



材料新技术书库

光催化复合材料 制备与应用

邵霞 沙云菲 费婷 / 著

GUANGCUIHUA FUHE CAILIAO
ZHIBEI YU YINGYONG



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

光催化复合材料 制备与应用

GUANGCUIHUA FUHE CAILIAO



ZHIBEI YU YINGYONG

责任编辑：范雨昕

封面设计：北京字间科技有限公司



中纺教学服务网



中国纺织出版社有限公司
官方微信

ISBN 978-7-5229-0352-1



9 787522 903521 >

定价：88.00元

材料新技术书库

光催化复合材料制备与应用

邵霞 沙云菲 费婷 著

 中国纺织出版社有限公司

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

内 容 提 要

本书系统介绍了二氧化钛/碳复合气凝胶的合成设计与表征、稀土元素掺杂对复合气凝胶光催化性能的影响及其在光催化降解酮麝香方面的研究。

本书可供复合材料及光催化降解等相关行业的工程技术人员和科研人员参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

光催化复合材料制备与应用 / 邵霞, 沙云菲, 费婷
著. -- 北京: 中国纺织出版社有限公司, 2023.4
(材料新技术书库)
ISBN 978-7-5229-0352-1

I. ①光… II. ①邵… ②沙… ③费… III. ①光催化—复合材料 IV. ①TB33

中国国家版本馆 CIP 数据核字 (2023) 第 028520 号

责任编辑: 范雨昕 责任校对: 高 涵 责任印制: 王艳丽

中国纺织出版社有限公司出版发行

地址: 北京市朝阳区百子湾东里A407号楼 邮政编码: 100124

销售电话: 010—67004422 传真: 010—87155801

<http://www.c-textilep.com>

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

三河市宏盛印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2023年4月第1版第1次印刷

开本: 710 × 1000 1/16 印张: 15.75

字数: 302千字 定价: 88.00元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换

前 言

二氧化钛是近年来被广泛研究的一种无机功能材料，碳材料因具有较大的孔隙率及比表面积而具有较强的吸附性能。纳米级的材料因存在表面效应和体积效应而具有许多独特的性能，广泛应用于光催化降解。在制备技术方面，二氧化钛与碳材料实现纳米尺度的复合，采用一步溶胶—凝胶法进行复合，减少了制备工序，缩短了制备时间，可明显提高经济效益。

气凝胶由于具有独特的纳米骨架颗粒和纳米孔径结构，在光催化降解有机印染废水的应用中，可实现吸附性能与光催化降解性能的协同共进，提升光催化降解效率。因此，研制具有高催化性能和强吸附效果的复合材料是国内外广大学者一直致力于解决的技术难题。

本书总结了作者十多年来在光催化降解材料领域的研究成果，系统介绍了二氧化钛/碳复合气凝胶的合成与表征、稀土元素掺杂对复合气凝胶光催化性能的影响及其在光催化降解酮麝香方面的研究。

本书共8章。第1章由邵霞执笔，简要介绍了复合气凝胶的发展历程、制备方法、基本性质、应用和发展趋势；第2章由邵霞执笔，主要介绍了二氧化钛/碳复合气凝胶的制备工艺、原料配方设计；第3章由沙云菲执笔，主要介绍了复合气凝胶的结构及光催化降解性能的影响因素；第4章由邵霞执笔，主要介绍了稀土元素铈、钕单掺和复掺对复合气凝胶结构和性能的影响；第5章由邵

霞执笔，主要介绍了复合气凝胶光催化降解亚甲基蓝的研究；第6章由沙云菲执笔，主要介绍了胡萝卜素光催化降解反应研究；第7章由费婷执笔，主要介绍复合气凝胶光催化降解酮麝香的研究；第8章由邵霞执笔，主要采用数据挖掘的手段和方法对本书的研究成果展开理论计算和预报，为同类研究提供理论依据。全书由邵霞负责统稿和审校。

潘峰、郑励和杨欣参与了本书研究的数据收集与整理工作，在此表示诚挚的感谢。

鉴于作者的学识和水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请广大读者批评指正。

著者

2023年1月

目 录

第1章 复合气凝胶	001
1.1 气凝胶的制备及应用	001
1.1.1 气凝胶的发展	001
1.1.2 气凝胶的特殊性质	003
1.1.3 气凝胶的应用	003
1.2 复合材料及复合气凝胶的合成与表征	005
1.2.1 纳米材料的种类及性能	005
1.2.2 复合气凝胶及其合成	008
1.2.3 复合气凝胶的表征	011
1.2.4 TiO ₂ /C复合材料的制备及应用	012
1.3 本书研究的内容及意义	015
1.3.1 本书研究的内容	015
1.3.2 本书研究的意义	016
1.3.3 本书研究的创新点	017
第2章 二氧化钛/碳复合气凝胶的合成设计与表征	019
2.1 二氧化钛/碳复合气凝胶的制备与活性评价用试剂	019
2.1.1 制备用主要试剂	019
2.1.2 活性评价用主要试剂	019
2.2 二氧化钛/碳复合气凝胶的制备与活性评价用设备	020
2.2.1 制备用主要设备	020
2.2.2 活性评价用主要设备	020
2.3 二氧化钛/碳复合气凝胶的合成设计	021

2.3.1	不同钛源前驱体的合成设计	021
2.3.2	不同钛源前驱体含量的合成设计	022
2.3.3	不同络合剂含量的合成设计	022
2.3.4	不同掺铈量的合成设计	023
2.3.5	不同掺钼量的合成设计	024
2.3.6	不同铈、钼双掺杂量的合成设计	024
2.4	二氧化钛/碳复合气凝胶的制备	025
2.4.1	二氧化钛气凝胶的制备	025
2.4.2	碳气凝胶的制备	026
2.4.3	二氧化钛/碳复合气凝胶的制备	026
2.5	二氧化钛/碳复合气凝胶的测试与表征	029
2.5.1	密度的计算	029
2.5.2	X射线衍射	029
2.5.3	扫描电子显微镜	029
2.5.4	透射电子显微镜和能谱仪	029
2.5.5	氮气吸附—脱附等温线	030
2.5.6	压汞分析	030
2.5.7	紫外—可见漫反射图	030
2.5.8	原位红外光谱图	031
2.5.9	拉曼光谱图	031
2.5.10	X射线光电子能谱	032
2.6	二氧化钛/碳复合气凝胶的活性评价实验	032
2.6.1	目标降解物的确定	032
2.6.2	光催化反应装置	033
2.6.3	评价实验	034
2.6.4	二氧化钛/碳复合气凝胶的活性评价	035
第3章 二氧化钛/碳复合气凝胶结构和		
光催化性能的影响研究		
3.1	钛源对复合气凝胶的性能影响研究	037
3.1.1	表观性能与表观密度	038
3.1.2	XRD图	040

3.1.3	TEM图和EDS图	041
3.1.4	SEM图	043
3.1.5	拉曼光谱图	045
3.1.6	紫外—可见漫反射图	046
3.1.7	氮气吸附等温线及影响因素	047
3.1.8	原位红外光谱图	050
3.1.9	光催化性能研究	051
3.1.10	小结	056
3.2	前驱体含量对复合气凝胶的性能影响研究	056
3.2.1	表观性能与表观密度	058
3.2.2	XRD图	061
3.2.3	SEM图和TEM图	062
3.2.4	EDS图及元素原子百分比	063
3.2.5	氮气吸附等温线及孔径分布图	063
3.2.6	拉曼光谱图	065
3.2.7	紫外—可见漫反射图	066
3.2.8	原位红外光谱图	067
3.2.9	XPS分析	067
3.2.10	光催化性能研究	069
3.2.11	小结	073
3.3	络合剂对复合气凝胶的性能影响研究	074
3.3.1	表观性能与表观密度	076
3.3.2	XRD图	076
3.3.3	TEM图和EDS图	077
3.3.4	SEM图	079
3.3.5	氮气吸附图	081
3.3.6	拉曼光谱图	083
3.3.7	紫外—可见漫反射图	083
3.3.8	原位红外光谱图	085
3.3.9	紫外光催化性能研究	085
3.3.10	小结	087

第4章 铈、钕掺杂二氧化钛/碳复合气凝胶的制备及

光催化性能研究 089

- 4.1 掺铈二氧化钛/碳复合气凝胶的性能评价与分析 089
- 4.1.1 表观性能与表观密度 091
- 4.1.2 XRD图 091
- 4.1.3 SEM图和TEM图 092
- 4.1.4 氮气吸附等温线及孔结构参数 094
- 4.1.5 拉曼光谱图 095
- 4.1.6 紫外—可见漫反射图 096
- 4.1.7 原位红外光谱图 096
- 4.1.8 样品光催化性能研究 097
- 4.1.9 小结 102
- 4.2 掺钕二氧化钛/碳复合气凝胶的性能评价与分析 103
- 4.2.1 表观性能与表观密度 103
- 4.2.2 SEM图和EDS图 104
- 4.2.3 原位红外光谱图 106
- 4.2.4 XRD图 106
- 4.2.5 TEM图 108
- 4.2.6 紫外—可见漫反射图 108
- 4.2.7 样品光催化性能研究 111
- 4.2.8 小结 116
- 4.3 铈、钕双掺杂二氧化钛/碳复合气凝胶的
性能评价与分析 117
- 4.3.1 表观性能与表观密度 117
- 4.3.2 SEM图 119
- 4.3.3 EDS图 120
- 4.3.4 XRD图 120
- 4.3.5 原位红外光谱图 121
- 4.3.6 紫外—可见漫反射图 122
- 4.3.7 样品光催化性能研究 123

4.3.8 小结	130
第5章 二氧化钛/碳复合气凝胶光催化降解亚甲基蓝的研究	133
5.1 概述	133
5.2 光催化降解亚甲基蓝机理分析	135
5.2.1 TiO ₂ /C复合气凝胶光催化降解亚甲基蓝机理分析	135
5.2.2 掺铈TiO ₂ /C复合气凝胶光催化降解亚甲基蓝机理分析	136
5.2.3 加入自由基(空穴)捕获剂的TiO ₂ /C复合气凝胶光催化降解亚甲基蓝机理分析	140
5.3 掺铈二氧化钛/碳复合气凝胶紫外光催化降解亚甲基蓝机理分析	141
5.3.1 掺铈TiO ₂ /C复合气凝胶紫外光催化降解亚甲基蓝机理分析	141
5.3.2 掺铈TiO ₂ /C复合气凝胶可见光催化降解亚甲基蓝机理分析	143
5.4 自由基(空穴)捕获剂对二氧化钛/碳复合气凝胶光催化反应的影响	146
5.4.1 可见光照射	146
5.4.2 紫外光照射	148
5.5 小结	150
第6章 萜烯类化合物光催化降解反应研究	151
6.1 国内外萜烯类化合物光催化降解的研究现状	151
6.2 β-胡萝卜素光催化降解反应研究	152
6.2.1 纳米TiO ₂ 的制备	152
6.2.2 结构形貌分析	153
6.2.3 β-胡萝卜素降解反应方案	155
6.2.4 β-胡萝卜素光催化降解产物分析	155
6.3 小结	157

第7章 二氧化钛/碳复合气凝胶光催化降解酮麝香的研究	159
7.1 复合气凝胶光催化降解酮麝香的研究现状	159
7.1.1 水体中典型合成麝香的概况	159
7.1.2 水体中合成麝香的检测方法	164
7.1.3 常用麝香类污染物降解处理的方法	165
7.1.4 TiO_2 掺杂改性和制备方法	168
7.1.5 环境中麝香类污染物降解处理的方法	175
7.2 二氧化钛/碳复合气凝胶光催化降解酮麝香的机理研究	177
7.2.1 TiO_2/C 复合气凝胶光催化降解酮麝香的动力学分析	177
7.2.2 TiO_2/C 复合气凝胶光催化降解酮麝香的中间产物分析	179
7.2.3 TiO_2/C 复合气凝胶光催化降解酮麝香可能的降解途径分析	182
7.3 二氧化钛/碳复合气凝胶光催化降解酮麝香的影响因素分析	183
7.3.1 照射光源	184
7.3.2 光照强度及光照时间	185
7.3.3 催化剂用量	186
7.3.4 溶液起始pH值	188
7.3.5 酮麝香的初始浓度	189
7.3.6 溶液中 H_2O_2 的含量	191
7.3.7 加入活性基团捕获剂	192
7.3.8 H_2O_2 的投加时间	193
7.4 光催化剂的回收和利用	194
7.4.1 光催化剂回收实验设计	194
7.4.2 重复利用率分析	195
7.5 小结	196

第8章 基于支持向量机的二氧化钛/碳复合气凝胶	
光催化性能预报	199
8.1 支持向量机的原理	199
8.2 支持向量回归	200
8.2.1 线性回归情形	200
8.2.2 非线性回归情形	201
8.3 数据挖掘的过程	202
8.3.1 准备数据	202
8.3.2 数据挖掘算法的选用	202
8.3.3 评估和表现知识	203
8.3.4 优化知识	203
8.3.5 运用知识	203
8.4 计算结果及分析	204
8.4.1 数据结构关系判定	204
8.4.2 定量建模	206
8.4.3 数据处理与结果分析	207
8.5 小结	208
参考文献	211

第1章 复合气凝胶

1.1 气凝胶的制备及应用

1.1.1 气凝胶的发展

气凝胶由纳米粒子或高聚物分子相互聚结组成，具有密度低、多孔等特性。气凝胶的主要成分是气体，周围由交联的三维网络固体结构组成。这种特殊的结构使气凝胶具有优良的性能，如具有非常低的密度，仅为空气密度的三倍，甚至可低至 0.002g/cm^3 ；高孔隙率，有的可高达 $80\% \sim 99.8\%$ ；高比表面积，可达 $200 \sim 1100\text{m}^2/\text{g}$ 。它是目前最轻的固态材料之一，又称为“固体烟雾”或“固体空气”。这些优良的性质使气凝胶拥有极佳的物理性质：极低的热导率、低的声音传播速率、好的透光性、优异的吸附性能等。

文献报道，1931年研究人员首次将传统凝胶中的液体替换为气体，运用溶胶—凝胶法和超临界干燥技术成功制备出了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 WO_3 气凝胶，并预言气凝胶将在催化、隔热、玻璃及陶瓷领域得到广泛应用。但是由于此制备过程需要经历溶剂交换、超临界干燥等复杂的过程，耗时久，使人们对这项研究望而却步，尘封了近三十年。

1968年，科研人员利用正硅酸甲酯（tetramethoxyorthosilicate, TMOS）为原料，经一步溶胶—凝胶法制备出了 SiO_2 气凝胶，由于在制备过程中没有生成无机盐，大幅缩短了制备周期，但是由于正硅酸甲酯（TMOS）有毒，限制了 SiO_2 气凝胶的发展。

1985年, 研究工作者使用毒性较低的正硅酸乙酯 (tetraethylorthosilicate, TEOS) 代替了TMOS来制备 SiO_2 气凝胶, 并把干燥温度降低到了室温, 大幅提高了生产过程中的安全性, 推动了气凝胶的商业化进展, 使气凝胶有了长远的发展。

采用间苯二酚和糠醛为原料, 碳酸钠为催化剂, 经溶胶—凝胶法聚合得到水凝胶, 再经过超临界干燥制得有机气凝胶。随后将有机气凝胶在惰性气氛中碳化得到碳气凝胶。这是气凝胶材料研究进展中的开创性举措, 它不仅将气凝胶从无机界扩展到有机界, 并且从电的不良导体扩展到了导体。这一新发现引起各国科学家的热切关注, 将研究方向转向了有机气凝胶和碳气凝胶。

到了20世纪90年代气凝胶成为全球研究的热点, 美国、欧洲、日本等诸多国家以及巴斯夫 (BASF) 等大公司均对气凝胶投入巨资进行研究。国内外的学者致力于气凝胶的研究, 在改进气凝胶的制备工艺方面进行探索性研究, 便于其能真正应用于生产生活中。如今, 国外已经将气凝胶应用于航天飞行器、宇航服、网球拍、登山鞋及建筑材料中, 渐渐地贴近了人们的生活。现阶段, 国内仅有少量企业在生产这种材料。随着气凝胶研究工作的进一步开拓, 它的制备已不仅局限于单一的组成, 复合化、多元化是气凝胶发展的方向。气凝胶及其复合气凝胶独特的性质使其应用范围越来越广泛, 将涉及人类生活的各个方面。

碳气凝胶的制备方法主要为溶胶—凝胶法, 制备过程主要经历有机凝胶制备、有机湿凝胶的干燥和有机气凝胶碳化三个步骤。随着碳气凝胶研究工作的深入, 制备有机凝胶的原料从常见的间苯二酚和甲醛到三聚氰胺和甲醛、酚醛树脂和糠醛、线型高分子*N*-羟甲基丙烯酰胺与间苯二酚、混甲酚—甲醛和间甲酚—甲醛、2,4-二羟基苯甲酸与甲醛等, 研究工作者均成功制备出了性能优异的碳气凝胶。有机湿凝胶的干燥方式有三种: 超临界干燥、冷冻干燥和常压干燥。有机凝胶在惰性气氛下碳化得到碳气凝胶。

1.1.2 气凝胶的特殊性质

气凝胶具有独特的网络结构、足够低的密度、高的比表面积和孔隙率以及良好的透光性。气凝胶独特的网络结构及良好的弹性使其具有优良的声学性质，它的弹性模量会随外界压力增加而减小，其热导率在所有的固体材料中是最低的，而且质量轻，所以它是一种极好的隔热材料。声音在 SiO_2 气凝胶中的传播速率是 $100 \sim 300\text{m/s}$ ，这在无机固体材料中也是极低的。影响声阻的因素有密度和声速， SiO_2 气凝胶的密度和声音传播速度都是极低的，所以其声阻也是极低的，是理想的声学延迟或高温隔音材料。气凝胶能制成透明或半透明材料，太阳光可透过气凝胶材料，因此可阻止环境温度的热红外辐射。

1.1.3 气凝胶的应用

因气凝胶具备以上优良的性质，使其在航空、建筑、能源、催化、医药及电化学等诸多方面有着良好的应用前景。

1.1.3.1 在航空及高能物理方面的应用

SiO_2 气凝胶质量轻、体积小，而隔热效果与传统绝热材料是等效的，因此在航空、航天领域具有重要地位。它可用作航空发动机的隔热材料，减轻了发动机的重量。 Al_2O_3 气凝胶有着比 SiO_2 气凝胶还优异的隔热性能，它可以耐 2000°C 的高温，是航天航空器上理想的隔热层。气凝胶由于其透明性，早在1981年就作为一种介质材料应用于切仑可夫（Cerenkov）探测器中。此外，气凝胶还可用来搜集宇宙尘埃。

1.1.3.2 在建筑和能源方面的应用

优良的隔热性能使气凝胶可以用作建筑材料，这样建造出来的房屋有很好的保温性，而且其良好的隔音性也可加强房屋隔音效果，一举两得。有的气凝胶是透明的，因而可以用在房屋的透明墙体或玻璃上。如果房屋是由一层气凝胶材料包围的，太阳光辐射入气凝胶层时，积聚了能量，由于气凝胶的隔热性能极好，所以能量聚集了起来，可以用来加热。在阿尔顿和瑞士这个概念已被

用来设计双层的家庭住宅，节约了大量能源。

1.1.3.3 在催化剂和吸附方面的应用

气凝胶有着较高的比表面积、高孔隙率和良好的耐热性，以及在催化过程中表现出的优良的高选择性，这些特点使气凝胶作催化剂时表现出优良的活性和选择性，而且寿命高于普通催化剂。几乎所有用作催化剂的氧化物都可以制备成相应的氧化物气凝胶来作为催化剂。这对于二元或三元复合物、金属氧化物的混合体等催化剂也是适用的。 $\text{NiO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶在 CH_4/CO_2 再生反应中有着优良的催化活性。气凝胶也可用作催化剂载体，由于其高比表面积能提供更多活性位，起到极其优良的作用，例如 SiO_2 或 Al_2O_3 气凝胶载以 Fe_2O_3 后所形成的催化剂，在Fischer-Tropsch法合成烷烃反应中的催化活性是普通 Fe_2O_3 催化剂活性的2~3倍。 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶是有着高镍载量的催化剂，在一些反应中显示了很好的催化活性，而且其表面积和孔容积甚至优于之前的气凝胶。

气凝胶特殊的孔结构使其拥有了强吸附性能，是很好的吸附剂，可用于气体过滤器、吸附介质及污水处理等方面。例如，双组分气凝胶 $\text{SiO}_2\text{-CaCl}_2$ 或 $\text{SiO}_2\text{-LiBr}$ 气凝胶在吸附水蒸气方面表现出了优良的品质，每千克吸附剂可以吸附0.9~1.1kg水蒸气，在循环吸附过程中也表现出稳定的吸附能力。 CaO-MgO-SiO_2 气凝胶可用来捕获吸附燃气中的 CO_2 、 SO_2 气体。

1.1.3.4 在环保和电化学方面的应用

碳气凝胶由于有高的比表面积，又可导电，所以人们将其应用于电吸附和电容器，获得了良好的效果。如用碳气凝胶做电极材料来吸附水中杂质，进行水处理的过程，效果很好。由于以前水处理时一般采用离子交换，而这个过程会引起大量中间废物的产生，会增加成本。而电吸附是一个低电耗的过程，而且它是通过电脱附原位再生吸附剂，不采用热再生，节约了能源。而且由于不采用溶剂洗涤或化学药剂再生，是一种既清洁又环保的方法。

1.1.3.5 其他应用

气凝胶可以用作杀虫剂，它本身没有毒性，但是它附着在昆虫身体上可以把其体内的水分吸干而导致昆虫死亡。气凝胶由于其绝佳的隔热性能和极低的