



“十二五”国家重点图书  
现代化学与应用丛书

# 光催化

张金龙 陈锋 田宝柱 王灵芝 编著

“十二五”国家重点图书  
现代化学与应用丛书

# 光催化

张金龙 陈锋 田宝柱 王灵芝 编著

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

· 上海 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

光催化/张金龙等编著. —上海:华东理工大学出版社,2012.8

(现代化学与应用丛书)

ISBN 978-7-5628-3218-8

I. ①光… II. ①张… III. ①光催化-高等学校-教材 IV. ①O644.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 001576 号

“十二五”国家重点图书·现代化学与应用丛书·

## 光催化

---

编 著/张金龙 陈 锋 田宝柱 王灵芝

策划编辑/刘 强

责任编辑/赵子艳

责任校对/金慧娟

封面设计/裘幼华

出版发行/华东理工大学出版社有限公司

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

(021)64252009(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/14.5

字 数/368 千字

版 次/2012 年 8 月第 1 版

印 次/2012 年 8 月第 1 次

书 号/ISBN 978-7-5628-3218-8

定 价/45.00 元

联系我们:电子邮箱:press@ecust.edu.cn

官方微博:e.weibo.com/ecustpress

# 前 言

环境和能源是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题,光催化以其室温深度反应和可直接利用太阳能作为光源来驱动反应等独特性能,而成为一种理想的环境污染治理技术和洁净能源生产技术。我们在享受经济高速增长的同时,面对中国历史上规模最大、涉及面最广、后果最严重的能源短缺和环境污染的现状。在重视提供各种物质文明的同时,我们更要高度重视对伴随而来的废弃物、排放物的处理和循环再生,减少资源的消耗和环境污染。想要做到这点却非易事,有待于各方面的努力。近年来发展起来的以半导体金属氧化物为催化剂的光催化技术,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。特别是它可以利用取之不尽、用之不竭的太阳能处理有毒有害物质,改善环境,以达到资源利用生态化的目的。重视和加强这方面的研究工作对国民经济的可持续发展,保护生态环境都具有重要意义。

迄今为止,很多诺贝尔物理奖和化学奖都与光化学和催化化学有关。因此,光化学、光催化以及催化化学是目前在化学学科中最活跃的研究领域之一。特别是光催化领域,自 Honda-Fujishima 效应发现以来,利用半导体光催化剂把光能转化成电能和化学能成为最热门的研究之一。尤其是最近,环境和能源是人类 21 世纪面临和亟待解决的重大课题。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过程以其室温深度反应及可直接利用太阳光作为驱动力来活化催化剂,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和新能源制备技术,具有氧化分解有机污染物、水解制氢、CO<sub>2</sub> 还原、还原重金属离子、除臭、防腐、杀菌等多方面功能。最近几年来,利用纳米二氧化钛光催化剂成膜后的超亲水性和光催化活性研制开发具有自清洁和光催化性能的纳米光催化膜功能材料,给纳米光催化技术的基础研究和开发应用注入了新的活力,使纳米光催化成为近年来国际上最活跃的研究领域之一。一个以纳米光催化技术为核心的高新技术产业正在逐步形成。

随着近年来纳米技术的发展,二氧化钛光催化剂因其高活性、低成本、稳定性好而引起人们极大的重视,使光催化的研究进入了一个新的阶段,有关文献资料也随之增多。自《光催化》第一版出版以来,它受到了广大读者的欢迎。我们结合近几年在光催化领域所做的研究工作,编写本书,是为了满足从事光催化研究和开发的科研人员和大学相关专业师生的要求。

本书的编写,既参阅了国内外有关光催化专著和文献资料,也融进了我们在光催化领域的

最新研究结果。本书对光催化的基本概念,光催化机理,对各类光催化材料的制备条件、表面改性以及与吸附分子之间的相互作用等均作了较全面的论述。

在本书编写过程中,我们得到了日本大阪府立大学安保重一(Masakazu Anpo)教授所给予的许多非常有益的建议和热情的帮助和鼓励;在文献的收集过程中,还得到了本研究室的多名研究生的协助,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,疏漏与不当将在所难免,殷切期望读者给予批评和指正。

# 目 录

---

## 第 1 章 光催化剂的结构、机理及其制备

---

- 1.1 二氧化钛光催化剂的发展历史 / 1
- 1.2 光催化机理研究 / 3
  - 1.2.1 光催化反应机理 / 3
  - 1.2.2 光致亲水性机理 / 4
- 1.3 光催化活性的影响因素 / 5
  - 1.3.1 晶型 / 6
  - 1.3.2 粒径 / 6
  - 1.3.3 缺陷 / 7
- 1.4 纳米二氧化钛的应用 / 7
  - 1.4.1 在空气净化方面的应用 / 8
  - 1.4.2 在抗菌、除臭方面的应用 / 8
  - 1.4.3 在制备氢气方面的应用 / 9
  - 1.4.4 在太阳能电池方面的应用 / 9
  - 1.4.5 在防雾、自清洁方面的应用 / 9
  - 1.4.6 在废水处理方面的应用 / 9
- 1.5 纳米二氧化钛粉体的制备 / 10
  - 1.5.1 气相法 / 10
  - 1.5.2 液相法 / 11
- 1.6 新型光催化剂 / 13
  - 1.6.1 钙钛矿型光催化剂 / 13
  - 1.6.2 层状金属氧化物光催化剂 / 13
  - 1.6.3 隧道结构化合物光催化剂 / 14
- 1.7 新型铋系氧化物光催化剂 / 14
  - 1.7.1 几种重要的铋系三元氧化物介绍 / 15

1.7.2 铋系化合物传统的合成方法 / 17

1.7.3 传统制备方法存在的问题 / 17

1.7.4 低温制备方法的发展 / 17

参考文献 / 18

---

## 第2章 纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的改性方法

---

2.1 复合半导体 / 21

2.2 染料光敏化 / 22

2.3 贵金属沉积 / 22

2.4 金属离子的掺杂 / 24

2.5 非金属掺杂 / 26

2.5.1 氮的掺杂 / 26

2.5.2 碳的掺杂 / 29

2.5.3 硼的掺杂 / 31

2.5.4 硫的掺杂 / 32

2.5.5 卤素的掺杂 / 32

2.6 多元共掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 光催化的研究进展 / 33

2.6.1 两种金属离子共掺杂改性 / 33

2.6.2 两种非金属离子共掺杂改性 / 34

2.6.3 金属与非金属共掺杂改性 / 36

参考文献 / 37

---

## 第3章 光催化剂的贵金属沉积改性

---

3.1 贵金属沉积改性原理 / 40

3.2 贵金属沉积 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备方法 / 43

3.2.1 湿浸渍法(wet impregnation) / 43

3.2.2 沉积-沉淀法(deposition-precipitation) / 44

3.2.3 共沉淀法(co-precipitation) / 45

3.2.4 溶胶-凝胶法(sol-gel) / 45

3.2.5 树状大分子包裹的贵金属纳米粒子前驱体法 / 46

3.3 Au(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 前驱体制备 Au/TiO<sub>2</sub> 光催化剂 / 48

3.3.1 光催化剂的制备与测试方法 / 48

3.3.2 光吸收特性 / 49

3.3.3 X 射线衍射图谱 / 49

- 3.3.4 X 射线光电子能谱 / 51
- 3.3.5 AAS 和 TEM 分析 / 51
- 3.3.6 制备方法对光催化活性的影响 / 53
- 3.3.7 制备工艺对 Au/TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响 / 53
- 3.3.8 焙烧温度对 Au/TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响 / 55
- 3.3.9 机理分析 / 55
- 3.4 化学沉积法制备 Ag/TiO<sub>2</sub> 光催化剂 / 56
  - 3.4.1 催化剂的制备 / 56
  - 3.4.2 催化剂的表征 / 56
  - 3.4.3 银沉积量对光催化活性的影响 / 58
- 3.5 浸渍还原法制备 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化剂 / 59
  - 3.5.1 光催化剂的制备 / 59
  - 3.5.2 光催化剂的表征和活性测试方法 / 60
  - 3.5.3 XPS 表征 / 60
  - 3.5.4 负载贵金属后的光催化活性和选择性 / 61
  - 3.5.5 不同负载方法对光催化活性和选择性的影响 / 63
  - 3.5.6 结论 / 63
- 参考文献 / 64

---

## 第 4 章 复合半导体光催化剂

---

- 4.1 复合半导体的模型结构 / 67
- 4.2 CdS 半导体的光电性能与光腐蚀过程 / 68
- 4.3 CdS-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的电子传输机理 / 69
- 4.4 CdS-TiO<sub>2</sub> 复合半导体的合成方法 / 70
  - 4.4.1 溶胶混合法 / 70
  - 4.4.2 原位合成法 / 71
  - 4.4.3 化学沉积法 / 71
  - 4.4.4 反胶束法 / 71
- 4.5 反胶束法的优势及采用反胶束法合成纳米粒子 / 72
  - 4.5.1 纳米反应器理念 / 72
  - 4.5.2 反胶束法的合成机理 / 72
  - 4.5.3 反胶束体系的反应类型 / 73
  - 4.5.4 反胶束体系的胶束尺寸计算方法 / 73
- 4.6 反胶束法合成 CdS-TiO<sub>2</sub> 复合半导体 / 74
  - 4.6.1 实验制备和表征 / 74



4.6.2 实验结果与讨论 / 75

4.6.3 结论 / 77

参考文献 / 77

---

## 第5章 纳米二氧化钛光催化材料的制备技术

---

5.1 二氧化钛的同质异形体 / 81

5.2 纳米 TiO<sub>2</sub> 材料制备方法 / 84

5.2.1 溶胶-凝胶法 / 84

5.2.2 溶剂热法 / 88

5.2.3 焙烧法 / 91

5.3 多维 TiO<sub>2</sub> 纳米材料 / 93

5.3.1 TiO<sub>2</sub> 纳米空心微球 / 94

5.3.2 纳米二氧化钛介孔材料 / 96

5.3.3 纳米 TiO<sub>2</sub> 大孔材料 / 99

参考文献 / 101

---

## 第6章 光催化过程中的过渡金属离子

---

6.1 水溶液中的过渡金属离子对光催化体系的影响 / 103

6.1.1 水溶 Cu<sup>2+</sup> 对光催化体系的作用 / 104

6.1.2 水溶 Fe<sup>3+</sup> 对光催化体系的作用 / 105

6.1.3 水溶 Ag<sup>+</sup> 和 Pt<sup>4+</sup> 对光催化体系的作用 / 106

6.2 过渡金属掺杂光催化剂 / 107

6.2.1 掺杂离子的选择 / 108

6.2.2 掺杂浓度 / 110

6.2.3 掺杂离子在 TiO<sub>2</sub> 中的分布形态 / 111

6.2.4 金属掺杂可见光光催化剂 / 112

6.3 Fe<sup>3+</sup> 掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂 / 113

6.3.1 溶胶-凝胶法掺杂 / 114

6.3.2 浸渍法掺杂 / 114

6.3.3 水热法掺杂 / 116

参考文献 / 118

---

## 第7章 有机物改性的敏化光催化

---

- 7.1 激发态分子的能量耗散过程 / 119
- 7.2 染料/ $\text{TiO}_2$ 敏化光催化 / 121
  - 7.2.1 染料光敏化机理 / 121
  - 7.2.2 染料敏化太阳能电池 / 123
  - 7.2.3 染料的自敏化光催化降解 / 124
  - 7.2.4 高稳定染料修饰二氧化钛 / 130
- 7.3 有机物表面化学键合改性  $\text{TiO}_2$  / 131
- 7.4 表面大共轭体系复合  $\text{TiO}_2$  / 133
- 参考文献 / 134

---

## 第8章 引入多孔分子筛中的金属氧化物的结构及光催化性能

---

- 8.1 分子筛中单金属活性中心的定域结构、激发态和光催化反应活性 / 136
  - 8.1.1 负载在分子筛孔道中的二氧化钛光催化剂及它们的光催化活性 / 137
  - 8.1.2 负载在分子筛孔道中的其他金属氧化物光催化剂及它们的光催化活性 / 146
- 8.2 介孔分子筛中基于金属-金属电子转移(MMCT)吸收的双金属核可见光光催化剂 / 148
- 8.3 负载于介孔分子筛的金属氧化物纳米晶的光催化性能 / 152
- 8.4 结论 / 156
- 参考文献 / 157

---

## 第9章 非均相光催化

---

- 9.1 反应活性研究 / 159
  - 9.1.1 功能团的转化 / 159
  - 9.1.2 环境净化 / 164
- 9.2 光催化机理 / 165
  - 9.2.1 光电化学 / 165
  - 9.2.2 载体捕获 / 166
  - 9.2.3 氧气阻止电子-空穴的复合 / 167
  - 9.2.4 羟基自由基 / 168
  - 9.2.5 吸附作用 / 170
  - 9.2.6 兰格缪尔-欣谢尔伍德动力学 / 171

- 9.2.7 pH 的影响 / 172
- 9.2.8 温度的影响 / 172
- 9.2.9 敏化作用 / 172
- 9.3 半导体的预处理和分散 / 173
  - 9.3.1 光催化活化半导体 / 173
  - 9.3.2 催化剂的制备 / 173
  - 9.3.3 表面微扰 / 174
- 9.4 结论 / 176
- 参考文献 / 177

---

## 第 10 章 具有光催化和超亲水特性的二氧化钛薄膜

---

- 10.1  $\text{TiO}_2$  薄膜光催化与超亲水性机理及其影响因素 / 183
  - 10.1.1 光催化与亲水性机理 / 183
  - 10.1.2 影响薄膜光催化活性与亲水性的因素 / 185
- 10.2  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备方法简介 / 188
  - 10.2.1 溶胶-凝胶法 / 188
  - 10.2.2 水煮法 / 189
  - 10.2.3 溶剂热法 / 189
  - 10.2.4 过氧钛酸法 / 189
  - 10.2.5 液相沉积法 / 190
  - 10.2.6 水解-沉淀法 / 191
  - 10.2.7 自组装法 / 191
  - 10.2.8 反胶束法 / 192
  - 10.2.9 黏结剂法 / 192
  - 10.2.10 化学气相沉积法 / 192
  - 10.2.11 溅射法 / 192
  - 10.2.12 激光辅助分子束沉积法(LAMBD) / 193
- 10.3 聚合物薄膜基材的表面改性 / 193
  - 10.3.1 化学氧化法 / 193
  - 10.3.2 化学浸蚀法 / 193
  - 10.3.3 光接枝反应 / 194
  - 10.3.4 硅烷偶联剂改性法 / 194
- 10.4 水煮法制备  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  薄膜 / 195
  - 10.4.1  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  复合薄膜的制备 / 195
  - 10.4.2 水煮法制备  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  复合薄膜的形貌和结构表征 / 196

- 10.4.3 水煮法制备  $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  复合薄膜的光催化活性 / 199
- 10.5 低温水热法制备铁掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜 / 200
  - 10.5.1 低温水热法制备 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜 / 200
  - 10.5.2 低温水热法制备 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的形貌和结构表征 / 201
  - 10.5.3 低温水热法制备 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化活性 / 204
- 10.6 过氧钛酸法制备  $\text{TiO}_2$  薄膜 / 206
  - 10.6.1 过氧钛酸法在 PET 表面制备  $\text{TiO}_2$  薄膜 / 206
  - 10.6.2 pH 对  $\text{TiO}_2$  薄膜的结构和功能特性的影响 / 207
  - 10.6.3 不同硅钛比对薄膜结构和功能特性的影响 / 210
- 10.7  $\text{TiO}_2$  薄膜的应用 / 213
- 10.8 结论与展望 / 214
- 参考文献 / 214

# 第1章 光催化剂的结构、机理及其制备

随着科学技术的日益更新,人们对新能源的需求越来越大。以二氧化钛为代表的金属半导体氧化物,在光解水制氢、抗菌除臭、废气净化、降解有机污染物、表面亲水疏水性转换和化妆品添加剂等方面的研究越来越多,应用越来越广泛。半导体光催化剂作为一种环境友好型光催化剂,具有独特的光稳定、抗化学腐蚀性能,对大多数有机物具有很强的吸附降解能力,并且其性能稳定,价格低廉,无毒,光催化活性强。这使它在环境治理尤其是水处理方面具有很大的应用前景。但是,由于其较宽的禁带宽度导致吸收可见光的能力有限,较难做到大面积推广使用。

## 1.1 二氧化钛光催化剂的发展历史

自从1972年日本学者 Fujishima 和 Honda 在 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  单晶电极上实现了水的光电催化分解制氢气以来,多相光催化技术开始引起世界各行各业科技研究者的极大关注。5年后, Frank 和 Bard 用二氧化钛作光催化剂氧化  $\text{CN}^-$  为  $\text{OCN}^-$ , 翻开了利用光催化剂处理污水的新篇章。近年来,随着科学技术的迅猛发展,人们对新能源的需求越来越迫切。半导体多相光催化技术作为一种环境友好型的新型催化技术,在环境治理、新能源开发以及有机合成等领域日益受到重视。尤其在环境治理方面,光催化降解技术正逐渐成为传统治污技术的补充和完善,显示出广阔的前景。该技术的最大优点在于降解反应在常温常压下就可进行,能彻底破坏空气和水中的污染物,并使之完全矿化为  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等无害物质,避免了二次污染的产生,另外,光催化降解技术只使用光能,通过对光催化剂的掺杂、复合、敏化等改性后,光催化剂还可很好地利用太阳能,从而大大地解决了日益严峻的能源问题。

目前,用于光催化降解环境污染物的光催化剂多为 n 型半导体材料(图 1-1)的金属氧化物以及金属酸盐类物质,如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  等。在众多半导体光催化剂中,二氧化钛以其具有高活性、安全无毒、化学性质稳定(耐化学和光腐蚀)、成本低、分布广等优点,被公认为是环境治理领域最具开发前途的环保型光催化材料。到了1997年, Wang 等在《自然》杂志上又报道了经紫外光照射下的纳米二氧化钛薄膜具有双亲性,研究发现,表面涂有二氧化钛薄膜的玻璃具有超强防雾能力和自清洁效果。这一系列的科学研究成果使具有上述光致双活性(光催化活性,光致超亲水性)的纳米  $\text{TiO}_2$  作为一种“环境友好型催化剂”受到广泛的关注,人们期待利用不断成熟的纳米技术和纳米  $\text{TiO}_2$  的

独特性质对解决人类目前面临的环境问题和人类健康问题作出一定的贡献。

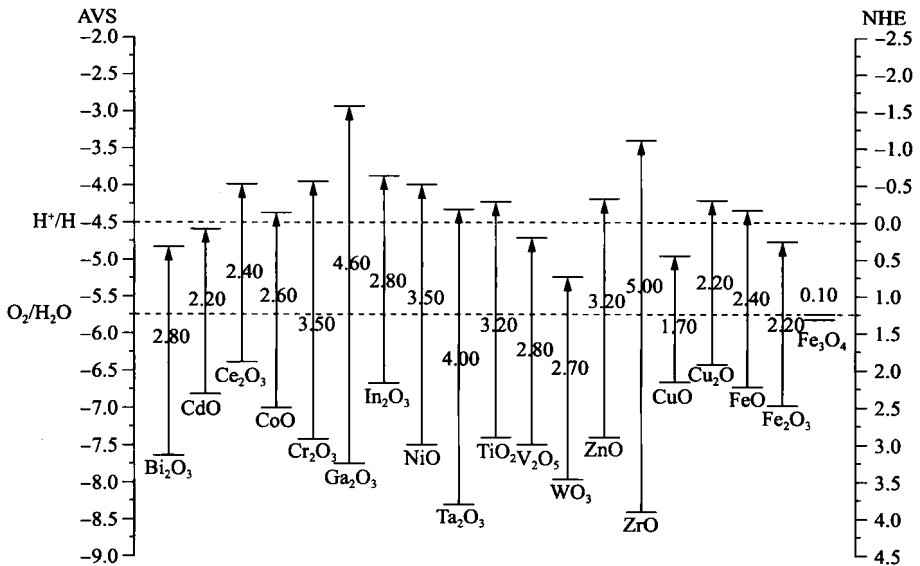


图 1-1 常见半导体光催化剂的能带位置以及带隙宽度

半导体的光催化活性主要取决于导带与价带的氧化-还原电位(图 1-1),价带的氧化-还原电位越正,导带的氧化-还原电位越负,则光生电子和空穴的氧化还原能力就越强,从而使半导体光催化降解有机物的能力越大。图 1-1 介绍了一些常见半导体光催化剂的能带位置。而二氧化钛是被研究最广泛的光催化剂。

二氧化钛,俗名为钛白粉,有板钛矿(brookite)、锐钛矿(anatase)、金红石(rutile)三种晶型。金红石、锐钛矿的应用范围比较广,都属于四方晶系。锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 在可见光短波部分的反射率比金红石型 TiO<sub>2</sub> 高,对紫外线的吸收能力比金红石型低,光催化活性却比金红石高;金红石型 TiO<sub>2</sub> 比锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 有着比较多的优点,如稳定性好、比较致密、硬度较高、折射率好、着色力比较强、密度介电常数也比较高。这些结构的共同特点为:组成结构的基本单元为钛氧八面体。TiO<sub>2</sub> 的晶胞结构是由 TiO<sub>6</sub> 八面体的连接方式所决定的。锐钛矿和金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 是由 TiO<sub>6</sub> 八面体共点且共边组成的,是立方晶系;板钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 是由 TiO<sub>6</sub> 八面体共边组成的,为正交晶系。锐钛矿则可看成是四面体结构,金红石、板钛矿为晶格有些畸变的八面体结构。金红石为 TiO<sub>2</sub> 高温相,而板钛矿和锐钛矿则为 TiO<sub>2</sub> 的低温相。锐钛矿、板钛矿相转变为金红石的相转换温度为 500~600℃,而在一般情况下,金红石则不能向锐钛矿或者板钛矿转化。

纳米 TiO<sub>2</sub> 在废水废气净化、光能转换、抗菌除臭等领域具有广泛的应用。而且因其具有粒径小,比表面积大,磁性强,光催化、吸附性能好,吸收紫外线能力强,表面活性大,热导性和分散性好,所制悬浮液稳定等优点,使其在环境保护、信息材料、能源、医疗卫生等方面具有广泛的应用。

由于粉末型纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化剂在实际应用中存在分离困难、易凝聚、难以回收利用、不适用于流动体系等缺点,所以近年来对薄膜型 TiO<sub>2</sub> 的研究开发是二氧化钛光催化剂应用于流体净化的关键问题之一。而且,对其光致超亲水性的研究与应用,也需要以薄膜的形式来实

现。随着人们对二氧化钛研究的深入,其研究热点也逐渐从对粉体光催化性质的研究扩大到同时对薄膜光催化性质的研究,从单方面的光催化研究转向亲水性研究或在研究薄膜的光催化的同时也对薄膜的亲水性进行研究,并在理论和实践中取得了可喜的成果。

## 1.2 光催化机理研究

### 1.2.1 光催化反应机理

通常,非均相光催化反应发生在  $\text{TiO}_2$  的表面。 $\text{TiO}_2$  是 n 型半导体,其禁带宽度为 3.2 eV,当二氧化钛受到光能( $h\nu$ )大于或等于其禁带宽度的光照射后,价带上的电子就可以被激发跃迁到相应的导带,在价带上产生空穴( $h^+$ ),从而形成电子-空穴对。光生电子和空穴在空间电荷层的作用下,发生有效分离,空穴转移到  $\text{TiO}_2$  的表面,与  $\text{TiO}_2$  表面上的一OH 基团作用产生高活性的  $\cdot\text{OH}$  自由基,该自由基具有强氧化性,在一定程度上可将几乎所有的有机物氧化分解为水或二氧化碳等无机物小分子。被激发后分离的电子和空穴有几种可能的失活途径,图 1-2 总结了一些电子和空穴的失活途径。

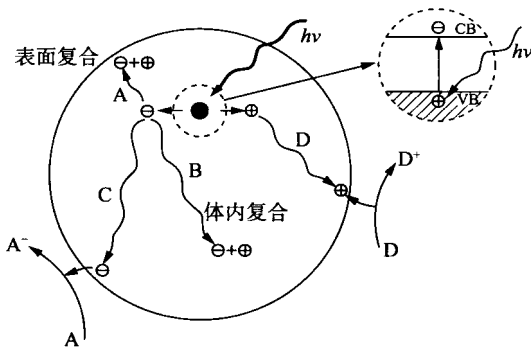
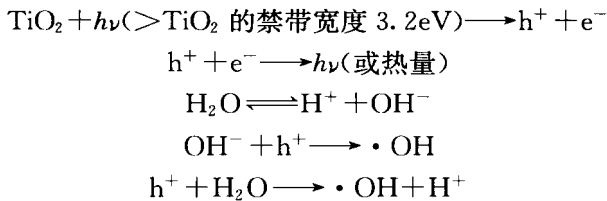


图 1-2 二氧化钛光催化机理

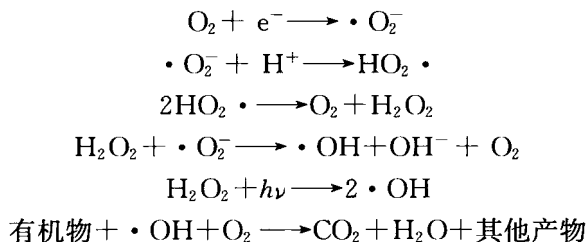
途径 A 为光催化剂被所吸收的光激发,电子和空穴发生分离,当电子和空穴各自迁移到表面后,在表面迁移的过程中,发生了复合,一般被称为表面复合。途径 B 是指电子和空穴还没有来得及迁移到表面时,电子和空穴在向光催化剂表面迁移的过程中已经发生了复合,这个过程一般被称为体内复合。如果物质被预吸附在半导体表面,则电子的转移过程将更有效。表面半导体能够提供电子去还原电子接受体(通常是通入溶液中的氧气)(途径 C)。反之,表面空穴也能通过给体的电子与空穴的复合氧化给体物质(途径 D)。电子和空穴的电荷转移过程的速率和可能性取决于导带和价带各自的位置和被吸附物的氧化还原电位。

与电荷转移到被吸附物相对的是电子和空穴的复合。分离的电子和空穴的复合将在半导体内(途径 B)或表面(途径 A)发生,并放出热量。在吸附物到半导体表面的电荷转移过程发生后发生的反电荷转移过程也有可能发生,但是没有在图 1-2 中列出。

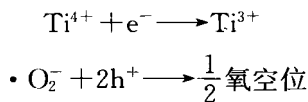
其基本反应式如下:



空气中游离氧的作用就犹如电子的受体,可形成超氧负离子 $\cdot\text{O}_2^-$ ,超氧负离子与羟基自由基一样也是强氧化还原活性的离子,它们可以氧化和降解半导体表面上甚至其附近的许多细菌和其他有机物。许多简单黏附在表面的有机物可被转换成水、 $\text{CO}_2$  和其他无机物小分子。应用在环保领域时,这些产生在物体表面的无机物很容易被雨水冲洗掉,从而使表面保持干净清洁。



同时在  $\text{TiO}_2$  催化剂表面:



$\text{TiO}_2$  受激发产生  $\text{h}^+$  和  $\text{e}^-$ ,这种现象在非纳米  $\text{TiO}_2$  中也会发生,但由于纳米  $\text{TiO}_2$  的粒径小, $\text{h}^+$  和  $\text{e}^-$  从晶体内部迁移到表面所需的时间大大缩短,从而降低了光生电子和空穴的复合概率,因而具有普通大尺寸二氧化钛无可比拟的光催化活性。当然,在科学研究和实际应用中,为了进一步提高催化剂的光催化活性,减少光生空穴和电子的复合率,可以在应用的时候往体系中额外加入一些强氧化剂或还原剂,这些强氧化剂或还原剂可以有效地捕捉电子或空穴,从而实现空穴与电子有效地分离。

### 1.2.2 光致亲水性机理

自从二氧化钛具有抗污防雾能力被报道以来,大量的研究者对其产生了浓厚的兴趣,研究表明, $\text{TiO}_2$  薄膜独特的抗污防雾功能与其在光照下的超亲水性有关。亲水性可用水分子在  $\text{TiO}_2$  薄膜表面的接触角来表征。关于亲水性的鉴定,之前有文献报道,当水分子在薄膜表面的接触角小于  $15^\circ$  时,具有高的水流流动性;小于  $10^\circ$  时有自清洁效果;而当接触角小于  $7^\circ$  时就有防雾效果。

二氧化钛薄膜的亲水性机理可以简单地由图 1-3 表示, $\text{TiO}_2$  薄膜表面的亲水性起因于其表面微结构的变化。通常,水在普通清洁玻璃上的接触角约为  $20^\circ \sim 30^\circ$ ,水蒸气在冷的玻璃表面上就会凝结成无数细小的水滴,形成雾膜,此时,光线由于受到水滴的漫反射作用会使得镜中的反射像变得模糊不清。如果玻璃表面镀有一层二氧化钛膜,则在紫外线的照射下,与光



催化机理类似,此时  $\text{TiO}_2$  价带电子将被激发跃迁到导带,光生电子与空穴向表面迁移,在半导体薄膜表面形成电子-空穴对。电子与  $\text{Ti}^{4+}$  反应,空穴则与表面超氧负离子反应,分别生成  $\text{Ti}^{3+}$  和氧空穴位。

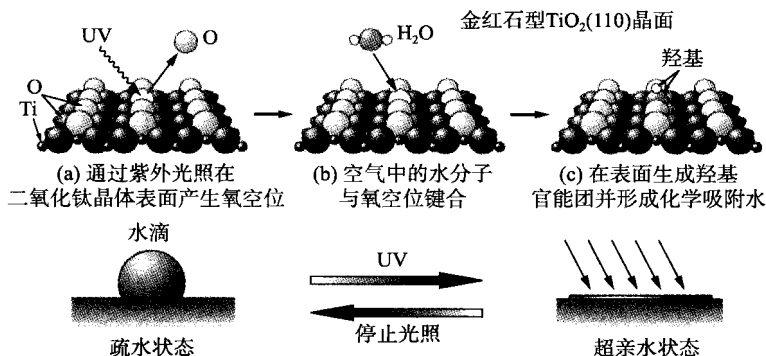
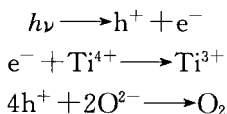


图 1-3 二氧化钛光致亲水性机理

此时,空气中的水解离,吸附在光作用产生的氧空位中,成为化学吸附水(表面羟基),然后在氧空穴周围形成亲水微区。产生的化学吸附水可进一步吸附空气中的游离水分子,形成物理吸附层。这将有利于表面吸附水的脱附,在强活性的  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷带形成高度亲水微区,而表面剩余区域仍保持其原有的疏水性。 $\text{TiO}_2$  的表面纳米微观结构特性会使上述反应得到进一步加强,从而在  $\text{TiO}_2$  表面构成均匀分布的纳米尺度亲水微区和疏水微区,类似于常规的二维毛细管状结构。实际中,由于水液滴的尺寸远远大于这些微区自有的面积,所以宏观上  $\text{TiO}_2$  表面显示出超亲水特性。进一步研究可知,水滴被微区吸附,接触角急剧减小,形成连续水膜,从而浸润含薄膜的整个表面。这样,一方面光线照至表面时不再会有强烈的漫反射,从而产生防雾功能;另一方面,表面上的这层物理吸附水可有效阻止污染物与玻璃表面直接接触,污物仅漂浮在水面上,很容易被环境雨水冲洗掉,使表面能在很长时间内保持较高的清洁度和易于清洗。研究同时还发现,当紫外光照停止后,化学吸附在表面的羟基由于被空气中的氧所取代,宏观表现为水的接触角缓慢变大,从而使得紫外线照射后的  $\text{TiO}_2$  薄膜的亲水性有一定的寿命和可控性。

### 1.3 光催化活性的影响因素

在半导体光催化体系中,光催化反应速率的大小受诸多因素的影响。影响光催化过程速率的主要因素有光催化剂的性质、溶液 pH、活性氧、颗粒物、光强、有机物浓度等。