

摘要

紫外光催化降解技术是近年来出现的一种先进的水处理技术，能破坏有机污染物，没有二次污染，能耗和原材料消耗低，工艺简单，因而是一种很有前途的水处理方法。目前，对这种方法的理论和实验研究是水处理方面的热门课题，但是直接利用纳米光催化剂容易在污水中团聚而降低其活性且不利于回收利用。将光催化剂负载在无机矿物表面，制备一定形状的滤料，不仅提高了光催化材料的活性，也有利于回收再利用。本文针对光催化技术在实际应用中存在的光催化剂的固定与活性之间的矛盾这一问题，利用酸性溶胶法制备了纳米 TiO_2 /粘土复合光催化剂，并考察了制备条件对其物理结构与光催化效能的影响；在此基础上，研究了光催化降解有机污染物甲基橙的能力。

单纯的纳米 TiO_2 在废水处理中由于部分颗粒团聚，降低降解效率，部分悬浮在水溶液中，难以回收而造成二次污染。纳米 TiO_2 /粘土复合光催化剂是将 TiO_2 固定在粘土矿物的表面形成纳米薄层或分散均匀的 TiO_2 纳米晶体。该矿物复合材料兼具多孔性、高比表面积、光活性和容易回收反复利用等特性。本文对纳米 TiO_2 /粘土复合光催化剂的酸性溶胶合成、表征及其光催化活性进行了一系列的研究。X 射线衍射 (XRD) 测试表明，多次涂覆 TiO_2 高岭土表面形成了 TiO_2 膜，但是其晶形不好，近似于无定形 TiO_2 ；红外光谱 (IR) 分析发现， Si-O-Si 发生了偏移，但是没有 Si-O-Ti 形成；进一步的高分辨率透射电镜分析研究发现，在涂覆一次的复合材料中的大部分高岭石表面未被 TiO_2 覆盖，只有少部分高岭石的表面被 TiO_2 纳米颗粒覆盖。 TiO_2 纳米颗粒主要吸附在高岭石的边缘和棱角处；随着涂覆次数的增加，有更多由纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合物，大部分还是附着在高岭石表面，不仅在其端面及边缘处，而且在高岭石表面上也出现了 TiO_2 结晶聚合物；经过四次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料， TiO_2 纳米颗粒结晶聚合物有些不与高岭石颗粒相连，但大部分附着在高岭石的表面和端面。其中一些高岭石的结构发生破坏，有一部分 Al 溶出。 TiO_2 纳米颗粒在高岭石端面的吸附情况较好，可以看出其吸附层的厚度明显增大。

本研究制备的纳米 TiO_2 /粘土复合光催化剂降解甲基橙效果比较显著，通过影响因素的研究，得到在 $\text{pH}=2$ ，甲基橙浓度为 20mg/L ，催化剂使用量为 5g/L 时对甲基橙有最好的降解效果，其平均回收率达到 92% ，有助于进一步探索提高光催化氧化反应效率的方法与途径，对实际的废水处理也有很好的指导意义。

关键词：粘土 复合材料 纳米 TiO_2 光催化降解 甲基橙

Abstract

Photocatalytic degradation method is an advanced waste -water treatment technique. It can degrade organic pollutants entirely and without secondary pollution. It does not need other materials except for ultraviolet light so that energy and materials consumption can be decreased. And the technological process is simple. So it is a prospective wastewater treatment technique. During the past years, the semiconductor photocatalytic process has been applied more and more in wastewater treatment, new energy exploitation, air purification and organic synthesis. Lots of researchers have proved that a great deal of the most organic pollutants can be destroyed by photocatalytic degradation technique. Now, the research of theory and practice about this technique is becoming one of important advanced tasks in environment engineering. In this paper, the active nanoscale TiO_2 /kaolin composite photocatalyst was synthesized and characterized. The effects of preparing conditions such as calcination temperature on the physical characteristics and the photoactivity were investigated. Moreover, the photodegradation of MO was also discussed in detail.

Nano titanium dioxide suspension in the liquid when treating waste water can not be recovered easily, leading to secondary pollution. TiO_2 /clay nanocomposite is characted as cellularity and superficial, and can be exploited repeatedly and economically when it takes the form of the bulky grain. In this paper, was carried out research on the preparation nanocomposite by the acid-catalyzed sol method of TiO_2 , and something about the photocatalysis of TiO_2 . X-ray diffraction tells us that on the surface of kaolin film has formed but it's crystal form is not good. Through infra-red spectrum, we know that the band of Si—O—Si has shifted but we do not find Si—O—Ti band. By high resolution transimission electron microscope, we only find TiO_2 on the base surface of a small part of kaolin. Nano titanium dioxide is adsorpted on the edge and edge angle of kaolin mainly. More and more TiO_2 form aggregates, some of which have not been adsorpted on the kaolin, but the most have adsorpted on the surface of kaolin, not only on the side and edge, but also on the base plate. In the TiO_2 /kaolin nanocomposite which coated with TiO_2 4 times, some of the TiO_2 aggregates do not attach to the surface

of kaolin. Some of the kaolin's structure have been damaged and some of the Al has dissolved.

The nano titanium dioxide composite which has been produced by us can degrade methyl orange effectively. Through the research of influencing factors, we know that TiO_2 has the optimum degradation effect when pH is 2, the concentration of methyl orange is 20mg/L and the addition of photocatalyst is 5g/L. These results help us to find the way to improve the efficiency of the photocatalytic reactions.

Keywords: clay, nano titanium dioxide, composite, photocatalytic degradation, methyl orange

第一章 前言

1. 1 光催化氧化概述

1. 1. 1 基本机理

在非均相光催化氧化中所使用的光催化剂都是半导体粒子。半导体粒子含有能带结构，通常情况下由一个充满电子的低能价带和一个空的高能带构成，它们之间由禁带分开。当用能量大于或等于禁带宽度的光照射半导体时，价带上的电子受到激发，越过禁带进入导带，同时在价带上产生相应的空穴 (h_{vb}^+) (见图 1-1)。空穴具有强氧化性，导带电子 (e_{cb}^-) 具有强还原性，它们共同形成氧化还原体系。这些光生载流子可在半导体内重新结合，产生冷光，也可在外表面反应，在外表面，激活电子和空穴能够和吸附的 H_2 、 OH^- 、 O_2 和/或有机化合物等发生氧化还原反应。根据上述机制，界面电荷转移的总量子效率决定于两个关键过程，它们是光生载流子本体复合和捕获间的竞争 (兆秒—纳秒)，被捕获光生载流子的复合和界面电荷转移间的竞争 (微秒—毫秒)。延长光生载流子的复合寿命或者增大界面电子转移速率常数均可提高稳态光解作用的量子效率。这种关系已经通过测定几种 TiO_2 的时间-分辨微波导电率 (time-resolved microwave conductivity, TRMC) 得到验证。

一般认为，高活性的羟基自由基氧化水中有机污染物是光催化氧化反应的主要机制。空穴或电子引发的羟基自由基具有高度的化学活性，对反应物几乎没有选择性。羟基自由基的氧化能力比 Cl_2 高 2.05 倍，比 H_2O_2 高 1.58 倍，比 O_3 高 1.35 倍。

在光催化降解卤代芳香烃化合物实验中测得若干具有典型羟基化结构的中间产物，这些中间产物与那些已知的芳香族化合物和已知羟基自由基反应的中间产物相同，这一结果是对羟基是光激发 TiO_2 主要活性物种观点的重要支持。另外，系列 ESR 研究证实了光照 TiO_2 液相溶液中羟基和过氧化氢自由基的存在。Mao^[1]等 (1991) 发现氯代乙烷的氧化速率与有机物中 C-H 键的强度密切相关，这意味着通过 OH 脱 H 原子是氧化过程的速控步骤。降解速率和吸附于表面的有机污染物浓度间有很好的相关性也表明羟基自由基或俘获空

穴在界面是直接可以利用的。

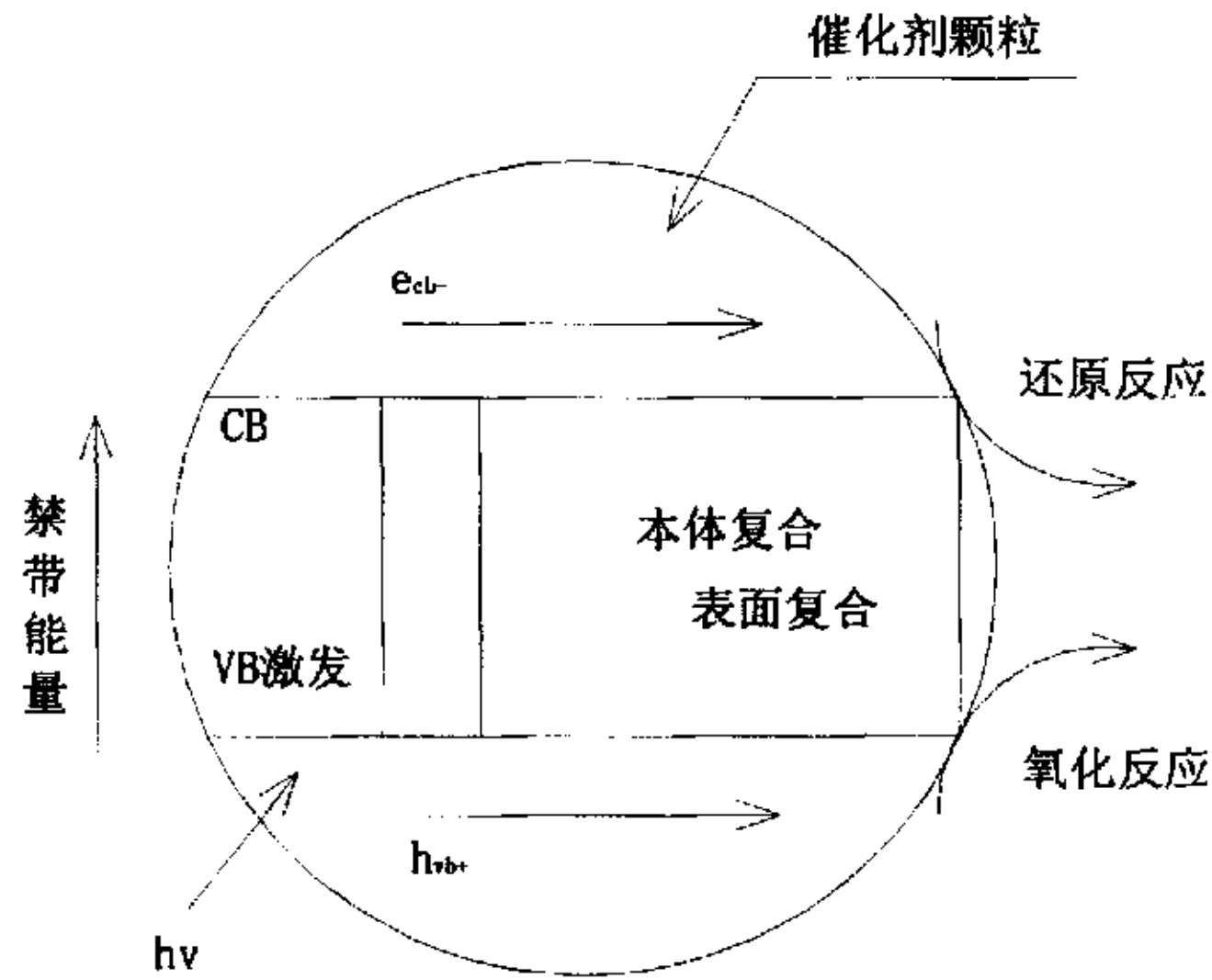
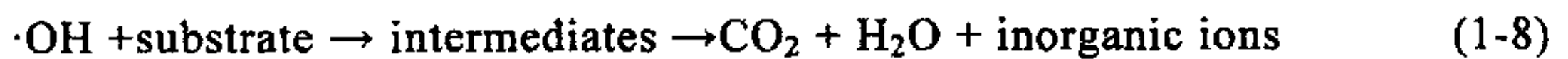
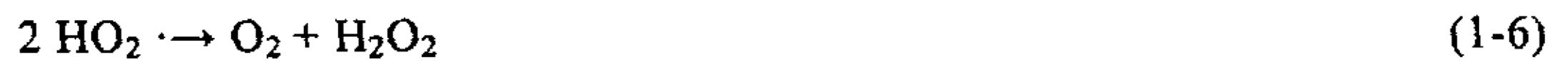
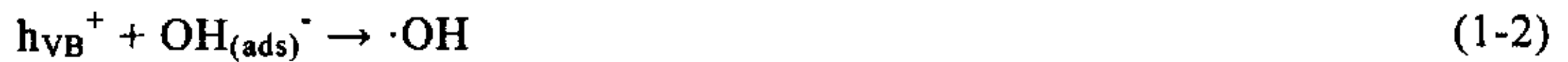


图 1-1 光激活半导体光催化剂的简化机制

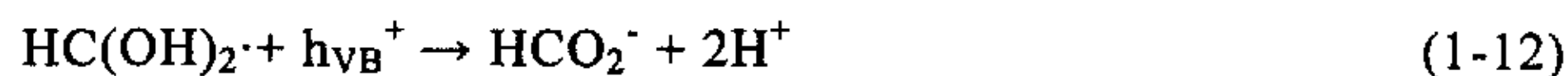
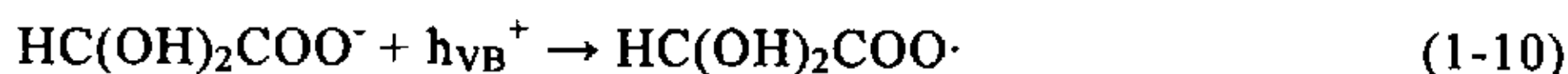
Fig.1-1 Simplified mechanism for photoactivation of a semiconductor catalyst

以固-液非均相 TiO_2 光催化氧化为例，整个氧化过程可以简单表达为 (Eqs.1-1~1-8):



上述羟基间接氧化机制是假设基质不直接接受空穴的转移，而是专门通过表面束缚羟基自由基($>\text{TiOH}\cdot$)⁺或等价空穴捕获剂发生氧化反应。也有文献报道光催化氧化是利用迁移到催化剂表面的空穴来直接氧化有机污染物。Carraway^[2]等证明了紧密的束缚在半导体表面电子供体，如甲酸、乙酸和乙醛酸被空穴直接氧化。以乙醛酸盐的光催化氧化为例，该过程表现为表面键合物之间的直接空穴传递而形成的甲酸盐作为初级中间产物，反应过程如下：

(Eqs.1-9~1-12):



Grabner^[3]等(1991)利用时间一分辨吸收光谱证实了苯氧基和 Cl_2^- ·自由基阴离子在 TiO_2 胶体光氧化氯苯酚过程中的生成, 并认为 Cl_2^- ·主要是通过羟基直接氧化 Cl^- 形成的。Goldstein^[60]等(1994)在光催化氧化降解高浓度苯酚时, 也发现起氧化作用的空穴。Stafford^[61]等(1994)发现 4—氯苯酚的光催化降解是与空穴直接反应完成, 因为 4—氯苯酚的苯环结构可以直接捕获中间自由基和电子。

然而不同的研究者所得到的实验结果却差异较大, 并且当实验条件改变时, 上述两种反应机理之间可能相互转化或者可能同时存在, 这可能与操作参数、污染物的种类有关。因此, 对于不同的光催化体系, 上述两种机理哪种占主导地位应该视具体情况而定。

1.1.2 光催化降解有机污染物能力

光催化降解有机化合物在环境中的应用得到了广泛的关注, 特别是关于有毒物质的控制及其最终破坏。研究表明, 半导体光催化氧化对水中的氯代芳香、氯代脂肪族、烯类化合物、含氮化合物、碳氢化合物、羧酸、醇类、卤烃、杂原子化合物、表面活性剂、除草剂、杀虫剂和染料以及杀菌灭藻等方面均具有较好的效果。在此简单归纳, 见表 1-1。

从表 1-1 可以看出, 半导体催化氧化可以降解多种有机污染物, 对于一些臭氧等难降解的有机污染物, 如六六六、六氯苯等也表现出较好的降解作用。同时目前国内外的研究表明, 光催化氧化可以最终将污染物彻底矿化成为 CO_2 、 H_2O 以及相关的无机组分如 Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 等, 不存在二次污染, 运行条件温和, 没有高温高压等条件要求, 且存在可以直接利用太阳光的潜力, 属于环境友好技术, 在给水以及难降解有机物的工业废水处理及深度处理等多方面有很好的应用前景。

表 1-1 半导体光催化降解不同类型有机物类型汇总

Table 1-1 Semiconductor photodegradation of organic compounds

类别	物质名称
氯代芳香	2-CP、3-CP、4-CP、2,4-DCP、3,4-DCP、2,6-DCP、2,4,5-TCP、PCP、CB、1,2,4-TCB、1,3-DCB、2,3,4-三氯联苯、2,7-二氯苯-p-二氧(杂)芑、2-氯苯-p-二氧(杂)芑、2,4,5-三氯苯氧基乙酸、2,4-氯苯氧基乙酸、六氯苯、PCB、DDT
氯代脂肪族、烯类化合物	1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯乙烯、1,2-二氯丙烷、碳四氯化物、氯乙酸、氯乙烷、氯仿、亚甲基氯化物、四氯乙烯、三氯乙烯、水合氯醛、四氯对醌、二氯乙酸、三氯乙酸
含氮化合物	2-,3-,4-硝基苯酚、2,5-二硝基苯酚、三硝基苯分、二甲基甲酰胺、硝基苯、偶氮苯、环磷酰胺、EDTA、甲基橙、亚甲基兰、甲基紫、甲基吡啶、脯氨酸、嘧啶、茶碱、胸腺嘧啶
碳氢化合物、羧酸、醇类、卤烃、杂原子化合物	1,3-丁二烯、1,2-二溴乙烷、2,2,5-三甲基戊烷、2-乙氧基乙醇、丙酮、苯、乙基苯、苯甲酸、溴仿、苯磷二酚、甲酚类、环己胺、二甲基邻苯二甲酸酯、乙烯、甲醛、己烯、2-丙醇、甲醇、萘、酚、多核芳香族化合物、丙稀、甲苯、二甲苯、1,3-二苯异苯并呋喃、溴癸烷、溴十二烷、十二烷醇、1-丙醇、氟苯酚、4-苯羟基醇、乙酸、苯乙酮、脂肪酸、烷基酚、1-丁醇、丁二烯、丁酸、环己烯、环己烯二羧酸、二溴甲烷、二氯癸烷、联苯硫化物、十二烷、乙醇、乙烷、甲酸、十二烷基硫酸盐、醋酸、异丁烷、异丁烯、乳酸、草酸、丙炔酸、水杨酸、蔗糖、四溴乙烯、乙醇酸、柠檬酸、丙酮
表面活性剂	DBS、SDS、BS
农药	Acrinathrin、Avermectine、B1、Endosulphan- α - β 、Formetanate、Imidacloprid、Lufenuron、Methamidophos、Oxamyl、Pyrimethanil、Propamocarb、阿特拉津、灭草隆、西达津
染料	Direct Fast Scarlet 4BS、酸性红 3B、亚甲基兰、Basic Blue41、Basic Red46、Acid blue74、Remazol Brilliant Blue R、Remazol Black B、Reactive Blue221、Reactive Blue222
细菌、藻类	Coliform bacteria、Algae、Blue green algaltoxin microcystin-LR

1.2 TiO₂ 光催化剂的负载技术

TiO₂ 的负载包括两个大的方向，一是将其负载到光滑平整的载体上形成均一连续的薄膜，一般具有一定的光学特性；或是仅仅将其固定到载体上。事实上，这两方面在有些制备方法上常常是同一的，只是所选择的载体的存在形式有所不同。一般而言，制膜技术可用于固定化式的负载，而固定化式的负载技术不一定适合于制膜。

1.2.1 TiO₂ 光催化剂制备方法

(1) 粉体烧结法

将 TiO₂ 纳米粒子混入水或醇类中形成悬浮液，进一步用超声波分散或直接使用，将载体浸入其中一定时间后取出，颗粒状载体需搅拌，使载体表面负载上一定的 TiO₂ 粉体。一般先常温风干或 100℃ 左右加热脱水（或醇），然后在 600℃ 以下烧结，温度过高，TiO₂ 将由活性较高的锐钛矿型向活性较低的金红石型转化。常用温度为 300-500℃。烧结温度愈高烧结时间愈短，以防止 TiO₂ 粒子尺寸增长而降低光催化活性。也有未烧结直接使用^[13]。螺旋形玻璃管作载体时，系将 TiO₂ 粉体于水中制成悬浮液，用超声波进一步分散，然后将玻璃管一端浸入，通过真空吸入，再用电吹风干燥，从而将 TiO₂ 负载到螺旋形玻璃管的内表面^[14]。石英砂等颗粒状载体也常使用这一方法。

粉体烧结法简单易行，光催化活性也较高，但存在牢固性欠佳、分布不均匀、光透过性较差等问题。

(2) 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶法(Sol-Gel)是以钛的无机盐类或者钛酸酯类作为原料，将其溶于低碳醇中，液体无机钛盐则直接取用，然后在室温下加入到中强酸度的水溶液中，一般系用 HNO₃ 调节，强烈搅拌下水解，制得 TiO₂ 的溶胶，也可反滴，即将调节好酸度的水滴加入钛盐或钛酸酯溶液中。也有直接使用商品化 TiO₂ 锐钛矿型水溶胶。如载体为片状，用浸渍法或旋涂法将 TiO₂ 溶胶涂布其上，颗粒状则需浸入，搅拌再过滤。不规则状的可用溶胶进行流动涂布。有时在溶胶中加入 TiO₂ 粉体以增大吸光效率。然后在 100℃ 左右或自然状态下胶凝，上胶与胶凝过程可多次重复以增加厚度，再在一定温度下（一般为 300-500℃）恒温烧结一定时间即成。温度过高则会发生 TiO₂ 由锐钛矿型向金红石型转化。

烧结温度与烧结时间成反比,以防止晶粒尺寸过大。最后得到了负载在载体上的透明或半透明的 TiO_2 薄膜,具有较高的光催化活性,分布均匀,牢固性较好^[15]。这种方法工艺较为简单,条件温和,分布均匀,可将纳米 TiO_2 的制备与负载一次完成,是目前最为常用和具有前景的方法。

溶胶~凝胶工艺因原料不同而分为有机途径和无机途径。有机途径是通过有机醇盐(钛酸酯)的水解与缩聚而形成溶胶,这种途径涉及大量的水、有机溶剂和其他有机物,这种途径制备的薄膜在干燥过程中容易龟裂(由大量溶剂蒸发所产生的残余应力引起),客观上限制着所制备的膜的厚度。当薄膜小于一定的厚度时,由于衬底的粘附作用,在干燥过程中薄膜的横向(平行于衬底表面)收缩被完全限制,而只能发生沿衬底平面法线方向的纵向收缩,不会发生龟裂。影响膜厚度的因素主要有浓度、温度、粘度等。在将载体进行浸渍时,受到环境因素的影响较大,如液面的波动、周围空气的流动、载体在提拉过程的摆动等都会影响膜的厚度的变化。特别是在载体拉出液面后,因表面张力作用会在底部形成液滴,并进一步在液滴周围产生一定的厚度梯度。用旋涂法所制得的膜较均匀,但因为溶剂的挥发较快而难以制得大面积的薄膜。用喷涂法因很容易形成较大厚度而龟裂。无机途径是通过制得 TiO_2 小颗粒稳定地悬浮在溶剂之中而形成溶胶。通过无机途径制备的膜没有因应力造成的裂纹,但附着力差。此外,制膜时载体需仔细清洗,比较烦琐。

(3)离子交换法

离子交换法主要用于具有阳离子交换功能的一类载体。载体中的易溶离子与易溶钛盐中 TiO_2 或 TiCl_3 中 Ti^{3+} , 或与带正电荷的 TiO_2 溶胶粒子直接发生离子交换。再经煅烧,或在潮湿的空气中暴露水解即成^[16]。这种方法可以通过选择载体内微孔孔径的大小来控制 TiO_2 粒子尺寸大小,以获得较高光催化活性。但在应用中存在孔径匹配问题。

(4)电泳沉积法

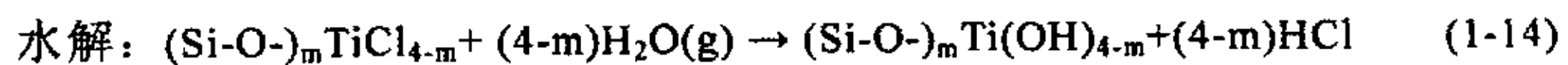
当所用载体(如 Pt、C、Ni、不锈钢、导电玻璃等)具有导电性时,可使用电泳沉积法 (Electrophoretic deposition)。一般是在 TiO_2 纳米粒子悬浮液中,或新制得的 TiO_2 溶胶中,以载体作阴极,用等面积的导体作阳极,在恒电场下使 TiO_2 粒子电泳并沉积到阴极上,得到均一的 TiO_2 膜。有时加入稳化剂以防止 TiO_2 粒子团聚,使其保持极小尺寸^[17]。这种方法由于受载体本身导电与否的限制,而且所得膜不便大面积制备,故一般使用较少,多用于光伏电池的电极制备,也可用于电助光催化时负载 TiO_2 。

(5) 偶联法

以硅偶联剂、环氧粘合剂、羧甲基纤维素钠等偶联剂与纳米 TiO_2 粉体混匀，然后涂敷到载体上，颗粒状的载体则直接与 TiO_2 粉体一起加入偶联剂中共搅或加热回流^[18]。目前多见于漂浮型载体的负载。因为 TiO_2 的浓度较高（体积百分比为 90 %），所以 TiO_2 粒子暴露在膜表面。经测试具有较高的稳定性和光催化活性。这种方法是将 TiO_2 粉体与载体通过偶联剂粘合在一起，因此可适用于多种其他方法不能使用的载体，如不能高温灼烧的载体，也是 TiO_2 光催化剂空气净化类涂料开发的基础。但因为偶联剂也多为有机物，长期使用会产生裂痕，甚至剥落。

(6) 分子吸附沉积法

分子吸附沉积法 (Molecular adsorption deposition) 是通过载体的物理吸附或化学吸附，将 TiCl_4 、钛酸酯等吸附到载体表面，然后与空气中水蒸气反应，水解得到沉积的 TiO_2 层。物理吸附主要是因载体(如活性炭纤维)本身具有吸附性，化学吸附主要是利用其表面 OH^- ^[19]，以多孔硼硅酸盐耐热玻璃为例，反应如下：



然后在一定温度下烧结即成。因为载体表面特性的限制，此法目前较少使用。

(7) 掺杂法

在载体未成型前，在载体原料中加入 TiO_2 或制备 TiO_2 的原料，在载体制备和成型过程中将 TiO_2 包结其中。如以 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 为原料通过溶胶—凝胶法，再制得 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜，即得以 SiO_2 为载体的 TiO_2 光催化剂^[20]。当载体为惰性时，此法负载的 TiO_2 较为牢固，光催化活性也较高，但有时会光催化降解非惰性载体，比如纸。

(8) 化学气相沉积法

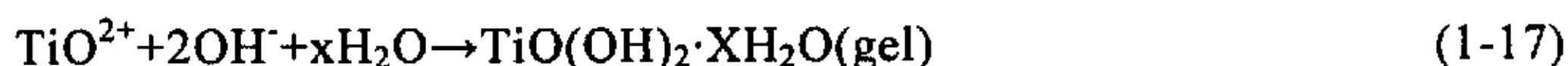
化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposit, CVD) 以及物理气相沉积法 (Physical Vapor Deposit, PVD) 是传统的制膜技术。由于 PVD 需较高的温度将源物质蒸发再沉积，而 TiO_2 在高温下只会制得光催化活性较低的金红石型而不是锐钛矿型，而不适合制备光催化活性膜。化学气相沉积法是利用气态物质在固体表面上进行化学反应，生成固态沉积物的过程，前驱物需用载气 (H_2 、 Ar 等) 输送到反应室进行反应，一般用于制膜，也可用于非膜状负载，也常用来制备无机材料。其中有机金属物化学气相沉积法^[21] (Metalorganic Chemical

Vapordeposition MOCVD)在负载 TiO_2 时,系用钛的有机醇盐作为源物质(可避免 TiCl_4 作源物质时, Cl^- 对光催化活性的不良影响),在反应室里,在一定的温度下(一般在 500°C 左右)进行热解或氧化反应。因有机醇盐具有易挥发、反应温度低、常压、低消耗、易操作等特点而最有价值。此外,也可使用等离子体辅助的化学气象沉积法(Plasmachemical Vapordeposition, PCVD)。

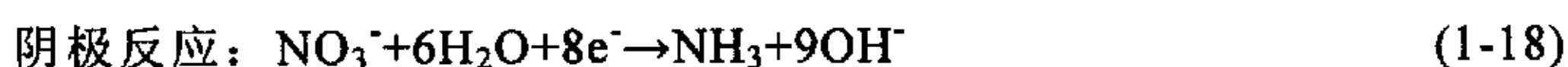
(9)阴极电沉积方法

Natarajan 等^[22]采用钛粉为原料,用过氧化氢和氨溶液将其溶解,在水溶液中实现了钛在镀铟—锡玻璃上的电沉积。具体步骤如下:

(a)首先将 Ti 粉溶解,然后加热除去多余的过氧化氢和氨,得到黄色的溶胶:



(b)然后将此溶胶溶于 2M 的硫酸,得到一红色溶液(硫酸氧钛)。用此溶液配制 Ti 浓度为 $5 \sim 500\text{mM}$ 的溶液,加入 KNO_3 ,并用硝酸和氨水将 pH 调至 $1 \sim 3$,这样就可以作为阴极沉积溶液,沉积的电压为 $-0.9 \sim -1.4\text{V}$ 。



(10)溶液浸渍法

溶胶—凝胶法从制备步骤看与溶液浸渍法类似。除采用钛醇盐作前驱物制备浸渍溶液外,还可采用不同的前驱物制备浸渍溶液。一些研究者利用过氧化氢的强氧化能力,将钛粉中无定型二氧化钛溶解,作为浸渍溶液制备二氧化钛膜。如 Obuchi Eiko 等^[23]用过氧化氢溶解四异丙氧基钛的水解得到的二氧化钛而制成透明的涂覆溶液,并用此溶液浸涂玻璃和不锈钢,然后干燥和焙烧。在 500°C 下焙烧得到的膜在 10 N 盐酸和硫酸溶液中能稳定存在一星期。

(11)活性二氧化钛粉末制膜法

上述制膜方法相对来说比较复杂,对于不同的基材和膜的不同用途,也可以采用较为简单的制备方法。Sopyan 等^[24]用氟树脂和有机钛酸酯偶联剂与二氧化钛粉混合,直接涂在玻璃上。此方法工艺简单,且膜的牢固性也不错,当然光活性会受到影响。日本的一个专利^[25]则直接将二氧化钛粉在接近基材熔点的温度下用滚筒压实在氟树脂上。Meinzer R.A. 等^[26]用盐酸将二氧化钛粉末水溶液调至 pH 值 4 以下,然后用超声波分散,用此分散液涂覆基板,涂覆后用紫外光照射使其干燥硬化,就得到具有一定光活性的二氧化钛膜。

(12) 其他

除以上方法以外, 还有一些其他方法, 如水解-沉淀法、液相沉积法、阳极氧化水解法等。

以上述方法中以粉体烧结法和溶胶-凝胶法最为常用, 而又以溶胶-凝胶法工艺具有简单、产品光催化活性高、普适性高等特点而具有广泛的应用前景。

1.2.2 TiO₂ 负载所用载体

因为纳米 TiO₂ 在光照下能催化氧化并分解有机物, 故所用载体绝大多数为无机材料, 以硅酸类为主, 其次有金属、活性炭等。

(1) 玻璃类

因玻璃价廉易得, 本身对光具有良好的透过性, 而且便于设计成各种形状的光反应器, 故绝大多数实验室研究工作和开发性工作以玻璃作为载体。具体而言, 有玻璃片、玻璃纤维网或布、空心玻璃微球、玻璃珠、螺旋形玻璃管、玻璃筒、多孔硼硅酸盐耐热玻璃片、玻璃滤片以及光导纤维等。之所以使用不同形式的玻璃, 主要由研究目的的不同而定, 因为对玻璃片上的负载技术的研究, 是开发各种形状的玻璃质光化学反应器的前期研究, 所以一般实验研究以玻璃片形式进行, 侧重于某种固定方法在玻璃上对被光催化降解物的效果、机理研究。采用网状、布状、微球状等比表面比较大的存在形式, 可以增大反应面积, 提高反应效率。由于空心玻璃微球可漂浮于水面, 因此多用于水油污处理, 如方佑龄等^[27]以空心玻璃微球为载体, 用浸涂、热处理方法制备出飘浮负载型 TiO₂ 薄膜光催化剂, 以辛烷为石油中烷烃代表, 经 1h 光照能降解 90% 以上。而其他形式多设计成形状各异的实用性光反应器。

就玻璃成分而言, 除了普通的钠钙玻璃使用最广之外, 其余有石英玻璃、硼硅酸盐耐热玻璃、硼硅酸玻璃以及非碱性玻璃等。选择玻璃作为载体时要意两方面的影响: 一方面要注重光的利用率, 如硅酸玻璃对紫外线具有良好的透过性, 较为理想; 另一方面是 TiO₂ 的光催化活性的正常发挥。Fernandez 等^[28]认为在热处理时, Na⁺、Si⁴⁺可以从载体表面迁移到 TiO₂ 层, 破坏 TiO₂ 的晶格结构, 成为电子-空穴复合中心, 从而降低 TiO₂ 光催化活性, 而 Si⁴⁺相对而言在热处理时更加惰性和稳定。因此, 普通钠钙玻璃作载体时相对石英玻璃效果较差。一些研究工作者于是在使用钠钙玻璃时进行了修饰或使用其它不含 Na⁺ 的玻璃。在选择其他载体时也应有所上述两个方面的考虑。由于玻璃表面十分光滑平整, 故对 TiO₂ 的附着性能相对较差, 在其表面负载透光性好、附着牢固、

均一、光催化活性高的 TiO_2 层需较先进的工艺，目前仍有很大的研究价值。

(2)金属类

金属类一般价格昂贵，而且因金属离子，如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等在热处理时会进入 TiO_2 层，破坏 TiO_2 晶格降低催化活性。其次金属表面如同玻璃表面，一般捕捉性也较差，所以负载也较困难。因此，金属类使用较少。目前使用的主要有不锈钢、钛片、镍片、泡沫镍。负载后的光催化活性与普通钠钙玻璃上负载后的活性相近^[28]。

(3)吸附剂类

吸附剂类本身为多孔性物质，比表面积较大，是常用的催化剂载体。目前已被用作 TiO_2 载体的有硅胶、活性炭、沸石等。使用吸附剂类作为载体的最大优点是可以将有机物吸附到 TiO_2 粒子周围，增加局部浓度以及避免中间产物挥发或游离，加快反应速度，如 Hiroyuki Uchida 等^[29] 使用活性炭作为载体，在光照下能催化降解极稀浓度的除草剂。但吸附剂类本身常常是小颗粒状的固体，在溶液中直接使用仍然需以悬浮体系进行，仍存在反应后滤除光催化剂的不便。于是，一些研究者进一步将附载光催化剂后的载体附载到其它片状基体上，如玻璃上或设计成流化床形式，将其封存于容器内，使被处理溶液流转载体表面。

(4)阳离子交换剂类

阳离子交换剂类往往也是微孔性或笼状物质，所含 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等阳离子可与可溶性钛盐中 TiO_2 或液体钛盐中 Ti^{3+} 等发生离子交换作用，将 TiO_2 或 Ti^{3+} 等交换到微孔内，进一步处理后得到阳离子交换剂类负载的光催化剂。目前被研究的有沸石、粘土、全氟磺酸薄膜等。由于交换剂类孔径的限制，所制备的 TiO_2 一般粒径极小，为纳米级或量子级。同时可通过控制孔径大小而控制 TiO_2 粒子尺寸，并因孔壁的隔离而阻止 TiO_2 聚合，起稳定作用^[30]。但由于 TiO_2 存在于孔内，大分子的有机物不能进入与其充分接触，实际光催化性较差。当孔径匹配时，则具有很高光催化活性。Hiroschi Yoneyama 等^[31] 以蒙脱石类粘土作为 TiO_2 的载体，光催化 2-丙醇转化为丙酮和 H_2 时具有比 TiO_2 粉体更高的光催化活性，光催化 C_2 - C_8 正羧酸转化为相应烷烃和 CO_2 时也具有较高活性，而光催化转化正癸酸为相应的烷烃和 CO_2 时，因正癸酸分子较大而活性较差。

(5)陶瓷类

未上釉的陶瓷类也是一种多孔性物质，对超细颗粒的 TiO_2 具有良好的附着性，故也被选作载体。如蜂窝状陶瓷柱、 Al_2O_3 陶瓷片、硅铝陶瓷空心微球、陶瓷纸等。Micheal L.Sauer 等^[32] 以蜂窝状陶瓷柱作为载体负载 TiO_2 光催化降

解空气中丙酮获得了满意效果，文中指出这在空气净化中具有良好的应用前景。

(6) 高分子聚合物

使用高分子聚合物时，或是将 TiO_2 纳米粒子包结，掺杂其中或将 TiO_2 涂布表面，如聚乙烯吡咯烷酮(PVPD)、聚乙烯膜、聚丙烯膜等。Hiroyuki Uchida 等^[17]用电泳沉积法制备了 TiO_2 粒子尺寸极小的 Q- TiO_2 /PVPD 膜，PVPD 作为载体能阻止 TiO_2 粒子的聚合而保持在量子级(Q- TiO_2)。由于高聚物本身也是有机物，因此，也能被 TiO_2 光催化降解，所以高分子聚合物不是一种理想的材料，但可作短期使用。

(7) 非金属矿物

使用非金属矿，特别是层状硅酸盐矿物复合形成的层状化合物，因其独特的层状微孔结构和离子交换性能，在催化领域引起人们的关注，已经广泛直接用作催化剂或催化剂的载体，且具有 Keggin 结构的杂多化合物是性能优异的酸型和氧化型或双功能催化剂。因此，纳米 TiO_2 层状硅酸盐复合材料兼具多孔性、高表面积、表面酸性的分子级二维复杂结构材料的特性，近来这种复合材料的光催化产氢活性引起人们极大的兴趣。

1.2.3 提高光催化氧化能力的途径

目前，光催化工艺的量子产率相当低，一般低于 0.05。从光催化机理上看，物质的降解速率必然与光生载流子空穴和电子的浓度有关，减少空穴-电子复合几率是提高光催化效率与量子效率的主要途径。目前，比较普遍的是加入牺牲氧化剂以俘获导带电子，或者通过改性提高半导体自身的光催化性能。

(1) 外加牺牲氧化剂

Gerishcer 和 Hell^[44]对受光照半导体中载流子输运的理论分析表明，在氧气为电子受体的情况下，激发电子输运到 O_2 是半导体颗粒光催化氧化过程的速率限制步骤。减少空穴-电子的复合几率，提高电子向 O_2 的输运速率，比较普遍的是加入牺牲氧化剂以俘获导带电子，使空穴直接氧化或间接生成羟基氧化目标有机基质。这些牺牲氧化剂主要包括臭氧、过硫酸氢钾制剂、高碘酸盐、溴酸盐、氯酸盐、次氯酸盐、过氧化氢、以及其它获得成功利用的氧化剂也可以通过电化学去除导带电子，通过将光催化剂沉积在导电基质上，通过在其加上充足的正电势用以俘获光致电子。

为了加强光致电子向分子氧的传递速率，如阴离子 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 、 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$

和 $\text{WO}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ^[46] 也被用作光致电子捕获剂, 这些多氧金属盐属于中等基态氧化物, 它们的还原势分别为 $\text{H}_2\text{NaPW}_{12}\text{O}_{40}$ (-0.023V vs SCE), $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (-0.187V vs SCE), $\text{Na}_4\text{WO}_{10}\text{O}_{32}$ (-1.270V vs SCE), 多氧金属盐在它们还原态时结构稳定, 能够被分子氧和过氧化氢再氧化, Ozer 和 Ferry^[45] 发现此类物质可以促进光致电子向氧分子的传递速率, 根据研究发现^[47], 以多氧金属盐为电子载体, 可以使 1, 2-二氯苯(DCB)的降解速率升高为单独 TiO_2 的 8 倍。

(2) 半导体的金属离子掺杂

尽管加入氧化剂可以明显地影响光氧化效率, 但是它们均难以与空气中分子氧的费用-效益相比。因此, 许多研究者倾向于开发表面改性光催化剂, 这些催化剂有新合成的位点利于催化电子从导带转移到分子氧, 提高光致空穴-电子对的分离几率。

一般情况下, 向光催化剂中加入过渡金属元素, 这些金属的添加可以通过共沉积技术在半导体晶格间分散金属或者通过光沉积在光催化剂外表面以金属岛屿形式存在。共沉积效应难以预测, 离子如 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 在很低浓度时抑制电子-空穴的复合, 然而其他包括 V^{2+} 、 Mo^{3+} 和 Cr^{3+} 等据报道却有利于电荷载体的复合。Choi^[46] 等以氯仿氧化与 CCl_4 还原为研究对象, 系统地研究了 21 种不同金属离子对 TiO_2 光化学活性的影响, 并结合元素周期表加以汇总。研究发现 Fe(III) 、 Mo(V) 、 Ru(III) 、 Re(V) 、 V(IV) 与 Rh(III) 在 TiO_2 模型中取代 0.5% 的 Ti(IV) 原子时, 可以明显地提高 TiO_2 的光催化活性。其中, Fe(III) 沉积 Q-TiO_2 的量子效率最大, 可提高 CCl_4 光催化还原速率 18 倍, 氯仿的氧化速率 15 倍。金属岛屿光沉积对于半导体光催化性能的作用还是有争议的, 因为岛屿的大小可能长得足够大以致“隐藏”颗粒或阻塞活性位点。

一般认为, 过渡金属离子掺杂可在催化剂晶格中引入缺陷位置或改变晶体的结晶度, 从而影响电子和空穴的复合, 某些金属离子的掺入还可以扩展光吸收的范围, 使其响应波长向可见光移动。Ashokkumar 和 Maruthamuthu^[48] 通过扫描电镜技术(SEM)发现掺杂的 WO_3 的表面上有许多微小的掺杂离子, 很可能这些掺杂离子占据了隙间位置, 从而使掺杂后的结晶度有了明显提高, 进而影响电子-空穴对的复合。过渡金属离子掺杂的浓度一般存在一个最佳值, 如 Choi^[46] 等的实验结果表明, Fe^{3+} 的最佳掺杂浓度为 0.5%。掺杂浓度较低时, 俘获电子或空穴的浅势阱数量不够, 光致电子-空穴不能有效分离; 掺杂浓度较高时, 过渡金属离子可能成为电子-空穴的复合中心, 增大电子与空穴的复合几率, 而且过高的掺杂浓度可能使掺杂离子在光催化剂中达到饱和而产生新相, 减少光催化剂的有效表面积, 并可能减少光催化剂对光的吸收, 从而降低

光催化效率。

(3) 半导体表面贵金属沉积

半导体表面贵金属沉积被认为是一种可以捕获激发电子的有效改性方法。贵金属在半导体表面的沉积一般并不形成一层覆盖物，而是形成原子簇，聚集尺寸一般为纳米级，半导体表面覆盖率往往是很小的，例如覆盖 10Wt% 的 Pt，只有 6% 的半导体表面被覆盖。最常用的沉积贵金属是 Pt，其次是 Pd、Ag、Au、Ru 等。

大量研究表明，在半导体微粒上沉积适量量子尺寸的贵金属，半导体微粒的光催化活性可以明显提高，包括水的分解，有机物的氧化以及贵金属的氧化等。梁金生^[49]等利用电子自旋共振(ESR)方法，研究了 Ag/TiO₂ 与 Ag-Re/TiO₂ 纳米材料在紫外光照射前后羟基自由基信号强度的变化规律，发现 Ag-Re/TiO₂ 的光活性有明显的提高。金属对半导体电子性质的影响见图 1-2。电中性的并相互分开的金属和 n-型半导体具有不同的 Fermi 能级，经常遇到的是金属的功能函数(Φ_m)高于半导体的功能函数(Φ_s)的情况，当半导体表面和金属接触时，载流子重新分布。电子从 Fermi 能级较高的 n-半导体转移到 Fermi 能级较低的金属，直到它们的 Fermi 能级相同，从而形成肖特基势垒(Schottky barrier)。正因为肖特基势垒成为俘获激发电子的有效陷阱，光生载流子被分离，从而抑制了空穴与电子的自体复合。王传义^[50]等用光电化学还原法制得了 Au-TiO₂ 复合颗粒，研究发现 Au_{4f7/2} 结合能负移了 0.58eV，说明了 Au 与 TiO₂ 之间的电子流向。

1.2.4 光催化反应效率的影响因素

在半导体光催化反应体系中，影响光催化降解速率的因素主要有催化剂的类型、底物浓度、反应温度、溶液 pH 值、光源种类和光照强度等。

(1) 催化剂的类型

常用的半导体催化剂有 TiO₂、CdS、ZnO、Fe₂O₃、SnO₂、WO₃ 等。许多实验均已证明，与其他半导体催化剂相比，TiO₂ 具有较高的催化能力和较好的化学稳定性，并具有无毒、价格合理等优点，使其成为光催化中最常用的一种。TiO₂ 主要有两种晶型：锐钛矿型和金红石型。实验研究证明，锐钛矿型 TiO₂ 催化性能高于金红石型，这是因为锐钛矿型 TiO₂ 的比表面积大、吸附 O₂ 的能力高、光生电子-空穴对的简单复合发生较慢^[35]。但就半导体 TiO₂ 催化剂来讲，不同的厂家生产的 TiO₂ 又具有不同的催化能力。

(2) 催化剂投加量

催化剂投加量直接影响废水的降解脱色效果。研究表明^[36]，废水脱色率随着 TiO₂ 投加量的增加而提高，最后接近一个平台区。这是因为催化剂的量太少时，光源产生的光子能量不能被充分利用，反应速度慢，而催化剂量过多时，会引起光散射，影响溶液的透光率，也将减慢反应速度。

(3) 有机物浓度

有机物的浓度影响吸附量的大小，随着浓度的增加，吸附量也不断地增大，但由于受透光性的影响，随有机物浓度的升高，吸附逐渐趋于饱和，当浓度达到一定值以后，反应速率反而会下降^[37]。

(4) 温度

光催化降解有机物对温度的依赖性并不大，因为受温度影响的反应步骤是吸附、解吸、表面迁移和重排，这些都不是决定光反应速率的关键步骤，但随后发生的一系列氧化还原反应，大多伴随着放热或吸热效应，因而受温度的影响也是不能忽视的^[38]。

(5) 溶液 pH 值

溶液的 pH 值对降解有较大影响。对于不同的有机物，溶液的 pH 值的变化对其降解的影响趋势不同，主要是 pH 的改变影响 TiO₂ 的能带位置及表面电荷。在酸性介质中，TiO₂ 表面质子化，同时质子化的 TiO₂ 表面带有正电荷，这对光生电子向 TiO₂ 表面转移是有利的。在中性条件下，水分子与光生空穴反应而形成 HO· 和质子，随着 pH 的升高，因为 OH⁻ 的大量存在，TiO₂ 颗粒表面带负电荷，不利于电子由颗粒内部到表面的转移。但在高 pH 值和低 pH 值时都可能出现光催化氧化的最高速率^[39]。

(6) 光源与光照强度

光源的选择将会影响到光催化体系的稳定性、可控性等。光催化所用辐照光为紫外光或近紫外光部分，人工光源多为汞灯和氙灯，光强度大且波长可调，应用十分方便。另外，太阳光谱中的近紫外光足以将催化剂激活，可作为某些光催化反应的最经济能量源，因此，太阳光的利用在实际应用方面有着特殊的吸引力。

光强越强，溶液的降解效果和 COD 去除率也越大，因为光强增加，照射到催化剂表面的光子数也增多，因而使更多的半导体电子被激发产生高能电子-空穴对。王怡中等^[36]人用 500W 和 300W 的中压汞灯对甲基橙进行降解实验，这两种灯功率比为 1.7，光照强度比为 1.8，速率常数比为 2.4，说明采用 500W 功率的汞灯比 300W 的更经济合算。

1.3 光催化降解技术的研究现状

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表关于半导体 TiO_2 单晶光降解的论文以来, 光催化反应引起人们的广泛关注。近年来, 半导体光催化技术作为一种新的技术在废水处理、新能源开发、空气净化、有机合成等领域日益受到重视, 已有大量研究证明众多难降解有机污染物在光催化的作用下得到有效的去除和降解。

目前国内外关于光催化降解技术的研究热点主要包括以下几个方面:

(1) 所用光源

主要有两种, 即太阳光和紫外光。其中太阳光虽有巨大的应用前景, 但目前尚难付诸实用。而紫外光源有低压汞灯, 主要含有 UVC 光线(波长 254nm); 高压汞灯, 包括了 UVA(波长 320-380nm), UVB(波长 290-320nm)和 UVC^[40]。当紫外灯主波长越接近被降解有机物最大吸收峰的特征波长时, 激发效果越好, 从而对有机物的光降解作用越好。鉴于有机物的最大吸收峰或者第二大吸收峰大部分位于 200-300nm, 故主波长在此范围的紫外光应具有较好的光降解作用。

(2) 光催化剂的选择

符合电位条件的半导体有 ZnO , CdS , ZnS , TiO_2 等。但是大多数较易发生光阴极腐蚀, 故虽有催化活性, 也不适合作为净水用的催化剂。唯有 TiO_2 既具有较高的光催化活性, 又具有抗光阴极腐蚀, 且价廉易得, 在酸、碱条件下不溶, 对光稳定, 无毒性, 因而被公认为最佳光催化剂^[41]。

(3) TiO_2 在反应器中的存在形态

在光催化降解方法研究的最初阶段 TiO_2 是以分散状悬浮在溶液中, 但因悬浮态 TiO_2 颗粒细小, 存在着难以回收, 当溶液中存在高价阳离子时催化剂不易发散等缺点, 现国内外学者进行了多项有关 TiO_2 固定化(即负载型光催化剂)的研究^[15]。

(4) TiO_2 的改性、配位研究

由于 TiO_2 光催化剂载流子复合率高, 量子率低, 目前很多学者针对这个问题对 TiO_2 进行探索, 配位与活性研究来提高其活性。主要方法有: 在 TiO_2 中掺杂金属离子, 组成 TiO_2 为主的复合半导体, TiO_2 与粘土交联, 在 TiO_2 表面沉积贵金属, TiO_2 表面光敏化, TiO_2 表面螯合及衍生, 在 TiO_2 中加入电子捕获或者吸附盐等^[7]。

(5) 光催化反应器

目前使用的反应器主要是流化床型和固定床型两大类。前者多适合于颗粒状载体，负载后仍能随流动发生迁移、翻滚等，且颗粒物较 TiO_2 纳米颗粒大的多，易与反应物分离，可用分子透过性膜或滤片将其封存在光反应器中而实现连续化处理；后者多为具有较大附着表面积固定载体，将催化剂负载其上，流动相流过表面发生反应^[6]。

1.4 论文的构思与研究方法

1.4.1 论文构思

光催化氧化技术在处理有毒、难降解有机污染物方面所表现出的特殊优势已经得到人们的普遍关注。一般情况下，半导体受到激发后光致电子迁移到催化剂表面，同时产生的光致空穴迁移到表面后氧化 OH^- 与水中的氢产生 $\cdot\text{OH}$ ，这种高活性自由基的生成是控制整个氧化反应动力学的主要因素。羟基的生成速率与光致电子与空穴的分离效率密切相关。研究表明，半导体颗粒的粒径越小越有利于光致电子与空穴的分离，半导体的光催化活性随着颗粒粒径的减小而增大，特别是当半导体颗粒的晶体小于 10nm 时，由于电荷载体显示量子尺寸效应，电子与空穴被溶液中的电解质高效捕获，从而促进光致电子与光致空穴的分离，提高电荷转移速率常数，进而提高半导体催化剂的光催化活性。因此，使用量子尺寸半导体颗粒可以有效地提高光催化效率。但是与之矛盾的是催化剂颗粒越小，催化剂越难分离。

层状化合物因其独特的层状微孔结构和离子交换性能，在催化领域引起人们的关注，已经广泛直接用作催化剂或催化剂载体。因此，从分子及原子水平上设计催化剂，调控催化性能的观点出发，人们期望将需要的半导体颗粒嵌入介孔/微孔层状化合物中间，从而制备新型分子级层柱复合光催化剂。这种半导体氧化物涂覆粘土催化剂兼有多孔性、高表面积、表面酸性的分子级二维复杂结构材料的特性，以及半导体氧化物的光催化活性特性。近年来，半导体/层状纳米复合物的光催化产氢活性引起了人们的极大兴趣。

国外在利用此类层状化合物制备层柱复合催化剂光催化产氢的研究工作刚刚起步，另外，迄今为止，国内外尚无利用此类复合光催化剂降解有机污染物的报道。光催化技术涉及化学、能源、催化、环保等多个学科，从其发展历

程来看, 科研工作者对于光催化氧化降解气相与液相中有机污染物的研究源于水催化产氢的研究, 同时, 产氢性能的提高意味着光致电子与空穴更易于分离。可以预料此类复合光催化剂可能在光催化降解有机污染物方面发挥重要的作用。

我国高岭土、膨润土和硅藻土等粘土矿物分布广泛、价格低廉, 比如膨润土是以蒙脱石为主要成分的层状硅酸盐粘土矿物, 具有吸附性强、离子交换能力强等特点, 并具有较大的内、外表面积。而单纯的纳米 TiO_2 由于单一颗粒粒度极小, 容易团聚, 极难回收, 同时容易造成水体二次污染。我们拟将 TiO_2 涂覆在粘土的表面, 在得到纳米级的 TiO_2 涂层的基础上, 保持粘土颗粒的粒级, 进而制备具有较大粒级的纳米复合光催化材料, 在提高其光催化效能的同时, 不仅能降低成本也更容易回收利用, 在环境保护中将会得到较为广泛的应用。

1.4.2 研究目标

- (1) 探索缺少可溶性金属复合离子的金属氧化物 TiO_2 , 涂覆物粘土矿物表面的酸性溶胶法合成技术, 并优化其制备条件。
- (2) 测试复合催化剂光催化氧化降解有机废水效果。
- (3) 探讨各种操作条件对光催化氧化降解有机废水的影响。
- (4) 测试复合催化剂的可回收性及其重复利用的可行性。

1.4.3 本研究的创新点及意义

(1) 本文首次采用酸性溶胶法合成纳米 TiO_2 粘土复合光催化剂, 并将其应用于有机难降解污染物的降解。粘土类是分布广泛、价格低廉的天然矿物, 在我国分布较广, 含量丰富。该复合光催化剂在环境污染治理中的应用为该类矿物的开发利用提供了一条新的途径。

(2) 首次提出了在复合催化剂光催化降解有机污染物中具有较高的光催化活性是由于高度分散的层间和表面的 TiO_2 协同作用的结果。

第二章 研究内容与研究方法

2.1 研究内容

本论文的思路：研究纳米 TiO₂ 粘土复合光催化材料的酸性溶胶法的合成、表征，结合各种条件对其催化活性的影响，探讨复合催化剂光催化降解有机污染物的机理，在这一思路的指导下，本论文做了以下几个方面的工作：

- 酸性溶胶法制备纳米 TiO₂/粘土复合光催化材料；
- 纳米 TiO₂/粘土复合光催化材料的表征；
- 纳米 TiO₂/粘土复合材料光催化降解甲基橙的研究。

2.2 化学药剂及仪器

2.2.1 实验用主要试剂

实验中用到的主要药剂如表 2-1 所示：

表 2-1 实验药品列表

Table. 2-1 Lists of chemical reagents used in the study

药品名称	化学式	纯度	生产厂家
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	武汉宏大化学试剂公司
钛酸四丁酯	Ti-(OC ₄ H ₉) ₄	分析纯	洛阳市化学试剂厂
二乙醇胺	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	分析纯	江苏昆山年沙助剂厂
聚乙二醇	HO(CH ₂ CH ₂ O) _n H	分析纯	天津市苏庄化学试剂厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市河北区红星化工包装厂
硝酸	HNO ₃	分析纯	武汉市江北化学试剂厂
乙酸	CH ₃ COOH	分析纯	武汉宏大化学试剂公司
醋酸钾	CH ₃ COOK	分析纯	武汉宏大化学试剂公司
过氧化氢	H ₂ O ₂	分析纯	上海桃浦化工厂
安替福民	NaOCl	分析纯	天津双船化学试剂厂
甲基橙	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	分析纯	上海试剂三厂

2.2.2 实验仪器

实验所使用的仪器及检测设备如表 2-2 所示：

表 2-2 实验仪器清单

Table 2-2 Lists of instruments used in the study

仪器设备名称	型号	生产厂家	用途
电子天平	BP210S	德国塞多利斯公司	称样
酸度计	ORION818	美国奥立龙公司	测量 pH 值
空气浴振荡器	HZQ-C	哈尔滨市东明医疗仪器厂	振荡、混合
电热干燥箱	KWY-500-1	武汉市武昌实验仪器厂	样品干燥
电动离心沉淀器	800	江苏龙冈医疗器械厂	固液分离
玻璃仪器气流烘干机	星火版 B 型	郑州长城科工贸有限公司	玻璃器皿干燥
紫外可见分光光度计	UV-1601	日本岛津	测定溶液吸光度
扫描电子显微镜	SX-40	日本日立	样品形貌
透射电镜	H-600STEM/EDX PV9100	日本, HITACHI 公司	样品显微形貌等
高分辨透射电镜	JEM2010	日本 电子株式会社	样品显微形貌等
X 射线衍射仪	D/MAX-YB	日本, RIGAKU 公司	物相分析
多功能电子能谱仪	ESCALAB MKII	英国, VG Scientific LTD.	元素化学状态分析
傅立叶变换红外光谱仪	60SXB	美国 NICOLET 公司	红外测试
激光拉曼光谱仪	System 1000 型	英国 Renishaw	物相分析

2.3 实验设备

光催化氧化实验主要装置为自制紫外光催化反应箱，见图 2-1。其主体是由 10mm 厚的有机玻璃组成，顶部为紫外灯源，采用 3 只 25W 主波长为 273nm 的紫外灯管为主光源，分别有开关控制可以自由选取光源强度的组合。箱体两侧选取 4 只 220V 机箱风扇，风冷保证灯箱内保持室温和空气流通。箱体内部粘附铝箔，防止紫外辐射外泄对人体的伤害。

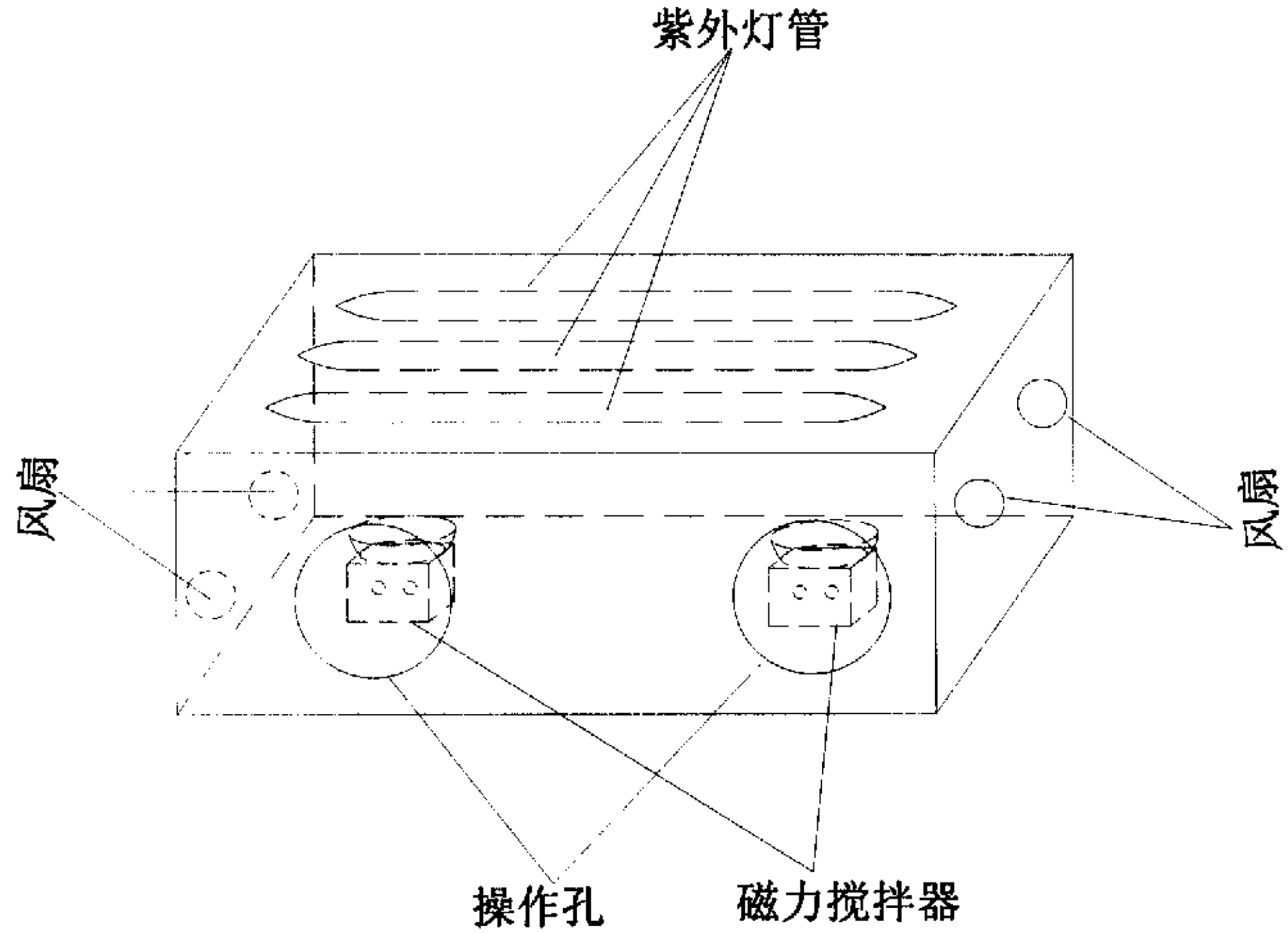


图 2-1 光催化降解实验装置图

Fig.2-1 Scheme of photocatalytic degradation system.

2.4 分析方法

用 XRD、IR、DRIFT、XPS、SEM、TEM 和 Raman 光谱等手段表征材料的各项特性。如用 XRD、IR 和 Raman 光谱进行物相和结构分析；用 TEM、XPS 和 AFM 研究表面原子分布；用 SEM、TEM 进行表面 TiO_2 晶相及晶体大小、形貌和分布状况研究。

第三章 纳米 TiO₂ 粘土复合光催化材料的合成与表征

前言

纳米 TiO₂ 粘土是一种具有分子级微孔二维结构的新型催化剂和载体材料,近十年来,金属氧化物涂覆粘土光催化产氢得到了人们的广泛关注,较高的产氢性能意味着光致电子与空穴更易于分离。同时,科研工作者对于光催化氧化降解气相与液相中有机污染物的研究源于水催化产氢的研究,因此,金属氧化物涂覆粘土可能是解决光催化剂固定与光催化剂活性的一条很好的途径。

涂覆粘土由硅酸盐层与镶嵌的金属氧化物组成,其特征是粘土硅酸盐层间的距离和镶嵌氧化物之间的距离,涂覆粘土层间距依赖于金属氧化物涂覆物的性质,这些涂覆氧化物包括 Ga、Ti、Cr、Al、Fe 和 Zr 等。一般情况下,半导体氧化物涂覆物的涂覆粘土主要通过粘土层间充当电荷补偿的无机阳离子与大的可溶性无机羟基阳离子交换,实现前驱物的镶嵌,接着这些镶嵌的低聚体通过化学反应、热反应和/或光化学反应,实现脱水与脱羟基化,从而形成一种在层间由稳定金属氧化物涂覆物分开粘土层的物质。最近,有报道称利用 TiO₂ 溶胶溶液来制备 TiO₂ 涂覆层间化合物 H₂Ti₄O₉,由此方法制备的涂覆层状化合物也具有较强的光催化产氢性能。确实,对于缺少可溶性金属 Ti 复合离子的 Ti 氧化物作为涂覆物的情况,详细地研究利用 TiO₂ 溶胶制备 TiO₂ 涂覆粘土显得很有必要。另外,国外在利用半导体氧化物涂覆层状粘土复合催化剂光催化产氢的研制工作刚刚起步,并且国内外尚无利用此类复合催化剂光催化降解有机污染物的报道。

本章利用钛酸四丁酯水解得到 TiO₂ 溶胶,并进一步制备纳米 TiO₂ 涂覆高岭土复合光催化剂,运用 XRD、IR 和 XPS 等测试技术系统地研究了该催化剂的物理特征,作为对照,也采用相同的方法制备了膨润土和硅藻土负载 TiO₂。

3.1 制备实验部分

3.1.1 光催化剂制备过程影响因素分析

Sol-Gel 法中,对粒径的影响因素比较多,如钛盐种类、溶剂、加水量、

钛盐浓度、pH 值、陈化时间等，以下依次讨论。

(1) 钛盐种类

TiO₂ 涂膜的溶胶凝胶制备过程中常用的钛醇盐有钛酸乙酯 Ti(OC₂H₅)₄，钛酸四异丙酯 Ti(OC₃H₇)₄，钛酸正丁酯 Ti(OC₄H₉)₄。不同的钛醇盐间具有不同的结构。如钛酸乙酯常形成复杂的二聚物结构，其钛原子是八配位的；钛酸四异丙酯则为单体结构，其中的钛原子是四配位的；而钛酸正丁酯主要以三聚物形式存在，其钛原子是五配位的。一般而言，单聚物比齐聚物具有更小的位阻，因而具有更高的水解—聚合反应活性。钛酸四异丙酯比钛酸乙酯和钛酸正丁酯对湿度更敏感。

(2) 溶剂

溶剂对溶胶凝胶合成过程的影响是通过烷基基的取代反应或其它基团的取代、络合反应等，通过烷基基团的斥电性、空阻效应和络合能力来影响金属醇盐的水解和缩聚的程度(粘度的变化是其重要的表征之一)，溶剂的影响是通过减少凝胶的内部应力，使凝胶的内部应力细小化、均匀化，从而改变溶胶—凝胶—干胶过程，特别是后者，不同的溶剂在溶胶凝胶热处理过程中，其分解、燃烧的温度不同，从而还会影响材料的晶化过程等。贺飞^[15]等以钛酸四丁酯为例，在相同的工艺和测试条件下 (pH=3)，比较了不同溶剂 (乙醇、异丙醇、丙醇和丁醇)的溶胶凝胶的动力粘度与胶凝时间的关系。结果发现：对于所在的溶剂，钛酸四丁酯的溶胶胶凝过程都有一个凝胶化的“临界值”，即动力粘度有一个突变的过程。相比较而言，乙醇溶液的凝胶化时间最短，异丙醇次之，丙醇和丁醇溶液则具有较长的较为相近的凝胶化时间。这主要是由于：从烷基的斥电性来说，其次序是乙烷基>丙烷基>丁烷基，而空阻效应的大小次序则是丁烷基>丙烷基>乙烷基，所以醇类之间的取代反应，以及之后的水解、缩聚反应都是乙烷基最快，这就是胶凝时间随碳链增长而增长的原因所在。但由于丙烷基和丁烷基的斥电性和空阻效应相差不是很明显，取代反应没有完全进行，所以它们的凝胶化时间相差不大。异丙醇和丙醇作溶剂时，虽然它们都有 3 个碳原子，但是凝胶化时间相差很大。异丙醇的空阻效应虽然稍大于丙醇，但是异丙烷基中心碳原子直接得到 2 个甲基的斥电性，而丙烷基中心碳原子只得到一个乙基的斥电性，异丙烷基的斥电性远大于丙烷基，因而更有利于取代、水解和缩聚反应，凝胶化时间短。

(3) 加水量

加水量的多少直接影响到水解聚合产物的结构。制备溶胶有两种方法：聚合法和粒子法。这两种方法之间的关键差别是加水量的多少，聚合凝胶是在各

种水解的条件下使水解产物及部分未水解的醇盐分子之间继续聚合形成,此时加水量很少。粒子溶胶则是在加入大量水使醇盐充分水解的条件下形成。加水量对醇盐水解聚合产物的结构有重要影响,加水量少,醇盐分子部分水解,其聚合产物是低交联的,反之则易形成高交联产物。另外,过多的加水量可使TiO₂溶胶的胶凝时间大大缩短,有时会立即生成氧化物沉淀。

(4) 醇盐浓度

在水解过程中,沉淀颗粒大小与成核速率和晶核生长速率有关。低浓度下,水解过程主要是晶核生长,得到的沉淀颗粒较大,产率低;高浓度时成核速率大于生长速率,短时期内产生的沉淀颗粒较多,容易团聚导致颗粒增大。

(5) pH 值

在 Sol-Gel 法制备过程中,pH 值对最终纳米粒子的颗粒及形貌都有影响。pH 值过小(<1.5)时,水解速率受到抑制,使沉淀不完全,产率低;pH 值过高(>3.5)时,产生沉淀,不形成胶体。

(6) 陈化时间

陈化时间过短时,粒子不够大,边缘不清晰,易团聚;陈化时间延长,凝胶粒子间边缘连接增强,骨架坚固,粒径大,分布不均匀,硬团聚严重。

(7) 抑制剂

水解速度很快时,为控制水解速度,需加抑制剂。如钛酸四丁酯极易水解,甚至在空气中也可吸收空气中少量水分而发生水解,并形成水合氧化钛沉淀,即 TiO₂·xH₂O (或者 TiO(OH)₂·xH₂O),如下式所示(Eqs.3-1 and 3-2):



为了得到均匀稳定的 TiO₂ 溶胶,以无水乙醇作钛酸四丁酯溶剂,加入硝酸抑制钛酸四丁酯快速水解。

(8) 煅烧温度

清华大学席北斗^[51]等人的研究表明,在 300—650℃ 范围内随着烧结温度的升高,二氧化钛由无定型→锐钛矿→(锐钛矿和金红石)混合体转变。在锐钛矿向金红石转变过程中,即锐钛矿与金红石以一定比例共存时 TiO₂ 的光活性较好,而无论纯锐钛矿型还是纯金红石型催化效果都较差。

3.1.2 纳米 TiO₂ 涂覆粘土复合光催化剂的制备

综合以上影响因素,我们选用钛酸四丁酯作为起始原料,配制 TiO₂ 溶胶。

均匀稳定的溶胶是制备光催化复合物的先决条件，为了得到均匀稳定的 TiO_2 溶胶，以无水乙醇作钛酸四丁酯溶剂，加入硝酸抑制钛酸四丁酯水解，进行 TiO_2 胶体的配制。然后将超细高岭土加入到 TiO_2 溶胶中，充分搅拌后，离心~水洗后烘干，在一定温度下煅烧，即可制得复合催化剂。详细制备方法如下：

在 10ml 无水乙醇中加入 8.5ml 钛酸四丁酯充分搅拌 20min 后形成透明的淡黄色溶液(A)，将溶液 A 滴加到 20ml 的 1M HNO_3 溶液中，在此过程中剧烈搅拌。搅拌 1.5h 后，形成淡黄色透明的 TiO_2 溶胶，然后滴加 1 M 的 NaOH ，调节该溶胶至 $\text{pH}=1.5$ ，充分搅拌 0.5h，生成透明溶液(B)待用。

(1) 高岭土

取 2g 高岭土试样，缓慢加入到溶液 B 中，充分搅拌 3h，采用离心—水洗直至上清液接近中性，这些混合物在 323K 干燥炉中烘干，充分碾细后，在 773K 下煅烧 2.5h 得到样品 A_1 。将样品 A_1 放置在干燥器中冷却后，碾成粉末置于暗处备用。具体制备工艺过程见图 3-1。以 A_1 代替高岭土重复实验，得到多次涂覆样品 A_2 、 A_3 和 A_4 。

(2) 膨润土

将 2g 膨润土用 20ml 蒸馏水浸润 0.5h 后，加入到溶液 B，充分搅拌 3h，采用离心—水洗直至上清液接近中性，这些混合物在 323K 干燥炉中烘干，充分碾细后，在 773K 下煅烧 2.5h。样品冷却后，碾成粉末置于暗处备用。具体制备工艺过程见图 3-1。

(3) 硅藻土

取 2g 硅藻土试样，缓慢加入到溶液 B 中，充分搅拌 3h，采用离心—水洗直至上清液接近中性，这些混合物在 323K 干燥炉中烘干，充分碾细后，在 773K 下煅烧 2.5h 得到样品 C_1 。将样品 C_1 放置在干燥器中冷却后，碾成粉末置于暗处备用。具体制备工艺过程见图 3-1。以 C_1 代替高岭土重复实验，得到多次涂覆样品 C_2 、 C_3 和 C_4 。

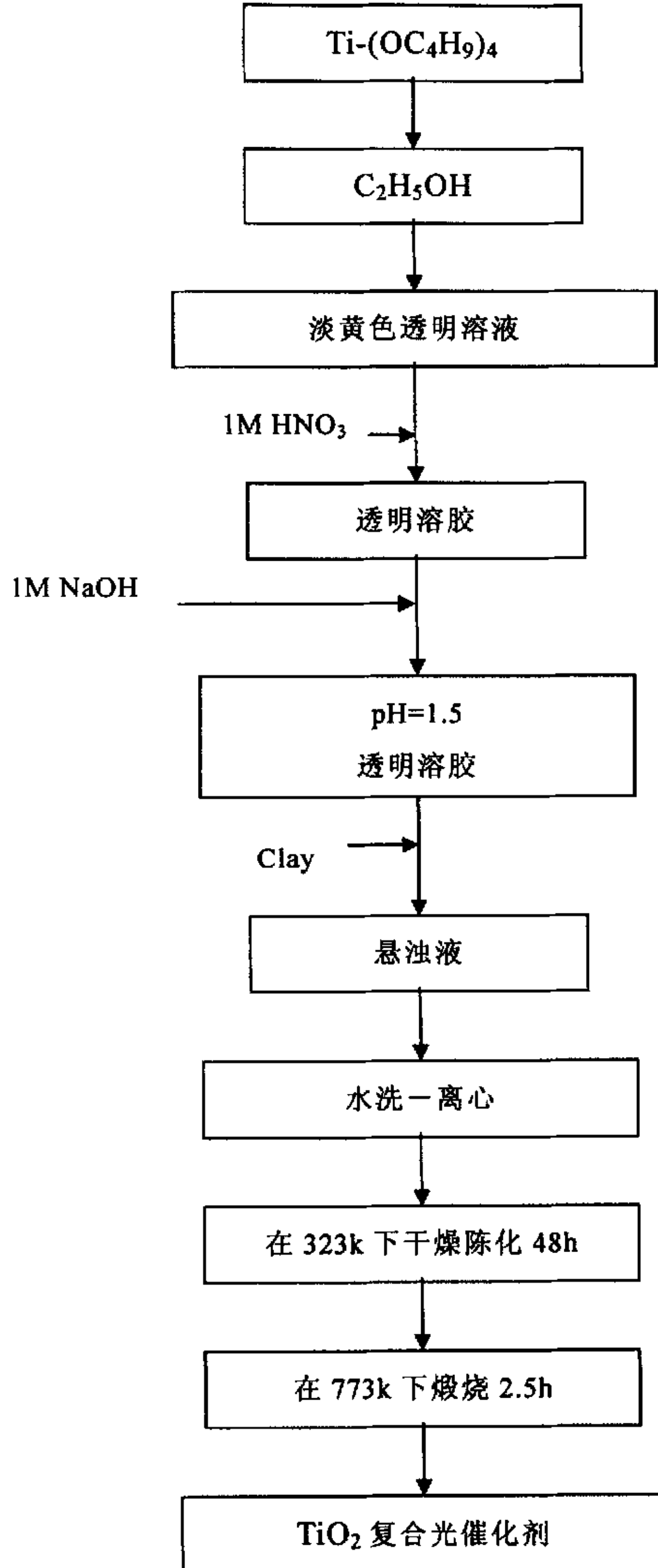


图 3-1 纳米 TiO₂ 涂覆粘土复合光催化剂的制备工艺图

Fig.3-1 Flow diagram showing the procedure for preparing the nanosize TiO₂ clay

3.1.3 物性分析

高岭石的结构单元层属双层型，即一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层与一个 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层连结组成单元层。结构单元层之间，是通过氢氧—氢键结合在一起，高岭石晶胞中存在着 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 和 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 替代 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 的类质同相现象，因此在(001)晶面上必然会产生少量的永久负电荷。这种负电荷的数量取决于晶格中离子置换的数量。高岭石晶体的端面通过表面组分的选择性解离而带电。这种电荷为可变电荷，其数量随介质的pH值而变化，高岭石晶体端面上的等电点为 $\text{pH} = 7.3 \pm 0.2$ 。粘土颗粒上的净电荷为粘土颗粒上正电荷和负电荷(包括永久的和可变的电荷)的代数和。显然从上面的分析可知负电荷一般都多于正电荷，所以除了在较强酸性条件下，能出现少量净正电荷，一般高岭石晶体皆带有净负电荷。我们使用的是恩施煅烧高岭土，杂质含量少于2%，粒度控制在 $\leq 2 \mu\text{m}$ 。

蒙脱石(Montmorillonite)化学式： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $[\text{MgCa}]\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，理论化学成分为： SiO_2 为66.7%， Al_2O_3 为25.3%， H_2O 为5%，其晶体结构是由两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体组成，四面体和八面体由共用的氧原子联结，如图1-1所示。因此也可称蒙脱石矿物为2:1型粘土矿物。蒙脱石矿物晶体结构特点是：(1)重叠的晶胞之间是氧层和氧层相对，其间的作用力是弱的分子间力。因而晶胞间联结不紧密，易分散。在极性水分子或外界力的作用下，晶胞之间会产生相对运动而剥离；(2)蒙脱石矿物晶格中铝氧八面体的铝离子可以被镁、铁、锌等离子所置换，硅氧四面体中的硅离子也可以被铝离子所置换。这种同晶置换使蒙脱石晶胞带较多的负电荷，而要靠吸附交换性阳离子来平衡，或由八面体晶片中的 OH^- 置换 O^{2-} 来补偿。这使得蒙脱石类矿物有吸附阳离子和极性有机分子的能力；(3)蒙脱石矿物晶胞间联系不紧密，可交换性阳离子数目较多，因此水分子容易进入晶胞之间，促使膨润土颗粒膨胀水化，具有较好的分散性能。

硅藻土是一种由许多极小的水生有机体如硅藻放射虫的硅质残骸组成的生物沉积岩，主要成分为无定形 SiO_2 ，具有大量微孔，其孔的体积达 $0.45 \sim 0.98 \text{cm}^3/\text{g}$ 。

3.2 结果与讨论

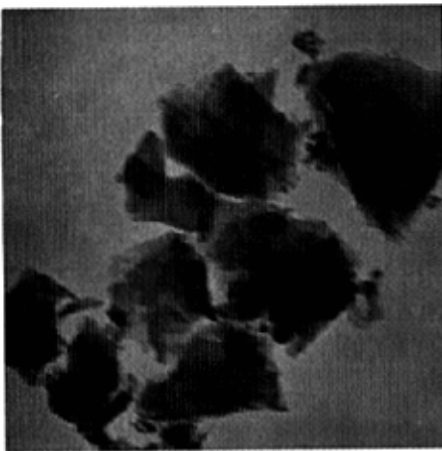
3.2.1 复合光催化剂的表征

主要对实验样品采用透射电镜分析样品显微形貌, X 射线衍射仪进行物相分析, 傅立叶变换红外光谱仪进行红外测试。

(1) 透射电镜分析

所用仪器为日本电子株式会社 JEM2010 型透射电镜。用超声波分散器将需要测试的粉末样品在酒精中分散制成悬浮液。用滴管滴几滴悬浮液在覆盖有碳加强火棉胶支持膜的透射电镜铜网上。待其干燥后, 即可进行透射电镜测试。

照片 3-2、3-3、3-4 和 3-5 为高岭土涂覆 TiO_2 1-4 次样品的透射电镜的照片。分析照片我们发现, 随着煅烧高岭土涂覆 TiO_2 次数的增加, TiO_2 的涂覆量明显增大。在涂覆一次的复合材料中的大部分高岭石表面未被 TiO_2 覆盖, 只有少部分高岭石的表面被 TiO_2 纳米颗粒较均匀地覆盖, 而且 TiO_2 纳米颗粒主要吸附在高岭石的边缘和棱角处。随着涂覆次数的增加, 有更多由纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合物, 其中有一些并不附着在高岭石上, 但是大部分还是附着在高岭石表面。



照片 3-2 TiO_2 /高岭土(一次, X40,000)

Fig.3-2The multiple TiO_2 /Kaolin

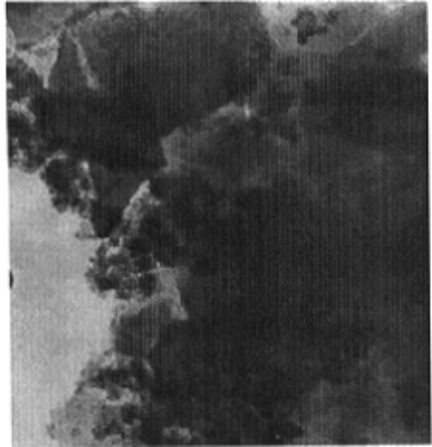


照片 3-3 TiO_2 /高岭土(二次, X40,000)

Fig.3-3The multiple TiO_2 /Kaolin



照片 3-4 TiO₂/高岭土(三次, X40,000)
Fig. 3-4 The multiple TiO₂/Kaolin



照片 3-5 TiO₂/高岭土(四次, X40,000)
Fig.3-5 The multiple TiO₂/Kaolin

(2) X 射线衍射 (XRD) 图谱分析

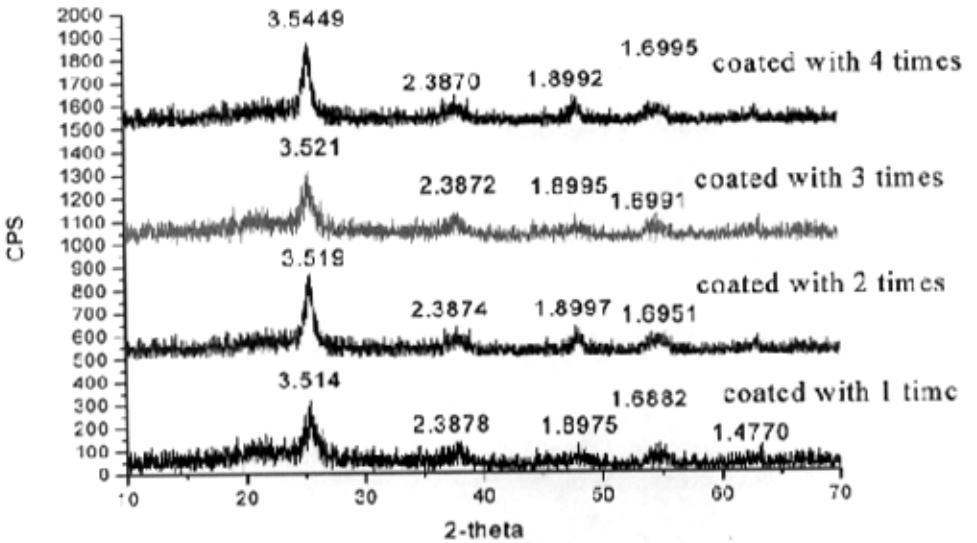


图 3-6 TiO₂/高岭土的 XRD 谱图 (10-70°)

Fig.3-6 XRD patterns (10-70°) of TiO₂/clay nanocomposite

图 3-6 为高岭土涂覆 TiO_2 1-4 次试样 A、B、C 和 D 的 XRD 谱图 ($10-70^\circ$)。结果显示, 试样的基体为煅烧 ($950^\circ C$) 高岭土, 结构已被完全破坏但仍保持着片状晶型, 因此, XRD 图谱中均无高岭土的特征峰存在; 试样的衍射峰平缓, 不尖锐, 说明包覆在基体表面的二氧化钛结晶程度较差, 因为衍射峰的产生取决于物质内质点的结构, 结晶不完整的物质, 因内部结晶质点排列不规则, 引起 X 射线在不同质点反射时, 具有不同的反射角, 则光程差、不均匀程度大, 从而使衍射和干涉作用较弱, 表现为峰型的拓宽而不尖锐。由此可见, 改性产品体现了结晶程度较差的锐钛矿晶型结构 ($d=3.526A^\circ$ 处), 同时在图 3-6 中也出现了锐钛矿晶型结构其他特征峰 ($d=1.892A^\circ$ 、 $2.378A^\circ$ 、 $1.699A^\circ$ 和 $1.480A^\circ$), 而其基体高岭土的特征衍射峰的强度大大削弱。因此, 证明了复合材料基体, 高岭土颗粒表面存在锐钛矿型二氧化钛。

(3) IR 图谱分析

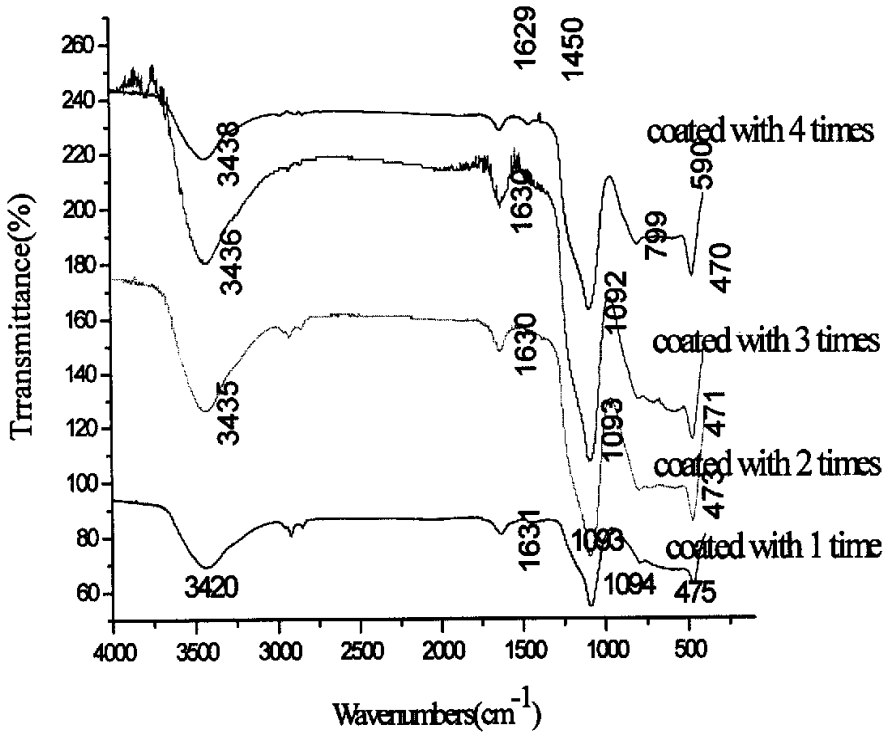


图 3-7 TiO_2 /高岭土的 IR 光谱图

Fig.3-7 IR spectra of TiO_2 /clay nanocomposite

IR 表征虽然不能得到晶体的结构信息,但是可以得到关于层间形成的键的类型的信息。对于层状硅酸盐的红外光谱来说,引起红外吸收的振动,主要是由于它的内部下列组成单元的振动:羟基(包括层间水)、硅酸盐阴离子、八方体阳离子、层间阳离子。在层状硅酸盐的红外光谱图中, $3400\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 范围内的一些红外吸收振动是属于 OH 基团的伸缩振动; $600\sim 900\text{cm}^{-1}$ 范围内的一些红外吸收振动是属于 OH 基团和八面体阳离子耦合的弯曲振动; 1600cm^{-1} 左右的红外吸收振动是水分子的弯曲振动; $700\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 的一些红外吸收振动主要是属于 Si-O 的伸缩振动; $150\sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收振动是与 Si-O 的弯曲振动、八面体阳离子振动、层间阳离子振动和羟基的平动有关。高岭土涂覆 TiO_2 1-4 次的复合材料试样 A、B、C 和 D 的 IR 光谱如图 3-7 所示。从图中可以看到,由于实验采用是煅烧 (950°C) 高岭土,产物层间几乎没有水和其他有机物存在的特征峰;复合光催化剂的 Si-O-Si 峰由 1040cm^{-1} (伸缩振动) 移至 1050cm^{-1} ,说明由于 Ti 的镶嵌而影响 Si-O-Si^[52]。 960cm^{-1} 峰值是 Si-O-Ti 的反对称伸缩振动,因水分子的存在而偏移到 976cm^{-1} ,然而本实验的复合材料的 IR 图谱中的 960cm^{-1} 或 976cm^{-1} 峰不是很明显,即并没有发现 Si-O-Ti。因此表明,虽然由于 Ti 的镶嵌影响了 Si-O-Si 但是并不足以形成 Si-O-Ti。 520cm^{-1} 和 465cm^{-1} 是 Si-O 的的弯曲振动^[53],对应的复合光催化剂中的 520cm^{-1} 强度明显减弱,也是 Ti 的镶嵌影响 Si-O 所致。而 720cm^{-1} 为锐钛矿型 TiO_2 的特征峰,证明了复合光催化剂基体的表面确实有锐钛矿型 TiO_2 吸附。

(4) Raman 光谱分析

分析仪器为英国 Renishaw 公司生产的 System1000 型激光拉曼光谱仪。分析测试条件为:

激光器: Ar^-	激光器输出功率: 21mw
波长: 532 nm	狭缝: 12.5 μm
曝光时间: 高岭土样品为 10 sec, 纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料为 30 sec;	

图 3-8 所示为煅烧高岭土及其经过 1-4 次涂覆 TiO_2 的复合光催化材料(样品 1-4)的拉曼光谱图,从图中可以看出,5 个样品的 Raman 都很相似,都在 142cm^{-1} 处有一较强的峰。而在 394cm^{-1} 、 513cm^{-1} 和 637cm^{-1} 处有较强的峰。这些峰均属于锐钛矿型 TiO_2 的 Raman 光谱的特征峰^[54],说明在所测试的煅烧高岭土样品中和纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料颗粒表面的 TiO_2 属于锐钛矿型 TiO_2 。

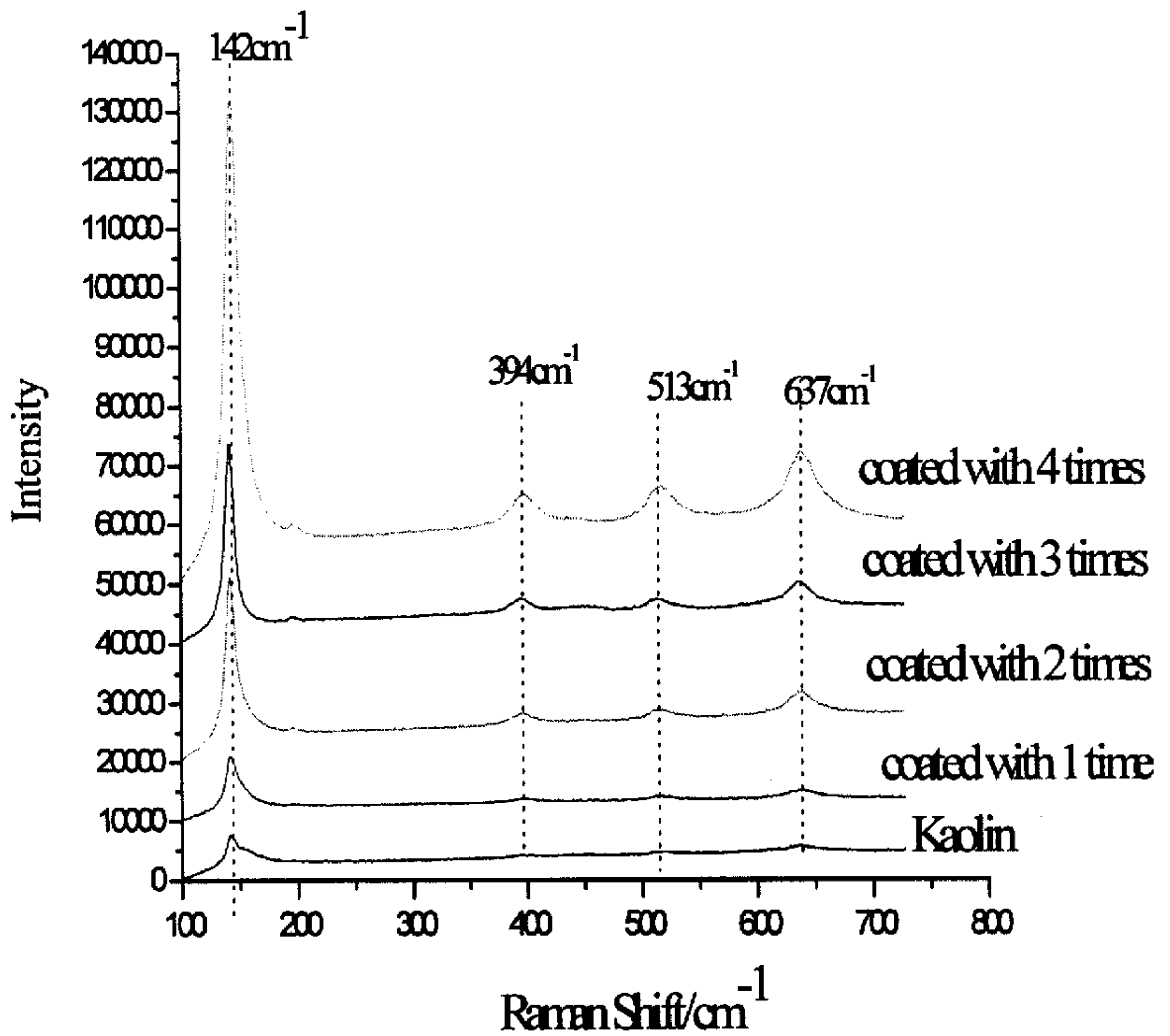


图 3-8 煅烧高岭土及其经过 1-4 次涂覆 TiO_2 的复合光催化材料 (样品 1-4) 的拉曼光谱

Fig. 3-8 Raman spectra of kaolin and $\text{TiO}_2/\text{kaolin}$ nanocomposite (coated with TiO_2 1-4 times)

3.2.2 结果分析

本章对煅烧高岭土以及用人工合成的纳米 TiO_2 分别涂覆 1~4 次制成的纳米 $\text{TiO}_2/\text{高岭土}$ 复合材料进行了 X 光衍射 (XRD)、红外光谱 (IR)、Raman 光谱和透射电镜 (TEM) 测试, 分析照片和图谱, 证明锐钛矿型 TiO_2 确实涂覆在了煅烧高岭土的表面。

- (1) 煅烧高岭土样品结晶程度很低, 并且含有 TiO_2 杂质, 但是含量较低;
- (2) 在涂覆一次的复合材料中的大部分高岭石表面未被 TiO_2 覆盖, 只有少

部分高岭石的表面被 TiO_2 纳米颗粒较均匀地覆盖。 TiO_2 纳米颗粒主要吸附在高岭石的边缘和棱角处：

(3)随着涂覆次数的增加， TiO_2 的涂覆量明显增加；

(4)随着涂覆次数的增加，有更多由纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合物，其中有一些并不附着在高岭石上，但是大部分还是附着在高岭石表面；

(5)通过 XRD 和 IR 检测表明涂覆的主要是锐钛矿型 TiO_2 ；

(6)Raman 光谱分析发现煅烧高岭土样品中和纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料颗粒表面的 TiO_2 属于锐钛矿型 TiO_2 ；

由此可以看出，当纳米 TiO_2 涂覆次数达到 4 次以后，大量的纳米 TiO_2 颗粒在高岭土颗粒周围形成的结晶聚合物，并没有均匀的涂覆在高岭土颗粒表面，已经完全背离了本实验的要求，不需要进一步的增加涂覆次数。测试证明了涂覆在高岭土表面的主要是锐钛矿型 TiO_2 ，并没有发现金红石型 TiO_2 。所以近年来，人们对如何提高 TiO_2 的光催化活性做了大量的研究工作，文献^{[52][53]}作者研究发现锐钛矿型 TiO_2 的光催化活性高于金红石型，我们也将第 4 章中检测纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料光催化活性。

第四章 复合光催化材料降解处理甲基橙溶液研究

印染行业排放的废水往往因其色度深、COD 高以及大量的难降解污染物等特性而难以处理。据报道全世界约有 15% 的染料在染色工艺中进入废水，在这些染料中，偶氮染料占到很重要的比例，它们一般水溶性较好，并且可以影响周围生态环境，已经引起人们越来越多的关注。大部分的偶氮染料好氧生物降解性较差，在厌氧环境，他们可以通过偶氮键（-N=N-）的还原发生脱色，但是生成的中间产物往往具有毒性或致癌。对于去除这类有机物往往采用吸附、萃取、气提与化学氧化等工艺，但是上述处理方法往往只是污染物的转移或去除效率不高。近年来，高级氧化工艺，特别是非均相光催化氧化技术在处理此类有机污染物已显示除独特优势^[56]。

第三章的研究表明，纳米级 TiO₂ 涂覆在高岭土的表面，为了验证其光催化效果，我们选用单一的甲基橙溶液作为模拟有机废水，选取我们制备的纳米光催化复合材料光催化降解来验证其光催化效能。而选取甲基橙溶液作为实验对象，是因为：

- (a) 印染废水本身具有光敏性；
- (b) 印染废水是光催化降解的主要应用领域之一；
- (c) 甲基橙是公认的最难降解的典型染料之一。

同时本章主要研究光催化复合材料类别、pH、甲基橙初始浓度、光催化降解反应时间、光催化剂量、光照条件、外加牺牲氧化剂等对我们研制的纳米 TiO₂/高岭土光催化复合材料对甲基橙的光催化降解性能的影响。

4.1 实验材料、仪器与装置

4.1.1 实验材料与仪器

(1) 实验材料

自制样品高岭土标样 A(高岭土样品样)、A₁ (钛酸四丁酯处理一次样)、A₂ (钛酸四丁酯处理二次样)、A₃ (钛酸四丁酯处理三次样) 和 A₄ (钛酸四丁酯处理 4 次样)，膨润土标样 B，硅藻土 C，甲基橙，二氧化钛 S (主要成分显示为锐钛型，平均粒径为 0.95 μm)。

(2) 实验装置与仪器

自制紫外光催化反应装置，见图 2-1

721 型分光光度计。

4.2 实验分析方法与目的

4.2.1 光催化降解实验方法

取 a 克试样置入 800ml 的烧杯中，加入 X ml/L 的甲基橙溶液 b 毫升，然后置于自制紫外光催化反应装置中的磁力搅拌器上，高速搅拌 N min 后，取出离心分离。使用 721 型分光光度计对其上清液的吸光度值。

$$\text{脱色率} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$$

其中 C_1 为甲基橙的初始浓度， C_2 为光催化反应结束后甲基橙溶液的最终浓度。

4.2.2 实验目的

- (1) 探索各合成复合光催化剂处理难降解有机物的可能性及程度；
- (2) 研究各合成复合光催化剂在处理过程中溶液脱色率随参数变化的规律，以确定最佳处理合成方法；
- (3) 实验复合光催化剂处理有机废水时可重复利用的可行性。

4.3 紫外光催化降解甲基橙溶液的研究

4.3.1 甲基橙溶液浓度与吸光值的标准曲线方程

称取适量甲基橙配出标准溶液 C，使用 721 型分光光度计分别测出起 A 值，得出结果如下表 4-1 及图 4-1 所示：

从表 4-1 中所表示的结果可以看出，当 $\lambda=460$ 时，吸光度最大。配制浓

度为 0、2、4、5、7、8、10mg/L 的甲基橙溶液，用 721 紫外可见分光光度计在最大吸收波长处（460nm）测量标样的吸光度 A，实验结果说明浓度 C(mg/L) 和吸光度 A 在 0 到 10mg/L 的范围内具有很好的线性。拟合的标准曲线方程为 $C = -0.0071 + 13.2950A$ ，相关系数为 $R^2 = 0.9999$ 。本实验以浓度为 10mg/ml（在 $\lambda = 460$ 时，其吸光度为 0.730）的甲基橙溶液为标准实验溶液，进行不同条件下的光催化降解实验。

表 4-1 入射波长与吸光度对照表

Tab. 4-1 Lists of wavelength and absorbency in the study

C=20mg/L		C=15mg/L		C=10mg/L		C=5mg/L		C=2mg/L	
λ	A	λ	A	λ	A	λ	A	λ	A
600	0.052	600	0.005	600	0.005	600	0.003	600	0.002
550	0.260	550	0.207	550	0.143	550	0.150	550	0.063
530	0.592	530	0.480	530	0.329	530	0.260	530	0.063
490	1.203	490	0.790	490	0.535	490	0.063	490	0.106
470	1.364	470	1.100	470	0.739	470	0.362	470	0.148
460	1.384	460	1.090	460	0.730	460	0.375	460	0.156
450	1.327	450	1.080	450	0.720	450	0.370	450	0.155
440	1.240	440	1.040	440	0.701	440	0.361	440	0.150
430	1.010	430	0.910	430	0.618	430	0.350	430	0.144
420	0.970	420	0.871	420	0.584	420	0.302	420	0.124
390	0.642	390	0.518	390	0.350	390	0.170	390	0.069
370	0.341	370	0.256	370	0.178	370	0.081	370	0.036

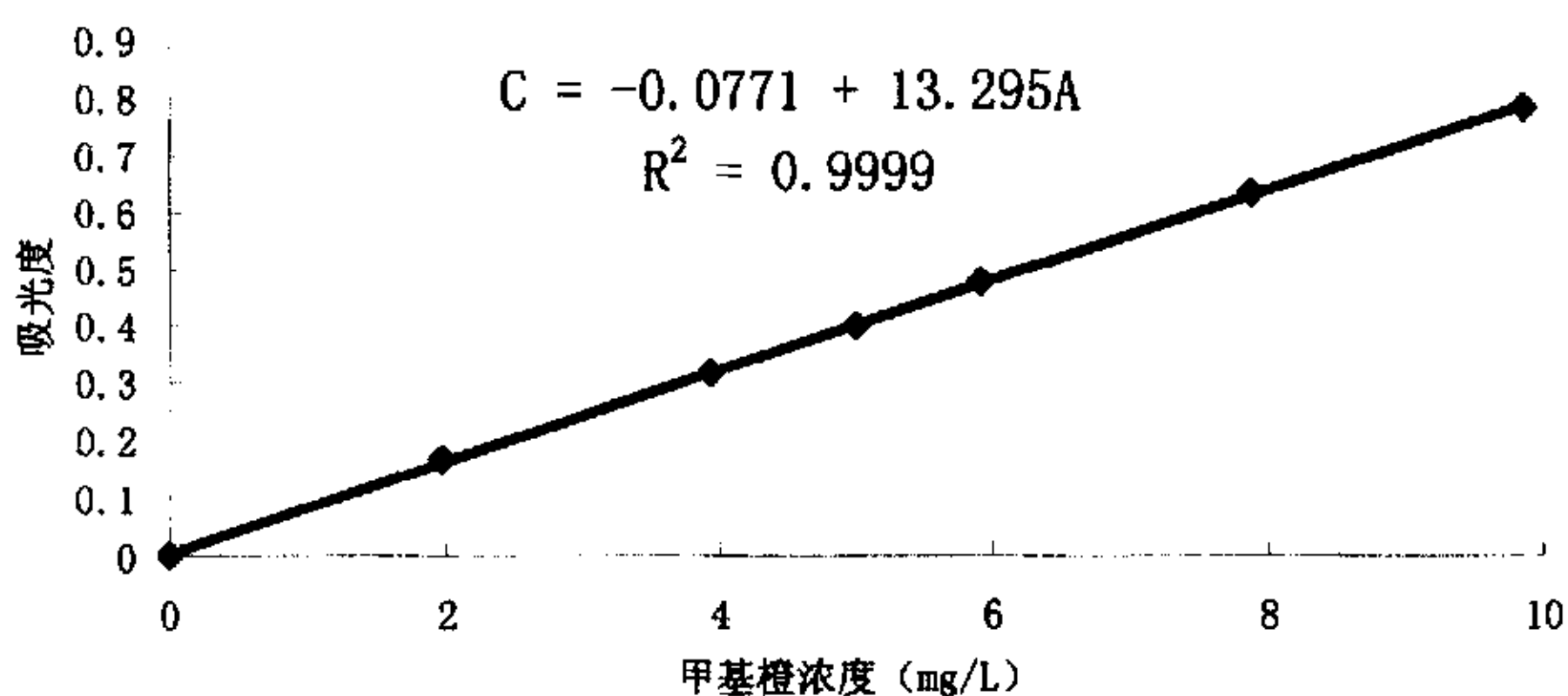


图 4-1 甲基橙标准曲线图

Fig.4-1 The calibration graphs for MO

4.3.2 光催化剂对有机物的催化降解效果

(1)不同光催化剂的降解效果

取标准甲基橙溶液 200ml 放入 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 1g，调节 pH=6 放入紫外灯箱中搅拌 X 个小时后，测量其甲基橙溶液的吸光度。其中 A₁ 是钛酸四丁酯涂覆一次的高岭土、A₂ 是钛酸四丁酯涂覆二次的高岭土、A₃ 是钛酸四丁酯涂覆三次的高岭土、A₄ 是钛酸四丁酯涂覆 4 次的高岭土、B 钛酸四丁酯涂覆一次的膨润土、C 是钛酸四丁酯涂覆一次的硅藻土、S 是人工合成纳米二氧化钛。

表 4-2 各复合光催化剂降解甲基橙效果表

Tab. 4-2 Lists of diversified

标号 \ 时间	0.5h	1h	2h	12h	1D
A ₁	17.95	20.82	28.63	29.04	29.17
A ₂	51.64	53.84	57.40	57.67	58.08
A ₃	60.14	60.68	64.79	66.03	66.30
A ₄	60.41	60.95	65.34	66.58	66.99
B	46.58	46.97	52.33	53.57	54.66
C	44.38	45.07	47.81	48.63	49.18
S	43.97	44.79	45.62	46.99	47.67

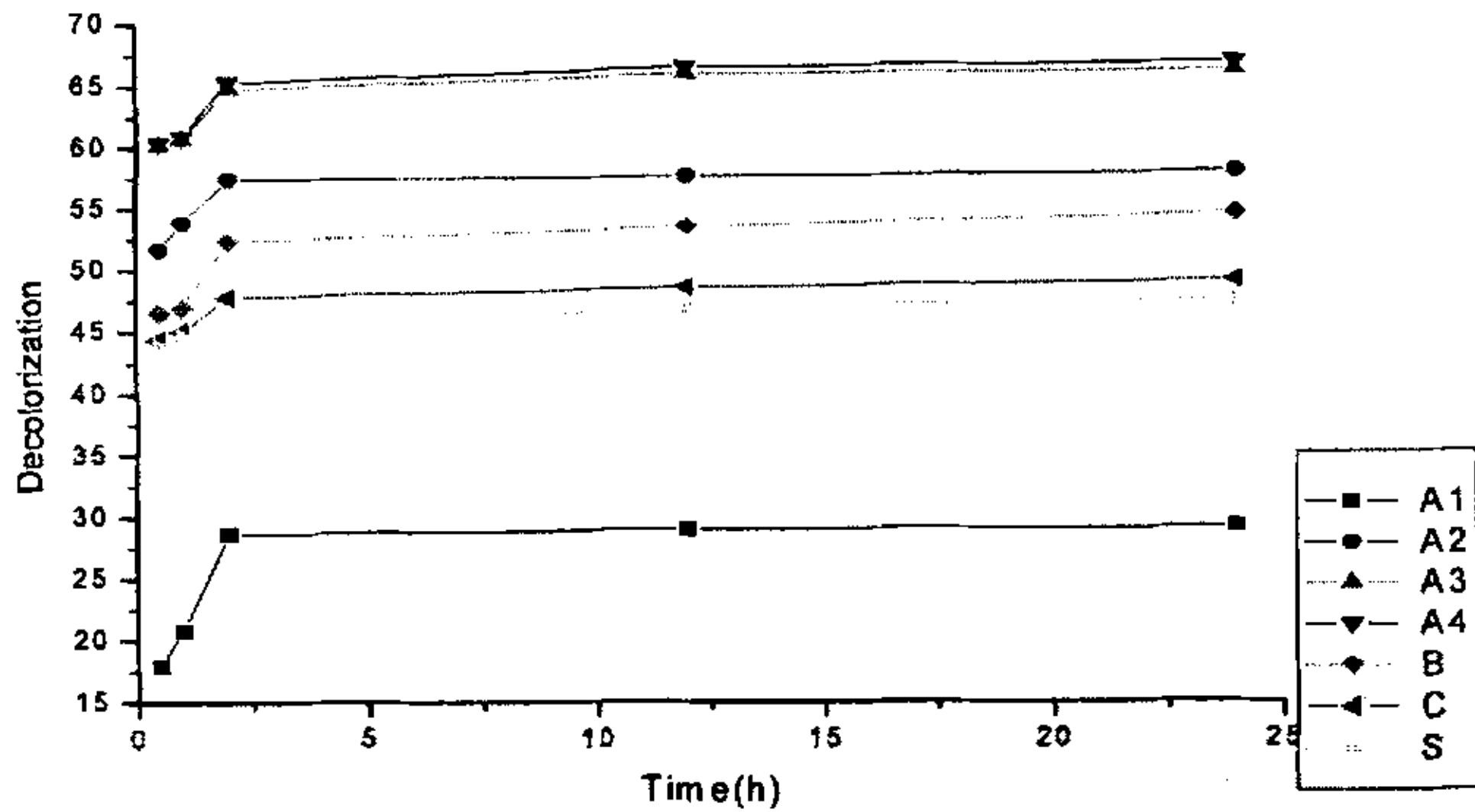


图 4-2 试样光催化效果曲线图

Fig.4-2 Photoability of the composites

如表 4-2 所示，A₃ 和 A₄ 的降解效果比较好，但是从图 3-4 所示 TiO₂ 在片状高岭石的周围团聚，与图 3-3 相比，在涂覆在高岭石的表面没有很大的变化，降解效果变化主要是由于增多的团聚 TiO₂ 的光催化效果，我们主要的研究目标是涂覆 TiO₂ 的粘土，所以后面的实验我们以 A₃ 为主要的复合光催化降解试样。

(2) 溶液初始 pH 值对甲基橙脱色率的影响

取标准甲基橙溶液 200ml 放入 800ml 的烧杯中，改变甲基橙溶液的初始 pH 值，同时加入光催化剂 A₃1g，放入紫外光催化反应装置中磁力搅拌器高速搅拌，测量光催化反应后的甲基橙溶液的吸光度，表 4-3 为不同反应时间下计算出的甲基橙的脱色率。

表 4-3 溶液初始 pH 值对甲基橙脱色率的影响

Tab. 4-3 The effect of initial pH value on the rate of methyl orange

pH	2	3	5	7	10
10min	30.97	24.75	18.44	22.94	23.55
20min	56.65	43.46	31.42	38.15	39.47
30min	77.84	59.94	41.57	49.27	52.90
40min	92.46	72.41	50.69	59.46	64.41
60min	97.56	89.51	58.41	65.11	78.62

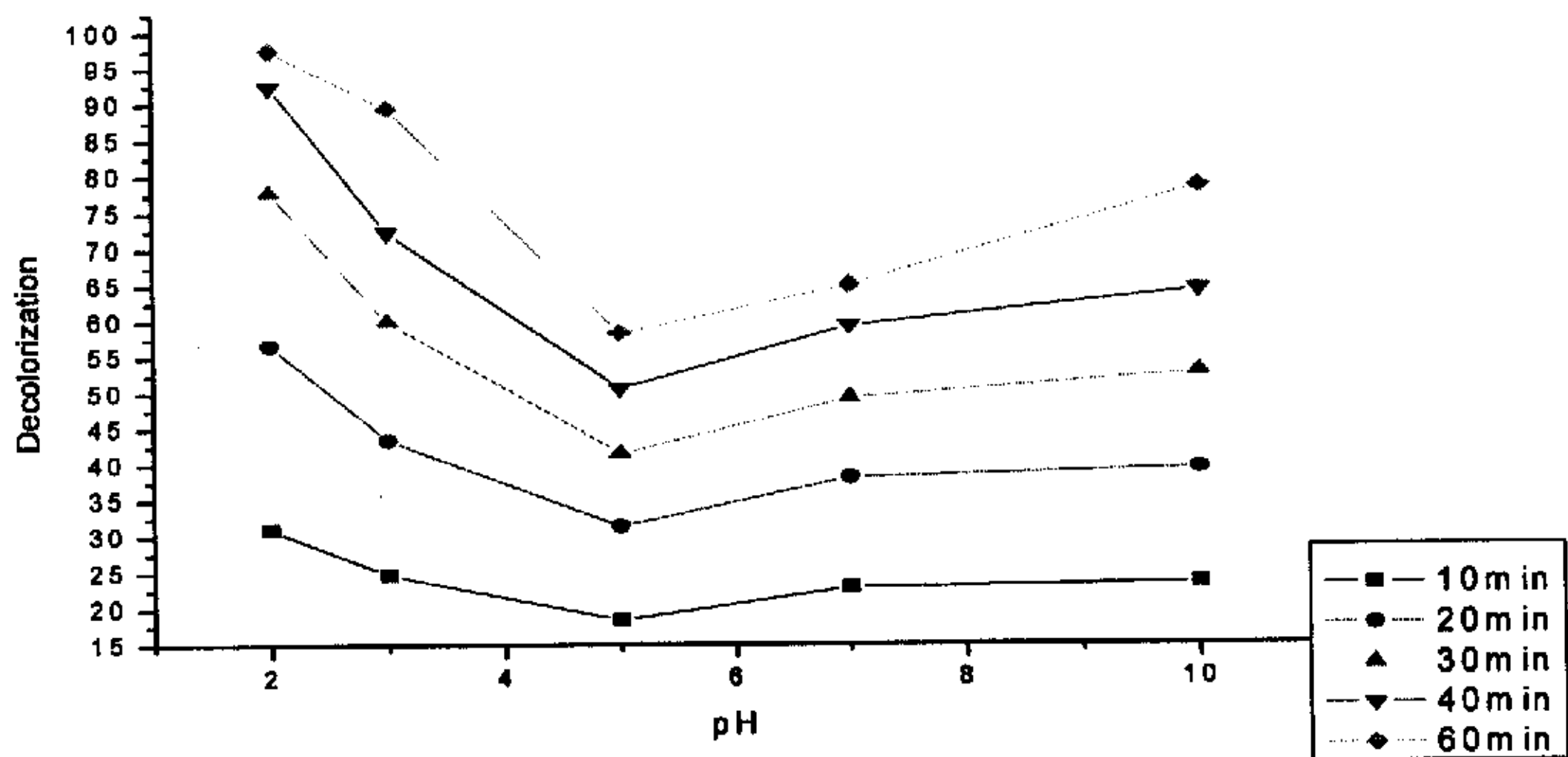


图 4-3 溶液初始 pH 值对甲基橙脱色率的影响

Fig.4-3 The effect of initial pH value on the rate of methyl orange

溶液的初始 pH 值直接影响催化剂表面所带电荷的性质和污染物的催化剂表面的吸附行为。因此光催化氧化反应的较高速率出现在低 pH 值区、高 pH 值区还是中性区都是可能的。从图 4-3 可以得出，甲基橙溶液在酸性条件下脱色最快，随 pH 值的升高，脱色率呈下降的趋势，但当 pH 值大约 7 左右脱色率开始回升。最终得出 pH=2 时，降解率最高。

这可以从光催化氧化的机理来解释： $\text{HO}\cdot$ 是重要的活性物质，具有很强的氧化能力，在光催化氧化反应中起主要的作用。根据半导体粒子光催化氧化反应机制，在酸性介质中， $\text{HO}\cdot$ 是通过 H^+ 与被吸附在 TiO_2 表面上的氧俘获，相继发生一系列反应；在碱性介质中， TiO_2 表面的 OH^- 逐渐增多，活性物质 $\text{HO}\cdot$ 是由 H^+ 于 TiO_2 表面吸附的 OH^- 反应生成，即 OH^- 在 TiO_2 表面吸附位置对产生 $\text{HO}\cdot$ 来说是活性部位， OH^- 基团的数目多，使得 $\text{HO}\cdot$ 的生成量增多。因此，虽然甲基橙的光催化降解率在 pH 值低和高的情况下都会出现较大的值，但是在低 pH 值对光降解更有利。

(3) 甲基橙初始浓度的影响

取不同浓度甲基橙溶液 200ml 放入 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 A_31g ，放入紫外灯箱中搅拌后，测量其后的甲基橙溶液的吸光度，表 4-4 为不同反应时间的甲基橙的脱色率。

表 4-4 不同初始浓度时甲基橙脱色率

Tab.4-4 MO decolonization amount of different initial concentration

反应时间	初始浓度	10mg/L	15mg/L	20mg/L	25mg/L	30mg/L
脱色率	10min	34.70	31.07	28.75	23.84	19.93
	30min	60.14	57.83	56.77	55.31	54.73
	60min	60.68	60.49	60.37	60.11	59.87
	120min	64.79	63.17	63.95	63.57	63.49
	0.5day	66.03	66.09	66.17	65.65	65.54
	1day	66.30	66.31	67.09	66.33	66.20

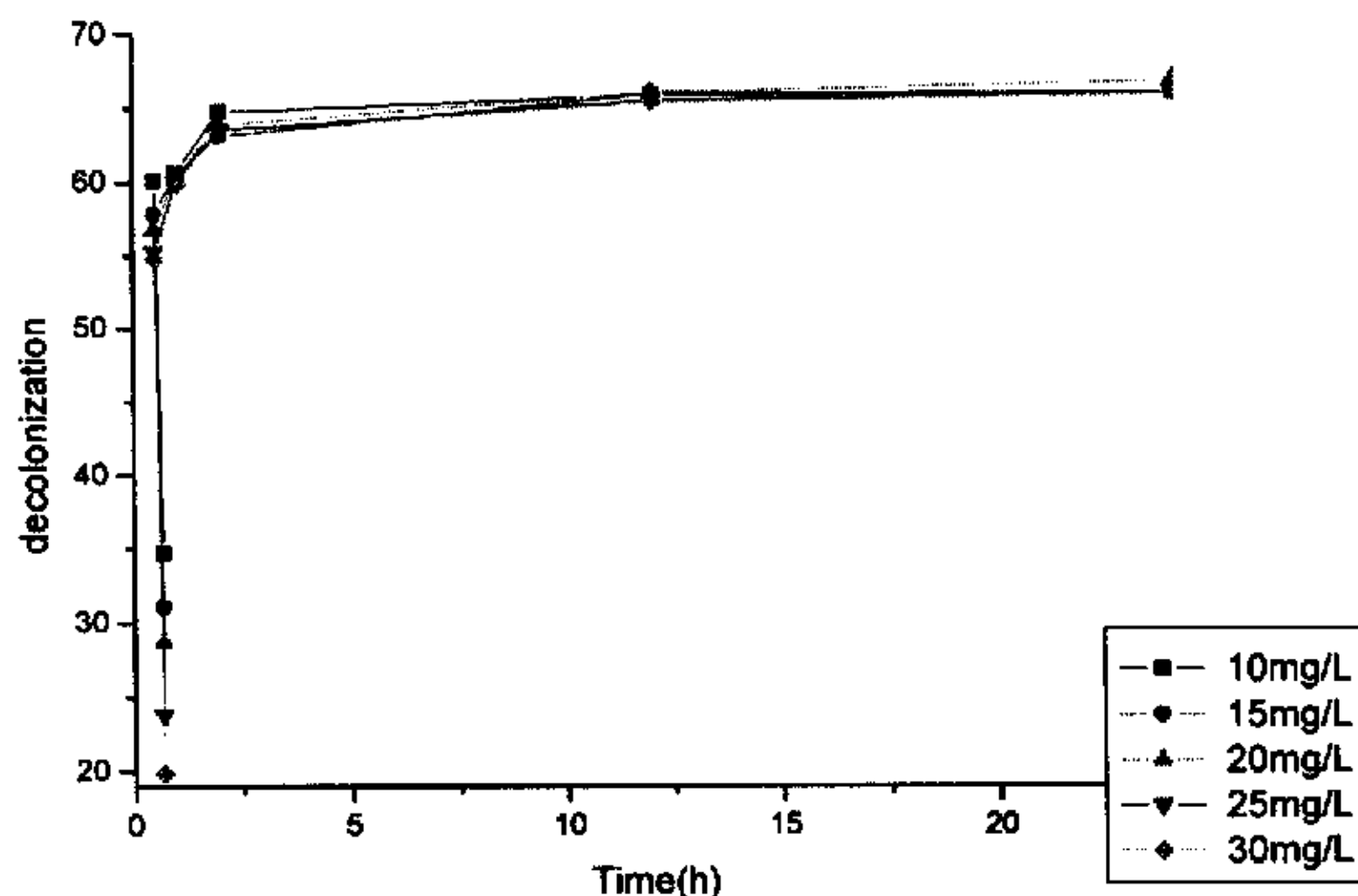


图 4-4. 溶液初始浓度对甲基橙反应量的影响

Fig.4-4. The effect of initial concentration on the amount of MO decolorization

本实验取样间隔时间均匀, 因此一定时间内的反应量等于单位时间的反应量。由图 4-4 可以看出, 甲基橙溶液初始浓度不同, 单位时间的反应量就不相同, 而且初始浓度越高, 单位反应时间的反应量越多, 但当初始浓度超过 20mg/L 后, 单位时间的反应量基本不变。可能的原因是: 甲基橙的浓度影响吸附量的大小, 随着浓度的增加, 吸附量也不断增大, 使吸附逐渐趋于饱和; 当浓度到达一定值以后, 吸附趋于饱和, 更多的溶质被吸附在催化剂表面导致活性部位减少, 再增大浓度对单位时间的反应量不会产生影响。因此, 光催化氧化常用于处理比较低浓度的溶液。但是在实际应用中, 应从处理工艺、经济和效率等角度综合考虑, 选择适当的溶液初始浓度。初始浓度过低, 尽管溶液去处快, 但是污染物总去除量低, 不能充分发挥光催化反应体系的降解能力; 初始浓度过高, 反应时间又会相应的延长。

(4) 反应时间的影响

取标准甲基橙溶液 200ml 置于 800ml 的烧杯中, 同时加入光催化剂 A_3 1g, 放入紫外光催化反应装置中用电磁搅拌器高速搅拌 3 个小时后, 测量残余甲基橙溶液的吸光度, 并计算出其脱色率如表 4-5 所示。

图 4-5 显示, 试样 A_3 对甲基橙的降解效果随着反应时间的延长而增强, 但超过 2 小时后随时间变化的不是很明显, 所以综合实验效果与进度的要求, 最后选取 2 小时为标准反应时间。

表 4-5 不同反应时间下试剂的光活性表

Tab.4-5 Photoactivities of the kaolin/ TiO₂ in different time

时间 (h)	1/6	0.25	0.5	1	2	3	5	12
A	0.312	0.299	0.291	0.287	0.257	0.255	0.253	0.248
脱色率 (%)	57.26	59.04	60.14	60.68	64.79	65.07	65.34	66.03

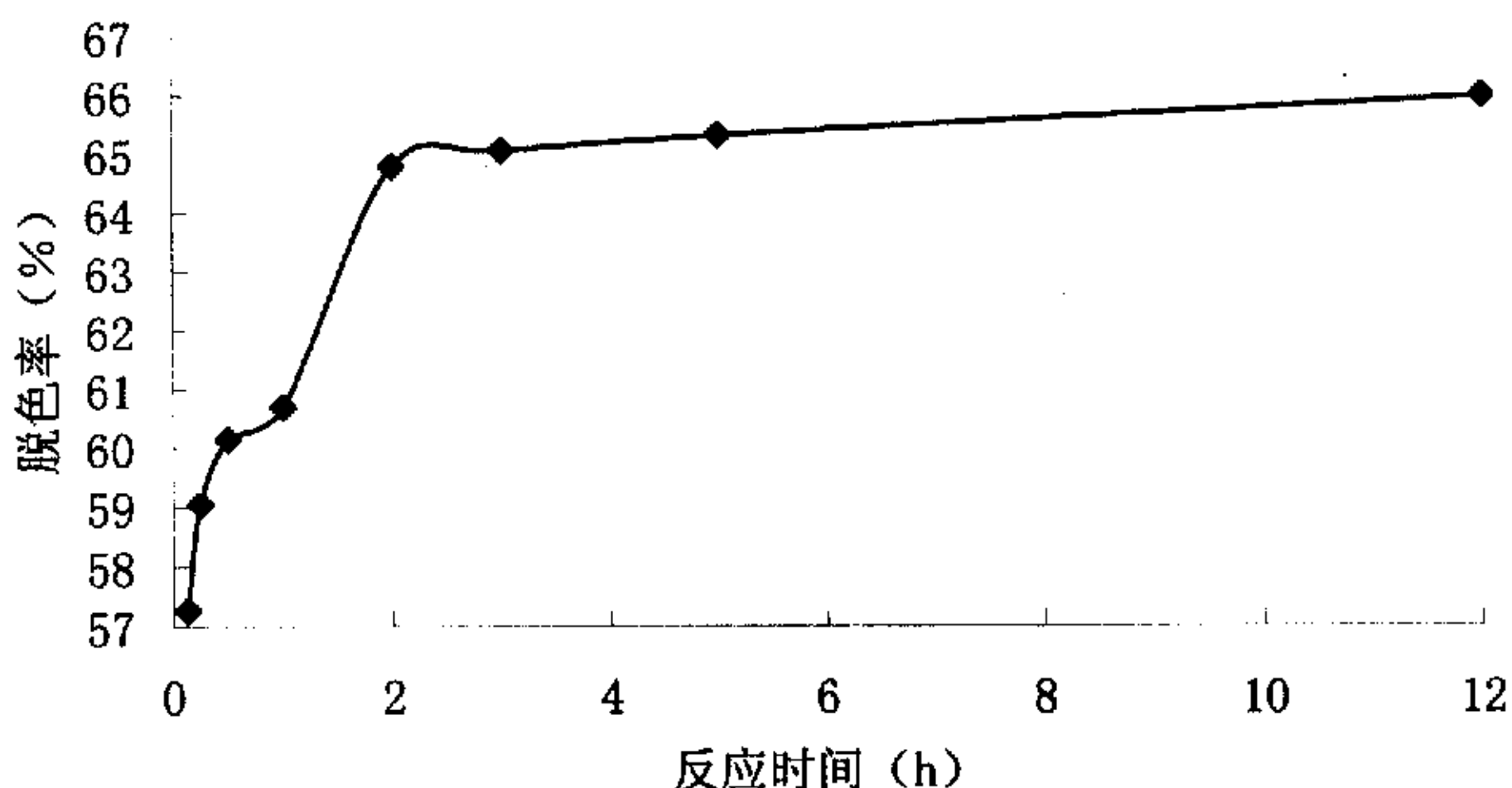


图 4-5 不同反应时间下试剂的光活性图

Fig. 4-5 Photoactivities of the kaolin/ TiO₂ in different time.

(5)光催化剂用量的影响

取 200ml 标准溶液于烧杯中，分别取 A₃ 0.2g、0.5g、0.8g、1.0g、1.2g 和 1.5g，在紫外光催化反应装置中，搅拌 2 小时，然后测量搅拌后溶液的吸光度 A，计算出其脱色率如表 4-6。

表 4-6 光催化剂用量影响效果表

Tab. 4-6 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂

A ₃ 用量 (g/L)	1	2.5	4	5	6	7.5
A	0.315	0.295	0.273	0.257	0.255	0.254
脱色率 (%)	56.85	59.59	62.61	64.79	65.07	65.21

图 4-6 显示试样 A₃ 对甲基橙的降解效果随着催化剂用量的增加而变好，在 A₃ 使用量超过 1g 后，脱色率没有很明显的提高。产生这种现象的原因是，当 A₃ 使用量过小时，光源产生的光电子不能被完全转化为化学能，使得光电子能量没有得到充分利用；适当增加催化剂用量，就能产生更多的活性物种，

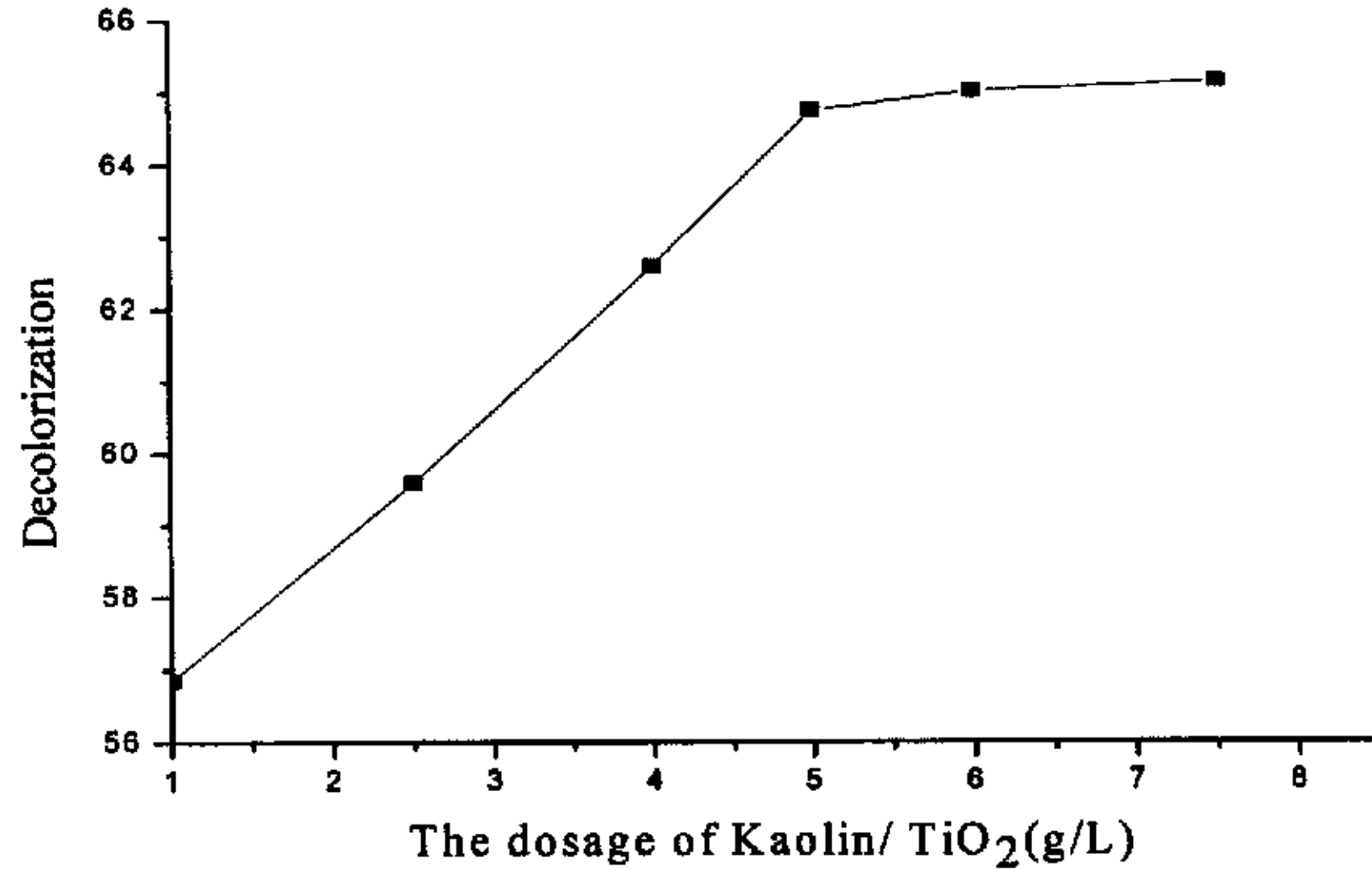


图 4-6 催化剂用量影响效果图

Fig. 4-6 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂

增大反应的固-液接触面，加快光催化降解的反应速率；但是当 A₃ 的添加量过多时又会造成颗粒间对光屏蔽散射作用，影响溶液的透光率而损失光能，所以 A₃ 的添加量过少和过多都会影响到光催化反应速率。因此，适当的光催化剂投加量是光催化反应的一个至关重要的因素。A₃ 的投加量为 1g 足以满足本实验的要求。

(6)光照效果的影响

我们可以调节实验液面与紫外灯管的高度来调节紫外光照效果。取标准甲基橙溶液 200ml 置于 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 A₃1g，放入紫外光催化反应装置中的磁力搅拌器上高速搅拌 2 个小时后，测量其后的甲基橙溶液的吸光度，并计算出其脱色率如表 4-7 所示。

表 4-7 光催化剂最佳光照效果表

Tab. 4-7 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂

高度 (cm)	5	10	15	20	25	30
A	0.355	0.339	0.296	0.257	0.286	0.354
脱色率 (%)	51.37	53.56	59.45	64.79	60.82	51.51

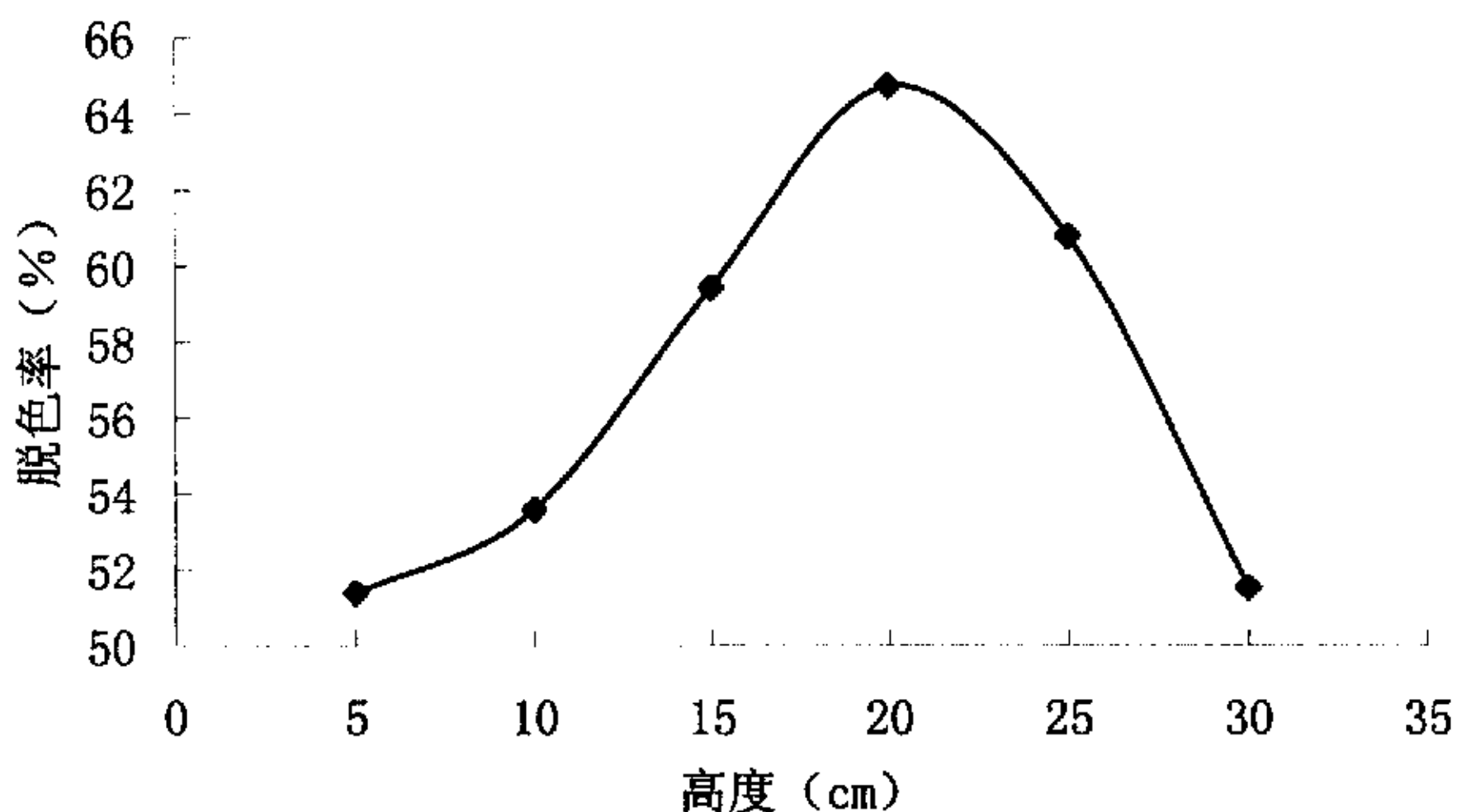


图 4-7 光照效果催化效果图

Tab. 4-7 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂

图 4-7 显示试样 A₃ 对甲基橙的降解效果随着液面与紫外灯管距离的变化而变化，距离为 20cm 时反应效果最好，所以综合实验效果与进度的要求，最后液面距离为 20cm 为标准实验的距离。

(7) 外加牺牲氧化剂

为了提高光催化降解有机污染物的速率和效率，通过加外加氧化剂抑制电子与光致空穴的复合是一条重要的途径^[56]。在加入 1.0gA₃ 的 200ml 10mg/L (A=0.730) 的甲基橙溶液，分别加入 H₂O₂ 和安替福民各 5ml，放在紫外灯灯箱中，搅拌 0.5h，然后测量其吸光度 A 分别为 0.243 和 0.035，重复实验得出相同的结果，表明安替福民的效果要好于双氧水。

(a) 安替福民用量影响

取标准甲基橙溶液 200ml 放入 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 A₃1g，加入安替福民 Xml，放入紫外光催化反应装置的磁力搅拌器高速搅拌 2 个小时后，测量其后的甲基橙溶液的吸光度，并计算出其脱色率如表 4-8 所示。

表 4-8 安替福民使用效果表

Tab. 4-8 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂ by NaOCl

安替福民用量(ml)	0	1	2	5	10	15	18	20
A	0.257	0.235	0.211	0.167	0.083	0.024	0.023	0.022
脱色率 (%)	64.79	67.81	71.10	77.12	88.63	96.71	96.85	96.98

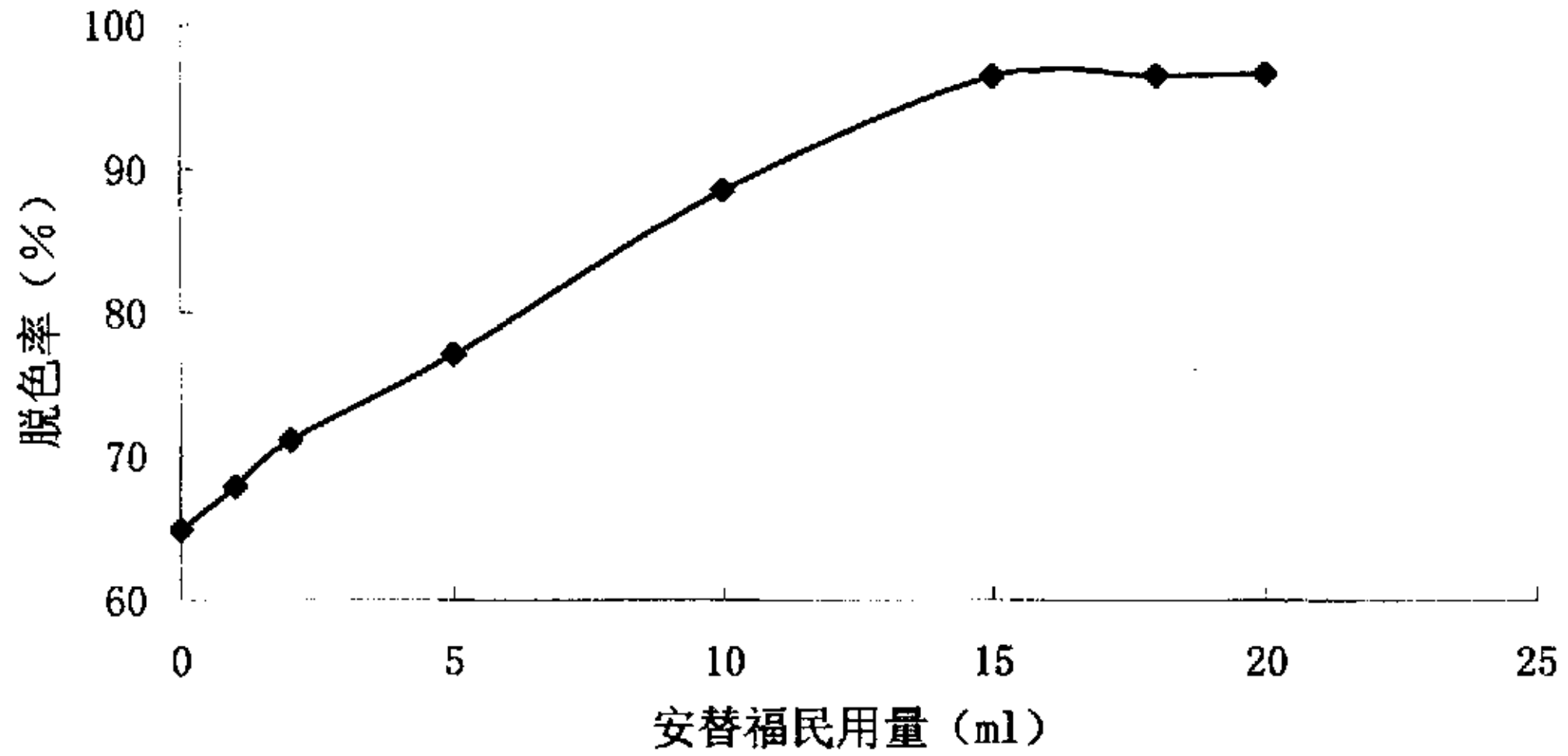


图 4-8 安替福民使用效果图

Fig. 4-8 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂ by NaOCl

图 4-8 显示试样 A₃ 对甲基橙的降解效果随着安替福民使用量的增加而变好，当添加量超过 15ml 后脱色率变化不是很明显，所以综合实验效果与经济的要求，添加量控制为 15ml。

(b) 安替福民对光催化反应时间的影响

在加入 1.0gA₃ 的 200ml 10mg/L (A=0.730) 的甲基橙溶液，加入安替福民 15ml，放入紫外光催化反应装置的磁力搅拌器高速搅拌 2 个小时后，得到的甲基橙溶液脱色率如表 4-9 所示。

表 4-9 添加安替福民使用不同时间反应效果表

Tab.4-9 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂ by NaOCl

反应时间 (min)	0	5	10	20	30	60	120
A	0.311	0.154	0.072	0.041	0.035	0.024	0.021
脱色率 (%)	57.40	78.91	90.14	94.38	95.34	96.71	97.13

图 4-9 显示试样 A₃ 对添加安替福民的甲基橙的降解效果随着反应时间的增加而变好，当反应时间超过 1h，甲基橙脱色率变化不大，最佳的反应时间为 1h。

安替福民在光催化氧化过程中所起的作用比较复杂，安替福民对复合催化剂光催化性能的影响机理可能与其对 TiO₂ 的影响机理相似。在安替福民浓度较低时，光催化性能的提高归因于羟基形成量的增加。首先是安替福民可以

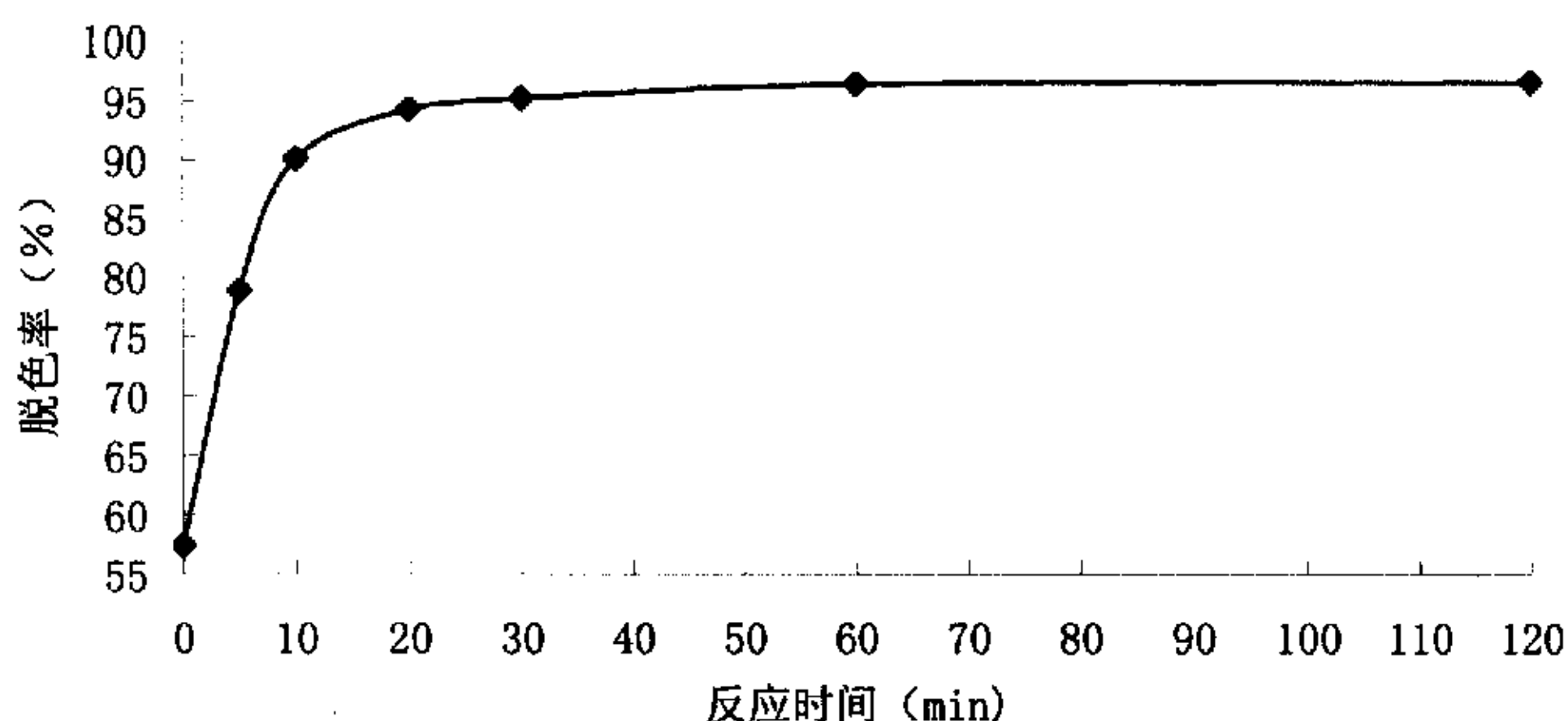


图 4-9 降解效果随时间变化图

Table 4-9 Photocatalytic degradation of the Kaolin/ TiO₂ by NaOCl

直接或者间接充当光致电子的俘获体；其次安替福民可以直接产生羟基。当安替福民浓度较高时，吸附于光催化剂表面的安替福民不仅可以造成安替福民与有机污染物在光催化剂表面的竞争，而且可以减少生成与光催化剂的表明上的·OH 或俘获光致空穴，进而抑制·OH 的形成，没有达到提高甲基橙溶液脱色率的效果。因此，对于复合光催化剂，适量的安替福民可以加速光催化氧化反应的速率和效率，为了保持较好的安替福民利用率，需要根据污染物的种类、浓度等实际情况来确定安替福民的用量。本实验中认为安替福民使用的最佳值为 15ml。

(8) 排除其他因素的影响

本实验使用的恩施煅烧高岭土颗粒细微，具有较大的残缺表面，层间结合力较弱，并且存在着层内结构不饱和填充扭曲，具有较大的表面积，容易吸附有机物。为了排除纳米复合光催化剂中基体高岭土自身的吸附效果对光催化脱色效果的影响，实验取标准甲基橙溶液 200ml 放入 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 A₃1g，放入紫外光催化反应装置中避光密封隔绝空气搅拌 3 个小时后，测量其后的甲基橙溶液的吸光度为 0.659，避光绝氧陈化 24 小时后测得吸光度为 0.655。在完全绝氧避光的条件下，将很能发生光催化氧化，此时甲基橙吸光度的变化完全是由于高岭土基体对甲基橙吸附而产生，但是变化很小。然后在溶液中然后加入安替福民 15ml，置于紫外光催化反应装置中搅拌 1h，测得吸光度为 0.023，考虑到误差的影响，排除了高岭土基体的本身的吸附作用对复合材料光降解的影响。

4.3.3 光催化剂的回收利用

本实验为了降低复合光催化剂的降解甲基橙的单位成本，考察其反复利用的可行性，我们取标准甲基橙溶液 200ml 置于 800ml 的烧杯中，同时加入光催化剂 A_3 1g，加入安替福民 15ml，放入紫外光催化反应装置的磁力搅拌器高速搅拌 2 个小时后，将降解过的甲基橙溶液离心（3000 转/分）分离，收集降解后残留物 323K 烘干陈化 12h，充分碾细后，在 773K 下煅烧 2.5h 得到产物 A_3^1 ，使用电子天平称重得到 0.93g，其回收率为 93%。将 $1gA_3^1$ 重复上述条件下的光催化降解甲基橙实验，将得到残留物以上述方法回收，依次得到产物 A_3^2 、 A_3^3 、 A_3^4 和 A_3^5 ，其质量分别为 0.93、0.92、0.91 和 0.92，。其在最佳条件下对甲基橙的降解率如表 4-10 所示：

表 4-10 试样回收利用效果表

Tab.4-10 The effect of the callbacked

试样	A_3	A_3^1	A_3^2	A_3^3	A_3^4	A_3^5
A	0.024	0.083	0.141	0.183	0.203	0.294
脱色率 (%)	96.71	88.63	80.68	74.93	72.19	59.73
回收率 (%)		93	93	92	91	92

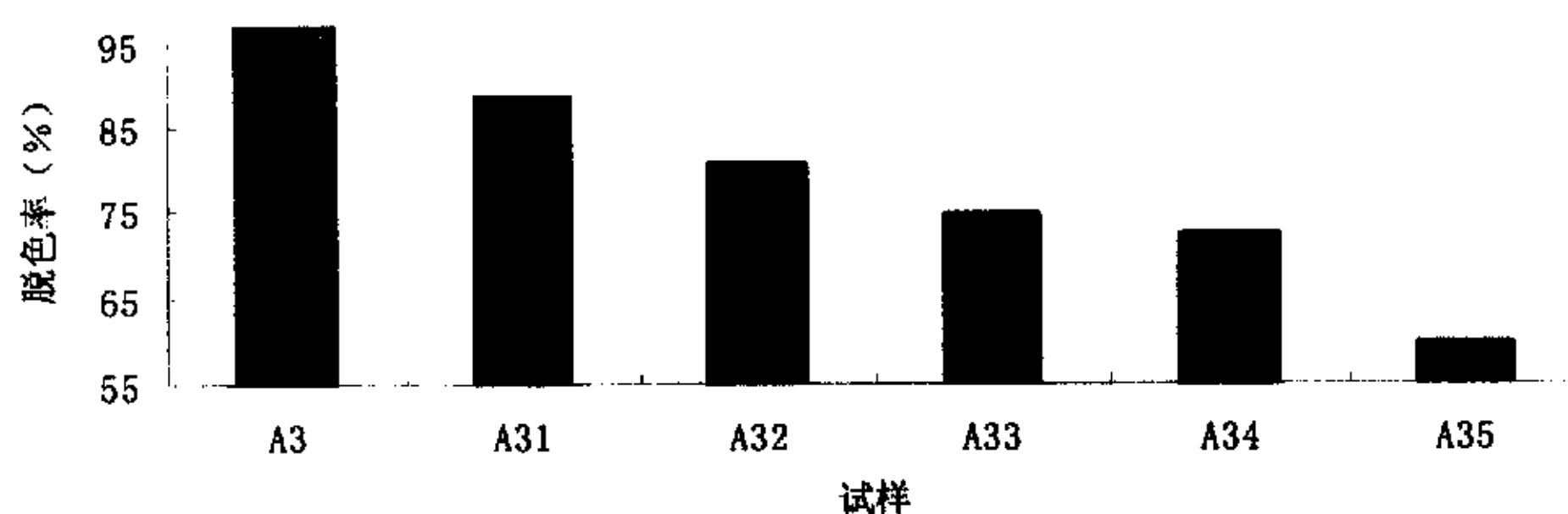


图 4-10 试样回收效果图

Fig.4-10 The effect of the callbacked

由图 4-10 得知光催化复合材料有一定回收利用效果，但是其对甲基橙的光催化效果依次递减，在重复使用 4 次以后还有一定的降解效果。因此我们研制的纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料有很好的回收效果，其平均回收率达到 92%，回收方法简单，而且回收产物经过处理后也有很好的光催化氧化性能。

4.3 小结

本章对偶氮染料中的甲基橙作为试验研究的对象，利用现有实验条件，进行了光催化降解实验研究。同时本章主要研究光催化复合材料类别、pH、甲基橙初始浓度、光催化降解反应时间、光催化剂用量、光照条件、外加牺牲氧化剂等对我们研制的纳米 TiO_2 /高岭土光催化复合材料对甲基橙的光催化降解性能的影响。

- (1)各因素对甲基橙的光催化降解作用都有较大的影响；
- (2)溶液 pH 值对甲基橙的脱色速率影响较大，酸性条件下的脱色率远大于中性和碱性条件下的脱色率；
- (3)溶液的初始浓度越高，光催化降解的单位时间内的反应量就越高，因此在工业应用中应充分考虑到降解效率与降解总量等各个因素，以达到更好的处理效果；
- (4)合适的光催化剂的使用量是一个很重要的因素，但是在实际工业应用中，应考虑反应速率、经济成本等各种因素，必须确定一个合理的光催化剂单位使用量；
- (5)复合光催化剂光催化降解效率随时间的延长而升高，但是时间越长，降解效率的增加变得越来越缓慢；
- (6)实验排除了高岭土本身的吸附作用对光催化降解作用的干扰，证明实验结果确实是由复合材料光催化降解甲基橙所得到的；
- (7)本实验研制的纳米 TiO_2 /粘土复合材料具有较好的回收重复利用性。

单纯的 TiO_2 在甲基橙溶液中容易团聚，形成较大的结晶聚合体，降低了其光催化氧化的效能，而且回收难度大平均回收率小于 50%；纳米 TiO_2 /膨润土（硅藻土）复合光催化剂悬浮在甲基橙溶液中，很难沉降，传统的沉降和抽滤都不能有效的分离回收，采用高速离心分离后的回收率也很难达到 50%，而纳米 TiO_2 /高岭土复合光催化剂的在 3000 转/分的离心沉淀机 2 分钟离心分离就可以达到平均 92% 的回收率，其回收再利用的效果明显强于我们制备的其它光催化剂。

总之，我们合成的纳米 TiO_2 /粘土复合材料在光催化处理甲基橙的效果比较显著，其光催化效果优于单纯的纳米 TiO_2 ，而且具备较好的回收利用性。通过影响因素的研究，得到很多实用性的结论，有助于进一步探索提高光催化氧化反应效率的方法与途径，对实际的废水处理也有很好的指导意义。

第五章 纳米 TiO₂/高岭土复合材料的显微结构分析

5.1 化学分析

实验选用出产于恩施的煅烧高岭土，白度为 90%，粒度 $\leq 2\mu\text{m}$ ， $45\mu\text{m}$ 的筛余小于 0.01%，水溶液中分散沉降物小于 0.13%，pH 稳定在 6-6.6 之间，粘度为 72.5%(500MPa·S)。

5.1.1 煅烧高岭土样品化学分析

成份	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
含量 (%)	51.92	44.20	0.34	0.87

5.1.2 Ti 含量分析

高岭土/纳米 TiO ₂	涂覆 1 次	涂覆 2 次	涂覆 3 次	涂覆 4 次
Ti 含量 (%)	4.49	23.43	24.50	28.15

由化学分析得知，煅烧高岭土样品中本身含有 TiO₂，但是含量较低。但是随着涂覆次数的增加，TiO₂ 含量明显增高。

5.2 高岭土/纳米 TiO₂ 复合材料的高分辨率透射电镜分析研究

为了更清楚的了解高岭土/纳米 TiO₂ 复合材料的结构与性能,改进制备方法,提高光催化效率,我们对高岭土样品、人工合成纳米 TiO₂ 及所制备的高岭土/纳米 TiO₂ 复合材料进行了高分辨率透射电镜分析研究。

5.2.1 试验仪器及方法

所用仪器为 Philips CM200 型透射电镜，该仪器装有 EDAX DX4 型 X 射线能量色散谱仪。透射电镜的加速电压为 200KV。

用超声波分散器将需要测试的粉末样品在水中分散制成悬浮液。用滴管滴几滴悬浮液在覆盖有碳加强火棉胶支持膜的透射电镜铜网上。待其干燥后,即可进行透射电镜测试。

5.2.2 试验样品

测试样品为煅烧高岭土以及用人工合成的纳米 TiO_2 分别涂覆 1~4 次制成的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料。

5.2.3 煅烧高岭土结果

(1) 试验结果

图 5-1 所示为煅烧高岭土颗粒的能量色散 X 射线 (EDX) 谱。从中可以看到,煅烧高岭土样品中含有极少量的钛和铁。EDX 谱中的碳峰产生于固定样品的支持膜。图 5-2 及图 5-4 所示为煅烧高岭土样品的透射电镜 (TEM) 照片。从照片中可以看到,多数高岭石颗粒的表面比较粗糙,而且表面结构变化较大。图 5-3 所示为图 5-2 中箭头所指的黑色颗粒的 EDX 谱。从中可以看到,高岭石中黑色颗粒主要含有 TiO_2 杂质以及少量的铁杂质。图 5-5 所示为图 5-4 中所有颗粒的 EDX 谱,其特征与图 5-1 十分相似,均代表该高岭土样品的整体特征。为了了解该高岭土样品的结晶程度,进行了选区电子衍射分析。所得到的电子衍射谱 (图 5-6) 表明该高岭土样品的结晶程度很低。为了更进一步了解高岭土样品中杂质的情况,将图 5-4 所示照片中的几个特征区域 (a、b 和 c) 在更高的放大倍数下进行分析 (图 5-7),其 EDX 谱分别如图 5-8、5-9 和 5-10 所示。从中可以看到,图 5-7 中的 a 区主要为高岭土中的铁杂质, b 区主要为 TiO_2 杂质, c 区中高岭石及杂质的含量都很低,样品支持膜中的碳元素显示出很强的峰。以上分析均表明,该高岭土的结晶程度很低,并且含有 Ti 和 Fe 杂质。

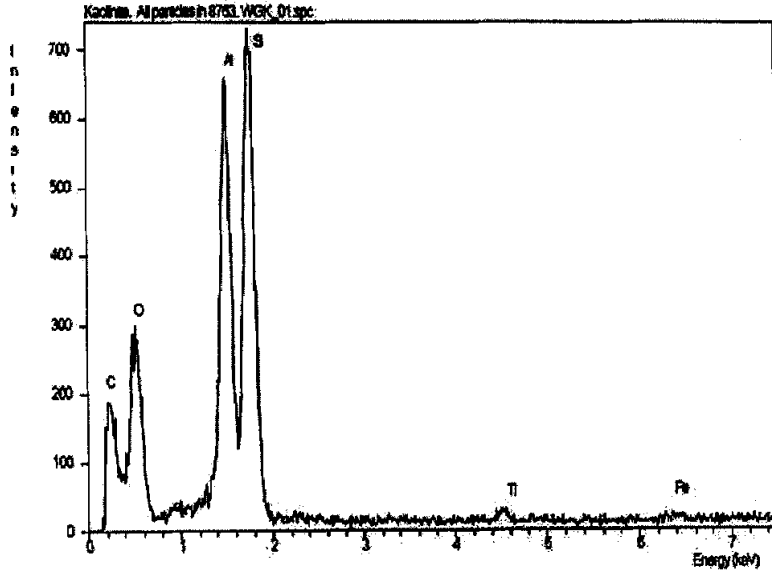


图 5-1 照片 8763 中所有颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-1 EDX spectrum from all particles in plate 8763.

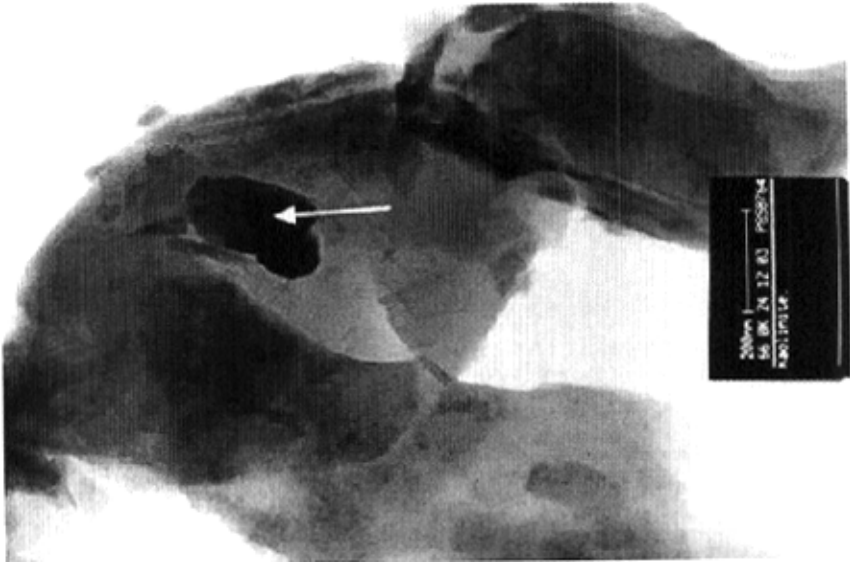


图 5-2 照片 8764，箭头所指颗粒为天然 TiO_2 矿物

Fig.5-2 Plate 8764. Arrowed particle is natural TiO_2

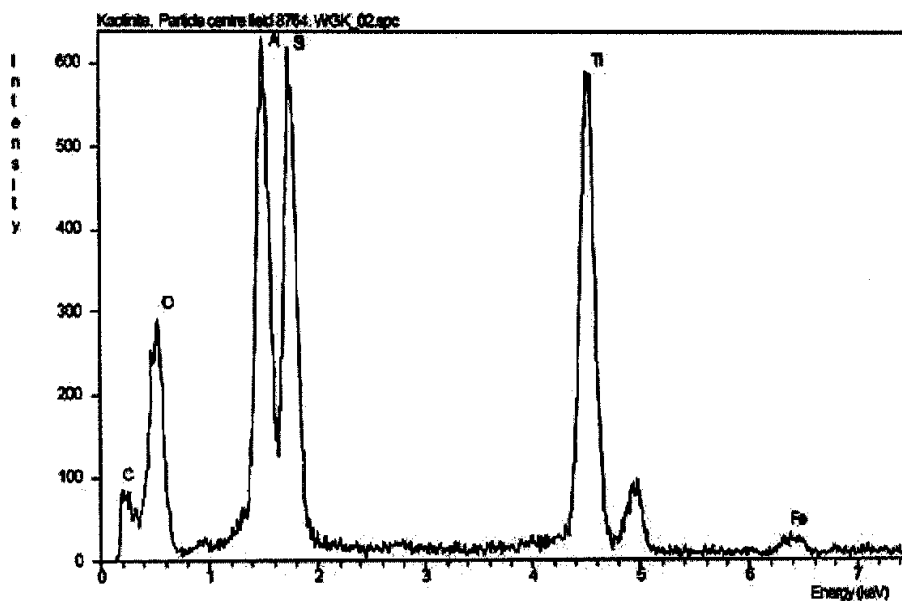


图 5-3 照片 8764 中箭头颗粒 TiO_2 的 EDX 谱图

Fig.5-3 EDX spectrum from particles arrowed in plate 8764. (TiO_2)

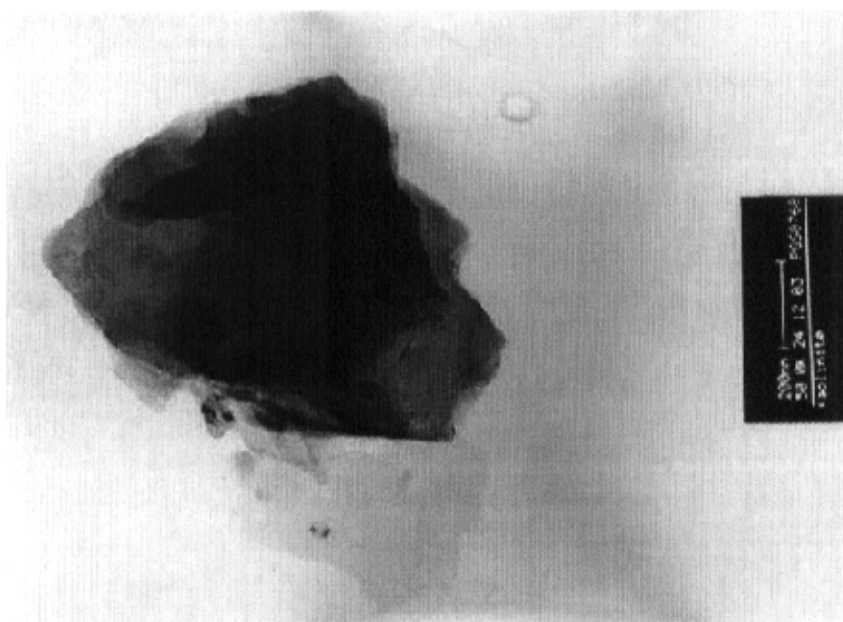


图 5-4 照片 8768 (右边为标尺)

Fig.5-4 Plate 8768. Scale bar on right.

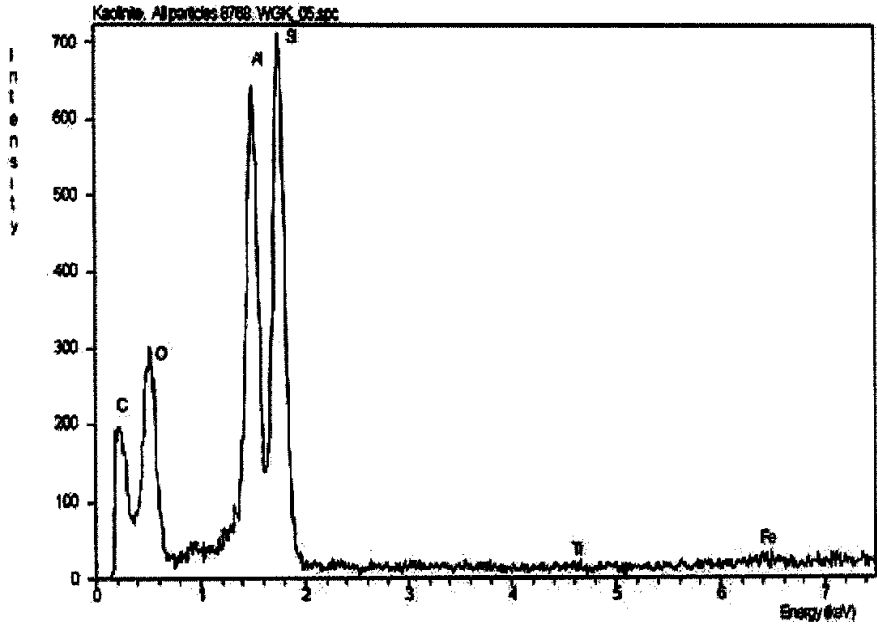


图 5-5 照片 8768 中所有颗粒的 EDX 谱图
Fig.5-5 EDX spectrum from all particles in plate 8768

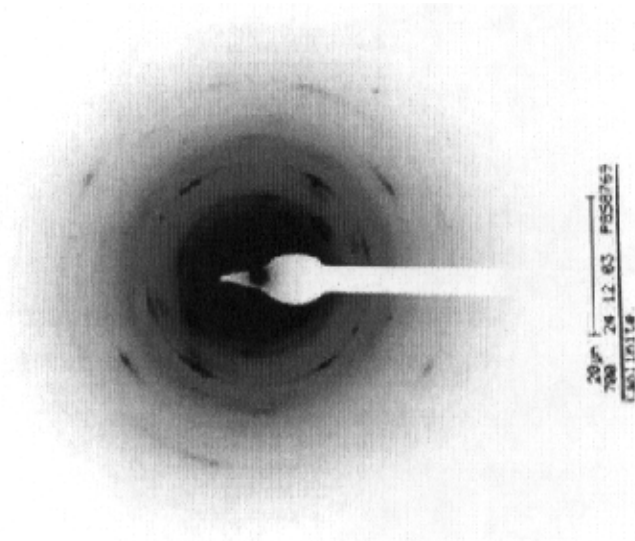


图 5-6 照片 8768 中颗粒的衍射图
Fig.5-6 SAED pattern from particles in plate 8768.

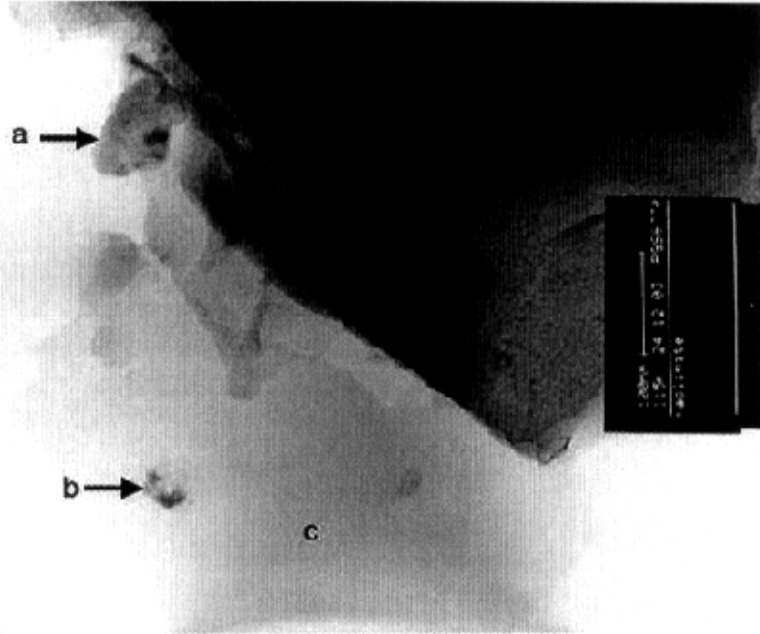


图 5-7 照片 8770 (照片 8768 中部分区域的放大倍数更高的图像)
Fig.5-7 Plate 8770.higher magnification image of region in plate 8768

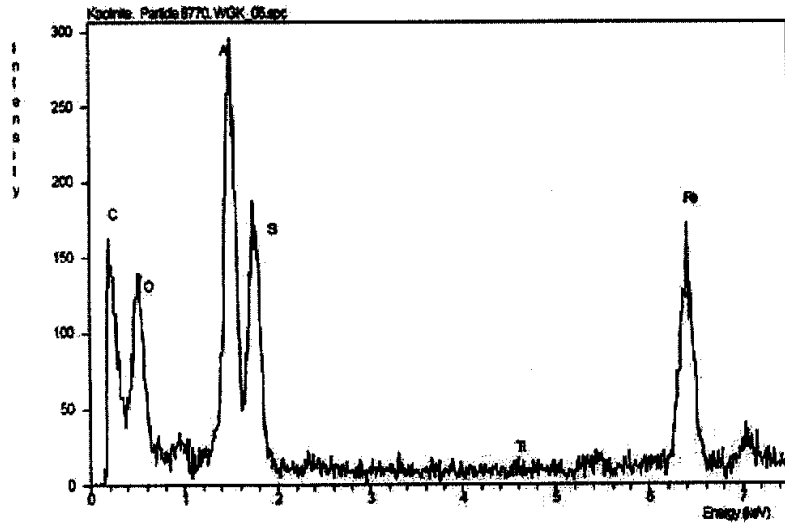


图 5-8 照片 8770 中 a 颗粒的 EDX 谱图
Fig. 5-8 EDX spectrum from particle marked a in plate 8770

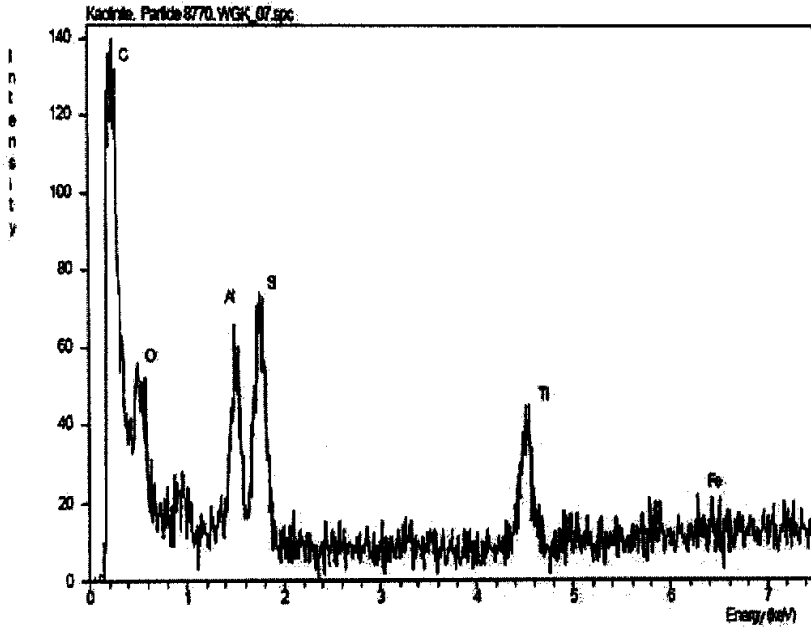


图 5-9 照片 8770 中 b 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-9 EDX spectrum from particles marked b in plate 8770.

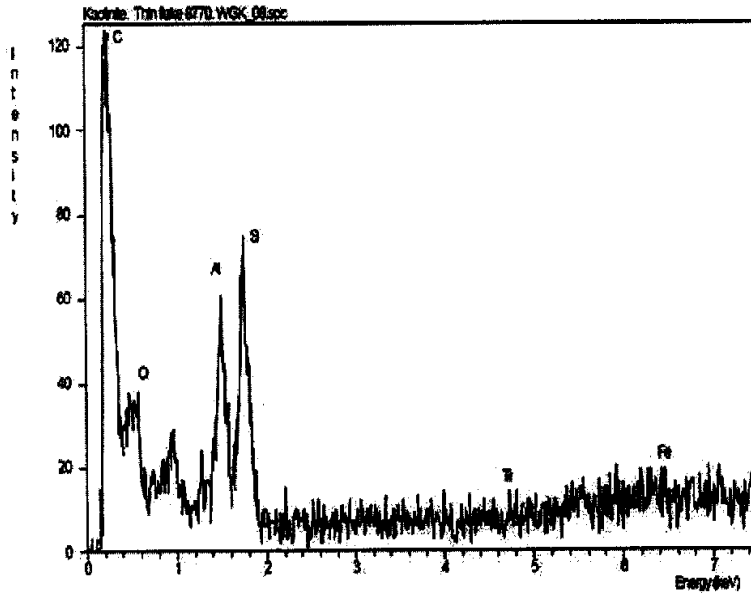


图 5-10 照片 8770 中 c 区的 EDX 谱图

Fig.5-10 EDX spectrum from region marked c in plate 8770

(2) 人工合成纳米 TiO_2

人工合成纳米 TiO_2 颗粒的 TEM 照片如图 5-11 所示，可以看到其尺寸较均匀，大部分在 15nm 左右。其 EDX 谱如图 5-12 所示，从中可以看到该样品较纯，主要含 TiO_2 。该 EDX 谱图中的 c 峰来源于样品支持膜，Cu 峰来源于样品支持铜网，基本上不含杂质。该样品的电子衍射谱（图 5-13）表明其主要是锐钛矿，且结晶度较高。

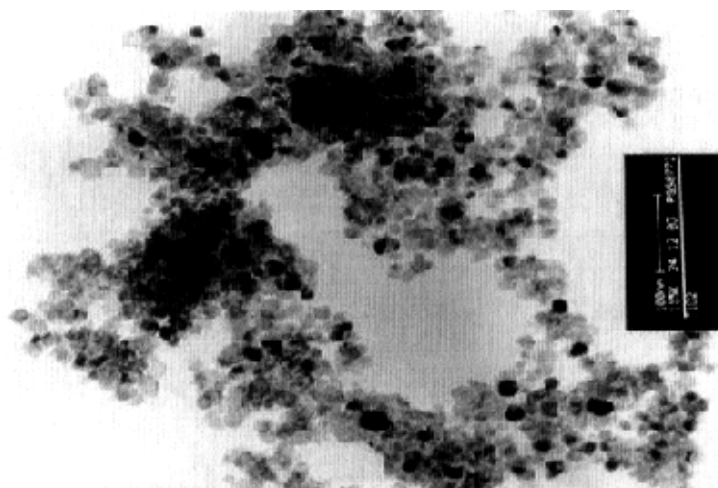


图 5-11 照片 8772

Fig.5-11 Plate 8772

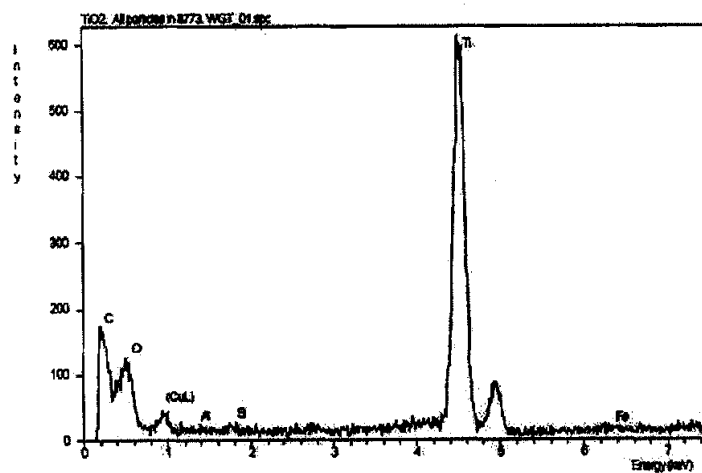


图 5-12 照片 8772 中颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-12 EDX spectrum from particles in plate 8772.

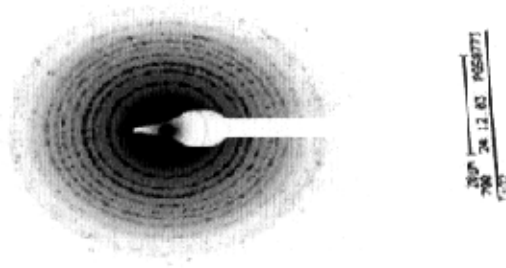


图 5-13 照片 8772 中颗粒的衍射图

Fig.5-13 SAED pattern from particles in plate 8772.

(3) 经过一次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料

经过一次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料的 TEM 照片如图 5-14 所示。图中特征区域 (1 和 2) 的对应 EDX 谱分别示于图 5-15 和图 5-16。从图中可以看到, 区域 1 主要是高岭土, 而区域 2 为较纯的 TiO_2 。从图 5-14 可以看到, TiO_2 纳米颗粒聚集成团, 吸附在高岭土的边缘或棱角处。图 5-17 所示的 TEM 照片进一步显示出 TiO_2 纳米颗粒聚团在高岭石边缘的涂覆情况。

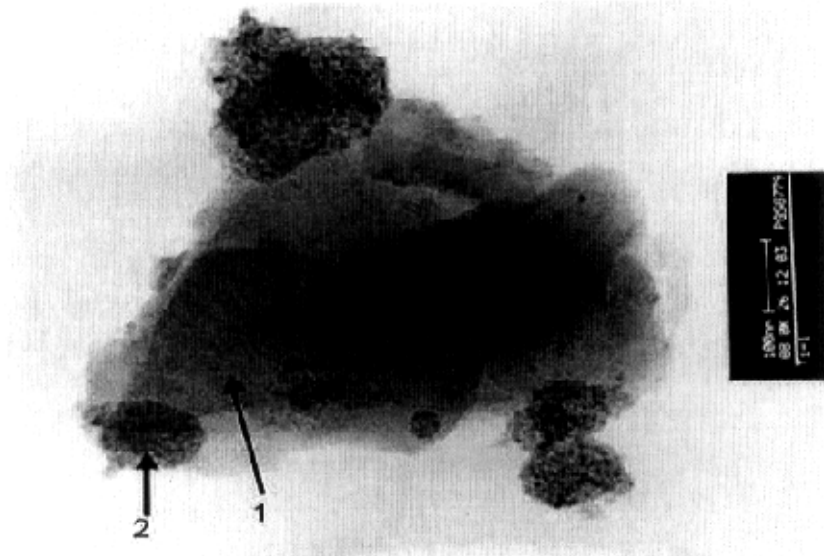


图 5-14 照片 8779

Fig.5-14 Plate 8779

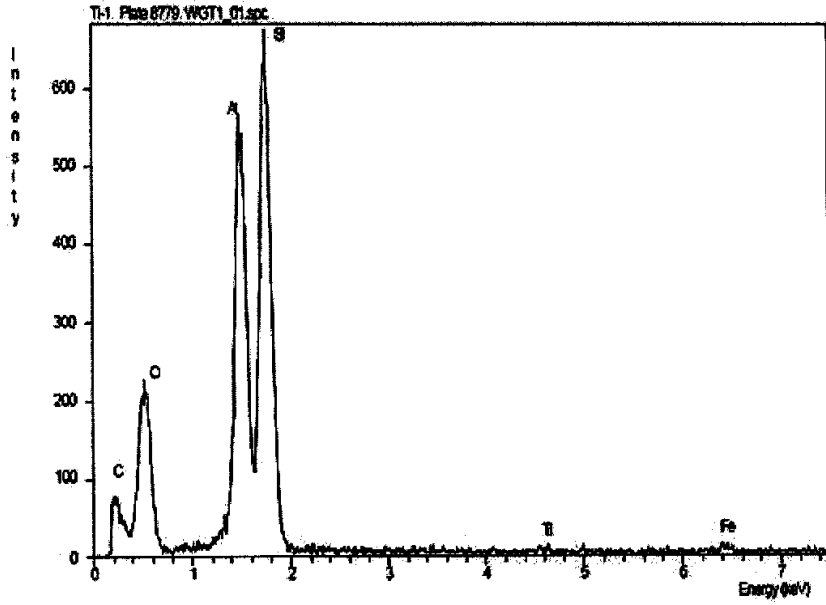


图 5-15 照片 8779 中 1 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-15 EDX spectrum of region marked 1 in plate 8779.

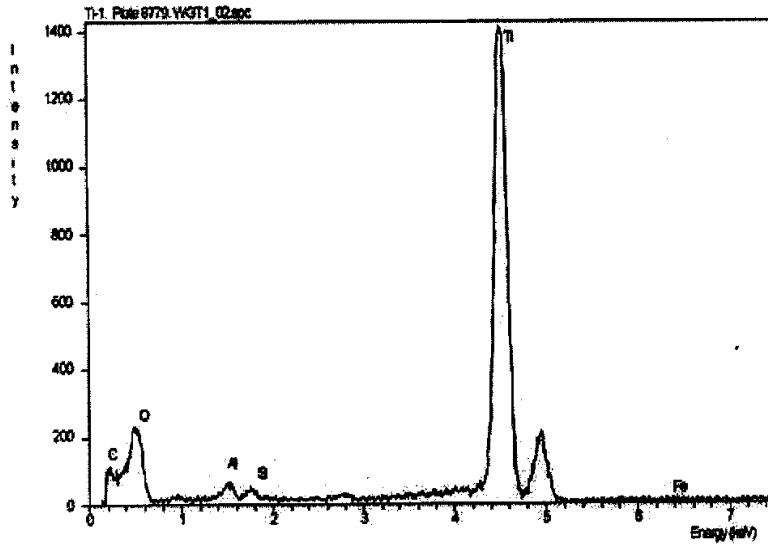


图 5-16 照片 8779 中 2 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-16 EDX spectrum of region marked 2 in plate 8779.

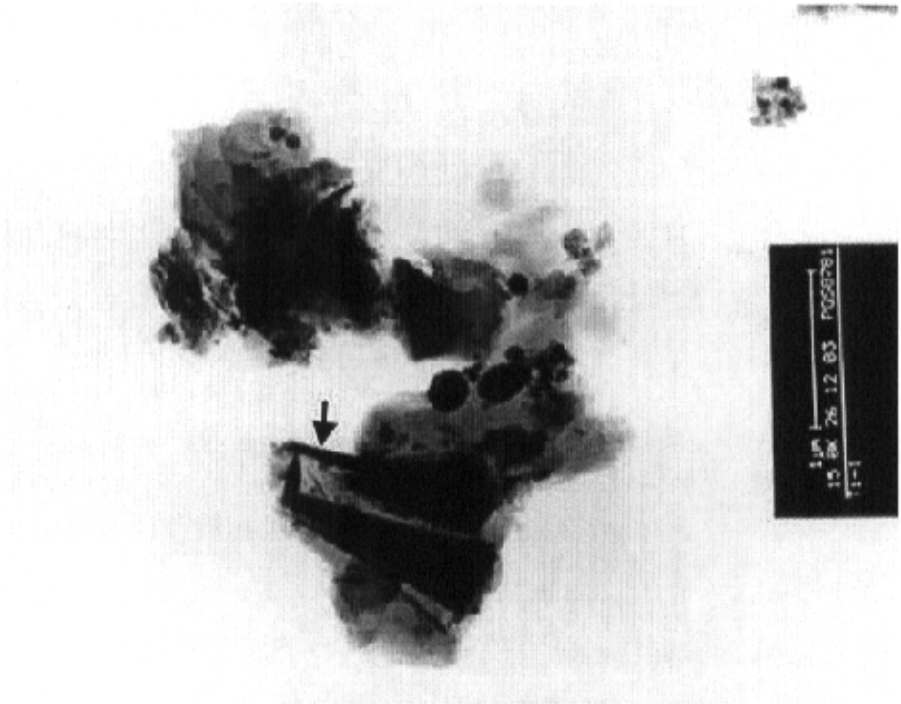


图 5-17 照片 8781

Fig.5-17 Plate 8781.

图 5-18 为表示 TiO_2 纳米颗粒在高岭石表面涂覆情况的几个特征区（1、2、3 和 4）。对应不同特征区的 EDX 谱分别如图 5-19、5-20、5-21 和 5-22 所示。其中 1 区和 3 区主要是高岭石，几乎没有 TiO_2 覆盖。2 区为 TiO_2 覆盖的高岭石，4 区主要是 TiO_2 ，几乎不含高岭石。图 5-18 表明，大部分高岭石表面（1 和 3 区）未被 TiO_2 覆盖，只有少部分高岭石的表面（2 区）被 TiO_2 纳米颗粒较均匀地覆盖。还有一些 TiO_2 纳米颗粒聚集成球团，吸附在高岭石的边缘（4 区）。

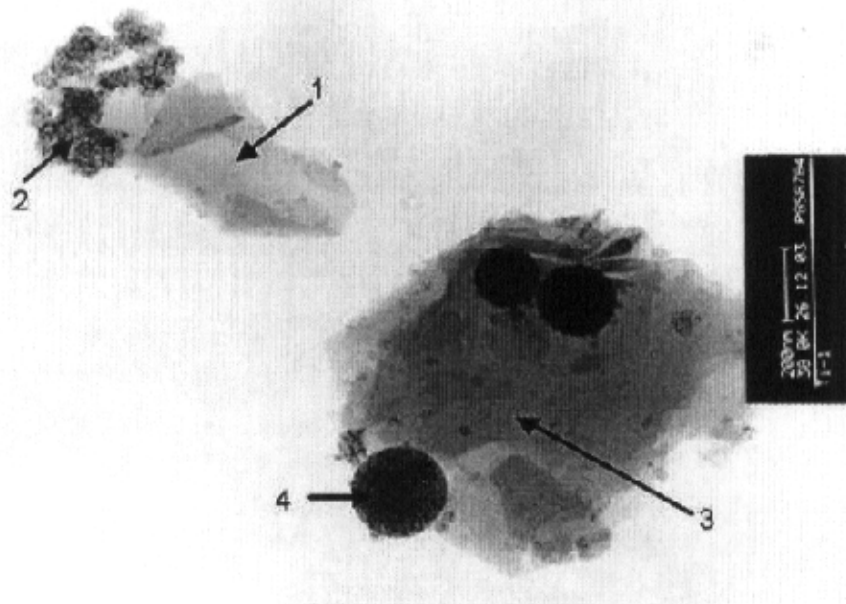


图 5-18 照片 8784

Fig.5-18 Plate 8784.

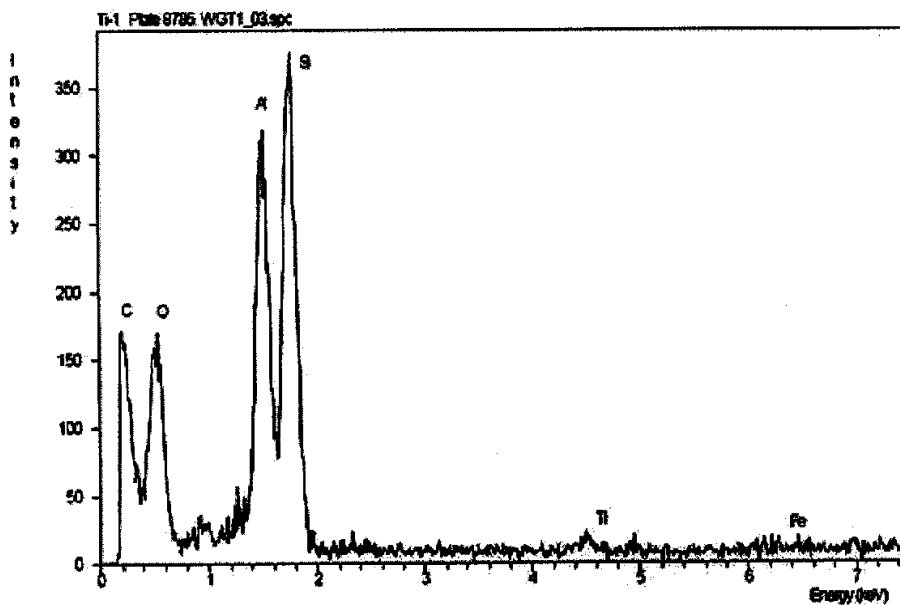


图 5-19 照片 8784 中 1 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-19 EDX spectrum from region marked 1 in plate 8784.

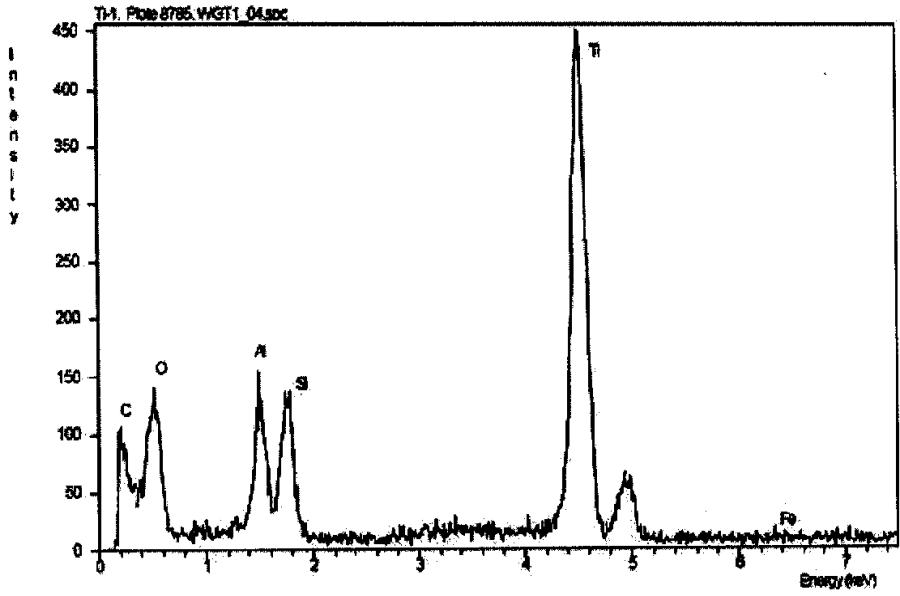


图 5-20 照片 8784 中 2 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-20 EDX spectrum from region marked 2 in plate 8784.

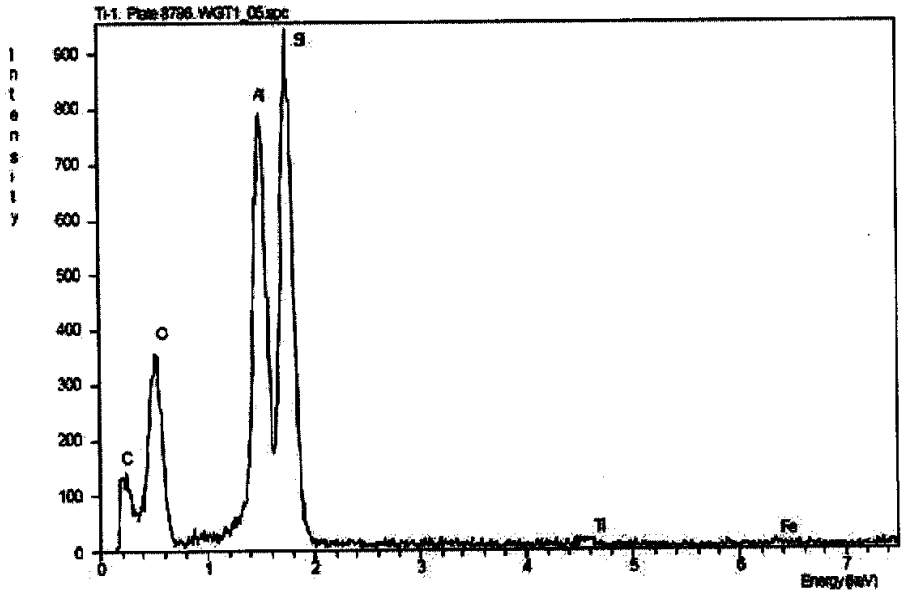


图 5-21 照片 8784 中 3 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-21 EDX spectrum from region marked 3 in plate 8784.

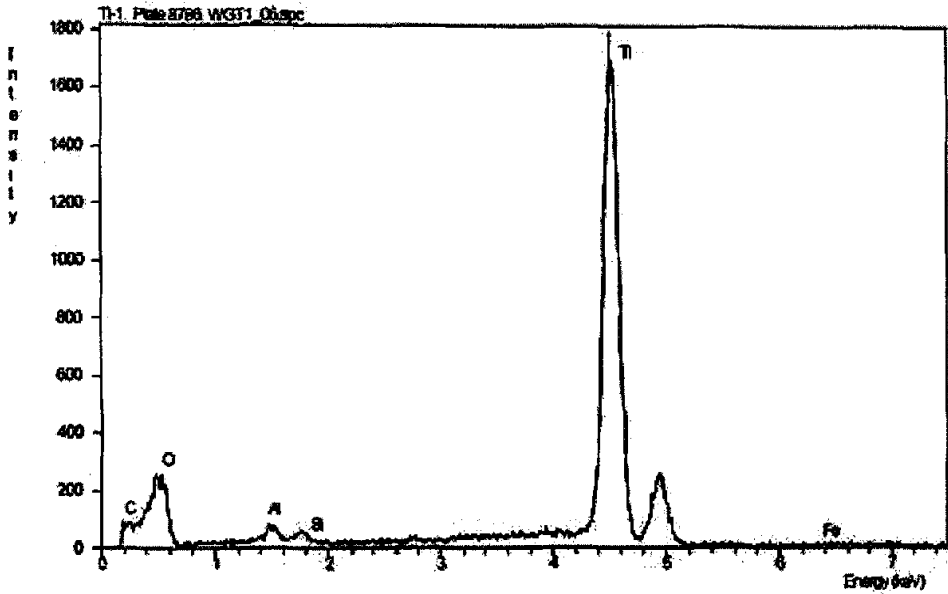


图 5-22 照片 8787 中 4 区颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-22 EDX spectrum from region marked 4 in plate 8784.

(4) 经过二次涂覆的高岭土/纳米 TiO₂ 复合材料

经过二次涂覆的高岭土/纳米 TiO₂ 复合材料的 EDX 谱如图 5-23 所示。图 5-24 为对应的 TEM 照片。从照片中可以看到，大量的纳米颗粒聚集成团，吸附在高岭石晶片的边缘。纳米颗粒仍然主要附着在高岭石的端面、边缘及棱角处。不过，高岭石表面上吸附的纳米颗粒开始增多。图 5-24 中箭头所指处为高岭石表面上纳米颗粒较稀少的区域，其对应的 EDX 谱（图 5-25）说明该区域主要是高岭石，所含 TiO₂ 极少。图 5-26 为高岭石端面的 TEM 照片，从中可以看到 TiO₂ 纳米颗粒在高岭石端面的吸附状态。

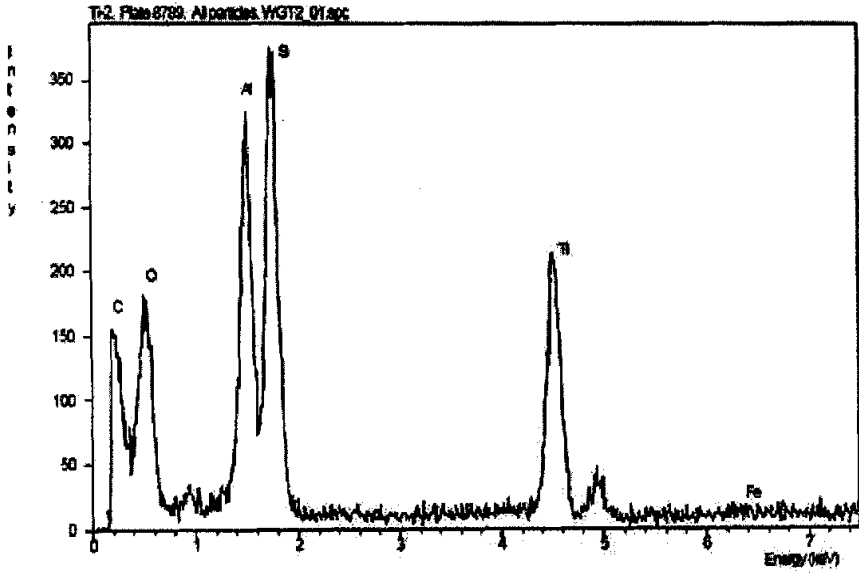


图 5-23 照片 8789 中所有颗粒的 EDX 谱图
Fig.5-23 EDX spectrum from all particles in plate 8789.

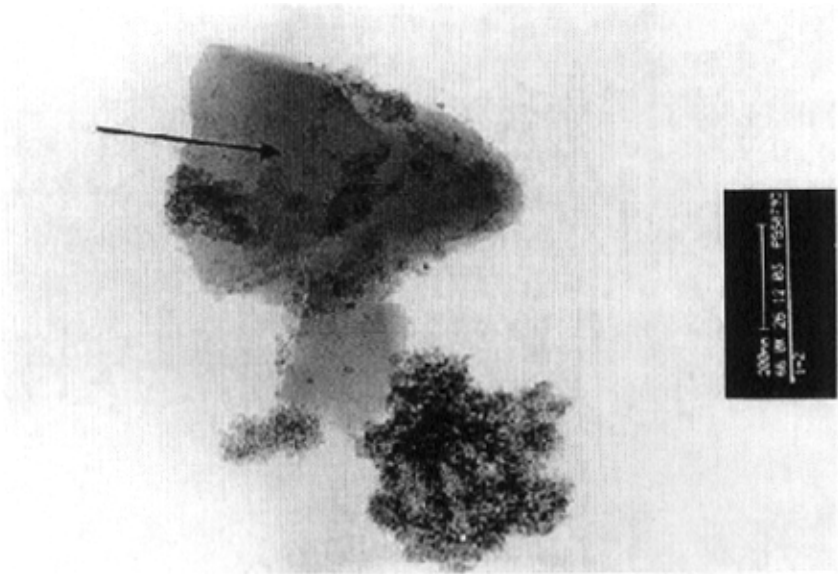


图 5-24 照片 8793
Fig.5-24 Plate 8793

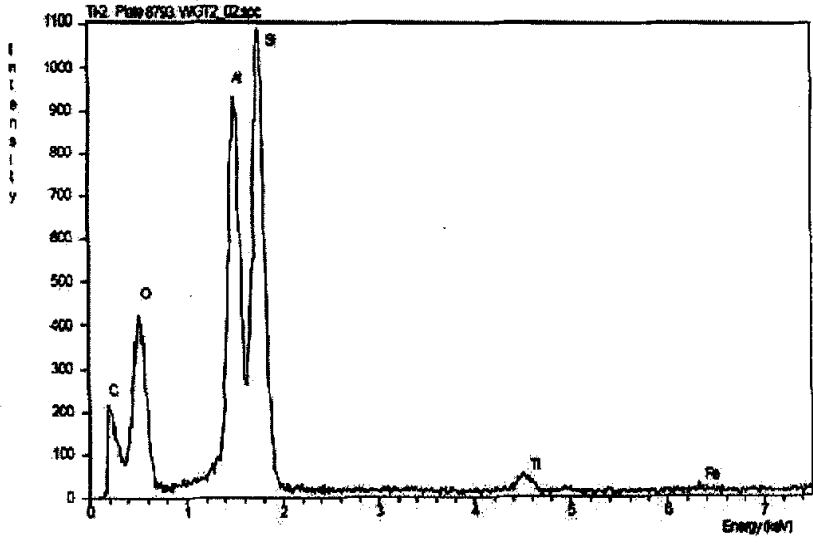


图 5-25 照片 8793 中箭头所指区域的 EDX 谱图
Fig.5-25 EDX spectrum from region arrowed in plate 8793.

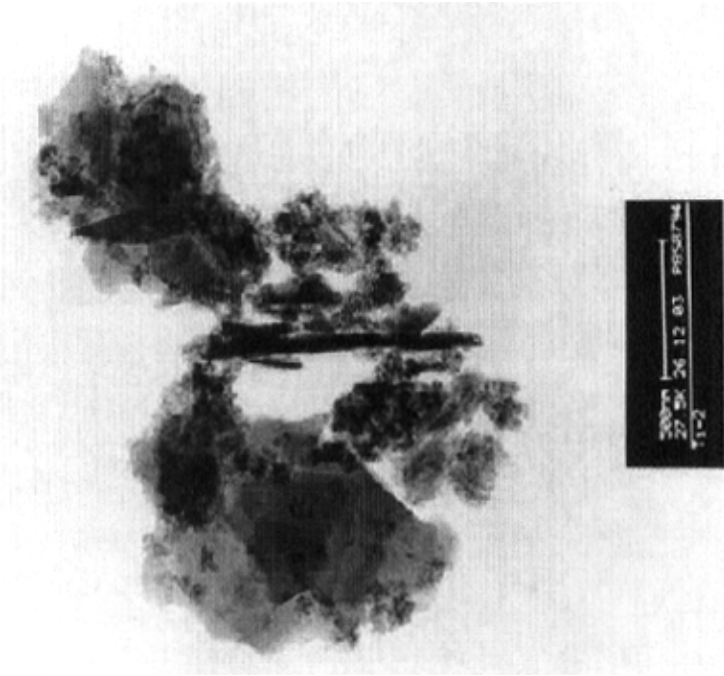


图 5-26 照片 8794
Fig.5-26 Plate 8794.

(5) 经过三次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料

经过三次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料的 EDX 谱如图 5-27 所示, 从中可以看到高岭石中的铝含量明显降低, 说明有部分铝从晶体中溶出。图 5-28 为相应的 TEM 照片, 图 5-29 为其倍数放大的图像, 能更清楚地显示 TiO_2 纳米颗粒在高岭石表面覆盖的情况。从图 5-28 和 5-29 可以看到更多由纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合体, 其中有一些并不附着在高岭石上, 但是大部分还是附着在高岭石表面, 不仅在其端面及边缘处, 而且在高岭石表面上也布满了 TiO_2 结晶聚合体。从相应的 EDX 谱上 (图 5-30) 也可以看出 TiO_2 含量明显增加。

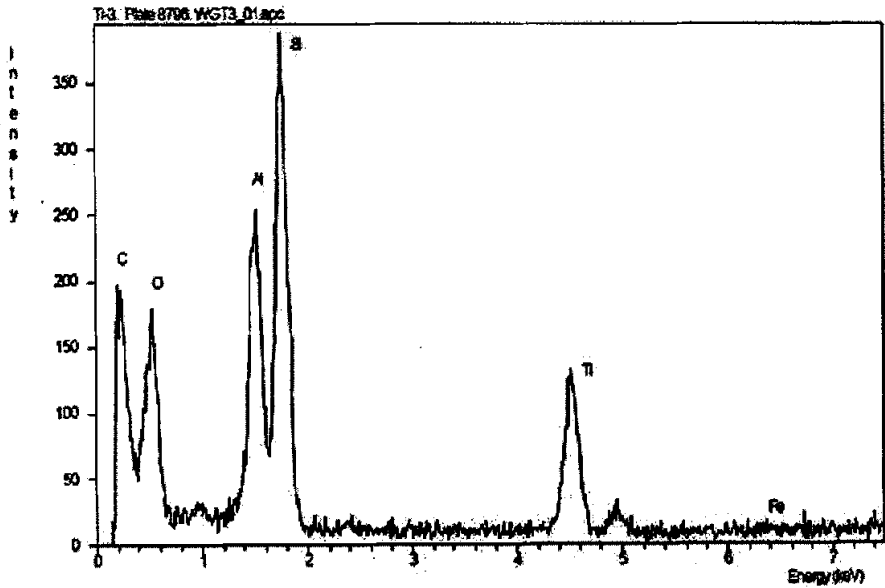


图 5-27 照片 8796 中所有颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-27 EDX spectrum from all particles in plate 8796.

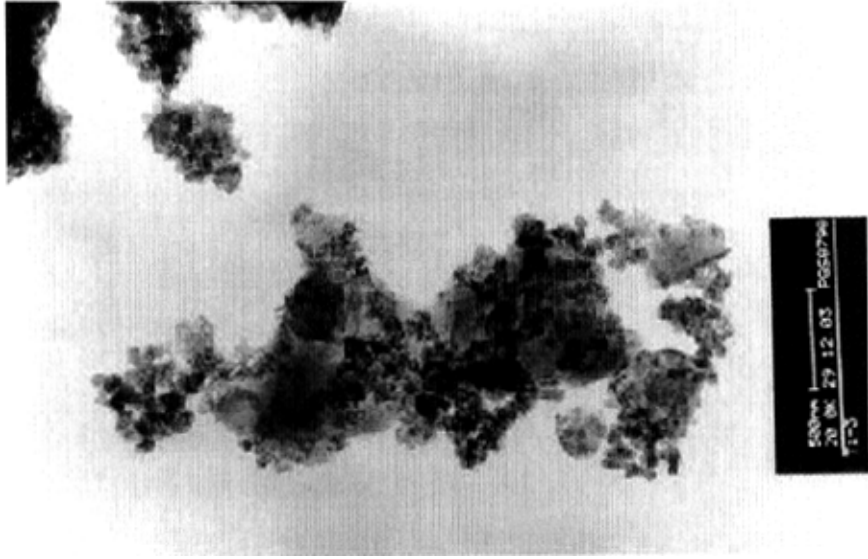


图 5-28 照片 8798

Fig.5-28 Plate 8798.

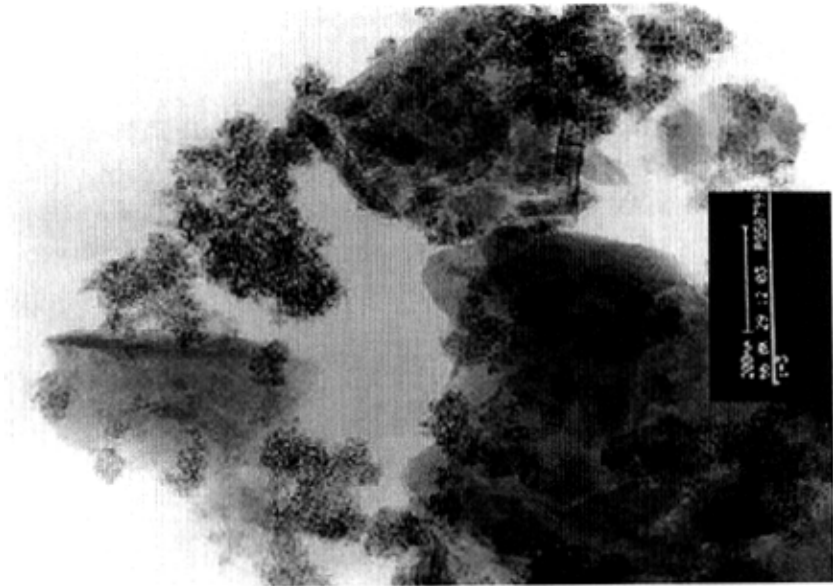


图 5-29 照片 8799

Fig.5-29 Plate 8799.

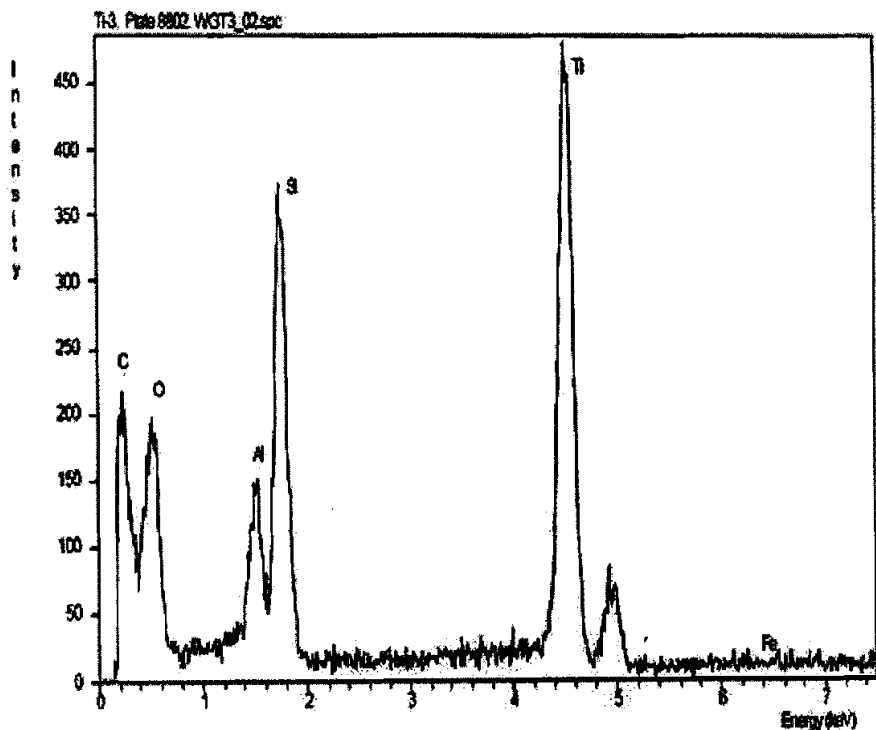


图 5-30 照片 8802 中所有颗粒的 EDX 谱图

Fig.5-30 EDX spectrum from all particles in plate 8802.

(6) 经过四次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料

经过四次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料的 TEM 照片如图 5-31 所示。从中可以看到, TiO_2 纳米颗粒结晶聚合物有些不与高岭石颗粒相连, 但大部分附着在高岭石的表面, 包括表面和端面。图 5-31 中标为 1 和 2 两个区域的 EDX 谱分别如图 5-32 与 5-33 所示。从中可以看到 1 区 TiO_2 的含量远高于 2 区。2 区中高岭石的结构发生破坏, 有一部分 Al 溶出。图 5-34 显示 TiO_2 纳米颗粒在高岭石端面的吸附情况, 可以看出其吸附的厚度明显增大。图 5-35 为放大倍数较高的照片, 其中区域 1、2 和 3 分别表示特征明显不同的三个区域。与其对应的 EDX 谱分别如图 5-36、5-37 和 5-38 所示。可以看到, 1 区主要是高岭石, TiO_2 极少, 高岭石中的部分 Al 溶出。2 区主要是 TiO_2 结晶聚合物, 所含高岭石极少。3 区为吸附了大量 TiO_2 的高岭石颗粒。

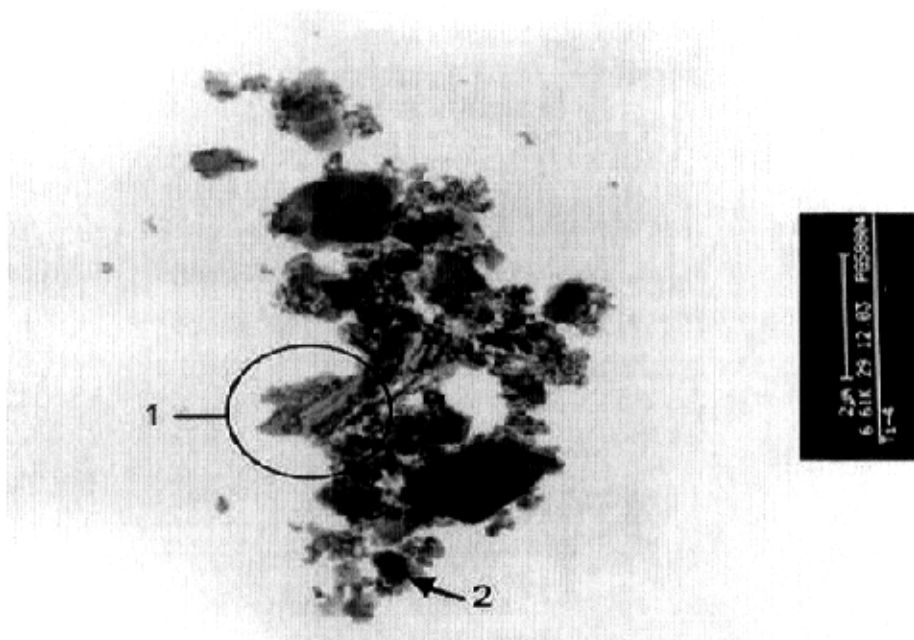


图 5-31 照片 8804

Fig.5-31 Plate 8804.

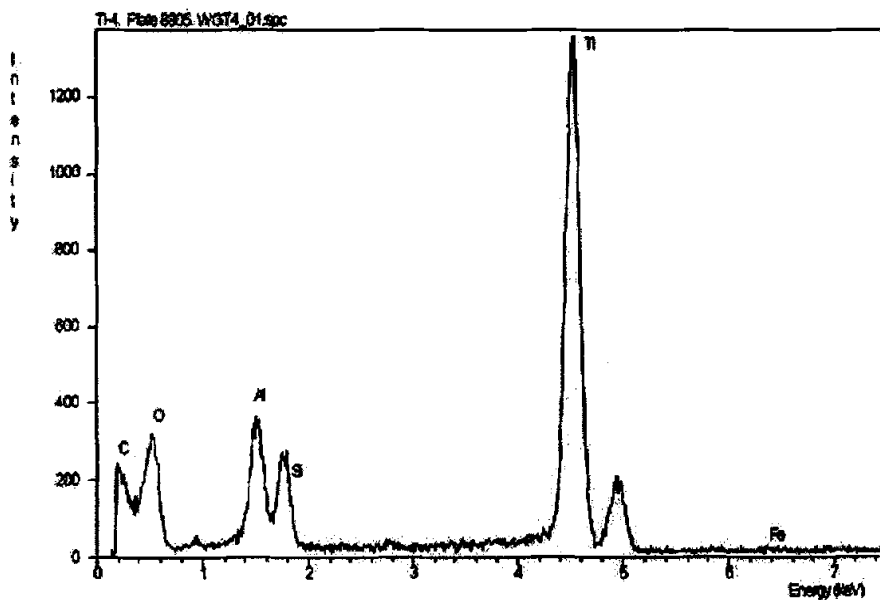


图 5-32 照片 8804 中标定区域的 EDX 谱图

Fig.5-32 EDX spectrum of region labelled 1 in plate 8804.

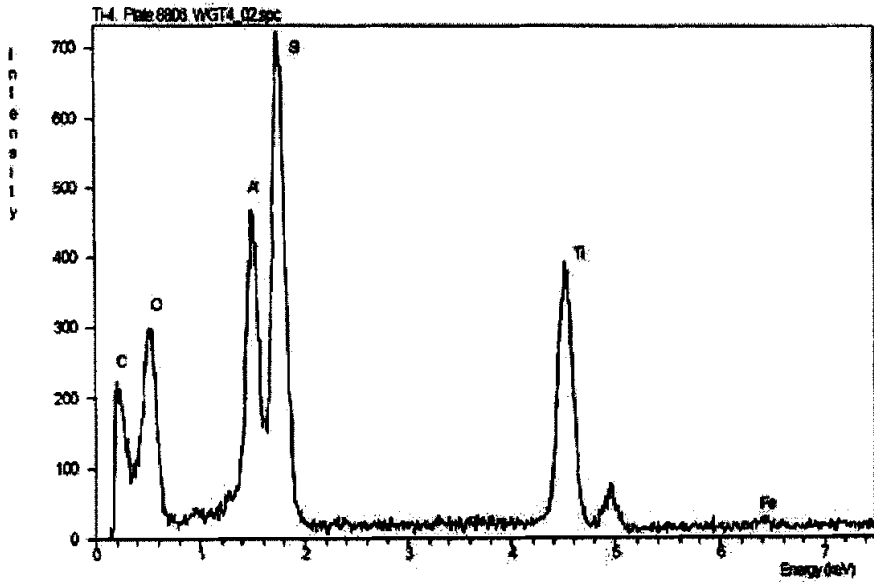


图 5-33 照片 8804 中区域 2 的 EDX 谱图

Fig.5-33 EDX spectrum of region labelled 2 in plate 8804.

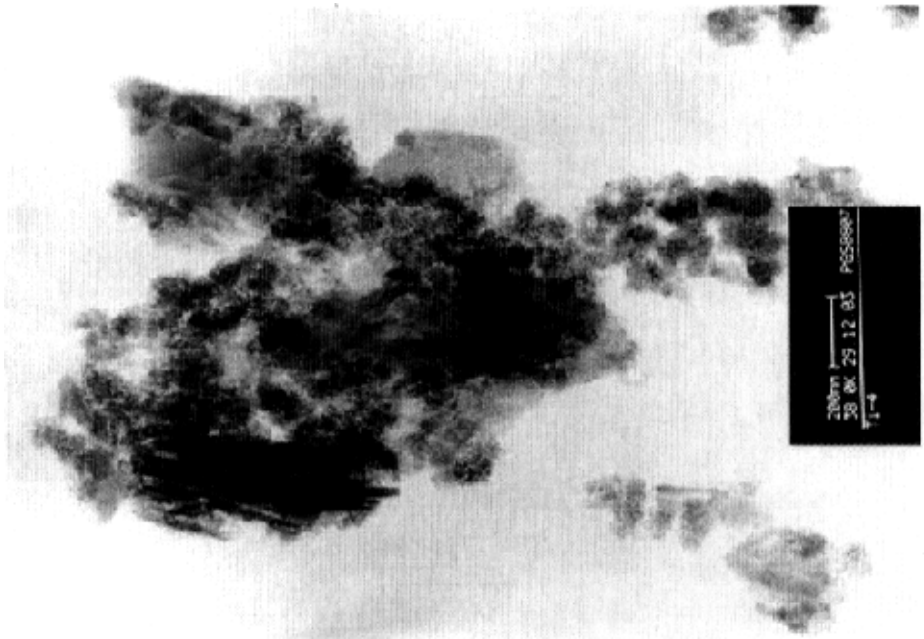


图 5-34 照片 8807

Fig.5-34 Plate 8807.

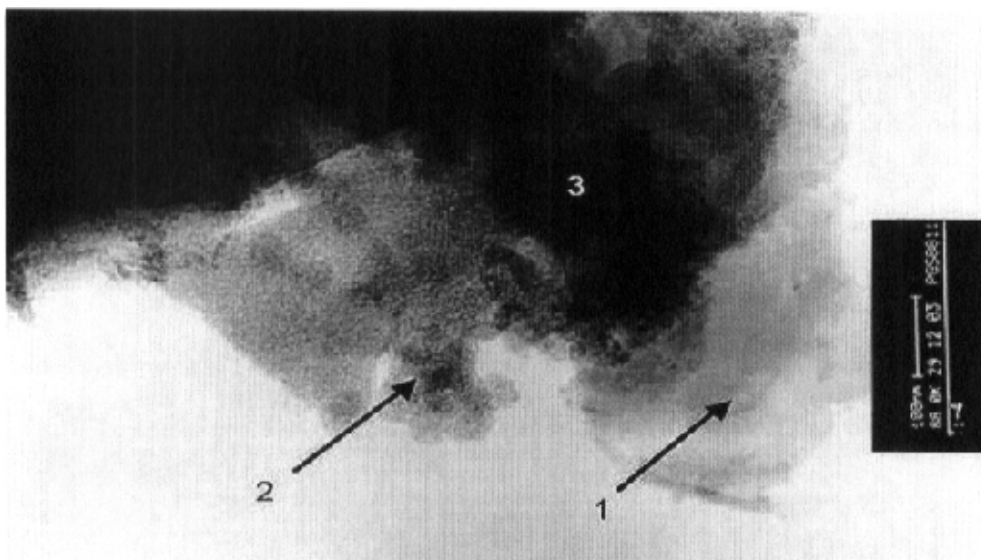


图 5-35 照片 8811

Fig.5-35 Plate 8811.

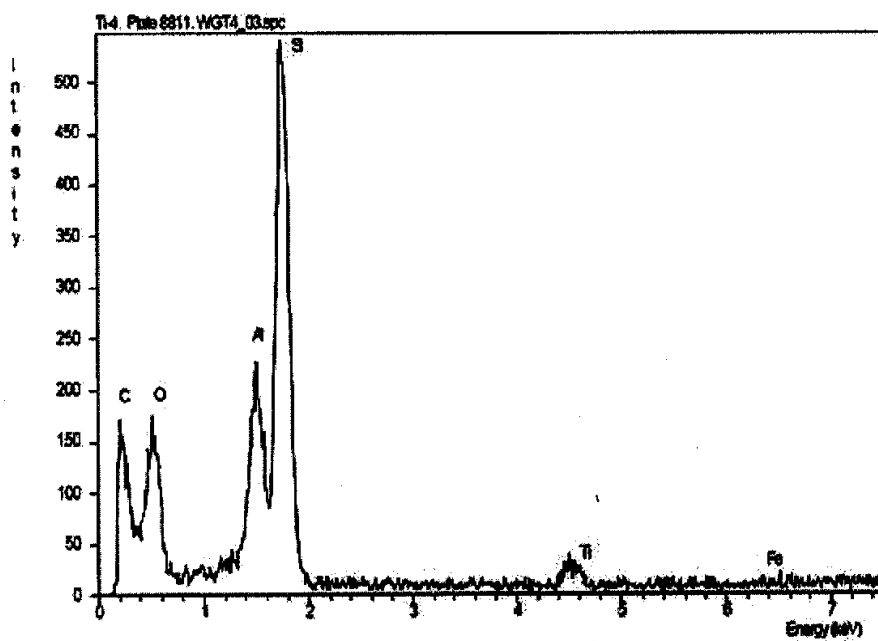


图 5-36 照片 8811 中区域 1 的 EDX 谱图

Fig.5-36 EDX spectrum of region labelled 1 in plate 8811.

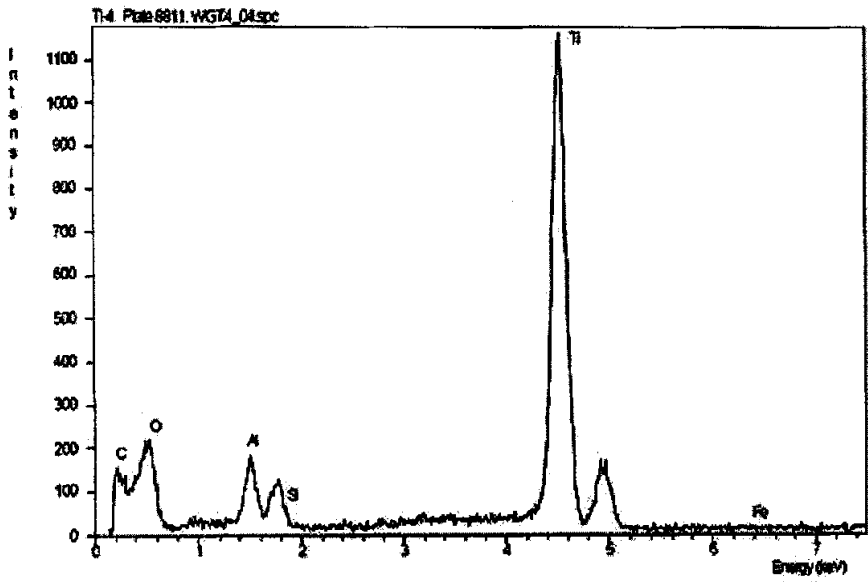


图 5-37 照片 8811 中区域 2 的 EDX 谱图

Fig.5-37 EDX spectrum of region labelled 2 in plate 8811.

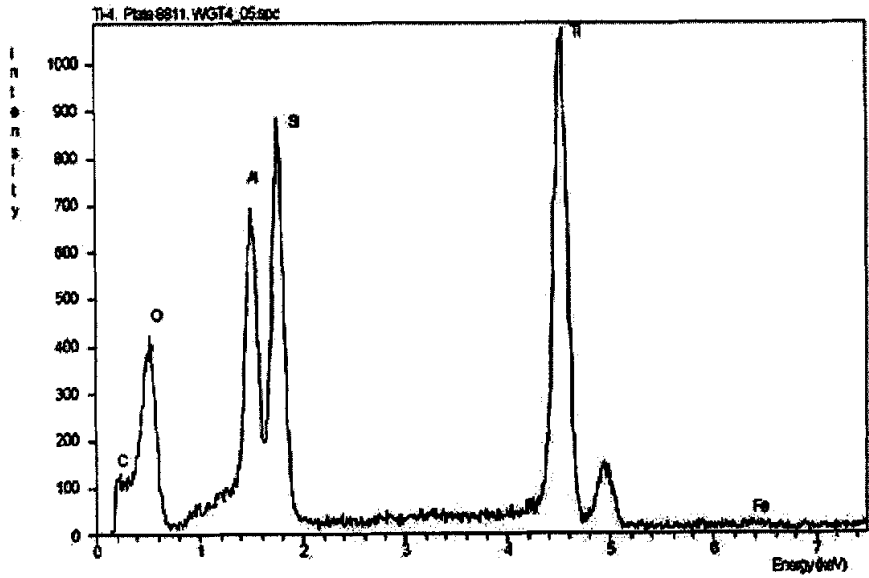


图 5-38 照片 8811 中区域 3 的 EDX 谱图

Fig.5-38 EDX spectrum of region labelled 3 in plate 8811.

5.3 小结

本章对煅烧高岭土以及用人工合成的纳米 TiO_2 分别涂覆 1~4 次制成的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料进行了能量色散 X 射线(EDX)谱和透射电镜(TEM), 分析照片和图谱, 证明 TiO_2 确实涂覆在了煅烧高岭土的表面。

- (1)煅烧高岭土样品结晶程度很低, 并且含有 TiO_2 杂质, 但是含量较低, 而且主要位于高岭石的晶格内部;
- (2)人工合成纳米 TiO_2 颗粒尺寸较均匀, 大部分在 15nm 左右。该样品较纯, 主要含锐钛矿 TiO_2 , 且结晶度较高;
- (3)随着涂覆次数的增加, TiO_2 的涂覆量明显增加;
- (4)在涂覆一次的复合材料中的大部分高岭石表面未被 TiO_2 覆盖, 只有少部分高岭石的表面被 TiO_2 纳米颗粒覆盖。 TiO_2 纳米颗粒主要吸附在高岭石的边缘和棱角处;
- (5)随着涂覆次数的增加, 有更多由纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合物, 其中有一些并不附着在高岭石上, 但是大部分还是附着在高岭石表面, 不仅在其端面及边缘处, 而且在高岭石表面上也出现了 TiO_2 结晶聚合物;
- (6)经过四次涂覆的高岭土/纳米 TiO_2 复合材料, TiO_2 纳米颗粒结晶聚合物有些不与高岭石颗粒相连, 但大部分附着在高岭石的表面, 包括表面和端面。其中一些高岭石的结构发生破坏, 有一部分 Al 溶出。 TiO_2 纳米颗粒在高岭石端面的吸附情况较好, 可以看出其吸附的厚度明显增大。

总之, 锐钛矿型的 TiO_2 明显涂覆在了高岭土的表面, 其纯度较高, 颗粒尺寸主要集中在 20~100nm, 通过第 4 章的实验证明其有很好的光降解作用。

第六章 结论与建议

6.1 结论

半导体光催化氧化技术一直是近二十年来的研究热点,研究方向由从前的悬浮态光催化剂过渡到负载型光催化剂。充分利用我国丰富的非金属矿资源制备出具有特殊物理化学性能且附加值高的矿物复合材料,是非金属矿物深加工领域的重要课题。矿物复合光催化剂的制备、表面修饰、光电化学以及太阳光的直接利用等方面的研究非常活跃并十分引人注目。

本论文针对光催化技术在实际水处理中应用存在的催化剂固定与催化剂活性之间的矛盾这一问题,考察了高岭土、膨润土和硅藻土为载体,利用酸性溶胶法制备纳米 TiO_2 复合光催化材料,运用 XRD、TEM、FTIR、Raman 等多种先进测试技术对所制备的复合材料进行表征,实验表明该材料为锐钛矿型纳米 TiO_2 /高岭土复合材料,并使用了自制的紫外光催化反应装置进行了甲基橙溶液的光催化氧化降解试验,考察各种因素对降解效果的影响。实验结果表明,纳米 TiO_2 /高岭土复合材料对甲基橙的降解效率比单纯的纳米 TiO_2 有明显提高,该光催化材料可以回收再利用,其回收率达到 92%,实现预定的研究目标,为非金属矿物纳米材料的制备及应用打下良好的基础。

本研究得出的主要结论如下:

(1)本实验采用酸性溶胶法,由于在 TiO_2 前驱体主要是 TiO_2 溶胶,受 pH 影响较小,使用硝酸作抑制剂延缓钛酸四丁酯的强烈水解,陈化 48h 使 TiO_2 能较均匀的涂覆在高岭土表面,在煅烧 (773k) 2h 得到了锐钛矿型 TiO_2 附着得高岭土光催化复合材料,这是 TiO_2 固化技术的关键之一;

(2)对于 TiO_2 /膨润土或硅藻土光催化材料和纯 TiO_2 ,纳米 TiO_2 /高岭土复合材料相具有更高的光催化降解污染物的活性,并且明显具有可回收利用性;

(3)纳米 TiO_2 /高岭土复合材料对甲基橙具有很好的降解性能,光催化剂 1g,加入安替福民 15ml,置入紫外光催化反应装置中的磁力搅拌器上强力搅拌 2h 后,测量甲基橙溶液的吸光度,其降解率可以达到 97.13%;

(4)随着涂覆次数的增加,纳米 TiO_2 颗粒形成的结晶聚合物,大部分附着在高岭石表面,不仅在其端面及边缘处,而且在高岭石表面上也出现了 TiO_2 结晶聚合物;

(5)XRD、TEM 和 Raman 揭示了高岭土基体表明附着的 TiO_2 为锐钛矿型晶相，平均粒度小于 100nm，随着涂覆次数的增多，锐钛矿型纳米 TiO_2 晶体数量也相应增加；

(6)纳米 TiO_2 /高岭土复合材料容易回收，平均回收率达到 92%。经过处理的回收样品仍具有光催化氧化性能，随着重复使用次数的增加其光催化氧化性能逐渐降低；

(7)单纯 TiO_2 、 TiO_2 /膨润土和 TiO_2 /硅藻土的光催化性能相对较差，回收困难，平均回收率小有 50%。

6.2 建议

- 进一步改进纳米 TiO_2 在高岭石表面涂覆的均匀性，提高覆盖面积；
- 进一步研究不同制备方法对复合光催化剂的催化性能影响；
- 进一步研究采用该催化剂降解环境中持久性的有机污染物的可行性以及其降解动力学；
- 研究该光催化剂处理微污染废水的可行性。

参考文献

- [1] Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.* 2000, 34, 327-333
- [2] Wang Y., Hong C-S. Effect of hydrogen peroxide photomineralization of 2-chlorobiphenyls: the role of O₂. *Wat. Res.* 2000, 34, 2791-2797
- [3] Mao Y., Schonneich C., Asmus K-D. Identification of organic acids and other intermediates in oxidative degradation of chlorinated ethanes on TiO₂ surfaces an route to mineralization. A combined photocatalytic and radiation chemical study. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 10080-10089
- [4] 吴合进,吴鸣, 谢茂松等.增强型电场协助光催化降解有机污染物的初步研究[J].分子催化, 2000, 14 (4): 241-242
- [5] 安太成, 顾浩飞,陈卫国等.超声协同纳米 TiO₂ 光催化降解活性染料的初步研究[J].中山大学学报, 2001, 40 (5): 131-132
- [6] 邢核,王怡中.多相光催化水处理技术发展过程中反应器研究的现状及发展趋势[J].环境科学, 2001, 22 (4): 123-127
- [7] 王有乐,张庆芳.提高废水处理中 TiO₂ 光催化活性途径的探讨[J].工业水处理, 2001, 21 (12): 5-8
- [8] 王连生.有机污染物化学[M].科学出版社,1990
- [9] Kirilli, Zamaracv. *Studies in Surface Science and Catalysis*[J]. 1996,101:35~50
- [10] MartinST, HerrmannH. *Trans Taraday Soc*[J].1994, 90: 3315 -3323
- [11] 张立德,牟季美.纳米材料学[M].辽宁科学出版社,1994
- [12] 符小荣,宋世庚.感光科学与光化学[J],1997,15(3):234
- [13] Sauer M L, Ollis D F.Acetone Oxidation in a Photocatalytic Monolith Reactor [J].*Catal*,1994,149:81—91
- [14] LuMC, Roam GD, Chen J Netal. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass[J]. *Photochem*, 1993,76:103-110
- [15] 贺飞,唐怀军,赵文宽等.纳米 TiO₂ 光催化剂负载技术的研究[J].环境污染治理技术与设备, 2001, 2 (2): 47-58
- [16] LiuXS, Iukk, Thomas J K. Encapsulation of TiO₂ in zeolite Y[J].*Chem.Phys.Lett*, 1992,195:163-168
- [17] Uchida H, Hiraos, Torimoto Tetal. Preparation and proper ties of size-quantize TiO₂

- particles immobilized in Polyvinylpyrrolidone Gel Films [J]. *Langmuir*, 1995, 11: 3725-3729
- [18] 方佑龄,赵文宽,尹少华等. 纳米 TiO₂ 在空心陶瓷微球上的固定化及光催化分解辛烷 [J].*应用化学*,1997,14(2):81—83
- [19]AnpoM, AikawaN, KubokawaYetal.Photoluminescence and photo-catalytic activity of highly dispersed Titanium Oxide Anchored onto porous Vycor glass[J].*Phys. Chem*, 1985, 89: 5017-5021
- [20]Inoue H, Matsuyama T, Liu B Jetal.Photocatalytic activities for Carbon Dioxide Reduction of TiO₂ Microcrystals prepared in SiO₂ Matrices Using a Sol-Gel method [J]. *Chem Lett*, 1994, 653-656
- [21] Babelon P, DequiedtA S. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown MOCVD[J]. *Thin Solid Film*, 1998,322:63-67
- [22]C.Natarajan, G.Nogami. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(5):1547-1550(1996)
- [23]Obuchi eiko. *Kagaku Koga Kuron bunshu*. 21(6), 1075-81(Japanese) 1995
- [24]I.Sopyan, M.Watanabe, S.Murasawa, etal.*Journal of Electroanalytical chemistry*, 415:183-86(1996)
- [25] Watanabe Mitsuru,etal.日本专利 [P]J P 08290516(1996)
- [26] Meinzer Richard A, Birbara Philip J.WO 963736(1996)
- [27] 方佑龄, 赵文宽, 张国华等. 用浸涂法制备漂浮负载型 TiO₂ 薄膜光催化降解辛烷 [J].*环境化学*,1997,165:413—417
- [28]Fernandz A, Lassaletta G. Preparation and Characterization of TiO₂ Photocatalysts Supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel).Comparative studies of photocatalytic activityin water purification[J]. *Appl.Catal. B: Environ*, 1995, 7: 49-63
- [29]Uchida H,Itoh S.Photocatalytic Decomposition of propyzamide Using TiO₂ Supported on Activated Carbon [J].*Chem.Lett*, 1993,78: 1995-1998
- [30]Miyoshi H, Nippa S. Photochemical Properties of TiO₂ Micro -crystallites Prepared in Nafion [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63: 3380—384
- [31]Yoneyama H, Haga S. Photocatalytic Activities of Microcrystalline TiO₂ Incorporated in sheet Silicates of Clay [J].*Phys.Chem*. 1989, 93:833-4837
- [32]Sauer ML, Ollis DF.Acetone Oxidation in a Photocatalytic Monolith Reactor [J].*Catal*, 1994,149:1-91
- [33]Haarstrick A,KutOM.TiO₂ Assisted Degradation of Environ -mentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor[J]. *Environ. Sci.&*

- Technol, 1996, 30:817-824
- [34]Matthews R W. Photooxidative Degradation of Coloured Organics in Water Using Supported Catalysts TiO₂ on Sand [J]. Wat. Res, 1991, 25(10): 1169-1176
- [35]Kato K. Crystal Structures of TiO₂ Thin Coatings Prepared from the Alkoxide Solution via the Dip-Coating Technique Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29:5911-5915
- [36]王怡中,符雁,汤鸿霄.甲基橙溶液多相光催化降解研究 [J]. 环境科学,1998,19(1):1-4
- [37]李芳柏,古国榜. 亚甲基蓝溶液的光催化脱色及降解 [J]. 环境污染与防治,1999,21(6):1-4
- [38]魏洪斌,李田,严熙世. 水中有机污染物的光催化氧化 [J]. 环境科学进展,1994,2(3):50-57
- [39]张音波,余煜棉,刘千钧等.多相光催化降解染料废水的进展[J].工业水处理, 2001, 21 (12) :1-5
- [40]孟耀斌,黄霞, 钱易等. 不同波段紫外光在 TiO₂ 悬浮液中的消光特点[J].环境科学, 2001, 22 (2): 46-50
- [41]支正良,汪信.环境中有机污染物的半导体光催化降解研究进展[J].环境污染与防治, 1998, 20 (1): 42-44
- [42]姚清照,刘正宝.光电催化降解染料废水[J].工业水处理, 1999, 19 (6): 15-16
- [43]Butterfield I M, Christensen P A. Water Disinfection Using an Immobilised Titanium Dioxide Film in a Photochemical Reactor with Electric Film Enhancement[J]. Water Res, 1997,31(3): 675-679
- [44]Gerischer H., Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecular on semiconductor particles. J. Phys. Chem. 1991, 95, 5261-5267
- [45]Ozer R.R., Ferry J.L. Investigation of the photocatalytic activity of TiO₂-polyoxometalate systems. Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3242-3246
- [46]Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. J. Phys. Chem. 1994, 98, 13669-13679
- [47]Eibl S., Gates B.C., Structure of WO_x/TiO₂ catalysts prepared from hydrous titanium oxide hydroxide: Influence of preparation parameters. Langmuir. 2001, 17, 107-115
- [48] Ashokkumar M., Maruthamuthu P. Preparation and Characterization of Doped WO₃ Photocatalyst Powders. J. Materials Sci. Lett. 1989, 24:2135-2139
- [49] 梁金生, 金宗哲, 王静, 王毅敏. 环境净化功能 M/TiO₂ 纳米材料光催化活性的研究.

- 硅酸盐学报. 1999, 27 (5), 601—604
- [50] 王传义, 刘春燕, 沈淘. Au/TiO₂ 复合纳米粒子的研究: I. 制备与表征., 科学通报. 1998, 43 (3), 268—272
- [51] 席北斗, 刘鸿亮 钛酸四丁酯水解制备 TiO₂ 半导体光催化剂研究 环境科学学报. 2001, 21(2), 144-147
- [52] Scarano D., Zecchina A., Bordiga F., Geobaldo F., Spoto G., L. G., Padovan M., Tozzola .G., J. Chem. Sco, Faraday Trans, 1993, 89, 4123
- [53] Salerno Y., Onal M., Baran B., Alemdaroglu T. The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite. Clays and Clay Minerals . 2000, 48, 557-562
- [54] Enver Murad, Identification of minor amounts of anatase in Kaolin by Raman spectroscopy, American Mineralogist, 1997, vol 82, page 203-206
- [55] 李晓平,徐宝琨,刘国范等.纳米 TiO₂ 光催化降解水中有机污染物的研究与进展[J].功能材料, 1999, 30 (3): 242-245
- [56] 时桂杰.光催化氧化处理水中污染物的研究现状及发展趋势[J].环境科学与技术, 1998 (3): 1-4
- [57] Dong Hyun Kim, Mare A Anderson. Environ. Sci. Technol[J], 1994,28:479
- [58] Carraway E.R., Hoffman A.J., Hoffmann M.R. Photocatalytic oxidation of organic acid on quantum-sized semiconductor colloids. Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 786-793
- [59] Grabner H., Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecular on semiconductor particles. J. Phys. Chem. 1991, 95, 5261-5267
- [60] Goldstein S., Czapski G.,Rabani J. Oxidation of phenol by radiolytically generated ·OH and chemically generated SO₄. J. Phys. Chem. 1994, 98, 6586-6591
- [61] Staffotd U., Gray K.A., Kamat P.V. Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. J. Phys. Chem. 1994, 98, 6343-6351

致 谢

本课题的实验研究和本论文的撰写是在龚文琪教授的悉心指导下完成的。导师龚文琪教授高尚的品德、严谨的学风、求实的态度、育人的精神深深感染了我，激励着我在今后的科学的道路上不断攀登，使我受益匪浅。在此，谨向我的导师致以最诚挚的感谢和崇高的敬意！

同时，在研究过程中，得到了雷绍民副教授、孙振亚教授、方继敏副教授和杨红刚老师提供的极大帮助，在此向关心和指导过我的老师致以衷心的感谢！

实验过程中还得到了祝春水、刘朝华等同学的帮助与支持，在此对他们表示深深的谢意！

最后，感谢各位专家、学者在百忙之中阅览并评审我的论文，期待着您们给予更多的指导与启迪！

学生：袁昊

2004年5月