

光催化


张金龙 陈锋 何斌 编著


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

华东理工大学研究生教育基金资助项目

光 催 化

张金龙 陈 锋 何 斌 编 著

 华东理工大学出版社

内 容 提 要

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。本书作者根据近年来的研究成果并结合国内外最新的研究成果,着重介绍了集中于界面过程的多相光催化原理,分子和半导体底物中的电子激发过程,并着重阐述半导体催化剂的表面改性以及它对光催化效率的影响,各种光催化剂的制备方法和表征手段,重点在于二氧化钛为基础的催化系统的共同特性和基本原则的论述。

本书引用文献全面、内容新颖、技术先进,兼顾科学性与实用性。本书还特别关注近年来国内外光催化领域所取得的新进展,适合从事光催化或相关研究领域的科研人员、相关专业的大学师生以及科技爱好者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

光催化/张金龙,陈锋,何斌编著. —上海:华东理工大学出版社,2004.10
ISBN 7-5628-1609-3

I. 光... II. ①张... ②陈... ③何... III. 光催化
IV. 0643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 098810 号

光 催 化

张金龙, 陈锋, 何斌 编著

出版	华东理工大学出版社	开本	787×1092 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	11.5
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	277 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	版次	2004 年 10 月第 1 版
发行	新华书店上海发行所	印次	2004 年 10 月第 1 次
印刷	上海崇明裕安印刷厂	印数	1-3050 册

ISBN 7-5628-1609-3/O·112 定价:20.00 元

前 言

随着新世纪的到来,可持续发展成为全球各国发展中共同面临的问题,我国在这方面所面临的挑战尤为严峻。我们在享受经济高速增长的同时,同样也正面临着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问题。我们应在重视建设各种物质文明的同时,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。想要做到这点并非易事,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,尤其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,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、保护生态环境具有重要意义。

迄今为止,很多诺贝尔物理奖和化学奖都和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,环境污染的控制与治理是人类 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及室温深度反应即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,因而成为一种理想的环境污染治理技术。该技术具有氧化分解有机污染物,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为其高活性、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。但迄今为止,系统论述光催化机理及其表面改性的专著尚未见到。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,我们着手编写本书。

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研究结果。本书对光催化的基本概念和光催化机理,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系统的论述,并专章讨论了光催化膜的应用前景。

本书在编写过程中,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许多研究生的具体协助,在此表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,疏漏与错误将在所难免,殷切期望读者给予批评和指正。

编 者
2004 年 9 月

目 录

1 光催化中的电子过程	(1)
1.1 导言	(1)
1.2 分子电子激发	(2)
1.2.1 分子光谱和光化学	(2)
1.2.2 分子的激发和失活	(4)
1.3 半导体电子激发	(5)
1.3.1 带隙光激发	(5)
1.3.2 能带边缘位置	(6)
1.3.3 电荷传输陷阱	(7)
1.3.4 量子尺寸效应	(8)
1.3.5 能带弯曲和形成肖特基能垒	(9)
1.4 在催化剂表面光引发的电子传递过程	(10)
参考文献	(11)
2 TiO₂光催化剂的结构、表面性能及其制备	(14)
2.1 TiO ₂ 的晶格和电子结构	(14)
2.1.1 金红石和锐钛矿的晶格结构	(14)
2.1.2 TiO ₂ 单晶表面的几何结构和电子结构	(15)
2.2 TiO ₂ 表面的化学吸附研究	(16)
2.2.1 水吸附	(16)
2.2.2 H ₂ 吸附	(17)
2.2.3 氧气吸附	(17)
2.2.4 CO与CO ₂ 的吸附	(18)
2.2.5 NO与SO ₂ 的吸附	(18)
2.2.6 NH ₃ 与H ₂ S的吸附	(19)
2.2.7 TiO ₂ 面上有机分子的脱氧化反应	(19)
2.3 TiO ₂ 表面无机小分子的光化学	(20)
2.3.1 TiO ₂ 对水的光降解	(20)
2.3.2 TiO ₂ 表面氧气的光吸附与光解吸	(22)
2.3.3 N ₂ 分子的光氧化与光还原	(22)
2.3.4 CO ₂ 光还原	(23)
2.3.5 光氧化TiO ₂ 表面的卤化物	(23)
2.3.6 光致表面腐蚀	(23)
2.4 在TiO ₂ 单晶上的光氧化反应	(24)
2.4.1 单晶电极上的光电化学	(24)

2.4.2	在 TiO ₂ 单晶上的光化学研究	(24)
2.5	在 TiO ₂ 催化剂气-固界面的光氧化反应	(25)
2.5.1	引言	(25)
2.5.2	TiO ₂ 的光活性:吸附 H ₂ O 和 O ₂ 的效应	(26)
2.5.3	三氯乙烯(TCE)	(26)
2.5.4	4-氯酚(4-CP)	(27)
2.6	TiO ₂ 催化剂液固界面的光氧化反应	(27)
2.6.1	引言	(27)
2.6.2	液固界面光催化氧化	(28)
2.6.3	载流子的捕获、复合以及界面电子转移的动力学	(28)
2.6.4	含水半导体分散剂中光分解反应的回顾	(29)
2.7	二氧化钛的制备技术	(29)
2.7.1	二氧化钛的工业制造方法	(29)
2.7.2	二氧化钛的实验室制备技术	(29)
	参考文献	(31)
3	贵金属沉积对光催化活性的影响	(35)
3.1	前言	(35)
3.2	光催化剂的制备	(36)
3.3	光催化剂的表征和活性测试	(37)
3.4	XPS 的表征	(37)
3.5	负载贵金属后的光催化活性和选择性	(39)
3.6	不同负载方法对光催化活性和选择性的影响	(41)
3.7	结论	(42)
	参考文献	(42)
4	复合半导体光催化剂	(44)
4.1	复合半导体的意义	(44)
4.2	复合半导体的模型结构	(44)
4.3	CdS 半导体的光电性能与光腐蚀过程	(45)
4.4	CdS-TiO ₂ 复合半导体的电子传输机理	(46)
4.5	CdS-TiO ₂ 复合半导体的合成方法	(47)
4.5.1	溶胶混合法	(47)
4.5.2	原位合成法	(47)
4.5.3	化学沉积法	(48)
4.5.4	反胶束法	(48)
4.6	反胶束法的优势及采用反胶束法合成纳米粒子	(49)
4.6.1	纳米微反应器理念	(49)
4.6.2	反胶束法的合成机理	(49)
4.6.3	反胶束体系的反应类型	(50)
4.6.4	反胶束体系的胶束尺寸计算方法	(50)

4.7 反胶束法合成 CdS - TiO ₂ 复合半导体	(51)
4.7.1 实验制备和表征	(51)
4.7.2 实验结果与讨论	(52)
4.7.3 结论	(54)
参考文献	(54)
5 非金属掺杂光催化剂	(57)
5.1 非金属离子的掺杂	(57)
5.2 氮的掺杂	(57)
5.3 硫的掺杂	(61)
5.4 卤素的掺杂	(62)
5.5 碳的掺杂	(63)
参考文献	(64)
6 光催化过程中的过渡金属离子	(66)
6.1 水溶液中的过渡金属离子对光催化体系的影响	(66)
6.1.1 水溶 Cu ²⁺ 离子对光催化体系的作用	(67)
6.1.2 水溶 Fe ³⁺ 离子对光催化体系的作用	(68)
6.1.3 水溶 Ag ⁺ 离子和 Pt ⁴⁺ 离子对光催化体系的作用	(69)
6.2 过渡金属掺杂光催化剂	(70)
6.2.1 掺杂离子的选择	(71)
6.2.2 掺杂浓度	(73)
6.2.3 掺杂离子在 TiO ₂ 中的分布形态	(74)
6.2.4 金属掺杂可见光光催化剂	(76)
6.3 Fe ³⁺ 离子掺杂 TiO ₂ 光催化剂	(76)
6.3.1 溶胶-凝胶法掺杂	(77)
6.3.2 浸渍法掺杂	(78)
6.3.3 水热法掺杂	(80)
参考文献	(82)
7 染料敏化二氧化钛光催化	(84)
7.1 激发态分子的能量耗散过程	(85)
7.2 染料/ TiO ₂ 体系的光敏化机理	(87)
7.3 太阳能电池	(89)
7.4 染料的自敏化光催化降解	(91)
7.4.1 染料的吸附和反应	(92)
7.4.2 介稳态氧中间体的检测和反应	(93)
7.4.3 双氧水的生成和反应	(94)
7.4.4 过渡金属及其离子对染料敏化光催化过程的影响	(96)
7.5 高稳定染料修饰二氧化钛	(97)
参考文献	(99)

8	分子筛中高分散催化剂的定域结构,激发态和光催化反应活性 ·····	(101)
8.1	引言	(101)
8.2	嵌入到分子筛或介孔分子筛骨架中的氧化钒、氧化钼和氧化铬催化剂	(103)
8.2.1	氧化钒(V-硅)催化剂	(103)
8.2.2	氧化钼(Mo-MCM-41)催化剂	(107)
8.2.3	氧化铬(Cr-HMS)催化剂	(111)
8.3	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的表征	(113)
8.3.1	与 H ₂ O 反应光催化还原 CO ₂	(113)
8.3.2	NO 分解为 N ₂ 和 O ₂ 的光催化反应	(118)
8.4	Cu ⁺ /ZSM-5 催化剂的制备及其对分解 NO 的光催化活性	(120)
8.4.1	Cu ⁺ /ZSM-5 型样品及催化剂的制备和它们的定域结构	(121)
8.4.2	Cu ⁺ /ZSM-5 催化剂的激发态	(122)
8.4.3	NO 与 Cu ⁺ /ZSM-5 催化剂的相互作用	(124)
8.4.4	Cu ⁺ /ZSM-5 型催化剂对分解 NO 的光催化活性	(125)
8.5	Ag ⁺ /ZSM-5 催化剂的合成和它对分解 NO 的光催化活性研究	(127)
8.5.1	Ag ⁺ /ZSM-5 催化剂的制备和它的定域结构的测定	(127)
8.5.2	Ag ⁺ /ZSM-5 催化剂的激发态及它和 NO 之间的相互作用	(128)
8.5.3	Ag ⁺ /ZSM-5 降解 NO 的光催化活性	(130)
8.5.4	在 Ag ⁺ /ZSM-5 催化剂上的光催化分解 N ₂ O 反应	(131)
8.6	镧系离子交换丝光沸石催化剂光催化降解 N ₂ O	(132)
8.7	结论	(133)
	参考文献	(134)
9	非均相光催化	(139)
9.1	简介	(139)
9.2	反应活性研究	(139)
9.2.1	官能团的转化	(139)
9.2.2	环境净化	(144)
9.3	光催化机理	(145)
9.3.1	光电化学	(145)
9.3.2	载体捕获	(146)
9.3.3	氧气阻止电子-空穴的复合	(147)
9.3.4	羟基自由基	(148)
9.3.5	吸附作用	(150)
9.3.6	兰格缪尔-欣谢尔伍德动力学	(151)
9.3.7	pH 的影响	(152)
9.3.8	温度的影响	(152)
9.3.9	敏化作用	(152)
9.4	半导体的预处理和分散	(153)
9.4.1	光催化活化半导体	(153)

9.4.2 催化剂的制备	(153)
9.4.3 表面微扰	(154)
9.5 结论	(156)
参考文献	(157)
10 二氧化钛光催化膜	(164)
10.1 前言	(164)
10.2 光催化与亲水性机理及影响因素	(164)
10.2.1 光催化与亲水性机理	(164)
10.2.2 影响光催化活性及亲水性因素	(165)
10.3 制备方法	(166)
10.3.1 改进的溶胶凝胶法	(166)
10.3.2 沉积法	(167)
10.3.3 溶剂热法	(168)
10.3.4 反胶束法	(168)
10.3.5 其他方法	(169)
10.4 薄膜改性	(169)
10.4.1 复合薄膜	(169)
10.4.2 表面处理	(170)
10.4.3 聚合物改性及碳黑造孔	(170)
10.5 应用	(170)
10.6 结论与展望	(172)
参考文献	(173)

光催化中的电子过程

1.1 引言

1972年 Fujishima 和 Honda 发现在 TiO_2 电极上光催化分解水的现象^[1], 这标志着多相光催化研究开始了一个新时代。从此以后, 化学家、物理学家和化学工程师为了阐明 TiO_2 光催化的基础过程和提高它的光催化效率而对光催化进行了详尽的研究。光催化研究的目的与能源的取代和储存密切相关^[2~6], 特别是近年来, 基于以 TiO_2 为基础的多相光催化对彻底降解受污染的空气和废水中的有机化合物有潜在应用^[7~8]。将它应用于净化环境, 已经成为多相光催化中最热门的研究领域之一。

在多相光催化系统中, 光引发的分子转换或者反应发生在催化剂表面。依据初始激发的发生位置, 光催化通常能被分成两类过程。当初始的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, 这一过程被称为催化的光反应。而初始的光激发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的分子, 这一过程称为敏化的光反应。

随着初始的激发过程而来的是电子转移和/或能量转移等失活过程。这些过程最终导致催化剂表面多相光催化过程化学反应的发生。利用在分子轨道上电子数的改变, 在激发态的一个反应中心和在基态的另一个反应中心之间不同的相互作用如图 1-1 所示。反应中心可以是分子或表面反应点。

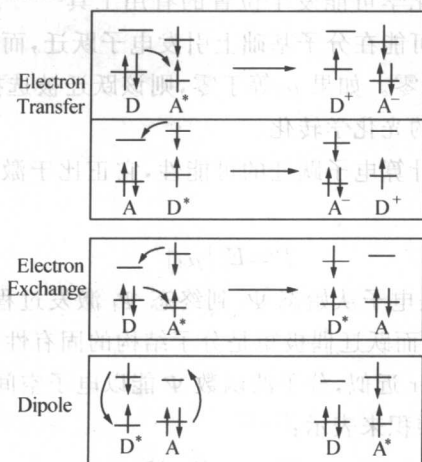


图 1-1 电子跃迁和能量跃迁过程

电子转移过程是一个单电子反应过程。在这一过程中, 一个电子从给体反应物的填充

轨道跃迁到受体反应物的空轨道。初始的激发可以发生在给体分子($D \rightarrow D^*$)或受体分子($A \rightarrow A^*$)。电子传递过程要求被占据的给体轨道和处于空的或半充满状态的受体轨道有相互交迭,其结果导致给体阳离子(D^+)和受体阴离子(A^-)离子对的形成。

能量转移过程通过电子交换和偶极-偶极相互作用而发生。这两个过程发生的机理完全不同。电子交换是通过两个独立的在各自方向上单电子转移步骤来实现的。电子转移和电子交换两者都要求相互作用的中心之间有交迭的轨道。当两个过程是热力学允许时,电子转移占主导地位,这是因为电子交换过程要求两个轨道对有相类似的交迭,而电子转移仅仅要求一个这样的交迭轨道^[9]。偶极-偶极作用通过库仑相互作用而发生。在这一作用中激发态分子的振动偶极和同一个基态分子产生共振。偶极-偶极相互作用通过电磁场实现,并不要求在相互作用的中心具有有效的轨道重叠,能够在不到 10 Å 到 100 Å 的距离范围内进行^[10](1 Å = 1×10^{-10} m)。

已存在很多关于在光催化反应中的电子转移和能量转移过程的文献。因此,对这些过程的详细描述不在本章范围内,读者可以参考一些已发表的综述文章和参考书^[11~19]。在这里我们将主要关注界面过程和总结一些可行的多相光催化原理,简单介绍在分子以及半导体底物中的电子激发过程。分别根据催化或敏化的光反应的反应机理,对被吸附分子和催化剂底物间的电子相互作用进行讨论。

1.2 分子电子激发

1.2.1 分子光谱和光化学

光催化过程涉及到初始的分子或底物吸收光子产生高活性的电子激发态。光引发的效率是由系统的光吸收特征所控制的。首先我们将讨论光子吸收产生的电子激发,然后将对半导体底物的激发带宽进行讨论,并对界面的电子转移过程进行总结。

分子电子光谱是确定光化学可能发生位置的有用工具^[11,12]。最重要的是,我们能够确定什么样的光子能量将最有可能在分子基础上引发电子跃迁,而这取决于从初始态“i”到终态“f”的跃迁偶极矩 μ_{if} 是否为零。如果 μ_{if} 等于零,则该跃迁被选择规则所禁止,它将不大可能引发涉及到这样一个跃迁的光化学转化。

用量子化学扰动理论能计算电子跃迁的可能性,它正比于激发场 E_0 丰度的平方和跃迁偶极矩 $|\mu_{if}|$ 的平方:^[20,21]

$$P \propto E_0^2 |\mu_{if}|^2 \quad (1)$$

式中, $\mu_{if} = \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle$, 是电子从始态 Ψ_i 到终态 Ψ_f 激发过程中的跃迁偶极矩。激发场能通过改变光的强度来控制,而跃迁偶极矩是分子结构的固有性质。

依据 Born - Oppenheimer 近似,分子波函数 Ψ 能以电子空间波函数 φ , 电子自旋波函数 ζ 和原子核波函数 \mathcal{S} 三者的乘积来表示:^[20,21]

$$\Psi = \varphi \cdot \zeta \cdot \mathcal{S} \quad (2)$$

因此:

$$\mu_{if} = \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_f | \mu | \varphi_i \rangle \cdot \langle \zeta_f | \zeta_i \rangle \cdot \langle \mathcal{S}_f | \mathcal{S}_i \rangle \quad (3)$$

现在跃迁偶极矩被认为是电子跃迁力矩,电子自旋波函数的交迭和原子核波函数的交迭三者的乘积。如果这三者任一为零,则跃迁偶极矩 μ_{if} 将为零,这就给出了电子激发过程的选择性原则。

电子跃迁力矩项 $\langle \varphi_f | \mu | \varphi_i \rangle$ 取决于电子的始态和终态的电子空间波函数的分配性质。通过检验空间波函数的全部对称性质^[22,23],很容易确定它的积分是否为零。当这一项为零时,跃迁偶极矩 μ_{if} 为零。所以跃迁是对称禁止的跃迁。

自旋波函数交迭积分 $\langle \zeta_f | \zeta_i \rangle$ 能用电子自旋波函数的正交性质进行计算^[20],也就是:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \quad (4)$$

式中, α 和 β 代表仅有的两种自旋构型,上旋(α),下旋(β)。电子自旋函数保持它们的正交和正常的性质,甚至在电子以不同的空间波函数表示时也是这样。利用这些性质,我们能够很容易地得出:为了保持 $\langle \zeta_f | \zeta_i \rangle$ 项不为零,原有的自旋取向 ζ_i 必须出现在最终的激发态中。所以单极-单极和多极-多极跃迁是自旋允许的,而单极-多极是自旋禁止的。除了这一原则,在包含重原子(如:Br 或 I)的复杂有机分子中其他的原则也常常存在。在这些系统中自旋轨道偶合常引发很弱的单极-多极跃迁。

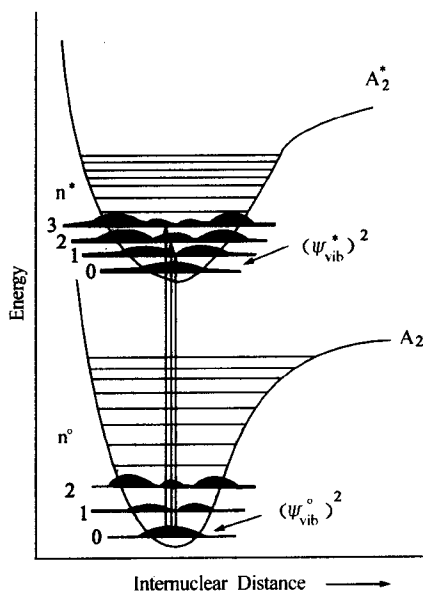


图 1-2 双原子分子的振动跃迁

在电子跃迁过程中原子核交迭积分 $\langle \zeta_f | \zeta_i \rangle$ 必须处理核运动(振动波函数)。通常,由吸收光子引发的电子跃迁比原子核运动要快得多。在跃迁时基态分子的平衡构造过程中原子核保持原来的冻结状态。这就是 Frank-Condon 原则,示意性说明见图 1-2^[21]。依据原子核波函数的始态和终态的形状和空间分布,激发态能够以不同的振动形式和旋转水平产生。然而原子核交迭积分 $\langle \zeta_f | \zeta_i \rangle$ 能被用来确定在跃迁时哪一种可能的电子激发态振动水平最有可能发生。对一个在基态和终态有着相类似的几何形状的原子核,最大的交迭发生在基态和终态的振动量子数(n^0)相同时($\Delta n=0$)。对一个在激发态拥有很大不同的均衡原子核几何形状分子来说,最大的交迭将发生在不同的振动水平。

尽管由于用来推导这些原则的分子量子化机理公式很复杂,这一选择性原则在实际中

常常被打破。但可以肯定的是,这些计算认为被禁止的跃迁是非常弱的。这些原则为我们提供了一系列的一般性原则,我们能利用它们来理解实验光化学的模式。因为由于实际上只有很少的入射光子被吸收,弱跃迁的激发态对于引发光化学反应将是低效的。然而,有一点必须阐明:如果每一个被吸收的光子能够产生一个产物分子(高量子产率),就反应本身而言将依然是具有很高量子产率的。因此,有低吸收强度的分子并不一定是差的光化学试剂。另外,下文所述的激发分子的去激发途径激发,也同样对激发的光化学效率有着决定性的影响。

1.2.2 分子的激发和失活

在图 1-3 中给出了一个分子可能的激发和失活过程的能级图。分子的基态单线态能级以 S_0 代表,它表明室温下溶液中的分子能量。分子的三种电子激发态的振动基态分别以 S_1 和 S_2 代表单线态, T_1 代表三线态。分子的激发三线态比分子的单线激发态的能量要小。对通过染料分子激发对半导体进行光敏化来讲,分子激发态的各自的能级水平是很重要的。为了简化,每一电子能级上的电子的振动能级没有在图 1-3 中表示。吸收辐射使分子从基态激发到一个激发单线态。图 1-3 示意了到第二单线态 S_2 的激发(要求比激发到 S_1 有更短的波数)。对电子激发过程的选择性原则意味着直接从单线态基态到三线态激发态的跃迁是自旋禁阻的 [$\langle \zeta_f | \zeta_i \rangle = 0$]。吸收一个光子产生激发的过程发生得非常快,约为 10^{-15} s^[24a]。失活过程则要相对慢得多。

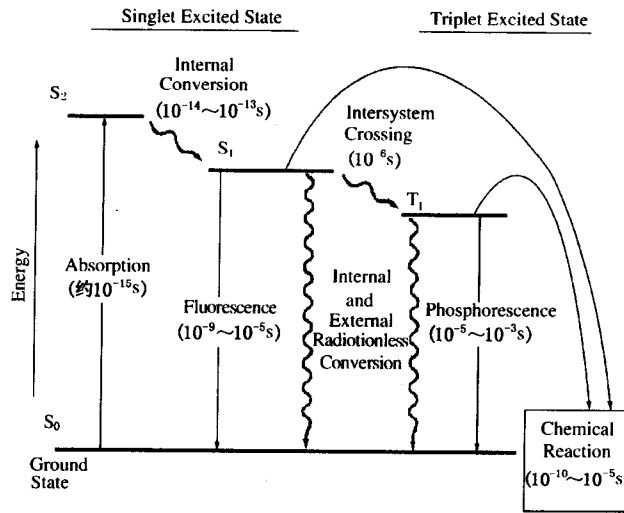


图 1-3 分子的受激和失活过程

激发分子的失活最易于走最小化寿命的路线。无论失活是通过辐射失活,如发射荧光和磷光,还是无辐射失活(以曲线表示于图 1-3 中),取决于不同失活途径之间的竞争。对于以荧光辐射去激发的激发态寿命为 10^{-9} 到 10^{-5} s^[24a]。

在分子从基态到高的未解离激发态发生后,到低激发态的无辐射内转换过程通常发生在任何的辐射发射之前^[25]。高的电子能级由于相距较近而使相互之间的振动能级发生相互交迭,因此通常可以观察到这一内转换过程。通过振动能级的交迭从 S_2 到 S_1 的跃迁过程是等能的,但是一旦跃迁发生,分子便以很快的速度产生从 S_1 电子激发的振动激发态到振动

基态的振动弛豫。因此在图 1-3 中 S_2 到 S_1 的跃迁表示了内转换过程中的能量损失。内转换过程的时间尺度为 10^{-14} 到 10^{-13} s^[24a]。像外转换一样,内转换也会在低的激发态 S_1 和 T_1 到基态 S_0 之间发生。外转换是能量传递给溶剂或溶剂分子的结果,并且通常只发生在最低激发态之间。如果存在交迭的振动能级,通过内转换到基态的失活过程就要快于荧光发射的失活过程。

图 1-3 展示了激发到有限的高的电子激发态的可能的电子跃迁过程,其他的高激发态可能涉及到一些化学变化(例如光解离),这些没有在这里表示。系间窜越是一个激发态电子的自旋改变和电子成为不成对电子的过程。在 S_1 和 T_1 激发态的系间窜越如图 1-3 所示。这一过程是振动态交迭的结果。发生这样一个过程的时间范围为 10^{-6} s^[24a]。从单线态到三线态的系统交迭一旦发生,分子随后将通过磷光辐射失活。磷光辐射过程的时间范围为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ s^[24a]。

激发单线态和三线态的弛豫也能通过激发态物种的分解生成新的化合物进行。这样的反应包括光裂解、分子内的转化以及分子间和界面的电子和能量转移。光化学反应发生的时间范围为 $10^{-12} \sim 10^{-9}$ s^[24b]。

1.3 半导体电子激发

1.3.1 带隙光激发

半导体不像金属有着连续的电子能级,而是有着空能级区域,在这一区域中没有能级供由光激发所产生的电子和空穴在固体中进行复合。从充满的价带顶端到空的导带的底端这一空的区域叫做带隙。一旦通过带隙的激发发生,就能提供纳秒级范围内^[26]的足够的寿命供电子-空穴对将电荷转移到吸附在半导体表面的物种上。如果半导体保持原样而电荷持续迁移到被吸附物质上,这一放热的过程被称之为多相光催化。

有机和无机化合物的多相光催化初始过程发生在半导体粒子内的电子-空穴对的生成中。图 1-4 中的放大部分表示了电子由于吸收一个与半导体的带隙相等或更高的能量而从价带到导带的激发。被激发后分离的电子和空穴有几种可能的失活途径,图 1-4 总结了一些电子和空穴的失活途径。

到被吸附有机/无机物或溶剂的光诱导电子转移源自于到半导体表面的电子和空穴迁移过程。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^[27]。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 1-4 中列出。

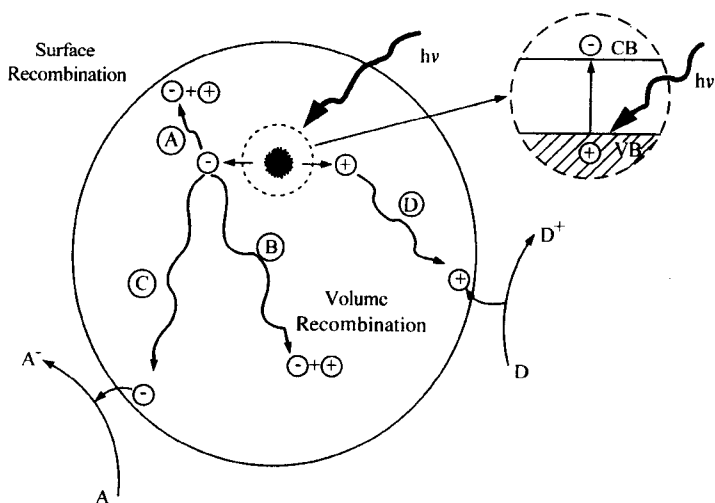


图 1-4 受光激发后电子和空穴的失活途径

光催化过程的效率是以量子产率来测定的，量子产率定义为每个吸收光子所导致的最终反应数。由于半导体表面对光的散射，所以在多相催化系统中很难测定实际的光吸收。通常是假设所有的光都被吸收，这一效率是被近似地用作量子产率。如果在光催化反应中同时有几个生成物，有时用一种主要产物的产率来测定。

为了确定效率或量子产率，必须考虑所有的电子和空穴的消耗途径。对一个理想系统的量子产率 ϕ ，通过简单的关系给出：

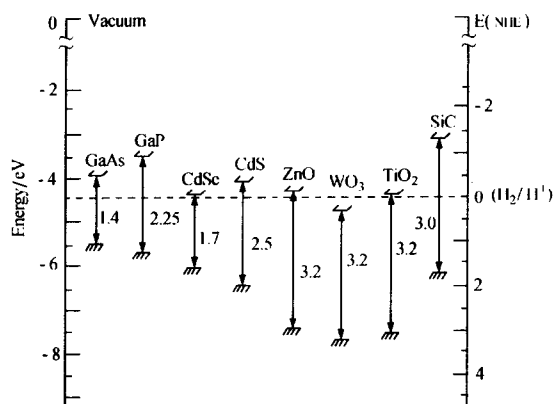
$$\phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (5)$$

ϕ 正比于电荷传递过程的速率 (k_{CT})，反比于电荷传递过程的速率 (k_{CT}) 和电子-空穴复合速率 (k_R) (体相和表面) 之和。假设产物很快扩散到溶液中，而没有电子和给体、空穴和受体复合的逆反应。如果没有复合，对于光催化过程量子产率的理想值应为 1。在这种情况下电荷转移的速率将取决于电荷载流子向表面的扩散。然而这只是一理想情况，在实际系统中复合是会发生的，电子 (n_s) 和空穴 (p_s) 的浓度也不会相等^[28]。例如，电荷载流子陷阱被用来促进电子和空穴在表面的俘获以促成一个更有效的电荷转移过程。对于在 TiO_2 上的光氧化过程，存在 $n_s > p_s$ ，因为在缺陷点电子转移到分子氧的过程相对较慢^[28]。

明显的电子和空穴复合将影响半导体光催化剂的效率。对半导体表面改性例如添加贵金属，掺杂或同其他的半导体复合将有利于降低电子和空穴的复合速率，因此有利于增加光催化过程的量子产率。

1.3.2 能带边缘位置

半导体在其表面所发生的光致电子转移到吸附物上的能力是由半导体的能带位置和吸附物的氧化还原电位所控制的。受体的相关电位值在热力学上要求在半导体的导带电位值之下 (比它更正)。而为了给出一个电子，给体的电位值要求在半导体的价带位置之上 (比它更负)。几类半导体的边缘位置如图 1-5 所示。与真空值相比的电势尺度在左边给出，与标准氢电极相比的电势尺度在右边给出。电位是从与 $pH = 1$ 的水电解液接触的平板电位上得到的。与吸附物的氧化还原电位相比，电解溶液的 pH 值影响各类半导体的能带位置。

图 1-5 各种半导体在 $\text{pH} = 1$ 的电解质水溶液中的能级

1.3.3 电荷传输陷阱

为了在光催化剂表面产生有效的电子转移过程,有必要延迟光生电子-空穴对的复合。载流子陷阱将延迟电子和空穴的复合,增加电子和空穴的分离寿命到纳秒级。在胶体和多晶催化剂的制备中,并不能产生理想的半导体晶格;相反地,表面和体相缺陷将自然而然地形成。这些缺陷关系到和半导体体相能级不同的一些电子能级,这些电子能级作为载流子陷阱帮助延迟电子和空穴的复合。

表面缺陷点的性质取决于制备的化学方法。表面陷阱的一个特殊的例子是通过加 H_2S 到镉盐溶液中得到的 CdS 胶体,拥有能够促进电荷载流子无辐射复合的表面缺陷,从而导致在半导体系统中无辐射复合占主导地位。这一胶体悬浮系统的荧光光谱仅仅在低于吸收边缘的约 0.4eV 光子的能量处出现很弱的红色荧光峰。能量的减小是由于低于导带边缘的表面能级的电荷载流子的陷阱作用。在通过加入过量的 Cd^{2+} 离子和调节溶液 pH 值为碱性的表面修饰后,可以得到发生在吸收边缘处 (2.48eV) 的大的荧光峰。表面修饰修复了缺陷位点,正是这些缺陷位点促进了电荷载流子的无辐射复合。在修饰的 CdS 出现的高荧光量子产率 (50%) 是通过体相的带隙进行电子-空穴复合的结果^[29]。

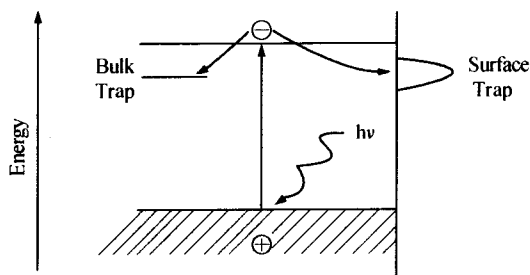


图 1-6 在表面和内部电子载流子的捕获

对半导体中的光生电子的体相和表面的陷阱能级的简要说明如图 1-6 所示。在这一图示中体相和表面陷阱的能级与正常能级相比有所降低,位于能隙之中。这些体相和表面态是定域的。被这些陷阱俘获的载流子定域在表面或体相的特定位置上。体相和表面陷阱的密度取决于陷阱和导带底部的能量差和对电子进行俘获时熵的降低。在实验中通过皮

秒激光光解二氧化钛而产生的导带电子俘获已经被观察到。俘获电子的时间分辨瞬态吸收显现出纳秒范围的寿命^[30]。价带空穴的诱捕要求 250 ns 的时间范围。在 4.2 K 的 TiO₂ 胶体的电子顺磁共振(EPR)光谱显示在半导体体相的俘获光生电子(形成 Ti³⁺ 缺陷点)的存在^[31]。吸附在 TiO₂ 表面的氧能够捕捉俘获电子和阻止 Ti³⁺ 点的形成。同样也观察到了俘获的空穴。尽管 O⁻, O₃⁻ 和 ·OH 等物质被推测存在于各种情况下,但与空穴俘获相关的确切物质目前并未确定。

1.3.4 量子尺寸效应

对金属和半导体的量子尺寸效应近来已成为一个研究的热点,有很多综述就这方面进行了探讨^[32~36]。量子尺寸效应(QSE)发生在 10~100Å 的尺寸范围内的半导体粒子(Q-粒子)上(1Å=1×10⁻¹⁰m)。当半导体粒子的尺寸可与半导体电荷载流子的德布罗意波长相当时就发生反常的现象。因此,对实验粒子 QSE 的尺寸范围取决于半导体 Q 粒子的有效质量。在 Q 粒子中产生的电子和空穴局限于小的几何维度的势阱。电子和空穴没有经历大尺寸的半导体固体材料体相的导带和价带中的电荷离域。相反,局限产生不连续的量子化的电子能级并增加半导体的带隙。这样的效应能改变物质的颜色(由于最大光吸收波的改变)和光催化性质。

近来在合成簇粒子方面的进展使得与体相性质相比较的尺寸依赖异常现象的研究变得可行^[29,33,37,38]。CdS^[29,39,40], ZnO⁴¹ 和 PbS⁴² 是在实验和理论方面研究的最详细的 Q-粒子。图 1-7 说明当粒子尺寸从 $d > 100\text{Å}$ (相当于半导体体相)降低到 d 约为 26Å (Q 粒子)时(1Å=1×10⁻¹⁰m), CdS 带隙的增加,即 CdS 有显著的量子尺寸效应发生^[39,40]。这种量子化和带隙的增加也可以在 CdS 吸收和发射光谱实验中观察到蓝移现象。带隙的能移 ΔE , 作为粒子尺寸的函数能以基于质量近似效应的三维限制模型进行预测:^{[39,40],[43~45]}

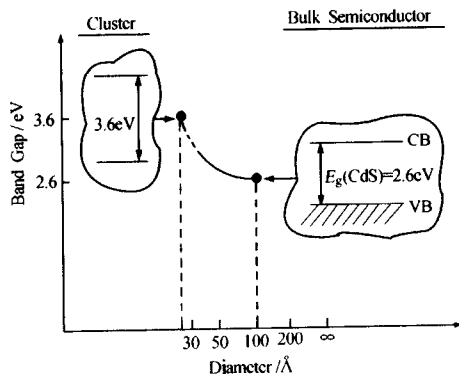


图 1-7 半导体带隙的量子尺寸效应

$$\Delta E = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{RY} \quad (6)$$

式中, R 是粒子半径, m_e^* 和 m_h^* 是电子和空穴的有效质量, ϵ 是电介质常数, E_{RY} 是有效的 Rydberg 能, 以 $e^4/2\epsilon^2 h^2 (1/m_e^* + 1/m_h^*)$ 给出。这一方程是由代表能级定域化的第一项和代表库仑引力^[39,40]的第二项以及代表相关性^[46]的第三项来表示的。 ΔE 给出了粒子带隙的蓝移并且决定粒子的跃迁能量(有效带隙)。

$$E_{TE} = \Delta E + E_g^{bulk} \quad (7)$$