

黄显怀 唐玉朝 著

环境

污染控制与理论研究文丛

TiO₂ GUANGCUIHUA

TiO₂



光催化技术及其在环境领域的应用
JISHU JIQI ZAI HUANJING LINGYU DE YINGYONG

合肥工业大学出版社

013069172

0644.1

10



环境污染防治与理论研究的文丛

TiO₂ 光催化技术及其在环境领域的应用

黄显怀 唐玉朝 著



北航

C1676341

合肥工业大学出版社

0644.1

10

010300010

从大... 科学出版社

图书在版编目(CIP)数据

TiO₂ 光催化技术及其在环境领域的应用/黄显怀,唐玉朝著. —合肥:合肥工业大学出版社,2013.3

ISBN 978-7-5650-1359-1

I. ①T… II. ①黄…②唐… III. ①二氧化钛—光催化—应用—环境保护—研究 IV. ①X②0644.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 118936 号

著 黄显怀 唐玉朝



TiO₂ 光催化技术及其在环境领域的应用

黄显怀 唐玉朝 著

责任编辑 张择瑞

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2013 年 3 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2013 年 3 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1010 毫米 1/16
电 话	综合图书编辑部:0551-62903204	印 张	16.5
	市 场 营 销 部:0551-62903198	字 数	323 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	中国科学技术大学印刷厂
E-mail	hfutpress@163.com	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-1359-1

定价: 35.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

合肥工业大学出版社

前 言

自然界中有一部分近紫外光(290~400nm)极易被有机污染物吸收,在活性物质存在时会发生强烈的光化学反应,进而降解有机污染物。半导体光催化剂受光激发产生电子-空穴对,经过一系列研究人们对污染物的氧化还原机理已有共识。 TiO_2 由于具有较深的价带能级,化学稳定性高、耐腐蚀性强、价格低廉等优点,被认为是最具有实用化前景的光催化剂。 TiO_2 光生空穴的氧化电位以标准氢电位计为3.0~3.2V,比臭氧的2.07V和氯气的1.36V高很多,具有很强的氧化性。高活性的光生空穴具有很强的氧化能力,可以与吸附在半导体表面的 OH^- 和 H_2O 发生作用,生成具有强氧化性的 $\text{HO}\cdot$,能氧化大多数的有机污染物及部分无机污染物。同时,空穴本身也可夺取吸附在半导体表面的有机污染物中的电子,使原本不吸收光的物质被直接氧化分解。

在过去40余年里,国内外科技工作者对基于 TiO_2 的光催化反应开展了大量研究,探索了其在环境保护领域的应用价值,包括污水处理、饮用水水质改善、大气污染物控制、室内空气净化等方面,此外在催化水分解制备氢能源、有机合成、疾病治疗医学等诸多方面也开展研究,取得了很多有意义的研究成果。但从提高光催化效率和太阳光的利用率来看,存在以下主要缺陷:半导体的光吸收波长范围狭窄,主要在紫外区,利用太阳光的比例低;半导体载流子的复合率很高,量子效率较低。因此,从半导体的光催化特性被发现起,就开始对半导体光催化剂进行改性研究。改性的目的和作用包括提高激发电荷分离,抑制载流子复合以提高量子效率;扩展光波范围,利用可见光能;改变产物选择性或产率;提高光催化材料稳定性等。

本书总结了作者十余年来在 TiO_2 光催化反应机理、掺杂催化剂制备与表征、光催化降解有机污染物、光催化反应动力学、催化剂的失活与中毒等方面的研究成果,介绍了 TiO_2 光催化技术在环境领域的应用,为科技工作者的科学研究和工程

实践提供了有益的借鉴。

本书出版得到了安徽建筑大学专著出版基金、国家留学回国人员科技基金、国家自然科学基金、安徽省国际科技合作项目等资金支持,也得到了水污染控制与废水资源化安徽省重点实验室开放基金支持。

合肥工业大学出版社社长李克明、总编张和平、副社长朱移山和编辑张择瑞对该书的出版付出了大量心血,在此一并表示感谢!

由于作者学术水平和研究实践经验有限,书中不足之处和错误在所难免,敬请专家和广大读者批评指正。

作者

2013年2月

目 录

第一章 TiO_2 光催化反应机理	(1)
第一节 TiO_2 光催化反应机理概述	(2)
第二节 TiO_2 光催化剂制备与掺杂改性	(11)
第三节 TiO_2 光催化剂失活机理	(36)
小 结	(45)
参考文献	(46)
第二章 N 掺杂 TiO_2 的制备与光催化活性	(63)
第一节 水解法制备 N/ TiO_2 光催化剂	(63)
第二节 机械化学法制备 N/ TiO_2 光催化剂	(73)
第三节 氨还原法制备 N/ TiO_2 光催化剂	(86)
第四节 尿素还原法制备 N/ TiO_2 光催化剂	(94)
第五节 水热法制备 N/ TiO_2 光催化剂	(103)
第六节 N/ TiO_2 掺杂机制及可见光吸收研究	(108)
小 结	(132)
参考文献	(132)
第三章 TiO_2 光催化反应降解有机物	(136)
第一节 降解模型有机污染物效率	(136)
第二节 TiO_2 光催化降解有机物机理分析	(141)
第三节 TiO_2 光催化降解有机物自由基机理	(150)
第四节 TiO_2 光催化氧化有机物的降解途径研究 ——以硝基苯为例	(165)

小 结	(171)
参考文献	(172)
第四章 TiO ₂ 光催化反应动力学	(176)
第一节 TiO ₂ 光催化反应动力学理论	(176)
第二节 TiO ₂ 光催化脱色染料动力学	(178)
第三节 TiO ₂ 光催化动力学模型分析	(187)
小 结	(202)
参考文献	(203)
第五章 TiO ₂ 光催化剂失活研究	(210)
第一节 无机离子对 TiO ₂ /SiO ₂ 光催化降解染料的影响	(210)
第二节 无机离子对 TiO ₂ (P-25)光催化降解酸性红 B 的影响	(222)
第三节 不同反应条件下无机离子对染料光催化降解的影响	(229)
小 结	(239)
参考文献	(239)
第六章 TiO ₂ 光催化技术在环境领域的应用	(242)
小 结	(252)
参考文献	(252)

第一章 TiO₂光催化反应机理

在人类面临的众多环境问题中,污水中生物难降解有机污染物的处理是一个难题。此类污染物由于难以用生物方法去除,而排放到环境中会对环境产生很大危害作用,所以人们一直寻求新的方法来解决这个问题。高级氧化技术是基于在反应过程中形成具有强氧化能力的自由基(尤其是羟基自由基)对污染物进行分解。由于自由基的氧化能力非常强,可以将各种有机物无选择性氧化分解,所以高级氧化技术特别适合于对含难降解有机物的污水进行处理。光催化方法作为高级氧化技术的一种,是利用光反应过程中形成羟基自由基将有机污染物氧化为 H₂O、CO₂ 等小分子。光催化技术能处理多种污染物,适用范围广。此外,光催化反应还具有反应条件温和,反应设备简单,二次污染小甚至无二次污染,反应条件易于操作控制,对低浓度污染物也有很好的去除效果,反应过程同时可实现杀菌和消毒,具有催化材料易得等优点。尽管运行成本较高,但若实现太阳光为反应光源,其运行成本完全可接受,是一种非常具有前途的污染治理技术,因而近年来受到广泛关注。

TiO₂ 由于具有化学性能稳定、价格低廉等优点,所以被认为是最具有实用化前景的光催化剂(Fujishima, 2000; 韩世同, 2003; Anpo, 2003; Marc, 2004; 唐玉朝, 2005; Huang, 2008)。在过去的 40 余年里,国内外许多科技工作者对基于 TiO₂ 的光催化反应展开了大量研究,探索了其在污水处理、饮用水净化、大气污染物控制、室内空气净化、催化水分解制备氢能源、疾病治疗医学等诸多领域的应用价值,并取得了很多有意义的研究成果。

但是,作为一种 n 型半导体,其较大的带隙能(金红石型 3.0eV,锐钛矿型 3.2eV)使得只有 375nm 以下的紫外光才能有效激发其价带电子跃迁到导带,对太阳能的利用率仅仅为 3%~5%左右(Wilke, 1999; Xu, 2002),制约了该项技术在实际工程中的应用。为了扩展 TiO₂ 的响应波长以利用太阳光,人们研究了对 TiO₂ 进行掺杂改性以提高其对可见光的利用。早期人们探索了以金属元素、金属氧化物掺杂或复合改性 TiO₂ 光催化剂(Kwon, 2000; Ranjit, 2001; Paola, 2002; 闰鹏飞, 2002; Hu, 2003; Arabatzis, 2003; 栾勇, 2004),并取得了有意义的进展,但是金属元

素掺杂常常会具有热不稳定性、容易成为载流子复合中心等缺点(Choi,1994)。

2001年,Asahi等(Asahi,2001)首次通过理论计算证明以非金属元素掺杂改性的可行性,认为掺杂使得TiO₂具有可见光催化活性,需满足下列要求:①掺杂应该在TiO₂带隙中形成能够吸收可见光的能级;②导带最小能级(conduction band minimum,CBM)(包括杂质能级),应高于TiO₂导带最小能级或高于H₂/H₂O电位,以保证其光还原活性;③形成的带隙能级应该与TiO₂能级有足够的重叠,以保证光激发载流子在其寿命内传递到达催化剂表面的活性位置。作者采用全势线性缀加平面波(full-potential linearized augmented plane wave,FLAPW)方法在局域密度近似(local density approximation,LDA)框架内计算了N、C、F、P和S等元素替代锐钛矿TiO₂后的态密度(densities of states,DOSs),结果表明:N元素掺杂是最有效的。自Asahi的开创性工作以来,国内外对非金属元素掺杂改性的研究形成了新的热点,主要研究了N(Burda,2003;Irie,2003;Diwald,2004;Chen X B,2004;Lin,2005;Huang,2005;Joung,2006;Guo,2007;Lee,2009;Wang,2009;Wu,2010;Zhang,2010)、C(Khan,2002;Tryba,2004;Neumann,2005;Ren,2007;Xiao,2008)、F(Yamaki,2003;Shon,2005;Li D,2005)、S(Umebayashi,2002;Yu,2005)、B(Chen D M,2006;In,2007;Li Y X,2008;Gopal,2008)等元素掺杂改性TiO₂光催化剂,对非金属掺杂的机理以及非金属掺杂对可见光响应的机理也进行了研究。

作为多相催化反应的催化剂,TiO₂在实际环境污染物的处理过程中会遇到催化剂失活的问题,催化剂的活性及寿命是影响光催化能否实用化的关键因素,因而探索TiO₂催化剂的失活是TiO₂光催化实际环境应用的前提,而这方面的研究目前还相对较少。根据多年来文献报道的结果,本章对TiO₂光催化反应机制详细地进行介绍,并探讨了TiO₂光催化剂的结构与活性的关系、TiO₂催化剂的制备以及催化剂失活、掺杂改性TiO₂光催化剂的活性,重点是研究较多的非金属掺杂改性TiO₂问题等。

第一节 TiO₂光催化反应机理概述

一、光催化反应基本途径

半导体粒子具有能带结构,一般由填满电子的低能价带(valence band)和空的高能导带(conduction band)构成,价带和导带之间存在禁带。当用能量等于或大于禁带宽度(或称带隙)的光照射半导体时,价带上的电子(e⁻)被激发跃迁至导带,在价带上产生相应的空穴(h⁺),电子-空穴对能够在电场作用下分离、迁移到粒子

表面。光生空穴有很强的得电子能力,具有强氧化性,可夺取半导体颗粒表面被吸附物质或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被活化氧化,电子受体通过接受表面的电子而被还原(Marc,2004;胡春,1995)。TiO₂能带结构及其光催化作用机理分别如图 1-1 和图 1-2 所示。

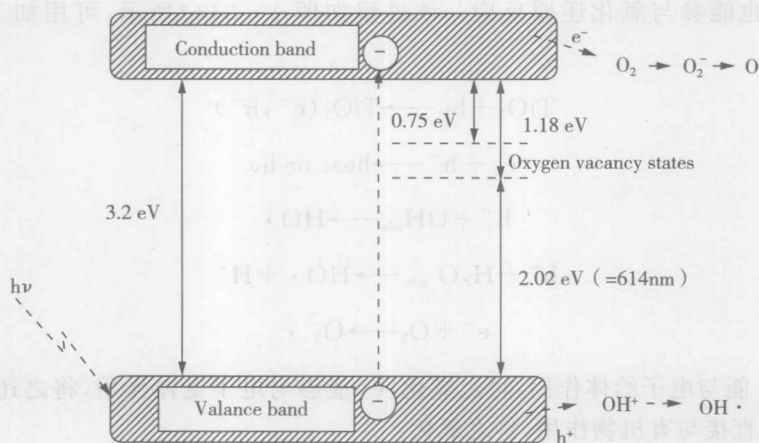


图 1-1 具有氧空位的锐钛矿型 TiO₂ 能带结构模型
(半导体材料中,导带与价带和电子-空穴对作用)

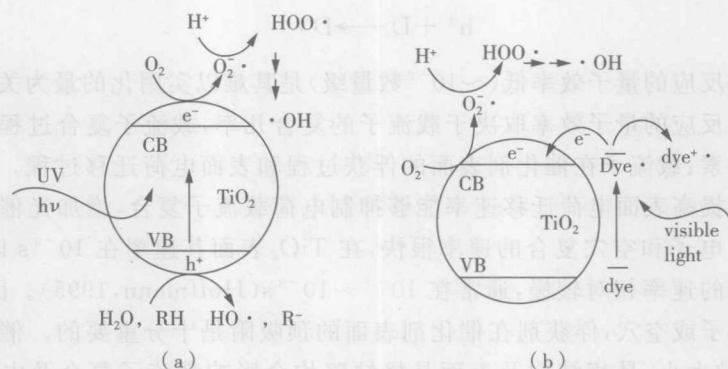
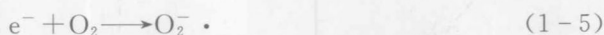
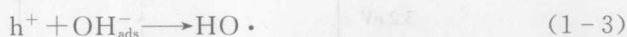
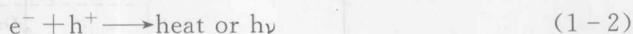
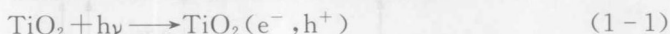


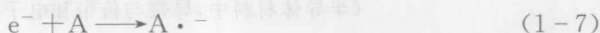
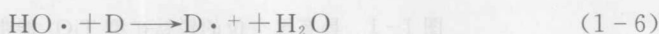
图 1-2 半导体 TiO₂ 光催化氧化反应机理示意图
(a)直接激发;(b)敏化反应

当能量大于 TiO₂ 禁带宽度的光照射半导体时,光激发电子跃迁到导带,形成导带电子(e⁻),同时在价带留下空穴(h⁺)。由于半导体能带的不连续性,电子和空穴的寿命较长,它们能够在电场作用下或通过扩散的方式运动,与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化还原反应,或者被表面晶格缺陷俘获。空穴和

电子在催化剂粒子内部或表面也可能直接复合。空穴能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH⁻ 或 H₂O 发生作用生成 HO·。HO· 是一种活性很高的粒子,能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化,通常认为 HO· 是光催化反应体系中主要的氧化剂。光生电子也能够与 O₂ 发生作用生成 HO₂· 和 O₂⁻· 等活性氧类,这些活性氧自由基也能参与氧化还原反应。该过程如图 1-2(a) 所示,可用如下反应式表示:



HO· 能与电子给体作用,将之氧化;e⁻ 能够与电子受体作用,将之还原;同时 h⁺ 也能够直接与有机物作用,将之氧化:

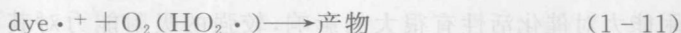
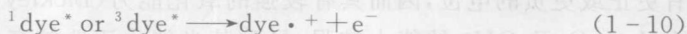
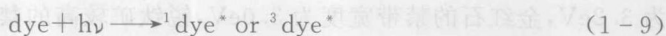


光催化反应的量子效率低(~10⁻²数量级)是其难以实用化的最为关键因素之一。光催化反应的量子效率取决于载流子的复合几率,载流子复合过程则主要取决于两个因素:载流子在催化剂表面的俘获过程和表面电荷迁移过程。增加载流子的俘获或提高表面电荷迁移速率能够抑制电荷载流子复合,增加光催化反应的量子效率。电子和空穴复合的速率很快,在 TiO₂ 表面其速率在 10⁻⁹s 以内,而载流子被俘获的速率相对较慢,通常在 10⁻⁷~10⁻⁸s(Hoffmann,1995)。因此,为了有效俘获电子或空穴,俘获剂在催化剂表面的预吸附是十分重要的。催化剂的表面形态、晶粒大小、晶相结构及表面晶格缺陷均会影响载流子复合及电荷迁移过程。如果反应液中存在一些电子受体能够及时与电子作用,通常能够抑制电子空穴的复合,如 Elmorsi 等(2000)发现溶液中含 10⁻³M 的 Ag⁺ 时,其光催化效率提高,原因在于 Ag⁺ 作为电子受体与电子反应生成金属银,从而减少了空穴-电子对复合的几率。尽管通常认为电子被俘获的过程相对于载流子复合过程要慢得多,但 Joseph(1998)等人发现当光强很弱时,在 ns 时间范围内电子吸收谱主要取决于电子在催化剂表面的俘获,而 fs 到 ps 范围以及 ms 以上时电子吸收谱则取决于载流子的复合,即在 ns 时间尺度电子被俘获的过程相对于电子-空穴复合的过程更

具有优势,如果没有空穴俘获剂的存在,数 ms 后仍能测到电子的存在。光催化氧化反应体系的主要氧化剂究竟是 HO· 还是空穴,一直存在争论,许多学者认为 HO· 起主要作用(Turchi, 1990; Sun, 1996; Schwarz, 1997)。ESR 研究结果证实了光催化反应中 HO· 及一些活性氧自由基的存在(Noda, 1993), Mao(1991)等则证实了氯乙烷的降解速率限制步骤是 HO· 对 C—H 键的攻击过程。但空穴对有机物的直接氧化作用在适当的情形下也非常重要,特别是一些气相反应,空穴的直接氧化可能是其反应的主要途径。不同情形下,空穴与羟基自由基能够同时作用,有时溶液的 pH 值也决定了是羟基自由基还是空穴起主要作用(Sun, 1995)。Assabane(2000)等研究 1,2,4 三羧基安息香酸光催化降解时则认为羟基自由基与空穴的作用是一个互相竞争的过程;但是也有许多学者认为空穴的作用更为重要(Carrway, 1994),如 Ishibashi 和 Fujishima(2000)等通过测定反应过程中 HO· 和空穴的量子产率来推测它们在反应中所起的作用,结果发现:HO· 的产率为 7×10^{-5} ,空穴的产率为 5.7×10^{-2} ,由此认为空穴是光催化反应的主要物质。

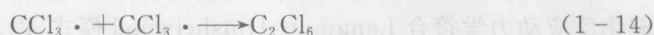
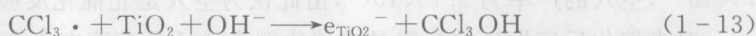
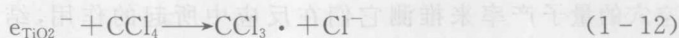
对光催化反应发生的位置是在催化剂表面还是溶液中也存在争论。从许多光催化反应动力学符合 Langmuir-Hinshelwood 模式,以及反应物在催化剂表面的吸附符合 Langmuir 等温式来看,更有理由认为反应发生在催化剂的表面位置(Elmorsi, 2000)。但由于电子受体只有在吸附发生后才能有效与电子作用而抑制载流子复合,那么反应动力学符合 L-H 模式只能说明 HO· 的生成速率与表面吸附的相关性,而不能充分说明其反应发生的位置在催化剂表面与否。Turchi (1990)等则观察到 HO· 在溶液中能扩散几个埃的距离,如果反应的确是由 HO· 而不是空穴起决定作用,那么反应的位置应该是在催化剂表面及近表面的溶液附近。Yang(2000)等则由反应物吸附从 50% 下降到近于 0% 而总反应速率只降了一部分,提出有两条互相独立的反应路径:一为表面反应,另一为溶液反应。

对于染料类化合物,还存在由可见光激发而降解的另一条途径,其反应机理与上述有所不同。在可见光的照射下,染料化合物吸收光子形成激发单重态($^1\text{dye}^*$)或激发三重态($^3\text{dye}^*$),激发态的染料分子能够向 TiO₂ 导带注入一个电子而自身生成正碳自由基。注入导带的电子与吸附在 TiO₂ 表面的 O₂ 作用后形成 O₂⁻·,并进一步形成 HO₂· 等活性氧自由基。这些活性氧类进攻染料正碳自由基,形成羟基化产物,再经一系列氧化还原反应最终生成 CO₂、H₂O 等无机小分子。该过程见图 1-2(b),反应示意如下:



Zhao J(1998)和 Liu G(1999,2000)等对罗丹明 B 等多种染料化合物进行一系列研究后证实了这一过程。他们用 Pyrex 玻璃滤去 470nm 以下的光为反应光源,由于 470nm 以上的光不能使 TiO₂激发,这样确保反应的完成不是通过 TiO₂直接激发来进行的。他们还发现,当染料褪色以后,即使继续光照,溶液的 COD 也不再降低,由此进一步证明了光降解过程确实是由发色基团对可见光的吸收引起的。Vinodgopal(1996)对染料 AO7 研究后,对其降解提出与此一致的观点。染料化合物对可见光的这种响应特性,可以用来延长催化剂的响应波长。

Johannes(1999)等报道了光催化反应中光生电子的链式反应机理。他们发现在光催化对 CCl₄的脱 Cl 反应过程中,如果没有甲醇作为 HO·的猝灭剂,生成 Cl⁻的量子效率非常低,而甲醇浓度在 0.2~12M 的范围时,其量子效率达 6 左右,由此提出如下反应机理:



在没有 HO·猝灭剂时,式(1-12)反应不足以与载流子复合过程竞争,当用甲醇猝灭 HO·后,由以上反应所引发的链式反应使得生成 Cl⁻量子效率远远比一般的光催化反应量子效率高。

二、TiO₂光催化剂结构与活性

通常 TiO₂有三种晶型:锐钛矿(anatase)、金红石(rutile)和板钛矿(brookite)。通常认为锐钛矿是活性最高的一种晶型,其次是金红石型,而板钛矿和无定型 TiO₂没有明显的光催化活性(Tanaka,1991)。锐钛矿和金红石晶型结构均可用互相连接的 TiO₂八面体表示(图 1-3),两者的差别在于八面体的畸变程度和八面体的连接方式不同:金红石型的八面体不规则,微显斜方晶;锐钛矿呈明显的斜方晶畸变,对称性低于前者(Linsebigler,1995;沈伟初,1998)。金红石 TiO₂中的每个八面体与周围 10 个八面体相连,而锐钛矿 TiO₂中的每个八面体与周围 8 个八面体相连,锐钛矿 TiO₂的 Ti—Ti 键长比金红石大,而 Ti—O 键比金红石小。锐钛矿的带隙略高于金红石型,稳定性比金红石差,金红石型对 O₂的吸附能力比锐钛矿差(沈伟初,1998)。锐钛矿表现出高的活性有以下几个原因:①锐钛矿的禁带宽度为 3.2eV,金红石的禁带宽度为 3.0eV,锐钛矿较高的禁带宽度使其电子空穴对具有更正或更负的电位,因而具有较强的氧化能力(Bickley,1991);②锐钛矿表面吸附 H₂O、O₂及 OH⁻的能力较强,导致其光催化活性较高,在光催化反应中表面吸附能力对催化活性有很大的影响,较强的吸附能力对其活性有利;③在结晶过程

中,锐钛矿晶粒通常具有较小的尺寸及较大的比表面,对光催化反应有利。

但是,简单地认为锐钛矿比金红石活性高可能是不严谨的,它们的活性也受其晶化过程的一些因素影响。在同等条件下无定型 TiO₂ 结晶成型时,金红石通常容易形成大的晶粒以及较差的吸附性能,由此导致金红石的活性较低;如果在结晶时能保持与锐钛矿同样的晶粒尺寸及表面性质,金红石活性也较高。如 Lee(1999)等发现用脉冲激光照射锐钛矿 TiO₂,由于晶体内部产生高温使得晶粒向金红石相转变,相转变的过程中比表面积和晶粒尺寸保持不变,此法制出的金红石型催化剂表现出相当高的活性。Tsai(1997)等采用不同方法制备锐钛矿和金红石型 TiO₂ 光催化降解含酚溶液,结果表明 TiO₂ 活性与制备方法 & 煅烧温度有关,在一定条件下,金红石型 TiO₂ 表现出很高的光催化活性,该结果主要取决于金红石表面存在大量的羟基。由此可见,无论是锐钛矿还是金红石型 TiO₂,它们都可能具有较高的活性,而活性的高低则主要取决于晶粒的表面性质及尺寸大小等因素。板钛矿是一种很少有人关注的晶型,Ovenstone(2001)报道在锐钛矿晶粒中若混有少量的板钛矿会造成催化剂活性显著下降,原因是在两种晶相的表面形成复合中心。

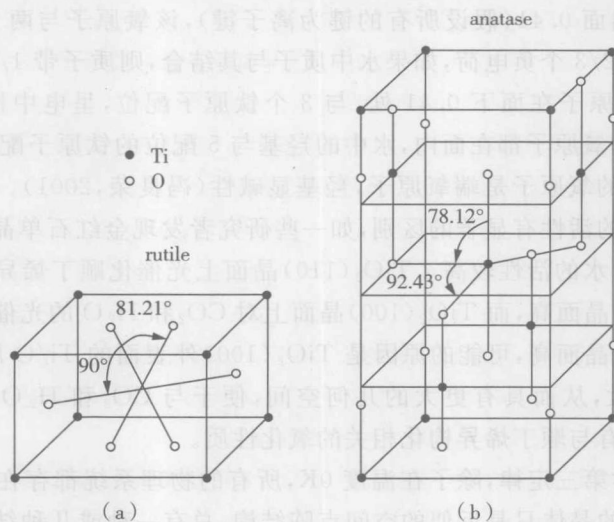


图 1-3 TiO₂ 两种晶型结构图

(a) 金红石; (b) 锐钛矿

研究表明,由锐钛矿和金红石以适当比例组成的混晶通常比由单一晶体的活性高。混合晶体表现出更高的活性是因为结晶过程中,在锐钛矿表面形成薄的金红石层,通过金红石层能有效地提高锐钛矿晶型中电子-空穴分离效率(称为混晶效应)。Bacsa(1998)等人通过实验发现 100% 的锐钛矿与 100% 的金红石活性同样不高,而不同比例的二者混合体却表现出比纯的锐钛矿或金红石更高的活性,尤

以 30% 金红石和 70% 锐钛矿组成的混合晶型活性最高,由此可见两种晶型的确具有一定的协同效应。高活性光催化剂 P-25 也是由两种晶型混合组成,而不是纯的锐钛矿。

Ohno(2001)等报道,TiO₂不同晶型的活性还与电子受体有关:以 O₂为电子受体时,锐钛矿的活性很高而金红石的活性低;而以 Fe³⁺为电子受体时,金红石表现出更高的活性。他们在反应中用氟化氢将锐钛矿溶解去除,通过 2-丙酮的光催化降解得出此结论。由于 O₂作为电子受体在光催化反应中对催化材料的性质非常敏感,而金红石的表面结构或其较低的导带能势可能是其对 O₂传输电子效率低的原因。由于多数学者研究光催化反应时以 O₂作为电子受体,而金红石型以 O₂为电子受体时表现出较低的活性,这也是金红石在光催化反应中常常被认为活性较低的一个原因。

在 TiO₂不同的晶面上,物质的光催化活性和选择性也有很大的区别。锐钛矿 TiO₂的表面主要是(001)面,混有少量结构相同的(010)和(100)面,钛原子在这些面上是 5 配位的,(001)、(010)和(100)面上都有两种类型的氧原子。在(001)面上一种氧原子高出面 0.41(假设所有的键为离子键),该氧原子与两个钛原子配位,是桥氧原子,带 2/3 个负电荷,如果水中质子与其结合,则质子带 1/3 正电荷,羟基显酸性;另一氧原子在面下 0.41 处,与 3 个钛原子配位,呈电中性。在(010)和(100)面,所有的氧原子都在面内,水中的羟基与 5 配位的钛原子配位时,给出 2/3 个负电荷,这样的氧原子是端氧原子,羟基显碱性(冯良荣,2001)。在不同的晶面上,光催化反应的活性有显著的区别,如一些研究者发现金红石单晶 TiO₂(110)晶面上光催化分解水的活性较高。TiO₂(110)晶面上光催化顺丁烯异构化反应的速率比 TiO₂(100)晶面高,而 TiO₂(100)晶面上对 CO₂和 H₂O 的光催化还原反应速率比 TiO₂(110)晶面高,可能的原因是 TiO₂(100)外表面的 Ti/O 原子比大,使得表面电子密度大,从而具有更大的几何空间,便于与 CO₂和 H₂O 接触;而 TiO₂(100)晶面上具有与顺丁烯异构化相关的氧化性质。

根据热力学第三定律,除了在温度 0K,所有的物理系统都存在不同程度的不规则分布,实际的晶体只是近似的空间点阵结构,总有一种或几种结构缺陷。完美 TiO₂晶体的晶格表面由 5 个 Ti⁴⁺包围配对的 O₂⁻,但实际的晶体表面即使在室温下也会有不可忽略的氧空位,这些氧空位导致 Ti²⁺、Ti³⁺等低价钛缺陷的存在,低价的钛缺陷在表面吸附过程中常常扮演重要的角色(Bilmes,2000)。通常认为 TiO₂晶格缺陷能够成为催化剂的活性中心,对光催化反应有利,但对于晶格缺陷对光催化的影响却有不同的说法。如 Salvador(1992)等研究金红石 TiO₂上水的光解过程发现,氧空位形成的 Ti³⁺-V_O-Ti³⁺缺陷是反应的活性中心,其原因是 Ti³⁺-Ti³⁺键间距(2.5Å)比无缺陷的 Ti⁴⁺-Ti⁴⁺键间距(4.5Å)小得多,因而使得

吸附的活性羟基反应加快,反应速率常数比无缺陷金红石大 5 倍。而 Heller (1987) 等人认为,晶格缺陷能够提高 TiO_2 的 Fermi 能级,增加表面能量壁垒,使电子-空穴在表面的复合几率降低。实际上,晶格缺陷也可能形成载流子复合中心而导致光催化活性的下降,如岳林海(1999)等在晶格畸变应力对晶相结构及光催化反应速率的影响研究认为,晶格畸变使二氧化钛微晶晶格不完整,晶格缺陷增多,电子-空穴在晶格缺陷处较易复合,光催化活性下降,而对二氧化钛锐钛矿晶相来说,晶体结构完整、晶格缺陷少、晶格畸变力小,所以活性高。此外,晶格中的氧原子也能够参与光催化反应(Muggli, 2000; Gun, 2000),如 Gun 等发现蚁酸在气-固多相光催化反应中可以夺取晶格中的氧原子维持反应的进行,在反应过程中随着表面晶格氧的消耗,内层晶格氧能够扩散到表面。

三、 TiO_2 光催化活性的影响因素

1. TiO_2 催化剂晶体结构的影响

通常用作光催化的 TiO_2 主要有锐钛矿、金红石两种晶型,其中锐钛矿型的催化活性较高。两种晶型结构均可由相互连接的 TiO_6 八面体表示,两者的差别在于八面体的畸变程度和八面体间相互连接的方式不同(范崇政, 2001)。锐钛矿型的 Ti—Ti 键距 ($3.79\text{\AA}$, $3.04\text{\AA}$) 比金红石型 ($3.57\text{\AA}$, $3.96\text{\AA}$) 的大,而 Ti—O 键距 ($1.934\text{\AA}$, $1.980\text{\AA}$) 小于金红石型 ($1.949\text{\AA}$, $1.980\text{\AA}$)。结构上的差异导致了两种晶型有不同的质量密度及电子能带结构,锐钛矿型的质量密度 (3.894g/cm^3) 略小于金红石型 (4.250g/cm^3),带隙 (3.2eV) 略大于金红石型 (3.1eV)。金红石型 TiO_2 对 O_2 的吸附能力较差,比表面积较小,因而光生电子和空穴容易复合,催化活性受到一定影响(范崇政, 2001)。但研究表明(孙静, 2003),以 TiCl_4 为原料,通过控制盐浓度和水解温度可以在温和条件下制备出晶粒尺寸为 6nm 的金红石相氧化钛粉体,比表面积为 $175\text{m}^2/\text{g}$;与具有相近比表面积 of 锐钛矿相比,金红石相粉体在苯酚的光催化降解反应中显示出更高的光催化活性,它的细小晶粒及表面较多的活性羟基基团是产生高催化活性的主要原因。100% 锐钛矿与 100% 金红石活性同样不高,而不同比例的二者混合体却表现出比纯的锐钛矿或金红石更高的活性,尤以 30% 金红石和 70% 锐钛矿组成的混合晶型活性最高,由此可见两种晶型 TiO_2 混合粉体具有一定的协同效应。高活性商品 TiO_2 光催化剂 P-25 就是由两种晶型的 TiO_2 混合组成,而不是纯的锐钛矿。

TiO_2 粒子的粒径越小,单位质量的粒子数越多,比表面积越大,就越有利于光催化反应在表面上进行,光催化反应速率和效率也越高(孙奉玉, 1998a; 唐玉朝, 2003)。当粒子的大小在 $1\sim 10\text{nm}$ 时,就会出现量子效应,成为量子化粒子,导致明显的禁带变宽,从而使空穴-电子对具有更强的氧化-还原能力,催化活性将随尺

寸量子化程度的提高而增加。尺寸的量子化也使半导体获得更大的电荷迁移速率,空穴与电子复合的几率大大减小,有利于提高光催化反应的速率。但对纳米尺度的微晶催化剂来说,表面复合是其电子-空穴复合的重要方式,对于纳米微晶颗粒,光生电子与空穴能够很快到达催化剂表面,而界面电荷载流子的俘获速率相对于电子-空穴对的复合速率要慢得多,缺乏有效驱动力使电荷载流子分离;结果大量的电子-空穴对在晶粒的表面复合,晶粒的尺寸越小这种作用就越强,所以过分减小催化剂的晶粒尺寸反而导致活性降低。催化剂颗粒比表面积大也意味着表面上出现复合中心的机会也越多,当复合起主要作用时,会出现活性随量子化程度的提高禁带变宽、吸收谱线蓝移,导致 TiO₂ 光敏化程度变弱,对光能的利用率降低。因此,在实际过程中要选择一个合适的粒径范围。

催化剂的表面态性质对其催化活性也有重要影响,研究较多的有表面羟基、表面态能级、表面酸碱中心、表面吸附性能等,它们对光催化活性的影响目前还没有取得一致的结论(孙奉玉,1998b)。利用单晶表面的规则结构,可以准确区分和控制表面吸附程度和活性中心。在 TiO₂ 的不同晶面上,物质的光催化活性和选择性有很大区别,人们研究较多的是金红石型单晶 TiO₂ (110),该晶面结构是热力学上最稳定的。Yamashita 等研究了紫外光照下金红石型单晶 TiO₂ (110) 和 TiO₂ (100) 表面上的光催化反应,对于 CO₂ 和 H₂O 光催化还原生成甲醇和甲烷的反应,在 TiO₂ (100) 上甲醇的产率比 TiO₂ (110) 上高得多,甲烷只在 TiO₂ (100) 上出现, TiO₂ (110) 上无此产物, TiO₂ (100) 显示了较高的催化活性,这是因为 TiO₂ (100) 外表面的 Ti 和 O 原子之比(Ti/O)较 TiO₂ (110) 大,表面电子密度大,有更大的几何空间,使之能与 CO₂ 和 H₂O 直接接触,因而具有更强的还原能力;而对于顺丁烯异构化的光催化反应, TiO₂ (110) 的催化活性较高,说明 TiO₂ (110) 具有更多的与丁烯活化相关的氧化性质。

当有微量杂质元素掺入晶体中时,也可能形成杂质置换缺陷。这些缺陷的存在对催化活性起着重要作用。研究人员利用酸催化的溶胶-凝胶法合成了一系列不同 Fe³⁺ 掺杂量的 TiO₂ 纳米复合粒子(苏碧桃,2002),在所研究的掺杂量范围内($x_B = 0.0005 \sim 0.1000$),未发现有铁氧化物的晶相生成;Fe³⁺ 的掺杂可以实现 TiO₂ 由锐钛矿(anatase)结构向金红石(rutile)结构的低温转化,随着 Fe³⁺ 掺杂量的增大,对光的吸收发生红移,吸收强度增大。掺杂适量的 Fe³⁺ 可以使 TiO₂ 纳米微粒的光催化活性得以提高,表明催化活性与晶体结构的缺陷可能有一定的关系;当 Fe³⁺ 均匀分散在 TiO₂ 晶格中时,由于 Fe³⁺ 的存在而产生的点缺陷的浓度会随 Fe³⁺ 的量的增加而增大,当增大到一定值时,点缺陷会变为其他形式的缺陷。由此推测:晶体缺陷中的点缺陷可能才是催化剂活性得以提高的主要因素。

研究表明(Nakamura,2000),在氢气氛 700℃ 下,单晶 TiO₂ 导带和氧空位间的