

# Green Development and Progress in Environment Purification Materials\*

Congping Wu<sup>1,2</sup>, Ruiqiong Wang<sup>1</sup>, Mei Zhu<sup>1</sup>, Shicheng Yan<sup>1</sup>, Zhigang Zou<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>Ecomaterial and Renewable Energy Research Center, Nanjing University, Nanjing

<sup>2</sup>School of Geographic and Oceanographic Sciences, Nanjing University, Nanjing

Email: #zgrou@nju.edu.cn

Received: Nov. 9th, 2011; revised: Nov. 21st, 2011; accepted: Dec. 5th, 2011

**Abstract:** In the twenty-first century, a model of human development is green development. Under the framework for green development, the photocatalysis as a typical advanced oxidation technology becomes a most important development direction for the environmental purification. In this article, we firstly introduce the definition of green development and the challenges of developing the environmental purification materials under the framework for green development. Secondly, we summarize the research advancement of the environmental purification materials in our group, including the development of novel photocatalytic materials and the effect of porous microstructure on the photocatalytic performance of photocatalytic materials.

**Keywords:** Green Development; Environmental Purification; Photocatalytic Materials

## 绿色发展与环境净化材料\*

吴聪萍<sup>1,2</sup>, 王瑞琼<sup>1</sup>, 祝梅<sup>1</sup>, 闫世成<sup>1</sup>, 邹志刚<sup>1#</sup>

<sup>1</sup>南京大学环境材料与再生能源研究中心, 南京

<sup>2</sup>南京大学地理与海洋科学学院, 南京

Email: #zgrou@nju.edu.cn

收稿日期: 2011年11月9日; 修回日期: 2011年11月21日; 录用日期: 2011年12月5日

**摘要:** 21世纪人类发展的主题是绿色发展。在绿色发展理念下, 光催化技术作为近年来迅速发展起来的先进氧化技术的典型代表成为未来环境净化技术的重要发展方向之一。本文首先阐述绿色发展的内涵及其引发的对传统环境净化材料的挑战, 在此基础上本文总结了我们在最近几年在光催化环境净化领域的研究进展, 重点介绍了我们在新型光催化环境净化材料开发以及多孔微结构调控对材料光降解性能影响方面的研究工作。

**关键词:** 绿色发展; 环境净化; 光催化材料

### 1. 引言

中国经济在全球经济发展过程中扮演着越来越重要的角色, 但其在经济外部负效应方面也引起了全球极大的关注。随着工业化、城市化的快速推进, 我

国经济总量不断扩大, 人口持续增加, 环境资源承载能力相对不足的矛盾日益凸显, 发达国家上百年逐步出现、分阶段解决的环境问题, 在我国 20 多年的快速发展中呈复合、叠加型集中产生。环境污染已经从陆地蔓延到近海水域, 从地表水延伸到地下水, 从一般污染物扩展到有毒、难降解污染物。从 2006 年“十一五”规划以来, 我国把化学需氧量和二氧化硫排放

\*基金项目: 国家科技部 973 计划项目(2007CB613301 及 2007CB613305)。

#通讯作者。

量减少 10%作为经济社会发展的约束性指标，并在环境治理和生态保护方面投入了大量的财力和物力，也取得了积极的成效，但是总体恶化的趋势并没有得到根本性的扭转。水、大气、土壤等污染仍然严重，固体废弃物、汽车尾气、持久性有机物、重金属等污染持续增加<sup>[1]</sup>。环境问题已严重威胁到我国社会、经济的可持续发展和人民的生活与健康。

环境问题不仅是单纯的环境问题，也是经济结构、生产方式和发展道路问题。环境保护对加快经济发展方式转变具有保障、促进和优化作用，环境承载力越来越成为经济发展空间的主要制约因素。2010 年中央经济工作会议强调，经济发展要与人口资源环境相协调，经济增长速度要与结构质量效益相统一，要加快转变经济发展方式，切实做到在发展中促转变、在转变中谋发展<sup>[2]</sup>。然而要实现对环境的有效控制和治理，达到以环境保护来优化经济结构和发展方式，抢占世界经济竞争的制高点，就必须发展更为先进的环境净化新材料、环保新技术和绿色生产过程，以解决作为物质基础性的挑战。

区别于以往的环境净化技术，近年来迅速发展起来的先进氧化技术(Advanced Oxidation Technology)是以反应过程中产生的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )作为氧化剂，使污染物深度氧化最终分解为无毒的无机小分子(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等)的一类新型氧化技术，它包括：光催化技术、低温等离子体技术、超临界水氧化技术、 $\text{O}_3$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$ /紫外光氧化技术等(图 1)。与传统环境净化技术相比，先进氧化技术具有高效、快速、彻底、无二次污染、易于操作和控制等众多优点，因而在绿色发展模式下具有更广阔的应用前景。

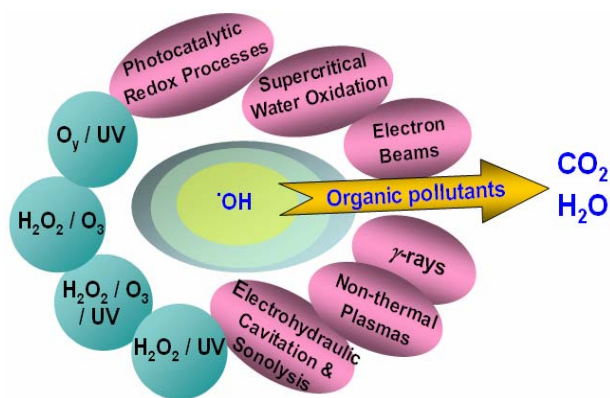


Figure 1. Advanced oxidation technology  
图 1. 先进氧化技术

本文首先阐述绿色发展的内涵及其引发的对传统环境净化材料的挑战，并总结了我们在最近几年在光催化环境净化领域的研究进展，进而分析了光催化环境净化技术的产业前景。

## 2. 绿色发展的内涵及其引发对环境净化材料研究开发的挑战

发展是人类永恒的主题，21 世纪人类发展的主题是绿色发展。绿色发展最初是由房地产开发商提出来的，主要是用于建筑之中，其后作为一种新的发展概念则是在清华大学胡鞍钢教授的阐释和倡议后逐渐形成的。所谓的绿色发展就是强调经济发展与保护环境的统一与协调，它包括建设资源节约型社会、建设环境友好型社会、发展循环经济、建设气候适应型社会、实施国家综合防灾减灾战略等五方面内容<sup>[3]</sup>。

绿色发展概念的提出源于可持续发展理念。“可持续发展”术语首次出现在 1987 年联合国委托的一份报告——《我们共同的未来》中，它被定义为利用可更新的资源来促进经济的增长，保护动物种类和生物多样性，并承诺保持空气、水和土地的清洁。其核心是强调合理利用资源追求生态的可持续性以保证代内与代际的公平，这份报告的组织委员会主席布伦特夫人把可持续发展视为“满足当前的需要，也不危及下一代满足他们自己的需要”<sup>[4]</sup>。面对着气候变化、环境污染、土壤退化、食品安全、自然灾害等种种生态危机和随时可能带来的风险，可持续发展理念逐渐成为国际社会的共识，并不断地被环保主义和政府使用。在可持续发展理念下，人们相继提出了经济发展的新模式，如循环经济(即生态经济)和低碳经济。循环经济的核心理念是低消耗发展，也就是说尽可能以小的资源消耗和环境成本，获得尽可能大的经济效益和社会效益，更有效地利用资源和保护环境。低碳经济的核心理念是低能耗发展，其实质是提高能源利用效率、创建清洁能源结构，核心理念是技术创新、制度创新和发展观的根本性转变。

绿色发展概念进一步发展了可持续发展理念，这是一条更为积极的以人为本的可持续发展之路，它集循环经济的“低消耗”和低碳经济的“低能耗”以及社会公平发展等核心理念于一体，其核心内涵是“包容性发展”<sup>[5]</sup>。如图 2 所示，绿色发展是建立在生态环境容量和资源承载力的约束条件下，将环境资源

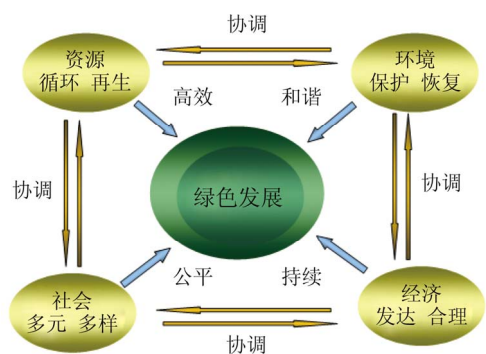


Figure 2. Schematic showing the content of green development  
图 2. 绿色发展内涵示意图

作为社会经济发展的内在要素，把经济活动过程和结果中的“低碳”和“生态”作为主要内容和途径，以实现经济、社会和环境共同可持续发展。

绿色发展理念彰显环境保护的重要性。在当下环境恶化的威胁下，如何还民众干净的水、新鲜的空气、洁净的食品、优美的环境？这不仅意味着发展方式的改变，也意味着技术变革的来临，我们需要发展各种新的技术，通过新技术和新手段来克服现有的多种环境和生态问题。

面对我国近年来出现的更加严峻和复杂的环境污染形势，包括活性炭在内的传统环境净化材料及环保技术无法满足我国环境污染治理的重大现实需求。传统的环境净化材料按照作用机制的不同可分为：1) 吸附材料(如炭材料、粘土层状材料、离子交换树脂、絮凝剂、多孔性无机氧化物材料等)；2) 膜分离材料(如有机膜、无机膜等)；3) 催化氧化材料(如过渡金属氧化物催化剂和负载型贵金属催化剂等)；4) 生物膜材料；5) 抗菌材料(如银、铜、锌的化合物及其负载材料)等。这些材料都存在着某种弊端，影响着其实际使用效果。其中，通过物理作用的净化材料(吸附材料和膜分离材料)，以污染物的相转移和富集为特征，不能有效降解污染物，并且容量有限，使用周期短，需要二次处理并容易造成二次污染，成本高；通过化学作用的净化材料(化学氧化剂和抗菌剂)，以一次性消耗为特征，使用成本高，安全性差，容易造成二次污染；通过催化氧化作用的净化材料，能耗高，稳定性差，催化剂易中毒失效，使用周期短，成本高，反应不彻底，反应副产物容易引起二次污染；生物处理技术深度氧化能力差，对不易生物降解的污染物无能为力，处理条件要求苛刻，受气候影响大，抗冲击负荷能力弱，系统运行

稳定性较差。总之，采用传统环境净化材料和相应技术难以实现高效、安全、长效和低成本的环境净化过程，亟待发展先进的环境净化新材料和环保新技术。

从绿色发展的角度来看，材料科学技术体系，特别是环境净化材料的发展方向和发展重点将面临着重构，环境净化材料研发、生产应与生态平衡、环境保护密切结合起来，研发对排放源的有效处理(废水、废气、固体废弃物的处理和净化)以及修复已被污染的环境(水体、土壤和空气的净化)的新材料是考虑的重点。除此之外，材料科技工作者也应加强环境保护意识，在材料的制备、生产和使用全过程中要符合环境友好的原则，做到“绿色化”和“低碳化”，既要避免生产过程的二次污染，也要保证材料的使用寿命，切实提高资源的循环利用率<sup>[6]</sup>。

### 3. 光催化环境净化技术

#### 3.1. 光催化环境净化基本原理

光催化技术是先进氧化技术中具有代表性的技术之一。上世纪 70 年代日本科学家发现  $\text{TiO}_2$  光催化现象以来，人们意识到光催化是一个重要的氧化方法 - 利用光催化可以降解有机污染物，以空气和水净化为目标的环境光催化迅速成为催化、材料和环境等科学领域研究的热点。该技术利用太阳光来净化环境，具有室温下彻底降解污染物、无二次污染、广谱和长效等特征，被认为是一种理想的治理环境污染新技术。

光催化环境净化过程实质上是光诱导下的氧化 - 还原反应过程，如图 3 所示，其净化原理是：光激发半导体产生光生电子 - 空穴，使氧分子或双氧水等活化生成具有更强氧化性的活泼自由基，进而把有机污染物、细菌或病毒完全氧化最终分解为二氧化碳和水等无毒的无机产物。光激发半导体产生的光生电子，还能将有害重金属离子还原至无毒价态，实现对受污染的空气、水和土壤的净化。国内外大量研究证明，光催化技术可去除美国环境保护署(EPA)所提出的应优先考虑的上百种有机或无机污染物中的大部分。光催化技术代表了新一代环境净化技术的发展方向，将成为未来环境净化的主流技术之一。

#### 3.2. 光催化环境净化的反应体系

在光催化环境净化领域，目前研究的主要兴趣

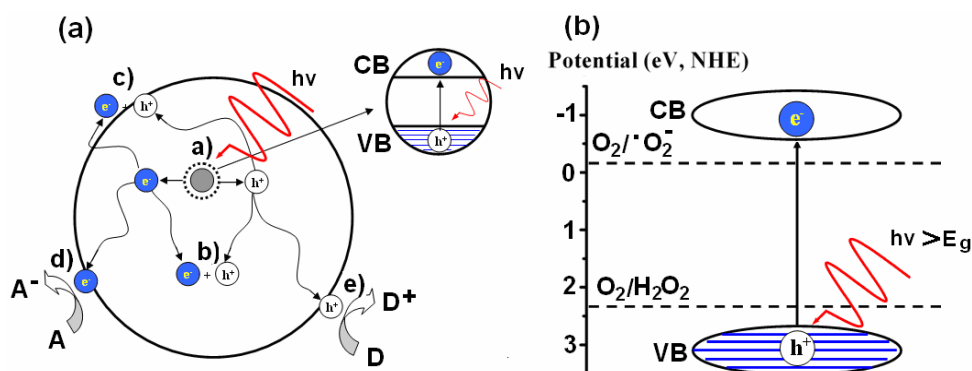


Figure 3. (a) Mechanism of semiconductor photocatalysis; (b) The potential of conduction band and valence band for light activated degrading reaction

图 3. (a) 半导体光催化原理; (b) 光降解反应导价带电势需求

集中在将光催化技术应用于某些烷类、烯烃类、卤代烷烃、芳香族环烃、多环芳烃、醛类、羧酸、脂肪醇、聚合物、表面活性剂、除草剂、杀虫剂以及各类染料的无毒害处理。按照降解目标物的体系不同，一般称降解有毒有害气体的反应为气相光催化反应，降解液体中的有毒有害物质的反应为液相光催化反应。

气相光催化反应过程分为两个基本过程，首先是目标气体吸附在催化材料的表面，其次是反应活性物种与目标气体发生反应。因此，增强气体在催化材料表面的吸附性能，增大比表面积、构建介孔结构以及表面修饰等手段均可以有效地改善气体吸附，促进光催化反应，提高催化效率。在气相光催化反应中，异丙醇(IPA)的光降解是一个模型反应，它用来评价光催化材料的气相光降解能力。异丙醇在光催化作用下会迅速分解生成丙酮，最后被矿化生成  $CO_2$ ，通过气相色谱法可以准确的分析丙酮和  $CO_2$  产率，从而方便地比较各类光催化材料的光降解能力。

与气相光催化反应相比，液相光催化反应更复杂，反应过程涉及催化材料、溶剂以及目标降解物之间的相互作用。评价光催化材料的液相光降解能力，一般以罗丹明 B、亚甲基蓝和甲基橙三种典型的染料为模型材料，归因于他们的降解过程，可以简单地通过紫外-可见光吸收谱来进行表征。

在光催化降解反应中，反应活性物种通常有三种：超氧自由基( $O_2^-$ )；羟基自由基( $\cdot OH$ )和光生空穴( $h^+$ )。超氧自由基最容易形成，只需通过一步电子还原( $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ )，其氧化电位为  $-0.28$  V；羟基自由基具有较高的氧化电位，对目标物的降解是无选择性的，几乎可以和所有的有机物发生反应，与水中的有

机物反应速率常数通常在  $10^8 \sim 10^{10}$  mol/s，反应十分迅速。羟基自由基通过空穴直接氧化水( $h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$ )或者多步电子还原过程形成( $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ ， $O_2^- + e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ ， $H_2O_2 + e^- \rightarrow \cdot OH + OH^-$ )，其氧化电位为  $-2.8$  V；光生空穴可以直接氧化和矿化有机物，其氧化能力由半导体光催化材料的价带电势所决定。

### 3.3. 新型可见光光催化环境净化材料开发

光催化技术应用的关键是制备出具有高效活性的光催化材料。经历了 30 多年的发展，人们已经开发了氧化物、氮化物、硫化物、氧氮化物以及他们相应的固溶体光催化材料。按照光响应特性，可将这些光催化材料分为两类：一类是具有紫外光响应的光催化材料；另一类是具有可见光响应的光催化材料。

紫外光光催化材料一般是指禁带宽度大于  $3.0$  eV 的半导体材料， $TiO_2$  和  $ZnO$  是两种典型的紫外光响应型光催化材料。大多数研究者关注了具有紫外光响应的  $TiO_2$  在光降解领域的应用，这主要是由于  $TiO_2$  具有廉价、无毒和光稳定性好且成分简单容易制备等优势。在紫外光辐照下， $TiO_2$  可以有效地降解诸如染料、烷烃类、醇类、酮类以及羧酸类有机物<sup>[7,8]</sup>，其中绝大多数的有机物是通过与自由基活性物种反应降解的。

在太阳光谱中，紫外光仅占其光能的 4% 左右，可见光却占 43%， $TiO_2$  和  $ZnO$  等紫外光响应的宽禁带半导体光催化材料不适合太阳能的高效利用。为实现太阳能的高效利用，必须开发具有可见光响应的光催化材料，因此开发可见光响应的光催化材料成为光

催化研究领域的热点之一。

简单组元的可见光光催化材料诸如  $\text{WO}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  等光降解性能先后被报道<sup>[9]</sup>。值得一提的是，最近几年发现了石墨相的氮化碳( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ )具有很好的光催化性能。我们以三聚氰胺为原料，通过低温缩聚反应制备了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，并详细研究了两种典型染料罗丹明 B (RhB)和甲基橙(MO)在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化体系内的光降解机理<sup>[10]</sup>。通过电子顺磁共振谱分析(图 4)，可知  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在可见光辐照下的活性物种为  $\cdot\text{OH}$ ，实验结果证实羟基自由基主要来自  $\text{O}_2$  的多步电子还原过程。在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光降解体系中，RhB 的光降解主要来自于空穴氧化过程，MO 的光降解则来自于全反应过程，占主导是电子还原过程。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化材料的带隙约为 2.7 eV，某种程度上制约了其对太阳光的高效利用。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导、价带分别由 C 2p 和 N 2p 构成，受制备方法所限，通常在其三嗪单元的边界处含有残余的氨基(诸如  $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NH}$ )。为进一步降低带隙，拓展光响应范围，我们对其进行了阴离子掺杂，利用其残余氨

基和  $\text{B}_2\text{O}_3$  反应制备了 B 掺杂的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ，因而有效地提高了光降解能力<sup>[11]</sup>。

在上述基础上，我们发展了  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -TaON 有机 - 无机异质结<sup>[12]</sup>，异质结利用内建电场有效驱动光生电子 - 空穴定向传输，改善光生电子 - 空穴分离效率，提高光催化反应转化率。两类半导体形成异质结的基本要求是：导、价带电势匹配，以提供足够的载流子分离驱动力；界面平滑过渡，以有利于载流子输运。图 5 显示，我们制备的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -TaON 有机 - 无机异质结具有平滑的过渡界面，可以高效传输载流子。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TaON 的导、价带电势相互匹配，光生电子可以由  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的导带传输至 TaON 的导带，光生空穴也可由 TaON 的价带输运至  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的价带，实现有效的光生电子 - 空穴分离。与单一的  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 TaON 相比，该有机 - 无机异质结光催化降解 RhB 的能力明显提高。

与单组元化合物相比，多组元化合物提供了更多的功能可调性，因此多组元光催化材料，特别是含 Bi、In、Ag 等多组元氧化物光催化材料受到了极大关注。

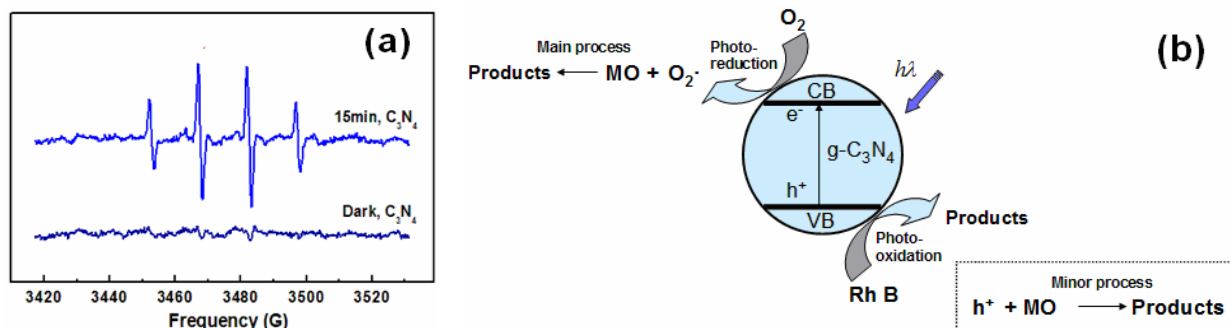


Figure 4. (a) EPR spectra for the DMPO-containing aqueous suspensions of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , recorded after 15 min visible light irradiation were initiated; (b) Illustration of the photo degradation mechanism for the RhB and MO over the  $\text{g-C}_3\text{N}_4$

图 4. (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 DMPO 溶液中的电子顺磁共振谱；(b) 罗丹明 B(RhB)和甲基橙(MO)在  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化体系内的降解机理示意图

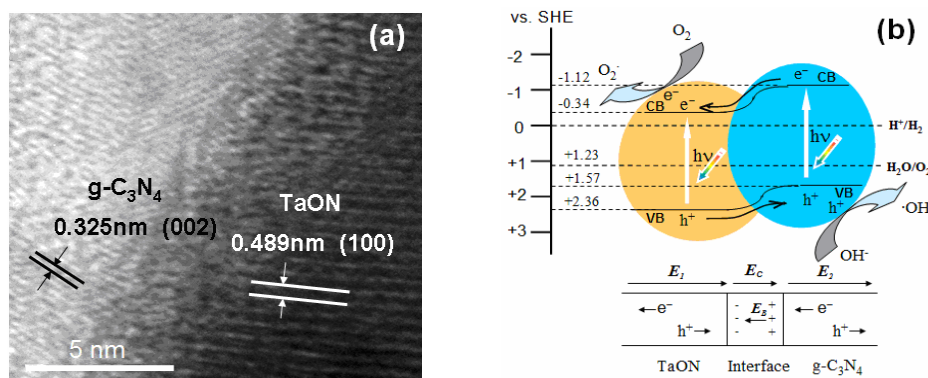


Figure 5. (a) TEM image for the interface between  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and TaON; (b) The transfer mechanism for the photo generated electron-hole pairs in the heterojunction of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  and TaON

图 5. (a)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -TaON 有机 - 无机异质结界面的 TEM 观察；(b)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -TaON 有机 - 无机异质结光生电子 - 空穴传输示意图

$\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ ( $S^2$ 轨道) $\text{Ag}^+$ ( $d^{10}$ 轨道)的电子轨道与  $O\ 2p$  轨道杂化通常可以提高价带位,因而窄化带隙,使得这一类氧化物半导体通常具有可见光响应。最近几年,我们发展了一系列含  $\text{Ag}$  的  $\text{ABO}_2$  型光催化材料<sup>[13-15]</sup>。 $\text{ABO}_2$  型化合物具有铜铁矿(通常称为  $\alpha$  相)或类方石英结构(通常称为  $\beta$  相),其特有的  $\text{MO}_6$  或  $\text{MO}_4$  多面体层状结构能够高效地传输电子与空穴。以最简单的  $\text{AgAlO}_2$  为基本材料模型展开研究,电子结构计算发现, $\text{AgAlO}_2$  的价带顶主要由  $\text{Ag}\ 4d$  和  $O\ 2p$  轨道组成,导带底主要由  $\text{Ag}\ 5s5p$  轨道构成,光吸收仅为  $410\ \text{nm}$  左右。光催化降解有机色素茜素红和分解气态乙醛的实验表明,该材料虽然具有可见光活性,但通过对其能带结构进行改造可以增强可见光吸收,进而可以提高光催化性能。

以含  $3d$  电子的过渡族元素  $\text{Cr}$  对具有紫外光活性的材料进行改性通常可以拓展其光响应至可见光区。采用  $\text{Cr}^{6+}(3d^0)$  取代  $\text{Al}$  时,空的  $\text{Cr}\ 3d$  与  $\text{Ag}\ 5s5p$  轨道杂化降低导带底位置使带隙变窄从而增加材料的可见光吸收,使得  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  比  $\text{AgAlO}_2$  具有更高的光催化活性。以  $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$  取代  $\text{Al}$  时,也可能发生  $\text{Cr}\ 3d$  与  $\text{Ag}\ 4d$  以及  $O\ 2p$  轨道杂化,从而提升价带顶位置导致其与有机物氧化的电势位置不匹配, $\text{AgCrO}_2$  失去光催化活性。利用  $3d$  空轨道参与构建导带可以减小带隙,但  $d$  轨道是局域轨道,通常会削弱光生载流子的迁移能力,采用元素周期表中的  $p$  区元素的  $s, p$  轨道替换  $d$  轨道构建能带可以克服这一缺点。例如,采用  $\text{Al}$  的同族元素  $\text{Ga}$  和  $\text{In}$  替代  $\text{AgAlO}_2$  中的  $\text{Al}$ ,以  $s, p$  轨道调控能带,可达到增强材料的可见光吸收。为此我们采用熔融相离子交换法制备了  $\alpha\text{-AgInO}_2$ 、 $\beta\text{-AgAlO}_2$ 、 $\beta\text{-AgGaO}_2$ ,又采用了溶液相离子交换法制备了  $\alpha\text{-AgGaO}_2$ 。其中, $\alpha\text{-AgGaO}_2$ 、 $\alpha\text{-AgInO}_2$  和  $\beta\text{-AgGaO}_2$  三种氧化物的光吸收带边可分别达到  $500\ \text{nm}$ 、 $610\ \text{nm}$  和  $550\ \text{nm}$ 。在可见光照射下,所制备的四种材料光催化分解气态异丙醇的活性顺序为  $\alpha\text{-AgGaO}_2 > \beta\text{-AgAlO}_2 > \beta\text{-AgGaO}_2 > \alpha\text{-AgInO}_2$ 。 $\alpha\text{-AgGaO}_2$  和  $\beta\text{-AgAlO}_2$  因具有较合适的还原电势而分别在同结构化合物中呈现较高的光催化活性。我们同时还发现  $\text{Ag}\ 4d$  轨道的晶体场劈裂效应对光催化性能有重要影响:对比  $\alpha$  相和  $\beta$  相, $\alpha$  相的  $\text{Ag}\ 4d$  轨道没有晶体场劈裂效应,局域的  $d$  轨道对价带顶的贡献较

小,使光生空穴具有较强的迁移能力,导致  $\alpha$  相具有较高的光催化性能。

当光催化材料具有合适的导带位置时,其可充分吸收可见光,导带电子具有较强的还原能力,表现出较高的光催化性能。利用固溶体能够达到更精密地调控导带的位置,因此我们选择离子半径与  $\text{Al}$  较接近的  $\text{Ga}$  元素部分替代  $\text{AgAlO}_2$  中的  $\text{Al}$  形成固溶体,并以不同比例的  $\text{Al}\ 3s3p$  轨道和  $\text{Ga}\ 4s4p$  轨道连续调控导带。在该固溶体中,当  $x$  的值由  $0$  变化到  $1$  时,材料的吸收光谱带边可由  $410\ \text{nm}$  红移到  $550\ \text{nm}$ 。可见光照射下,光催化分解气态异丙醇的实验表明:随着  $x$  值增大( $0 \leq x \leq 1$ ),固溶体的光催化活性呈现先增大后减小的变化趋势,当  $x = 0.4$  时,即其成分为  $\beta\text{-AgAl}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_2$  时具有最高活性,其在  $442 \pm 12\ \text{nm}$  处的表观量子效率可达  $23.2\%$ 。电子结构计算表明由于  $\text{Al}\ 3s3p$  和  $\text{Ga}\ 4s4p$  轨道的比例影响了导带底的位置进而影响了光催化性能。结果是  $\beta\text{-AgAl}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_2$  即具有合适的导带位置并能充分吸收可见光还具有较强的还原能力,因而表现出最高的光催化性能<sup>[16]</sup>。

### 3.4. 多孔光催化材料的开发与环境净化应用

多孔材料,特别是介孔材料,具有大比表面积,因此可以提供更多的反应活性位以及良好的气体吸附能力,在气相光降解反应中具有较大的应用潜力。采用模板法(硬模板或者软模板)和溶剂挥发诱导自组合法可以合成一定数量的简单氧化物介孔材料,比如  $\text{SiO}_2$  以及磷化物等介孔材料已经实现了工业化生产,并在许多领域得到了应用<sup>[17]</sup>。

大多数光催化材料属于多组元氧化物,目前多组元氧化物介孔材料的合成存在两大困难:一是多组元氧化物中金属元素多为活泼金属和过渡金属,不同金属的水解聚合速度不同,很难控制在同一溶液中在相同时间内完成水解聚合,所以在采用溶剂挥发诱导自组合法时,极易在合成过程中造成相分离,无法获得金属元素原子级分散的前驱体干凝胶。二是多元金属氧化物材料的快速结晶性,使得保持介孔结构与获得良好的材料结晶性通常是互相矛盾和制约的。虽然高温处理可以获得高的结晶性,但容易导致介孔孔道的融合坍塌,因此获得大比表面积高结晶性的介孔材料必须严格控制热处理温度,而这在实际合成中是

非常困难的。

近几年，我们在介孔光催化材料制备与应用研究方面取得了显著进展。为克服溶剂挥发诱导自组装制备介孔材料中的相分离问题，我们改进了溶剂自组合法(图 6)<sup>[18]</sup>，通过引入过量的特定金属碳酸盐反应物，使其在反应过程中既起到抑制晶粒长大又起到支撑孔道结构的双重作用，从而保护了孔道结构。通过酸洗去除掉过量的金属碳酸盐，即可获得多组元金属氧化物介孔材料(SrTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 等)。这些材料在气相光催化反应 - 光催化降解有毒有害气体方面均表现出了优异的性能。

值得注意的是，改进的溶剂自组合法尽管克服了相分离问题，但仍需要模板移除过程。2010 年，我们进一步提出了以胶体介孔为反应模板制备多组元介孔材料<sup>[19]</sup>，成功地实现了以 NaGaO<sub>2</sub> 介孔胶体为反应模板，通过室温离子交换反应获得介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。与以往的介孔材料制备方法相比，该方法无须模板的引入和移除过程，大大简化了反应途径，十分有利于工业化推广。该制备方法主要是利用胶体自组装的特性以及通过液相离子交换反应来实现的。胶体微粒可以通过静电力、分子间作用力、氢键等相互作用机制进行自组装，这使得通过控制外界条件就能发生组装形成介孔结构。胶体的介孔结构可以平衡相变过程中因晶体结构变化而导致的体积变化，在离子交换反应产

物中能依然保持介孔结构，在胶体介孔模板骨架上原位形成纳米颗粒堆积的介孔结构(图 7)。

考虑到纳米晶粒可以大大降低氧化物的氮化反应温度，我们进一步提出了以介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为反应模板，通过氮化处理制备了介孔 ZnGaNO 固溶体光催化材料，发展了通过具有纳米颗粒堆积的介孔氧化物来制备介孔氧氮化物的新方法(图 8)<sup>[20]</sup>。该制备方法通过控制介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结晶度来解决介孔结构稳定性与氮化反应活性之间的矛盾，实现了低温氮化获得介孔氧氮化物。所制备的介孔材料表现出极强的气体吸附能力，具有更高效的光降解有毒有害气体的性能。

此外，我们还发展了压力浸渗法制备三维有序大孔结构的 TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub> 光催化材料<sup>[21]</sup>。如图 9 所示，离心处理单分散的聚乙烯小球形成有序的胶体模板，将该胶体模板转移到甲醇中，浸渗一段时间后，甲醇溶液会充满在胶体模板的空隙内，将浸渗了甲醇的胶体模板放入目标前驱物溶液中，经抽真空处理移除多余的甲醇，即可实现目标前驱物在孔间隙的填充，经热处理移除胶体模板，即可形成三维有序大孔结构的氧化物。光催化降解 IPA 气体的实验表明，三维大孔结构具有更大的比表面积可以促进气体在催化剂表面的吸附和提供更多的反应活性位，此外，三维大孔结构还可以调控光在催化材料内的传播，提高光的利用率。

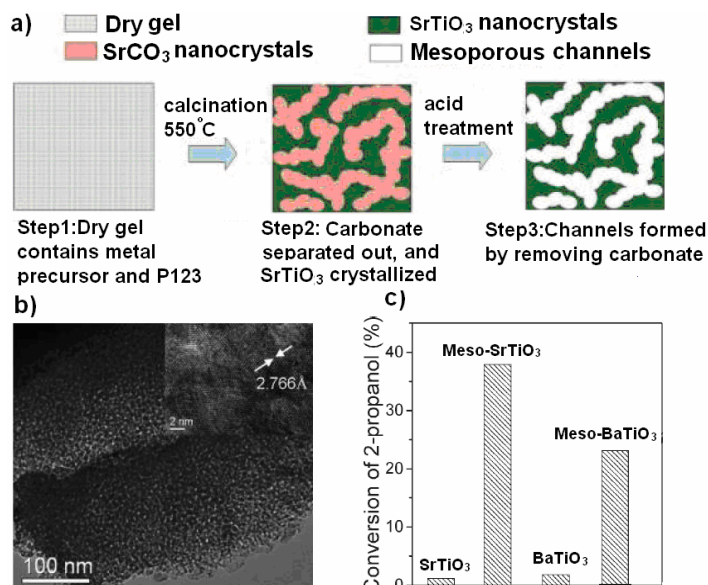


Figure 6. (a) Modified evaporation-induced self-assembly method; (b) TEM image of the as-prepared mesoporous SrTiO<sub>3</sub>; (c) Photodegrading performance for IPA on the mesoporous SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>  
 图 6. (a) 改进的溶剂挥发诱导自组合法; (b) 制备的介孔 SrTiO<sub>3</sub> 介孔微结构的 TEM 图片; (c) 介孔 SrTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 的光降解 IPA 性能

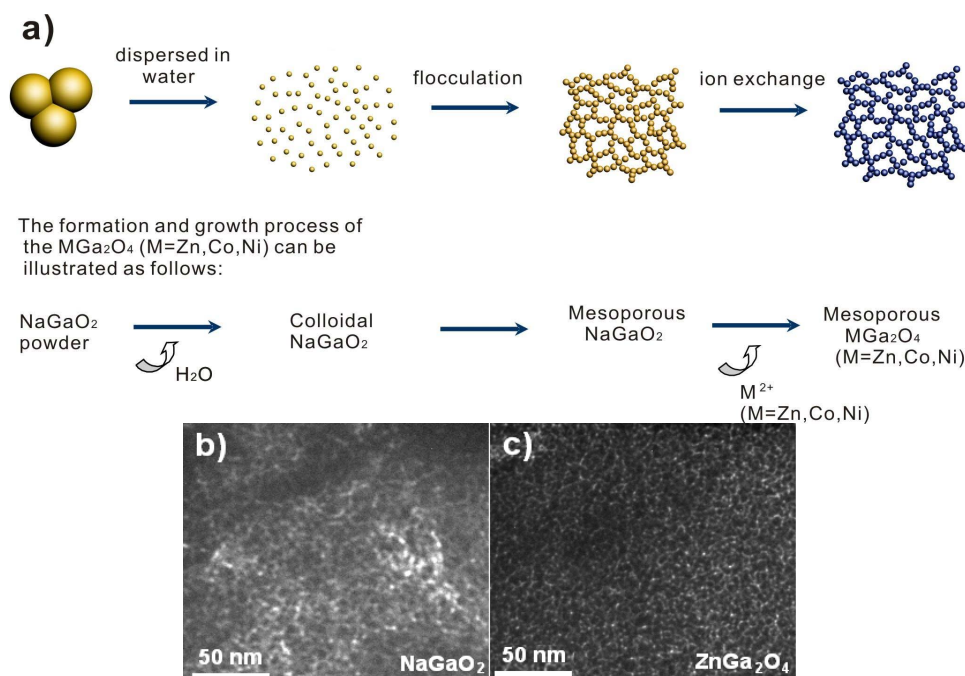


Figure 7. (a) Illustration of the formation of a mesoporous colloidal template and an ion-exchange reaction based on the colloidal template; (b) TEM image of the mesoporous NaGaO<sub>2</sub> colloid and (c) TEM image of the mesoporous ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 7. (a) NaGaO<sub>2</sub> 介孔胶体模板形成和基于该模板的离子交换反应示意图; (b) NaGaO<sub>2</sub> 介孔胶体模板 TEM 图片; (c) 介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> TEM 图片

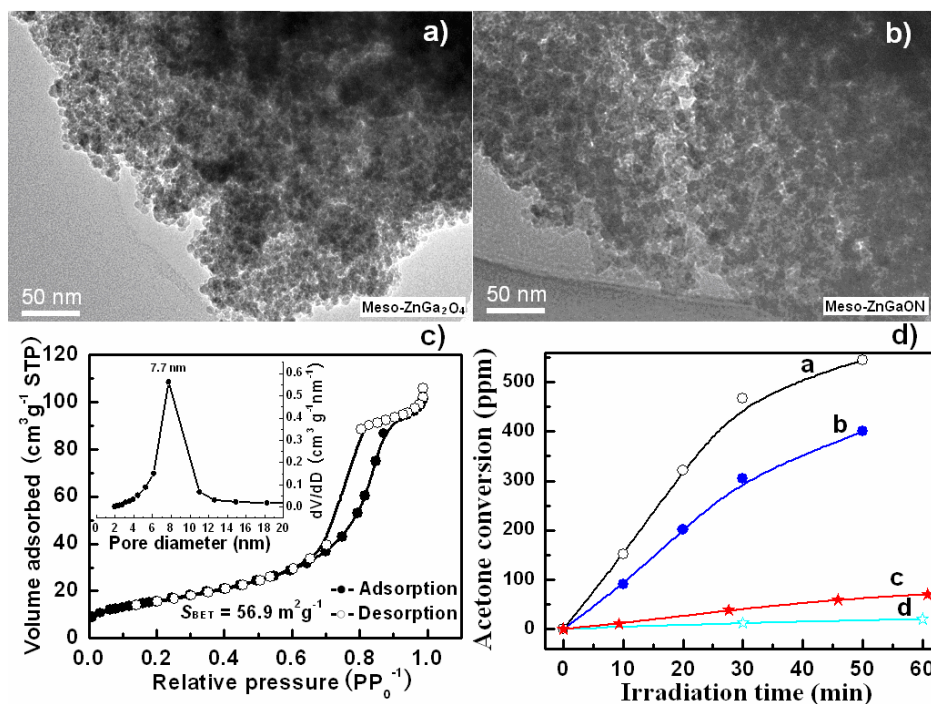


Figure 8. (a) TEM image for the mesoporous ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by hydrothermal ion exchange based on the mesoporous NaGaO<sub>2</sub> colloid template; (b) TEM image for the mesoporous ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (c) Nitrogen adsorption-desorption for the mesoporous ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (d) IPA photodegradation over the different photo catalysts (curve a: mesoporous ZnGaNO; b: non-mesoporous ZnGaNO; c: commercial TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> and d: ZnGaNO obtained by nitriding the mixture of ZnO and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

图 8. (a) 基于 NaGaO<sub>2</sub> 介孔胶体的水热离子交换所得介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> TEM 图片; (b) 氮化处理介孔 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 所得介孔 ZnGaNO 固溶体 TEM 图片; (c) 介孔 ZnGaNO 氮气吸附-脱附曲线, 插图为孔径分布曲线; (d) 光降 IPA 性能对比图(曲线 a 为介孔 ZnGaNO 固溶体, b 为氮化处理 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 所得的非介孔 ZnGaNO 固溶体, c 为商用的 TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>, d 为氮化 ZnO 和 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物所得的 ZnGaNO 固溶体)



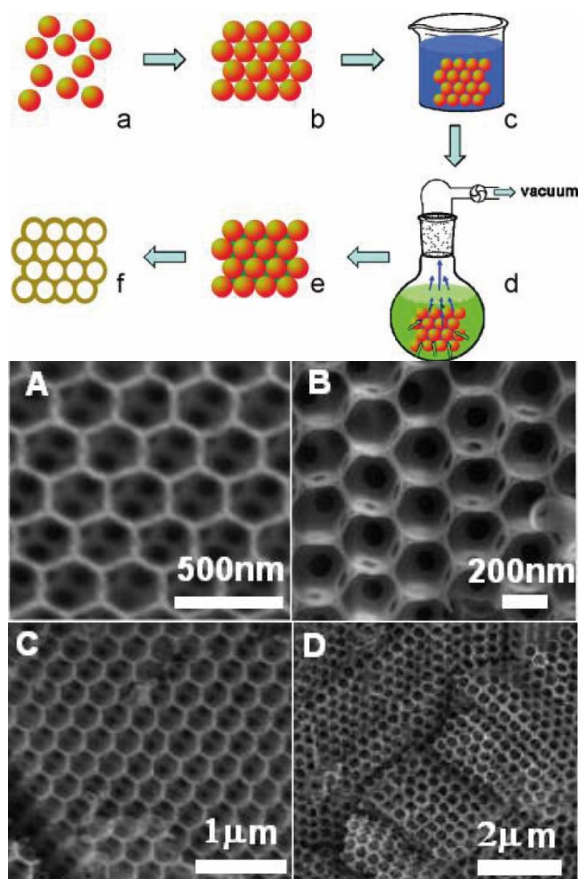


Figure 9. Preparation process of 3DOM materials using a forced impregnation approach and the as-prepared 3DOM samples. SEM images of macro porous oxides: (A)  $\text{TiO}_2$ ; (B)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; (C)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; (D)  $\text{ZrO}_2$

图 9. 压力浸渗法制备三维有序大孔材料工艺示意图与制备材料范例：(A)  $\text{TiO}_2$ ；(B)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ；(C)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ；(D)  $\text{ZrO}_2$

#### 4. 结论与产业展望

上世纪 70 年代日本科学家发现  $\text{TiO}_2$  光催化现象时，正值世界石油危机，世人希望通过这一技术将光能转变为化学能以获得替代的可再生能源 - 氢能寄予了厚望，然而这一愿望在短时间内并不能很快实现，需要解决许多问题。此后，当人们意识到光催化是一个重要的氧化方法 - 利用光催化可以降解有机污染物以后，以空气和水净化为目标的环境光催化迅速成为催化、材料和环境等科学领域研究的热点。

由于光催化技术代表了新一代环境净化技术的发展方向，因而受到世界各国政府的高度重视。在政府和企业的强力支持下，国际上有关利用光催化技术来控制治理水、空气和土壤污染的应用基础研究与工程化研究工作发展非常迅速，光催化材料已经从第一代紫外光条件下工作发展到可见光甚至在微热条件下工作的第二代，使得光催化技术的应用迅速地向环境保护、国防、卫生医疗、建筑材料、汽车工业、

制造业、纺织业、贵金属回收及食品保鲜等众多领域扩展。2000 年以来，一个以光催化技术为基础的环保产业已经在几个发达国家初步形成，并表现出强劲的发展势头。2004 年底全球光催化材料及相关环保产品的市场规模已达 500 亿美元，2005 年底翻了一番达到 1000 亿美元。光催化技术及其产品已成为国际研究开发的热点，光催化技术将会发展成为未来环境净化的主流技术之一。

近年来我国光催化研究和开发的总体水平有了很大提高。科研人员取得大批具有自主知识产权的应用研究成果，相关专利申请数量逐年大幅度增加，涵盖各种新型光催化材料和制备方法、光催化净化技术和光催化环保产品。光催化环保产业发展迅速，成立了一批与光催化技术相关的企业和公司，光催化环保产品已推向市场。国内 2010 年 1 月 1 日已经开始实施四项光催化环境净化材料的国家标准，光催化市场逐渐趋于标准化和规范化，绿色经济产业链正在

形成与发展。在绿色发展理念下,作为“十二五”七大战略性新兴产业规划之一的环保产业在较长时间内仍将保持 15%~20% 的增长速度,中国将成为世界最大的环保产业市场之一。按此状况估算,预计 5 年后国内光催化材料及产品市场规模会达到数百亿元。此外,中国是第二代光催化材料国际标准起草的组长单位,这意味着中国将在未来的市场和产品等方面拥有更多的话语权,无形之中也将进一步促进我国光催化环境净化技术及其材料产业的发展。

但是,我们不得不清醒地意识到,与发达国家相比,我国在光催化环境净化应用方面仍有很大差距。我国应尽快加大对光催化环境净化材料及其应用技术研究开发的支持力度,形成适合我国环境污染特点和具有自主知识产权的光催化技术研究开发平台及应用技术体系,为改变我国环保技术水平与环境污染治理重大需求不相适应的局面、实现环保技术跨越式发展奠定坚实的科学、技术与人才基础。

## 参考文献 (References)

- [1] 周生贤. 提高生态文明水平. 中共中央关于制定国民经济和社会发展第十二个五年规划的建议辅导读本[M]. 北京: 人民出版社, 2010.
- [2] 新华社. 中央经济工作会议在北京举行[URL], 2010. www.people.com.cn
- [3] 胡鞍钢. 2020 中国: 全面建设小康社会[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [4] 安东尼·吉登斯著, 赵旭东等译. 社会学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2003: 581.
- [5] 江泽慧. 在“中国环保新道路: 关注生态与经济”主题论坛上的讲话[R]. 北京: 中国环境与发展国际合作委员会 2010 年年会, 2010.
- [6] 王天民, 王莹. 低碳经济及其对新材料研究开发的挑战[J]. 中国材料进展, 2010, 29(1): 57.
- [7] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi and D. W. Bahnemann. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 69-96.
- [8] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, 2000, 1(1): 1-21.
- [9] J. H. Kou, J. Gao, Z. S. Li and Z. G. Zou. Research on photocatalytic degradation properties of organics with different new photocatalysts. *Current Organic Chemistry*, 2010, 14(7): 728-744.
- [10] S. C. Yan, Z. S. Li and Z. G. Zou. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3894-3901.
- [11] S. C. Yan, Z. S. Li and Z. G. Zou. Photodegradation performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [12] S. X. Ouyang, S. B. Lv, Z. S. Li and Z. G. Zou. Organic-inorganic composite photocatalyst of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TaON with improved visible light photocatalytic activities. *Dalton Transactions*, 2010, 39(6): 1488-1491.
- [13] S. X. Ouyang, H. T. Zhang, D. F. Li, T. Yu, J. H. Ye and Z. G. Zou. Electronic structure and photocatalytic characterization of a novel photocatalyst AgAlO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(24): 11677-11682.
- [14] S. X. Ouyang, Z. S. Li, Z. Ouyang, T. Yu, J. H. Ye and Z. G. Zou. Correlation of crystal structures, electronic structures, and photocatalytic properties in a series of Ag-based oxides: AgAlO<sub>2</sub>, AgCrO<sub>2</sub>, and Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(8): 3134-3141.
- [15] S. X. Ouyang, N. Kikugawa, D. Chen, Z. G. Zou and J. H. Ye. A systematic study on photocatalytic properties of AgMO<sub>2</sub> (M = Al, Ga, In): Effects of chemical compositions, crystal structures, and electronic structures. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(4): 1560-1566.
- [16] 欧阳述昕(导师邹志刚教授). 银系环境净化光催化材料材料设计[D]. 南京大学, 2008.
- [17] Y. Wan, D. Y. Zhao. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical Reviews*, 2007, 107(7): 2821-2860.
- [18] X. Fan, Y. Wang, X. Chen, L. Gao, W. Luo, Y. Yuan, Z. Li, T. Yu, J. Zhu and Z. Zou. Facile method to synthesize mesoporous multimetal oxides (ATiO<sub>3</sub>, A = Sr, Ba) with large specific surface areas and crystalline pore walls. *Chemical Materials*, 2010, 22(4): 1276-1278.
- [19] S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou and Z. G. Zou. A room-temperature reactive template route to mesoporous ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with improved photocatalytic activity in reduction of CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(36): 6400-6404.
- [20] S. C. Yan, Z. Q. Wang, Z. S. Li and Z. G. Zou. Two-step reactive template route to mesoporous ZnGaNO solid solution for improved photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(15): 5682-5686.
- [21] X. Q. Chen, Z. S. Li, J. H. Ye and Z. G. Zou. Forced impregnation approach to fabrication of large-area, three-dimensionally ordered macroporous metal oxides. *Chemical Materials*, 2010, 22(12): 3583-3585.