

学校编码: 10384
学号: 200225046

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

纳米 TiO₂ 的表面
改性及其光催化灭菌效果

Surface Modification of Nano-scale Titanium Dioxide and
the Effect of Photocatalytical Sterilization

邹红梅

指导教师姓名: 靳立人 教授

廖代伟 教授

专业名称: 有机化学

论文提交日期: 2005年6月

论文答辩时间: 2005年6月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论	
§1.1 纳米材料概述	1
§1.2 二氧化钛简介	5
§1.3 纳米二氧化钛性质与应用简介	6
§1.3.1 纳米二氧化钛性质	6
§1.3.2 纳米二氧化钛的应用	7
§1.4 本论文工作的研究目的和设计	10
参考文献	12
第二章 纳米二氧化钛的合成与表征	
§2.1 文献回顾	14
§2.2 纳米二氧化钛的制备和表征	24
§2.2.1 实验试剂和仪器	24
§2.2.2 表征手段	25
§2.2.3 纳米二氧化钛的制备	25
§2.2.4 纳米 TiO ₂ 表征	27
参考文献	29

第三章 纳米二氧化钛的亲油改性

§3.1 团聚机理	32
§3.2 纳米 TiO ₂ 亲油改性目的和原理	34
§3.3 纳米 TiO ₂ 改性及其表征	34
§3.3.1 实验试剂与仪器	35
§3.3.2 表征手段	35
§3.3.3 实验步骤	36
§3.3.4 改性纳米 TiO ₂ 粉体分析	36
§3.4 改性后纳米 TiO ₂ 的应用及对大肠杆菌的光催化灭菌作用	44
§3.4.1 光催化灭菌原理	44
§3.4.2 实验试剂与实验仪器	46
§3.4.3 实验步骤与结果讨论	47
§3.5 结论	50
参考文献	51

第四章 纳米二氧化钛的亲水改性

§4.1 纳米 TiO ₂ 亲水改性原理	53
§4.2 纳米 TiO ₂ 亲水改性及其表征	53
§4.2.1 实验试剂与仪器	53
§4.2.2 表征手段	54

§4.2.3 实验步骤和实验原理	55
§4.2.4 实验表征	60
§4.3 粉体 A、B、C、D 及纳米 TiO₂ 对大肠杆菌的光催化灭菌作用	66
§4.3.1 实验试剂与实验仪器	66
§4.3.2 实验步聚与结果讨论	67
§ 4.4 结论	69
参考文献	70
致 谢	71

CONTENTS

摘要 (Abstract in Chinese)	I
Abstract	III
CHAPTER 1 Introduction		
§1.1 Brief Overview of Nanostructured Material	1
§1.2 Brief Overview of Titanium Dioxide	5
§1.3 Property and Application of Nano-scale Titanium Dioxide	6
§1.3.1 Property of nano-scale titanium dioxide	7
§1.3.2 Application of nano-scale titanium dioxide	7
§1.4 Purpose and Significance of the Thesis	10
Reference	12
CHAPTER 2 Synthesis and Characterization of Nano-scale Titanium Dioxide		
§2.1 Review	14
§2.2 Preparation and Characterization of Nano-scale Titanium Dioxide	24
§2.2.1 Reagent and instrument	24
§2.2.2 Characterization methods	25
§2.2.3 Preparation of nano-scale titanium dioxide	25

§2.2.4 Characterization of nano-scale titanium dioxide	27
Reference	29
CHAPTER 3 Hydrophobic Modification of Nano-scale Titanium Dioxide	
§3.1 Mechanism of Agglomeration	32
§3.2 Purpose and Mechanism of Hydrophobic Modification	34
§3.3 Characterization of Modified Nano-scale Titanium Dioxide	34
§3.3.1 Reagent and instrument	35
§3.3.2 Characterization methods	35
§3.3.3 Experiment	36
§3.3.4 Characterization of modified nano-scale titanium dioxide	36
§3.4 Application and Photocatalytical Sterilization of Modified Nano-scale Titanium Dioxide	44
§3.4.1 Mechanism of photocatalytical sterilization	44
§3.4.2 Reagent and instrument	46
§3.4.3 Experiment, results and discussion	47
§3.5 Conclusion	50
Reference	51

CHAPTER 4 Hydrophilic Modification of Nano-scale Titanium

Dioxide

§4.1 Mechanism of Hydrophilic Modification53

§4.2 Characterization of modified Nano-scale Titanium Dioxide53

 §4.2.1 Reagent and instrument53

 §4.2.2 Characterization Methods54

 §4.2.3 Experiment and mechanism55

 §4.2.4 Characterization60

**§4.3 The Effect of Photocatalytical Sterilization of Nano-scale Titanium
Dioxide and Modified Nano-scale Titanium Dioxide66**

 §4.3.1 Reagent and instrument 66

 §4.3.2 Experiment and mechanism67

§4.4 Conclusion69

Reference70

Acknowledgement71

摘 要

纳米 TiO_2 粉体的合成及其应用是新材料研究的热点之一，其独特的光催化作用、颜色效应以及紫外屏蔽等功能使其在汽车工业、防晒化妆品、涂料、橡胶、化纤、废水处理、杀菌、文物保护、环保等方面有着广阔的应用前景。同时，由于纳米 TiO_2 具有强极性，使得 TiO_2 不易在非极性介质中分散，在极性介质中易于团聚，直接影响二氧化钛本身优异性能的发挥。因此，需对其进行表面改性处理，以便在非极性介质或极性介质中获得良好的分散性。

本论文的工作是用廉价易得的原料合成纳米 TiO_2 ，并对纳米 TiO_2 进行亲油和亲水改性，利用 SEM、TEM、XRD、EDS 等手段对其组成、结构、尺寸和形貌进行表征，对其实际应用进行初步探讨。主要包括以下几个内容：

- (1) 用 TiCl_4 水解法合成纳米 TiO_2 ，用 XRD、TEM 对其组成、结构进行表征，所制备的纳米 TiO_2 为锐钛矿型，粒径大小为 13.6 nm。
- (2) 选用十六酸或十二酸为改性剂对纳米 TiO_2 进行改性，使 TiO_2 表面变为亲油疏水性，并通过实验研究纳米 TiO_2 有机改性的影响因素，用 TEM，IR，Zeta (ζ) 电位等多种手段对改性效果进行表征，结果表明，两者的最佳改性温度为 100 $^\circ\text{C}$ ，最佳改性时间为 1.5 h，十六酸的改性效果较十二酸的改性效果更佳；亲油改性成功后的纳米 TiO_2 对 PE 膜进行处理，并测试处理后的 PE 膜对大肠杆菌的杀菌能力，结果表明，处理后的 PE 膜均对大肠杆菌表现出良好的杀菌效果。
- (3) 用硅酸钠、偏铝酸钠等对纳米 TiO_2 进行亲水改性，用 TEM，IR，Zeta (ζ) 电位等多种手段对改性效果进行表征，比较亲水改性前后纳米 TiO_2 对大肠杆菌的光催化灭菌作用，结果表明，改性后的纳

米 TiO_2 在水中的分散性提高，杀菌率的高低顺序依次为：经硅酸钠改性后的纳米 TiO_2 粉体、经聚乙二醇辛基苯基醚和十二烷基苯磺酸钠复合改性剂改性后的纳米 TiO_2 粉体、纳米 TiO_2 粉体、经铝酸钠改性后的纳米 TiO_2 粉体、经正硅酸乙酯处理后的纳米 TiO_2 粉体。

关键词：纳米 TiO_2 ；改性；光催化灭菌

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

The synthesis and application of nano-scale TiO_2 attract the interest of researcher in material field. And the nano- scale TiO_2 can be used widely in many fields such as photocatalyst, sterilization, environment et al. Because ultrafine TiO_2 is strong polarity material, the nano-scale TiO_2 can't be dispersed in non-polarity solvent well and tend to agglomerate in the polarity solvent. In order to improve the dispersity in the polarity or non-polarity solvent, surface treatment of ultrafine tiania is necessarily so that it can widen its application fields of titania.

On the basis of published results, the nano-scale TiO_2 is synthesized. The cause of dispersion, agglomeration of ultrafine titania is discussed, and, the mechanism, methods, and conditions of treatment are also described. The modified nano-scale TiO_2 is characterized by scanning electron micrographs(SEM), transmission electron micrographs(TEM), X-ray Diffractometry(XRD) etc. And the application of the modified nano-scale TiO_2 is discussed. The main results and progress of this work are outlined as following:

- (1) Nano-scale TiO_2 is synthesized by tetrachloride titanium hydrolyzed method and characterized by XRD and TEM. The results show that the nano-scale TiO_2 is anatase and the diameter is about 13.6 nm.
- (2) The organic modification of nano-scale TiO_2 and the effect factors are studied by using dodecanoic acid or hexadecanoic acid as modifier. The structure and morphology are characterized by TEM, Infrared Spectra (IR), Zeta potential (ζ) etc and the optimal modification time and the optimal

temperature are determined. The results show that the optimal modification time is 1.5 h and the optimal temperature is 100 °C. The surfaces of TiO₂ particles are modified to be hydrophobic. The modification effect of hexadecanoic acid, however, is better than that of dodecanoic acid. And the PE film is treated by modified nano-scale TiO₂. The results show that E.coli cells can be killed effectively by the modified PE films under UV irradiation.

- (3) The hydrophilic modification of nano-scale TiO₂ is studied by using sodium silicate, sodium aluminate etc. The hydrophilic modified nano-scale TiO₂ is characterized by TEM, IR, EDS et al. The results show that the hydrophilic modified nano-scale TiO₂ can be dispersed in polarity solvent well and can kill the E.coli cells effectively. And the different effectivities of killing the E.coli cells are observed.

Key words: nano-scale TiO₂; modification; photocatalytical sterilization

第一章 绪论

纳米科技是在 20 世纪 80 年代末 90 年代初才逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科，它在创造新的生产工艺、新物质和新产品等方面有着巨大的潜能。

1.1 纳米材料概述

纳米材料是指由纳米结构单元构成的任何类型的材料^[1~2]，一般泛指 1~100 nm 的颗粒，是纳米科技领域最富有活力，研究内涵十分丰富的学科。而从广义上来说，纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本结构单元构成的材料。按照维度划分，纳米材料可分为以下几类：

[1] 零维，指空间三维尺度均在纳米尺度，如纳米尺度的粒子、原子团簇等。

[2] 一维，指空间有两维均处于纳米尺度，如纳米丝、纳米棒、纳米管等。

[3] 二维，指空间有一维处于纳米尺度，如超薄膜、超晶格、多层膜。

[4] 三维，指纳米晶粒结构组成的块材。

由于纳米材料介于宏观物质和微观原子、分子交界的过渡区域，从通常的关于微观和宏观的观点看，这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统，是一种典型的介观系统，这种特殊结构派生出传统固体所不具有的许多特殊性质^[3]。

1 小尺寸效应

当纳米颗粒的尺寸与光波波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条

件将被破坏，磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化剂及熔点等与普通晶粒相比都有很大变化，这就是纳米材料的小尺寸效应。这种特异效应为纳米材料的应用开拓了广阔的新领域，例如：随着纳米材料粒径的变小，其熔点不断降低，烧结温度也显著下降，从而为粉末冶金工业提供了新工艺；利用等离子共振频移随晶粒尺寸变化的性质，可通过改变晶粒尺寸来控制吸收波的位移，从而制造出具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽等。

2 表面效应

表面效应是纳米材料的重要特点之一，它是指纳米粒子的表面原子与总原子数之比，随着粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。粒径为 5 nm 时，表面将占 40 %，粒径为 2 nm 时，表面的体积百分数增加到 80 %。由于庞大的比表面，表面原子数增加，无序度增加，键态严重失配，出现许多活性中心，表面出现非化学平衡和非整数配位的化学价，从而引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化，对纳米微粒的光学、电学、光化学及非线性性质具有重大影响。

3 量子尺寸效应

所谓量子尺寸效应是指当粒子尺寸极小时，费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级的现象。量子尺寸效应可导致纳米颗粒的磁、光、声、电、热以及超导电性与同一物质原有性质有显著差异，即出现反常现象^[4~7]。例如金属都是导体，但纳米金属颗粒在低温时，由于量子尺寸效应会呈现绝缘性。美国贝尔实验室发现当半导体硒化镉颗粒随尺寸的减小能带间隙加宽，发光颜色由红色向蓝色转移。其后美国伯克利实验室控制硒化镉纳米颗粒尺寸，其所制备的发光二极管可在红、绿和蓝光之间变化。这一发现使纳米技术在微电子学和光电子学地位显赫。

4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒能的效应称为隧道效应。纳米粒子总的磁化强度和量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应,称之为宏观量子隧道效应 (macroscopic quantum tunneling, MQT)。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有重要意义。它与量子尺寸效应、小尺寸效应一起建立了现存微电子器件进一步微型化的极限。

5 介电限域效应^[8-9]

纳米粒子的介电限域效应较少被注意到。在实际中,粒子被空气、聚合物、玻璃和溶剂等介质所包围,而这些介质的折射率通常比无机半导体低。光照射时,由于折射率不同产生了界面,邻近纳米半导体表面的区域、纳米半导体表面甚至纳米粒子内部的场强比辐照光的光强增大了。这种局部的场增强效应,对半导体纳米粒子的光物理及非线性光学特性有直接的影响。对于无机-有机杂化材料以及用于多相反应体系中光催化材料,介电限域对反应过程和动力学有重要的影响。

纳米颗粒所具有的小尺寸效应、量子尺寸效应、界面效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应导致了纳米材料在结构、光电、磁学和化学性质等方面表现出特异性。由于纳米材料的奇特性质,纳米科学和纳米技术受到越来越多的关注。随着纳米材料的研究进展,研究内涵不断拓展,如今纳米材料科学不仅涉及纳米颗粒、超薄膜、纳米管,而且涉及无实体的纳米空间材料,如微孔和介孔材料,有序纳米结构及其组装体系等;而且还不断涌现出新的研究对象。

R. W. Siegel (图 1.1) 将纳米结构的研究和应用领域划分成四部分^[10]: 分散与涂层、高比表面积材料、功能纳米器件及块体材料。这四个领域都不可避免地涉及纳米粉体的分散和表面改性。纳米颗粒的均匀分散是各种材料改性后性能能否得到提高的关键,采用各种纳米粉体表面改性技术,可以使纳米粉体的表面和基体具有兼容性。

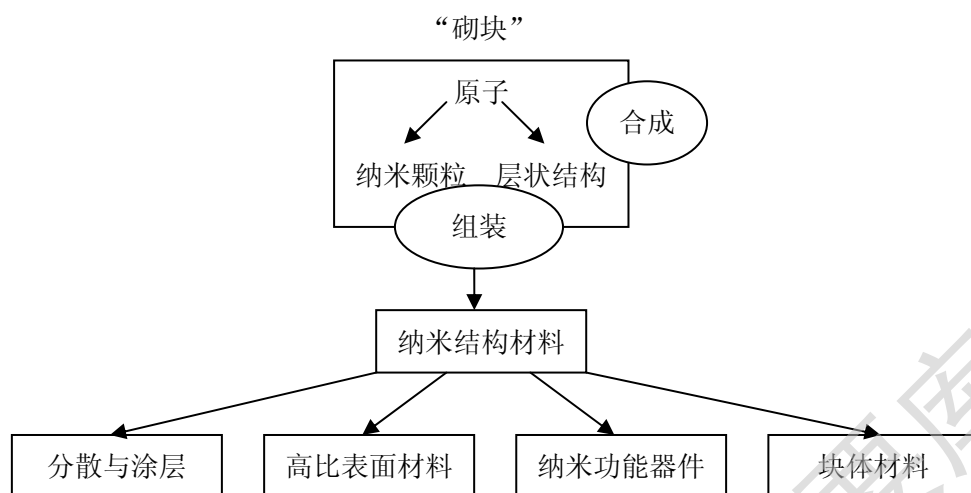


图 1.1 纳米结构的研究和应用领域

Fig 1.1 Research and application field of nanostructured material

纳米粉体的分散和表面改性被广泛应用在众多领域中，归纳如下。

- a) 化妆品 在化妆品行业，纳米粉体的分散技术具有极高的商业价值，因为化妆品的颜色和耐光度都是通过组分的混合而调制出来的。将一定颗粒尺寸的纳米材料添加到防晒液中，纳米粒子可散射紫外光，但不反射可见光，起到防护作用。
- b) 医疗和药物 表面改性后代纳米磁性氧化铁颗粒用于可控药物运输。可将药物释放到指定部位，药物浓度在较长的时间内维持合适的水平，防止了给药初期的降解。另外，由于纳米颗粒小，可以减少药物剂量。
- c) 纸张、涂料 将一定浓度的纳米氧化硅分散到纸浆中，可使表面更加光滑、洁白。将纳米颗粒添加到涂料中，一方面可抗紫外线，另一方面纳米颗粒的比表面积大，能在涂料干燥时形成网络结构，同时增强涂料的强度和光洁度。
- d) 塑料改性^[11] 将分散好的纳米颗粒均匀地添加到树脂材料中，可

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库