

上海交通大学学术出版基金资助

# 环境光催化材料 与光催化净化技术

蔡伟民 龙明策 编著



上海交通大学出版社  
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

上海交通大学学术出版基金资助

# 环境光催化材料与 光催化净化技术

蔡伟民 龙明策 编著

上海交通大学出版社

## 内 容 提 要

本书基于作者课题的研究成果,阐述了光催化环境净化材料的研究方法、理论基础和设计策略,结合环境净化技术的研究方向和应用发展趋势,介绍了水、空气光催化净化和自洁净表面的应用状况和发展前景。本书在内容上密切联系光催化发展的前沿,同时描述了光催化环境净化技术的工业应用全貌和前景。

本书可作为高等学校化学、材料、环境等专业和相关专业学生的课外读物,也可作相关科技人员的参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

环境光催化材料与光催化净化技术/蔡伟民,龙明策  
编著. —上海:上海交通大学出版社,2011

ISBN 978-7-313-06455-4

I. 环... II. ①蔡... ②龙... III. 光催化—  
材料—研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 080493 号

### 环境光催化材料与光催化净化技术

蔡伟民 龙明策 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

昆山市亭林印刷有限责任公司 印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:20.25 字数:380千字

2011年1月第1版 2011年1月第1次印刷

ISBN 978-7-313-06455-4/TB 定价:98.00元

---

版权所有 侵权必究

# 前 言

21 世纪人类可持续发展面临的两大挑战就是环境问题和能源问题。太阳能具有廉价、清洁、可再生等优点,因此,高效快捷地利用、转化和存储太阳能是人们努力的目标。半导体光催化技术正是以太阳能的化学转化与存储为核心,通过将太阳能转化为氢能的光解水技术将有望彻底解决化石能源枯竭和温室效应带来的危机,而光催化降解消除有毒有机污染物和自洁净表面技术,将便捷地为我们提供一个绿色环保的生活空间,因此光催化技术将成为应对挑战的重要手段之一。

1972 年 Fujishima 和 Honda 发现单晶  $\text{TiO}_2$  电极上能够光催化分解水,开创半导体非均相光催化的新时代。随后半导体光催化迅速受到各国研究者的普遍关注,化学与化工、材料、物理、环境和能源等领域的科学家们在理解光催化基本规律和设计新型光催化材料等方面进行了深入的研究,研究的内容涉及了光催化环境污染物的消除和控制、染料敏化太阳能电池、光解水制氢、碳和氮的固定、自洁净表面技术、光致逻辑器件等众多方面。特别是近十年来,光催化的研究发展特别迅速:一方面从理论深度上看,已经基本了解光催化的基本机制,一定程度上掌握了光催化材料的结构对于光催化活性的调控规律并用于指导设计;另一方面从应用广度上看,众多基于半导体光催化技术的产品已经走向市场,走进人们的生活,如室内空气净化涂料、抗菌消毒瓷砖、室内气体或饮用水净化装置、自洁净抗雾表面玻璃;等等。然而光催化技术目前在关键科学问题上以及规模化应用的关键技术上仍有待突破,这是光催化技术更好服务于人类的前提,也有赖于科研工作者不懈地努力。

本书将在理论和应用两方面介绍光催化环境净化材料与环境净化技术。在简要介绍光催化发展历史、基本原理和研究方法的基础上,偏重光催化材料的设计思路和策略,对常规  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等光催化剂及其修饰改性材料、 $\text{BiVO}_4$  等新型半导体光催化剂、钛基一维氧化钛等光催化环境净化材料的研究与制备技术进行了详细介绍;并从材料结构表征、理论计算、光电化学机理分析等角度分析了高效光催化材料的性能调控机制;进一步结合光催化环境净化材料的发展趋势和应用,阐述了光催化水体净化和空气净化技术以及自洁净表面技术的产业现状和发展前景。本书可以作为高等院校或研究机构的化学、材料、环境专业和相关学科学生的课外读物,或者相关专业科研和技术人员的参考资料。

由于作者水平和知识面有限,本书不足之处恳请广大读者批评指正。

编 者

# 目 录

第 1 章 光催化基础 .....	1
1.1 光催化和光催化剂 .....	1
1.2 半导体光催化发展历史 .....	3
1.3 半导体光催化基本原理 .....	7
1.3.1 半导体光催化反应过程 .....	7
1.3.2 影响光催化活性的内因 .....	11
1.3.3 光催化反应中的活性物质 .....	14
1.4 环境净化光催化新材料的设计基础 .....	19
1.4.1 基于电子能带结构设计的光催化剂 .....	19
1.4.2 固溶体结构可见光响应光催化剂 .....	24
1.4.3 基于微观结构设计的可见光响应光催化剂 .....	26
参考文献 .....	28
第 2 章 光催化材料的结构表征与测试技术 .....	35
2.1 结构分析 .....	36
2.1.1 X 射线衍射(XRD) .....	36
2.1.2 比表面积与孔径分布 .....	39
2.1.3 红外光谱与拉曼光谱 .....	41
2.2 形貌分析 .....	43
2.3 光学性质分析 .....	44
2.3.1 固体紫外-可见漫反射光谱 .....	44
2.3.2 固体光致发光光谱 .....	45
2.4 表面和界面结构分析 .....	47
2.4.1 X 射线光电子能谱 .....	47
2.4.2 顺磁共振技术 .....	49
2.5 光电化学研究方法 .....	51
2.5.1 光电化学理论基础 .....	52
2.5.2 表面光电压谱和电场诱导表面光电压谱 .....	54

2.5.3 能带位置和平带电位	58
2.5.4 光电化学研究方法	63
参考文献	67
<b>第3章 纳晶二氧化钛光催化剂</b>	<b>70</b>
3.1 纳晶 TiO <sub>2</sub> 光催化剂	70
3.2 TiO <sub>2</sub> 的晶体结构和电子结构	71
3.3 纳晶 TiO <sub>2</sub> 的制备	75
3.3.1 纳米材料制备方法概述	75
3.3.2 水热和溶剂热法	76
3.3.3 溶胶凝胶法	83
3.3.4 其他方法	88
3.4 纳晶 TiO <sub>2</sub> 结构与活性关系	90
3.5 金属改性 TiO <sub>2</sub> 光催化剂	97
3.5.1 La 掺杂改性 TiO <sub>2</sub>	98
3.5.2 Ce 掺杂改性 TiO <sub>2</sub>	102
3.5.3 Zn 掺杂改性 TiO <sub>2</sub>	106
3.5.4 Cu 掺杂改性 TiO <sub>2</sub>	107
3.6 金属表面修饰的光催化剂	110
3.6.1 Ru 表面修饰改性 TiO <sub>2</sub>	110
3.6.2 Pd 和 Ag 表面修饰改性 ZnO	113
3.6.3 Pt 改性 TiO <sub>2</sub>	118
3.7 光催化剂的光蚀与失活	122
3.7.1 光催化剂的光蚀与光蚀抑制	122
3.7.2 TiO <sub>2</sub> 与 ZnO 的失活与再生	126
参考文献	129
<b>第4章 可见光响应的非金属改性 TiO<sub>2</sub> 光催化剂</b>	<b>137</b>
4.1 引言	137
4.2 氮改性 TiO <sub>2</sub>	139
4.2.1 氮改性 TiO <sub>2</sub> 的结构与性能	139
4.2.2 氮改性 TiO <sub>2</sub> 的制备	144
4.2.3 氮改性 TiO <sub>2</sub> 的性质	147
4.3 碳改性 TiO <sub>2</sub>	150

4.4 卤素掺杂改性 TiO <sub>2</sub> .....	157
4.4.1 碘掺杂 TiO <sub>2</sub> 的结构与光催化性能 .....	157
4.4.2 碘改性 TiO <sub>2</sub> 光催化剂的制备与性质 .....	163
4.4.3 氯与溴掺杂 TiO <sub>2</sub> 光催化剂 .....	165
4.4.4 卤素掺杂 TiO <sub>2</sub> 的电子性质 .....	167
4.5 碳氮共改性 TiO <sub>2</sub> .....	168
4.6 掺杂 TiO <sub>2</sub> 的电子结构、晶体结构与光催化活性的关系 .....	169
4.6.1 密度泛函理论 .....	170
4.6.2 几种掺杂 TiO <sub>2</sub> 的计算 .....	170
参考文献 .....	175
<b>第 5 章 新型光催化环境净化材料与理论</b> .....	<b>181</b>
5.1 光催化环境净化材料概述 .....	181
5.2 含 Bi 的复合金属氧化物 .....	184
5.2.1 BiVO <sub>4</sub> .....	184
5.2.2 Bi <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub> .....	195
5.2.3 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	199
5.2.4 Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> .....	202
5.2.5 高价 Bi 化合物 .....	204
5.3 p-n 异质结构复合物 .....	206
5.3.1 复合结构光催化材料 .....	206
5.3.2 p-n 异质结构界面的电荷迁移规律 .....	208
5.3.3 p-n 异质结构复合物 .....	209
5.3.4 p-n 异质结构复合物光电性质 .....	218
5.3.5 光驱动的逻辑器件 .....	225
5.4 其他新型环境净化光催化材料 .....	229
参考文献 .....	232
<b>第 6 章 固定化的光催化材料</b> .....	<b>240</b>
6.1 引言 .....	240
6.2 纳米粒子 TiO <sub>2</sub> /Ti 薄膜 .....	242
6.3 化学氧化一维 TiO <sub>2</sub> /Ti 薄膜 .....	246
6.3.1 TiO <sub>2</sub> 纳米管/Ti 薄膜 .....	246
6.3.2 TiO <sub>2</sub> 纳米棒/Ti 薄膜 .....	247

---

6.3.3 TiO <sub>2</sub> 纳米线/Ti 薄膜 .....	251
6.4 阳极氧化 TiO <sub>2</sub> 纳米管/Ti 薄膜 .....	258
参考文献 .....	264
<b>第7章 光催化环境净化技术 .....</b>	<b>268</b>
7.1 引言 .....	268
7.2 光催化环境净化技术基础 .....	269
7.2.1 光催化性能评价 .....	269
7.2.2 光催化反应的动力学 .....	273
7.2.3 光催化反应的影响因素 .....	273
7.2.4 非接触光催化氧化反应 .....	277
7.3 光催化空气净化技术 .....	277
7.3.1 光催化空气净化基本原理 .....	277
7.3.2 典型废气的光催化净化 .....	280
7.3.3 室内空气的光催化净化 .....	288
7.4 水体净化光催化技术 .....	295
7.4.1 有机污染物的光催化降解 .....	295
7.4.2 无机污染物的光催化去除 .....	297
7.4.3 光催化水体净化的应用 .....	299
7.5 光催化自洁净表面 .....	302
7.5.1 光诱导亲水性概述 .....	302
7.5.2 光催化自洁净表面应用技术 .....	304
参考文献 .....	306
<b>第8章 光催化环境净化应用前景展望 .....</b>	<b>313</b>
参考文献 .....	314



# 第 1 章 光催化基础

## 1.1 光催化和光催化剂

光催化(Photocatalysis)是催化化学和光化学的交叉领域。光化学是化学的一个分支,涉及紫外光、可见光和红外光照射下引发的化学反应。光催化是“光催化反应”的一个概念,其必备要素是光吸收、光催化剂以及由此引发的化学变化三部分。国际纯粹和应用化学 2007 年在“光化学术语大典”中给出光催化的定义:在紫外光、可见光或红外光照射下,光催化剂吸收光后改变化学反应或初始反应的速率,并引起反应成分的化学改变。对应英文定义如下:“Change in the rate of a chemical reaction or its initiation under the action of ultraviolet, visible, or infrared radiation in the presence of a substance—the photocatalyst—that absorbs light and is involved in the chemical transformation of the reaction partners”<sup>[1]</sup>。光催化过程可分为“催化光反应”和“敏化光反应”两类。当初始光激发发生在吸附分子上,这一吸附分子同基态的催化底物发生相互作用,这一过程称为“催化光反应”。而光激发最初发生在催化剂底物上,然后受光激发的催化剂将电子或能量传递给基态分子,这个过程称为“敏化光反应”。初始激发之后伴随而来的是电子迁移和能量转移等失活过程,通过这些失活作用过程引发光催化化学反应<sup>[2]</sup>。有时候也有“光诱导”和“光激活”的提法,然而目前这一领域普遍接受的是“光催化”的概念。

光催化剂(Photocatalyst)在光催化反应中起到关键作用,它在吸收光后能够使得反应物质发生化学变化,激发态的光催化剂能够循环多次地与反应物作用生成中间物质,并通过这种作用保证自身在反应前后不变<sup>[1]</sup>。光催化反应是自然界中客观存在的现象,光合作用就是一个典型例子,其中涉及了叶绿素吸收光能引发的光生电荷、生物化学中的电子传递过程以及分解水产氧作用,因此叶绿素可以看成一种光催化剂。

根据反应体系的均一性,光催化可以分为均相光催化和非均相光催化。均相光催化在光催化分解水制氢领域中研究颇多,通常是采用金属配合物为敏化剂的四组分(敏化剂-电子中继体-牺牲剂-催化剂)的制氢体系。最近 Nocera 首次采用混合价 Rh(0)-Rh(II)的铑金属配位化合物与卤化氢水溶液体系,通过双电子过程

均相光催化分解水产氢<sup>[3]</sup>。而均相光催化在净化环境污染中应用较少,有报道采用金属卟啉类配位化合物光催化活化  $H_2O_2$ ,通过类 Fenton 反应作用降解有机污染物,然而通常该类均相体系在水体环境净化中难以实用。用于环境净化的光催化是非均相光催化(Heterogeneous photocatalysis)。因为在开放的环境体系中,只有非均相体系才能有效分离固体光催化剂,在降解和消除水体或气相中有机污染物之后,维持反应器中光催化剂的浓度恒定,使得反应体系能以低成本和高效率稳定运行。半导体光催化(Semiconductor photocatalysis)是指光催化反应所采用的固体光催化剂具有半导体特征,确切地说半导体光催化是非均相光催化的一种类型。非均相光催化的研究是从半导体  $TiO_2$  的光催化开始的,经过三十余年的研究,光催化剂的概念不断拓展,新的光催化材料和理论也不断推陈出新。

半导体是指电导率在金属电导率(约  $10^4 \sim 10^6 \Omega/cm$ )和电介质电导率( $<10^{-10} \Omega/cm$ )之间的物质。半导体的电子结构是基于固体能带理论的模型,固体中由于晶体分子(或原子)间的相互作用,最高占有轨道(HOMO)相互作用形成充满电子的价带(Valence band, VB),最低空轨道(LUMO)相互作用形成空的导带(Conduction band, CB),电子在价带和导带中非定域化,可以自由移动。价带和导带之间存在一个没有电子的禁带,禁带的大小称为带隙宽度( $E_g$ )。半导体光催化正是基于这个模型,由于适宜带隙宽度的特征,使得半导体光催化剂吸收能量大于或等于  $E_g$  的光子时,发生电子由价带向导带的跃迁,从而引发光催化反应。半导体可以分为无机半导体与有机半导体,无机半导体又分为元素半导体和化合物半导体。根据多数载流子的特征又分为 n 型半导体(多数载流子为电子)和 p 型半导体(多数载流子为空穴)。目前研究的半导体光催化剂也涉及了所有这些半导体类型:①二元无机半导体化合物,包括金属氧化物如  $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Cu_2O$ 、 $Fe_2O_3$  等;金属硫化物如  $CdS$ 、 $ZnS$  等;金属氮化物如  $Ta_3N_5$ 、 $GaN$  等;非金属化合物如石墨结构的氮化碳  $g-C_3N_4$ ;②多元无机半导体化合物,包括复合金属氧化物如  $SrTiO_3$ 、 $BiVO_4$  等;金属硫化物如  $ZnIn_2S_4$ 、 $CuInS_2$  等;③元素半导体,如量子点硅纳米粒子<sup>[4]</sup>;④有机半导体,例如具有 n 型半导体特征的二萘嵌苯衍生物和 p 型半导体特征的金属酞菁化合物<sup>[5]</sup>。

然而根据光催化的定义,光催化剂绝不仅限于半导体物质。目前基于半导体光催化原理之外的新型光催化剂的研究备受关注,这里简略介绍两大类:第一类是基于异质金属中心的金属-金属间电荷迁移原理构筑的双金属组装介孔分子筛光催化剂,这种光催化剂最早由 Frei 提出,用于光催化还原  $CO_2$  的研究中,如  $ZrCu(I)$ -MCM-41<sup>[6]</sup>,随后 Hashimoto 等在此基础上,将  $Ti(IV)/Ce(III)$  双金属中心引入 MCM-41 分子筛,获得可见光响应的光催化性能,并具有很好的光催化还原  $CO_2$  和光催化氧化丙酮的作用<sup>[7]</sup>;第二类是纳米金属粒子的表面等离子体效应引

发的光催化作用,并被称为等离子体光催化剂,例如 Chen 等采用纳米金粒子在可见光照下降解室内有机污染物<sup>[8]</sup>,这里的纳米金即可视为一种光催化剂。为了避免概念混淆,本书后文所述的光催化如未特别说明均指半导体光催化。

## 1.2 半导体光催化发展历史<sup>[16]</sup>

Becquerel 在 1839 年发现,将 AgCl 电极和对电极浸入电解质溶液中,在太阳光照射下能够产生电流和电压。直到 1955 年 Brattain 和 Garret 通过对锗半导体电极的研究才解释了这种光电现象,并诞生了现代光电化学<sup>[9]</sup>。另一方面,到 20 世纪 60 年代半导体的固体能带理论已经发展完善,半导体光物理和光化学的基础知识也积累了大量数据。半导体光电化学和能带理论的成果为光催化的研究提供了重要理论基础和技术方法。

早在 20 世纪 20 年代,人们就知道涂料中的 TiO<sub>2</sub> 具有使颜料褪色的“钛白”现象,这是因为颜料中的有机物质被去除的结果,这也是最早观察到的光催化现象<sup>[9]</sup>。光催化有关的最早文献是 1921 年瑞士人 Renz 的报道,他观察到太阳光照射下 TiO<sub>2</sub> 能被有机物还原变成灰色或暗黑色,而且还发现 CeO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等存在相似的现象,他认为 TiO<sub>2</sub> 发生了下面的反应<sup>[10]</sup>:



随后 1924 年 Baur 和 Perret 首次报道了 ZnO 光催化还原银盐获得金属银,而且就在此时已经提出了同时存在氧化和还原反应的观点,推测了如下的光催化机理<sup>[11]</sup>:



三年后 Baur 等对于 ZnO 光催化生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 提出了类似的氧化还原机理<sup>[12]</sup>。1932 年 Renz 报道了硝酸银和金氯酸等均可以在一些金属氧化物如 TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等表面发生光催化还原,形成金属单质<sup>[13]</sup>。由此可知光催化的研究历史事实上可以向前推进达 90 年之久。1938 年 Goodeve 等开始研究 TiO<sub>2</sub> 粉末光催化分解颜料的实验,测定了吸收光谱变化和量子产率,认为 TiO<sub>2</sub> 作为催化剂加速了光化学氧化作用<sup>[14]</sup>。1949 年 Jacobsen 企图采用氧化还原机理解释颜料的“钛白”现象,他提出了一个 TiO<sub>2</sub> 可再生的氧化还原反应过程,颜料的有机成分被氧化而 TiO<sub>2</sub> 被还原形成氧空位,再被空气中的氧气氧化,这一过程中 TiO<sub>2</sub> 的变化是完全可逆的,而有机物则被降解为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sup>[15]</sup>。至此关于光催化氧化还原的机理已经打下了

良好的基础。

20 世纪 50 年代这一领域的研究兴趣转向了 ZnO, 大量工作主要是关于 ZnO 光照表面形成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的研究, 并证实了 Baur 最初提出的氧化还原机理。而  $\text{TiO}_2$  由于光照下产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$  过少而被人们忽视。1964 年俄罗斯科学家 Filimonov 的研究解释了 ZnO 和  $\text{TiO}_2$  的差异<sup>[16]</sup>, 他在相同条件下比较了 ZnO 和  $\text{TiO}_2$  光催化氧化异丙醇制备丙酮的能力, 发现  $\text{TiO}_2$  可以完全还原  $\text{O}_2$  为  $\text{H}_2\text{O}$ , 而 ZnO 则只能将  $\text{O}_2$  还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。尽管 ZnO 存在严重的光蚀问题, Stephens 等仍认为 ZnO 和其他的固体催化剂是捕集太阳能并转移到化学系统的一种可行装置。随后的研究中  $\text{TiO}_2$  重新被重视。1956 年 Hindson 和 Kelly 在《Nature》上发表文章, 测试太阳光照射 1 年后布料强度变化, 用来研究帐篷布料添加剂抑制破损的效果, 结果发现锐钛矿  $\text{TiO}_2$  存在显著的影响, 含 3%  $\text{TiO}_2$  的颜料可以使布料失去 90% 的强度<sup>[17]</sup>。1958 年 Kennedy 等研究了在  $\text{TiO}_2$  表面光吸附  $\text{O}_2$ , 认为光激发的电子转移到氧, 形成  $\text{O}_2$  的还原形式吸附于  $\text{TiO}_2$  表面, 并且发现  $\text{TiO}_2$  光催化分解氯唑天蓝的能力与光吸附  $\text{O}_2$  的能力正相关<sup>[18]</sup>。1964 年 Kato 等在日文刊物上报道了二氧化钛悬浮液光催化氧化萘满的现象, 而且发现不同类型的  $\text{TiO}_2$  粉末具有不同的光催化活性, 证实了锐钛矿比金红石活性更高<sup>[16,19]</sup>。1965 年爱丁堡大学的 McLintock 等研究了二氧化钛气相光催化氧化乙烯和丙烯, 首次表明光催化可以将有机物完全氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 并提出了超氧自由基的形成机理, 该研究在英国皇家化学会刊物发表, 因此可以认为是第一篇与光催化环境净化相关的英文文章<sup>[20]</sup>。随后在 20 世纪 60 年代后期, Morrison 和 Bard 等对于 ZnO 和  $\text{TiO}_2$  的光电化学行为以及光电化学电池进行了大量的研究。

直到 1972 年 Fujishima 和 Honda 在《Nature》刊物上发表了二氧化钛电极光电催化分解水同时产生氢气和氧气的文章<sup>[21]</sup>, 光催化和光电催化的研究才受到广泛关注, 人们将这种现象命名为 Honda-Fujishima 效应。20 世纪 70 年代, 人类恰逢全球性的能源危机, 世界各国研究者们将目光转向洁净、安全而且充足的太阳能, 如何将低密度的太阳能转变并存储为实际可用的能源就成为大家努力的目标。Honda-Fujishima 效应的发现恰恰提出了一种将光能转换为化学能的新途径, 而且直接针对太阳能的化学转换也成为一种潜在可行的方式, 因此这一发现促使了半导体光催化的广泛研究和迅速发展。此后, 一方面大量研究致力于通过单晶电极的光电化学电池分解水或将太阳能转化为化学能或者电能; 另一方面, 全球范围的环境污染和破坏, 常规水处理技术对于很多难降解有机污染物无能为力, 而研究发现光催化方法产生的强氧化性的羟基自由基能有效降解去除大部分的难降解有毒有机污染物, 因此, 利用  $\text{TiO}_2$  光催化进行环境污染治理的应用基础研究在这一阶段逐渐开展。1976 年 Cary 等研究  $\text{TiO}_2$  用于降解水体中有机污染物<sup>[22]</sup>; 1977 年

Bard 等通过光催化和光电催化分解各种有机和无机化合物,明确提出可以通过光照  $\text{TiO}_2$  的方法进行水体净化,而且其他半导体化合物如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{WO}_3$  等同样适用于光催化反应中,并且认为光催化方法将是进行环境净化和光助有机合成的有效途径<sup>[23~26]</sup>。

图 1-1 列出了半导体光催化的发展历程<sup>[27]</sup>。半导体光催化研究可以分为下面三个阶段:

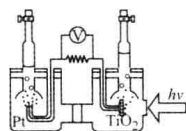
第一阶段是 20 世纪 90 年代之前。 $\text{TiO}_2$  由于具有化学稳定性、无毒、高光催化活性等优点,是一种理想而有效的光催化剂,也是目前研究最广泛的光催化剂。这一阶段的研究集中在提高  $\text{TiO}_2$  光催化活性和效率方面,主要包括金属铂负载二氧化钛、锚定或接枝在分子筛(如钛硅分子筛 TS-1、Ti-MCM-41)骨架上的光催化材料以及高度分散在不同载体上的二氧化钛光催化。在这一阶段光催化的应用领域不断拓展,其中的几个重要进展有:1976 年 Cary 等研究  $\text{TiO}_2$  降解水中有机污染物<sup>[22]</sup>;1977 年 Bard 发现光催化可以氧化水中的  $\text{CN}^-$ ,确定了光催化环境净化的研究方向<sup>[23]</sup>;1977 年 Schrauzer 和 Guth 报道了在铁掺杂  $\text{TiO}_2$  上光催化还原分子氮为氨,开创了光催化固氮的方向<sup>[28]</sup>;1978 年报道了光诱导的 Kolbe 反应( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ),开始了光催化有机合成的研究<sup>[26]</sup>;1985 年 Matsunaga 等采用  $\text{TiO}_2$  作为杀菌剂能有效杀灭 *Lactobacillus acidophilus*、*Saccharomyces cerevisiae* 和 *Escherichia coli* 等几种病菌<sup>[29]</sup>;1986 年 Fujishima 首次报道  $\text{TiO}_2$  光催化作用能够杀灭肿瘤细胞<sup>[30]</sup>,因此开创了光催化在抗菌消毒和生物医疗领域的应用研究。

第二阶段是 80 年代末至 90 年代末期,随着纳米技术的兴起,人们逐渐认识到纳米材料的量子尺寸效应,并且能够制备各种新型纳米半导体光催化剂,应用纳米  $\text{TiO}_2$  光催化技术消除环境污染的研究更加深入。同时这个阶段光催化研究取得两个重要突破:一是 1991 年 Graetzel 等提出了染料敏化纳晶  $\text{TiO}_2$  太阳能电池的新概念<sup>[31]</sup>,开拓了将太阳能直接化学转换为电能的全新方向;二是 1997 年 Fujishima 等发现了  $\text{TiO}_2$  表面的光诱导的双亲特性<sup>[32]</sup>。这种现象是  $\text{TiO}_2$  涂覆的玻璃在暗处表现为疏水性表面,而在 UV 光照下转变成超亲水表面。这一发现将  $\text{TiO}_2$  光催化应用进一步拓展到抗雾玻璃和自洁净表面中,并且率先成为一种商业化的实用技术。

第三阶段始于 90 年代末,主要针对  $\text{TiO}_2$  仅能在紫外光范围起作用的瓶颈,一方面通过掺杂、表面修饰等改性方法研制宽谱响应的第二代  $\text{TiO}_2$  光催化剂,其中 2001 年《Science》上发表了具有可见光催化活性的氮掺杂  $\text{TiO}_2$  一文<sup>[33]</sup>,非金属掺杂  $\text{TiO}_2$  的研究得到了迅速的发展;另一方面研究主要集中在设计高效宽谱响应的新型半导体光催化剂上,标志性的研究是在可见光下能够完全分解水的复合金属

半导体能带理论:

光诱导的吸附和脱附作用



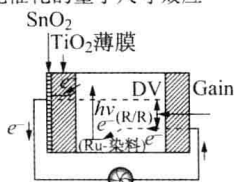
TiO<sub>2</sub>和Pt/TiO<sub>2</sub>粉末上的光催化:  
短路电流的光电化学电池  
(采用相对强的UV光)

固定在不同载体上的高度分散的钛氧化物光催化

分子筛内的光催化  
包括孔穴和骨架

(TS-1, TS-2, Ti-MCM41, etc.)

TiO<sub>2</sub>光催化的量子尺寸效应



TiO<sub>2</sub>光催化剂在净化水体和  
空气污染中的应用  
(采用相对较弱的UV光照)



镜子表面涂有TiO<sub>2</sub>薄膜的抗雾效果

粉末或薄膜形式的  
第二代TiO<sub>2</sub>光催化剂  
(Anpo等)

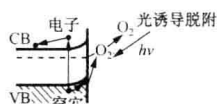
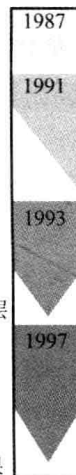
- (1) 离子注入法
- (2) 射频磁控溅射法

全球范围内TiO<sub>2</sub>应用和推广

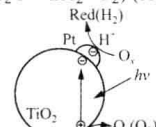
可见光照下光催化分解水

- (1) TaON; Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>(Domen等)
- (2) BiVO<sub>4</sub>(Kudo等)
- (3) In<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>TaO<sub>4</sub>(Arakawa等)
- (4) 双光子系统(Arakawa等)

21世纪:  
光催化将成为通往更洁  
净更美好未来的关键



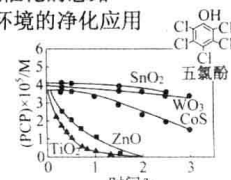
电解水中TiO<sub>2</sub>电极的光敏化作用  
(2H<sub>2</sub>O→2H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) (Honda, Fujishima)



电子和空穴对的存在形态  
分子尺度的光催化剂  
(Anpo, et al.)  
(J. Phys. Chem., 1985)

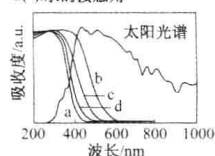
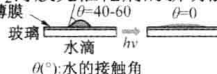
Ti/Si,Ti/Al二元氧化物催化剂  
(Anpo等)  
纳米尺度TiO<sub>2</sub>颗粒

Graetzel太阳能电池:  
敏化光催化的思路  
污染水环境的净化应用

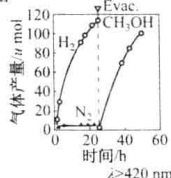


采用不同半导体光催化剂分解PCP  
C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → nCO<sub>2</sub> + yHCl + wH<sub>2</sub>O

超亲水现象:  
TiO<sub>2</sub>薄膜光催化剂的新功能



太阳光谱和TiO<sub>2</sub>a及过渡金属  
离子注入的TiO<sub>2</sub>(b-d)的紫外可  
见吸收光谱



太阳或可见光

- (1) 将水分解为氢气和氧气;
- (2) 净化 and 美化环境;
- (3) 利用第二代TiO<sub>2</sub>光催化剂  
创建洁净安全的太阳能系统

图 1-1 光催化发展历程<sup>[27]</sup>

氧化物  $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$  [34]。从 SciFinder 数据库检索的论文数来看,21 世纪已经过去的近九年内,发表论文高达42 143篇,占光催化研究历史论文总数的 64%。由此可以预见,在新的世纪里,光催化技术必将为人类洁净美好的未来作出重要贡献。

当前半导体光催化研究在广度上,我们已经目睹众多基于半导体光催化技术的产品逐渐走向市场,走进人们的生活,如室内空气净化器、抗菌消毒瓷砖、室内气体或饮用水净化装置、自洁净抗雾玻璃等。而一些应用领域的实验研究也取得长足进展,如染料敏化太阳能电池(光电转换效率大于 10%)、太阳能光解水制氢(实验室最高可达  $7.9 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ),这些领域的突破并获得实际应用对于人类文明进步的意义都是显而易见的。其他方面的探索性研究也初步开展,如光致逻辑器件、光催化固氮、光催化有机合成消除温室气体  $\text{CO}_2$ 、光催化肿瘤治疗等。就半导体光催化研究的深度而言,我们在一定程度上已了解了光催化的基本过程,能够分析反应中的活性物种并获得其动力学数据;理解污染物光催化降解的基本规律;另一方面从材料结构角度分析其光催化性能,基于第一性原理阐释性能调控规律,进一步有指导地对光催化材料进行修饰改性或者设计新型光催化材料 [35]。

## 1.3 半导体光催化基本原理

### 1.3.1 半导体光催化反应过程

半导体光催化原理是基于固体能带理论的。半导体能带结构不连续,从充满电子的价带顶端(VB Top, VBT)到空的导带底端(CB Bottom, CBB)的区域称为带隙。典型半导体的带隙在  $1\sim 4\text{eV}$  之间,图 1-2 是几种半导体的带隙以及价带和导带的位置。

当半导体吸收能量大于带隙宽度的光子时,由于电子的跃迁将产生寿命在纳秒范围的光生电子-空穴对,这是半导体光催化的初始步骤。这种电子和空穴对与“激子”(相互作用的电子和空穴对)是不同的,激子可以在低于带隙能量的激发下产生。光生电子和空穴对互相接近,并且通过静电力相互作用,因此存在电子和空穴的复合。如图 1-3 所示,电子和空穴可以通过体相复合(图 1-3a)或表面复合(图 1-3b)途径消失,并将能量以热量或光子方式释放。另一方面,光生电子和空穴初始状态是分离的,表 1-1 给出了以  $\text{TiO}_2$  为代表的光催化有机污染物反应的重要步骤及其相应的特征时间 [9, 36],图 1-4 是光催化过程所涉及步骤的时间范围 [16]。从动力学时间上可以看出,初始生成光生载流子是很快的,远高于载流子的捕获和复合,因此能够保证足够数量的光生载流子转移到表面并发生表面电荷迁移的化学反应。

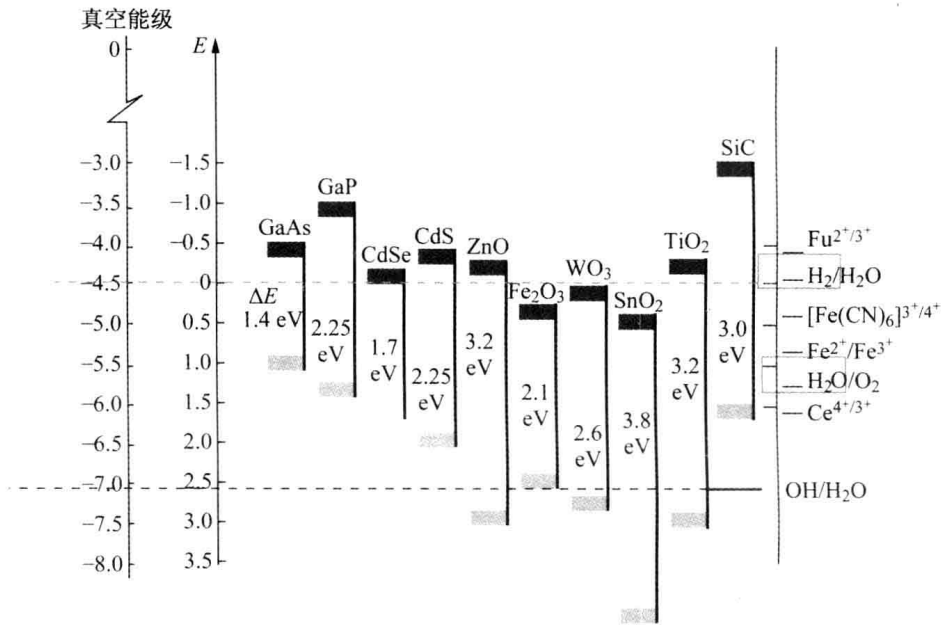


图 1-2 各种半导体在 pH=1 时价带和导带的位置以及一些物质的氧化还原电位

表 1-1 TiO<sub>2</sub> 光催化有机污染物的重要步骤及其相应的特征时间<sup>[9, 36]</sup>

初级过程	特征时间
光生载流子的生成 $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs(非常快)
电荷载流子的捕获	
$h^+ + >\text{Ti(IV)OH} \rightarrow \{>\text{Ti(IV)OH} \cdot^+\}$	10ns(快)
$e^- + >\text{Ti(IV)OH} \rightleftharpoons \{>\text{Ti(III)OH}\}$	100ps(浅捕获;动力学平衡)
$e^- + >\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(III)}$	深捕获
电荷载流子的复合	
$e^- + \{>\text{Ti(IV)OH} \cdot^+\} \rightarrow >\text{Ti(IV)OH}$	100ns(慢)
$h^+ + \{>\text{Ti(III)OH}\} \rightarrow >\text{Ti(IV)OH}$	10ns(快)
表面电荷迁移	
$\{>\text{Ti(IV)OH} \cdot^+\} + \text{有机分子} \rightarrow >\text{Ti(IV)OH} + \text{氧化产物}$	100ns(慢)
$\{>\text{Ti(III)OH}\} + \text{O}_2 \rightarrow >\text{Ti(IV)OH} + \text{O}_2 \cdot^-$	ms(很慢)



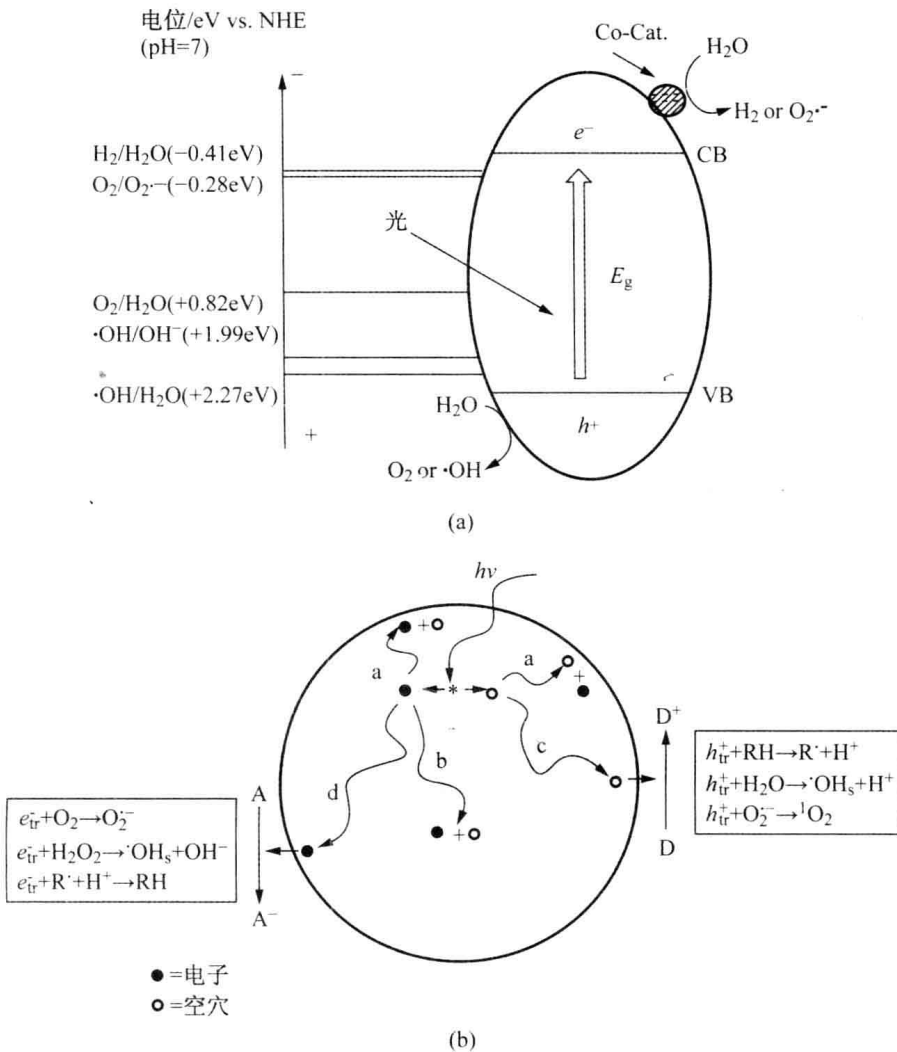


图 1-3 半导体光催化反应机理  
(a) 能带模型; (b) 颗粒模型

光辐射激发的电子和空穴在经过各种相互作用后,将迁移到半导体颗粒的表面。在纳米颗粒内载流子的迁移与分离过程仍不清楚。Ohtani 最近认为电荷分离在很多时候是自然发生的,与光催化剂的电子能带结构无关<sup>[19]</sup>。至少可以确定对于纳米颗粒,空间电荷层很小,不足以引起电荷的有效分离。光生载流子转移到表面之后,如果能带边缘位置符合某种要求时,光生电子和空穴就会与表面吸附的水或有机物发生氧化还原反应,从而产生光催化作用。这种多相界面电子转移的驱动力是半导体能带和受体氧化还原对电位之间的能级差,界面电子传递的速率常数大于  $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ <sup>[2]</sup>。