

中图分类号:

UDC:

学校代码: 10055

密级:

南開大學  
博 士 学 位 论 文

高活性TiO<sub>2</sub>基、WO<sub>3</sub>纳米材料的制备及光热催化活性的研究

The Preparation, the thermalcatalytic and Photocatalytic

Activity of TiO<sub>2</sub> Based and WO<sub>3</sub> Nanomaterials

论文作者 闫亚宾

指导教师 曹亚安 教授

申请学位 工学博士

培养单位 物理科学学院

学科专业 材料物理与化学

研究方向 低维功能材料物理化学

答辩委员会主席 杨文胜 教授

评 阅 人 王建辉、张杰、陈咏梅、  
邵志刚、黄定海

南开大学研究生院

二〇一六年五月

## 南开大学学位论文使用授权书

本人完全了解《南开大学关于研究生学位论文收藏和利用管理办法》关于南开大学(简称“学校”)研究生学位论文收藏和利用的管理规定,同意向南开大学提交本人的学位论文电子版及相应的纸质本,并委托印刷存档论文。

本人了解南开大学拥有在《中华人民共和国著作权法》规定范围内的学位论文使用权,同意在以下几方面向学校授权。即:

1. 学校将学位论文编入《南开大学博硕士学位论文全文数据库》,并作为资料在学校图书馆等场所提供阅览,在校园网上提供论文目录检索、文摘以及论文全文浏览、下载等信息服务;

2. 学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文;学校根据规定向教育部指定的收藏和存档单位提交学位论文;

3. 非公开学位论文在解密后的使用权同公开论文。

4. 同意学校将本人向有关电子出版单位授权的学位论文(含电子版和授权书)转交相关授权单位。

本人承诺:本人的学位论文是在南开大学学习期间创作完成的作品,并已通过论文答辩;提交的学位论文电子版与纸质本论文的内容一致,如因不同造成不良后果由本人自负。

本人签署本授权书一份,交图书馆留存。

学位论文作者暨授权人(亲笔)签字: 闫亚宾

2016 年 5 月 28 日

### 南开大学研究生学位论文作者信息

论 文 题 目	高活性 TiO <sub>2</sub> 基、WO <sub>3</sub> 纳米材料的制备及光热催化活性的研究				
姓 名	闫亚宾	学号	1120130078	答 辩 日 期	2016 年 5 月 28 日
论 文 类 别	博士 <input checked="" type="checkbox"/>	学历硕士 <input type="checkbox"/>	专业学位硕士 <input type="checkbox"/>	同等学力硕士 <input type="checkbox"/>	划 <input checked="" type="checkbox"/> 选 择
学院(单位)	物理科学学院		学 科 / 专 业 ( 专 业 学 位 ) 名 称		材料物理与化学
联 系 电 话	18222707232		电 子 邮 箱	hbuyanyabin@163.com	
通信地址(邮编):					
非 公 开 论 文 编 号			备 注		

注:本授权书适用我校授予的所有博士、硕士的学位论文。由作者填写一份并签字后交校图书馆,如已批准为非公开学位论文,须附批准通过的《南开大学研究生申请非公开学位论文审批表》和“非公开学位论文标注说明”页。

# 南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律 responsibility 由本人承担。

学位论文作者签名： 闫亚宾 2016 年 5 月 28 日

## 非公开学位论文标注说明

(本页表中填写内容须打印)

根据南开大学有关规定，非公开学位论文须经指导教师同意、作者本人申请和相关部门批准方能标注。未经批准的均为公开学位论文，公开学位论文本说明为空白。

论文题目			
申请密级	<input type="checkbox"/> 限制(≤2 年) <input type="checkbox"/> 秘密(≤10 年) <input type="checkbox"/> 机密(≤20 年)		
保密期限			
审批表编号		批准日期	20    年 月 日

南开大学学位评定委员会办公室盖章(有效)

注：限制★2 年(可少于 2 年);秘密★10 年(可少于 10 年);机密★20 年(可少于 20 年)

## 摘要

近年来，温室效应和能源短缺已经得到了越来越多的关注。解决这些问题的一个有效的途径是催化还原  $\text{CO}_2$  生成碳氢燃料。 $\text{TiO}_2$  和  $\text{WO}_3$  具有廉价、无毒、稳定性好和光催化活性高等优点，被认为是最有潜力的催化剂。但是， $\text{TiO}_2$  由于禁带宽度较大（锐钛矿：3.2 eV），对可见光没有响应，太阳能利用率低和其光生载流子复合效率高等局限性； $\text{WO}_3$  具有容易光腐蚀，对可见光利用率低等缺点，限制了其实际应用。针对以上难题，本论文制备了改性的  $\text{TiO}_2$  基和纳米结构  $\text{WO}_3$  纳米材料，并深入研究了催化剂光热催化还原  $\text{CO}_2$  和在正常人体温度下杀癌细胞的机理。主要的研究内容如下：

1、采用溶胶-凝胶法制备了一系列钒酸盐（ $\text{Sr}_{10}\text{V}_6\text{O}_{25}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ）复合二氧化钛异质结光催化剂。利用光催化还原  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CH}_4$ （最终产物）的摩尔量来评价催化剂的光催化活性，结果表明，异质结光催化剂在紫外光照射下都显示了极好的光催化活性。理论计算表明了  $\text{TiO}_2$  和钒酸盐之间可能的能级匹配关系。利用 X 射线电子衍射谱（XRD）、拉曼光谱（Raman）、高分辨透射电镜（HRTEM）、射线能谱分析（EDAX）、X 射线光电子能谱（XPS）、紫外-可见漫反射吸收光谱（UV-Vis DRS）、荧光（PL）光谱和时间分辨荧光衰减曲线等技术对催化剂的结构和性质进行表征。研究表明，钒酸盐存在于二氧化钛的表面，形成纳米级异质结，可以抑制载流子的复合，延长光生电子的寿命和提供表面空穴活性位。因此， $\text{TiO}_2/\text{vanadate}$  ( $\text{Sr}_{10}\text{V}_6\text{O}_{25}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  and  $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) 催化剂光还原  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CH}_4$  的催化活性得到了有效的提高。

2、采用简单的溶胶凝胶法制备了一种新型的Cu和C双改性 $\text{TiO}_2$ 光催化剂（ $\text{TiO}_2\text{-Cu/C}$ ）。通过X射线电子衍射谱（XRD）、拉曼光谱（Raman）、比表面积（BET）、高分辨透射电镜（HRTEM）、射线能谱分析（EDAX）、X射线光电子能谱（XPS）、紫外-可见漫反射吸收光谱（UV-Vis DRS）和荧光（PL）光谱等技术手段研究了光催化剂的结构和性能。结果表明：Cu和C分别以 $\text{-O-Cu-O-}$ 物种和单质碳纳米粒子的形式存在于 $\text{TiO}_2$ 的表面。依据实验的结果，利用理论计算预测了 $\text{TiO}_2$ ， $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 和单质C的能带结构和态密度。研究表明： $\text{-O-Cu-O-}$ 物种和碳纳米粒子的能级均位于 $\text{TiO}_2$ 价带的上方，可以增强可见光区域的吸收、促进光生载流子的分离和提供表面空穴活性位。因此， $\text{TiO}_2\text{-Cu/C}$ 样品

在紫外光照射下光还原 $\text{CO}_2$ 合成 $\text{CH}_4$ 的催化活性比纯 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{C}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ 高的多。

3、通过溶胶-凝胶法制备出一系列不同金属离子（Pd, Cu 和 Mn）改性的 $\text{TiO}_2$ 光催化剂。利用 X 射线电子衍射谱（XRD）、拉曼光谱（Raman）、X 射线光电子能谱（XPS）、射线能谱分析（EDAX）、紫外-可见漫反射吸收光谱（UV-Vis DRS）、荧光（PL）光谱和时间分辨荧光衰减曲线等表征技术研究了光催化剂的结构，表明引入的金属离子以-O-Me-O-物种（Me: Pd, Cu 和 Mn）的形式存在于  $\text{TiO}_2$  的表面。依据实验的结果，相应的 DFT 计算被用来预测纯  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Cu}$  和  $\text{TiO}_2\text{-Mn}$  的能带结构和态密度。光催化实验结果表明：改性的  $\text{TiO}_2$  光催化剂显示出一种增强的光还原  $\text{CO}_2$  合成  $\text{CH}_4$  的催化活性，这归因于引入的表面物种能级的贡献，它不仅可以增强可见光吸收，而且有效地促进了光生载流子的分离。

4、以钛酸四丁酯（ $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ）、氯化钯（ $\text{PdCl}_2$ ）、鳞片石墨为前驱物，采用溶胶凝胶法和 Hummers 法制备了石墨烯复合  $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ （ $\text{TiO}_2\text{-Pd/graphene}$ ）纳米材料，并利用在正常人体温度下杀死肺癌细胞 A549 的活性来评估纳米材料的性能。杀癌细胞的实验结果表明： $\text{TiO}_2\text{-Pd/graphene}$  样品杀癌细胞的效率最高，是纯  $\text{TiO}_2$  的 7.4 倍。利用 X 射线电子衍射谱（XRD）、拉曼光谱（Raman）、高分辨透射电子显微镜（HRTEM）、X 射线光电子能谱（XPS）、紫外-可见漫反射吸收光谱（UV-Vis DRS）等多种表征技术研究了纳米材料的晶型、晶粒尺寸、形貌和能级结构等，确定了 Pd 和 graphene 在纳米材料的存在状态。又通过，变温拉曼光谱、循环伏安曲线（C-V）和纳米材料的活性氧测试（ROS）对其杀癌细胞的机理进行了深入的分析。结果表明：Pd 离子在  $\text{TiO}_2$  表面形成以-O-Pd-Cl 为主的物种，graphene 以片状结构与  $\text{TiO}_2$  纳米粒子复合且 Pd 表面物种和石墨烯的能级均位于  $\text{TiO}_2$  的带隙中，从而促使电子在热的作用下通过 Pd 表面物种能级和石墨烯能级转移到  $\text{TiO}_2$  的导带，与吸附在其表面的  $\text{O}_2$  和水分子反应生成活性氧物种（ROS），如高氧化性的  $\text{O}^2$  和  $\text{OH}\cdot$  自由基，这些氧化性物种可以破坏癌细胞的细胞结构，造成癌细胞的死亡。而纯  $\text{TiO}_2$  带隙较大，热作用不足以将电子激发到导带，因此改性后  $\text{TiO}_2\text{-Pd/graphene}$  纳米材料的杀癌细胞的活性大大提高。

5、采用水热法制备出不同纳米结构的  $\text{WO}_3$ ，并利用在低温（ $70^\circ\text{C}$ ，无光照）条件下还原  $\text{CO}_2$  合成 CO 的热催化活性来评价催化剂的性能。实验结果表明：

当  $\text{WO}_3$  形成纳米柱结构后, 对应样品的热催化活性明显增强, 其中  $\text{WO}_3$ -3 样品表现出最高的热催化活性, 大约是  $\text{WO}_3$ -0 样品的 2.7 倍。利用 SEM、XRD、UV-Vis DRS、循环伏安曲线 (C-V) 和样品的活性氧检测 (ROS) 等表征技术研究了热催化剂形貌, 晶型和热催化机理。结果表明:  $\text{WO}_3$ -0 样品 (无  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 显示为正交型和六方型的混合晶型, 而  $\text{WO}_3$ -1、 $\text{WO}_3$ -2、 $\text{WO}_3$ -3 和  $\text{WO}_3$ -4 样品均表现出单一的六方晶型。随着加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的增多,  $\text{WO}_3$  纳米棒的长度增加, 比表面积增大, 氧化还原能力增强, 表面活性氧物种增多, 从而表现出较高的热催化活性。

**关键词:** 改性  $\text{TiO}_2$ ; 钨酸盐; 异质结; 表面物种; 光催化还原  $\text{CO}_2$

## Abstract

In recent years, the greenhouse effect and energy shortage have gained increasing concern. Photoreduction of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuels offers an effective route to resolve these problems. TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> are considered to be the most promising catalysts owing to the comparative cheap, non-toxic, good stability and high photocatalytic performance. However, due to its large band gap (anatase, 3.2 eV), TiO<sub>2</sub> shows no response to visible light, the utilization rate of the solar energy is low and the recombination efficiency of photogenerated carriers is relatively high; WO<sub>3</sub> has defects of photocorrosion and low utilization rate for the visible light, limiting their practical applications. In view of the above problems, in this paper, we prepare the modified TiO<sub>2</sub>-based and nanostructure WO<sub>3</sub> nanomaterials, and study deeply the photocatalytic and thermal catalytic mechanism for photoreduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>, and the mechanism of the killed cancer cells at normal body temperature. The main research contents are as follows:

1. A series of TiO<sub>2</sub>/vanadate (Sr<sub>10</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>, Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) heterostructured photocatalysts were prepared by a simple sol-gel method. The photocatalytic activity of the catalysts is evaluated by the photoreduction of carbon dioxide into methane in the presence of water. The results indicate the heterostructured photocatalysts show an excellent photocatalytic performance. The theoretical calculations imply the possible energy band match between TiO<sub>2</sub> and vanadates. Characterized by XRD, Raman, HRTEM, EDAX, XPS, UV-Vis absorption spectra, PL and time-resolved PL decay curves, it is revealed that the vanadates, which exist on the surface of TiO<sub>2</sub> for the formation of heterostructure, could suppress the recombination of charge carriers, prolong the life-time of photogenerated electrons and provide surface reactive hole sites. Therefore, the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/vanadate (Sr<sub>10</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>, Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) photocatalysts is effectively improved for photo-reduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub>.

2. A novel copper and carbon co-modified TiO<sub>2</sub> photocatalyst (TiO<sub>2</sub>-Cu/C) was prepared by a simple sol-gel method. The structure and properties of the

photocatalysts were investigated by XRD, Raman, BET, HRTEM, EDAX, XPS, absorption spectra and PL techniques. It was revealed that copper was present as -O-Cu-O- species and carbon existed as the elementary substance carbon nanoparticles on the surface of TiO<sub>2</sub>. Based on the experimental results, the band structure and electronic density of states of TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Cu and elementary substance carbon are predicted by the theoretical calculation. The energy level of the -O-Cu-O- species and the carbon nanoparticles were located above the valence band, which extend the absorption into the visible light region, facilitate the separation of photogenerated charge carriers and provide hole reactive sites on the surface. Thus, the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-Cu/C is much higher than that of pure TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/C and TiO<sub>2</sub>-Cu for photoreduction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into CH<sub>4</sub> under UV-light irradiation.

3. A series of the metal ions (Pd, Cu and Mn) modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts were prepared via a simple sol-gel method. The photocatalysts are investigated by XRD, Raman, XPS, EDX, UV-vis absorption spectra, PL and time-resolved PL decay curves, it is revealed that the introduced metal ions exist as -O-Me-O- species (Me represents Pd, Cu and Mn ions) on the surface of TiO<sub>2</sub>. According to the experimental results, the corresponding DFT calculation is used to predict the band structure and electronic density of states for pure TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Pd, TiO<sub>2</sub>-Cu and TiO<sub>2</sub>-Mn. The photocatalytic results indicate the modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts present an enhanced photocatalytic activity for reduction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O into CH<sub>4</sub>, which is attributed to the contribution of doping energy levels by enhancing the visible absorption and efficiently facilitating the separation of photogenerated charge carriers.

4. A simple sol-gel method and Hummers method were employed to prepare graphene composited with TiO<sub>2</sub>-Pd (TiO<sub>2</sub>-Pd/graphene) nanomaterials. The efficiency of the killed lung cancer cell (A549) is used to evaluate the performance of the nanomaterials. The experimental results indicate that TiO<sub>2</sub>-Pd/graphene sample shows the highest activity for the killed cancer cell, which is 7.4 times higher than pure TiO<sub>2</sub>. XRD, Raman, HRTEM, XPS and UV-Vis DRS were applied to investigate the crystal structure, crystal size, morphology and energy structure and the existed states of Pd and graphene in the nanomaterials were determined. Moreover, the mechanism of the



killed cancer cells for the nanomaterials was researched deeply by change-temperature Raman spectra, cyclic voltammetry curves (C-V) and reactive oxygen species test (ROS). The results indicate that the Pd ions mainly exist as -O-Pd-Cl species on the surface of TiO<sub>2</sub> and graphene was composited with TiO<sub>2</sub> nanoparticle with the lamellar structure. The energy level of the -O-Pd-Cl species and the graphene were located between the band gap of TiO<sub>2</sub>. So the electrons could transfer to conduction band via the energy level of the -O-Pd-Cl surface species and graphene under thermal condition and then react with the O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O absorbed on the surface for formation of O<sup>2-</sup> and OH• et al. These strong oxidizing species could destroy the cell structure to kill cancer cells. However, pure TiO<sub>2</sub> has a large band gap and the electrons are excited into the conduction band only under thermal condition. Therefore, the activity of killed cancer cells for TiO<sub>2</sub>-Pd/graphene is greatly improved.

5. Different nanostructures WO<sub>3</sub> were prepared by the hydrothermal method. And the thermal catalytic activity of the catalysts is evaluated by the thermal reduction of carbon dioxide into carbonic oxide in the presence of water. The experimental result indicates: when WO<sub>3</sub> generates nanorods, the corresponding samples show an enhanced thermocatalytic activity and the WO<sub>3</sub>-3 sample shows the highest thermocatalytic activity, which is about 2.7 times higher than WO<sub>3</sub>-0. SEM, XRD, UV-Vis DRS, cyclic voltammetry curves and reactive oxygen species test were applied to investigate the morphology, crystal form and thermal catalytic mechanism. The results indicate: WO<sub>3</sub>-0 sample shows mixed structure of rhombic and hexagonal form, but WO<sub>3</sub>-1, WO<sub>3</sub>-2, WO<sub>3</sub>-3 and WO<sub>3</sub>-4 show a single hexagonal form; Along with the increase of the added Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the length of nanorods and BET increases, the redox ability is enhanced, the surface increased reactive oxygen species increases, resulting in a higher thermal catalytic activity.

**Key Words:** modified TiO<sub>2</sub>; vanadate; heterostructure; surface species; photoreduction of CO<sub>2</sub>

## 目录

第一章 前言.....	1
第一节 半导体催化概述.....	1
1.1.1 半导体光催化概述.....	1
1.1.2 半导体杀癌细胞的概述.....	2
第二节 $\text{TiO}_2$ 光催化剂.....	3
1.2.1 $\text{TiO}_2$ 晶体结构.....	3
1.2.2 $\text{TiO}_2$ 能带结构.....	4
1.2.3 $\text{TiO}_2$ 的制备方法.....	4
1.2.4 $\text{TiO}_2$ 光催化还原 $\text{CO}_2$ 的机理.....	5
1.2.5 $\text{TiO}_2$ 杀死癌细胞的机理.....	5
第三节 $\text{TiO}_2$ 基光催化改性的方法.....	6
1.3.1 金属离子或非金属离子掺杂.....	6
1.3.2 半导体复合.....	8
第四节 选题的意义及主要研究内容.....	9
参考文献.....	11
第二章 $\text{TiO}_2/\text{vanadate}(\text{Sr}_{10}\text{V}_6\text{O}_{25}, \text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8, \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7)$ 异质结催化剂的制备及光催化还原 $\text{CO}_2$ 活性的研究.....	21
第一节 前言.....	21
第二节 实验部分.....	22
2.2.1 实验药品及主要仪器设备.....	22
2.2.2 样品的制备.....	23
2.2.3 样品的表征.....	23
2.2.4 光催化反应.....	24
2.2.5 理论计算.....	24
第三节 实验结果和讨论.....	25
2.3.1 理论计算.....	25
2.3.2 XRD 分析.....	26

2.3.3 Raman 分析.....	28
2.3.4 HRTEM 结果 .....	29
2.3.5 XPS 结果.....	31
2.3.6 漫反射紫外-可见光吸收谱 (UV-Vis DRS) 和 XPS 价带谱.....	33
2.3.7 荧光光谱 (PL) .....	35
2.3.8 光催化结果.....	36
2.3.9 机理分析.....	38
第四节 本章小结 .....	40
参考文献.....	41
第三章 TiO <sub>2</sub> -Cu/C 催化剂能级的调节和匹配及其光催化还原 CO <sub>2</sub> 生成 CH <sub>4</sub> 的机理研究.....	44
第一节 前言.....	44
第二节 实验部分 .....	45
3.2.1 实验药品及主要仪器设备.....	45
3.2.2 催化剂的制备.....	45
3.2.3 样品的表征.....	46
3.2.4 光催化反应.....	46
3.2.5 理论计算.....	47
第三节 实验结果和讨论 .....	47
3.3.1 XRD 分析 .....	47
3.3.2 HETEM 和 EDAX .....	49
3.3.3 XPS 分析.....	51
3.3.4 理论计算.....	53
3.3.5 UV-Vis DRS 和 XPS 价带谱.....	55
3.3.6 荧光光谱 (PL) .....	56
3.3.7 光催化结果.....	57
3.3.8 光催化机理.....	58
第四节 本章小结 .....	59
参考文献.....	61
第四章 金属离子 (Pd, Cu, Mn) 调节 TiO <sub>2</sub> 基光催化剂能级及光催化还原 CO <sub>2</sub> 的活性研究 .....	65

第一节 前言.....	65
第二节 实验部分 .....	66
4.2.1 实验药品及主要仪器设备.....	66
4.2.2 催化剂的制备.....	66
4.2.3 样品的表征.....	67
4.2.4 光催化反应.....	67
4.2.5 理论计算.....	68
第三节 实验结果和讨论 .....	68
4.3.1 XRD 图谱 .....	68
4.3.2 Raman 分析.....	70
4.3.3 XPS 和 EDAX 分析 .....	71
4.3.4 理论计算.....	73
4.3.5 XPS 价带谱和 UV-Vis DRS.....	76
4.3.6 荧光光谱 (PL).....	78
4.3.7 光催化活性.....	79
4.3.8 光催化机理.....	80
第四节 本章小结 .....	82
参考文献.....	84
第五章 石墨烯复合 $\text{TiO}_2\text{-Pd}$ 纳米材料的制备及在正常体温下杀死癌 细胞的研究.....	87
第一节 引言.....	87
第二节 实验部分 .....	88
5.2.1 实验药品及主要仪器设备.....	88
5.2.2 样品的制备.....	88
5.2.3 样品的表征.....	89
5.2.4 杀癌细胞的反应.....	90
第三节 实验结果与讨论 .....	91
5.3.1 杀癌细胞的实验结果.....	91
5.3.2 XRD 分析 .....	93
5.3.3 Raman 分析.....	95
5.3.4 HRTEM 分析 .....	96

5.3.5 XPS 结果.....	97
5.3.6 漫反射紫外-可见吸收光谱.....	99
5.3.7 杀癌细胞机理研究.....	99
第四节 本章小结.....	105
参考文献.....	106
第六章 纳米结构 $\text{WO}_3$ 催化剂的制备及热催化还原 $\text{CO}_2$ 合成 $\text{CO}$ 的研究.....	109
第一节 引言.....	109
第二节 实验部分.....	110
6.2.1 实验药品及主要仪器设备.....	110
6.2.2 样品的制备.....	110
6.2.3 样品的表征.....	111
6.2.4 热催化反应.....	111
第三节 实验结果与讨论.....	111
6.3.1 SEM 分析.....	111
6.3.2 XRD 谱.....	113
6.3.3 漫反射紫外-可见吸收光谱.....	114
6.3.4 热催化活性.....	115
6.3.5 热催化还原 $\text{CO}_2$ 机理研究.....	116
第四节 本章小结.....	120
参考文献.....	122
第七章 总结与展望.....	124
第一节 总结.....	124
第二节 展望.....	126
参考文献.....	124
第一章.....	124
第二章.....	124
第三章.....	126
第四章.....	126
第五章.....	126

## 目录

---

第六章 .....	126
致谢 .....	151
作者简介 .....	152
博士在学期间科研成果 .....	153

## 第一章 前言

### 第一节 半导体催化概述

#### 1.1.1 半导体光催化概述

能源是人类社会赖以生存和经济发展的物质基础，在当今国际竞争中占有重要的战略地位。目前使用的主要能源都是不可再生的，而且随着各国经济的不断发展，对能源的需求越来越大。人们仍继续从大自然中获取，造成地球上能源更加匮乏，同时不断放出  $\text{CO}_2$  等气体进入大气，产生了严重的温室效应。由于传统化石能源燃烧和汽车尾气的排放，大气中二氧化碳的浓度一直增加，进一步加剧了温室效应。现阶段能源短缺和温室效应已经成为当今世界面临的两大挑战。因此，开发利用新能源和解决温室效应已经成为现在世界的重要任务，对于人类发展和社会进步具有重大意义。

面对这样的国际大背景，光催化还原技术日益受到研究人员的青睐和重视。光催化还原  $\text{CO}_2$  生成碳氢燃料也被认为是解决上述难题的一种非常有效的方法，并已经成为光催化技术领域的一个研究热点。该技术是源于光合作用，即在可见光的照射下，植物经过光反应和碳反应，利用光合色素，将二氧化碳和水转化为有机物，并释放出氧气的生化过程。光合作用为光催化还原  $\text{CO}_2$  提供了很好的借鉴<sup>[1-5]</sup>。自从 1972 年，日本科学家 Fujishima 和 Honda<sup>[6]</sup>首次在 Nature 上报道了当紫外光照射时，n 型半导体  $\text{TiO}_2$  电极能够促进水发生光电催化分解反应。鉴于当时能源危机的背景和人们迫切希望寻找新能源，于是这一创造性的技术受到了格外关注，自此以后，半导体光催化开始登上历史舞台，并吸引了很多科研人员的广泛研究<sup>[7-9]</sup>。

半导体光催化反应是指在光照条件下，半导体价带上的电子受激发跃迁到导带，产生光生载流子（光生空穴和光生电子），由于光生电子和空穴具有一定的氧化还原能力，它们将以活性物种方式参与光催化反应。图 1.1 为几种常用半导体催化剂的能带结构及其导带和价带的氧化还原电位。研究发现很多半导体材料具有合适的能带结构以及匹配的导带和价带位置，如  $\text{TiO}_2$ <sup>[10-12]</sup>、 $\text{WO}_3$ <sup>[13]</sup>， $\text{CdS}$ <sup>[14-16]</sup>， $\text{ZnO}$ <sup>[17]</sup>， $\text{ZrO}_2$ <sup>[18-26]</sup>， $\text{MgO}$ <sup>[27-29]</sup>等，是光催化剂的良好选择。但是光催化剂还与半导体本身的稳定性和毒性等因素有关，所以  $\text{TiO}_2$  因其廉价、无毒、

稳定性好等是目前最广泛研究的半导体光催化剂。

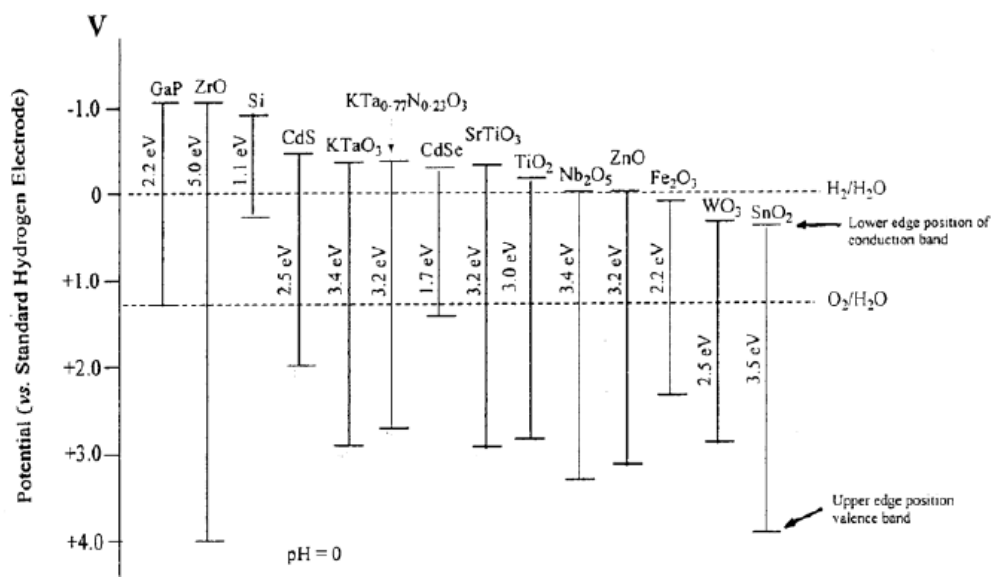


图 1.1 各种常用半导体的能带结构和能带边电位示意图 (pH=0)

### 1.1.2 半导体杀癌细胞的概述

癌症是当今世界直接威胁人类生命的疾病之一，近年来全球癌症发病率呈上升趋势。癌症治疗的方法包括手术治疗、化学治疗、放射治疗等；手术治疗方法只限于局部治疗，化学治疗和放射治疗均伴随着较大的副作用，因此探索研究对人体毒副反应小，有效杀死癌细胞的新方法是当前癌症治疗领域的重点研究方向。许多科研工作者都致力于这方面的研究，迫切需要杀死癌细胞技术的发展。

在1985年，Matsunaga等<sup>[30]</sup>首次报道了在水相环境内紫外光照射下Pt-TiO<sub>2</sub>纳米粉末可以杀死细菌细胞。自此以后，由于TiO<sub>2</sub>的无毒性、高稳定性、良好的生物相容性和光反应活性，半导体TiO<sub>2</sub>在光动力治疗领域作为一个潜在的光敏剂受到了很大关注。由于TiO<sub>2</sub>的无毒性和高光稳定性，TiO<sub>2</sub>作为光敏剂在光动力治疗领域吸引了很多注意力。在过去的几十年，很多组研究了TiO<sub>2</sub>的强氧化能力<sup>[31-34]</sup>，载流子可以形成活性氧物种（ROS），包括高氧化性的O<sup>2-</sup>和OH•自由基。不同的研究小组开始用TiO<sub>2</sub>纳米粒子来光诱导各种细胞丧失活力，并针对细胞死亡机制提供不同的解释<sup>[35-41]</sup>。例如Xu等<sup>[41]</sup>研究了Au/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料对人类结肠癌细胞的光催化失活效应。Seo等<sup>[42]</sup>提出反应产物可以通过细胞膜的过氧化反应来治疗癌细胞。