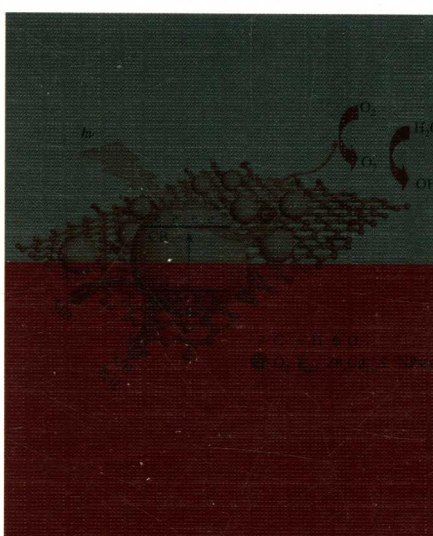
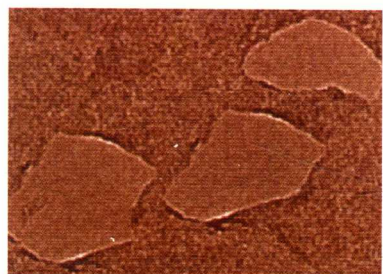
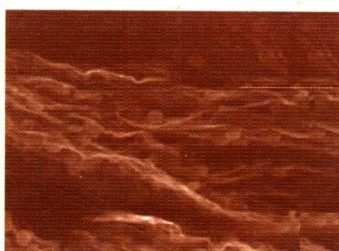
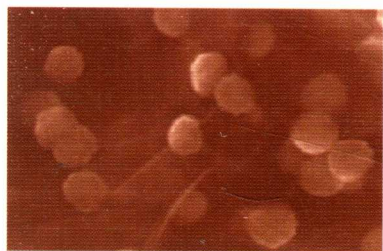




石墨烯基金属硫化物 复合光催化材料

Graphene-Based Metal Sulfide
Nanocomposite Photocatalysts

王新伟 段 潜 李艳辉 徐 蕾 著



化学工业出版社

石墨烯基金属硫化物 复合光催化材料

Graphene-Based Metal Sulfide
Nanocomposite Photocatalysts



王新伟 段 潜 李艳辉 徐 蕾 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要介绍了石墨烯和石墨烯基金属硫化物复合材料的制备、结构、性能及应用。主要包括：半导体光催化基础，Ⅱ-VI族金属硫化物光催化剂，石墨烯与石墨烯基半导体催化剂，可见光响应的还原氧化石墨烯/硫化镉光催化剂，紫外光响应的还原氧化石墨烯/硫化锌光催化剂，可见光响应的 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ /石墨烯光催化剂，并对石墨烯基金属硫化物复合光催化剂在环境净化方面的实际应用及未来发展进行了展望。

本书可供从事光催化或相关领域研究的科研和技术人员参考使用，也可作为材料、环境及能源等相关专业的高校师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯基金属硫化物复合光催化材料/王新伟等著. —北

京：化学工业出版社，2016.9

ISBN 978-7-122-27612-4

I. ①石… II. ①王… III. ①石墨-光催化-复合材料-研究 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 164126 号

责任编辑：韩霄翠 仇志刚

装帧设计：王晓宇

责任校对：吴 静

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：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11 字数 176 千字 2016 年 10 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：48.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

能源与环境问题已成为 21 世纪人类可持续发展所面临的两大难题。半导体催化技术通过对太阳能的利用和转化,可实现水分解产氢和对有毒有机污染物的光催化降解,因此发展高效太阳能利用的半导体光催化剂对解决能源和环境问题起到至关重要的作用。II-VI 族金属硫化物半导体材料,由于其能带隙属于直接跃迁型且具有特殊的光电性质,因此在光催化研究领域受到研究者的青睐。然而,单相纳米金属硫化物在催化应用过程中存在光腐蚀、易于团聚、光致电子-空穴对快速的再复合等问题,严重影响了其光催化活性。

石墨烯作为一种新颖的碳素材料,具有 sp^2 碳原子组成的二维蜂窝状晶格结构,拥有大比表面积、强的吸附能力、优异的导电性等特殊的性质。因此,科研工作者们尝试着各种方法,将石墨烯与纳米半导体进行复合,形成石墨烯基半导体纳米复合材料,以改善单相半导体纳米催化剂存在的问题,提高其光催化活性。因此,为了给从事光催化领域研究的同行以更多的借鉴,笔者结合自身多年的科研成果及国内外相关领域的最新研究进展著写了本书。

本书在讲述光催化反应原理、影响因素、改性方法等光催化基本理论的基础上,阐述了 II-VI 族金属硫化物光催化剂的结构、性质、制备及应用;石墨烯和石墨烯基半导体复合光催化剂的制备、性能、应用,以及光催化性能增强机理,其中重点阐述笔者对石墨烯基金属硫化物复合光催化剂的研究工作,并对其应用及发展进行了展望。本书可供从事光催化相关研究领域的科研工作者参考,也可作为环境和能源专业研究生教材以及高等院校教师的参考书。

本书编著过程中得到了吉林大学材料科学与工程学院郑伟涛教授的帮助和支持,在此表示衷心的感谢!同时书中引用了参考文献中的相关内容,特向其作者表示深切的谢意!

鉴于笔者水平和知识面有限,本书难免有疏漏和不足之处,恳请广大读者批评指正。

著者
2016 年 5 月

目 录
CONTENTS

第 1 章 半导体光催化基础	1
1.1 引言	1
1.2 半导体光催化剂与光催化原理	2
1.2.1 半导体光催化剂	2
1.2.2 半导体光催化原理	2
1.2.3 光催化活性点	5
1.2.4 光催化反应动力学	9
1.2.5 光催化反应的降解速率	10
1.3 影响半导体光催化活性的因素	10
1.3.1 带隙位置	10
1.3.2 光致电子-空穴对的分离和捕获	11
1.3.3 晶相结构	12
1.3.4 晶相缺陷	12
1.3.5 比表面积	13
1.3.6 粒径尺寸	13
1.4 半导体光催化剂的改性	14
1.4.1 能带结构的改性	14
1.4.2 构建复合半导体	16
1.5 半导体光催化剂的表征方法	18
1.5.1 结构分析	19
1.5.2 形貌分析	22
1.5.3 光学性质分析	23
1.5.4 表面与界面性能分析	25
1.5.5 光催化性能分析	27

参考文献	28
------------	----

第 2 章 II-VI 族金属硫化物光催化剂	35
------------------------	----

2.1 引言	35
2.2 II-VI 族金属硫化物晶体结构	36
2.3 II-VI 族金属硫化物的特性	37
2.4 II-VI 族金属硫化物制备方法	38
2.4.1 溶胶-凝胶法	38
2.4.2 沉淀法	39
2.4.3 微乳液法	40
2.4.4 模板合成法	40
2.4.5 水热/溶剂热法	40
2.4.6 其他合成法	41
2.5 典型 II-VI 金属硫化物光催化剂	42
2.5.1 ZnS 光催化剂	42
2.5.2 CdS 光催化剂	44
2.5.3 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (或 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$) 光催化剂	46
参考文献	49

第 3 章 石墨烯与石墨烯基半导体催化剂	56
----------------------	----

3.1 引言	56
3.2 石墨烯	57
3.2.1 石墨烯的形貌与结构	58
3.2.2 石墨烯的性质	60
3.2.3 石墨烯的制备方法	64
3.2.4 石墨烯的应用	67
3.3 氧化石墨烯	68
3.3.1 氧化石墨烯的制备	69
3.3.2 氧化石墨烯的结构与性质	69

3.4 还原氧化石墨烯----- 70

3.4.1 还原氧化石墨烯的制备----- 70

3.4.2 还原氧化石墨烯的结构----- 71

3.4.3 还原氧化石墨烯的性质----- 71

3.5 石墨烯基半导体复合光催化剂----- 73

3.5.1 石墨烯基半导体复合光催化剂的制备----- 73

3.5.2 石墨烯基半导体复合光催化剂的催化增强基本原理----- 78

参考文献 ----- 81

第 4 章 可见光响应的还原氧化石墨烯/硫化镉光催化剂 90

4.1 引言----- 90

4.2 RGO/CdS 复合材料的制备 ----- 91

4.2.1 氧化石墨烯（GO）的制备 ----- 91

4.2.2 CdS 和 RGO/CdS 复合材料的制备 ----- 92

4.2.3 RGO/CdS 复合材料的形成机理 ----- 93

4.3 RGO/CdS 复合材料的表征与性质 ----- 93

4.3.1 结构及形貌的表征----- 93

4.3.2 化学键态----- 96

4.3.3 光学性质----- 98

4.4 RGO/CdS 复合材料的光催化性质 ----- 100

4.4.1 光催化降解反应过程 ----- 100

4.4.2 光催化降解性质 ----- 100

4.4.3 光催化稳定性 ----- 101

4.4.4 对亚甲基蓝（MB）的矿化性质----- 101

4.5 RGO/CdS 复合材料光催化降解活性增强机理 ----- 103

参考文献----- 104

第 5 章 紫外光响应的还原氧化石墨烯/硫化锌光催化剂 107

5.1 引言 ----- 107

5.2 RGO/ZnS 复合材料的制备 108

5.2.1 氧化石墨烯 (GO) 的制备 109

5.2.2 RGO/ZnS 复合材料的制备 109

5.3 RGO/ZnS 复合材料的表征和性质 110

5.3.1 结构、形貌及化学组成 110

5.3.2 化学键态 113

5.3.3 光学性质 115

5.4 RGO/ZnS 复合材料的光催化性能 117

5.4.1 光催化降解反应过程 117

5.4.2 光催化降解性能 117

5.4.3 光催化降解动力学反应 119

5.4.4 光催化稳定性 120

参考文献 121

第 6 章 可见光响应的 $Zn_xCd_{1-x}S$ /石墨烯光催化剂 124

6.1 引言 124

6.2 $Zn_xCd_{1-x}S$ /RGO 复合材料的制备 125

6.2.1 氧化石墨烯 (GO) 的制备 125

6.2.2 $Zn_xCd_{1-x}S$ /RGO 复合材料的制备 126

6.3 $Zn_xCd_{1-x}S$ /RGO 复合材料的表征和性质 127

6.3.1 结构、形貌和化学组成 127

6.3.2 化学键态 131

6.3.3 光学性质 133

6.4 $Zn_xCd_{1-x}S$ /RGO 复合材料的光催化性质 135

6.4.1 光催化活性测试 135

6.4.2 光催化降解活性 135

6.4.3 光催化降解动力学 137

6.4.4 光催化降解矿化性 138

6.4.5 光催化降解稳定性 139

6.5 $Zn_xCd_{1-x}S$ /RGO 复合材料的电化学性质 140

6.5.1 电化学性能测试 ----- 140

6.5.2 电化学莫特-肖特基 (Mott-Sckottky) 曲线----- 141

6.5.3 电化学阻抗谱 (EIS) ----- 142

6.6 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}/\text{RGO}$ 复合材料的光催化活性增强机理 ----- 143

参考文献----- 144

第 7 章 应用与展望 149

7.1 引言 ----- 149

7.2 石墨烯基半导体光催化剂的应用 ----- 150

7.2.1 光催化降解有机污染物 ----- 150

7.2.2 光催化水分解制氢 ----- 155

7.2.3 光催化还原 CO_2 ----- 158

7.2.4 光催化灭菌 ----- 161

7.2.5 其他应用 ----- 161

7.3 石墨烯基半导体光催化剂的展望 ----- 162

参考文献----- 163

第 1 章

半导体光催化基础

1.1 引言

近年来环境污染和能源短缺的问题越来越突出,已成为了 21 世纪全球所面临并亟待解决的两大重要问题。因此,探寻一种新型的、无污染的,且经济的解决方法对社会可持续发展将起到深远意义。1972 年,日本科学家 Honda 与 Fujishima^[1]发现在紫外光的照射下, n 型 TiO_2 半导体电极在水溶液中可将水分解成 O_2 和 H_2 。1976 年, Carey^[2] 课题组在消除环境污染物方面,利用 TiO_2 悬浮液作为催化剂在紫外光照射下成功降解了多氯联苯。此外, Frank 等^[3]在 1977 年,利用 TiO_2 有效地降解了水溶液中的氰化物。此后,半导体光催化技术在能源与环境领域的研究成为了热点。半导体光催化剂在环境净化领域的应用具有以下显著的优点:

- (1) 具有强氧化能力,有机污染物几乎能被彻底矿化降解成无机酸和 CO_2 、 H_2O 等无机物小分子;
- (2) 能够有效吸收太阳光,并利用光致载流子进行氧化-还原的光催化反应;
- (3) 反应条件平和,室温下,便能迅速地对有机污染物进行光催化反应(数小时内即可达到高的光降解效率)^[4~6]。

然而,虽然半导体光催化技术作为一种新兴技术已得到快速发展,但仍存在许多亟待解决的问题。其中,寻求高效的光催化剂体系是光催化氧化反应的

核心问题。而解决该核心问题的途径是将半导体催化剂的本质特性与外部结合材料的性能相统一，来有效转移光致电子，降低电子-空穴对的再复合概率，以提高光催化反应活性。此外，半导体催化剂的形貌、结构、尺寸等都影响着它的光催化活性，因此选择合适的材料，设计并建立有效的半导体光催化剂体系成为了目前国内外研究者所关注的热点问题之一。

1.2 半导体光催化剂与光催化原理

1.2.1 半导体光催化剂

光催化过程实际上是光化学和催化化学两个过程的复合体现。光催化反应过程中，光催化剂通常为固态半导体，而反应物多为气态或液态物质，所以光催化通常称为半导体光催化或者多相光催化。半导体光催化剂通常分为无机和有机半导体催化剂，其中无机半导体催化剂又分为元素和化合物半导体催化剂。另外，根据载流子特性又分为 n 型和 p 型半导体光催化剂^[7]。目前半导体光催化剂材料中的金属氧化物、金属硫化物以及多元复合金属化合物是光催化领域中的研究热点。

半导体光催化剂的电子结构基于固体能带理论的模型，即它是由大量的原子有规律的紧密堆积而成，且电子轨道互相叠加，构成了半导体带隙结构。该带隙结构存在不连续性，从价带（充满电子，VB）顶端到导带（未充有电子，CB）底端的区域称为能带，即带隙宽度（ E_g ）^[8]。正是半导体光催化剂的能带结构，使得其能够吸收大于或等于 E_g 的光子，实现光致电子从价带向导带的跃迁，即发生光催化反应。典型半导体的带隙宽度（1~4eV）以及价带和导带的位置如图 1.1 所示。

1.2.2 半导体光催化原理

一般位于紫外（ $1\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ ）和可见（ $400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$ ）区的氙灯、汞灯或激光等是光催化反应的常用光源。

半导体光催化反应的一般过程，如图 1.2 所示：当半导体获得的光照强度（ $h\nu$ ）大于其 E_g 时，半导体可克服不连续的带隙所导致的势能差，诱导电子（ e^- ）从价带（VB）跃迁到导带（CB），并将带正电的空穴（ h^+ ）留在价带，

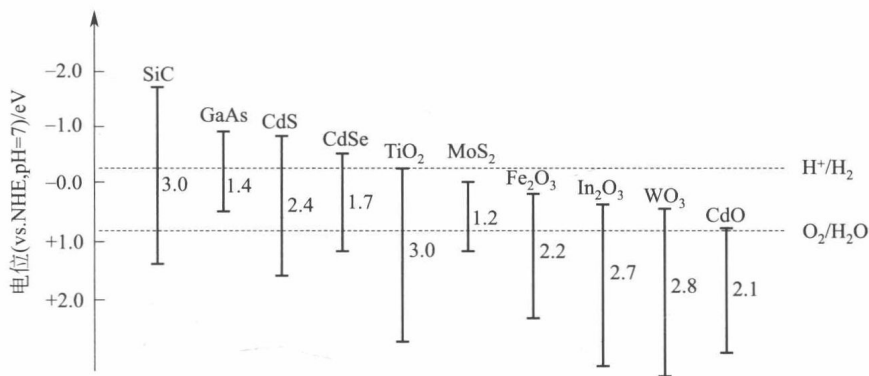


图 1.1 各种常用半导体的带隙宽度和带隙边缘电位示意图 (pH=7)

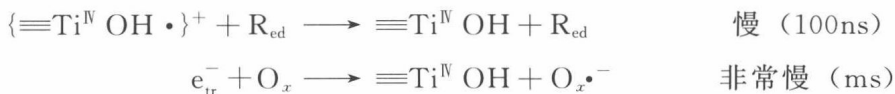
从而产生了具有高度活性的电子-空穴对 (e^-/h^+)；接着光致电子-空穴对分别传导到半导体材料的表面，将吸附于其表面的物质氧化还原。

在光催化反应过程中，影响半导体光催化作用的主要因素是：半导体的带隙要等于或小于发生光催化反应的光能量；电子与空穴的复合速率要小于光致电子-空穴对与受体-给体的反应速率；半导体表面能有效地吸附反应物^[8]。

Hoffmann 等^[4]对 TiO_2 在光辐照作用下发生的电子转移基本过程总结如下：

基元步骤	特征时间
(1) 光致电子-空穴对的形成	
$\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow e_{\text{CB}}^- h_{\text{VB}}^+$	快 (fs)
(2) 载流子在 TiO_2 颗粒内部复合并释放热量	
$e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \longrightarrow \text{热量}$	
(3) 载流子迁移至 TiO_2 颗粒表面并被捕获	
$h_{\text{VB}}^+ + \equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \longrightarrow \{\equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \cdot\}^+$	快 (10ns)
$e_{\text{CB}}^- + \equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightleftharpoons \{\equiv\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$	轻度捕获 (100ps, 动态平衡)
$e_{\text{CB}}^- + \equiv\text{Ti}^{\text{IV}} \longrightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$	深度捕获 (10ps, 不可逆)
(4) 自由的载流子与被捕获的载流子的复合	
$e_{\text{CB}}^- + \{\equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \cdot\}^+ \longrightarrow \equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	慢 (100ns)
$h_{\text{VB}}^+ + \{\equiv\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \longrightarrow \equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	快 (10ns)

(5) 界面之间的电荷转移, 发生氧化-还原反应



式中, $\equiv \text{Ti}^{\text{III}} \text{OH}$ 代表 TiO_2 表面羟基基团; e_{CB}^- 代表导带电子; e_{tr}^- 代表被捕获的导带电子; h_{VB}^+ 代表价带空穴; R_{ed} 代表电子给体 (如还原剂); O_x 代表电子受体 (如氧化剂), $\{ \equiv \text{Ti}^{\text{IV}} \text{OH} \cdot \}^+$ 是 TiO_2 颗粒表面捕获的价带空穴; $\{ \equiv \text{Ti}^{\text{III}} \text{OH} \}$ 是 TiO_2 颗粒表面捕获的导带电子。

整个光催化反应中, 光辐照情况下, 半导体生成的光致电子-空穴对将发生迁移和复合两个相互竞争的过程^[8,9], 如图 1.2 所示。它们的复合过程发生于半导体材料内部 (过程 B) 与表面 (过程 A), 并伴有放热现象。光致电子-空穴对被分离后, 将发生两种迁移过程: 跃迁到材料表面的电子能够还原被吸附的电子受体 (通常指溶于水溶液中的氧气) (过程 C); 光致空穴与表面的电子供体 (通常指水溶液中的氢氧根离子和水分子) 发生氧化反应 (过程 D)。

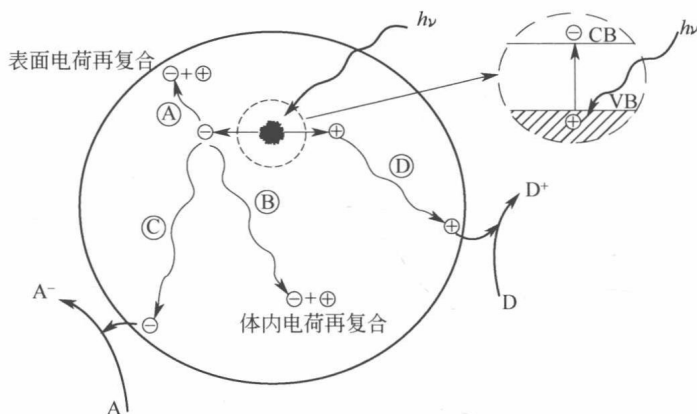


图 1.2 半导体光催化反应过程示意图

光催化反应过程中, 被捕获的电子与空穴的界面转移是决定光催化反应的关键步骤。若光致电子与空穴再复合则会降低半导体的光催化效率。因此, 电子-空穴对必须克服两者之间的静电引力, 光致分离后导带上的电子具有良好的还原性, 而价带上的空穴则具有良好的氧化性。光致空穴和电子到达半导体的表面, 进而与半导体表面吸附的物质或溶剂中的物质发生氧化还原反应, 其反应原理如图 1.3 所示。

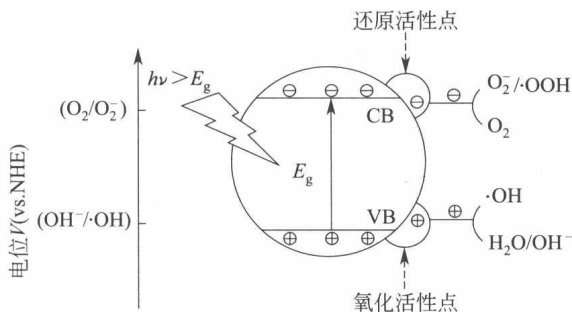
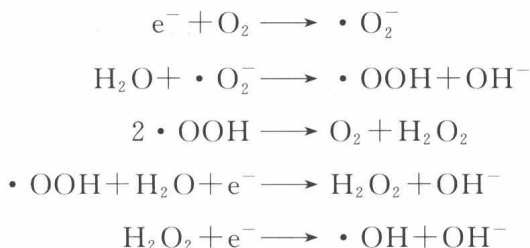
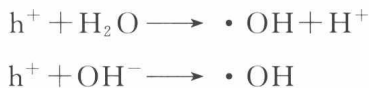


图 1.3 半导体光催化降解有机污染物反应原理示意图

光催化降解有机污染物的过程主要是氧化反应。光致电子被吸附的氧气分子捕获形成了超氧自由基负离子（ $\cdot\text{O}_2^-$ ），该自由基负离子进一步与水或质子反应，产生一些具有强氧化性的自由基或物质，如 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 等，其具体反应如下：



而光致空穴可以与半导体表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子直接反应，生成具有强氧化性的羟基自由基，反应如下：



上述产生的强氧化性的自由基或氧化性物质与有机物充分发生反应，使有机物被氧化或矿化分解为 CO_2 和 H_2O 等无机小分子和无毒矿物。在环境治理中，可根据上述原理对水体中常见的有机污染物，如染料、杀虫剂、除草剂、卤代烃、芳香烃和表面活性剂等物质进行完全降解。

1.2.3 光催化活性点

(1) 光致电子/空穴

半导体吸收光后，价带（VB）上的电子（ e^- ）跃迁到导带（CB）产生光致电子，而空穴遗留在价带（ h^+ ）。光致电子、空穴的产生是光催化总反应初

始阶段的一个重要环节。

光致电子具有还原性，而空穴具有氧化性。如果光致电子被吸附在催化剂表面的氧分子捕获将会形成一系列的活性物种，如超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等。当半导体的价带电位大于反应物的氧化电位时，光致空穴能够直接氧化反应物。此外，空穴也能够氧化表面吸附的羟基基团和水形成活性氧物种。这些活性物种是光催化氧化-还原反应的主要活性基团。

光解水产氢反应是通过水中的质子捕获光致电子而产生氢气。 TiO_2 通过光致电子直接将高价态的重金属离子还原，如 $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ 、 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ 等^[10,11]。Li 等^[12] 以酞菁 (ZnPc) 修饰的 TiO_2 (ZnPc-TiO_2) 作为催化剂，其中 ZnPc 作为电子供体，受激产生电子，将光致电子注入到 TiO_2 的导带上，使其吸收边带拓展到可见光区。Yu 等^[13] 通过制备的 CuS/ZnS 空心球半导体，光催化降解了罗丹明 B，光催化机理分析认为光致空穴是主要光催化活性物种。 $\text{GaN}:\text{ZnO}$ 固溶体通过空穴直接光催化氧化降解多环芳烃 (PAHs)，其中光致空穴通过复合半导体的界面有效地分离，与 PAHs 反应形成活泼的 $\text{PAHS}^{+\cdot}$ ，再与氧分子和活性氧物种反应，从而增强了光催化性能，通过理论模拟推演光催化机理^[14]，如图 1.4 所示。

(2) 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)

羟基自由基是光催化反应中主要的活性氧物种之一，它具有极强的氧化能力，其氧化能力是 Cl_2 的 2.05 倍， H_2O_2 的 1.58 倍， O_3 的 1.35 倍，几乎能够氧化所有有机物^[15]。羟基自由基的典型反应是芳环的加成反应，尤其是电子密度高的位置。通过高效液相色谱 (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) 检测产物，可进一步确定酚类有机物 (如苯酚、对氯苯酚、2,4-二氯苯酚) 的光催化降解是一个羟基化的过程^[16,17]。

(3) 超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)

超氧自由基 (酸性介质中为 $\text{HOO}\cdot$) 是通过半导体导带上的光致电子还原 O_2 而形成的。 $\cdot\text{O}_2^-$ 作为一个氧化剂，通过加成反应生成苯氧自由基，促进了芳环的开环反应^[18~20]。 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 纳米片作为光催化剂，在可见光辐照下，降解了罗丹明 B 和亚甲基有机溶剂，通过电子自旋共振技术 (ESR, Electron Spin Resonance) 检测出的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ (图 1.5)，被认为是染料的光催化降解的活性物种^[21]。通过 ESR 测试，直接证明了 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是氮掺杂 TiO_2 可见光降解对氯苯酚的主要活性物种，并且也说明了氮掺杂 TiO_2

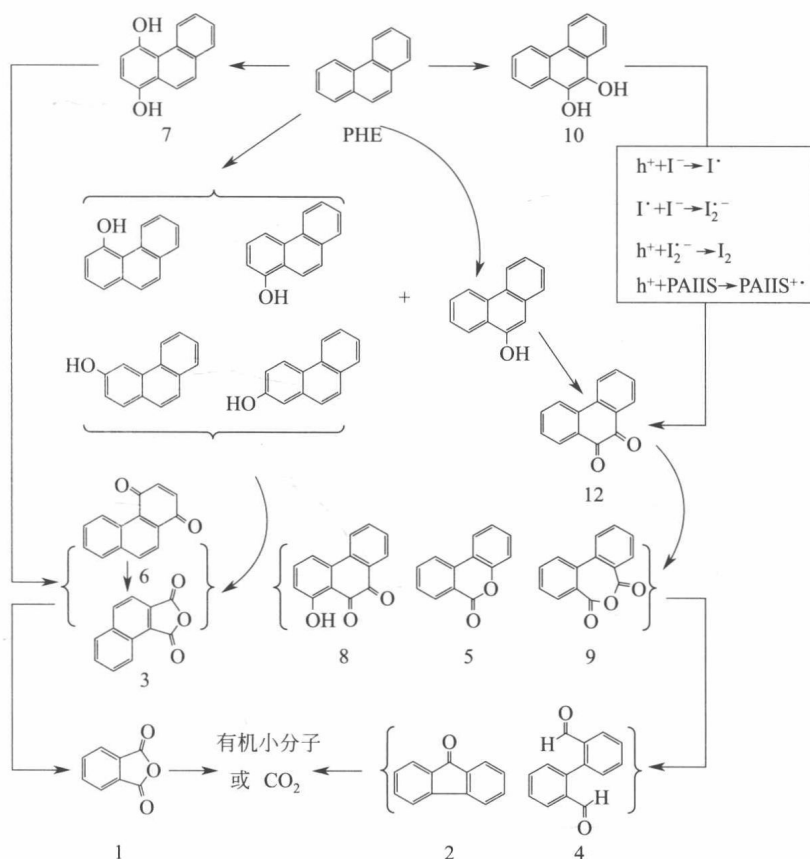


图 1.4 GaN: ZnO 固溶体催化剂对多环芳烃 (PAHs) 的可见光催化降解机理

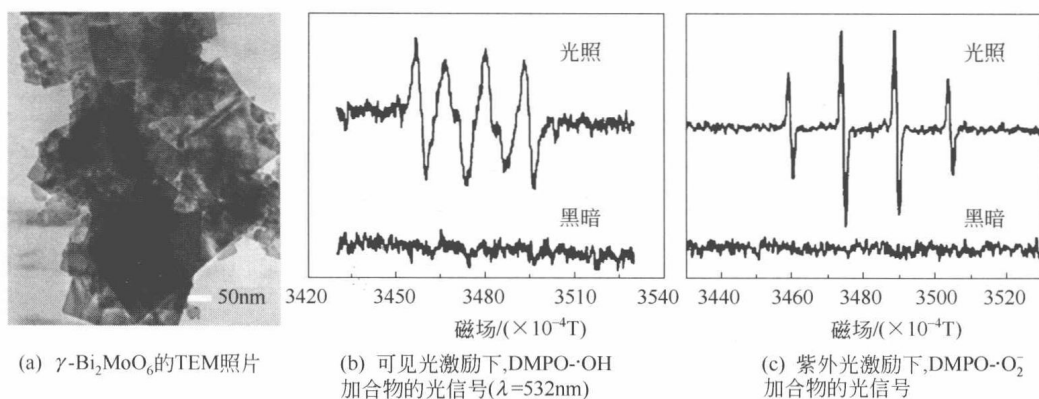


图 1.5 纳米片状 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 光催化剂的形貌与 ESR 光谱

的光催化降解有机物的反应是通过催化剂表面的氧分子还原或者水的氧化而展开的，而不是通过氮掺杂形成的杂质能级捕获空穴去直接氧化有机物^[22]。

(4) 空穴、羟基自由基和超氧自由基的协同作用

一般认为, 光催化氧化反应过程中的活性物种主要有空穴 (h^+)、超氧自由基 ($\cdot O_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot OH$)、 H_2O_2 、氧气 (O_2)、单线态氧 (1O_2) 和有机化合物自由基的中间产物等。正是因为这些活性物种具有很高的活性, 所以很难区分它们在光催化氧化降解过程中各自的作用。光催化降解有机物过程往往是这些活性物种共同作用的结果, 图 1.6 给出了光催化反应过程中活性物种反应的机理^[4]。

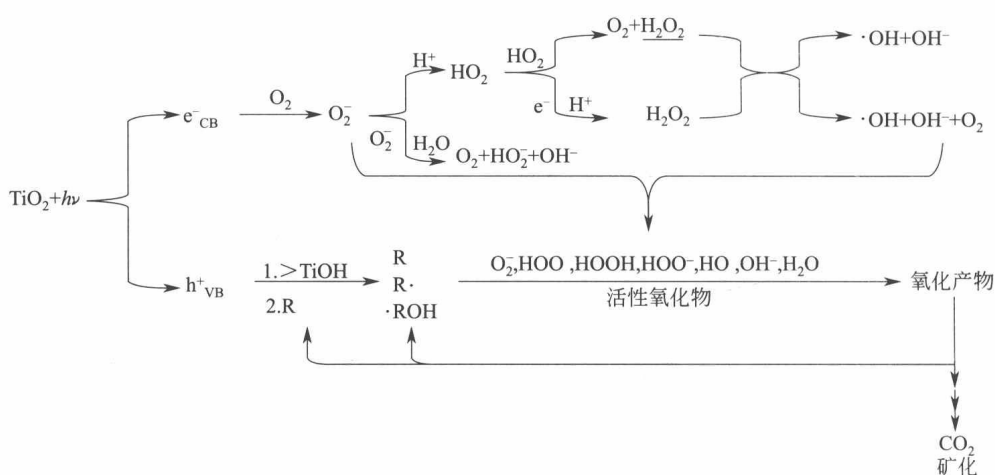


图 1.6 光催化反应过程中活性物种的反应机理

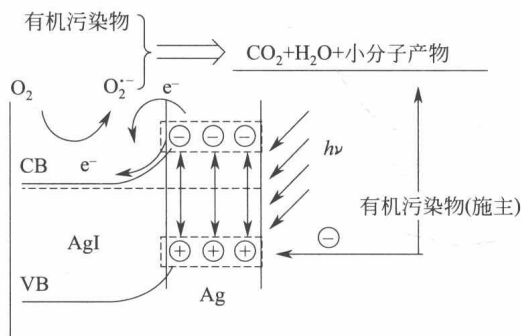


图 1.7 Ag-AgI/Al₂O₃ 催化剂可见光降解有机污染物机理

Hu 等^[23]通过 ESR 和循环伏安法分析发现, $Ag-AgI/Al_2O_3$ 在可见光照射下, 邻氯苯酚传递电子给 Ag 纳米粒子, 受激发的 Ag 也传递电子到 AgI 上, 然后在 Ag 粒子上形成 $\cdot O_2^-$ 自由基和空穴, 引发后续的光催化降解有机物的反应, 反应机理图见图 1.7。李^[24,25]等利用 ESR、化学荧光法、LC-MS、电导