

“十二五”国家重点图书

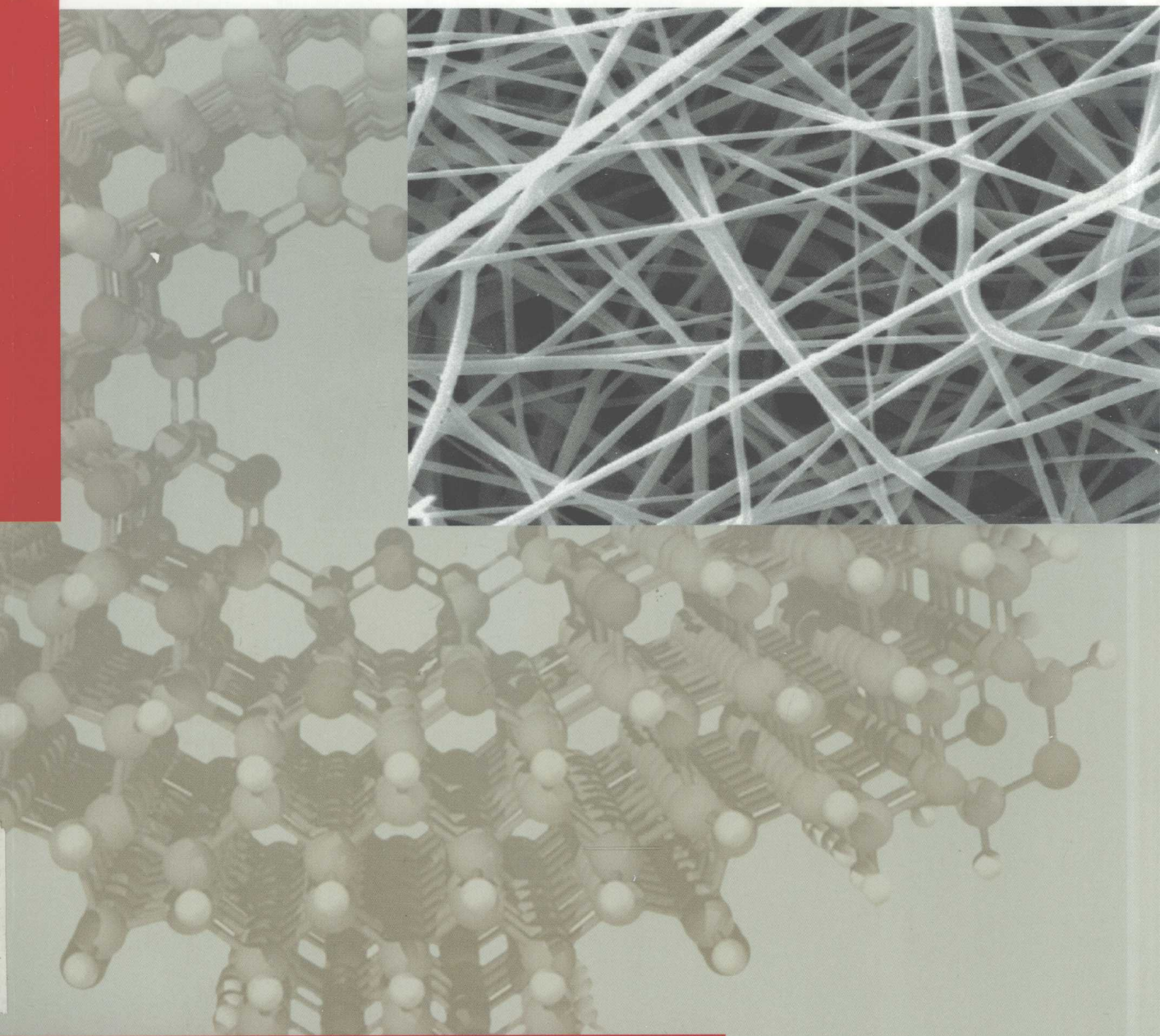


纳米科技工业化应用丛书

纳米科技与发展 前沿论丛 (I)

主编/马新胜

副主编/施利毅 费立诚



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书
纳米科技工业化应用丛书

纳米科技与发展 前沿论丛(Ⅰ)

主 编 马新胜
副主编 施利毅 费立诚



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

纳米科技与发展前沿论丛(Ⅰ)/马新胜主编. — 上海:华东理工大学出版社,2011.9

ISBN 978-7-5628-3102-0

I. ①纳… II. ①马… III. ①纳米技术-文集 IV. ①TB303-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 152368 号

“十二五”国家重点图书

纳米科技工业化应用丛书

纳米科技与发展前沿论丛(Ⅰ)

主 编 / 马新胜

副 主 编 / 施利毅 费立诚

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 雨 田

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) 64251137(编辑部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 19.25

字 数 / 545 千字

版 次 / 2011 年 9 月第 1 版

印 次 / 2011 年 9 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3102-0/TQ·162

定 价 / 68.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

序

纳米技术研究的热潮之所以不断升温,除了它可以帮助人们更加零距离的接近物质本原,发现和创造新的物质以外,很重要的原因就是它的应用之广泛越来越超出人们起初的预期,它的发展潜力愈加凸显。比如,从公开的专利看,2010 年全世界纳米技术相关专利为 33 485 件,较 2009 年提高了 10.2%。全球从事产品制造的跨国公司几乎都将开发纳米技术作为投资重点。

纳米技术的应用一直受到上海科技界、产业界等的高度重视,学术研讨和交流活动非常活跃。特别是针对不同行业的需求,选择了新材料、先进制造、卫生健康、信息通信等领域加强需求信息的沟通、优秀成果的推介,以挖掘研发潜力、促进应用转化。纳米技术是一项新兴技术,涉及多学科交叉、应用领域十分宽广,科研的积累和应用的完善需要我们不断的实践和探索。因此,加强科技交流和学术探究,对纳米技术本身的研究和应用推广无疑十分重要。《纳米科技与发展》编辑部从其出版的刊物中精选了 40 余篇论文编辑成书,让更多的读者分享已有的成果,对推动纳米技术向现实生产力转化是非常及时并十分有益的。

钮晓鸣

2011 年 3 月于上海科学院

前 言

在广大读者和业界的关心与支持下,《纳米科技与发展》已走过两年半的旅程,连续出版了14期。现在,我们从中精选了40余篇,编辑成《纳米科技与发展前沿论丛(I)》,并公开出版。内容涉及纳米科技在新材料、能源、环境保护、生物医药、化工、电子信息等领域的应用和实践。

在编辑过程中,得到论文作者的大力帮助和支持,在此诚致谢意。於定华教授、陈建定教授、陈雪梅副教授、杨景辉博士和蔡梦军博士为选稿和编辑做了大量的工作,在此一并致谢。由于水平所限,不足之处在所难免,敬请读者不吝指教。

编辑出版《纳米科技与发展前沿论丛(I)》是一个尝试,旨在提高文章质量和出版质量,希望能得到读者的认可。以后,我们还会精选《纳米科技与发展》中的文章并汇编成册,定期或不定期公开出版,以此促进纳米技术交流、推进纳米技术产业化发展。

《纳米科技与发展》编辑部

2011年3月

目 录

纳米科技:在挑战中发展	(1)
-------------------	-----

[专题综述]

光催化技术及其应用	(5)
纳米光催化和纳米光催化空气净化器	(16)
染料敏化纳米晶太阳能电池的发展现状	(23)
锂离子电池纳米材料的研究进展	(32)
纳米材料及技术在未来汽车发展中的应用浅析	(43)
纳米复合塑料在汽车产业中的应用	(50)
微胶囊技术在 EPR 生物测氧材料中的应用	(56)
纳米磁颗粒增强基因转染研究的进展现状	(63)
碳纳米管超级电容器的研究与应用	(70)
电致变色显示技术——电子纸及其研究进展	(78)
碳基复合材料在电容去离子器件中的应用	(85)
微反应器的设计与制作及其在材料合成中的应用	(92)
难溶性中药活性成分口服纳米给药系统的研究进展	(102)
纳米阻燃材料的研究进展	(109)
纳米复合形状记忆聚合物的制备、性能及应用研究	(124)
柔性显示的革命	(134)

[研究论文]

磁性纳米粒子-抗体复合物的合成及在分离造血干细胞中的应用	(144)
纳米 TiO_2 负载钨氧化物催化净化烟气的研究	(152)
无机钙盐空心纳米结构材料的制备和药物释放性能	(157)
基于超顺磁性纳米微球标记的定量磁性免疫层析检测研究	(166)
纳米钆(III)配合物的合成、表征及其抗癌活性研究	(171)
表面纳米结构对钛及钛合金生物活性的影响	(177)
微纳米聚苯胺/纯棉复合织物的制备及其拒水性能的研究	(184)
丝素蛋白/二氧化硅纳米杂化物对织物染色性能的影响研究	(191)
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CN}_x$ 纳米管阵列的场致电子发射性能	(200)
纳米壳聚糖及其衍生物金属配合物的合成、表征和抗菌性能应用研究	(206)
水热合成纳米类骨磷灰石的研究	(213)
热处理温度对活性炭纤维负载纳米二氧化钛光催化材料性能的影响	(219)
超级电容器用碳泡沫的制备及其电化学性能	(226)



$\text{La}_3\text{PO}_7:\text{Eu}^{3+}$ 长余辉稀土发光材料的研制	(231)
$\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能及温度对其发光特性的影响	(237)
原位表面改性纳米 ZnO 对 NR 传统硫化体系硫化结构与性能的影响	(242)
衬底温度对 ZnO 薄膜性能的影响	(248)
$\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性能研究	(253)
[应用研究]	
纳米光电薄膜材料、器件与制备系统及其产业化	(260)
纳米碳酸钙的合成、表面改性及在聚合物中的应用	(265)
不同剂量纳米马钱子碱脂质体镇痛作用部位研究	(273)
[检测技术]	
纳米测量技术的发展	(281)
纳米级长度的场发射扫描电镜测量方法	(284)
利用红外反射谱测定微、纳米硅粉中的多数载流子浓度	(295)

纳米科技:在挑战中发展

钮晓鸣

上海市科学技术委员会

上海市纳米科技与产业发展促进中心

1 纳米科技面临的挑战

纳米科技是指研究在纳米尺度下物质特殊现象和相互作用的科学技术,探索物质新的特性并利用物质新的特性构造新的物质是纳米科技研究的首要任务。由于当代科技成就为人们研究分子级或几个分子级(纳米尺度)物质及其现象提供了一定的条件,因此,纳米科技很快就在科学、技术和工程之间打开了围墙,成为科技界和工业界共同关注的科学技术。20世纪90年代以后,纳米科技得到快速发展,我国在纳米科技领域发表的论文总数也急剧上升,已位于世界前列。

纳米科技的挑战之一是在纳米尺度下人们能够发现多少有价值的物质新现象和新功能。随着纳米科技研究的不断升温,新创造的不断出现,人们不再怀疑微观尺度下的科研及其价值。有报告认为,仅在材料领域,纳米技术的潜力就十分诱人。如原子簇(包括纳米点和大分子)、纳米晶结构材料、直径小于100 nm的纤维以及厚度小于100 nm的薄膜都能为将来开发新型纳米器件和材料提供良好的基础。碳纳米管是非常值得关注的纳米材料,已经有报道说它可以在燃料电池中作为氢的储存器,具有安全、高效等优点。在石油天然气行业,各种纳米管材料也有不可低估的应用潜力。2005年纳米管材料的市场达13.5亿美元。当然,新现象的发现迸发新的应用热点。例如,TiO₂薄膜能很好地吸收太阳能且有很好的电导性,是理想的太阳能电池材料。因此,不断在实验中发现物质的新现象和新功能是当前纳米科技研究发展的热点之一。

纳米科技的挑战之二是在纳米尺度下材料的新功能在产品中还能保留多少。在纳米尺度下发现的新现象和新功能转换成工业化技术是难点。若这种技术转换不当就不能保证实验下获得的材料新功能在工业和产品上取得同样的效果。例如,同样的纳米颗粒用不同的复合技术会产生截然不同的产品,甚至失去新功能。这就可能形成产业需求和科学发现之间新的断层。因此,解决工业化是纳米科技发展新的热点。

纳米科技的挑战之三是在纳米尺度下如何计量、测试和规范。微观科学研究尽管在20世纪70~80年代已初见端倪,但由于科学发现和产业毕竟存在时间差,因此对于标准研究还是近十几年的事情。科研和产业的积累、仪器设施和标准物质制备都制约着相关标准的研制。可以说,标准是技术和产业有序发展的“轨道”,纳米科技和产业发 展的“轨道”在哪里?2000年以后,纳米标准研究已成为业界公认的热点,成为助推纳米科技发展的“锐器”。

纳米科技的挑战之四是利用纳米尺度特性形成的产品对环境和生物体是否安全。当前,随着纳米技术向各领域的渗透,各种纳米材料的应用已形成了规模化的纳米产业。FDA(美国食品和药品管理局)专门小组调研^[1]发现,在美国消费品领域中至少有300多种产品,如防晒霜、牙膏和洗发水等都使用了纳米材料或纳米技术。此外,据美国“Project on Emerging Nanotechnologies”统计,在美国已实现商业化的纳米药物共有13种,另有约130个纳米药物和输送系统中的

125 个采用了纳米技术的生物医学设备处于临床前、临床和商业化发展阶段。2006 年,共有 77 个与癌症有关的药物和 56 个药物输送系统向 FDA 提交了申请。许多消费者担心,这么小的颗粒(比如几个纳米)是否会对人的健康带来无法预见的影响。尽管目前 FDA 认为,颗粒的大小在产品功能上存在很大差异,但还没有科学依据证明这种差异和产品会引发重大的安全风险,但 FDA 也需要制造商提供安全的证明才允许其产品进入市场。对使用了纳米技术的产品是否真正安全,争议越来越大。2005—2007 年,美国政府斥资 1.2 亿美元用于研究纳米技术是否对环境、健康、安全等方面存在风险。2007 年 7 月 FDA 发表报告认为联邦政府和相关职能部门非常有必要为纳米科技研究开发部门和产品制造部门制定指南,当使用纳米材料或相关技术后,哪些监管条件需调整或改变都需要明确。同时,FDA 还将建立评估数据,以便对纳米产品,包括它的生物影响和纳米材料的相互作用等更好地做出评价和制定相应规范。

2 欧美加紧推动新一轮纳米科技的发展

欧洲为了进一步加强区域竞争力,把加强纳米技术的研发作为平台建设和合作网络建设的重要组成部分,提升研发和产业化能力。特别是在第 7 框架计划(FP7)中列出专题,继续加大对纳米科技、材料和产品的支持,七年预算约达 35.5 亿欧元^[2],重点加强纳米医学、纳米电子和纳米化学研究,促进学科交叉领域的发展。同时,创造条件推动纳米技术成果的转化。欧盟认为,纳米科技是下一次工业革命的旗帜,因此要强调兼顾纳米科学的基础研究和技术研究,其中纳米材料是创新的关键,新产品(包括加工手段和器件制造)是持续发展的动力,技术集成是纳米技术工业应用的手段。在推广纳米技术应用的同时,欧盟进一步加大研究纳米技术对环境、健康和安全可能产生的负面影响。纳米电子学和纳米医学列入欧洲技术平台建设计划;纳米生物技术、纳米加工的产品(如材料、器件)、应用于健康和医疗系统、化学、食品、安全和环境的纳米技术以及深入理解纳米尺度现象、控制工艺和研究工具等将成为近期的科研热点。

美国自 2001 年提出《纳米技术倡议(NNI)》以来,一直以保持世界领先为目标,鼓励科研、国防和民用等各个领域开展纳米科技研发,国家投资十分巨大,每年都有增长。2008 年 NNI 提出联邦政府用于纳米科技七个领域的研发预算高达 14.4 亿美元,比 2007 年增长了 13%,是 2001 年 NNI 提出预估数的 3 倍^[3]。美国期望通过纳米技术研究,继续在纳米尺度下揭示物质的微观现象、机理和过程等基础研究方面保持优势,并把这些优势转化为知识和技术提升国防、医学、制造、高性能材料、信息技术、能源环境等技术的水平和产品能级,以促进经济增长和社会公益事业发展。

(1) 在基础研究方面投入约 4.92 亿美元,重点聚焦量子现象及其在器件和系统中的应用、多尺度下的自组装技术以及纳米系统的复杂行为研究等。此外,纳米技术、信息技术、现代生物和社会科学的交叉和创新依然是关注热点。

(2) 在纳米材料方面投入约 2.9 亿美元,将聚焦纳米结构材料、纳米碳材料、生物材料等,加强纳米材料在能源资源、国防领域的应用。

(3) 在纳米器件和系统研制方面投入约 2.77 亿美元,重点开展有源纳米结构和纳米系统研究,包括纳米系统和一般部件之间在系统中可能产生的物理、化学、生物等作用 and 影响,并在医疗健康领域开展应用。在纳米电子学方面,重点在运用原子和分子自组装技术研究具有纳米部件的新型系统结构。

(4) 在计量标准方面投入约 8 360 万美元。在原子精度下物质发生结构重组缺乏计量工具是目前纳米研究中无法回避的挑战,希望重点攻克。另外,对于极限条件下,如低温和超强磁场等,纳米结构材料的性能测试也作为重点之一。NIST(美国标准和技术研究院)、NASA(美国宇

航局)等十分关注碳纳米管特性研究和表征,包括它的机械、热学和电学性能。

(5) 在纳米制造方面投入约 4 400 万美元,重点围绕“自上而下、自下而上”复杂纳米系统的制造技术,特别关注纳米生物制造新概念和新方法、纳米结构和系统快速制造(合成)的新途径。NIST 进一步加强纳米颗粒标准用于改进产品和制造,同时根据美国工业界的要求,建立计量测试环境,为有市场前景的纳米技术产品提供支撑。

(6) 在基础设施和仪器研制方面投入约 1.6 亿美元。聚焦 NEMS(纳机电系统)和纳米光电子技术和 ASIC 芯片。NIST 将围绕 2006 年启动建设的“纳米技术和科学中心”等需求,研制和配备重要的制造、测试、表征用的大型科学仪器装备。此外,重点支持纳米研究和教育网络,如国家纳米技术基础设施网、纳米技术计算网、纳米技术学习教育网、纳米制造网等。

(7) 用于社会事业的投入约 9 700 万美元,主要用于环境、健康、安全和教育等公共领域。重点开展纳米材料和环境的相互作用以及在生物体内的生物积累的影响、相关的检测、表征监视方法与技术等研究。纳米技术对社会发展的影响,如对经济、社会、教育、就业、伦理和法律等进行客观和定量研究。在健康领域,NIST 和 NIH(美国健康研究院)等都给予了很高的关注。

3 上海纳米科技和产业发 展的促进行动

上海市政府十分重视纳米科技发展,2001 年成立了“上海市纳米科技与产业发展联席会议”,统筹和协调本市相关资源,规划和制定发展战略。上海市科委按照联席会议要求,设立了纳米科技专项资金,并组建了“上海市纳米科技与产业发展促进中心”,负责推进工作。按照《国家纳米科技发展纲要(2001—2010)》和《上海科技创新行动计划》的总体部署,每三年制定《上海市纳米科技与产业发展创新行动规划》(目前已进入第三轮),有计划、有步骤地推动全市纳米科技的发展。

六年来,纳米科技专项共拨款 2.13 亿元,鼓励前沿探索、产业推进、基地建设和人才集聚,择优支持了 527 项科研项目,上海纳米科技自主创新能力得到大幅提高。据不完全统计,2002 年至 2006 年,上海市纳米科技成果在核心期刊发表论文 3 072 篇,申请专利 852 项,获国家级奖项 10 余项、上海市科技进步奖 23 项。“纳米药物分子运输车”的研究工作获得“2005 年全国十大科技进展”的殊荣;“有序排列的纳米多孔材料的组装合成和功能化”、“氧化辅助合成一维半导体纳米材料及应用”分别荣获 2004 和 2005 年度国家自然科学二等奖;“纳米复相陶瓷及碳纳米管的分散和复合材料”的研究工作被 SCI 他引 2 000 余次。多项创新性研究成果参与到欧盟、日本等国际合作框架中,提升了我国在纳米科技研究领域的国际学术地位。

目前,上海从事纳米科技研发的专业实验室有 60 余个,其中 10 个为国家级重点实验室。“十五”期间,这些研发基地在承担国家项目和推进科技研发中发挥了很大作用。例如,华东理工大学结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室领衔承担了“高丰度稀土元素在环境保护领域中高效、高质利用的基础研究”工作;中科院微系统所离子束开发研究实验室在国家“863”、“973”等重大研究计划支持下,突破和自主开发了 SOI 材料制备成套的关键技术,建成中国唯一的 SOI 工业化生产线,形成我国首部 SOI 技术标准,并获得了 2006 年度国家科技进步奖一等奖。2001 年经市政府批准,以市、区合作的形式建立了上海市纳米技术孵化基地和产业化基地,建设了纳米材料检测和纳米材料中试技术公共服务平台。2003 年“纳米技术及应用国家工程研究中心”经国家发展改革委批准在沪成立。全市逐渐构架了从基础研究、技术中试放大到产业发展的研发体系。上海纳米科技的产业化发展优先在材料领域取得了突破,应用于纺织、橡胶、塑料、汽车、能源、环保等领域,产值从 2003 年的 5 亿元增加到 2006 年的 20 多亿元。

在人才队伍建设方面,从学科带头人队伍建设、专业技术人员队伍建设和岗位技能培训等三



方面有组织地发展和推进。在引进国内外高级人才的同时,重点强调自我发掘和培养,例如,通过科研项目带动,在实验室设立流动科研岗位,增设博士后科研工作站、开展国际互访交流等多种渠道壮大纳米科研人才队伍。目前,上海参与纳米科技的科研人员已从2001年的400人上升到4000余人,一大批纳米科技人员成长为学科领域的领军人物。2003年上海又推出了“上海市纳米科技紧缺人才培训计划”,开展专业化和职业化的培训教育,三年为社会输送人才1100余人。目前,培训工作正与高等教育、中学教育良性互动,并将逐步扩展到长三角区域乃至全国,形成大规模纳米人才培训网络。

上海纳米科技发展在若干领域中取得了一定的优势,但也同样面临着挑战和问题。首先,上海的研究基础还比较薄弱,力量比较分散。特别在揭示纳米材料特性、机理和表征等方面缺乏系统和深度的研究。纳米电子学、器件的研究和制备的开展不够,在设施、人才等方面显得不足。其次,在应用领域,纳米材料比较集中在化工、机电等行业,消费品行业比较少,应用覆盖面不够。此外,纳米材料对产品的改性或功能提升不十分凸显,中试和成果转化能力不强,科研和产业之间仍存在差异。第三是计量标准和检测等方面的研究力量不足,发展滞后于科研和产业发展。“十一五”期间,上海将根据《国家中长期科学和技术发展规划纲要》和《上海中长期科学和技术发展规划纲要》的总体部署,继续加强科研投入,在前沿技术和基础研究领域,瞄准国际纳米科技发展重点、紧紧围绕国家确定的目标和任务,充分发挥上海的优势,在若干领域取得重点突破。比如在纳米加工技术方面,开展传统半导体器件工艺与“自下而上”纳米制造技术相结合的研究。重点研究价格低廉、工艺简单的纳米压印技术,开发纳米压印技术在光电器件、半导体加工、生物检测等领域的应用。在微纳米传感器技术方面,研究开发具备高灵敏、高选择性的传感器关键技术,并在安全监测、疾病早期诊断等重要领域实现示范应用。在应用领域,重点开展应用和产业化技术研究,拓宽纳米技术的应用,特别加强在节能环保、资源利用、医疗健康、消费类产品制造等领域纳米技术的应用,推动新产品的开发。比如,在功能纤维及纺织品方面,加强特种纳米功能纤维及其纺织品的研制,促进和带动纳米材料、化学纤维、功能服装、家用纺织品、产业用纺织品、生物医用纺织品和特殊用途纺织品等产业的发展;在纳米改性橡塑制品方面,利用纳米技术进一步提升传统橡胶和塑料材料的性能,实现其在汽车、电子电器等领域的广泛应用;开发生物可降解纳米改性塑料,实现环保塑料的产业化;在环境净化产品方面,以纳米光催化技术为核心,形成一批具有自主知识产权的废气、废水集成净化处理技术和装置,实现产业化。此外,高度关注靶向药物和控释技术、太阳能电池技术、半导体照明产品、航天航空和海洋工程等应用的纳米结构材料和功能材料的研发。同时,进一步加强纳米计量标准、纳米技术对健康和环境的安全性研究等基础研究和技术研发。

参考文献

- [1] Kim Dixon. FDA says no labeling for nanotech products. ZDNet News, 2007, 7.
- [2] 钮晓鸣,等. 从欧盟框架研究计划思考上海纳米科技发展//钮晓鸣. 纳米科技发展——2006年上海纳米科技与产业发展研讨会论文选. 上海:华东理工大学出版社, 2006: 1-7.
- [3] The National Nanotechnology Initiative, Supplement to the President's FY 2008 Budget. Subcommittee on nanoscale science Engineering and Technology. Committee on Technology, National Science and Technology Council, USA, 2007.

光催化技术及其应用

上官文峰*

上海交通大学燃烧与环境技术研究中心, 上海 200240

摘要:光催化在环境净化和太阳能转换等方面拥有巨大的应用潜力,并且在某些领域已进入商业化。本文回顾了光催化技术的发展历程,阐述了光催化反应的物理化学特征和光催化材料的制备方法,综述了光催化在大气净化、水处理、抗菌医疗以及太阳能分解水制氢等方面的应用,展示了光催化技术的未来发展趋势。

关键词:光催化;进展;能源;环境

Photocatalytic Technology and Its Applications

SHANGGUAN Wen-feng

(Research Center for Combustion and Environmental Technology,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Photocatalysts and photocatalytic technologies have great potential for environmental purification and solar energy conversion, and they have entered the commercial in some areas. This paper reviewed the development process of photocatalytic technology, and described the physiochemical characteristics of photocatalysis and the preparation methods of photocatalysts. The main focus was to provide some information on the potential application of photocatalysis in the air purification, water treatment, antibacterial and medical as well as solar hydrogen production. Some of the research results and the opinions on further study and trend were also presented in this paper.

Keywords: Photocatalysis; Progress; Energy; Environment

从科学研究、技术开发到商业活动,“光催化”已成为高频率出现的词语。作为一门新兴的科学技术,自从“本多-藤岛效应(Honda-Fujishima Effect)”发现以来的30余年间获得了迅速发展。光催化应用领域不仅涉及人居环境安全性和舒适性、环境净化、农业和工业生产,而且作为一种人工光合技术将有望成为大规模太阳能制氢的有效途径。本文综述了光催化的研究历史及光催化反应的物理化学基础,重点介绍光催化在环境保护和净化、太阳能转换等方面的应用。

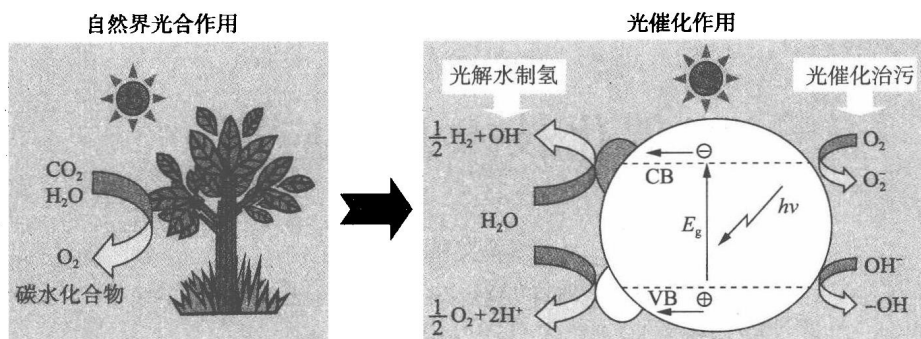


图1 从“自然界光合作用”到“人工光合(光催化)作用”

1 发展中的光催化技术

1.1 光催化发展进程

1972年, Fujishima 和 Honda^[1]报道用金红石的 TiO_2 阳极和 Pt 阴极成功地制成第一个光电化学电池分解水生成氢气和氧气。由于当时石油危机, 在国际上, 这个工作掀起了一个研究热潮——开发人造系统转换太阳能为化学能或电能。随之, 由 TiO_2 -Pt 电极对的光解水模式演变形成了固体粉末光催化剂 Pt/ TiO_2 (TiO_2 表面负载 Pt 体系), 并成为光催化剂的经典一例。进入 20 世纪 80 年代, 光催化在环境净化和有机合成反应中的应用引起了研究者的极大兴趣。之后, 微弱光下的光催化反应(氧化钛涂层建筑材料)的应用、 NO_x 去除涂层材料和空气净化器等方面的研究取得了实质性进展, 并发现了光诱导亲水性。2000 年后, 可见光响应光催化和水的完全分解光催化研究呈现高潮, 其研究和技术开发延伸到了利用太阳光净化水、大气、土壤的光催化以及以节能和解决都市温暖化为目的的各种应用(图 2)^[2,3]。

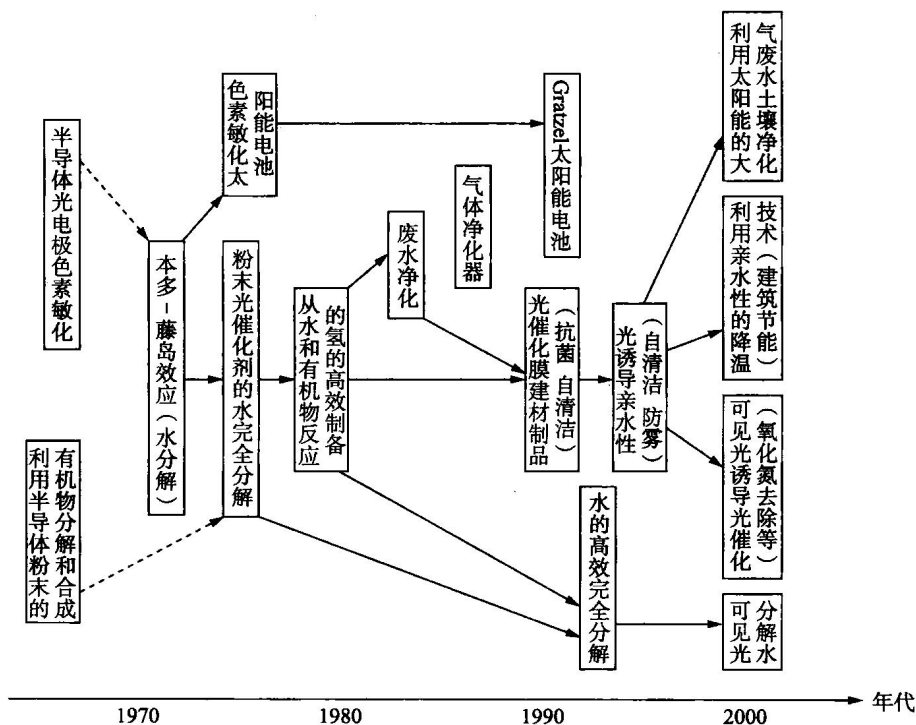


图2 光催化研发历史进程

1.2 光催化反应的物理化学特征

作为科学用语,“光催化(photocatalysis)”一词由“光(photo-)+催化(catalysis)”组成。顾名思义,光催化反应是指催化剂在吸收光时发生的化学反应。由于光催化剂多为半导体,也出现了“半导体光催化反应”一词,用以区别色素和金属络合物等吸收光的光化学反应体系。至今,无论处在研究中还是商业广告中,尽管涉及的光催化技术和产品很多,但从这些半导体材料的功能来看,通常是由以下几种模式中的一种或多种来实现的:光催化矿化、光催化杀菌、光诱导亲水和光解水。

光催化降解污染物和光催化分解水是光催化技术应用研究中的热点问题。虽然都属于光电化学反应的范畴,但从反应过程自由能变化的角度来看,这两者却有本质的差别。光催化降解污染物反应体系的自由能是减少的($\Delta G < 0$),反应原则上在无光照时也可以自发进行,但是这些反应因动力学原因而停止。光能在这里被用于克服与一定超电势有关的激活势垒;而光催化分解水反应体系的自由能是增加的($\Delta G > 0$),反应没有外加能量是不能自发进行的。光能在这里被用于进行“逆热力学”的化学过程。

光催化降解污染物的基本作用机制是,当光催化剂受到能量相当于或者高于该光催化剂禁带宽度的光辐照时,产生电子跃迁,价带电子被激发到导带,形成电子-空穴对,并吸附在其表面的 O_2 和 H_2O ,形成活性很强的自由基和超氧离子等活性氧。由于生成的自由基具有很强的氧化能力(例如, $\cdot OH$ 自由基具有 $402.8 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应能),可以破坏有机物中的 $C-C$ 、 $C-H$ 、 $C-N$ 、 $C-O$ 、 $N-H$ 等键,对光催化氧化起决定作用。基于这一原理,为了实现污染物的光催化降解,必须满足以下条件。

- (1) 光的量子能量应该大于光催化剂的禁带宽度;
- (2) 光激发产生的空穴或 $\cdot OH$ 自由基等氧化剂有足够高的电势电位能够将污染物分子氧化、分解。

类似的, $\cdot OH$ 自由基类能破坏细菌、病毒和霉类的细胞壁,从而实现光催化杀菌或消毒。

光催化分解水的基本原理是,当光催化剂受到能量相当于或者高于该光催化剂禁带宽度的光辐照时,光催化剂内电子受激发从价带跃迁到导带,产生电子-空穴对,水在电子-空穴对的作用下发生电离,生成 H_2 和 O_2 。为了实现光催化分解水,必须满足以下条件^[4]。

- (1) 光催化剂的禁带宽度应该大于水的电解电压理论值 1.23 V ,考虑到需要一定的过电压,光催化剂的最佳禁带宽度应在 $1.8 \sim 2.2 \text{ eV}$;
- (2) 光的量子能量应该大于光催化剂的禁带宽度;
- (3) 导带的位置应比 H^+/H_2 的电位更负(即在它的上部),价带的位置应比 O_2/H_2O 的电位更正(即在它的下部)。

光催化的反应效率以量子效率(quantum efficiency)来表示,其定义为参与光催化反应的光子占被吸收光子的比例。由于光催化反应体系中,入射光受到溶液表面的折射、溶液的散射,特别是光催化剂本身的电子-空穴对的复合等因素,使得在光催化反应中,往往量子效率很低,制约了光催化技术的放大应用化过程。

影响光催化反应的主要因素有:催化剂材料特性(晶型、粒径与比表面积等)、助催化剂、光源波长特征和光强、污染物浓度以及反应温度等。其中,由于光催化降解污染物反应的表现活化能很低,其反应速率对温度的依赖性相对较小。

随着研究的深入和应用领域的扩大,人们对光催化的认识也在不断发展。

1.3 光催化材料及其负载技术

光催化氧化还原反应多以 n 型半导体为催化剂,已经研究的 n 型半导体有 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 等。其中 TiO_2 的化学性质和光化学性质均十分稳定,且无毒价廉,资源充分,以 TiO_2 为光催化剂的光催化反应技术也已经扩展到能源、化工合成、污染防治、性能材料等很多领域,成为最具开发前景的光催化剂之一。

用于光催化反应的催化剂材料有颗粒粉体、薄膜、复合掺杂等几种形态,相应的制备方法已经发展了很多种^[5]。粉体光催化剂的制备通常包括物理法和化学法两大类。

物理法:常用的有构筑法(如气相冷凝法)和粉碎法(如高能球磨法)。低压气体蒸发法、溅射法、等离子法都是气相冷凝制备纳米粉体的重要方法。这种方法制备的粉体纯度高,颗粒大小分布均匀,尺寸可控,适合于生产高熔点纳米金属粒子或纳米颗粒薄膜。高能球磨法制备纳米粉体的优点是工艺简单、易实现连续生产,并能制备出常规方法难以获得的高熔点的金属和合金材料,缺点是颗粒大小不均匀,容易引入杂质。

化学法:主要有沉淀法、水解法、喷雾法、氧化还原法、激光合成法、水热法、溶胶-凝胶法等方法。上述方法只是大致地进行了分类,其中不少制备过程是交叉和综合的。如沉淀法和喷雾法经常涉及水解反应和氧化还原反应;沉淀法可分为共沉淀法和均相沉淀法;根据前驱体的不同,水解法又可分为醇盐水解法和无机盐水解法;喷雾法又可分为喷雾水解法和喷雾燃烧法。

现今商业性二氧化钛粉体光催化剂中,Degussa P25($50\text{ m}^2/\text{g}$,锐钛矿:金红石=70:30)最受青睐并被广泛应用,在半导体光催化剂的研究领域中几乎成了“金标准”。在商业光化学反应器中利用泥浆形式的二氧化钛非常富有吸引力,因为这种分散方式价廉、有效且易于取代。然而,在实际系统中,存在着与水分分离困难的问题。尽管类似于 P25 的二氧化钛粉末可以以薄膜形式沉积在玻璃等载体上,但是不够坚固耐久,往往易于被布料磨损和去除。

二氧化钛薄膜既有固定催化剂的优点,又具有纳米材料的量子尺寸效应、表面与界面效应等特征而又可能提高活性,因而有很大的理论研究和实际应用价值。制备纳米二氧化钛薄膜的方法很多,常用的有化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、磁控溅射法、液相沉积法、离子自组装技术等^[6-9]。

在光催化反应体系中,催化剂的选择、光催化反应器的设计和反应条件的优化是提高污染物光催化降解效率的主要途径,而负载技术是实现应用之关键。

二氧化钛的负载即固定化主要分为粉状和薄膜状两类,即将 TiO_2 粉体直接烧结或黏结在载体上的粉体负载法和将 TiO_2 负载在载体上形成均匀连续的薄膜负载法。作为负载用的载体材料不仅起着固定光催化剂的作用,而且为反应提供了有效的表面积。一般说来,光催化剂的表面积越大则吸附量越大、光催化活性越强。光催化剂在固定化过程中由于负载的原因或者载体的选择不当,会引起光催化剂比表面积的显著降低,光催化剂的晶相变化以及光吸收性能减弱,甚至载体被光催化氧化,以至于影响光催化活性。所以在设计光催化体系时,一方面要制备大比表面积的纳米二氧化钛,另一方面也要选择合适的载体以共同提高光催化剂的催化效率。通常光催化剂载体的选择主要从以下几个方面来考虑。

- (1) 在能够激发表面活性组分的光谱范围内没有明显的光吸收,有良好透光效果的则更佳;
- (2) 有较大的比表面积和良好的孔结构;
- (3) 有较好的热稳定性、化学稳定性和机械强度;
- (4) 能够分散负载组分并赋予其一定的稳定性;
- (5) 在不影响光催化活性的前提下与光催化剂颗粒有较强的结合力。

由于一般的有机物质在光的照射下易被光催化分解,所以使用的载体大都是无机材料或高分子聚合物。常用的负载型 TiO_2 光催化剂的载体有玻璃、活性炭、耐火砖、沙粒、空心玻璃珠、陶瓷、硅胶以及多孔吸附剂和高分子聚合物等^[10-12]。

泡沫金属不但具有密度小、孔隙率高和比表面积大等特点,而且具有高延展性、高热传导性、良好的机械加工特性及开孔结构特性,显示了良好的流体力学性能,因此在光催化反应中作为催化剂载体已受到广泛关注,特别是在光催化空气净化中表现出较大的应用潜力^[13]。

1.4 可见光响应型光催化剂

光催化技术的最大诱惑力在于它能以光为动力实现太阳能制氢和环境净化的功能。然而,以 TiO_2 为代表的大多数光催化剂只能响应占太阳光谱约 5% 的紫外光,对太阳能的利用率很低。为了实现光催化剂的可见光响应,最大程度地利用太阳能,可见光响应的光催化剂研发成为当今光催化领域中研究的热点,并且通过各种能带调控技术(金属阳离子掺杂、阴离子掺杂、固溶体)等方式调变光催化剂的吸收范围,取得了很大的进展^[14]。鉴于相对光解水制氢更关注可见光的利用,相关内容在以下的“光催化技术在能源领域的应用”中叙述。

2 光催化技术在不同领域的应用

2.1 光催化技术在空气净化领域的应用

2.1.1 在室内空气净化中的应用

由于人们工作、生活的大部分时间处于室内,而目前的室内空间的密闭性以及装饰材料引起的污染等因素,使得超过世界一半以上的人口受到室内空气污染的影响,全球约 36% 的轻度呼吸道感染和 22% 的慢性阻碍性肺病与之有直接关联^[15]。目前我国由于装修材料质量问题而产生的有机污染物环境污染极为严重,迫切需要解决室内空气的净化问题。据报道,目前我国城镇装修过的居民家庭中 90% 空气质量不合格,80% 以上存在甲醛超标问题。新房装修导致的室内空气重度污染正成为威胁人类健康的隐形杀手。有关部门统计数字显示,近几年来我国每年因室内空气污染引起的死亡人数达 11.1 万人,常规门诊、急诊疾病人达 65 万人,由此导致的健康危害的经济损失每年达 800 多亿元。

以往的空气净化技术大多采用多孔吸附剂(如活性炭、分子筛等)吸附空气中的有毒污染物,污染物被转移和富集,但本身并未得到降解处理,仍存在二次污染的潜在危害。因此,针对室内空气污染的特征,开发高效、彻底去除污染的控制技术是解决这一问题的关键,以纳米 TiO_2 光催化剂为代表的光催化空气净化技术,突破目前现有处理技术的局限性,达到更方便、更彻底消除室内空气污染的效果,受到人们的青睐。

半导体光催化剂最大的商业应用在于它能破坏各种 VOC,包括芳香族、卤烃等,它们也包含了产生于厨房、浴室或生产车间的异味,能满足于家庭居室、办公楼、工厂车间等不同场所的光催化空气净化设备(包括单独的净化器和中央空调中的净化装置)。在日本,养老院空气净化和牲畜养殖场的臭味去除方面,光催化技术的应用发展迅速。

通常,光催化空气净化器中 UV 灯可由杀菌灯(254 nm)和黑光灯(365 nm)提供,因为它们都有较长的使用寿命(一般大于 10 000 h),且价格便宜。随着半导体 LED 光源的技术提高和成本下降,其将被用于光催化反应的光源,因为它在寿命和节能方面更具潜力。

用于处理室内空气污染的反应器应该具有相对较大的气体流速,反应器内部的结构能够满

足催化剂与气体污染物之间的充分接触,产生相对较小的压力差。典型的光催化空气净化器有蜂窝层格式、流化床式和管式等多种反应器装置^[16,17]。

2.1.2 在汽车尾气和车内空气净化中的应用

随着汽车保有量的增加,NO_x成为城市大气和公路隧道等的主要污染物。日本自1996年开始在人口密度大、空气质量较差的东京、大阪一带的公路上采用了光催化净化大气技术。将光催化材料负载在建筑物(水泥混凝土、建筑用砖等)表面,净化大气中的NO_x。在TiO₂光催化剂表面NO_x氧化成硝酸,在雨水的作用下与水泥混凝土砖中的钙结合,形成中性的硝酸钙得以固定去除。实验结果表明,采用该方法去除NO_x的效果高达0.5~3.0 mmol/(m²·d)^[18]。TiO₂光催化剂也常用于涂覆在公路两侧的隔音壁上,用以去除汽车排放的NO_x。

汽车不仅带来大气环境污染,而且车内环境也正在被关注。车厢内除了由于发动机燃烧生成的NO_x、CO等有害气体进入之外,其污染源还来源于:① 车内装饰装修材料释放出的甲醛、苯等有害有机气体;② 人体自身的污染,尤其是公共交通工具,由于车内空间狭小,人体排除的二氧化碳、口腔中呼出的传染性病毒等有害物质更容易交叉污染;③ 车内的空调管道、座椅、地毯表面等容易附着、滋生细菌、霉菌。利用光催化技术净化车内空气的主要方法有:① 纳米光催化剂喷涂于车内装饰材料等表面;② 安装车内光催化空气净化器。

2.2 光催化技术在水处理领域的应用

2.2.1 在废水处理中的应用

在造成水环境污染的污染物中,很大一部分是化学性质稳定并具有一定生物毒性的有机物,难于进行生物降解,这类物质即为难生物降解有机物。对于含有这类污染物的废水或者受污染的饮用水,难以采用常规的生物方法直接处理,通常利用物理化学方法进行处理。光催化氧化技术能将难降解有机污染物彻底矿化为CO₂、H₂O及其他简单无机物,而且反应设备相对简单,具有良好的发展及应用前景,成为目前水处理前沿领域研究热点。研究表明,光催化技术能有效降解废水中染料化合物、难生物降解有机污染物以及无机污染物。

常用的水质净化光催化反应器可分为流化床型和固定床型两类。流化床反应器中,催化剂采用玻璃球、二氧化硅等颗粒状载体,在一定水力条件下仍能实现流化状态,可用分子透过性膜或滤片将其封存于光反应器中而实现连续化运行,但由于颗粒在流化时发生翻转、迁移,易导致催化剂的磨损和流失。固定床反应器中的催化剂多负载在反应器壁上,具有较大的连续表面积,水流过表面时实现光催化反应,这类反应器在应用中更具有发展潜力。近年来一些国家也开发出多种实用化的光催化反应器,如薄膜固定床反应器和聚光型光催化水处理反应器^[19,20],以太阳光作为反应光源,应用于废水处理。

将TiO₂等光催化剂负载后作为固定相所设计的反应器,解决了悬浮相光催化反应体系中的催化剂难以回收的问题。光催化剂载体可以采用玻璃布、活性炭、耐火砖、沙粒、空心玻璃珠、陶瓷、硅胶和多孔泡沫材料等。但是,光催化剂经固定后,比表面积减小,导致催化剂的吸附作用及吸光效率降低。近年来具有可磁分离的纳米光催化材料在废水处理中的应用颇受关注。这种以Fe₃O₄和NiFe₂O₄等作为磁核的纳米球形光催化剂^[21],在水中具有良好的悬浮特性的,同时,在一定的外磁场作用下又能实现与水的有效分离,因而在水处理领域具有广阔的应用前景。

2.2.2 在饮用水深度处理中的应用

在饮用水处理方面,传统工艺不能有效地去除水源中微量有机污染物,这种微量有机物的净