

锌系光催化剂的制备及应用

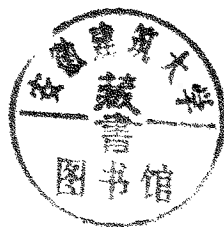
Preparation and Applications of Zinc Series Photocatalysts

李慧泉 编著

锌系光催化剂的制备及应用

Preparation and Applications of Zinc Series Photocatalysts

李慧泉 编著



图书在版编目 (CIP) 数据

锌系光催化剂的制备及应用/李慧泉编著. —北京:

中国书籍出版社, 2015. 12

ISBN 978-7-5068-5292-0

I. ①锌… II. ①李… III. ①氧化锌—光催化剂—化

工生产 IV. ①TQ426.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 269694 号

锌系光催化剂的制备及应用

李慧泉 编著

责任编辑 张翠萍 刘 娜

责任印制 孙马飞 马 芝

封面设计 中联华文

出版发行 中国书籍出版社

地 址 北京市丰台区三路居路 97 号 (邮编: 100073)

电 话 (010) 52257143 (总编室) (010) 52257153 (发行部)

电子邮箱 chinabp@vip.sina.com

经 销 全国新华书店

印 刷 北京天正元印务有限公司

开 本 710 毫米×1000 毫米 1/16

字 数 175 千字

印 张 13

版 次 2016 年 1 月第 1 版 2016 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5068-5292-0

定 价 39.00 元

版权所有 翻印必究

本书得到中国博士后科学基金面上项目（2015M571961），安徽省自然科学基金项目（1408085MB35），安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目（KJ2014A191），阜阳师范学院校企合作实践教育基地（2013SJJD05），阜阳师范学院应用化学教学团队（2013JXTD08），阜阳师范学院实验实训中心（2014SSZX01），阜阳师范学院教研项目（2014JYXM16），安徽环境污染物降解与监测省级实验室建设经费共同资助。

前 言

光催化治理水污染物来实现大部分水的净化过程是目前国内外科研人员研究的一个热点领域。迄今为止,人们开发和研制的光催化材料大多还仅仅在紫外光区域稳定、有效,可是在太阳光谱中紫外光能量不足5%,而波长为400~750纳米的可见光能量却占太阳能的43%左右。由此可见,研制和开发高效、稳定、低成本的可见光催化剂是半导体光催化治理水污染物的关键。通过20多年的实践,研究人员在对光催化技术不断改进和完善的过程中也发现了光催化技术存在一些问题。因此开发一种在光催化降解废水有机污染物领域具有较高的紫外及可见光催化活性同时具有较高热稳定性的催化剂具有重要的科学意义。

氧化锌(ZnO)是一种具有丰富多样形貌的宽禁带半导体材料,它也具有高效、无毒性、价格低廉等众多优点。因此,ZnO半导体光催化剂样品在降解和完全矿化环境中污染物领域受到人们的高度关注。当前,由于人们对饮用水中微污染有机物和空气中挥发性有机物等的高度重视,以及持久性污染物和内分泌干扰物概念等提出,所以具有潜在应用价值的光催化技术更加成为环境保护、化学合成和新材料等领域的研究热点,而且该技术具有结构简单、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染等优点。

本书第1章阐述了锌系光催化剂发展现状;第2章主要阐述光催化

反应中电子转移过程;第3章着重阐述锌系光催化剂制备方法;第4章讲述锌系光催化剂的改性方法;第5章讲述锌系光催化剂的应用。

本书是编著者根据多年从事光催化技术科研和教学经验,参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。由于编著者的学识水平所限,书中难免有错误或不当之处,还望读者给予批评指正! [本著作得到安徽省自然科学基金项目(No. 1408085MB35),安徽省高等学校省级自然科学研究重点项目(No. KJ2014A191),阜阳师范学院校企合作实践教育基地(2013SJJD05),阜阳师范学院应用化学教学团队(2013JXTD08),阜阳师范学院实验实训中心(2014SSZX01),阜阳师范学院教研项目(2014JYXM16),安徽环境污染物降解与监测省级实验室建设经费共同资助]

编著者 李慧泉

2015年10月于阜阳师范学院

目 录

CONTENTS

第1章 绪 论.....	1
第2章 光催化反应原理.....	5
2.1 光化学基本原理	5
2.2 半导体光催化反应理论	9
第3章 锌系光催化剂制备方法	46
3.1 氧化锌的制备方法	46
3.2 负载氧化锌的制备方法	57
3.3 掺杂氧化锌的合成方法	64
第4章 锌系光催化剂的改性方法	90
4.1 金属掺杂改性	90
4.2 金属离子掺杂改性	105
4.3 半导体的复合改性	112
4.4 载体负载改性	145

第5章 锌系光催化剂的应用..... 164

5.1 氧化锌光催化剂的应用 164

5.2 碳基氧化锌复合材料光催化剂应用 183

第 1 章

绪 论

能源短缺和环境日趋污染严重是 21 世纪全人类最关注的问题之一,如何有效控制和解决能源缺乏与环境污染问题是当今人们研究的热门课题之一。自从 Fujishima A 和 Honda K^[1,2] 在 20 世纪 70 年代首次发表光催化方面的论文后,在刚过去的 40 年间光催化技术得到了迅速发展。当前,光催化技术依然是人们研究的热点。光催化技术能够利用一些半导体材料在光照射下产生光生载流子,进行水分解制氢及制氧、氧化降解有机污染物、还原重金属离子、二氧化碳光还原等一系列重要化学反应,因此它的应用前景非常广阔。

资源的过度开发利用和大自然的严重污染,无疑对我们的生存环境形成了巨大的威胁。近年来,光催化技术在治理环境污染领域显示出广阔的应用前景,得到广泛关注并成为研究热点之一^[3,4]。传统的光催化材料是以 TiO_2 为代表的半导体材料, TiO_2 因其能利用太阳光中的紫外波段的能量进行光催化降解有机物和分解水产氢的优势,近 40 年来一直成为人们研究的热点。但是, TiO_2 的光学带隙为 3.2 eV,只能利用到波长小于 387 nm 的紫外光,无法充分利用占太阳光谱约 43% 的可将光波段的能量。目前所开发的光催化材料主要集中在 TiO_2 、 ZnO 等金属氧化物,一般来说这些光催化材料具有价格低廉、反应条件温和、化学稳定性高、紫外光光催化效率高等众多突出优点。但是它们可利用的光源仅限于紫外光,太阳能转换效率较低,光生电子和空穴易复合,一直制约着其光催化

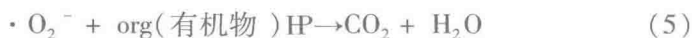
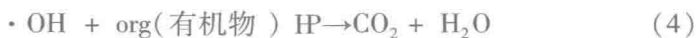
活性的进一步提高。所以,如何对 TiO_2 、 ZnO 等金属氧化物纳米光催化材料进行改性处理,将光响应范围扩展至可见光区,以便更好地应用到实际生产和生活,成为人们研究的重点^[5,6]。

半导体光催化技术是近 40 年发展起来的新兴节能、绿色、环保技术。在众多的光催化剂之中, TiO_2 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全、无毒、无副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用^[7,8]。光催化技术有以下优点:将有机污染物完全降解为 CO_2 、 H_2O 等,将无机污染物氧化或还原为无害物;不需要另外的电子受体(如 H_2O_2);合适的光催化剂具有廉价、无毒、稳定及可以重复使用等优点;可以利用取之不尽的太阳能作为光源激活光催化剂。操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染^[9,10]。

ZnO 作为半导体光催化剂,具有无毒性、高效性和低成本等优点得到广泛研究。但是 ZnO 半导体光催化剂样品的禁带宽度较宽,约为 3.4 eV,仅能吸收紫外光,而且光生电子和空穴较容易复合,在太阳光照射下,表现出较低的光催化活性,不能满足工业应用的要求。对 ZnO 半导体光催化剂样品进行改性能够提高 ZnO 半导体光催化剂样品对可见光的利用率及光催化活性。其中,对 ZnO 进行掺杂能够有效改变光催化剂的比表面积、颗粒大小和光催化活性等性质,适当引入一些金属或非金属离子有可能使催化剂对光的吸收范围扩展到可见光区。金属掺杂能使 ZnO 半导体光催化剂样品形成更多的晶格缺陷,降低电子和空穴的复合概率;而非金属掺杂能够在 ZnO 半导体光催化剂样品晶格中引入氧空位以及引起 ZnO 半导体光催化剂样品晶格膨胀,使 ZnO 半导体光催化剂样品的禁带变窄,进而能吸收可见光;同时,掺杂两种非金属有可能比掺杂单一非金属更能改善 ZnO 半导体光催化剂样品对可见光的吸收。结合金属掺杂与非金属掺杂的优点,金属与非金属共同掺杂到 ZnO 半导体光催化剂样品中,使 ZnO 半导体光催化剂样品的各种缺点得到全面改善。此外,利用金属氧化物对 ZnO 半导体光催化剂样品进行掺杂,可改变 ZnO 半导体光催化剂样品晶格结构以及表面电子状态,提高 ZnO 半导体

光催化剂样品光催化活性。需要加强对掺杂理论的研究,掺杂虽能使 ZnO 半导体光催化剂样品能够吸收可见光,但是对可见光吸收不强,对太阳能利用率不高,需要对 ZnO 半导体光催化剂样品改性方法进行更深入的研究。同时,光催化要进一步在工业上进行应用,应加强对光催化降解多组分废水及真实废水进行研究,其稳定性、固载化及其回收利用方面也应该得到更多关注。

光催化纳米材料大多是金属氧化物或硫化物等半导体材料。与金属相比,半导体能带不连续,在填满电子的低能价带和空的高能导带之间存在一个宽度较大的禁带,当其受到能量大于带隙能量的光子照射时,处于价带上的电子被激发到导带上,从而导带上生成高活性电子,价带上生成带正电荷的空穴,结果在半导体表面产生高活性的电子—空穴对^[11]。空穴与电子分别与吸附在粒子表面的溶解氧和水分子发生作用,产生能量传递,最终形成具有高活性和强氧化性的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 和超氧化物自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 。这些自由基可以氧化大多数难降解的有机化合物,同时还可以用于除臭、杀菌和自清洁材料等,不仅能杀灭绿脓杆菌、大肠杆菌和金黄葡萄球菌,还能降解细菌释放的有毒复合物等^[12],主要反应过程^[13]:



参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical evidence for the mechanism

of the primary stage of photosynthesis[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971, 44(4) : 1148 - 1150.

[3] 崔玉民. 影响纳米材料 TiO_2 光催化活性的因素[J]. 稀有金属, 2006, 30(1) : 107 - 111.

[4] 崔玉民, 范少华, 苏凌浩. 功能材料二氧化钛光催化降解酸性黑染料[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(7) : 625 - 629.

[5] 尹霞, 向建南, 翦立新, 等. Fe^{3+} - H 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备、表征与催化性能[J]. 应用化学, 2005, 22(6) : 634 - 637.

[6] 崔玉民, 范少华. 复合纳米微粒 $\text{Rh}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 的合成、表征及光催化降解 4 - (2 - 吡啶偶氮) 间苯二酚研究[J]. 感光科学与光化学, 2003, 21(3) : 161 - 168.

[7] 崔玉民, 单德杰, 朱亦仁. TiO_2 薄膜光催化氧化 I^- 的研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(3) : 401.

[8] 崔玉民. 采用 TiO_2 光催化剂对河水中污染物进行光催化降解[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2003, 24(1) : 94 - 97.

[9] 崔玉民, 范少化. 污水处理中光催化技术的研究现状及其发展趋势[J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23(2) : 85 - 891.

[10] Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. The solar photocatalytic decontamination of water[J]. Chem Indus, 1994, 32(9) : 714 - 716.

[11] Moon J, Yun C Y, Chung K W, et al. Photocatalytic activation of TiO_2 under visible light using acid red 44[J]. Catalysis Today, 2003, 87(1) : 77 - 86.

[12] Srinivasan C, Somasundaram N. Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst TiO_2 [J]. Current Science, 2003, 85(10) : 1431 - 1438.

[13] Minero C. Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface[J]. Catalysis Today, 1999, 54(2) : 205 - 216.

第 2 章

光催化反应原理

半导体光催化反应通常是指半导体材料吸收外界辐射光能激发产生导带电子(e^-)和价带空穴(h^+),进而与吸附在催化剂表面上的底物发生一系列化学反应的过程。由于半导体光催化反应涉及光化学、半导体催化原理,所以在讲述半导体光催化反应原理之前,我们应该首先需要介绍光化学原理、半导体催化原理等方面的基本知识。

2.1 光化学基本原理

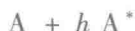
2.1.1 光化学反应

C. J. D. 格罗特斯于 1818 年提出了光化学定律。该定律的具体内容为“被物质吸收的光,产生光化学变化”。在 19 世纪,Grotthus 和 Draper 总结了一个光化学定律——只有被吸收的光才对光化学过程是有效的。

光化学反应过程^[1]

光化学反应又称光化作用。物质通常在紫外或可见光照射下而产生的化学反应,是由物质的分子、原子、自由基、离子吸收光子而发生的化学反应,称为光化学反应。化学物种吸收光量子后可以产生光化学反应的初级过程和次级过程。

初级过程包括化学物种吸收光量子形成激发态物种,其基本步骤为:



式中: A^* 为物种 A 的激发态; $h\nu$ 为光量子能量。

随后,激发态 A^* 可能发生以下几种化学反应:



式(2-1)为辐射跃迁,也就是说激发态的物种通过辐射荧光或磷光而失去活性。式(2-2)为没有辐射跃迁,亦叫作碰撞失活。激发态物种通过与其他分子 M 发生碰撞,将能量传递给 M,本身又回到基态。以上两种过程都是光物理过程。式(2-3)为光离解反应,即激发态物种离解成为两个或两个以上新物质。式(2-4)为 A^* 与其他分子发生化学反应生成新的物质。这两种过程都叫光化学过程。

次级过程通常是指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生化学反应。比如说,氯化氢的光化学反应过程:



式(2-5)为初级光化学反应过程。式(2-6)为初级光化学反应过程产生的 H 与 HCl 反应。式(2-7)为初级光化学反应过程产生的 Cl 之间的反应,该反应必须有其他物种:例如 O_2 或 N_2 等存在下才能发生反应,式中用 M 表示。式(2-6)和式(2-7)均属次级光化学反应过程,这些光化学反应过程大都是放热反应。

由光化学定律可知:首先,只有当激发态分子的能量足够强才能使分子内的化学键发生断裂,亦即光子的能量大于化学键能时,才能发生光离解反应;其次,为了使分子产生有效的光化学反应,光还必须被所作用的

分子吸收,即分子对某种特定波长的光要有特征吸收光谱,才能发生光化学反应。

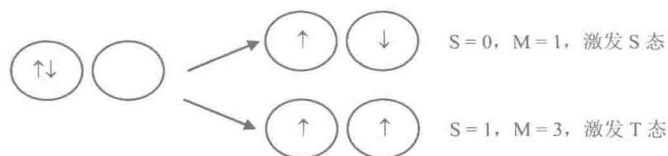
光化当量定律一般指一个分子吸收一个光子而被活化,或者说分子吸收光的过程是单光子过程。光化当量定律也被称为 Einstein 定律。这个定律基础是电子激发态分子的寿命很短,通常 10^{-8}s 。在这样短的时间内,辐射强度比较弱的情况下,再吸收第二个光子的概率非常小。当然若光很强,如高通量光子流的激光,即使在如此短的时间内,也可以产生多光子吸收现象,这时 Einstein 定律就不适用了。

2.1.2 电子跃迁

分子吸收光子,电子跃迁至高的能态,产生电子激发态分子。我们现在需要知道的是:电子被激发至何能态以及激发态分子的能量怎么样?

电子跃迁时分子的重度 M (multiplicity) 起了一个非常重要的作用。按定义 $M = 2S + 1$, S 指分子中电子的总自旋量子数, M 指分子中电子的总自旋角动量在 z 方向上的分量的可能数值。如果分子中电子自旋都是成对的,那么 $S = 0$ 。所以, $M = 1$ 的这种状态一般被称为单线态 (singlet state) 或叫作 S 态。 O_2 及 S_2 除外,对于大多数分子,特别是对绝大多数的有机化合物分子而言,基态分子中电子自旋应该是成对的,所以分子的基态大多数为是 S 态或者单线态(以 S_0 表示之)。

在考虑电子的跃迁时,我们只需考虑激发时涉及的那一对电子,假设其他电子状态在激发时不发生变化,这样就将出现以下两种可能的情况^[2,3]:



如果被激发到空轨道的电子的自旋状态与原先在基态轨道的方向相同的话,那么激发态的 $S=0, M=1$, 这种电子的激发态仍然属于 S 态,按照它的能量的高低可以用 S_1, S_2, S_3 等表示之。如果受激电子的自旋方向状态与原在基态的状态相反,产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子,那么 $S=1, M=3$, 这种态一般被叫作三线态(triplet state)。由于在磁场中,分子中电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量,所以,三线态是三度简并的态,用 T 表示,按能量高低可有 T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 等激发 T 态。

因为在线态中,两个处于不同轨道的电子的自旋平行,两个电子轨道在空间的交盖较少,电子的平均间距变长,因而相互排斥的作用会降低,所以 T 态的能量总比相应的 S 态的能量更低(图 2-1)。

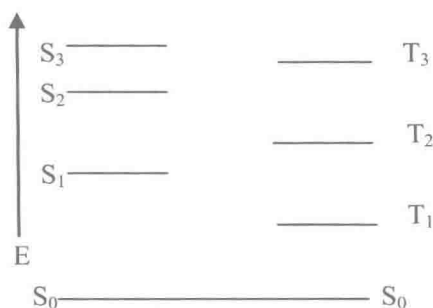


图 2-1 电子跃迁能级图

电子跃迁光谱的谱带的位置一般决定于电子在 n 和 m 两态之间跃迁的能量差,也就是说 $E = E_m - E_n$ ($m > n$),然而谱带的强度通常和许多因素相关。

光谱带的强度不同主要是因为电子的跃迁概率不同。高强度谱带一般有大的跃迁概率,这种跃迁通常被称为是允许的(allowed);强度小的谱带的跃迁概率较小,这种跃迁一般被称为是禁阻的(forbidden)。

与其他光谱一样,在电子光谱中,从理论和实验结果中我们可以得出

一些选择定则(selection rules),这些定则能够告知何种跃迁是禁阻的,何种跃迁为允许的。

2.2 半导体光催化反应理论

2.2.1 半导体光催化的理论基础

(1) 半导体能带及其受光辐射时电荷的分离

二氧化钛之所以能作为高活性的半导体光催化剂,主要是由其本身性质所决定的^[4]。半导体的能带是不叠加的,各个能带分开,被价电子占有的能带称之为价带(VB),它的最高能级即为价带缘,其相邻的那条较高能带处于激发态,称之为导带(CB),导带最低能级叫作导带缘。价带缘与导带缘之间有一能量间隙为 E_g (锐钛矿 TiO_2 的 E_g : -3.2 eV)的禁带能(图2-2)。

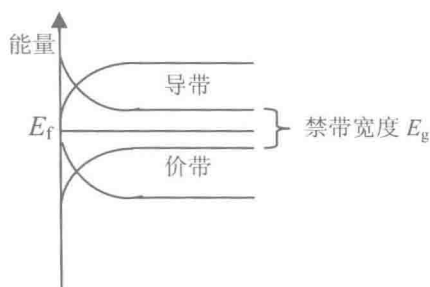


图2-2 半导体表面电荷与能带弯曲

当半导体光催化剂(如氧化锌、二氧化钛、硫化锌、硫化镉等)受到能量大于禁带宽度(E_g)的光照射时,它的价带上的电子(e^-)会受到激发,越过禁带进入导带,因而在价带留下带正电的空穴(h^+)。光生电子具有强的还原性,而光生空穴具有强的氧化性,二者可以形成还原与氧化体