

“十三五”
国家重点图书

光催化材料 及其在环境净化中的应用

Photocatalysts for
Environmental Decontamination

张彭义 贾瑛 著



化学工业出版社

“十三五”
国家重点图书

光催化材料 及其在环境净化中的应用

Photocatalysts for
Environmental Decontamination

张彭义 贾瑛 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对有关光催化材料的资料以及近些年在光催化应用领域的研究成果进行了收集、整理和总结,共分5章,第1章介绍了光催化技术和光催化材料的基本概念、原理以及光催化材料的应用技术,第2章介绍了光催化材料的可控合成及性能评价,第3章介绍了光催化材料在室内环境净化中的应用,第4章介绍了光催化材料在饮用水微量污染物净化中的应用,第5章介绍了光催化材料在国防军事废水处理中的应用。

本书适合从事光催化材料及光催化技术研究与应用的相关领域研究的科技工作者、高等院校师生以及科研院所工作人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

光催化材料及其在环境净化中的应用/张彭义,贾瑛
著.北京:化学工业出版社,2016.7
ISBN 978-7-122-26996-6

I. ①光… II. ①张…②贾… III. ①光催化剂-应
用-环境污染-污染防治 IV. ①X5

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第095418号

责任编辑:左晨燕
责任校对:宋 玮

装帧设计:韩 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张19 $\frac{3}{4}$ 字数503千字 2016年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究



前言

随着全球工业化进程的发展,环境污染问题日益严重,环境问题已成为 21 世纪影响人类生存与发展的重要问题。光催化技术以其室温深度反应和可直接利用太阳能驱动反应等独特性能,具有低成本、环境友好等特点,因而成为高新技术的新希望,也成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产技术。光催化技术是指利用一类在光作用下可以诱发光氧化-还原反应的半导体材料催化反应的进行以达到一定的目的。它是催化化学、光电化学、半导体物理、材料科学和环境科学等多学科交叉的新兴研究领域,被认为是解决环境污染问题的最有应用前景的技术之一,已成为环境科学领域的研究热点。

由于具有化学性质稳定、抗光腐蚀、无毒和低成本等优点,二氧化钛在光电转化、光催化等领域具有广阔的应用前景,以 TiO_2 为载体的光催化技术已成功应用于废水处理、空气净化、自清洁表面、染料敏化太阳能电池以及抗菌等多个领域。自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现这种优良的光催化材料以来, TiO_2 一直就是光催化技术研究的热点,研究了晶体构型、表面羟基自由基以及氧缺陷对光量子效率的影响机制;采用元素掺杂、复合半导体以及光敏化等手段拓展其光催化活性至可见光响应范围;通过在其表面沉积贵金属纳米颗粒提高电子-空穴对的分离效率,提高其光催化活性等,为光催化技术的推广应用起了积极的作用。

尽管人们对光催化现象的认知与应用取得了长足的进步,然而受认知手段与认知水平的限制,目前对光催化作用机理的研究成果仍不足以指导光催化技术的大规模工业化应用,同时,现有光催化材料的光响应范围窄,量子转换效率低,太阳能利用率低,严重制约光催化技术的广泛应用。这些问题是光催化材料研究者需要解决的首要任务,亟待大力开展光催化基本原理研究工作以促进这一领域的发展。

为了使广大读者了解光催化技术及其在环境净化中的应用,作者不憚浅陋,在收集、整理和总结了光催化材料的资料以及近些年我们在光催化应用领域的研究成果基础上撰写了本书。本书为作者多年的研究成果的总结,其中包含了作者主持的国家 973 计划和 863 计划重点项目的研究成果,内容丰富、实用,语言通俗易懂,比较系统地介绍了多种半导体光催化材料的制备、表征及光催化技术在环境保护领域中的应用经验。希望通过本书与读者交流国内外在光催化技术方面的一些研究成果、动态及作者多年的研究成果,为广大从事光催化材料及其应用研究的科技工作者、院校师生提供实用性强的研究参考与借鉴,进一步提高光催化技术的基础研究和应用水平。

本书共分 5 章,第 1 章介绍了光催化技术和光催化材料的基本概念、原理以及光催化材料的应用技术;第 2 章介绍了系列光催化材料的可控合成、结构表征及性能;第 3 章介绍了不同光催化材料在室内环境空气净化中的应用;第 4 章介绍了不同光催化材料在饮用水微量污染物净化中的应用;第 5 章介绍了不同光催化材料在国防军事领域特种污染物废水净化中的应用。

由于光催化技术跨学科，专业面广，新成果、新应用不断出现，本书所介绍的内容也只是其中的一个小部分，再加上笔者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者和专家批评指正！

本书的出版得到了国家重点基础研究发展计划项目（973 计划）-光催化材料性能的微结构调控、国家 863 高新技术研究计划项目（863 计划）-室内 VOCs 的真空紫外光催化降解及副产物控制的支持，也得到了众多同事的热情帮助。清华大学环境学院的陈崧哲、韩文亚、傅平丰、李佳、简丽、邵田、李振民、李晓芸、王晓晨、梁夫艳、刘娟等同志，第二炮兵工程大学的梁亮、王锋、刘田田、王幸运、贺亚南、张永勇、侯若梦等研究生完成了一部分实验工作及部分内容的整理，在此一并表示诚挚的感谢！

作者

2015 年 6 月于清华园

▶ 目 录

第 1 章 光催化技术概述1

1.1 光催化技术简介.....	1
1.1.1 光催化技术的起源及特点.....	1
1.1.2 光催化材料的可控合成方法.....	1
1.1.3 光催化降解污染物的机理.....	6
1.1.4 真空紫外光技术.....	8
1.2 光催化技术研究进展.....	9
1.2.1 光催化剂的改性及固定化.....	9
1.2.2 光催化反应器	11
1.2.3 光催化反应动力学	13
1.2.4 光催化剂固定化技术	14
1.2.5 光催化技术的环境净化应用	15
1.2.6 影响光催化降解效果的主要因素	17
1.2.7 半导体光催化技术的潜在优势	18
1.3 光催化技术的应用研究展望	18
1.3.1 光催化技术面临的问题	18
1.3.2 光催化技术研究热点	19
参考文献.....	20

第 2 章 光催化材料的可控制备及表征24

2.1 纳米 TiO ₂ 系列催化材料	24
2.1.1 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO ₂	24
2.1.2 TiO ₂ 的 AC、ACF 的负载化.....	28
2.1.3 TiO ₂ -氧化石墨烯复合光催化材料的合成	31
2.1.4 TiO ₂ /Al 光催化薄膜的制备	42
2.1.5 TiO ₂ 薄膜上纳米贵金属粒子的可控负载.....	51
2.1.6 浸渍涂覆法制备 MnO _x /TiO ₂ 膜材料	65
2.1.7 反应磁控溅射制备氮掺杂 TiO ₂ 光催化膜材料	67
2.2 纳米 ZnO 系列催化材料.....	75
2.2.1 水热法制备纳米 ZnO	75
2.2.2 两步法制备 ZnO/TiO ₂ 和 ZnO/SnO ₂ 复合粉体.....	80

2.2.3 一步法制备稀土掺杂 ZnO 纳米材料	92
2.2.4 醇辅助水热法制备贵金属掺杂 ZnO 纳米材料	99
2.3 纳米 In_2O_3 系列催化材料	103
2.3.1 纳米 In_2O_3 光催化剂的可控合成	103
2.3.2 具有微孔-介孔结构的 In_2O_3 纳米片合成	114
2.3.3 石墨烯- In_2O_3 光催化剂制备及性能研究	120
2.4 纳米 Ga_2O_3 催化材料	126
2.4.1 制备条件对氧化镓前驱体形貌的影响	127
2.4.2 Ga_2O_3 催化剂的表征	131
参考文献	136

第3章 光催化材料在室内空气净化中的应用

138

3.1 室内空气中挥发性有机污染物研究进展	138
3.1.1 室内空气中主要污染物的种类及浓度	138
3.1.2 室内挥发性有机物的来源	140
3.1.3 室内挥发性有机物间的反应与二次释放	141
3.1.4 室内挥发性有机物对人体健康的危害	144
3.1.5 室内挥发性有机物污染控制研究现状	145
3.2 光催化技术在室内空气净化中的应用	146
3.2.1 真空紫外气相光催化分解有机物	146
3.2.2 真空紫外光催化实验系统	147
3.2.3 催化剂的制备和表征	150
3.2.4 真空紫外光催化降解实验	151
3.3 TiO_2 薄膜 VUV 催化降解甲醛和副产物臭氧的控制	152
3.3.1 动态真空紫外光催化实验系统组成	152
3.3.2 VUV 催化、 $\text{UV}_{254\text{nm}} + \text{O}_3$ 催化及 $\text{UV}_{254\text{nm}}$ 催化比较	153
3.3.3 Pd/TiO_2 真空紫外光催化降解甲醛与副产物臭氧控制	158
3.3.4 Pd/TiO_2 复合薄膜对甲醛和臭氧的同步去除	162
3.3.5 Mn 负载 TiO_2 薄膜对甲醛和臭氧的同步去除	166
3.4 臭氧/ TiO_2 光催化降解甲苯研究	171
3.4.1 实验装置、方法与步骤	171
3.4.2 催化剂制备方法	172
3.4.3 实验内容及步骤	173
3.4.4 结果与讨论	173
参考文献	188

第4章 光催化材料在饮用水微量污染物净化中的应用

190

4.1 水中微量污染物的光催化净化研究	190
4.1.1 实验装置	190

4.1.2	结果及讨论	191
4.2	环管式光催化反应器光催化降解水中氯代有机物	200
4.2.1	环管式反应器的结构参数	201
4.2.2	反应器中催化剂的布置形式	204
4.2.3	VUV 光源辐射下微量有机物的光催化降解	206
4.3	光催化法处理水中全氟辛酸研究	213
4.3.1	全氟辛酸的毒性	213
4.3.2	片状 In_2O_3 纳米结构光催化降解 PFOA 的性能	214
4.3.3	束状氧化镓对 PFOA 的光催化降解及其机理	215
4.3.4	In_2O_3 纳米颗粒与石墨烯复合产物 (NP-G) 光催化降解 PFOA 的性能	218
4.3.5	针状氧化镓对 PFOA 的光催化降解	220
4.3.6	影响光催化降解纯水中 PFOA 的反应因素的研究	224
4.4	臭氧光催化-活性炭净化地下水源水的研究	227
4.4.1	试验条件及分析方法	228
4.4.2	$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 和单独 O_3 氧化去除有机物效果比较	228
4.4.3	$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV-GAC}$ 工艺去除地下水中天然有机物 (NOM)	230
4.5	天然有机物臭氧光催化降解技术研究	236
4.5.1	实验室试验条件与分析方法	236
4.5.2	$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$ 氧化 NOM 的影响因素分析	236
4.5.3	臭氧光催化反应器及工艺设计的指导原则	243
	参考文献	244

第5章 光催化材料在国防军事废水处理中的应用

247

5.1	光催化材料处理偏二甲肼废水研究	247
5.1.1	偏二甲肼废水处理实验研究	249
5.1.2	影响复合光催化剂处理效果因素分析	251
5.1.3	偏二甲肼降解动力学过程	259
5.1.4	$\text{Cu}/\text{TiO}_2\text{-GNP}$ 光催化降解偏二甲肼的研究	260
5.1.5	臭氧强化 TiO_2 薄膜光催化降解偏二甲肼研究	264
5.1.6	$\text{O}_3/\text{VUV}/\text{TiO}_2$ 降解偏二甲肼的影响因素研究	267
5.1.7	ZnO 光催化降解偏二甲肼废水研究	269
5.1.8	稀土掺杂 ZnO 光催化降解偏二甲肼废水研究	275
5.1.9	贵金属掺杂 ZnO 光催化降解偏二甲肼废水研究	276
5.2	硝基氧化剂废水的光催化还原研究	286
5.2.1	紫外光下光催化反应	286
5.2.2	太阳光下光催化反应	287
5.2.3	模拟硝基氧化剂废水的强化光催化处理研究	287
5.2.4	负载化光催化剂还原硝基氧化剂废水实验	290
5.2.5	循环回收利用率	291

5.2.6	光催化还原 NO_3^- 的反应动力学分析	292
5.2.7	模拟超重力条件催化还原反应	293
5.2.8	反应条件的优化	293
5.3	TiO_2/ACF 复合光催化剂催化降解 TNT 研究	297
5.3.1	复合光催化剂降解 TNT 废水的影响因素	298
5.3.2	Fenton 试剂对 TiO_2/ACF 光催化降解 TNT 的作用	301
5.3.3	改性 TiO_2/ACF 光催化降解 TNT 废水	303
参考文献		306

第 1 章

光催化技术概述

光催化技术是 20 世纪 70 年代兴起的一种高级氧化去除有机污染物的技术，因其极高的反应活性和处理效率及对目标污染物的无选择性而得以迅速发展。光催化技术是一种在能源和环境领域有着重要应用前景的绿色技术，目前在去除空气中的有害物质、降解特殊有机污染物和重金属以及饮用水的深度处理等许多方面都有着广泛的应用。

1.1 光催化技术简介

1.1.1 光催化技术的起源及特点

早在 20 世纪初，人们就发现钛白粉（有效成分为 TiO_2 ）在光照条件下能使有机染料褪色，使其中的有机高分子黏合剂发生光致分解而粉化。后人发现在 TiO_2 表面涂上惰性氧化物层如氧化硅、氧化铝和氧化锆可大大减缓该颜料的光致褪色和粉化作用^[1]。

日本科学家 Fujihima 和 Honda^[2] 于 1972 年首次发现金红石型 TiO_2 单晶电极能在常温常压下光分解水为氢气和氧气。这一发现引起了很大的轰动，许多国家特别是经济较发达的西方工业国家，开始重视以太阳能的化学转换和储存为主的新能源和新技术的研究开发。学术界将他们的报道界定为光催化技术的开始。但最早以环境污染治理为目的的光催化技术的研究则应追溯到加拿大科学家 John H. Carey 等^[3] 在 20 世纪 70 年代开展的将 TiO_2 光催化技术应用于剧毒化合物多氯联苯的降解研究。

目前， TiO_2 是应用最为广泛的半导体催化剂之一，它具有以下 4 个优点。

① 合适的半导体禁带宽度（3.0eV 左右）。可以用 385nm 以下的光源激发活化，通过改性有望直接利用太阳能来驱动光催化反应。

② 光催化效率高。导带上的电子和价带上的空穴具有很强的氧化-还原能力，可分解大部分有机污染物。

③ 化学稳定性好。具有很强的抗光腐蚀性。

④ 价格便宜，无毒而且原料易得。

1.1.2 光催化材料的可控合成方法

纳米光催化材料的制备方法可以分为两大类：物理方法和化学方法。化学方法一般采用

“自下而上”的方法,即通过适当的化学反应,从分子、原子出发制备所需的光催化纳米材料。化学方法除具有设备简单、条件缓和的优点外,还可制备出用物理方法无法获得的一些形态复杂的纳米材料。

1.1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(sol-gel method)是湿化学制备材料中新兴起的一种方法。20世纪80年代以来,sol-gel技术在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷粉料,尤其是传统方法难以制备的复合氧化物材料、高临界温度氧化物超导材料的合成中均得到成功的应用。现在,sol-gel法已是无机材料制备中的一种常见方法。

依据分散介质,溶胶-凝胶法可以分为水介质和醇介质制备体系。金属醇盐在水或醇介质中,以溶液、溶胶、凝胶过程的递变形成复合材料。

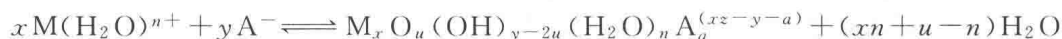
(1) 水-金属盐形成的溶胶-凝胶体系

在这类体系的变化中,第一步是形成的溶液很快溶胶化,伴随着金属离子的水解:



溶胶制备有浓缩法和分散法两种。浓缩法是在高温下,控制胶粒慢速成核和晶体生长;分散法是使金属离子在室温下过量水中迅速水解。

第二步是凝胶化,它包括溶胶的脱水凝胶化和碱性凝胶化两类过程,脱水凝胶过程中,扩散层中的电解质浓度增加,凝胶化能垒逐渐减少。碱性凝胶化过程比较复杂,可用下面的反应式概括其化学变化:



式中, A^- 为凝胶过程中所加入的酸根离子,当 $x=1$ 时,形成聚合物;当 $x>1$ 时,形成缩合聚合物, M^{n+} 可通过 O^{2-} 、 OH^- 、 H^+ 或 A^- 与配体桥联。碱性凝胶化的影响因素主要是pH值(受 x 和 y 影响),其次还有温度、 $M(H_2O)^{n+}$ 浓度及 A^- 的性质。

(2) 醇-金属盐形成的体系

金属醇盐的化学通式为 $M(OR)_n$ 。 M^{n+} 是诸如铝、钛、锆等金属离子,也包括硅等。 $M(OR)_n$ 可通过醇类、羧基化合物、水等亲核试剂与金属反应获得。

$M(OR)_n$ 的溶胶-凝胶法通常是往金属醇盐-醇体系中加入微量水,促使醇盐体系发生水解,进而产生脱水缩合反应。反应过程如下。

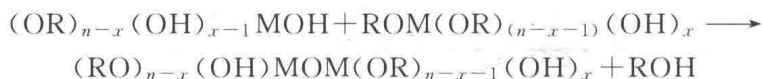
① 醇盐水解反应。钛醇盐在水中水解:



② 醇盐水解物脱水缩合,并析出醇:



此外,羟基与烷氧基之间也可以缩合:



醇盐的水解缩合反应十分复杂,水解和缩合几乎是同时进行,没有明显的溶胶形成过程。在缩合过程中,可以形成线形缩聚物,也可以形成体形缩聚物。

影响醇盐水解的因素很多,也很复杂。在实际工作中,通过选择适当催化剂、螯合剂、温度等参数来控制水解和缩合。例如硅酸盐的水解反应,以酸或碱为催化剂,一般是使用过

量的水,才能进行比较彻底的水解。如果在低温下,严格控制好水解,则有可能得到均匀透明、氧含量严格按化学计量的凝胶。对一些水解速度较快的金属醇盐,由于水解反应速度快于缩合反应速度,容易产生沉淀而不出现凝胶。在这种情况下,可通过加入金属离子螯合等一些有效手段,遏制水解反应速度,如锆醇盐的水解与缩合反应,以乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯等二羰基化合物为螯合剂,使锆离子与螯合剂反应,形成金属烷基螯合物,将锆离子的水解与缩合反应逐渐同步化,最后形成凝胶。

(3) 影响纳米微粒前驱体水解、缩聚的因素

① 催化剂 溶胶-凝胶过程所产生的无机物网络结构和形态强烈地依赖于催化剂的性质和反应体系的 pH 值,尤其是后者。对普通的硅氧烷,其水解 pH 值较其缩聚时的 pH 值要高一些,酸性催化剂在反应初期很容易形成线性或像长链聚合物的水解产物,从而在反应体系中形成高密度、低维数结构。pH 值较大时,缩聚反应速度较快,易导致产生团簇进而形成胶团粒子化结构,甚至造成粒子的聚沉,在聚合物的网络结构中造成相分离,得到的不再是纳米级复合材料。

从溶胶-凝胶过程的两个步骤的反应机理来看,酸性催化剂的浓度大小,决定了反应初期的反应时间。酸性催化剂浓度大,硅氧烷的水解速度快,反应时间缩短,与末端活性大的聚合物的自缩聚条件相适应,不会造成这种聚合物的相分离,而末端活性小的聚合物却不能适应。硅氧烷快速的水解和自身的缩聚,易造成无机相二氧化硅的相分离,不利于纳米复合材料的形成。酸性催化剂浓度小,对末端活性小的聚合物有利,无机组分的前驱体缓慢水解,能够与聚合物共缩聚均匀形成复合材料。因此,应依据具体的反应体系适当地调整酸性催化剂,并依据反应机理,控制好反应步骤。

② 金属离子的相对活性 溶胶-凝胶体系中,多组分金属烷氧化合物参与的反应,最终产物的结构和形态不仅依赖于体系的 pH 值,而且与金属烷氧化合物各自的化学活性有关。如果活性相差较大,易造成金属化合物相分离。所以合理选择金属烷氧化合物,控制其化学活性的一致性,才能够达到预先设计的无机材料结构的目的。

金属离子的水解能力不仅与其亲和性有关,更重要的是与其饱和度 ($N-Z$) 有关,这里的 N 为金属离子形成配合物时的配位数, Z 是金属稳定氧化物的氧化数。

可采取一些措施平衡不同金属离子的化学活性,防止相分离的产生,其中的一种方法是使用化学添加剂,例如乙二醇、有机酸等。这些螯合剂与金属烷氧化合物形成络合物时,金属烷氧化合物不易水解,从而降低金属烷氧化合物水解和缩聚的速度。另外一种方法是控制体系中水的含量,以控制水解和缩聚的速度。

③ 溶胶-凝胶的介质 溶胶-凝胶的介质是为了全面溶解溶质以形成稳定的溶液。常用的介质是水、醇、酰胺类、酮、卤代烃等,它们有的既是溶剂,又是参与反应的组分。溶剂对溶胶-凝胶过程中无机组分的近程有序也会产生影响。

④ 硅烷偶联剂 硅烷偶联剂在溶胶-凝胶体系中有非常广泛的应用,它可以影响无机相粒子的数量、粒径及其分布、界面状态等,并最终影响纳米复合粒子的力学等性能。

1.1.2.2 水热法

水热法又称高压溶液法,是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶于水的物质通过溶解或反应生成该物质的溶解产物,并达到一定的过饱和度而进行结晶和生长的方法。它所采用的反应釜结构如图 1-1 所示。

水热法生长过程的特点是:①反应过程是在压力与气氛可以控制的封闭系统中进行的;

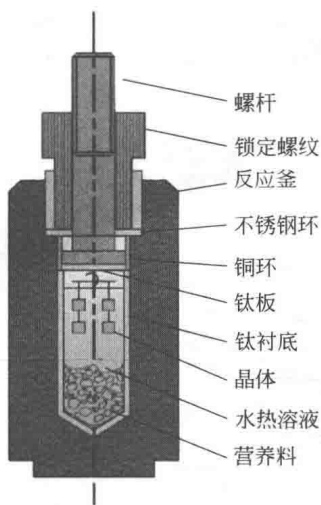


图 1-1 水热反应釜的结构图

②生长温度比熔融法和熔盐法低很多；③生长区基本处于恒温
和等浓度状态，温度梯度小；④属于稀薄相生长，溶液黏度
低。它的优点是：①生长熔点很高、具有包晶反应或非同成分
熔化而在常温常压下又不溶解或者溶解后易分解且不能再次结
晶的晶体材料；②生长那些熔化前后会分解、熔体蒸气压较
大、高温易升华或者只有在特殊气氛才能稳定的晶体；③生成
的晶体热应力小、宏观缺陷少、均匀性和纯度高。其缺点是：
①理论模拟与分析困难，重现性差；②装置的要求高；③难于
实时观察；④参量调节困难。

1.1.2.3 沉淀法

沉淀法是在原料溶液中添加适当的沉淀剂，使得原料溶液
中的阳离子形成各种形式的沉淀物（其颗粒大小和形状由反应
条件控制），然后经过过滤、洗涤、干燥，有时还需要加热分
解等工艺而得到纳米颗粒。沉淀法有直接沉淀法、共沉淀法、均匀沉淀法和水解法。

① 直接沉淀法 直接沉淀法就是使溶液中的某种金属离子发生化学反应而形成沉淀物，
但由于这种方法有较大的局限性，目前使用的很少。

② 共沉淀法 如果原料中有多种成分的金属离子，由于它们以均相存在于溶液中，所
以经沉淀反应后，就可以得到各种成分均匀的沉淀，这就是共沉淀法。沉淀剂通常是氢氧化
物或水合氧化物，也可以是草酸盐、碳酸盐。它是制备含有两种以上金属元素的复合纳米粉
粒的重要方法。为了沉淀的均匀性，通常是将含有多种阳离子的盐溶液加到过量的沉淀剂中
并进行剧烈的搅拌，使所有沉淀离子的浓度大大超过沉淀的平衡浓度，尽量使各组分按比例
同时沉淀出来，从而得到均匀的沉淀物。

③ 均匀沉淀法 一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中沉淀剂的浓度，使之
慢慢地增加，则可以使溶液中的沉淀处于平衡状态。在沉淀法中，为避免直接添加沉淀剂所
产生的局部浓度不均匀，可在溶液中加入缓释剂，使之通过溶液中的化学反应，缓慢生成沉
淀剂，只要控制好沉淀剂的生成速度，就可以避免浓度的不均匀现象，使过饱和度被控制在
适当范围内，从而控制粒子的生长速度，获得凝聚少、纯度高的纳米复合材料，这就是均匀
沉淀法。缓释剂的代表是尿素，其水溶液在 70℃左右发生分解反应，所产生的氨水起到沉
淀剂的作用。

④ 水解法 水解法中一个重要的方法是金属醇盐水解法，它是利用一些有机醇盐能溶
解于有机溶剂并可能发生水解，生成氢氧化物或氧化物沉淀的特性，制备纳米复合粒子的
方法。

1.1.2.4 微乳液法

微乳液是两种互不相溶的液体形成的热力学稳定的、各向同性的、外观透明或半透明的
分散体系，微观结构上是由通过表面活性剂使界面稳定的一种或两种液体组成。与乳状液相
比，微乳液分散相的粒径更小（小于 100nm）。

微乳技术用于纳米粒子制备时通常包括纳米反应器和微乳聚合两种技术。纳米反应器通
常是指 W/O 型微乳液。由于 W/O 型微乳液能提供一个微小的水核，水溶性的物质在水核
中反应可以得到所需的纳米粒子。W/O 微乳液由油连续相、水相、表面活性剂与助表面活

性剂组成的界面三相构成。微乳液的结构参数包括颗粒大小和表面活性剂平均聚集度等。当微乳体系确定后,纳米微粒的制备是通过混合两种含有不同反应的微乳液实现的。

用反相微乳液法制备的纳米微粒很多,主要是一些功能性强、附加值较高的产品,包括纳米磁性复合材料、半导体纳米材料等。

1.1.2.5 化学气相沉积法

化学气相沉积法 (Chemical Vapour Deposition, CVD) 是以挥发性金属化合物或有机金属化合物等蒸气为原料,通过化学反应生成所需的物质,在保护气体环境下快速冷凝,从而制备各类物质的纳米颗粒。

化学气相沉积法是在远高于热力学计算得到的临界反应温度条件下,反应产物蒸气形成很高的过饱和蒸气压,使其自动凝聚形成大量的晶核。这些晶核在加热区不断长大,聚集成颗粒并随着气流进入低温区,历经颗粒生长、聚集、结晶等过程,最终在收集室得到纳米复合微粒。该方法可通过选择适当的浓度、流速、温度和组成配比等工艺条件,实现对粉体组成、形状、尺寸、晶相等的控制。化学气相沉积法的原料多采用容易制备、蒸气压高、反应性也比较好的金属氧化物、金属氢氧化物、金属醇盐、烃化物和羰基化合物及其混合物等。加热的方式除了通常的电阻炉外还有化学火焰、等离子体、激光等,尤其是后两种加热方式应用更多。

化学气相沉积法是利用高温裂解原理,采用直流等离子、微波等离子或激光作热源,使前驱体发生分解,反应成核并长大成纳米复合微粒,该方法能获得粒径均匀、尺寸可控以及小于 50nm 的纳米微粒。

1.1.2.6 模板法

模板法作为一种制备纳米材料的有效方法,其主要特点是不管是在液相中还是气相中发生的化学反应,都是在有效控制的区域内进行的,这也是与普通方法的主要区别。模板法通常用来制备特殊形貌的纳米材料,如纳米线、纳米带、纳米丝、纳米管与片状纳米材料等。可采用模板法制备的纳米材料种类有很多,但最常见的主要是 II-VI 族、III-V 族纳米材料与部分氧化物纳米材料。

与直接合成相比,模板法合成纳米材料具有诸多优点,主要表现在:①以模板为载体精确控制纳米材料的尺寸、形状、结构和性质;②实现纳米材料合成与组装一体化,同时可以解决纳米材料的分散稳定性问题;③合成过程相对简单,很多方法适合批量生产。

模板法根据模板自身的特点和限域能力的不同又可分为软模板和硬模板两种。二者的共性是都能提供一个有限大小的反应空间,区别在于前者提供的是处于动态平衡的空腔,物质可以透过腔壁扩散进出;而后者提供的是静态的孔道,物质只能从开口处进入孔道内部。软模板常常是由表面活性剂分子聚集而成的,主要包括两亲分子形成的各种有序聚合物,如液晶、囊泡、胶团、微乳液、自组装膜以及生物分子和高分子的自组织结构等。从维系模板的作用力而言,这类模板是通过分子间或分子内的弱相互作用而形成一定空间结构特征的簇集体。这种簇集体具有明显的结构界面,正是通过这种特有的结构界面使无机物的分布呈现特定的趋向,从而获得特异结构的纳米材料。硬模板是指以共价键维系特异形状的模板,主要指一些由共价键维系的刚性模板,如具有不同空间结构的高分子聚合物、阳极氧化铝膜、多孔硅、金属模板天然高分子材料、分子筛、胶态晶体、碳纳米管和限域沉积位的量子阱等。与软模板相比,硬模板具有较高的稳定性和良好的窄间限域作用,能严格地控制纳米材料的

大小和形貌。但由于硬模板的结构比较单一，因此用硬模板制备的纳米材料的形貌通常变化也较少。

1.1.3 光催化降解污染物的机理

光催化技术的核心是半导体催化剂，其能带结构与金属不同的是，半导体的价带（VB）和导带（CB）之间存在一个禁带，当光源的辐射能大于半导体的禁带能量时，半导体价带中的电子被激发进入导带，从而在导带（CB）中形成具有还原能力的光生电子和价带（VB）中形成具有氧化能力的光生空穴，如图 1-2 所示。氧化电位在半导体价带位置以上的物质（D，电子给体）可被光生空穴氧化；还原电位在半导体导带以下的物质（A，电子受体）可被光生电子还原。

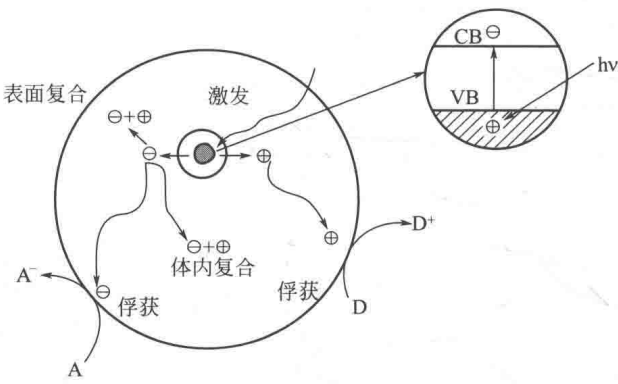


图 1-2 光催化反应机理（⊖为还原性的电子，⊕为氧化性的空穴）

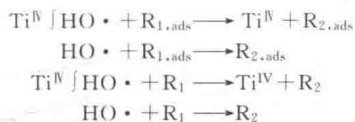
电子和空穴（光生载流子）产生后经历了多个变化途径，存在复合和输运/俘获二个相互竞争的过程。对光催化过程来说，光生载流子被俘获并与电子给体/受体发生作用才是有效的。

TiO₂ 光催化降解过程的具体步骤及各步骤的特征时间如表 1-1 所示，由表可见，在 TiO₂ 催化剂内部的光致电子和空穴的复合过程是在小于 10⁻⁹ s 的时间内完成的，因此界面载流子的俘获必须是迅速的。作为俘获剂，最好能在载流子到达之前与催化剂表面预结合。

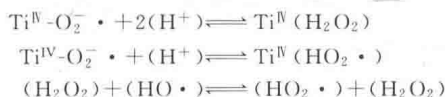
表 1-1 TiO₂ 光催化反应过程及其特征时间（括号内）

激发: (fs)	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e + h^+$
吸附:	$\begin{aligned} \text{O}_L^{2-} + \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{O}_L\text{H}^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^- \\ \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O} \\ \text{site} + \text{R}_1 &\rightleftharpoons \text{R}_{1,\text{ads}} \\ \text{HO}\cdot + \text{Ti}^{\text{IV}} &\rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{HO}\cdot \end{aligned}$
复合: (体内复合 fs, 表面复合 10~100ns)	$e + h^+ \longrightarrow \text{heat}$
捕集: (0.1~10ns)	$\begin{aligned} \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^- + h^+ &\rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{HO}\cdot \\ \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O} + h^+ &\rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{HO}\cdot + \text{H}^+ \\ \text{R}_{1,\text{ads}} + h^+ &\rightleftharpoons \text{R}_{1,\text{ads}}^+ \\ \text{Ti}^{\text{IV}} + e &\rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{III}} \\ \text{Ti}^{\text{III}} + \text{O}_2 &\rightleftharpoons \text{O}_2^{\cdot-} \end{aligned}$

羟基攻击:(100~1000ns)



其他自由基反应:(100~1000ns)



半导体的光吸收阈值 (λ_g) 与带隙能 (E_g) 具有下式的关系:

$$\lambda_g(\text{nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})}$$

用作光催化剂的半导体大多为金属氧化物和硫化物,一般具有较大的禁带能,如图 1-3 所示,由此可见,常用的宽带隙半导体的吸收波长阈值大都在紫外光区域。以半导体 TiO_2 为例,其光吸收阈值为 387.5nm,只有紫外光波长小于 387.5nm 时, TiO_2 才会被激发产生光生电子和空穴,从而具备光催化氧化和还原的能力。

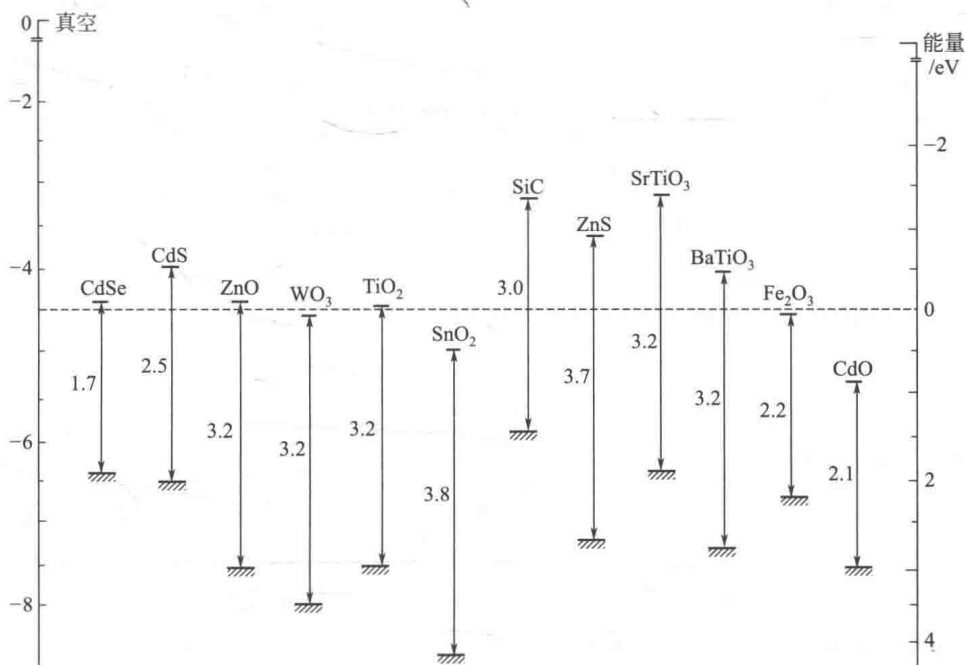


图 1-3 各种半导体在 pH=1 时导带和价带的位置
(ZnS, SrTiO_3 , BaTiO_3 , Fe_2O_3 , CdO 在 pH=7)

通常情况下,一般认为空穴对有机物的氧化作用是通过羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$) 来间接完成的^[3-7],但也存有争议。Sun^[8]提出了双空穴自由基机制,当催化剂表面的主要吸附物为氢氧根或水分子时,它们俘获空穴产生羟基自由基,由该羟基自由基氧化有机物,这是间接氧化过程;当催化剂表面的主要吸附物为有机物时,由空穴直接氧化有机物,这是直接氧化过程,但是空穴和 $\text{HO}\cdot$ 对污染物质的氧化具有一定的位置选择性。

光生电子是较强的还原剂,在氧化氛围中,容易被吸附于 TiO_2 表面上的氧分子所俘

获，氧分子与光生电子作用生成的 $O_2^- \cdot$ ，经过质子化作用能够成为催化剂表面 $HO \cdot$ 的另一个来源。 TiO_2 表面的氧既抑制了电子与空穴的复合，同时也是氧化剂，可以氧化已经被羟基化的中间产物。

在有机物光催化氧化过程中，为了使有机物能够被完全氧化，反应体系中往往需要有足够多的溶解氧存在，因此在反应体系中，除了 $HO \cdot$ 外， $O_2^- \cdot$ 等也是重要的自由基。通过电子自旋捕集技术（ESR）可以鉴别这些自由基的存在，并且能定量测定它们的量子产率。

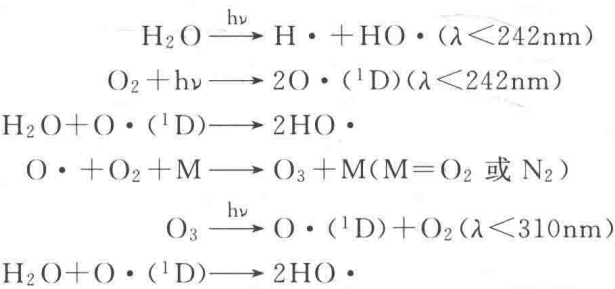
通常在液相条件下， TiO_2 半导体粒子与水充分接触，催化剂表面的羟基自由基密度高达 $5 \sim 15 HO \cdot / nm^2$ 。如果有机物的浓度比较低，被空穴直接氧化的概率较低，氧化机理主要是羟基自由基的间接氧化。

1.1.4 真空紫外光技术

真空紫外光（VUV）催化技术具有反应速率高、催化剂不易失活等优点，是一种新型的半导体催化剂光催化净化技术。相对于其他光氧化和光催化技术，它具有明显的优势，有较大的应用前景。

真空紫外光催化的原理是基于真空紫外光子（VUV）具有较高的能量（如波长为 172nm 的真空紫外线的光子能量为 7.21eV，185nm 能量为 6.7eV），可以通过激发或打断化学键激发化学反应。因此，真空紫外光催化过程中主要通过以下三种方式去除有机污染物。

- ① VUV 直接光解有机污染物。
- ② VUV 产生羟基自由基、臭氧及活性氧原子均相氧化有机污染物。



从以上反应式看出，VUV 系统产生羟基自由基的途径有两种，一是直接光解水分子形成，二是光解氧气形成氧原子，氧原子再与水分子反应生成羟基自由基。而另一种产物臭氧则是由氧原子与氧气及第三种物质（氧气、氮气或水分子等）碰撞产生。臭氧分子在波长小于 320nm 的光照下即可光解形成氧原子，继续与水分子反应生成羟基自由基。

③ 臭氧/紫外光催化氧化有机污染物。真空紫外灯能发射 185nm 的紫外线，同时也能发射大量的 254nm 的紫外线。氧气或水蒸气吸收 185nm 的紫外线产生臭氧，可参与由 254nm 紫外线所引发的光催化氧化还原过程。臭氧代替氧气作为电子捕获剂，在催化剂表面形成活性物种羟基自由基，从而促进有机物的降解。

臭氧/紫外光催化过程中涉及臭氧分解的反应机理为：

