

国家自然科学基金项目(51464037)资助

内蒙古科技大学创新基金项目(2014QDL056)资助

非金属矿物基

二氧化钛制备、改性及废水处理技术

白春华 / 著

Feijinshu Kuangwuji

Eryanghuatai Zhibei Gaixing Ji Feishui Chuli Jishu

中国矿业大学出版社

国家自然科学基金项目(51464037)资助

内蒙古科技大学创新基金项目(2014QDL056)资助

非金属矿物基二氧化钛制备、 改性及废水处理技术

白春华 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

结合目前我国对环境问题的重视及绿色环保材料的研究热点,以作者多年的实验和研究为基础,本书从 TiO_2 光催化理论出发,论述以多种非金属矿物为基材, TiO_2 光催化复合材料的制备技术;多种金属阳离子及其相应氧化物对 TiO_2 的掺杂改性技术;分析了非金属矿物基材的结构性质对 TiO_2 光催化性能的影响以及 TiO_2 /非金属矿物复合材料的废水处理技术。

图书在版编目(CIP)数据

非金属矿物基二氧化钛制备、改性及废水处理技术/

白春华著. —徐州:中国矿业大学出版社,2015.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2965 - 6

I. ①非… II. ①白… III. ①二氧化钛—纳米材料—材料制备—研究②二氧化钛—纳米材料—改性—研究③二氧化钛—纳米材料—应用—废水处理—研究 IV.

①TB383②X703.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 298622 号

书 名 非金属矿物基二氧化钛制备、改性及废水处理技术

著 者 白春华

责任编辑 黄本斌

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 11.5 字数 232 千字

版次印次 2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

在现代工业社会中,高技术含量的非金属矿物材料产值迅速增长。由于非金属矿物材料来源广、成本相对较低、应用过程中环境污染轻,因此,国内外许多实验室以及研究人员争相开发各类新型的无机非金属功能材料。

本书是作者十多年来在硅质基材矿物载体应用于光催化领域研究的初步总结,重点关注硅质基材矿物负载纳米 TiO_2 光催化材料的制备及其应用。本书所及重要内容在研究过程中,得到两位恩师——武汉理工大学雷绍民教授、中国矿业大学(北京)郑水林教授的悉心指导和帮助,是他们把我引入了非金属矿物材料应用的研究领域,在此向他们表示深深的感谢。同时感谢内蒙古科技大学矿业研究院张金山院长和中国矿业大学出版社在本书出版过程中给予的大力支持。

本书以 TiO_2 光催化材料的应用为导向,共分 8 章。第 1 章介绍了纳米 TiO_2 光催化的原理及其负载与表征;第 2 章介绍了四种硅基非金属矿物载体的性质与分析方法;第 3、4 章详细介绍了高岭石、白炭黑、硅藻土、蛋白土负载纳米 TiO_2 光催化材料的制备参数与表征方法;第 5 章讨论了载体性质对纳米 TiO_2 光催化性能的影响机制;第 6、7 章简单介绍了掺杂金属离子与金属氧化物制备纳米 TiO_2 光催化复合材料的工艺;第 8 章简要介绍了硅质基材矿物负载纳米 TiO_2 光催化材料降解有机污染物的过程及其潜在应用价值。本书可作为非金属矿物材料方向研究生、矿物加工工程专业高年级学生辅助教材,亦可作为非金属矿物材料应用研究的工程技术人员参考资料。

本书得到了国家自然科学基金项目“载体性质对 TiO_2 光催化反应动力学影响机理研究”(51464037)和内蒙古科技大学创新基金项目“介孔 TiO_2 /EP 多功能光催化复合材料的制备及应用研究”(2014QDL056)

的资助,在此表示感谢。

本书参考了多位前辈和诸多同行专家的相关著作、论文等,在此表示深深感谢!由于作者学识有限,一些具有理论与应用价值的最新重要进展没有涉及,书中的错误或不妥也在所难免,敬请专家和读者指正(作者联系方式:baichunhua1978@163.com),不胜感激。期待本书有再版机会,希望能将非金属矿物基光催化材料的重要进展以及可能来自同行与读者的科学建议补上,使得本书的内容更加科学完整,也更贴近读者。

白春华

2015年11月

目 录

1 绪论	1
1.1 TiO_2 光催化剂	3
1.2 TiO_2 光催化剂的负载	8
1.3 提高 TiO_2 光催化效果的途径	12
1.4 TiO_2 光催化材料的表征技术	13
1.5 纳米 TiO_2 光催化剂应用	13
参考文献	17
2 非金属矿物载体	21
2.1 高岭石(土)	21
2.2 白炭黑	29
2.3 硅藻土助滤剂	34
2.4 蛋白土	39
参考文献	42
3 非金属矿物基纳米 TiO_2 的制备方法	44
3.1 溶胶-凝胶法制备高岭石基纳米 TiO_2 光催化剂	44
3.2 水解沉淀法制备白炭黑、硅藻土助滤剂和蛋白土基纳米 TiO_2 光催化剂	47
3.3 表征和分析	51
3.4 光催化反应器	53
3.5 光催化性能的评价	54
参考文献	56
4 非金属矿物基纳米 TiO_2 的制备	57
4.1 高岭石基纳米 TiO_2 的制备	57
4.2 纳米 TiO_2 /白炭黑复合光催化材料的制备	69
4.3 TiO_2 /硅藻土助滤剂	74

4.4	纳米 TiO_2 /蛋白土复合材料的制备	81
	参考文献	87
5	载体对负载型纳米 TiO_2 光催化性能的影响	88
5.1	相同负载量下 TiO_2 /非金属矿物复合材料光催化性能	88
5.2	煅烧温度	94
5.3	优化条件制备样品的比较	104
	参考文献	129
6	掺杂金属离子纳米 TiO_2 光催化材料的制备与表征	130
6.1	掺杂 Fe^{3+} 制备高岭石基纳米 TiO_2	131
6.2	掺杂 Sn^{4+} 制备高岭石基纳米 TiO_2	136
6.3	掺杂 Zn^{2+} 制备高岭石基纳米 TiO_2	140
6.4	金属离子掺杂机理	146
	参考文献	147
7	金属氧化物热合掺杂 TiO_2 光催化材料	149
7.1	直接热合掺杂 Fe_2O_3	149
7.2	直接热合掺杂 ZnO	154
7.3	直接热合掺杂 V_2O_5	156
7.4	金属氧化物直接热合掺杂机理	156
	参考文献	157
8	TiO_2 /非金属光催化材料的应用	158
8.1	降解云母珠光颜料工业废水	158
8.2	TiO_2 /高岭土复合材料抗紫外性能	167
8.3	罗丹明 B 的降解过程	169
8.4	对甲醛的降解	175
	参考文献	178

1 绪 论

随着科技日新月异的发展,社会经济建设的不断推进,使人们生活水平有了很大的提高,环保意识也不断加强,而经济快速发展带来了环境恶化,两者逐渐形成了矛盾。当前国家及各级政府对环境保护重视的程度已经提升到了一个新的高度。

目前我国的用水规模增长迅速,但水污染问题日益严重,对生物和人体健康构成严重威胁,所以废水污染治理已经刻不容缓。根据历时两年有余的第一次全国污染源普查显示,截至 2010 年年底,全国废水排放总量 2 092.81 亿 t,这个数据首次包括了农业源废水。国家和各级政府对环境保护重视程度的不断提高,使我国污水处理行业正在快速增长,污水处理总量逐年增加,城镇污水处理率不断提高。从 2006 年开始国家正式把污水处理提上了工作日程,将水污染防治作为七个突出环境问题的首要问题,提出以饮水安全和重点流域治理为重点。我国已建成投运城镇污水处理厂 2 832 座,处理能力 1.25 亿 m^3/d 。全国城市污水处理率达到 77.4%,比 2005 年提高 25 个百分点。预计到 2020 年,人均 GDP 较高的沿海发达地区的城市污水处理率将达到 90% 以上。虽然如此,目前我国污水处理行业仍处于发展的初级阶段。一方面,我国目前的污水处理能力尚跟不上用水规模的迅速扩张,管网、污泥处理等配套设施建设严重滞后。另一方面,我国的污水处理率与发达国家相比,还存在着明显的差距,且处理设施的负荷率低。

环境问题的另一个主要方面则是室内空气的污染。根据国际有关组织调查统计,由于大量人造板材等原料的使用造成的室内空气污染已经列入对公众健康危害最大的 5 种环境因素之一。室内空气污染物主要有甲醛、苯系物、氨气等,其中甲醛为目前最重要的污染物。甲醛为较高毒性的物质,在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质,也是潜在的强致突变物之一。这一现状促使科研工作者对治理甲醛污染进行了大量研究工作,总结出了多种治理甲醛的方法,如物理吸附法、化学反应法等。由于在实际生活中甲醛污染的情况各不相同,对甲醛的治理要综合考虑材料的成本、制备工艺等情况,针对不同污染状况可以利用不同的甲醛处理方法。很多天然非金属矿物具有良好的理化性能,被广泛地应用到众多行业中。

面对日益严峻的环境问题,人们试图寻找一种新的途径——节能环保地解决

面临的水体和大气污染问题。二氧化钛(TiO_2)从众多半导体材料中,适时地出现在了人们面前,用半导体 TiO_2 处理环境是当前的一大研究热点,被广泛地用于杀菌消毒及大气、污水的处理^[1]。

自 1972 年 A. Fujishima 和 K. Honda^[2]发现可以在二氧化钛单晶电极上光解水制氢以来,人们发现了光催化产生洁净能源的新途径,由此也带来了光催化分解水制氢、光催化还原 CO_2 合成有机物、光降解有机污染物等重要光催化过程的研究热潮,特别是利用各种光催化剂降解各类污染物的研究日益增多。

光催化反应是利用光能进行物质转化的一种方式,是反应物在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。光催化技术是 20 世纪 70 年代以来逐步发展起来的,涵盖催化化学、半导体物理、材料科学、光电化学和环境科学的新兴研究领域。半导体光催化因可把洁净和资源无限的太阳能直接转化为化学能,使许多通常情况下难以实现或不可能进行的反应在比较温和的条件下进行,而成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产技术^[3]。

40 多年来,大量的科学研究证明了许多半导体材料具有光催化作用,且光催化技术具有一些与其他常规污染治理技术不同的特性。与传统的化学氧化法、高温焚烧法和生物降解法相比,光催化技术不仅有速度快、无选择性、降解完全等优点,又可利用廉价的太阳能,反应条件温和,无二次污染,因而成为污染物处理和空气净化等领域可能广泛应用的新技术。

半导体光催化剂的各种理化特性,使其在环境保护、洁净能源(太阳能转化为氢能)、医疗卫生、建筑材料、汽车工业、国防军事等众多领域具有广阔前景^[4],受到科学界、政府部门和企业界的高度重视,光催化技术成为近年来国内外最活跃的研究领域之一。

日本、美国、英国、德国和意大利等国对纳米 TiO_2 进行了深入的研究,并已实现纳米 TiO_2 的工业化生产。我国纳米 TiO_2 的研究在“九五”期间形成了高潮,据了解,进行纳米粉体制备技术研究的科学院所和高校几乎都在进行或进行过纳米 TiO_2 的研究。重庆大学应用化学系是国内最早(1989 年)研究纳米 TiO_2 的单位,华东理工大学、中国科学院上海硅酸盐研究所是目前研究技术较全面、报道最多的单位。在光催化剂的空气净化方面,国内也有很多单位在开展研究工作,如清华大学、大连化学物理研究所、北京化学所、兰州化学物理所以及福州大学等,在 1997 年由国家自然科学基金资助,已经可以将纳米 TiO_2 光催化剂用在废水处理上,有效地降解和消除有机污染物。

目前,经过国内外对 TiO_2 光催化剂进行了大量的研究,建立了利用硫酸钛、四氯化钛为原料制备纳米 TiO_2 粉体和薄膜光催化剂的多种方法,如溶胶凝胶法、水热合成法和醇盐水解法等。在 TiO_2 光催化剂对大气主要污染物质的净化机理、污水中难降解有机物的净化及杀菌等方面也进行了相关的研究,对光催化剂的作用

机理以及净化效率和应用前景有了一定程度的了解,发现通过掺杂离子改性、复合半导体、改变表面酸性等方法可以大幅度提高光催化剂的光催化性能。

为了得到高分散性的 TiO_2 , 研究人员研究了以玻璃、硅、有机物及非金属矿物等作为载体, 取得了很多成果^[5-7]。目前将 TiO_2 负载在惰性载体上制成复合光催化材料是当前 TiO_2 的一个重要研究方向和热点。其中矿物是一种良好的 TiO_2 载体材料, 可以同时解决两方面的问题: 第一个是纳米级的 TiO_2 颗粒在应用中难以回收, 尤其在废水的处理中, 矿物复合光催化材料可以很好地解决这一问题; 第二个是天然非金属矿物具有良好的环境属性, 利用天然非金属矿良好的性质同时可以拓宽 TiO_2 的应用。

1.1 TiO_2 光催化剂^[1]

1.1.1 TiO_2 的晶体结构

板钛矿、锐钛矿、金红石三种晶型是 TiO_2 在自然界存在的形式。三种晶型的形态如图 1-1 所示。

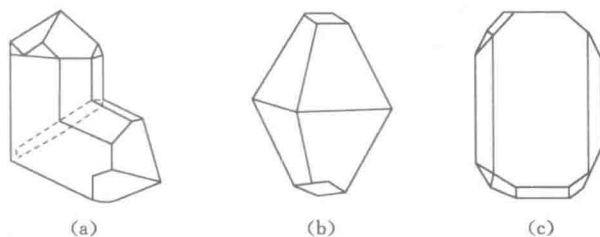
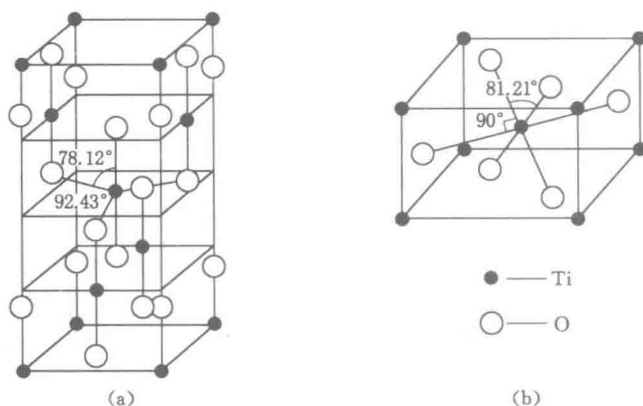


图 1-1 二氧化钛的三种晶型形态示意图

(a) 金红石型; (b) 锐钛型; (c) 板钛型

板钛矿型属斜方晶系, 也有的呈柱状。可与金红石连生, 连生得较规则。但是板钛矿在自然界中比较稀有。板钛矿的颜色不是很均匀, 可呈淡黄、淡红褐、铁黑色、淡红等颜色, 呈有金属或金刚光泽。板钛矿密度较大, 硬度略低于石英, 但是它的稳定性较差, 实用价值不高。实验室中很难得到板钛矿, 因为它的制备过程难以控制, 部分锐钛矿相也可在温度较低的情况下生成。

金红石型和锐钛型同属于四方晶系, 但它们的晶格不同。图 1-2 为金红石型和锐钛型两种晶型的结构示意图。金红石型晶体具有金刚光泽, 常呈现粒状或针状, 颜色为红褐色, 含氧化铁, 会出现黄褐色或浅褐色条痕。金红石的带隙能 E_g 约为 3.0 eV, 略低于锐钛矿型, 具有良好的导电性能。密度 $4.2 \sim 4.3 \text{ g/cm}^3$, 莫氏硬度 6~6.5, 沸点为 $3200 \pm 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔点为 $1830 \sim 1850 \text{ }^\circ\text{C}$ 。金红石型具有良好的热稳定性, 晶型转化温度高于板钛矿和锐钛矿, 因此自然界中存在的 TiO_2 主要为


 图 1-2 TiO_2 晶型结构示意图

(a) 锐钛矿; (b) 金红石

金红石型。

TiO_2 光催化材料主要是锐钛矿型,是最常见和应用最多的一类光催化材料,属于低温亚稳定性材料。温度在 $550\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下,锐钛矿向金红石相转化。锐钛矿的密度和硬度与金红石相似,带隙能 E_g 为 3.2 eV 。

1.1.2 半导体 TiO_2 光催化原理

由于 TiO_2 结构特点,一般由填满电子的低能价带(valence band, VB)和空的高能导带(conduction band, CB)构成。价带和导带之间存在禁带,在光特别是紫外光的照射下,当能量等于或大于 TiO_2 禁带宽度的光照射半导体时,光激发电子跃迁到导带,形成导带电子(e^-),同时在价带留下空穴(h^+)^[8,9]。在电场作用下,电子与空穴发生分离,迁移到导体表面的不同位置。光生空穴具有很强的得电子能力,具有强氧化性,分布在 TiO_2 表面的 h^+ 可以将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 分子氧化成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有极强的氧化性,能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物,并将其最终降解为 CO_2 、 H_2O ^[10] 等无害物质,对光催化氧化起决定作用^[11,12];同时, e^- 可与 TiO_2 表面吸附的 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 一些活性氧类,这些活性氧类也能参与氧化还原反应。

TiO_2 光催化作用的本质是充当氧化还原反应的电子传递体。 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV ,当它吸收波长小于 387 nm 的光子后,价带电子就会被激发至空的导带,形成带负电的高活性电子 e_{cb}^- ,同时价带产生带正电的空穴 h_{vb}^+ 。激发态的价带空穴和导带电子有以下几种失活途径:① 光生载流子(电子和空穴)重新复合;② 被亚稳态的表面捕获;③ 在电场作用下迁移至粒子表面和吸附在 TiO_2 颗粒表面,或分布在其双电层内的电子给体,或受体发生氧化还原反应。价带空穴是一种

强氧化剂,导带电子是一种强还原剂,大多数有机物和无机物都能被光生载流子直接或间接氧化或还原^[13]。

TiO₂光催化机理如图 1-3 所示并用下式说明^[14,15]：

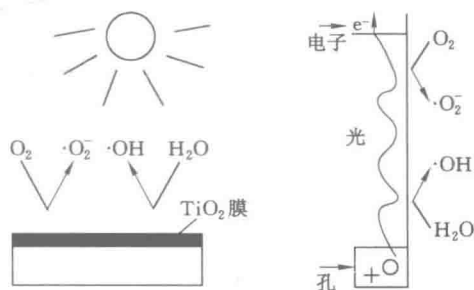


图 1-3 TiO₂的光催化机理



羟基自由基是光催化反应的一种主要活性物质,对光催化氧化起决定作用。从上述反应式中可知,吸附于催化剂表面的氧及水合悬浮液中的 OH⁻、H₂O 等均可产生·OH。氧化作用既可以通过表面键合羟基的间接氧化,即粒子表面捕获的空穴氧化,又可在粒子内部或颗粒表面经价带空穴直接氧化,或同时起作用,视具体情况有所不同。

用作光催化的 TiO₂主要有两种晶型:锐钛矿型和金红石型,其中锐钛矿型的催化活性较高,这主要是由于晶体结构差异导致晶体质量密度及电子能带结构差异。锐钛矿型的质量密度(3.894 g/cm³)略小于金红石型(4.250 g/cm³),带隙能(3.2 eV)略大于金红石型(3.0 eV)。金红石型 TiO₂对 O₂的吸附能力较差,比表面积较小,因而光生电子和空穴容易复合,催化活性受到一定的影响。但经研究发现,具有高光催化活性的 TiO₂多数为锐钛矿型和金红石型的混合物。混合物具有高活性的原因是因为存在混晶效应(锐钛矿型晶体的表面生长了薄的金红石型结晶层,能有效地促进锐钛矿型晶体中光生电子、空穴电荷分离)^[16]。

当光生空穴和电子到达表面时,可发生两类反应:第一类是简单的复合;第二类是伴有化学反应的复合光催化或光分解。所以,光催化反应要有效进行,就需减少电子-空穴的简单复合,这是两个竞争的过程,可以通过将光生电子、光生空穴之

一或两者同时被不同的表面基团俘获而完成。因此,电子结构、吸光特性、电荷迁移、载流子寿命及载流子复合速率的最佳组合对于提高催化活性是至关重要的。由于光致空穴和电子的复合在 ns 到 ps 的时间内就可以发生,从动力学的观点看,只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂的表面时,界面电子的传递和被俘获才具有竞争性。研究证明,有机物在光催化剂表面的吸附是高效率降解的一个先决条件^[17-20]。

1.1.3 影响 TiO₂ 光催化性能的主要因素^[1]

影响 TiO₂ 光催化效率的因素有很多,不仅包括 TiO₂ 自身的晶体结构、表面缺陷等,而且包括一些外界因素如光的强度、溶液的 pH 值、温度、溶液中的杂质以及氧含量等。这些众多的因素都会影响其光催化的效率。下面对其中几种主要的因素进行介绍。

(1) TiO₂ 晶型的影响

在 TiO₂ 的三种晶型中,不同晶型的光催化活性是不同的。其中的金红石型和锐钛矿型两种晶型都具有一定的光催化活性^[21]。一般的研究结果都认为锐钛矿型比金红石型具有更高的光催化活性,主要原因有:① 不同晶型之间存在结构上的差异,这些差异导致两者具有不同的质量密度和电子能带结构。金红石型 TiO₂ 的密度(4.250 g/cm³)稍大于锐钛矿型 TiO₂ 的密度(3.894 g/cm³)。金红石型 TiO₂ 的禁带宽度($E_g=3.0$ eV)稍小于锐钛矿型 TiO₂ ($E_g=3.2$ eV)。而对于导带位来说,锐钛矿型 TiO₂ 比金红石型 TiO₂ 正一些,这可以更有效阻碍氧气的还原反应。② 与金红石型 TiO₂ 相比,锐钛矿型 TiO₂ 晶格中含有更多的缺陷和位错,这些缺陷和错位产生了更多的氧空位来捕获电子,而这种光生电子与空穴较容易分离。而金红石型 TiO₂ 的晶型结构则较为稳定,结晶度较好,缺陷少,光生电子与空穴容易复合,从而不利于其光催化活性^[22]。③ 在高温热处理过程中,锐钛矿相向金红石相转变,并且表面会发生脱羟基反应,从而导致金红石相表面的羟基化程度低于锐钛矿相。晶体表面的羟基的作用是俘获空穴,产生羟基自由基,并且吸收氧气(用于捕获光生电子)和有机物分子等。④ 由锐钛矿相向金红石相转变过程中,晶粒有所增大,晶粒的增大会使表面积相对下降,从而降低其光催化活性。对不同晶型 TiO₂ 的光催化活性差异,目前的研究还存在争议。R. I. Bichky 等^[23]认为单纯的锐钛矿相或金红石相,其光催化活性均较差。如果为混合晶相,则具有更高的催化活性。其原因可能是两种晶型共存时,相当于复合了两种半导体,能够使空穴和光生电子发生有效的分离。

(2) 外在因素的影响

TiO₂ 光催化降解有机物的速率,不仅与半导体的自身特性密切相关,而且与其他众多外在的因素有关,如有机物的种类及浓度、氧气的浓度、体系温度、pH

值、干扰吸附质等。这些因素分别对反应速率有不同程度的影响。一般来说,温度对半导体光催化的整个过程的影响并不具有特别显著的作用,这是因为温度的增加一方面可能会增加表面有机物质的氧化速度,另一方面会降低催化剂与有机物、氧气的吸附紧密度。溶液的 pH 值对半导体的表面电荷、导带和价带能级的位置可能存在影响,但 pH 值并不显著影响光催化降解的速度,pH 值从 2 变化到 12,光催化反应速度的变化还达不到一个数量级。总体来说,由于溶液中的离子会参与光活化位的竞争吸附,当 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 的浓度大于 10^{-3} mol/L 时,会使反应速度降低 20%~70%,而如果添加表面活性剂则可提高催化反应速度。

1.1.4 TiO_2 光催化剂的失活与再生^[24]

与一般环境污染物相比,光催化反应中涉及污染物性质较为稳定,对环境可造成长期危害,反应中光催化剂会逐渐丧失催化性能。由光催化反应机理可知, TiO_2 受到光激发后产生的高活性粒子(光生电子 e^- 、光生空穴 h^+ 、氢氧自由基 $\text{HO}\cdot$)是催化反应发生的必需条件,光催化剂失活与其氧化和还原污染物时的活性粒子产生和产率减少或消失有关。导致光催化活性粒子减少或消失大致有以下原因:

① 液相光催化反应中产生的沉积物附着于 TiO_2 表面,遮蔽光子对它的激发,阻断高活性粒子的产生途径。

② 催化材料的光生电子与空穴复合速度快于电子迁移到污染物的速率,参与光催化反应的活性粒子瞬间(纳秒级)消失。

③ 氢氧自由基等活性粒子的非底物俘获。反应中产生的副产物或最终产物与降解底物之间对活性自由基的竞争使单位催化材料的催化效率下降。

从微观层面讲, TiO_2 表面赋存的一OH 是催化活性的源头,它的丧失或抑制是催化剂失活的最主要原因。红外光谱测试表明 TiO_2 表面存在两种不同键合方式一OH。一种一OH 以强键桥接两个相邻的 Ti 成为布朗斯泰德酸的中心;另一种一OH 只作为末端 $\text{Ti}-\text{OH}$ 基团,键合较弱,具有碱性。弱键结合的一OH 在一定条件下被去除,对光催化活性影响较小,而以强键结合的一OH 如果被去除或其产生的链式反应断裂会导致光催化活性丧失。

需要指出的是:在液相光催化反应中,水对光催化效能的影响依据具体反应效果各异。一方面,水会与反应底物竞争光催化剂的活性点位,对污染物降解产生不利影响;另一方面,水为光催化反应中氢氧自由基 $\text{HO}\cdot$ 的产生提供了物质来源,是维持光催化反应高效运行的有利条件。

解决催化剂失活的方法一般分为以下几种:

① 创造合适的反应条件,如增加光照剂量,使光催化剂相对于被降解物质处于悬浮动态,降低沉积物在 TiO_2 上的附着。

② 催化剂改性,降低带隙能,使光致激发能垒下降,产生更多的活性粒子参与

反应或通过改性延长空穴与电子存在寿命。

③ 催化剂活性的再生。

④ 添加适当的助催化剂,提升底物的亲电性能,使污染的降解速率快于空穴电子的复合速率。

1.2 TiO₂光催化剂的负载

1.2.1 载体的主要作用^[1]

在光催化材料中,添加载体的目的是使 TiO₂ 固定,防止悬浮相 TiO₂ 粉末的流失,并使其易于进行分离回收;用载体固定的 TiO₂,易于进行催化剂表面修饰,从而便于进一步制成各种形状的光催化反应器;将 TiO₂ 负载于载体表面,能够避免在悬浮状态时的 TiO₂ 团聚,因而增加了比表面积,也就是提高了 TiO₂ 的利用率;选择不同的载体,会对 TiO₂ 的光催化性能产生不同的影响,例如有些载体由于带有正电荷,可成为电子的俘获中心,促进空穴-电子对的分离,有些具有吸附性能的载体,可提高对反应物的吸附,从而提高 TiO₂ 的光催化活性;将 TiO₂ 负载于载体并制成薄膜后,避免了催化剂粒子间的遮蔽问题,可以提高光源的利用率,从而提高催化活性。

1.2.2 载体的选择

光和催化剂的结合是光催化发挥作用的来源,只有被光激活的催化剂才具有催化效果,所以不同于一般的催化剂载体,光催化剂载体应具备一些独特性。良好的光催化剂载体应具有的特性包括:良好的透光性、比表面积大、与 TiO₂ 颗粒间具有较强的结合力却不影响 TiO₂ 光催化活性、能较强地吸附被降解后的污染物、有利于固-液传质及化学惰性、易于固-液分离等^[25]。在选择载体时必须对各方面的因素加以综合考虑和评定,如光催化活性、光效率、负载催化剂的牢固性、成本等。

1.2.3 载体的类型

目前,在二氧化钛光催化剂制备中常用的载体主要包括玻璃类、陶瓷类、非金属材料类、吸附剂类以及金属类等。

玻璃类:由于这类原料廉价易得,并且具有良好的光透过性,而且便于设计成各种形状的光反应器,所以选用玻璃类作为载体的研究报道很多。玻璃类载体的形式包括玻璃纤维网或布、玻璃片、玻璃螺旋管、空心玻璃微球、玻璃筒等。但是这类载体的局限性在于:由于玻璃表面十分光滑,对 TiO₂ 的附着性能相对较差,使得在其表面进行 TiO₂ 的附着十分困难,因此,需要非常先进的工艺才能利用这类载体生产附着牢固、均一,透光性好,光催化活性高的 TiO₂。

陶瓷类:陶瓷类对超细颗粒的 TiO₂ 具有良好的附着性,这是因为陶瓷是一种

多孔性物质,并且具有耐酸碱性和耐高温性的优点,所以也常被选作 TiO_2 光催化材料的载体。陶瓷类载体的形式包括 Al_2O_3 陶瓷片、蜂窝状陶瓷柱、硅铝陶瓷空心微球、陶瓷纸等。

吸附剂类:这类载体的特点是吸附剂类可以将反应中的有机物吸附到 TiO_2 颗粒周围,从而相对增加反应界面的浓度并且避免中间产物挥发或游离,因此加快催化反应速度。或者这类载体本身可以参与光催化反应过程,因而显著提高 TiO_2 光催化能力^[26]。吸附剂类载体是目前使用最为广泛的一类载体。目前常被用作 TiO_2 载体的吸附剂类物质有硅胶、沸石、活性炭等。

金属类:由于金属类价格昂贵并且负载困难,因而较少使用其作为 TiO_2 光催化剂的载体。目前只有少数几种金属载体被使用,主要有不锈钢、钛片、泡沫镍等。

非金属矿物类:到目前为止,作为基材的非金属矿物类,常见的有层状硅酸盐类矿物(如高岭石、蒙脱石、海泡石、累托石、云母、凹凸棒石、蛭石等)、氧化物类矿物(如石英等)、架状硅酸盐(如沸石等)以及硅藻土类矿物。

1.2.4 负载方法

负载纳米 TiO_2 光催化材料制备方法主要有溅射法、沉积法、涂层法和自组合法等。

(1) 溅射法[离子束团法(ICB)、喷雾热分解法 SPD]

溅射法是将 TiO_2 前驱体通过物理的方法,使之高速轰击基材并在基材表面发生物理化学反应从而使 TiO_2 与基材结合。

ICB(ionic cluster beam)法是在真空环境中,将纯金属钛加热成为蒸气,用电子枪发射电子束使之离子化,然后通过加速电场轰击基材,高温的钛离子在基材表面与氧气进行反应生成 TiO_2 ^[27]。这种方法的优点是:

- ① 可制备多晶格缺陷的产品;
- ② 可在较低温度下获得较高的结晶度;
- ③ 直接将 TiO_2 制备到基材上,且生成的薄层是可控的,解决了 TiO_2 的负载问题;
- ④ 设备和控制都复杂且小型化生产成本高。

SPD 法是将含四氯化钛、乙酰丙酮钛或钛醇盐等的有机钛化合物喷到高温加热的基板表面进行成膜的方法^[28,29]。这种方法的优缺点在于:

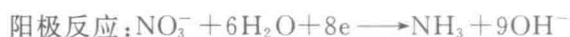
- ① 设备相对简单,不需真空系统;
- ② 容易控制薄膜的形态,具有较高的沉积速率;
- ③ 制膜速度快,较易控制膜的组分;
- ④ 所用原料较贵,沉积在基材上的雾滴或分解的固体微粒有时要进行热处理。

(2) 沉积法(化学气相沉积热裂解 CVD 法、阴极氧化沉淀法、电解液阳极电沉积法、液相直接沉淀法)

① 化学气相沉积热裂解 CVD 法^[30]:一般以金属醇盐为 TiO_2 的原料,又称为金属有机化学气相沉积(MOCVD)。其原理是载气(H_2 或 Ar)通过前驱物(含金属有机化合物),使气相中前驱物的蒸汽压达到一个恒定值,在高温炉中前驱物分解,沉积在基材上。

其优缺点:MOCVD 法可得到品质较好的膜,但仅限于在耐热基材上制备,设备也较复杂,要求严格控制基材的温度。

② 阴极氧化沉淀法^[31]:硫酸氧钛(TiOSO_4)可溶于冷水,将其配成含有硝酸根溶液,要求溶液为酸性,后置于电解池中电解反应。



③ 电解液阳极电沉积法^[32]:以新配制的 TiCl_3 溶液为电解液,以导电基材为电极进行电解反应, Ti^{3+} 被氧化成 Ti^{4+} ,可在阳极沉积上 TiO_2 的凝胶,将负载上凝胶基材经热处理后就得到各种晶型的 TiO_2 薄膜。电沉积制备的膜是以微晶形式堆积成膜的,通过控制制备条件,可得到表面平坦、致密、有良好光电化学性能的纳米薄膜。

④ 液相直接沉淀法^[33]:此法是近年来 H. Nagayamn 等^[34]提出的一种利用过饱和溶液制备金属氧化物薄膜的新方法。通过过饱和溶液中溶质在基材上的沉积,室温下可得到基材表面沉积有金属氧化物前驱体的薄膜,经过固化热处理可得到与基材表面结合牢固的薄膜。周磊在反应液中加入少量锐钛矿微晶 TiO_2 作为结晶诱导剂,即使不经热处理, TiO_2 也是锐钛矿型的,这为在不能经受高温处理的基材上负载 TiO_2 提供了一种有效的途径。

(3) 涂层法(溶胶-凝胶涂层法、 TiO_2 直接涂层、共混法)

涂层法是用得最多的一种方法,设备要求不高,操作也比较容易控制,所用原料包括 TiO_2 、 TiO_2 前驱体、水合的胶体等。

① 溶胶-凝胶涂层法:将制备好的溶胶-凝胶采用浸涂涂层、提拉涂层、旋转涂层或喷涂法施于基材上,然后再将基材干燥煅烧,基材表面上由于化学键合作用形成一层结合牢固的 TiO_2 膜。溶胶-凝胶的基本反应为:



当基材涂上溶胶薄层后,经热处理,溶剂挥发,溶胶-凝胶过程在基材上继续进