

分类号 064

密级 _____

UDC 541.1

编号 _____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)的制备及其可见光催化活性

刘良军

指导教师 李新军、研究员、中国科学院广州能源研究所

王良焱、研究员、中国科学院广州能源研究所

申请学位级别 硕士 学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2006-05-25 论文答辩日期 2006-06-07

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 _____

摘要

MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)的制备及其可见光催化活性

刘良军

指导老师: 李新军, 王良焱

摘要

光催化在环境治理和太阳能储能方面都具有潜在的应用前景, 受紫外线激发的TiO₂光催化剂在催化降解有机物、自洁、杀菌抗菌等方面都有较多应用研究报道。太阳光能中, 紫外光线约占4%, 可见光约占了43%。常用锐钛矿型TiO₂的带隙能为3.2ev, 在利用太阳能方面受到了一定限制。开发新型可见光响应的半导体光催化剂, 在利用太阳能治理环境方面也有着广泛的应用前景。本文报道了一种新型可见光光催化剂MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)的制备方法; 并初步探讨了原子半径对系列光催化剂MBi₂O₄催化活性的影响机理; 考察了热处理温度对SrBi₂O₄光催化氧化活性的影响; 同时对SrBi₂O₄进行了金属离子Co²⁺、Ni²⁺的掺杂来考察其活性的变化, 并与Co²⁺掺杂TiO₂引起的变化做了对比。

结果表明:

(1)制备过程中, 氨水用量对混合溶液pH值有着显著影响, EDTA与氨水的最佳用量比经多次实验定为1:3.5。随着热处理温度升高, SrBi₂O₄催化活性逐渐提高, 带隙能减小, 吸收可见光范围拓宽; 高温处理的SrBi₂O₄晶体结构较完整, 光生载流子得到较好的分离, 表现出较好的可见光活性。

(2)MgBi₂O₄、CaBi₂O₄、SrBi₂O₄、BaBi₂O₄系列光催化剂在可见光照射下, 对亚甲基蓝均显示良好活性, 随着离子半径增大, MBi₂O₄催化活性有递减趋势。可能是随着离子半径增大引起催化剂晶格以及内部电子结构变化。

(3)采用溶胶凝胶法制备的Co²⁺非均匀、均匀掺杂TiO₂薄膜的催化活性与纯TiO₂薄膜比较: 非均匀>纯TiO₂>均匀。不同掺杂方式的最佳掺杂浓度均为0.1%。

摘要

此时，光催化降解甲基橙的效果最优；瞬时光生电流最强；光电压也最大。掺杂不同浓度 Co^{2+} 的 SrBi_2O_4 与纯 SrBi_2O_4 比较催化活性变化不大，漫反射光谱及光电流均显示出此结果。而 Ni^{2+} 掺杂 SrBi_2O_4 则显示：较小浓度的掺杂(0.1%、0.3%、0.7%)使得 SrBi_2O_4 催化活性有所降低，而掺杂浓度为1%时催化活性反而高于纯 SrBi_2O_4 ，到掺杂浓度为5%、10%时活性与纯 SrBi_2O_4 基本相当。

关键词：光催化，可见光， MBi_2O_4 ，掺杂，催化活性

Abstract

Preparation of MBi_2O_4 (M=Mg,Ca,Sr,Ba) and their photocatalytic activities under visible light irradiation

Liu Liangjun
Directed by Li Xinjun, Wang Liangyan

Abstract

There should be a prosperous future for photocatalysis applied in solar energy reserving and environment treatment. The emphasis is currently on the area of environmental photocatalysis, including self-cleaning, photoinduced hydrophilicity, and the photochemistry types. Among the solar energy: energy of ultraviolet light weighs 4 percent while that of visible light weighs 43 percent. The 3.2ev band gap energy of anatase TiO_2 we use usually circumscribes the utilizing of solar energy. People had done much work including metal icons doping, dye-sensitized, nonmetal elements doping and semiconductor compounding to realize the red shift of the absorbance band. The paper about photocatalyst $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ responding under visible light, issued on Nature in 2000 by Zou Zhigang, drew our attention on the preparing of H_2 by solar energy splitting the water. So trying to synthesize novel photocatalysts under visible light would have a prosperous prospect of application in environmental treatment. Here, in this paper, a new series of visible light-driven photocatalysts MBi_2O_4 was synthesized by a simple soft chemical method known as sol-gel method, nitrate and citric acid being taken as raw materials and EDTA as complexing agent. The properties of MBi_2O_4 were characterized by X-ray Diffractometer, UV-Vis Spectrophotometer, Electrochemical Workstation, BET Surface Area Analyzer,

Abstract

Simultaneous DTA-TGA Thermal Analyzer and so on. The photocatalytic activity of MBi_2O_4 was measured by the degradation of Methylene blue(MB) under visible light irradiation. Besides these characterizations, the effects of M radius and preparing temperature on the photocatalytic activity was discussed generally, and the same time we compared and analyzed the different results of metal icons($\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) doping between TiO_2 and SrBi_2O_4 . The results showed:

(1) The pH value was influenced significantly by the amount of ammonia and the best ratio of EDTA and ammonia was determined to be 1:3.5 by abundant preparation experiments. It was found that SrBi_2O_4 showed good absorption of visible light. The absorption band edge shifted to red and the photocatalytic activity was enhanced against the temperature increment. SrBi_2O_4 prepared at 800°C showed crystal perfection and performed well in photocatalysis which may be attributed to the fine separation of photoinduced current carrier.

(2) $\text{MgBi}_2\text{O}_4, \text{CaBi}_2\text{O}_4, \text{SrBi}_2\text{O}_4, \text{BaBi}_2\text{O}_4$ all showed good activity in degradation of MB and the photocatalytic activity decreased with the accretion of M radius, which may probably be attributed to the effect of the M radius accretion on the crystal and inner electronic structure of MBi_2O_4 .

(3) TiO_2 thin films non-uniformly doping with Co^{2+} performed better than pure TiO_2 thin film, while uniformly ones performed little worse. When the doping concentration was at 0.1%, the photocatalytic activity of both doped films performed best and the photo-induced current was the strongest.

SrBi_2O_4 doped with Co^{2+} at different concentrations performed almost the same as pure SrBi_2O_4 , which was also shown in reflectance spectrum and photo-induced current. But there was sharp variation in the ones doped with Ni^{2+} . SrBi_2O_4 doped with Ni^{2+} 1% performed much better than that 0.5% which oppositely performed worse

Abstract

than pure SrBi₂O₄.

Key word: Photocatalysis, Visible light, MBi₂O₄, Dope, Photocatalytic activity

目 录

1. 绪言	1
1. 1 光催化简介	1
1. 1. 1 光催化定义	1
1. 1. 2 光催化原理	2
1. 2 光催化发展历史	5
1. 3 光催化的研究现状及其应用	6
1. 4 本文选题依据以及研究内容	8
2. 试验	10
2. 1 实验试剂及实验设备	10
2. 2 系列光催化剂 MBi_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba) 的制备	12
2. 2. 1 MBi_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba) 粉末的制备	12
2. 2. 2 SrBi_2O_4 薄膜 (类薄膜) 的制备	13
2. 2. 3 纳米 TiO_2 薄膜的制备	15
2. 3 催化剂的改性	15
2. 3. 1 SrBi_2O_4 的 Co^{2+} 掺杂	15
2. 3. 2 SrBi_2O_4 的 Ni^{2+} 掺杂	16
2. 3. 3 TiO_2 的 Co^{2+} 掺杂	16
2. 4 催化剂物化性质的表征	17
2. 4. 1 紫外-可见光波段范围内的光吸收性能测试	17
2. 4. 2 差热热重分析测试	17
2. 4. 3 X射线粉末衍射仪对晶相的测试	19
2. 4. 4 扫描电镜对催化剂薄膜表面形貌测试	19
2. 4. 5 BET法对粉末比表面的测定	19
2. 5 催化剂催化活性的表征	20
2. 5. 1 钼酸盐系列催化剂的催化活性实验	20
2. 5. 2 TiO_2 薄膜掺 Co^{2+} 的催化活性实验	21
2. 6 利用镀膜电极对薄膜光电性能的测试	21
3. MBi_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}$、Ca、Sr、Ba) 系列光催化剂的催化活性比较以及机理探讨	23
3. 1 引言	23
3. 2 实验部分	23
3. 3 结果与讨论	24
3. 4 小结	26
4. 不同热处理温度对光催化剂SrBi_2O_4 催化活性的影响	27
4. 1 引言	27
4. 2 实验部分	27

目 录

4. 2. 1 SrBi_2O_4 粉体制备	27
4. 2. 2 粉体表征	28
4. 2. 3 催化性能测试	28
4. 2. 4 SrBi_2O_4 薄膜制备及电化学测试	29
4. 3 结果与讨论	29
4. 4 小结	34
5. SrBi_2O_4与TiO_2钴镍离子掺杂的催化活性的比较	35
5. 1 引言	35
5. 2 实验部分	35
5. 2. 1 Co^{2+} 掺杂 TiO_2 薄膜的制备及表征	35
5. 2. 2 Co^{2+} 掺杂 SrBi_2O_4 的制备及表征	37
5. 3 结果与讨论	38
5. 3. 1 掺 Co^{2+} 之 TiO_2 薄膜光催化活性分析	38
5. 3. 2 掺 Co^{2+} 之 TiO_2 薄膜光电化学性能分析	39
5. 3. 3 掺 Co^{2+} 之 TiO_2 薄膜光吸收性能分析	41
5. 3. 4 掺 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 之 SrBi_2O_4 粉末光催化活性分析	41
5. 3. 5 掺 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 之 SrBi_2O_4 薄膜光电化学性质分析	42
5. 3. 6 掺 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 之 SrBi_2O_4 粉末漫反射图谱分析	43
5. 4 比较及小结	45
6. 结论	47
7. 参考文献	49
8. 攻读硕士学位期间撰写论文	54
9. 致谢	55

1. 绪言

1.1 光催化简介

1.1.1 光催化定义

首先了解催化剂的定义：一种或几种物质加入化学反应体系，加快反应趋于平衡的速率，而反应结束后，自身没有发生化学性质的变化，也没有数量上的增减。该物质被称为催化剂；这样的作用被称为催化作用；这种使反应发生或是加快反应速度的效应就称为催化。催化作用的本质事实上就是催化剂本身降低了化学反应所需要的能量，即我们平常所说的活化能，促进反应快速趋于平衡，使一些在高温高压等苛刻条件下才能进行的反应在温和条件下进行。也就是在热力学上可行而在动力学上难以进行的反应得以实现。

知道了催化的定义，光催化也就不难理解。先从光催化剂说起。

光催化剂：(Photocatalyst)在光源照射下利用特定波长光源的能量来产生催化的作用，使周围之氧气及水分子激发成极具活性的·OH⁻及·O²⁻自由离子基(free radicals)，氧化力极强的自由基几乎可分解所有对人体或环境有害的有机物质及部分无机物质，同时光催化剂光照产生的自由电子也具有一定的还原作用。光催化反应可以用下图 1-1、图 1-2 简要的来说明：

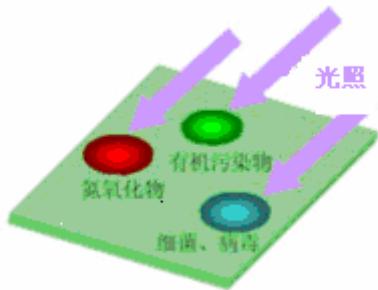


图 1-1 光催化示意图 a

Fig. 1-1 Sketch a of photocatalysis

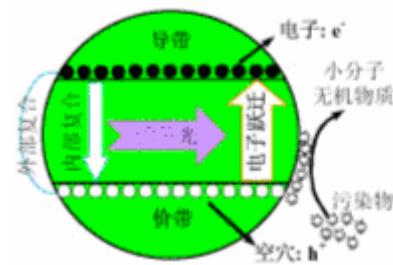


图 1-2 光催化示意图 b

Fig. 1-2 Sketch b of photocatalysis

那我们由此可以将光催化理解为由光催化剂作用而使得反应进程加快的效果。而如式 1-1 所示氟利昂的分解反应：



因为没有光催化剂的存在，虽然光照加快了氟利昂的分解，也只能理解为光化反应。

1.1.2 光催化原理

通常作为光催化剂的有TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, WO₃, SnO₂, ZrO₂, SrTiO₃等氧化物及CdS, ZnS等硫化物。其中二氧化钛(Titanium Dioxide, TiO₂)因为其具有很强的氧化能力, 化学稳定性高及无毒特性, 而最常被使用来做为光催化剂。这些催化剂粒子普遍具有能带结构, 一般由充满电子的低能价带VB(Valence Band)和全空的高能导带CB(Conduction Band)构成。与金属相比, 其能带是不连续的, 价带(VB)和导带(CB)之间存在一个禁带。用作光催化剂的半导体大多为金属的氧化物和硫化物, 一般具有较大的禁带宽度, 称为宽带隙半导体。如被经常研究的TiO₂, 在pH=1 时的带隙为 3.2eV(通常将禁带宽度 3eV作为划分半导体和绝缘体的界限, Eg小于 3eV的称为半导体, 但这种划分并不绝对)。当光子能量高于半

导体吸收阈值的入射光照射半导体光催化剂时，其价带电子发生带间跃迁，从价带跃迁到导带，从而产生光生电子和空穴。电子-空穴对一般有皮秒级的寿命，足以使光生电子和光生空穴对经由禁带向来自溶液或气相的吸附在半导体表面的物种转移电荷。空穴可以夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子，使原本不吸收光的物质被活化并被氧化，电子受体通过接受表面的电子而被还原。半导体的光吸收阈值与带隙具有式(1-2)关系。常用的宽带隙半导体的吸收波长阈值大都在紫外区域。(1-2)式说明，当入射光的波长等于或者小于 $\lambda_g(\text{nm})$ 时，才能激发电子跃迁。

$$\lambda_g(\text{nm}) = \frac{1240}{Eg(\text{ev})} \quad \text{式(1-2)}$$

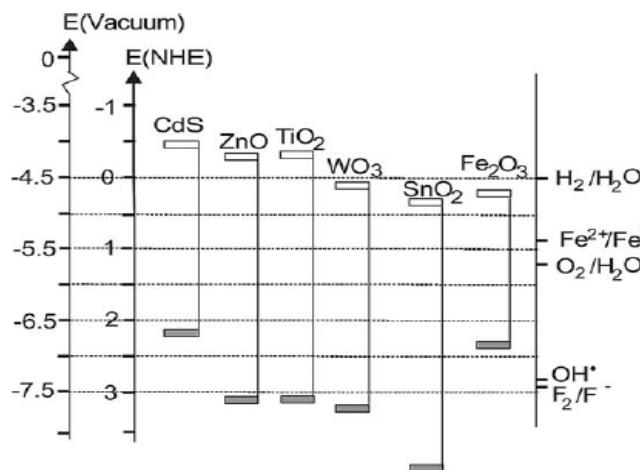


图 1-3 几种半导体在 pH=1 导带和价带的位置

Fig. 1-3 CB and VB of some semiconductors at pH=1

TiO_2 为N型半导体，其中钛原子具有 22 个电子，利用外围 3d 轨道的 4 个价电子与氧原子形成共价键(Covalent Bond)。在自然界中， TiO_2 以锐钛矿(Anatase)、金红石(Rutile)及板钛矿(Brookite)三种结晶状态存在^[1]。其中最常见及最广泛使用的是前面两种状态，后者罕见。用来作为光催化剂材料的 TiO_2 为锐钛矿结晶或锐

MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba) 系列光催化剂的制备及其催化性能

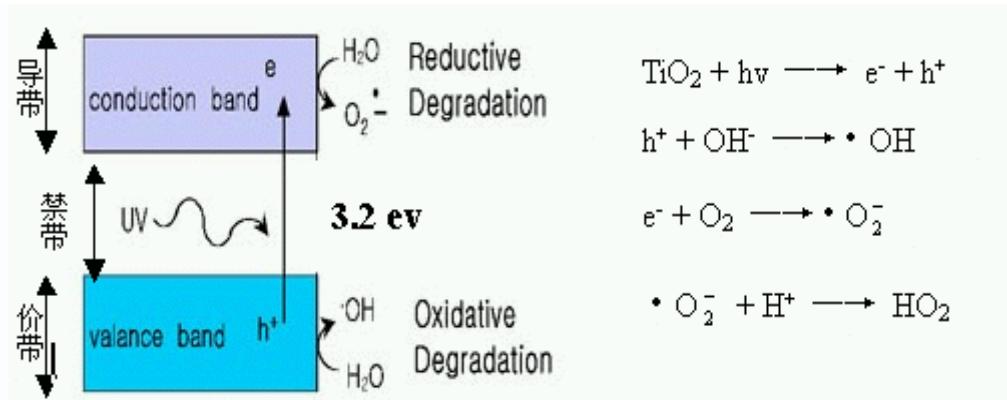
钛矿与金红石的混合结晶；而一般广泛被使用来作为工业颜料的钛白粉则为金红石结晶。这两种不同用途的TiO₂的比较如下表所示：

表 1-1 不同用途TiO₂物理性质比较

Table1-1 Comparison of properties of TiO₂ for different applications

	光催化级	颜料级
颗粒粒径(nm)	0.5-20	210
比表面积(m ² /g)	200	8
密度(cm ³ /g)	3.9	4.2

催化过程中，除了主要发生氧化还原反应，还伴随有异构化、取代、缩合、聚合等反应，但目前研究和应用较多的是氧化还原反应。光生电子和空穴向吸附的有机或者无机物种的转移，是电子和空穴向半导体表面迁移的结果。通常在表面上，半导体能够提供电子以还原一个电子受体(在含有空气的水溶液中通常是指氧)，而空穴则能迁移到表面和供给电子的物种结合，从而使该物种氧化。对于电子和空穴来说，电荷迁移的速率和概率，取决于各个导带和价带边的位置及吸附物种的氧化还原电位。热力学容许光催化氧化-还原能够发生的要求是：受体电势比半导体导带电势要低，供体电势要比半导体价带电势要高。这样，半导体被激发产生的光生电子或光生空穴才能给基态的吸附分子。与电荷向吸附物种迁移进行竞争的是电子和空穴的复合过程。这个过程一般都是在半导体颗粒内和表面进行。拿常用作光催化剂的纳米级TiO₂来做为一个例子说明光催化的基本原理，如图 1-4：

图 1-4 TiO₂光催化原理示意图Fig. 1-4 Sketch of principle of photocatalysis on TiO₂

1.2 光催化发展历史

第一篇有关光催化的文章发表在 1961 年的苏联，接着 1965 年美国也发表了关于光催化的学术论文。六十年代后期，Fujishima 及其同事在东京大学研究光电化学太阳能电池(PEC)期间，一次采用 TiO₂ 做电极，发现了水的分解。文章《Photosensitized electrolytic on oxidation on semiconducting n-type TiO₂ electrode》在 1969 年在日本的一本杂志发表，当时并未引起很大关注。1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表的关于 TiO₂ 电极光分解水^[2]的论文可以看作是一个多相光催化新时代开始的标志，同时也引起人们对 TiO₂ 光催化性能的注意。正是从那时起，来自化学、物理、材料等领域的学者围绕太阳能的转化和储存、光化学合成，探索多相光催化过程的原理，致力于提高光催化的效率。光催化发展大致经历如下历程：

1976 年 Carey^[3]应用 TiO₂ 光催化降解联苯和氯代联苯取得成功，开辟了光催化技术在环保领域的应用前景，光催化氧化反应方面的研究取得了广泛而深入的开展。同年，S.N.Frank 等在催化光解水中污染物方面进行了开拓性的工作，他们研究了 TiO₂ 多晶电极在氙灯作用下对二苯酚、碘离子、溴离子、氯离子、亚铁离

子、铈离子、氰根离子的光降解，同时采用TiO₂粉末催化光解水中污染物也取得了满意的结果。在S.N.Frank开拓性工作的基础上，有关光催化氧化的研究工作已推广到金属离子，其他无机物和有机物的光降解。

1977年，Frank和Bard测定了水中CN⁻的减少量，首次将TiO₂应用在环境净化中^[4]。Schrauzer和Guth报道了TiO₂通过离子掺杂将N₂还原为氨。

进入80年代，以太阳能转化和利用及光催化制氢为目的的研究课题，因其在开发新能源、改变能源结构及在保护生态环境方面所具有的深远意义而成为光催化应用研究领域的热点。1983年David F.Ollis^{[5][6][7]}等明确提出采用半导体光催化降解有机物并把紫外光光催化运用到工业有机废水和废气的处理方面，光催化在世界学术界掀起了研究热潮。

1986年，Fujishima^[8]等报道了首先应用TiO₂杀死肿瘤细胞的研究。

1992年，Masakazu Anpo^[9]等将TiO₂锚接在不同的载体上，成功的将CO₂在H₂O气氛下成功的制备出CH₄、CH₃OH和CFO，并提出较为完善的光催化还原CO₂的机理。

1995年Blake^[10]发表综述，列出了300多种可被光催化处理的有机化合物，展示了人们在光催化处理有机污染物的研究成果。Hoffmann MR等提出用光催化还原技术去除水中的重金属离子，这是光催化还原方面的一个重大应用。同年，徐用军等实现了采用改性的TiO₂光催化剂将CO₂还原为甲酸盐^[11]。

1997年R.Wang^[12]发现TiO₂薄膜具有超亲水性，具有防雾和自洁的功能更激起了对催化剂的研究热潮。

1.3 光催化的研究现状及其应用

多相光催化是本世纪60年代发展起来的新技术，经过近30多年的发展，已分为两支：环境光催化和太阳能转化光催化。前者已成为环境科学与技术领域的热点之一，过去10年中，在废水、废气处理方面的光催化文献平均每年超过200

篇^[13]。

如 1976 年 Carey 应用 TiO_2 光催化降解联苯和氯代联苯取得成功，紫外光光催化氧化反应方面的研究取得了广泛而深入的开展；1977 年， Frank 和 Bard 测定了水中 CN^- 的减少量，首次将 TiO_2 应用在环境净化中；1983、1984 年加州大学的 F.Ollis 把紫外光光催化运用到工业有机废水和废气的处理方面上来。

人们认识到了光催化处理大量有害物质的实用性。至 1995 年 Blake 在其综述中列举了 200 多种可以被光催化降解的有机物。可以参看一下表 1-3，考查一下光催化广泛存在的实际应用^[14]。为了更有效地利用太阳光，人们希望催化剂在可见光下也具有光催化活性。这其中包括：R. Asahi 等人 2001 年 7 月在 Science 上发表文章^[15]，报导在 TiO_2 中掺 N 导致 TiO_2 吸收带边向可见光范围移动， TiO_2 带宽变窄，从而使得 TiO_2 在可见光 ($\lambda < 500nm$) 降解亚甲基蓝和气态乙醛时效率更高。除了对 TiO_2 改性得到可见光响应的结果，科研工作者们同时也致力于开发新的可见光催化剂：Zhigang Zou, Jinhua Ye 于同年 12 月在 Nature^[16] 上报道 $In_{1-x}Ni_xTaO_4$ ，该催化剂在可见光下 (420nm 开始出现，500nm 时比较微弱，>550nm 现象消失) 即可以分解水得到化学计量比的氢气和氧气。2002 年 Zhigang Zou, Jinhua Ye 又报道了三种不同晶格的可见光光催化剂系列： Bi_2MNbO_7 ($M=Al^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+}) $InMO_4$ ($M=Nb^{5+}$, Ta^{5+})； $BiMO_4$ ($M=Nb^{5+}$, Ta^{5+})。^{[17][18]} 其中在入射光波长 $\lambda > 420nm$ 时可以氧化硝酸银溶液中 OH^- 得到氧气。

可见光催化剂随着研究^{[19][20]} 进行逐渐面世，关于 TiO_2 改性的研究报道较为集中，而新的催化剂，尤其新的可见光氧化催化剂报道并不多见，同时可见光催化剂未来的应用前景也鼓舞着我们对该方面进行探索。

表 1-3 光催化在实际生活中的应用
Table 1-3 Application of photocatalysis in daily lives

Property	Category	Application
Self-cleaning	Materials for residential and office buildings;	<ul style="list-style-type: none"> · Exterior tiles, kitchen and bathroom components, interior furnishings, plastic surfaces, aluminium sidings, building stone and curtains, paper window blinds
	Indoor and outdoor lamps and related systems;	<ul style="list-style-type: none"> · Translucent paper for indoor lamp covers, coating on fluorescent lamps and highway tunnel lamp cover glass
	Materials for roads;	<ul style="list-style-type: none"> · Tunnel wall, traffic signs and reflectors
Air-cleaning	Others	<ul style="list-style-type: none"> · Cloth for hospital garments and uniforms
	Indoor air cleaners	<ul style="list-style-type: none"> · Room air cleaner, photocatalyst equipped air conditioners and interior air cleaner for factories
Water-purification	Outdoor air purifiers	<ul style="list-style-type: none"> · Concrete for highways roadways and footpaths
	Drinking waters	<ul style="list-style-type: none"> · River water, ground water, lakes and water
Anti-tumor activity	Others	<ul style="list-style-type: none"> · Storage tanks, fish feeding tanks, drainage water and industrial wastewater
	Cancer therapy	<ul style="list-style-type: none"> · Endoscopic-like instruments
	Hospitals	<ul style="list-style-type: none"> · Tiles to cover the floor and walls of operating rooms, silicone rubber for medical catheters and hospital garments and uniforms
Self-sterilizing	Others	<ul style="list-style-type: none"> · Public rest rooms, bathrooms and rat breeding rooms

1.4 本文选题依据以及研究内容

光催化在环境治理和太阳能储能方面都具有潜在的应用前景，目前研究最多

1. 绪言

的紫外线激发 TiO_2 光催化剂在催化降解有机物气体、自洁、杀菌抗菌等方面都有较多的应用研究报道, 利用太阳能光催化处理有机物治理环境也将逐渐引起人们的关注。太阳光能中, 紫外光线约占 4%, 可见光约占 43%。常用锐钛矿型 TiO_2 的带隙能为 3.2 eV, 在利用太阳光能方面受到了一定限制, 为使得 TiO_2 吸收带边红移, 科研工作者在 TiO_2 的金属离子掺杂、半导体复合、染料敏化、非金属元素掺杂等改性方面做了大量工作。开发新型可见光响应的半导体光催化剂, 在利用太阳能治理环境方面也有着广泛的应用前景。

本文报道了 MBi_2O_4 (M=Mg、Ca、Sr、Ba)可见光光催化剂的制备方法及过程优化; 考察了热处理温度对其光催化氧化活性的影响以及不同元素对催化性能的影响。并对 SrBi_2O_4 催化剂进行了金属离子的掺杂, 通过与 TiO_2 的 Co^{2+} 掺杂进行对比, 对影响催化性能的机理进行了探讨。

2. 实验

2.1 实验试剂及实验设备

表 2-1 实验试剂
Table 2-1 Chemical reagents

试剂名称	纯度	产地
钛酸丁酯Ti(OC ₄ H ₉) ₄	化学纯	新华活性材料研究所
无水乙醇C ₂ H ₅ OH	分析纯	安徽特级酒精厂
二乙醇胺NH(C ₂ H ₅ OH) ₂	分析纯	洛阳市化学试剂厂
蒸馏水H ₂ O	自制	自制
正硅酸乙酯(C ₂ H ₅) ₄ SiO ₄	分析纯	汕头市光华化学厂
盐酸 HCL	分析纯	广州化学试剂厂
甲基橙C ₁₄ H ₂₂ N ₃ SO ₃	试剂纯	北京化工厂
硝酸铋Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	分析纯	广东汕头西陇化工厂
硝酸钙Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	分析纯	汕头市光华化学厂
硝酸锶Sr(NO ₃) ₂	分析纯	天津博迪化工厂
硝酸镁Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硝酸钡Ba(NO ₃) ₂	分析纯	广东汕头西陇化工厂
柠檬酸C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
冰乙酸CH ₃ COOH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
亚甲基蓝C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3H ₂ O	试剂纯	广州化学试剂厂
EDTA [CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂] ₂	分析纯	天津天新精细化工厂
浓氨水NH ₃ H ₂ O	化学纯	广东汕头西陇化工厂
硝酸钴Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	汕头市光华化学厂
硝酸镍Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	分析纯	汕头市光华化学厂
浓硝酸HNO ₃	分析纯	广州市化学试剂厂
浓硫酸H ₂ SO ₄	化学纯	广州市东红化工厂
聚乙烯醇[CH ₂ CHOH] _n	化学纯	(日本国进口)广州医药化学试剂公司封装

2.实验

表 2-1 实验试剂

Table2-1 Chemical reagents

试剂名称	纯度	产地
硫酸钠 Na_2SO_4	分析纯	广州市化学试剂厂
氯化钾 KCl	分析纯	广州市化学试剂厂
TiO ₂ 粉	分析纯	广州市半导体研究所

表 2-2 实验仪器设备

Table 2-2 Apparatus and equipments

名称	型号	生产厂家
高压汞灯	125W	北京亚明电光源发展公司
高压纳灯	150W	上海亚明灯泡厂
高压卤灯	400W	苏州亚宇电器照明厂
二极管	FY393	广州市光晖电子有限公司
钨灯	5W	北京亚明电光源发展公司
紫外可见分光光度计	U3010 型	日本 HITACHI
磁力加热搅拌器	M22/1 型	德国 Framo-Gerratechnik
电热真空干燥箱	101 型	上海沪南科学仪器联荣厂
马弗炉	48000 型	美国 Thermolyne 公司
提拉机	自制	能源所环境材料实验室
电化学工作站	CHI 600A 型	上海辰华仪器公司
气泵	HG-250	上海富力电机厂
超声波清洗器	CQ25-6	上海市音波声电科技公司
电子天平	HANGPIUC FA2004	上海天平仪器厂
pH 计	PHB-3	上海三信仪表厂
转子流量计	LZB-6	振兴流量仪表厂
扫描电镜 SEM	S--520	日本 HITACHI 公司
透射电镜 TEM	FEI-Tecnai 12	荷兰 PHILIPS-FEI 公司
差热-热重分析仪	TGA-60	日本岛津公司
X 射线粉末衍射仪	D/max-III A	日本理学 RIGAKU
表面孔径测定仪	ST-03A	北京北分瑞利仪器
回转泵	Master-flex	美国 Cole-Parmer 仪器公司

2. 2 系列光催化剂MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba) 的制备

2. 2. 1 MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba) 粉末的制备

MBi₂O₄粉末的制备采用EDTA络合溶胶-凝胶法^{[21][22]}，主要试剂包括Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Bi(NO₃)₃·5H₂O一系列硝酸盐，络合剂EDTA，柠檬酸以及浓氨水。以MgBi₂O₄为例：按照化学剂量比称取Mg(NO₃)₂和Bi(NO₃)₃·6H₂O，各自溶解于水中形成溶液，然后混合均匀，得混合溶液A。另按金属离子与EDTA摩尔比1:1.2称取EDTA溶于适量氨水，在EDTA的氨水溶液中加入适量的阻隔剂柠檬酸，得混合溶液B。在不断搅拌A同时慢慢滴加B至其中，同时注意控制pH值，至滴加完毕。将此时混合溶液置于90℃水浴中加热，使其水分不断蒸发，最后得粘稠状胶体。采用马弗炉程序升温，升温速率2℃/min，于150℃停留2h，温度终了升到600℃，保温8h，冷却得目标产物。其它如CaBi₂O₄、SrBi₂O₄、BaBi₂O₄均采用此法制得。路线如图2-1所示：

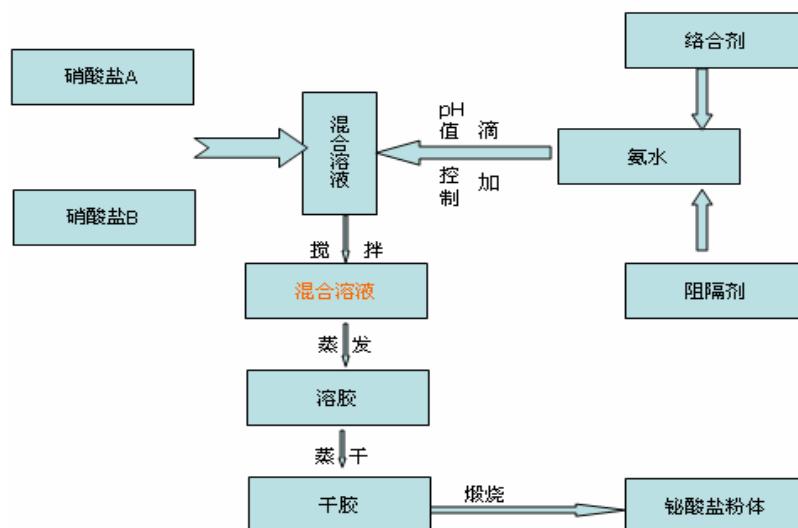


图 2-1 MBi₂O₄粉末制备示意图
Fig. 2-1 Sketch map of the preparation of MBi₂O₄ powders

2.2.2 SrBi₂O₄薄膜(类薄膜)的制备

SrBi₂O₄薄膜的制备采取如下3种路线:(其中B、C方法乃利用不同辅助手段将SrBi₂O₄粉末固定在基板上,形成类薄膜)

A)溶胶-凝胶法

采用面积20mm×20mm大小的钛板,经打磨后碱洗,超声振荡清洗,将上述粉末制备过程中90℃水浴中加热适时的溶胶取出冷却,在该溶胶中利用钛板以2mm/s的速度浸渍提拉,100℃烘烤10min,然后将该镀膜钛板在马弗炉中以2℃/min升温至600℃,保温5h,自然冷却。得到600℃热处理的SrBi₂O₄薄膜。相同样步骤可制备400℃、500℃、700℃、800℃的薄膜。

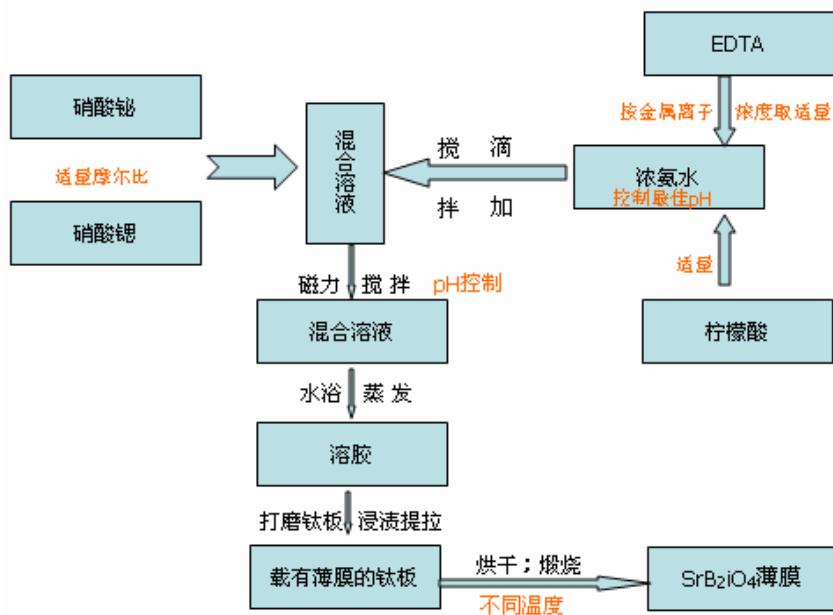


图 2-2 溶胶凝胶法制备SrBi₂O₄薄膜流程图

Fig. 2-2 Sketch map of the synthesis of SrBi₂O₄ thin films by sol-gel method

B)聚乙烯醇固定粉末

600℃的SrBi₂O₄粉末以及聚乙烯醇各取适量，聚乙烯醇用适量水溶解完全，将SrBi₂O₄粉末倒入聚乙烯醇溶液，搅拌均匀。静置，待分散体系稳定。采用与上述方法A中相同的钛板，浸渍提拉，烘干，焙烧到600℃，得B法制备之SrBi₂O₄薄膜。其它温度的SrBi₂O₄均依照之。流程示意图如图2-3所示：

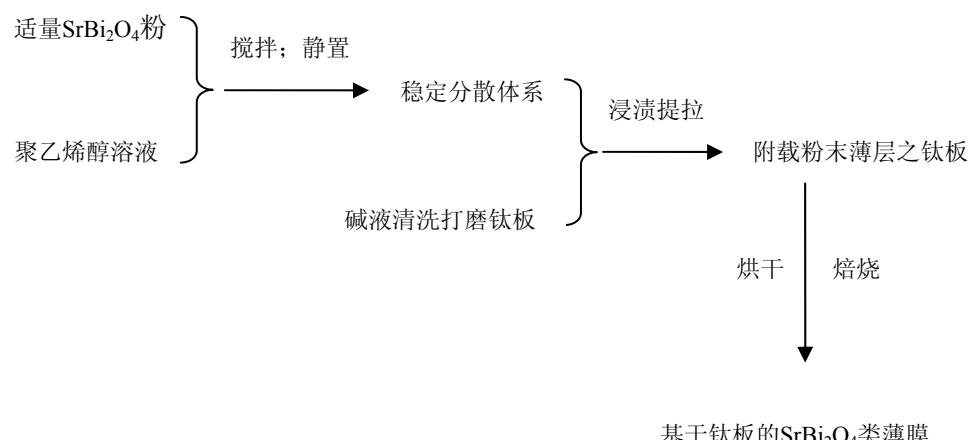


图2-3 利用固定粉末法制备SrBi₂O₄类薄膜示意图a
Fig. 2-3 Sketch map a of the preparation of quasi-thin films by fixing powder

C)导电胶带固定粉末

利用导电胶带之粘性均匀固定SrBi₂O₄粉末于经碱洗打磨光滑的钛板上，利用导电胶带之导电性采用电化学工作站测定SrBi₂O₄粉末的光电化学性质。先将制备好的SrBi₂O₄粉末均匀平铺在自制的小盒子(控制钛板上类薄膜的面积与均匀度)里内，接着，拿贴有导电胶带的钛板轻轻按上粉末表面(以免粉末飞溅)，用力压制1min，接着蒸馏水浸泡该载有粉末的钛板24h，取出，烘干，得SrBi₂O₄类薄膜。具体流程如图2-4所示：

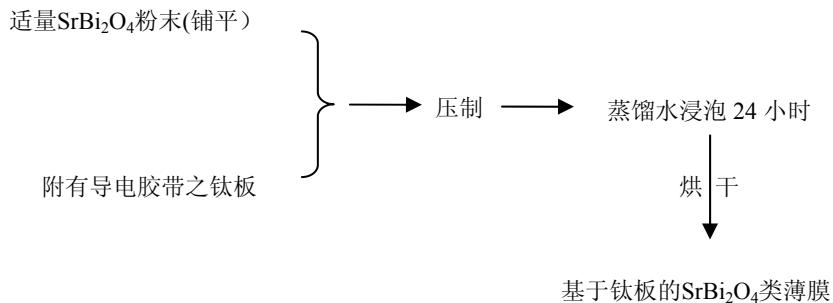


图 2-4 利用固定粉末法制备 SrBi_2O_4 类薄膜示意图**b**
 Fig. 2-4 Sketch map **b** of the preparation of quasi-thin films by fixing powder

2.2.3 纳米 TiO_2 薄膜的制备

按照文献^[23]所述方法制备溶胶，即以钛酸四丁酯为前驱物，按钛酸四丁酯：乙醇：二乙醇胺=170:575:41.25 的体积比相混合，并连续均匀搅拌 1h，得溶液A。然后再逐滴加入 9ml水与 200ml无水乙醇的混合液，滴加完毕后继续搅拌 0.5h，然后暗处静置 24h，得钛溶胶，记作Ti—溶胶。

采用普通玻璃片($35\text{mm} \times 200\text{mm} \times 2\text{ mm}$)作为衬底材料，先后经酸液、碱液、超声振荡、去离子水冲洗处理。为阻止玻璃片中 K^+ ， Ca^{2+} 对 TiO_2 光催化活性的影响，按文献^[24]首先在玻璃片上镀一层 SiO_2 。

催化剂薄膜的制备工艺如下：在钛溶胶或者掺 Co^{2+} 钛溶胶中以 2mm/s的速度浸渍提拉，在 100℃下烘 10min，然后将上述玻璃片在马弗炉中以 2°C/min的程序升温至 500℃，热处理 2h，自然冷却。

2.3 催化剂的改性

2.3.1 SrBi_2O_4 的 Co^{2+} 掺杂

以在 SrBi_2O_4 中按摩尔比参入 0.1% Co^{2+} 为例：按化学剂量比称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和

Bi(NO₃)₃·6H₂O，各自溶解于水中形成溶液，然后混合均匀，得混合溶液A。同时按0.1%的摩尔比称取Co(NO₃)₂溶于该混合溶液中。另按金属离子与EDTA摩尔比1:1.2称取EDTA溶于适量氨水，在EDTA的氨水溶液中加入适量的阻隔剂柠檬酸，得混合溶液B。在不断搅拌A同时慢慢滴加B至其中，同时注意控制pH值，至滴加完毕。将此时得到之混合溶液置于90℃水浴中加热，使其水分不断蒸发，最后得粘稠状胶体。采用马弗炉程序升温，升温速率2℃/min，于150℃停留2h，温度终了升到800℃，保温8h，冷却得掺Co²⁺比例为0.1%的目标产物。其它比如0.05%、0.3%、0.5%、0.7%、1%均依此步骤进行即可。

2.3.2 SrBi₂O₄的Ni²⁺掺杂

步骤可同2.3.2中掺Co²⁺的过程，Ni²⁺的来源为Ni(NO₃)₂的水溶液。

2.3.3 TiO₂的Co²⁺掺杂

1) 钛溶胶的制备

按2.2.3中所述步骤制备钛溶胶。

2) 掺Co²⁺钛溶胶的制备

将一定量(摩尔比)Co(NO₃)₂·6H₂O溶于水中，制成9ml的溶液，将此液与200ml无水乙醇相混合，得溶液B，将B液缓慢滴加入依照上述方法配成的溶液A中，滴加完毕后，继续搅拌0.5h，然后暗处静置24h即可得掺Co的钛溶胶，记作Co—溶胶。按此方法配制Co²⁺浓度为0.05%、0.1%、0.3%、0.5%、0.7%的Co²⁺钛溶胶。

3) 催化剂薄膜的制备

2.实验

催化剂薄膜的制备工艺如下：在钛溶胶或者掺 Co^{2+} 钛溶胶中以 2mm/s的速度浸渍提拉，在 100℃下烘 10min，然后将上述玻璃片在马弗炉中以 2°C/min 的程序升温至 500°C，热处理 2h，自然冷却。

重复上述操作，制备在一定 Co^{2+} 掺杂量下的不同掺杂方式(如表 1 所示)的光催化剂薄膜。

表 2-3 TiO_2 的掺杂方式
Table2-3 Doping modes of TiO_2

样品	掺杂方式		
Pure	1 层 Si - 溶胶	4 层 Ti - 溶胶	4 层 Ti - 溶胶
Uniformly	1 层 Si - 溶胶	4 层 Co - 溶胶	4 层 Co - 溶胶
Nonuniformly	1 层 Si - 溶胶	4 层 Co - 溶胶	4 层 Ti - 溶胶

2. 4 催化剂物化性质的表征

2. 4. 1 紫外-可见光波段范围内的光吸收性能测试

测试原理：由比尔-朗伯定律可知被测物质对单色光的吸光度与被测物质浓度成正比，而且不同物质对不同波长的单色光有不同吸光值。通过双光束，同时测量参比样品和被测样品。经过比较直接得到物质的吸收或透射光谱图。

采用日立 U3010 紫外-可见分光光度计测试样品在紫外-可见光区范围内的透过率、吸光值以及漫反射。测光方式为双光束；波长范围 200-800nm；波长精确度 $\pm 0.5\text{nm}$ ；扫描速度 300nm/min。

2. 4. 2 差热热重分析测试

1. 差热分析

差热分析是在程序控制温度下，测量试样与参比物(一种在测量温度范围内不发生任何热效应的物质)之间的温度差与温度关系的一种技术。

许多物质在加热或冷却过程中会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理化学变化。这些变化必将伴随体系焓的改变，因而产生热效应。其表现为该物质与外界环境之间有温度差。选择一种对热稳定的物质作为参比物，将其与样品一起置于可按设定速率升温的电炉中。分别记录参比物的温度以及样品与参比物间的温度差。以温差对温度作图就可以得到一条差热分析曲线，或称差热谱图。如果参比物和被测物质的热容大致相同，而被测物质又无热效应，两者的温度基本相同，此时测到的是一条平滑的直线，该直线称为基线。一旦被测物质发生变化，因而产生热效应，在差热分析曲线上就会有峰出现。热效应越大，峰的面积也就越大。在差热分析中通常还规定，峰顶向上的峰为放热峰，它表示被测物质的焓变小于零，其温度将高于参比物。相反，峰顶向下的峰为吸收峰，则表示试样的温度低于参比物。差热曲线的峰形、出峰位置、峰面积等受被测物质的质量、热传导率、比热、粒度、填充的程度、周围气氛和升温速度等因素的影响。因此，要获得良好的再现性结果，对上述各点必须十分注意。一般而言，升温速度增大，达到峰值的温度向高温方向偏移；峰形变锐，但峰的分辨率降低，两个相邻的峰，其中一个将会把另一个遮盖起来。

2. 热重分析

当被测物质在加热过程中有升华、汽化、分解出气体或失去结晶水时，被测的物质质量就会发生变化。这时热重曲线就不是直线而是有所下降。通过分析热重曲线，就可以知道被测物质在多少度时产生变化，并且根据失重量，可以计算失去了多少物质。

本论文实验中，TGA-DTA分析采用岛津公司生产的TGA-60 热重差热联用

仪。升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 参比物为 α - Al_2O_3 。

2.4.3 X射线粉末衍射仪对晶相的测试

为获得所制备 MBi_2O_4 (M=Mg、Ca、Sr、Ba)以及 TiO_2 粉末的晶型, 采用日本 RIGAKU 公司 D/max-IIIA 型 X 射线粉末衍射仪进行测定。该仪器采用 Cu 靶($\lambda = 1.54056 \text{ angstrom}$), 利用连续扫描, 范围设定在 $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$, 扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$, 其步宽为 0.01° , θ 精确度为 $\pm 0.002^{\circ}$ 。

利用谢乐(Scherrer)公式(式 2-1)可以估计不同相的平均微晶尺寸。其中, L 是平均微晶尺寸, λ 是 X 射线的波长, K 是常数 0.89, β 是 XRD 衍射峰的半高宽。

$$L=K\lambda/(\beta\cos\theta) \quad \text{式(2-1)}$$

2.4.4 扫描电镜对催化剂薄膜表面形貌测试

利用 SEM 来观察样品表面形貌。仪器为日本 Hitachi 公司 S-520 扫描电子显微镜与英国 Oxford 公司 Link ISIS-300X 射线能谱仪联用。主要技术指标: 二次电子图像分辨率: 6nm; 放大倍数: 20-20000; 样品最大尺寸(直径×高度): 100mm×6mm; 可分析元素范围: 元素周期表中 ^{11}Na - ^{92}U 。

2.4.5 BET 法对粉末比表面的测定

在气固多相催化反应机理的研究中, 大量的事实证明气固多相催化反应是在固体催化剂表面进行的。催化剂的活性与其比表面有一定的对应关系。固体物质表面积测定基于 BET 吸附理论。BET 吸附理论的基本假设是: 在物理吸附中, 吸附质与吸附剂之间的作用力是范德华力, 而吸附分子之间的作用力也是范德华力。所以当气相中的吸附质分子被吸附在多孔固体表面上后, 它们还可能从气相中吸附同类分子。因此吸附是多层的, 但同一层吸附分子之间无相互作用, 吸附平衡是吸附和解吸附的动态平衡; 第二层及其以后各层分子的吸附热等于气体的

液化热。ST-03A型表面孔径测定仪是根据低温吸附原理对固体的表面积及孔径分布进行测定的仪器。根据热解吸法，样品在液氮温度下吸附N₂，撤掉液氮后，样品管由低温升至室温，样品吸附的N₂受热解吸，随着载气流经热导检测器的测量室，电桥产生不平衡讯号，经计算机进行运算得出被测固体物质的表面积值。

比表面积选用北京北分瑞利分析仪器集团ST-03A表面孔径测定仪测量。其比表面积测量范围为 0.1m²/g-2000m²/g; 孔径测量范围为直径 1.5nm-30nm; 测量精度： $\pm 5\%$ 。测试条件：气流总流速 50ml/min, H₂作为载气(测量对H₂不产生吸附的样品)H₂:N₂=4:1；标样为炭黑，85m²/g；冷阱为液氮。

2.5 催化剂催化活性的表征

2.5.1 锰酸盐系列催化剂的催化活性实验

锰酸盐系列光催化剂的催化活性测试实验在自制的内径为 53mm, 高 180mm 的圆筒玻璃反应器中进行。图 2-5。将 200ml、10ppm 亚甲基蓝溶液^[25]倒入该反应器，然后加入 0.3g 样品，先用曝气以及搅拌装置搅拌曝气 30min，以便满足溶解氧，使粉末分散均匀，并达到吸附平衡，此时样品粉末处于悬浮状态，将玻璃反应器放入恒温槽(25℃)中；其间开启高压钠灯或高压卤灯预热 5min，以使光强稳定；待稳定后将钠灯居于反应器溶液中央，反应开始。每隔 10min 取样一次。采用日立U3010 紫外可见分光光度计在 200-800nm 波长范围内扫描测定亚甲基蓝溶液的吸光度。

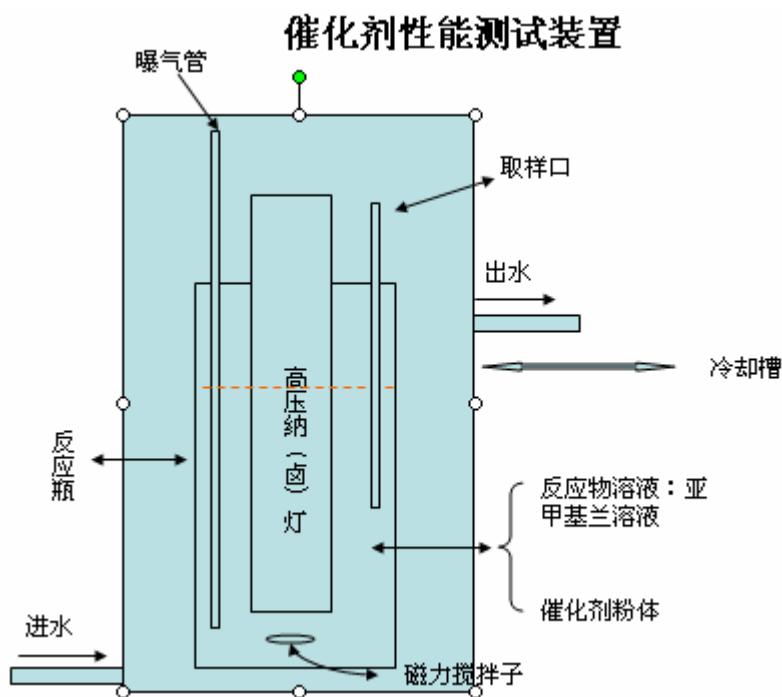


图 2-5 粉末催化性能测试装置图

Fig. 2-5 Sketch map of powder's photocatalytic activity-measuring equipment

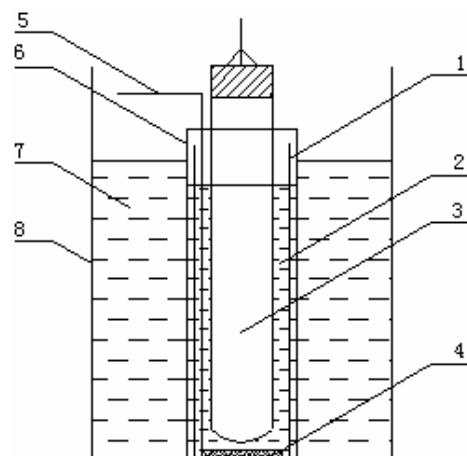
2.5.2 TiO_2 薄膜掺 Co^{2+} 的催化活性实验

实验在自制的内径为 70mm，高 240mm 的玻璃圆筒反应器中进行，图 2-6。等距离地安装 5 片镀膜玻璃片，高压汞灯(125W，主波长 365nm，北京亚明)放中央，玻璃片紧靠容器内壁，薄膜面朝中央。将 400ml、10ppm 甲基橙溶液加入反应器中，先用曝气装置曝气吸附 30min(满足溶解氧的同时达到吸附平衡)，同时开启高压汞灯，预热 30min 使光强稳定，然后每隔 20min 取样一次。用日立 U3010 紫外可见分光光度计在 200-600nm 波长范围内扫描测定甲基橙溶液的吸光度。甲基橙的降解动力学符合一级反应动力学表达式。

2.6 利用镀膜电极对薄膜光电性能的测试

电化学性能表征在石英玻璃制成的三电极系统中进行， SrBi_2O_4 、 TiO_2 负载的

ITO(或者钛板)为工作电极(WE), 铂片(20mmX20mm)为对电极(CE), 饱和甘汞电极为参比电极(SCE), 电解液为 0.01mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液, 全部溶液均用分析纯试剂和蒸馏水配制。以钨灯(4W, 365nm)、红色二极管灯或者高压卤等作为光源, 光源经反应器石英窗口照射到薄膜电极上, 所有测量均在室温下进行。



1 glass slice, 2 aqueous methyl orange, 3 high-pressure mercury lamp,
4 air diffuser, 5 air inlet, 6 reactor, 7 water, 8 water bath

图 2-6 催化降解反应装置图

Fig.2-6 Draft of photo-reactor

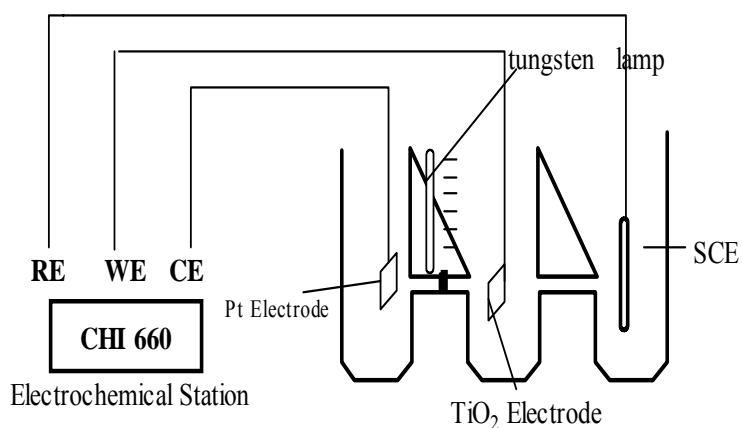


图 2-7 电化学工作站三电极工作示意图
Fig.2-7 Sketch map of electrochemical workstation

3. MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba) 系列光催化剂的催化活性比较以及机理探讨

3. 1 引言

为更为有效的利用太阳能，科研工作者的研究重点由起初的TiO₂在紫外波段受激发分解水^[26]、降解有机污染物^{[6][27]}到如何使这些功能在可见光波段得以实现。其中，2001年Asahi报道在TiO₂掺N而使得其响应范围由387nm到了500nm^[15]，同年邹志刚发表关于新型催化剂In_{1-x}Ni_xTaO₄的论文，其光照分解水的响应限度为550nm^[16]。即使在可见光范围有催化效果的新型催化剂相继有报道，但种类并不多。这里，我们制备了系列催化剂MBi₂O₄(M=Mg, Ca, Sr, Ba)，发现它们在可见光区域有很好的光谱吸收，采用亚甲基蓝^{[15][28][29]}作为降解对象来衡量它们的催化活性，在相同实验条件下，效率较P25有很大提高。而制备过程中氨水的添加量对混合溶液的溶胶化过程有着显著的影响。系列催化剂的催化活性随着M离子半径的增大有逐步减小的趋势。

3. 2 实验部分

MBi₂O₄的制备方法见2.2.1。MBi₂O₄的光吸收性能利用日立U3010紫外可见分光光度计测得，晶体结构由RIGAKU公司的D/max-III A(Cu靶，λ=1.54056 angstrom)型X射线衍射仪获得。

其催化活性的测试实验见2.5.1中所述步骤。光源采用高压钠灯。

3.3 结果与讨论

氨水的用量对混合溶液pH值有着显著影响。用量过少，发生沉淀析出现象，这是由于pH值过低，EDTA溶解度过小而析出；用量过多，导致氨与金属离子的竞争络合，使得溶液溶胶化温度升高；并不能以EDTA是否完全溶解为判定标准，EDTA与金属离子络合时释放出H⁺，从而使溶液pH降低，导致EDTA溶解度过小而析出。因此EDTA与氨水的最佳用量比经不断实验确定为1:3.5，如表3-1所示。

表3-1 氨水用量与EDTA用量的比率对溶胶的影响

Table3-1 Influence of ammonia amount on properties of sol

Ratio	The state of solution
1:1	EDTA could not be dissolved completely(pH<1)
1:2	EDTA could not be dissolved completely(pH<1)
1:2.5	EDTA could be dissolved completely, but precipitation would separate out after adding the metal icons(pH<1)
1:3	EDTA could be dissolved completely, but precipitation would separate out after adding the metal icons(pH=2~3)
1:3.5	EDTA could be dissolved completely, and precipitation would not separate out after adding the metal icons(pH=6~7), the solution is clear

由图3-1可以看出，可见光光照下($\lambda > 420\text{nm}$)亚甲基蓝有一定程度的光降解，TiO₂基本没有活性，而MBi₂O₄(M=Mg, Ca, Sr, Ba)显示出了良好的活性，MgBi₂O₄、CaBi₂O₄20分钟内使得亚甲基蓝降解比例分别达到了82%、79%。SrBi₂O₄为72%。

从TiO₂以及系列氧化物的漫反射曲线对比中可以发现它们对光谱响应的差异，图3-2所示：所制备氧化物的光谱吸收带边与TiO₂相比，发生了明显的红移，普遍在可见光区域有了响应。红移量由大到小依次为Ca>Mg>Sr>Ba。基本与光催化活性对应。但是CaBi₂O₄对可见光的吸收反而表现的比MgBi₂O₄好一些。而X射线衍射(图3-3)表明：MgBi₂O₄的晶型可能更完好，衍射峰尖锐。

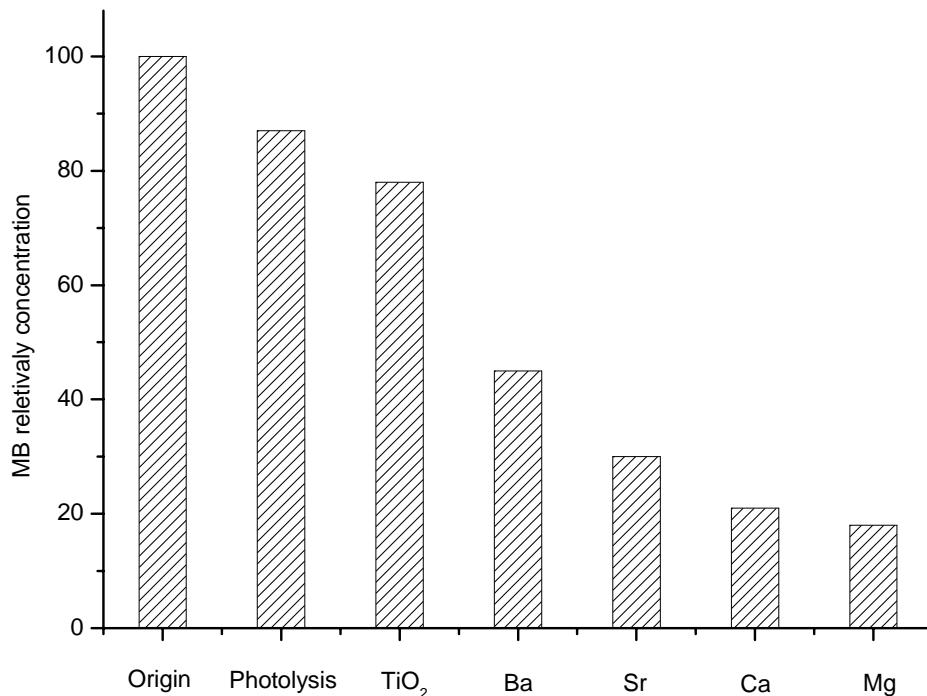


图 3-1 亚甲基蓝降解比率比较

Fig.3-1 MB original concentration and its variation after 20-min visible irradiation on the different oxides

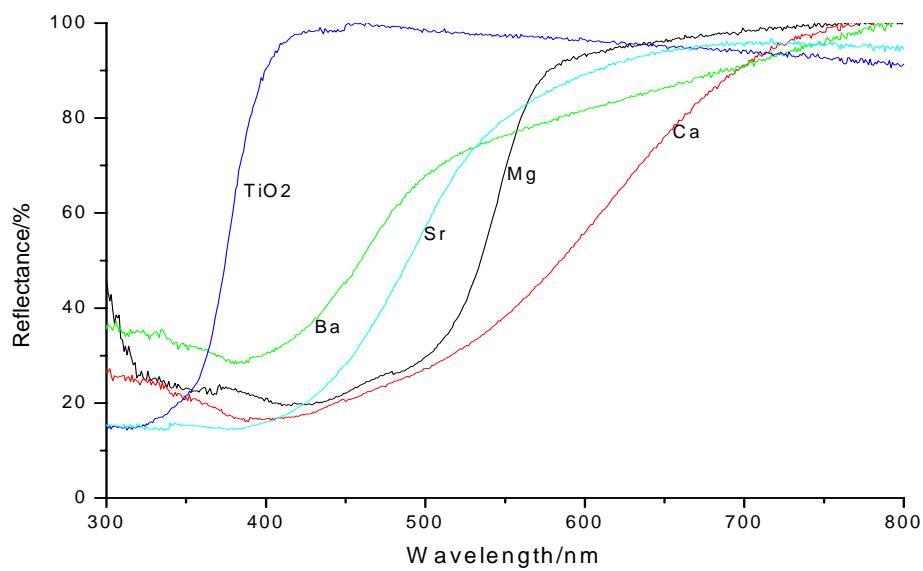


图 3-2 TiO_2 与 MBi_2O_4 漫反射曲线

Fig.3-2 UV-visible diffuse reflection spectra of TiO_2 and MBi_2O_4 (M=Mg, Ca, Sr, Ba)

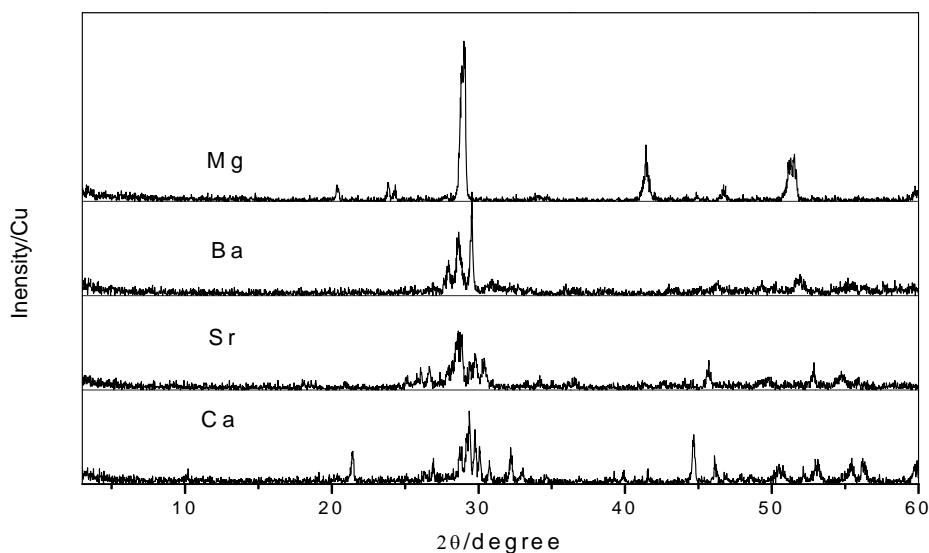


图 3-3 MBi₂O₄的XRD图谱
Fig. 3-3 XRD patterns of MBi₂O₄(M=Mg, Ca, Sr, Ba)

3.4 小结

氨水的用量对混合溶液的pH值有着显著影响，用量过少，发生沉淀析出现象，EDTA溶解度过小而析出；用量过多，导致氨与金属离子的竞争络合，使得溶液溶胶化温度升高；并不能以EDTA是否完全溶解为判定标准，EDTA与金属离子络合时释放出H⁺，从而使溶液pH降低，导致EDTA溶解度过小而析出。经实验探索，最佳氨水用量为EDTA用量的3.5倍。

MgBi₂O₄、CaBi₂O₄、SrBi₂O₄、BaBi₂O₄系列光催化剂在可见光照射下，对亚甲基蓝均显示良好活性，但是随着M离子的半径增大，催化活性反而有递减的趋势。可能的原因是随着离子半径的增大，引起了催化剂晶格以及内部电子结构的变化^[29]。

4. 不同热处理温度对光催化剂SrBi₂O₄催化活性的影响

4. 1 引言

在上一章节中，讨论了采用EDTA络合溶胶-凝胶法制备的碱金属系列光催化剂MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)在可见光光照下显示出了对亚甲基蓝良好的降解活性，而其活性随着M离子半径的增大而降低的规律。对于整个碱金属系列的铋酸盐光催化剂，金属原子半径起着决定性的作用。那么对于单一的CaBi₂O₄或者说SrBi₂O₄，它自身的光催化活性又受到哪些因素的影响，在这章中将SrBi₂O₄作为对象，考察制备过程中空间阻隔剂的用量、pH值的控制以及焙烧温度的影响，发现热处理温度对SrBi₂O₄的催化活性有着显著的影响。

4. 2 实验部分

4. 2. 1 SrBi₂O₄粉体制备

采用 2.2.1 中所述EDTA络合溶胶-凝胶法制备SrBi₂O₄，前驱物为Sr(NO₃)₂和Bi(NO₃)₃·6H₂O。得干胶后，马弗炉程序升温，升温速率 2°C/min，分别升至 400 °C、500°C、600°C、700°C、800°C，保温 5 小时，自然冷却，得不同温度热处理的SrBi₂O₄粉体。示意图如下图 4-1 所示：

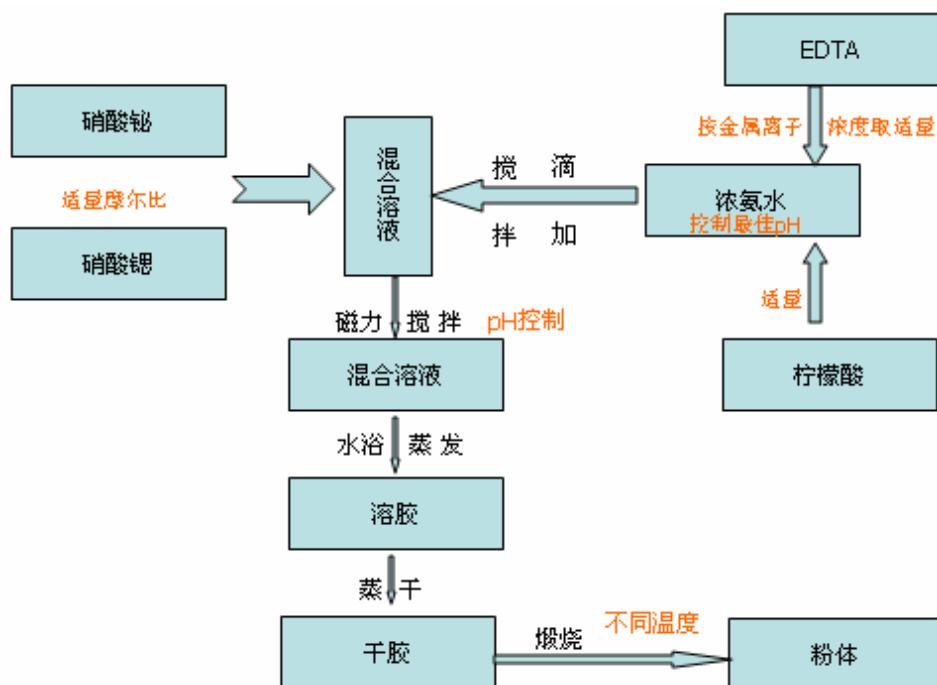


图 4-1 不同温度的SrBi₂O₄粉末制备示意图

Fig. 4-1 Sketch map of SrBi₂O₄ powders prepared at different temperatures

4. 2. 2 粉体表征

采用日立U3010 紫外可见分光光度计测得SrBi₂O₄粉末的漫反射曲线，波长扫描范围 200-800nm。晶体结构通过 RIGAKU 公司 D/max-IIIA(Cu 靶， $\lambda=1.54056\text{ angstrom}$)型X射线衍射仪测定。比表面积选用北京北分瑞利分析仪器集团ST-03A表面孔径测定仪测量，其中气流总流速 50ml/min，H₂:N₂=4:1，标样为炭黑，85m²/g。TGA-DTA分析采用岛津公司生产的TGA-60 热重差热联用仪，升温速率 10°C/min，参比物为 α -Al₂O₃。

4. 2. 3 催化性能测试

催化活性测试实验在自制内径为 53mm，高 180mm 的圆筒玻璃反应器中进行。将 200ml、10mg/L 亚甲基蓝溶液倒入该反应器，然后加入 0.3g 样品，先用

4. 不同热处理温度对光催化剂 SrBi₂O₄ 催化活性的影响

曝气以及搅拌装置搅拌曝气 30min，接着将反应器放入恒温水槽(25℃)中；高压卤灯(400w)预热 30min，待光强稳定后置于反应器溶液中央。反应 2h 后取样。采用日立 U3010 紫外可见分光光度计在 200-800nm 波长范围内扫描测定亚甲基蓝溶液的吸光度来测定其脱色率。

4. 2. 4 SrBi₂O₄薄膜制备及电化学测试

SrBi₂O₄薄膜电极按文献方法制备，在上述粘稠胶体中以 2mm/s的速度浸渍提拉，150℃烘烤 30min，然后将镀膜钛板在马弗炉中以 2℃/min 分别升温至 400℃、500℃、600℃、700℃、800℃，保温 5h，自然冷却。

通过CHI660A电化学工作站测定薄膜电化学性能，采用三电极体系：饱和甘汞电极为参比电极，Pt电极为对电极，电解液为 0.01mol/L的Na₂SO₄溶液，光源为高压卤灯，入射主波长为 $\lambda=420\text{nm}$ 。

4. 3 结果与讨论

图 4-2 为SrBi₂O₄干胶的差热-热重曲线，样品的失重主要发生在 250℃-480℃，占整个失重的 70%，500℃-700℃略有失重，趋于平衡，800℃基本没有失重。在 200℃-450℃有两个较大的放热峰，第一个放热峰归结为游离态的NH₄NO₃、EDTA的分解放热，第二个放热峰为金属络合物的分解和大量有机物的燃烧。此后在 550℃-700℃出现较的放热峰，为晶化以及晶格调整过程。

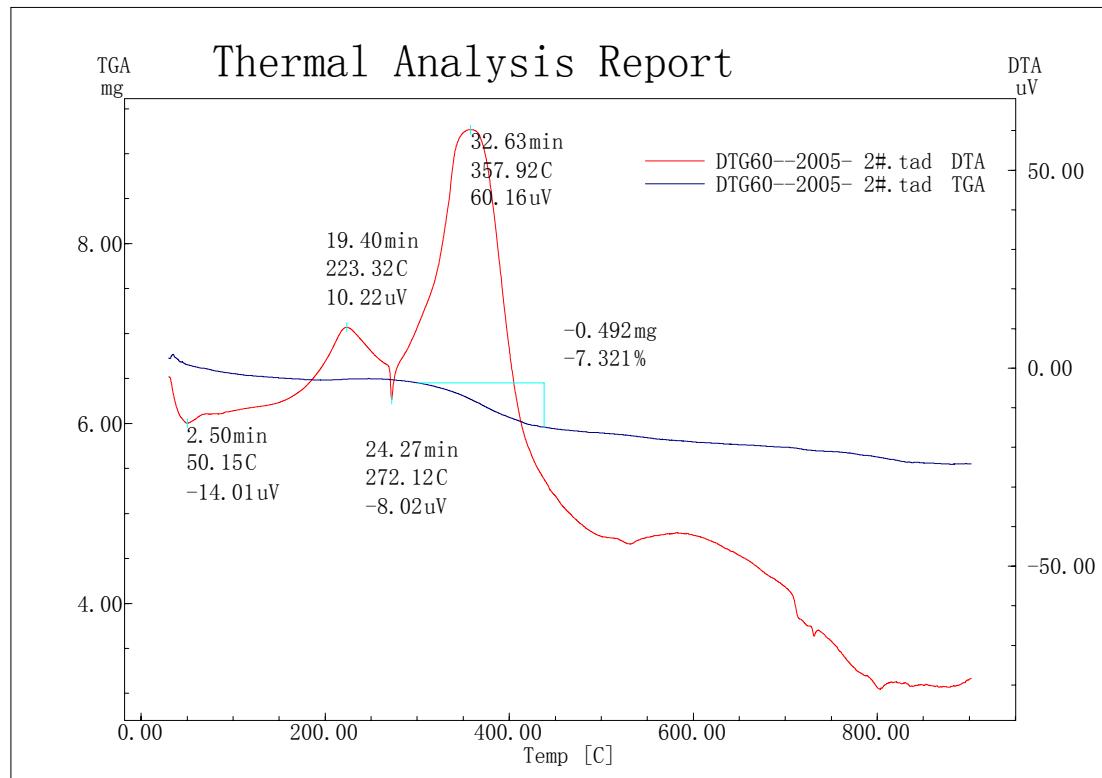


图 4-2 SrBi₂O₄干胶的差热-热重曲线
Fig.4-2 TGA-DTA curves of the SrBi₂O₄ dry gel

从不同温度制备的SrBi₂O₄的XRD图(图 4-3)可以看出：400℃处理的样品，其衍射峰(与ICDD中的SrBi₂O₄标准谱图比较，CAS Number 39-1424)比较弱，说明此时SrBi₂O₄开始有晶型出现，形成了小晶粒与无定型的混合体，此后随着热处理温度的升高，SrBi₂O₄晶型逐渐趋于完整。600℃时，SrBi₂O₄晶型业已大致形成，800℃热处理样品较 700℃的衍射曲线几乎没有新的衍射峰出现，只是有些峰更强，更尖锐。这与差热-热重分析结果相一致。由Scherrer公式D=Kλ/βcosθ(2θ=28.21°处)可计算出 800℃的晶体粒径约为 38.24nm，而 700℃的约为 34.49nm，这表明温度升高，晶型没有太大的变化，但晶粒随之长大。表 4-1 为不同温度处理的SrBi₂O₄的比表面积，从表中可以看出，较低温度制备的SrBi₂O₄比较高温度制备的样品具有更大的表面积。

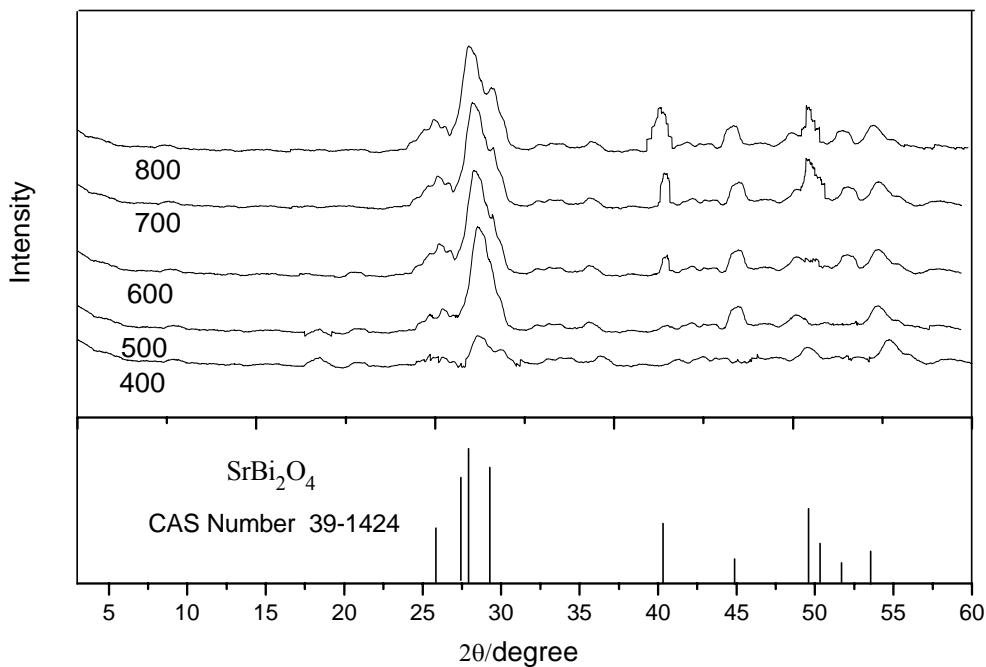


图 4-3 不同温度下热处理的 SrBi_2O_4 的 XRD
Fig.4-3 X-ray diffraction patterns of SrBi_2O_4 at different temperatures

表 4-1 不同温度处理的 SrBi_2O_4 的比表面积
Table4-1 BET Surface Area of SrBi_2O_4 annealed at different temperatures

样品	热处理温度				
	800 °C	700 °C	600 °C	500 °C	400 °C
BET(m^2/g)	1.42	1.58	2.70	2.87	5.38

图 4-4 为采用日立U3010 紫外可见分光光度计测得的 SrBi_2O_4 粉末的漫反射曲线，波长扫描范围为 300nm-800nm，可以看出，不同温度制备的 SrBi_2O_4 的吸收带边均在可见光范围内。由该图可以看出 400 °C 热处理的 SrBi_2O_4 ，吸收带边约在 390nm，而 500 °C 与 600 °C 的 SrBi_2O_4 约在 471nm 及 518nm，700 °C 与 800 °C 制备的 SrBi_2O_4 大致相当，在 590nm 左右。采用文献计算带隙能的方法^[30]，该数据分析方法普遍适用于固体样品^[31]。据 Urbach 规则，确定半导体带隙能的 $\ln \alpha$ (α 为粉末的吸光系数) 的值约在 $\ln 6 - \ln 10$ ^[32] 之间。以相同实验条件的锐钛矿 TiO_2 粉末作基

准, 取其带隙能 $E_g=3.2\text{eV}$ 求得 $\ln\alpha=8.0$, 再利用 $\ln\alpha$ 以及漫反射图谱来确定不同温度热处理的SrBi₂O₄的带隙能。图 4-5 为 $\ln\alpha$ 对应于光子能量 $E=h\nu$ 的曲线, 500°C、600°C、700°C、800°C 制备的SrBi₂O₄之带隙能分别为 2.63eV、2.39eV、2.16eV、2.08eV, 而 400°C 热处理的样品其带隙能约在 3.24eV 左右。因此对于太阳能的利用而言, 800°C 的SrBi₂O₄较 400°C 的SrBi₂O₄更能有效吸收入射光的能量。

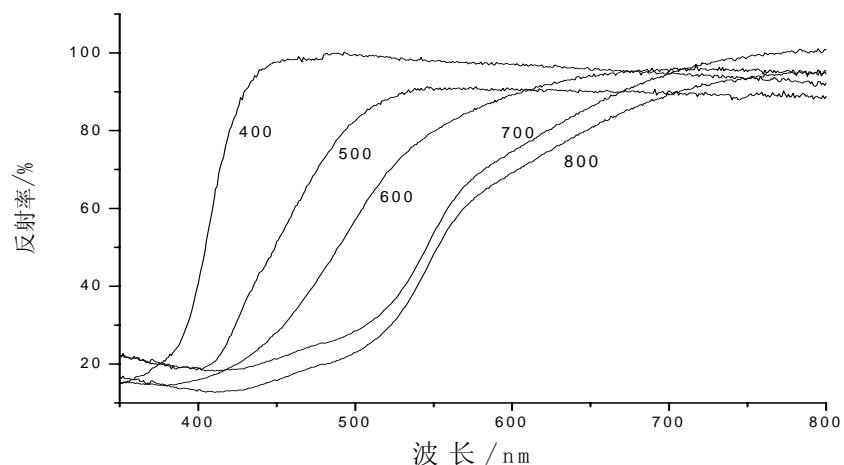


图 4-4 不同温度热处理的SrBi₂O₄的漫反射谱

Fig.4-4 Diffuse reflection spectrums of the SrBi₂O₄ at different temperatures

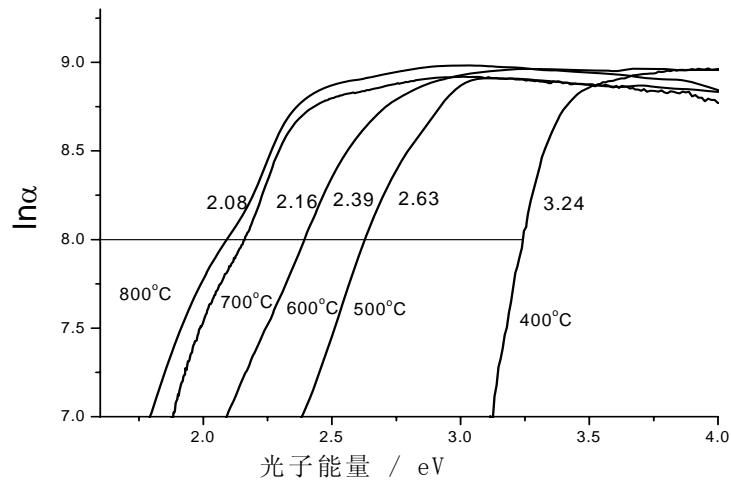


图 4-5 $\ln\alpha$ 与光子能量曲线

Fig.4-5 Plot of $\ln\alpha$ vs. photo energy

不同温度处理的SrBi₂O₄对亚甲基蓝降解后浓度的比较如图 4-6 所示。联系表

4. 不同热处理温度对光催化剂 SrBi₂O₄ 催化活性的影响

4-1, 可以看到, 400℃及500℃制备的产物比表面积相对较大, 降解反而不多, 而600℃的降解比率有显著提升, 比表面积相对较小之700℃、800℃处理的SrBi₂O₄降解了大部分的亚甲基蓝。SrBi₂O₄随着热处理温度的提高, 可见光光催化活性随之提高的原因可能在于: 在较高热处理温度制备的SrBi₂O₄吸收较宽范围的可见光, 光生载流子增多; 而且晶体生长较好, 光生载流子的复合距离增大, 分离效果更好。而800℃热处理的SrBi₂O₄的催化活性较700℃的稍好, 可能是800℃的高温处理, 产生了较多的氧空位^[33]。

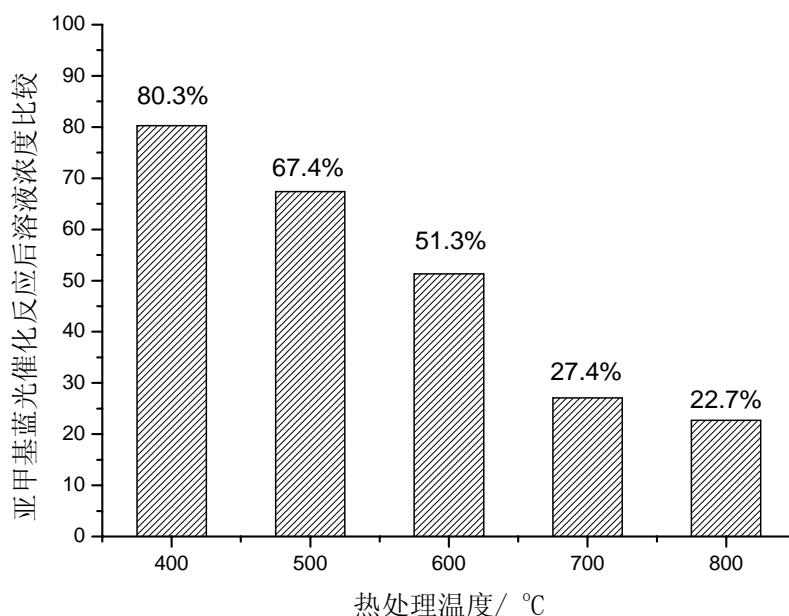


图 4-6 不同温度热处理的SrBi₂O₄在可见光下光催化降解亚甲基蓝效率的比较
Fig.4-6 Comparison of MB photocatalytic degradation by SrBi₂O₄ annealed at different temperatures under visible light irradiation

不同温度处理的SrBi₂O₄薄膜在三电极体系下测得的光电流-时间曲线如图4-7所示。当光源打开瞬间, 由于光诱导电子由价带跃迁至导带立即产生一个阴极光电流信号^[34], 信号强弱反映了半导体薄膜内部电导大小, 说明半导体内部自由载流子的多少。图中400℃制备的薄膜在可见光照射下基本没有产生光生电流, 可能是薄膜内部缺陷太多, 导致光生载流子大多内部复合, 故外部没有光生电流

表现。500℃制备的薄膜开始有光电流信号，500℃、600℃制备的薄膜较700℃、800℃的光电流存在较大差异，可能是一方面因为其光吸收比较少；另一方面，较低温度 SrBi_2O_4 晶型还未完全形成，晶体内缺陷较多而导致光生载流子复合位增多的缘故。可以看出700℃ SrBi_2O_4 晶体电信号与800℃差别不大。这与光催化降解亚甲基蓝的实验结果是一致的。

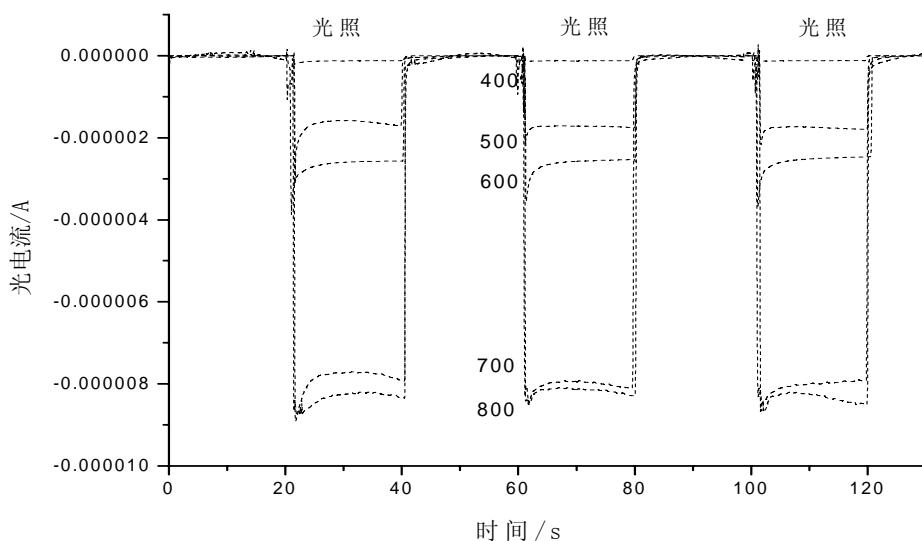


图 4-7 不同温度处理的 SrBi_2O_4 的电流-时间曲线

Fig.4-7 Amperometric i-t curve of SrBi_2O_4 annealed at different temperatures

4.4 小结

采用EDTA络合溶胶-凝胶法制备了新型可见光催化剂 SrBi_2O_4 ，考察了热处理温度对可见光催化活性的影响，随着热处理温度升高，带隙能减小， SrBi_2O_4 吸收可见光范围拓宽；高温处理的 SrBi_2O_4 晶体结构较完整，光生载流子得到较好的分离，表现出较好的可见光活性。

5. SrBi₂O₄与TiO₂钴镍离子掺杂的催化活性的比较

5.1 引言

如何更好的利用太阳能或者说如何使光催化剂向可见光化发展，在上述绪言中提到了科研工作者对TiO₂进行不同元素(金属、非金属)的掺杂，以及制备出新型的可见光催化剂。

目前采用的方法主要有二：一、通过贵金属修饰、半导体复合、金属离子掺杂^{[35][36][37][38]}等；二、寻找制备新型的可见光催化剂。

方法一中，通过文献调研，发现关于掺钴薄膜的报道不多见^{[39][40]}。于是通过实验制备了非均匀掺杂的TiO₂薄膜，发现其活性较纯TiO₂以及均匀掺杂都有很大提高，然后从缺陷的化学平衡和缺陷对晶体的影响^{[41][42]}讨论了Co掺杂TiO₂光催化性能的机理；而对于方法二，在第三章中曾经介绍我们探索制备了一种新型的可见光催化剂MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)，大大提高了对入射光的响应波长范围。现同时对SrBi₂O₄实行掺Co，考察掺Co对SrBi₂O₄催化活性的影响，并初步与TiO₂掺Co引起的活性变化做了简单的分析比较。

5.2 实验部分

5.2.1 Co²⁺掺杂TiO₂薄膜的制备及表征

5.2.1.1 Co²⁺掺杂TiO₂薄膜的制备

1) 钛溶胶的制备

按上述 2.2.3 节中提到文献^[23]所述方法制备溶胶。

2) 掺Co²⁺钛溶胶的制备

按上述 2.3.3 节中所述方法制备Co²⁺钛溶胶。

3) 催化剂薄膜的制备

不同掺杂方式掺杂Co²⁺的TiO₂催化剂薄膜的制备参见 2.3.3 节。

5.2.1.2 Co²⁺掺杂TiO₂薄膜的物理化学表征

A 催化剂的表征

经SEM测定，薄膜厚度为 240nm，与文献^[25]一致。使用RIGAKU D/MAX-IIIA型X射线衍射仪测得TiO₂晶型为锐钛矿，与文献^[43]一致。采用HITACHI公司生产的U-3010 型紫外分光光度仪测定薄膜的光吸收性能。

B 催化剂薄膜的电化学性能表征

掺杂Co²⁺的TiO₂催化剂薄膜的电化学性能表征按 2.6.1 节中所述：TiO₂(Co²⁺)/ITO为工作电极(WE)，铂片(20mm×20mm)为对电极(CE)，饱和甘汞电极为参比电极(SCE)，电解液为 0.01mol/L 的Na₂SO₄溶液。

5.2.1.3 光催化性能试验

该薄膜的光催化活性的测试实验按 2.5.2 节中所述装置及步骤进行。

5.2.2 Co²⁺掺杂SrBi₂O₄的制备及表征

5.2.2.1 Co²⁺掺杂SrBi₂O₄的制备

SrBi₂O₄粉末的制备采用 2.3.1 中所述EDTA络合溶胶-凝胶法。其它比例如0.05%、0.3%、0.5%、0.7%只需初始加入的Co(NO₃)₂溶液比例适当即可。其它均依此步骤，进行即可。

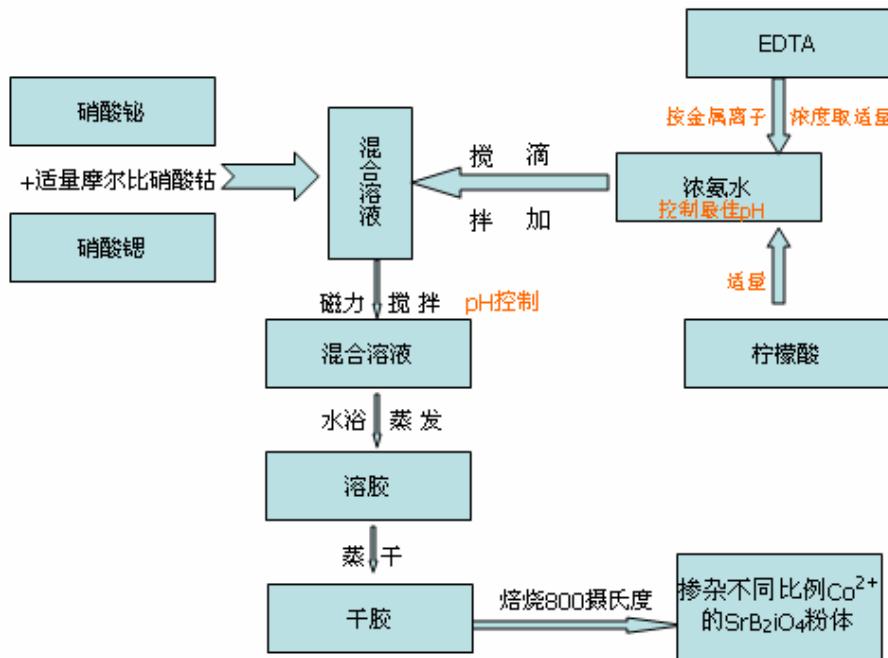


图 5-1 SrBi₂O₄掺杂Co²⁺流程示意图

Fig. 5-1 Sketch map of the preparation of SrBi₂O₄ powders doped with Co²⁺

5.2.2.2 Co²⁺掺杂SrBi₂O₄的表征

A 光吸收性能

测试不同掺杂比例的SrBi₂O₄粉末在紫外-可见光区范围内的漫反射性质。

B 光电化学性质

按上述 5.2.2.1 中所述掺杂 Co^{2+} 浓度为 0.1% 的 SrBi_2O_4 薄膜的制备方法，采用同样面积($20\text{mm} \times 20\text{mm}$)大小的钛板，制备 800°C 热处理的掺杂 Co^{2+} 之 SrBi_2O_4 薄膜。相同步骤可制备其它不同掺杂比例的薄膜。

电化学性能的测试按 2.6.2 中 SrBi_2O_4 薄膜相同的测试条件和方法。

C 光催化活性测试

掺杂 Co^{2+} 的 SrBi_2O_4 粉末光催化剂催化活性测试按 2.5.1 中铋酸盐系列粉末催化剂的活性试验步骤。光源为高压钠灯。

5.3 结果与讨论

5.3.1 掺 Co^{2+} 之 TiO_2 薄膜光催化活性分析

由图 5-2 可以看出，非均匀掺杂的 TiO_2 薄膜效果较纯 TiO_2 好，而均匀掺杂的 TiO_2 薄膜反而较纯 TiO_2 有很大降低，非均匀和均匀掺杂对甲基橙降解的最好效果都出现在 0.1% 这个浓度点，而后来随着掺杂浓度增加，催化效果反而逐渐下降。

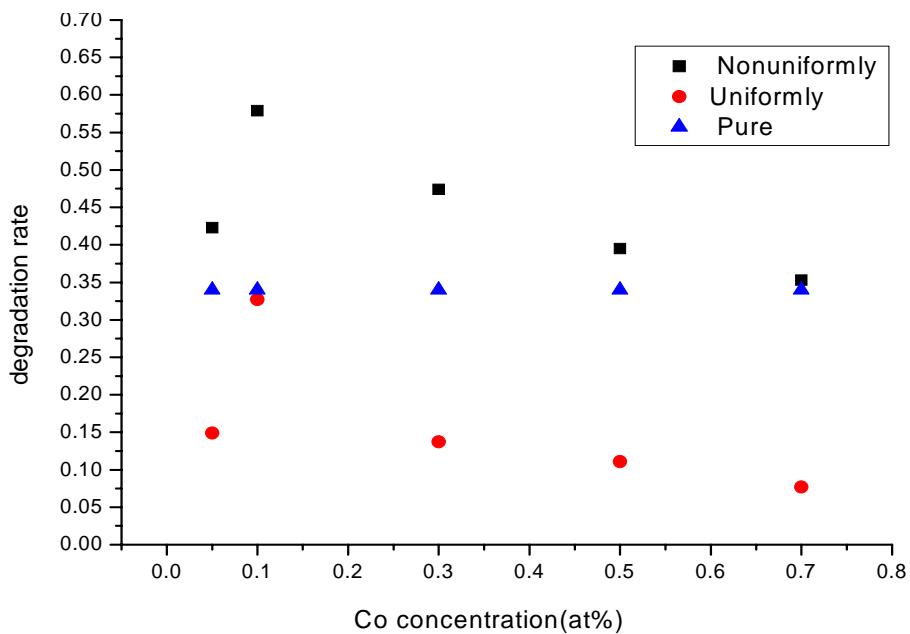


图 5-2 纯TiO₂; 均匀、非均匀掺杂方式下不同掺杂浓度的TiO₂对甲基橙降解的比较
Fig. 5-2 effect of concentration on the degradation rate in different doping modes such as pure nonuniformly and uniformly

5.3.2 掺Co²⁺之TiO₂薄膜光电化学性能分析

图 5-3、5-4 乃在三电极体系下测得的TiO₂薄膜的电流-时间曲线。当光源打开瞬间，由于光诱导电子由价带跃迁至导带立即产生一个阴极光电流信号^[34]，信号强弱反映了半导体薄膜内部电导大小，说明半导体内部自有载流子多少。图 5-3 试验数据显示非均匀掺杂的光电流信号均较纯TiO₂强，且不同浓度的掺杂薄膜信号强弱与光催化效果一致，而图 5-4 则表明非均匀掺杂信号最强，纯TiO₂居中，均匀最弱，这也与光降解实验结果吻合。

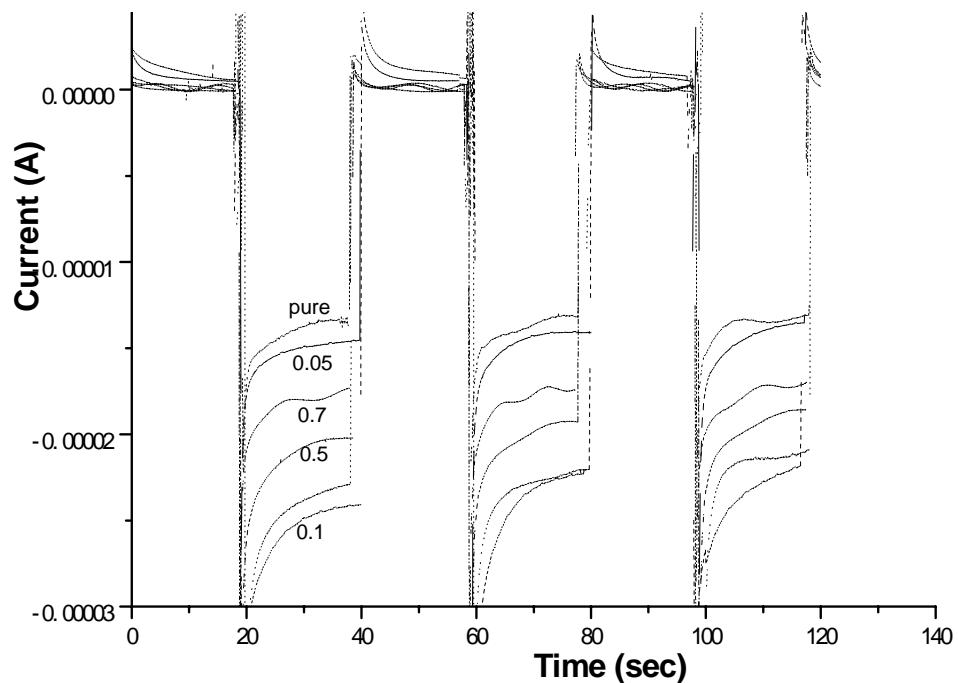


图 5-3 在三电极体系下测得的纯TiO₂以及底掺不同浓度下TiO₂薄膜的瞬时电流-时间曲线

Fig. 5-3 Amperometric i-t curve of different concentration bottom doping films and pure one

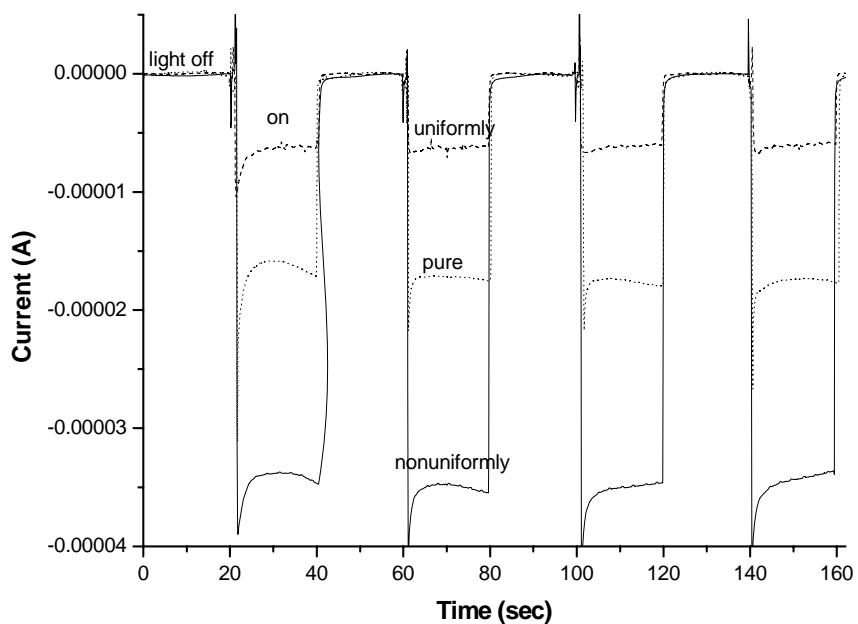


图 5-4 在三电极体系下测得的TiO₂以及 0.1%浓度时不同掺杂方式的瞬时电流-时间曲线

Fig. 5-4 Amperometric i-t curve of different doping modes TiO₂ films and pure one

5.3.3 掺Co²⁺之TiO₂薄膜光吸收性能分析

图 5-5 中所示，非均匀和均匀掺杂薄膜较纯TiO₂薄膜的吸收带边均出现了比较明显的蓝移，这可能是掺杂使得粒子尺寸减小而导致的量子尺寸效应。而尺寸的减小，导致吸收带蓝移量增大^[36]。

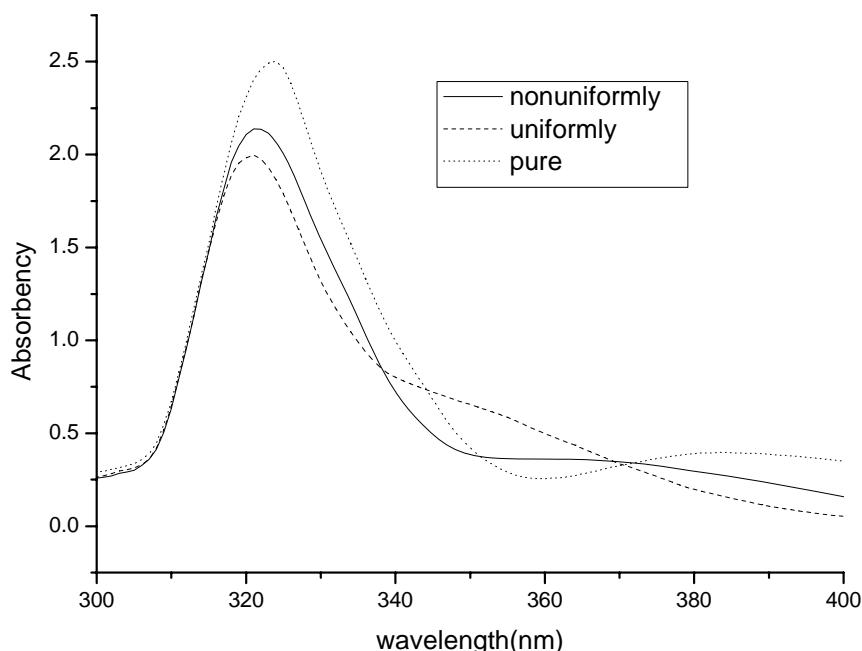


图 5-5 浓度为 0.1%时不同掺杂方式以及纯TiO₂薄膜的吸光度曲线

Fig.5-5 Absorbency curve of doping and pure TiO₂ films (doping concentration = 0.1%)

5.3.4 掺Co²⁺、Ni²⁺之SrBi₂O₄粉末光催化活性分析

利用对亚甲基蓝溶液的降解程度表征催化剂SrBi₂O₄粉末的光催化活性。从表 5-1 中我们可以看出，Co²⁺掺杂的SrBi₂O₄粉末光催化活性并未出现一个稳定的规律，基本在 800 °C 制备的纯SrBi₂O₄粉末上下徘徊(高压钠灯光照 20min，纯SrBi₂O₄对原始浓度 10ppm 的亚甲基蓝溶液降解比率为 83%)。而Ni²⁺掺杂的SrBi₂O₄粉末在浓度为 1% 处有一个波峰，0.5% 处有一个波谷，与传统的掺杂后活性变化趋势有别(只有波峰或者只有波谷)。

表 5-1 掺杂不同浓度金属离子(Co²⁺、Ni²⁺)SrBi₂O₄粉末催化活性比较

Table 5-1 Comparison of SrBi₂O₄ photocatalytic activity doped with metal icons(Co²⁺、Ni²⁺) at different concentrations

浓度	0%	0.3%	0.5%	0.7%	1%	3%	5%	10%
Co ²⁺	83%	90.5%	83.5%	87.2%	84.1%	79.4%	82%	75.7%
Ni ²⁺	83%	81.6%	77.0%	80.1%	98.9%	89.9%	83.8%	83.7%

5.3.5 掺Co²⁺、Ni²⁺之SrBi₂O₄薄膜光电化学性质分析

在以下测定掺杂金属离子的SrBi₂O₄薄膜的光电流i-t曲线中(图 5-6、5-7)我们可以看出, Co²⁺掺杂引起SrBi₂O₄薄膜光电流变化的规律并不明显, 而Ni²⁺掺杂的SrBi₂O₄薄膜出现了两个较大的光电流(掺杂 1%、3%的薄膜), 一个较小的光电流(掺杂 0.5%的薄膜), 较好的验证了光催化活性的实验结果。

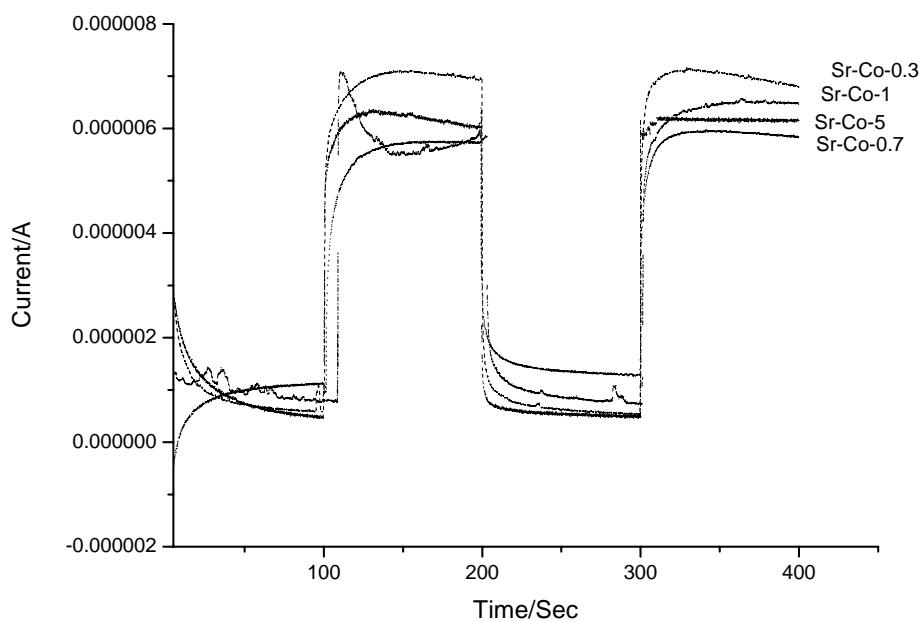
图 5-6 掺杂Co²⁺不同浓度的SrBi₂O₄的光电流图

Fig. 5-6 Amperometric i-t curve of SrBi₂O₄ films doped with Co²⁺ at different concentrations

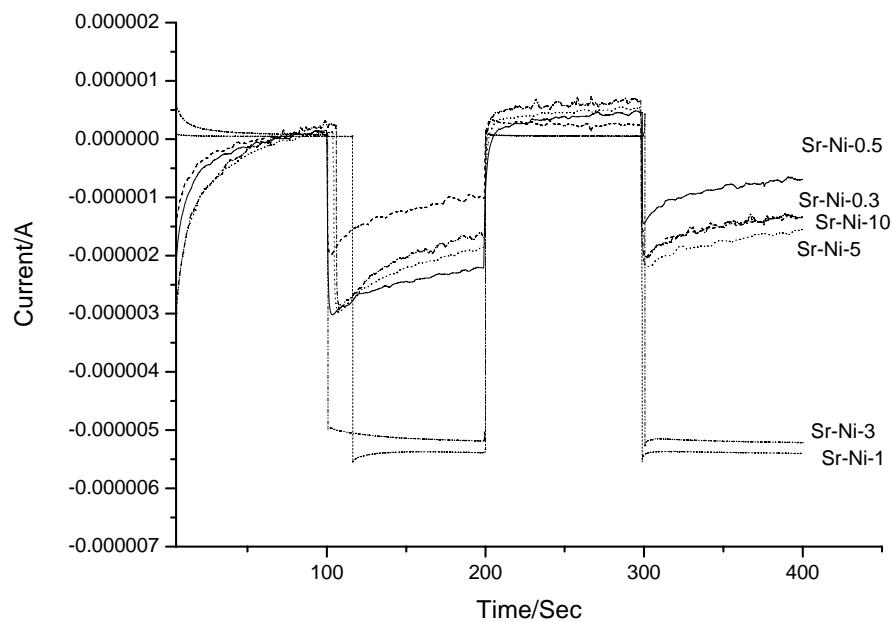


图 5-7 掺杂Ni²⁺不同浓度的SrBi₂O₄的光电流图

Fig. 5-7 Amperometric i-t curve of SrBi₂O₄ films doped with Ni²⁺ at different concentrations

5.3.6 掺Co²⁺、Ni²⁺之SrBi₂O₄粉末漫反射图谱分析

如下两幅掺杂金属离子的SrBi₂O₄粉末的漫反射曲线(5-8, 5-9)中我们可以看出, 对于可见光的吸收阀限, Co²⁺基本没有引起变化; 而Ni²⁺在1%对可见光的吸收略优于纯SrBi₂O₄, 0.3%、0.7%处略劣于纯SrBi₂O₄, 这个可能会导致Ni²⁺掺杂的薄膜在催化降解亚甲基蓝溶液的时候出现我们所见的规律。

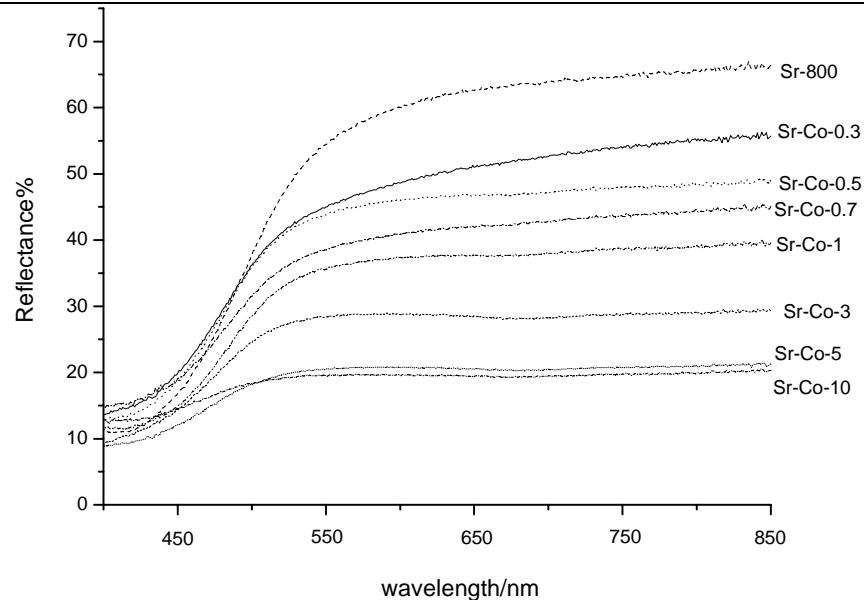


图 5-8 掺杂Co²⁺不同浓度的SrBi₂O₄粉末的漫反射图谱

Fig. 5-8 Reflectance curve of SrBi₂O₄ films doped with Co²⁺ at different concentrations

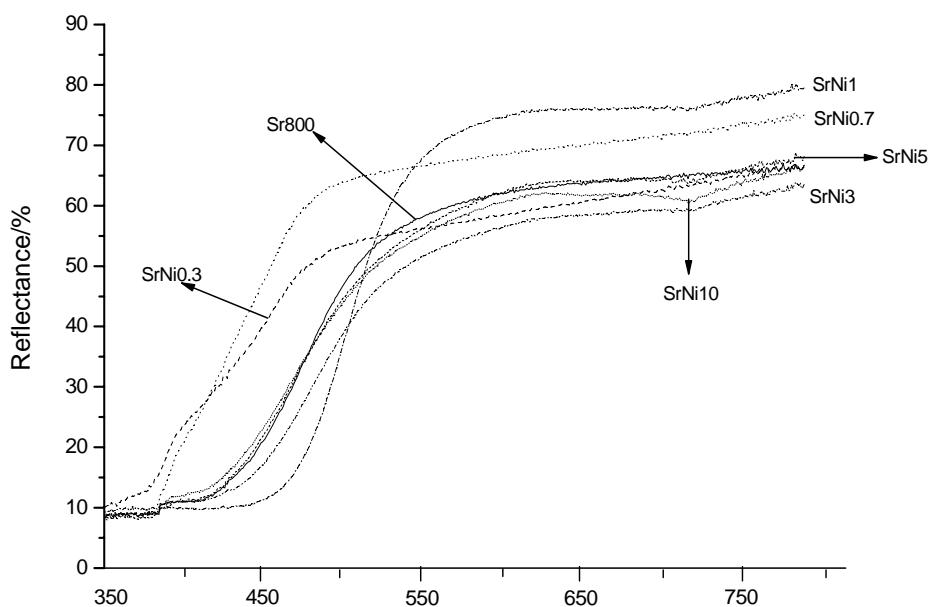


图 5-9 掺杂Ni²⁺不同浓度的SrBi₂O₄的漫反射图谱

Fig. 5-9 Reflectance curve of SrBi₂O₄ films doped with Co²⁺ at different concentrations

5.4 比较及小结

在离子型晶体中，正负离子电负性相差较大，这时，掺杂过程中能量的因素是决定性的，杂质离子应该进入与它电负性相近的离子的位置上去。TiO₂晶体中在O²⁻半径140pm，电负性3.44，Ti⁴⁺半径68pm，电负性1.54。而Co²⁺半径72pm，电负性1.88，其半径与Ti⁴⁺半径基本相当，电负性介于Ti⁴⁺与O²⁻之间，因此会取代Ti⁴⁺，形成取代杂质缺陷Co_{Ti}，这个缺陷在整个晶体看来是形成了一个负电中心，属于受主缺陷。其附近存在两个正空穴，这两个正空穴被缺陷的负电中心松弛的束缚着，使得缺陷的能级处于价带顶之上的禁带中。该缺陷的区域能级和价带顶之间的能量差E_a。TiO₂自身是一种阴离子空位型的非化学计量化合物，晶体中氧空位浓度的范围较大，形成本征缺陷，该本征缺陷为施主缺陷。其能级位于导带底之下的禁带中，和导带底之间的能差为E_d。受主缺陷即杂质缺陷Co_{Ti}所需求的电子除了由固体的价带提供之外，还可以与一个施主缺陷(本征的或杂质的)缔合而得到一个电子^[41]。在均匀掺杂的TiO₂晶体薄膜中，两种缺陷分布亦均匀。光辐射时，入射光子能量达到E_d-E_a水平时致使杂质缺陷Co_{Ti}可能更倾向于与TiO₂晶体的本征缺陷缔合而不是从晶体价带中得到电子，这样造成晶体中载流子数目大大减少，其在电化学试验测得的开路电位数据上得到体现。空穴大大减少，从而在降解甲基橙时光催化活性明显低于纯TiO₂薄膜。但是在非均匀掺杂的TiO₂晶体薄膜中，在烧结过程中，杂质缺陷Co_{Ti}会有扩善，这样形成一个浓度梯度，但最终两种缺陷还是有个界线，结果就是两种缺陷缔合的几率降低了。光辐射时，入射光子能量大于E_d和E_a，杂质缺陷电离空穴到价带(相应的就是一个价带中的电子受到激发到价带顶上的缺陷形成的局域能级上去。使原来束缚在那里的空穴消灭掉。)，本征缺陷电离电子到导带，空穴和电子都可以成为载流子，因此晶体中载流子数目多于纯TiO₂薄膜，在光降解甲基橙的试验中表现为非均匀掺杂的TiO₂薄膜活性普遍高于纯TiO₂薄膜。

关于为何存在一个最佳浓度的试验现象,用缺陷的化学平衡很好解释^[42]:根据化学热力学规律,在晶体中生成一摩尔缺陷时所引起的自由能的改变如下所示:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_v - T \Delta S_k \quad \text{式 (5-1)}$$

式中 ΔH_f 为一摩尔缺陷的生成焓, ΔS_v 是位于一摩尔缺陷周围的原子的振动熵的变化, ΔS_k 是由于体系混乱度的增大引起的结构熵的变化(即混合熵)。如果晶体中生成点缺陷是一个自发过程,则过程的 ΔG_f 必须小于零,在晶体中要把点阵上的一个原子或者离子去掉,或者将一个原子或者离子引进到点阵的格位位置或间隙位置,总是需要一定外界能量的,因此, $\Delta H_f > 0$ 。一般来说振动熵变很小,每摩尔不超过几个卡。因此式中能决定 ΔG_f 符号的是结构熵那一项 ΔS_k 。 S_k 代表着体系趋向最大混乱度的程度:

$$S_k = k \ln W \quad \text{式 (5-2)}$$

W 为热力学几率,晶体中的缺陷导致结构熵的增大。当晶体中有缺陷生成时,随着晶体中缺陷浓度 n 的增加,晶体的能量(ΔH_f)线性的增大,而结构熵却是缺陷浓度的指数函数,因此造成的结果是:晶体自由能随着缺陷浓度的增大先是降低然后继续增大,那么在这个转折点对应于缺陷的最大浓度。那么就是说随着掺杂浓度的增加,自由能的极小值在本试验中于掺杂浓度为 0.1% 时实现,而随着掺杂浓度再度增加,自由能增大,自由能变大于零,因而不会有新的缺陷自发生成。在最佳点 0.1 处,缺陷浓度最大,因而导致光照时载流子浓度最大,这在光电流以及开路电位的实验中也有验证。

从实验结果来看,Co²⁺的掺杂可能对SrBi₂O₄的晶体类型以及电子结构没有改变或者改变不大,但是为何原子序数、电子结构与Co²⁺相近的Ni²⁺对SrBi₂O₄掺杂,会对SrBi₂O₄催化活性和光吸收性质发生较大的影响,这个有待深入研究。

6. 结论

1 主要结论

本文运用EDTA络合溶胶-凝胶法制备了系列新型可见光催化剂 MBi_2O_4 (M=Mg、Ca、Sr、Ba)；其中对 SrBi_2O_4 实行了金属离子(Co^{2+} 、 Ni^{2+})掺杂，并与前期工作 Co^{2+} 控制掺杂 TiO_2 薄膜做了对比。借助XRD、SEM、UV-vis、差热-热重联用仪、比表面测定仪、电化学工作站、自制催化降解装置等对催化剂的性能进行了表征。主要考察了系列光催化剂 MBi_2O_4 催化活性随不同金属离子的变化规律；不同热处理温度、pH值等其它制备条件对 SrBi_2O_4 催化活性的影响；掺杂金属离子(Co^{2+} 或 Ni^{2+})对 TiO_2 以及 SrBi_2O_4 催化活性的影响比较。得出以下结论：

- (1) MgBi_2O_4 、 CaBi_2O_4 、 SrBi_2O_4 、 BaBi_2O_4 系列光催化剂在可见光照射下，对亚甲基蓝均显示良好降解活性，随着M离子半径增大，催化活性有递减的趋势。可能原因是离子半径的增大引起了催化剂晶格以及内部电子结构的变化。
- (2)氨水的用量对混合溶液的pH值有着显著的影响，用量过少，发生沉淀析出现象，这是由于pH值过低，EDTA溶解度过小而析出；用量过多，导致氨与金属离子的竞争络合，使得溶液溶胶化温度升高；并不能以EDTA是否完全溶解为判定标准，EDTA与金属离子络合时释放出 H^+ ，从而使溶液pH降低，导致EDTA溶解度过小而析出。因此EDTA与氨水的最佳用量比经多次实验确定为1: 3.5。

随着热处理温度升高， SrBi_2O_4 带隙能减小，吸收可见光范围拓宽；高温处理的 SrBi_2O_4 晶体结构较完整，光生载流子得到较好的分离，表现出较好的可见光活性。

(3)采用溶胶凝胶法制备的Co²⁺非均匀掺杂的TiO₂薄膜催化活性明显优于纯TiO₂薄膜；相反均匀掺杂Co²⁺的薄膜催化活性劣于纯TiO₂薄膜。两种不同掺杂方式的最佳掺杂浓度均为0.1%。非均匀掺杂的TiO₂薄膜在掺杂浓度为0.1%时，催化降解甲基橙的效果最优；瞬时光生电流最强。

掺杂不同浓度Co²⁺的SrBi₂O₄与初始SrBi₂O₄比较催化活性影响不大，漫反射曲线及光电流曲线均显示出此结果。同时Ni²⁺掺杂SrBi₂O₄则显示：较小浓度的掺杂(0.1%、0.3%、0.7%)使得SrBi₂O₄催化活性有所降低，而掺杂浓度为1%时催化活性反而高于初始SrBi₂O₄，到掺杂浓度为5%、10%时活性与初始相当。

2 创新点

在对TiO₂薄膜进行非均匀控制掺杂Co²⁺以提高其催化性能的同时，探索并制备出了系列新型可见光催化剂MBi₂O₄(M=Mg、Ca、Sr、Ba)。对该系列催化剂的合成条件作了进一步优化及探讨，并尝试了对SrBi₂O₄的初步改性。

7. 参考文献

- [1] Carp O, Huisman C.L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J] Progress in Solid State Chemistry, 2004, 32 (33) :177.
- [2] Fujishim A, Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J] Nature, 1972, 238:37-38.
- [3] John H. Carey, John Lawrence, Helle M.Tosine. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions [J] Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1976, 16:697-701.
- [4] Steven N.Frank, Allen J.Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders [J] The Journal of Physical Chemistry, 1977, 81:1484-1486.
- [5] David F.Ollis, Chen-Yung Hsiao, Lely Budiman, et al. Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes [J] Journal of Catalysis, 1984, 88:89-96.
- [6] Ann Lorette Pruden, David F.Ollis. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water [J] Journal of Catalysis, 1983, 82:404-417.
- [7] ChenYung Hsiao, Chung Li Lee, David F.Ollis. Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH_2Cl_2), chloroform (CHCl_3), and carbon tetrachloride (CCl_4) with illuminated TiO_2 photocatalyst [J] Journal of Catalysis, 1983, 82:418-423.

- [8] Fujishima A, Ohtsuki J, Yamashita T, et al. Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface. *Photomed Photobiol*, 1986, 8:45.
- [9] Masakazu Anpo; Hiromi Yamashita; Yuichi Ichihashi; et al., Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on various titanium oxide catalysts [J] *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, 396:21-26.
- [10] Zheng Huang, Pin Ching Maness, Daniel M. Blake, et al. Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis [J] *Journal of Solar Energy Engineering*, 1997, 119:85-91.
- [11] 徐用军, 陈福明, 朱明阳. 二氧化碳还原技术的研究进展 [J] *化工进展*, 1995, 3:22-27.
- [12] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, et al. Light induced amphiphilic surface [J] *Nature* 1997, 388:431-432.
- [13] Hoffmann M.R, Martin S.T, Wonyong Choi, et al. Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis [J] *Chemical Review*, 1995, 95:69-96.
- [14] Fujishima A, Tata N.Rao, Donald A.tryk. Titanium dioxide photocatalysis [J] *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, 1(1):10-18.
- [15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides [J] *Science*, 2001, 293:269-271.
- [16] Zhigang Zou, Jinhua Ye, Kazuhiro Sayama, et al. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst [J] *Nature*, 2001, 414:625.
- [17] J Ye, Z Zou, M Oshikiri, et al. New visible light driven semiconductor photocatalysts and their applications as functional eco-materials [J] *Materials Science Forum*. 2003, 423-425:825-830.
- [18] Defa Wang, Zhigang Zou, Jinhua Ye. A novel series of photocatalysts

7.参考文献

- M_{2.5}VMoO₈(M=Mg、Zn) for O₂ evolution under visible light irradiation [J] Catalysis Today, 2004, 93-95:891-894.
- [19] Jinhua Ye, Zhigang Zou, Mitsutake Osi Hikiri, et al. A novel hydrogen-evolving photocatalyst InVO₄ active under visible light irradiation [J] Chemical Physics Letters, 2002, 356:221-226.
- [20] 吴兴惠, 赵景畅, 柳清菊. 光催化剂可见光化研究进展 [J] 云南大学学报, 2003, 25(3):232-239.
- [21] 翟永清, 姚子华, 丁士文等. EDTA络合溶胶-凝胶法制备La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ [J] 稀有金属, 2002, 26:69.
- [22] 翟永清, 姚子华, 丁士文等. EDTA络合溶胶-凝胶法制备Y₂O₃: Eu纳米晶 [J] 无机材料学报, 2003, 18:439-440.
- [23] 李新军, 李芳柏, 古国榜. 磁性纳米光催化剂的制备及其光催化性能[J] 中国有色金属学报, 2001, 11(6):971.
- [24] Ying Yang, Xinjun Li, Juntao Chen. Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO₂ [J] Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004, 163(3):517-522.
- [25] Michikazhu Hara, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, et al. Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation [J] Catalysis today, 2004, 90:313-317.
- [26] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J] Nature, 1972, 238:37-38.
- [27] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J] Chemical Reviews, 1995, 95:69-74.
- [28] A.A.Belhekar, S.V.Awate, R. Anand. Photocatalytic activity of titania modified

mesoporous silica for pollution control [J] Catalysis Communications, 2002, 3(10):453-456.

[29] Junwang Tang, Zhigang Zou, Masahiko Katagiri and et al.. Photocatalytic degradation of MB on MIn₂O₄ (M=alkali earth metal) under visible light: effects of crystal and electronic structure on the photocatalytic activity [J] Catalysis Today, 2004, 93-95:885-888.

[30] Claudius Kormann, Detlef W.Bahnemann, Michael R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide [J] Journal of Physical Chemistry, 1988, 92: 5196-5201.

[31] Myung Seok Jeon, Woo Sug Yoon, Hyunku Joo and et al. Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst [J] Applied Surface Science 2000, 165:209-216.

[32] N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-crystalline Materials [A]. Oxford: Clarendon Press, 1971:270-291.

[33] 范素华, 龚红宇. A 位施主掺杂对液相合成(SrPb) TiO₃ 基陶瓷热敏特性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 5:641-645.

[34] Fuxing Ye, Akira Ohmori, Changjiu Li. New approach to enhance the photocatalytic activityof plasma sprayed TiO₂ coatings using p-n junctions[J] Surface and Coatings Technology,2004, 184(2-3):233-238.

[35] 王俊刚, 李新军, 郑少健等. 铂非均匀掺杂二氧化钛薄膜的光催化性能 [J] 化学学报, 2005, 63(7):592-596.

[36] 冯良荣,谢位国,吕绍洁等. 纳米TiO₂催化剂微晶结构对光催化反应的影响 [J] 中国科学B辑, 2001, 31(6):540.

7.参考文献

- [37] 许宜铭, 朱志杰, 陈文星等. 苯酚和氯苯酚的Pt/TiO₂催化降解 [J] 应用化学, 1991, 8(6):28-32.
- [38] 李芳柏, 古国榜. 太阳能多相光催化法在废水处理中的应用研究评述 [J] 太阳能学报, 1999, 20(2):222-225.
- [39] Mitsunobu Iwasaki, Masayoshi Hara, Hiroaki Kawada, et al.. Colbat ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light [J] Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 224:202-204.
- [40] 张前程, 张凤宝, 张国亮等. 超细Co/TiO₂和Ce/TiO₂的制备及光催化性能 [J] 精细化工, 2003, 20:227-229.
- [41] 苏勉曾. [B] 固体化学导论, 128-131, 150-170 北京大学出版社, 1987.
- [42] 黄昆, 韩汝琦. [B] 固体物理学, 351~356, 286-291, 高等教育出版社, 1985.
- [43] 陈俊涛, 李新军, 杨莹. 稀土元素掺杂对TiO₂薄膜光催化性能的影响 [J] 中国稀土学报(催化专辑), 2003, 21:67.

8. 攻读硕士学位期间撰写论文

刘良军，李新军，郑少健等《热处理温度对SrBi₂O₄可见光光催化活性的影响》，*太阳能学报*，已接受，待出版

9. 致谢

本学位论文乃在导师李新军研究员之悉心指导下完成。从论文选题、方案设计到论文终稿，李老师给予我诸多指点和帮助。感谢导师这三年来对我的指导和关怀。在此，向导师致以我深深的谢意。

同时，实验室诸位同仁：郑少健高工、冯满枝工程师、樊俊林、于华、郑金玉、王彦明在具体实验工作中给予了热情的帮助和支持，表示感谢。

另外我要对女友 Aimee 表示感谢，她的支持是我前进的动力。

刘良军

2006-5-29