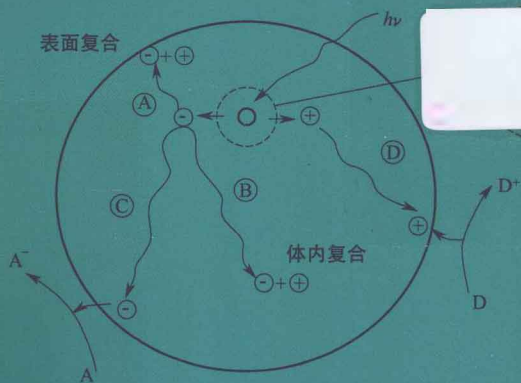
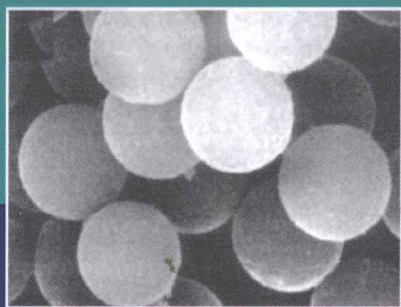
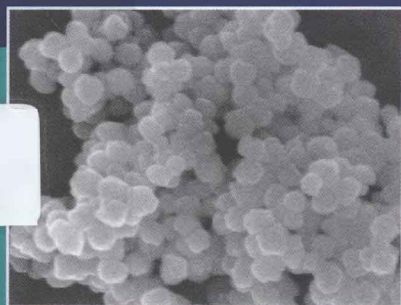
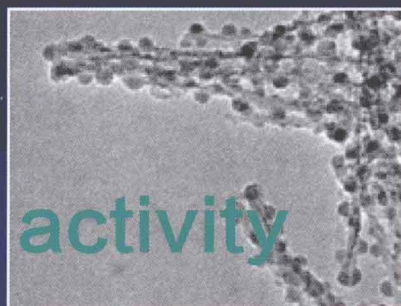


苗 慧 崔玉民 张 坤 著

二氧化钛光催化活性

The photocatalytic activity



化学工业出版社

苗 慧 崔玉民 张 坤 著

二氧化钛光催化活性

The photocatalytic activity
of titanium dioxide



化学工业出版社

· 北京 ·

光催化技术是一种新兴高效节能现代绿色环保技术,它是利用光辐射将污染物分解为无毒或毒性较低的过程。在众多的光催化剂之中, TiO_2 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒、无副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用。

本书是笔者根据多年从事 TiO_2 光催化技术科研和教学经验编写而成,全书共 7 章,分别阐述了二氧化钛光催化技术发展过程,二氧化钛光催化反应原理及半导体偶合、金属离子修饰、贵金属沉积、两种元素共同修饰二氧化钛光催化剂与其它因素对二氧化钛光催化活性影响。

本书既具有较高的理论参考价值,又有较为广泛的应用价值,它既可提供科研部门相关专业的科研人员作为学术研究参考,也可供高等院校相关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

二氧化钛光催化活性/苗慧,崔玉民,张坤著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-122-18842-7

I. ①二… II. ①苗…②崔…③张 III. ①二氧化
钛-光催化-催化活性 IV. ①O644. 11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 256565 号

责任编辑:仇志刚

装帧设计:刘丽华

责任校对:宋夏

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 10 $\frac{1}{4}$ 字数 189 千字 2014 年 1 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



世界性的环境污染与生态破坏，使人们对全新无污染的清洁生产给予极大关注。当前对化学家们的要求，大致归结为：①合理开发和利用能源；②提供性能优异的新材料；③保护环境。光催化技术是一种新兴高效节能现代绿色环保技术，光催化技术是在催化剂的作用下，利用光辐射将污染物分解为无毒或毒性较低的物质的过程。在众多的光催化剂之中， TiO_2 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒、无副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用。从1972年 Fujishima 和 Honda 发现受光照射的 TiO_2 微粒上可使水持续地发生氧化还原反应，到美国和西班牙研究者开发的悬浮 TiO_2 水处理系统；从微弱光下环境自净材料的研究和 TiO_2 双亲特性的发现，直到前不久日本学者通过 N 掺杂制备的激发波长在可见光范围内的催化剂，半导体光催化技术以其强氧化性和能利用太阳光等特点吸引着众多学者。当前，由于人们对饮用水中微污染有机物和空气中挥发性有机物等的关注，以及持久性污染物和内分泌干扰物概念的提出，具有潜在应用价值的光催化技术更加成为环境保护、化学合成和新材料等领域的研究热点。该技术具有结构简单、操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染等优点。

本著作第1章阐述了二氧化钛光催化技术发展过程；第2章主要阐述 TiO_2 光催化反应原理；第3章着重阐述半导体偶合对二氧化钛光催化活性的影响；第4章讲述金属离子修饰对二氧化钛光催化活性影响；第5章介绍贵金属沉积对二氧化钛光催化活性的影响；第6章介绍两种元素共同修饰二氧化钛光催化剂；第7章阐述其它因素对二氧化钛光催化活性影响。

本书是著者根据多年从事 TiO_2 光催化技术科研和教学经验，参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成。目前，国内关于 TiO_2 光催化方面的

专著较少见，本著作既具有较高的理论参考价值，又有较为广泛的应用价值，它既可提供科研部门相关专业的科研人员作为学术研究参考，也可供高等院校相关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书。

本专著得到安徽环境污染物降解与监测省级实验室建设经费及安徽高校省级自然科学研究重点项目（KJ2012A217），阜阳师范学院科技成果孵化基金项目（2013KJFH01），阜阳师范学院应用化学教学团队、阜阳师范学院校企合作实践教育基地建设项目共同资助，在此致以诚挚的谢意。

由于著者的学识水平所限，书中难免有不足之处，还望读者给予批评指正！

苗慧，崔玉民，张坤
2013年9月于阜阳师范学院

1 第 1 章 绪论 1

参考文献 2

2 第 2 章 光催化反应原理 3

2.1 光化学基本原理 3

2.1.1 光化学反应 3

2.1.2 电子跃迁 4

2.2 半导体光催化反应理论 6

2.2.1 半导体光催化的理论基础 6

2.2.2 光催化反应热力学分析 12

2.2.3 光催化反应动力学分析 13

2.2.4 光催化反应机理 16

参考文献 20

3 第 3 章 半导体耦合的影响 22

3.1 半导体复合类型 22

3.1.1 半导体-半导体复合 23

3.1.2 半导体-绝缘体复合 23

3.2 半导体复合方法 24

3.2.1 简单的组合 24

3.2.2 包覆型复合光催化剂 38

3.3 稀土氧化物-TiO₂ 复合光催化剂性能 46

3.3.1	常见稀土氧化物-TiO ₂ 复合光催化剂	46
3.3.2	稀土掺杂 TiO ₂ 光催化剂	47
3.3.3	稀土元素对 TiO ₂ 基光催化剂的主要影响	49
3.3.4	含有稀土元素的新型光催化剂	49
	参考文献	51

4

第 4 章 金属离子修饰二氧化钛 56

4.1	修饰离子的种类	57
4.1.1	Rh ³⁺ 修饰 TiO ₂ 复合体系	58
4.1.2	钒修饰 TiO ₂ 体系	61
4.2	掺杂离子的电荷和半径的影响	65
4.2.1	Yb 掺杂 TiO ₂ 体系	66
4.2.2	Mn 掺杂 TiO ₂ 体系	69
4.3	掺杂离子的电位的影响	74
4.3.1	钨掺杂的 TiO ₂ 体系	74
4.3.2	镧掺杂的 TiO ₂ 体系	78
4.4	掺杂离子浓度的影响	84
4.5	过渡金属掺杂 TiO ₂ 催化剂的光催化活性	85
4.6	金属离子修饰 TiO ₂ 的机理	90
4.6.1	TiO ₂ 光催化机理	90
4.6.2	离子修饰 TiO ₂ 机理	91
	参考文献	92

5

第 5 章 贵金属沉积的影响 97

5.1	贵金属负载方法	97
5.2	负载贵金属对 TiO ₂ 光催化活性的影响	97
5.3	贵金属负载作用机理	99
5.4	载 AgTiO ₂ 光催化剂	100
5.4.1	二氧化钛纳米管的 TEM 照片	100
5.4.2	二氧化钛纳米管的 XRD 图谱	101
5.4.3	二氧化钛纳米管的 EDS 谱图	101
5.4.4	紫外-可见吸收光谱	103
5.5	载 PtTiO ₂ 纳米管	108

5.5.1	形貌及晶型分析	108
5.5.2	TNTs 负载 Pt 纳米晶后的 TEM 和 HRTEM 照片	109
5.5.3	比表面积及孔径分析	110
5.5.4	吸收光谱分析	112
5.5.5	光催化性能比较	112
5.6	载 Ag、Au、Pt TiO ₂ 光催化剂	114
5.6.1	二氧化钛纳米管的 TEM 和 SEM 照片	114
5.6.2	TiO ₂ 纳米管 XRD 图	116
5.6.3	纳米管的 TEM 照片	116
5.7	载 Ag@AgCl TiO ₂ 光催化剂	117
5.7.1	TiO ₂ -NTs 的 TEM 照片	117
5.7.2	TiO ₂ -NTs 的 XRD 谱	117
5.7.3	Ag@AgCl/TiO ₂ -NTs 的 TEM 照片	119
5.7.4	TiO ₂ -NTs 负载 Ag@AgCl 前后的 Raman 光谱	120
5.7.5	Ag@AgCl/TiO ₂ -NTs 的 UV-Vis 光谱	120
	参考文献	122

6

第 6 章 两种元素共同修饰 TiO₂ 光催化剂 124

6.1	Bi 和 I 共同修饰 TiO ₂ 光催化剂	124
6.1.1	BiOI/TiO ₂ 催化剂的结构	124
6.1.2	BiOI/TiO ₂ 光催化活性	126
6.1.3	UV-Vis 分析	128
6.1.4	PL 光谱	128
6.2	La 和 Sr 共同修饰 TiO ₂ 光催化剂	130
6.2.1	催化剂结构	130
6.2.2	光催化活性	134
6.2.3	催化剂的稳定性	135
6.2.4	甲基橙溶液在纳米光催化剂表面上的吸附量	136
6.2.5	UV-Vis 分析	137
6.2.6	PL 分析	138
	参考文献	139

7

第 7 章 其它因素对 TiO₂ 光催化活性的影响 141

7.1	半导体的光敏化对 TiO ₂ 光催化活性的影响	141
-----	------------------------------------	-----

7.2 电化学辅助光催化法对光催化活性的影响	143
7.2.1 光电反应体系的影响	143
7.2.2 空气电极改性对光催化反应活性的影响	144
7.2.3 光电协同对光催化降解效果的影响	145
7.3 半导体与黏土交联对光催化反应活性的影响	147
7.4 半导体表面羟基及表面结构对光催化反应活性的影响	149
7.5 外加氧化剂和体系 pH 值对光催化反应活性的影响	150
7.6 温度和光强对光催化反应活性的影响	151
参考文献	152

第1章

绪论

资源的过度利用和大自然的严重污染，对我们的生存环境造成了巨大的威胁。近年来，光催化技术在治理环境污染领域显示出广阔的应用前景，得到广泛关注并成为研究热点之一^[1,2]。目前所开发的光催化材料主要集中在 TiO₂、ZnO 等金属氧化物，一般来说这些光催化材料具有价格低廉、反应条件温和、化学稳定性高、紫外光光催化效率高众多突出优点。但是它们可利用的光源仅限于紫外光，太阳能转换效率较低，光生电子和空穴易复合，一直制约着其光催化活性的进一步提高。所以，如何对纳米光催化材料进行改性处理，将光响应范围扩展至可见光区，以便更好地应用到实际生产和生活，成为人们研究的重点^[3,4]。

无机含氮污染物是对人体或生物危害较大的环境污染物。氮氧化物是产生光化学烟雾和引起酸雨的主要因素之一。温血动物一次射入亚硝酸盐最小致死剂量为 20mg/kg 体重^[5]，其毒性比硝酸盐（最小致死剂量为 117mg/kg）大得多，尤其其它进入人体后，在特定条件下会转化为致癌物质亚硝胺。因此对于无机含氮污染物必须加以处理。半导体光催化技术是近 30 年发展起来的新兴节能环保技术，在众多的光催化剂之中，TiO₂ 以其催化性能优良、化学性能稳定、安全无毒副作用、使用寿命长等优点而被广泛使用^[6,7]。光催化技术有以下优点：将有机污染物完全降解为 CO₂、H₂O 等，将无机污染物氧化或还原为无害物；不需要另外的电子受体（如 H₂O₂）；合适的光催化剂具有廉价、无毒、稳定及可以重复使用等优点；可以利用取之不尽的太阳能作为光源激活光催化剂。操作条件容易控制、氧化能力强、无二次污染^[8,9]。

本著作讨论了 TiO₂ 光催化技术研究现状、探讨了光催化反应机制，分析了提高光催化反应活性的途径，并讨论了影响纳米 TiO₂ 光催化活性的主要因素：一般而言，锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性高于金红石型 TiO₂；晶粒尺寸小，光生电子和空穴从 TiO₂ 体内扩散到表面的时间短，它们在 TiO₂ 体内的复合几率减小，光催化活性高；贵金属沉积可提高催化剂表面光生载流子的分离效率，有利

于生成更多的·OH；半导体耦合可提高系统的电荷分离效果，扩展对光谱吸收范围；金属离子掺入TiO₂晶格中可能引起晶格位置缺陷或改变结晶度，抑制电子与空穴的复合，延长载流子的寿命，从而使光催化性能得以改善；TiO₂表面羟基的数量直接影响光催化效率。贵金属-氧化物复合体系因具有特殊的接触界面结构及化学和电子性质而在催化反应中广泛应用。在TiO₂光催化体系中引入贵金属后，贵金属作为光生电子的接收器，可促进复合系统界面载流子的运输，使光生电子在金属表面积累，而空穴则留在TiO₂表面，降低了光生电子-空穴的复合率，提高了催化剂的光催化活性^[10~13]。

参考文献

- [1] 崔玉民. 影响纳米材料TiO₂光催化活性的因素[J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 107-111.
- [2] 崔玉民, 范少华, 苏凌浩. 功能材料二氧化钛光催化降解酸性黑染料[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(7): 625-629.
- [3] 尹霞, 向建南, 翦立新等. Fe³⁺-H 掺杂TiO₂光催化剂的制备、表征与催化性能[J]. 应用化学, 2005, 22(6): 634-637.
- [4] 崔玉民, 范少华. 复合纳米微粒Rh³⁺/TiO₂/SnO₂的合成、表征及光催化降解4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚研究[J]. 感光科学与光化学, 2003, 21(3): 161-168.
- [5] Motobe Hiroa, Ueda Kozaburo. Poisonousness of Chemical Substance [J]. Jan Appl, 1986, 84: 145-152.
- [6] 崔玉民, 单德杰, 朱亦仁. TiO₂薄膜光催化氧化I⁻的研究[J]. 无机化学学报, 2001, 17(3): 401.
- [7] 崔玉民. 采用TiO₂光催化剂对河水中污染物进行光催化降解[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2003, 24(1): 94-97.
- [8] 崔玉民, 范少华. 污水处理中光催化技术的研究现状及其发展趋势[J]. 洛阳工学院学报, 2002, 23(2): 85-89.
- [9] Zhang Y, Crittenden J C, Hand D W. The solar photocatalytic decontamination of water [J]. Chem Indus, 1994, 32(9): 714-716.
- [10] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photoch Photobio C: Photochem Revi, 2000, 1(1): 1-7.
- [11] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 193(7): 269-271.
- [12] Jianli Y, Phillip E S. Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO₂ [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(12): 3191-3194.
- [13] Mathens R W. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis [J]. Anal Chem Acta, 1990, 23(6): 3171-3177.

第2章

光催化反应原理

- 2.1 光化学基本原理
- 2.2 半导体光催化反应理论

半导体光催化反应是指半导体材料吸收外界辐射光能激发产生导带电子(e^-)和价带空穴(h^+),进而与吸附在催化剂表面上的物质发生一系列化学反应的过程。由于半导体光催化反应牵涉光化学、半导体催化原理,因而在讲述半导体光催化反应原理之前,首先要介绍光化学原理、半导体催化原理等基本知识。

2.1 光化学基本原理

2.1.1 光化学反应

第一个光化学定律——只有被吸收的光才对光化学过程是有效的,这是19世纪由Grotthus和Draper总结的第一个光化学定律。

光化学反应过程^[1]:分子、原子、自由电子或离子吸收光子而发生的化学反应,称为光化学反应。化学物种吸收光量子后可产生光化学反应的初级过程和次级过程。

初级过程包括化学物种吸收光量子形成激发态物种,其基本步骤为:



式中: A^* 为物种A的激发态; $h\nu$ 为光量子。

随后,激发态 A^* 可能发生如下几种反应:





式(2-1)为辐射跃迁,即激发态物种通过辐射荧光或磷光而失活。式(2-2)为无辐射跃迁,亦即碰撞失活。激发态物种通过与其他分子M碰撞,将能量传递给M,本身又回到基态。以上两种过程均为光物理过程。式(2-3)为光离解,即激发态物种离解成为两个或两个以上新物种。式(2-4)为A*与其他分子反应生成新的物种。这两种过程均为光化学过程。

次级过程是指在初级过程中反应物、生成物之间进一步发生的反应。如氯化氢的光化学反应过程:



式(2-5)为初级过程。式(2-6)为初级过程产生的H与HCl反应。式(2-7)为初级过程产生的Cl之间的反应,该反应必须有其他物种(如O₂或N₂等)存在下才能发生,式中用M表示。式(2-6)和式(2-7)均属次级过程,这些过程大都是放热反应。

根据光化学第一定律,首先,只有当激发态分子的能量足够使分子内的化学键断裂时,亦即光子的能量大于化学键能时,才能引起光离解反应。其次,为使分子产生有效的光化学反应,光还必须被所作用的分子吸收,即分子对某种特定波长的光要有特征吸收光谱,才能产生光化学反应。

光化当量定律:一个分子吸收一个光子而被活化,或者说分子吸收光的过程是单光子过程。它也被称为Einstein定律。这个定律基础是电子激发态分子的寿命很短,≤10⁻⁸s,在这样短的时间内,辐射强度比较弱的情况下,再吸收第二个光子的几率很小。当然若光很强,如高通量光子流的激光,即使在如此短的时间内,也可以产生多光子吸收现象,这时Einstein定律就不适用了。

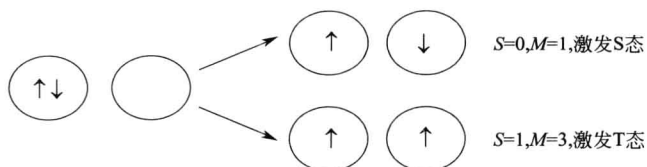
2.1.2 电子跃迁

分子吸收光子,电子跃迁至高能态,产生电子激发态分子。现在需要知道的是,电子被激发至何能态以及激发态分子的能量是多少。

电子跃迁时分子的重度M(multiplicity)起重要作用,按定义:M=2S+1,S为分子中电子的总自旋量子数,M代表分子中电子的总自旋角动量在z方向上的分量的可能值。如果分子中电子自旋都是成对的,S=0,因此,M=1,这种状态被称为单线态(singlet state)或S态。对大多数分子(O₂及S₂例外),特别是对绝大多数的有机化合物分子而言,基态分子中电子自旋是成对的,因此分子

的基态大多数为单线态或 S 态（以 S_0 表示之）。

在考虑电子跃迁时，我们只考虑激发时涉及的那一对电子，假设其它电子状态在激发时不变，这样就将出现两种可能的情况^[2,3]：



如果被激发至空轨道的电子的自旋与原先在基态轨道的方向相同，则激发态的 $S=0$, $M=1$ ，此种电子激发态仍属 S 态，按其能量的高低可以 S_1 , S_2 , ... 表示之。如果受激电子的自旋方向与原在基态的相反，产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子，则 $S=1$, $M=3$ ，此种态被称作三线态（triplet state）。因为在磁场中，分子中电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，因此，三线态是三度简并的态，以 T 表示，按能量高低可有 T_1 , T_2 , ...，等激发 T 态。

由于在三线态中，两个处于不同轨道的电子的自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而相互排斥的作用降低，所以 T 态的能量总比相应的 S 态为低（图 2-1）。

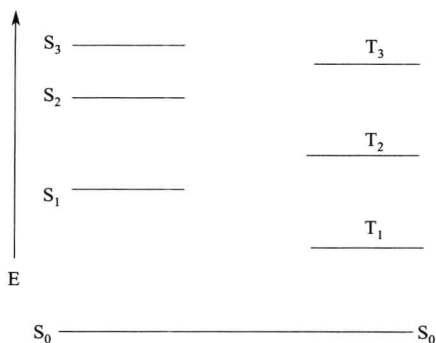


图 2-1 电子跃迁能级图

电子跃迁光谱的谱带的位置决定于电子在 n 和 m 两态间跃迁的能量差，即 $\Delta E = E_m - E_n$, $m > n$ 而谱带的强度则与许多因素有关。

光谱带的强度不同是由于电子的跃迁几率不同。高强度谱带有大的跃迁几率，这种跃迁被称为是允许的（allowed）；强度弱的谱带的跃迁几率小，这种跃迁被称为是禁阻的（forbidden）。

和其它光谱一样，在电子光谱中从理论和实验结果可以得出一些选择定则（selection rules），它告知何种跃迁是禁阻的，何者为允许的。

2.2 半导体光催化反应理论

2.2.1 半导体光催化的理论基础

(1) 半导体能带及其受光辐射时电荷分离

TiO_2 之所以能作为高活性的半导体光催化剂，是由其本身性质所决定的^[9]。半导体的能带是不叠加的，各能带分开，被价电子占有的能带称为价带（VB），它的最高能级即价带缘，其相邻的那条较高能带处于激发态，称为导带（CB），导带最低能级即为导带缘。价带缘与导带缘之间有一能量间隙为 E_g （ TiO_2 的 $E_g = 3.2\text{eV}$ ）的禁带（如图 2-2 所示）。

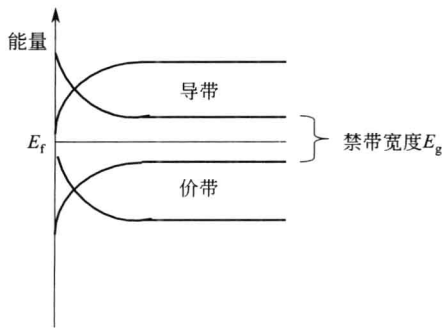


图 2-2 半导体表面电荷与能带弯曲

当半导体光催化剂（如 TiO_2 等）受到能量大于禁带宽度（ E_g ）的光照射时，其价带上的电子（ e^- ）受到激发，越过禁带进入导带，在价带留下带正电的空穴（ h^+ ）。光生空穴具有强氧化性，光生电子具有强还原性，二者可形成氧化还原体系。当光生电子-空穴对在离半导体表面足够近时，载流子向表面移动到达表面，活泼的空穴、电子都有能力氧化和还原吸附在表面上的物质。当半导体表面吸附杂质电荷时，表面附近的能带弯曲，相当于费米能级（ E_f ）移动，从而影响半导体催化剂性能，如上图 2-2 所示。同时，存在电子与空穴的复合，所以，只有抑制电子与空穴的复合，才能提高光催化效率。通过俘获剂可抑制其复合，光致电子的俘获剂是溶解 O_2 ，光致空穴的俘获剂是 OH^- 和 H_2O 。受光照时半导体电子和空穴的变化见图 2-3 所示^[5]。

(2) 常见半导体光催化剂能级

半导体光催化剂进行光诱导所产生的电子向吸附在其表面物中转移的能力取决于半导体的禁带宽度及所吸附物种的氧化还原电位。从热力学方面考虑，电子

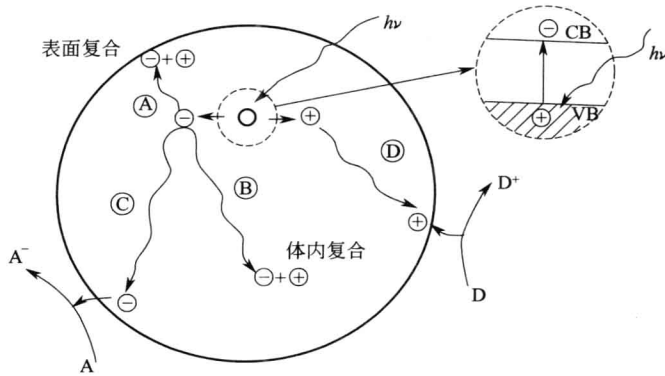


图 2-3 受光照时半导体电子和空穴的变化

接受体的电势能级要比半导体导带位能更正些；为了使价带给出电子产生空穴，电子给予体的电势能级要比半导体价带位能更负些。

图 2-4 给出常见半导体导带和价带的位置^[7]，左边纵坐标是相对于真空能级的内能，右边纵坐标是相对于标准氢电极的内能（NHE）。其导带和价带的位置是在电解质溶液 pH=1 的条件下给出的。各种半导体相对于吸附质氧化还原电位导带和价带的位置是受电解质溶液 pH 影响的。

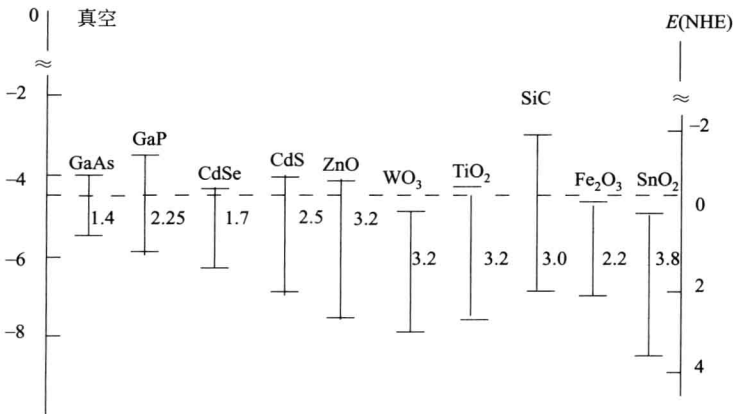


图 2-4 常见半导体在 pH=1 时导带和价带的位置

(3) 电荷载体陷阱

为了在半导体表面上进行有效的电荷转移，必须延缓光生电子和空穴的复合。电荷载体陷阱能抑制电子和空穴的复合，并使电子和空穴分离寿命延长几分之一纳秒。在制备胶体和多晶光催化剂过程中，不希望产生理想的半导体结晶晶格，相反，半导体催化剂表面凹陷及颗粒不规则性自然产生。这种不规则性与表

面电子所处的状态有关，而电子所处状态在能量上与颗粒半导体所提供的能带不同。电荷载体陷阱捕获电子，从而抑制了电子与空穴的复合。

半导体催化剂表面缺陷位置取决于化学制备方法，列举一个表面陷阱所起作用的特殊例子，将 H_2S 溶液加入 Cd^{2+} 溶液中所生成的 CdS 胶体具有表面缺陷部位，其缺陷部位促使电荷载体的无辐射复合，这种无辐射复合过程在半导体体系中起支配作用，对该 CdS 胶体悬浊液进行荧光分析发现，在吸收界限以下，在对应光能为 0.4eV 处产生一个非常弱的红色的荧光屏峰，其能量的降低是由于表面电荷载体陷阱能级在导带以下所致。通过向基础溶液中加入过量的 Cd^{2+} 及调整 pH 方式对 CdS 胶体表面进行修饰后，在吸收界限处 (2.48eV) 产生荧光的最大值。表面修饰阻碍缺陷部位，促使电荷载体的无辐射复合。关于修饰后 CdS 对荧光的吸收具有高的量子产率是由于电子和空穴穿越带间隙复合的结果^[8]。

图 2-5 简化地说明了半导体内光生电子的载体陷阱及表面陷阱。在这个图中，载体和表面状态陷阱的能级在半导体带间隙之内。这些表面和载体状态具有确定位置，陷入这些状态的电荷载体位于表面上或载体状态的部分区域。载体和表面陷阱的数量取决于陷阱和导带底边沿的能量差，并且，当电子进入陷阱后其熵减小。实验证明导带电子的陷阱是由激光照射 TiO_2 胶体产生的捕获电子的短暂吸附证明电子与空穴分离寿命在纳秒范围内^[9]。价带空穴捕获需要平均时间为 250ns ，从电子顺磁性共振光谱实验说明胶体 TiO_2 在 4.2K 时俘获光生电子（形成 Ti^{3+} 缺陷位置）^[10]。吸附在 TiO_2 表面上的 O_2 捕获陷阱电子并抑制 Ti^{3+} 缺陷的形成，并且也观察到俘获空穴，虽然 O 、 O_3 、 $\cdot\text{OH}$ 在各种情况下都存在，但是与俘获空穴相联系的准确物种尚未测定。

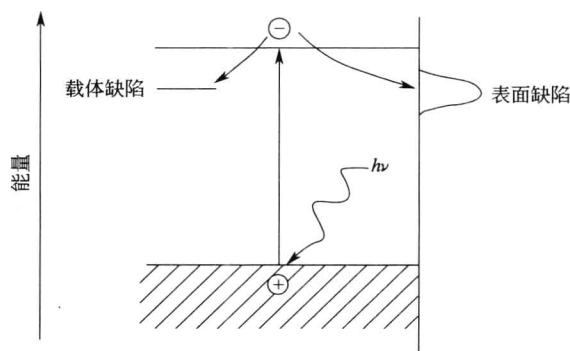


图 2-5 半导体表面陷阱和颗粒电子载体陷阱

(4) 带弯曲和肖特基势垒的形成

在半导体与另一相（如液相、气相或金属）发生作用后，必然产生电荷的重