

化学复合镀法制备多孔光催化材料及其光催化性能

孙彤^{1,2}, 翟玉春¹, 马培华^{1,3}

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 辽宁工学院材料与化学工程学院, 辽宁 锦州 121001;
3. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:以多孔泡沫镍为载体,采用化学复合镀法制备了性能优良的多孔光催化材料,以产品对水中罗丹明 B 的降解性能为评价指标,对产品的光催化性能进行评价.产品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应严格符合零级动力学规律.化学复合镀制备多孔光催化材料的最佳工艺条件为:镀液中硫酸镍浓度 20 g/L,次亚磷酸钠浓度 20 g/L,施镀过程中纳米 TiO₂ 投加量 0.28 g/L,镀液温度 90 °C,镀液 pH 值 4.6.各因素影响产品性能的顺序为硫酸镍浓度>次亚磷酸钠浓度>镀液温度>镀液 pH 值>纳米 TiO₂ 投加量.纳米 Bi₂O₃ 复合使产品的光催化性能下降,随着纳米 Bi₂O₃ 复合量增加,产品的光催化性能提高.ZnO 复合使产品的光催化性能有明显改善,随着纳米 ZnO 复合量的增加,产品的光催化性能提高.Ag 修饰导致 Bi₂O₃ 复合光催化材料的光催化性能下降、ZnO 复合光催化材料的光催化性能提高.

关键词:化学复合镀;泡沫镍;光催化材料;罗丹明 B; Bi₂O₃; ZnO; Ag 修饰

中图分类号: O643; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)04-0639-06

1 前言

目前,水体中的有机污染物主要采用传统的物化和生化方法治理,但这些方法存在运转费用高、有污泥等二次污染物的不足.十几年来,光催化方法在水中有有机污染物的治理方面受到广泛重视,该方法可以借助光催化剂和光能将有机污染物彻底矿化为 CO₂, H₂O 和其他无机小分子物质,基本无二次污染物产生.纳米 TiO₂ 由于具有光催化性能稳定、无毒、适用处理的污染物多等优点,被研究者广泛重视^[1,2].研究证明,催化剂的固定化和光催化光源是影响光催化技术推广应用的重要因素^[3,4].

由于泡沫镍具有多孔的三维空间结构,表面积较大,孔隙约为 1~2 mm,可以使水或气体顺利通过,且金属镍具有较强的耐腐蚀性,因此可以作为催化剂的良好载体.本工作选用多孔泡沫镍为载体,采用化学复合镀法制备了具有光催化性能的多孔光催化复合材料,以产品对水中罗丹明 B 的降解性能为评价指标,对产品的光催化性能进行了评价.对产品的光催化降解过程进行了动力学分析,利用动力学分析结果,采用正交实验法确定了化学镀最佳工艺条件,并采用自制的 Bi₂O₃ 和 ZnO 纳米粉体对产品进行了半导体复合改性,分析了复合改性产品光催化性能变化的原因.另外,对复合改性产品也进行了贵金属 Ag 修饰,分析了 Ag 修饰对产品光催化性能的影响.

2 实验

2.1 纳米光催化粉体的取用和制备

实验选用德国 Degussa 公司生产的 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体为光催化剂,其比表面积为 50 m²/g,锐钛矿与金红石摩尔比约为 4.采用水热合成法制备纳米 ZnO 粉体,称取 8 g ZnSO₄·7H₂O,在剧烈搅拌下将其溶于 100 mL 蒸馏水中,用 pH 13 的氨水调节溶液 pH 值至 8,而后放入自制的高压反应釜内,140 °C 恒温反应 4 h,取出反应釜,自然冷却至室温.倒出上层清液,将下层悬浊液置于表面皿中,恒温 100 °C 烘干、研磨,即得纳米 ZnO 粉体^[5],TEM 检测表明其粒径约为 10 nm.采用沉淀法制备纳米 Bi₂O₃ 粉体,将 15 g Bi(NO₃)₃ 溶于 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HNO₃ 溶液中,再另取 80 mL 蒸馏水,加热至沸腾,同时慢慢滴加上述溶液,产生白色沉淀.滴加完毕后静置约 0.5 h,倒掉上清液,沉淀烘干后于 600 °C 煅烧 2 h,取出,研磨,即可得纳米 Bi₂O₃ 粉体^[6],TEM 检测表明其粒径约为 30 nm.

2.2 化学镀法制备多孔光催化材料

称取 20~29 g/L 硫酸镍、20 g/L 柠檬酸,用热蒸馏水溶解并搅拌均匀.再称取 20~29 g/L 次亚磷酸钠,用热蒸馏水配制次亚磷酸钠溶液,加入到硫酸镍、柠檬酸的混合溶液中,边加入边搅拌.用 NaOH 调节溶液的 pH 值到规定值,稀释至 100 mL,得镀液.将配制好的镀液放入超级恒温水浴中加热至 86~92 °C,将 3 块 60 mg

收稿日期: 2005-10-21, 修回日期: 2005-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 5007014)

作者简介: 孙彤(1966-),女,辽宁省盖县人,博士研究生,教授,冶金物理化学专业.

泡沫镍载体和 0.2~0.32 g/L 的 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体加入镀液中开始施镀, 施镀过程中对镀液间歇搅拌, 即控制一定的搅拌速度, 搅拌 5 min, 间断 5 min, 以保证镀液中的 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体处于悬浮状态. 施镀 0.5 h 后取出泡沫镍, 用蒸馏水洗净、烘干, 得到多孔光催化材料^[7-9].

若需对制备的多孔光催化材料进行半导体复合改性, 即将镀液中 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体改变为 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体与自制的另一种需要复合的纳米粉体.

2.3 贵金属浸渍法改性多孔纳米光催化材料

将等量的采用化学镀法制备的经复合改性的多孔光催化材料分别投入到不同体积的 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液中浸渍, 在较低温度下将水分蒸干, 取出产品于 450 °C 下煅烧 0.5 h, 制得 Ag 修饰的多孔复合光催化材料.

2.4 性能分析

取 5 mg/L 的罗丹明 B 30 mL 于烧杯中, 加入一定质量的多孔光催化材料, 静态吸附 2 h 后, 以波长为 254 nm 的 30 W 紫外灯为催化光源, 在灯与液面距离为 12 cm、液层高度为 2 cm 时对烧杯中的罗丹明 B 进行光催化降解, 每 1 h 取样 1 次, 用上海精密科学仪器有限公司生产的 722N 型分光光度法测定降解过程中罗丹明 B 溶液在最大吸收波长 554 nm 处的吸光度, 计算罗丹明 B 溶液的浓度.

3 结果与讨论

3.1 产品光催化降解过程的动力学分析

设实验制备的多孔光催化材料对水中罗丹明 B 的光催化降解反应符合零级动力学规律, 可用下式表示:

$$C_t = C_0 - kt,$$

式中 C_t 为 t 时刻罗丹明 B 溶液的浓度(mg/L), C_0 为罗丹明 B 溶液的初始浓度(mg/L), k 为反应速率常数[mg/(L·h)], t 为反应时间(h).

将产品对水中罗丹明 B 的降解反应过程进行零级反应动力学模拟, 其相关系数均在 0.99 以上, 即产品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应严格符合零级动力学规律^[10], 说明催化材料上的催化活性中心浓度很高, 反应物分子在催化剂表面吸附达饱和状态, 反应速度完全由催化剂表面的光生电子和空穴的数量决定, 而与反应物初始浓度无关.

3.2 产品 SEM 分析

实验制备的纳米光催化材料的 SEM 照片见图 1. 由此可见, 在化学镀过程中纳米光催化剂与 Ni 共同沉积到泡沫镍表面, 其中 Ni 的沉积为球型, 纳米光催化

不规则地与镍共同沉积到载体表面.

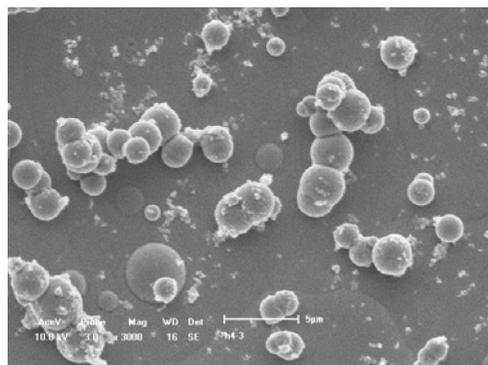


图 1 光催化材料表面的扫描电镜照片
Fig.1 SEM micrograph of photocatalytic material surface

3.3 多孔光催化材料的最佳制备条件确定

根据文献及前期实验探索, 认为影响多孔光催化材料光催化性能的主要因素是化学镀镀液中硫酸镍浓度、次亚磷酸钠浓度及施镀过程中 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体投加量、镀液温度、镀液 pH 值等^[8,9]. 实验中选用质量、形状相同的泡沫镍为载体, 以 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体为化学镀光催化粉体, 以产品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应的反应速率常数为考察指标, 采用 5 因素 4 水平正交实验法确定多孔光催化材料的最佳制备条件^[11].

3.3.1 镀液中硫酸镍浓度对产品性能的影响

对正交实验条件下制备的 16 个样品光催化降解水中罗丹明 B 的过程进行零级动力学分析, 以降解反应的反应速率常数为考察指标, 采用正交实验结果直观分析法求得各因素、各水平的反应速率常数^[11]. 根据直观分析结果绘制镀液中硫酸镍浓度与产品降解水中罗丹明 B 的反应速率关系曲线, 见图 2.

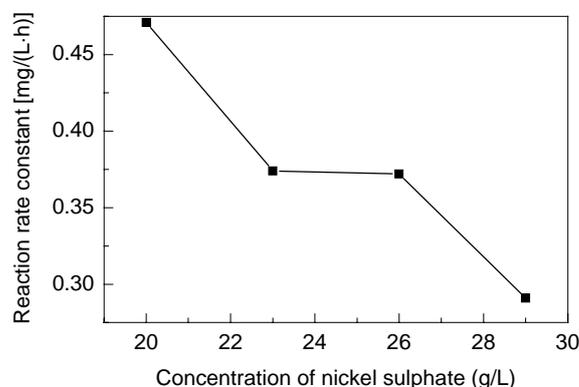


图 2 镀液中硫酸镍浓度与降解反应速率的关系
Fig.2 Relationship of concentration of nickel sulphate and degradation reaction rate constant

前期实验证明, 当镀液中硫酸镍浓度小于 20 g/L 时, 载体放入反应体系约 20 min 后, 其表面才出现微量气泡, 说明化学镀反应速率很小; 当镀液中硫酸镍浓度大于 30 g/L 时, 化学镀反应过于激烈, 且发生镀液自分解现象, 故在正交实验中选择硫酸镍浓度为 20~30 g/L. 由图可见, 当硫酸镍浓度为 20 g/L 时, 产品的光催化性能最优, 随着硫酸镍浓度增加, 产品的光催化性能下降. 这是由于在单一的化学镀 Ni-P 体系中, 提高镀液中的硫酸镍浓度会使 Ni-P 沉积反应的速率加快. 在镀液中加入 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体构成复合镀体系后, 当硫酸镍浓度增加时, 镀液中游离 Ni²⁺ 浓度增加, 同时, 由于镀液中加入的纳米粉体所具备的巨大比表面积使纳米粉体表面产生较多的 Ni²⁺ 还原反应活性中心, 部分 Ni²⁺ 还原反应发生在纳米粉体表面, 而未发生在多孔泡沫镍表面. 实验观察, 当硫酸镍含量过大时, 有部分镍沉积在杯底, 镀液稳定性下降, 载体表面复合沉积反应速率反而降低, 沉积在泡沫镍表面的纳米粉体含量减少, 使产品光催化性能降低.

3.3.2 镀液中次亚磷酸钠浓度对产品性能的影响

根据前期实验经验, 确定镀液中次亚磷酸钠浓度为 20~30 g/L, 按照直观分析结果绘制镀液中次亚磷酸钠浓度与产品降解水中罗丹明 B 的反应速率关系曲线, 见图 3. 由图可见, 当镀液中次亚磷酸钠浓度为 20 g/L 时, 产品的光催化性能最优, 随着次亚磷酸钠浓度增加, 产品的光催化性能下降. 可能是由于在该复合镀体系中, 次亚磷酸钠作为还原剂, 通过催化脱氢, 提供活泼的新生态氢原子, 将 Ni²⁺ 还原. 当次亚磷酸钠浓度增加时, 镍沉积反应速度加快, 镀液自发分解可能性增大, 稳定性被破坏, 导致多孔泡沫镍表面镀层中纳米粉体的复合量减小, 使产品的光催化性能降低.

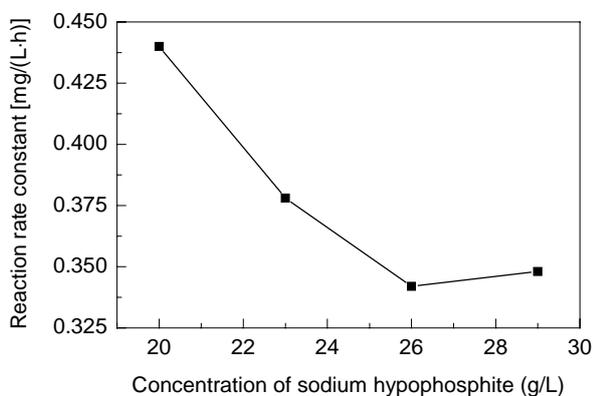


图3 镀液中次亚磷酸钠浓度与降解反应速率的关系

Fig.3 Relationship of concentration of sodium hypophosphite and degradation reaction rate constant

3.3.3 纳米粉体投加量对产品性能的影响

根据直观分析结果绘制镀液中 P-25 型纳米 TiO₂ 粉体投加量与降解水中罗丹明 B 的反应速率关系曲线, 见图 4, 可见随纳米 TiO₂ 粉体的投加量增加, 产品的光催化性能提高, 当 P-25 型纳米 TiO₂ 投加量为 0.28 g/L 时, 产品的光催化性能最优, 纳米 TiO₂ 粉体的投加量继续增加, 产品的光催化性能下降. 其原因可能是随着镀液中纳米粒子含量的增加, 镀液中纳米粉体悬浮量增大, 导致微粒进入镀层的几率增大, 而且随着运动粒子对镀件表面的冲刷、刮擦作用增强, 镀件表面活性点增多, 沉积速度加快, 有越来越多的纳米粒子沉积到基体表面, 产品的光催化性能增大; 纳米 TiO₂ 投加量继续增大, 由于镀液中加入的纳米粉体所具备的巨大比表面积使其表面产生较多的 Ni²⁺ 还原反应活性中心, 引起镀液自发分解, 镀液的稳定性下降, 镀层中纳米粒子沉积量减小, 使产品对罗丹明 B 的光催化降解速率反而降低.

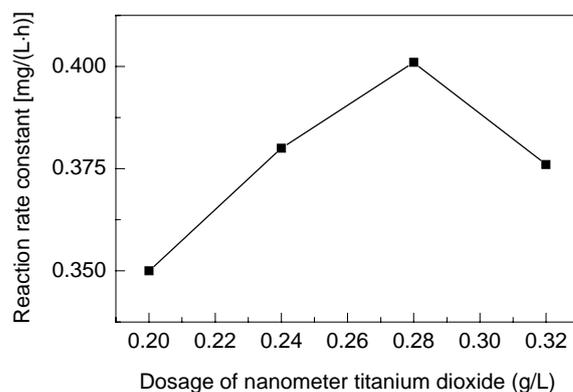


图4 纳米粉体投加量与降解反应速率的关系

Fig.4 Relationship of the dosage of nanometer titanium dioxide and degradation reaction rate constant

3.3.4 镀液温度对产品性能的影响

根据直观分析结果绘制镀液温度与降解反应速率关系曲线, 见图 5. 由图可见, 随着镀液温度增加, 产品的光催化性能提高, 当镀液温度为 90 °C 时, 产品的光催化性能最优, 镀液温度继续增加, 产品的光催化性能下降. 这可能是由于随着施镀温度的提高, 纳米粉体粒子在镀液中运动速度加快, 对多孔泡沫镍表面的冲刷作用增强, 使其表面催化活性中心点增多, 促进 Ni-P 的沉积速度加快, 产品表面有较多的纳米粉体共沉积, 产品的光催化性能提高. 温度继续提高, 粒子运动速度进一步加快, 粒子在表面停留的时间缩短, 不利于泡沫镍表面镀层的形成及基体结合, 与曹茂盛等^[12]的实验结果相似. 同时, 镀液在较高温度下易发生自分解反应, 不利于 Ni-P 的沉积, 使沉积在泡沫镍表面的纳米粉体量减少, 导致产品的光催化性能下降.

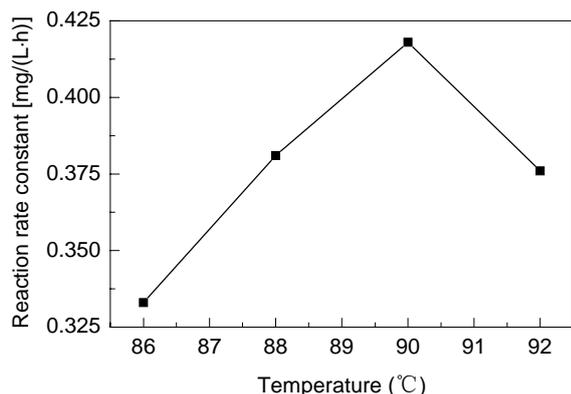


图5 镀液温度与降解反应速率的关系

Fig.5 Relationship of temperature of plating solution and degradation reaction rate constant

3.3.5 镀液 pH 值对产品性能的影响

根据直观分析结果绘制镀液 pH 值与产品降解水中罗丹明 B 的反应速率关系曲线, 见图 6. 由图可见, 随着镀液的 pH 值增加, 产品的光催化性能提高, 当 pH 值为 4.6 时, 产品的光催化性能最佳, 镀液的 pH 值继续增加, 产品的光催化性能下降. 原因可能是当镀液的 pH 值较低时, 溶液中 H^+ 浓度较大, 不利于新生态氢原子的形成, Ni^{2+} 的沉积速度较慢, 纳米粉体与镍共沉积的速度较慢, 产品的光催化性能较低; 当镀液的 pH 值增加时, 溶液中 H^+ 浓度降低, 有利于新生态氢原子的形成, Ni^{2+} 的沉积速度加快, 纳米粉体与镍共沉积的速度增加, 产品的光催化性能提高; 当镀液的 pH 值继续

增加时, Ni^{2+} 的沉积速度过快, 镀液出现自分解现象, 镀液稳定性下降, 多孔泡沫镍表面的复合 $Ni-P-TiO_2$ 沉积量下降, 产品的光催化性能降低.

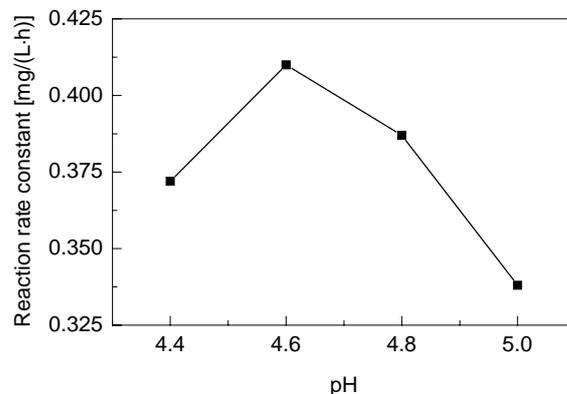


图6 镀液 pH 与降解反应速率的关系

Fig.6 Relationship of pH of plating solution and degradation reaction rate constant

综上所述, 多孔光催化材料的最佳制备条件为: 镀液中硫酸镍浓度 20 g/L, 次亚磷酸钠浓度 20 g/L, 施镀过程中纳米 TiO_2 投加量 0.28 g/L, 镀液温度 90 °C, 镀液 pH 值 4.6.

比较正交实验中同一因素各水平的降解反应速率常数, 用最大值减最小值, 得直观分析极差, 见表 1. 由表可见, 在实验选择的各因素和水平中, 各因素影响产品性能的顺序为硫酸镍浓度 > 次亚磷酸钠浓度 > 镀液温度 > 镀液 pH 值 > 纳米 TiO_2 投加量.

表 1 正交实验直观分析极差

Table 1 The best difference of intuitionistic analysis in the orthogonal test

| Influential factor | $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ | $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ | Temperature | pH | TiO_2 powder |
|--------------------|----------------------|------------------------|-------------|-------|----------------|
| R [mg/(L·h)] | 0.203 | 0.093 | 0.083 | 0.067 | 0.063 |

3.4 半导体复合对多孔光催化材料性能的影响

在最佳工艺条件下, 将 P-25 型纳米 TiO_2 粉体与自制的纳米 Bi_2O_3 或 ZnO 粉体充分混合, 保持纳米粉体总量不变, 按不同质量比改变半导体复合量, 制备复合改性的多孔光催化材料, 以产品对水中罗丹明 B 光催化降解性能为指标, 考察产品的光催化性能.

纳米 Bi_2O_3 复合量与产品的光催化降解反应速率常数之间的关系见图 7. 由图可见, 纳米 Bi_2O_3 复合使产品的光催化性能下降, 当纳米 Bi_2O_3 复合量达 8% 时, 产品的光催化性能最差, 继续增加纳米 Bi_2O_3 复合量, 产品的光催化性能提高, 当纳米 Bi_2O_3 复合量达 24% 时, 产品的光催化性能优于未复合产品.

由于 Bi_2O_3 分子量约为 TiO_2 分子量的 6 倍左右, 按质量比进行半导体复合相当于减少了纳米粉体总摩尔

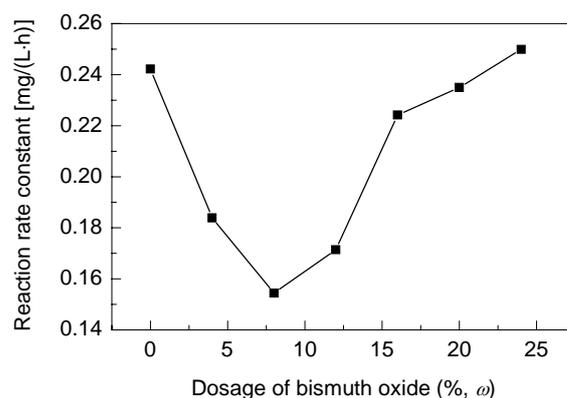
图7 Bi_2O_3 复合量与产品降解反应速率关系

Fig.7 Relationship of the dosage of bismuth oxide and degradation reaction rate constant

量, 即减少了光催化剂的总量, 导致产品的光催化性能较未复合产品有所下降. 而在复合半导体光催化剂中,

主要有自制的纳米 Bi_2O_3 晶体和构成 P-25 型纳米 TiO_2 粉体的锐钛矿型 TiO_2 晶体、金红石型 TiO_2 晶体, 其中 Bi_2O_3 的禁带宽度为 2.7 eV, 激发波长小于 459.3 nm, 锐钛矿型 TiO_2 晶体禁带宽度为 3.2 eV, 激发波长小于 387.5 nm, 金红石型 TiO_2 晶体禁带宽度为 3.0 eV, 激发波长小于 413.3 nm. Bi_2O_3 和金红石型 TiO_2 的价带能级位置低于锐钛矿型 TiO_2 ^[13], 当紫外光照射到复合粉体上时, 3 种半导体均产生光生电子-空穴对, 表面相互接触的半导体之间, 锐钛矿型 TiO_2 晶体的价带可能成为金红石型 TiO_2 晶体和 Bi_2O_3 晶体电子跃迁的过渡台阶, 使光生电子-空穴对产生的几率增加; Bi_2O_3 晶体的导带能级位置最低, 可能成为锐钛矿型 TiO_2 晶体和金红石型 TiO_2 晶体电子跃迁的过渡台阶, 这种跃迁形式代替了 P-25 型纳米 TiO_2 粉体内部的锐钛矿型 TiO_2 晶体和金红石型 TiO_2 晶体的电子跃迁形式, 增加了电子和空穴的分离几率, 表现为产品光催化性能较未复合改性产品高.

纳米 ZnO 复合量与产品的光催化降解反应速率之间的关系见图 8. 由图可见, ZnO 复合后产品的光催化性能有明显改善, 且随着纳米 ZnO 复合量的增加, 产品的光催化性能提高.

ZnO 也是一种具有优良光催化性能的半导体光催化剂, 其禁带宽度与锐钛矿型 TiO_2 晶体相同, 能级位置略低于后者, 但价带和导带能级位置均高于金红石型 TiO_2 晶体. 当紫外光照射到复合粉体上时, 3 种半导体均产生光生电子-空穴对, 表面相互接触的半导体之间, 锐钛矿型 TiO_2 晶体的价带可能成为金红石型 TiO_2 晶体和 ZnO 晶体电子跃迁的过渡台阶, 金红石型 TiO_2 晶体的导带可能成为锐钛矿型 TiO_2 晶体和 ZnO 晶体电子跃迁的过渡台阶, 这种跃迁形式代替了 P-25 型纳米 TiO_2 粉体内部的锐钛矿型 TiO_2 晶体和金红石型 TiO_2 晶体的

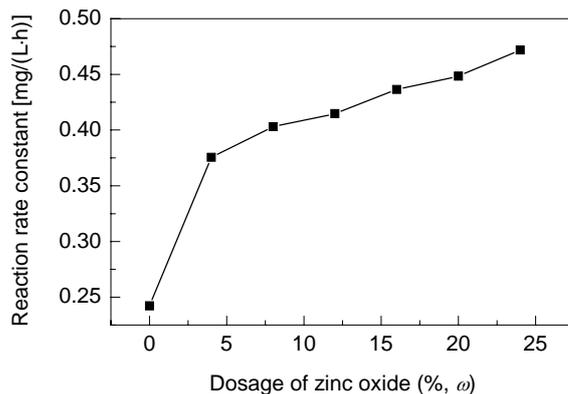


图 8 ZnO 复合量与产品降解反应速率的关系
Fig.8 Relationship of the dosage of zinc oxide and degradation reaction rate constant

电子跃迁形式, 增加了电子和空穴的分离几率, 表现为产品的光催化性能较未复合改性产品的光催化性能高.

3.5 Ag 修饰对复合多孔光催化材料性能的影响

分别将采用化学镀法制备的 Bi_2O_3 和 ZnO 复合量为 24% 的光催化材料于 0.1 mol/L AgNO_3 溶液中浸渍, 制备不同 Ag 修饰量的多孔光催化材料, 其光催化性能见图 9, 10.

由图 9 可见, Ag 修饰导致 Bi_2O_3 复合光催化材料的光催化性能下降, 这可能是由于在 Ag 修饰的复合半导体表面, 当紫外光照射引起光生电子-空穴对产生时, 光生电子将在金属 Ag 表面富集^[14]. 因为 Bi_2O_3 复合光催化材料中 Bi_2O_3 分子量过大, 半导体摩尔数相对较少, 过多的带有电子的金属 Ag 微粒在复合半导体粒子表面存在, 光生空穴有较多的机会与之会合, 增加了光生电子-空穴的复合几率, 降低了产品的光催化性能.

由图 10 可见, Ag 修饰导致 ZnO 复合光催化材料的光催化性能提高, 这可能是由于在 Ag 修饰的复合半

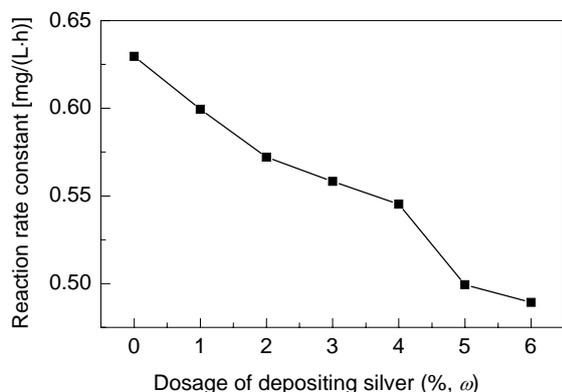


图 9 Ag 修饰量与 Bi_2O_3 复合产品降解反应速率的关系
Fig.9 Relationship of the dosage of depositing silver and degradation reaction rate constant of the materials compounded by bismuth oxide

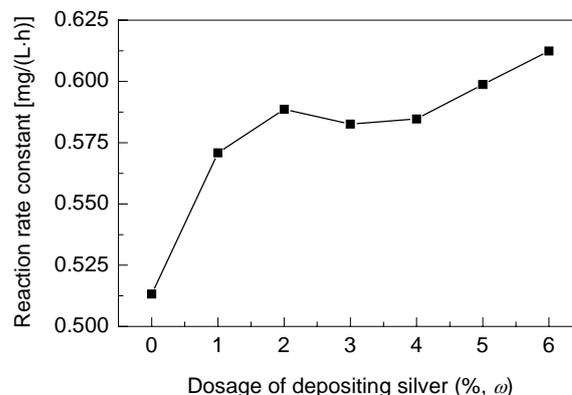


图 10 Ag 修饰量与 ZnO 复合产品降解反应速率的关系
Fig.10 Relationship of the dosage of depositing silver and degradation reaction rate constant of the materials compounded by zinc oxide

导体表面,当紫外光照射引起光生电子-空穴对产生时,光生电子将在金属 Ag 表面富集,减少了复合半导体表面的电子浓度,提高了光生空穴的寿命,使之能够与溶液中的 H_2O 和 OH^- 发生氧化反应生成高活性的 $\cdot\text{OH}$,表现为产品光催化性能的提高。

4 结论

(1) 以多孔泡沫镍为载体,采用化学复合镀法制备了性能优良的多孔光催化材料。以产品对水中罗丹明 B 的降解性能为评价指标,对产品的光催化性能进行了评价。产品对水中罗丹明 B 的光催化降解反应严格符合零级动力学规律。

(2) 正交实验结果表明,复合镀制备多孔光催化材料的最佳的工艺条件为:镀液中硫酸镍浓度 20 g/L,次亚磷酸钠浓度 20 g/L,施镀过程中纳米 TiO_2 投加量 0.28 g/L,镀液温度 90 °C,镀液 pH 值 4.6。各因素影响产品性能的顺序为硫酸镍浓度>次亚磷酸钠浓度>镀液温度>镀液 pH 值>纳米 TiO_2 投加量。

(3) 纳米 Bi_2O_3 复合使产品的光催化性能下降,当纳米 Bi_2O_3 复合量达 8%时,产品的光催化性能最差,继续增加纳米 Bi_2O_3 复合量,产品的光催化性能提高,当纳米 Bi_2O_3 复合量达 24%时,产品的光催化性能优于未复合产品的光催化性能。在光催化过程中,认为复合粉体中的 Bi_2O_3 起到了电子-空穴分离的桥梁作用。

(4) ZnO 复合使产品的光催化性能有明显改善,且随着纳米 ZnO 复合量的增加,产品的光催化性能提高。

(5) Ag 修饰导致 Bi_2O_3 复合光催化材料的光催化性

能下降,使 ZnO 复合光催化材料的光催化性能提高。

参考文献:

- [1] Keller V, Garin F. Photocatalytic Behavior of a New Composite Ternary System— $\text{WO}_3/\text{SiC}-\text{TiO}_2$: Effect of the Coupling of Semiconductors and Oxides in Photocatalytic Oxidation of Methyl ethyl ketone in the Gas Phase [J]. Catal. Commun., 2003, (4): 377–383.
- [2] 冯良荣, 吕绍洁, 邱发礼. 稀土元素掺杂对纳米 TiO_2 光催化剂性能的影响 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2003, 42(3): 413–417.
- [3] 籍宏伟, 马万红, 黄应平, 等. 可见光诱导 TiO_2 光催化的研究进展 [J]. 科学通报, 2003, 48(21): 2199–2203.
- [4] 杨合, 薛向欣, 左良, 等. 含钛高炉渣催化剂光催化降解亚甲基蓝 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(3): 265–268.
- [5] 丁士文, 张绍岩, 刘树娟, 等. 水热合成纳米 ZnO 及其光催化性能研究 [J]. 河北大学学报(自然科学版), 2002, 22(3): 246–249.
- [6] 隆金桥, 凌绍明. Bi_2O_3 光催化降解甲基橙的研究 [J]. 广西右江民族师专学报, 2004, 17(6): 41–43.
- [7] 闫洪. 现代化学镀镍和复合镀新技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 2.
- [8] 钱利华, 黄新民, 吴玉程, 等. Ni-P-SiO₂/TiO₂ 化学复合镀工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 4–8.
- [9] Xu H, Yang Z, Li M K. Synthesis and Properties of Electroless Ni-P-nanometer Diamondcomposite Coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, (191): 161–165.
- [10] 王正烈, 周亚平, 李松林, 等. 物理化学(下册), 第4版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002. 12.
- [11] 何少华, 文竹青, 姜涛. 试验设计与数据处理 [M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2002. 10.
- [12] 曹茂盛, 杨会静, 刘爱东, 等. Ni-P-Si 纳米粒子化学复合镀工艺及力学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2004, 3(6): 42–46.
- [13] 菅盘铭, 夏亚穆, 李德宏. 掺杂 TiO_2 纳米粉的合成、表征及催化性能研究 [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 161–163.
- [14] Dobosz A, Sobczynski A. The Influence of Silver Additives on Titania Photoactivity in the Photooxidation of Phenol [J]. Water Research, 2003, (37): 1489–1496.

Preparation of Porous Photocatalytic Materials by Electroless Composite Plating Method and Their Photodegradation Performance

SUN Tong^{1,2}, ZHAI Yu-chun¹, MA Pei-hua^{1,3}

(1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China;

3. Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract: Porous titanium dioxide-based photocatalytic materials with porous nickel as carrier were prepared by electroless composite plating method. The photocatalytic performance of products was estimated by degrading Rhodamine B solution. The reaction of photocatalytic degradation of Rhodamine B follows the zero order kinetic law. The optimum conditions for preparing porous photocatalytic materials by electroless composite plating method are 20 g/L nickel sulphate, 20 g/L sodium hypophosphite and 0.28 g/L P-25 nanometer titanium dioxide in the electroless composite plating solution, 90 °C and pH=4.6. The order of factors affecting products performance is concentration of nickel sulphate > concentration of sodium hypophosphite > the temperature of electroless composite plating solution > pH > the dosage of P-25 nanometer titanium dioxide. Doping of bismuth oxide can decrease the photocatalytic performance of products. But the photocatalytic performance of products increases as compound dosage of bismuth oxide increases. Doping of zinc oxide can improve the photocatalytic performance of products and the more the zinc oxide, the better the photocatalytic performance of products. Depositing silver on the bismuth oxide composite materials makes the photocatalytic performance of materials decrease. But depositing silver on the zinc oxide composite materials increases the photocatalytic performance of materials.

Key words: electroless composite plating; porous nickel; photocatalytic material; Rhodamine B; bismuth oxide; zinc oxide; silver doping