

技术进展

用化学产品工程理念指导新型二氧化钛光催化剂的制备和应用进展

何明¹, 顾晓利¹, 罗振扬¹, 陆小华², 刘畅², 杨祝红², 冯新²

(1. 南京林业大学信息技术学院化学系, 江苏南京 210037;

2. 南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要:介绍了化学工程新的发展方向——化学产品工程的发展,并根据化学产品工程的理念,以产品需求为导向,开发出具有介孔结构的TiO₂晶须光催化材料,并面向应用,完成了产品光催化反应的装置设计和实际应用,体现了化学产品工程的一些研究方法和思路。

关键词:化学产品工程;TiO₂;晶须;光催化;研究方法

中图分类号:TQ014

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)11-0014-06

Advances in manufacturing and application of novel TiO₂ photocatalyst under guidance of chemical product engineering

HE Ming¹, GU Xiao-li¹, LUO Zhen-yang¹, LU Xiao-hua², LIU Chang², YANG Zhu-hong², FENG Xin²

(1. Information College of Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Product-oriented researches have become an important trend in the field of chemical engineering. In this paper, a broad overview of the development of chemical product engineering is presented. And the steps of product design, according to Needs, Ideas and Manufacturing, are demonstrated in detail by the research of the novel nanostructured TiO₂ whiskers photocatalyst. Consequently, the equipment of photocatalyst treatment has been established with the TiO₂ whiskers as photocatalyst. Based on these, the theory and methodology in product engineering are proposed, including multiscale methodology and application-oriented process design.

Key words: chemical product engineering; TiO₂; whisker; photocatalysis; methodology

1 化学产品工程的提出与发展

近年来,随着化学工程的研究向化学基础领域和复杂、微观层次不断延伸,化学工程逐渐将其他领域的技术整合到由热力学、热量和质量传递及单元操作构成的,具有统一性的工程学科整体中。在新的形势下,针对化学工业的发展和化学工程学科的发展,许多国家的专家学者对这一重大课题都进行了研究和探索^[1-6]。美国普林斯顿大学(Princeton University)的 Wei 和美国明尼苏达大学(University of Minnesota)的 Cussler 等针对当前化学工业的变化趋势,提出化学产品工程的概念^[5-6]。化学产品工程

是以产品为导向的化学工程科学,解决生产何种产品以及如何生产该产品以满足性能、经济、环境和市场诸方面的要求。其主要步骤包括定位产品的功能、确认产品功能与其化学组成或空间构成的内在关系、设计或改进产品。简单来说,就是需求(Needs)、创意(Ideas)、筛选(Selection)、制造(Manufacturing)4个步骤^[5]。产品的结构和性质的关系是化学产品工程研究的中心内容,定量分析和模型化是产品设计与过程设计的基础。

北京化工大学段雪等^[7]以天然和人工合成的层状材料为基础,根据应用需要调变结构参数,如层板化学组成、层板电荷密度、层间离子种类及密度、

收稿日期:2007-07-16;修回日期:2007-09-22

基金项目:国家杰出青年基金(29925616)、国家自然科学基金(20246002,20428606,20376032,20236010)、国家“973”计划(2003AA333010)、江苏省自然科学基金(BK2004215)共同资助

作者简介:何明(1974-),男,博士,讲师,主要从事材料化学的研究;陆小华(1961-),男,教授,博士生导师,主要从事分子模拟、材料化学、光催化方面的研究,通讯联系人,025-85427621, hgrlx@yahoo.com.cn。

层间距、晶体尺寸及其分布等,开发出具有自主知识产权的选择性红外吸收材料、环境友好型催化材料、环保型阻燃材料、吸附材料、多功能载体材料、医药材料、特种军工材料等系列产品,产生了明显的经济效益和社会效益,成功地将化学工程与其他学科有机地结合起来,体现了化学产品工程的特点。尽管如此,依据目前的理论研究和基础技术的积累,人们尚无法做到对产品工程的理论体系进行完整的、根本性的科学阐述^[8]。本文试以 TiO₂ 光催化材料的合成及在污水处理方面的应用为例,从 TiO₂ 催化剂的应用需求到具有纳米结构的新型 TiO₂ 光催化剂的设计、制造,到光催化反应器的研制开发,阐述了产品开发和应用的整个过程,并对产品工程的研究方法进行了初步探索。

2 以化学产品工程理念指导 TiO₂ 光催化剂的制备和应用

2.1 TiO₂ 光催化领域的研究

目前深度处理有毒有害难降解污染物的方法有活性炭或树脂吸附、空气气提、膜分离等,但这些方法存在处理成本高,再生困难等缺点,更重要的是这些方法只是将有毒有害物质从一种相态转移到另一种相态,没有彻底分解有害物质,仍然威胁生态与环境。而光催化法可以将废水中所含有毒有害物质深度氧化,使长链有机物和芳香族物质分解为小分子物质,进一步将其分解为无害的 CO₂、水和无机盐等,从根本上解决了废水污染问题,达到彻底消除危害的目的。

自 20 世纪 60 年代发现 TiO₂ 具有独特的光-电性质后,不同形态的 TiO₂ 广泛用于太阳能电池、微电极、传感探头、石油催化材料、催化剂载体、自清洁表面和超亲水性表面等^[9-10]。近年来,随着人们对环境和能源问题的日益重视, TiO₂ 光催化剂在降解污染物方面表现出优异的性能,成为研究的热点方向^[11]。其中,纳米或具有纳米结构的 TiO₂ 由于具有较高的比表面积,在多相光催化体系中表现出较高的光催化活性。目前,对主要采用不同方法在纳米尺度内合成具有不同晶型、尺寸、形态、比表面积及掺杂金属离子和表面改性等性质的 TiO₂ 及其催化活性的影响已有研究^[12]。然而,单纯从物理和化学学科研究角度出发对 TiO₂ 进行考察,难以保证放大过程中的实际效果。而化学产品工程则是强调以应用反馈来指导产品的设计和制造,因此,以产品工程理念来指导 TiO₂ 光催化剂的研究满足了多相光催

化发展的需求,充分体现了化学工程前沿的观点。

2.2 用于多相光催化体系 TiO₂ 催化剂的要求

分析产品应用的市场要求、过程工业要求和社会要求,是产品工程研究的首要目标。对于 TiO₂ 催化剂而言,市场要求即低成本(原料易得,设备简单,能耗低)、高性能(光催化效果好);过程工业要求产品制造工艺简单、可放大(操作参数易控制),催化剂应用时易分离并可回收利用(有固定的形貌和尺寸,再活化工序简单);社会要求则是合成和应用过程中减少有毒有害物质的使用,采用绿色工艺,并对该产业发展有推动作用。

其中, TiO₂ 高的光催化性能是首先必须满足的条件,主要由以下 3 个方面决定:①光催化剂粒径。当 TiO₂ 的晶粒大小处于纳米颗粒范围时,光生载流子容易迁移到表面并被捕获,从而抑制光生空穴和电子的复合,使得 TiO₂ 具有较高的光催化活性。由于纳米颗粒的量子尺寸效应,还可提高 TiO₂ 的光量子效率。②光催化剂表面状态。表面应具有一定量的羟基基团,借助羟基基团实现光生空穴的捕获,抑制载流子对(电子-空穴)的复合。TiO₂ 表面适当强度和数量的酸碱中心的匹配也会促进光催化过程。③光催化剂晶型。通常 TiO₂ 有 3 种晶型,锐钛矿型是活性最高的一种晶型,其次是金红石型,而板钛矿型和无定形 TiO₂ 没有明显的光催化活性^[12]。

2.3 现有 TiO₂ 催化剂的评价及选择

依据上述目标产品的基本要求,对目前研究的 TiO₂ 催化剂进行综合评价和筛选。纳米 TiO₂ 粉体的制备方法有气相法和液相法。气相法由德国 Degussa 公司最先开发成功,是将 TiCl₄ 气体导入高温的氢氧火焰中进行气相水解,生产的 P25 是具有高光催化活性的纳米 TiO₂ 粉体,但气相法对反应器型式、加热方式、进料方式均有很高要求。液相法主要是以钛的无机盐类(TiCl₄ 等)或钛的醇盐(钛酸丁酯等)为原料,通过水热法或溶胶-凝胶法得到纳米 TiO₂ 产品。但液相法得到的湿溶胶(或凝胶)粒子较小,表面能极高,干燥时必须引入冷冻干燥、共沸蒸馏、超临界干燥等技术来减少颗粒之间的团聚,存在反应周期长、“三废”量大、成本较高等问题。纳米 TiO₂ 粉体直接应用于废水处理的最大问题是催化剂难以分离回收,运行费用偏高,因而限制了该技术的实际应用。

将光催化剂固定化可以解决催化剂分离回收难、悬浮相催化剂稳定性差和容易中毒的缺点,如用沸石、硅藻土以及人工合成的孔材料等担载 TiO₂。

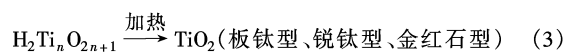
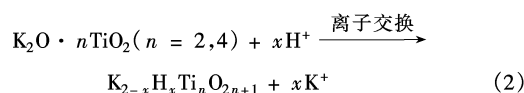
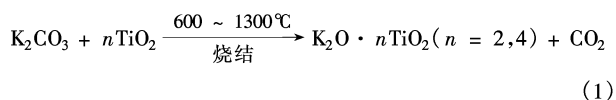
其缺点是担载量很低,担载后孔径变小,内扩散速度更慢,影响反应速率,而载体本身也能吸收或反射部分紫外-可见光,降低了光的利用率。纳米 TiO₂ 薄膜具有固定催化剂的优点,又由于尺寸细化具有纳米效应以及独特的超亲水性等特征,制备方法有液相沉积法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积法(CVD)、热分解法、磁控溅射法等。纳米 TiO₂ 薄膜用于光催化领域的报道已很多,但是由于制膜工艺较为复杂,造价高,目前局限于玻璃的抗结雾以及自清洁、陶瓷、建筑物墙面方面的应用。

用湿化学方法来获得多孔 TiO₂ 粉体是以有机物为模板剂,利用其结构引导作用,将含钛的化合物水解沉淀再脱除模板剂的过程^[13-14]。合成的多孔 TiO₂ 的孔径是纳米晶和孔道构筑成微米级的聚集体,既有较高的光催化活性,又易于过滤。然而通过模板剂作为结构引导制备多孔 TiO₂ 的粉体往往其墙壁结构为无定形态,经高温焙烧后孔结构会坍塌,此外粉体缺乏固定的形貌、合成成本较高都是限制其大规模应用的瓶颈。

以层状钛酸盐作为前驱体通过离子交换再经过热处理得到的纳米 TiO₂ 晶须是近年来研究的一个新方向^[15]。TiO₂ 晶须是由大小在 20 ~ 50 nm 的微晶构成^[16],具有一定的光催化活性,而且由于尺寸在纳米和微米之间的中尺度范围内,有固定的形貌,易于分离。而且 TiO₂ 晶须制备过程简单,成本低,没有有机物参与,具有工业应用价值。因此可以预见, TiO₂ 晶须是用于多相光催化体系的最优方案。

2.4 TiO₂ 晶须的设计和制造

以层状钛酸钾晶须作为前驱体制备 TiO₂ 晶须的反应过程如式(1)~(3)所示,分为固相反应、离子交换、热处理晶化 3 个步骤。虽然这项研究已经有 20 年的历史^[17],钛酸钾晶须也已规模化生产,但仍然存在诸多问题,如:高温固相反应的能耗较高,反应时间长,得到的钛酸钾纯度不高,晶须生长过程中形貌不均一;离子交换过程中固相的组成难以控制;尤其是目前合成的 TiO₂ 晶须比表面积较小,光催化性能不高等。因此如何制备高活性、低成本的 TiO₂ 晶须,使其满足产业化应用的需要,是化学产品工程必须要解决的问题。按照化学产品工程的核心思想及组成-结构-性能之间的关系,从以下几个方面对合成高活性的 TiO₂ 晶须进行讨论。



(1) 原料相纳米尺度的混合

合成 TiO₂ 晶须,首先需要解决的是前驱体层状钛酸钾晶须(K₂O·nTiO₂, 其中 n = 2, 4; 或表达为 K₂Ti₂O₅, K₂Ti₄O₉)的制备问题。固相法是以晶态(锐钛型或金红石型)的 TiO₂ 粉体和碳酸钾为前驱体,在高温下发生固相反应得到钛酸钾晶须,这是所有合成方法中成本相对最低的,但是大规模应用依然难以承受。居高不下的 TiO₂ 原料价格,以及由于 TiO₂ 的高晶格能导致的固相反应温度高、时间长、能耗大是钛酸钾晶须高成本的直接原因。

以非晶态 TiO₂·nH₂O 替代锐钛矿 TiO₂ 进行反应,通过对原料混合物的热分析(TG-DSC)、X 射线衍射(XRD)以及透射电子显微镜(TEM)表征,发现 K₂CO₃ 和 TiO₂·nH₂O 结构中的羟基作用驱使二者呈紧密接触的“纳米混合”状态,类似于利用液相中的共沉淀物作为固相反应的起始物。因此在升温烧结过程中降低了二者的起始反应温度,使反应可控进行,形成具有高结晶度、完整晶须形貌的钛酸钾^[18]。对 2 种体系进行反应动力学计算,也证明 TiO₂·nH₂O 作为反应物具有更高的反应活性,其生成钛酸钾的起始温度比锐钛矿 TiO₂ 降低了 200℃,为 TiO₂ 晶须的低成本生产提供了条件^[19]。

(2) 固相反应中的原料配比

为了控制固相反应过程中产物的相态,需要深入理解钛酸钾晶须的形成和生长机理。从反应相图(K₂O-TiO₂-K₂O·nTiO₂)可知,该体系在不同温度反应阶段以及不同原料配比时,存在不同类型钛酸钾之间的相平衡和反应相变,如提高原料中钾的含量将会使体系中 K₂Ti₂O₅ 的含量增加。此外,由非晶态 TiO₂·nH₂O 为原料通过固相反应法制备钛酸钾晶须满足升温生长和熔体诱导生长机理^[19],晶须的生长需要存在富钾相熔体;同时考虑到反应过程中存在氧化钾的挥发损失,因此原料相中碳酸钾应稍过量,并通过控制固相反应的升降温曲线,可以得到纯相或不同比例混相的 K₂Ti₄O₉ 或 K₂Ti₂O₅ 晶须^[20]。

(3) 离子交换过程的控制

因 K₂Ti₂O₅ 和 K₂Ti₄O₉ 均为开放的层状结构,钾离子(K⁺)位于层状结构之间,其脱除过程一般通过和溶液中 K⁺/H⁺ 离子交换过程完成,二者的离子交

换产物经高温重结晶均可转变为 TiO_2 晶须。钛酸钾晶须的离子交换过程是一个复杂的逐级离子交换过程,固相组成和结构都处于不断变化中,如 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的水合过程,中间产物包括 $\text{K}_{1.4}\text{H}_{0.6}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHTi}_4\text{O}_9 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_{0.5}\text{H}_{1.5}\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$ 等^[21]。而且离子交换反应影响因素较多,如水用量、pH、酸的种类和浓度、反应时间等。

从化学工程的观点出发,利用平衡级的概念,建立钛基晶须离子交换过程的热力学模型(图1)^[22]。图1中曲线是 Ti/K 摩尔比 (R),与平衡条件下溶液 pH 和 K^+ 离子浓度相关。在模型的指导下,得到了离子交换产物组成与结构的关系,成功合成了 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 的多种衍生物。并通过动力学模型分析^[23],找出动力学影响小、快速达到热力学平衡的反应区域,实现了利用化工易控宏观参量(即溶液离子浓度)来控制复杂的固体材料的组成和结构的目的。

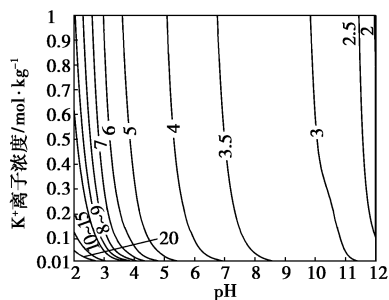


图1 根据热力学模型绘制的等高线图

(4) 具有纳米结构的 TiO_2 晶须的合成

在离子交换过程中,层状钛酸钾晶须的形貌并没有发生改变,但是随着体积较大的 K^+ 离子被 H^+ 离子不断置换,以及生长过程中的富氧化钾熔体浸出,晶须结构中将会形成少量的孔隙^[24]。为得到含更多孔结构和高比表面积的 TiO_2 晶须,利用增加原料中钾含量使之在反应过程中得到更多富氧化钾熔体,同时利用 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 的不稳定层状结构特点,在离子交换过程前通过 K^+ 离子水化反应使之迁移并富集,使其在晶须内部的局部组成不断增加,最终形成 $\text{KOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的纳米相。然后在稀酸溶液中进行 K^+/H^+ 离子交换,得到的无定形介孔氧化钛比表面积达 $250 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径为 $2 \sim 10 \text{ nm}$ ^[25-26]。

经热处理晶化可以消除介孔氧化钛晶须的无定形成分,使氧化钛的结晶度提高,增强光催化活性。实验表明, 300°C 后无定形氧化钛开始转变为锐钛矿相的介孔 TiO_2 晶须,至 500°C 后结晶度达到 80%,比

表面积约为 $100 \text{ m}^2/\text{g}$,孔径 $6 \sim 10 \text{ nm}$,一次晶粒大小在 10 nm 左右,分布均匀。经过 500°C 长时间的煅烧, TiO_2 的介孔结构和晶须形貌依然保持较好,克服了介孔材料不能高温晶化的缺点,显示了良好的应用价值。图2显示了 500°C 热处理的介孔 TiO_2 晶须的透射电子显微电镜(TEM)照片及选区电子衍射照片。用此过程制备介孔材料比溶胶-凝胶法更容易控制,成本也低,目前,笔者已通过公斤级的生产,并设计完成了一套年产 20 t 锐钛矿相介孔 TiO_2 晶须的生产流程。

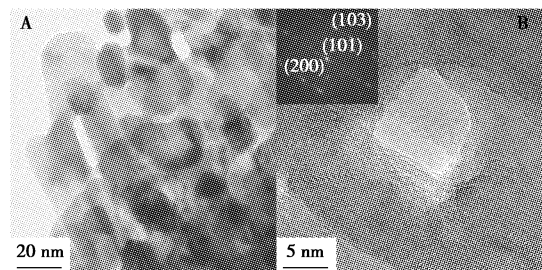


图2 介孔 TiO_2 晶须的透射电子显微照片及选区电子衍射照片

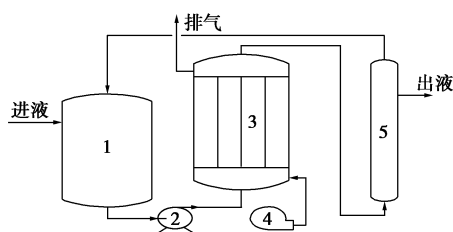
2.5 TiO_2 晶须的光催化活性评价

目前光催化剂氧化活性主要的评价方法是采用某种有机物作为模型体系,但在光催化应用中污染物往往不是单一的,因此必须对具有不同代表性的有机污染物做出广泛而有针对性的评价,并依此来对产品改性。笔者选择了4种模型体系来测试催化剂的活性,分别是:以苯酚为代表的苯环体系、以甲基橙为代表的染料体系、以氯仿为代表的饮用水污染物体系及以二甲基甲酰胺(DMF)为代表的难降解工业污染物体系。研究表明,介孔 TiO_2 晶须的光催化降解性能和 P25 纳米颗粒相当,其高活性与晶体结构、表面结构密切相关^[27-28]。

2.6 针对 TiO_2 晶须光催化剂的反应器设计与应用

采用悬浮光催化体系,可以充分利用 TiO_2 晶须的光催化活性。然而光催化水处理技术由于光子参与反应,其过程放大不能照搬传统的反应器放大设计理论。反应器在放大过程中除了要考虑由于装置尺寸放大而引起的返混增强对有机物降解效率的影响外,更要考虑光辐射能在传播过程中的衰减、光的有效穿透深度和光与反应液的接触面积等制约反应器过程放大的因素。研究表明,光辐射能随着光源和反应管距离的增加急剧衰减;管式反应器中流体的返混程度远小于相同反应体积的环形反应器,有利于提高降解率。

为了达到废水处理能力与降解深度的可调控,设计中通过串并联改变光反应管的连接方式,实现了连续降解。同时,设计中采用无机陶瓷组件作为错流过滤装置,使催化剂在封闭的反应体系内随废水循环流过光反应器,减少了催化剂的用量和流失,进一步降低废水处理成本。装置工艺流程如图 3 所示^[29],待处理液在储料罐中与催化剂混合后进入光反应器反应,洁净水从过滤系统侧面出来,浓水带着催化剂循环回储料罐再利用。对中国石化扬子石油化工股份有限公司烯烃厂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的有毒废水和浙江盛泽公司的染料废水进行处理,出水经江苏省环境监测中心检测,各项指标均优于国家一级排放标准。



1—储料罐;2—进料泵;3—光反应器;4—涡流风机;5—过滤系统

图 3 光催化中试装置工艺流程图

3 体现化学产品工程的研究方法

3.1 结合化学、物理层面上的多尺度研究方法

通过分尺度研究和多尺度综合,实现复杂现象的量化,是当前过程工业定量化的趋势^[30]。如本研究中利用传统的化学工程方法,建立热力学的判据并结合动力学过程对钛酸钾离子交换过程,找到了优化条件,实现利用化工易控宏观参量来控制复杂的微观材料组成和结构的目的。

在介观尺度上,通过原子力显微镜(AFM)研究发现, TiO_2 晶须表面存在厚度为 10~20 nm 的片层结构,并且层片和晶须本身具有相同的轴向^[31]。在微观尺度上,用分子模拟的方法发现钛酸钾晶须的热膨胀系数具有各向同性^[32],这说明晶须的形貌在生长过程中不可能是由于各方向上膨胀系数不同导致分裂所致,为研究晶须的生长机理和表面结构提供了有力的证据。

同样,在热处理晶化 TiO_2 晶须的过程中,随着锻烧温度的升高,样品的比表面积迅速下降,但是孔隙却在长大,而不是消失,且在一个较大的温度范围,孔容和孔隙率基本不变。由此建立了热处理过程中介孔 TiO_2 的晶粒尺寸、比表面积、孔容之间定

量关系模型,推断出微相结构的演变机理,为结构-性能的研究奠定了基础^[33]。

3.2 面向应用的过程设计

产品工程强调产品应用过程中的机理研究,并将应用过程的信息反馈到产品或装置的设计和合成阶段。如对于 DMF 光降解效率较低的研究发现,DMF 光催化降解主要经历中间产物仲胺再到完全矿化这一过程。其中,DMF 光催化降解到仲胺主要是以 TiO_2 光生空穴的氧化反应为主,反应进行得较快;而仲胺的矿化则是以羟基自由基反应为主,反应速度较慢,是降解反应的控制步骤。因此笔者在光催化仲胺到矿化的装置中增加了臭氧(O_3)来增强自由基氧化反应过程,反应效率提高了 1.5 倍^[28]。

从上述研究中可以看出,作为化学产品中具有纳微结构的催化剂,其研究工作思路基本沿着 2 个方面进行,其一是用先进的化学和物理理论与方法去解决材料设计和制备过程中的关键问题,其目标是通过制备工艺-微结构-性能关系的研究达到对材料微结构与性能的控制,实现材料的制备从以经验为主向定量、定向制备的转变。其二是用化学工程的方法解决应用的问题,发展以新材料为基础的单元过程和反应技术,通过对性能-结构关系的研究揭示物质在材料微结构中的传递与反应机理,建立面向应用过程的材料设计的理论与方法。

4 结语

在化学工程新的发展前沿——化学产品工程理念的指导下,以产品的需求、设计、制造和应用为主线,采用化学工程和其他学科的多种研究方法,设计并规模化制备了新型的 TiO_2 晶须光催化剂,解决了光催化产业化应用的难题,体现了产品工程研究中的多尺度研究和面向应用的过程设计的方法。

参考文献

- [1] 刘铮,金涌,魏飞,等. 化学工程科学发展的回顾与思考[J]. 化工进展,2002,21(2):87-91.
- [2] 袁渭康. 我们的化学工程:关于目标尺度微细化的讨论[J]. 化工进展,2004,23(1):9-11.
- [3] 钱宇,潘吉铮,江燕斌,等. 化学产品工程的理论和技术[J]. 化工进展,2003,22(3):217-223.
- [4] 孙宏伟. 化学工程的发展趋势:认识时空多尺度结构及其效应[J]. 化工进展,2003,22(3):224-227.
- [5] Cussler E L, Wei J. Chemical product engineering[J]. AIChE Journal, 2003,49(5):1072-1075.
- [6] Wei J. Molecular structure and property: Product engineering[J]. Ind Eng Chem Res, 2002,41:1917-1919.

- [7] 段雪.超分子结构功能材料的插层组装[C]//第一届全国化学工程与生物化工年会,南京:南京工业大学,2004.
- [8] Cussler E L, Moggridge G D. Chemical product design[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [9] Mills A, Lee S K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 152(1/2/3): 233 - 247.
- [10] 周雪峰,刘畅,何明,等.改性TiO₂可见光催化分解水制氢研究进展[J].石油化工,2004,33(12):1191 - 1194.
- [11] 高谦,郑珊,张青红.纳米氧化钛光催化材料及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [12] Hagfeldt A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. Chemical Reviews, 1995(1): 49 - 68.
- [13] Corma A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373 - 2419.
- [14] Stein A. Advances in microporous and mesoporous solids: Highlights of recent progress[J]. Advanced Materials, 2003, 15(10): 763 - 775.
- [15] Zhu H Y, Gao X P, Lan Y, et al. Hydrogen titanate nanofibers covered with anatase nanocrystals: A delicate structure achieved by the wet chemistry reaction of the titanate nanofibers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(27): 8380 - 8381.
- [16] Yin S, Sato T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania prepared from protonic layered tetratitanate precursor in supercritical alcohols[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(12): 4526 - 4530.
- [17] Tourmoux M, Marchand R, Brohan L. Layered K₂Ti₄O₉ and the open metastable TiO₂(B) structure[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1986, 17(1): 33 - 52.
- [18] Yu Lei, He Ming, Liu Chang, et al. Nano-scale mixing of TiO₂·nH₂O and potassium carbonate[J]. Mater Chem Phys, 2005, 93: 342 - 347.
- [19] Bao N Z, Feng X, Shen L M, et al. Calcination syntheses of a series of potassium titanates and their morphologic evolution[J]. Crystal Growth & Design, 2002, 2(5): 437 - 442.
- [20] 南京化工大学. 钛酸钾晶须及纤维的制造方法: 中国, ZL99114005.2[P]. 2000 - 07 - 12.
- [21] Sasaki T, Watanabe M, Komatsu Y, et al. Layered hydrous titanium-dioxide-potassium-ion exchange and structural characterization[J]. Inorganic Chemistry, 1985, 24(14): 2265.
- [22] He M, Feng X, Lu X H, et al. A controllable approach for the synthesis of titanate derivatives of potassium tetratitanate fiber[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(11): 3745 - 3750.
- [23] 刘畅. 钛酸钾晶须制备过程的热力学和动力学研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2003.
- [24] Wallenberg L R, Sanati M, Andersson A. On the transformation mechanism of K₂Ti₄O₉ to TiO₂(B) and formation of microvoids[J]. Microscopy Microanalysis Microstructures, 1990, 1(5/6): 357 - 364.
- [25] He M, Lu X H, Feng X, et al. A simple approach to mesoporous fibrous titania from potassium dititanate[J]. Chem Commun, 2004(19): 2202 - 2203.
- [26] 南京化工大学. 一种高比表面积的氧化钛合成方法: 中国, 1431155A[P]. 2004 - 09 - 08.
- [27] 王湘艳,何明,周雪峰,等.具有纳米结构的TiO₂纤维光催化氧化活性[J].南京工业大学学报,2005,27(6):1 - 5.
- [28] 刘志国,杨祝红,郑仲,等.氧化剂增强TiO₂纤维光催化降解DMF研究[J].环境化学,2006,27(1):47 - 50.
- [29] 南京化工大学.一种连续降解含有机污染物废水的光催化反应装置及其处理技术:中国,1431155A[P].2003 - 07 - 23.
- [30] 胡英,刘洪来,叶汝强.化学化工中结构的多层次和多尺度研究方法[J].大学化学,2002,17(1):12 - 20.
- [31] Xie Jingwei, Bao Ningzhong, Lu Xiaohua. Surface study of TiO₂ by scanning probe microscopy[J]. Chem Online (China), 2002(7): 445 - 451.
- [32] Zhu Y, Wang J, Lu X H, et al. Molecular dynamics simulation of rutile TiO₂ and potassium hexatitanate(K₂Ti₆O₁₃) crystal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 11(2): 170 - 174.
- [33] 於蕾,何明,陆小华,等.介孔二氧化钛的结构分析[J].南京工业大学学报,2005,27(2):78 - 81. ■

集全球技术优势 创中国可持续竞争力

——霍尼韦尔整合在华研发机构,组建中国综合研发中心

霍尼韦尔公司2007年10月11日在上海宣布,已于日前完成在华研发机构的整合,将位于上海和北京的霍尼韦尔技术研发中心、霍尼韦尔特殊材料集团亚洲技术中心和霍尼韦尔上海全球技术中心整合成为霍尼韦尔技术解决方案(Honeywell Technology Solutions)——中国综合研发中心(HTS-China)。新中心将形成整合霍尼韦尔航空航天、自动化控制、特殊材料和交通系统四大业务集团研发能力的“航母级”研发基地。在2008年1月建成投资1300万美元的新实验楼后,霍尼韦尔在该中心的累积投入将超过8000万美元,并将研发队伍扩大到逾千人。届时,新中心不仅将跃居霍尼韦尔全球规模最大的研发中心之一,也将成为坐落于浦东张江地区同类跨国企业最具规模和发展潜力的研发中心之一。

随着中国经济的持续高速增长,霍尼韦尔2006年在中国的业务实现了20%的内生式增长。中国已经成为霍尼韦尔全球业务发展最快的市场之一,同时也成为了推动全球业务增长的主要力量。为了使公司的产品和服务能够更

高效、准确地满足中国这个最大市场的需求,同时也得益于中国技术人才的不断涌现,霍尼韦尔在未来公司业务发展蓝图中,将中国列为和北美、欧洲和印度并肩的四大全球创新基地之一。这一整合动作除了具有显著的业务意义外,也宣告了在各大跨国企业纷纷着眼“中国市场”的同时,霍尼韦尔已经领先一步形成了利用“全球技术”助力“中国市场”,打造可持续“中国竞争力”的战略。始终将自己定位于一家高端跨行业高科技公司的霍尼韦尔在全球技术研发方面有着庞大的投入和雄厚的实力。2006年全球研发开销达到14亿多美元,占公司总收入的4.5%。目前公司累计共获得超过15000多项专利。在知识产权所有者协会2006年颁发的美国专利数量排名中,霍尼韦尔在全美排名13。

霍尼韦尔中国区总裁沈达理表示:“上海综合研发中心的组建将大大提升我们对中国市场需求反应的速度。技术中心的本地人才,将更好地帮助我们了解本地市场的需求,从而为客户提供更具针对性,更高效的解决方案,实现我们对客户的承诺”。(王法)