(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111468090 A
(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 201910063333.1

(22)申请日 2019.01.23

(71)申请人 阜阳师范学院
地址 236037 安徽省阜阳市清河西路100号

(72)发明人 李慧泉 金晓艳 管清梅 郝扶影 柴兰兰 崔玉民 王洪刚

(74)专利代理机构 北京康思博达知识产权代理事务所(普通合伙) 11426
代理人 路永斌 刘冬梅

(51)Int.Cl.
B01J 21/18(2006.01)
C02F 1/30(2006.01)
C02F 1/32(2006.01)
C02F 101/30(2006.01)
C02F 101/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

高效TiO_2光催化剂的制备及其在水体污染物降解中的应用

(57)摘要

本发明提供了高效TiO_2光催化剂的制备及其在水体污染物降解中的应用,通过以碳纳米球为模板,分别用钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯作为钛源,制备了高效TiO_2光催化剂;并采用X射线粉末衍射(XRD)、光致发光光谱(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)等手段对样品进行了表征,并探索了其利用本发明的光催化反应系统装置对水体中罗丹明B和硝基苯两种代表性污染物的光催化降解性能,其降解率分别可达91.7%,83.4%。

CN 111468090 A

1.一种高效TiO_2光催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

步骤1,制备碳纳米球;

步骤2,制备TiO_2光催化剂。

2.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1包括以下步骤:

步骤1-1,将碳氢化合物溶于溶剂I,混合均匀;

步骤1-2,加热反应;

步骤1-3,后处理,得到碳纳米球。

3.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,

步骤1-1中,所述碳氢化合物选自蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、麦芽三糖;

所述溶剂I选自蒸馏水、去离子水、纯净水,优选为蒸馏水;

步骤1-2中,所述加热的温度为140～180℃;

步骤1-3中,所述后处理包括离心、洗涤、干燥。

4.根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,

步骤1-1中,所述碳氢化合物为葡萄糖;所述溶剂I为蒸馏水;

步骤1-2中,加热的温度为160℃。

5.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2包括以下步骤:

步骤2-1,将钛源分散于溶剂II中,混合均匀;

步骤2-2中,向步骤2-1中加入步骤1制得的碳纳米球,并搅拌加热反应;

步骤2-3中,焙烧,得到TiO_2光催化剂。

6.根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,步骤2-1中,所述钛源为钛酸四正丁酯和/或钛酸四异丙酯;所述溶剂II为醇类,优选选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇;

步骤2-2中,所述加热的温度为30～60℃;

步骤2-3中,焙烧的温度为250～350℃。

7.根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤2-1中,还加入冰醋酸和/或水;

步骤2-2中,加热的温度为40℃;

步骤2-3中,还包括二次焙烧,焙烧的温度为400～600℃;

制备得到的TiO_2光催化剂的XRD谱图中,在25.15°、37.92°、48.11°、53.62°、54.98°、62.76°、68.79°、70.14°和74.99°有尖锐的衍射峰。

8.根据权利要求1至7之一所述的制备方法制备的高效TiO_2光催化剂的用途,其特征在于,其应用于光催化降解污染废水。

9.根据权利要求8所述的用途,其特征在于,其用于对含有罗丹明B和/或硝基苯的废水的降解,优选对含罗丹明B或硝基苯的废水的降解。

10.一种光催化反应系统装置,优选用于权利要求8或9所述的降解污染废水,其特征在于,所述光催化反应系统装置包括反应器(9)和安设在反应器(9)内和/或外侧的紫外灯(10),所述紫外灯(10)用于给反应器(9)提供紫外光。

高效TiO_2光催化剂的制备及其在水体污染物降解中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及光催化剂领域，特别涉及一种治理废水污染的新颖光催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前，水体污染治理主要通过沉淀法，吸附法，微生物法、过滤法等进行处理。但是这些处理方法存在成本较高、反应时 间较长、易产生二次污染等问题。

[0003]

[0004] 由此可见，寻找一种简单、高效、快速、低廉、环保的水体污染治理方法成为目前的一个研究热点。

[0005] 而光催化化技术在近些年来引起了研究者的广泛兴趣。利用光能实现环境净化和产生清洁能源的新型方法称为光催化技术。因为二氧化钛(TiO_2)具有光催化活性、稳定性高、价廉、无毒等特点而备受人们青睐，TiO_2是最具应用潜力的新型功能光催化材料。

[0006] 然而，由于二氧化钛禁带宽度大(E_g＝3.0～3.2eV)，仅局限于吸收紫外光区域光，而在太阳光中紫外光仅占不足5％，对太阳能利用率很低，另外，其光生电子-空穴易于复合，这在很大程度上抑制了二氧化钛应用。

[0007] 为了提高TiO_2的催化活性，人们研究了很多的改性方法。比如，复合半导体、贵金属沉积、离子修饰、非金属掺杂等，掺杂剂在TiO_2中的存在形态及含量对光催化剂表面光生电子与空穴的复合产生强烈影响，从而影响了TiO_2光催化反应活性。

[0008] 这些研究都取得了一定的进展，然而对于二氧化钛对水体中罗丹明B和/或硝基苯两种污染物的光催化降解性能的研究仍未见报道。

发明内容

[0009] 为了解决上述问题，本发明人进行了锐意研究，结果发现：高效TiO_2光催化剂的制备及其在水体污染物降解中的应用，通过以碳纳米球为模板，分别用钛酸四正丁酯和钛酸四异丙酯作为钛源，制备了高效TiO_2光催化剂；并采用X射线粉末衍射 (XRD)、光致发光光谱(PL)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS) 等手段对样品进行了表征，并探索了其利用本发明的光催化反应系统装置对水体中罗丹明B和硝基苯两种代表性污染物的光催化降解性能，其降解率分别可达91.7％，83.4％；本发明提供的光催化反应系统装置结构简单，容易操作，从而完成了本发明。

[0010] 本发明的目的在于提供以下方面：

[0011] 第一方面，本发明提供一种高效TiO_2光催化剂的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

[0012] 步骤1，制备碳纳米球；

[0013] 步骤2，制备TiO_2光催化剂。

[0014] 其中，步骤1包括以下步骤：

[0015] 步骤1-1,将碳氢化合物溶于溶剂I,混合均匀;

[0016] 步骤1-2,加热反应;

[0017] 步骤1-3,后处理,得到碳纳米球。

[0018] 其中,步骤2包括以下步骤:

[0019] 步骤2-1,将钛源分散于溶剂II中,混合均匀;

[0020] 步骤2-2中,向步骤2-1中加入步骤1制得的碳纳米球,并搅拌加热反应;

[0021] 步骤2-3中,焙烧,得到TiO_2光催化剂。

[0022] 第二方面,本发明还提供一种上述第一方面所述方法制得的TiO_2光催化剂的用途,其应用于光催化降解污染废水。

[0023] 第三方面,本发明还提供一种光催化反应系统装置,优选用于第二方面所述的降解污染废水,所述光催化反应系统装置包括反应器9和安设在反应器9内和/或外侧的紫外灯10,所述紫外灯10用于给反应器9提供紫外光。

附图说明

[0024] 图1示出实施例1～2产品的XRD衍射图谱;

[0025] 图2示出实施例1～2产品的紫外-可见光谱图;

[0026] 图3示出实施例1～2产品的光致发光光谱图;

[0027] 图4(1)示出实施例1～2产品以及对比例1～3产品、以及对比例4中对罗丹明B的光催化降解曲线;

[0028] 图4(2)示出实施例1～2产品对硝基苯的光催化降解曲线;

[0029] 图5示出本发明提供的光催化反应系统装置示意图。

具体实施方式

[0030] 下面通过对本发明进行详细说明,本发明的特点和优点将随着这些说明而变得更为清楚、明确。

[0031] 以下详述本发明。

[0032] 根据本发明的第一方面,提供一种高效TiO_2光催化剂的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0033] 步骤1,制备碳纳米球;

[0034] 步骤2,制备TiO_2光催化剂。

[0035] 在一种实施方式中,步骤1包括以下步骤:

[0036] 步骤1-1,将碳氢化合物溶于溶剂I,混合均匀;

[0037] 步骤1-2,加热反应;

[0038] 步骤1-3,后处理,得到碳纳米球。

[0039] 在一种优选的实施方式中,步骤1-1中,所述碳氢化合物选自蔗糖、葡萄糖、麦芽糖、麦芽三糖;

[0040] 所述溶剂I选自蒸馏水、去离子水、纯净水,优选为蒸馏水;

[0041] 步骤1-2中,所述加热的温度为140～180℃;

[0042] 步骤1-3中,所述后处理包括离心、洗涤、干燥。

[0043] 在进一步优选的实施方式中，步骤1-1中，所述碳氢化合物为葡萄糖；所述溶剂I为蒸馏水；

[0044] 步骤1-2中，加热的温度为160℃；加热反应时间为15～25h，如20h。

[0045] 步骤1-3中，洗涤用溶剂I′包括无水乙醇和蒸馏水；干燥温度为70～90℃，如80℃。

[0046] 在进一步优选的实施方式中，所述碳水化合物葡萄糖的质量与溶剂I的体积比为8g：(40～80)mL。

[0047] 本发明人发现，本发明制备的碳纳米球形貌粒径均一，作为模板，所制得TiO_2光催化剂产品的形貌粒径均一，比表面积更大，使得TiO_2光催化剂光催化性能更优异。

[0048] 在一种实施方式中，步骤2包括以下步骤：

[0049] 步骤2-1，将钛源分散于溶剂II中，混合均匀；

[0050] 步骤2-2中，向步骤2-1中加入步骤1制得的碳纳米球，并搅拌加热反应；

[0051] 步骤2-3中，焙烧，得到TiO_2光催化剂。

[0052] 在一种优选的实施方式中，步骤2-1中，所述钛源为钛酸四正丁酯和/或钛酸四异丙酯；所述溶剂II为醇类，优选选自甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇；更优选为乙醇，进一步优选为无水乙醇；

[0053] 在进一步优选的实施方式中，步骤2-1中，所述钛源的质量与溶剂II的体积比为1g：(1～4)mL；如1g:2mL。

[0054] 步骤2-2中，所述加热的温度为30～60℃；

[0055] 步骤2-3中，焙烧的温度为250～350℃；如300℃；焙烧时间为2h。

[0056] 在进一步优选的实施方式中，步骤2-1中，还加入冰醋酸和 /或水；本发明人发现，加冰醋酸和水是使钛源的水解速度减慢一些；更优选为加入冰醋酸和水；所述水为蒸馏水；

[0057] 所述钛源的质量与所述冰醋酸的质量比为(2～6)：1，更优选为(3～5)：1；

[0058] 在进一步优选的实施方式中，步骤2-1中，所述钛源与所述水的质量比为(3～8)：1，更优选为(4～7)：1。

[0059] 步骤2-2中，加热的温度为40℃；加热反应时间为10～48h，如24h；

[0060] 在进一步优选的实施方式中，步骤2-2中，所述钛源的质量与所述碳纳米球的质量比为(3～8)：0.3，更优选为(3.5～7.5)： 0.3。

[0061] 步骤2-3中，还包括二次焙烧，焙烧的温度为400～600℃，如500℃焙烧3h；

[0062] 在更进一步优选的实施方式中，步骤2-3中，焙烧时的升温速率为3～12℃/min，优选为4～11℃/min，如5.5℃/min。

[0063] 在更进一步优选的实施方式中，步骤2-3中，焙烧之前，将步骤2-2得到的体系降至室温，然后干燥，研磨至细粉末。

[0064] 本发明制得的TiO_2光催化剂的XRD谱图中，在25.15°、37.92°、48.11°、53.62°、54.98°、62.76°、68.79°、70.14°和74.99°位置有尖锐的衍射峰。

[0065] 本发明制得的TiO_2光催化剂的平均粒径为16～18nm，如17.4 nm、16.3nm。

[0066] 本发明制得的TiO_2光催化剂的紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS)中，在200-400nm范围内均出现了强烈的吸收，表明所合成的TiO_2样品对紫外光的吸收性能很强，这就有利于提高其紫外光催化活性。并且，随着晶粒尺寸的减少，TiO_2光催化剂的吸收边出现明显的蓝移现象。

[0067] 本发明制得的TiO_2光催化剂的光致发光光谱中，在440nm 左右处存在发射峰。

[0068] 根据本发明的第二方面，提供一种第一方面制备的高效 TiO_2光催化剂的用途，其应用于光催化降解污染废水。其优选用于含有罗丹明B和/或硝基苯的废水的降解，更优选对含罗丹明B或硝基苯的废水的降解。

[0069] 根据本发明的第三方面，提供一种光催化反应系统装置，优选用于第二方面所述的降解污染废水，所述光催化反应系统装置包括反应器9和安设在反应器9内和/或外侧的紫外灯10，所述紫外灯10用于给反应器9提供紫外光，如图5所示。

[0070] 本发明中，参照图5所示，所述光催化反应系统装置还包括氧气瓶1、臭氧发生器2、尾气吸收瓶I11，尾气出口12，所述氧气瓶1与臭氧发生器2相连通，并提供臭氧，所述臭氧发生器2 与反应器9相连通，所述臭氧发生2与反应器9之间还设置有流量计3，三通4，可以在三通4处测定臭氧含量；

[0071] 所述反应器9包括磁力搅拌器7，转子6，取样口8，所述污染废水以及光催化剂加入到反应器中，开启磁力搅拌器，转子转动，并且开启紫外灯，臭氧发生器，从而实现光催化降解污染废水；

[0072] 本发明中，尾气吸收瓶I11加入碘化钾溶液；并且尾气从尾气出口12排出。

[0073] 利用本发明提供的光催化反应系统装置降解污染废水的方法包括以下步骤：

[0074] 步骤I，反应器中加入废水以及光催化剂；

[0075] 步骤II，开启紫外灯光照进行光催化反应；

[0076] 步骤III，测定或检测降解率。

[0077] 其中，

[0078] 步骤I中，在反应器中注入含罗丹明B或硝基苯的废水 120mL(浓度为10mg/L)，加入上述所研制TiO_2光催化剂样品 0.20g，再加入一个转子；开动磁力搅拌器用转子搅拌，使反应液形成液、固二相充分接触混和的反应体系，调节反应条件；

[0079] 步骤II中，开启紫外灯开始光照；优选地，开启臭氧发生器；

[0080] 步骤III中，在臭氧通气稳定后，及时取样，每30min取10 m L反应液，用离心机对废水溶液进行离心，分离出光催化剂，加入适量$Na_2S_2O_4$，消除废水溶液中的臭氧；测定处理后水样的罗丹明B或硝基苯的含量并计算降解率。

[0081] 本发明中，通入氧气生成臭氧，二者混合进入反应器，其作用：一是参与反应，二是起到鼓泡搅拌作用，使催化剂与废水充分混合接触，反应更加快速高效；

[0082] 本发明中，光催化剂过滤后回收循环利用。

[0083] 本发明中，当TiO_2光催化剂用量200mg，硝基苯水溶液体积为120mL、浓度为10mg/L时，紫外光照4h，TiO_2光催化剂样品光催化降解硝基苯溶液的降解率可达到83.4％；

[0084] 当TiO_2光催化剂用量200mg，罗丹明B溶液体积为120mL、浓度为10mg/L时，紫外光照60min，TiO_2光催化剂样品光催化降解罗丹明B溶液的降解率可达91.7％。

[0085] 本发明人发现，通入臭氧(含有O_2)能明显提高罗丹明B 或硝基苯的光降解率，增加单位时间内臭氧的通入量加快它们的去除；当气体流量为$Q=5.0L\cdot min^{-1}$时，光降解率最高，但是，气体流量$Q>5.0L\cdot min^{-1}$后，光降解率基本不发生变化。

[0086] 本发明人认为，根据半导体光催化反应机理，光照射在半导体表面时产生具有氧化性的空穴及具有还原性的电子，氧化反应继续进行的关键在于抑制电子与空穴的复合。

通入气体(臭氧和氧气混合气体)效果更好,O_2在其中作为光生电子的俘获剂,其另一个特点O_2不会产生二次污染;臭氧能部分氧化分解罗丹明B或硝基苯,当气体流量Q超过一定值时,溶液中小气泡聚集形成大气泡,导致气体与液体间接触面积减少,大气泡在溶液中停留时间较小气泡短,臭氧和氧气参与的反应达到饱和状态,因此光降解率趋于稳定。

[0087] 根据本发明提供的高效TiO_2光催化剂的制备及其在水体污染物降解中的应用,具有以下有益效果:

[0088] (1)本发明所提供的高效TiO_2光催化剂的制备方法简便易行;

[0089] (2)本发明使用模板-溶胶凝胶法制得的TiO_2光催化剂粒径均匀,能够控制在适当的粒径范围内;

[0090] (3)本发明制得的高效TiO_2光催化剂能够用于光催化降解污染废水,优选用于光催化降解含有罗丹明B或硝基苯的废水,其降解率分别可达91.7%、83.4%;

[0091] (4)本发明提供的一种光催化反应系统装置结构简单,操作方便,优选用于本发明所述的光催化降解污染废水。

[0092] 实施例

[0093] 碳纳米球的制备

[0094] 称取8g无水葡萄糖、量取60mL蒸馏水放入100mL反应釜中,搅拌均匀;

[0095] 在160℃下反应釜中反应20h;

[0096] 产物离心分离、并用无水乙醇和蒸馏水洗涤,然后置于烘箱中80℃烘干,即得到碳纳米球样品。

[0097] 实施例1

[0098] 在50mL的小烧杯中加入12mL无水乙醇,然后加入6mL 钛酸四正丁酯,再加入2mL的冰醋酸和1mL蒸馏水,搅拌均匀;在磁力搅拌器上搅拌12h;

[0099] 然后向上述体系中加入本发明制备的0.3g碳纳米球,在恒温水浴锅中,40℃下反应24h;

[0100] 冷却至室温,在烘箱中干燥,研磨后置于马弗炉中焙烧,焙烧升温速率为5.5℃/min,300℃焙烧2h;500℃焙烧3h,得到TiO_2光催化剂,记为TiO_2(A-1)。

[0101] 实施例2

[0102] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于钛源为钛酸四异丙酯,所得到的TiO_2光催化剂,记为TiO_2(A-2)。

[0103] 实施例3

[0104] 采用本发明的光催化反应系统装置进行光催化降解反应。加入光催化剂(实施例1或实施例2的产品)为200mg、120mL 的含罗丹明B或硝基苯的废水(浓度为10mg/L);

[0105] 开启搅拌,开启紫外光照,开启臭氧发生器;

[0106] 在臭氧通气稳定后,及时取样,用离心机对废水溶液进行离心,分离出催化剂,加入适量$Na_2S_2O_4$,消除废水溶液中的臭氧;测定处理后水样的罗丹明B或硝基苯的含量并计算降解率。

[0107] 对比例

[0108] 对比例1

[0109] 本实施例与实施例1所用方法相同,区别仅在于未加碳纳米球。所得到的TiO_2光催

化剂，记为D1。

[0110] 对比例2

[0111] 本实施例与实施例1所用方法相同，区别仅在于所加入的碳纳米球为市售的(购买厂家为上海材料研究所纳米级)。所得到的TiO_2光催化剂，记为D2。

[0112] 对比例3

[0113] 本实施例与实施例1所用方法相同，区别仅在于步骤2焙烧时采用一次焙烧，即500℃焙烧3h，得到TiO_2光催化剂，记为 D3。

[0114] 对比例4

[0115] 本对比例与实施例3所用方法相同，区别仅在于未采用本发明的光催化反应系统装置，只是将光催化剂及废水放入试管内混匀后搅拌并进行紫外光照。计算采用实施例2所得到的TiO_2光催化剂TiO_2(A-2)对罗丹明B的降解率。

[0116] 实验例

[0117] 实验例1样品的XRD分析

[0118] 测定实施例1～2制得的TiO_2光催化剂产品的XRD谱图并与标准衍射图谱卡对比，采用Bruker D8Advance型X射线衍射仪 (XRD)，铜靶(Cu Kα(λ＝0.154nm))射线，Ni滤光片，工作电压 40kV，电流40mA，扫描范围2θ＝20-80°，分析样品的晶相结构。结果如图1所示。

[0119] 由图1可见，两个TiO_2样品均在25.15°、37.92°、48.11°、 53.62°、54.98°、62.76°、68.79°、70.14°和74.99°位置有尖锐的衍射峰，对应TiO_2的(101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、 (116)、(220)和(215)晶面，这表明所制备的TiO_2样品均为锐钛矿相。而且未观察到其它晶相的衍射峰出现，这说明采用模板辅助的溶胶-凝胶法是一种能够制备出具有均一锐钛矿相TiO_2的合成方法。

[0120] 另外，两个TiO_2样品都出现了尖锐的(101)衍射峰，表明两个样品的结晶性较好。由Scherrer公式计算得：TiO_2(A-1)和 TiO_2(A-2)产品的平均粒径分别为17.4nm和16.3nm。

[0121] 实验例2样品的紫外-可见光漫反射光谱分析

[0122] 对实施例1～2制得TiO_2光催化剂产品进行紫外-可见光漫反射光谱分析。首先打开仪器，进行自检。然后进行基线校正(两个都放水参比)，从测量中，进行参数设置，设置好后，进行基线校正。待基线校正好后，取少量催化剂TiO_2(A-1)和TiO_2(A-2) 粉末样品，对各样品研磨后，利用双光束紫外-可见分光光度计对各种催化剂样品进行表征。实验中，对样品研磨细致，且在压片时应尽可能将样品压得致密，以保持样品表面的平整。测试波长范围200-800nm。结果如图2所示。

[0123] 由图2可知，TiO_2(A-1)和TiO_2(A-2)样品在200-400nm范围内均出现了强烈的吸收，其为锐钛矿型TiO_2的本征吸收，表明所合成的TiO_2样品对紫外光的吸收性能很强，这就有利于提高其紫外光催化活性。

[0124] 另外，TiO_2(A-2)样品较TiO_2(A-1)样品的吸收带边发生了蓝移，即向低波长方向移动，产生这一现象的原因主要归因于纳米材料的量子尺寸效应。

[0125] 本发明人认为，由前面的XRD分析可知：TiO_2(A-2)样品的晶粒尺寸为16.3nm，小于TiO_2(A-1)样品的晶粒尺寸(17.4nm)。因而，随着晶粒尺寸的减少，TiO_2的吸收边出现明显的蓝移现象。

[0126] 实验例3样品的光致发光光谱分析

[0127] 测试实施例1～2制得TiO_2光催化剂产品在利用荧光光谱仪测试各种催化剂样品的光致发光性能(激发波长为440nm)。实验中,应尽可能用玻片将样品压得致密,以保持样品表面的平整,且一个样品应至少平行测试两次,保证数据的有效性,结果如图3所示。

[0128] 光致发光光谱(PL)是研究半导体纳米材料的电子结构和光学性能的有效方法,能揭示半导体纳米材料的表面缺陷和表面氧空位等结构特性以及光生载流子(电子-空穴对)的分离与复合等信息。

[0129] 由图3可知,两个样品在440nm左右处有一个发射峰, TiO_2(A-1)光催化剂远小于TiO_2(A-2)光催化剂的峰强度。本发明人认为,当荧光信号变的越强时,光生载流子的复合几率就会随之变得越高,光催化活性也会相应的越低。就这一点而言,实施例1的产品TiO_2(A-1)光催化剂的光生载流子的分离效率更高。

[0130] 实验例4不同产品的紫外光催化降解甲基橙的光催化活性分析

[0131] 图4(1)为按照实施例3的方法对实施例1～2的产品以及对比例1～3的产品对RhB的光催化降解活性曲线以及对比例4中对 RhB的光催化降解活性曲线;其中,a示出空白实验,b示出实施例2产品对RhB的光催化降解活性曲线;c示出实施例1产品对 RhB的光催化降解活性曲线;D1～D3分别示出对比例1～3产品按照实施例3的方法对RhB的光催化降解活性曲线;D4示出对比例 4的对RhB的光催化降解率曲线。

[0132] 图4(2)为按照实施例3的方法考察实施例1～2的产品 TiO_2(A-1)和TiO_2(A-2)对硝基苯的光催化降解活性图;其中,a 示出空白试验;b示出实施例2产品对硝基苯的降解曲线;c示出实施例1产品对硝基苯的降解曲线。

[0133] 依据公式$W(\%)=(A_0-A_t)/A_0\times100\%$计算降解率,$A_0$为初始吸光度,$A_t$为光照后的吸光度。

[0134] 由图4(1)可知,随着光照时间的延长,加入光催化剂后, RhB的去除率明显提高,且TiO_2(A-1)的光催化降解活性明显高于TiO_2(A-2)的活性;而且与对比例1,对比例2,对比例4相比可知,本发明的制备方法制备的光催化剂TiO_2光催化活性更高,本发明提供的光催化反应系统装置更有利于光催化反应的进行。

[0135] 为了进一步研究TiO_2光催化性能的普适性,我们也通过使用TiO_2对硝基苯进行光催化降解测试,结果见图4(2)。与图4 (1)降解RhB相同的是,TiO_2(A-1)依旧显示出比TiO_2(A-2)的光催化性能高。由于硝基苯具有稳定的苯环结构,与之前降解RhB的效率相比显得相对较低,但是仍然可表明本发明制备的 TiO_2拥有良好的光催化性能。

[0136] 由上述实验结果可知,由钛酸四正丁酯作为钛源合成的 TiO_2光催化剂对罗丹明B和硝基苯两种水体污染物的光催化降解效率较高。当催化剂用量200mg,硝基苯水溶液体积为120 mL、浓度为10mg/L时,紫外光照4h,TiO_2(A-1)、TiO_2(A-2)样品光催化降解硝基苯溶液的降解率分别达到83.4%、72.6%,而同样条件下,空白实验(这个空白实验指的是不加入光催化剂) 反应光降解率为6.8%;当光催化剂用量200mg,罗丹明B溶液体积为120mL、浓度为10mg/L时,紫外光照60min,TiO_2(A-1)、 TiO_2(A-2)样品光催化降解罗丹明B溶液的降解率分别达到 91.7%、83.5%,而同样条件下,空白实验反应光降解率为8.8%。

[0137] 综上可知,利用本发明提供的制备方法制备的TiO_2拥有良好的光催化性能,以及本发明提供的光催化反应系统装置具有优越的性能。

[0138] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并

不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解，在不偏离本发明精神和范围的情况下，可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进，这些均落入本发明的范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

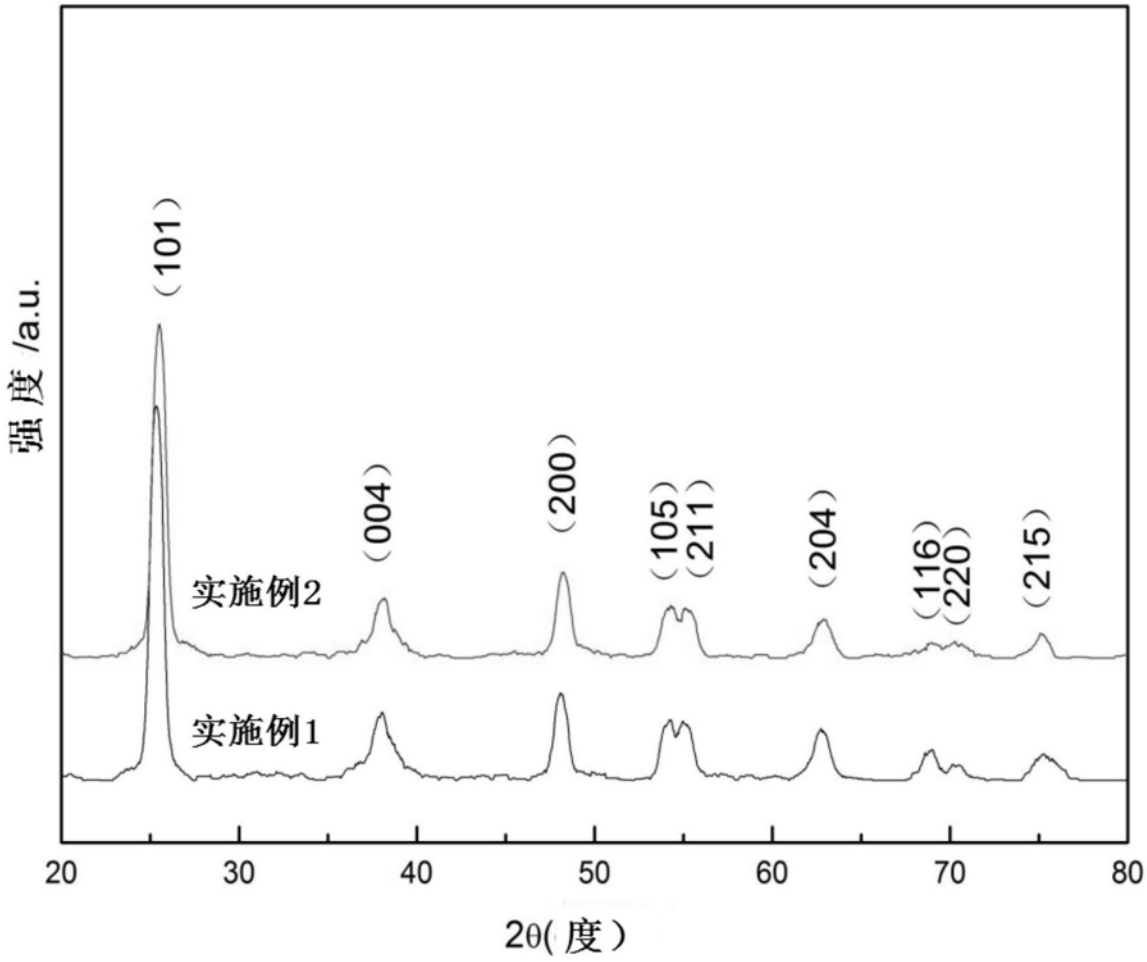
强度 /a.u.
（101）
（004）
（200）
（105）
（211）
（204）
（116）
（220）
（215）
实施例2
实施例1
20
30
40
50
60
70
80
2θ(度）

图1

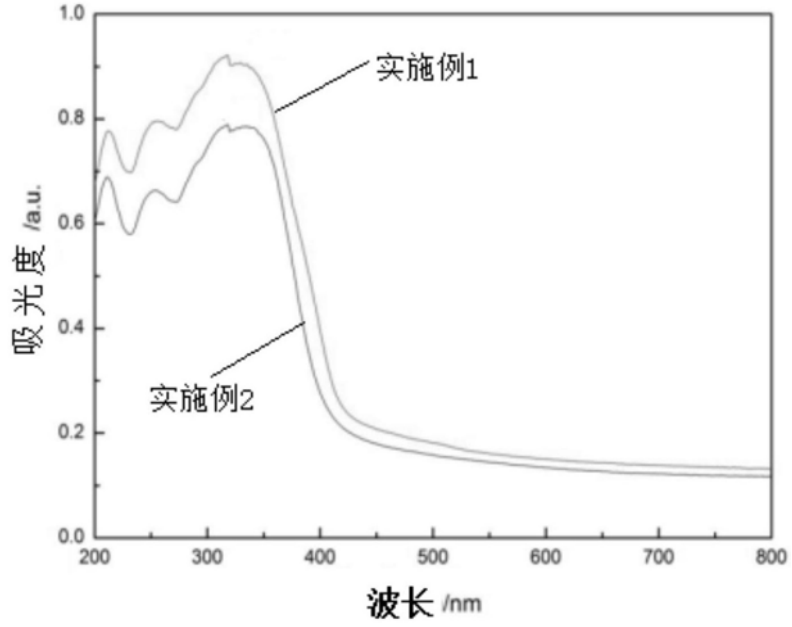
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
吸光度 /a.u.
实施例1
实施例2
200
300
400
500
600
700
800
波长 /nm

图2

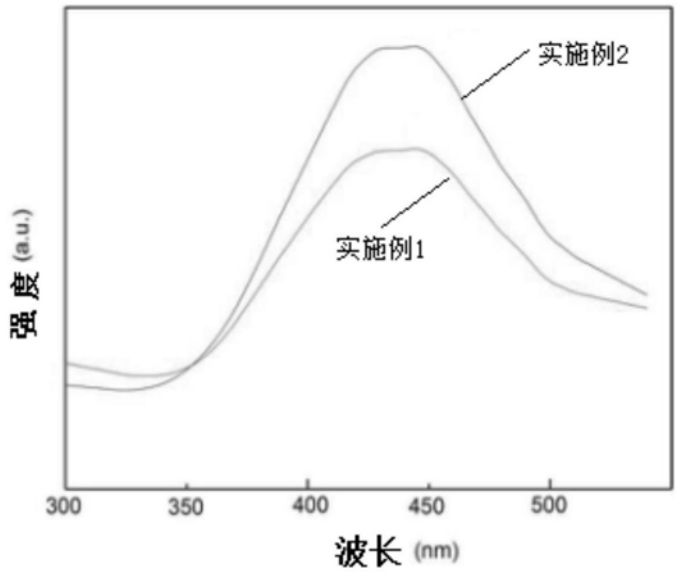
实施例2
实施例1
强度 (a.u.)
300
350
400
450
500
波长 (nm)

图3

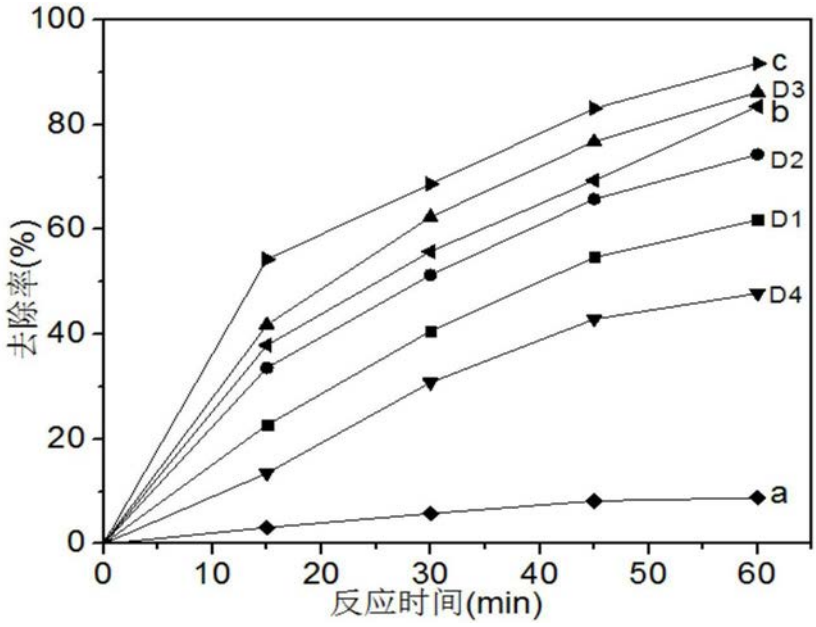
100
80
60
40
20
0
去除率(%)
0
10
20
30
40
50
60
反应时间(min)
c
D3
b
D2
D1
D4
a

图4(1)

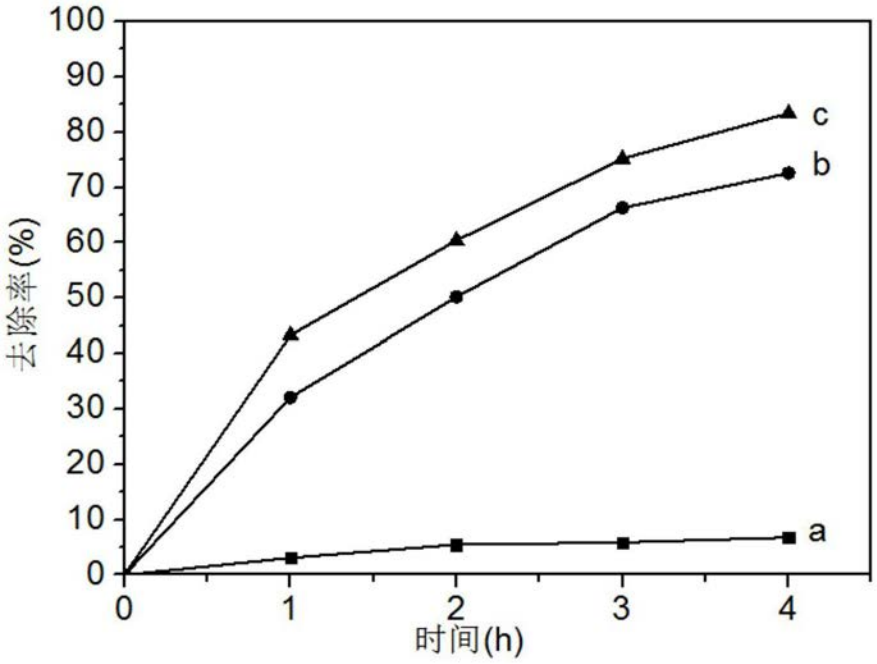
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
去除率(%)
0
1
2
3
4
时间(h)
c
b
a

图4(2)

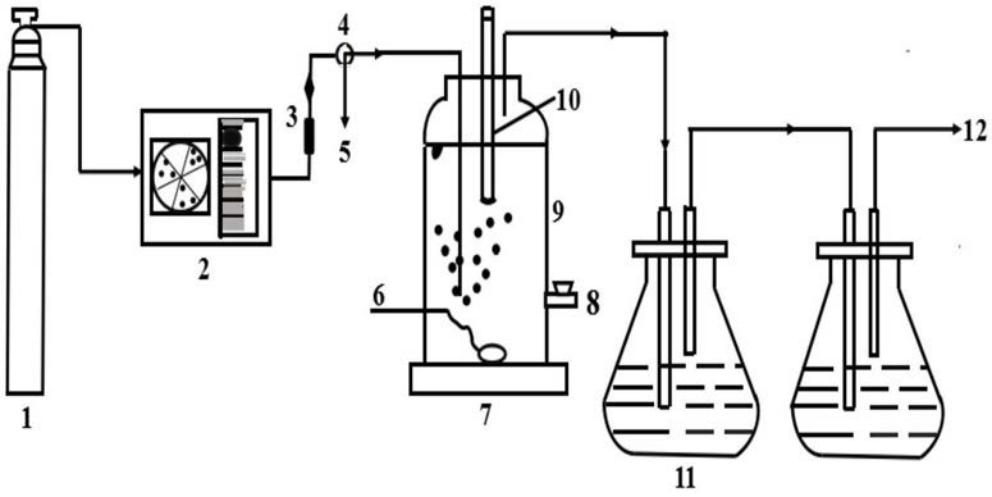
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12

图5