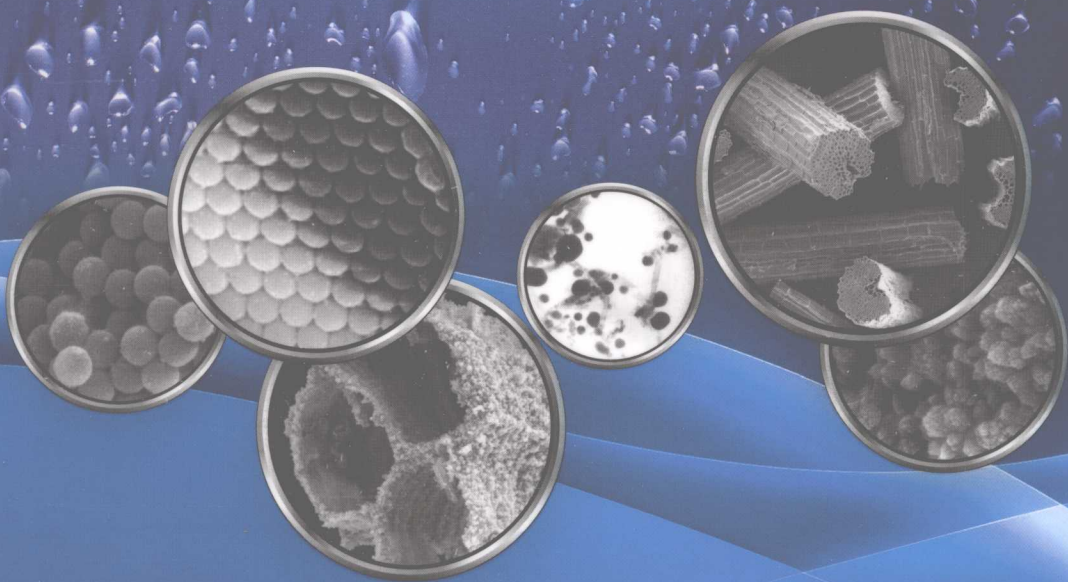


NAMI GUANGCUIHUA JI
GUANGCUIHUA HUANJING JINGHUA CAILIAO

纳米光催化 及 光催化环境净化材料

刘春艳 编著



化学工业出版社

纳米光催化... 光催化... 环境净化材料... 刘春艳 编著

NAMI GUANGCUIHUA JI
GUANGCUIHUA HUANJING JINGHUA CAILIAO

纳米光催化 及 光催化环境净化材料

刘春艳 编著



化学工业出版社

北京

元 00.00 份 家

光催化材料的研究和应用涉及的领域非常宽,包括材料、能源、环境和生命起源等。目前,光催化研究内容大体分为:分解水或相关溶液制氢、太阳能电池、光伏器件、大规模污水处理、氮和碳的光化学固定、光催化环境净化材料、光催化反应化学等。

本书在定义光催化反应、光催化剂概念的基础上,阐述了光催化剂设计、制备与修饰基础;光催化反应的基本机制,包括光催化剂的工作原理和反应过程动力学。对半导体表面光诱导电荷过程、金属-半导体纳米结构界面的光诱导过程做了比较深入的介绍。在此基础上,结合环境发展的需求,重点介绍了光催化环境净化材料的工作原理、目前的应用发展状况和发展趋势。与以往不同的是,本书中介绍的很多内容是作者的研究组的研究结果,这使本书在一定程度上更贴近光催化研究领域的前沿和光催化环境净化材料的应用市场,反映了该领域科研关注的问题和工业应用反馈的信息。

本书可作为高等院校化学和材料专业和相关专业学生的课外读物,也可作为相关专业研究生和专业技术人员的参考书。

奉献 青春

图书在版编目(CIP)数据

纳米光催化及光催化环境净化材料/刘春艳编著. —北京:化学工业出版社,2008.1

ISBN 978-7-122-01683-6

I. 纳… II. 刘… III. 光催化-纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第193551号

责任编辑:陈志良
责任校对:李林

文字编辑:王琪
装帧设计:尹琳琳

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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张10¼ 字数148千字 2008年2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:20.00元

版权所有 违者必究

前言



自从 1972 年 Fujishima 和 Honda (Nature, 1972, 238: 37) 发现光照 TiO_2 半导体电极可以分解水制氢以来, 开始了非均相光催化的新纪元。从那时起, 化学、物理学、化学工程学和材料学的专家们努力探索 and 了解半导体光催化的基本过程, 研制新的光催化材料, 使以半导体光催化为基础的材料研究和应用得到迅速发展。光催化材料领域涉及范围非常宽, 包括材料、能源、环境和生命起源等。目前, 光催化研究大体分为: 分解水或相关溶液制氢、太阳能电池、大规模污水处理、氮和碳的光化学固定、光催化环境净化材料、光催化有机、无机反应化学等。近年来, 光催化在环境净化方面的研究和应用成为最活跃的领域, 在实际应用中取得了激动人心的成果。但是, 到目前为止, 无论是在相关研究领域或工业界, 对于光催化的概念、反应机制、光催化剂的工作原理、纳米光催化、可见光催化及其相关材料的科学和技术的发展及应用仍然存在模糊认识, 对光催化净化环境材料的作用机制、使用条件和应用范围还缺少了解。

本书将在理论和应用两个方面介绍光催化及纳米光催化环境材料。在简要介绍光催化的概念、反应机理和动力学、光催化剂设计与制备基础上, 对半导体表面光诱导电荷过程、金属-半导体纳米结构界面做比较深入介绍的基础上, 阐述光催化环境净化材料的发展趋势和应用。本书可作为高等院校化学和材料专业和相关专业学生的课外读物, 也可作为相关专业研究生和专业技术人员的参考书。

借此机会, 对于编者所在的实验室的同事和研究生, 特别是对王传义、刘云、张志颖、温宝妹、蒋仲杰、李广勤、张森等博士或博士研究生表示感谢! 本书的部分内容取自他们的工作成果及论文。还要感谢国家自然科学基金委员会 (20573126、90306003、20173275、29573141) 多年来的指导、支持和帮助! 感谢国家重点基础研究发展计划 (973: 2007CB613304) 的资助! 感谢中国科学院知识创新工程的支持和资助!

由于作者水平和知识面有限, 本书的不足之处在所难免, 恳请广大读者批评指正。

刘春艳

2007 年 9 月于北京

目录



第 1 章 非均相光催化

1 基本概念	2
1.1 光催化反应及光催化剂	2
1.2 光催化反应的类型	3
2 半导体的光催化反应机制	4
2.1 带隙激发	4
2.2 去活化过程	6
2.3 半导体光催化反应机理	7
2.3.1 初级过程	8
2.3.2 次级过程	8
2.4 反应过程动力学	9
2.5 影响光催化反应的因素	11
2.5.1 光催化剂类型	11
2.5.2 环境影响	13
参考文献	15

第 2 章 光催化剂

1 TiO_2 光催化剂	18
1.1 TiO_2 的晶体结构	18
1.2 TiO_2 的能带结构与带隙	20
1.3 能带弯曲和 Schotky 势垒	23
2 非 TiO_2 可见光光催化剂	25
3 TiO_2 光催化剂的设计与制备	28
4 TiO_2 纳米晶	30
4.1 TiO_2 纳米晶的合成	31
4.1.1 溶胶-凝胶法	31
4.1.1.1 水溶液中的 TiO_2 纳米晶合成	32
4.1.1.2 非水溶液中的 TiO_2 纳米晶合成	32

4.1.2	水热法	33
4.1.3	反胶束方法	34
4.1.4	其他合成方法	35
4.1.5	TiO ₂ 纳米晶的尺寸、晶相和形态控制	37
4.1.5.1	尺寸控制	37
4.1.5.2	晶相控制	38
4.1.5.3	形态控制	39
4.2	TiO ₂ 纳米晶的 X 射线衍射的性质	42
4.3	TiO ₂ 纳米晶的电子性质	43
4.4	TiO ₂ 纳米晶的光学性质	45
5	板钛矿型 TiO ₂	47
	参考文献	51

第 3 章 一维纳米结构

1	溶胶-凝胶模板法	54
2	水热或溶剂热法	55
3	其他合成方法	57
4	一维二氧化钛纳米结构的修饰	58
4.1	掺杂	59
4.2	包覆	59
	参考文献	63

第 4 章 光催化剂的表面修饰

1	复合半导体	67
1.1	宽带隙半导体修饰	68
1.2	窄带隙半导体修饰	69
1.3	修饰用半导体的尺寸效应	70
2	染料敏化	72
3	金属沉积	73
3.1	金属纳米颗粒在光活性氧化物上的光化学沉积	75
3.2	金属-支持体的光谱性质	76
3.2.1	表面等离子体共振吸收	76
3.2.2	表面增强拉曼散射效应	77

3.3 沉积金属的电子结构与电子储池效应	78
3.3.1 电子结构和界面特性	78
3.3.2 沉积金属的电子储池效应	79
3.4 光化学性质	80
3.4.1 染料光敏化	80
3.4.2 光催化活性	82
4 金属掺杂	83
5 非金属掺杂	85
6 TiO ₂ 基固体超强酸光催化剂	87
7 多元化修饰技术	89
8 光催化剂的负载	91
参考文献	92

第 5 章 孔洞结构的微纳米 TiO₂

1 模板法制备中空 TiO ₂	96
1.1 表面修饰模板法	96
1.2 层层组装模板法	98
1.3 一步法	99
1.4 气泡模板法	99
1.5 生物模板法	100
2 在离子液体中制备空心微球	103
3 利用 Ostwald 生长机理制备 TiO ₂ 空心球	103
4 试剂指导法制备介孔 TiO ₂	104
参考文献	107

第 6 章 光催化的应用

1 光催化在基础有机化学研究中的应用	110
1.1 有机物分子的光催化氧化	111
1.2 光催化还原	112
1.3 光催化异构化	113
1.4 光催化取代	113
2 光催化固氮固碳	114
3 光催化在环境治理方面的应用	115

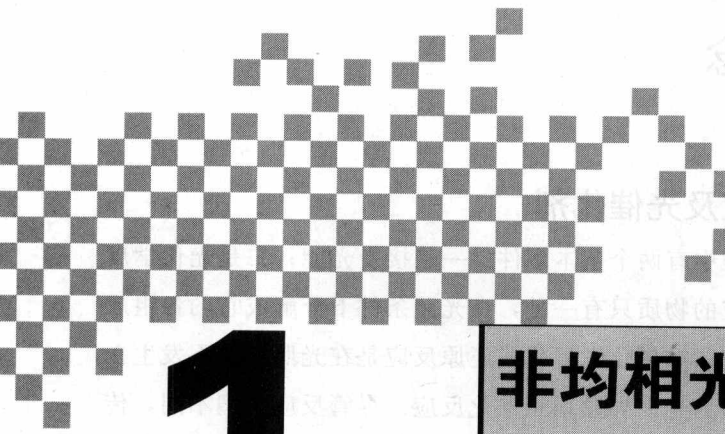
3.1 光催化氧化能力	116
3.2 光致超亲水性	116
3.3 污水处理	120
3.4 空气净化	123
3.5 抗菌、防霉、除臭	126
参考文献	127

第7章 光催化环境净化材料

1 自清洁玻璃	132
2 自清洁涂料	134
参考文献	138

第8章 高级氧化反应

1 高级氧化反应的类型	142
1.1 Fenton 反应	142
1.1.1 Fenton 反应机理	142
1.1.2 类 Fenton 反应	144
1.1.2.1 Photo-Fenton [UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)] 氧化技术	144
1.1.2.2 Fe(ox) ₃ ³⁻ /H ₂ O ₂ /hν 氧化技术	145
1.1.2.3 Fenton 反应的影响因素	145
1.2 过氧化氢组合体系	145
1.2.1 UV/H ₂ O ₂ 体系	146
1.2.2 UV/O ₃ 体系	147
1.2.3 O ₃ /H ₂ O ₂ 体系	147
1.2.4 UV/O ₃ /H ₂ O ₂ 体系	148
1.2.5 其他体系: 多杂合含氧酸盐-H ₂ O ₂ 光催化体系 ..	148
2 高级氧化与光催化	149
3 高级氧化与光催化体系的应用	151
参考文献	153



念册本基



第

1

章

非均相光催化

- 1 基本概念
- 2 半导体的光催化反应机制

1 基本概念

1.1 光催化反应及光催化剂

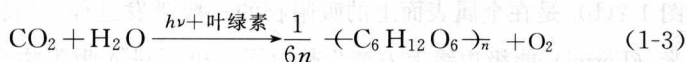
在光化学反应过程中有两个基本事件：一是接受光能；二是光化学反应本身。如果参加反应的物质只有一种，在光照条件下分解成它的各组成元素，即为光分解反应。如果化学氧化或还原反应是在光照条件下发生在半导体固体表面上，即为光诱导非均相催化反应。尽管反应类型不同，传统的卤化银成像过程中的潜影形成反应（光分解反应）和非均相光催化反应同属光诱导化学反应，基本相同的反应原理指导作为半导体的卤化银和光敏性的金属化合物的光子吸收的初始光化学过程和其后的光生载流子的分离、复合及注入过程。因此，非均相光催化反应与其他光诱导的化学反应过程具有许多共性。

从对光的敏感性而言，固体，如半导体、金属氧化物、金属硫化物等可以分为光活性或非光活性物质。光活性固体，如卤化银、半导体光催化剂、半导体发光材料等。卤化银，包括碘化银、溴化银、氯化银，吸收紫外线和部分可见光进行光分解反应 [式(1-1)]，卤化银颗粒经过曝光形成潜影银的过程，就是卤化银在光诱导下发生分解反应，产生银原子簇的过程。



光催化反应，确切地讲，是当半导体吸收等于或大于其带隙的光的辐照时产生光生载流子——电子-空穴对。光生载流子随后发生分离形成电子和空穴，电子和空穴迁移到半导体的表面，与表面吸附的物质发生氧化或还原反应，这个过程叫做非均相光催化反应 [式(1-2)]。半导体称为光催化剂，也称为光触媒。光催化剂本身不参与化学反应，参与光诱导的电子过程，某些催化剂甚至不参与光诱导电子过程，只提供反应界面。光催化剂与催化剂的作用基本相同，只是需要在光的诱导下才能产生催化作用。好的光催化剂自身在反应前后无变化，但是可以吸收光诱导和促进反

应的进行。例如，植物中的叶绿素，也可以称为光触媒。光合作用是叶绿素通过太阳光的照射，使二氧化碳和水反应生成淀粉（有机物）和氧气的过程。叶绿素本身是不发生变化的，叶绿素吸收光能促进光合反应的进行[式(1-3)]。



1.2 光催化反应的类型

光催化反应基本可以分为两种类型，即催化光反应和敏化光反应^[1]。敏化光反应指起始光激发发生在催化剂表面吸附的分子上，该分子再与基态催化剂本底反应的过程。这通常有两种情况。如果半导体是非光活性的（非光敏性的），对于表面吸附的物质来说没有合适的能级，如 SiO_2 和 Al_2O_3 ，氧化物仅仅为反应提供二维（2D）环境，固体不参与光诱导电子过程，电子直接从被吸附物的给体向受体分子转移，如图 1-1(a) 所示。如果半导体光催化剂有合适的能级，并且半导体基底与被吸附物之间有很强的电子相互作用，半导体基底将对光诱导电子迁移过程有调节作用。电子可以从给体迁移进入半导体光催化剂，然后转移进入受体轨道。在这种情况下，光催化剂参与光诱导电子的动力学过程 [图 1-1(b)]。

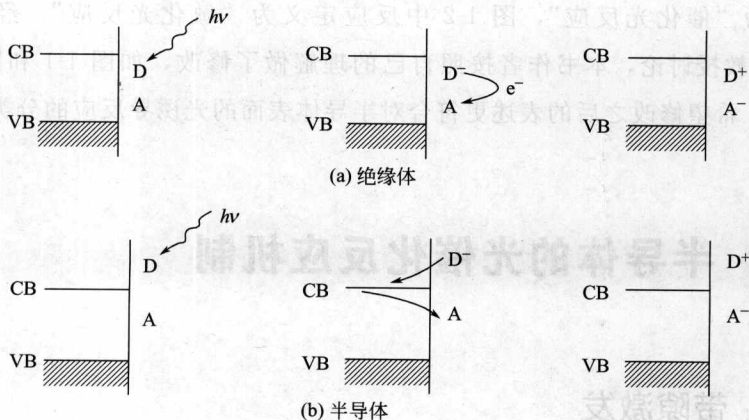


图 1-1 敏化光反应，初始激发的是表面吸附物^[1]

催化光反应是指，入射光首先激发半导体光催化剂，受激发的光催化剂再将光生电子或能量传递给吸附在其表面上的基态分子，然后进行反应。图 1-2 是催化光反应的例子。在图 1-2(a) 中，原始激发发生在光活性固体上，光生电子跃迁进入半导体的导带，空穴留在价带。电子从催化剂导带进入受体的空轨道。同时，来自给体轨道的电子与价带边缘的空穴复合。图 1-2(b) 是在金属表面上的吸附物的一般激发过程。当辐照金属时，在费米 (Fermi) 能级边缘上方产生热电子，电子进入吸附物分子的空轨道。一般情况下所说的光催化反应指的是催化光反应，即图 1-2(a) 的情况。

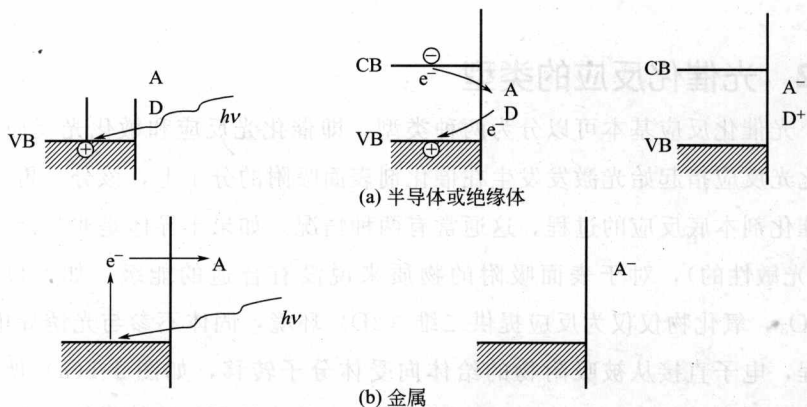


图 1-2 催化光反应，初始激发发生在固体上^[1]

这里需要说明的是，图 1-1 和图 1-2 中涉及的固体表面光反应的分类不是原引文中的分类。在 Yates 教授的论文原文里^[1]，将图 1-1 中的反应定义为“催化光反应”，图 1-2 中反应定义为“敏化光反应”。经过与 Yates 教授讨论，本书作者按照自己的理解做了修改，如图 1-1 和图 1-2 所示。希望修改之后的表述更符合对半导体表面的光诱导反应的分类。

2 半导体的光催化反应机制

2.1 带隙激发

根据固体能带理论，固体是由许多原子或分子在空间以一定的方式排

列而成的凝聚态结构。许多原子相互靠近使原子外层的电子波函数交叠、能级分裂，形成能量上的准连续带，即能带。原子中的电子按照能量从低到高的顺序填充在这些能带中。充满了电子的低能级的带叫做价带，未填满电子的高能级的带叫做导带。价带与导带之间的能量空隙叫做禁带，也叫做带隙，以 ΔE_g 表示。根据带隙的大小，可将固体分为导体、半导体和绝缘体。导体、半导体和绝缘体的能带结构是不同的（图 1-3）。①导体：组成金属的原子中的价电子占据的能带是部分充满的。在外电场的作用下，电子跃迁到未被占满的能带部分，形成了电流，起导电作用，这是金属的导带。满带中的能级已经为电子占满，在电场作用下，满带中的电子不形成电流。②半导体：能带是不连续的，具有由价带和导带构成的带隙。价带由一系列填满电子的轨道构成，导带由一系列未填充电子的空轨道组成。当入射光的能量等于或超过半导体带隙（ ΔE_g ）时，价带上的电子吸收光子被激发，从价带跃迁到导带，空穴留在价带；即产生电子-空穴对（荷电载流子）；载流子发生电荷分离和迁移，在表面进行光诱导反应（图 1-4）。由于电子在导带处于较高的能级，可以作为还原剂；价带中空穴有较高的氧化电位，可以作为氧化剂。③绝缘体：有宽的禁带，在一般情况下，入射光的能量不能使绝缘体的价带中的电子激发到导带。

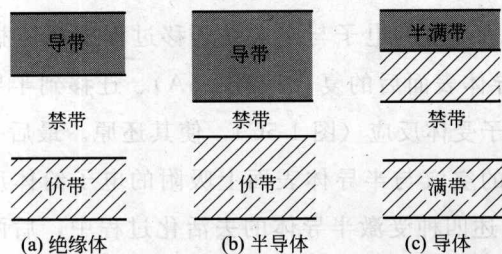


图 1-3 不同类型物质的能带结构

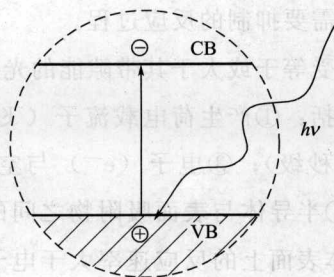


图 1-4 半导体的带隙激发

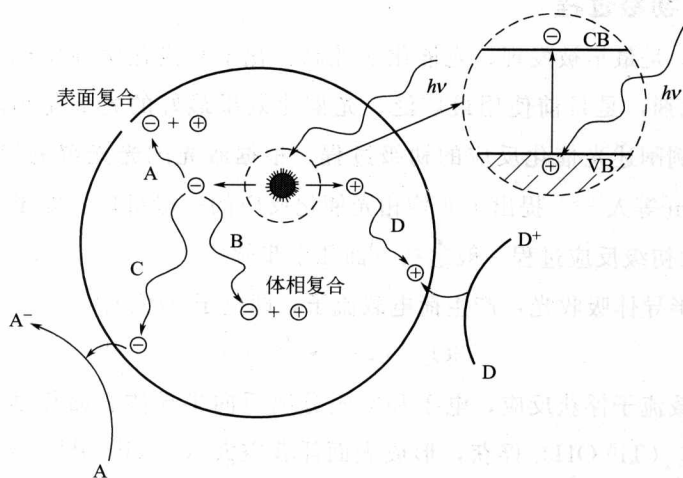
不同的半导体的带隙有非常大的差别。在纳米级，半导体的带隙随其尺寸减小而增大，即尺寸量化效应。只有当辐照光的能量满足带隙激发需要的能量要求时，才能产生电子从半导体的价带到导带的跃迁。

根据价带和导带位置的不同，又可以把半导体分为三类，即氧化型、还原型、氧化还原型。氧化型半导体的价带边低于 O_2/H_2O 的氧化还原电位，在光照下可以氧化水放出氧气，如 WO_3 、 Fe_2O_3 、 MoS_2 等；还原型半导体的导带边高于 H^+/H_2 的氧化还原电位，在光照下能使水还原放出氢气，如 $CdSe$ ；氧化还原型半导体的导带边高于 H^+/H_2 的氧化还原电位，价带边低于 O_2/H_2O 的氧化还原电位，在光照下能够同时放出氧气和氢气，如 TiO_2 、 CdS 等。

2.2 去活化过程

半导体接受光照后，即接受了光子的能量，产生了光生载流子（电子-空穴对），本身处于不稳定的激发态。与激发态有机分子的能量松弛过程相同，获得光子能量处于激发态的半导体将释放接受的外来能量，使本身处于稳定状态。半导体的能量松弛过程主要包括四个途径（图 1-5），光生载流子分离后产生的电子与空穴在迁移过程中在体相的复合（图 1-5B）、迁移到半导体表面后的复合（图 1-5A）、迁移到半导体表面的电子与表面吸附的电子受体反应（图 1-5C），使其还原。最后一种方式是，迁移到半导体表面的空穴与半导体表面上吸附的电子给体反应，使其氧化（图 1-5D）。在上述四种受激半导体的去活化过程中，后两种是光催化反应的目标反应，前两种是光催化反应的竞争反应，是副反应，将导致光催化反应效率的降低，是需要抑制的反应过程。

因此，当半导体接受等于或大于其带隙能的光照后，在半导体上将发生多种过程和反应，包括：①产生荷电载流子（飞秒级）；②载流子在半导体表面上的俘获（皮秒级）；③电子（ e^- ）与空穴（ h^+ ）在体相和表面的复合（纳秒级）；④半导体与表面吸附物之间的电荷转移（皮秒级到微秒级）。只有当半导体表面上的反应速率大于电子与空穴的复合反应速率，半导体光催化反应才能顺利进行。

图 1-5 受激半导体的松弛过程^[1]

2.3 半导体光催化反应机理

如上所述，半导体光催化剂的催化能力来自光生载流子，即光诱导产生的电子-空穴对。电子转移的驱动力是半导体导带或价带电位与受体或给体的氧化还原电对之间的能级差。光催化还原反应的基本要求是半导体的导带电位比受体的电位更负；光催化氧化反应的基本要求是半导体的价带电位比给体的电位更正。也即半导体的导带边的电位代表了其还原能力；价带边缘所处能级代表了半导体的氧化能力。实际上，半导体的光催化氧化或还原能力与电化学中物质的氧化还原反应的电势驱动原则是一致的。除了电位满足光催化氧化或还原反应要求之外，半导体光催化反应至少还需要满足三个条件：即电子或空穴与受体或给体的反应速率要大于电子与空穴的复合速率；催化剂的电子结构与被吸收的光子能级匹配，即诱导反应发生的光的能量要等于或大于半导体的带隙；半导体表面对反应物有良好的吸附特性。

在反应动力学上，非均相光催化反应一般包括：①光吸收反应的初级过程；②光催化氧化和还原反应的次级过程。

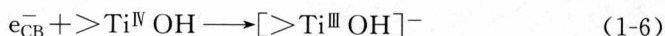
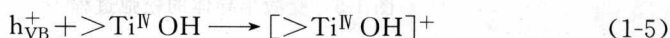
2.3.1 初级过程

TiO₂ 是最早被发现、光催化活性高、化学和光化学性质稳定、廉价的光催化剂，是目前使用最广泛、光催化效果最好的光催化剂。下面以 TiO₂ 为例阐述光催化反应的初级过程。根据激光闪光光解的研究结果，Hoffmann 等人^[2~4]提出了非均相光催化反应的一般机理。即半导体吸收入射光的初级反应过程一般包括下面几个步骤^[2]。

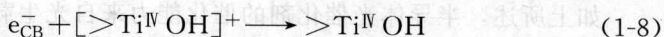
① 半导体吸收光，产生荷电载流子，即电子-空穴对。



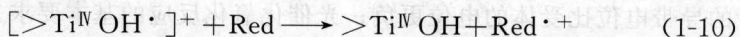
② 载流子俘获反应，电子和空穴分离后向半导体表面移动，空穴被表面羟基 (Ti^{IV}OH) 俘获，形成表面俘获空穴 ([Ti^{IV}OH]⁺)；电子被表面羟基俘获，形成表面俘获电子 ([Ti^{III}OH]⁻)。



③ 载流子复合。



④ 界面电荷转移。



式中，TiOH 为 TiO₂ 表面羟基；h_{VB}⁺ 和 e_{CB}⁻ 分别为价带空穴和导带电子；Red 和 Ox 分别为电子给体（还原剂）和电子受体（氧化剂）。

2.3.2 次级过程

在半导体表面被俘获的电子和空穴分别与表面吸附的电子受体和给体进行电荷转移的表面反应，也即光催化还原和氧化反应。在光催化反应体系中，被表面俘获的电子容易与体系中的氧反应，使氧还原，形成氧负离子 (O₂⁻)。氧负离子与水或质子反应，形成氧自由基 (O₂[·]) 和 HO₂。之后，这些物种继续与氧和水反应，形成一系列的反应中间体和中间物种，

最后形成羟基和羟基自由基。上面的物种还可以与体系中的有机物发生系列的复杂反应，形成活性氧自由基，如图 1-6 所示。

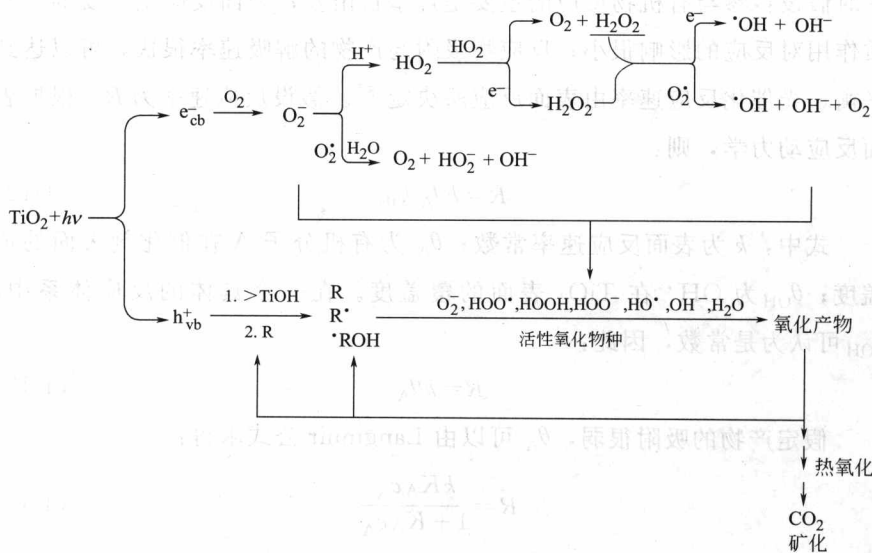


图 1-6 TiO_2 光催化的次级反应过程^[2]

表面俘获的空穴可以直接与体系中的给体反应生成自由基，或者与水反应，使水中的羟基氧化，形成各种活性氧自由基。正空穴和在光催化过程中产生的各种自由基具有非常强的氧化能力，几乎可以氧化所有的有机物，使有机物氧化分解，直至完全矿化为二氧化碳和水。

2.4 反应过程动力学

如上所述，在半导体光催化反应过程中，参与有机物氧化反应的是空穴、羟基自由基、各种活性氧物种，其中具有代表性的是羟基自由基。对大多数有机分子而言，尽管不能排除体系中羟基自由基参与均相反应的可能性，但它对整个光催化反应的贡献是很有限的，而表面反应是主要的。有机物在催化剂表面反应，要经过扩散、吸附、表面反应、产物脱附等步骤。在悬浮相催化反应体系中，悬浮颗粒之间的距离在微米级，传质的速率对反应的影响很小。当传质作用很小，反应物的吸附和产物的解吸速率