

# 高分散纳米催化剂制备及 光催化应用

Preparation of highly dispersed nano-catalyst and  
its photocatalytic application

■ 荆洁颖 著



冶金工业出版社  
www.cnmip.com.cn

# 高分散纳米催化剂制备及 光催化应用

荆洁颖 著

北京  
冶金工业出版社  
2017

## 内 容 提 要

本书系统地介绍了高分散纳米催化剂设计的原理及其在光催化领域的应用。具体内容以高活性水分散性良好的纳米二氧化钛光催化剂设计制备、结构与性能研究为基础,以其光催化降解喹啉的反应为应用平台,将催化剂的制备方法、物化性能及催化反应性能关联起来,探讨了纳米二氧化钛光催化剂的物化特性与其相应的光催化特性、喹啉的光催化降解途径和方式。相关研究结果为构建高活性高分散纳米催化剂提供了实验和理论依据。

本书可供从事光催化或相关领域的科研人员及大、中专院校相关专业师生使用和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分散纳米催化剂制备及光催化应用/荆洁颖著. —北京:  
冶金工业出版社, 2017. 9

ISBN 978-7-5024-7601-4

I. ①高… II. ①荆… III. ①纳米材料—催化剂—材料  
制备—研究 ②纳米材料—光催化—研究 IV. ①TB383  
②TQ426

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 231897 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

责任编辑 夏小雪 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 郑 娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7601-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017年9月第1版,2017年9月第1次印刷

169mm×239mm; 8.75 印张; 170 千字; 130 页

39.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)



# 前 言

---

有机难降解污染物引起的环境污染问题已成为 21 世纪影响人类生存和健康的重大问题。这些污染物毒性强、难降解，即使在低浓度下也会对动物和人类产生致癌、致畸、致突变作用。光催化氧化技术可在常温常压下通过氧化还原反应将有机难降解污染物彻底氧化成  $H_2O$ ， $CO_2$  和无机盐类。相比于目前常用的生物法和物化法等降解技术，纳米二氧化钛光催化氧化技术因其所用纳米二氧化钛具有氧化性强、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物无毒、来源丰富等优点在处理难降解有机物方面受到广泛重视。然而，由于纳米二氧化钛颗粒细微，在光催化过程中易失活、分散不均匀、易团聚、难以分离回收；以及锐钛矿型二氧化钛是宽禁带半导体，仅能响应短波长的紫外光，以太阳光做光源时，在室外只能吸收太阳光中不到 5% 的紫外光部分，能源利用效率低，光催化的过程以人工紫外光为主，技术适应性差、成本高，在工业应用过程中受到了很大限制。另外，当前纳米二氧化钛颗粒的制备存在生产中纳米颗粒难以很好的分散，针对各种应用的表面修饰和改性技术还不十分完善的问题。因此，提高纳米二氧化钛的光催化活性、增强其在水溶液中的分散性和稳定性、解决纳米颗粒分离回收的问题，并实现纳米二氧化钛的高可见光催化活性是二氧化钛光催化氧化技术工业化应用过程中最具挑战性的课题。

为了及时总结高分散纳米催化剂制备以及改性方面的最新研究成果，加强该领域科研工作者的交流，作者参考国内外相关文

献，同时主要结合自身近8年在催化剂研制方面的工作实践，编著了这本《高分散纳米催化剂制备及光催化应用》。本书以高活性、高水分散纳米二氧化钛光催化剂的设计、制备及结构与性能研究为基础，以降解氮杂环化合物喹啉的反应为应用平台，研究了纳米二氧化钛光催化剂的物化特性与其相应的光催化特性、喹啉光催化降解的途径和方式。本书为高分散纳米催化剂的制备提供了理论指导，为具有结构稳定、毒性大、浓度低等特点的难生物降解有机物的处理提供了参考依据。

本书共分7章：第1章介绍了纳米催化剂的制备现状及其光催化应用领域、基本原理及影响因素；第2章介绍了纳米催化剂团聚的原因及分散的基本原理和方法；第3章介绍了纳米二氧化钛光催化剂的高温制备方法及其光催化降解喹啉的可行性；第4章介绍了高水分散纳米二氧化钛的制备，并考察了水分散纳米二氧化钛光催化降解喹啉的机理；第5章介绍了高分散磁性纳米四氧化三铁的可控制备；第6章介绍了水分散磁载二氧化钛光催化剂的制备及催化性能；第7章介绍了水分散可见光响应二氧化钛光催化剂的制备及催化性能。

本书参阅了大量国内外文献资料，特别是近几年的最新研究进展，结合作者本人的研究成果写成此书，在此对相关著作和文献的作者表示感谢。作者在求学和工作期间，得到了李文英教授、冯杰教授和于伟泳教授的大力支持，在此表示由衷的感谢。同时向在本书编写、出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示谢意。

本书的出版要感谢国家自然科学基金青年科学基金项目(21406155)，山西省留学回国人员科技活动项目择优资助经费(144010101-S)，山西省高等学校优秀青年学术带头人项目

(2016), 山西省回国留学人员科研资助项目 (2016-028) 以及太原理工大学对作者科学研究的立项资助; 感谢冶金工业出版社对本书的支持和付出。

由于作者知识有限, 书中不足之处在所难免, 真诚希望读者不吝指正, 作者将不胜感激。

荆洁颖

2017年5月于太原理工大学

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 难降解有机污染物概述 .....	1
1.1.1 难降解有机污染物来源及危害 .....	1
1.1.2 喹啉类含氮杂环有机物来源及危害 .....	1
1.1.3 喹啉类含氮杂环有机物结构特点 .....	2
1.1.4 喹啉类含氮杂环有机物降解现状 .....	2
1.2 纳米二氧化钛光催化应用 .....	3
1.2.1 环境光催化 .....	4
1.2.2 能源光催化 .....	5
1.3 纳米二氧化钛光催化降解有机物 .....	5
1.3.1 纳米二氧化钛光催化降解有机物基本原理 .....	5
1.3.2 纳米二氧化钛光催化降解有机物反应机理动力学研究现状 .....	6
1.4 纳米二氧化钛光催化降解含氮有机物催化活性影响因素 .....	8
1.4.1 二氧化钛自身性质的影响 .....	8
1.4.2 含氮有机物性质的影响 .....	11
1.4.3 光催化反应操作条件的影响 .....	18
1.5 纳米二氧化钛光催化剂的研究与开发 .....	21
1.5.1 纳米二氧化钛光催化剂制备现状 .....	21
1.5.2 纳米二氧化钛光催化剂工业化的瓶颈 .....	23
1.5.3 纳米二氧化钛光催化剂的改性研究 .....	23
<b>2 纳米催化剂的分散</b> .....	27
2.1 引言 .....	27
2.2 纳米催化剂团聚的原因 .....	27
2.3 纳米催化剂分散的胶体科学基本原理 .....	28
2.3.1 胶体状态的本质 .....	28
2.3.2 胶体的表面电荷 .....	29
2.3.3 胶体的双电层结构 .....	31
2.3.4 胶体的稳定与失稳 .....	32

2.3.5 DLVO 理论 .....	36
2.4 纳米催化剂分散的方法 .....	37
2.4.1 物理法 .....	37
2.4.2 化学法 .....	39
<b>3 纳米二氧化钛光催化剂的高温制备及催化性能 .....</b>	<b>41</b>
3.1 引言 .....	41
3.2 纳米二氧化钛光催化剂的制备及表征 .....	41
3.2.1 制备方法 .....	41
3.2.2 表征手段 .....	42
3.2.3 结构特性 .....	42
3.3 二氧化钛光催化降解喹啉操作条件的优化 .....	44
3.3.1 喹啉光催化降解反应 .....	44
3.3.2 二氧化钛用量的影响 .....	44
3.3.3 喹啉初始浓度的影响 .....	46
3.3.4 pH 值的影响 .....	47
3.4 二氧化钛光催化降解喹啉活性及重复使用性 .....	49
3.5 本章小结 .....	51
<b>4 水分散纳米二氧化钛光催化剂设计、制备及催化性能 .....</b>	<b>53</b>
4.1 引言 .....	53
4.2 水分散性纳米二氧化钛设计与制备 .....	54
4.2.1 技术路线 .....	54
4.2.2 实验方法 .....	55
4.3 水分散性纳米二氧化钛结构与水分散性关系 .....	55
4.3.1 形貌晶型分析 .....	55
4.3.2 表面元素分析 .....	57
4.3.3 结构与水分散性关系 .....	57
4.4 不同制备方法与水分散特性的关系 .....	59
4.4.1 不同方法制备纳米二氧化钛 .....	59
4.4.2 形貌晶型比较 .....	60
4.4.3 表面元素比较 .....	62
4.4.4 水分散性比较 .....	66
4.5 水分散纳米二氧化钛光催化降解喹啉 .....	68
4.5.1 活性与稳定性评价 .....	68



4.5.2 活性与纳米结构关系 .....	70
4.6 水分散纳米二氧化钛光催化降解喹啉机理 .....	71
4.6.1 喹啉光催化降解中间产物及自由基物种 .....	71
4.6.2 喹啉光催化降解途径 .....	73
4.7 本章小结 .....	73
<b>5 磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的可控制备 .....</b>	<b>75</b>
5.1 引言 .....	75
5.2 高温热解羧酸盐法制备纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒 .....	76
5.2.1 纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒形成机理 .....	76
5.2.2 纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒粒径调控 .....	76
5.3 相转移法制备水分散纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒 .....	79
5.3.1 水分散纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒制备方法 .....	79
5.3.2 水分散纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒形成机理 .....	81
5.3.3 水分散纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒的磁性能评价 .....	84
5.4 一步反向沉淀法制备水分散纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒 .....	85
5.4.1 制备方法 .....	85
5.4.2 水分散性纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒粒径调控 .....	86
5.4.3 纳米 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 颗粒的磁性能评价 .....	89
5.5 本章小结 .....	91
<b>6 水分散磁载 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的设计、制备及催化性能 .....</b>	<b>92</b>
6.1 引言 .....	92
6.2 水分散磁载 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的低温制备 .....	93
6.2.1 制备原理 .....	93
6.2.2 制备方法 .....	94
6.3 水分散磁载 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的结构特性 .....	95
6.4 水分散磁载 TiO <sub>2</sub> 光催化剂磁性能评价 .....	100
6.5 水分散磁载 TiO <sub>2</sub> 光催化剂活性评价 .....	101
6.5.1 喹啉降解效率 .....	101
6.5.2 水分散磁载 TiO <sub>2</sub> 光催化剂循环稳定性 .....	102
6.6 本章小结 .....	103
<b>7 水分散可见光响应 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的设计、制备及催化性能 .....</b>	<b>104</b>
7.1 引言 .....	104

7.2 水分散可见光响应 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的制备 .....	106
7.2.1 氧化石墨烯制备 .....	106
7.2.2 水分散可见光响应纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂制备 .....	106
7.3 氧化石墨烯结构特性 .....	107
7.4 水分散可见光响应纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂结构特性 .....	109
7.4.1 可见光响应性能评价 .....	109
7.4.2 形貌晶型分析 .....	110
7.4.3 表面特性分析 .....	111
7.5 水分散可见光响应纳米 $\text{TiO}_2$ 光催化剂活性评价 .....	113
7.5.1 喹啉降解效率及可见光响应机理 .....	113
7.5.2 稳定性评价 .....	114
7.6 本章小结 .....	115
参考文献 .....	116

# 1 绪 论

---

## 1.1 难降解有机污染物概述

### 1.1.1 难降解有机污染物来源及危害

随着经济的快速发展和工业化进程的加快,有机污染物的排放量日益增多,这些有机污染物大量进入环境,导致水体、土壤和大气中有机物的浓度升高,从而造成污染。目前,我国环境污染问题主要体现在以下几个方面:(1)以有机污染物为特征的地表水和土壤污染,主要污染物来源于化工、石化、制革、制药、造纸、纺织等行业排放的高浓度有机废水以及大量未经处理的市政生活污水;(2)以烟尘和二氧化硫为主要污染物的大气污染,污染物主要来源于火力发电、钢铁、化工等行业的工业生产;(3)以甲醛、苯系物、氨等为主要污染物的室内空气污染,这主要是因为人们为追求房间的美观而滥用含各种有害化学物质的建筑材料所导致。在这些有机污染物中,有一部分有机污染物难于降解,具有生物累积性、生物放大性和致癌、致畸、致突变作用,一旦进入水体、土壤和大气环境,将严重威胁水生生态系统、土壤生态系统和大气生态系统的安全性,甚至威胁饮用水的安全性,污染食物链;若达到一定浓度,就会给环境中的生物和人类自身带来灾难性的后果。因此,保护环境、控制污染、实现可持续发展是全人类的共同愿望。

### 1.1.2 喹啉类含氮杂环有机物来源及危害

近年来,环境中含氮杂环有机物对公众健康的影响受到了人们的广泛关注。喹啉及其衍生物是一类典型的含氮杂环有机物,不仅在生物化学和药学中占有重要地位,而且还广泛应用于化学化工、染料、橡胶及制药行业。喹啉类含氮杂环有机物广泛使用可能是因为:与相应的脂肪族或芳香族化合物相比,喹啉类含氮杂环化合物不易受到代谢过程的破坏。这一性质决定了它属于污染面广、毒性较大的一类难降解有机物,其广泛存在于多种工业废水中,如焦化废水、造纸废水、染料废水、橡胶废水、制药废水等。据报道,喹啉已成为水和土壤的污染源,在某些木材储存和化石燃料区域的土壤和地下水中喹啉浓度可达10mg/L。除地下水外,已经证实喹啉及其衍生物还存在于烟草烟雾、城市空气、含水层沉

积物、海水和鱼的组织中。喹啉及其衍生物进入环境后会影晌动植物的生长发育，具有致癌、致畸、致突变性，而且很容易在环境中逐步富集，对环境产生很大的威胁。

### 1.1.3 喹啉类含氮杂环有机物结构特点

喹啉类含氮杂环有机物主要是指喹啉、异喹啉及其衍生物（如 2-甲基喹啉），它们都是苯环与吡啶环稠合而成的有机物，其结构如图 1-1 所示。

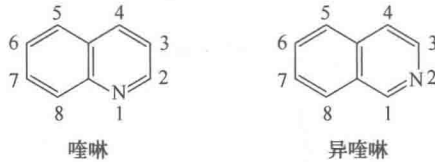


图 1-1 喹啉和异喹啉结构示意图

喹啉是苯并吡啶，由于吡啶环上氮原子的电负性大于碳原子，使得喹啉吡啶环部分电子云密度相对比苯环部分电子云密度小，因此，通常情况下，亲电取代反应总是优先发生在苯环部分的碳原子上，亲核反应发生在吡啶环上。异喹啉可发生亲电取代反应，一般以 5 位取代产物为主，而亲核取代反应则主要在 1 位上，大致与喹啉相似。

### 1.1.4 喹啉类含氮杂环有机物降解现状

含氮杂环有机物降解过程中，杂环的破裂是降解的限速步骤，一旦环开裂，即可参与正常的代谢途径，有机物很快被降解。含氮杂环化合物的氧化通过氧从有机物分子中获得电子来进行。对于单杂环化合物，影响其生物降解性能的主要因素是共轭分子环上的电荷特性，因此，具有“超  $\pi$  电子结构”的杂环化合物（如呋喃、噻吩等）表现出较好的生物降解性能，而具有“缺  $\pi$  电子结构”的杂环化合物（如吡啶等）则难以生物降解。对于与苯环稠合后的杂环化合物，首先，有机物分子的空间体积增大，使得物质难以接近酶的活性中心，增加了生物降解反应的空间位阻效应；其次与苯环稠合后的物质（以吲哚为例）结构是这样的：由整个分子的杂环部分与苯环部分提供的 10 个  $\pi$  电子形成闭合的环状共轭体系（即大  $\pi$  键），该共轭体系中的 10 个  $\pi$  电子在由闭合环状共轭体系组成的分子轨道中运行，其电荷密度低于原母体化合物，这样就使生物氧化还原酶的亲电子攻击受阻；最后，与苯环稠合后的杂环化合物疏水性增加，使物质难于接近亲水性酶分子表面。

与脂肪族和芳香族化合物相比，杂环化合物不易受到代谢过程的破坏，这一性质决定了杂环化合物是属于污染面广、毒性较大的一类难降解有机物。大量文

献表明, 喹啉类含氮杂环有机物可被微生物降解, 研究人员已分离并鉴定出大量可降解喹啉及其衍生物的降解菌 (如: *Pseudomonas*, *Rhodococcus* sp. QL2); 从目前发展趋势看, 喹啉类含氮杂环有机物的生物降解研究主要集中在好氧降解、厌氧降解、缺氧降解和共基质降解。有关喹啉及其衍生物的微生物降解途径及其降解动力学的研究也在深入, 为喹啉类含氮杂环有机物的降解研究提供了科学依据。现今喹啉类含氮杂环有机物的微生物降解主要以实验室研究为主, 一些学者试图通过高效菌株的筛选强化对喹啉类含氮杂环有机物降解, 但这些方法比较耗时、耐冲击负荷也不强, 而且喹啉的初级代谢产物——2-羟基喹啉还可能成为整个降解过程的限制步骤。

除了生物法, 一些物化方法如活性炭吸附法、膜过滤法、离子交换树脂法和化学混凝法等也用来进行喹啉类含氮杂环有机物的降解研究, 但这些方法只是将喹啉类含氮杂环有机物从一相转移到了另一相, 并未将其从环境中彻底消除, 而且处理过程中产生了大量的固体废弃物, 需要进行额外处理, 增加了成本。

近年来, 高级氧化技术如光催化氧化技术、UV/O<sub>3</sub> 技术、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化技术、电催化氧化技术、湿式氧化法、超临界水分解技术等均被用来降解喹啉类含氮杂环有机物。其中, 纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 光催化氧化技术因其在常温常压下可将一些毒性大、生物难降解的有机污染物彻底氧化成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 等小分子而引起了人们的普遍关注。一些研究学者将 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术用于喹啉及其衍生物的降解研究, Cermenati 和 Pichat 课题组采用商业化产品 Degassa P25 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂, 喹啉及卤代喹啉等为探针, 考察了在过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、臭氧 (O<sub>3</sub>) 等不同氧化剂参与下喹啉的光催化降解途径并监测了光催化降解过程中所涉及的活性自由基物种<sup>[1,2]</sup>; 王嘉等人采用微波辐射光催化降解喹啉, 该方法可有效去除喹啉而且能耗低, 但是过程中会产生一些有害的光化学产物, 造成二次污染<sup>[3]</sup>。目前对于喹啉 TiO<sub>2</sub> 光催化降解的研究, 主要集中在采用商业化产品 Degassa P25 对光催化降解过程中环境条件因素影响、工艺水平改进及相关动力学的研究, 对催化剂自身特性对光催化活性的研究较少涉及。而在 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术中, TiO<sub>2</sub> 光催化剂是光催化过程的关键部分, TiO<sub>2</sub> 光催化剂的活性是光催化氧化技术能否得到实际应用的一个决定因素。对 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术的核心光催化剂研究的欠缺, 使得工艺水平的进一步提高尤其是催化剂活性的提高缺乏理论上的指导。因此, 加强基础理论研究, 在理论研究的指导下进一步改进催化剂活性, 对于推进 TiO<sub>2</sub> 光催化氧化技术的工业化应用具有重要的意义。

## 1.2 纳米二氧化钛光催化应用

纳米二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 具有氧化性强、耐酸碱性好、化学性质稳定、对生物无毒、来源丰富等优点, 成为当前最具应用潜力的一种光催化材料<sup>[4-8]</sup>。目前已

用于水处理<sup>[9~15]</sup>、环境有害气体净化<sup>[16~20]</sup>、抗菌材料<sup>[21~23]</sup>、自清洁技术<sup>[24~26]</sup>、光催化分解水制氢<sup>[27,28]</sup>、涂料化妆品食品行业<sup>[29~31]</sup>以及染料敏化太阳能电池<sup>[32,33]</sup>等诸多领域。随着环境污染问题及能源危机的加剧, 纳米 TiO<sub>2</sub>光催化氧化技术在环境与能源领域的应用成为目前研究的热点。

## 1.2.1 环境光催化

### 1.2.1.1 光催化降解有机污染物

在光照条件下, 纳米 TiO<sub>2</sub>会产生光生电子-空穴对, 光生电子具有很强的还原性, 光生空穴具有很强的氧化性。利用纳米 TiO<sub>2</sub>在光激发下产生的光生电子和空穴可共同参与污染物的光催化氧化降解反应, 可将纳米 TiO<sub>2</sub>用于污水处理、环境有害气体净化及抗菌除臭等领域。相比于目前常用的生物法和物化法等降解技术<sup>[34~37]</sup>, 纳米 TiO<sub>2</sub>光催化氧化技术因其所用纳米 TiO<sub>2</sub>具有氧化性强、耐酸碱性好、化学性质稳定等优点, 在处理难降解有机物方面受到了广泛重视。现今, 研究者已发现有 3000 多种难降解有机化合物可在紫外光照射下通过 TiO<sub>2</sub>迅速降解, 尤其是在水中或空气中有机污染物浓度较低或用其他方法难降解时, 该技术的优势就更加突显。纳米 TiO<sub>2</sub>光催化氧化技术也可用于无机污染物的处理, 如氰化物、H<sub>2</sub>S 及重金属离子污染物等。此外, 纳米 TiO<sub>2</sub>不仅可对细菌产生光化学氧化作用使生物体中辅酶的活性降低, 最终导致细菌死亡, 而且能够降解细菌死亡后产生的有毒复合物。在医院、家居、卫生间等需要空气净化的场合安放纳米 TiO<sub>2</sub>均能起到净化环境的作用。

### 1.2.1.2 光催化自清洁材料

利用纳米 TiO<sub>2</sub>在光激发下产生的光生空穴迁移至表面可产生“光诱导超亲水”现象, 可将纳米 TiO<sub>2</sub>用于自洁净功能化表面和防雾功能化表面的设计<sup>[24~26]</sup>。通常, 暴露在室外的物体表面(如瓷砖、玻璃等)会吸附空气中的有机污染物形成有机污垢, 该污垢不能像灰尘一样被雨水冲掉, 只能通过人工刷洗才能除去。自清洁功能化表面的设计能够很好地解决上述缺陷, 通过在不同物体表面涂覆纳米 TiO<sub>2</sub>, 利用太阳光、自然光中的弱紫外或人工紫外光源, 即可保持物体表面清洁, 节省维护和清洁费用; 而且自然雨水的冲刷会显著增强自洁净功能化表面的自洁净作用, 这是因为自然雨水可以深入污渍和超亲水纳米 TiO<sub>2</sub>表面之间将污渍冲刷去除, 因此自洁净功能化表面特别适用于室外建筑材料, 如瓷砖、玻璃、帐篷及水泥材料等。另外, 由于水在普通物体表面上的接触角很大, 在冷却的潮湿空气中由于水滴不能完全铺展开会在玻璃表面形成雾化水滴, 从而影响物体表面的可见度和反光度, 如后视镜、交通工具挡风玻璃、眼镜镜片和浴室的镜子。采用纳米 TiO<sub>2</sub>薄膜表面的光诱导亲水性可开发防雾镜子, 在物体表面

涂覆一层纳米  $\text{TiO}_2$ ，当空气中的水分或蒸气凝结时，冷凝水会形成均匀的水膜，避免了在物体表面形成光散射的雾，也不会形成影响视线的分散水滴。物体表面可维持高度透明性，可确保广阔的视野和能见度，保证车辆及交通的安全。防雾功能还被用于医学内窥镜的防雾和空调设备的传热中。

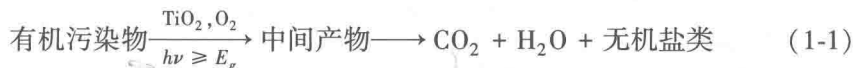
## 1.2.2 能源光催化

利用纳米  $\text{TiO}_2$  在光激发下产生的光生电子可与水或氢氧根离子 ( $\text{OH}^-$ ) 反应，可将纳米  $\text{TiO}_2$  用于光催化分解水制氢用以生产代替化石能源的氢气。自从 Fujishima 和 Honda 在 1972 年发现光照  $\text{TiO}_2$  电极可分解水并产生氢气这一现象<sup>[38]</sup>，科学界在  $\text{TiO}_2$  的性能及应用方面进行了大量的研究。近年来，研究者对纳米  $\text{TiO}_2$  光催化分解水制氢的研究已达到一个前所未有的实验及理论高度。通过对纳米  $\text{TiO}_2$  进行金属掺杂、半导体复合等修饰，设计制备了一系列光解水催化剂，实现了纳米  $\text{TiO}_2$  在水蒸气、纯水及含有牺牲剂的水溶液中等条件下的光催化分解水<sup>[39~43]</sup>。

## 1.3 纳米二氧化钛光催化降解有机物

### 1.3.1 纳米二氧化钛光催化降解有机物基本原理

$\text{TiO}_2$  在光照条件下能够引发氧化还原反应，对锐钛矿型纳米  $\text{TiO}_2$  而言，其禁带宽度  $E_g$  为 3.2eV，当以波长小于或等于 387.5nm 的光照射纳米  $\text{TiO}_2$  时，纳米  $\text{TiO}_2$  中电子被激发到导带，在价带上留下空穴，产生光生电子-空穴对，对有机物进行氧化还原反应，氧化还原能力的强弱取决于导带电位与水的还原电位之差，其值越负还原能力越大，即导带电位越负，还原能力越强；导带电位越正，氧化能力越强，氧化还原的快慢取决于空穴与电子的转移速率。纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化降解有机物的过程可表示为如下反应式：



当纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂上存在合适的俘获剂或表面缺陷时，光生载流子的重新复合得到抑制，在它们复合之前会在纳米  $\text{TiO}_2$  表面发生氧化还原反应。价带空穴 ( $h^+$ ) 是良好的氧化剂 (+1.0~3.5V)，可夺取纳米  $\text{TiO}_2$  表面有机物或溶剂中的电子，使大多数有机物迅速被氧化而得到降解，同时将水分子氧化成羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )；而导带电子 ( $e^-$ ) 是良好的还原剂 (+0.5~1.5V)，可将溶解氧还原成超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2$ )、氢过氧自由基 ( $\cdot\text{HO}_2$ ) 和双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>[44~51]</sup>。图 1-2 给出了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化降解有机物的基本过程<sup>[52]</sup>，主要包括光生载流子

的生成、光生载流子的俘获、光生载流子的复合及界面电荷转移。纳米 TiO<sub>2</sub>光催化降解效率取决于以下两个过程：(1) 光生载流子复合和俘获间的竞争（皮秒到纳秒）；(2) 被俘获光生载流子的复合和界面电荷转移之间的竞争（微秒到毫秒）。

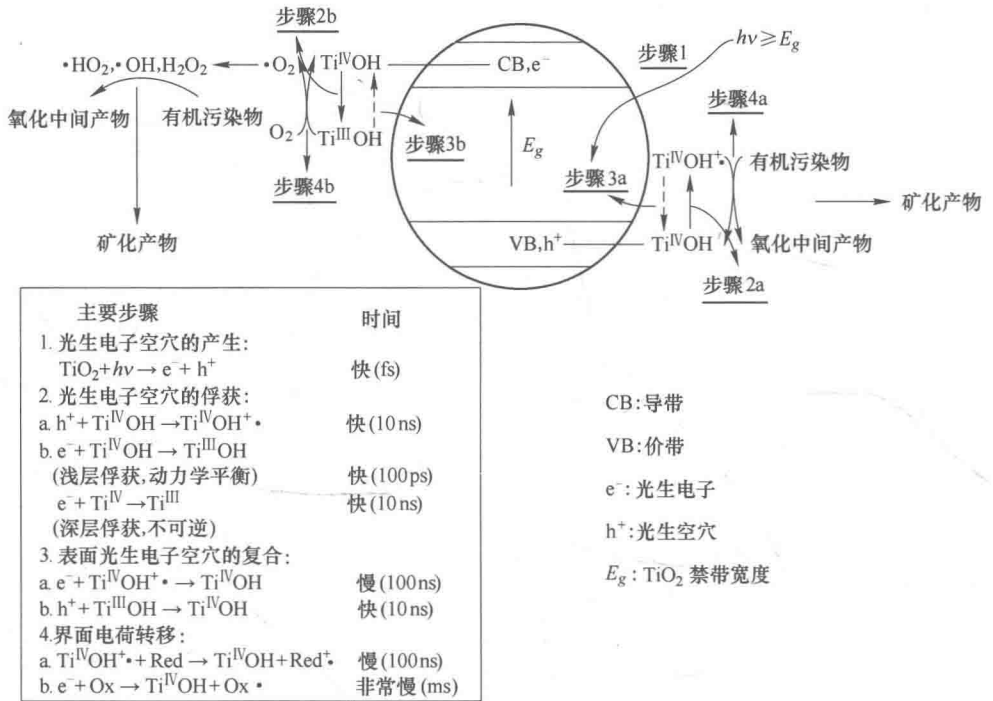


图 1-2 纳米 TiO<sub>2</sub>光催化降解有机物基本过程示意图

### 1.3.2 纳米二氧化钛光催化降解有机物反应机理动力学研究现状

TiO<sub>2</sub>光催化降解有机物的机理非常复杂，主要包括 TiO<sub>2</sub>吸收紫外光而激发、活性自由基物种的产生和有机物降解三个阶段。

国内外许多研究人员对紫外光激发下 TiO<sub>2</sub>光催化降解有机污染物（如苯酚、硝基苯、吡啶、硝基酚）的机理进行了研究，普遍认为有机物降解的初始步骤一般是通过价带空穴（h<sup>+</sup>）直接氧化或表面羟基自由基（·OH）间接氧化进行，但究竟何种活性自由基物种起主要作用一直存在争议。Carrway 等人<sup>[53]</sup>在实验中发现甲酸、乙酸和乙醛酸可被 h<sup>+</sup>直接氧化；Mao 等人<sup>[54]</sup>证实了氯乙烷的降解限速步骤是·OH对C-H键的攻击过程；Goldstein 等人<sup>[55]</sup>比较了苯酚在不同实验条件下的降解情况，发现苯酚浓度较低时，苯酚降解以·OH间接氧化为主，而苯酚浓度较高时，则以 h<sup>+</sup>直接氧化为主；Assabance 等人<sup>[56]</sup>对 1, 2, 4-三羧基安



息香酸的光催化降解研究结果认为 $\cdot\text{OH}$ 和 $h^+$ 的作用是一个互相竞争的过程。与此同时，许多研究人员通过实验手段证明了 $\text{TiO}_2$ 光催化氧化降解有机物过程中活性自由基物种的存在，如Jaeger等人<sup>[57]</sup>利用电子自旋共振技术（Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy, EPR）证明了 $\cdot\text{OH}$ 的存在；Bielski等人<sup>[58]</sup>利用脉冲光解技术证明了 $\cdot\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 的存在；Tanaka<sup>[59]</sup>则证明了 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的存在。可见，不同研究者所得到的实验结果差异较大。当实验操作条件改变时，起主要作用的活性自由基物种可能不止一个，这与操作参数、有机污染物种类及其浓度等具体实验条件有关。因此，对于不同光催化体系，哪种活性自由基物种在光催化过程中占主要地位应视具体情况而定。图1-3给出了各种活性自由基物种的产生途径及其与有机物相互作用的简单示意图<sup>[52]</sup>。

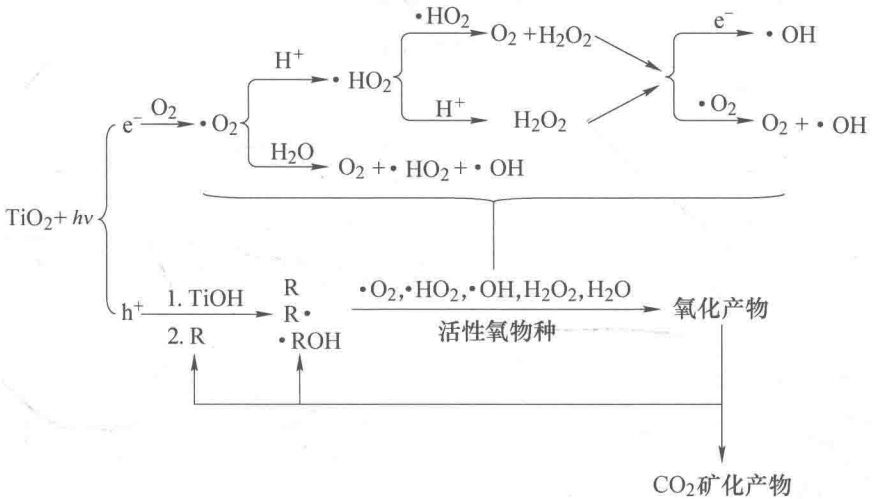


图 1-3 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化氧化降解有机物过程中活性自由基与有机物的反应

另一方面，有机物的初始光催化氧化降解究竟发生在  $\text{TiO}_2$  表面还是溶液体系中仍存在争议。如果光催化反应发生在  $\text{TiO}_2$  表面，则光催化过程通过如下途径进行：（1）有机污染物从溶液中迁移至  $\text{TiO}_2$  表面；（2）有机污染物从  $\text{TiO}_2$  表面迁移至  $\text{TiO}_2$  表面催化活性位点；（3）在催化活性位点进行光催化氧化还原反应；（4）反应产物从  $\text{TiO}_2$  表面扩散至溶液中。若光催化反应发生在溶液体系中，则有机物通过如下途径被降解：（1）活性自由基物种从  $\text{TiO}_2$  表面扩散至溶液体系中；（2）在溶液中进行反应。有机物在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附通常被认为是其被降解的先决条件，但 Turchi 等人在实验研究中发现虽然有机污染物在  $\text{TiO}_2$  表面的吸附能增加光催化降解速率，但这并不是光催化反应发生的必需条件，因为活性自由基物种（如： $\cdot\text{OH}$ ， $h^+$ ， $\cdot\text{O}_2$ ， $\cdot\text{HO}_2$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_2$ ）可以迁移至溶液中与有机污染物进行反应<sup>[49,60]</sup>。然而由于这些自由基物种的反应活性很高，它们不可能