

刘守新 刘鸿 编著

# 光催化及光电催化 基础与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

# 光催化及光电催化 基础与应用

刘守新 刘 鸿 编著



化学工业出版社  
林慧科学工程出版中心

· 北 京 ·

# (京) 新登字 039 号

## 图书在版编目 (CIP) 数据

光催化及光电催化基础与应用/刘守新, 刘鸿编著.  
北京: 化学工业出版社, 2005. 8  
ISBN 7-5025-7616-9

I. 光… II. ①刘…②刘… III. ①光催化②电催化 IV. ①0644. 11②0643. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 102934 号

---

### 光催化及光电催化基础与应用

刘守新 刘鸿 编著

责任编辑: 王苏平

文字编辑: 陈雨

责任校对: 于志岩

封面设计: 潘虹

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

http: //www. cip. com. cn

\*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 11½ 字数 305 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7616-9

定 价: 29.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

光催化反应是利用光能进行物质转化的一种方式，是光和物质之间相互作用的多种方式之一，是物质在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。光催化是催化化学、光电化学、半导体物理、材料科学和环境科学等多学科交叉的新兴研究领域。

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。1972 年，A. Fujishima 和 K. Honda 在 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  电极上发现了水的光电催化分解作用。以此为契机，开始了多相催化研究的新纪元。以 20 世纪 70 年代世界范围内的能源危机为背景，前期研究大多限于太阳能的转换和储存（光解水制氢）。但由于光催化剂较低的量子效率和催化活性，这一研究目前仍未取得太大进展。20 世纪 80 年代以来， $\text{TiO}_2$  多相光催化在环境保护领域内对水和气相有机、无机污染物的光催化去除方面取得了较大进展。长期的研究表明，光催化方法能将多种有机污染物彻底矿化去除，为各种有机污染物和还原性的无机污染物，特别是生物难降解的有毒有害物质的去除，提供了被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术。

鉴于光催化在环境保护、洁净能源（太阳能转化为氢能）、国防军事、医疗卫生、建筑材料、汽车工业、家电行业、纺织工业等众多领域具有广阔应用前景和重大社会效益，受到科学界、政府部门和企业界的高度重视，投入了大量的资金和研究力量开展催化基础理论、应用技术开发及工程化研究，使得光催化成为近年来国内外最活跃的研究领域之一。

光生载流子的快速复合是制约光催化技术工业化应用的主要原

因，外加电场存在下的电助光催化是提高电子——空穴参与光催化反应的有效手段。

本书系统介绍了光催化的原理与应用、光催化剂  $\text{TiO}_2$  的合成与改性、光催化剂的表征、光催化目标产物和中间产物的分析与毒性评价、光电催化原理与应用以及光电化学的研究方法。本书编写分工如下：第一、二、三、四、六、七章由刘守新编写，第五、八、九章由刘鸿编写。全书统稿工作由刘守新完成。希望借助本书将国内外光催化和光电催化领域的主要发展动向和编者多年的研究成果介绍给读者，与大家进行交流，以利于光催化的初学者对该领域有一个较为宏观的认识，以促进我国光催化领域的研究和生产方面的进步。

尽管作者力图在本书中注重系统性、实践性和前沿性，但由于光催化和光电催化涉及较多学科，新成果、新应用层出不穷，同时由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，恳请专家和读者批评指正。

本书中介绍的部分研究成果是在国家自然科学基金(30400339, 20207008)、黑龙江省自然科学基金(C2004-29)、中国博士后科学基金(2002032174)的支持下取得的。在本书编写过程中，还得到了中国科学院大连化学物理研究所孙承林研究员的关怀和鼓励，并得到了有关单位和编者硕士研究生陈孝云、陈曦、王海亮等的帮助和支持，在此一并表示诚挚的谢意。

刘守新 刘鸿

2005. 8

## 内 容 提 要

环境和能源是 21 世纪人类面临和亟待解决的重大问题。光催化具有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,并备受瞩目。

本书根据作者近年的研究收获并结合国内外最新研究成果,全面系统地介绍了光催化及光电催化的原理与应用。全书共分九章,第一章主要介绍光化学的理论基础。第二章介绍了半导体材料和光物理与光化学。第三章介绍了光催化的原理、存在问题、光催化剂改性以及光催化技术与其他技术的耦合。第四章主要介绍了纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂的制备方法。第五章主要介绍了光催化的研究方法,包括光催化反应器、光催化剂的表征、光催化研究过程的分析 and 反应动力学分析。第六章主要介绍了  $\text{TiO}_2$  表面光生电子的传输与捕获。第七章主要介绍了  $\text{TiO}_2$  光催化氧化技术的应用。第八章介绍了光电催化原理与应用。第九章介绍了光电化学的研究方法。

本书可供环境化学、物理化学或相关领域的科研、教学人员参考使用。

# 目 录

<b>第一章 光化学基础</b> .....	1
一、光的能量与波长 .....	1
二、热化学与光化学 .....	5
三、光对分子的作用 .....	6
四、光物理过程与光化学过程 .....	13
参考文献 .....	17
<b>第二章 半导体光物理与光化学</b> .....	18
<b>第一节 半导体光物理</b> .....	18
一、半导体的能级结构 .....	19
二、半导体的光吸收 .....	21
三、半导体的吸收光谱 .....	22
四、半导体的发射光谱 .....	23
<b>第二节 半导体电子性质</b> .....	26
一、带边位置 .....	26
二、空间电荷层和能带弯曲 .....	28
三、平带电位 .....	30
四、半导体催化剂的光激发 .....	32
五、半导体的光致电荷分离 .....	39
六、半导体催化剂表面光生电子的迁移 .....	39
<b>第三节 二氧化钛的结构与性质</b> .....	44
一、氧化钛三种晶相的物理性质对比 .....	44
二、TiO <sub>2</sub> 的晶格和电子结构 .....	45
三、TiO <sub>2</sub> 的结构转变 .....	49
参考文献 .....	50
<b>第三章 TiO<sub>2</sub> 光催化原理与催化剂改性</b> .....	51

第一节	TiO <sub>2</sub> 光催化反应原理 .....	51
一、	光催化反应原理 .....	51
二、	光催化反应步骤 .....	52
三、	氧在光催化氧化反应中的作用 .....	54
第二节	光催化反应类型 .....	55
一、	光催化反应类型 .....	55
二、	光催化与光化学和热催化反应关系 .....	57
第三节	TiO <sub>2</sub> 光催化活性 .....	59
一、	热力学因素 .....	59
二、	动力学因素 .....	64
三、	热处理对纳米 TiO <sub>2</sub> 光催化活性影响机理 .....	69
第四节	TiO <sub>2</sub> 光催化技术存在问题 .....	74
第五节	TiO <sub>2</sub> 光催化剂改性 .....	76
一、	贵金属沉积 .....	77
二、	复合半导体 .....	79
三、	离子掺杂 .....	80
四、	光敏化 .....	87
五、	表面还原处理 .....	88
六、	表面螯合及衍生作用 .....	88
七、	超强酸化 .....	89
第六节	光催化与其他技术耦合 .....	91
一、	微波场助光催化 .....	92
二、	热催化与光催化的耦合 .....	95
三、	光催化与电催化的耦合 .....	96
第七节	TiO <sub>2</sub> 光催化剂失活与再生 .....	96
一、	TiO <sub>2</sub> 气固多相光催化反应的催化剂失活 .....	96
二、	TiO <sub>2</sub> 液固多相光催化反应的催化剂失活 .....	100
三、	研究光催化剂失活的常用方法 .....	104
四、	解决催化剂失活问题的途径 .....	106
第八节	光催化研究的新动向 .....	109
一、	新结构光催化剂 .....	109



二、复合光催化剂 .....	109
三、负载助催化剂和添加剂 .....	110
四、硫化镉 .....	111
参考文献 .....	112
<b>第四章 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的合成 .....</b>	<b>118</b>
第一节 液相法合成 TiO <sub>2</sub> .....	119
一、液相沉淀法 .....	119
二、溶胶-凝胶法 .....	121
三、醇盐水解沉淀法 .....	126
四、微乳液法 .....	126
五、水热法 .....	128
第二节 气相法合成 TiO <sub>2</sub> .....	129
一、TiCl <sub>4</sub> 氢氧焰水解法 .....	129
二、TiCl <sub>4</sub> 气相氧化法 .....	129
三、钛醇盐气相氧化法 .....	131
四、钛醇盐气相水解法 .....	132
五、钛醇盐气相热解法 .....	133
参考文献 .....	135
<b>第五章 光催化研究方法 .....</b>	<b>136</b>
第一节 光催化反应器 .....	136
一、实验室光催化反应器 .....	136
二、光催化反应时间控制器 .....	138
三、实用型光催化反应器 .....	139
第二节 分析方法 .....	142
第三节 光催化研究过程的分析方法 .....	155
一、目标物的分析方法 .....	156
二、终产物分析 .....	159
三、中间产物分析方法 .....	162
四、中间产物毒性分析 .....	166
第四节 动力学研究 .....	168

一、吸附在光催化降解中的作用 .....	168
二、光催化降解动力学方程式 .....	169
三、吸附对光催化反应动力学方程式的影响 .....	172
参考文献 .....	174
<b>第六章 光生电子的传输与捕获 .....</b>	<b>176</b>
第一节 制备方法对 Ag/TiO <sub>2</sub> 光催化活性的影响 .....	176
一、Ag/TiO <sub>2</sub> 光催化剂的制备 .....	177
二、催化剂活性 .....	178
第二节 Ag 担载量变化对 TiO <sub>2</sub> 光催化活性的影响机理 .....	183
一、Ag 担载量变化对 TiO <sub>2</sub> 光催化活性的影响 .....	183
二、TiO <sub>2</sub> 表面 Ag 分布与形貌 .....	185
三、Ag/TiO <sub>2</sub> 的光谱特征 .....	185
四、Ag 担载量变化影响 TiO <sub>2</sub> 催化活性的机理 .....	187
第三节 Ag 担载对 TiO <sub>2</sub> 界面光生电子传输与捕获的影响 .....	189
一、电子顺磁共振测试 .....	189
二、无氧条件下 Ag/TiO <sub>2</sub> 和 TiO <sub>2</sub> 活性 .....	193
三、氧气流量对 Ag/TiO <sub>2</sub> 活性的影响 .....	194
四、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 对 TiO <sub>2</sub> 和 Ag/TiO <sub>2</sub> 光催化活性的影响 .....	195
五、Ag 担载对 TiO <sub>2</sub> 界面光生电子传输与捕获的影响 .....	196
第四节 Ag/TiO <sub>2</sub> 对 Cr(VI) 的光催化还原 .....	197
一、Cr <sup>6+</sup> 在 Ag/TiO <sub>2</sub> 和 TiO <sub>2</sub> 上的吸附 .....	198
二、pH 对 Cr <sup>6+</sup> 光催化还原的影响 .....	198
三、空穴捕获剂对 Cr <sup>6+</sup> 光催化还原的影响 .....	201
四、Ag 担载提高 TiO <sub>2</sub> 光催化还原活性的作用机理 .....	202
参考文献 .....	203
<b>第七章 光催化氧化技术的应用 .....</b>	<b>206</b>
第一节 有机污染物的光催化降解 .....	207
一、液相条件下有机污染物的光催化降解 .....	214
二、气相有机污染物的光催化降解 .....	248
第二节 无机污染物的处理 .....	259

一、金属离子的光催化还原 .....	260
二、无机阴离子或气体有害物质的降解 .....	272
第三节 光催化分解水制氢 .....	273
一、水的太阳能光解 .....	273
二、半导体光催化水解制氢 .....	274
三、新的光催化剂和反应体系 .....	277
第四节 $\text{TiO}_2$ 界面的超亲水性 .....	280
一、 $\text{TiO}_2$ 薄膜的超亲水性机理 .....	281
二、 $\text{TiO}_2$ 超亲水性薄膜的制备 .....	283
三、影响 $\text{TiO}_2$ 薄膜超亲水性的因素 .....	283
四、改善超亲水性的措施 .....	290
五、 $\text{TiO}_2$ 超亲水性能的应用 .....	291
第五节 光催化杀菌 .....	296
一、 $\text{TiO}_2$ 的光催化杀菌机理 .....	297
二、 $\text{TiO}_2$ 光催化杀菌特点 .....	300
三、 $\text{TiO}_2$ 光催化杀菌过程的超微结构 .....	302
四、影响 $\text{TiO}_2$ 膜光催化抗菌材料性能的因素 .....	304
五、 $\text{TiO}_2$ 光催化抗菌材料性能的提高 .....	305
六、 $\text{TiO}_2$ 光催化杀菌技术的应用 .....	308
七、研究与发展方向 .....	311
第六节 光催化合成反应 .....	312
一、还原——氢转移反应 .....	312
二、还原羧化反应 .....	313
三、氧化反应 .....	313
四、复合氧化还原反应 .....	314
参考文献 .....	315
<b>第八章 光电催化原理与应用 .....</b>	<b>323</b>
第一节 光电催化原理 .....	324
第二节 光电催化电极 .....	326
第三节 光电催化反应器 .....	327
第四节 光电催化反应的影响因素 .....	329

一、外加电压 .....	329
二、外加电流 .....	329
三、pH 值的影响 .....	331
四、氧的作用 .....	334
五、电子接受剂 .....	335
六、光电催化在实际水处理中的应用前景 .....	337
参考文献 .....	337
<b>第九章 光电化学研究方法 .....</b>	<b>340</b>
第一节 表面光电压谱和场诱导表面光电压谱 .....	341
第二节 电化学阻抗谱 .....	343
一、电化学阻抗谱 .....	343
二、EIS 研究光电催化反应 .....	344
三、EIS 实验装置 .....	344
四、光电催化反应的机理、步骤及 EIS 模型 .....	344
五、光电催化反应的 RDS .....	346
参考文献 .....	350

# 第一章 光化学基础

光化学 (photochemistry) 是化学学科领域中发展较快的一个分支。它的任务是研究光和物质相互作用所引起的物理变化和化学变化, 涉及由可见光和紫外光所引发的所有化学反应<sup>[1]</sup>。由于历史和技术方面的原因, 光化学所涉及光的波长范围为 100 ~ 1000nm, 即由紫外至近红外波段。比紫外波长更短的电磁辐射 (如 X 射线或  $\gamma$  射线) 所引起的光电离和化学变化, 则属于辐射化学 (radiochemistry) 的范畴。至于远红外或波长更长的电磁波, 一般认为其光子能量不足以引起光化学变化, 因此不属于光化学的研究范畴。近年来还发展了由高功率的红外激光所引发的红外激光化学。

光化学过程是地球上最普遍、最重要的过程之一, 绿色植物的光合作用, 动物的视觉, 涂料与高分子材料的光致变性以及照相、光刻 (蚀)、污染物的光催化降解等, 无不与光化学过程有关。尤其是近年来, 太阳能利用研究的积极开展已成为这一领域的显著特点。一方面阳光是人类生存必不可少的物质, 另一方面太阳辐射又能够使某些化合物发生化学反应。

## 一、光的能量与波长

### 1. 光的能量与波长

光化学反应是从反应物吸收光子开始的。光化学第一定律指出, 只有被分子 (原子、离子) 吸收的光才能诱发体系发生化学变化。当分子吸收光子被激发到具有足以破坏最弱化学键的高能激发态时, 才能引起化学反应。因此, 光化学反应需要有一定能量的光子来诱发。光是电磁辐射, 可以用  $\lambda$  (波长)、 $\nu$  (频率)、 $E$  (光子能量)、 $c$  (光速) 来表示其特征。

一个光子的能量 ( $E$ ) 可表示为:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1-1)$$

式中  $h$ ——Planck 常数,  $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ , 光子 $^{-1}$ ;

$\nu$ ——光的频率,  $\text{s}^{-1}$ ;

$c$ ——光速,  $2.9979 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$\lambda$ ——光的波长, 在紫外光和可见光的范围内, 波长通常用 nm 表示,  $1 \text{nm} = 10^{-9} \text{m}$ 。

1mol 光子通常定义为一个 einstein, 1 einstein 波长为  $\lambda$  的光子的能量为:

$$E = N_A h\nu = N_A hc/\lambda = 6.02 \times 10^{23} hc/\lambda$$

式中  $N_A$ ——阿伏加德罗常数,  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 。

光的波长、频率、波数和能量的对应值如表 1-1 所示。

表 1-1 光的波长、频率、波数和能量的对应值

光		波长 $\lambda/\text{nm}$	频率 $\nu/\text{s}^{-1}$	波数 $\nu^{-1}/\text{cm}^{-1}$	能量 $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E/\text{eV}$
紫外		200	$1.5 \times 10^{15}$	50000	597.9	6.2
		300	$1.0 \times 10^{15}$	33333	398.7	4.1
可见	紫	420	$7.14 \times 10^{14}$	23810	284.9	3.0
	青	470	$6.38 \times 10^{14}$	21277	254.4	2.6
	绿	530	$5.66 \times 10^{14}$	18868	225.5	2.3
	黄	580	$5.17 \times 10^{14}$	17241	206.3	2.1
	橙	620	$4.84 \times 10^{14}$	16129	192.9	2.0
	赤	700	$4.28 \times 10^{14}$	14286	170.9	1.8
红外		1000	$3.0 \times 10^{14}$	10000	119.7	1.2
		10000	$3.0 \times 10^{13}$	1000	12.0	0.1

## 2. 光化学中适用的光

光化学反应中, 分子吸收的光子所具有的能量与化学反应中分子的能量变化相匹配才能引起化学变化。光化学中适用的光, 其具有的能量应足以使化学键断裂, 此能量对应相应波长范围。一般来说, 光化学有效的光的波长范围为  $100 \sim 1000 \text{nm}$ , 但由于受光窗材料和化学键能的限制, 光化学中通常适用的光的波长范围为  $200 \sim 700 \text{nm}$ , 其中  $200 \text{nm}$  是石英光窗材料的透射限。

经典的光化学定律指出, 每一个分子吸收一个光子, 引起这一

吸光分子发生光化学反应。这一理论是在高通量密度的新型光源问世前提出的。由于光子的通量密度很大，使分子吸收 1 个光子后在尚未退激时有可能连续吸收第二个光子、第三个光子……，即多光子吸收。复杂分子的红外多光子解离，不仅可从理论上作出解释，而且已被实践证实，因此光化学有效的光的波长有可能向长波方向扩展。随着新型光窗材料和真空技术的开发，真空紫外 ( $<200\text{nm}$ ) 光化学在技术上也不难实现。

### 3. 太阳辐射<sup>[1]</sup>

太阳是最靠近地球的一颗恒星，可看成是一个直径为  $1.4 \times 10^6 \text{km}$ ，距地面  $1.5 \times 10^8 \text{km}$  的球形光源，入射到地球表面的阳光可看成是准直角为  $0.5^\circ$  的平行光束。

#### (1) 太阳光谱

太阳发射的电磁辐射几乎包括了整个电磁波谱，太阳辐射能量在大气层顶上随波长的分布称为太阳光谱。太阳能通量与 6000K 黑体辐射的比较见图 1-1。

从图 1-1 可知，太阳辐射能量的最大值在电磁波谱的可见光范围 ( $400 \sim 800\text{nm}$ )，它们占总发射能量的 50%，紫外光 ( $200 \sim$

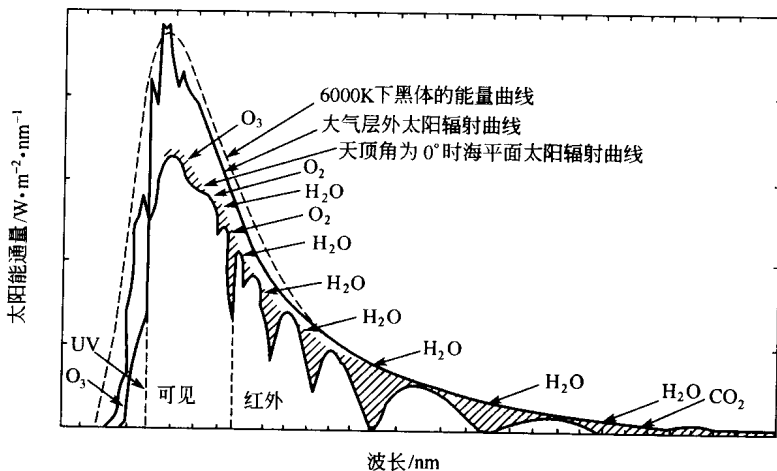


图 1-1 大气层外和海洋平面太阳能通量与 6000K 黑体辐射的比较

400nm) 占 7%，红外辐射 (0.8~4.0 $\mu$ m) 占 43%。因为太阳辐射短波 (紫外光和可见光) 的能量占优势，因此也称太阳辐射为短波辐射。

(2) 大气层对太阳辐射的吸收

大气层是地球系统的一个重要圈层，按照大气在垂直方向上温度变化和运动特点，大气层的结构可划分为对流层、平流层、中间层、热层。太阳辐射能够通过大气层到达地表，由于大气层的一些主要和微量气成分对太阳辐射的选择性吸收，使到达大气热层、中间层、平流层、对流层和地球表面的太阳辐射波长有所不同 (见图 1-2)。在热层，太阳辐射的波长低于 170nm，在中间层和平流层，太阳辐射的波长在 170~290nm 的范围内，在对流层和地表，太阳辐射的波长大于 290nm。到达地表紫外光的波长在 290~360nm 之间，可以分为 UV-A 区 (320~360nm) 和 UV-B 区 (290~320nm)，后者对地球上生物的危害较大。

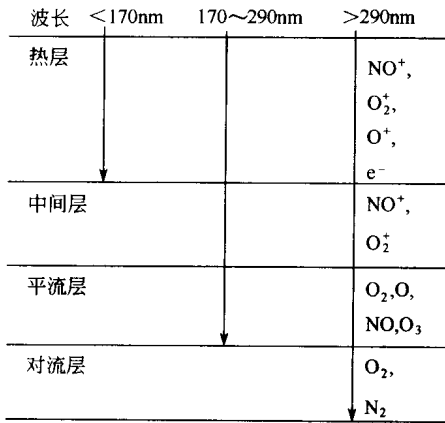


图 1-2 大气不同层次及地表太阳辐射的波长

太阳辐射穿透大气层时，其能量虽然有损失，但到达地表太阳辐射的能量仍然相当可观。有研究指出全世界每年消耗 80 亿吨石油，相当于 9.5TW 的功率分给 53 亿人，即每人 1.8kW。在地球表面平均每公顷获得太阳能 2MW 或 26×10<sup>12</sup> kW，即每



人 5000kW。

## 二、热化学与光化学

光化学反应是在紫外光和可见光的作用下物质发生的化学反应。光化学反应与热化学反应的差别在于以下几方面<sup>[2]</sup>。

① 光化学反应的活化主要是通过分子吸收一定波长的光来实现的，而热化学反应的活化主要是通过分子从环境中吸收热能来实现的。

② 光化学反应受温度的影响小，有些反应可在接近 0K 发生。

③ 一般而言，光活化的分子与热活化分子的电子分布及构型有很大不同，光激发态的分子实际上是基态分子的电子异构体。被光激发的分子具有较高的能量，可以得到内能较高的一些产物，如自由基、双自由基等。

从整体来看，这两个领域的基本理论和模型并无差别。如用分子中电子的分布和电子重新排布来解释某个反应步骤中观察到的化学变化，对所有的化学过程都同样适用。还有诸如体积庞大的基团对反应速率的影响，或者用轨道相互作用力基础的协同反应解释立体化学过程等。热化学与光化学之间存在差别的主要原因之一是分子在基态与激发态时电子分布不同，因而在化学性质上出现差别。通常用来判断化学反应可能性的热力学规律，虽然适用于整个化学，但热化学与光化学还是存在差别。从热力学来看，由于电子激发态的内能比基态为高（有时高得多），从激发态到达产物的选择余地也就更大。以  $A \rightarrow B$  与反应  $A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow B$  为例，对很多体系来说，热力学上有利的反应是  $A^* \rightarrow B$  而不是  $A \rightarrow B$ 。特别是当受激分子的产物是能量较高的自由基、双自由基或受应力作用的环状化合物时更是如此。从基态形成这类产物虽然并不是绝对不可能，但往往要难得多。

在光化学反应中，激发态、中间物和产物之间很少能实现瞬时检测。这是因为其中有些过程能量变化较大，而且不少单一步骤的速率常数也很大。所以在阐明过程机理时，体系的动力学模型往往有较大的价值。