$ 形式存在的 F 增加了表面羟基，以 La_2O_3 形式存在的 La 抑制了表面载流子的复合，延长了载流子寿命，提高了光催化效率。(La,F)- TiO_2 光催化活性最高，表观速率常数是 P25 的 3.96 倍，是 F- TiO_2 的 1.6 倍。

关键词： TiO_2 ；低温水热法；钛酸纳米管前驱体；La、F 共掺杂；光催化

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) has been attracting intense attention as photocatalyst because it has been proven to be the most suitable for widespread environmental applications, due to its cost effectiveness, high photocatalytic activities and nontoxicity. Titanate nanotubes with large specific surface area and pore volume have appeared to be a promising prospect due to their fascinating microstructures since the innovative work reported by Kasuga. However, titanate nanotubes have poor crystallinity and almost no photocatalytic activity. Therefore, it is a challenging and hot topic to prepare high photocatalytic activity TiO_2 using titanate as precursor. Therefore, in this thesis, our research focuses on the synthesis of TiO_2 with high activity and crystallinity through hydrothermal method and using titanate as precursor. The photocatalytic materials of F- TiO_2 and (La,F)- TiO_2 with higher activity than P25 were successfully prepared and characterized by SEM, XRD, FTIR, XPS, and UV-Vis DRS. The photocatalytic activity was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange. The main work of this thesis is following:

1、 TiO_2 with high crystallinity and high photocatalytic activity was prepared in hydrothermal media of H_2O , HNO_3 , KBF_4 and $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ solutions, respectively, under 180°C for 24h using hydrogen titanate nanotubes as the precursor. The influence of hydrothermal media on crystallinity, hydroxyl group content and photocatalytic activity of the obtained TiO_2 was studied. The results show that the anatase TiO_2 prepared in $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ hydrothermal medium has higher crystallinity, more hydroxyl group thus higher photocatalytic activity comparing with other three hydrothermal media.

2、F- TiO_2 with high crystallinity and high photocatalytic activity was successfully prepared by hydrothermal treatment using hydrogen titanate nanotubes as precursor in $\text{HNO}_3 + \text{KBF}_4$ solution. The hydrothermal temperature was controlled from 140°C to 220°C . Experimental results show that crystallinity, hydroxyl content

on the catalyst surface increase as hydrothermal temperature increasing. F-TiO₂ synthesized at 180°C shows the highest photocatalytic activity, which is 2.4 times of P25. The best thermal temperature is 180°C.

3、(La,F)-TiO₂ with high photocatalytic activity was successfully prepared by hydrothermal treatment using La-doped hydrogen titanate nanotubes as precursor in HNO₃ + KBF₄ solution. The photocatalytic activity can be influenced by the synergetic effect of fluorine and lanthanum. The formation of TiO_{2-x}F_x increases hydroxyl content on the catalyst surface; The formation of La₂O₃ efficiently separates the surface charge of TiO₂, inhibits the recombination of photogenerated electron-hole pairs and prolongs the lifetime of charge carrier, thus improves the photocatalytic activity. (La,F)-TiO₂ shows the highest photocatalytic activity, which is 3.96 times of P25 and 1.6 times of F-TiO₂.

Key words: TiO₂; low temperature hydrothermal treatment; hydrogen titanate nanotube precursor; La,F co-doped; photocatalytic activity

第一章 绪论

1.1 引言

半导体材料在光的照射下，通过把光能转化为化学能，使化合物（有机物，无机物）通过氧化还原反应降解的过程称为光催化^[1]。1972年Fujishima和Honda^[2]首次在Nature上报道：TiO₂和Pt作为一对电极置于水中，用紫外光照射TiO₂电极时，会出现从Pt电极流向TiO₂电极的电流，同时，H₂O被分解产生H₂和O₂。利用太阳能制备H₂来缓解能源危机有重大的现实意义，Fujishima和Honda的实验开创了光催化的新纪元。从那时起，TiO₂光催化技术吸引了很多研究者的关注，主要是集中在有关TiO₂改性、机理、光催化的基本过程以及提高光催化效率等问题上。近年来，光催化在实际应用方面成为关注的热点，如空气和水的净化^[3, 4]，自洁净（分解污染物），防污（消除污染物）^[5]等功能。

社会及经济的快速发展，工业化程度提高的同时，环境污染也开始恶化。目前，水环境中的化学污染包括：重金属、亚硝酸盐、磷酸盐等无机污染，染料、杀虫剂、激素类等有机污染。此外，还有空气污染，包括：室内装修材料、生活环境中产生的有害气体，工厂排放的烟气，汽车尾气以及一些通过空气传播的各种病毒，如甲流感病毒等。污染问题给生态环境以及人们的生活和健康带来了巨大的压力和威胁。近年来，光催化材料和光催化处理方法在环保、健康等方面的应用得到了迅速的发展。

以TiO₂为基的光催化剂是最有潜力的光催化材料之一^[6, 7]。TiO₂光催化剂光照后不发生光腐蚀，耐酸碱性好，化学性质稳定，对生物无毒性；能隙较大，产生光生电子和空穴的电势电位高，有很强的氧化性和还原性。在近年的研究中，有关TiO₂纳米材料的制备方法，改性以及实际应用取得了突破性进展^[8, 9]。TiO₂纳米材料，包括纳米颗粒^[10]，纳米棒^[11]，纳米线^[12]，纳米管^[13, 14]等需要进一步地优化来解决目前亟待解决的环境和能源问题。

1.2 纳米二氧化钛的光催化机理

1.2.1 带隙激发

根据能带理论，一个能带中所有状态没有都被电子占满时，形成不满带，称为导带（Conduction band, CB）。导带以下的第一个满带称为价带（Valence band, VB），导带与价带之间的能量空隙称为禁带，或者带隙。半导体具有的能带结构，一般是由填满电子的低能价带和空的高能导带构成，价带和导带之间存在比较小的禁带。价带中的部分电子会被光、热等激发到导带，在价带中留下空穴。

二氧化钛是一种宽禁带半导体，禁带宽度为3.0 eV~3.2 eV。当能量大于或等于能隙的光（ $h\nu \geq E_g$ ）照射到TiO₂上时，其价带上的电子（e⁻）就会被激发到导带上，同时在价带上留下空穴（h⁺），产生电子-空穴对（载流子）；处于导带的电子可以作还原剂，处于价带的空穴可以作氧化剂^[15-17]。

TiO₂吸收了光子的能量后，发生电子-空穴对的产生与失活过程（图1.1）。电子向催化剂表面迁移，在表面发生电子与空穴的复合（图1.1中A）；电子在迁移过程中，在内部遇到空穴，发生体内复合（图1.1中B）；迁移到催化剂表面的电子被表面吸附的电子受体捕获（图1.1中C），电子受体被还原；而迁移到催化剂表面的空穴可捕获电子施体的电子（图1.1中D），电子施体被氧化。对于电子-空穴对来说，电子-空穴对的复合（图1.1中A与B）与电子、空穴的电荷转移过程（图1.1中C与D）是相竞争的过程^[16-17]。

光催化效率通常是以量子产额来评价的（式（1.1））。

$$\varphi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad \varphi - \text{量子产额} \quad (1.1)$$

k_{CT} - 电荷转移速率
 k_R - 复合速率

电子-空穴对的复合，降低光催化效果，是需要抑制的反应过程。因此，通常对催化剂TiO₂进行改性，如负载金属、掺杂、与其他半导体耦合等方法，来降低电子空穴复合速率，增加量子效率。然而，电荷转移的驱动力是半导体导带和价带的位置及吸附物种的氧化还原电位。光催化氧化-还原反应能够发生的基本要求是：半导体TiO₂导带电势（-0.2eV）要比受体的电势更负，才能发生还原反应；TiO₂价带电势（>3.0eV）要比施体的电势更正，才能发生氧化反应。此外，半导体表面上的反应速率还要大于电子和空穴的复合速率，光催化反应才能顺利进行^[16]。

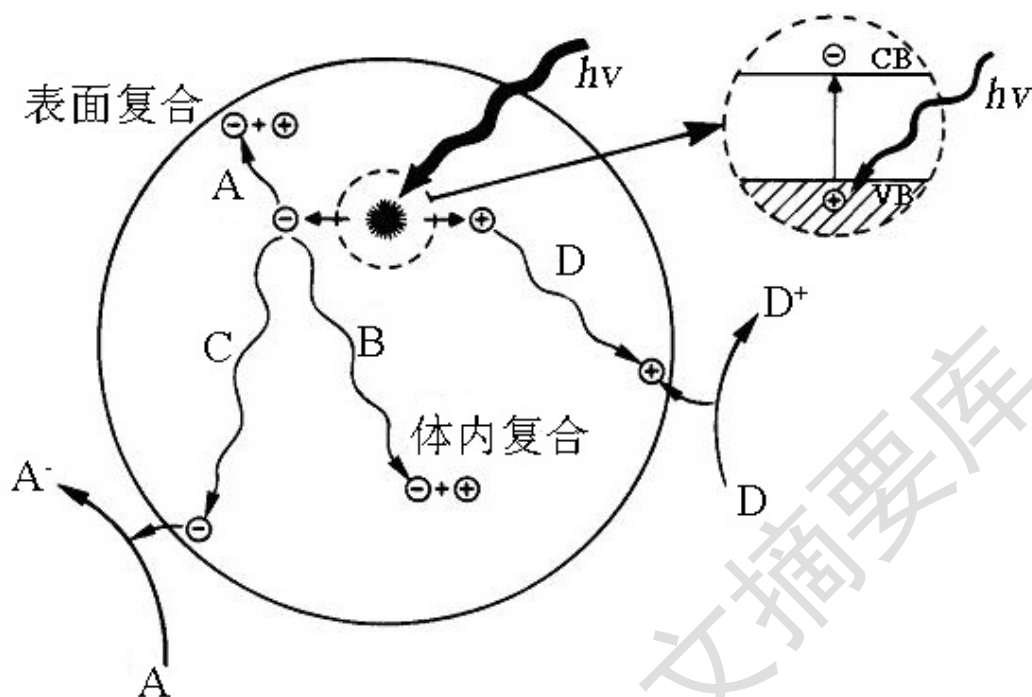


图1.1 TiO₂ 光催化过程中电子-空穴的产生与失活示意图^[16]

Fig. 1.1 Schematic diagram of the birth and recombination of electron-hole in the photocatalysis process

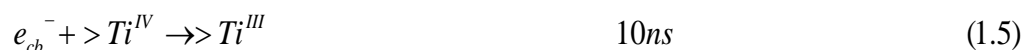
1.2.2 光催化反应的过程

根据激光闪光光解 (Laser flash photolysis) 的研究结果, Hoffmann^[17]等人提出了催化剂 TiO₂ 非均相光催化反应的机理。半导体吸收光的初级过程以及每个过程的特征时间如下:

第一步, 半导体吸收光, 产生电荷载流子。



第二步, 捕获载流子。对于光催化, 发生在催化剂表面的电荷转移过程能够抑制电子空穴的复合从而增加载流子的分离寿命。空穴被表面羟基俘获, 形成表面俘获空穴; 电子被表面羟基俘获, 形成表面俘获电子。



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.

厦门大学博硕士论文摘要库