

负载型多酸 光催化材料 及应用

FUZAIXING
DUOSUAN

GUANGCUIHUA

CAILIAO

JI YINGYONG

徐 蕾 闫景辉 赵 妍 臧慧敏 著



东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

负载型多酸 光催化材料 及应用

FUZAIXING
DUOSUAN

GUANGCUIHUA
CAILIAO
JI YINGYONG

徐 蕾 闫景辉 赵 妍 臧慧敏 著

东北师范大学出版社 长 春

图书在版编目 (CIP) 数据

负载型多酸光催化材料及应用/徐蕾等著. —2版.
—长春: 东北师范大学出版社, 2015.3
ISBN 978 - 7 - 5681 - 0299 - 5

I. ①负… II. ①徐… III. ①多酸—光催化剂—复
合材料—研究 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 267567 号

☐ 策划编辑: 张 怡
☐ 责任编辑: 王宏志 ☐ 封面设计: 张 然
☐ 责任校对: 孔垂杨 ☐ 责任印制: 刘兆辉

东北师范大学出版社出版发行
长春净月经济开发区金宝街 118 号 (邮政编码: 130117)

网址: <http://www.nenup.com>

东北师范大学出版社激光照排中心制版
河北省廊坊市永清县鼎盛亚胶印有限公司
河北省廊坊市永清县燃气工业园榕花路 3 号 (065600)

2015 年 3 月第 2 版 2015 年 3 月第 1 次印刷
幅面尺寸: 148 mm×210 mm 印张: 7 字数: 203 千

定价: 45.00 元

摘 要

我国的水资源环境正面临着十分严重的污染，水处理设备和技术却比较落后，尽管国家每年耗巨额资金治理废水，但水体污染仍未得到有效治理。如化工、制药等企业产生的废水含有大量有机毒物，常规处理很难降解，这些难降解、有毒、有害的有机物“穿透”现有的污水处理厂直接进入水体，极大地破坏了生态环境。因此，研究与开发高效、低成本的新型污水处理技术，特别是研究难降解有毒、有害污染物的高效降解技术，已成为环境工程、环境科学等领域的科学前沿和热点问题。

近几十年，世界范围内的各种污水处理技术不断涌现，其机理主要包括生物、物理和化学过程。从经济和环境友好的角度考虑，生物处理技术最为理想。但是化工、制药等工业废水中很多有毒、有害的有机物很难被生物完全降解，且降解的中间产物可能对人类和水生生物的危害更严重。目前，光催化氧化技术已经成功地应用到水和大气中各种有机污染物的降解与矿化，其显著特点是反应条件温和，矿化彻底，处理速度快，无二次污染，并且可以氧化痕量($\mu\text{g/L}$)级的有机污染物。

目前，二氧化钛光催化剂在降解水中的有机污染物时表现出了很高的活性和广阔的应用前景。但由于二氧化钛光催化剂是宽禁带(带隙能为 3.2 eV) 半导体材料，因此对太阳光的利用效率不高($<5\%$)，同时 TiO_2 的光催化量子效率较低，这些是影响光催化技术应用的最大障碍。另一类环境友好型光催化材料是多金属氧酸

盐（简称多酸），其固有的光催化性能源自其具有与半导体 TiO_2 相似的电子属性和化学组成，在近紫外光辐射下能够生成具有强氧化还原性的 $[\text{M}^{5+} - \text{O} - \text{M}^{6+}]^*$ 激发态，快速引发光催化反应。均相体系中的多酸光催化技术已成功地用于精细有机合成以及有机污染物的降解。然而，多酸作为光催化剂还存在比表面积小和回收困难等缺点。为了克服二氧化钛和多金属氧酸盐作为光催化剂的不足，同时充分发挥两者的优势，我们将两者有机地结合起来，利用各自在结构及性能方面的优势，提高光催化活性，拓展在光催化领域的应用。

本书的第二章介绍了负载型多酸催化剂的主要制备方法、特点及其应用。

第三章介绍了常用于固载杂多酸的载体的结构、性能及复合材料的特点。

第四章采用溶胶—凝胶结合程序升温溶剂热的方法一步合成了多酸—二氧化钛 ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$) 复合光催化材料。研究发现，复合材料中活性组分 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的基本骨架结构未发生改变，而且与 TiO_2 网络间存在较强的化学作用，母体 TiO_2 以锐钛矿晶型为主； $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 具有微孔—介孔双重孔径及较大的 BET 比表面积；在模拟太阳光条件下， $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化剂的活性随着 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的负载量（0~19.8%）的增加而增强，并且明显好于纯 TiO_2 ； $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合材料光催化降解酞酸酯（PAEs）的效率由大到小的顺序是：邻苯二甲酸二丁酯（DBP）> 邻苯二甲酸二乙酯（DEP）> 邻苯二甲酸二甲酯（DMP）。采用高效液相色谱——质谱和离子色谱对 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 复合材料在模拟太阳光条件下光催化降解 DEP 和 DBP 的中间产物进行了分析，并测定了降解过程中 TOC 的变化，结果表

明: DEP 可以通过三条路径实现矿化, 降解的主要中间产物有羟基化的邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸、二羟基苯甲酸、马来酸酐和苯酚等化合物; DBP 可通过四条路径实现矿化, 降解的主要中间产物有羟基化的邻苯二甲酸二丁酯、羟基邻苯二甲酸、苯甲酸丁酯等化合物, 两者的中间产物均可进一步降解生成甲酸、乙酸和丁二酸等小分子酸, 最后生成 CO_2 和 H_2O 。

第五章采用溶胶—凝胶结合程序升温溶剂热处理方法制备了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和金属 Ag 共掺杂的 TiO_2 复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 。研究发现: 复合材料具有锐钛矿相结构, 金属银以单质形式存在; 复合材料不仅在 $200\sim 380\text{ nm}$ 处有强烈吸收, 在 $400\sim 600\text{ nm}$ 之间也有明显的光吸收; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 具有微孔 (0.45 nm) 和介孔 (4.2 nm) 双重孔径; BET 比表面积较 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 略小; 不同光催化剂的活性顺序是 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2 > \text{Ag}/\text{TiO}_2 > \text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2$ 。在模拟太阳光条件下, 复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光降解磺胺甲噁唑 (SMZ) 的最佳反应条件是: 当 SMZ 初始质量浓度为 20 mg/L , 反应液 pH 值为 8.7, 催化剂用量为 2.0 g/L 条件下, 反应进行到 120 min 时, 复合材料对 SMZ 的光催化降解率达到了 99.9% 。将复合材料重复利用三次后, 其降解率仍达到 87% 以上。采用高效液相色谱——质谱和离子色谱对 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 复合材料在模拟太阳光条件下光催化降解 SMZ 的中间产物进行了分析, 测定了降解过程中 TOC 的变化。根据 SMZ 光降解的中间产物, 推测出可能羟基自由基 ($\text{OH}\cdot$) 首先进攻磺胺甲噁唑上的异恶唑环, 形成羟基化的磺胺甲噁唑, 该产物在羟基自由基作用下打开异恶唑环, 生成羟基化的对氨基苯磺酰胺, 进一步氧化脱去磺酰胺和苯胺键等, 最终生成 CO_2 , H_2O , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 无机物。

第六章研究了模拟太阳光条件下复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光催化阿特拉津 (AT) 的情况。Ag 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的最佳负载量分别为 0.8wt% 和 19.7wt%，在 AT 水溶液 (5 mg/L, 100 mL, pH=3.5) 中，加入 1.0 g/L 催化剂，反应进行 60 min 后，其降解率高达 99.3%。将复合材料重复利用五次后，其降解率仍达到 95% 以上。此外，在此降解体系中，通过加入异丙醇 (羟基抑制剂) 和 EDTA (空穴捕获剂) 证实，活性物种 $\cdot\text{OH}$ 自由基对 AT 的降解起着决定性作用。利用高效液相色谱——质谱、离子色谱和总有机碳分析测定了复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光催化降解 AT 的中间产物，并推测出三种降解途径： $\cdot\text{OH}$ 自由基分别进攻 AT 分子的侧链异丙氨基中心碳原子、侧链乙氨基仲碳原子及 Cl-C 键，经脱烷基和羟基化作用形成 2, 4, 6 - 三羟基 - 1, 3, 5 - 三嗪 (OOOT)，其最终被氧化降解为 CO_2 , H_2O , Cl^- , NO_3^- 。

目 录

第一章 绪 论	1
引 言	1
第一节 光催化化学	2
第二节 半导体光催化化学	4
一、纳米 TiO_2 光催化的原理	4
二、影响 TiO_2 光催化活性的物理因素	5
三、 TiO_2 光催化技术在有机废水处理中的应用	9
四、纳米 TiO_2 光催化剂存在的主要问题	12
五、纳米 TiO_2 光催化剂的改性	14
六、微孔-介孔材料的性能	22
第三节 多金属氧酸盐光催化化学	23
一、多金属氧酸盐概述	23
二、多金属氧酸盐光催化的原理	27
三、多金属氧酸盐光催化剂的研究现状	33
本章参考文献	37
第二章 负载型多酸的制备方法	54
引 言	54
第一节 溶胶-凝胶法	54
一、溶胶-凝胶法的基本原理	55
二、溶胶-凝胶法的影响因素	56

三、溶胶—凝胶法制备负载型多酸	58
第二节 浸渍法	60
一、浸渍法的类型	61
二、浸渍法制备负载型多酸	62
第三节 水热分散法	66
本章参考文献	67
 第三章 负载型多酸光催化材料	 70
引 言	70
第一节 活性炭负载型杂多酸	71
一、活性炭	71
二、活性炭负载型杂多酸	74
第二节 二氧化硅负载型杂多酸	77
一、纳米二氧化硅的结构与性质	77
二、二氧化硅负载型杂多酸	78
三、有机硅负载型杂多酸	79
第三节 二氧化钛负载型杂多酸	81
一、 TiO_2 的晶体结构与性质	81
二、二氧化钛负载型杂多酸	85
第四节 其他负载型杂多酸	88
一、MCM-41 分子筛负载型杂多酸	88
二、 Ta_2O_5 负载型杂多酸	89
三、SBA-15 分子筛负载型杂多酸	89
本章参考文献	91

第四章 二氧化钛负载型多酸在降解环境内分泌

干扰物中的应用	98
引 言	98
第一节 酞酸酯废水处理方法的研究现状	99
一、环境中的酞酸酯污染	99
二、水相中酞酸酯类化合物的处理方法	101
第二节 复合材料的制备与光催化试验方法	103
一、二氧化钛负载型多酸的制备	103
二、光催化降解实验	104
第三节 二氧化钛负载型多酸的表征	107
一、电感耦合等离子体—原子发射光谱分析	107
二、X-射线粉末衍射分析	107
三、紫外—可见漫反射光谱分析	109
四、氮气的吸附—脱附分析	110
五、透射电镜分析	114
六、X-射线光电子能谱分析	114
七、模拟太阳光条件下 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化活性的 研究	117
第四节 模拟太阳光条件下二氧化钛负载型多酸光催化 降解酞酸酯机理研究	123
一、光催化降解过程中间产物的测定	123
二、光催化降解过程中有机酸的变化	127
三、光催化降解过程中 TOC 的变化	128
四、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解邻苯二甲酸二丁酯的 机理	129
五、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光催化降解邻苯二甲酸二乙酯的 机理	131

六、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ 光激发降解有机物的机理	133
本章参考文献	134

第五章 银掺杂二氧化钛负载型多酸在降解抗生素废水中的

应用	142
引 言	142
第一节 磺胺类药物废水处理方法的研究现状	143
一、磺胺类药物的理化性质	143
二、磺胺类药物的危害	144
三、磺胺类药物的废水处理技术	146
第二节 复合材料的制备与光催化试验方法	147
一、银掺杂二氧化钛负载型多酸的制备	147
二、光催化降解实验	149
第三节 银掺杂二氧化钛负载型多酸的表征	149
一、电感耦合等离子体—原子发射光谱分析	149
二、X-射线粉末衍射分析	150
三、紫外—可见漫反射光谱分析	152
四、氮气的吸附—脱附分析	153
五、透射电镜分析	156
六、X-射线光电子能谱分析	158
七、红外光谱分析	161
八、模拟太阳光下 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光催化活性的 研究	161
第四节 银掺杂二氧化钛负载型多酸光催化降解磺胺甲噁唑 实验条件的研究	167
一、Ag 掺杂量变化对光催化降解 SMZ 的影响	167
二、催化剂用量变化对光催化降解 SMZ 的影响	169

三、pH 值变化对光催化降解 SMZ 的影响	169
四、初始浓度变化对光催化降解率的影响	170
五、催化剂的重复利用对光催化降解 SMZ 的影响	172
第五节 银掺杂二氧化钛负载型多酸光催化降解磺胺	
甲噁唑实验机理的研究	173
一、光催化降解过程中间产物的测定	173
二、光催化降解过程中 TOC 的测定	175
三、光催化降解过程中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子浓度的	
测定	176
四、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光催化降解 SMZ 机理	178
本章参考文献	178

第六章 银掺杂二氧化钛负载型多酸在降解农药废水中的	
应用	184
引 言	184
第一节 阿特拉津废水处理的研究现状	185
一、阿特拉津的理化性质	185
二、阿特拉津的危害	186
三、阿特拉津废水的处理现状	187
第二节 复合材料的制备与光催化试验方法	189
一、银掺杂二氧化钛负载型多酸的制备	189
二、光催化降解实验	189
第三节 银掺杂二氧化钛负载型多酸光催化降解阿特拉津	
实验条件的研究	190
一、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 担载量的变化对光催化降解 AT 的	
影响	190
二、Ag 掺杂量变化对光催化降解 AT 的影响	191

三、催化剂用量变化对光催化降解 AT 的影响·····	192
四、初始浓度变化对光催化降解 AT 的影响·····	193
五、pH 变化对光催化降解 AT 的影响 ·····	194
六、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 复合材料对 AT 的光催化 反应动力学研究·····	196
七、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 复合材料光催化氧化机理的 研究·····	198
八、催化剂的重复利用对光催化降解 AT 的影响·····	200
第四节 银掺杂二氧化钛负载型多酸光催化降解阿特拉津 机理的研究·····	202
一、光催化降解中间产物的测定·····	202
二、光催化降解过程中 TOC 的变化 ·····	204
三、光催化降解过程中 Cl^- 、 NO_3^- 的浓度变化 ·····	205
四、复合材料 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Ag-TiO}_2$ 光催化降解 AT 的 路径·····	206
本章参考文献·····	209

第一章 绪 论

引 言

随着社会和经济的快速发展，人类赖以生存的环境遭到了不同程度的污染破坏，尤其是水体污染。据统计，目前我国全年排污量超过 435 亿吨，其中 80% 以上未经任何处理就直接排入天然水体。我国城市 90% 的水域受到污染，水污染日趋严重，人类的健康受到了严重威胁。所以防治水污染，保护水环境，已成为我国环境保护工作的当务之急。水体中的污染物主要来源于化工、炼油、煤炭、纺织、钢铁、造纸和农业（化肥、农药以及除草剂）等领域。在各类污染物中，有机污染物是最重要的一类，在美国环境保护局（EPA）公布的 129 种基本污染物中，共有 9 大类 114 种是有机污染物。目前，具有代表性的有机污染物处理方法主要有物理吸附法、化学氧化法和生物处理技术，这些方法对环境保护起到了重要作用。但是这些技术在实际应用中仍然存在很多问题，例如，不能将有机污染物彻底矿化，易产生二次污染，很多有机污染物具有生物毒性，难以被微生物降解利用，使用范围较窄，能耗高等问题。因此开发新型高效、低能耗、使用范围广、无二次污染的水处理技术一直是环保工作者追求的目标。

光催化化学近年来日益受到各国研究人员的重视，作为一个全新的学科领域，光催化具有简单易行、经济实用、反应条件温和、矿化彻底和无二次污染等优点。目前的研究已经证实，美国环境保护局公布的 9 大类 114 种有机污染物可以通过光催化氧化方法处理，尤其适用于生物难降解的有毒有机物质。因此，近年来越来越多的人开始关注光催化化学的研究。

第一节 光催化化学

光催化是一个新的学科领域。1972 年 Fujishima 和 Honda^[1] 在 n-型半导体 TiO_2 电极上发现了光催化裂解水反应, 揭开了多相光催化新时代的序幕。当时正值能源危机, 利用太阳能制备氢气来缓解能源危机有重大的实用意义, 这立即引起了学术界的广泛关注, 开创了人类广泛利用太阳能的先河。1977 年 Frank 和 Bard^[2] 分别用 TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 等半导体作光催化剂, 在 Xe 灯照射下对 CN^- 进行分解。结果表明: TiO_2 , ZnO 和 CdS 对氰化物有光氧化作用, 同时太阳光照射下 TiO_2 对 CN^- 也有较好的催化氧化作用, 从而开辟了 TiO_2 在污水处理中的应用。1976 年 Carey 等人^[3] 发现, 在紫外光照射下, TiO_2 可以将剧毒的多氯联苯成功降解, 从而拓宽了光催化的应用范围, 为有机物氧化反应提供了一条新的思路。1983 年 A. L. Pruden 和 D. Follio^[4] 对烷烃、烯烃和芳香烃的氯化物等一系列污染物的光催化氧化作了系统研究, 发现反应物都能迅速降解。1989 年 Tanaka K. 等^[5] 人研究发现有机物的半导体光催化过程由羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 引起, 在体系中加入 H_2O_2 可增加 $\cdot\text{OH}$ 的浓度。进入 20 世纪 90 年代以后, 纳米科技的高速发展为纳米光催化技术的应用提供了极好的机遇。纳米颗粒由于具有常规颗粒所不具备的纳米效应而具有更高的催化活性。控制纳米粒子的粒径和表面积等技术手段日趋成熟, 通过材料设计, 提高光催化材料的量子产率成为可能。同时, 由于全球工业化进程的发展, 环境污染问题日益严重, 环境保护和可持续发展成为人们必须考虑的首要问题, 从而使半导体光催化材料成为科学家们研究的重点^[6-10]。

光催化反应是利用光能进行物质转化的一种方式, 是光和物质之间相互作用的多种方式之一, 是物质在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。光催化反应与植物的光合作用十分类似, 光催化

剂类似植物的叶绿素。会产生类似植物中叶绿素光合作用的一系列能量转化过程，把光能转化为化学能而赋予光催化剂表面很强的氧化能力。借助光催化，可以分解几乎所有对人体和环境有害的有机物质及部分无机物质。

有许多化学反应可以借助光催化提高反应速率，并使苛刻的反应条件变为温和的条件。例如，以太阳光为能源，水为氢源，空气为氮源， $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 为催化剂，常温常压下光催化合成氨的研究引起人们的极大兴趣；太阳能的利用有可能引起合成氨和某些其他合成工业的变革；光催化有可能开辟新的化学反应。光催化的研究也将延伸和推动光化学和催化化学理论的发展。

光催化可分为多相光催化和均相光催化两类。均相光催化主要以 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 及 H_2O_2 为介质，通过光助—芬顿（Photo-Fenton）反应产生 $\cdot\text{OH}$ 使污染物得到降解。多相光催化降解就是在污染体系中投加一定量的光敏半导体材料，同时结合一定能量的光辐射，使光敏半导体在光的照射下激发产生电子—空穴对，吸附在半导体上的溶解氧、水分子等与电子—空穴对作用，产生 $\cdot\text{OH}$ 等氧化性极强的自由基，再通过与污染物之间的羟基加合、取代、电子转移等使污染物全部或接近全部矿化，最终生成 CO_2 ， H_2O 及其他无机离子 NO_3^- ， PO_4^{3-} ， SO_4^{2-} ， Cl^- 等。

在光的照射下，通过把光能转化为化学能，促进化合物的合成或使化合物（有机物、无机物）降解的过程称为光催化。纳米半导体因其独特的光催化性质而成为光催化反应中使用最为广泛的催化剂。与传统处理污水的方法相比，光催化反应具有如下优点：

（1）光催化氧化过程是通过化学氧化的方法，把有机污染物完全氧化成水、二氧化碳和无害的无机盐，是对污染物的深度矿化。传统的过滤吸附方法只起到对污染物的转移作用，并不能对污染物彻底根除，且存在滤芯的吸附饱和问题，需要定期更换滤芯。

（2）光催化氧化技术是一种室温环境治理技术，在实际环境温度下，就能将有机物彻底分解，且反应装置简单。而传统的高温焚

烧法，装置复杂且能量消耗高，这种处理方法通常会导致燃烧不完全而生成有毒有害的中间产物，从而无法达到环境污染治理的目的。光催化过程中产生大量具有高活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基，其氧化电位为 2.80 eV，与 O_3 ， H_2O_2 ， KMnO_4 ， ClO_2 ， Cl_2 等强氧化剂相比， $\cdot\text{OH}$ 的氧化性更强。

(3) 光催化反应可直接在太阳光照射下进行，从能源利用角度来讲，这一特征使光催化技术更具有开发的动力和应用的潜力。

(4) 光催化氧化技术对有机污染物不具有选择性，应用范围广，几乎能降解任何有机物，且反应速度快。

(5) 具有廉价，无毒，稳定，可重复利用的特点。

第二节 半导体光催化化学

在光催化反应中，纳米半导体金属氧化物是被广泛使用的催化剂之一。常用的半导体型金属氧化物有 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 WO_3 和 CdO ，硫化物有 CdS 和 ZnS 等。^[11] 这些半导体材料都有一定的光催化氧化活性，但其中 TiO_2 的化学稳定性高，耐腐蚀，氧化还原电位高，光催化反应驱动力大，光催化活性较高，可使一些吸热的化学反应在受光辐射的表面得以实现和加速，加之无毒、成本低，所以成为当前具有一定应用潜力和研究价值的光催化剂^[12-14]。

一、纳米 TiO_2 光催化的原理

在紫外光照射的条件下 TiO_2 可以进行氧化还原反应，主要原因是其电子结构为一个满的价带和一个空的导带（半导体能带结构），当入射光的波长大于 387.5 nm，即激发能量达到或超过其带隙能时，电子（ e^- ）被从价带激发到导带，这时在价带上产生相应的空穴（ h^+ ）。形成的电子和空穴（统称为载流子），在电场力的作用下被分离并迁移到粒子表面，该过程如图 1-1 所示。