



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

光催化

环境净化与绿色能源应用探索

**Photocatalysis:
Application on Environmental Purification and Green Energy**

朱永法 姚文清 宗瑞隆 著



化学工业出版社



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

光催化

环境净化与绿色能源应用探索

**Photocatalysis:
Application on Environmental Purification and Green Energy**

朱永法 姚文清 宗瑞隆 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书基于作者们在光催化领域的多年积累,以光催化的发展历史、光催化基本原理作为基础,重点探讨了各种光催化材料的制备、性能及应用,其中包括经典的二氧化钛纳米材料的制备、改性、复合、杂化以及光电协同催化性能等,同时深入介绍了可见光催化剂,包括复合氧化物及其改性研究方面的新发展,还详细介绍了光催化材料物性表征的各种手段,以及光催化机理和光催化性能的表征技术和方法。

书中介绍的很多内容是作者研究组的研究成果,反映了该领域的前沿和研究关注的问题。本书内容丰富,素材翔实,层次分明,可作为高等院校化学和材料专业及相关专业学生的课外读物,对从事光催化材料制备和应用研究的科研工作者具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

光催化:环境净化与绿色能源应用探索/朱永法,
姚文清,宗瑞隆著. —北京:化学工业出版社,2014.9
ISBN 978-7-122-21155-2

I. ①光… II. ①朱… ②姚… ③宗… III. ①光催化
IV. ①0644.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 143424 号

责任编辑:成荣霞

责任校对:宋 玮

文字编辑:陈 雨

装帧设计:王 晓 宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张33 $\frac{3}{4}$ 彩插2 字数898千字 2015年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:188.00 元

版权所有 违者必究

前言

Foreword

21 世纪人类社会发展迅猛，在科技和人文方面都获得了长足的进步，但是当代资源和生态环境问题也日益突出，向人类提出了严峻的挑战。可持续发展已经成为现代社会必须选择的道路，而其面临的两大挑战是能源问题和环境问题。太阳能作为一种可再生能源，具有资源丰富、廉价、清洁的特点，其既可免费使用，又无须运输，对环境无任何污染，是实现人类社会可持续发展的基础。因此，如何高效地利用、转化与储存太阳能是 21 世纪科学研究中的重要课题。

自 1972 年 Honda-Fujishima 效应即 TiO_2 半导体电极的光催化分解水现象发现以来，半导体光催化领域得到了广泛的关注和飞速的发展，这一技术为我们提供了一种理想的能源利用和治理环境污染的方法。为了揭示该过程的机理和提高 TiO_2 的光催化效率，40 多年来，物理、化学以及材料等领域的科学家们进行了大量的研究工作，但前期工作大多只是涉及新能源的开发（太阳能电池）和化学储能（光解水）。光催化在环境保护与治理上的应用研究始于 20 世纪 70 年代后期，Cary 和 Bard 利用 TiO_2 悬浮液，在紫外光照射下降解多氯联苯和氰化物获得成功，被认为是光催化在消除环境污染物方面的首创性研究工作。80 年代初，多相光催化在消除空气和水中的有机污染物方面取得重要进展，成为多相光催化一个重要的应用领域。环境友好光催化技术作为环保新技术，其实用化的研究开发受到广泛的重视。世界上许多国家投入了大量的资金和研究力量从事光催化功能材料及相应技术的研究及开发，涉及光催化消除环境污染物的研究报道日益增多。目前，光催化环境友好应用研究领域的发展十分迅速，如光催化矿化方面的研究已应用在水或空气中存在的主要有机污染物，例如致癌类卤化物、农药及其它有毒有机物的降解和去除中。

本书从光催化理论、光催化材料、光催化技术以及光催化应用等多个方面对光催化进行了深入的探讨。在简单介绍了光催化发展历史和基本原理的基础上，本书重点讲解了光催化材料及其性能，除了经典的 TiO_2 光催化剂，还介绍了新型复合氧化物光催化剂，同时探讨了光电协同作用、表面杂化作用等对于光催化性能提高的机理及实例，以及光催化材料性能的理论计算方法。除此之外，还详细介绍了在光催化研究中非常重要的表征技术，包括光催化材料的表征手段以及光催化性能的评价方法。最后，介绍了光催化材料在环境以及能源等领域的应用。

本书是作者所在课题组 20 年来在光催化领域研究的总结，重点关注于光催化材料研究及其在环境领域的应用，但由于目前光催化研究及其相关技术发展非常迅速，作者水平和知识面有限，本书如有不当之处还恳请广大读者批评指正。

朱永法
2014 年 6 月

目录

CONTENTS

第1章 光催化基础	1
1.1 光催化的历史	1
1.1.1 光催化现象的发现	1
1.1.2 能源危机带来的发展机遇	1
1.1.3 环境危机带来的机遇	2
1.1.4 超级细菌和流行病毒的新对策	2
1.2 光催化基本概念	3
1.2.1 光催化剂和光催化反应	3
1.2.2 固体能带结构	3
1.2.3 光生电子、光生空穴和复合中心	3
1.3 光催化的应用领域	4
1.3.1 环境净化应用	4
1.3.2 微生物杀菌净化	5
1.3.3 表面自清洁净化	5
1.3.4 能源催化应用	6
1.4 光催化的发展趋势	6
1.4.1 新型光催化材料探索	7
1.4.2 光催化过程活性和能效的提高	7
1.4.3 光催化实际应用拓展	7
1.4.4 光催化技术的前景	7
参考文献	8
第2章 光催化原理	9
2.1 光催化反应的基元过程	9
2.1.1 光催化反应过程	9
2.1.2 反应过程的影响因素	12
2.1.3 从基元过程到探索高能效和高活性光催化剂的新思路	15
2.2 半导体能带理论	18
2.2.1 能带理论	18
2.2.2 带边位置	18
2.2.3 量子尺寸效应	19
2.2.4 电荷的传输与陷阱	20
2.2.5 空间电荷层和能带弯曲	20
2.2.6 电荷界面转移过程	20
2.2.7 光化学腐蚀反应	21
2.3 半导体的光学性质	21
2.3.1 光的吸收波长	21

2.3.2	光吸收的强度	22
2.3.3	光与光催化剂的相互作用——光物理过程与化学过程	22
2.4	光子激发与电荷迁移过程	22
2.4.1	光子激发过程	22
2.4.2	光生空穴和电子的分离、迁移、复合过程	22
2.5	表面吸附和反应	23
2.6	光催化与纳米材料	24
2.6.1	纳米尺度与光吸收	24
2.6.2	纳米尺度与分离效率	24
2.6.3	纳米尺度与表面活性	24
2.7	光催化氧化反应机理	25
2.7.1	光催化氧化模型	25
2.7.2	超氧自由基降解机理	25
2.7.3	羟基自由基降解机理	25
2.7.4	空穴直接氧化降解机理	27
2.7.5	气相体系的光催化反应原理	27
2.7.6	液相体系的光催化反应原理	27
2.8	光催化杀菌原理	28
2.9	光催化自清洁原理	28
2.10	光催化太阳能转换原理	30
2.10.1	光解水制氢原理	30
2.10.2	染料敏化太阳能电池	30
2.10.3	CO ₂ 的光还原原理	32
2.11	光催化反应活性的影响因素	32
2.11.1	光催化剂的晶型和晶面	33
2.11.2	光催化剂的结晶性	33
2.11.3	比表面积及其吸附作用	34
2.11.4	pH值的影响	34
2.11.5	反应温度的影响	34
2.12	光催化反应动力学过程	35
	参考文献	35

第3章	TiO₂光催化材料可控合成	39
3.1	TiO ₂ 光催化材料的晶体结构和性能	39
3.1.1	TiO ₂ 的晶体结构	39
3.1.2	TiO ₂ 的电子结构	40
3.1.3	TiO ₂ 的光学特性	40
3.1.4	TiO ₂ 的理论设计	40
3.1.5	能带结构的理论计算	40
3.1.6	能带结构的调控	40
3.2	TiO ₂ 光催化材料的可控合成	40
3.2.1	气相法制备 TiO ₂	41

3.2.2 液相法制备 TiO_2	44
3.2.3 醇解法制备 TiO_2 纳米粉体光催化剂	47
3.3 TiO_2 纳米管结构的控制合成	54
3.3.1 模板法	54
3.3.2 水热法	54
3.3.3 阳极氧化法	55
3.4 TiO_2 纤维的制备方法	56
3.4.1 钛酸酯晶须脱碱法	56
3.4.2 溶胶-凝胶法	57
3.4.3 水热法及溶剂热法	59
3.4.4 其它制备方法	59
3.5 核壳结构 TiO_2 的控制合成	59
3.5.1 TiO_2 作为核的核壳体系	60
3.5.2 TiO_2 作为壳层的核壳体系	61
3.5.3 TiO_2 作为核壳结构载体的体系	62
3.6 介孔结构 TiO_2 的合成	62
3.6.1 模板剂方法	62
3.6.2 钛酸酯-十八胺法制备中孔纳米 TiO_2 粉体	63
3.6.3 P123 制备纳米 TiO_2 介孔材料	64
3.7 可见光响应纳米 TiO_2 光催化材料的合成	64
3.7.1 金属离子掺杂	65
3.7.2 非金属元素掺杂	66
3.7.3 非金属元素的单质掺杂	66
3.7.4 非金属元素的共掺杂	68
3.7.5 离子注入	68
3.7.6 表面光敏化	69
3.7.7 表面杂化	71
3.8 TiO_2 光催化材料的应用	72
3.8.1 在空气净化上的应用	72
3.8.2 在污水处理上的应用	72
3.8.3 在化妆品上的应用	72
参考文献	72

第4章 TiO_2 薄膜光催化材料 78

4.1 薄膜光催化材料的特点	79
4.1.1 比表面积小	79
4.1.2 吸附能力弱	79
4.1.3 反应活性低	79
4.2 TiO_2 薄膜光催化材料的制备	80
4.2.1 物理镀膜法	80
4.2.2 化学方法	81
4.3 薄膜与基底的相互作用	85

4.3.1 薄膜与金属基底的相互作用	85
4.3.2 薄膜与玻璃基底的相互作用	89
4.3.3 薄膜与柔性基底的相互作用	93
4.4 多孔及介孔薄膜光催化材料的合成方法	94
4.4.1 软模板法	94
4.4.2 硬模板法	96
4.5 TiO_2 纳米管阵列光催化薄膜	96
4.5.1 模板法制备 TiO_2 纳米管阵列	96
4.5.2 在基底物质表面制备 TiO_2 纳米管阵列	97
4.5.3 阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列	97
4.5.4 钛合金氧化制备复合金属氧化物纳米管阵列	97
4.5.5 自组装制备特殊功能 TiO_2 纳米管阵列	98
4.6 可见光响应型 TiO_2 薄膜	98
4.6.1 金属离子掺杂	99
4.6.2 非金属离子掺杂	99
4.7 氮掺杂可见光响应型二氧化钛的制备方法	100
4.7.1 溅射法制备掺氮 TiO_2	100
4.7.2 脉冲激光沉积	100
4.7.3 加热法	101
4.7.4 离子注入法	101
4.8 薄膜光催化剂的应用	101
4.8.1 在抗菌上的应用	101
4.8.2 TiO_2 薄膜自清洁作用	101
4.8.3 TiO_2 薄膜可作为亲水防雾涂层	102
参考文献	102

第 5 章 TiO_2 光催化材料的活性提高 105

5.1 影响光催化材料活性的主要因素	105
5.2 TiO_2 晶相结构与缺陷的控制	106
5.3 能带位置对光催化性能的影响	107
5.4 晶粒大小的控制	109
5.4.1 光生载流子的输运	109
5.4.2 吸附能力的改变	109
5.4.3 晶粒尺寸对能隙的影响	109
5.5 阳离子掺杂	110
5.5.1 稀土离子掺杂	110
5.5.2 过渡金属离子掺杂	114
5.6 阴离子掺杂	116
5.6.1 氮的掺杂	117
5.6.2 硫的掺杂	117
5.6.3 卤素的掺杂	118
5.6.4 碳的掺杂	118

5.7 表面贵金属改性	118
5.7.1 贵金属纳米颗粒的表面沉积	118
5.7.2 表面等离子体共振吸收	119
5.7.3 电荷迁移的增强效应	120
5.7.4 负载贵金属后的光催化活性和选择性	121
5.7.5 不同负载方法对光催化活性和选择性的影响	121
5.8 半导体的表面光敏化技术	122
5.8.1 染料敏化	122
5.8.2 酞菁敏化	122
5.9 半导体的异质结复合技术	122
5.9.1 半导体的表面异质结	122
5.9.2 异质结促进活性提高的原理	123
5.9.3 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 异质结体系	123
5.9.4 界面复合 ($\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{glass}$ 、 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{glass}$)	123
5.9.5 复合顺序对光催化活性的影响	124
5.9.6 复合样品内外层厚度对光催化活性的影响	124
5.10 影响反应活性的环境因素	126
5.10.1 光源与光强	126
5.10.2 有机物浓度	127
5.10.3 pH 值	127
5.10.4 温度	127
5.10.5 其它影响因素	127
5.11 辅助能量场对 TiO_2 光催化反应的影响	128
5.11.1 热场	128
5.11.2 电场	128
5.11.3 微波场	129
5.11.4 超声场	129
参考文献	130

第 6 章 TiO_2 光催化材料的能效提高 133

6.1 离子掺杂技术	133
6.1.1 TiO_2 的本征吸收	134
6.1.2 离子掺杂类型对二氧化钛光催化活性的影响	137
6.1.3 离子掺杂的方法	139
6.2 染料光敏化	144
6.2.1 TiO_2 光敏化的机理	145
6.2.2 无机化合物敏化剂	145
6.2.3 有机染料敏化剂	146
6.2.4 金属有机配合物敏化剂	147
6.2.5 复合光敏化剂	148
6.3 表面杂化	149
6.3.1 $\text{TiO}_2/\text{C}_{60}$	149

6.3.2	TiO ₂ /C	149
6.3.3	TiO ₂ /PANI	150
6.4	半导体的异质结复合	150
6.4.1	复合半导体的模型结构	151
6.4.2	CdS 半导体的光电性能与光腐蚀过程	152
6.4.3	CdS-TiO ₂ 复合半导体的电子传输机理	153
6.4.4	CdS-TiO ₂ 复合半导体的合成方法	153
	参考文献	155

第 7 章 新型光催化材料的探索 159

7.1	新型光催化材料探索的重要性	159
7.1.1	TiO ₂ 光催化材料的局限性	159
7.1.2	复合氧化物的优势以及研究现状	159
7.2	钼钨钙钛矿结构光催化材料	160
7.2.1	碱金属钼酸盐复合氧化物	161
7.2.2	碱土金属钼酸盐复合氧化物	168
7.2.3	金属钼酸盐复合氧化物	177
7.3	钨钼钒系光催化材料	180
7.3.1	钨酸盐系光催化材料	180
7.3.2	钼酸盐系光催化材料	217
7.4	含氧酸盐光催化材料	226
7.4.1	水热法制备 BiPO ₄ 及其光催化性能	226
7.4.2	水热法制备 Bi ₂ O ₂ (OH)NO ₃ 及其光催化性能	229
7.5	石墨结构 C ₃ N ₄ (g-C ₃ N ₄) 聚合物光催化材料	235
	参考文献	237

第 8 章 光电协同作用提高光催化材料的降解性能 240

8.1	光电协同催化基础	240
8.2	光电协同催化原理	241
8.2.1	电场辅助光催化过程	242
8.2.2	光电协同催化氧化过程	242
8.3	光电协同催化实验	242
8.3.1	光电协同催化电极	242
8.3.2	光电协同反应设备	245
8.3.3	光电协同催化反应的影响因素	246
8.4	Bi ₂ WO ₆ 薄膜的光电协同催化	249
8.4.1	Bi ₂ WO ₆ 薄膜的表征	249
8.4.2	Bi ₂ WO ₆ 薄膜对 4-CP 的光电协同催化降解	250
8.4.3	Bi ₂ WO ₆ 薄膜的稳定性分析	253
8.5	TiO ₂ 纳米管阵列的光电协同催化	253
8.5.1	TiO ₂ 纳米管阵列的制备	254

8.5.2 TiO ₂ 纳米管阵列光电性能研究	254
8.5.3 TiO ₂ 纳米管阵列的修饰改性	256
8.6 光电协同催化的环境净化	266
8.6.1 光电协同催化污水净化应用	266
8.6.2 光电协同催化存在的问题	267
参考文献	268

第9章 表面杂化及其光催化性能的提高 272

9.1 共轭 π 材料的结构和电子性能	272
9.2 表面杂化作用机理	272
9.3 C ₆₀ 的表面杂化	273
9.3.1 C ₆₀ 的性质和结构特点	273
9.3.2 简单氧化物光催化剂的 C ₆₀ 表面杂化	274
9.3.3 新型复合氧化物光催化剂的 C ₆₀ 表面杂化	286
9.4 类石墨碳的表面杂化	289
9.4.1 类石墨碳的性质和结构特点	289
9.4.2 简单氧化物光催化剂的类石墨碳表面杂化	289
9.5 聚苯胺的表面杂化	301
9.5.1 聚苯胺的性质和结构特点	301
9.5.2 简单氧化物光催化剂的 PANI 表面杂化	302
9.6 石墨烯的表面杂化 312	
9.6.1 石墨烯的性质及结构特点	312
9.6.2 简单氧化物光催化剂的石墨烯表面杂化	312
9.7 C ₃ N ₄ 的表面杂化	319
9.7.1 C ₃ N ₄ 的性质及结构特点	319
9.7.2 简单氧化物光催化剂的 C ₃ N ₄ 表面杂化	319
参考文献	325

第10章 光催化材料的理论计算研究方法 327

10.1 半导体的能带理论	327
10.1.1 半导体与带隙	327
10.1.2 导带和价带电位估算	328
10.1.3 载流子的有效质量	329
10.1.4 缺陷浓度与缺陷形成能	329
10.2 光催化理论计算的信息	331
10.2.1 能带结构及态密度分布	331
10.2.2 光学性质	333
10.2.3 缺陷形成能与化学势	334
10.3 理论计算方法	335
10.3.1 基于密度泛函理论的第一性原理概述	335
10.3.2 第一性原理计算流程	336
10.3.3 基于密度泛函理论计算软件包 CASTEP 和 SIESTA 软件	337

10.4 氧化物半导体光催化材料的能带计算	339
10.4.1 d^0 氧化物	339
10.4.2 d^{10} 氧化物	341
10.4.3 其它氧化物	343
10.5 二氧化钛点缺陷结构的理论研究	347
10.5.1 几何结构	348
10.5.2 本征缺陷能	349
10.6 非金属单掺杂 TiO_2 的电子结构	352
10.6.1 物理模型	352
10.6.2 缺陷形成能	352
10.6.3 电子结构	354
10.7 非金属与过渡金属共掺杂 TiO_2 的电子结构	356
10.7.1 物理模型	356
10.7.2 共掺杂的束缚能	356
10.7.3 共掺杂的电子结构	357
10.8 共掺杂的协同效应研究	359
10.8.1 物理模型	359
10.8.2 共掺杂缺陷形成能	360
10.8.3 电子结构	362
10.8.4 光学性质	363
参考文献	364

第 11 章 光催化材料的表征方法	366
11.1 光催化材料的成分分析方法	366
11.1.1 X 射线荧光光谱法	366
11.1.2 原子吸收光谱法	368
11.1.3 等离子体质谱法	369
11.1.4 电子探针分析法	370
11.2 光催化材料的物相结构的表征	371
11.2.1 X 射线晶体衍射	371
11.2.2 电子衍射分析	377
11.2.3 拉曼光谱分析	378
11.3 表面与价键分析	380
11.3.1 红外光谱分析	380
11.3.2 X 射线光电子能谱	382
11.3.3 俄歇电子能谱	387
11.4 分散度及形貌分析	393
11.4.1 扫描电镜	393
11.4.2 透射电镜	395
11.4.3 原子力显微镜	398
11.4.4 粒度分析仪	399
11.5 光吸收性能研究	401
11.6 光催化材料的热分析方法	402

11.7 比表面和孔分布研究	403
参考文献	404

第 12 章 光催化性能评价研究方法 406

12.1 光催化机理研究	406
12.1.1 紫外-可见漫反射光谱法	406
12.1.2 荧光光谱: 缺陷结构与寿命	409
12.1.3 表面光电压谱	412
12.1.4 表面光电流	415
12.1.5 交流阻抗谱	417
12.1.6 平带电位	419
12.1.7 自由基与空穴捕获研究	420
12.1.8 时间分辨光电导谱 (TRPC)	423
12.2 光催化反应过程中的产物分析	424
12.2.1 高效液相色谱方法	424
12.2.2 色谱/质谱联用技术	424
12.2.3 离子色谱	427
12.2.4 总有机碳分析	428
12.3 光源与光催化反应器	429
12.3.1 光源与光谱器件	429
12.3.2 光催化反应器	430
12.4 光催化材料性能评价	431
12.4.1 液相光催化活性评价方法	432
12.4.2 气相光催化活性评价方法	434
12.4.3 光解水制氢性能评价	435
12.4.4 光催化自清洁性能评价方法	436
12.4.5 光催化抗菌性能测试	437
参考文献	439

第 13 章 光催化材料的环境净化应用 442

13.1 光催化对有毒有害物的分解反应	442
13.1.1 挥发性有机化合物	442
13.1.2 内分泌干扰物	446
13.1.3 持久性有机污染物 (POPs)	448
13.2 光催化在空气净化方面的应用	452
13.2.1 甲醛净化	453
13.2.2 甲苯净化	454
13.3 光催化在水净化方面的应用	454
13.3.1 表面活性剂	454
13.3.2 染料废水	455
13.3.3 农药废水	456
13.4 光催化降解复合技术	456

13.4.1	光催化降解净化	456
13.4.2	光电协同催化降解净化	456
13.4.3	臭氧协同光催化降解	457
13.4.4	双氧水协同光催化降解	457
13.4.5	Fenton 光催化降解	457
13.5	光催化降解的应用	458
13.5.1	生活饮用水的净化	458
13.5.2	低浓度高毒性污水的净化	458
13.6	光催化在建筑材料方面的应用	460
13.6.1	自清洁玻璃	460
13.6.2	自清洁涂料	461
13.7	光催化在抗菌净化方面的应用	462
13.7.1	抗菌陶瓷	463
13.7.2	抗菌玻璃	463
13.7.3	抗菌不锈钢	463
13.7.4	抗菌塑料	463
13.7.5	抗菌涂料	463
13.7.6	其它	463
参考文献		464

第 14 章 光催化新能源 467

14.1	光催化水分解制氢反应	467
14.1.1	光催化分解水制氢基本原理	467
14.1.2	提高光催化剂分解水制氢效率的方法	470
14.1.3	粉体光催化剂分解水制氢	472
14.1.4	光电催化分解水制氢	475
14.2	太阳能光伏电池	477
14.2.1	染料敏化太阳能电池	477
14.2.2	其它太阳能电池	483
14.3	二氧化碳的能源利用	485
14.3.1	还原 CO_2 方法的概述	485
14.3.2	光催化还原 CO_2 的催化体系	487
参考文献		489

第 15 章 光催化可降解塑料研究 494

15.1	光催化可降解塑料原理	494
15.2	聚苯乙烯 (PS) 可降解塑料	495
15.2.1	紫外降解过程和产物分析	495
15.2.2	可见光降解研究	500
15.3	聚乙烯可降解塑料	504
15.3.1	PE-TiO ₂ 薄膜在紫外光及日光下的光催化降解研究	504
15.3.2	PE-(TiO ₂ /CuPc) 薄膜在日光下的光催化降解研究	510

15.3.3 改善聚乙烯薄膜降解性能的其它相关研究	514
15.4 基于光催化的可降解塑料的进展	517
15.4.1 直接利用纳米 TiO_2 作为光催化剂	517
15.4.2 改性纳米 TiO_2 作为光催化剂	518
参考文献	521

索引	523
----------	-----



第1章

光催化基础

1.1 光催化的历史

光催化技术是通过催化剂利用光子能量,将许多需要在苛刻条件下发生的化学反应转化为在温和的环境下进行反应的先进技术。它作为一门新兴的学科,涉及半导体物理、光电化学、催化化学、材料科学、纳米技术等诸多领域,在能源、环境、健康等人类面临的重大问题方面均有应用前景,一直是前沿科学技术领域的研究热点之一。

1.1.1 光催化现象的发现

早在 20 世纪 30 年代,就有研究者发现在氧气存在以及在紫外光辐照的情况下, TiO_2 对染料具有漂白作用以及对纤维具有降解作用的现象,并且证实反应前后 TiO_2 保持稳定^[1]。但是由于当时半导体理论和分析技术的局限性,这种现象被简单地归因为紫外光诱导促使氧气在 TiO_2 表面上产生了高活性的氧物种所致。而且由于当时社会对能源和环境问题的认识还远没有今天深入,因而这种现象的发现并没有引起人们足够的重视。

1.1.2 能源危机带来的发展机遇

20 世纪 70 年代初期,正值高速发展的西方社会遭遇有史以来最严重的石油危机,严重制约了其经济发展。氢能作为一种可替代石油的未来清洁能源,开始受到世界各国政府和科学家的关注。1972 年, Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表了在近紫外光照下, TiO_2 电极分解水产生氢气的论文^[2]。其文中提出的利用太阳光催化分解 H_2O 制 H_2 被认为是最佳制氢途径之一(见图 1-1)。这

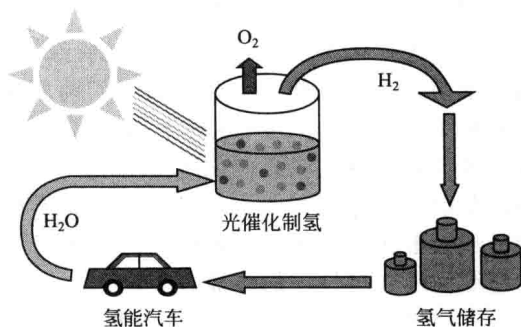


图 1-1 光催化制氢的循环利用途径^[3]

种将太阳能转化为化学能的方法迅速成为极具吸引力的研究方向，各发达国家和一批知名科学家均投入这一领域的研究。

在 20 世纪 80 年代到 90 年代中期，光催化体系的扩展和光催化机理的研究成为当时光催化领域的研究热点。在这一时期 ZnO 、 ZnS 、 CdS 、 Ta_2O_5 、 SrTiO_3 等一系列半导体金属氧化物和硫化物以及复合金属氧化物的光催化活性均被系统的研究^[4]。随着半导体能带理论的完善和有关半导体性质分析测量技术的进步，人们对光催化现象及光催化机理的认识逐渐加深。但是由于紫外光能量仅占太阳光的 5% 左右，同时已知的光催化剂量子效率不高，利用太阳光催化分解 H_2O 制 H_2 一直未能投入实际应用。而且氢能的安全利用始终存在许多关键技术问题，如氢存储、氢输运均成为氢能利用的瓶颈问题而有待解决，使得氢能作为一种新能源的应用研究始终停留在理论研究阶段。因而这一课题慢慢沉寂下来，但人们对 TiO_2 光催化剂的研究与应用拓展却不断发展，而且其在环境保护等方面的优势逐步显现了出来。尽管光催化的复杂反应机理目前尚未被完全认识清楚，但在应用方面的研究却已经成绩斐然。

1.1.3 环境危机带来的机遇

20 世纪 90 年代初期，环境污染的控制和治理成为人类社会面临和亟待解决的重大问题之一。在众多环境污染治理技术中，以半导体氧化物为催化剂的多相光催化反应具有室温条件反应、深度矿化净化、可直接利用太阳光作为光源来活化催化剂并驱动氧化还原反应等独特性能，而成为一种理想的环境污染治理技术。1993 年，Fujishima 和 Hashimoto 提出将 TiO_2 光催化剂应用于环境净化的建议，引起环保技术的全新革命^[5]。这种技术在环境治理领域有着巨大的经济效益，它在污水处理、空气净化和保洁除菌三个领域具有广泛的应用前景。在污水处理和空气净化方面，许多科学家发现 TiO_2 能将有机污染物光催化氧化降解为无毒、无害的 CO_2 、 H_2O 以及其它无机离子，如 NO_3^- ， SO_4^{2-} ， Cl^- 等^[6]。在保洁除菌应用方面，研究人员同样发现光催化反应能高效、无选择性地杀灭细菌和病毒。另外，由于日本在 90 年代实施了净化空气恶臭的管理法，从而掀起了大气净化、除臭、防污、抗菌、防霉、抗雾和开发无机抗菌剂的热潮。在这样的背景下，光催化环境净化技术作为高科技环保技术，其实用化的研究开发受到广泛的重视。90 年代以来，光催化技术已成功地应用于烷烃、醇、染料、芳香族化合物、杀虫剂等有机污染物的降解净化和无机重金属离子（如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）的还原净化等环境处理方面。同时，Fujishima 等研究发现在玻璃或陶瓷板上形成的 TiO_2 透明膜，经紫外光照射后，表面具有灭菌、除臭、防污自洁的作用，从而开辟了光催化薄膜功能材料这一新的研究领域^[7]。

1.1.4 超级细菌和流行病毒的新对策

近年来，人类受到越来越多的流行病毒和超级细菌的危害，如非典型性肺炎、禽流感、超级细菌等，使得健康问题受到人们前所未有的关注。1985 年，日本的 Matsunaga 等^[8]首先发现了 TiO_2 在金卤灯照射下对乳杆菌、酵母菌、大肠杆菌等细菌均具有杀灭作用。进一步研究发现，在光催化过程中所产生的高氧化性羟基自由基，可以通过破坏细菌的细胞壁以及凝固病毒的蛋白质，达到杀灭细菌和病毒的作用，其杀灭效果几乎是无选择性的。这种基于光催化技术灭菌原理的空气净化装置已被开发出来，并被证实可有效的抑制流行病毒和超级细菌在空气中的传播。

人类进入 21 世纪后，先进的制备技术和研究手段不断被应用到光催化的研究中来，推动着这一学科的迅猛发展。其中纳米技术的高速发展，计算化学的进步特别是密度泛函理论的广泛应用，为设计新型光催化剂提供理论基础；瞬态光谱和顺磁共振自由基捕获技术的应