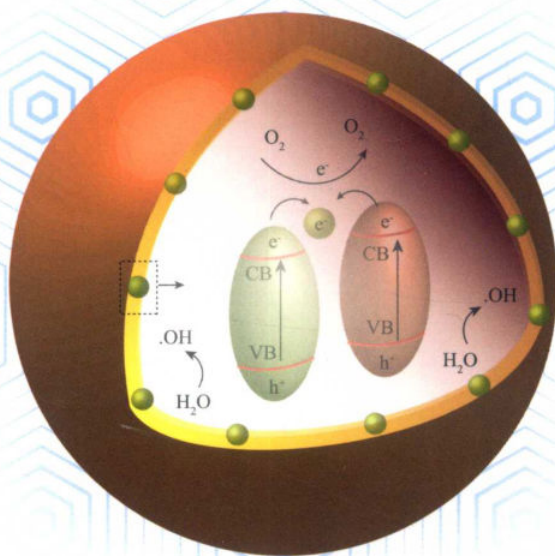


多级结构纳米复合材料 光催化研究

李顺兴 蔡家柏 陈 杰 著



科学出版社

多级结构纳米复合材料 光催化研究

Photocatalytic Performance of Nanocomposites with
Multi-Level Structure

李顺兴 蔡家柏 陈 杰 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共 8 章,对有关光催化材料以及近年来在光催化应用领域的研究成果进行了收集、整理和总结。基于异相光催化需求导向,通过化学、环境科学与工程、材料科学等学科的交叉融合,研制多级结构纳米复合材料,探究构效关系。第 1 章概述了 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用及复合结构,第 2 章介绍了 TiO_2 纳米空心球尺寸对 Cr(VI) 光还原活性影响研究,第 3 章介绍了核壳型纳米材料的合成及催化性能研究,第 4 章介绍了双壳纳米材料的合成及催化性能研究,第 5~8 章介绍了双壳夹心纳米材料的合成及催化性能研究。

本书可供化学、环境科学与工程、材料科学等学科相关领域教学科研工作者和工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

多级结构纳米复合材料光催化研究 / 李顺兴, 蔡家柏, 陈杰著. —北京: 科学出版社, 2019.12

ISBN 978-7-03-063290-6

I. ①多… II. ①李… ②蔡… ③陈… III. ①纳米材料—复合材料—光催化—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 255591 号

责任编辑: 贾 超 孙静惠 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 吴兆东 / 封面设计: 东方人华

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 12 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 12 月第一次印刷 印张: 16 1/4

字数: 320 000

定价: 98.00 元

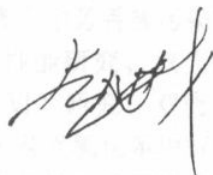
(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

低浓度、高毒性、难降解污染物引起的环境问题已严重影响人类健康，现有环境技术（如生物技术、物理化学技术等）很难将其除去。光催化降解技术以其高效、绿色及有效利用太阳能等优点成为最有产业化应用前景的环境技术之一。纳米材料的复合、表界面结构及形貌调控是提升光催化性能的关键，已成为化学、环境科学与工程、材料科学等多学科交叉融合的前沿领域。

闽南师范大学李顺兴教授率领课题组，在多项国家自然科学基金项目支持下，以芳香族污染物、重金属污染物、气体污染物为研究对象，以化学性质稳定、抗光腐蚀、无毒和价格适宜的 TiO_2 纳米空心球为基材，以光催化转化污染物需求为导向，按需设计，界定纳米材料功能，按构效匹配原则，设计调控纳米材料结构，通过优化空心球尺寸、壳壳复合、共催化剂夹层、有机-无机有序复合等新方法及纳米材料间协同效应，解决量子转换效率低、太阳能利用率低、污染物在催化剂表面覆盖率低、传质速率慢等异相光催化的瓶颈问题，获得具有多级结构、多亲性、氧化还原双功能的系列新型光催化剂，研究成果的创新性和应用前景突出。

《多级结构纳米复合材料光催化研究》对光催化纳米复合材料构建及其应用研究具有重要参考价值，适宜化学、环境科学与工程、材料科学等学科相关领域的教学人员、科研人员和工程技术人员阅读。



中国科学院院士

2019年7月

前言

人造化学物质大量进入环境, 危及人类健康和生态系统安全, 亟须环境友好、技术有效、成本可控的污染治理技术及其机制研究。太阳能响应型半导体光催化技术通过光氧化-还原催化反应, 可常温深度处理污染物, 成为绿色技术的新希望, 成为化学、环境科学和纳米材料科学等学科交叉融合的前沿领域。

半导体材料表界面结构、形貌、组成等对光催化性能有重要影响。 TiO_2 因化学性质稳定、抗光腐蚀、无毒和价格低廉等优点, 在半导体复合材料研究中备受瞩目, TiO_2 基光催化剂成为研究热点, 但其存在量子转换效率低、太阳能利用率低、污染物在催化剂表面覆盖率低、传质速率慢等瓶颈问题, 严重制约光催化技术的应用。

本书以光催化转化污染物需求为导向, 以 TiO_2 纳米空心球为基体, 研究纳米空心球尺寸、壳壳复合、共催化剂夹层、有机-无机有序复合等对催化活性的影响, 揭示空心球尺寸效应、材料间协同作用机制, 获得系列具有多级结构的新型光催化剂。希望本书可为广大从事光催化纳米复合材料及其应用研究的科技工作者、院校师生提供研究参考与借鉴, 共同致力于我国光催化技术基础研究和应用水平的提升研究, 为打赢污染防治攻坚战提供支持。

本书共 8 章, 分别介绍了 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用及复合结构、 TiO_2 纳米空心球尺寸对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性影响研究、核壳型纳米材料的合成及催化性能研究、双壳 $\text{WO}_3@\text{TiO}_2$ 纳米材料及其光催化降解阴离子型芳香族污染物研究、双壳夹心 Au/TiO_2 纳米材料的合成及 CO 催化氧化性能研究、双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{CeO}_2$ 空心球光催化降解污染物及光还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 研究、双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{CeO}_2$ 及 $\text{TiO}_2@\text{NMs}@\text{ZnO}$ 空心球光还原 $\text{Cr}(\text{VI})$ 及光氧化苯甲醇性能研究、双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球光催化性能协同增强机制研究。

本书的出版得到了国家自然科学基金(21675077, 21475055)和闽南师范大学学术专著出版专项经费的资助, 感谢国家纳米科学中心唐智勇研究员对陈杰等研究生在研究工作中的悉心指导。本书各章研究内容的贡献者分别是: 第 1 章, 蔡家柏、李顺兴; 第 2 章, 蔡家柏、武雪晴、李顺兴; 第 3 章, 陈杰、蔡家柏、李顺兴; 第 4 章, 武雪晴、蔡家柏、李顺兴; 第 5 章, 陈杰、李顺兴; 第 6 章, 蔡家柏、李顺兴; 第 7 章, 蔡家柏、武雪晴、李顺兴; 第 8 章, 蔡家柏、李顺兴。

由于光催化技术跨学科，知识面广而综合，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部分，再加上著者的学识水平和经验阅历所限，虽经过多次修改完善，但难免有不妥之处，恳请专家和读者批评指正！

李顺兴

2019年7月

目 录

第 1 章 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用及复合结构	1
1.1 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用概况	1
1.1.1 TiO_2 基纳米材料在光处理重金属方面的应用	1
1.1.2 TiO_2 基纳米材料在光降解有机污染物方面的应用	8
1.1.3 TiO_2 基纳米材料在光氧化苯甲醇方面的应用	11
1.1.4 TiO_2 基纳米材料在其他环境方面的应用	14
1.1.5 TiO_2 基纳米材料在环境应用方面存在的不足	15
1.2 常见的复合金属氧化物纳米材料结构	16
1.2.1 无定形复合金属氧化物纳米材料	16
1.2.2 单壳层或多壳层复合金属氧化物空心结构	18
1.2.3 核壳型纳米复合金属氧化物结构	21
1.2.4 yolk-shell 型纳米复合金属氧化物结构	23
参考文献	25
第 2 章 TiO_2 纳米空心球尺寸对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性影响研究	34
2.1 引言	34
2.2 材料与方法	35
2.2.1 主要仪器与试剂	35
2.2.2 催化剂制备	35
2.2.3 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性实验步骤及测试方法	36
2.2.4 电化学性能测试	36
2.3 不同尺寸 TiO_2 空心球的结构及光还原催化效果	36
2.3.1 TiO_2 空心球结构	36
2.3.2 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性测试效果	40
2.3.3 光还原机理研究	43
2.4 不同尺寸 $\text{TiO}_2@ \text{WO}_3/\text{Au}$ 空心球的结构及 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性测试效果	44
2.4.1 不同尺寸 $\text{TiO}_2@ \text{WO}_3/\text{Au}$ 空心球的结构表征	44
2.4.2 不同尺寸 $\text{TiO}_2@ \text{WO}_3/\text{Au}$ 空心球 $\text{Cr}(\text{VI})$ 光还原活性测试效果及其机理	46
2.5 小结与展望	48

参考文献	49
第3章 核壳型纳米材料的合成及催化性能研究	52
3.1 引言	52
3.2 材料与方法	54
3.2.1 主要仪器与试剂	54
3.2.2 核壳型 Au@CeO ₂ 纳米材料的合成	54
3.2.3 核壳型 Al ₂ O ₃ @CuO 纳米材料的合成	56
3.2.4 核壳型 Au@Cu ₂ O 星状多面体纳米材料的合成	58
3.2.5 催化性能评价	59
3.3 核壳型 Au@CeO ₂ 的结构及 CO 催化氧化性能研究	61
3.3.1 核壳型 Au@CeO ₂ 的结构性质	61
3.3.2 Au@CeO ₂ 微球的 CO 催化性能	66
3.4 核壳型 Au@Cu ₂ O 的结构及其光催化性能研究	71
3.4.1 核壳型 Au@Cu ₂ O 星状多面体的形貌表征	71
3.4.2 核壳型 Au@Cu ₂ O 的吸附和光催化性能研究	77
3.5 核壳型 Al ₂ O ₃ @CuO 的结构及 CO 催化氧化性能研究	81
3.5.1 核壳型 Al ₂ O ₃ @CuO 催化剂的形貌结构	81
3.5.2 CO 催化性能评价	87
3.6 小结与展望	92
参考文献	93
第4章 双壳 WO ₃ @TiO ₂ 纳米材料及其光催化降解阴阳离子型芳香族 污染物研究	97
4.1 引言	97
4.2 材料与方法	98
4.2.1 主要仪器与试剂	98
4.2.2 催化剂制备	99
4.2.3 吸附活性和光催化活性测试	100
4.3 双壳 WO ₃ @TiO ₂ 空心球的结构和催化性能应用	101
4.3.1 双壳 WO ₃ @TiO ₂ 空心球的结构性质	101
4.3.2 双壳 WO ₃ @TiO ₂ 空心球纳米复合材料的吸附和光催化降解污染物研究	108
4.3.3 TiO ₂ @WO ₃ /Au 空心球的形貌结构及其吸附和光催化性能	111
4.4 小结与展望	126
参考文献	127
第5章 双壳夹心 Au/TiO ₂ 纳米材料的合成及 CO 催化氧化性能研究	130
5.1 引言	130

5.2 材料与amp;方法	131
5.2.1 主要仪器与试剂	131
5.2.2 材料的合成	132
5.2.3 催化性能评价	133
5.3 夹心型 Au/TiO ₂ 空心微球的合成机理及 CO 催化氧化性能研究	133
5.3.1 夹心型 Au/TiO ₂ 空心微球的表征及其合成机理	133
5.3.2 催化性能评价	140
5.4 小结与展望	148
参考文献	148
第 6 章 双壳夹心 TiO ₂ @Au@CeO ₂ 空心球光催化降解污染物及光还原 Cr (VI) 研究	151
6.1 引言	151
6.2 材料与amp;方法	152
6.2.1 主要仪器与试剂	152
6.2.2 催化剂制备	152
6.2.3 光催化活性测试	153
6.2.4 Cr (VI) 光还原活性测试	154
6.3 双壳夹心 TiO ₂ @Au@CeO ₂ 空心球的结构及其光催化应用	154
6.3.1 双壳夹心 TiO ₂ @Au@CeO ₂ 空心球的形貌表征	154
6.3.2 双壳夹心 TiO ₂ @Au@CeO ₂ 空心球光氧化及光还原性能	158
6.4 小结与展望	168
参考文献	168
第 7 章 双壳夹心 TiO ₂ @Pt@CeO ₂ 及 TiO ₂ @NMs@ZnO 空心球光还原 Cr (VI) 及光氧化苯甲醇性能研究	172
7.1 引言	172
7.2 材料与amp;方法	173
7.2.1 主要仪器与试剂	173
7.2.2 催化剂制备	174
7.2.3 Cr (VI) 光还原活性测试	175
7.2.4 苯甲醇的光催化氧化	176
7.3 双壳夹心 TiO ₂ @Pt@CeO ₂ 空心球的结构及其催化活性	177
7.3.1 双壳夹心 TiO ₂ @Pt@CeO ₂ 空心球表征	177
7.3.2 双壳夹心 TiO ₂ @Pt@CeO ₂ 空心球双功能催化性能研究	184
7.4 双壳夹心 TiO ₂ @NMs@ZnO 空心球的结构及其催化活性	190
7.4.1 双壳夹心 TiO ₂ @NMs@ZnO 空心球结构	190

7.4.2	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{NMs}@\text{ZnO}$ 空心球光氧化性能及其机理研究	197
7.4.3	$\text{TiO}_2@\text{NMs}@\text{ZnO}$ 空心球负载贵金属种类对催化性能的影响	202
7.5	小结与展望	204
	参考文献	205
第8章	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{C}_3\text{N}_4$ 及 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球光催化性能协同增强机制研究	210
8.1	引言	210
8.2	材料与方法	212
8.2.1	主要仪器与试剂	212
8.2.2	催化剂制备	212
8.2.3	吸附活性和光催化活性测试	213
8.2.4	产氢活性测试	214
8.2.5	电化学性能测试	215
8.3	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球的结构及其光催化活性	215
8.3.1	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球的结构	215
8.3.2	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球的吸附及光催化性能	225
8.3.3	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Au}@\text{C}$ 空心球光催化产氢性能	229
8.4	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{C}_3\text{N}_4$ 空心球的结构及其光催化活性	231
8.4.1	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{C}_3\text{N}_4$ 空心球的结构性质	231
8.4.2	双壳夹心 $\text{TiO}_2@\text{Pt}@\text{C}_3\text{N}_4$ 空心球的光催化污染物研究	237
8.5	小结与展望	242
	参考文献	243

第1章 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用 及复合结构

人类的各种活动所产生的化学物质大量进入环境，对人类和生态环境造成严重的不利影响和危害。随着污染的不断加剧，环境水污染问题也日益突出，亟须寻找有效的处理方法。光催化技术具有直接利用太阳能和常温深度反应等独特优点，成为高新技术的新希望。光催化技术是利用半导体材料在光作用下诱发光氧化-还原催化反应的一类技术。它是一种很有应用前景的用来解决环境水污染问题的高级氧化技术，作为新兴的研究方向涉及多学科领域交叉，已成为环境科学领域的研究焦点^[1]。

与其他光催化材料相比， TiO_2 由于其独特的物理和化学等优异性能（化学性质稳定、抗光腐蚀、无毒和价格低廉等优点）而在半导体材料中脱颖而出，以 TiO_2 为载体的催化剂成为光催化技术的研究热点。

1.1 TiO_2 基纳米材料在环境领域的应用概况

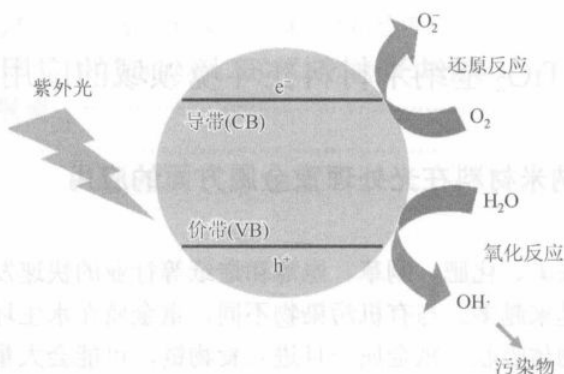
1.1.1 TiO_2 基纳米材料在光处理重金属方面的应用

随着电镀、采矿、化肥、制革、电池和造纸等行业的快速发展，排放到环境中的重金属废水越来越多。与有机污染物不同，重金属在水生环境中具有很高的溶解度，可被生物体吸收。重金属一旦进入食物链，可能会大量积聚在活的有机体内^[2]，且许多重金属离子具有毒性或致癌性。目前特别受关注的重金属有锌、铜、镍、汞、镉、铅、铬和砷^[3]。因此，重金属污染废水在排入环境之前，有必要对其进行处理。常规处理过程（如化学沉淀、离子交换和电化学去除）可以去除无机废水中的重金属，但这些过程存在明显的缺点，如去除不完全、高能量需求以及有毒污泥的产生等^[4-6]。近来，为了开发绿色的和更有效的技术，对于如何才能既减少废水量又改善处理过的废水的质量，科学家研究了许多方法，包括吸附法、膜分离法、电渗析法以及光催化技术等。如表 1-1 所示，每一种处理技术都有一些优点和缺点。

表 1-1 废水中重金属不同处理方法的主要优缺点

处理技术	优点	缺点	参考文献
吸附法	成本低, 操作简便; 较宽的 pH 处理范围; 高的金属结合能力	选择性低、 有副产物产生	[7]
膜分离法	空间要求小, 分离选择性高	成本高	[8]
电渗析法	分离选择性高	成本高	[9]
光催化技术	有效去除污染物, 副产物产生较少	持续时间长、 应用受限制	[10]

光催化处理重金属的技术由于本身具有的优势受到了较大关注, 特别是太阳光诱导光催化过程的成本相对较低, 因此对于长期治理污染而言更具吸引力^[11, 12]。光催化过程指的是在光能大于半导体带隙的情况下, 当光照射半导体-电解质界面时, 在半导体的导带和价带中会形成电子-空穴对 (e^-/h^+), 这些电荷载体迁移到半导体表面能够还原或氧化具有合适氧化还原电位的物质。目前有很多半导体纳米材料受到人们关注, 如 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 CeO_2 等, 其中 TiO_2 由于具有较好的量子产率而倍受关注, 图 1-1 显示的是 TiO_2 颗粒上光催化的理论反应路径^[12]。

图 1-1 TiO_2 光催化的理论反应路径^[12]

研究表明 (表 1-2), 通过光还原能够去除多种重金属污染, 如 $Zn^{[13]}$ 、 $Cu^{[14]}$ 、 $Ni^{[15]}$ 、 $Hg^{[16]}$ 、 $Cd^{[17, 18]}$ 、 $Pb^{[19]}$ 、 $Cr^{[20]}$ 等元素; 通过光氧化能够将高毒性的三价砷转化为低毒性的五价砷^[21, 22]。原则上用于金属 (M) 还原沉积的半导体带隙能量必须比金属对 (M^{n+}/M^0) 的能量 (E) 更负, 而当金属对 (M^{n+}/M^0) 的能量 (E) 比二氧化钛带隙能量更负时, 二氧化钛导带电子不能直接还原阳离子。因此, 对某些金属离子如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 而言, 寻找合适的空穴清除剂对于实现还原成

相应的金属非常重要^[23]。由于光处理 Pb、Cd、Ni 等重金属条件的限制，目前的研究主要集中在 TiO₂ 基催化剂在紫外光和可见光诱导下光催化去除水中的 Cr 和 As 等有毒金属。

表 1-2 TiO₂ 基纳米材料紫外可见光氧化/还原处理重金属的应用

重金属	对象	光生产物	光化学过程	参考文献
Zn(II)	自来水	Zn ⁰	TiO ₂ -P25/ 紫外光还原	[13]
Cu(II)	废水	Cu(I), Cu ⁰	TiO ₂ /紫外光还原	[14]
Ni(II)	自来水	Ni ⁰	TiO ₂ 颗粒/ 紫外光还原	[15]
Hg(II)	自来水	Hg ⁰	TiO ₂ /紫外光还原	[16]
Cd(II)	废水	Cd ⁰	TiO ₂ /紫外光还原	[17, 18]
Pb(II)	废水	Pb ⁰	TiO ₂ 催化剂/ 紫外光还原	[19]
Cr(VI)	废水	Cr(III)	TiO ₂ /紫外光还原	[20]
As(III)	废水	As(V)	V ₂ O ₅ /TiO ₂ / 紫外光氧化	[21, 22]

六价铬 [Cr (VI)] 是铬的一种价态，因其高毒性和致癌性，对人类健康构成威胁^[24-26]。电镀、涂漆、制革等制造业废水的排放，使得水体中 Cr (VI) 污染越来越严重^[27-29]。因为 Cr (III) 是人体必需的微量金属元素且具有低毒性，所以一般的处理方法是将剧毒的 Cr (VI) 转化为低毒的 Cr (III)，然后将 Cr (III) 吸附在纳米材料表面作为固体废物去除^[30-33]。在多种还原方法中，利用金属氧化物光催化纳米材料光还原去除 Cr (VI) 被认为是一种环境友好且简单的方法^[34-36]。1979 年，日本学者 Yoneyama 等^[37]首次利用 n 型半导体 SrTiO₃ 等在酸性条件下进行光催化还原 Cr (VI) 实验，验证了光催化还原金属离子的可能性，也揭开了光催化还原 Cr (VI) 的序幕。经过研究者多年的努力，虽然光催化还原重金属污染物的研究大多数仍停留在实验室阶段，但其未来的应用前景还是受到专家学者的共同认可，且目前光催化还原 Cr (VI) 领域取得了巨大进展^[38-40]，多种金属氧化物光催化纳米材料，如 TiO₂^[41-46]、ZnO^[47, 48]、Fe₂O₃^[49, 50]、CoO^[51]、CeO₂^[52]等都具有较好的光催化还原 Cr (VI) 的能力。

近年来，一些课题组利用 TiO₂ 纳米颗粒和 TiO₂ 纳米管 (TNTs) 的混合物实现了一步高效同时去除 Cr (VI) 和 Cr (III)^[30-32]。与传统的两步去除 Cr [第一步先光催化还原 Cr (VI)，然后对 Cr (III) 进行吸附] 不同，一步过程明显缩短

了反应时间（超过 50%）。光催化和吸附的协同作用对提高 Cr 去除效率起着重要作用（图 1-2）。突出的协同效应和反应机理的解释使得这项研究具有潜在的实际应用价值。

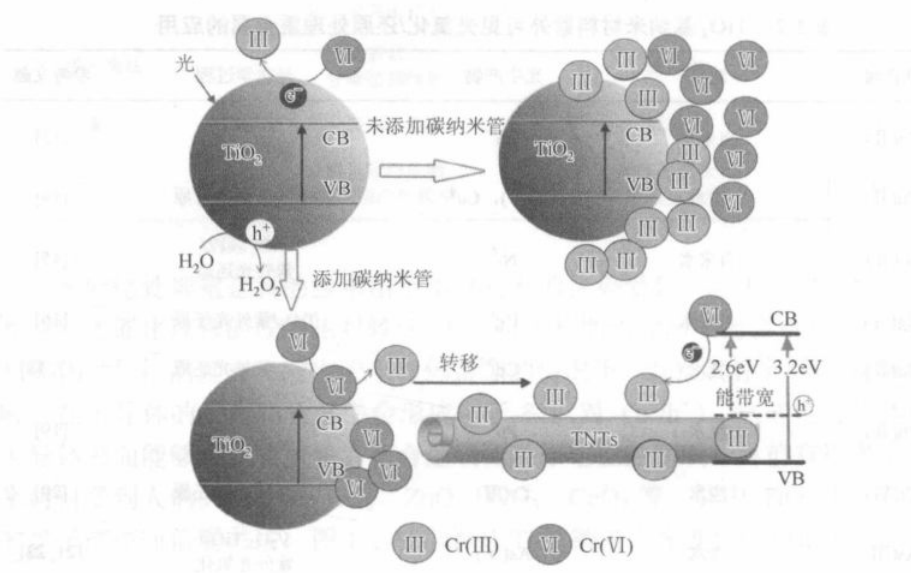


图 1-2 TiO₂ 纳米颗粒与 TiO₂ 纳米管光催化及吸附协同机理示意图

一些课题组也开始尝试合成暴露不同晶面的空心球纳米材料用于 Cr (VI) 的光还原^[53, 54]。如通过简单的氟化物引导水热合成具有高产率的 TiO₂ 空心球，其中空心球的表层结构由暴露的 TiO₂ 锐钛矿 (001) 晶面的纳米片组成。氟化的 TiO₂ 空心球被用于光催化还原溶液中的 Cr (VI) 时，由于氟化的 TiO₂ 空心球具有高比表面积和大量中孔性质，与其他 TiO₂ 结构相比具有更强的光催化活性。此外，TiO₂ 暴露的 (001) 晶面也有助于增强光催化活性，TiO₂ 锐钛矿 (001) 晶面对 Cr (VI) 的还原比 (101) 晶面更加有效。氟化的 TiO₂ 空心球不仅可以光转化废水中的 Cr (VI)，还可以利用空心球结构吸附去除 Cr (III) (图 1-3)^[53]。赵惠军课题组通过简便的微波辅助水热方法制备得到的微米/纳米结构二氧化钛微球，已达到高产量生产。研究发现可以通过控制微波辐射温度来得到结晶良好的锐钛矿相二氧化钛纳米颗粒，且制备得到的高比表面积二氧化钛微球对 Cr (VI) 具有较好的去除效率。这项工作不仅丰富了合成微米/纳米结构 TiO₂ 的方法，而且为通过结构诱导的协同效应提高光催化效率提供了新的手段，且适用于其他催化体系^[54]。

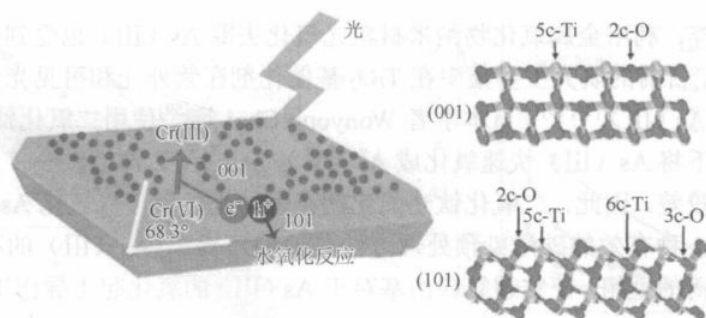


图 1-3 TiO_2 锐钛矿 (001) 晶面光催化去除 Cr(VI) 的示意图

一些课题组也采用金属掺杂 TiO_2 纳米复合材料用于光还原 Cr(VI) [55-57]。例如，李广海课题组[55]采用水热法合成 Fe(II) 掺杂的 TiO_2 球形催化剂，并将此催化剂用于太阳光下光催化去除电镀废水中的 Cr(VI) 。 Fe(II) 掺杂的多重还原过程的协同效应可以提高 TiO_2 球形催化剂的光催化活性。另外，扩展光学响应范围以及采用能有效利用太阳光的壳状结构催化剂也有助于提高光催化活性。日本学者 Hiroshi Kominami 等[56]通过传统的光沉积方法制备得到 $\text{Au/TiO}_2\text{-Pt}$ 催化剂，由于 Au 纳米颗粒的表面等离子共振 (SPR) 效应表现出强的光吸收性，因此其可被用于可见光照射下还原六价铬。另外，研究表明 $\text{Au/TiO}_2\text{-Pt}$ 样品光还原六价铬的速率是 Au/TiO_2 样品的两倍，说明 Au/TiO_2 通过官能化引入 Pt 助催化剂成功实现了催化活性的提高 (图 1-4)。

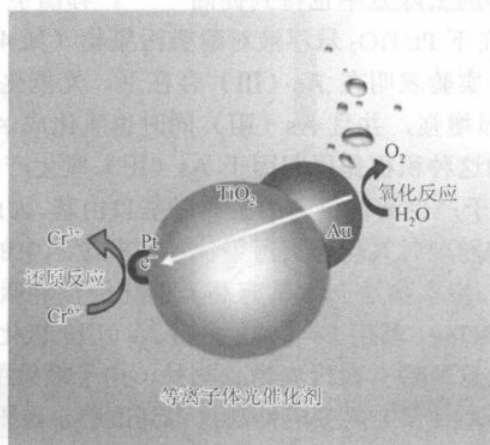


图 1-4 $\text{Au/TiO}_2\text{-Pt}$ 在悬浮液中对 Cr^{6+} 还原和 H_2O 氧化的预期反应机理

利用金属氧化物纳米材料光还原去除 Cr(VI) 被认为是一种环境友好且简单

的方法，同样，利用金属氧化物纳米材料光氧化去除 As（III）也受到很多科学家的青睐^[58-72]。目前的研究主要集中在 TiO₂ 基催化剂在紫外光和可见光诱导下光催化去除水中 As（III）^[58, 59]。日本学者 Wonyong Choi 等^[59]使用二氧化钛光催化剂，在紫外光照下将 As（III）快速氧化成 As（V），As（V）毒性较小，且在水生环境中流动性较差。因此，二氧化钛光催化剂在紫外光条件下光氧化 As（III）的方法可以作为一种有效的砷污染预处理方法。他们还提出 As（III）的存在会导致 TiO₂ 光生电荷的重组，证实超氧自由基对于 As（III）的氧化起主导作用（图 1-5）。

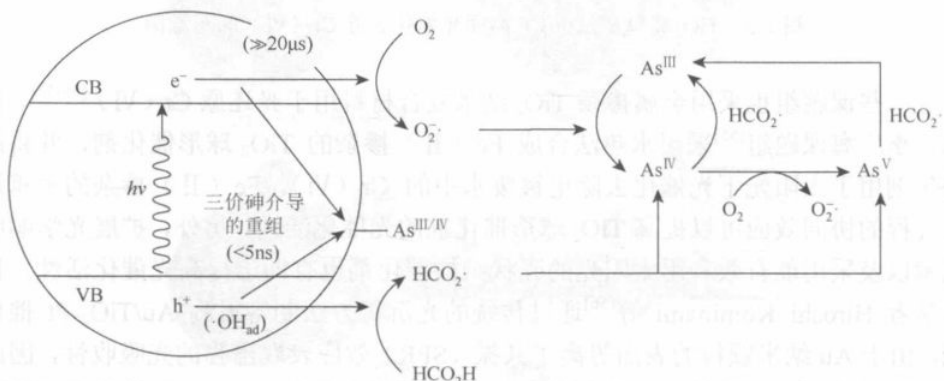


图 1-5 As（III）作为外部电荷复合中心在 UV 激发的 TiO₂ 上发挥独特作用的示意图

另外在 As（III）存在下，金属负载二氧化钛基纳米材料降解有机污染物的效率增强，同时砷的去除效率也得到提高^[60, 61]。韩国学者 Jungwon Kim^[60]研究了 As（III）存在下 Pt/TiO₂ 悬浮液对酚类污染物（如 4-氯苯酚和双酚 A）光催化降解的影响。实验表明在 As（III）存在下，光催化剂对 4-氯苯酚和双酚 A 的降解效率明显增强，并且 As（III）同时也氧化成 As（V）。As（III）对酚类污染物降解的这种积极作用归因于 As（III）氧化产生的 As（V）吸附在 Pt/TiO₂ 表面，有助于产生活性更高的游离羟基自由基。因此可以得出：Pt/TiO₂ 作为实用的光催化剂能同时氧化酚类污染物和工业废水中的 As（III）。倪晋仁院士课题组^[61]通过一步水热法合成具有高光催化活性和吸附性能的铁沉积二氧化钛纳米管（Fe-TNTs）。利用 Fe-TNTs 先将 As（III）氧化后再吸附 As（V），可同时去除水溶液中这两种有毒污染物。此外，由于额外的吸附位点 α -Fe₂O₃ 的存在，Fe-TNTs 对 As（V）的吸附性能也得到改善。该研究提出了一种利用新型二氧化钛基纳米材料来同时去除污染水中的 As（III）和 As（V）的方法（图 1-6）。

有机纳米材料负载二氧化钛基纳米材料也受到很大的关注^[62, 63]。芬兰学者 Maryam Roza Yazdani 等^[62]开发了一种环境友好的生物光催化剂，用于减少污水中

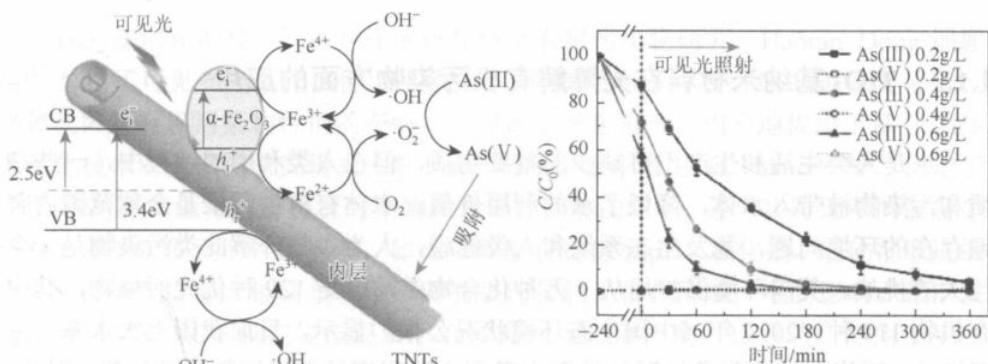


图 1-6 As (III) 光氧化及 As (V) 在 Fe-TNTs 上的吸附示意图

砷的含量。通过将纳米二氧化钛与长石纳米颗粒包埋在壳聚糖基质中，制备得到纳米二氧化钛/长石嵌入式壳聚糖复合材料。合成的复合材料在宽的 pH 范围内依然可以有效地去除砷，紫外灯的引入大大提高了砷的去除效率。通过以下模型进一步证实了纳米复合材料的光催化氧化性能（图 1-7）。李可心课题组^[63]通过简单的一步水热合成法，成功制备了具有优异光催化活性的石墨氮碳纳米片/二氧化钛中空微球异质结 (gC_3N_4/TiO_2)，用于研究 4-氟苯酚/Cr (VI) 和 Cr (VI) /As (III) 多组分复合污染体系中的协同光催化效应，结果表明，相对于单组分光催化系统，4-氟苯酚/Cr (VI) 和 Cr (VI) /As (III) 多组分协同光催化剂同时提高了 4-氟苯酚降解率、Cr (VI) 还原率以及 As (III) 的氧化率。

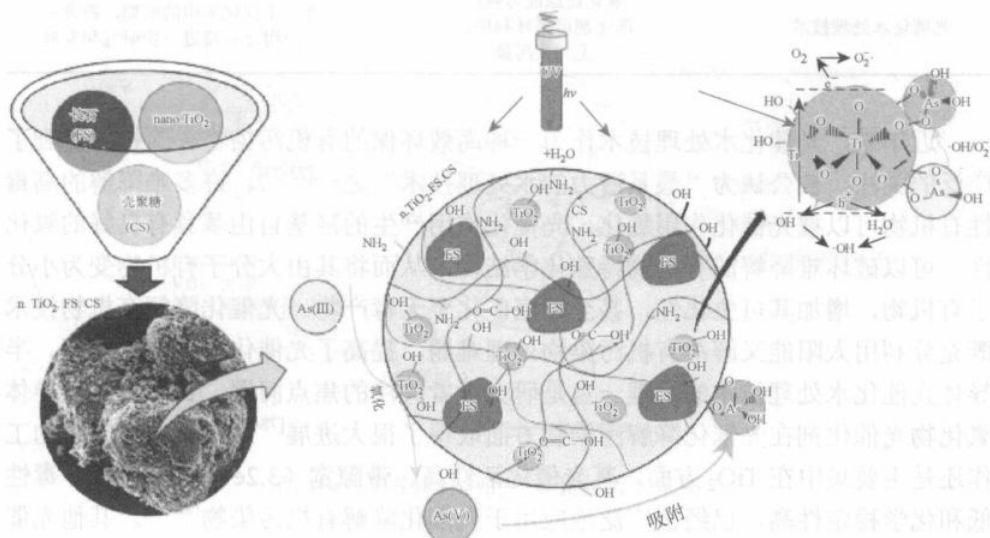


图 1-7 二氧化钛与长石纳米颗粒包埋壳聚糖纳米材料吸附-光催化去除砷的机理示意图