



纳米科学与技术

二氧化钛纳米材料的制备、 表征及安全应用

陈春英 等 编著

 科学出版社

014035078

TB383
211



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

内容简介

纳米科学与技术

二氧化钛纳米材料的制备、 表征及安全应用

陈春英等 编著



科学出版社

北京

TB 383
211



北航

C1714632

内 容 简 介

本书对 TiO₂ 纳米材料的应用领域、制造方法、性质和表征等进行了系统全面的论述。从流行病学调查和实验研究两个方面,综述了 TiO₂ 纳米材料对生物体、细胞和生态系统的影响及其可能的产生机理。最后,介绍了 TiO₂ 纳米材料的修饰与安全应用,并对增强材料的生物相容性的途径进行了探讨。希望本书能为建立 TiO₂ 纳米材料的环境健康安全暴露评价体系(包括暴露途径和安全暴露剂量等),制定纳米材料环境安全性评估方法和评估标准提供参考和依据,并有助于指导纳米 TiO₂ 的安全生产和合理使用。

本书可供相关专业的研究生、本科生,与纳米科技相关领域的科研人员和生产管理人员、企业以及政府监督管理部门参考。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛纳米材料的制备、表征及安全应用 / 陈春英等编著. —北京:科学出版社,2014.3

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-040071-0

I. ①二… II. ①陈… III. ①纳米材料-二氧化钛-毒理学-研究②纳米材料-二氧化钛-安全性-研究 IV. ①TB333②O614.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 043151 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 张淑晓 杨新改 / 责任校对: 刘小梅
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张: 24 插页: 1

字数: 465 000

定价: 118.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

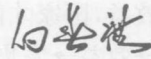
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

全球纳米科学与技术的迅猛发展将对一些学科、产业和社会带来革命性的变化。本书是《纳米科学与技术》丛书中的一部,以二氧化钛(TiO_2)纳米材料为主题。 TiO_2 纳米材料由于具有良好的光学催化特性、耐化学腐蚀性和热稳定性,目前已被大量开发生产,广泛用于涂料、汽车油漆、造纸、废水处理、杀菌、太阳能电池、食品添加剂、化妆品、生物医用陶瓷材料等与人们日常生活息息相关的行业。 TiO_2 纳米材料被认为是面向 21 世纪的新材料、新产品。由于其大规模的生产和应用,将不可避免地进入环境和生态系统中引起相应的生物学效应。因此,其优点和应用前景以及潜在的安全性引起了国内外的广泛关注,但至今还未见关于 TiO_2 纳米材料安全应用的系统论著出版。本书在指导 TiO_2 纳米材料的安全生产与合理使用以及职业防护标准的制定等方面将具有一定的参考价值。

本书共分 11 章。第 1 章为 TiO_2 纳米材料的应用领域。简要介绍钛资源、生产现状和诸多应用领域。第 2 章为 TiO_2 纳米材料的生产制备方法。详细阐述二氧化钛纳米材料的制备方法及其工艺。第 3 章为 TiO_2 纳米材料的特性与表征。纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级的材料,具有一系列特殊的物理化学性质。该章将在简要介绍纳米材料特性与表征方法的基础上,详细说明 TiO_2 纳米材料的特性及其表征。第 4 章为 TiO_2 纳米材料的流行病学研究。工作场所是职业人群接触 TiO_2 纳米材料和粉尘的主要环境。详细阐述职业流行病学研究方法;由于 TiO_2 纳米材料的生产历史较短,该章将重点介绍欧美关于微米级二氧化钛,即细颗粒物健康效应的流行病学调查研究。最后对控制工作场所暴露的措施提出了设想和展望。第 5 章为 TiO_2 纳米材料的暴露途径。从材料的制备、生产到使用中的磨损和消耗,都会造成纳米颗粒在环境中的释放,导致职业人群、普通人群甚至整个生态系统的暴露。重点介绍人群潜在的暴露模式,以及相关动物研究的暴露途径和评价模型。第 6 章为 TiO_2 纳米材料与生物体的相互作用及其与纳米特性的相关性。与纳米材料生物作用及安全性密切相关的重要指标是材料的粒径及分布、表面电荷、粒子形貌与晶体结构等。比较了 TiO_2 纳米材料与其他物质的半数致死量,并就 TiO_2 纳米材料对生物体造成的损伤及其与纳米特性的相关性研究进展进行了阐述,提出的新兴组学方法有望发展成为一种检测纳米材料在体毒性作用的快速方法。第 7 章为 TiO_2 纳米材料对皮肤的作用。 TiO_2 纳米材料作为性能优异的新型物理遮光剂,被广泛用于防晒系列化妆品中。该章探讨了 TiO_2 纳米材料与皮肤作用产生的一系列效应。第 8 章为 TiO_2 纳米材料

的细胞生物学效应及其与纳米特性的相关性。该章探讨了 TiO_2 纳米材料跨膜机制及其在细胞内的定位;光催化下 TiO_2 纳米材料对细胞的损伤作用,从活性氧自由基的角度,对其作用机制进行了介绍;非光催化条件下 TiO_2 纳米材料的典型细胞效应; TiO_2 纳米材料对特定细胞,如肺泡巨噬细胞、神经胶质细胞等的生物效应。第 9 章为组织工程中的纳米 TiO_2 。 TiO_2 是组织工程中主要纳米材料之一,兼具常规 TiO_2 材料的优良特性和纳米材料特有的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应,已成为人们研究关注的热点。该章主要从纳米 TiO_2 在组织再生中的应用和 TiO_2 纳米颗粒的潜在生物安全性正反两个方面介绍纳米 TiO_2 在组织工程中的研究进展。第 10 章为 TiO_2 纳米材料的生态环境效应。该章重点阐述了 TiO_2 纳米材料对水体的影响,对不同水生动物和植物的作用; TiO_2 纳米材料对陆生植物的影响以及在环境中的迁移、转化和蓄积。第 11 章为 TiO_2 纳米材料的修饰与安全应用。该章主要探讨了 TiO_2 纳米材料的修饰改性以及其安全应用。 TiO_2 纳米材料的修饰根据其修饰的部位,可以大致分为两类:体相修饰及表面修饰。该章阐述了目前关于 TiO_2 纳米材料的修饰与应用各个领域,如对生物功能材料的表面修饰以提高其亲水性和生物相容性;改变表面结构从而产生出新的理化性质,如光学材料的表面敏化修饰;对 TiO_2 纳米材料改性从而提高其光催化活性和污染物降解力是当今研究的热点;并就不同修饰 TiO_2 纳米材料对有机染料的降解效率研究进展进行了总结。

近几年来,作者的研究工作得到了国家“973”计划、重大科学研究计划、“863”计划,国家自然科学基金和中国科学院相关项目的持续支持,得到了国内众多专家学者的指教和帮助,在此一并表示感谢!

本书由国家纳米科学中心陈春英研究员,中国科学院生物物理研究所卫涛涛研究员,华中科技大学高中洪教授,北京大学医学部贾光教授,北京航空航天大学王江雪博士,苏州大学许利耕博士,中国科学院上海应用物理研究所张丽丽博士,国家纳米科学中心白茹工程师、王黎明博士、孟丽博士、焦芳博士、曹明晶、周会鸽等共同编写而成,汇聚了作者多年来的工作和思考。由于纳米材料的发展特别是有关纳米安全性评价及风险性评估尚处于起步阶段,新的研究结果不断涌现,限于作者的学术水平,书中难免有遗漏、偏颇甚至错误之处,敬请读者批评指正。

陈春英

2013 年冬于北京

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域	1
1.1 钛白工业的发展	1
1.1.1 钛资源储量	1
1.1.2 生产现状	2
1.2 二氧化钛纳米材料光催化特性的应用	4
1.2.1 二氧化钛纳米材料光催化机理	5
1.2.2 污水治理	5
1.2.3 气体净化	10
1.2.4 抗菌杀菌	13
1.3 二氧化钛纳米材料紫外吸收特性的应用	18
1.3.1 二氧化钛纳米材料紫外吸收机理	18
1.3.2 化妆品	19
1.3.3 塑料	22
1.3.4 玻壳	23
1.3.5 耐候颜料	23
1.4 二氧化钛纳米材料亲水性的应用	24
1.4.1 亲水性及疏水性机理	24
1.4.2 亲水性和疏水性的应用	24
1.5 二氧化钛纳米材料的其他应用	25
1.5.1 国防领域	25
1.5.2 特殊颜料	26
1.5.3 染料敏化电池	26
参考文献	27
第 2 章 二氧化钛纳米材料的生产制备方法	32
2.1 二氧化钛的生产现状	32
2.2 二氧化钛的工业生产技术	34
2.2.1 硫酸法	34
2.2.2 氯化法	35

2.2.3	盐酸法	35
2.3	二氧化钛纳米材料的制备	36
2.3.1	气相法	36
2.3.2	液相法	39
2.3.3	固相法	50
2.4	二氧化钛成膜工艺	51
2.4.1	溶胶-凝胶法	51
2.4.2	沉积法	53
2.4.3	其他方法	63
	参考文献	65
第3章	二氧化钛纳米材料的特性与表征	70
3.1	二氧化钛纳米材料的特性	70
3.1.1	超微性	72
3.1.2	高效光催化活性	74
3.1.3	紫外吸收性	77
3.1.4	生物效应	80
3.2	二氧化钛纳米材料的表征	80
3.2.1	X射线荧光分析与电感耦合等离子体质谱分析	82
3.2.2	激光粒度分析法与小角X射线散射	83
3.2.3	电子显微镜	84
3.2.4	X射线衍射及电子衍射	86
3.2.5	扫描探针技术	89
3.2.6	电子能谱	92
3.2.7	振动谱	97
3.2.8	紫外可见光谱	102
3.2.9	电子顺磁共振	103
3.2.10	比表面积测定	103
3.2.11	电场诱导表面光电电压谱	104
3.2.12	荧光光谱	104
3.2.13	红外光谱	104
3.2.14	光电流谱	105
3.2.15	表面羟基含量的测定	105
3.2.16	热重-差热分析	105
3.2.17	差示扫描量热法	106
3.2.18	纳米粒表面电性能检测	106

3.2.19	润湿接触角的测定	106
3.2.20	沉降性检测	106
3.2.21	亲油化度的测定	106
3.2.22	活化指数的测定	107
3.2.23	悬浮率的测定	107
	参考文献	108
第4章	二氧化钛纳米材料的流行病学研究	114
4.1	流行病学简介	114
4.1.1	流行病学定义	114
4.1.2	流行病学原理及应用	114
4.1.3	流行病学与其他学科的关系	116
4.1.4	职业流行病学研究方法	116
4.2	二氧化钛生产现状	118
4.3	动物实验研究	120
4.4	人群流行病学研究	120
4.4.1	二氧化钛生产方法	121
4.4.2	暴露评价	121
4.4.3	欧美主要流行病学研究	122
4.4.4	国内研究	128
4.5	工作场所对二氧化钛粉尘的控制	128
4.5.1	法律措施	128
4.5.2	技术措施	128
4.5.3	卫生保健措施	129
4.6	展望	129
	参考文献	130
第5章	二氧化钛纳米材料的暴露途径	132
5.1	人群的暴露模式	136
5.1.1	呼吸暴露	137
5.1.2	消化道暴露	138
5.1.3	皮肤暴露	139
5.1.4	呼吸暴露、消化道暴露和皮肤暴露之间的关系	141
5.2	动物研究的暴露途径	141
5.2.1	急性毒性实验	142
5.2.2	亚急性毒性实验	147
5.2.3	慢性毒性实验	149

5.2.4	专门毒性实验	149
5.3	生态系统的暴露	152
	参考文献	153
第6章 二氧化钛纳米材料与生物体的相互作用及其与纳米特性的相关性		
		158
6.1	二氧化钛纳米材料对肺部的作用	161
6.1.1	粒径	162
6.1.2	表面积	166
6.1.3	颗粒形状	168
6.1.4	表面化学特性	170
6.1.5	生物体的种属差异	175
6.2	二氧化钛纳米材料对肝脏和肾脏的作用	181
6.3	二氧化钛纳米材料对心血管系统的影响	184
6.4	二氧化钛纳米材料对神经系统和生殖系统的影响	190
6.4.1	对神经系统的作用	190
6.4.2	对生殖系统的作用	197
6.5	二氧化钛纳米材料对免疫系统的影响	199
6.6	代谢组学方法研究二氧化钛材料对生物体的作用	201
	参考文献	205
第7章 二氧化钛纳米材料对皮肤的作用		
		214
7.1	二氧化钛纳米材料的皮肤渗透性	215
7.2	二氧化钛纳米材料对皮肤功能的影响	218
	参考文献	227
第8章 二氧化钛纳米材料的细胞生物学效应及其与纳米特性的相关性		
		230
8.1	二氧化钛纳米材料跨膜机制以及在细胞内的定位	230
8.2	光催化下二氧化钛纳米材料对细胞的损伤作用	235
8.2.1	二氧化钛纳米材料对原核细胞的损伤	235
8.2.2	二氧化钛纳米材料对真核细胞的损伤	239
8.2.3	二氧化钛纳米材料的类型与其细胞毒性的关系	240
8.3	非光催化条件下二氧化钛纳米材料的典型细胞效应	243
8.3.1	非光催化条件下二氧化钛纳米材料产生活性氧并引发细胞凋亡	243
8.3.2	非光催化条件下二氧化钛纳米材料可引发炎症反应	247
8.4	二氧化钛纳米材料对特定细胞的生物效应	250
8.4.1	二氧化钛纳米材料与肺泡巨噬细胞的相互作用	251
8.4.2	二氧化钛纳米材料与中枢神经系统小胶质细胞的相互作用	255

参考文献	257
第9章 组织工程中的纳米二氧化钛	260
9.1 纳米二氧化钛在组织再生中的应用	261
9.1.1 二氧化钛纳米管表面形貌	262
9.1.2 促进细胞黏附	264
9.1.3 促进骨整合能力	271
9.1.4 抗菌表面	274
9.2 二氧化钛纳米颗粒的潜在生物安全性	275
9.2.1 纳米磨损颗粒	275
9.2.2 二氧化钛纳米颗粒的转运和积累	278
9.2.3 二氧化钛纳米颗粒对组织工程细胞的影响	280
参考文献	284
第10章 二氧化钛纳米材料的生态环境效应	290
10.1 二氧化钛纳米材料对水体的影响	291
10.1.1 对游泳生物的影响	292
10.1.2 对浮游动物的影响	299
10.1.3 对浮游植物的影响	306
10.2 二氧化钛纳米材料对陆生植物的影响	311
10.3 二氧化钛纳米材料对土壤的影响	315
10.4 二氧化钛纳米材料在环境中的迁移、转化和蓄积	316
参考文献	317
第11章 二氧化钛纳米材料的修饰与安全应用	323
11.1 二氧化钛纳米材料的表面修饰	324
11.1.1 二氧化钛的表面性质	324
11.1.2 提高亲水性和生物相容性	325
11.1.3 改善亲油溶剂中分散性	326
11.1.4 提高光催化活性	328
11.1.5 其他表面改性	333
11.2 二氧化钛纳米材料的体相修饰	333
11.2.1 金属掺杂	333
11.2.2 金属掺杂方法	336
11.2.3 非金属掺杂	337
11.3 二氧化钛纳米材料修饰与应用	342
11.3.1 提高生物相容性	342
11.3.2 增强细胞黏附性	343

11.3.3	抗肿瘤治疗	344
11.3.4	生物电极	348
11.3.5	杀菌	349
11.3.6	污染治理	351
	参考文献	360
	索引	367
	彩图	
001	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.1
002	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.2
003	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.3
004	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.4
005	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.5
006	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.6
007	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.7
008	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.8
009	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.9
010	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.10
011	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.11
012	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.12
013	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.13
014	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.14
015	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.15
016	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.16
017	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.17
018	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.18
019	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.19
020	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.20
021	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.21
022	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.22
023	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.23
024	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.24
025	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.25
026	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.26
027	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.27
028	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.28
029	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.29
030	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.30
031	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.31
032	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.32
033	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.33
034	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.34
035	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.35
036	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.36
037	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.37
038	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.38
039	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.39
040	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.40
041	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.41
042	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.42
043	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.43
044	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.44
045	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.45
046	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.46
047	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.47
048	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.48
049	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.49
050	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.50
051	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.51
052	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.52
053	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.53
054	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.54
055	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.55
056	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.56
057	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.57
058	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.58
059	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.59
060	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.60
061	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.61
062	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.62
063	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.63
064	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.64
065	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.65
066	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.66
067	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.67
068	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.68
069	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.69
070	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.70
071	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.71
072	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.72
073	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.73
074	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.74
075	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.75
076	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.76
077	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.77
078	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.78
079	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.79
080	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.80
081	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.81
082	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.82
083	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.83
084	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.84
085	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.85
086	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.86
087	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.87
088	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.88
089	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.89
090	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.90
091	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.91
092	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.92
093	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.93
094	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.94
095	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.95
096	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.96
097	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.97
098	二氧化钛纳米材料的表征	1.1.98
099	二氧化钛纳米材料的安全应用	1.1.99
100	二氧化钛纳米材料的制备	1.1.100

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域

二氧化钛(TiO_2)俗称“钛白粉”,是一种重要的白色无机颜料,由于其具有优越的白度、着色力、遮盖力、耐候性、耐热性、化学稳定性以及安全性,被广泛用于涂料、塑料、橡胶、油墨、纸张、化纤、陶瓷、日化、医药和食品等行业^[1]。从应用角度而言,钛白粉可分为颜料级钛白粉和非颜料级钛白粉。涂料、塑料、纸张等行业主要应用颜料级钛白粉,包括金红石型钛白粉和锐钛矿型钛白粉。其中,金红石型钛白粉耐光性强,主要应用于制造室外涂料等产品;锐钛矿型钛白粉耐光性稍逊一筹,多用于制造室内涂料等产品。非颜料级钛白粉主要应用于搪瓷、电子、医药、化妆品等领域^[2,3]。

随着纳米材料的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观体积效应等特殊性能的发现和阐明, TiO_2 纳米材料的应用领域也不断扩大。20 世纪 80 年代以前, TiO_2 纳米材料主要应用于精细陶瓷原料、催化剂、传感器等,市场需求量较小;80 年代以后, TiO_2 纳米材料在催化和环境保护方面的良好表现日益彰显,被广泛用于日用品、涂料、电子和电力等行业,展现出了巨大的市场前景。 TiO_2 纳米材料的需求和生产大幅度增加,使钛白工业的发展跨上一个新的台阶。

1.1 钛白工业的发展

1.1.1 钛资源储量

钛矿床按照工业类型分为钛铁矿和金红石。美国地质调查局资料显示^[4]:截至 2005 年,世界钛铁矿的储量和基础储量分别为 6 亿吨和 12 亿吨,中国、澳大利亚和印度居前三位;世界金红石的储量和基础储量分别为 5000 万吨和 1 亿吨,澳大利亚、印度和南非居前三位。我国的钛矿床分布于 20 多个省(自治区),主要集中在四川、河北、海南、湖北、广东、广西、山西、山东、陕西和河南等。世界钛资源储量具体分布见表 1.1。

2005 年世界金红石和钛铁矿的产能分别为 36 万吨和 480 万吨,其中澳大利亚、南非和乌克兰是金红石的主要生产国,总产能占世界总量的 93.5%;澳大利亚、南非和加拿大是钛铁矿的主要生产国,总产能占世界总量的 60%。

我国钛资源以钛铁矿为主,占国内钛资源总储量的 90%以上,其中原生矿占 97%,主要分布在四川攀西地区和河北承德地区的钒钛磁铁矿中,开采难度大,受

表 1.1 世界钛资源储量^[4]

(单位:万吨)

国 家	钛铁矿			金红石		
	储量	基础储量	合计	储量	基础储量	合计
中 国	20 000	35 000	55 000			
印 度	8 500	21 000	29 500	740	2 000	2 740
澳大利亚	13 000	16 000	29 000	1 900	3 100	5 000
南 非	6 300	22 000	28 300	830	2 400	3 230
挪 威	3 700	6 000	9 700			
加拿大	3 100	3 600	6 700			
美 国	600	5 900	6 500	40	180	220
莫桑比克	1 600	2 100	3 700	48	57	105
巴 西	1 200	1 200	2 400	350	350	700
乌克兰	590	1 300	1 890	250	250	500
越 南	240	590	830			
其 他	1 170	5 310	6 480	842	1 663	2 505
合 计	60 000	120 000	180 000	5 000	10 000	15 000

铁矿规模的限制;钛铁矿砂矿占 3%,主要集中在广东、广西、海南和云南等地,矿点分散且矿层薄,不具备大规模开采的条件。我国金红石资源十分有限,低品位的原生矿占 86%,而砂矿仅为 14%。以上数据说明:我国钛资源储量巨大,但是现阶段可以有效利用的钛铁矿砂矿资源并不丰富^[5]。

1.1.2 生产现状

1. 产能逐年增加

世界上 90%的钛资源用来制造钛白粉,钛白工业与经济发展密切相关,其消费水平或人均占有量是衡量国家经济发展以及人民生活水平的一个重要指标。随着世界经济的发展,钛白粉市场十分旺盛,由于需求量快速增长,其生产能力逐年扩大,年均增长率达到 3.3%以上,同全球经济 GDP 增长率相适应。1995~2005 年各国钛白粉产能见图 1.1。

迄今为止,我国钛白粉工业经历了三个发展阶段。20 世纪 50~70 年代,国内产能仅 2 万吨,且多为低端产品,如电焊条和搪瓷所用品种;70~80 年代末是第二阶段,硫酸钛白粉工艺的发展使产能达到 10 万吨以上,这个阶段相继生产出锐钛矿型和金红石型产品;90 年代之后我国钛白粉行业大规模发展,产能及产量逐年扩大,真正意义上形成了产业化^[6]。2001~2005 年我国的钛白粉产能由 43 万吨提高到 90 万吨。

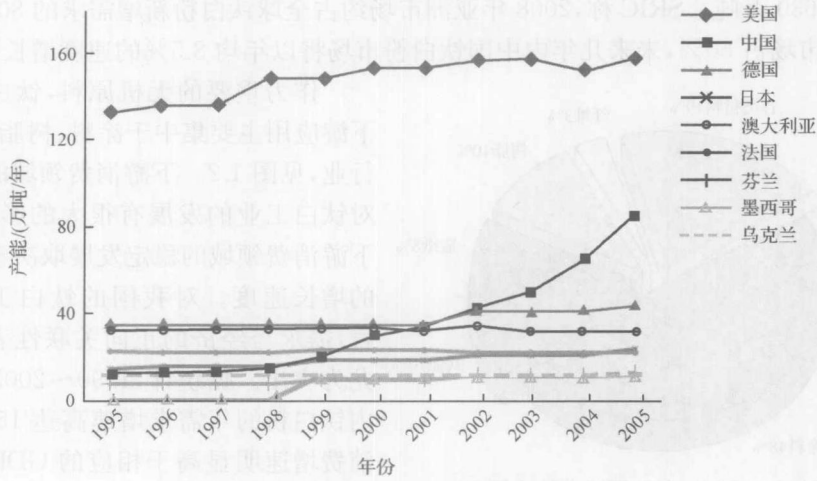


图 1.1 1995~2005 年各国钛白粉产能

2. 产能高度集中

美国 SRI 咨询公司(SRIC)的行业分析报告指出^[7],2008 年全球钛白粉产能达到 570 万吨,同比增长 4.3%。前七大生产商合计占世界总产能的 68%:杜邦公司占 19%,科斯特公司占 12%,亨斯迈公司占 10%,康诺斯公司占 10%,Tronox 公司占 9%,Sachtleben 公司占 4%,日本石原产业占 4%。产能高度集中使钛白工业原料和技术等资源掌握在少数巨头手中,他们具备生产各类用途的多种产品的能力,通过遍及世界的生产基地和成熟的销售网络,成功地抢占了全球范围内的涂料、塑料和纸张等市场。

我国一直是钛矿产品的净进口国。一方面,国内的矿石品位低,所生产的钛白粉由于质量原因很难进入高档钛白粉市场。另一方面,国内外的高端市场被杜邦、美联、科美基等少数几大生产商垄断。这些企业的产品以金红石型钛白粉为主,而且光学性能、遮盖力、消色力及耐候性各方面表现优异,并有各类专用的钛白粉产品。随着国内经济的迅猛发展,涂料、塑料、橡胶、油墨、日用品等行业对高质量锐钛矿型产品和金红石型产品需求大幅增加,然而国内产品的质量难以保证,因此对外依赖明显,进口逐年上升。进口钛白粉以金红石型产品为主,约占进口量的 80%,其余为高档专用的锐钛矿型产品^[8]。

3. 需求稳步增长

SRIC 的统计数据显示,2008 年全球钛白粉市场需求量为 510 万吨,总价值达到 102 亿美元,预计未来几年内全球钛白粉需求年均增长 4.1%,2013 年全球需求