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
材料科学与工程出版中心
·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.①O644.11②O643.3

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
材料科学与工程出版中心 出版发行
（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，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经济效益，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 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

目　　录

第一章　光化学基础 …… 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
第二章　半导体光物理与光化学 …… 18
第一节　半导体光物理 …… 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
第二节　半导体电子性质 …… 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
第三节　二氧化钛的结构与性质 …… 44
一、氧化钛三种晶相的物理性质对比 …… 44
二、TiO_2 的晶格和电子结构 …… 45
三、TiO_2 的结构转变 …… 49
参考文献 …… 50
第三章　TiO_2 光催化原理与催化剂改性 …… 51

第一节　TiO_2 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_2 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_2 光催化活性影响机理 …… 69
第四节　TiO_2 光催化技术存在问题 …… 74
第五节　TiO_2 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_2 光催化剂失活与再生 …… 96
一、TiO_2 气固多相光催化反应的催化剂失活 …… 96
二、TiO_2 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
第四章 TiO_2 光催化剂的合成 …… 118
第一节 液相法合成 TiO_2 …… 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_2 …… 129
一、$TiCl_4$ 氢氧焰水解法 …… 129
二、$TiCl_4$ 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
第五章 光催化研究方法 …… 136
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
第六章　光生电子的传输与捕获 …… 176
第一节　制备方法对 Ag/TiO_2 光催化活性的影响 …… 176
一、Ag/TiO_2 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_2 光催化活性的影响机理 …… 183
一、Ag 担载量变化对 TiO_2 光催化活性的影响 …… 183
二、TiO_2 表面 Ag 分布与形貌 …… 185
三、Ag/TiO_2 的光谱特征 …… 185
四、Ag 担载量变化影响 TiO_2 催化活性的机理 …… 187
第三节　Ag 担载对 TiO_2 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_2 和 TiO_2 活性 …… 193
三、氧气流量对 Ag/TiO_2 活性的影响 …… 194
四、H_2O_2 对 TiO_2 和 Ag/TiO_2 光催化活性的影响 …… 195
五、Ag 担载对 TiO_2 界面光生电子传输与捕获的影响 …… 196
第四节　Ag/TiO_2 对 Cr（Ⅵ）的光催化还原 …… 197
一、Cr^{6+} 在 Ag/TiO_2 和 TiO_2 上的吸附 …… 198
二、pH 对 Cr^{6+} 光催化还原的影响 …… 198
三、空穴捕获剂对 Cr^{6+} 光催化还原的影响 …… 201
四、Ag 担载提高 TiO_2 光催化还原活性的作用机理 …… 202
参考文献 …… 203
第七章　光催化氧化技术的应用 …… 206
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　TiO_2 界面的超亲水性 …… 280
一、TiO_2 薄膜的超亲水性机理 …… 281
二、TiO_2 超亲水性薄膜的制备 …… 283
三、影响 TiO_2 薄膜超亲水性的因素 …… 283
四、改善超亲水性的措施 …… 290
五、TiO_2 超亲水性能的应用 …… 291
第五节　光催化杀菌 …… 296
一、TiO_2 的光催化杀菌机理 …… 297
二、TiO_2 光催化杀菌特点 …… 300
三、TiO_2 光催化杀菌过程的超微结构 …… 302
四、影响 TiO_2 膜光催化抗菌材料性能的因素 …… 304
五、TiO_2 光催化抗菌材料性能的提高 …… 305
六、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
第八章　光电催化原理与应用 …… 323
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
第九章　光电化学研究方法 …… 340
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[1]。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 γ 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 λ（波长）、ν（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：

$$E=h\nu=hc/\lambda \tag{1-1}$$

式中 h——Planck 常数，6.626×10^{-34} J·s，光量子$^{-1}$；

ν——光的频率，s^{-1}；

c——光速，2.9979×10^{8} m·s^{-1}；

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

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

$$E=N_A h\nu=N_A hc/\lambda=6.02\times10^{23}hc/\lambda$$

式中 N_A——阿伏加德罗常数，6.02×10^{23}/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 λ/nm	频率 ν/s^{-1}	波数 ν^{-1}/cm^{-1}	能量 /kJ·mol^{-1}	E/eV
紫外		200	1.5×10^{15}	50000	597.9	6.2
		300	1.0×10^{15}	33333	398.7	4.1
可见	紫	420	7.14×10^{14}	23810	284.9	3.0
	青	470	6.38×10^{14}	21277	254.4	2.6
	绿	530	5.66×10^{14}	18868	225.5	2.3
	黄	580	5.17×10^{14}	17241	206.3	2.1
	橙	620	4.84×10^{14}	16129	192.9	2.0
	赤	700	4.28×10^{14}	14286	170.9	1.8
红外		1000	3.0×10^{14}	10000	119.7	1.2
		10000	3.0×10^{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 100～1000nm，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 200～700nm，其中 200nm 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（＜200nm）光化学在技术上也不难实现。

3. **太阳辐射**[1]

太阳是最靠近地球的一颗恒星，可看成是一个直径为 1.4×10^6 km，距地面 1.5×10^8 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°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（400～800nm），它们占总发射能量的 50%，紫外光（200～

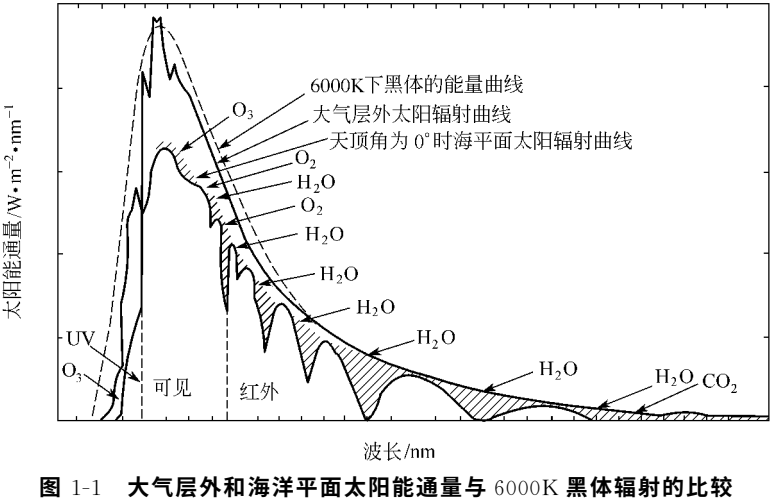


图 1-1　大气层外和海洋平面太阳能通量与 6000K 黑体辐射的比较

400nm）占7%，红外辐射（0.8～4.0μm）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。

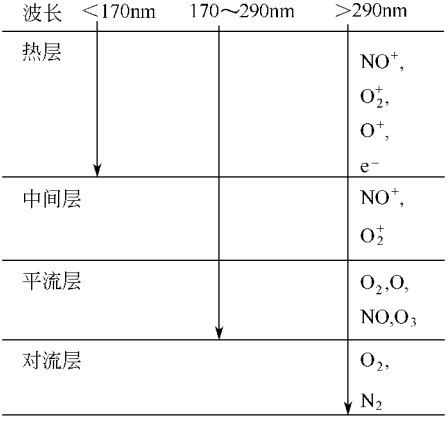


图1-2　大气不同层次及地表太阳辐射的波长

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^{12}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[2]。

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。

一个光化学反应若要容易被观察到，激发态的初始光化学步骤的速率常数必须较大（例如 $10^6 \sim 10^9 s^{-1}$），这是因为激发态往往寿命很短，很快就衰变到基态，光化学反应必须在与快速的光物理过程竞争时超过它们，才能发生有效光化学反应。激发态的完变过程可以是辐射性的（荧光或磷光），也可以是无辐射性的（内部转变或系间窜跃）。有许多光化学反应始终观察不到的原因，很可能是由于这类竞争过程使得量子产率极低的缘故。

与单一步骤的热化学反应速率常数相似，初级光化学过程的速率常数也是随温度而变化的，其关系式也可以用阿累尼乌斯方程表示：

$$K = A \cdot \exp(-E_a/RT) \qquad (1\text{-}2)$$

激发态反应的活化能一般较低，通常小于 $30 kJ \cdot mol^{-1}$，因此被检测到的光化学反应都是一些快速反应。

三、光对分子的作用

1. 分子的能量

物质由分子组成，分子的运动有平动、转动、振动和分子的电子运动。图 1-3 为分子运动示意图。分子的每一种运动状态都具有

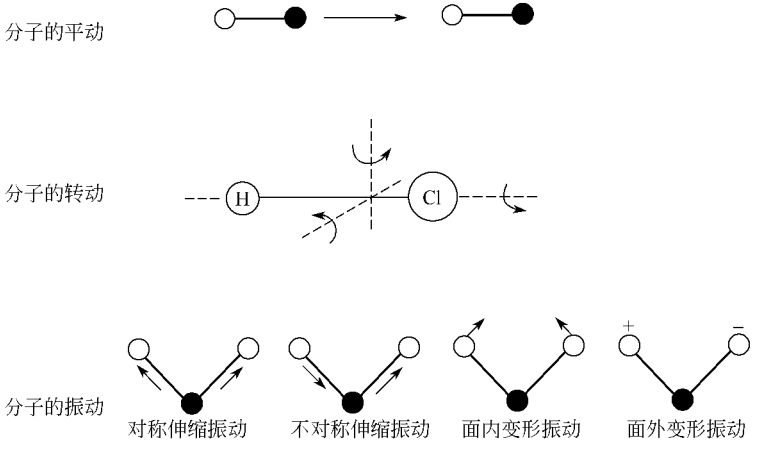


图 1-3　分子运动示意图

＋表示由纸面向外；－表示由纸面向内

一定的能量，如果不考虑它们之间的相互作用，作为一级近似，分子的能量（E）可表示为：

$$E = E_{平} + E_{转} + E_{振} + E_{电} \tag{1-3}$$

式中 $E_{平}$——分子的平动能（位移能），它是温度的函数，分子平动时，不发生偶极变化；

$E_{转}$——分子绕分子某一轴转动时所具有的能量；

$E_{振}$——分子中原子以较小的振幅在其平衡位置振动所具有的能量，此时可近似看作一谐振子；

$E_{电}$——分子中电子运动所具有的能量。

由于分子平动时电偶极不发生变化，因而不吸收光，不产生吸收光谱。

与分子吸收光谱有关的只有分子的转动能级、振动能级和电子能级。每个分子只能存在一定数目的转动、振动和电子能级。和原子一样，分子也有其特征能级。在同一电子能级内，分子因其振动能量不同而分为若干“支级”，当分子处于同一电子能级时还因其转动能量不同也分为若干“支级”。

在分子的能级中，转动能级间的能量差最小，一般小于0.05eV；振动能级间的能量差一般在0.05～1.00eV之间；电子能级间的能量差最大，一般在1～20eV之间。

由表1-1可知，可见光和紫外光的能量大于1eV，而红外光的能量小于或等于1eV。

当红外光作用于分子时，只能引起分子转动能级与振动能级的改变，从而发生光的吸收，产生红外吸收光谱。当可见光与紫外光作用于分子时，可使分子的电子能级（包括转动能级和振动能级）发生改变，产生可见-紫外吸收光谱。

2. 分子对光的吸收

分子吸收光的本质是在光辐射的作用下，物质分子的能态发生改变，即分子的转动、振动或电子能级发生变化，由低能态被激发至高能态，这种变化是量子化的。按照量子学说，能态之间的能量差必须等于光子的能量：

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu \tag{1-4}$$

E_2 和 E_1 分别为分子的初能态和终能态。

电子不能在任意两能级间跃迁，要产生跃迁，应遵循一定的规律（选律）：在两个能级之间的跃迁，电偶极的改变必须不等于 0，方能发生。

光是电磁波的一部分，它以不断作周期变化的电、磁场在空间传播，它可以对带电的粒子（如电子、核）和磁场偶极子（如电子自旋、核自旋）施加电力和磁力（见图 1-4）。作用在分子电子上的总作用力（F）可表示为：

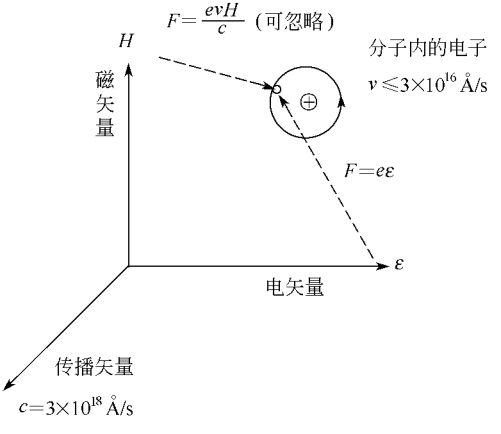


图 1-4　光对分子作用示意图

$1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$

$$F = \text{电力} + \text{磁力} = e\varepsilon + evH/c \tag{1-5}$$

式中　e——电子的电荷；

v——电子的速度，$3\times10^{8}\,\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$；

ε——电场强度；

H——磁场强度；

c——光速，$3\times10^{8}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$。

由于 $c>v$，所以 $e\varepsilon>evH$，施加在电子上的作用力可近似为：$F=e\varepsilon$。即光波通过时，作用在电子上的力主要来源于光波的电

场 ε。

由于电场的周期变化（振荡电场）使得分子电子云的任一点也产生周期变化（振荡偶极子），即一个体系（光）的振动，通过电场力的作用与第二个体系（分子中的电子）发生偶合，从而引起后者的振动（即共振）。因此可以把光与分子的相互作用看作是辐射场（振荡电场）与电子（振荡偶极子）会聚时的一种能量交换。这种相互作用应满足能量守衡：

$$\triangle E = h\nu \tag{1-6}$$

另外，由于光波电场强度的变化是周期性的，即可从 0 开始，而后达一最大值（产生吸引），再降到 0，然后产生一个相反的电场，达极大值（产生排斥），再降到 0，然后开始另一周期变化。这样的作用使分子产生瞬时偶极矩 μ_i（也称跃迁偶极矩），μ_i 和 ε 之间的一个重要关系是 μ_i 的方向总是与外部电场的方向平行。瞬时偶极矩的产生类似于带电极板使分子产生诱导偶极矩，见图1-5。

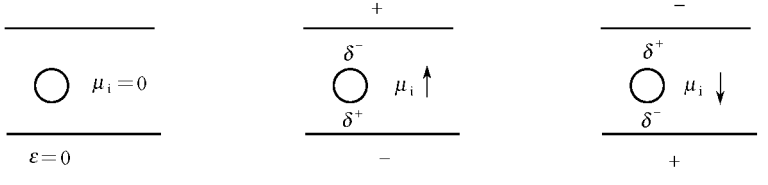


图 1-5　电场诱导产生的偶极矩

一个电子从原来较低能量的轨道被激发到原来空着的反键轨道上，被吸收的光子能量用于增加一个电子的能量，这通常称为电子跃迁。

有机分子电子跃迁的方式有 π—π*、n—π*、n—σ*、σ—σ*（见表 1-2 和图 1-6）。后两种跃迁需要的能量较高，一般需要波长小于 200nm 的真空紫外光。

有机化合物中能够吸收紫外光或可见光的基团称为生色团。

3. 分子的电子组态[3]

分子的电子组态是指分子轨道中电子的分布及自旋状态。

表 1-2　一些典型有机生色团的吸收波长和跃迁类型

生色团	λ_{max}/nm	ε_{max}	跃迁类型	生色团	λ_{max}/nm	ε_{max}	跃迁类型
C—C	＜180	1000	$\sigma-\sigma^*$	蒽	380	10000	$\pi-\pi^*$
C—H	＜180	1000	$\sigma-\sigma^*$	C═O	280	20	$n-\pi^*$
C═C	180	10000	$\pi-\pi^*$	N═N	350	100	$n-\pi^*$
C═C—C═C	220	20000	$\pi-\pi^*$	N═O	660	200	$n-\pi^*$
苯	260	200	$\pi-\pi^*$	C═C—C═O	350	30	$n-\pi^*$
萘	310	200	$\pi-\pi^*$				

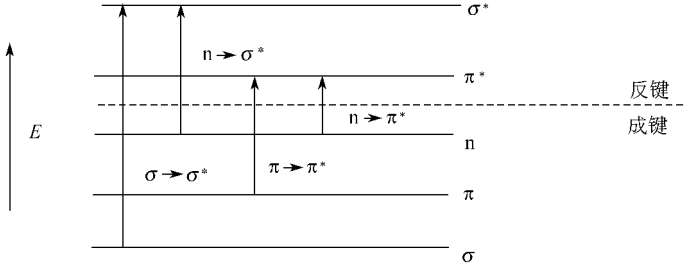


图 1-6　分子轨道能量和电子跃迁的可能方式示意图

（1）分子基态的电子组态

分子在基态时其轨道中电子的分布及自旋状态称为分子基态的电子组态。它通常用分子最高占有分子轨道（HOMO）或者用两个最高能级的已填满电子的分子轨道来表示。例如，甲醛、乙烯分子的基态电子组态可简化表示为：

$$\phi(H_2C{=}O)=K(\pi_{C-O})^2(n_O)^2 \tag{1-7}$$

$$\phi(H_2C{=}CH_2)=K(\pi_{C-C})^2 \tag{1-8}$$

式中，K 表示分子的“核心”电子，它们受核的作用较强，在光物理和光化学过程中不受扰动；π_{C-O} 指 C—O 键的 π 分子轨道；n_O 指氧原子上非键分子轨道；π_{C-C} 指 C—C 键的 π 分子轨道。

（2）分子激发态的电子组态

分子在激发态时其轨道中电子的分布及自旋状态称为分子激发态的电子组态。分子激发态的电子组态通常用两个单电子占据的分子轨道来表示。当分子吸收紫外光或红外光后，它的一个电

子从基态跃迁到能量较高的空的分子轨道。此时，它的两个电子分别占据原来的最高占有分子轨道和最低空轨道（LOMO），分子电子激发态组态则由这两个分子轨道及轨道上电子的自旋状态来决定（见图 1-7）。

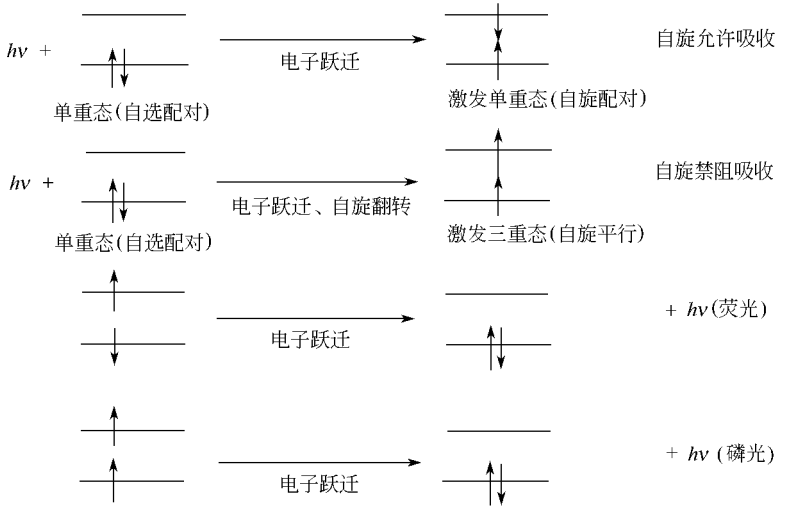


图 1-7　分子轨道、电子跃迁及电子组态示意图

如果只笼统考虑分子轨道和轨道上电子的自旋，即不考虑分子轨道在空间的伸展方向，例如，只考虑 π、π*，而不考虑 π_x、π_y 和 π_{x^*}、π_{y^*}，那么分子的电子激发态组态可分为单重态（singlet，S）和三重态（triplet，T）。

单重态（S）：在能量低的和能量高的分子轨道上两个电子自旋配对（反平行）时的状态称为单重态。这种态总的自旋磁矩为 0。

三重态（T）：在能量低的和能量高的分子轨道上两个电子自旋不配对（自旋平行）时的状态称为三重态。这种态产生自旋磁矩。

单重态和三重态的名称来源于历史上的实验结果：当一束分子

（或原子）射线通过强磁场时，处于某种电子组态的原子或分子，可以分裂为三个可分辨的状态（有三个能阶），于是称这样的原子或分子处于三重态。如果磁场不分裂射线束，则称这样的原子或分子处于单重态。

一些常用的符号如下。

S_0：分子基态单重态。

S_1，S_2，…：表示分子激发单重态，脚标表示激发态相应的能级。S_1 为第一激发单重态，以此类推。

T_1，T_2，…：表示分子的激发三重态，脚标表示激发态相应的能级。T_1 为第一激发三重态，以此类推。

4．氧分子的电子组态

环境中的光化学过程，氧分子是其中重要的参与者，这是由于其具有独特的分子结构的缘故。对氧分子的磁性研究表明，氧分子具有顺磁性，即在分子中存在未配对的电子。

由于 π_{x^*} 和 π_{y^*} 轨道是简并（能量相同）的，又由于基态时有两个电子占有了这些轨道，因此根据 Hund 规则，能量相等的轨道，电子尽可能以相同自旋方向分占不同的分子轨道。氧分子的基态是三重态，即简并的电子组态是最高的多重态而能量却是最低的。如果仔细研究两个电子在 π_{x^*} 和 π_{y^*} 轨道分布及它们相应的自旋状态，就发现氧分子的电子组态有一个最低能量三重态及三个单重态，可分别表示为[1,4]：

T—(π_{x^*} ↑)(π_{y^*} ↑)　　称为 $^3\sum$

S—(π_{x^*} ↑)(π_{y^*} ↓)　　称为 $^1\sum$

S—(π_{x^*} ↑ ↓)　　称为 $^1\Delta x$

S—(π_{y^*} ↑ ↓)　　称为 $^1\Delta y$

这四个电子组态的光谱项符号分别为 $^3\sum$、$^1\sum$、$^1\Delta x$、$^1\Delta y$。

两个电子分占 π_{x^*} 和 π_{y^*} 轨道，用 $\sum$ 表示；两个电子同在 π_{x^*} 或 π_{y^*} 轨道，用 Δx 或 Δy 表示；左上标表示电子组态的多重度。

两个 $\sum$ 态的电子分布是绕键轴形成圆柱状对称，Δ 态的电子分布是两个电子同在一个 π 轨道（π_{x^*} 或 π_{y^*}）上，$^1\Delta x$ 和 $^1\Delta y$ 在 0

级近似中是简并的，其他的分子接近它们时就会引起这两个态的分裂。将简并能态忽略不计，将 S_1 表示 $^1\Delta$（不是 $^1\Delta x$ 就是 $^1\Delta y$），所以通常将具有 $^1\Delta$ 态的氧分子称为单重态氧，常以 $^1\Delta O_2$ 表示，为方便可简化写成 $^1O_2$。

实验研究表明，氧分子的电子组态能量次序为：

$$^3\sum < ^1\Delta\ (94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) < ^1\sum\ (156.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

氧分子处于基态时，两个电子分占两个 π^* 轨道，并且自旋平行，电子组态为 $^3\sum$，当氧分子吸收一定能量时，两个不成对的电子在一般情况下变为共占一个 π^*（π_{x^*} 或 π_{y^*}）轨道，并且自旋相反，另一个 π^* 轨道空着，此时电子组态为 $^1\Delta$。

如果吸收的能量更大，在一个轨道上的配对的两个电子就变为分占两个 π^* 轨道，并且自旋配对，电子组态为 $^1\sum$，此状态的能量比 $^1\Delta$ 高约 67%，亦因而不稳定，易向 $^1\Delta$ 转变，所以单重态氧分子常见的电子组态为 $^1\Delta$。

由于单重态氧是氧分子的一种激发态，具有较高的活化能，并因 $^1\Delta \rightarrow {}^3\sum$ 的无辐射跃迁是禁阻的，因此在大气中的寿命是可观的。$^1\Delta$ 的寿命为 2.7×10^3 s，而 $^1\sum$ 的寿命为 7.1s。由于 $^1O_2$ 具有较高的能量，并在蒸气中存在的寿命较长。因此，它在气相的光化学过程中起到较重要的作用。

四、光物理过程与光化学过程

1. 光化学定律

（1）光化学第一定律

光化学第一定律也称 Grothus-Draper 定律，只有被分子吸收的光，才能有效地引起分子的化学反应。

（2）光化学第二定律

光化学第二定律也称 Stark-Einstein 定律，发生光化学变化是由于分子吸收一个光量子的结果。或者说，在光化学反应的初级过程，被吸收的一个光子，只能激活一个分子。

2. 态能级图

态能级图是表示在一个给定的固定核几何构型时，分子的基

态、激发单重态和三重态的相对能态图[1,3]（见图 1-8）。一般假定，在态能级图中，所有态的核几何构型与基态的核几何构型没有很大差别。

3. 光物理过程

光物理过程可定义为各激发态间或各激发态与基态之间发生相互转化的跃迁。一些重要的光物理过程可分为辐射和无辐射过程，如图 1-8 中的一些过程。由态能级图可以了解一些重要的光物理过程。

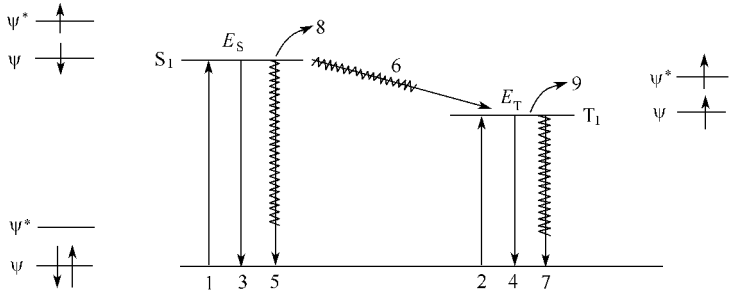


图 1-8　态能级图

1—单重态-单重态吸收；2—单重态-三重态吸收；3—荧光；4—磷光；5—系内窜跃；6—系间窜跃；7—系间窜跃；8—单重态反应；9—三重态反应

（1）光物理辐射过程

① $S_0+h\nu\rightarrow S_1$　单重态-单重态吸收。

② $S_0+h\nu\rightarrow T_1$　单重态-三重态吸收。

③ $S_1\rightarrow S_0+h\nu$　单重态-单重态发射，发射的光称为荧光。此时电子组态未改变。

④ $T_1\rightarrow S_0+h\nu$　三重态-单重态发射，发射的光称为磷光。此时电子组态发生改变。

（2）光物理无辐射过程

① $S_1\rightarrow S_0+$热量　发生热失活，称为内转换。受激发的分子与其他分子碰撞，激发能以热能的形式耗散。

② $S_1\rightarrow T_1+$热量　不同电子激发态组态之间的跃迁，称为系

间“窜跃”。

③ $T_1 \rightarrow S_0$ + 热量　激发三重态与基态之间的跃迁，也称为系间“窜跃”。

一些重要的光物理辐射过程可通过可见-紫外吸收光谱和分子荧光光谱、磷光光谱来了解。

4. 光化学过程

光化学过程是指分子吸收光能后变成激发态而发生各种反应，通常遇到的光化学过程类型较少，如图 1-8 中的 8 和 9 过程。光化学反应是复杂的，涉及到多个过程和分步反应。如果引发化学反应的能量直接来自光能，常称这类反应（过程）为“初级光化学反应（过程）（primary photochemical reaction/process）”，而由初级光化学反应产物发生的化学反应则称为“次级光化学反应（过程）（secondary photochemical reaction/process）”。初级光化学过程的主要类型包括以下几方面[1,5]。

① 光解一个分子吸收一个光量子的辐射能时，如果所吸收的能量等于或多于键的离解能，则发生键的断裂，产生原子或自由基。例如：

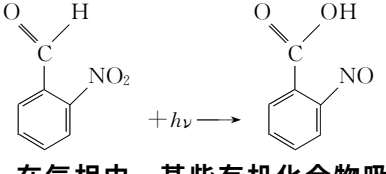
$$NO_2 + h\nu(290\sim430\text{nm}) \longrightarrow NO + O \tag{1-9}$$

$$CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + h\nu(290\sim340\text{nm}) \longrightarrow C_3H_7 + CHO \tag{1-10}$$

$$C_3H_8 + CO \tag{1-11}$$

$$C_2H_4 + CH_3CHO \tag{1-12}$$

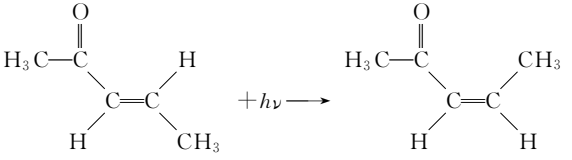
② 分子内重排。在某些情况下，化合物在吸收光量子后能够引起分子内重排。例如：



(1-13)

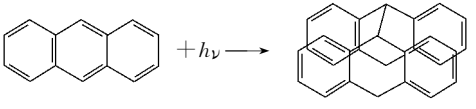
③ 光异构化。在气相中，某些有机化合物吸收光能后，发生

异构化反应。例如：



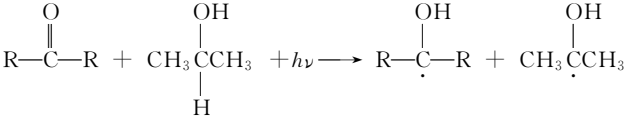
(1-14)

④ 光二聚合。某些有机化合物在光的作用下，能够发生聚合反应，生成二聚体。例如：

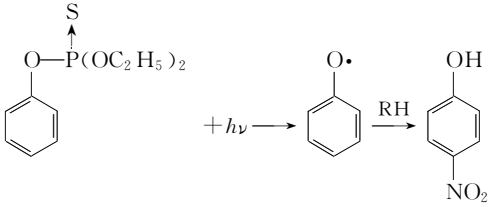


(1-15)

⑤ 氢的提取。羰基化合物吸收光能发生 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁所形成的激发态，容易发生分子间氢的提取反应。在液相中，特别在有氢原子供体存在时最典型的例子如下：



(1-16)



(1-17)

⑥ 光敏化反应。在光化学反应中，有些化合物能够吸收光能，但自身并不参与反应，而把能量转移给另一化合物，使之成为激发态参与反应，这样的反应称为光敏化反应，吸光的物质称为光敏剂(S)，接受能量的化合物称为受体（A）。光敏化反应可表示如下：

$$S(S_0)+h\nu\longrightarrow S(S_1) \tag{1-18}$$

$$S(S_1)\xrightarrow{\text{系内窜跃}}S(T_1) \tag{1-19}$$

$$S(T_1)+A(S_0)\xrightarrow{\text{能量转移}}S(S_0)+A(T_1) \tag{1-20}$$

$$A(T_1)\longrightarrow\text{参与反应} \tag{1-21}$$

参 考 文 献

1 **邓南圣，吴峰编著．环境光化学．北京：化学工业出版社，**2003

2 **吴越著．催化化学．北京：科学出版社，**2000

3 **姜月顺，李铁津等编．光化学．北京：化学工业出版社，**2005

4 Finlayson-Pitts B J，Pitts J N. Atmospheric Chemistry：Foundamentals and Experimental Techniques. John Willey & Sons. Inc. 1986

5 Nicholas J. Turo. Modern Molecular Photochemistry. Benjamin/Cnmmings Publishing Company Company Inc，1978

第二章　半导体光物理与光化学

半导体指电导率在金属电导率（约 $10^4 \sim 10^6$ Ω/cm）和电介质电导率（$<10^{-10}$ Ω/cm）之间的物质。

常见的无机半导体包括元素半导体和化合物半导体。典型的元素半导体有锗、硅、硒和碲，它们位于周期表中Ⅳ族和Ⅵ族。化合物半导体种类很多，包括周期表中Ⅲ族元素（Ga、In）和Ⅴ族元素（P、As、Sb）形成的二元化合物，如 GaAs、GaP、InP 等；周期表中Ⅱ族元素和Ⅵ族元素形成的二元化合物 $A^{Ⅱ}B^{Ⅵ}$，如 ZnTe、ZnSe、ZnO、CdS、CdTe；周期表中Ⅳ族元素和Ⅵ族元素形成的二元化合物 $A^{Ⅳ}B^{Ⅵ}$，如 PbS、PbTe、SnTe；Ⅵ族元素 O、S、Se、Te 与Ⅰ～Ⅴ族元素形成的化合物如 Cu_2O、Bi_2Te_3；Ⅵ族元素与过渡元素和稀有元素形成的化合物，如 TiO_2、WS_2、NiS、MoSe、WO_3。

光催化是以 n 型半导体的能带理论为基础，以 n 型半导体作敏化剂的一种光敏氧化法。用作光催化的半导体大多为金属的氧化物和硫化物。常用的 n 型半导体有 TiO_2、ZnO、CdS、Fe_2O_3、SnO_2、WO_3 等。半导体粒子与金属相比，能带是不连续的。半导体的能带结构通常是由一个充满电子的低能价带（valence band，VB）和一个空的高能导带（conduction band，CB）构成，价带和导带之间存在一个区域为禁带，区域的大小通常称为禁带宽度（E_g）。一般半导体的 E_g 小于 3.0eV。

第一节　半导体光物理

半导体材料的光物理行为与半导体的带隙和禁带中存在的陷阱能级及表面态能级密切相关。半导体粒子的尺寸很小时，这种微粒是半导体团簇，团簇的光物理性质表现出量子尺寸效应。半导体材

料的光催化特性在很大程度上决定于材料本身的光物理特征。

一、半导体的能级结构

尺寸较大的半导体粒子在晶体中存在分子（或原子）间相互作用，HOMO 相互作用形成价带（valence band，VB），LUMO 相互作用形成导带（conduction band，CB），电子在价带和导带中是非定域化的，可以自由移动。对于 TiO_2，HOMO 为定域在 O^{2-} 的 2p 轨道的 $2t_{1u}$（π）轨道，LUMO 为定域在中心金属 Ti^{4+} 的 $2t_{2g}$（d_{xy}，d_{xz}，d_{yz}），$2t_{1u}$ 轨道相互作用形成价带，$2t_{2g}$ 轨道相互作用形成导带。在理想半导体的场合，价带顶和导带底之间带隙中不存在电子状态。这种带隙称为禁带，禁带宽度用 E_g 表示。

实际半导体中，由于半导体材料中不可避免地存在杂质和各类缺陷，使电子和空穴束缚在其周围，成为捕获电子和空穴的陷阱，产生局域化的电子态，在禁带中引入相应电子态的能级。如图 2-1 所示，以离子晶体中点缺陷为例，在正电中心［见图 2-1（a）］，负离子空位和间隙中的正离子是正电中心，正电中心束缚一个电子，

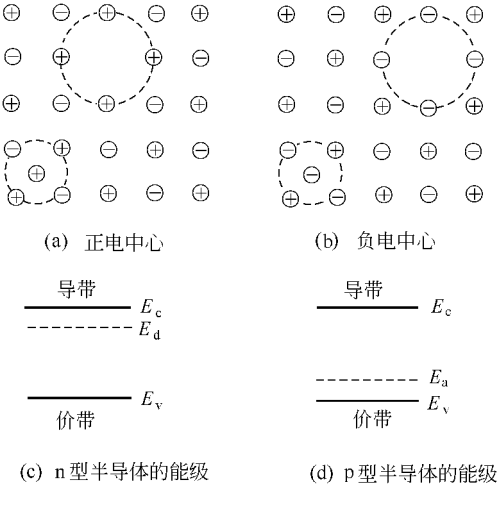


图 2-1 离子晶体中点缺陷和 n 型半导体、p 型半导体能级示意图

这个被束缚的电子很容易挣脱出去，成为导带中的自由电子。由于正电中心起提供电子的施主作用，这种半导体是 n 型半导体，n 型半导体中施主能级 E_d 靠近导带底 E_c[见图 2-1（c)]。在负电中心[见图 2-1（b)]，正离子空位和间隙中的负离子是负电中心，负电中心束缚一个空穴，把束缚的空穴释放到价带，即从价带接受电子。由于负电中心起接受电子的受主作用，这种半导体为 p 型半导体，p 型半导体的受主能级 E_a 靠近价带顶 E_v[见图 2-1（d)]。

陷阱可分为浅陷阱和深陷阱，浅陷阱能级位于导带底和价带顶附近，而深陷阱能级位于禁带的中心附近。深陷阱可以捕获光生电子和空穴，起复合中心作用。另外，在半导体表面，由于晶体的周期性被破坏和各种类型的结构缺陷以及吸附等原因，禁带中形成表面态能级。

如果半导体粒子的尺寸小到纳米尺度时，这种纳米晶的能级结构及其光物理性质发生较大变化。纳米晶是半导体团簇，团簇中由于电子和空穴在空间限域，使价带和导带变成不连续的电子状态，图 2-2 给出了尺寸大的粒子和尺寸很小的团簇半导体的空间电子状态示意图。在团簇中，粒子半导体的导带和价带变成量子化（不连续的）的非定域分子轨道，与大粒子相比，导带升高，价带下降，

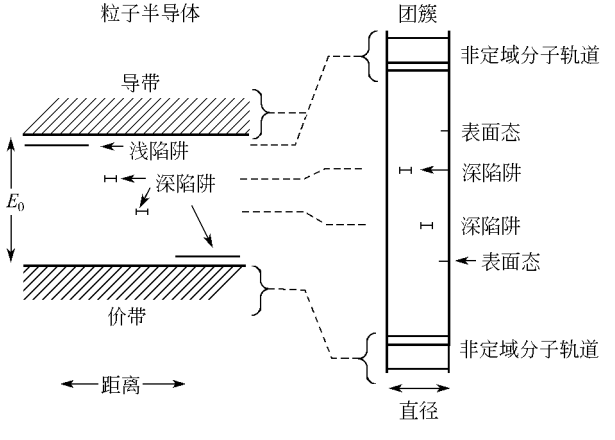


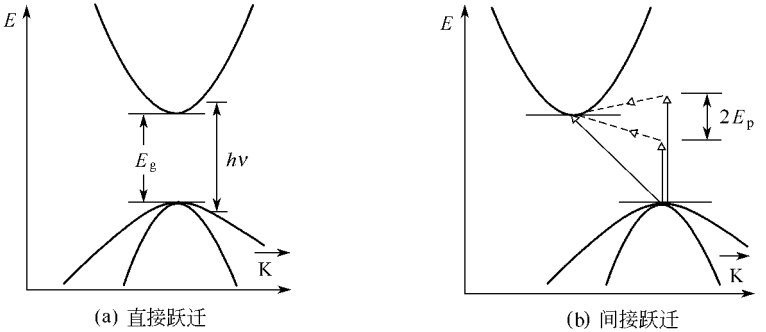
图 2-2　大的半导体粒子和微粒（分子簇）的空间电子状态

使带隙增宽。微粒尺寸越小，带隙越大。在团簇中，在导带和价带之间有深陷阱和表面态能级，对光物理和光化学性质有很大影响。

二、半导体的光吸收[1]

半导体材料吸收能量大于或等于 E_g 的光子，将发生电子由价带向导带的跃迁，这种光吸收称为本征吸收。本征吸收在价带生成空穴 h_{vb}，在导带生成电子 e_{cb}，光生电子和空穴因库仑相互作用被束缚形成电子-空穴对，这种电子-空穴对称为激子。对于 TiO_2 半导体，价带→导带的本征跃迁，对应于正八面体配位化合物中 $2t_{1u}(\pi)\rightarrow 2t_{2g}(d_{xy},d_{xz},d_{yz})$ 跃迁，这种 LMCT 跃迁使价带的 O^{2-} 变成空穴 O^-，导带的 Ti^{4+} 变成光生电子 Ti^{3+}，形成了电子-空穴对 $Ti^{3+}—O^-$。TiO_2 中这种 LMCT 跃迁是吸收光谱的选择定则允许的，出现很强的吸收带。

与本征吸收有关的电子跃迁，可分为直接跃迁和间接跃迁。在直接跃迁的场合，导带势能面的能量最低点垂直位于价带势能面的最高点，吸收能量 $h\nu \geqslant E_g$ 的光子时，发生由价带向导带的竖直跃迁[见图 2-3(a)]。在间接跃迁的场合[见图 2-3(b)]，导带势能面相对于价带发生漂移，这时除了基态向激发态的电子跃迁，还伴随发生声子的吸收或发射跃迁，这种间接跃迁为非竖直跃迁。图中 E_p 为声子的能量，由晶格振动产生。由于声子的能量很小，所以



(a) 直接跃迁　　(b) 间接跃迁

图 2-3　直接跃迁和间接跃迁示意图

带隙间的间接跃迁能量仍然接近禁带宽度。

半导体材料除了本征吸收，还有如激子吸收、自由载流子吸收、杂质吸收等，吸收出现在本征吸收带的长波区，这些吸收很弱。所以半导体的吸收光谱主要讨论各种半导体的本征吸收特性。

三、半导体的吸收光谱

半导体材料的吸收特性主要由吸收波长（带边波长 λ_g 和峰值波长 λ_{max}）和吸收系数给出。带边波长 λ_g 决定于带隙能量即禁带宽度 E_g，关系式为：

$$\lambda_g(\mathrm{nm})=\frac{1240}{E_g(\mathrm{eV})}$$

光在含半导体的介质中传播时，光的强度 I 按如下指数形式衰减

$$I=I_0\exp(-\alpha l)$$

式中，I_0 为入射光的强度；l 为入射光的穿透距离（单位为 cm）；α 为吸收长度的倒数。例如，TiO_2 在 320nm 处的 α 值为 $2.6\times10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$，这意味着波长为 320nm 光在 TiO_2 中通过 385nm 距离后衰减 90%。在吸收带边，α 随着光子能量的增加而增加。

$$\alpha h\nu=\text{常数}(h\nu-E_g)^n$$

式中，对于直接跃迁，指数 $n=0.5$；对于间接跃迁，$n=2$。

溶液中，胶体半导体粒子用散射和吸收形式消光，如果没有量子尺寸效应，消光光谱用 Mie 理论描写。假定半导体为球状，球之间距离比波长大，这时球可以独立地散射光和自由地取向。另外半导体的粒径 R 必须比入射光波长 λ 小很多。在这种半导体粒子的单分散胶体中，半导体吸收长度的倒数 α 与粒子的介电常数 ε、单位体积中粒子的浓度 c、粒子的体积 V_p、粒子分散体系溶剂的折射率 n_s、入射光的波长 λ 有关，关系式为：

$$\alpha=\frac{18\pi c_p V_p n_s^3\varepsilon_2}{\lambda(\varepsilon_1+n_s^2)+\varepsilon_2^2} \tag{2-1}$$

粒子的介电常数 ε 与粒子的折射率 n_p 之间有如下关系式：

$$\varepsilon=(n_p+ik_p)^2=n_p{}^2-k_p{}^2+i(2n_pk_p)$$

式中，k_p 为吸收系数，与波长为 λ 的光在半导体粒子中的吸

收长度的倒数 α_p 成正比：

$$k_p = \frac{\alpha_p \lambda}{4\pi}$$

Mie 理论广泛用来解释胶体溶液的消光光谱。

四、半导体的发射光谱

1. 光生电子和空穴的复合发光

半导体的光生电子-空穴对的复合，有直接复合和间接复合两种，复合使光诱导产生的激发态以辐射与无辐射跃迁回到基态[2]。直接复合是指跃迁到导带的电子直接跳跃回到价带与光生空穴复合，称为激子的直接复合发光[见图 2-4(a)]，间接复合中光生电子或空穴先被陷阱捕获，图 2-4(b) 和图 2-4(c) 中 E_t 为陷阱能级。

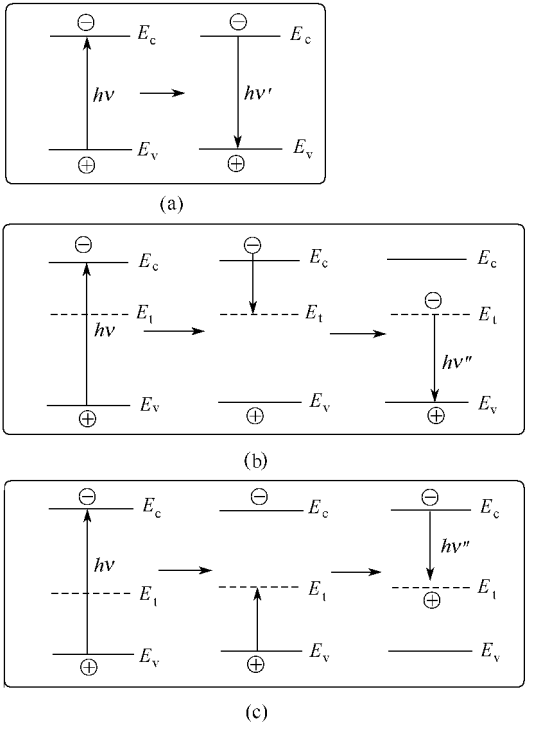


图 2-4　直接复合发光（a）和间接复合发光（b）、（c）跃迁示意图

在图 2-4(b) 中，光生电子先被深陷阱捕获由导带转移到 E_t，然后由 E_t 跳跃到价带与空穴复合，在图 2-4(c) 中，光生空穴先被深陷阱捕获，在这个过程中，在深陷阱被束缚的电子转移到价带，在深陷阱产生空穴，然后导带电子跃迁到深陷阱与空穴复合。比较这两种发光带，间接复合发光带比激子发光带红移，即 $h\nu' > h\nu''$。

胶体半导体微粒的表面存在高密度的缺陷部位，缺陷部位是自由载流子的陷阱，光生载流子很快被陷阱捕获。所以与大粒子相比，胶体微粒主要以间接复合途径发光。如 CdS 胶体中没有直接发光带出现，红移的强发光带来源于表面硫空位的间接复合作用。

2. 半导体的发射光谱[1]

以不同条件制备的 ZnO 的发射光谱为例，比较粒子的尺寸对发光的影响。在 2-丙醇中加入 1.0×10^{-3} mol/L $Zn(Ac)_2$ 和 1.6×10^{-3} mol/L NaOH 的混合物，在 25℃进行反应使 ZnO 生长，微粒生长过程中在不同时间测定了 ZnO 胶体的吸收和发射光谱（见图 2-5）。刚刚制备（实线）的新鲜 ZnO 溶胶的 $\lambda_g = 300$nm，发射光谱只有一个发射带，峰值波长为 460nm，发蓝光；微粒生长 15min（虚线）时，ZnO 胶体的 $\lambda_g = 330$nm，同样只有一个发射带，峰值

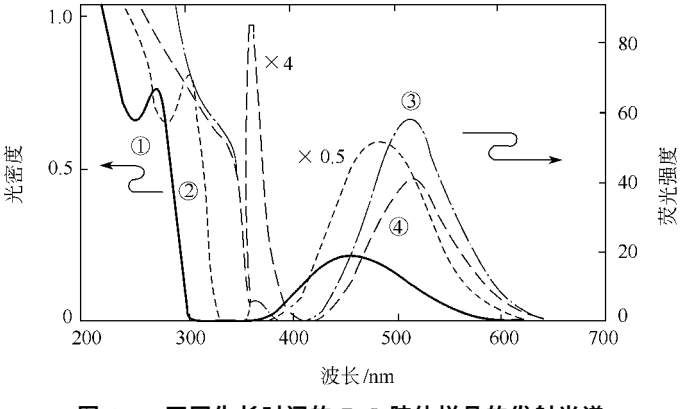


图 2-5　不同生长时间的 ZnO 胶体样品的发射光谱

① 新鲜 ZnO 溶胶；② ZnO 微粒生长 15min；

③ ZnO 微粒生长 15h；④ ZnO 微粒生长 70h

波长为 470nm 附近，发蓝光，这时荧光较强（生长 2min 时，量子产率最高，$\varphi=0.16$）。荧光量子产率这样低意味着无辐射跃迁速率远远大于辐射跃迁速率。图中微粒生长 15h 和 70h 时 λ_g 均为 370nm，发射光谱在 380nm（紫外光）和 516nm（绿光）出现两个发射带，并且吸收光谱和发射光谱在 365nm 相交。380nm 荧光是激子的直接复合发光，516nm 荧光是间接复合发光。紫外荧光的寿命很短，$\tau<100$ps，可见荧光寿命较长，$\tau>14$ns。

图中后两种场合的吸收和发光行为类似于粉末，吸收光谱的 $\lambda_g=370$nm，发射光谱在 380nm 出现尖峰，在 510nm 出现宽带，但是 380nm 发光带明显变弱。刚刚制备的新鲜溶胶与后两种样品相比，量子尺寸效应使新鲜溶胶的 λ_g 由粒子的 370nm 蓝移到 300nm；发射光谱中紫外荧光消失，并且可见荧光由 516nm 蓝移到 460nm。

在乙醇中 1mmol/L ZnO 胶体（pH≈8）在 253K、268K 和 318K 温度下生长 1h，分别得到粒径为 2nm、3nm 和 4nm 的胶体。发射光谱的 $\lambda_{ex}=315$nm，这三个样品没有紫外区激子的发射带，均发射绿光（间接复合发光），峰值波长分别为 510nm、520nm 和 540nm。可见，微粒越小，峰值波长越蓝移，表现出发射光谱的量子尺寸效应。表现出量子尺寸效应的胶体微粒，因微粒很小，大部分分子暴露在微粒表面，产生高密度缺陷，这些缺陷是光生电子和空穴的复合中心，这些复合中心超快速地捕获光生载流子，所以发射光谱中没有直接复合发光带，而出现强的间接复合发光带。

图 2-6 为乙醇中 ZnO 胶体的时间分辨发射光谱，照射激光脉冲使 ZnO 胶体激发后，经过（a）0ns、（b）7.6ns、（c）26.6ns、（d）266ns 时测定的。在（a）和（b）中，在 400nm 出现弱带，在（c）和（d）中该带消失，这种短寿命发光带对应于图 2-6 的 380nm 发光带。比较可见发光带的峰值波长，刚激发时发射 475nm 的蓝光，在 7.6ns 时发射 490nm 的蓝绿光，在 26.6ns 和 266ns 时发射绿光。短寿命的荧光是激子的直接复合发光，长寿命的荧光是空位作为深陷阱发生的间接复合光。ZnO 胶体的制备条件如 pH、溶剂、前驱体的

组成及表面吸附离子等，对光物理性质产生较大影响。

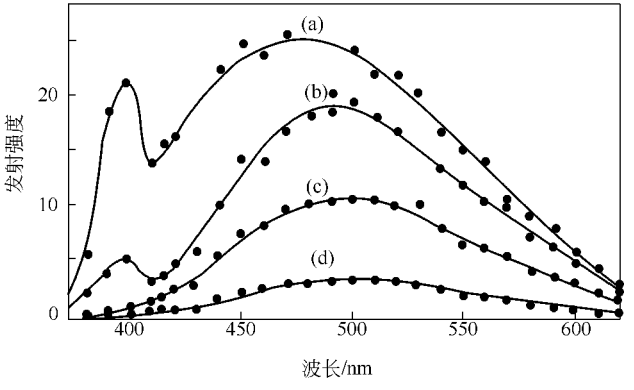


图 2-6　乙醇中 ZnO 胶体的时间分辨发射光谱

照射 355nm 的激光脉冲激发

（a）0ns；（b）7.6ns；（c）26.6ns；（d）266ns

第二节　半导体电子性质

一、带边位置

图 2-7 是几种离子和体相半导体材料在 pH＝1 的氧化还原电解质中的带隙和带边位置[2]。在光催化反应中，催化剂的能带结构决定了半导体光生载流子的特性。光生载流子（光致电子和空穴）在光照作用下是怎样产生和被激发的，激发之后又是在何种条件下怎样与吸附分子相互作用等，都与半导体材料的能带结构有关。而这些光生载流子在半导体体内和表面的特性又直接影响其光催化性能。所以，了解半导体的能带结构对于光催化研究十分重要。

光生电子和空穴是光催化反应的活性物种，其迁移过程的概率和速率取决于半导体导带和价带边的位置以及吸附物质的氧化还原电位。从半导体的带边位置，我们可以确定一个光化学反应在热力学上是允许发生的。例如，如果溶液中的反应物要求在光照的条件被还原，那么，热力学上要求半导体的导带边必须在氧化还原电对电位的上面。从热力学上讲，受主物种的相关位能需低于（更正一

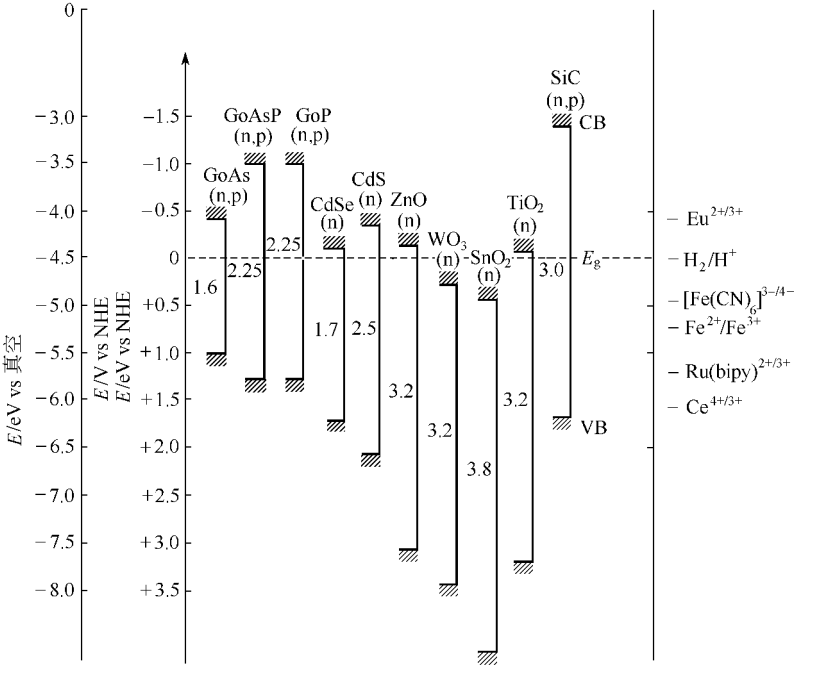


图 2-7　体相半导体材料在 pH＝1 的氧化还原电解质中的带隙和带边位置

点）半导体导带的位能，而那些可向空穴提供电子的供主位置图，图上标出了 H_2O 分解为 H_2 和 O_2 的相应氧化-还原电位。理论上，要使水完全分解，半导体材料的能带结构最好和图 2-7 中的化合物 CdSe 相似，即具有比氢电极电位更正的导带电位和比氧电极电位更负的价带电位，并且二者之间的吸收带隙应尽可能窄。这样既可保证光解水反应在光催化剂表面上进行，又可最大限度地利用太阳光中的可见光部分作为催化剂的激活光源。

许多半导体材料（TiO_2、ZnO、Fe_2O_3、CdS、CdSe 等）具有合适的能带结构，可以作为光催化剂。但是，由于某些化合物本身具有一定的毒性，而且有的半导体在光照下不稳定，存在不同程度的光腐蚀现象，所以目前只有 TiO_2 是较为广泛使用的半导体光催化剂。

作为光催化剂 TiO_2 具有以下 4 个优点。

① 合适的半导体禁带宽度（3.0eV 左右），可以用 385nm 以下的光源激发活化，通过改性有望直接利用太阳能来驱动光催化反应。

② 光催化效率高，导带上的电子和价带上的空穴具有很强的氧化-还原能力，可分解大部分有机污染物。

③ 化学稳定性好，具有很强的抗光腐蚀性。

④ 价格便宜，无毒而且原料易得。

虽然，也有一些半导体材料如 $SrTiO_3$ 与 TiO_2 具有同样的光催化性能和稳定性。但是，由于它们的吸收带隙均大于 3.2eV，不利于可见光的直接吸收利用，故没有成为实用的光催化剂。

二、空间电荷层和能带弯曲

当体相半导体材料与含有氧化还原电对电解液接触时，如果半导体的费米（Feimi）能级与电对的电极电位不同，电子就会在半导体和电解液的界面发生流动，直至电荷达到平衡。电荷转移导致电荷在半导体表面的分布有所不同，半导体的能带在表面发生弯曲，这个区域称之为空间电荷区。相对的，电解液一侧产生双电层：紧密层（Helmholtz 层）和扩散层（Gouy-Chapman 层）。下面以 n 型半导体为例，说明空间电荷层的形成，而 p 型半导体的情况正好相反。

图 2-8 是 n 型半导体的几种空间电荷层的形成。如果半导体的费米能级与电对的电极电位相等，在两者的界面没有电子转移发生，在半导体的表面不能形成空间电荷层，半导体的能带不发生弯曲。如果半导体的费米能级比电对的电极电位偏正（相对于标准氢电极），电子就会从电解液转移到半导体的表面，直至半导体表面的费米能级与电对的电极电位平衡，即“费米钉住”。界面电子转移使半导体表面的能带相对于本体向下弯曲，形成“累积层”。反之，如果半导体的费米能级比电对的电极电位偏负，半导体的多数载流子（电子）就会从表面转移到电解液，留下过量的正电荷，半导体表面的能带相对于本体向上弯曲，形成“耗尽层”。在“耗尽

层”的基础上电子继续从半导体向电解液中转移，导致了在半导体表面的多数载流子的浓度小于本征半导体中电子的浓度。也就是说，在 n 型半导体的表面是 p 型的，此时形成“反型层”。

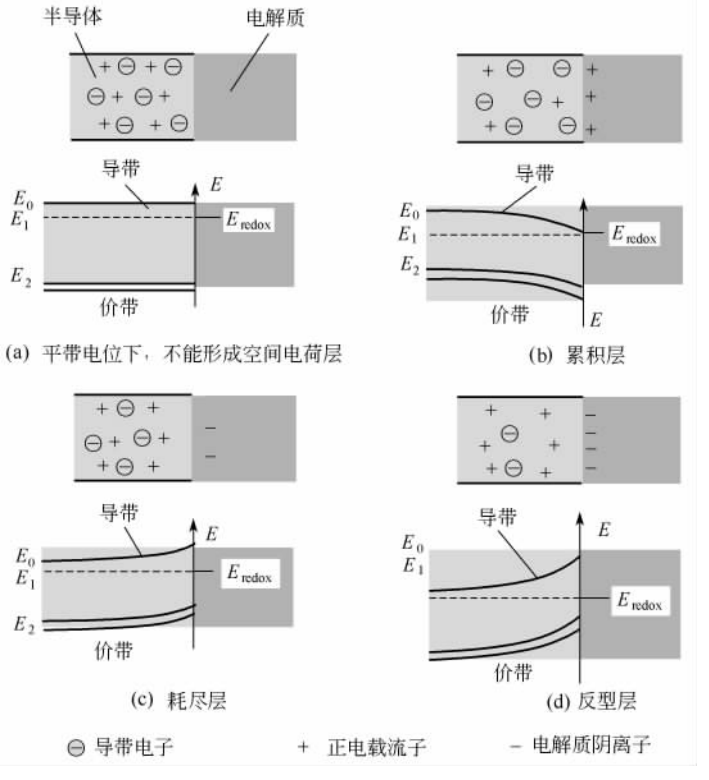


图 2-8　n 型半导体几种空间电荷层的形成

对于半径为 r_0 的球形半导体颗粒，从球心（$r=0$）到距离球心为 r 处的电位分布可以由下面的方程得出

$$\Delta\Phi_{sc}=\frac{kT}{6e}\left[\frac{r-(r_0-W)}{L_D}\right]^2\left[1+\frac{2(r_0-W)}{r}\right]$$

式中，$L_D=(\varepsilon_0\varepsilon kT/2e^2N_D)^{1/2}$ 是德拜长度，它与半导体材料的掺杂浓度 N_D 有关，ε_0 和 ε 为真空介电常数；W 是空间电荷层的

厚度；$\Delta\Phi_{sc}$是半导体颗粒中半径为 r 处的电位降；k 为玻耳兹曼常数；T 为热力学温度。从半导体颗粒的中心到其表面（$r=r_0$）的电位降为

$$\Delta\Phi_{sc}=\frac{kT}{6e}\left(\frac{W}{L_D}\right)^2\left(3-\frac{2W}{r_0}\right)$$

图 2-9 是 n 型半导体大颗粒和纳米颗粒的空间电荷层（以耗尽层为例）的形成。对于大颗粒来说，由于 $r_0\gg W$，W 可以忽略不计，整个半导体材料的电位降可以简化表示为：

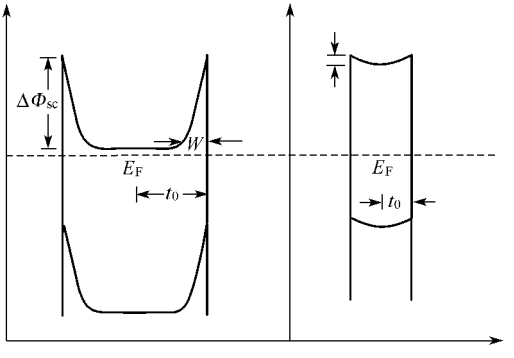


图 2-9　n 型半导体大颗粒材料和纳米颗粒空间电荷层（耗尽层）的形成

$$\Delta\Phi_0=\frac{kT}{2e}\left(\frac{W}{L_D}\right)^2$$

而对于纳米大小的半导体颗粒来说，$r_0\approx W$，其电位降简化为

$$\Delta\Phi_0=\frac{kT}{6e}\left(\frac{r_0}{L_D}\right)^2$$

从上面的公式可以看出，对于纳米粒子来说，其内部的自建场是很小的。例如，对 6nm 的 TiO_2 来说，要想获得 50mV 的自建场，至少需要 $5\times10^{19}\,cm^{-3}$ 的掺杂浓度。而对于没有掺杂的 TiO_2 来说，由于其电荷载流子的浓度很小，因此，其内部的自建场可以忽略不计。

三、平带电位

平带电位是半导体/电解液体系的重要特征，是确定半导体能

带位置的重要物理量。

体相半导体与电解液接触时，由于两者费米能级的不同，半导体一侧将会形成空间电荷层，而电解液一侧将会形成 Helmholtz 层，从而半导体的能带在表面发生弯曲。如果对半导体电极施加某一电位进行极化，改变半导体的费米能级，半导体的能带处于平带状态，这一电位称为平带电位（V_{fb}）。

平带电位是通过测量半导体空间荷层电容的变化来得到的。在半导体同电解液相接触的体系中，电容（C）由空间电荷层电容（C_{sc}）与溶液的 Helmholtz 层电容（C_H）串联而成。通常电解液中的 C_H 与 C_{sc} 相比可以忽略不计，因此，$C=C_{sc}$。改变半导体的极化电位（V）可以改变半导体空间电荷层电容。根据 Mott-Schottky 方程，两者之间的关系为：

$$\left(\frac{1}{C_{sc}}\right)=2\left(\frac{\Delta\Phi_{sc}-RT/F}{q\varepsilon_0\varepsilon N}\right)$$

式中，$\Delta\Phi_{sc}=V-V_{fb}$，是空间电层的电位降；R 是气体常数；F 是法拉第常数；ε 是半导体的介电常数；ε_0 是真空的介电常数；q 为电荷电量；N 是掺杂浓度。如果以 $(1/C_{sc})^2$ 为纵坐标对 V 作直线，直线在横坐标的截距 $V_0=V_{fb}+RT/F$，直线的斜率为 $k=2/(\varepsilon_0\varepsilon N)$，从而可以计算出 V_{fb} 和 N。

测得平带电位后，就可以得知半导体在平带状态下的费米能级（$V_{fb}=E_f$）。然后，利用费米能级和导带位置（E_c）（n 型半导体为导带，p 型半导体为价带）的关系式

$$E_f=E_g-kT\ \ln(N_c/N)$$

计算出 n 型半导体的导带位置，N_c 为导带的有效态密度，k 为波尔兹曼常数。

$$N_c=2.51\times10^{19}(m_c/m_0)^{3/2}(T/300)^{3/2}\,\mathrm{cm}^{-3}$$

式中，m_c 为半导体价带上电子的有效质量；m_0 为自由电子的质量。半导体的带隙（E_g）可以通过其吸收阈值来（λ_g）得到

$$E_g=1240/\lambda_g$$

因而，通过下面方程可以确定半导体的价带位置（E_v）

$$E_g = E_c - E_v$$

然而，对于纳米大小的未掺杂的半导体而言，情况有所不同。由于纳米粒子的自建场是很小的。其表面带弯可以忽略不计，可以认为半导体纳米晶处于平带状态。因而，无法通过测量空间电荷层电容的变化来测量半导体的平带电位。测量半导体纳米晶的平带电位主要是通过光谱电化学法和电化学法。

（1）光谱电化学法

在三电极体系下，对半导体纳米晶电极施加不同电位，测量其在固定波长下（例如 TiO_2 在 780nm）吸光度的变化。当电极电位比平带电位偏正时，吸光度没有变化。偏负时，吸光度急剧上升。吸光度开始上升时对应的电位就是半导体纳米晶的平带电位。

（2）电化学法

在三电极体系下，使用入射光激发半导体电极，改变电极上施加的电位。当施加的电位比平带电位偏负时，光生电子不能转移到外电路，因而，不能形成光电流。相反，偏正时，光电流能够产生。光电流开始产生时，电极上施加的电位就是半导体的平带电位。

四、半导体催化剂的光激发

多相光催化反应可以在绝缘体、半导体和金属表面上发生。由于不同固体的表面电子态在能量上的差异，在不同固体表面上发生的光催化作用，包括起始的光激发过程和随后的电子转移过程等都有各自的特点。

在绝缘体表面上，电子和能量的转移只发生在吸附分子之间，催化剂在光激发或化学反应过程中只是为分子间的相互作用提供有序的环境以收到较高的效率而已。由光子引发的化学吸附以及随后的弛豫过程只取决于吸附分子的结构本质，与催化剂的本质几乎无关。而在活性的半导体催化剂上则不同，催化剂不仅可提供合适的能级作为吸附分子之间传递电子的中介，而且还可起到提供电子（供体，在导带中产生光生电子）和接受电子（受体，在价态中产生光生空穴）的作用。在金属中，由于电子气的强烈相互作用，电

子激发能可即刻耗散变为热能。极大地限制了在金属上产生光电效应的可能性，只有那些在与金属表面垂直方向上具有非零动量的受激电子才能脱离金属，并转移（呈离域状态）到毗邻相产生光电流。

在光催化反应中，催化剂的能带结构起着十分重要的作用，将直接影响光激发之后的反应分子或催化剂的化学行为。

1. 半导体价带光激发

半导体和具有连续电子态的金属不同，具有一个“空能量”区域，这里，没有可供固体因光激发产生的电子和空穴再结合的能级，这个从充满的价带上边扩展至空着的导带底边的“空能量”区域称为禁带。一旦发生激发，对产生的电子-空穴对来说，就会有纳秒（ns）大小的足够寿命，经由禁带向来自溶液或气相的吸附在半导体表面上的物种转移电荷。如果半导体保持完整，且向吸附物种转移电荷是连续和放热的，那么，这样的过程就称为多相光催化。

以半导体为光催化剂时，有机和无机化合物的多相光催化的起始步骤是在半导体颗粒中产生电子-空穴时。图 2-10 给出的是半导体在吸收能量等于或大于其禁带能量的辐射时电子由价带至导带的激发过程，由图可见激发后分离的电子和空穴各有几个可进一步反应的途径（A，B，C，D），包括它们脱激的途径（A，B）。

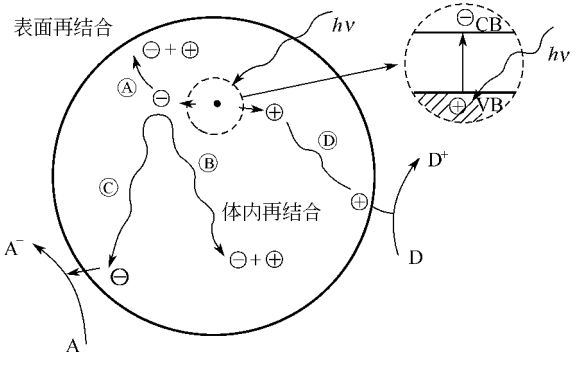


图 2-10　固体中的光激发和脱激过程

光诱发电子向吸附有机或无机物种或溶剂的转移是电子和空穴向半导体表面迁移的结果。如果物种已预先吸附在半导体表面上，则光生电子转移过程将更加有效。通常在表面上，半导体能够提供电子以还原一个电子受体（在含空气的溶液中常常是氧）（途径 C），而空穴则能迁移到表面和供电子物种给出的电子相结合，从而使该物种氧化（途径 D）。对电子和空穴来说，电荷迁移过程的概率和速率取决于各个导带和价带边的位置以及吸附物种的氧化还原电位。前者从热力学上讲，受主物种的相关位能需要低于（更正一点）半导体导带的位能，而可向空穴提供电子的供主的位能则要高于（更负一点）半导体价带的位置。和电荷向吸附物种转移进行竞争的是电子和空穴的再结合过程。这个过程一般发生在半导体颗粒体内（途径 B）或者表面（途径 A），并且是放热的。另外，当电荷从吸附物种向半导体表面转移后，还会出现图中未给出的反馈过程。

2. 光催化量子效率

光催化过程的效率是以量子产额来定量的。它被定义为每个被吸收的光子能发生的动作次数。在多相体系中测定吸收光的实际能力，由于半导体的表面的光散射作用相当困难。因此，需要假定所有的光全部被吸收，并把效率看成是表观量子产额。如果由光催化反应生成多种产物，那么，效率有时就以一种产物的产率来衡量。

为了确定效率和量子产额，必须考虑把电子和空穴所有可能反应路径的概率加以组合。对一个理想的体系，有下列简单关系给出的量子产额：

$$\Psi=\frac{k_{CT}}{k_{CT}+k_R}$$

和电荷转移过程的速度 k_{CT} 成正比，而和电荷转移速度（k_{CT}）以及电子与空穴再结合（体内和表面的）速度（k_R）之和成反比，这是在假定产物向溶液扩散得很快，而且与供体再结合的电子以及与受体再结合的空穴之间无逆反应发生的条件下得到的。对光催化过程来说，如果没有光生载流子的复合反应发生，则量子产率为理

想值 1。此时电荷的转移速度将取决于载流子在没有过剩表面电荷时向表面的扩散。但是，这是理想状况下的假设。因为在一个实际的体系中，不仅总是会出现光生载流子的复合反应，而且表面上的电子（n_s）和空穴（n_p）浓度也不相等。因此可以利用载流子阱俘获表面上的电子和空穴以提高电荷转移过程的效率。在 TiO_2 的光氧化过程中，$n_s \gg n_p$。这主要是因为电子在向俘获在缺陷部位上的氧分子转移时相对较慢的关系。

电子和空穴的复合对半导体光催化反应不利。为在光催化剂表面上有效转移电荷，必须减缓或者消除光激发电子-空穴对的重新复合。现在已有多种方法可以明显地抑制光生载流子的重新复合，并将已分开的电子和空穴寿命提高到纳秒级以上。

3. 光生载流子的捕获

在制备胶体和多晶光催化剂时，和制备化学催化剂一样，一般很难制得理想的半导体晶格。在制备过程中，无论是半导体表面还是体内都会出现一些不规则结构，这种不规则性和表面电子态密切相关，可使后者在能量上不同于半导体主体能带上的电子态。这样的电子态就会起到俘获载流子的阱的作用，从而有助于压制电子和空穴的重新复合。

表面缺陷部位的本质取决于化学制法。如由 H_2S 和镉盐溶液制得的胶体 CdS。它的表面缺陷就可以促进载流子的无辐射再结合。实验发现，这种悬浮胶体的荧光光谱只在低于吸收阈值光子能量为 0.4eV 处出现很弱的红色荧光。能量的降低就是由于在表面上载流子被俘获在能量低于导带底边的表面上的关系。如果表面加入过量的 Cd^{2+}，并向溶液的碱性一侧调整 pH 值加以修饰，则最大荧光就将在吸收阈值 2.48eV 处出现。修饰过的 CdS 的高荧光量子产额（50%）则是电子-空穴对通过体内禁带重新复合的结果。

从图 2-11 可以看出，半导体中的光生电子在体内和表面上被俘获时的能级都在半导体的禁带之中。而这样的表面和体内的电子态又都是定域的。因此，被这样的电子态俘获的载流子也将被定域

在表面或体内的特殊部位上。而俘获在体内和表面上的载流子的分配则取决于阱和导带底边之间的能量差以及在俘获电子过程中熵的减少。在实验上，已在用皮秒激光分解胶体 TiO_2 中观察到俘获的光生导带电子，俘获电子的时间分辨瞬间吸收表明其寿命为纳秒级[3]。俘获价带空穴需要的时间平均为 250ns。光照 TiO_2 胶体于 4.2 K 所作顺磁实验结果表明在半导体体内有俘获的光生电子（形成 Ti^{3+} 缺陷）。在 TiO_2 表面上吸附的氧可以清除俘获的电子和阻止形成 Ti^{3+}。同时，也观察到被俘获的空穴，但并未确定和俘获空穴相结合的确切物种，尽管在各种情况中都假定有 O^-、O_3^- 以及 OH^- 等物种存在。

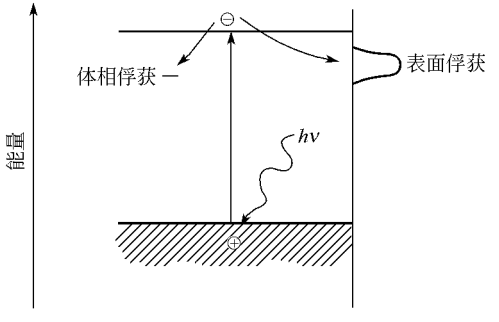


图 2-11　俘获在表面和体内的电子载流子

4. Schottky 势垒的形成

电中性的并相互分开的金属和 n 型半导体具有不同的 Fermi 能级，经常遇到的是金属的功函数（Φ_m）高于半导体的功函数（Φ_s）的情况，当两种材料联结在一起时，电子就会不断地从半导体向金属迁移，一直到二者的 Fermi 能级相等时为止。在二者电接触之后形成的空间电荷层中，金属表面将获得多余的负电荷，而在半导体表面上则有多余的正电荷（见图 2-12）。这样，半导体的能带就将向上弯曲，表面生成损耗层，这种在金属-半导体界面上形成的能垒称为 Schottky 能垒，也是光催化中可以阻止电子-空穴再结合的一种能俘获的电子的阱。如图 2-13 所示。

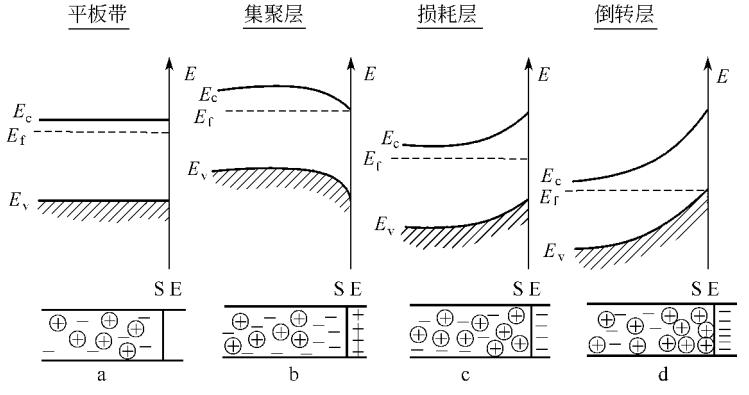


图 2-12　n 型半导体-溶液界面

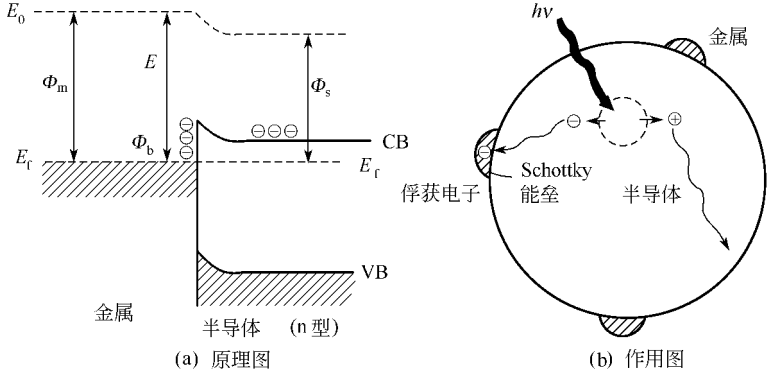


图 2-13　由金属-半导体产生的 Schottky 的原理和作用

$$\Phi_b = \Phi_m - E_x \tag{2-2}$$

式中，E_x 是电子的亲和势，用半导体的导带底边至半导体的真空能级来度量。

图 2-13（b）不仅可以用来说明在 Schottky 能垒处俘获的电子性质，而且还说明了金属在半导体表面上确实只占据很少的面积。刘守新等研究发现，Ag/TiO_2 的透射电镜观测表明，Ag 在催化剂表面形成纳米团簇，随 Ag 担载量增加，Ag 团簇尺寸增大。当 Ag

担载量为 1.0%（质量分数）时，纳米团簇粒径为 5～10nm，随着 Ag 担载量增加，纳米团簇逐渐长大，至 Ag 担载量为 2.3%（质量分数）时，团簇粒径增加至 20～25nm（见图 2-14）。

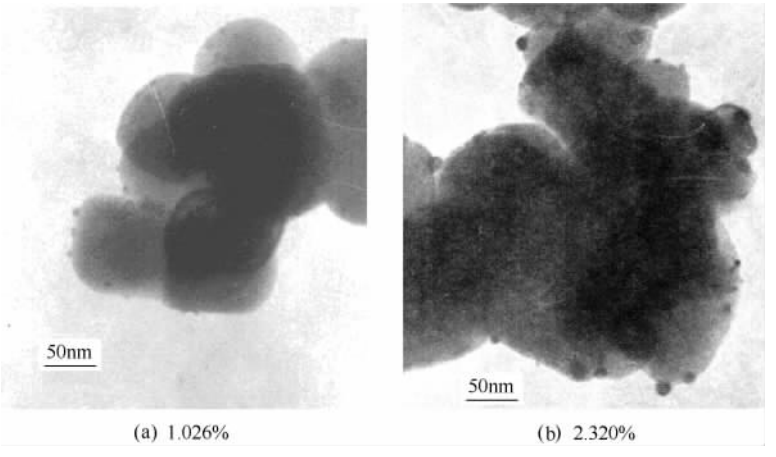


图 2-14　Ag/TiO_2 透射电镜图（质量分数）

电子激发后向金属迁移时即被 Schottky 能垒所俘获，从而也使电子-空穴对的再结合受到了抑制。

添加的金属种类对于光催化剂的活性提高也至关重要，因其本身就有催化活性。通过沉积金属对半导体表面进行修饰，也可以利用许多贵金属，例如将 Ag 加入 TiO_2 也会提高从醇放氢的产量，尽管放出量赶不上 Pt/TiO_2 的，但显然也是由于电子被金属俘获所致。

最适金属含量可以影响到电子在体系中的分布。超过最适含量，光催化过程的效率就会降低，在以一定量金属研究金属修饰的半导体时，要在可以给出最适光催化效率的金属量时工作为妥。如 Ag 的担载对 TiO_2 光催化活性有较大影响，随着 Ag 担载量的增加，TiO_2 活性逐渐增强，在担载量为 1.0%（质量分数）时达最大值，苯酚去除率为 63.2%，与以 TiO_2 为催化剂相比，活性提高 3.5 倍。当 Ag 担载量继续增加时，TiO_2 活性逐渐降低，担载量为 2.3%（质量分数）时反应活性低于 TiO_2 催化剂。

五、半导体的光致电荷分离

体相半导体材料的光致电荷分离主要发生在其与电解液接触时所形成的空间电荷层。空间电荷层内的自建场可以分离光生电子和空穴。以 n 型半导体形成的耗尽层为例，空间电荷层内的自建场的方向是本体指向表面。在光照条件下，空间电荷层内的光生空穴由体相迁移到半导体表面而进行化学反应，光生电子由半导体表面向体相迁移，进而转移到外电路而形成光电流。半导体体相部分（没有空间电荷层）的光生电荷对光流也有一定的贡献。这是由于光生电子-空穴对的寿命足够长，在它们复合之前，空穴能够扩散到耗尽层面而转移到半导体界面。

纳米晶半导体的表面带弯很小，可以忽略不计，所以，光生电荷的分离是靠扩散作用来实现的。半导体吸收光以后产生电子-空穴对，随后它们或者被复合掉，或者扩散到纳米晶的表面进行化学反应。假定光生电荷在纳米晶内的扩散符合电荷自由行走模型（random walk model），从纳米晶内部扩散到表面所需要的平均时间为

$$\tau_d = r_0^2 / \pi^2 D$$

式中，D 为电荷 Debye 长度。纳米晶半导体的平均电荷转移时间为几个皮秒，例如，对于半径为 6nm 的 TiO_2 来说，电子的 $D_{e^-} = 2\times10^{-2}\,cm^2/S$，电子的平均转移时间为 3ps。很短的电荷转移时间使光生电子和空穴在复合之前能够快速转移到半导体纳米晶的表面而进行相应的化学反应，从而能够获得高的量子产率。

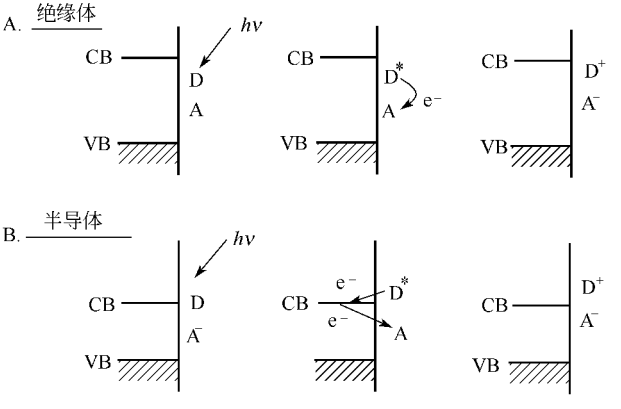
六、半导体催化剂表面光生电子的迁移

电子激发状态下的分子和半导体颗粒都是非常活跃的。无论在表面上的分子间还是在一个表面部位和一个吸附分子间都会发生电子的转移过程。像上述对光催化的分类那样，电子转移过程可如图 2-15 所示，广义地区分为Ⅰ和Ⅱ两大类。分类是以吸附物为光子直接激发还是固体为光子激发后吸附物才激发为依据而进行的。

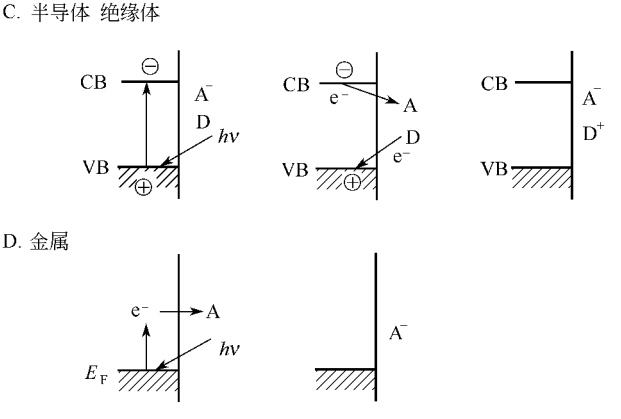
一个对被吸附物没有可接受能级的催化剂，例如 SiO_2 和 Al_2O_3，就只能为反应分子提供一个二维环境，催化剂本身对光激发的电子转移过程是不参与的。如图 2-15A 所示。电子直接从吸

附的供体分子向受体分子转移。当催化剂中有一个可接受的能级时，那么，在催化剂和被吸附物之间就会有强烈的电子相互作用，电子就能以催化剂作为中介进行转移。这时，如图 2-15（b）所示电子先从供体转移入催化剂能级中，而后再进入受体轨道。这样的图解也适用于半导体颗粒被颜料光敏化的过程。

在图 2-15C 中，催化剂首先被激发，对半导体来说，电子先被



(a) 被吸附物引发激活的光催化反应



(b) 固体引发激活的光敏化反应

图 2-15　被吸附物引发激活的光催化反应和固体引发激活的光敏化反应

激发到半导体的导带上，再从这里转移入受体的空轨道中。而带正电的空穴则被留在价带的带边上，与此同时，还将从供体的充满轨道提供另一个和价带带边上的空位再结合的电子。这种情况在发生在宽禁带氧化物半导体上的大多数光催化过程中经常可见到。图2-15D给出的是最常见的吸附在金属上的物种的激发过程。当金属被辐照时，就会在Fermi边以上的能级处产生热电子，这样产生的电子则具有潜入吸附分子空能级的能力。对界面之间的电子转移过程也已作过广泛的研究，同时，对这一过程的动态学还继续有着极大的吸引力。界面间电子转移的速率常数发现大于 $5\times10^{10}\ s^{-1}$。多相电子转移的驱动力则是由半导体导带的能量和受主氧化还原对 A/A^- 还原电位的能量之差所决定的，即 $\Delta E=E_{导带}-E_{A/A^-}$。

半导体无论以电极还是以粉状形式出现，它们在和水溶液接触于光照下产生电子和空穴以及转移的物理过程都是相同的。即半导体被光辐照时将有一个电子从价带激发到导带，同时在价带中产生一个空穴，这样产生的电子具有还原能力而空穴则具有氧化能力。尽管上述过程作为光催化过程起始步骤的物理过程已被接受，但迄今为止，在液-固表面上进一步发生的化学过程还很不清楚。有人假定俘获的空穴可以直接将吸附的分子氧化；而也有人主张它将先和表面羟基反应生成氧化能力更强的羟基自由基 $OH\cdot$，后者才进一步将吸附分子氧化。对俘获的电子则认为是先和表面上的吸附氧反应生成各种不同的活性氧物种：O_2^- 及 $O_2^-\cdot$，但是，这些活性氧物种的确实命运尚未被确定，它们既可以直接将有机物种氧化，先质子化产生过氧化物自由基和羟基自由基，或进一步和更多的被俘获电子反应最后生成水。电子受体的作用在光催化反应中至关重要，它决定了光催化反应效率、反应动力学和反应机制。以 N_2 代替空气，在无氧条件下光催化反应结果表明，苯酚的光催化降解以直接光解反应为主[4,5]。

经测定，反应液中溶解氧浓度为 $2.4\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$。为进一步验证电子受体种类的影响，在通入 N_2 状态下，向反应器中加入 $FeCl_3$ 为电子受体，控制其浓度为 $2\times10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$，高出溶

解氧浓度近两个数量级，TiO_2 和 Ag/TiO_2（Ag 质量分数 1.0 %）为催化剂，反应液光催化降解过程中光谱变化如图 2-16 所示。很显然，光解作用在反应中起主导作用。由此说明，仅仅依靠光生空穴和羟基自由基，其对有机物的光催化降解能力远远低于光生空穴、羟基自由基和氧的结合。根据 EPR 表征结果，O_2 不仅作为非常有效的导带光生电子捕获剂，还对有机物完全光催化降解至关重要[6]。

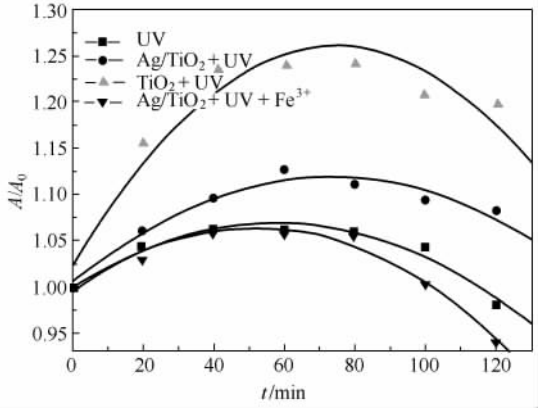


图 2-16　N_2 气氛和 Fe^{3+} 为电子受体时 TiO_2 及 Ag/TiO_2（Ag 质量分数 1.0%）苯酚的光催化降解

以 O_2 代替空气，TiO_2 和 Ag/TiO_2 为催化剂，不同 O_2 流量下光催化降解试验结果如图 2-17 所示。相同气体流量下，通入 O_2 效果好于空气；在增加 O_2 流量情况下，Ag/TiO_2 光催化降解苯酚速度明显加快。说明与 TiO_2 相比，Ag 上积累的光生电子流动性较强，可很快传递催化剂表面吸附的氧分子，生成更多活性含氧物种。

曾有人在水溶液中用皮秒（ps）激光和纳秒（ns）激光辐照大小约 6nm 的 TiO_2 胶粒，研究了俘获载流子和载流子再结合的动态学。俘获导带的电子是很快的过程，在 30ps 范围内就能实现。相反，俘获价带的空穴则是相当慢的过程，平均需用约 250ns。由俘

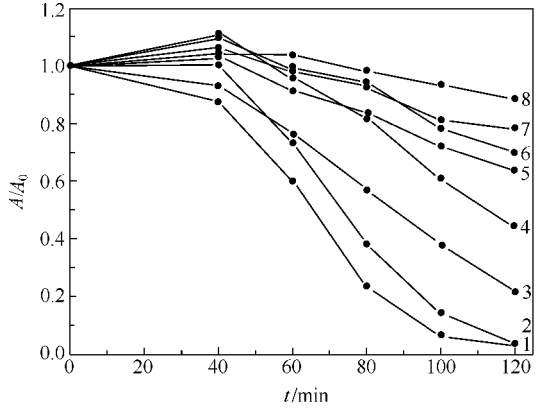


图 2-17　不同氧气及空气流速下 TiO_2 及 Ag/TiO_2（Ag 质量分数 1.0%）苯酚的光催化降解

1—Ag/TiO_2+300mL/min O_2；2—Ag/TiO_2+300mL/min 空气；
3—Ag/TiO_2+150mL/min O_2；4—Ag/TiO_2+150mL/min 空气；
5—TiO_2+300mL/min O_2；6—TiO_2+300mL/min 空气；
7—TiO_2+150mL/min O_2；8—TiO_2+150mL/min 空气

获电子和自由空穴或俘获空穴再结合需在 $10^{-11}\sim10^{-5}$ s 的时间内才能完成。当载流子的浓度不高时，在半导体颗粒内，单个电子-空穴对的平均寿命约为 30ns，俘获空穴可和再结合过程同时完成。在俘获状态下，空穴对电子来说相对不具活性。当电子-空穴对浓度较高时，载流子可在纳秒时间之内再结合。所以，俘获界面的载流子须很快，这样才能完成光化学转化。这就要求将为电子或空穴俘获的物种预先吸附在催化剂表面上。有人在水溶液中研究有机分子在 TiO_2 颗粒上的光氧化动力学时发现，光氧化速率和在溶液中溶解氧的还原速率相等并且受到它的限制。

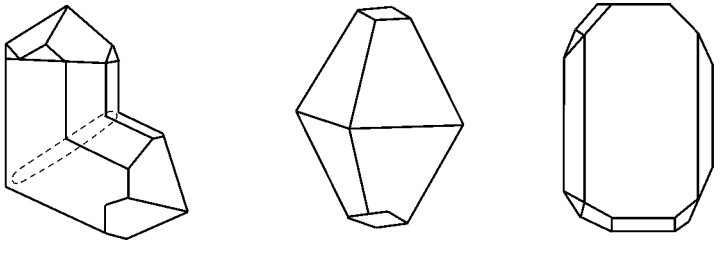
由悬浮在水溶液中 TiO_2 的光催化作用获得的共识是：在价带中的空穴具有足够的氧化能力，能使有机物种转化成 CO_2、水和矿物酸（例如 HCl），而在半导体颗粒内的光生空穴、俘获空穴的自由基物种以及活性氧种（为电子俘获的）对有机化合物来说也都

是强氧化剂。体系的这种非选择以及完全光氧化性，通过有机物的光矿化作用完全可以用来净化水质。

第三节　二氧化钛的结构与性质

二氧化钛是一种多晶型的化合物，常见的 n 型半导体，在自然界中有三种结晶形态：金红石型、锐钛型和板钛型。

板钛型在自然界中很稀有，属斜方晶系，是不稳定的晶型，在 650℃左右即转化为金红石型，因而没有工业价值。以烷基钛或钛酸钠与氢氧化钾或氢氧化钠为原料，在加热器内，于 200～600℃下，经过数天即可制得板钛型二氧化钛。金红石型和锐钛型为同一晶型，都属于四方晶系，但具有不同的晶格，因而 X 射线图像也不同。锐钛型二氧化钛的 XRD 衍射角（2θ）位于 25.5°，金红石型二氧化钛的衍射角（2θ）位于 27.5°。金红石型晶体细长，呈棱形晶体，通常是孪晶，而锐钛型一般为近似规则的八面体。图 2-18 为二氧化钛的三种晶型形态示意图。



(a) 金红石型　　(b) 锐钛型　　(c) 板钛型

图 2-18　二氧化钛的三种晶型形态示意图

一、氧化钛三种晶相的物理性质对比

由于构成氧化钛的原子排列方式不同，天然存在氧化钛表现出三种晶体结构，表 2-1 列出的是组成氧化钛晶体的三种结构相的空间对称性和由 X 射线衍射数据所计算出的晶胞参数。由于其内在晶体结构的不同，表现出来的就是锐钛矿、板钛矿和金红石，具有

不同的物理化学性质。三种不同氧化钛的许多物理化学性质对比列于表 2-2 中。氧化钛具有优异的颜料特征，占全球颜料消耗总量的 50％以上，白色颜料消耗总量的 80％以上。板钛矿结构不稳定，是一种亚稳相，而极少被应用。锐钛矿和金红石工业用途较广，广泛用于制造白色颜料。锐钛矿和金红石虽属同一晶系，但是金红石的原子排列要致密得多，其相对密度和折射率也较大，具有很高的分散光射线的本领，同时金红石具有很强的遮盖力和着色力，因而它广泛应用在油漆、造纸、陶瓷、橡胶、搪瓷、塑料和纺织等工业中，用作重要的白色涂料。也正是因为金红石的结构特性，使它对紫外线有良好的屏蔽作用，可以作为紫外线吸收剂，而被应用为防紫外材料。由于锐钛矿的良好的光催化活性，因此在环保方面展示出极为广阔的应用前景。

表 2-1　不同晶相结构 TiO_2 的 XRD 数据

氧化钛结构	晶系	空间群	Z	晶胞参数		
				a	b	c
锐钛矿相	四方	C_{4h}^{19}=C4/amc	8	0.536		0.953
板钛矿相	斜方	D_{2h}^{15}=Pbca	8	0.915	0.544	0.514
金红石相	四方	D_{4h}^{14}=$P4_2$/mmm	2	0.459		0.296

表 2-2　不同晶相结构 TiO_2 的物理化学性质

性　　质	锐钛矿相	板钛矿相	金红石相
生成热 $\Delta H_{f,298}^{\ominus}$/(kJ/mol)	−912.5	—	−943.5
绝对熵 $S_{298}^{\ominus}$/(J/K·mol)	49.92	—	50.25
熔点/℃	变成金红石	变成金红石	1855
熔化热 /(kJ/mol)	—	—	64.9
密度/(g/cm³)	3.90	4.13	4.27
折射率(589.3nm,25 ℃)	n_w=2.5612 n_ε=2.4800	$n_{\alpha\gamma}$=2.5831 n_β=2.5843 n_γ=2.7004	n_w=2.6124 n_ε=2.8993
介电常数 ε	48(粉末)	78(中性晶体)	110～117(粉末)
硬度（Mohs 标度）	5.5～6.0	5.5～6.0	7.0～7.5

二、TiO_2 的晶格和电子结构

自然界中 TiO_2 有三种晶型，人工合成 TiO_2 为 α-PbO_2 结构。

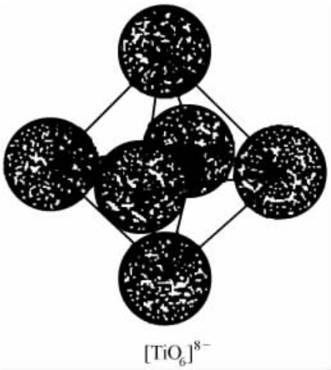
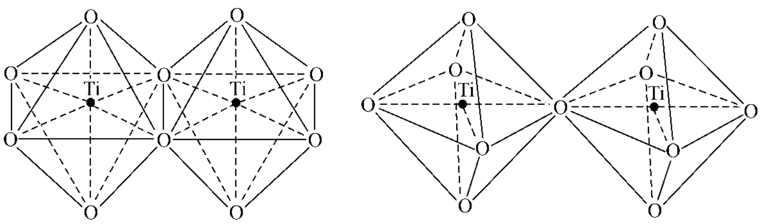


图 2-19　构成 TiO_2 的基本结构单元 $[TiO_6]^{8-}$ 的组成

锐钛矿和金红石晶型结构均可用互相连接的 TiO 八面体表示（见图 2-19），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。金红石 TiO_2 中的每个八面体与周围 10 个八面体相连，而锐钛矿 TiO_2 中的每个八面体与周围 8 个八面体相连。锐钛矿 TiO_2 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 O_2 的吸附能力比锐钛矿差。

氧化钛晶胞的结构取决于 TiO_6 八面体是如何连接的（见图 2-20）。锐钛矿结构是由 TiO_6 八面体共边组成。而金红石和板钛矿结构则是由 TiO_6 八面体共顶点且共边组成［见图 2-20（a)］。锐钛矿实际上可以看作是一种四面体结构，而金红石和板钛矿则是晶格稍有畸变的八面体结构。从表 2-2 中的数据可以看出，金红石和板钛矿的密度稍高于锐钛矿。但锐钛矿中 Ti—O 键距离比其他两相中的短一些。



(a) 共边方式　　(b) 共顶点方式

图 2-20　TiO_6 结构单元的连接

金红石、锐钛矿和板钛矿的基本结构单元列于图 2-21 中，组成金红石的 TiO_6 八面体是沿对角线方向拉长的八面体。因此，图 2-21（a）中 Ti—O_1 键长比 Ti—O_2 键长略长，但是 O_1—Ti—O_2 的键角没有分化，仍维持在 90°。在锐钛矿相中，组成金红石的八面体的两个 O_1 沿着四重轴的方向进一步畸变，因此锐钛矿八面体中的 O_1—Ti—O_2 的键角就不再是 90°。在锐钛矿和金红石结构中，连接 Ti 的 O 被分为两类，分别标记为 O_1、O_2，而在板钛矿结构中连接 Ti 的 O 只有一种，但是 O—Ti—O 键角发生了变化，不是规则的 90°或 180°。3 种不同结构的 Ti—O 键长都已详细列于表 2-3中。

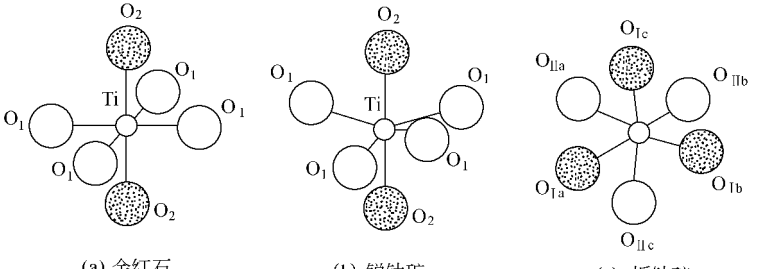


图 2-21　金红石、锐钛矿和板钛矿的 TiO_6 八面体结构

表 2-3　不同晶相结构 TiO_2 的原子间键长

晶相结构		锐钛矿相	板钛矿相	金红石相
键长/ Å	Ti—O_1	1.988	1.946	1.87
	Ti—O_2	1.988	1.946	2.04
	Ti—O_3	1.944	1.937	1.99
	Ti—O_4	1.944	1.937	1.94
	Ti—O_5	1.944	1.937	1.92
	Ti—O_6	1.944	1.937	2.00
平均键长 /Å		1.96	1.946	1.959

注：1Å=0.1nm。

图 2-22 给出了金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的晶体结构和单晶的（110）面的表面缺陷位置。TiO_2 是 n 型半导体，氧（O^{2-}）空位是

点缺陷部位，氧空位有晶格氧空位、单桥氧空位和双桥氧空位。氧空位上的施主 Ti(Ⅲ) 是提供电子的活性中心[4]。对于 CdS，缺陷是硫(S^{2-}) 空位，硫缺陷上 Cd(Ⅰ) 是提供电子的施主部位。

图 2-23 为金红石型和锐钛型二氧化钛的晶型结构立体模型。

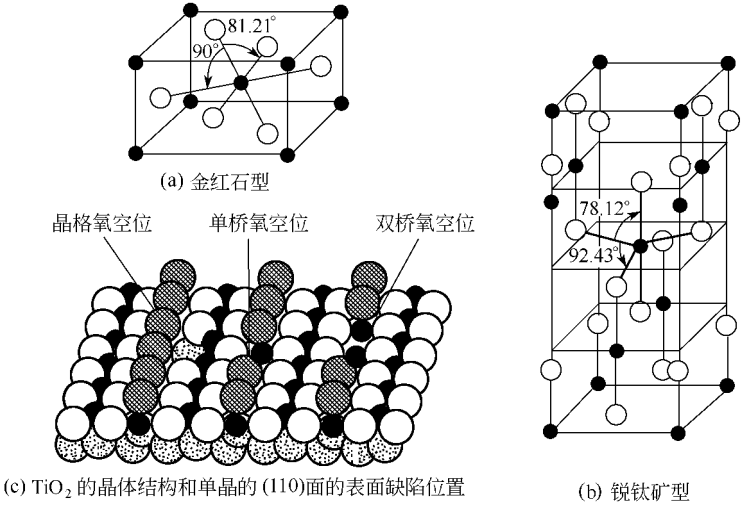


图 2-22　金红石型和锐钛矿型 TiO_2 的晶体结构和单晶的 (110) 面的表面缺陷位置

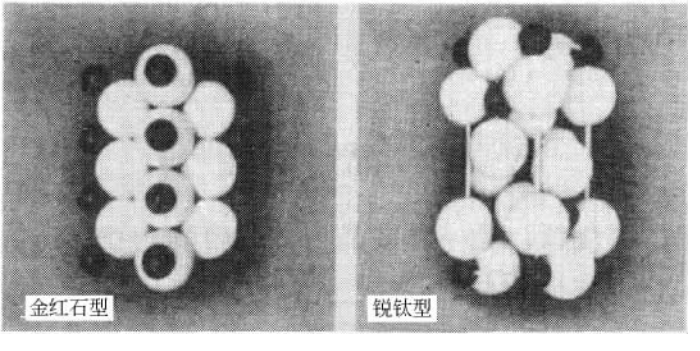


图 2-23　金红石型和锐钛型二氧化钛的晶型结构立体模型

三、TiO_2 的结构转变

对于加热过程中 TiO_2 的结构转变机制和动力学已开展了广泛的研究。金红石相稳定，即使在高温下也不发生转化和分解，而锐钛矿相和板钛矿相在加热过程中发生不可逆的放热反应，转变为金红石相。Shannon 从晶体学角度对锐钛矿相—金红石相的转变进行了详尽的阐述，相变是一个形核-长大的过程，金红石相首先在锐钛矿相表面形核，随后向体相扩展。由于两相结构差异较大，相变必然涉及键的打断和原子重排。锐钛矿相中半密排面（112）变为金红石相的半密排面（100），在这些晶面内，Ti、O 原子发生协同重排，大部分 Ti 原子通过六个 Ti—O 键中的两个键断裂，移到新的位置以形成金红石相。因此氧离子移走形成点阵空位可促进相变，而 Ti 间隙原子的形成则抑制相变。锐钛矿相—金红石相变为非平衡相变，相变发生在一定的温度范围（400～1000℃），而相温度与杂质、颗粒大小、表面积等密切相关。特别是杂质和处理气氛，因导致不同的缺陷结构而强烈影响锐钛矿相—金红石相转变温度和速率。一般情况，能增加氧空位的杂质，如化合价大于 4 的且离子半径较小的可置换固溶物于点阵中的 Ce、Li、K、Na、Fe、Mn 的氧化物促进相变，而 S、P、W 等抑制相变，增加点阵氧空位浓度的 H_2、Cl_2 等还原性气氛或低氧分压气体加速相变，而促进 Ti 间隙原子形成的气体减缓相变。

压力对 TiO_2 的多形态转变也有明显影响。高压下（大于 2.6GPa），金红石相和锐钛矿相向高压相相转变，压力增大至 37.2GPa 时相开始向另一高压相相转变。在适当的条件下锐钛矿相也能转变为金红石相。TiO_2 的温度-压力相图见图 2-24。

纳米 TiO_2 的相变化与体相 TiO_2 的结构转变既有相似之处，又有其一些特殊的规律。纳米 TiO_2 的锐钛矿—金红石相转变在低的温度即可发生，而且 TiO_2 的粒径越小则转变的温度范围越宽，即转变开始温度低而转变结束温度高，而且晶粒长大越快。在煅烧时，锐钛矿相的小晶粒通过表面缺陷的相互作用而合并长大，金红石相开始在锐钛相晶界上形成并向内迁移。一旦相变完成，金红石

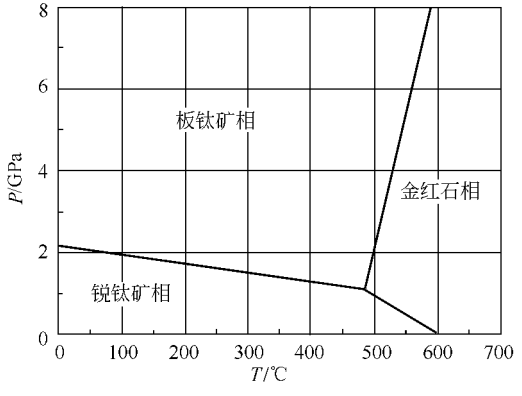


图 2-24　TiO_2 的温度-压力相图

相晶粒尺寸比原来锐钛矿相的要大得多，即所谓的烧结诱发相变机制。在颗粒堆垛较密的锐钛矿相中，金红石相在锐钛矿相粒子的界面形核；而在颗粒堆垛较疏的锐钛矿相中，金红石相在锐钛矿相的界面及其自由表面上形核。随着温度升高，主要的形核方式由低温的界面形核变为中温的表面形核，再至高温内体相形核。

参　考　文　献

1　**姜月顺，李铁津等编．光化学．北京：化学工业出版社，**2005

2　**吴越著．催化化学．北京：科学出版社，**2000

3　Rothenberger G．J Am Chem Soc，1985，107：8054

4　**刘守新，孙承林．物理化学学报，**2004

5　**刘守新，曲振平，韩秀文等．催化学报，**2004

6　Siemon U，Bahnemann D W．J Photochem Photobio A：Chem，2002，148：247

第三章　TiO_2 光催化原理与催化剂改性

光催化反应是光和物质之间相互作用的多种方式之一，是光反应和催化反应的融合，是在光和催化剂同时作用下所进行的化学反应。1972 年，A. Fujishima 和 K. Honda 在 n 型半导体 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 90 年代以来，TiO_2 多相光催化在环境保护领域内的水和气相有机、无机污染物的光催化去除方面取得了较大进展，被认为是一种极具前途的环境污染深度净化技术。各种人为污染物的毒害作用促使人们寻求新的降解方法，TiO_2 光催化氧化技术在过去二十年里引起了人们的广泛关注。世界各国在这一领域投入了大量的研究力量。美国环境保护局（EPA）已将光催化列入最有产业化前景的环保高新技术，日本政府投入了数十亿日元组成由大学、研究院所及企业组成的研究队伍，成立了数个专门的研究中心进行光催化方面的基础研究与应用开发，欧盟也组织了由八个国家有关科学家联合参加的特大研究项目，进行光催化水处理方面的基础和工程化研究。

人们对光催化环境净化技术目前已开展的工作主要包括：探索反应机制，设计和制造新型光源、反应器，鉴别中间产物及最终降解产物，合成新型载体及光催化剂或对其进行修饰，探索光催化技术与其他技术的耦合[1～4]。

第一节　TiO_2 光催化反应原理

一、光催化反应原理

根据以能带为基础的电子理论，半导体的基本能带结构是：存

在一系列的满带，最上面的满带称为价带(valence band，VB)；存在一系列的空带，最下面的空带称为导带(conduction band，CB)；价带和导带之间为禁带。当用能量等于或大于禁带宽度(E_g) 的光照射时，半导体价带上的电子可被激发跃迁到导带，同时在价带产生相应的空穴，这样就在半导体内部生成电子(e^-)-空穴(h^+)对。锐钛型 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV，当它吸收了波长小于或等于 387.5nm 的光子后，价带中的电子就会被激发到导带，形成带负电的高活性电子 e_{cb}^-，同时在价带上产生带正电的空穴 h_{vb}^+。由于半导体能带的不连续性，电子和空穴的寿命较长，在电场的作用下，电子与空穴发生分离，迁移到粒子表面的不同位置。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或还原反应，或者被表面晶格缺陷捕获，也可能直接复合。空穴和电子在半导体 TiO_2 催化剂粒子内部或表面光催化氧化反应机理如图 3-1 所示。图 3-2 是锐钛矿相纳米 TiO_2 电子-空穴的电势与一些常用的氧化-还原电对的电极电势比较。可以看出，光生空穴的电势大于 3.0eV，比 $KMnO_4$、Cl_2、O_3 甚至比 F_2 的电极电势还高，具有很强的氧化性。空穴能够同吸附在催化剂粒子表面的 OH^- 或 H_2O 发生作用生成 ·OH。·OH 是一种活性更高的氧化物种，能够无选择地氧化多种有机物并使之矿化，通常认为是光催化反应体系中的主要活性氧化物种。光生电子也能够与 O_2 发生作用生成 HO_2· 和 O_2^-· 等活性氧类，这些活性氧自由基也能参与氧化还原反应。

二、光催化反应步骤

根据图 3-1 所示的光催化反应机理，TiO_2 光催化化学反应主要步骤包括：①TiO_2 受光子激发后产生载流子-光生电子、空穴；②载流子之间发生复合反应，并以热或光能的形式将能量释放；③由价带空穴诱发氧化反应；④由导带电子诱发还原反应；⑤发生进一步的热反应或催化反应（如水解或与活性含氧物种反应）；⑥捕获导带电子生成 Ti^{3+}；⑦捕获价带空穴生成 Titanol 基团。

这些过程已被激光脉冲光解实验所证实，并给出了每一步的特

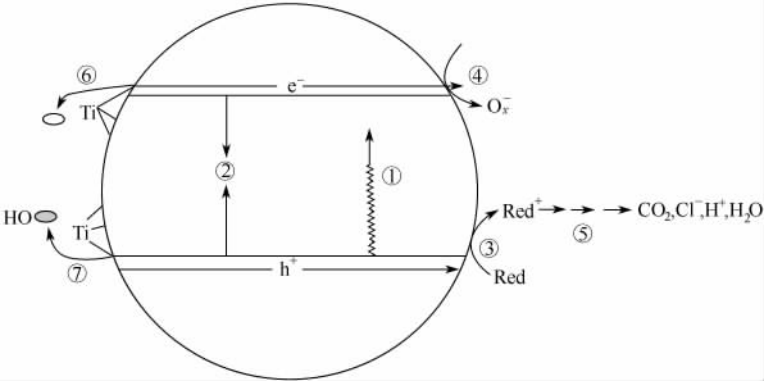


图 3-1　TiO_2 光催化反应基本原理及主要基元反应步骤

（图中①～⑦为反应步骤，具体内容见正文）

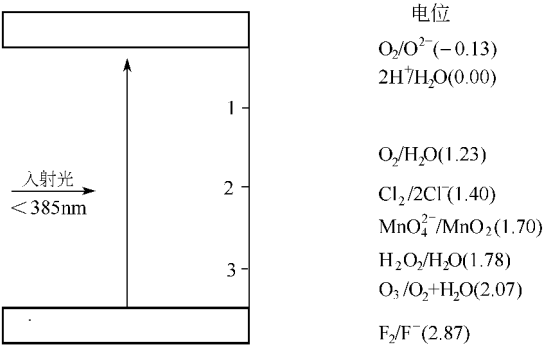


图 3-2　电子-空穴对与常见的氧化还原电对电极电势的比较

征时间（见图 3-3）[5,6]。

氧化还原反应由两个半反应组成：氧化反应和还原反应，反应速率由速率较慢的半反应所决定。

根据图 3-3 可以看出，氧化物的电子还原反应（ms）大大慢于还原物的空穴氧化反应（100ns）。光催化反应总的界面载流子传输效率受两个过程决定：载流子的捕获和复合（ps～ns）以及随后进行的捕获界面载流子的复合和界面传输（μs～ms）。对于稳态光催

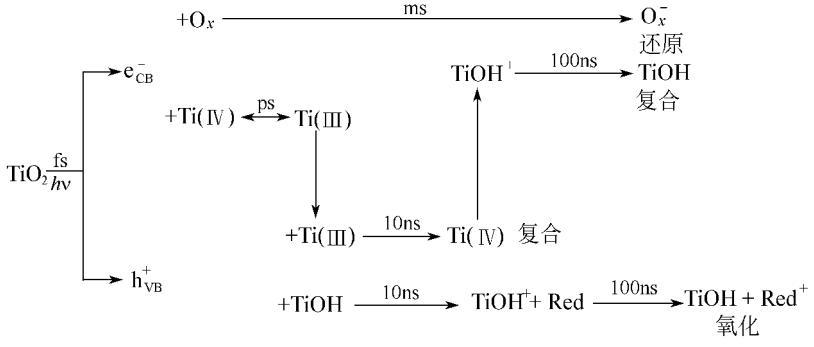


图 3-3　TiO_2 光催化基元反应步骤特征时间

化反应，延长载流子的复合时间或提高载流子的界面传输速度均可有效提高反应的量子效率。

三、氧在光催化氧化反应中的作用

近二十年来广泛开展了以空气为氧源的 TiO_2 光催化氧化有机物的研究。根据式（3-1），O_2 对于有机污染物的彻底矿化至关重要。

$$C_xH_pO_qX_y+\left(x+\frac{p-y-2q}{4}\right)O_2 \xrightarrow{\text{催化剂},h\nu} xCO_2+y\overset{+}{H}+y\overset{-}{X}+\frac{p-y}{2}H_2O \qquad (3\text{-}1)$$

反应机制、产物的降解程度与 O_2 的关系研究引起了人们的广泛关注。因该技术现实或潜在的应用在于完全氧化水体及空气中的有机污染物为 CO_2 和 H_2O。由水合状态 TiO_2 产生的空穴所诱发的空穴和羟基自由基反应，已经很好理解，但光生电子在反应中的作用研究相对较少。光生电子被认为是光生空穴的副产物，需要电子受体进行适当处理。在悬浮体系进行的光催化降解反应中，催化剂的导带电子（或被捕获到半导体表面的电子）还原电解质溶液中的 O_2 分子（受体）是反应的决速步骤，O_2 分子接受电子后形成的超氧自由基或羟基自由基具有很强的氧化能力，能将污染物彻底氧化降解。图 3-4 为 TiO_2 光催化反应中由氧所诱发的可能化学反

应途径。

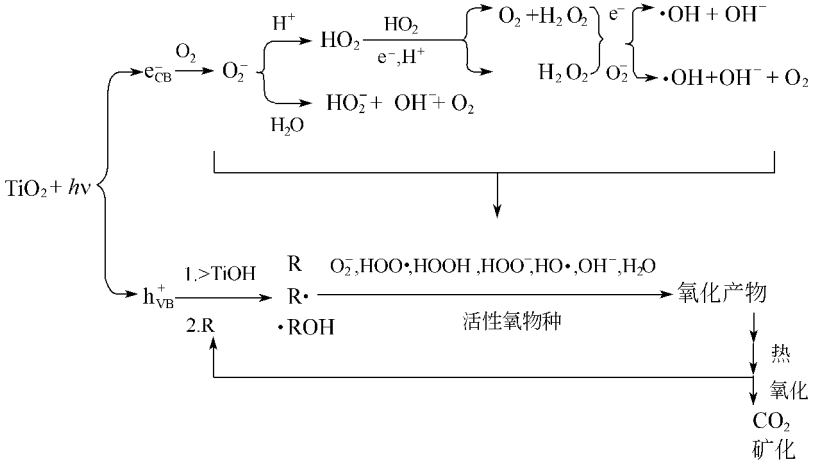


图 3-4　TiO_2 光催化反应中由氧诱发的化学反应

第二节　光催化反应类型

一、光催化反应类型

在光催化反应中，原来由催化剂和反应物形成的活化能垒，由于吸收光子能量而较易克服，使反应速率进一步提高。迄今为止，光催化反应可归纳为以下几类[7]。

① 反应物被光激发后，在催化剂作用下引起的催化反应。这类反应可表示为：

$$A+h\nu \longrightarrow A^{*} \tag{3-2}$$

$$A^{*}+K \rightleftharpoons (AK)^{*} \longrightarrow B+K \tag{3-3}$$

这实际上就是一般的光化学反应。经激发的反应物分子和具有过剩能级的基态分子不同，有其自己的结构、物理性质和包括催化性质在内的化学性质。例如，激发态的酸-碱强度差别极大，基态(S_0)2-萘胺的 pK_{s0} 值为 4.1，而最低激发单重态(S1) 的 pK_{s1} 值为 $-1.52\sim2.0$，最低激发三重态(T1) 的 pK_{T1} 值则为 $3.1\sim3.3$。

除此之外，激发态还有特殊的氧化还原性质：成键轨道上产生的空位在一个电子影响下更易接受外界电子；同样，由于吸收光子的关系，上升到反键轨道上的电子更易在电子转移过程中丢失。不仅如此，电子密度的重排也将影响到分子中发生反应的位置。因此，由光激发的分子在催化剂作用下的反应就可以完全不同于一般的催化反应。

② 由激发的催化剂 $K*$ 所引起的催化反应。这类反应可记作：

$$K+h\nu \longrightarrow K* \tag{3-4}$$

$$K*+A \longrightarrow (AK)* \longrightarrow B+K \tag{3-5}$$

目前许多利用半导体的反应，例如以 TiO_2 为催化剂的光催化反应都属于这一类型。这类催化剂在光激发下。产生的电子和空穴，可以分别将反应物还原和氧化。在有些情况下，这种激发状态下的催化剂也可被看作光敏剂。如负载在多孔高硼硅酸耐热玻璃（vycorglass）上的 MoO_3 催化剂，在丙烯的光催化歧化反应中，发现生成了如下式所示的激发物种：

$$Mo^{6+}\!=\!=\!=O^{2-} \xrightarrow{h\nu} [Mo^{5}-O^{-}]\cdot \tag{3-6}$$

后者在和丙烯反应时，按生成金属碳烯的歧化反应机理生成目的产物。

③ 催化剂和反应物有很强的相互作用，如生成配合物，后者再经激发进行的催化反应。这类反应可记作：

$$A+K \longrightarrow (AK) \tag{3-7}$$

$$(AK)+h\nu \longrightarrow (AK)* \longrightarrow B+K \tag{3-8}$$

许多用有机金属配合物为催化剂的光催化反应属于这一类型。例如，使用 $W(CO)_6$ 或 $Mo(CO)_6$ 为催化剂的 1,2-二苯乙烯的几何异构反应以及使用 $Fe(CO)_6$ 为催化剂的戊烯的异构化反应等均属这类反应。

④ 在经多次激发后的催化剂 K' 作用下引发的催化反应。这类反应可记作：

$$K+h\nu \longrightarrow K* \longrightarrow K' \tag{3-9}$$

$$A+K' \longrightarrow (AK) \longrightarrow B+K' \tag{3-10}$$

在由 Rh-Sn 配合物催化的异丁醇脱氢反应中，发现反应按如下机理进行：

$$MLL' \overset{h\nu}{\rightleftharpoons} ML+L' \tag{3-11}$$

其中 ML 即为配合物 MLL′经光激发后生成的活性催化剂。又如使用 $H_4Ru_4(CO)_{12}$ 簇合物为乙烯加氢的催化剂时，发现催化剂吸收光后将放出 CO，而后变成活性物种等。作为这类反应的一个特例，还有负载在多孔 vycor 玻璃上的氧化铌和氧化钽在乙烯二聚反应中都需经光照活化后才有活性。这也可能是由于活性物种需光照后才能稳定。

⑤ 光催化氧化-还原反应。这类反应可记作：

$$K+h\nu \longrightarrow K*$$

$$K*+A^+ +B^- \longrightarrow K+A+B \tag{3-12}$$

从表观上看，这是催化剂和反应物都已经过活化的催化体系。和第二类反应相对照，最典型的是以 TiO_2 为催化剂时的光催化氧化-还原反应中的一个特例，TiO_2 上的白金催化剂作为光分解甲酸时，即按此机理进行。

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2(h^+, e^-)$$

$$h^+ + CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COO \tag{3-13}$$

$$e^- + H^- \longrightarrow 1/2H_2 \tag{3-14}$$

二、光催化与光化学和热催化反应关系[7]

催化反应和光化学反应可用反应式（3-15）和式（3-16）简单描述

$$A \xrightarrow{K} B \tag{3-15}$$

$$A \xrightarrow{h\nu} B \tag{3-16}$$

$$\Delta F = -RT\ln\frac{[B]_e}{[A]_e} = -RT\ln K_e \tag{3-17}$$

对于热催化反应式（3-15），催化剂（K）被定义为在一定温度

下可以增大反应速率，而不改变反应平衡的物质。即从热力学角度看，在催化反应中，反应的驱动力只是热能，而且只限于热力学上可能进行的一些反应。

对于光化学反应，光能($h\nu$) 被直接用于实现化学反应的基元作用。是克服反应势垒所需的能量。光化学反应通常是“量子”或“阈”反应，光能是被单独的量子吸收，量子能量应超过表征反应势垒的某一特征值(阈值)。根据光化学中已确定的两个规则，即：

第一规则，只有被物质吸收的光才能有效地引发物质的光化学变化；

第二规则，量子活化规则，在光化学反应初期过程中活化一个分子吸收的光，称为 1 光量子，因此，这时的量子收率总和必须等于 1。

光反应中如果吸收的光能全部被用于反应，那么，$\triangle F$ 将增加。紫外线照射时氧气变成臭氧即为 $\triangle F$ 增加的反应。但如反应体系吸收的光能转变成热能后放出，那么，反应式 (3-16) 的 $\triangle F$ 则减少。另外反应前后有 $\triangle F=0$ 的情况。

光催化反应应该是光化学与热催化反应的融合，即只有在光和催化剂同时作用下才能进行的反应。在这种反应中使用的催化剂 K，同样也要满足对催化剂定义的要求，即不能出现在计量反应之中，因此，根据反应式 (3-16)，反应式 (3-18) 应包括那些 $\triangle F$ 增大的反应。

$$A \xrightarrow{h\nu,K} B \tag{3-18}$$

从这个意义上说，有些在热力学上不允许在温和条件下进行的反应也可以进行了。显然，这是和催化剂定义相矛盾的。但人们还是把光催化反应写成如反应式 (3-18) 所示。

以光解水的催化剂为例说明了解光催化剂的特点。水在光化学分解中反应 [见式 (3-16)]，必须吸收波长小于 165nm 的真空紫外光后才能使其电子状态激发到可以断键的程度。现在用作光解水

的 n 型半导体催化剂 TiO_2 粉末，在 400nm 以下的光激发下即可形成电子和空穴对，光生电子将水还原成氢，而空穴则可将水氧化成氧。所以，在 TiO_2 存在情况下，水就可在波长较长的光的作用下分解成氢和氧。由于 165nm 约相当于 7.5eV，而 400nm 只相当于 3eV，即 TiO_2 对光解水反应而言，可以在较小的光能下进行。

第三节　TiO_2 光催化活性

一、热力学因素

热力学上的影响因素主要是 TiO_2 导带和价带的电势、导电电子的还原能力、价带空穴的氧化能力和半导体的光谱响应范围。半导体的光谱响应范围主要与半导体的能带结构有关，导带边代表电子还原能力的极限，导带边越高，导带电子还原能力越强，只有还原电势在导带以下的物质才能被还原；半导体的价带边代表价带空穴氧化能力的极限，价带边越低，价带空穴的氧化能力越强，只有氧化电势在价带边以上的物质才能被氧化。其他还包括温度、pH 值和具体物质的氧化还原电势。

1. TiO_2 晶相的影响[8]

在 TiO_2 的三种晶型锐钛矿、金红石和板钛矿中，锐钛矿表现出高的活性。其原因如下：

① 锐钛矿的禁带宽度为 3.2eV，金红石禁带宽度为 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，因而具有较高氧化能力；

② 锐钛矿表面吸附 H_2O、O_2 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积，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是不严谨的，它们的活性受其晶化过程的一些因素影响。在同等条件下无定形 TiO_2 结晶成型时，金红石通常会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 等发现用脉冲激光照射锐钛矿 TiO_2 时，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 等采用不同方法制备锐钛矿和金红石型 TiO_2 光催化降解含酚溶液，结果表明 TiO_2 活性与制备方法及煅烧温度有关，在一定条件下金红石型 TiO_2 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相 TiO_2，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。板钛矿是很少有人关注的晶型。最近，Ovenstone 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。最近的研究已经表明，由锐钛矿和金红石以适当比例组成的混晶通常比单一晶体的活性高。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 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，而不同比例的两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的，而不是纯的锐钛矿。

Ohno 等报道，TiO_2 不同晶型的活性还与电子受体有关：以 O_2 为电子受体时，锐钛矿的活性很高，而金红石的活性低；而以 Fe^{3+} 为电子受体时，金红石表现出更高的活性，由于 O_2 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 O_2 传输电子效率低的原因。多数学者研究光催化反应时以 O_2 作为电子受体，而金红石型以 O_2 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表现出较低活性的原因。

2. 晶面的影响

在 TiO_2 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 TiO_2 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。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 TiO_2 (110)晶面上光催化分解水的活性较高。Yamashita 等研究发现 TiO_2(110)晶面上光催化顺丁烯异构化反应的速率比 TiO_2(100)晶面高，而 TiO_2(100)晶面上对 CO_2 和 H_2O 的光催化还原反应速率比 TiO_2(110)晶面高，可能的原因是 TiO_2(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 CO_2 和 H_2O 接触；而 TiO_2(100)晶面上具有与顺丁烯异构化相关的氧化性质。

3. 晶格缺陷的影响

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 TiO_2 晶体的晶格表面有 5 个 Ti^{4+} 包围配对的 O_2^-，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 Ti^{2+}、Ti^{3+} 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。通常认为 TiO_2 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 等研究金红石 TiO_2 上水的光解过程发现，氧空位形成的 Ti^{3+}—

V_0—Ti^{3+}缺陷是反应的活性中心，其原因是 Ti^{3+}—Ti^{3+} 键间距（2.59）比无缺陷的 Ti^{4+}—Ti^{4+} 键间距（4.59）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 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-空穴在表面的复合概率降低。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 TiO_2 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 TiO_2 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，如 Lee 等发现甲酸在气-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。

4. 温度的影响

温度对光催化反应速率的影响具有双重性，一方面，提高温度有利于半导体表面的氧化还原反应的进行，但另一方面，温度升高后不利于底物和氧在催化剂表面的吸附，而且溶解氧的浓度也会随温度的升高而降低。温度对光催化反应速率的影响可分两种情况讨论。

① 当氧的分压较高（如 $P_{O_2}=101325Pa$），底物 S 的浓度较低时，温度对催化剂表面氧的吸附数量影响不大，温度效应取决于温度对有机物氧化速率的影响。

② 当氧的分压较低（如 $P_{O_2}\leqslant 5066.25Pa$），底物 S 的浓度较高（大于 $10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$）时，温度效应取决于温度对有机底物和氧吸附性能的影响。温度对 4-氯苯酚光催化降解的影响研究发现：在低$[S]_i$和高 P_{O_2} 条件下，反应的表观活化能 E_a 为较小的正值（约为 $6.4kJ\cdot mol^{-1}$），表明反应的速率随温度的升高而增大；在高$[S]_i$和低 P_{O_2} 条件下，反应的表观活化能 E_a 为较大的负值（约为 $-15kJ\cdot mol^{-1}$），表明反应的速率随温度的升高而减小。

5. 溶液 pH 的影响

反应液的 pH 对半导体催化剂粒子在反应液中的颗粒聚集度、价带和导带的带边位置及表面电荷和有机物在半导体表面的吸附等都有较大的影响[9]。金属氧化物表面在水溶液中存在一定数量的表面羟基，表面羟基在溶液中可以发生质子迁移，表现出两性表面特性和相应的带电特性。对 TiO_2 而言，表面羟基发生下列酸碱平衡：

$$>TiOH_2^+ \rightleftharpoons >TiOH + H^+ \qquad pK_{a1}^s \qquad (3\text{-}19)$$

$$>TiOH \rightleftharpoons >TiO^- + H^+ \qquad pK_{a2}^s \qquad (3\text{-}20)$$

TiO_2 的零电点（电荷为零的点）pH_{zpc} 即为 $(pK_{sa1} + pK_{sa2})/2$。TiO_2(Degussa P25)的 pH_{zpc} 为 6.25。当 $pH > pH_{zpc}$ 时，TiO_2 表面带负电荷；当 $pH < pH_{zpc}$ 时，TiO_2 表面带正电荷。

研究表明，TiO_2 非均相反应体系中固液界面（即双电层）的性质是随着溶液 pH 的变化而变化的。因此，电子-空穴对的吸附-解吸过程也会受到 pH 的明显影响。而且当光解对象不同时，pH 的变化也会产生不同的影响。如光解甲拌磷农药，pH＝7 时的降解效果好于 pH＝5 时的样品。pH＝3 或 pH＝7～9 时各种染料均有较好的降解脱色效果。而在催化降解二氯乙酸时，pH＝3 时效率达到最高，随着 pH 值增大，光子效率迅速减小，当 pH＝6 时已降至很低。Bahneman 等研究 $CHCl_3$ 的光解结果则为 pH＝8 时的降解效率是 pH＝3.8 时的 10 倍之多。由此可见，不同物质的光降解有不同的最佳 pH 值，而且其对降解的影响相当显著。经实践证明，在 pH＝3～9 的条件下，TiO_2 通常具有较好的催化活性。

6. 外加氧化剂的影响

要减低电子与空穴对的复合，一种有效的方法是向反应液中加入氧化剂，因为这些氧化剂本身是一种良好的电子接受体。常用的几种外加氧化剂方法为通入 O_2，投加 Fe^{3+}、H_2O_2 或 Fenton 试剂($Fe^{2+} + H_2O_2$)。实验结果表明，H_2O_2 的加入效果比 O_2 要好，它可与光激发产生的电子结合直接生成 ·OH，而 O_2 只能在有电子供体（如乙酸盐）存在下才能进一步反应生成 H_2O_2。两者的反应

式分别如下：

$$O_2 + 2e + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 \quad (3\text{-}21)$$

$$H_2O_2 + e \longrightarrow OH + OH\cdot \quad (3\text{-}22)$$

但 H_2O_2 也不可加入过多，因为其本身可能也对·OH 起着清除作用。Fernandando 还使用了 O_3/H_2O_2 结合的方法对工业废水进行了光催化降解处理，其出水 COD 的去除率得到了明显的提高。Fenton 试剂的反应机理主要是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应后生成的·OH 自由基加速光催化氧化反应的进行。

二、动力学因素

主要是载流子的产生和捕获效率，只有抑制电子和空穴的复合，才能使光生载流子更有效地引发光催化反应。如果光生电子或空穴没有被捕获剂捕获，它们会在纳秒级时间内复合，因此载流子的捕获必须足够快。除了光生载流子可直接被表面吸附的底物捕获外，还可被半导体表面的势阱（缺陷、OH 基团等）捕获后再向底物转移。所以，在催化剂表面吸附的作为捕获剂的底物浓度或作为载流子势阱的催化剂表面基团密度对催化剂的活性非常重要。其他还有光照强度、催化剂用量、底物浓度等。

1. TiO_2 的表面结构的影响

一般在以固体为催化剂的多相光催化反应中，催化过程主要在催化剂表面发生。对于单纯的 TiO_2 光催化剂，影响光催化活性的表面性质有：

① 表面积，尤其是充分接受光照的表面积；

② 表面对光子的吸收能力；

③ 表面对光生电子和空穴的捕获并使其有效分离的能力；

④ 电荷在表面向底物转移的能力。

表面对光子的吸收能力很少能和光催化活性直接关联，因为很难单独改变表面而不改变其他结构，所以往往不能排除其他因素的干扰。

半导体光催化反应可以认为是电子供体和电子受体与金属氧化

物的相互作用，这种相互作用取决于该种金属氧化物固有的表面化学性质。水中悬浮的金属氧化物 TiO_2 由于其表面离子的配位不饱和，在水溶液中与水配位，水发生离解吸附而生成羟基化表面，如图 3-5 所示。

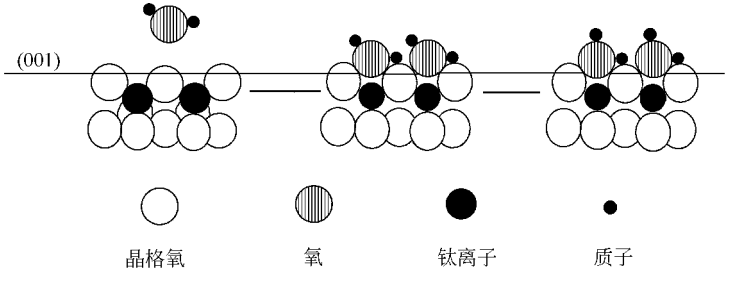


图 3-5　水分子在 TiO_2（001）晶面的吸附

$$(OH)_{ad} \rightleftharpoons (H_2O)_{ad} \rightleftharpoons (H_3O^+)_{ad}\text{（吸附水）} \tag{3-23}$$

$$MO^- \rightleftharpoons MOH \longrightarrow MOH_2^+\text{（表面羟基）} \tag{3-24}$$

表面羟基密度与 TiO_2 的制备过程和表面预处理有关，TiO_2 表面 Ti—OH 的密度大小约在 5～15 OH^-/nm^2 之间。羟基和水分子在金属氧化物表面的吸附可以俘获光致空穴，形成表面键合的羟基自由基，同时，有机物的吸附也可以直接或间接地成为 h^+ 和 e^- 的俘获剂。就有机物和羟基自由基之间的反应而言，存在着四种可能：

① 均为吸附态的有机物与羟基自由基之间的反应；

② 吸附态的有机物与游离的羟基自由基之间的反应；

③ 吸附的羟基自由基与游离的有机物之间的反应；

④ 均为游离态的有机物和羟基自由基之间的反应。

第①、②种情况与有机物在催化剂表面的吸附性质有关。

根据 IR 证据及空间影响的因素表明：TiO_2(100)、(101) 晶面吸附水，而 (110)、(001) 则产生羟基。TiO_2 表面存在两种类型的羟基基团：一种羟基桥接两个相邻的 Ti(Ⅳ)离子成为布朗斯态德酸中心；另一羟基作为末端 Ti(Ⅳ)—OH 基团，有碱的性质。

红外光谱证明 TiO_2 表面某些羟基比另外一些羟基的活性高，而且羟基热脱后经水浸渍，高活性的羟基不能恢复，这充分说明表面羟基类型不同会对其活性产生影响。通常认为在光催化反应中表面羟基的作用是作为空穴的俘获剂形成·OH或超负氧离子 O_2^- 等，通过这些离子的作用从而促进光催化反应的进行，所以表面羟基也能作为催化剂活性位置。

更多的研究已经表明表面羟基在光催化反应中并不仅是起活性中心的作用，它们同时能够形成载流子的复合中心，导致电荷载流子的复合，降低光催化反应的活性。孙奉玉等用 H_2 处理 TiO_2 表面使表面钛羟基形成具有缺陷的低价钛 Ti^{x+} $(0\leqslant x\leqslant 3)$，结果发现处理 2h 的样品活性最高，由此提出如下机理，电子和空穴被表面钛羟基俘获。

$$e_{CB}^- + >Ti^x\cdots O_2 \longrightarrow >Ti^x\cdots O_2^- \longrightarrow >Ti^x\cdots O_2^-\cdot \quad (3\text{-}25)$$

$$h^+ + >Ti^x\cdots O_2^- \longrightarrow >Ti^x + O_2\cdot \quad (3\text{-}26)$$

TiO_2 对反应物的吸附性能会影响光催化反应的进程。对光催化反应的动力学的研究结果表明，反应物主要通过吸附在催化剂的表面而发生降解，反应物的吸附份额与反应速率成正比。很多学者报道 TiO_2 光催化反应的动力学方程符合 Langmuir-Hinshelwood 模式：

$$-dC/dt = v = k\theta = kK[CV(1+K[C])] \quad (3\text{-}27)$$

式中，θ 表示反应物在催化剂表面的吸附份额；K 为吸附常数，相当于吸附速率常数与脱附速率常数的比值；C 为溶液中反应物的浓度。该模式的基本前提是反应物在催化剂表面吸附符合 Langmuir 吸附等温线，反应速率取决于吸附量的大小。催化剂的不同表面吸附性能对催化剂的活性也体现在选择性方面。通过 TiO_2 薄膜催化剂对罗丹明 B 的吸附性能与降解反应关系的研究发现，TiO_2 吸附能力很弱或基本不吸附时，罗丹明 B 只发生降解反应；而 TiO_2 吸附能力强时，降解反应与脱乙基反应同时发生，这表明吸附性能会对反应过程造成影响。TiO_2 表面 Ti^{4+} 及晶格氧或吸附、配合的 O_2 (O_2^{2-}) 等能够形成表面酸碱中心对光催化反应造

成影响。以 HRTEM 及 FTIR 分析证实了锐钛矿微晶 TiO_2 的表面酸碱中心在光催化反应过程中，通过对 CO、CO_2 及苯甲醛吸附性能的差异而产生不同的光化学行为。分别以 P-25 及 Merck 光催化剂的表面酸碱性能的差异研究苯甲醛的降解情形。在 P-25 规则的(001)及(010)多边盘状微晶晶面有着高 Lewis 酸性的 Ti^{4+}，在这些晶面上的 O_2^{2-} 有足够的碱性引发对吸附在邻近阳离子上的 CO_2 分子的亲核进攻；而在 TiO_2-Merck 催化剂表面只发现具有弱 Lewis 酸性的 Ti^{4+}。实际上两种催化剂的阳离子中心均与 5 个周围的 O_2^{2-} 配合，这可能意味着 Lewis 酸碱强度的不同与表面 O_2^{2-} 配体的几何构型有关。在 P-25 表面上羟基对苯甲醛起亲核试剂的作用，使其转化成半缩醛基团，而在 Merck 催化剂表面上，苯甲醛通过羟基以弱而不稳定的形式被吸附，并由此导致氧化降解方式的差异。

强烈键合到 TiO_2 胶体表面的单基和双基衍生物如苯甲酸、邻苯二酸、间苯二酸、对苯二酸、水杨酸和邻苯二酚遵循 Langmuir 吸附等温式，苯的衍生物大大加速了电子从络合氧化物到达导带向溶液中的接受体的迁移速率，从而促进 TiO_2 与此类有机物之间的络合，迁移速率增加程度强烈依赖于吸附质的结构和化学特性。水杨酸的吸附性质与降解动力学之间的关系研究表明，水杨酸分子的羧基和邻位的羟基可以与 4 价钛阳离子发生强烈的表面络合，形成单核双基表面络合物。许多文献都已报道[9]，物质在半导体表面的络合吸附对于提高量子产率，控制表面反应是十分重要的，在缺乏适当吸附时，光致电子空穴对的简单复合是十分迅速的。化合物在半导体表面上的吸附一般遵循 Langmuir 吸附等温式。反应速率与还原剂和氧化剂在催化剂的表面覆盖率成正比，表面对底物的吸附能力是影响光催化活性的决定因素。OH 基减少对 TiO_2 表面化学吸附 O_2 不利。H_2 气氛热处理应使表面 OH 减少，但却会使光催化活性有不同程度提高。光催化活性的提高可能因为氢气气氛中热处理使 TiO_2 表面氧空位增多。一般认为，氧空位可提供电子使气体 O_2 转变成氧化物种-吸附态超氧离子。

O_2(气)⟶O_2(吸)⟶O_2^-(吸)⟶O_2^{2-}(吸)⟶$2O^-$(吸)　(3-28)

一般认为，光催化活性是由催化剂的吸光能力、电荷分离和向底物转移的效率决定的。TiO_2 表面吸光能力越强，光照产生的电子空穴对越多。被分离的电子和空穴在能量弛豫过程中若未被底物捕获转为化学能，则部分将以辐射形式转为光能，即可观察到更强的荧光发射，而当这些电子和空穴被底物捕获时，诱发氧化还原反应的概率增大，光催化剂活性提高。

TiO_2 表面低价钛(Ti^{3+})数量越多，越有利于电子向 O_2 的转移，但若没有足够的钛羟基（>TiOH）捕获空穴，电子和空穴在 Ti^{3+} 的复合速率会加快［反应式（3-28)］。所以只有当 TiO_2 的表面钛羟基和低价钛比例合适时，才能最有效地促进电子和空穴的分离和界面电荷转移，光催化活性最高。当用 H_2 处理 TiO_2 表面时，时间越长低价钛越多而表面钛羟基越少，所以过长时间的 H_2 处理反而导致活性下降。TiO_2 的表面态能级对光催化的活性影响很大。曹亚安等以 $TiCl_4$ 和 O_2 等离子体处理 TiO_2 纳米粒子光催化膜，使得催化剂表面形成表面态能级考察其活性。结果发现经 $TiCl_4$ 等离子体处理 TiO_2 表面 Ti^{3+} 和 Ti 离子位错含量高，在 TiO_2 价带上 3.21eV 和导带下 1.26eV 处形成表面态能级，成为光生电子-空穴的表面势阱（复合中心），使得载流子在这两个能级复合，光催化活性降低。经 O_2 等离子体处理的 TiO_2 表面不存在上述离子位错能级，而 O_2^- 的含量较高，O_2^- 为活性物种，在反应体系中参与光催化反应，促进反应的进行。

2. 光源的影响

光催化氧化实验的光源多为中压汞灯，其他的还有高压汞灯、低压汞灯和氙灯等。由于 TiO_2 价带与导带的禁带宽度为 3.2eV，只有 $\lambda \leqslant 387.5nm$ 的入射光才能使其激发产生具有活性的 e^- 和 h^+。因此，增强光源在此波长范围内的发射强度无疑会加快反应的进行。史载锋等对不同光源下亚甲基蓝（MB）的光催化降解进行了研究，在实验结论中比较了几种光源下的反应速率，由低到高依次为：长弧氙灯、高压汞灯、镝灯、中压汞灯和镓灯，并得出镓

灯更适合作工业用光催化氧化光源。除了光源发射的波长之外，光源的强度也是一个重要的影响因素。有人曾对 500W 和 300W 这两种光源进行对比实验，结果表明，两种灯的功率之比为 17，光照强度之比为 18，降解反应速率比为 24，说明采用大功率的光源更为经济合算。在光催化氧化反应中常会用到冷阱来控制反应液的温度，其制造材料的选择会决定冷阱本身的透光性能。对玻璃和石英两种冷阱做对比实验得出，当采用石英冷阱时甲基橙的脱色率是采用玻璃冷阱的 43 倍。这主要是因为石英冷阱可透过更多的紫外光，能够更加充分地利用光源所产生的光子能量。

3. TiO_2 投加量的影响

大多数实验证明，在一定范围内 TiO_2 的催化效率是随着投加量的增加而增加的。但是当投加量高于某一值后，其催化效率不仅不会再提高，而且会有稍降的趋势。其原因是由于较高浓度的 TiO_2 悬浮颗粒会对入射光起到遮蔽的作用，降低了光源发射的光子效率。赵梦月等的研究结果表明，TiO_2 较为理想的投加范围为 0.5%～2.0%。

4. 反应液中盐类的影响

反应液中的各种可溶性盐类有时会对光催化氧化反应起到重要的作用。试验表明，ClO_2^-、ClO_3^-、IO_4^-、$S_2O_8^{2-}$ 和 BrO_3^- 可增大光降解速率，这是由于上述离子可通过净化导带电子来降低电子、空穴对的复合概率。但是 Cl^-、NO_2^-、SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等离子将会显著降低光子的效率，因为它们会与有机物竞争空穴，发生类似如下反应：

$$Cl^- + h^+ \longrightarrow Cl\cdot \tag{3-29}$$

$$NO_2^- + h^+ \longrightarrow NO_2\cdot \tag{3-30}$$

三、热处理对纳米 TiO_2 光催化活性影响机理

对 TiO_2（平均粒径 18nm，比表面积 38.0m^2/g，100%锐钛矿相）热处理采用程序升温技术，由室温以 5℃/min 升至设定温度，恒温 2h，自动冷却至室温，置于干燥器中备用。采用 Rigaku D/

MAX-RB 型 X 射线衍射仪测试 TiO_2 晶相结构，采用 Nicolet FT-IR 研究样品的晶格振动性质及表面水合状况，KBr 压片。

1. 热处理对 TiO_2 晶相结构及颗粒尺寸的影响

图 3-6 为不同温度处理下的 TiO_2 XRD 谱图。TiO_2 微晶的平均粒径由 Scherrer 公式求得[10]。由图 3-6 可以看出，800℃以前，不同处理温度 TiO_2 均出现锐钛矿（101）的特征峰（$2\theta=25.4°$），在温度达 800℃时，开始出现金红石（110）的特征峰（$2\theta=27.5°$），至 900℃时，完全转变为金红石相。在 200～800℃的热处理过程中，样品的 XRD 峰逐渐增强，表明随着热处理温度增加，催化剂颗粒尺寸逐渐变大。200～500℃颗粒尺寸变化并不显著，600℃以后，TiO_2 颗粒尺寸显著增大。结果如表 3-1 所示。

表 3-1　热处理对光催化剂 TiO_2 粒子尺寸的影响

温度/℃	未处理	200	300	400	500	600	700	800	900
颗粒粒径/nm	18	18	18	18	20	29	34	41	46

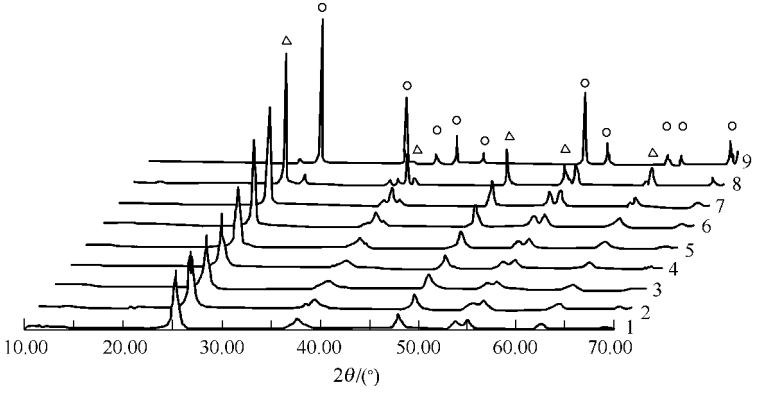


图 3-6　不同条件处理下 TiO_2 的 XRD 谱图

△—锐钛矿相；○—金红石相；1—未处理；2—200℃；3—300℃；4—400℃；5—500℃；6—600℃；7—700℃；8—800℃；9—900℃

2. 热处理对 TiO_2 表面性质的影响

半导体光催化反应可以认为是电子供体和电子受体与金属氧

化物的相互作用，这种相互作用取决于该种金属氧化物固有的表面化学性质。水中悬浮的金属氧化物 TiO_2 由于其表面离子的配位不饱和，在水溶液中与水配位，水发生离解吸附而生成羟基化表面，如图 3-5 所示。表面羟基密度与 TiO_2 的制备过程和表面预处理有关，Boehnm 等证实，TiO_2 表面 Ti—OH 的密度大小约在$5\sim15OH^-/nm^2$之间。

羟基和水分子在金属氧化物表面的吸附可以俘获光致空穴，形成表面键合的羟基自由基。理论上 TiO_2 表面的羟基密度最大值为 5～15 个/nm^2，主要由 TiO_2 晶面组成和性质决定[11]。图 3-7 是不同条件下热处理 TiO_2 的 FTIR 谱图。$3410cm^{-1}$ 为 TiO_2 表面物理吸附水 O—H 的伸缩振动，$1600cm^{-1}$ 的峰为吸附水的 O—H 的弯曲振动特征峰，$1340cm^{-1}$ 处出现的弱峰为 Ti—OH 的特征吸收峰。TiO_2 表面羟基形成及脱附过程如图 3-8 所示。随处理温度升高，变化程度很小，由图 3-7 中还可看出，上述峰强度变弱，Ti—OH 吸收峰在温度达 500℃ 时消失。$700\sim370cm^{-1}$ 之间出现的峰主要为 Ti—O 键的伸缩振动。由图中可以看出，对于 200～700℃ 条件

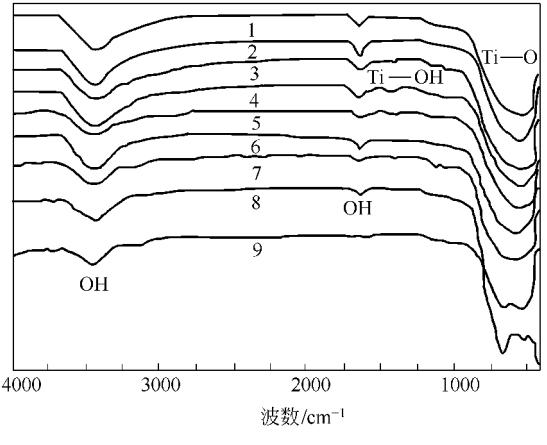


图 3-7　不同条件处理下 TiO_2 的 FTIR 谱图

1—未处理；2—200℃；3—300℃；4—400℃；5—500℃；6—600℃；7—700℃；8—800℃；9—900℃

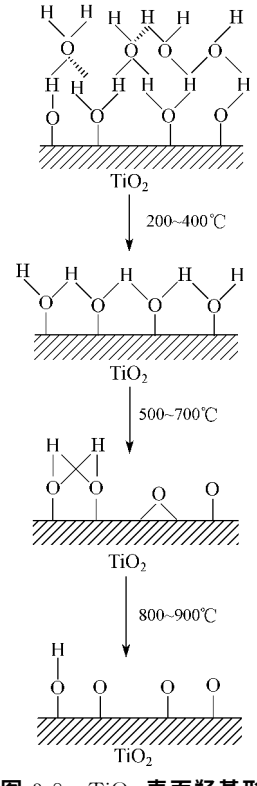


图 3-8　TiO_2 表面羟基形成及脱附过程

热处理下的 TiO_2，随着温度升高，Ti—O键的伸缩振动峰逐渐演变为一个宽而平的吸收带。这可能是因为随热处理温度的升高，TiO_2 粒子逐渐凝聚，颗粒尺寸逐渐变大造成的[12]。在 800℃ 热处理条件下，Ti—O 键的伸缩振动峰开始微弱分裂。至热处理 900℃ 条件下，此峰已明显锐化，并出现分裂。这可能是因为 TiO_2 发生结构相变，出现金红石相 Ti—O 键的伸缩振动所引起的。

TiO_2 表面羟基化是光催化动力学的关键[13]。·OH 是活性物种，无论在吸附相还是在溶液相都能引起物质的氧化反应，是多相光催化中的主要氧化剂。光致电子的捕获剂主要是吸附于光催化剂表面上的氧，它既可以抑制电子-空穴的复合，同时形成 O_2^-·等活性氧物种，O_2^-·经质子化也可成为表面羟基的另一个来源。光照下，氧的吸附量随表面羟基的浓度增加而增加。因此，提高 TiO_2 表面羟基的浓度有利于光催化量子效率的提高。

3. 热处理对 TiO_2 光催化活性的影响

空白试验结果表明，在无光催化剂存在情况下，苯酚在 253.7nm 紫外光照射下，发生光解反应，生成聚合物，270nm 处吸光度明显增大。对于 TiO_2 悬浮液体系，在无紫外光照射下，苯酚浓度不发生变化。

TiO_2 的热处理温度对质量分数为 3.0×10^{-5} 和 5.0×10^{-5} 苯酚光催化降解结果如图 3-9 所示。随着处理温度的升高，苯酚的降解率呈上升趋势；当处理温度为 400℃ 时，达极大值；温度趋 400℃ 后，苯酚降解率迅速下降；当温度达 800～900℃ 时，TiO_2

催化剂完全失活。

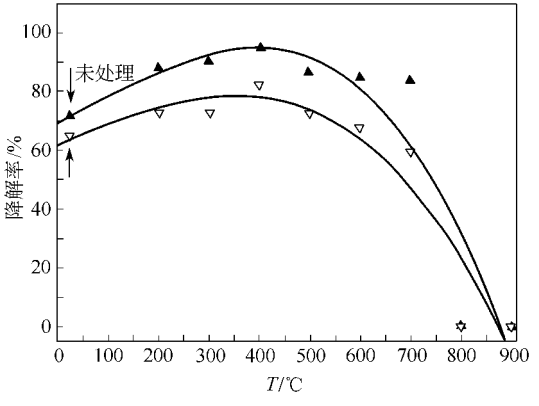


图 3-9　不同热处理条件下 TiO_2 对苯酚光催化降解率

苯酚质量分数：▲—3.0×10^{-5}；▽—5.0×10^{-5}

4．热处理对 TiO_2 光催化活性影响因素分析

对于特定 TiO_2 光催化剂，在晶格缺陷、比表面积等性质不变情况下，表面羟基数量对催化剂活性起主要影响。200～400℃条件处理下，TiO_2 粒径、晶型未变，表面状态变化导致催化剂活性改变。光催化反应中，光生空穴主要在 TiO_2 表面羟基处俘获生成羟基自由基·OH，表面羟基数量的多少决定了光生空穴俘获程度的难易及活性物种·OH 生成数量。400℃条件下热处理 TiO_2 由于 H_2O 的脱附而生成适宜的表面羟基结构，在晶相组成及粒径未变情况下，表现出最高光催化活性。随热处理温度升高，光催化活性逐渐降低，至 800℃，光催化剂已完全失活。XRD 分析表明，500℃处理 TiO_2 粒径已出现增大迹象，600～700℃下，粒径进一步增大。对于大颗粒 TiO_2，光生电子主要在体相内部俘获生成 Ti^{3+}，体相内 Ti^{3+} 可俘获光生空穴，在光催化反应中起副作用[14]。另外 500℃以上处理 TiO_2，FTIR 谱图中 OH 峰已明显减少，Ti—OH 弱吸收峰在温度达 500℃时已消失，另外因表面羟基的去除作用，TiO_2 表面对苯酚吸附下降。说明催化剂活性的降低

是因为粒子尺寸变大，表面羟基脱除。至800℃，金红石相出现，并未出现锐钛矿和金红石相复合所具有的混晶效应，TiO_2 催化剂活性完全消失。再次说明此时催化剂活性的丧失主要是由于表面效应及尺寸效应所致。900℃ TiO_2 失活则因发生结构相变所致。

结果表明，适宜的表面结构、粒子大小及晶相结构是纳米 TiO_2 光催化剂表现出高催化活性的主要原因。

第四节　TiO_2 光催化技术存在问题

光催化氧化技术是近三十年发展起来且有望成为21世纪环境污染控制与治理的理想技术。目前，这一环保高新技术正受到各国政府和企业界的广泛重视。

作为环境净化技术，环境光催化与传统环境治理技术相比具有以下优点。

光催化过程是通过化学氧化的方法，把有机污染物矿化分解为水、二氧化碳和无毒害的无机酸。而传统的相转移法（空气吹脱和吸附）和过滤法（膜分离技术）只是通过物理作用将污染物富集并转移，易造成二次污染；光催化氧化是一种室温深度氧化技术，在环境温度下就能将有机物分解，且反应装置简单，而传统的高温焚烧法，装置复杂且耗能，而且存在燃烧不完全而生成有毒有害中间产物的问题。因此，传统的燃烧技术无法达到环境污染治理的目的；光催化剂有可能直接利用太阳光中的可见光作为激发光源来驱动氧化-还原反应，从能源利用角度来讲，这一特征使光催化更具有开发潜力。

但是，光催化氧化技术在实际应用过程中也存在一些不足的方面。

第一，量子效率偏低，单纯 TiO_2 光催化剂的光生电子-空穴对的再复合率高，光催化性能不突出。较低的光量子效率是限制光催化实用化和工业化的主要原因。TiO_2 的禁带宽度为3.2eV，其对应的吸收波长为387.5nm，光吸收仅局限于紫外区。但这部分光尚达不到照射到地面太阳光谱的5%，且 TiO_2 量子效率最多不高

于20%，因此太阳能的利用效率仅在1%左右，大大限制了对太阳能的利用。TiO_2受光辐射后产生激发态价带空穴和导带电子极易通过以下途径失活：重新复合、被亚稳态的表面捕获、迁移到粒子表面与吸附的其他电子给体或受体发生氧化还原反应。

第二，反应机制缺乏必要验证手段。在悬浮水溶液中研究TiO_2光催化无法准确控制各类被吸附物质（H_2O，O_2等）在TiO_2表面的性质及吸附程度，因而不能准确了解TiO_2表面的活性中心以及H_2O、OH^-、O_2等物质各自的作用，具体的反应机制还停留在推测与猜想阶段。如大家普遍认可的自由基反应机制，光催化现象的发现者Fujishima最近发现在光催化氧化体系中，h_{vb}^+的浓度远远大于·OH自由基的浓度，由此得出在光催化氧化体系中，是h_{vb}^+而非·OH在起主导作用。

第三，TiO_2选择吸附性能差，气-固光催化反应过程中的反应产物CO_2和H_2O极易吸附在催化剂的表面（TiO_2表面存在部分碱性中心，同时又具有超亲水性），极大地降低了光催化反应的速率和选择性。

第四，光谱响应范围窄，纯TiO_2（锐钛矿型）的吸收带隙为3.2eV，光谱的吸收阈值是387nm，只能利用占太阳频谱范围4%的紫外光部分，对太阳能的有效利用率低。

第五，固定化条件苛刻，由于TiO_2光催化剂本身能分解有机物，所以不能直接负载于有机树脂涂料中使用，必须支载于适当的载体上或用适当的固定化方法固定到基材的表面后，才能发挥光催化作用。此外，光催化氧化技术在处理高浓度的有机污染物和难解环境污染物方面光催化效果不明显，催化剂常常存在失活的现象。

第六，光催化剂粉末的分散问题。光催化剂活性与粒度有很大关系，粒度越小，比表面积越大，光催化活性越高。但是粒度过小，容易发生二次凝聚。光催化剂的粒度一般在10～30nm之间，比表面积一般为100～300m^2/g。当这样粒度的粉末高度分散于涂料体系中时，体系的总界面能必然会增加，这就要求外界对体系做功，让这部分能量以界面能的形式保存于体系之中，这是被动的非

自发过程。与此相反，颗粒团聚，体系中界面减少才是自发稳定的过程。因而该分散相体系是热力学不稳定体系，实用性变差。

第七，高浓度废水透光率。大量研究结果证明，光催化反应对于工业废水具有很强的处理能力。但值得提出的是，由于光催化反应是基于体系对光能量的吸收，因此要求被处理体系具有良好的透光性。对于高浓度的工业废水等，若杂质多、浊度高、透光性差，反应则难以进行。因此该方法在实际废水处理中，适用于后期的深度处理。

第八，有机污染物降解中间产物的复杂性。目前光催化处理有机污染废水特别是染料废水中的主要问题是染料体系的复杂性和测试方法的局限性，特别是染料中间体的分析鉴定比较困难，给染料光催化降解的机理上的研究带来困难，实际废水种类繁多，成分复杂，其中有机、无机成分可达几百种以上，且各类水质、水量相差悬殊，各种有机物质降解难易程度不一，机制各异，组分之间势必存在竞争反应，在 TiO_2 光催化处理过程中是否存在失活因素尚属未知。在一定程度上限制了光催化技术的工业化应用。

第九，工业化成本较高。这使得光催化在工业上的应用受到限制，开发低成本的光催化剂是目前的重要课题。

第十，光催化的评价方法和标准化。近几年，人们在建筑、生活等方面开发了光催化产品，虽然规模还不大，但是发展非常迅速，相关的试验方法相对落后。光催化技术发展最快的日本在 2002 年 10 月由 8 家生产光催化产品的企业发起，设置了标准化委员会，并首次制定了光催化产品的评价标准和实验方法。标准中对光催化产品的防污性能、防雾性能、抗微生物性能（抗菌性、抗霉性和抗藻类性能）和空气净化性能（NO_x、SO_x 净化，脱臭和 VOC 分解）均给出了试验方法，并对防污性能和防雾性能的产品制定了产品的规格，但还很不完善。许多性能还没有标准的测试方法，在给出的标准中还有许多需要修正。

第五节　TiO_2 光催化剂改性

TiO_2 的光催化性能自 1972 年被发现以来，人们在光能化学转

换、光催化降解有机物、光化学合成、界面的光诱导亲水、自清洁材料合成等方面开展了大量研究工作。该技术能够降解水体和空气中的绝大多数有机污染物，其中包括染料、表面活性剂、农药及其他难生物降解的各种有毒有机污染物，降解最终产物为 H_2O、CO_2 和无害盐类，产物清洁，是一种极具前途的有机污染物深度净化技术[1~4]。其中气体污染防治已实现小规模工业化生产。但在水体污染净化方面，仍停留在实验室规模及小试阶段。催化剂的失活，较慢的反应速率，较低的光量子效率，难以预见的反应机制等因素制约着 TiO_2 光催化技术的工业化应用[15]。

根据热力学第三定律，除了在绝对零度，所有的物理系统都存在不同程度的不规则分布。实际的晶体都是近似的空间点阵结构，总有一种或几种结构上的缺陷。当有微量杂质掺入晶体时，可能形成杂质置换缺陷，这些缺陷的存在对光催化剂 TiO_2 活性起着重要作用。研究表明，通过对半导体材料沉积贵金属或其他金属氧化物、硫化物，掺杂无机离子，光敏化以及表面还原处理等方法引入杂质或缺陷，有助于改善 TiO_2 的光吸收，提高稳态光降解量子效率及光催化效能。

一、贵金属沉积

贵金属修饰 TiO_2，通过改变体系中的电子分布，影响 TiO_2 的表面性质，进而改善其光催化活性[16]。一般来说，沉积贵金属的功函数(Φ_m)高于 TiO_2 的功函数(Φ_s)，当两种材料联结在一起时，电子就会不断地从 TiO_2 向沉积金属迁移，一直到二者的 Fermi 能级相等为止。在两者接触之后形成的空间电荷层中，金属表面将获得多余的负电荷，TiO_2 表面上负电荷完全消失，从而大大提高光生电子输运到吸附氧的速率。另外，半导体的能带就将弯向表面生成损耗层，在金属-TiO_2 界面上形成能俘获电子的浅势阱 Schottky 能垒，进一步抑制光生电子和空穴的复合[17]。金属沉积影响 TiO_2 光催化活性的机理仍停留在推理与假设上，有的研究也认为催化剂活性的改变是由催化剂的光吸收性质或对有机物的吸附性质改变所引起的，但具体说法不一。已见报道的贵金属主要包括 Pt、Ag、

Ir、Au、Ru、Pd、Rh 等贵金属，其中有关 Pt 的报道最多，其次为 Pd、Au[1~4,18,19]，Pt 的改性效果最好，但成本较高。Ag 改性相对毒性较小，成本较低，因此，Ag 沉积改性制备高活性 Ag/TiO_2 将是未来提高 TiO_2 活性的重要方向之一。

Mklare 等以 $C_2H_5NH_2$、$(C_2H_5)_2NH$、$OHC_2H_4NH_2$ 为模型化合物，研究了 Ag 沉积改性不同类型 TiO_2 的光催化效果，结果表明，在相同 Ag 担载量下，TiO_2 比表面积越大，负载 Ag 后效果越好[20]。Munewer Sokmon 通过对 *Escherichia coli* 的光催化降解，验证了 TiO_2 载 Ag 的高效性和安全性[21]；该课题组还以 Astrazone Orange G 的光催化降解为模型反应，分别在 NO_3^-、HPO_4^{2-}、Cl^-、CO_3^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、乙酸盐和柠檬酸盐存在下比较 TiO_2 和 Ag/TiO_2 活性，除在 CO_3^{2-}、SO_3^{2} 两种离子体系中 TiO_2 和 Ag/TiO_2 都失活外，其他条件下 Ag/TiO_2 明显表现出比 TiO_2 高的活性，且不受存在的无机离子影响[22]。Kraentler 提出了 Pt/TiO_2 颗粒微电池模型：由于 Pt 的费米能级低于 TiO_2 的费米能级，当它们接触后，电子就从 TiO_2 粒子表面向 Pt 扩散，使 Pt 带负电，而 TiO_2 带正电，结果 Pt 成为负极，TiO_2 成为正极，构成了一个短路的光化学电池，使得光催化氧化反应顺利进行。徐安武等人采用 sol-gel 法制备掺杂 Pd 的 TiO_2 粒子，对其活性考察结果表明，Pd 掺入可有效扩展 TiO_2 光谱响应范围，尤其是提高可见光利用率，对 NO_2^- 的光催化氧化活性显著提高。郭泉辉等研究表明，Pt/P25 催化剂由于贵金属 Pt 对光生电子的捕获作用，对甲苯的初始转化率有很大提高。

贵金属沉积改性 TiO_2 对有机物光催化降解具有选择性。在 TiO_2 表面沉积金属能明显提高对一些有机物的降解速率，但有时沉积同样金属的光催化剂却对另外一些有机物的降解有抑制作用。如在 TiO_2 表面上沉积 0.5%（质量分数）Au+0.5%（质量分数）Pt，可以明显提高水杨酸的降解速率，但在同样的条件下，降解乙醇的速率却明显低于 TiO_2[23]。因此，对于特定的有机污染物光催化处理体系，确定适宜的沉积贵金属种类对于切实提高 TiO_2 光催

化活性至关重要。

二、复合半导体

半导体复合本质上是另一种颗粒对 TiO_2 的修饰。通过半导体的复合可提高系统的电荷分离效果，扩展 TiO_2 光谱响应范围。复合方式包括简单的组合、掺杂、多层结构和异相组合等。

采用能隙较窄的硫化物、硒化物等半导体来修饰 TiO_2，因混晶效应而提高催化活性。如 WO_3-TiO_2[24,25]、SnO_2-TiO_2[26]、V_2O_5-TiO_2[27]、ZnS 或 CdS-TiO_2[28,29]、Cd_3P_2-TiO_2、MoO_3-TiO_2[25]等。以 CdS-TiO_2 体系为例，图 3-10 为 CdS-TiO_2 复合体系电子跃迁图。由图中可以看出，在大于 387nm 的光子辐射下，激发能虽不足以激发复合光催化剂中的 TiO_2，但却可以激发 CdS，使其发生电子跃迁。光激发产生的空穴留在 CdS 的价带，电子则跃迁到 TiO_2 的导带上。这种电子从 CdS 向 TiO_2 的迁移，不仅大大扩宽了 TiO_2 的光谱响应范围，而且有效地减少了光生电子-空穴的复合概率，提高了光催化剂的量子效率。

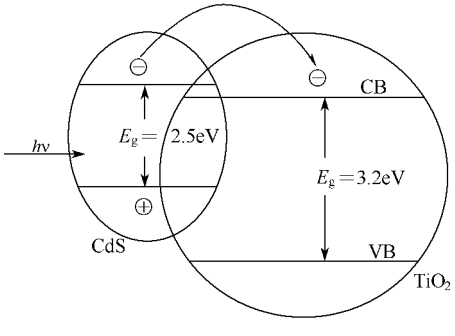


图 3-10　CdS-TiO_2 复合体系电子跃迁图

锐钛矿型 TiO_2 在一定温度下可转变为金红石相，适当的处理条件可以得到二者以适当比例共存的复合半导体。因二者能级的差异，价带空穴向金红石相移动，而导带电子则流向锐钛晶 TiO_2，从而降低光生电子-空穴的复合，因此该复合体表现出比单纯锐钛矿 TiO_2 更高的活性。

TiO_2 与适量具有发达孔结构和较大比表面积的绝缘体复合，载体能够从溶液中吸附大量有机分子，为 TiO_2 提供高浓度反应环境，增加光生空穴和自由基与有机分子碰撞概率，提高光催化效率。其中包括 SiO_2、活性炭、黏土等。Jean-Marie 将光催化剂 TiO_2 与活性炭按质量比为 5∶1 混合，处理 4-氯苯酚时发现，扣除温度效应，二者的光催化降解速率最高可达单纯 TiO_2 的 2.4 倍，几次循环后催化剂活性不减[21]。笔者以钛酸四丁酯为原料在活性炭表面醇解生成 TiO_2，制成 TiO_2/活性炭复合材料，并研究了 TiO_2、活性炭含量变化对复合材料吸附、光降解速率的影响，结果表明二者复合后存在协同作用[25]。

以粗孔球形硅胶为载体，用涂覆法或以淀粉改性的聚甲基丙烯酸酯为多孔固定床，制备 TiO_2/SiO_2 光催化剂的活性测试结果表明，该改性方法不仅解决了粉体 TiO_2 的分离难题，而且在一定程度上提高了 TiO_2 的光催化活性[26]。

与其他改性方法相比，复合半导体具有很多优点：通过改变粒子大小，可以很容易地调节半导体的带隙和光谱吸收范围；半导体微粒的光吸收为带边型，有利于太阳光的有效采集；通过粒子的表面改性可增加其光稳定性。

三、离子掺杂

离子掺杂是利用物理或化学方法，将离子引入到 TiO_2 晶格结构内部，从而在其晶格中引入新电荷、形成缺陷或改变晶格类型，影响光生电子和空穴的运动状况、调整其分布状态或者改变 TiO_2 的能带结构，最终导致 TiO_2 的光催化活性发生改变。

离子掺杂修饰光催化剂 TiO_2 包括过渡金属离子、稀土金属离子和无机官能团离子以及其他离子。其中以金属离子掺杂为主。

过渡元素金属存在多个化合价，在 TiO_2 晶格中掺杂少量过渡金属离子，即可在其表面产生缺陷或改变其结晶度，成为光生电子-空穴对的浅势捕获阱，使得 TiO_2 纳米晶电极呈现出 p-n 型光响应共存现象，延长电子与空穴的复合时间，降低复合概率。激光闪

光光解实验表明，Fe^{3+} 掺杂的激发载流子寿命由原来的 200μs 增至 50ms，另外，某些金属离子的掺入还可以扩展 TiO_2 光吸收波长的范围。已见报道的掺杂过渡金属离子主要包括 Fe^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Ni^{3+}、Mo^{5+}、Re^{5+}、Ru^{3+}、W^{6+}[1~4,27~29] 等。Choi 等以氯仿的氧化和四氯化碳的还原为模型反应，研究了 21 种溶解离子对量子尺寸 TiO_2 的掺杂效果，结果表明，适量掺杂 Fe^{3+} 的效果最佳，对模型反应的速率分别提高 18 倍和 15 倍[30]。Nevim San 等以甲苯为模型化合物，发现 TiO_2 掺杂 10^{-5} mmol/L 的 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mn^{2+} 后，光催化效率明显提高，并认为溶解金属离子存在下 TiO_2 光催化反应为均相反应过程。Maciej H 等对水面漂浮污油的光催化降解分析表明，Ca^{2+}、Ba^{2+}、K^{+} 掺杂对 TiO_2 活性有不同幅度影响，提高幅度分别为 2.1 倍、1.4 倍、1.3 倍[31]。

一般说来，掺杂离子的电位要与 TiO_2 的价带、导带相匹配，离子半径与 Ti^{4+} 相近，具有全充满或半充满电子构型的过渡金属离子如 Fe^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+} 效果要好于具有闭壳层电子构型的金属离子如 Zn^{2+}、Ga^{3+}、Zr^{4+}、Nb^{5+}、Sn^{4+}、Sb^{5+} 和 Ta^{5+} 等，高价离子如 W^{6+} 的掺杂好于低价离子。

过渡金属离子掺杂的浓度一般存在一个最佳值，掺杂剂的量会影响 TiO_2 表面的空间电荷层厚度，其最佳厚度为 2nm 左右，空间电荷层厚度随着掺杂量的增加而减小，当空间电荷层厚度近似等于入射光透入固体的深度时，所有吸收的光子产生的电子-空穴对会发生有效分离。

适当稀土金属离子掺杂也可提高 TiO_2 光催化活性。高远等以稀土盐和钛酸丁酯为原料，采用 sol-gel 法制备了掺杂稀土光催化剂 RE/TiO_2(RE=La,Ce,Er,Pr,Gd,Nd,Sm)，并以 NO_2^- 为目标降解物，考察了其光催化氧化活性。结果表明，适量 RE 的掺入，可有效扩展 TiO_2 的光谱响应范围，有利于 NO_2^- 的吸附，使 TiO_2 活性均有不同程度的提高[32]。

除过渡金属离子对半导体有修饰作用外，一些无机阴离子也可在

半导体微粒表面络合而扩大其波长响应范围。TiO_2 表面络合 SCN^- 离子后。其吸收光谱红移近 50nm，并且在 180～350nm 范围内吸光能力增强。类似的无机离子还包括 $Fe(CN)_6^{4-}$、MoS_4^{2-}、$MoS_4(S_2C_2H_4)^{2-}$、Li^+、Na^+、K^+、Ba^{2+}、Ca^{2+}、SO_4^{2-} 等[1～4,33～36]。如 SO_4^{2-}/TiO_2 固体酸用于光催化降解溴代甲烷，其光催化性能明显优于 TiO_2。在相同反应条件下，SO_4^{2-}/TiO_2 的光催化活性比 TiO_2 提高 2～10 倍。当 H_2SO_4 浸渍液浓度为 1mol/L 时，制得的 SO_4^{2-}/TiO_2 酸性最强，具有超强酸性和最高光催化活性[37]。

掺杂离子提高 TiO_2 的光催化效率的机制可概括为以下几方面：①掺杂可以形成捕获中心，价态高于 Ti^{4+} 的金属离子捕获电子，低于 Ti^{4+} 的金属离子捕获空穴，抑制电子-空穴复合；②掺杂可以形成掺杂能级，使能量较小的光子能激发掺杂能级上捕获的电子和空穴，提高光子的利用率；③掺杂可以导致载流子扩散长度增大，从而延长了电子和空穴的寿命，抑制复合；④掺杂可以造成晶格缺陷，有利于形成更多的 Ti^{3+} 氧化中心。

以下就金属离子掺杂在上述步骤中的作用特点与效果，从吸光性能、电荷扩散、表面反应、粒径和晶型等方面来分析掺杂对 TiO_2 光催化性能的影响。

1. 金属离子掺杂对催化剂吸光性能的影响[38～40]

通过金属离子的合理掺杂，可以改善 TiO_2 对可见光的光谱响应范围。根据掺杂离子在 TiO_2 的晶格内的相对位置不同，可将掺杂对 TiO_2 吸光能力的影响分为取代型、产物型、间隙型、集聚型四类情况。

（1）取代型

金属离子进入 TiO_2 的晶格内，取代了原来钛原子的位置，形成新的化学键，在 TiO_2 禁带中引进了新的能级，使电子跃迁由原来的一步激发完成变为两步或多步进行，光激发的阈值有所降低，从而在不降低电子和空穴能量的情况下扩展了吸光范围。此种掺杂可以增加电子空穴产率，不降低光生电荷的氧化还原能力，因而促

进光催化反应的进行。3 d 过渡金属（V、Cr 、Mn、Fe、Co、Ni）掺杂可产生此类情况。

（2）产物型

金属离子进入 TiO_2 晶格内，形成了新的化合物或固熔体，由于新产物的禁带带宽不同于 TiO_2 的禁带带宽，结果会使催化剂吸光波长发生变化，这种变化由新产物的性质决定。Pd 离子掺杂会形成氧化物 PdO。掺杂并经 400℃退火处理后，Pd 以 PdO 的形态存在于 TiO_2 薄膜中，所生成的催化剂对紫外光和可见光的吸收大大加强，主要吸收峰位置发生明显红移[36]。Mg、Fe、Ni、Pb、V、W、Sn、Ce 的离子掺杂则会与 TiO_2 形成相应的固熔体，掺杂后的 TiO_2 吸光光谱中有新增的固熔体的本征光吸收峰。

（3）间隙型

金属离子进入到了 TiO_2 晶格内部，不取代钛原子，只引起原有的晶格畸变，掺杂后催化剂的光吸收谱线形状稍有变化，吸收边略有迁移。这种情况与掺杂离子的大小和浓度有关。离子直径相对钛离子较小的 Li 离子掺杂时，由于 Li^+ 不会破坏 TiO_2 原有的晶格，只使晶格产生轻度畸变，钛氧键的长度和角度略有改变，因此催化剂吸光波长仅稍有变化。

离子直径相对钛离子较大的稀土离子掺杂时，掺杂离子的 f 电子与 TiO_2 相互作用，破坏了 TiO_2 原有晶格结构，形成了晶格缺陷，使 TiO_2 的光吸收边发生移动，在同等试验条件下掺杂稀土元素对 TiO_2 光谱红移程度的影响次序为：$Gd^{3+}>Nd^{3+}>La^{3+}>Pr^{3+}(Er^{3+})>Ce^{3+}>Sm^{3+}>$空白。

（4）集聚型

某些金属离子掺杂在 TiO_2 表面形成薄膜或在 TiO_2 内部产生集聚，所形成的 TiO_2 催化剂吸光光谱中出现掺杂离子氧化物的本征光吸收峰。例如 La^{3+}、Y^{3+} 的掺杂会在 TiO_2 颗粒表面形成了一层掺杂离子的氧化物薄膜，光吸收能力的提高只与 La^{3+}、Y^{3+} 的性质相关。

2. 金属离子掺杂对电荷迁移过程的影响[41,42]

① 掺杂离子在 TiO_2 晶格中必须既可以将电荷捕获，又可以将电荷传递出去，掺杂后才具有良好的光催化性。比如 Fe^{3+}、Mo^{5+}、V^{4+} 具有电荷的捕获和传递能力，掺杂后有利于光催化反应的进行；Mn^{3+} 虽然具有电荷的捕获能力，但不易将电荷传递出去，因此掺杂后对光催化反应没有明显的提高作用；Li^{+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Ga^{3+}、Zr^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+} 等闭壳层离子因为只能捕获电子或空穴，所以只能作为电荷的复合中心而存在，不能明显地提高材料的光催化能力；Sn^{4+} 是作为电荷转移媒介还是复合中心则由其掺杂浓度决定。

② 金属离子的最佳掺杂量可以用掺杂后 TiO_2 表面电荷层厚度来度量。当表面电荷层厚度等于光入射深度时，光生电子和空穴的分离最有效，催化剂光利用效率最高，此时的金属离子掺杂量为最佳掺杂量。V、W、Ru、La 、Y 等金属的离子的掺杂试验都证明了最佳掺杂量的存在。当电荷层厚度大于光入射深度时，在光入射深度内电荷层电势差减小，电子和空穴迁移动力减小，电荷容易复合，光利用效率降低；电荷层厚度小于光入射深度，对在电荷层以外的光生电子-空穴没有分离作用，电荷容易复合，光利用效率降低，如 Ce、La、Y 掺杂量过多时，其光催化活性甚至低于未经掺杂的 TiO_2。

③ 金属离子的最佳掺杂量还可以通过光生电荷寿命来度量。掺杂离子处于最佳掺杂量时 TiO_2 内光生电荷的寿命最长，此时催化剂光催化性能最好。如在研究稀土离子掺杂 TiO_2 的试验中，调节 Gd^{3+} 掺杂量以使 TiO_2 晶体中电荷寿命最长[26]，由此造成用于表面反应的空穴过剩，光生电荷不再是降解反应的速控步骤，光催化效果最好。

3. 金属离子掺杂对表面反应的影响[43～45]

就光催化降解过程而言，金属离子掺杂对表面反应的影响体现在水分子吸附、目标降解物质吸附、目标物质降解过程、TiO_2 晶格结构等方面。

（1）对水分子吸附的影响

TiO_2 表面缺陷如氧空位等是吸附水分子反应的活性中心。水分子在催化剂表面的吸附不仅可使光生电子和空穴有效地分离，而且可以生成强氧化性的活性羟基参与光催化反应。常见的掺杂离子中，Co^{2+}、Cr^{3+}、Mn^{2+} 掺杂增加了水溶液中 TiO_2 表面的羟基数量。

（2）对目标降解物质吸附的影响

某些有机物的降解是通过在 TiO_2 光催化剂上的吸附来完成的，所以目标降解物质在 TiO_2 表面的吸附对反应很重要，金属离子掺杂可以增加 TiO_2 对目标降解物质的吸附，从而使其后的降解速率加快。例如，Mo^{5+} 掺杂的 TiO_2 光催化降解罗丹明 B 时，随着 Mo^{5+} 掺杂浓度的增加，罗丹明 B 在催化剂上的吸附显著增加，因而使光生电荷更易与吸附物进行反应，光催化效果增强。Y 掺杂可使 TiO_2 催化剂吸附捕获降解物质的能力增强，一定掺杂浓度范围内有助于催化剂活性的提高。Co、Fe、Cu 掺杂的 TiO_2 表面易于吸附酸，从而降解甲酸的效果好。在降解氯乙烯单体试验中，Pd 沉积阻碍了含氯化合物的吸附，因而减缓了含氯物质的反应。

（3）对目标物质降解过程的影响

暴露于反应界面的掺杂金属离子可以先吸收光生电子或空穴，然后与溶液分子或目标降解物质发生反应。掺杂离子参与目标降解物的反应还可以改变其反应途径，加快其降解进程。CCl_4 的降解速率与溶液中的空穴捕获剂 CH_3OH 的浓度成正比，而掺杂 Fe 之后，CCl_4 的降解过程虽仍在进行，但其降解速率与 CH_3OH 浓度却无明显关联性。在这种情况下是铁离子代替 CH_3OH 扮演了空穴捕获剂的角色，减轻了空穴积累对反应的阻碍作用，保证了 CCl_4 降解的持续进行。

（4）对 TiO_2 晶格结构的影响

掺杂金属离子 Fe^{3+}、Zn^{2+} 高度分散在催化剂 TiO_2 中，TiO_2 晶格结构发生了畸变并形成 Ti_2O_2M 桥氧结构。这种结构使复合微粒表面缺陷和活性比表面积增加，有利于光生电荷的转移，提高

了 TiO_2 的光催化活性。

4. 金属离子掺杂对晶型转变的影响

TiO_2 掺杂制备的焙烧过程中，掺杂的金属离子会作用于 TiO_2 的晶型转变过程，针对不同的反应对晶型的敏感程度，掺杂带来的晶格结构状况变化会对光催化效果产生影响，强化或弱化反应过程。根据已有的研究结果，可将掺杂离子对 TiO_2 晶型转变的影响大致分为掺杂金属离子种类、掺杂形成固熔体、掺杂方式、掺杂引起价态变化几个方面。

（1）掺杂金属离子种类

掺杂金属离子相应的氧化物熔点低于 TiO_2 熔点时，这类离子掺杂阻碍锐钛型 TiO_2 向金红石型转变；而氧化物熔点高于 TiO_2 熔点时，离子掺杂有助于晶型转变过程，且熔点越低作用越明显。如 V_2O_5、MoO_3、SnO_2、α-Fe_2O_3、Fe_3O_4、TiO_2、Al_2O_3 的熔点分别是 750℃、795℃、1127℃、1562℃、1590℃、1839℃、2100℃，相应的金属离子掺杂对 TiO_2 晶型转变的促进作用依次减弱，次序与熔点逐渐升高顺序相一致。其他的研究结果也符合这一规律，例如 Ru、Ni 可以加速晶型转变；Fe 掺杂增加了焙烧后金红石的比例；Co 浓度增加有利于无定形 TiO_2 向锐钛矿型转变；Ce、Nb 沉积增加了焙烧后锐钛矿的比例。

（2）掺杂形成固熔体

掺杂离子在 TiO_2 晶格内形成固熔体会影响其晶型转变，V 掺杂就是一个典型的例子。在焙烧过程中 V 离子进入锐钛型 TiO_2 中取代 Ti 离子，形成固熔体 $V_xTi_{2x}O_2$，引起晶格畸变，导致金红石相易于形成。随着 V 量增加，TiO_2 催化剂晶型由锐钛矿型向金红石型的转变加速。

（3）掺杂方式

不同的掺杂方式导致制备的催化剂物性的不同，从而会影响焙烧时的晶型转变过程。

（4）掺杂引起价态变化

掺杂引起的 Ti 价态变化也会影响焙烧时的晶型转变过程。通

过 X 射线光电发射-核磁共振谱确认，由氧空位而产生的 Ti^{3+} 对锐钛型 TiO_2 有稳定作用，但在焙烧过程中 Ti^{3+} 变为常态的 Ti^{4+}，结果促使 TiO_2 由锐钛矿型向金红石型转变；而掺杂 W 后，W 离子取代 Ti 离子位置，与 W 离子相邻的 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+}，因此 W 掺杂使 Ti^{3+} 的量增加，对锐钛矿型 TiO_2 在焙烧过程中有稳定作用。

5．金属离子掺杂的其他效果

除了以上的几个方面外，某些金属离子掺杂还会产生一些其他独特的作用，对 TiO_2 的光催化过程产生特别的影响。如稀土元素具有储氧能力，当反应体系中氧浓度低时，它可向体系释放氧，反之则可储存氧。由于 TiO_2 催化剂表面吸附的氧能有效地抑制光生电子与空穴的复合，使参与表面反应的电荷增加，进而提高了催化剂的活性，所以稀土元素掺杂因具储氧能力而使催化反应效果提高。

四、光敏化

延伸 TiO_2 的激发波长范围，提高长波辐射光子利用率，是提高 TiO_2 光量子效率的主要研究内容之一。光敏化是延伸 TiO_2 激发波长范围的主要途径[46]。它主要利用 TiO_2 对光活性物质的强吸附作用，通过添加适当光活性敏化剂，使其以物理或化学状态吸附于 TiO_2 表面。这些物质在可见光下具有较大的激发因子，在可见光照射下，吸附态光活性分子吸收光子被激发，产生自由电子，然后激发态光活性分子将电子注入到 TiO_2 的导带上，扩大 TiO_2 激发波长的范围，使之能利用可见光来降解有机物（见图 3-11）。

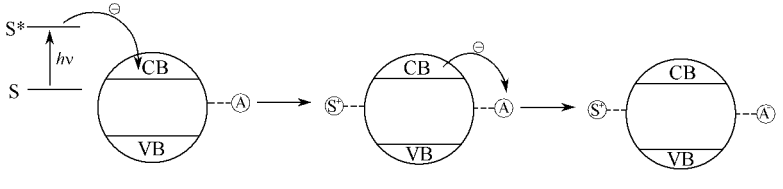


图 3-11　敏化剂的作用机理

有效的光敏化要求在保证光活性分子吸附前提下，光活性物质的激发态的电位应与 TiO_2 的导带电位相匹配。由于激发态染料分子寿命较短（ns），所以敏化剂与半导体表面紧密结合才能实现电子有效转移。为增强电子转移效果，人们研发了许多方法，如敏化剂在 TiO_2 表面的固定化、光敏剂-改性聚合物对 TiO_2 的修饰，以及将敏化剂镶嵌到 TiO_2-受体组合体中。另外还需考虑敏化剂氧化态和激发态的稳定性、激发态的寿命及染料的吸光范围与吸光强度等。已见报道的敏化剂包括贵金属化的复合化合物如 Ru 及 Pd、Pt、Rh、Au 的氯化物[1~4]及各种有机染料包括叶绿酸、联吡啶钌、曙红、酞菁、紫菜碱、玫瑰红等[47,48]。

大多数敏化剂在近红外区吸收很弱，其吸收谱与太阳光谱不能很好匹配。另外，敏化剂与污染物之间往往存在吸附竞争，敏化剂自身也可能发生光降解，这样随着敏化剂的不断降解，必然要添加更多的敏化剂[41]。因为这方面的原因，关于 TiO_2 光活性物质光敏化研究的报道逐渐减少。

五、表面还原处理

TiO_2 表面具有钛羟基结构，它是捕获光生电子和空穴的浅势阱。与钛羟基相比，Ti^{3+} 是一种更有效的光生电子界面转移部位[16]。还原性气体对 TiO_2 进行热处理可在其表面产生更多的 Ti^{3+}，在 TiO_2 表面形成合适的钛羟基和 Ti^{3+} 的比例结构，促进电子和空穴的有效分离和界面电荷转移，从而提高光催化活性（见图 3-12）[49,50]。

一方面，随着 TiO_2 表面 Ti^{3+} 位增多，TiO_2 的 Fermi 能级升高，界面势垒增大，减少了电子在表面的积累及与空穴的进一步复合；另一方面，在 TiO_2 表面，Ti^{3+} 通过吸附分子氧，也形成了捕获光生电子的部位。对于 TiO_2 光催化反应，电子向分子氧的转移是光催化氧化反应的速率限制步骤，故表面 Ti^{3+} 数量越多，越有利于电子向分子氧的转移。

六、表面螯合及衍生作用

表面衍生作用及金属氧化物在 TiO_2 表面的螯合可进一步改

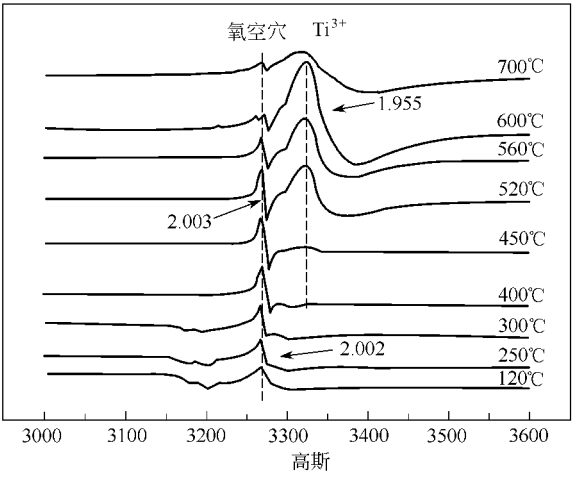


图 3-12 H_2 处理 TiO_2 样品中的氧空穴和 Ti^{3+} 的 EPR 谱

善界面电子传递效果，进而影响 TiO_2 光催化活性。如螯合在 TiO_2 表面的钴四黄基酞花菁可有效延长光生电子-空穴的复合时间。含硫化合物、OH^-、EDTA 等螯合剂能造成光催化剂 TiO_2 的导带向更负方向移动[16]。有研究表明，在非水溶液中氧化 2-甲基苯乙烯时，正辛基衍生 TiO_2 光催化效率较原料 TiO_2 催化活性大幅度提高，其主要原因是衍生增加了 2-甲基苯乙烯在 TiO_2 上的吸附。

七、超强酸化

增强催化剂表面酸性是提高光催化效率的一条新途径。付贤智等研制的新型固体超强酸催化剂具有光催化氧化活性高、深度氧化能力强、活性稳定、抗湿性好等优异性能。一方面，通过二氧化钛的 SO_4^{2-} 表面修饰（超强酸化），使催化剂结构明显改善，有效地抑制了晶相转变，使得具有高光催化本征活性的锐钛矿含量增加、晶粒度变小、比表面积增大、表面氧缺陷位增加。锐钛矿含量增加和晶粒度变小导致半导体禁带宽度增加，使光致空穴和电子的氧化还原能力增强；而表面缺陷位增加则导致催化剂对 O_2 的吸附能力

增强，有效地降低了光致电子和空穴的复合率，达到提高光催化量子效率的目的。另一方面，SO_4^{2-}/TiO_2 超强酸催化剂表面由于受 SO_4^{2-} 诱导的相邻 L 酸中心和 B 酸中心组成了集团协同作用的超强酸中心，具有可逆吸附水的性能，其集团协同作用显著地增强了催化剂表面酸性，增大了表面酸量及 O_2 吸附量，促进了光生电子和空穴的分离及界面电荷转移，提高了电子-空穴对的寿命，是 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂具有优异的光催化氧化活性、很好的活性稳定性及抗湿性能的重要原因。

超强酸化使催化剂的光催化活性及稳定性显著提高（见图 3-13）。比较两种催化剂对溴代甲烷的光催化活性可以看出，SO_4^{2-}/TiO_2（曲线 ST）的初始活性高于 TiO_2（曲线 T），随着反应的进行，SO_4^{2-}/TiO_2 的光催化活性迅速达到稳态，并始终保持较高的活性，而 TiO_2 的活性随着反应的进行急剧降低，存在严重的失活现象。

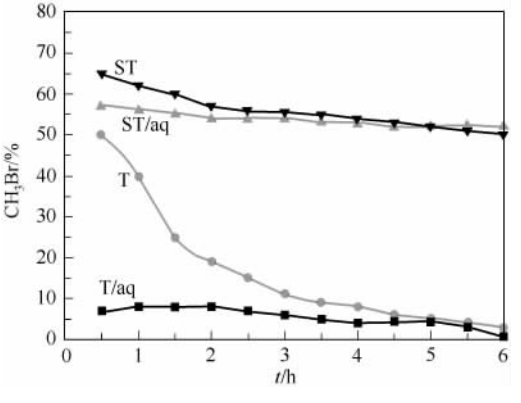


图 3-13　TiO_2 和 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂光催化活性比较

ST—SO_4^{2-}/TiO_2；ST/aq—SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂；

T—TiO_2；T/aq—TiO_2 催化剂

研究表明，气相光催化氧化过程中水对催化剂活性影响很大。在反应过程中，因水分子在催化剂表面发生强烈吸附往往导致光催化活性下降。超强酸化使催化剂具有优异的抗湿性能。当反应物料

含水时，TiO_2 催化剂（曲线 T/aq）对溴代甲烷的光催化氧化反应性能受到明显抑制，活性很低；而无论是否添加水蒸气，SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂（曲线 ST/aq 和 ST）都有较高的光催化活性，水蒸气对活性的影响不大。SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂优异的光催化活性和抗湿性能，对于光催化技术的实际应用具有重要意义。

反应温度是影响气相光催化反应的重要因素之一，在 35～105℃区间考察了反应温度对光催化活性的影响。实验结果表明，提高反应温度有利于光催化反应的进行，SO_4^{2-}/TiO_2 超强酸催化剂的温度效应比 TiO_2 更为显著。在不同反应温度下，SO_4^{2-}/TiO_2 超强酸催化剂的光催化活性都高于 TiO_2 催化剂。气相光催化反应的温度效应与反应物或中间产物在催化剂表面的吸附、迁移以及水等反应产物的脱附有关。此外，SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸光催化剂对多种典型的有机污染物如苯、甲醛等均表现出优异的光催化氧化反应性能，在相同条件下活性都显著高于未经超强酸化的 TiO_2 催化剂（见表 3-2），反应活性提高 1～5 倍。

表 3-2　TiO_2 和 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂的光催化反应性能比较

反应物	空速/h^{-1}	转化率/%	
		TiO_2	SO_4^{2-}/TiO_2
C_6H_6	1000	20.4	98.7
CH_2O	24000	47.0	96.0
CH_3Br	2000	11.6	65.4

第六节　光催化与其他技术耦合

为了提高多相光催化过程的效率，近年来国内外开展了把微波、超声波、热催化、电化学等技术或过程与光催化技术结合的研究，取得了显著效果。在这些研究中，微波场助光催化、热催化与光催化耦合多用于有机污染物的气相光催化氧化，电场助光催化和超声波助光催化则多用于有机污染物的液相光催化降解。

最近的研究结果表明，将微波场引入光催化反应，可能产生加速光催化反应的 4 个方面效应。

① 增加催化剂的光吸收。常用的光催化剂 TiO_2 的本征吸收是间接跃迁过程，价带电子跃迁不仅要吸收光子，还要同时吸收或发射声子以满足带-带跃迁的选律。由于微波场对催化剂的极化作用，在表面会产生更多的悬空键和不饱和键，从而在能隙中形成更多的附加能级（缺陷能级），非辐射性的级联过程产生的多声子过程使光致电子-空穴对的生成更容易，提高光的吸收利用率。

② 抑制载流子的复合。微波电磁场的作用带来催化剂更多的缺陷，由于陷阱效应，将成为电子或空穴的捕获中心，从而降低电子-空穴的复合率。

③ 促进水的脱附。微波场中水分子间的氢键结合被打断，抑制了水在催化剂表面的吸附，使更多的表面活性中心能参与反应，提高催化剂的活性。

④ 促进表面羟基生成游离基。微波辐射使表面羟基的振动能级处于激发态的数目增多，使表面羟基活化，有利于羟基游离基的生成。

一、微波场助光催化[51]

由于微波主要是与催化剂或载体发生作用，随后被激活的催化剂再催化相应的反应，因此在微波场助催化反应中催化剂的选择十分重要。一方面要求催化剂必须能强烈吸收微波而被活化，另一方面能对反应起催化作用。对于过渡金属氧化物和 p 区金属氧化物，存在变价现象，即不同价态的离子可共存于同一晶体中，形成非化学计量比的缺陷结构，从而产生偶极子。电子易于从一种价态离子转移到另一种价态离子上，产生松弛极化效应，因而在微波场中这类物质会引起能量损耗，造成温度的升高。

从半导体表面的多相光催化机理和半导体能带理论分析，光催化反应的总量子效率与下列过程有关：

① 光致电子-空穴对的产生率；

② 光致电子-空穴对的复合率；

③ 被捕获的电子和空穴的重新结合与界面间电荷转移的竞争。

显然，光致电子-空穴对的产生率的增加，电子、空穴复合率

的减小，电子界面间转移速度的增加，都将导致光催化过程总量子效率的提高。根据能带理论，二氧化钛的带-带跃迁属于间接跃迁过程，价带电子跃迁不仅要吸收光子，还要同时吸收或发射声子（或其他第三方粒子、准粒子）以满足带-带跃迁的动量守恒。考虑二氧化钛 E_g 附近的光吸收，其总的吸收系数应为：

$$\alpha(\omega)=\alpha_{吸}(\omega)+\alpha_{放}(\omega) \tag{3-31}$$

$$\alpha_{吸}(\omega)=c_1(h\nu-E_g+k\theta)^2 N_\theta \tag{3-32}$$

$$\alpha_{放}(\omega)=c_1(h\nu-E_g+k\theta)^2(N_\theta+1) \tag{3-33}$$

$$N_\theta=\frac{1}{e^{\frac{k\theta}{kT}}-1} \tag{3-34}$$

式中，$\omega=2\pi\nu$，$h\nu$ 为光子能量；k 波尔兹曼常数；T 绝对温度；$k\theta$ 为声子能量；c 为常数；N 为声子数。

由式（3-31）～式（3～34）可以明显看出，伴有吸收或发射声子的非直接跃迁吸收系数与声子能量、温度有密切关系，总的吸收系数随声子能量的降低、系统温度的升高而增大。对微波场中的光催化氧化反应，由于反应过程中多缺陷催化剂对微波的高吸收，一方面，导致与微波发生局域共振耦合的缺陷部位温度升高，使 N_θ 增大；另一方面，微波场对催化剂的极化作用使得声子与缺陷产生强烈的散射，降低了声子能量，从而使催化剂总的吸收系数增大。图 3-14 是在微波场作用下的时间分辨紫外-可见吸收光谱，在 250～400nm 光谱范围，在微波场的作用下 TiO_2 催化剂的漫反射吸收系数 FR 随时间缓慢地增强；随着微波场的关闭，催化剂的吸收系数 FR 又随时间缓慢地减小。理论分析与吸收系数的动力学光谱数据的一致，较好地说明了微波场的存在的确提高了催化剂对紫外光的吸收。此外，微波场的极化作用给催化剂带来的缺陷也是电子或空穴的捕获中心，从而进一步降低了电子-空穴的复合率。

微波场助催化反应具有快速、高产率、高反应选择性等优点，使研究者们看到了微波在催化领域广阔的应用前景。SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂氧化分解有机物的光催化活性明显高于 TiO_2 催化剂，而在微波辐射和紫外光同时作用下，两种催化剂的光催化活性均显著提

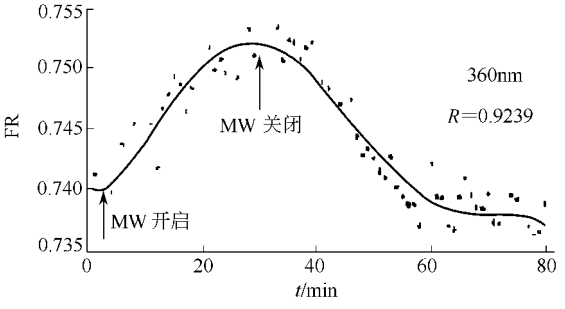


图 3-14　TiO_2 催化剂的时间分辨紫外-可见吸收光谱

高，SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂光催化降解 C_2H_4 转化率从 41%(UV) 提高到 62%(UV+MV)。由于经过 500℃煅烧的 TiO_2 晶相主要为金红石且光催化活性极低，故图 3-15 中采用经过 200℃煅烧的具有最高活性的 TiO_2 样品与 500℃煅烧的 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂进行比较。图 3-16 为 SO_4^{2-}/TiO_2 和 TiO_2 样品的微波吸收谱。在26.5～40GHz 频率范围内，SO_4^{2-}/TiO_2 样品的微波吸收大于 25dB，平均吸收率为 99.8%，说明 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂强烈吸收微波。TiO_2 催化剂在大于 30GHz 频率范围内吸收也较大，但比 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂的吸收率小。

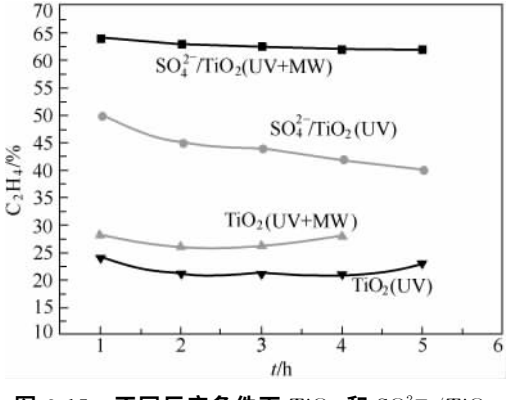


图 3-15　不同反应条件下 TiO_2 和 SO_4^{2-}/TiO_2 催化剂光催化活性比较

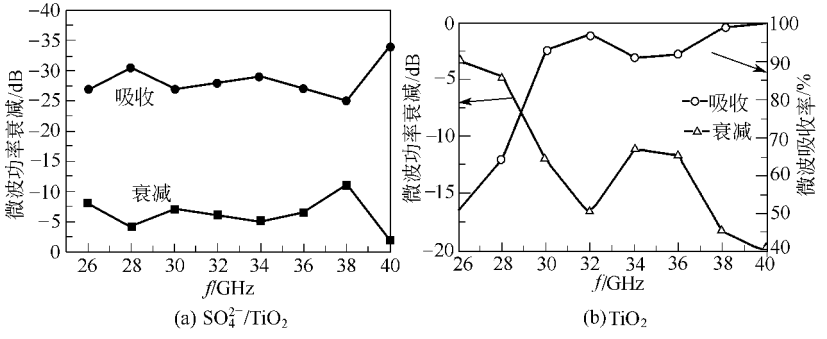


图 3-16　不同催化剂的微波吸收谱

二、热催化与光催化的耦合

与乙烯相比苯具有更加稳定的分子结构，在 TiO_2 催化剂上苯的光催化氧化本征速度明显低于乙烯。为此采用铂修饰二氧化钛表面的方法提高苯的氧化反应速率和深度氧化选择性（矿化率）。由于 Pt/TiO_2 催化剂具有优异的热催化氧化性质，因而在较高反应温度下进行光催化反应往往伴随着热催化反应过程的发生。从表 3-3 的实验结果看出，在 Pt/TiO_2 催化剂上进行的苯光催化氧化反应其温度效应十分显著，反应温度的提高极大地增加了苯的转化率和矿化率（用 CO_2 生成浓度与苯转化浓度的比值表示）。令人感兴趣的是，在较高反应温度下光催化过程与热催化过程的耦合是一种崭新的反应途径而不是催化剂光催化性能与热催化性能的简单加和。在紫外光照射和 120℃的反应条件下由光催化过程与热催化过程耦合导致的苯转化率为 52.3%，是 35℃下纯光催化反应的转化率（16.2%）与 120℃下纯热催化反应的转化率（3.3%）之和（19.5%）的 2.7 倍。产生这种结果的可能原因是：

① 在较高反应温度下抑制了反应物料中水的吸附并加速了产物水和 CO_2 的脱附，有利于光催化反应的进行；

② 由于两种过程的协同作用，反应物分子的活化方式和反应途径改变，导致苯氧化反应的速率和矿化率提高。

表 3-3　反应温度对 Pt/TiO_2 催化剂苯转化率和矿化率的影响

催化剂	反应条件	C_6H_6 转化率/%	$[CO_2]_{产物}/[C_6H_6]_{氧化物}$
Pt/TiO_2（0.3%，质量分数）	关闭光源，35℃	0	—
	关闭光源，120℃	3.3	4.6
	开启光源，35℃	16.2	3.8
	开启光源，120℃	52.3	5.7

三、光催化与电催化的耦合

光催化与电催化的耦合即光电催化，这部分内容将在第八章详细介绍。

第七节　TiO_2 光催化剂失活与再生

其实无论是气相体系还是液相体系，光催化剂失活都是一个非常普遍的现象，每个单程固定床光催化过程最终必定会面临催化剂失活[52]。

一、TiO_2 气固多相光催化反应的催化剂失活[53]

1. 气固多相反应催化剂的失活

很多学者报道 TiO_2 光催化处理气体污染物时存在显著的催化剂失活问题。如 CaO 等[54]研究纳米 TiO_2 催化剂气固多相光催化降解 1-丁烯时发现催化剂存在失活问题，通过傅里叶变换红外光谱（FTIR）证实了催化剂的失活是由于碳酸根吸附在催化剂表面引起的。徐安武等[55]研究 NO_x 气相光催化降解时，通过 FTIR 也发现产物硝酸能够导致 TiO_2 光催化剂的失活。李功虎等[56]研究气相光催化降解三氯乙烯时，通过 X 射线光子能谱（XPS）观察到催化剂表面有含氯的副产物，由于该副产物的吸附引起被降解化合物三氯乙烯和电子受体 O_2 的吸附被抑制，结果光催化反应速率降低。Blake 等[3]使用红外光谱对光催化降解丁醇过程中羧酸产物进行鉴定。认为这些非挥发性的氧化副产物在催化剂表面的积累并对活性位置的阻塞是催化剂失活的原因。Luo 等[57]观察到甲苯光催化过程存在催化剂失活现象，他们使用甲醇提取催化剂表面吸附的物质，并用 GC-MS 分析鉴定其中一种吸附物质是安息香酸。

Peral[58]研究了气相光催化降解十甲基四硅氧烷（DMTS）、吲哚、吡咯、二甲基硫化物，发现除了二甲基硫化物外其他3种化合物均存在催化剂失活的现象。通过俄歇电子能谱对失活的催化剂进行研究，DMTS导致失活的催化剂表面发现硅元素，而吲哚和吡咯造成失活的催化剂表面发现氮元素，这些物质以不可逆的方式沉积在催化剂表面；与此同时还发现碳元素以某种非挥发的形式（未能鉴别）沉积在催化剂表面。相反的，二甲基硫化物反应组的催化剂表面既没有发现硫元素也没有发现碳元素的沉积。这些结果说明DMTS、吲哚和吡咯3种化合物导致的催化剂失活是由于Si、N或C元素沉积而形成的。Ameen[59]研究了对二甲苯的光催化氧化过程的催化剂失活问题，发现失活的催化剂可以完全再生，在湿润的洁净的空气流下，光照失活的催化剂12h，催化剂活性恢复。该实验说明了催化剂的失活只是催化剂的活性位置被占据，催化剂的结构并没有遭到破坏，失活只是一种暂时的现象。比较上述文献报道的结果，尽管导致TiO_2光催化剂失活的物种各异，但可以发现，气相TiO_2光催化反应催化剂失活的主要原因是由于反应副产物或中间体在催化剂表面强烈吸附，导致催化剂活性位置受到阻碍而造成的。反应副产物或中间产物在催化剂表面吸附或积累，直接造成两种后果：一是催化剂表面活性中心位被占据而板结；二是吸附在催化剂表面的物质阻碍了被降解物在催化剂上的吸附，相当于降低了反应物浓度。这两种情况均不利于光催化反应的发生。

2. 水汽对催化剂失活的影响

气相反应中水汽的存在对光催化影响较为复杂，与催化剂表面结构特点以及被降解的化合物结构都有关系。Dibble[54]系统地研究了在固定床和流动床反应器中TiO_2气相光催化降解反应，发现微量的水汽对维持光催化反应活性非常重要，但过量的水汽会严重阻碍反应的进行，Peral等[59]报道了水汽对光催化降解丙酮存在抑制作用，Muggli[60]则报道了水汽的存在对TiO_2光催化降解碳氢化合物有促进的作用。大量的研究结果都表明，水汽对TiO_2气相光催化去污反应的影响主要取决于污染物的种类和性质。如水汽对

TiO_2 光催化降解三氯乙烯（TCE）、丙酮、异丙醇存在严重的阻碍作用，对腐殖酸和甲苯有促进作用，而对丁醇无显著影响。张敏等[61]对 TiO_2 催化剂上 CO 的光催化反应进行了研究，发现原料气中加入 3.36kPa 的水汽时反应速率显著降低。根据 CO 的光催化氧化的降解机制（TiO_2 表面解离生成 O^- 和 O，才能引发 CO 的反应），作者认为反应体系含有水汽时，CO 被氧化的速率降低的原因可能有两个方面：

① 水在 TiO_2 表面解离吸附形成的 H^+ 与 O_2^- 反应生成的$HO_2\cdot$，进一步反应生成 H_2O_2 后，再与 O_2^- 反应生成 $HO\cdot$，使 TiO_2 表面 O_2 浓度降低，从而降低了 TiO_2 表面的 $O_{(a)}^-$ 和 $O_{(a)}$ 的浓度，结果使 $HO\cdot$ 不能氧化 CO；

② TiO_2 表面的 $O_{(a)}^-$ 或 $O_{(a)}$ 可与吸附的 H_2O 反应生成$HO\cdot$，降低了 TiO_2 表面 $O_{(a)}^-$ 和 $O_{(a)}$ 的浓度。

不同反应物在 TiO_2 催化剂上的吸附强度、吸附平衡时间以及吸附量不同，导致了水汽对反应物降解的影响也不同。如丙酮的吸附量小，水分子的竞争吸附必然导致丙酮的吸附受到抑制，所以水汽对丙酮的光催化降解表现出抑制作用；丁醇在 TiO_2 催化剂上的吸附量大，一定量的水汽没有对其吸附产生显著的影响，结果其光催化反应速率也未受到影响。水汽的存在同时对维持气相光催化反应的活性具有重要的意义：没有水汽时催化剂表面缺少 OH^-，所以 h^+ 不能被有效俘获，导致 $HO\cdot$ 的形成被阻断，结果是催化剂的活性逐渐丧失。TiO_2 表面存在两种类型的 HO^-：一种 HO^- 以强键桥接两个相邻的 Ti(Ⅳ)成为布朗斯泰德酸的中心；另一种 HO^- 只是作为末端 Ti(Ⅳ)—OH 基团，键合较弱，具有碱性，通过红外光谱已经证明了两种与 TiO_2 表面具有不同键合方式的 HO^- 的存在。弱键结合的 HO^- 在一定条件下被去除对光催化活性影响较小，相反的以强键结合的 HO^- 如果被去除会导致光催化活性丧失。同时，在催化剂表面的水层，可以增加挥发性有机物的吸附，提供活性位。总之，水汽对 TiO_2 气固多相光催化反应活性的影响既有有利的一面，也存在不利的方面：一方面由于水汽对反应

物存在竞争吸附会导致反应速率的降低；另一方面由于 HO·是气相光催化反应的最重要的氧化物质，而水汽是维持 HO·产生的根源，所以水汽的存在又是维持光催化活性的必要因素。

3. 不同结构的催化剂在气固多相光催化反应中失活的差异

不同表面结构的催化剂在 TiO_2 气固多相光催化反应过程中的失活存在显著差异。苏文悦等[48]研究溴代甲烷 TiO_2 光催化降解行为时，探讨了不同制备条件下得到表面结构差异的催化剂。经过硝酸浸渍烘干的催化剂 NT400 和空白对照催化剂 T400，经红外表征显示，前者含 NO_3^-，而后者不含 NO_3^-，活性对照表明 NT400 活性较低。由此认为 TiO_2 光催化降解 CH_3Br 的活性中心是亲电性质的，富电子基团对该反应表现毒性，从而 NT400 的活性低。由于催化剂的结构是催化剂活性的基本内容，当催化剂表面结构存在差异时，水汽对催化剂活性的维持也存在差异。Maira 等[62]报道了两种尺寸（16nm 和 6nm）的 TiO_2 催化剂有无水汽的光催化氧化甲苯的反应速率，反应前 360min 气流中存在 0.025 分压的水汽，其后反应气流中切断水汽的供应，结果如图 3-17 所示。在反应的前 60min，6nm 的催化剂存在一个活化过程，16nm 的催化剂则经过一个失活过程，最后都达到活性稳定阶段；切断水汽后，两种催化剂都经过了迅速失活的过程，这说明催化剂的尺寸对其失活过程也存在差异。Muggli 等[63]报道了硫化 TiO_2 固体酸催化剂（SO_4^{2-}-TiO_2）与 P-25 催化剂在气相光催化降解有机物方面的差异，尽管常温下 P-25 催化剂在氧化有机物方面表现出更高的活性。但其活性却没有 SO_4^{2-}-TiO_2 表现得更为持久。在以脉冲方式加入庚烷的反应过程中，经过 5 次反应 P-25 催化剂活性从 0.50（单位 $\mu mol \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$，以 CO_2 的形成速率作为反应速率）降到 0.39，降低了 22%；而 SO_4^{2-}-TiO_2 光催化剂的活性从 0.38 降低到 0.35，降低了 8%。在较高温度下，这种持久的活性表现更为明显，在 523K 下以脉冲方式加入乙醛的光催化反应中，尽管起始反应 P-25 的速率是 SO_4^{2-}-TiO_2 的 2.2 倍，但 4 次反应后，SO_4^{2-}-TiO_2 的反应速率却比 P-25 高 40%，这充分显示了 C 在催化剂失活方面具有

更加优越的性能。并认为这是由于硫化过程导致 TiO_2 表面具有更强的酸性位置，并通过温控脱附（temperature-programmed desorption，TPD）计算了两种催化剂的表面布朗斯泰德酸性中心分别为 116μmol/g（SO_4^{2-}-TiO_2）和 35μmol/g（P-25）由于两种催化剂的表面酸性差异，导致在光催化反应中两种催化剂活性持久性的不同表现。

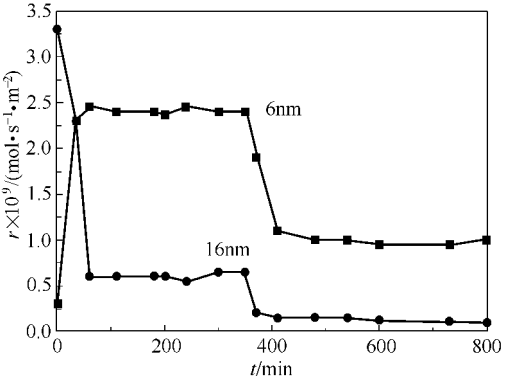


图 3-17　水汽对两种 TiO_2 光催化活性的影响

二、TiO_2 液固多相光催化反应的催化剂失活[53]

光催化反应在去除水中污染物质的研究过程中 TiO_2 催化剂的失活问题报道很少。一方面是由于在水中 TiO_2 催化剂表面所形成的中间产物能够比较容易地从催化剂界面脱附；另一方面也由于绝大多数研究者多为模拟实验研究，以实际生产或生活废污水为研究对象的还比较少，而模拟废水成分单一，缺乏容易导致催化剂失活的物质；此外多数研究者是在间歇式反应器（batch reactor）中进行光催化反应实验，催化剂连续使用时间短，这也是催化剂失活问题被报道较少的原因之一。但是，在实际的工业或生活污水处理过程中，废水成分是极其复杂的，废水中总是存在各种杂质，而这些物质可能会导致催化剂活性的降低。Crittenden 等[64]报道在 TiO_2 光催化降解经离子交换树脂处理过的受污染的地下水时，连续运行

25d 催化剂活性未减少，而未经任何预处理的该废水反应 1h 催化剂便失活，致使光催化反应终止。由于离子交换过程能够去除反应液的离子，由此可见废水中的离子造成了催化剂失活。

根据已有的文献报道和我们的研究结果，TiO_2 光催化剂在液固多相光催化反应中的失活机理至少有以下几种情况。

1. 催化剂表面吸附或表面沉积

TiO_2 催化剂作为固体材料，在溶液中光催化反应时必然存在液固多相界面体系，反应产物或中间体如果具有较强的吸附性能，则可能会在催化剂表面形成吸附，由此会影响光催化反应的进行。一些学者已经观察到 TiO_2 光催化剂在液固多相光催化反应过程中由于反应中间体或产物在催化剂表面形成吸附而造成催化剂的失活。Sawunyama 等[52]研究硬脂酸 LB 膜在 TiO_2（110）表面的降解时，用原子力显微镜观察到 HCO_3^- 强吸附在催化剂表面，导致催化剂活性位的钝化从而引起活性降低。此前我们系统地研究了无机阴离子对 TiO_2/SiO_2 光催化降解染料化合物活性的影响。结果发现 HCO_3^- 和 $H_2PO_4^-$ 对该催化剂的活性影响主要是因为这两种离子在催化剂表面形成强烈吸附时，HCO_3^- 和 $H_2PO_4^-$ 分别在 0.25mmol/L 和 0.1mmol/L 的浓度时使得染料在催化剂表面的吸附降到几乎为零，由于染料的吸附受到阻碍结果导致反应的降低[65]。梁鹏等[66]报道了 TiO_2 光催化降解 4-氯苯甲酸钠的催化剂失活问题，以自来水配置的模拟废水经过连续 2 周的运行，催化剂活性仅为初始的 14%；以 XPS 分析失活后催化剂的表面元素发现有 Ca^+、Mg^{2+}、Cl^- 和 C 等。并且酸洗过程产生大量气体，据此作者推测无机沉积物（如 $CaCO_3$）是导致催化剂失活的原因。

根据光催化的反应机理，我们知道羟基和 H_2O 分子必须吸附在催化剂的表面，才能够有效地与空穴发生作用形成 HO·（羟基自由基）。HO·作为光催化反应的氧化物质，当有其他物质（反应中间体、反应产物、无机离子或其他杂质）在催化剂表面也形成强烈吸附时，就会导致 HO·的生成速率降低，表观光催化反应速

率就会降低。吸附对光催化反应速率影响的另一个原因是对催化剂活性中心的影响，当杂质或无机离子占据了光催化剂的活性中心，那么其他化合物在催化剂表面的吸附必然使得催化剂的活性中心被部分占据，这可能也是表面吸附导致催化剂失活的途径之一。

2. 催化剂表面性质或结构改变

另一方面，催化剂表面存在的物质可能与 TiO_2 形成新的化学键，破坏其原有的结构。Kormann 等[67]认为含硫化合物在光催化反应中导致催化剂失活是因为形成 Ti—S 键，水溶液中的各种电子给体或电子受体与 TiO_2 表面经历内层配位取代反应：

$$■—TiOH+SH^- \longrightarrow ■—TiSH+OH^- \quad (3\text{-}35)$$

$$■—TiSH+h^+ \longrightarrow \{■—TiSH\cdot\}^+ \quad (3\text{-}36)$$

经过上述反应，TiO_2 表面的羟基基团被 SH^- 取代，生成 SH·，由于 SH·的氧化能力比 HO·低，所以导致反应速率的降低。但是 Vidal 等[68]报道了不同的结果，他们在对 SMD（一种二硫代氨基甲酸酯杀虫剂）的 TiO_2 光催化降解研究中发现，经过一定时间的光照后 SMD 形成稳定的化合物 MITC，催化剂活性降低，反应几乎停止。以 XPS 对失活的催化剂和对比催化剂的表面物质组成进行了分析，原始的 TiO_2 催化剂和经过反应的 TiO_2/SMD 催化剂的 Ti_{2p} 电子键能表明催化剂表面只有 TiO_2 成分，没有形成 Ti—S 键。而通过对 TiO_2/EPTC（对比化合物，一种二丙基硫代氨基甲酸酯，在实验条件下可以完全降解）和 TiO_2/SMD 的 S_{2s} 电子键能的分析，作者发现 TiO_2/EPTC 表面的硫只有硫酸根形态，而 TiO_2/SMD 的硫除了硫酸根形态还有 43%左右的单质硫。由于 TiO_2/SMD 的催化剂表现出失活，而 TiO_2/EPTC 没有，作者认为是单质硫在催化剂表面的沉积致使催化剂活性位置被占据而导致失活。

Abdullah[57]研究无机离子对 TiO_2 光催化的影响时发现 Mn^{2+} 对催化剂活性影响最为显著，经过蒸馏水冲洗和酸冲洗催化剂活性未能恢复。他们以 EMPA（electron microprobe analysis）方法对失活的催化剂表面进行分析，发现有锰元素的存在。作者通过在低

溶解氧浓度下失活的催化剂表面的 EMPA 分析对比，认为锰是以锰的氧化物形态（MnOOH 或 MnO_2）存在。由于此前有研究人员报道掺杂 Mn 能够提高 TiO_2 的光催化活性，所以作者认为此处沉积的金属锰氧化物对 TiO_2 的电子特性有所改变。

3. 微晶催化剂的凝结

对液相光催化反应来说，当催化剂为纳米尺度，在溶液中能够凝结，导致催化剂表面积减小，催化剂活性降低。Kevin 等[69]通过 PCS（photon correlation spectroscopy）研究了 Cl^-、SO_4^{2-}、H_2PO^{4-}、$HCOO^-$ 和 $C_2O_4^{2-}$ 等对纳米催化剂的凝结效果。当溶液 pH 值在催化剂的等电点时，除 $H_2PO_4^-$ 外的其他离子均能够导致催化剂凝结，而 $H_2PO_4^-$ 由于与催化剂表面形成强烈吸附或通过与催化剂表面羟基的配位体交换改变催化剂表面的结构而不发生凝结效果。作者同时发现机械搅拌会导致催化剂的凝结和催化剂活性的降低，而用超声波能够使凝结的催化剂再次分散，重新恢复催化剂的活性。

4. 自由基（电子）俘获

TiO_2 光催化剂失活的另一个途径是反应过程中电子或者空穴（以及羟基自由基）被其他物质俘获。根据光催化特殊的反应机理，我们知道如果反应过程中电子或者空穴被其他物质俘获，会造成参与光催化反应的活性物质的减少，引起反应速率的降低。Abdullah[69]研究 ClO_4^-、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}（由于溶液调节 pH，所以实际上主要以 $H_2PO_4^-$ 形态存在）对 TiO_2 光催化降解水杨酸、苯胺、乙醇 3 种有机物活性的影响时，发现 ClO_4^-、NO_3^- 对反应速率影响微弱，而 Cl^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 对反应存在明显的抑制作用，但没有造成反应完全停止。作者认为造成反应速率降低的原因是阴离子吸附在 TiO_2 催化剂表面后，能够与空穴或 HO· 发生反应，生成阴离子自由基：

$$h^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}\cdot \tag{3-37}$$

$$h^+ + H_2PO_4^- \longrightarrow H_2PO_4^-\cdot \tag{3-38}$$

$$HO\cdot + Cl^- \longrightarrow Cl\cdot + OH^- \tag{3-39}$$

由于 $Cl^-\cdot$、$SO_4^{2-}\cdot$ 和 $H_2PO_4^-\cdot$ 的氧化能力比 $HO\cdot$ 低，尽管也具有氧化有机物的能力，但反应速率比 $HO\cdot$ 氧化有机物的速率低，所以总反应的表观反应速率降低了。

Chen 等[70]研究了 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Al^{3+} 和 Cd^{2+} 等金属离子对 3 种染料化合物在可见光下的 TiO_2 光催化氧化结果，发现 Cu^{2+} 对 3 种燃料的光催化反应均存在抑制作用（见图 3-18）。通过电子自旋共振（electron spin resonance，ESR）证明了的抑制作用是因为 Cu^{2+} 与导带电子（e^-）作用形成 Cu^+，阻碍了导带电子与 O_2 反应，减少了 $HO\cdot$、$O_2^-\cdot$ 等活性自由基的生成，造成光催化反应速率的降低；同时过多的 Cu^{2+} 加速了电子与空穴的复合。

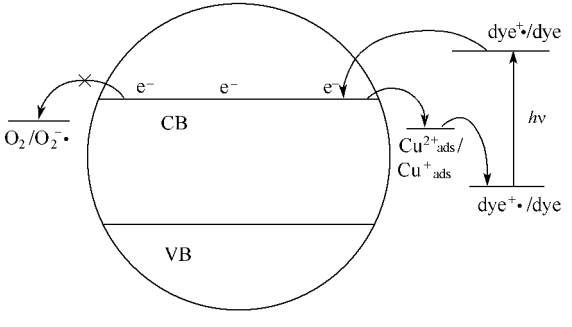


图 3-18　Cu^{2+} 对 TiO_2 光催化反应速率控制示意图

三、研究光催化剂失活的常用方法[52]

在间歇式反应器中，常常不易观察到光催化剂的失活现象。测定反应物一次流经光催化剂的单程转化率随使用时间的变化是发现和研究失活过程的最基本的方法。要研究光催化剂的失活机理，首先就要弄清反应体系中的物质的变化历程。这些工作主要围绕着两个方面：一是从光催化剂本身着手，通过表面分析检测中间产物或副产物的存在；二是从反应过程着手，通过在线的动态分析，观察出口产物组成的变化，与反应物转化率建立关联，判断催化剂活性的变化。傅里叶变换红外光谱（FTIR）是分析光催化剂表面吸附

物种及光催化剂表面羟基状况最常见的方法。通常的做法是直接分析催化剂或者用有机溶剂萃取出催化剂吸附物质，比较其 FTIR 谱图，可以观察到反应物的吸附和表面物种的生成情况，从而推断光催化反应机理或催化剂失活机理。Cao 在光催化氧化甲苯时，用反应不同阶段的 FTIR 谱图与人为加入某些物质的谱图作比较，成功地证实了中间产物的阶段性变化，即甲苯→苯甲醛→苯甲酸的过程，提出了降解反应机理和失活原因。严格来说，程序升温脱附（TPD）并不是一种表面分析方法，但 TPD-MS（质谱）被广泛应用于研究固体表面上的吸附物种。通过程序升温，使吸附在固体上的物质逐步脱附出来，再用 MS 检测分析。由于 TPD 能够得到有关吸附物本质及吸附强弱的信息，区分出物理吸附和化学吸附，而 MS 是确认脱附产物的强有力工具，二者联用对分析光催化剂失活机理是非常有帮助的。用此方法检测出光催化降解三乙胺时，在不同时间生成 N_2O、CO_2 等气体，并与其转化率相关联，为失活机理的研究提供了相关信息。气相色谱-质谱（GC-MS）与 TPD-MS 类似，不同的是气相色谱通常用于在线检测反应尾气，而 TPD-MS 用于检测从催化剂上脱附的物质。GC-MS 可以直接通过气相产物的变化考察催化剂活性的变化和光催化反应动力学。通过 X 射线光电子能谱（XPS）可分析出某些元素在催化剂中的含量及其结合状态。如文献［65～70］用 XPS 观察到使用过的 TiO_2 催化剂表面的 Ti_{2p} 结合能与新鲜催化剂相比有明显位移，推测可能是因为催化剂表面有少量 Ti 原子与表面吸附物种中的 O 或 Cl 原子直接键合，增大了结合能。Yu 等也成功地用 XPS 发现未处理的光催化剂中由于含有过多的从玻璃中迁移进入的钠和钙而活性下降，经过 HCl 处理后，催化剂膜中钠和钙含量明显减少，催化剂性能也得到改善。在光催化还原 Cr（Ⅵ）时[63～65]，对使用过的催化剂做 XPS，观察到 Degussa P25 表面含有的 Cr（Ⅵ）明显比 Hombikat UV-100 TiO_2 中的高，实验结果也表明前者更快失活，为判断失活原因提供了证据。俄歇电子能谱（AES）主要也是用于表面元素分析。如 Peral 等[34]用 AES 在部分失活的 TiO_2 粉末上检测到 Si、

N、C 这 3 种元素，而在空白试验中却并未发现这 3 种元素，有力地说明了中间产物的生成与光催化剂失活的关系。

四、解决催化剂失活问题的途径

催化剂失活是光催化应用过程必将遇到的问题，在阐明催化剂失活机制的基础上寻求解决催化剂失活问题是有积极意义的。一方面可以对已经失活的催化剂采取再生的手段，以达到恢复其活性的目的，另一方面也可以通过催化剂改性等技术方法尽可能地避免催化剂的失活。

1. 催化剂的再生

气固多相光催化反应的催化剂失活，在一定的条件下，可以通过适当的方法使得催化剂再生。Sun 等[60]报道了气体八甲基硅氧烷 OTMS（octamethyl-trisiloxane）在 TiO_2 薄膜上的光催化降解，在间歇式的反应过程中，经过 5 次反应。催化剂完全丧失了活性。XPS 分析的结果确认了表面沉积的 SiO_x 是导致催化剂失活的原因。通过稀碱液处理可以完全去除 SiO_x，在 pH 值小于 11 时，即使使用搅拌也未能完全将 SiO_x 除去，而 pH 值大于 12 时，在 NaOH 溶液中处理 20min，催化剂表面的 SiO_x 能够被完全去除。使用原子力显微镜（AFM）观察再生后的催化剂，发现催化剂表面形态与未经 NaOH 处理的催化剂表面形态相比没有变化。再生后的催化剂其活性基本恢复。

如果催化剂表面吸附的物质并没有形成强烈的化学吸附，则简单的水洗即可以使催化剂活性得到恢复，否则需要以酸、碱清洗或其他的方法进行再生。如 HCO^{3-} 吸附在催化剂表面不能以水洗恢复活性，却可以以稀 HCl 进行再生。

最近，有人[68]报道了卷式反应器中光催化降解 DES 的催化剂的失活与再生。作者研究了两种再生方法：①失活后的催化剂经过连续的光照将催化剂表面的有机物去除（通常不含有机物，但含水的空气），然后再以水冲洗催化剂；②直接以水冲洗催化剂。发现两种方法都能够使催化剂完全恢复活性，第一种方法的前一步骤只能使催化剂部分恢复活性。因此作者提出如图 3-19 所示的催化剂

失活-再生机制。

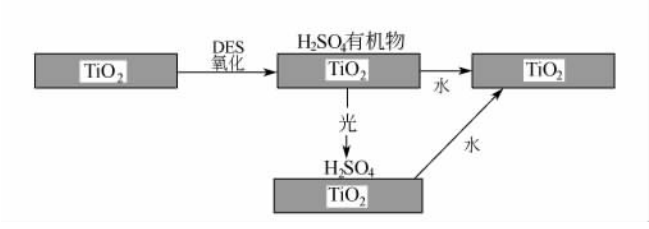


图 3-19　TiO_2 光催化剂的失活与再生

高温焙烧可以使有机物质吸附造成的 TiO_2 催化剂失活得到再生，在空气气氛下高温煅烧可以使有机吸附物质被氧化除去。在光催化氧化甲苯时发现，失活的催化剂只有在大于 420℃下焙烧才能得到完全再生，而吸附在催化剂表面的苯甲酸燃烧温度恰恰是 420℃，这说明高温煅烧除去了强吸附物质而使催化剂再生[35]。

2. 改性 TiO_2 光催化剂

由于 TiO_2 光催化反应体系较为复杂，影响光催化反应的因素也相当多，不同的催化剂结构、不同的反应条件都可能导致催化剂失活机制的差异，这给研究催化剂的失活带来困难。对 P-25 催化剂经过 $FeCl_3$ 处理，间隔 1 个月后再使用，发现催化剂活性有所提高。对 TiO_2/SiO_2 光催化剂经氯化铁处理，却发现 $FeCl_3$ 会导致该催化剂活性严重降低。这说明不同表面结构的 TiO_2 催化剂在失活方面存在显著的差异，但同时也意味着可以对催化剂进行研究，适当表面结构的催化剂可能更加具有抵御失活的性能。无机离子对未掺杂的 TiO_2 光催化剂有严重的活性抑制作用，而对 $Ag\text{-}TiO_2$ 的抑制作用就弱得多。比较 Fe 掺杂的 TiO_2/SiO_2 和未掺杂的 TiO_2/SiO_2 在催化剂失活方面的性能时也发现，掺杂 Fe 后的催化剂表现出更为优越的抗失活性能[71,72]。与未掺杂 Pt 的 TiO_2 光催化剂相比，掺杂 Pt 的 TiO_2 在较高的温度下具有不失活的特点。

Rafael 等[68]则报道了在光催化降解甲苯时 $TiO_2\text{-}SiO_2$ 比 TiO_2 失活的过程要慢，尤其是当存在水蒸气的情况下更是如此。以 FT-

IR 分析吡啶（pyridine）在两种催化剂上的吸附结果，作者认为在纯的 TiO_2 中没有显示出 Bronsted 酸性，而 TiO_2-SiO_2 催化剂则显示中等强度的 Bronsted 酸性，正是这种差异引起催化剂在失活方面所表现出的不同。硫化 TiO_2 固体酸光催化剂经过 SO_4^{2-} 处理后具有更强的抵抗失活能力，也说明催化剂改性后可以具有耐失活的性能。

Nagaveni 等[69]最近报道了以燃烧合成的纳米 TiO_2 光催化剂与 P-25 催化剂的活性对比，燃烧合成的纳米 TiO_2 光催化剂具有不失活的特点，而 P-25 在太阳光下经过 3 次循环反应以后催化剂活性已经很低，但是在紫外光下却没有表现失活。我们在研究过程中也发现反应条件（如光源）也会对催化剂的失活过程产生不同的影响：以太阳光和 365nm 波长的紫外光对酸性红 B 降解，F^- 的存在导致反应速率降低；相反，以 254nm 的紫外光进行反应，F^- 的存在却并不影响反应速率，这说明了催化剂的反应活性与反应条件有关系。

综上所述，为了解决 TiO_2 光催化剂在处理环境污染物中面临的催化剂失活问题，可以采取以下措施：

① 改性 TiO_2 催化剂，使其在反应过程中能够抵御失活；

② 研究新的催化剂制备与合成方法；

③ 改变反应条件以避免失活；

④ 研究失活催化剂的再生技术与方法。

光催化作为一种新的环境污染控制技术，其能否实用化的关键因素在于是否有经济适用的催化剂。TiO_2 作为性能优良的光催化材料，最具有实用化前景，研究光催化反应在污染控制过程中催化剂的失活问题是光催化实用化的重要课题，但迄今为止对这方面的研究还远远不够。从实用化的角度，光催化的催化剂必须具有高活性、高稳定性，且容易制备、价格低廉、易于工业化生产，同时也要求催化剂的活性能够持久，在实际的反应体系中不会很快失活或中毒，这是降低催化剂成本的重要内容。为了获得催化剂长久的使用寿命，对催化剂的失活机理进行研究，并探索预防催化剂失活以

及再生技术，具有积极的理论和实践意义。

第八节　光催化研究的新动向

光催化领域最常见的半导体光催化剂是 TiO_2。这个领域内的研究一直相当活跃，自 1980 年以来经久不衰。TiO_2 的惟一弱点是不能用于可见光，因而需要加以修饰。虽已合成出多种材料并对它们的光催化作用做了研究，但迄今为止，依然处于研究和开发阶段。比较多的工作集中于制备条件、表面处理对光催化活性的影响以及和其他物化性质相关联[1~7]。最近才试图合成具有新结构的 TiO_2 和将钛酸作为光催化剂方面的研究工作。

一、新结构光催化剂

天然的 TiO_2 晶体有锐钛矿（anatase）、金红石（rutile）和板钛矿（brookite）3 种。对这 3 种天然化合物的光催化活性研究证明，光催化活性除了晶体结构之外，还受多种其他因素支配，难以从晶体的结晶好坏加以判断。另外作为人工合成的 TiO_2，有人报道过已合成出具有隧道结构的 TiO_2(B)，它和 TiO_2 一样其悬浮溶液也具有光催化活性[7]。通常的 TiO_2 一级颗粒均为球状物且没有分子大小的孔，而对具有隧道结构的 TiO_2(B)则希望能对形状较大的反应物（例如脂族醇）具有选择性。

此外，具有孔结构的光催化剂材料还有层状金属氧化物。例如，对已经合成出的一些含铌的层状化合物已进行过光催化性能的研究。在液相光催化反应中可使水完全分解。作为含钛离子的隧道或层状化合物，有各种钛酸、钛酸碱金属盐以及钛酸钡等，它们都已被用于水分解以及醇脱氢等的光催化反应中。今后希望能开发出具有特殊细孔结构的活性反应体系。

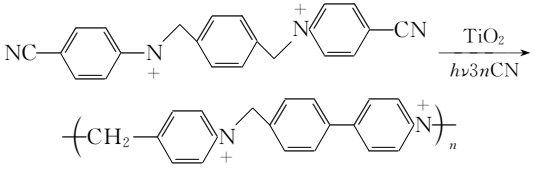
二、复合光催化剂

如前所述，钛酸等催化剂同时具有基体和光催化剂两种功能。目前颇多关于由基体和光催化剂分别提供这两种功能的研究工作。除了具有可自由组合的优点之外，还可以在使用非常小的半导体纳

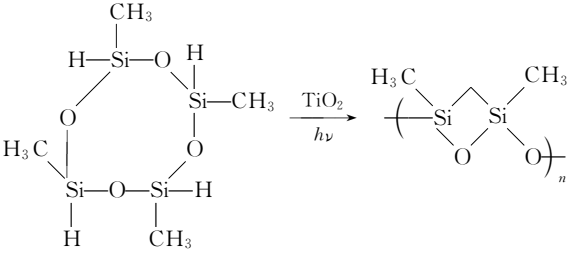
米材料时防止其凝集，起到稳定的作用。在最近的报道中，已有在分子筛中和 SiO_2(B)上固定 TiO_2(B)以及在铌酸、钛酸和蒙脱土等层状化合物中固定 CdS 等光催化剂问世。在这些例子中，观察到由于半导体超微粒子具有使禁带宽化，因而能明显提高其光催化活性的作用。关于超微粒子的光催化活性已在上节中从理论上作过详细阐述。复合光催化剂中的基体，对反应分子的尺寸以及形状的选择性是十分明显的。复合光催化剂基体效果可以能在内部吸附底物的分子筛和 TiO_2(B)简单混合后悬浮在有机溶剂中进行光照为例。当取代苯的侧链氧化时，有分子筛即可使光催化活性有所提高，乙酰苯类的选择性则显著增大。因此，今后对催化反应与催化剂的设计应该相互匹配。

三、负载助催化剂和添加剂

众所周知，氧化钛等光催化剂的活性可以通过负载白金、氧化镍等而有明显提高。但像银离子那样的强电子受体的反应体系，负载金属几乎毫无影响。这样的负载效应是因为半导体的光激发电子将吸附在表面上的质子或者水分子还原成氢原子时活化能下降所致。在负载白金族金属时可以使用光析出法、浸渍-氢还原法或者混炼法等。最近关于这些制法以及对负载金属微粒的状态都进行了研究。



(3-40)



(3-41)

以白金类作为负载助催化剂的有氧化铈和无负载的仅从钛以及铈的氢氧化物经焙烧制成的光催化剂相比，由甲醇水溶液产生氢的活性有明显提高。另外，和白金的情况相同，从在银离子存在下对氧的发生没有影响的结果来看，显然光激发电子促进了还原反应。和 CdS 系列催化剂不同，TiO_2 系列催化剂在没有负载助催化剂的情况下就不会发生和产生氢（或者经过氢原子的还原反应）有关的光催化反应。这显然和以后将要讨论的控制有机合成中还原反应的选择性有关。因此，开发新的负载助催化剂将很有意义。除此之外，和这种负载金属微粒的方法不同，还可以采用把 TiO_2 表面用有机化合物加以修饰的方法。由二氰基氧化-还原色素衍生物（dicyanoviologen derivatives）以及环状硅氧烷（siloxane）的光催化反应得知，已有关于各种各样的聚氧化还原色素以及聚环状硅氧烷附着在表面上的报道。当变更有机化合物的取代基时，就可以对其性质进行微妙控制。因此，也可能通过这样的方法来控制光催化反应的选择性。

另外，已经知道光催化反应对 pH 也有明显的依赖性，光催化反应体系中的添加物对速率以及选择性等也都有很大影响。不言而喻，由于催化剂以及底物等的条件不同，这样的影响是不一样的。作为最明显的例子，例如在液相体系中，特别是在悬浮状态下对水完全分解成氢和氧的反应体系，添加碳酸钠后其活性明显提高。这样的效果已在氧化钛和氧化锆组成的体系中得到确认。尽管如此，对这种效果的本质迄今还不清楚，有待进一步研究。

四、硫化镉

CdS 同样是使用得较好的光催化剂。有商品和实验室合成的粉末，也有在使用时配制成的胶体状 CdS。从 CdS 和 ZnS 等金属硫化物所获得的光催化反应的研究结果看，和 TiO_2 等氧化物光催化剂不同，各自的特征十分明显。例如，这些金属硫化物的表面不仅具有羟基和氧化物等杂质，甚至还有较多的硫酸根离子。商品 CdS 通过热处理等不仅晶体结构发生变化，而且表面结构也明显改变。其中，晶体结构对光催化活性和生成物的选择性起着决定性的作

用。Z、Jin 等人由光电子能谱（XPS）法观察到表面被羟基化合物 $Cd(OH)_2$ 和氧化物(CdO)所覆盖；热处理时其量可发生很大的变化，同时由光析出法负载的白金还将经由硫化物 PtS 而析出。

从相同的观点出发，也可以利用 CdS 表面和有机官能团的反应。文献中已经有过利用有机分子修饰的报道。对以上述用于 TiO_2 的称之为加盖（capplng）的表面修饰方法提高光催化反应的选择性寄予了极大希望。据称，这是利用可以促进底物和电空穴分离而修饰剂自身并不分解的成功方法。

参 考 文 献

1 Blake, Daniel M. NREL/TP-430-6084, National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 1994

2 Blake, Daniel M. NREL/TP-340-22197, National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 1997

3 Blake, Daniel M. NREL/TP-570-26797, National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 1999

4 Blake, Daniel M. NREL/TP-640-28297, National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 2002

5 Micha Tomkiewicz. Scaling Properties in Photocatalysis. Catalysis Today, 2000, 58: 151～159

6 Hoffman M N, Martin S T, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, 1995, 95: 69～76

7 吴越著. 催化化学. 北京：科学出版社, 2000

8 唐玉朝，李薇，胡春等. 化学进展, 15 (5) 379～384

9 吴合进. 硕士学位论文. 大连：中国科学院大连化学物理研究所, 2002

10 Tanaka Y, Suganuma M. Effect of heat treatment on photocatalytic property of sol-gel derived polycrytstalline TiO_2 Journal of Sol-Gel. Science and Technology, 2002, 22: 83～89

11 霍爱群，谭欣，从培君，马春有. 纳米 TiO_2-x 光催化膜中的缺陷结构与性能关系初探. 化学通报, 1998, 11: 31～32

12 Pecchi G, Reyes P, Sanhueza P, et al. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO_2 sol-gel catalysts. Chemospher, 2001, 43: 141～146

13 Nakaoka Y, Nosaka Y. ESR investigation into the effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO_2 powder. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 110: 299～305

14 Vorontsov A V, Altynnikov A A, Savinov E N, et al. Correlation of TiO_2 photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra. Journal of Photochemmistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 144: 193～196

15 **沈伟韧等. 光催化反应及其在废水处理中的应用. 化学进展**, 1998, 10 (4): 354～364

16 Martra G. Lewis Acid and Base Sites at the Surface of Microcrystalline TiO_2 Anatase: Relationships Between Surface Morphology and Chemical Behaviour. Applied Catalysis A, 2000, 200 (2): 275～283

17 Serpone N, Texier I, Emeline A V, Pichat P, Hidaka H, Zhao J. Post-Irradiation Effect and Reductive Dechlorination of Chlorophenols at Oxygen-Free TiO_2/Water Interfaces in the Presence of Prominent HolScavengers. J Photochem Photobiol, A , 2000, 136 (3): 145～152

18 **程沧沧, 李太友, 李华禄等. 载银** TiO_2 **光催化降解** 2,4-**二氯苯酚水溶液的研究. 环境科学研究**, 1998, 11 (6): 212～215

19 **蒋伟川, 谭湘萍. 载银** TiO_2 **半导体光催化剂降解染料水溶液的研究. 环境科学**, 1998, 16 (2): 17～20

20 Miner O C. Kinetic Analysis of Photoinduced Reactions at the Water Semiconductor Interface. Catalysis Today, 1999, 57 (3): 205～213

21 Matthews R. Hydroxylation Reaction Induced by Near-ultraviolet Photalysis of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, 80 (2) : 457～468

22 Teruhisa ohno, Fumihiro Tanhgawa, et al. Photocatalytic oxidation of water by visible light using ruthenium-doped titanium dioxide powder. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 127: 107～110

23 Dawson Amy, Prashant V Kamat. Semiconductor-Metal Nanocomposites Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO_2 (TiO_2/Gold) Nanoparticles. J Phys Chem B, 2001, 105 (5): 960～966

24 Mario Schiaveuo. Some Working Principles of Heterogeous Photocatalysis by Semiconductors. Electrochemical Acta, 1993, 38 (1): 1056～1062

25 **刘守新．博士学位论文．哈尔滨：东北林业大学**，2001，29（6）：56～59

26 Junbiao Liu，John C Crittenden，David W Hand，David L Perram. Regeneration of Adsorbents Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation. Journal of Environmental Engineering，1996，4：456～462

27 Tanaka T，Takenaka T I S，Funabiki T，Yoshida S. Photocatalytic Oxidation of Alkane at a Steady Rate over Alkali-Ion-Modified Vanadium Oxide Supported on Silica. Catal Today，2000，61（4）：109～115

28 Testa，Juan J，Maria A Grela，Marta I Litter. Experimental Evidence in Favor of an Initial One-Electron-Transfer Process in the Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium（Ⅵ）Over TiO_2. Langmuir，2001，17（12）：3515～3517

29 Kang，Man Gu，Hyea-Eun Han，Kang-Jin Kim. Enhanced Photodecomposition of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution by Deposition of CdS on TiO_2. J Photochem Photobiol：A，1999，125（3）：119～125

30 Herrmann，et al. Photocatalytic Degradation of Pesticide Pirimiphos-Methyl，Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediates Products by Various Analytic Methods. Catalysis Today，1999，54（3）：353～367

31 Bahnemann，Detlef W. Current Challenges in Photocatalysis：Improved Photocatalysts and Appropriate Photoreactor Engineering. Res Chem Intermed，2000，26（2）：207～220

32 Dhananjeyan M R，Kandavelu V，Renganathan R. An Investigation of the Effects of Cu^{2+} and Heat Treatment on TiO_2 Photooxidation of Certain Pyrimidines. J Mol Catal A：Chem，2000，158（2）：577～582

33 Vorontsov，Alexander V，Evgueni N Savinov，Jin Zhensheng. Influence of the Form of Photodeposited Platinum on Titania upon Its Photocatalytic Activity in CO and Acetone Oxidation. J Photochem Photobiol A，1999，125（3）：113～117

34 Takeuchi，et al. Preparation of Visible-Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts by Plasma Treatment. Chem Lett，2000，12：1354～1366

35 Assabane，et al. Photocatalytic Degradation of Polycarboxylic Benzoic Acids in UV-Irradiated Aqueous Suspensions of Titania-Identification of Intermediates and Reaction Pathway of the Photo-Mineralization of Trimellitic

Acid (1,2,4-Benzene Tricarboxylic Acid) . Appl Catal: B, 2000, 24 (2): 71～87

36 Tatsuma, et al. Remote Bleaching of Methylene Blue by UV-Irradiated TiO_2 in the Gas Phase. J Phys Chem: B, 1999, 103 (38): 8033～8035

37 Cho Youngmin. Visible Light-Induced Degradation of Carbon Tetrachloride on Dye-Sensitized TiO_2. Environ Sci Technol, 2001, 35 (5): 966～970

38 O'Shea, Kevin E, Enrique Pernas, James Saiers. The Influence of Mineralization Products on the Coagulation of TiO_2 Photocatalyst. Langmuir, 1999, 15 (6): 2071～2076

39 **张彭义，余刚，蒋展鹏．固定化二氧化钛膜的制备及光催化性能．中国环境科学**，2000，20 (5)：6～59

40 Serrano B, H de Lasa. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling. Chemical Engineering Science, 1999, 54: 3063～3069

41 Machida, Norimoto M K, Watanabe T, Hashimoto K, Fujishima A. The Effect of SiO_2 Addition on Super-Hydrophilic Property of TiO_2 Photocatalyst. J Mater Sci, 1999, 34 (11): 2569～2574

42 Juan Matos, Jorge Laine, Jean-Marie Herrman. Synergy Effect in the Photocatalytic Degradation of Phenol on a Suspended Mixture of Titania and Activated Carbon. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 18: 81～291

43 **张霞，钟炳，刘朗．SO_4^{2-}/ TiO_2 超强酸催化剂的 XPS 研究．染料化学学报**．1997，25 (2)：180～184

44 **苏文悦，付贤智，魏可镁．溴代甲烷在 SO_4^{2-}/TiO_2 上的光催化降解，环境科学**，2001，22 (2)：291～295

45 Serrano B, H de Lasa. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Pollutant Reactivity and Kinetic Modeling. Chemical Engineering Science, 1999, 54 (3): 306～310

46 **张彭义，余刚，蒋展鹏．半导体光催化剂及其改性技术进展．环境科学进展**，1997，5 (3)：1～10

47 Rominder P S, et al. Removal and Destruction of Organic Contaminants in Water Using Adsorption, Steam Regeneration, and Photocatalytic Oxidation: A Pilot-Svale Study. Journal of the Air & Waste Management Asso-

ciation，1999，49（5）：1246～1248
48 Zhang，et al. Method and apparatus for destroying organic compounds in fluid. USP No 5501801. 1996
49 **孙奉玉，吴鸣，李文钊．二氧化钛表面光学特性与光催化活性的关系．催化学报**，1998，19（2）：199～233
50 **刘鸿．博士后工作报告，氢处理提高 TiO_2 光催化活性研究．大连：中科院大连化学物理研究所**，2001
51 **付贤智，李旦振．提高多相光催化氧化过程效率的新途径，福州大学学报（自然科学版）**，29（6）：104～114
52 **陈爱华，陈爱平，刘伟．化工进展**，2003，22（4）：376～379
53 **唐玉朝，胡春，王怡中等．化学进展**，2005，17（2）：225～232
54 Cao L X，Huang A M. Journl of Catelysis，1999，188：48～57
55 **徐安武，刘汗钦，李玉光．高等学校化学学报**，2000，21（8）：1252～1256
56 **李功虎，马胡兰，安伟珠．分子催化**，2000，14（1）：33～36
57 Luo y，Ollis D F. Journal of Catalysis，1996，163：1～25
58 Peral J，Ollis D F. First Interrnational Conference on TiO_2 Phtocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam：Elsevier，1993. 741
59 Ameen M M，Raupp G B . Journal of Catalysis，1999，184：112～122
60 Muggli D S，Falconer J L . Journal of Catalysis，2000，191：318～324
61 **张敏，金振声，王守斌，张治军．化学研究**，2001，12（4）：12～15
62 Maira A J，Yeung K L，Soria J，et al. Applied Catalysis B：Envirionmental，2001，29：327～336
63 Muggil D S，Ding L F. Applied Catalysis B：Envirionmental，2001，32：181～194
64 Crittenden J C，Zhang Y，Hand D W，et al. Water Environmental Research，1996，68（3）：270～278
65 **唐玉朝，胡春，王怡中．环境化学**，2002，21（4）：376～379
66 **梁鹏，孟耀斌，黄霞，钱易．环境化学**，2002，21（4）：380～384
67 Kormann C，Bahnemann D W，Hoffmann M R. Environmental Science & Technology，1991，25：494～500
68 Vidal A，Luengo M A M. Applied Catalysis B：Environmental，2001，32：

1～9

69 Abdulah M, Low G K, Matthews R W. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94: 6820～6825

70 Chen C C, Li X Z, Ma W H, Zhao J C, Hidaka H, Serpone N. Journal of Physical Chemistry: B, 2002, 106: 318～324

71 **唐玉朝，胡春，王怡中. 环境科学学报**, 2003, 23 (4): 503～507

72 Hu C, Tang Y C, Lin L Y, et al. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79: 247～252

第四章　TiO_2 光催化剂的合成

粉体的超微细加工通常有物理方法和化学方法两大类。物理加工法是将粗粒子经粉碎得到微粉体的方法。虽然目前粉碎技术已有改进，但粉碎过程很容易混入杂质，很难制造 $1\mu m$ 以下的超微粒子。化学方法是由离子、原子形成核，然后再成长，分两步过程制备微粒子的方法，这种方法可以容易地得到粒径为 $1\mu m$ 以下的超微粒子。

目前，制备纳米 TiO_2 的方法可归纳为气相法和液相法两大类[1,2]。液相法具有合成温度低、设备简单、易操作、成本低等优点，是目前实验室和工业上广泛采用的制备纳米粉体的方法。合成纳米 TiO_2 的液相方法主要有液相沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解（沉淀）法、微乳液法以及水热法等。气相法是利用气态物质在固体表面进行化学反应，生成固态沉积物的过程。用 CVD 法制备的 TiO_2 超细粒子具有粒度细、化学活性高、粒子呈球形、单分散性

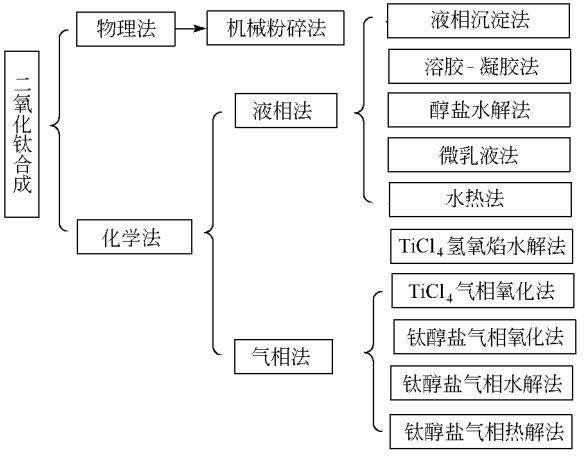


图 4-1　超细光催化剂 TiO_2 的合成方法

好、凝聚粒子少、可见光透过性好、吸收紫外线的能力强等特点。且该过程易于放大，可实现连续化生产。CVD 法又分为气相水解法、气相氧化法和气相热解法（见图 4-1）。

第一节　液相法合成 TiO_2

TiO_2 的液相方法主要有液相沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解（沉淀）法、微乳液法以及水热法等[1]。

一、液相沉淀法

液相沉淀法合成 TiO_2 粉体，一般以 $TiCl_4$ 或 $Ti(SO_4)_2$ 等无机钛盐为原料，原料便宜易得，是最经济的制备方法。通常采用的工艺路线是将氨水、$(NH_4)_2CO_3$ 或 NaOH 等碱类物质加入到钛盐溶液中，生成无定形的 $Ti(OH)_4$；将生成的沉淀过滤、洗涤、干燥后，经 600℃左右煅烧得锐钛矿型、800℃以上得到金红石型纳米 TiO_2 粉体。目前工业上生产超细 TiO_2 粉体的液相中和法就属此类，它是将硫酸法生产钛白粉的半成品水合 TiO_2 洗净后，加硫酸溶解形成 $TiOSO_4$ 水溶液，再加碱中和水解，将生成的产物煅烧得到超细 TiO_2。日本帝国化工公司、石原产业公司、Tioxide 公司、芬兰凯米拉公司等都采用这种方法生产超细 TiO_2。为了能就地利用水合 TiO_2，故超细 TiO_2 生产线都建在硫酸法钛白生产厂中。近年来，在缩短制备流程，改进沉淀工艺方面进行了不少研究。

不加入碱性物质沉淀剂，只将 $TiOCl_2$ 水溶液升温，使其发生水解，在液相中直接生成晶型沉淀，将沉淀产物干燥后，也可制得锐钛矿型或者金红石型纳米 TiO_2 粉体。通过改变原料液浓度、水解温度、反应时间等工艺条件，可以实现对产物晶型、粒度大小等特性的控制，水解温度控制在 65℃以下可得到金红石型沉淀，在 100℃左右可得到锐钛矿型。对正丙醇在 $TiCl_4$ 加热水解制备 TiO_2 粉体的体系中所起的作用进行的研究结果表明，正丙醇的加入降低了沉淀粒子的表面电势、减小了溶剂的介电常数，从而显著改善了沉淀粒子的大小、形态及团聚状态。此研究同时还将羟丙基纤维素

(HPC) 作为分散剂引入体系中，使 HPC 吸附在沉淀粒子的表面，发挥其空间位阻作用，从而进一步改善了粒子团聚状态。

纳米颗粒从液相中析出并形成粒子是由两个过程所构成的[3]：一是核的形成过程，称为成核过程；二是核的长大过程，称为生长过程。当成核速率小于生长速率时，有利于生成大而少的粗粒子；当成核速率大于生长速率时，有利于纳米颗粒的形成。因而，为了获得纳米粒子，必须保证成核速率大于粒子生长速率，即保证反应在较高的过饱和度下进行。均匀沉淀法生产纳米 TiO_2 是利用 $CO(NH_2)_2$ 在溶液中缓慢地、均匀地释放出 OH^-。在这种方法中加入溶液的沉淀剂不立刻与 $TiOSO_4$ 发生反应，而是通过化学反应使沉淀在整个溶液中缓慢地生成。向溶液中直接添加沉淀剂，易造成沉淀剂的局部浓度过高，使沉淀中夹有杂质。而在均匀沉淀法中，由于沉淀剂是通过化学反应缓慢生成的。因此，只要控制好沉淀剂的生成速率，就可避免浓度不均匀现象，使过饱和度控制在适当范围内，从而控制粒子的生长速率，获得粒度均匀、致密、便于洗涤、纯度高的纳米粒子。首先将偏钛酸溶解，在搅拌下逐渐加入尿素进行中和至 pH 值为 2～3，有效酸含量为 18～21g·L^{-1}，中和温度需大于 70℃，在这样的反应条件下，缓慢生成蓝色的氢氧化亚钛沉淀，而使整个浆料呈蓝色，经中和、水解生成纳米 Ti 的前驱体，前驱体在机械搅拌下进行胶溶和加热熟化，加热温度保持在 80℃左右，保温 20～30min，使胶粒微晶化而生成具有一定电荷的 TiO^{2+} 和 Ti^{4+}，吸附在前驱体表面使其带有正电荷而不溶于酸，并提高其活性。加热熟化后的晶种胶体溶液离心分离，将浆状纳米 TiO_2 前驱体送至马弗炉煅烧，使其脱水脱硫，并且形成具有一定晶型的纳米 TiO_2。

张汝冰以偏钛酸为原料，采用均匀沉淀法制备纳米 TiO_2，所制得的纳米微晶平均粒径约为 8.5nm，并能在 700℃保持锐钛矿型晶体结构。当它应用于染料溶液的光催化分解，具有较好的催化活性[3]。

采用液相沉淀法合成纳米 TiO_2，因必须通过液固分离才能得

到沉淀物，又由于 SO_4^{2-} 或 Cl^- 等无机离子的大量引入，需要经过反复洗涤来除去这些离子，所以存在工艺流程长、废液多、产物损失较大的缺点，而且因完全洗净无机离子较困难，因而制得的 TiO_2 粉体纯度不高，适用于对 TiO_2 纯度要求不高的应用领域。

二、溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是 20 世纪 80 年代以来新兴的一种制备材料的湿化学方法，这种方法能够通过低温化学手段剪裁和控制材料的显微结构，因此在材料合成领域具有极大的应用价值，引起了广泛的研究和关注。采用溶胶-凝胶工艺合成纳米粉体，具有反应温度低(通常在常温下进行)、设备简单、工艺可控可调、过程重复性好等特点，与沉淀法相比，不需过滤洗涤、不产生大量废液；同时，因凝胶的生成，凝胶中颗粒间结构的固定化，还可有效抑制颗粒的生长和凝并过程，因而粉体粒度细且单分散性好。

纳米 TiO_2 粉的合成一般以钛醇盐 $Ti(OR)_4$（$R=—C_2H_5$，$—C_3H_7$，$—C_4H_9$）为原料，其主要步骤是：钛醇盐溶于溶剂中形成均相溶液，以保证钛醇盐的水解反应在分子均匀的水平上进行，由于钛醇盐在水中的溶解度不大，一般选用醇（乙醇、丙醇、丁醇等）作为溶剂；钛醇盐与水发生水解反应，同时发生失水和失醇缩聚反应，生成物聚集成 1nm 左右的粒子并形成溶胶；经陈化，溶胶形成三维网络而形成凝胶；干燥凝胶以除去残余水分、有机基团和有机溶剂，得到干凝胶；干凝胶研磨后煅烧，除去化学吸附的羟基和烷基团以及物理吸附的有机溶剂和水，得到纳米 TiO_2 粉体。因为钛醇盐的水解活性很高，所以需加抑制剂来减缓其水解速率。常用的抑制剂有盐酸、氨水、硝酸等。近年来，对制备纳米 TiO_2 粉体的溶胶-凝胶工艺进行了大量的研究。根据 H_2O/钛醇盐的摩尔比大小，即加入水量的多少，TiO_2 粉体的制备过程一般设计为两种工艺路线——粒子凝胶法和聚合凝胶法。

在粒子凝胶法中，钛醇盐先在过量水中快速水解，形成胶状 $Ti(OH)_4$ 沉淀，然后加入酸或碱解胶，使沉淀胶溶并分散成大小在胶体范围内的粒子，形成稳定的溶胶。通常，体系中的酸或碱抑

制剂同时也起胶溶剂的作用。如钛酸四异丙醇酯（TTIP）/异丙醇/浓硝酸体系的溶胶-凝胶过程中，加入 PEG 可起到稳定溶胶以及避免粒子在煅烧过程中出现烧结的作用[4]。硝酸/TTIP 摩尔比对干凝胶晶相的影响结果表明，不加入硝酸时，产物是无定形的，硝酸/TTIP 摩尔比较低时，干凝胶为锐钛型，随着摩尔比的升高，出现金红石型且含量逐渐增多。钛醇盐的种类、水解温度、胶溶温度以及溶剂醇的种类等因素对溶胶粒子大小的影响研究表明，醇盐的种类只影响一次粒子的大小，而溶胶粒子是一次粒子的聚集体，大小主要由胶溶过程控制，其中胶溶温度的影响最大；水解温度在 25～50℃时，对溶胶粒子影响不明显。此研究还得出，醇类的存在对胶溶过程不利，所以不需加入溶剂。在聚合凝胶法中，严格控制钛醇盐的水解速率和水解程度，使钛醇盐部分水解，在 Ti 上引入—OH 基，这些带—OH 基的钛醇化物相互缩合，形成有机-无机聚合分子溶胶。国内的研究者大多采用这种技术路线。祖庸等[5]是以钛酸丁酯［$Ti(OC_4H_9)_4$］为原料、乙醇为溶剂、盐酸为抑制剂，采用多因素正交设计法优选出最佳工艺条件：水解温度为 33℃，反应物配比为钛酸丁酯∶乙醇∶水∶盐酸＝1∶9∶3∶0.28，制备出了平均粒径为 8～25nm、颗粒形态呈球形的 TiO_2 粉体。550℃煅烧为锐钛型，800℃煅烧为金红石型。尹荔松等[6]在上述体系中加入冰醋酸作为螯合剂，以控制钛酸丁酯的水解速率，系统考察 H_2O/钛醇盐的摩尔体系、pH 值、乙醇/钛酸丁酯摩尔比及水解温度等因素对胶凝时间的影响。水加入量和硝酸含量对产物锐钛型—金红石型相变温度的影响结果表明，水含量越多，相变起始温度越低；硝酸含量越高，相变起始温度越高。廖东亮等以钛酸丁酯为主要原料，采用溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛，其工艺流程图见图 4-2[7]。通过对溶胶-凝胶法中各个主要影响因素的考察，得到制备纳米二氧化钛材料的优化工艺条件：配制无水乙醇与水的混合液，并调节 pH＝2～3，缓慢加料；钛醇盐与水的摩尔比为 2～4，乙醇与钛醇盐摩尔比为 6～8，溶胶体系 pH＝2～3，水解成胶化温度为 25～30℃。

制备光催化 TiO_2 的溶胶通常受到钛醇盐种类、溶剂、水的添加量、酸催化剂以及络合添加剂等因素的影响[7～9]。

1. 醇盐种类的影响

溶胶-凝胶法制备 TiO_2 中常用的钛醇盐有钛酸乙酯、钛酸四异丙酯和钛酸丁酯等。不同的钛醇盐会形成不同的结构。钛酸乙酯常形成复杂的二聚物结构，钛酸四异丙酯为单体结构，而钛酸丁酯主要以三聚物形式存在。一般而言，单聚物比低聚物具有更小的位阻，因而具有更高的水解聚合反应活性。如钛酸四异丙酯比钛酸乙酯和钛酸丁酯对湿度更敏感。

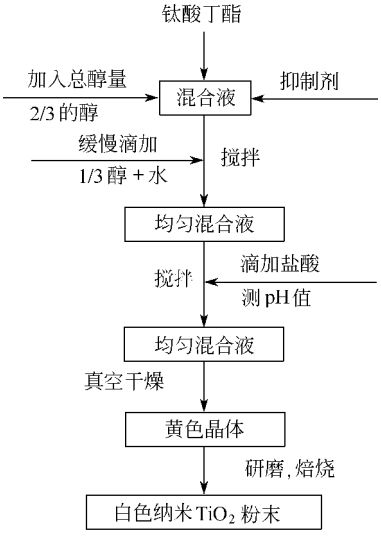


图 4-2 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 工艺流程图

2. 溶剂的影响

溶剂对溶胶凝胶合成过程的影响是通过烷烃基的取代反应或其他基团的取代络合反应等而产生的，通过烷烃基的斥电性、空阻效应和络合能力来影响金属醇盐的水解和缩聚的程度。同时，不同溶剂在溶胶凝胶热处理过程中，由于分解和燃烧的温度不同，会影响材料的晶化过程。以钛酸丁酯为前驱体，在相同的工艺和测试条件下（pH＝3），比较了不同溶剂（乙醇，异丙醇，丙醇，丁醇）的溶胶凝胶的动力黏度与凝胶时间的关系。结果发现，对于所有的溶剂，钛酸丁酯的溶胶凝胶过程都有一个凝胶化的“临界值”。相比较而言，乙醇溶液的凝胶化时间最短，异丙醇次之，丙醇和丁醇溶液则具有较长和较为接近的凝胶化时间。分别以无水乙醇、异丙醇和正丁醇为溶剂，比较不同溶剂对溶胶-凝胶法合成纳米 TiO_2 粒子表观物理性能的影响，结果见表 4-1。

表 4-1　溶剂种类对合成 TiO_2 物理性质的影响

物理性质	溶　剂		
	无水乙醇	异丙醇	正丁醇
溶胶外观	基本无色，透明澄清	乳黄色，半透明	浅黄，且有白色絮凝物
凝胶时间	2～3h	5～10min	＜1h
最终产品粒子外观	白色粉末、较细、手感滑	白色粉末、手感粗糙	白色粉末、比较粗糙
平均粒径 /nm	10～15	20	＞20
工艺过程及现象	凝胶过程比较易于控制	凝胶过程难于控制	有絮凝，得到粒子不理想

3．水量的影响

加水量多少直接影响水解聚合产物的结构。水量多能使溶胶的凝胶时间大大缩短，有时会立即生成氧化物沉淀，较多的含水量可降低 TiO_2 薄膜的表面积和气孔体积；水量少时，会形成不连续的薄膜。图 4-3 为水量对合成 TiO_2 光催化降解孔雀石绿的影响。

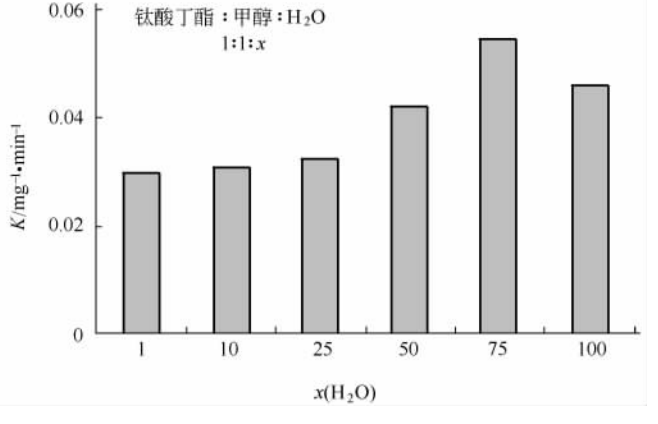


图 4-3　水量对合成 TiO_2 光催化降解孔雀石绿的影响

4．酸种类的影响

制备均匀且有序的薄膜需要控制溶胶的水解速率，使水解比缩合速率稍慢，但聚合速率又不能过快。加入酸作催化剂不仅可以加快醇盐的水解速率，同时可减慢醇盐的聚合反应速率。以不同的酸作催化剂，对焙烧后得到的 TiO_2 的结构亦会产生影响。在盐酸催

化条件下，600℃左右就可发生锐钛矿相向金红石相的转变；乙酸可使锐钛矿相稳定到800℃；而对于草酸，900℃时还可以保持完全的锐钛矿相结构。

5．抑制剂的影响

钛醇盐很容易与水剧烈反应产生沉淀。为了控制水解反应，常加入乙酰丙酮等作为抑制剂。以冰醋酸和乙酰丙酮为抑制剂，比较相同配方［钛酸丁酯10mL、无水乙醇34mL、水3mL、pH＝2和抑制剂：钛酸丁酯(摩尔比)＝1：1］条件下，不同抑制剂对粒子外观及物理性能的影响。通过分析发现，如果以制备纳米粉体材料为目的，原料应以乙醇为溶剂，冰醋酸为抑制剂，用盐酸调节溶胶的pH值，这样能够较好地控制凝胶时间和溶胶的状态。如果以乙酰丙酮作抑制剂，则溶胶时间大大延长，当乙酰丙酮：钛酸丁酯（摩尔比）＝1：1时，凝胶时间可达到一个月。这是因为乙酰丙酮的抑制能力比冰醋酸强，有利于进行TiO_2的负载或制膜。结果见表4-2[7]。

表 4-2　抑制剂种类对合成 TiO_2 物理性质的影响

物理性质	抑 制 剂	
	乙酰丙酮	冰醋酸
溶胶外观	橙色透明	浅黄透明
凝胶时间	45d	3h
最终产品粒子外观	白色粉末、较细	白色粉末、较细
现象及结果	凝胶过程难于控制	凝胶过程比较易于控制

6．焙烧温度的影响

随着温度的升高，TiO_2的晶型由非晶型向锐钛矿型转变，接着向金红石型过渡。当加热温度低于400℃时，样品为非晶结构；加热温度为450℃时，样品完全呈锐钛矿型结构；焙烧温度继续升高后，TiO_2粒径逐渐变大，比表面积降低，催化活性减弱。焙烧温度一般以400℃较为适宜。

溶胶-凝胶法以钛醇盐为原料，避免了以无机盐为原料的阴离子污染问题，且醇盐易于通过蒸馏提纯，所以制得的纳米TiO_2粉

体纯度好，能适用于如电子陶瓷等对粉料纯度要求高的应用领域，但是也存在原料成本高的缺点，而且为除去化学吸附的羟基和烷基团，粉体煅烧工序必不可少。

三、醇盐水解沉淀法

醇盐水解沉淀法与上述的溶胶-凝胶法一样，也是利用钛醇盐的水解和缩聚反应，但设计的工艺过程不同，此法是通过醇盐水解、均相成核与生长等过程在液相中生成沉淀产物，再经过液固分离、干燥和煅烧等工序，制备 TiO_2 粉体。早在 20 世纪 70～80 年代，为了制得单分散的 TiO_2 胶体粒子，就对钛醇盐的控制水解过程进行了研究，但获得的粒子粒径处于微米级。醇盐水解法合成 TiO_2 的工艺流程如图 4-4 所示。

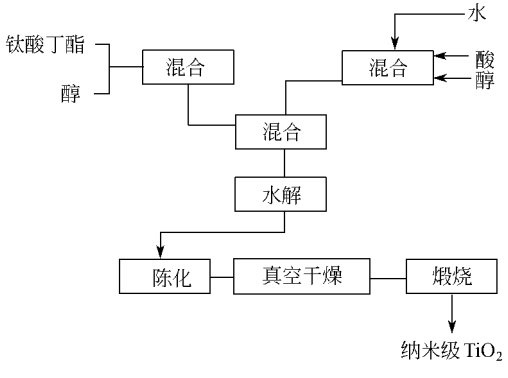


图 4-4　醇盐水解法合成 TiO_2 的工艺流程图

醇盐水解沉淀法的反应对象主要是水，不会引入杂质，所以能制备高纯度的 TiO_2 粉体；水解反应一般在常温下进行，设备简单，能耗少。然而，因为需要大量的有机溶剂来控制水解速率，致使成本较高，若能实现有机溶剂的回收和循环使用，则可有效地降低成本。

四、微乳液法

微乳液法是近年来刚开始被研究和应用的方法。微乳液是由表面活性剂、助表面活性剂（通常为醇类）、油（通常为碳氢化合物）

和水（或电解质溶液）组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。它可分成 O/W 型微乳液和 W/O 型微乳液。W/O 型微乳液的微观结构由油连续相、水核及表面活性剂与助表面活性剂组成的界面三相组成，其中，水核可以看作一个“微型反应器”，其大小可控制在几纳米到几十纳米之间，彼此分离，是理想的反应介质。当微乳液体系确定后，超细粉的制备是通过混合两种含有不同反应物的微乳液实现的。其反应机理是，当两种微乳液混合后，由于胶团颗粒的碰撞，发生了水核内物质的相互交换和传递，这种交换非常快。化学反应就在水核内进行，因而粒子的大小可以控制。一旦水核内粒子长到一定尺寸，表面活性剂分子将附在粒子的表面，使粒子稳定并防止其进一步长大。微乳液中反应完成后，通过超离心或加入水和丙酮混合物的方法，使超细颗粒与微乳液分离，再用有机溶剂清洗，以去除附在粒子表面的油和表面活性剂，最后在一定温度下干燥，煅烧后得到超细粉。微乳液的结构从根本上限制了颗粒的生长，使超细粉末的制备变得容易实现。近年来，利用微乳液作为反应介质制备超细粒子越来越引起人们极大的研究兴趣，研究微乳液法制备纳米粉体不仅有着广阔的实际应用前景，而且还在丰富微乳液体系的理论上具有重要的学术意义。施利毅等[10]以非离子表面活性剂 Triton X100、环己烷、正己醇、$TiCl_4$、氨水为原料，采用微乳液法制备 TiO_2 超细粒子，在 650℃ 煅烧得平均粒径为 25nm 的锐钛型 TiO_2 粉体，在 1000℃ 煅烧得金红石型粉体，平均粒径 54nm。表面活性剂琥珀酸二异辛酯磺酸钠（AOT）因无需助表面活性剂就能形成稳定的微乳液体系而备受关注。Sakai 等将钛醇盐的水解反应移至 AOT/环己烷介质中，以正钛酸四异丙酯为原料，制备 TiO_2 超细粒子，并研究了不同的溶剂异丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇等对 TiO_2 粒子大小的影响。微乳液法具有不需加热、设备简单、操作容易、粒子可控等优点。但是，由于使用了大量的表面活性剂，很难从获得的最后粒子表面除去这些有机物。目前这种方法正处在研究热点时期，还需深入研究微乳液的结构和性质，寻求成本低、易回收的表面活性剂，建立适合工业化的生产

体系。

五、水热法

水热法是在特制的密闭反应容器（高压釜）里，采用水溶液作为反应介质，通过对反应容器加热，创造一个高温、高压反应环境，使通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶。水热法制备粉体常采用固体粉末或新配制的凝胶作为前驱体。水热法制备纳米 TiO_2 粉体，第一步是制备钛的氢氧化物凝胶。反应体系有四氯化钛＋氨水和钛醇盐＋水。第二步是将凝胶转入高压釜内，升温（温度低于250℃），造成高温、高压的环境，使难溶或不溶的物质溶解并且重结晶，生成纳米 TiO_2 粉体。水热法能直接制得结晶良好的粉体，不需做高温灼烧处理，避免了在此过程中可能形成的粉体硬团聚，而且通过改变工艺条件，可实现对粉体粒径、晶型等特性的控制。同时，因经过重结晶，所以制得的粉体纯度高。然而，水热法毕竟是高温、高压下的反应，对设备要求高，操作复杂，能耗较大，因而成本偏高。

纳米 TiO_2 的优异性能和广阔用途使其成为一种新型的多功能无机材料。现今，纳米粉体的应用严重受制于粉体的造价和质量，大规模低成本地制备高质量的纳米 TiO_2 粉体是纳米 TiO_2 的优异性能获得实际应用的前提。与气相法相比，液相法工艺简单、设备投资小以及粉体产量大，是降低纳米粉体成本的必由之路。液相沉淀法、溶胶-凝胶法、醇盐水解沉淀法、微乳液法以及水热法等各种液相合成工艺，既有各自的优势，又有其不足之处。所以，改进现有的合成工艺，寻求粉体质量好、操作简便且易于工业化大规模生产、成本低的液相合成新工艺是努力的目标，而在这几种合成方法中博采众长、扬长避短，设计出新的工艺路线是达到此目标的有效途径和发展方向。目前，在纳米 TiO_2 的合成研究中，对制备工艺的研究较多，而对工艺工程放大方面的研究较少，以致大多数合成工艺停留在实验室和小规模生产阶段。因此，今后的工作需要两方面研究并举，以加快纳米 TiO_2 粉体工业化生产工艺的发展，促进纳米 TiO_2 的应用。

第二节　气相法合成 TiO_2

气相法合成纳米 TiO_2 的优点是反应速率快，能实现连续化生产，而且制造的纳米 TiO_2 粉体纯度高、分散性好、团聚小。

一、$TiCl_4$ 氢氧焰水解法

该法与气相法生产白炭黑的原理类似，将 $TiCl_4$ 从气体导入高温氢氧焰中（700～1000℃）进行气相水解。$TiCl_4$ 氢氧焰水解法最早由德国德固萨公司（Degussa）开发成功，并生产当前纳米 TiO_2 粉体的著名品牌产品 P25；通过这种工艺制备的纳 TiO_2 粉体一般是锐钛矿型和金红石型的混合物，产品具有纯度高、粒径分布窄、表面光滑、无孔、分散性好和团聚程度较小的特点，主要用于电子材料、催化剂、紫外线屏蔽剂和功能陶瓷等。近年来，德固萨公司又在原来工艺的基础上进行了改进，把 $AlCl_3$、$SiCl_4$、$FeCl_3$ 等气化后，通过氮气导入氢氧焰中，与氢气、氧气和 $TiCl_4$ 充分混合、反应，制备出纳米 TiO_2 复合物。这种纳米 TiO_2 复合物具有较高的热稳定性和分散性，用在防晒化妆品中具有优异的紫外线屏蔽性和可见光透明性。当纳米 TiO_2 用作紫外线屏蔽剂时，需要纳米 TiO_2 具有良好的耐久性，当用作光催化剂时，考虑更多的则是其光化学活性。

德固萨公司在氢氧焰反应器中，高温下用金属或非金属氧化物对纳米 TiO_2 进行掺杂，可同时掺杂一种或多种物质，通过改变掺杂物质和掺杂量可以调控纳米 TiO_2 的耐久性和光催化活性。该工艺特点是过程较短，自动化程度高，但其过程的温度较高，腐蚀严重，设备材质要求较严，对工艺参数控制要求精确，一般厂家难以承受。

二、$TiCl_4$ 气相氧化法

这种方法与氯化法制造普通金红石型钛白粉的原理相类似，只是工艺控制条件更加复杂和精确，在反应初期，$TiCl_4$ 和 O_2 发生均相化学反应，生成 TiO_2 的前驱体分子，通过成核形成 TiO_2 的

分子簇或粒子。由于非均相成核比均相成核在热力学上更容易，随着反应的进行，$TiCl_4$ 在 TiO_2 粒子表面吸附并进行非均相反应，使粒子变大。

施利毅等利用 N_2 携带 $TiCl_4$ 气体，经预热到 435℃后，经套管喷嘴的内管进入高温管式反应器，O_2 经预热后经套管喷嘴的外管也进入反应器，$TiCl_4$ 和 O_2 在 900～1400℃下反应。研究了氧气预热温度、反应器尾部氮气流量、反应温度、停留时间和掺铝量对 TiO_2 颗粒大小、形貌和晶型的影响，结果表明：提高氧气预热温度和加大反应器尾部氮气流量对控制产物粒径有利，纳米 TiO_2 颗粒的粒径随反应温度升高和停留时间延长而增大，当反应温度为 1373K，$AlCl_3$ 与 $TiCl_4$ 摩尔比为 0.25、停留时间为 1.739s 时，纯金红石型纳米 TiO_2 颗粒的粒径分布为 30～50nm。华东理工大学首先让可燃气体与过量氧气燃烧，生成高温含氧气流，然后再与经过预热的气态 $TiCl_4$（含微量晶型转化促进剂）呈一定角度交叉混合。使反应在高速下进行。同时采用外部急冷的方法，使反应物迅速冷却，从而获得高金红石型含量的纳米 TiO_2。

美国 Cincinnati 大学开发了一种高比表面积、高锐钛矿型含量的纳米 TiO_2 制造方法[2]，$TiCl_4$ 气体与掺杂气体首先进行预混合，$TiCl_4$ 混合气和氧气通过同轴平行流喷嘴分别被导入温度为1178～1440 K 层流扩散焰中，$TiCl_4$ 在极短的时间（0.05～0.25s）内发生氧化、水解反应，形成纳米 TiO_2，反应物预热所需的能量来自碳氢化合物（如甲烷）的燃烧；另外，在反应区附近设置针形电极，通过不同电压产生的电晕电场来调控产物的比表面积和锐钛矿型的含量。

Katzer 等研究发现不同形状电极产生的电场可以改变扩散焰的火焰结构和火焰温度[2,11]，从而影响纳米 TiO_2 的原始粒径和晶型组成。但层流扩散难以达到分子级混合水平，并且长长的火焰也难实现均匀的温度场分布，这些困难对于大规模工业生产尤其严重。

Jang 等将 $TiCl_4$、氢气、氮气、氧气、空气分别经过 5 路支管

进入改进的湍流扩散焰中[2,12]，$TiCl_4$ 在1000℃以上的高温下发生氧化和水解反应，制得平均粒径 10～30nm、锐钛矿含量 40%～80%（质量分数）的纳米 TiO_2 粒子。研究发现 $TiCl_4$ 浓度和燃烧气体（如氢气、氧气和空气）的流速是影响纳米 TiO_2 粒径和晶型组成的关键因素。日本昭和电工株式会社（Showa Denko Kabushiki Kaisha）采用 $TiCl_4$ 气相氧化法制备出纳米 TiO_2 粉体和纳米氧化物复合物。

TiO_2 的形成可看作由 $TiCl_4$ 气相氧化、表面生长和粒子凝并组成，利用数学模型可以计算 $TiCl_4$ 浓度、反应温度和反应时间对平均粒径和粒径分布的影响[2]。Johannessen 等利用颗粒动力学（修正的单分散模型）[13]、凝并-团聚理论和计算流体力学模拟在扩散焰中合成纳米 TiO_2 粒子过程，在较大的范围内，模拟的纳米 TiO_2 团聚粒径和比表面积与实验结果相吻合。计算流体力学、反应动力学与气相颗粒形成模型相结合是模拟过程和改进反应器设计的重要方法。$TiCl_4$ 气相氧化法具有节能、环保、成本低和自动化程度高的优点，可以分别制备出锐钛矿型、混晶型和金红石型纳米 TiO_2 粉体。但由于这种工艺过程的复杂性，目前还处于实验室小试阶段，反应器的结构设计、纳米 TiO_2 粒子在反应器壁的结疤和工程放大等问题仍需深入研究。

三、钛醇盐气相氧化法

将钛醇盐蒸气导入反应器与氧气反应，由于饱和蒸气压的原因，反应前驱体一般选用钛酸四异丙醇酯（TTIP）。Yang[14]等研究了在多孔扩散焰反应器中的氧化 TTIP 形成纳米 TiO_2 粒子的过程，扩散焰反应器的结构如图 4-5 所示。

扩散焰反应器由 3 根同心圆管组成，空气携带着 TTIP 蒸气由内管进入反应区，甲烷作为燃料由第 2 支管子导入火焰区，氧气经最外面的管子也进入火焰区。甲烷和氧气在火焰区燃烧产生的能量用来预热空气和 TTIP，并控制反应区的温度。研究发现，当反应温度为 400℃左右时，合成的纳米 TiO_2 为无定形结构，当反应温度为 900～1430℃时，纳米 TiO_2 为锐钛矿型与金红石型的混合物，

晶粒尺寸为 6.7～11.0nm，当反应温度为 1500～1750℃时，纳米 TiO_2 的晶型为 100%的锐钛矿型，晶粒尺寸为 7.5～9.9nm，形状为球形。

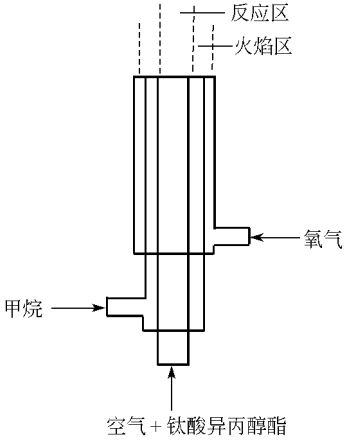


图 4-5　多孔扩散焰反应器示意图

由于臭氧是一种高反应活性的气体，可以增加氧化反应的速率，降低活化能，从而提高反应初期 TiO_2 的过饱和度。Schleich 等[2,15]用氧气将 TTIP 蒸气带入管式反应器，同时另一路含有臭氧的氧气流也进入反应器。在 300～850℃下，研究了臭氧的存在对纳米 TiO_2 粒径、晶型和比表面积的影响，发现臭氧使纳米 TiO_2 晶粒尺寸和原始粒径变小，比表面积变大，团聚减轻，晶型转化温度提高约 100℃。当反应温度为 700℃，臭氧的摩尔分数为 1.4%时，合成的纳米 TiO_2 的晶粒尺寸和原始粒径最小，比表面积最大。

Arabi-Katbi 等以 TTIP 为原料[2]，研究了火焰的方位和结构对合成纳米 TiO_2 的影响。预混合反应器的方位主要影响停留时间，对晶型组成、颗粒尺寸有一定影响，但对粒子的形貌影响不大。在层流扩散焰反应器中合成纳米 TiO_2，反应器的混合方式和火焰结构可以有效控制产物的平均原始粒径（10～50nm）和晶型组成（金红石型的质量分数为 6%～50%）。为增大粒径和提高产物的金红石型含量，可以通过增加甲烷气体的流量而提高反应温度来实现。

四、钛醇盐气相水解法

该工艺是将钛醇盐气化成蒸气或经喷嘴雾化成微小的液滴，然后与水蒸气反应，可以用来合成单分散的球形纳米 TiO_2；由于反应温度不高，所制备的纳米 TiO_2 通常为非晶型或锐钛矿型，如要得到金红石型纳米 TiO_2 还需经过高温煅烧。

胡黎明等用低温氮气冷激高温氮气携带的 $Ti(OC_4H_9)_4$ 蒸气，形成亚微米的液滴，再与水蒸气反应，在较低温度下合成了纯度高且单分散性好的纳米 TiO_2 粒子。将上述过程分解为混合段和反应段，导出了表征颗粒成核与生长的全混反应器串级模型。该模型较好地解释了实验现象和结果，理论预测和实验研究表明，产物颗粒的粒径与反应器中流动、混合状况及反应体系的热力学性质有关。

日本 Nippon soda 株式会社利用氮气、氦气或空气作为载气，把钛醇盐蒸气和水蒸气分别导入反应器的反应区，进行瞬间混合和快速水解反应。通过改变反应区中各种蒸气的停留时间、摩尔比、流速、浓度以及反应温度来调节纳米 TiO_2 的粒径和粒子形状。这种制备工艺可以获得平均原始粒径为 10～150nm，比表面积为 50～300m^2/g 的非晶型纳米 TiO_2。如果将钛醇盐蒸气、水蒸气和有机表面处理剂一起导入反应器，在钛醇盐蒸气气相水解、形成纳米 TiO_2 以后，可以对纳米 TiO_2 粒子再进行有机表面处理，制备的纳米 TiO_2 可用于油漆、高分子材料和催化剂等领域。这种工艺的特点是操作温度较低，能耗小，对材质要求不是很高，并且可以连续化生产，缺点是原料成本高，不能直接合成金红石型纳米 TiO_2。

五、钛醇盐气相热解法

该工艺以钛醇盐为原料，将其加热气化，用氮气、氦气或氧气作载气把钛醇盐蒸气经预热后导入热分解炉，进行热分解反应。

Ahonen 等将钛酸四异丙醇酯导入垂直气相反应器进行热解反应，研究表明前驱体的分解温度为 200～500℃，600℃时颗粒直径为 21～23nm，随着反应温度的升高，纳米 TiO_2 粒径逐渐增加，700～800℃时伴有不规则颗粒的产生，900～1200℃时有面状颗粒出现，所得的纳米 TiO_2 主要为锐钛矿型，600℃以上为单晶，1200℃有少量金红石型出现。杨纪民等利用热解-色谱联用分析系统对钛酸丁酯热解反应机理及动力学进行了研究，发现热解过程是一个复杂的多元反应过程。在 500～800℃，钛酸丁酯热解尾气产物主要是烯烃、醇、醚和醛类化合物。经热解机理分析发现，重排断裂是整个热解过程的主反应，其反应动力学常数为 3.87×10^5，

活化能为 69.3kJ/mol。日本出光兴产株式会社利用钛醇盐气相热解法生产球形非晶型的纳米 TiO_2，这种纳米 TiO_2 可以用作吸附剂、光催化剂、催化剂载体和化妆品等。据称，为提高分解反应速率，载气中最好含有水蒸气，分解温度以 250～350℃为合适，钛醇盐蒸气在热分解炉的停留时间为 0.1～10s，其流速为 10～1000m/s，体积分数为 0.1%～10%；为增加所生成纳米 TiO_2 的耐候性，可向热分解炉中同时导入易挥发的金属化合物（如铝、锆的醇盐）蒸气，使纳米 TiO_2 粉体制备和无机表面处理同时进行。该工艺的最大缺点是原料成本较高，产物中残碳含量高，难以合成纯金红石型的纳米 TiO_2。

除了上述各种气相合成法外，气相法还有低温等离子体化学法、激光化学反应法、金属有机化合物气相沉积法、强光离子束蒸发法、乳液燃烧法等，虽然这些方法制得的粉体纯度高、粒径分布窄、分散性好，但由于生产成本高，应用价值不大。在上述各种方法中，$TiCl_4$ 气相氧化法由于经济、环保和生产工艺温和而最具竞争力。

$TiCl_4$ 气相氧化法是一个复杂的过程，一方面在发生化学反应和成核、生长的同时，TiO_2 分子、分子簇和粒子之间会发生碰撞、凝并形成团聚体，在高温下还会发生烧结和晶型转化等固相反应，而且各过程并非是简单的并联和串联过程；另一方面由于反应器涉及复杂的流动、传递、混合等工程问题，这些问题也会影响纳米 TiO_2 的结构和性能。为了实现对纳米 TiO_2 粒子的形态、粒径分布、比表面积和晶型的有效控制，必须对过程的特点、动力学规律和影响因素进一步研究。

目前，实现 $TiCl_4$ 气相氧化法的规模化生产的关键是要解决氧化反应器的结构设计，反应器必须达到以下两个目的：

① 使反应物在极短的时间内达到高度的湍动和激烈的动量交换，使反应物达到预定的温度和分子水平的混合均匀，同时避免任何宏观的逆向流动，以确保均一的反应条件；

② 反应器内有较大的温度梯度，使粒子的成核与生长尽可能

分开进行，反应过程既要在较高的温度下进行，使反应速率增大从而增加产物的过饱和度，有利于形成纳米 TiO_2，促使锐钛矿型向金红石型转变，反应结束后，又必须使产物迅速冷却，避免纳米粒子的凝并和烧结，使粒子变大。

参 考 文 献

1 方晓明，陈焕钦. 化工进展，2001，9：17～21

2 姚超，吴凤琴，林西平等. 现代化工，2001，24 (9)：14～18

3 张汝冰. 环境化学，1999，18 (6)：579～583

4 Music S. Material Sci & Eng，1997，B47：33～36

5 祖庸，李晓娥，卫志贤. 西北大学学报，1998，28 (1)：554

6 尹荔松，周歧发等. 功能材料，1999，30 (4)：407～409

7 廖东亮，肖新颜，张会平等. 化学工业与工程，2003，20 (5)：256～260

8 Yassine B，Didier R，Jean V W. Journal of Photochemistry and Photobiology. A：Chemistry，2003，157：47～53

9 Yu J G，Zhao X J. Materials Research Bulletin，2001，36：97～107

10 施利毅，胡莹玉等. 功能材料，1999，30 (5)：490～495

11 Katzer M，Weber A P. Journal of Aerosol Science，2001，32 (9)：1045～1067

12 Jang H D，Kim S K. Materials Research Bulletin，2001，36(3)：627～637

13 Johannessen T，Presinis S E，Livbjerg H. Powder Technology，2001，118(3)：242～250

14 Yang G X，Zhuang H R. Nanostructured Materials，1996，7(6)：675～689

15 Schleich D M，Walter B. Nanostructured Materials，1997，8(5)：579～686

第五章　光催化研究方法

第一节　光催化反应器

一、实验室光催化反应器

光催化反应器是光催化反应发生的场所。设计高效、便于使用的反应器对光催化反应的科学研究和实际应用具有十分重要的作用。最简单的光催化反应器是一个玻璃敞口容器，如烧杯，内盛含一定比例 TiO_2 粉末的反应浆料，上面有一处光源，光源到液面的距离可调，见图 5-1。在搅拌过程中，打开光源进行光催化反应，每隔一段时间对溶液进行取样分析。

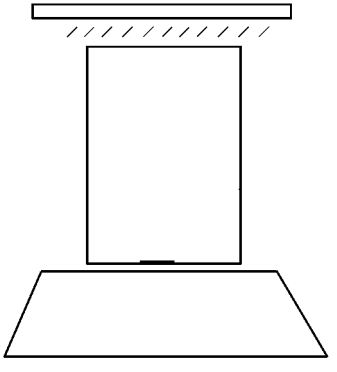


图 5-1　简易光催化反应器

图 5-1 所示的光催化反应器的优点是构造简单，对初学者来说，很容易掌握和实现。如果反应溶液带有明显的颜色，可以用肉眼直接观察到反应过程中颜色的变化。但是，这种反应器有比较明显的缺点。第一，光源的利用效率不高。光线从反应器上部进行照射时，在溶液中急剧衰减。因此，只有溶液表面的那层能够利用光源，效率较低。第二，不能避免溶质与溶剂的挥发损失。如果被降解的对象（溶质）是具有一定挥发性的有机物，则在反应过程中会有挥发损失，程度与有机物的挥发性大小有关。如果光源的功率较大，还会导致溶剂发热而蒸发损失，使得反应结果存在较大误差。

图 5-2 所示的是一种圆柱形光催化反应器，光线从内部通过石英玻璃（紫外光源）或硼硅玻璃（可见光源）向四周扩散照射，外

部为玻璃夹层反应区域，最外面是水浴夹层。反应器下面是磁力搅拌器，对反应溶液进行搅拌混合。在反应器的侧下部，留有空气入口提供反应所需要的氧气，同时，气流也具有明显的搅拌混合作用。在反应器的侧上部，还留有空气出口，有的还留有取样口等。

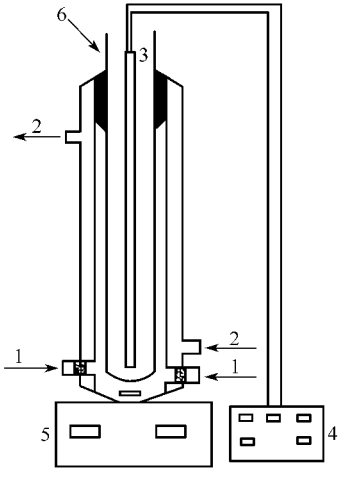


图 5-2　圆柱形光催化反应器示意图
1—进气；2—循环冷却水；3—紫外灯；4—时间继电器；5—搅拌子；6—石英管

圆柱形光催化反应器的优点是操作比较方便，光源的利用效率比较高，反应温度比较容易控制，溶液混合也比较充分，如设计合理，粉末催化剂的分散性能也比较好，可以避免粉末催化剂的团聚，是目前实验室常用的一类反应器。

但是，使用圆柱形光催化反应器进行科学研究时应当注意两个问题。第一个问题是必须选择合适的光源，文献中经常报道使用的汞灯特别是高压汞灯存在光强衰减和波长分布较宽的缺陷，从而造成同一实验室内部的实验数据重现性差，或者不同实验室之间难以比较。解决的办法是选用单一波长、功率较小（10W 以下）的光源。第二个问题是取样时间的控制。如果采用的光源为高压汞灯，反应过程中取样时间难以控制，因为即使将汞灯的电源断开后仍然有部分余光。如果采用单波长、小功率的稳定光源，有时也会造成取样时间的误差。这是由于常采用人工计时的方法，人为地开始和结束光催化反应。显然，这种方法存在着操作不便、容易失误等问题。比如，操作者在反应时间内，需要不断留意钟表的时间，或者即使采用了闹钟或秒表，但听到响闹后再去熄灭光源，会造成计时误差。操作者往往在等待取样的同时还在进行其他工作而造成疏忽，也会引起较大的误差。因此，有必要对反应时间进行更为准确

的控制。下面就介绍笔者自行设计的一种操作简便、价格并不昂贵的光催化反应时间控制器。

二、光催化反应时间控制器

图 5-3 为一种简便、价廉的光催化反应时间控制器，主要构造包括一只功率为 6W 或 8W、波长为 365nm 的紫外线杀菌灯，一只数显时间继电器，一只蜂鸣器。工作原理是反应时间由数显时间继电器开关通过控制紫外线杀菌灯的熄灭来实现。例如，将光催化反应的时间设定为 5min，则将光源开关由时间继电器的常闭端，开启电源，光源开始工作，至 5min 时，时间继电器的常闭端断开、光源熄灭的同时，常开端上的蜂鸣器开始工作，发出乐音，提醒操作者取样。同时，光源、时间继电器、蜂鸣器均可以由手动开关单独控制，这样，时间控制器还可以用于暗吸附过程的时间控制，或者实验室内其他反应的时间控制。

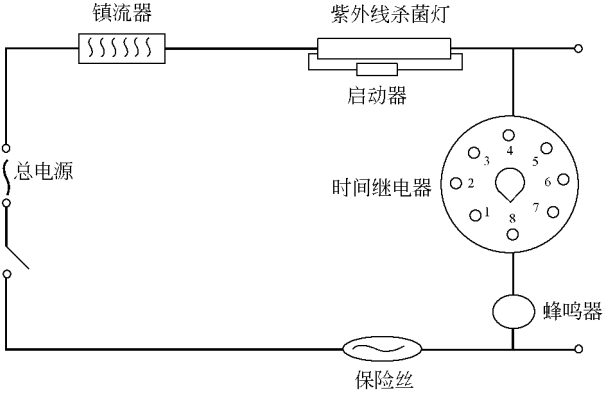


图 5-3　光催化反应时间控制器

本时间控制器的优点如下。①光源在设定时间到达时自动熄灭，光催化反应或光反应立即停止，时间控制准确。②操作者毋需在现场守候，到达设定时间时，有乐音系统自动提醒操作者，操作者可以集中注意力进行其他作业。③当某一光反应时间较长，如需持续到深夜，操作者也不用在现场守候。到达设定时间时，光源自

动熄灭，反应停止，操作者可以在次日白天取样。④成本低廉，还可以用于实验室内其他目的的时间控制。

三、实用型光催化反应器

经过二十几年的努力，针对实际应用，人们设计了多种不同类型的光催化反应器。实用型光催化反应器的设计中，需要考虑的因素很多，主要因素为工艺操作的方便性，液相光催化反应器中的光-固(催化剂)-液(反应溶液)-气(空气)等各要素之间的良好接触和匹配关系，气相光催化反应器中的光-固(催化剂)-汽(水蒸气)-气(反应气和空气)等各要素之间的良好接触和匹配关系。

就反应器的种类而言，有液相光催化反应器、气相光催化反应器。而液相光催化反应器中，按照催化剂的存在方式，大致可以分为悬浆体反应器、固定床反应器和流化床反应器三类，其中固定床反应器种类较多，又可分为薄膜型、填充床型和载体导光型等类型。此外，还有其他种类的反应器，均具有各自的优点和设计目的，比如充分利用太阳光的聚光式反应器，还有平板式反应器，由于反应液层比较薄，也可以有效地利用光源等。气相光催化反应器中，有固定床反应器和流化床反应器等类型。固定床反应器也可分为薄膜型、填充床型和载体导光型等类型。

下面主要对液相光催化反应器的若干重要因素加以说明。

1. 光源

光源是实用型光催化反应器的核心部分之一，现有的光反应器采用的光源主要有人工光源和自然光源两种。人工光源一般为紫外光源或可见光光源，用电驱动；自然光源为太阳光。研究得较多的为人工光源，可以根据需要自行加工。紫外光源与反应溶液的相对位置对于光源的利用效率有很大影响。如采用光源浸没在反应溶液中的浸没式，则光源的四周为反应介质所包围，光的利用效率比较高，但是，需要设计保护光源的石英层，操作不是很方便。同时，如果光源的功率较高，发热量大，需要采取散热措施，实际应用中，一般在反应溶液外有循环冷却水。另外，如果需要人工进行现场操作，还应考虑对紫外线进行屏蔽，以免对人体特别是眼睛造成伤害。

太阳光中可见光部分不到5%，为了更好地利用太阳光，在设计太阳光光催化反应器时，如何充分利用光源尤显重要。一般将反应器设计成平板型光催化反应器和聚光式光催化反应器等类型。平板型光催化反应器中，反应液层比较薄，单位体积的反应液体接受光照比较充分，但是反应区域比较大，空间利用率比较低。还有一种比较常见的是聚光式光催化反应器，利用镜面反射原理将面积较大区域内的太阳光聚集，然后照射在面积较小的反应区域内，从而提高对污染物的处理效率。

2. 催化剂的存在方式

选择催化剂的存在方式也是光催化反应器中的重要因素之一。催化剂的存在方式主要有悬浆态、固定态和流化态三种，相应的光催化反应器可分为悬浆体反应器、固定床反应器和流化床反应器三类。悬浆态为粉末特别是纳米光催化剂直接分散于反应溶液中成为悬浆体，固-液两相接触充分，无传质限制，但实用价值不大，实际应用中已经不大采用这种催化剂的存在方式。固定态催化剂有负载型、薄膜型和填充型，优点都是可以在一定程度上实现光催化剂使用后的回收和重复利用。负载型催化剂主要指将粉末光催化剂通过粘接剂负载于某种载体上，常用的载体有砂子、玻璃、无纺布、沸石、分子筛、玻璃纤维、中空玻珠、活性炭、硅胶、不锈钢等。选用载体时要考虑以下几点：①载体的比表面积要大，有利于增加反应面积；②有良好的机械强度和耐腐蚀性能；③不能损害催化剂的活性，最好能增强催化剂的活性；④价廉易得。薄膜型光催化剂主要指将催化剂制备成薄膜，然后负载于一定的载体上。与负载型催化剂相比，薄膜型光催化剂不易掉粉，无催化剂流失，但催化剂与反应溶液的接触面积大大减小，受光的照射面积也减小，反应效率较低。填充型催化剂主要是将具有适当粒度的催化剂填充在反应器中，如可以将大颗粒 TiO_2 催化剂填充在管式反应器中，进行光催化反应，缺点是由于催化剂对光具有遮蔽作用，造成催化剂对光的利用效率低。流化态催化剂同悬浆态催化剂类似，但前者的颗粒直径要大一些，在反应过程中，催化剂受曝气而发生翻动或迁移，

呈流体状。流化床光催化反应器的设计和操作均比较复杂，催化剂颗粒容易掉粉，造成催化剂活性组分流失。

3．催化剂使用后的分离回收和重复利用

在设计光催化剂反应器时，还要考虑光催化剂在使用后的分离回收和重复利用。很显然，粉末光催化剂特别是纳米光催化剂虽然分散性能好，反应效率高，但在使用后很难实现其固液分离，催化剂无法重复利用。如果采用长时间静置沉淀，然后进行固液分离，则需要大量占地，运行成本也会提高，而且纳米粉末也很难通过这种手段完全沉降。因此，常采用固定床或流化床反应器来实现催化剂在使用后的固液分离。同时，在反应器中，尽量避免机械搅拌混合，而采取微孔曝气方式对反应溶液进行混合，从而避免催化剂受到强烈撞击而造成活性组分流失，给后续的固-液分离造成困难。

在固定床或流化床反应器中，都可以实现光催化剂的重复利用。光催化剂在多次重复利用后，会存在催化剂的失活。所以，在设计光催化反应器时，还要考虑催化剂更换操作的方便性。

除了上述传统的催化剂存在方式外，最近，出现了一种具有适当粒径的 TiO_2 中空微球（见图 5-4），可以在曝气作用下悬浮于反应液中，当反应完毕停止曝气后，中空微球可以借助重力而快速沉降，从而实现催化剂的固液分离和回收利用。中空微球在反应中处

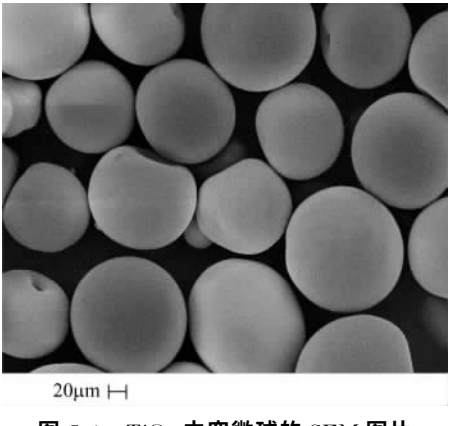


图 5-4　TiO_2 中空微球的 SEM 图片

于悬浮态，分散充分，光源的利用效率高，同时具有悬浆体反应器和流化床反应器的优点，而利用此中空微球的光催化反应器可以被称为类悬浮体光催化反应器。实际应用中，这种类悬浮体光催化反应器由普通的悬浮体光催化反应器稍加改造而成。

第二节　分析方法

在光催化的基础研究和应用开发中，往往需要根据具体情况而制备新型的光催化剂。以 TiO_2 基光催化剂的表征为例，在完成催化剂的制备后，需要对催化剂进行表征。

1. 物理性质的表征方法

（1）X 衍射方法（XRD）

一般来讲，首先需要确定制备出的催化剂是否是 TiO_2，表征的方法是 X 衍射方法（XRD）。XRD 是固体催化剂表征中常用方法，比较成熟，主要用于测定化合物的相结构。其原理是单色 X 射线照射到晶体中的原子，由于原子的周期性排列，弹性散射波相互干涉，发生衍射现象。一束平行的波长为 λ 的单色 X 光，照射到两个间距为 d 的相邻晶面上，发生衍射。设入射角与反射角为 θ，两个晶面反射的反射线干涉加强的条件是二者的光程差等于波长的整数倍，用布拉格公式表示为：

$$2d\ \sin\theta = n\lambda \tag{5-1}$$

每一种晶体具有它特定的衍射图谱，从衍射线的位置可以得知待定化合物是否存在。因此，运用 XRD 方法首先能确定是否生成 TiO_2 物种及其晶型。图 5-5 是三种不同方法制备的 TiO_2 样品的 XRD 图谱。由图可知，在 2θ 为 25.15°位置是锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰，表明三种样品均为 TiO_2，且主要为锐钛型。在 2θ 为 27.43°位置为金红石型 TiO_2 的特征衍射峰。一般来说，锐钛型 TiO_2 比金红石型的光催化活性要好得多。通过各物相所产生的衍射线的强度也可以确定其在样品中的含量，锐钛型与金红石型的相对含量可以采用下式计算：

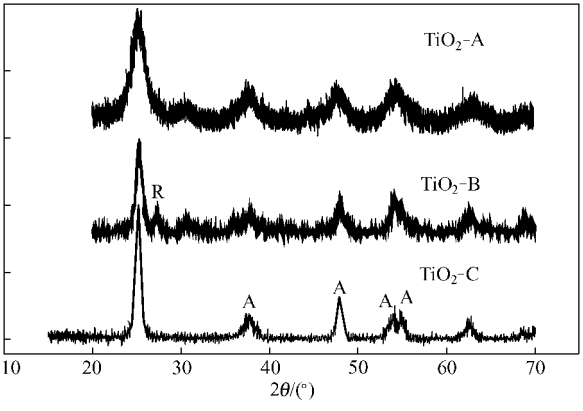


图 5-5　三种不同方法制备的 TiO_2 样品的 XRD 图谱

R—金红石相；A—锐钛相

$$X_A = \frac{1}{1+\frac{I_R}{I_A K}} \tag{5-2}$$

式中，X_A 为锐钛相的含量；I_R、I_A 分别为 XRD 图谱中金红石相、锐钛相的峰高或峰面积；K 为常数，取 0.79。

同时，三个样品相比较，发现 TiO_2-C 的衍射峰比较高而且尖锐，说明样品的晶型发育比较完全。如果是无定形或结晶度比较差的样品，则采用 XRD 手段进行定性测定就比较困难。定量方法有外标法、内标法和稀释法。

运用 XRD 方法还可以知道晶粒的直径。晶粒大小同光催化剂的活性、比表面积、孔容积、强度及寿命等参数都有密切关系，在研制光催化剂工艺或研究已经使用过的催化剂的物理性能变化、机械强度及失活原因等时，也需要考虑其晶粒变化，因为衍射峰宽反比于微晶的尺寸，用著名的 Scherrer 方程表示为：

$$d = \frac{k\lambda}{b\cos\theta} \tag{5-3}$$

式中，d 为晶粒尺寸（nm）；k 为晶体形状因子或称 Scherrer 常数，一般取 0.89；λ 为 X 射线波长（nm）；θ 为衍射角（Bragg

角）；b 为衍射峰半高宽度。利用此方程可以测量粒径在 5～50nm 之间的晶粒直径。比如，图 5-5 中的 TiO_2-C 样品的晶粒尺寸为 8.1nm（λ 为 0.15418nm）。

（2）BET 比表面积测定法

在知道了新制备样品的确是 TiO_2 后，就可以进行初步的物理性能表征，或者进行一些光催化活性的初步评价，但物理性能的表征对解释活性差别、揭示反应机理以及优化制备工艺都是必不可少的。对 TiO_2 光催化剂而言，比表面积值是一个重要参数，如果反应速率不受传质过程限制，则它与光催化剂活性相的比表面积有直接关系，即光催化剂活性与其比表面积成比例。因此，比表面积的测定常常是光催化剂制备过程中不可缺少的一步。

一般常用 BET 方法测定光催化剂的比表面积。BET 方法中，以理想的 Langmuir 模型为基础，并将此模型和推导方法应用于多分子层吸附，还假定自第二层开始至第 n（$n\rightarrow\infty$）层的吸附热都等于吸附质的液化热，就可以得到 BET 吸附等温方程式：

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{1}{V_mC}+\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{p}{p_0} \tag{5-4}$$

式中，p 为平衡吸附压力；p_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸气压；V 为平衡吸附容量；V_m 为单分子层饱和吸附量；C 为与吸附气体种类有关的常数。按式（5-4），当吸附的实验数据按 $p/[V(p_0-p)]$ 与 p/p_0 作图时应得到一条直线，其斜率为 $(C-1)/(V_mC)$，截距为 $1/(V_mC)$。

常常采用氮气作为吸附物，可以渗入到光催化剂的较小的孔隙中（如十分之几纳米）。比如，测得图 5-5 中 TiO_2-C 样品的 BET 比表面积为 $112m^2/g$。

（3）电子显微镜（EM）

除了掌握新制备光催化剂的 X 衍射和 BET 结果外，还常常需要了解其形貌，包括几何形态如微晶的形状和粒度分布、地貌，孔的形状、大小及其分布，掺杂离子在光催化剂表面的分布，使用后

光催化剂表面上的杂质分布等。获得这些信息强有力的工具是电子显微镜（简称电镜）。在电镜中，由于采用了高压下（通常 70～110kV）的高速电子作为光源，波长短，因此分辨率可高达 0.5nm。电镜是一种能在分子、原子尺度上并可以在原位进行催化剂表征的有效工具，在研究光催化剂的形态和结构方面，是强有力的工具之一。

应用最广的电镜包括透射式电镜（TEM）和扫描电镜（SEM）两种。TEM 样品要足够薄，一般需小于 100nm，样品制备需要专门的技术，但可以得到十分清晰的照片。TEM 在光催化剂的表征时，常常用来观察催化剂表面上的其他物种，特别是尺寸较小如纳米离子的分布情况。图 5-6 就是一种 TiO_2 光催化表面上纳米银的分布情况[1]。

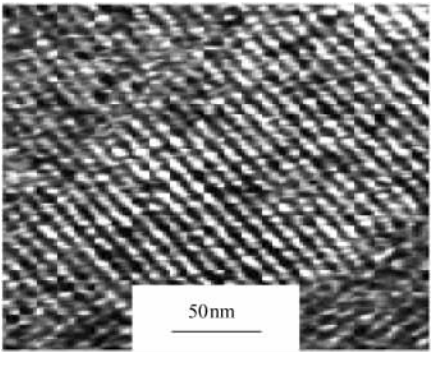


图 5-6　通过 TEM 观察的一种 TiO_2 样品中纳米银粒子的嵌入情况
（亮点为 TiO_2 晶体，黑点为纳米银粒子）

SEM 对样品厚度没有限制，可从固体试样表面获得图像，甚至可以直接以块状试样测试，制样要求简单，但放大倍数较 TEM 小。光催化剂的导电性能通常比较差，所以在 SEM 测量中，需要事先在试样表面用真空蒸涂或离子溅射，使之涂上一层 Au、Pd 等金属导电层，这样不但可以避免试样表面电荷的累积、过热或热点的形成，而且能够增加二次电子的产率，改善信噪比。

图 5-4 就是运用 SEM 观察制备的 TiO_2 中空微球新型光催化剂形貌的一个例子，由图可知，样品的外观呈规则的球形，微球直径在 80～120μm 之间。具有这种结构的光催化剂可以在空气的曝气搅拌作用下很好地分散于反应溶液中，保持了传统的粉末光催化剂在反应溶液中分散良好、反应效率高等优点，同时，在反应完毕停止曝气后，微球在自身重力作用下能快速沉降，便于使用后光催化剂的分离回收和重复利用。

要研究图 5-4 的 TiO_2 中空微球在多次使用后，是否具有机械破损，同样可以运用 SEM 进行观察，得到的结果见图 5-7。由图可知，TiO_2 中空微球在使用 50 次后，没有机械破损，表面也比较光滑，未见明显的杂质污染。

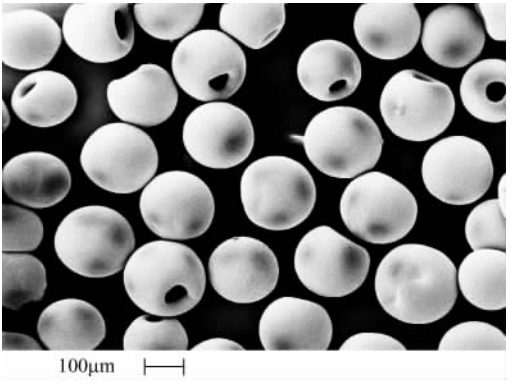


图 5-7　TiO_2 中空微球在使用 50 次后的 SEM 图片

(4) XRD、BET、EM 三种信息之间的关系

在以上运用 XRD、BET、EM 三种手段对新制备的光催化剂进行考察后，要注意得到的信息之间的相互联系与区别。XRD 得到的晶粒直径是指微晶的直径，是用 Scherrer 方程计算出来的，但用 SEM 观察的粒子直径往往是微晶的二次聚集体，不能等同。当然，微晶尺寸越小，可能造成粒子直径也越小。例如对图 5-4 样品进行 XRD 分析，计算出其微晶直径为 8.1nm，而高倍的 SEM 图片上显示的粒子直径为 20nm 左右，见图 5-8。

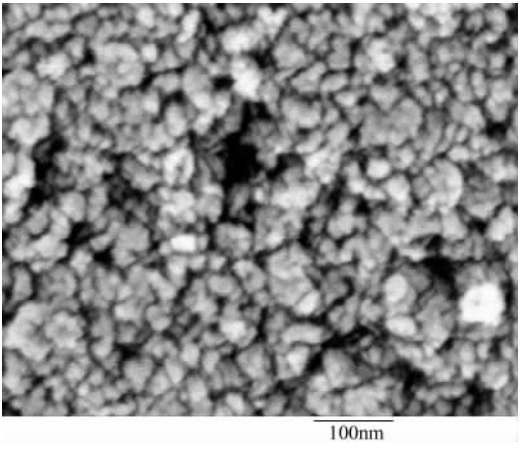


图 5-8　高倍放大后 TiO_2 中空微球表面形貌

同时，光催化剂粉末或颗粒通常是在制备过程中由微晶聚集而成的，微晶的尺寸越小，光催化剂的 BET 比表面积有可能也越小，也有可能越大，两者之间没有必然的关系。因为光催化剂的 BET 比表面积主要是由各微晶聚集时相互之间孔隙结构决定的，如果只想通过多次切割光催化剂，减小光催化剂的粒度来增加其外表面积，进而增加比表面积，是非常有限的。

例如，一个球形粒子，其每单位质量的外表面积可用下式计算：

$$S_W = \frac{6}{d\rho} \tag{5-5}$$

式中，S_W 是单位质量催化剂的外表面积；d 是球形颗粒的直径；ρ 是密度。

$$\left[S = \pi d^2,\ V = \frac{1}{6}\pi d^3,\ W = \rho V,\ S_W = \frac{S}{W} = \frac{6}{d\rho} \right]$$

若 $\rho = 3\mathrm{g/cm^3}$，$d = 74\mu\mathrm{m}$，代入上式计算得到的 S_W 为 $0.027\mathrm{m^2/g}$。

又假设光催化剂颗粒中的孔均为圆柱形孔，互不相交，则颗粒的内表面积为 S，孔容积 V_p 和孔半径 r 之间的关系为：

$$S=\frac{2V_p}{r} \tag{5-6}$$

式中，$S=2\pi rl$；$V_p=\pi r^2 l$，$\frac{S}{V_p}=\frac{2}{r}$。若一种物质的孔容积为 $1cm^3/g$，孔半径为 2nm，则其内表面积为 $1000m^2/g$，这样的数值在实践中还是经常遇到的。同样以图 5-4 TiO_2 中空微球样品为例，其粒径虽然较大，为 80～120μm，但因为形成球体的粒子之间具有较多的纳米孔道，如图 5-7 所示，具有一定的孔容积，经测定为 $0.388cm^3/g$，BET 比表面积为 $112m^2/g$，比用同样原料制备成粉末样品的比表面积 $80.7m^2/g$ 要大得多。因此，必须通过增加孔隙率即造孔的手段来增加光催化剂的 BET 比表面积。

(5) 孔结构表征

如上所述，光催化剂的孔结构对于揭示光催化剂的性能具有重要作用，但实际上，因为孔结构相当复杂，有关计算比较困难，常常用多项特性指标如密度、孔容积、孔隙率、孔径分布来描述光催化剂的孔结构。其中，密度分为堆积密度、颗粒密度和真密度三类。

用量筒或类似容器测量催化剂的体积时所得到密度为堆积密度，堆积密度包括了颗粒间的空隙、颗粒内孔的空间及催化剂骨架所占的体积。测定方法通常是将催化剂放入量筒中拍打震实后测定。

扣除催化剂颗粒间的体积后求得的密度为颗粒密度。测定时，可以先采用汞置换法测出孔隙体积，然后从堆积催化剂体积中扣除孔隙体积后，再用所得的差除催化剂的质量就得到颗粒密度。采用汞置换法的理由是常压下汞只能充满颗粒之间的空隙和进入颗粒孔半径大于 500nm 的孔。

而当所测的体积仅是催化剂骨架的体积时，求得的密度为真密度。测定时，用氦和苯来置换，可以求得催化剂的内孔体积和空隙体积之和，因为氦可以进入并充满颗粒之间的空隙，并且同时也可以进入并充满颗粒内部的孔。

通过颗粒密度和真密度的数值，就可以得到孔容积的数值：

$$V_g = \frac{1}{\rho_{sp}} - \frac{1}{\rho_{sk}} \tag{5-7}$$

式中，V_g 为孔容积（cm^3/g）；ρ_{sp} 和 ρ_{sk} 分别为颗粒密度和真密度（g/cm^3）。

孔隙率 θ 则通过下式计算：

$$\theta = V_g \rho_{sp} \tag{5-8}$$

孔径分布是催化剂的孔容积随孔径的变化。测定孔径分布的方法很多，孔径范围不同，可以选用不同的测定方法。大孔甚至可以用光学显微镜直接观察和用压汞法测定；细孔可用气体吸附法，测定原理可以参考相关专著。图 5-9 是文献中通过氮气吸附测得的不同 TiO_2 样品的孔径分布，内插图为 P3-TiO_2 样品的氮气的吸附-脱附等温线[2]。

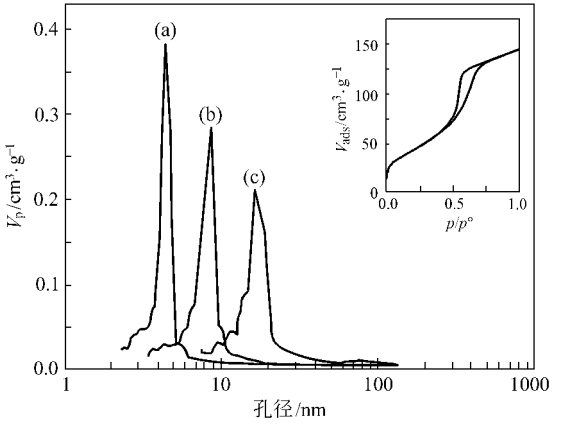


图 5-9　不同的制备方法得到的 TiO_2 样品的孔径分布

2. 光学性质的表征法

（1）紫外-可见漫反射光谱（DRS）

在很多情况下，特别是对制备的可见光光催化剂进行表征时，常常需要考察光催化剂的光学性质，这时常用紫外-可见漫反射光谱（UV-vis DRS，简称 DRS）仪达到此目的。在 DRS 测量中，样

品存在大量的散射，所以不能直接测定样品的吸收。通常根据Kubelka-Munk（KM）理论通过所测固体中的扩散反射来计算固体的吸收谱：

$$\frac{K}{S}=\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}=F(R_\infty) \tag{5-9}$$

式中，R_∞为反射率；K和S分别为吸收系数和散射系数；$F(R_\infty)$为KM发射函数。上式可以改写为：

$$\lg F(R_\infty)=\lg K-\lg S \tag{5-10}$$

如果S与波数基本无关，则散射的影响只是使谱线沿纵轴位移。这种情况下，$F(R_\infty)$代表固体的真正吸收谱。因此，需要测得反射率R_∞。

测定R_∞常以非吸收性物质如MgO或$BaSO_4$为参比物，所得样品的发射率即为R'_∞：

$$R'_\infty=\frac{R_\infty\text{（样品）}}{R_\infty\text{（参比物）}} \tag{5-11}$$

图5-10是文献中TiO_2掺Au及其化合物后各样品的DRS图[3]。由图可知，样品在掺Au及其化合物后，其反射率在380～460nm范围内有明显的降低，说明其在此波长范围内对光的吸收明显增加，并可能表现出可见光催化活性。

（2）紫外-可见吸收光谱

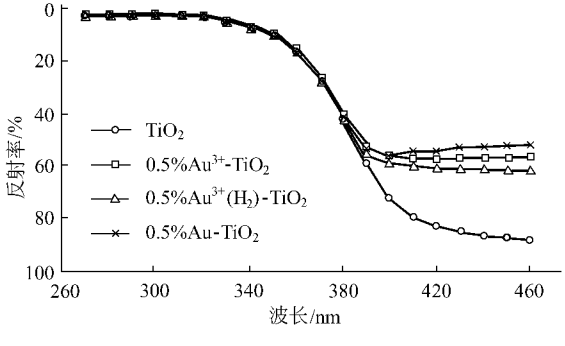


图5-10　几种Au/TiO_2样品混合物的DRS图

除了可以用 DRS 方法间接测定光催化剂的光学性质外，还可以采用紫外-可见吸收光谱直接测定光催化剂的光吸收性质。如果样品是粉末，则将其制成薄膜样品，直接在紫外-可见分光光度计上测定吸收值。图 5-11 是 TiO_2 样品在用金修饰后的紫外-可见吸收光谱[3]。由图可知，随着理论金含量的增加，样品在 300～700nm范围内的光吸收性质明显增强，特别是在可见光区具有更强的光吸收性能，有可能使这些催化剂具有可见光催化活性。

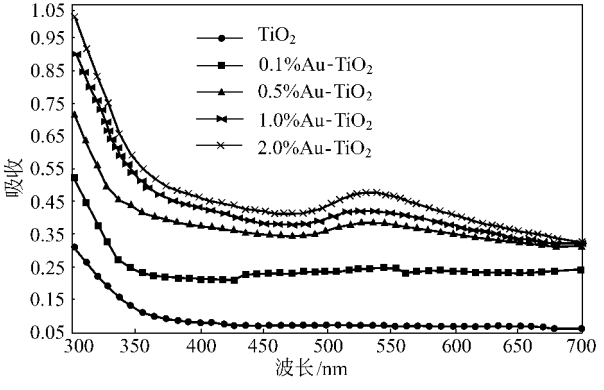


图 5-11　用金修饰后 TiO_2 样品的紫外-可见吸收谱图

(3) 荧光发射光谱 (PL)

荧光发射光谱常用来研究半导体中电子和空穴的捕获、累积或转移。二氧化钛光催化剂受光激发后会产生电子和空穴，其中复合部分的能量以光的形式释放出来，发出荧光，低的荧光发射强度意味着低的电子空穴复合率。一般以 325nm 的激光作为激发光源，在低温（液氮）下测试信噪比。图 5-12 是 TiO_2 在掺 WO_3 后的荧光发射光谱图[4]。由图可知，掺 WO_3 后光催化剂样品比原 TiO_2 样品的发射光强度明显降低，说明掺 WO_3 后样品的光生电子空穴的复合大大减少。

3. 化学结构的表征法

TiO_2 光催化剂的化学结构是指其元素组成、价态分布、基团

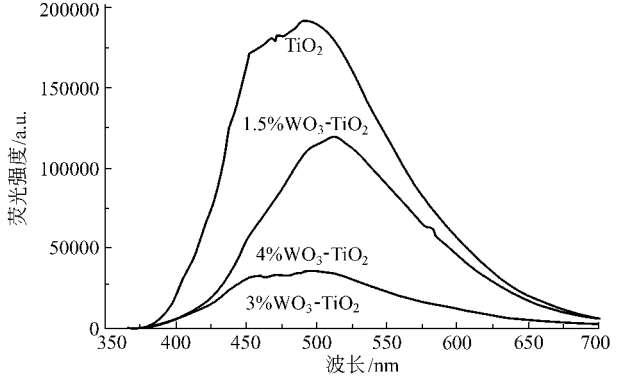


图 5-12　TiO_2 和 WO_3-TiO_2 样品的发射光谱

及自由基等的种类和含量。

（1）X 光电子能谱（XPS）

当 X 射线作用于样品表面时产生光电子，分析这些光电子能量分布得到的光电子能谱，被称为 X 光电子能谱（XPS）。由于 XPS 所获得的信息直接反映了样品表面原子或分子的电子层结构，具有对样品表面元素组成及其状态变化的分析能力，因此，XPS 也是表征光催化剂的有力工具之一。

XPS 用于光催化剂的表征时，主要在以下几个方面进行。第一，进行光催化剂表面的组分鉴别。除 H 和 He 外，每个元素都有自己的 XPS 特征峰，而且各元素最强特征峰之间少有重叠，这些特征峰组成了每个元素固有的能谱图，成为识别元素的标记，可以根据特征峰出现的位置定性分析样品表面的元素组成。由于灵敏度的限制，对于表面的相对含量在 0.1%以下的组分无法检测。第二，进行 TiO_2 表面上物质的价态分析。价态分析的依据是化学位移，有人从文献中总结出一般性结论：表观电荷改变 2～3 个单位，化学位移为 2～4eV；氧化度变化 1 个单位，约引起 1eV 的化学位移。第三，可以得到同一种样品某种原子相对于另一种原子的相对含量，此数据由数据处理软件直接给出。

图 5-13 是文献中 TiO_2 样品上嵌入纳米银后的 XPS 图谱[5]。

其中，图 5-13（a）是样品的全扫描图，根据谱峰的结合能的位置知道，该光催化剂的主要组成元素是 O、Ti 和 Ag（C1s 是对照标准），同时也说明银元素已经存在于 TiO_2 的表面。图 5-13（b）是 Ti 的高分辨谱，从图中观察不到各样品之间谱峰的结合能发生变化，说明 Ti 的化学环境没有受到银物种嵌入的影响，银没有进入到 TiO_2 的晶格中。图 5-13（c）是 Ag 的高分辨谱，峰形光滑，说明只有银单质，没有发现其他价态。而图 5-14 中的情况却有些不同[4]。首先，从图 5-14（a）中观察到掺 WO_x 后样品谱峰的结合能发生变化，说明钨元素已经进入到 TiO_2 的晶格中；同时，由

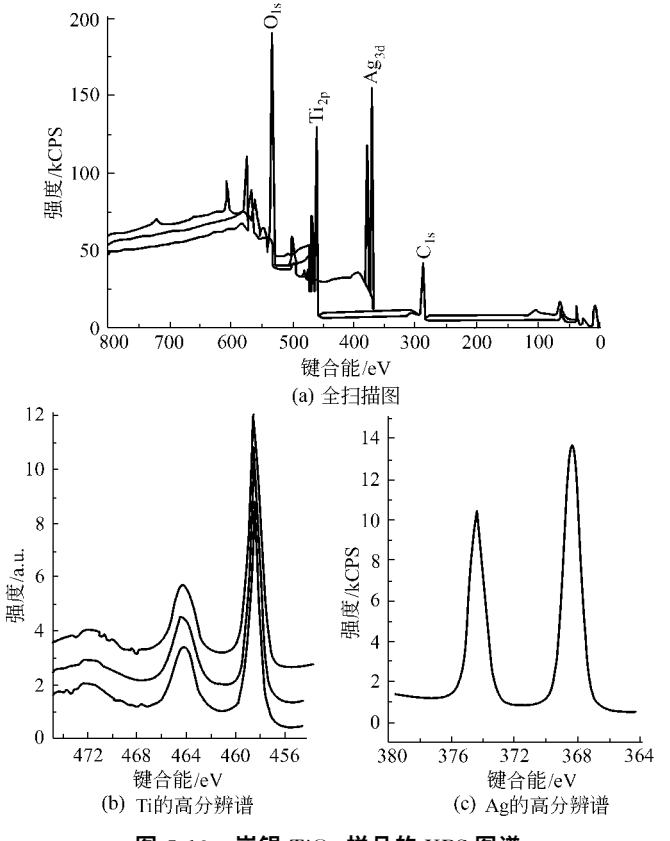


图 5-13　嵌银 TiO_2 样品的 XPS 图谱

图 5-14（b）观察到钨的高分辨谱中，峰形不光滑，有分裂现象，说明钨不是以单一价态存在于 TiO_2 表面，其中有 W（Ⅵ）和 W（Ⅳ）等不同价态。

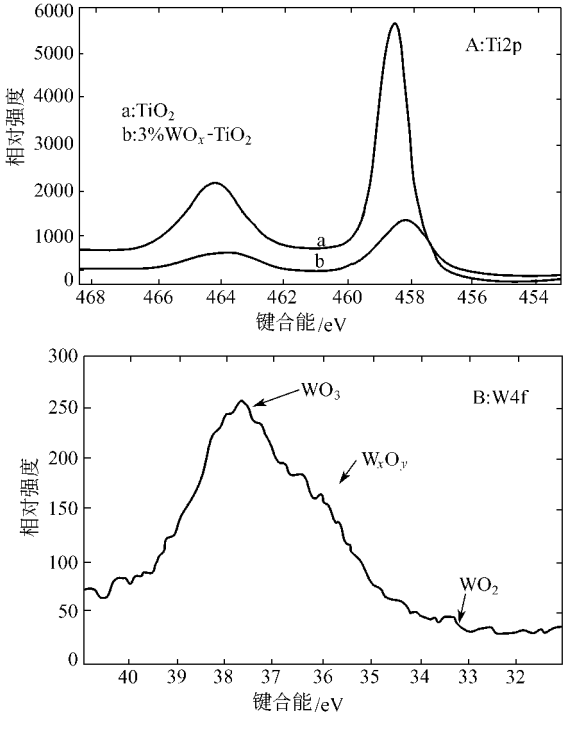


图 5-14　TiO_2 和 3%WO_x-TiO_2 的 XPS 图

（2）红外光谱（IR）

红外光谱（IR）属于分子振动光谱，TiO_2 光催化剂表面的成键情况如羟基常常用 IR 手段进行表征。测试过程中，由于 TiO_2 样品极易吸水，给 KBr 压片造成困难。现在的 IR 方法已经发展到原位测量技术。

有人运用原位 IR 测量技术发现了 TiO_2 光催化剂的表面存在两种羟基，分别为末端羟基（ν—OH＝3730cm^{-1}）和架桥羟基（ν—OH＝3670cm^{-1}），还发现在末端羟基与水分子之间存在氢键。

同时，通过末端羟基还可以推断在 TiO_2 样品中存在两种结合水（coordinated H_2O），一种结合水的结合力比较小，在温和加热条件下迅速失去；另一种结合水的结合力相对较大，在 50～125℃温度范围内加热时缓慢失去。上述结果可以从图 5-15 的 TiO_2 样品在干燥空气加热过程中的红外光谱图中得到体现[6]。由图可知，当加热温度从 27℃上升至 50℃时，处于 $3730cm^{-1}$ 的末端羟基迅速减弱并消失，而处于 $3670cm^{-1}$ 的架桥羟基则变化不大；只有当加热温度继续提高至 125℃时，处于 $3670cm^{-1}$ 的架桥羟基才缓慢减弱并消失。

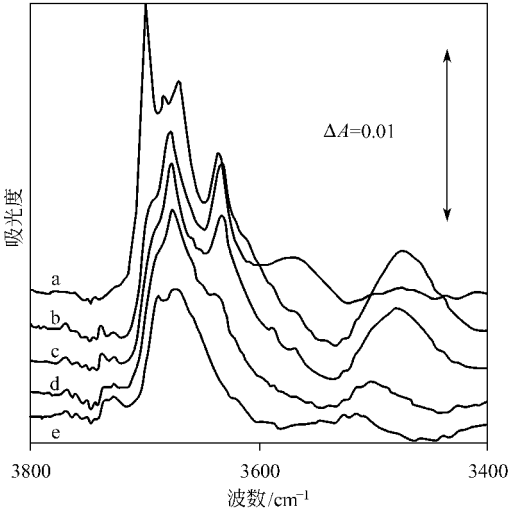


图 5-15　TiO_2 样品在干燥空气加热过程中的红外光谱图

a—27℃；b—50℃；c—75℃；d—100℃；e—125℃

第三节　光催化研究过程的分析方法

在光催化技术的研究和开发中，要用到多种分析方法，如果光催化反应的降解对象（目标有机物）是高沸点、难挥发和热不稳定的化合物、离子型化合物，就经常用到高效液相色谱法（HPLC）。如果是易挥发或易气化而不分解或者能够衍生化的物质，就常用到

气相色谱法（GC）。对某些物质特别是有颜色的物质或者加显色剂后具有颜色的物质，还常用到紫外-可见吸收光谱法。如果要对中间产物进行跟踪检测，就会常用到气相色谱/质谱（GC/MS）或液相色谱/质谱（LC/MS）联用技术。如果要检测中间产物的毒性，还会用到专门的仪器或鼠伤寒沙门菌法（Ames）。一般很少检测中间产物的毒性，中间产物的检测也不是很多，所以只对前面几种应用最为普遍的方法加以阐述。

一、目标物的分析方法

1. 高效液相色谱法（HPLC）

色谱法是一种重要的分离分析方法，它是利用混合物不同组分在两相中具有不同的分配系数（或吸附系数、渗透性），当两相作相对运动时，不同组分在两相中进行多次反复分配实现分离后，通过检测器得以检测，进行定量分析。其中，不动的一相称为固定相，而携带流过此固定相的流体称为流动相。色谱法因具有分离性能高、灵敏度高和分析速度快等特点，已经成为现代仪器分析方法中应用最为广泛的一种方法，也在光催化研究中得到广泛应用。

HPLC 是 20 世纪 60 年代末出现的、现已成为应用最广的一类色谱分析方法，主要由高压泵、色谱柱、检测器和数据处理系统等关键部件组成。一般采用反相色谱法，流动相极性大于固定相极性，极性大的组分先流出色谱柱，极性小的组分后流出色谱柱。光催化降解反应中，使用的流动相常为乙腈或甲醇与水的混合物，使用前用超声波脱气，色谱柱常为 C18 柱，检测器常采用紫外光度检测器或光电二极管阵列检测器。

定量方法的程序，首先将已知浓度的标准物配制成系列标准溶液，在液相色谱仪上分析，从检测器上得到相应的峰面积值，从而得到有机物浓度同峰面积之间的线性关系，并通过此线性关系（标准工作曲线）对未知浓度的样品进行定量分析。需要注意的是，流动相和样品在进入色谱仪前均需要进行超声脱气处理，以破坏其中微小的气泡，防止气泡滞留在检测器中影响测定。同时，如果是使

用粉末催化剂，则需要将粉末从溶液中彻底分离，防止固体残留物堵塞色谱柱。一般的方法是采用高速离心或有机滤膜进行固液分离。

表 5-1 是光催化降解有机物反应中，五种目标有机物即苯酚、三嗪（triazine）、2,4-D、水杨酸和磺基水杨酸的 HPLC 分析条件和结果。分析苯酚和 2,4-D 时，在流动相中分别加入 0.5% 和 0.2%的乙酸是为了避免色谱出峰出现拖尾现象，保证出峰效果。在分析磺基水杨酸时，在流动相中加入了 0.4%的四丁基溴化铵是为了降低磺基水杨酸时的极性，增加保留时间，从而与溶剂峰分开。

表 5-1　苯酚、三嗪、2,4-D、水杨酸和磺基水杨酸的 HPLC 分析条件和结果

项　　目	苯酚	三嗪	2,4-D	水杨酸	磺基水杨酸
流动相（乙腈：水）	20：80	40：60	60：40	20：80	40：60
流动相中乙酸含量	0.5%	0	0.2%	0	0
流动相中四丁基溴化铵含量	0	0	0	0	0.4%
检测波长/nm	269	263	284	296	296
保留时间/min	5.8	5.7	4.4	8.8	4.5

2. 气相色谱法（GC）

气相色谱法是采用气体（载气）作为流动相的一种色谱方法，色谱仪通常由载气系统、进样系统、分离系统、检测系统和记录与数据处理系统等部分构成。具有稳定流量的载气（不与被测物质作用的气体，如氢气、氮气等），将样品在气化室气化后，带入色谱柱得以分离，不同组分先后从色谱柱中流出，经过检测器和记录仪，得到代表不同组分及浓度的色谱峰组成的色谱图。

气相色谱分析的对象是在气化温度下能够成为气态的物质。除少数物质外，大多数物质都需要进行预处理才能进行色谱分析。样品的预处理主要分为两类：一类是把研究的物质从干扰物种中提取出来；另一类是把浓度低的样品浓缩富集。当然，有时在去掉干扰物质的同时，待测组分也得到浓缩。常用的分离富集方法有蒸馏、

萃取、吸附和冷冻富集等。有时是若干种方法的联合使用。还有一些物质，如有机酸，其极性强，挥发性低，热稳定性差，必须经过化学处理才能进行气相色谱分析。特别是一些含碳数较高的有机酸，一般需进行甲酯化才能进行色谱分析。甲酯化的方法很多，可以在浓硫酸或三氟化硼催化下，通过和甲醇的酯化反应实现甲酯化，也可以利用有机酸和重氮甲烷反应实现甲酯化。有机酸的甲酯化处理比较麻烦。因此，如条件允许，尽量采用高效液相色谱法进行分析。

例如，笔者在邻苯二甲酸二甲酯的光催化降解过程中，对水溶液样品采用气相色谱仪进行分析。色谱分析之前，首先采用液-液萃取对样品进行预处理转移、分离和富集。萃取剂选用二氯甲烷，操作过程为过滤—萃取—除水—浓缩—定容，其中，采用无水硫酸钠作为除水剂，采用旋转蒸发仪进行样品浓缩。共进行三次操作，每次用与试样相同体积的萃取剂，样品的回收率达到 95％。

3. 紫外-可见吸收光谱法

分子的紫外-可见吸收光谱法是基于分子内电子跃迁产生的吸收光谱进行分析的一种常用的光谱分析方法。分子在紫外-可见区的吸收与其电子结构紧密相关，研究对象大多在 200～380nm 的紫外光区域或 380～780nm 的可见光区域有吸收，其定量分析的理论基础是朗伯-比尔定律。紫外-可见吸收光谱法在环境分析中的应用十分广泛，既可用于单组分样品的测定，也可用于多组分样品的测定。在光催化研究中，主要用于单组分的测定。紫外-可见分光光度计由光源、单色器、吸收池、检测器以及数据处理及记录等部分组成。

在光催化降解研究中，大多数有机物都具有共轭双键结构，紫外光区或者可见光区内有较强吸收，可以采用紫外-可见吸收光谱法对降解母体进行定量分析。溶液样品在进入样品池之前，除了固液分离去除固体杂质以及定容、定 pH 等简单预处理外，一般不需其他烦琐的操作就可以直接测定，速度较快，只需 2～3min 就可以完成一个样品的分析。但是，这种方法对样品量的需求比较大，需要 2mL 左右。同时，如果降解母体在可见光区有吸收，则其降

解过程中很可能由于自由基的作用，使某发色团发生变化而使分子在设定的波长处吸收减弱或消失，但在一定条件下分子整体仍恢复到反应前的状态，这种情况下用本法分析得到的有机物降解信息并不真实。因此，还必须测定溶液的总有机碳或化学需氧量以供判断。另外，降解碎片有时会干扰在紫外区的测定。

如果在对磺基水杨酸（SSA）进行光催化降解的过程中，要采用紫外-可见分光光度计进行浓度分析，有两种方法，第一种方法比较简单，就是在 296nm 处直接比色测定其吸光度，然后计算其浓度。但是，不能排除降解碎片干扰测定的可能性。于是，采用第二种方法，稍微复杂些。在 $pH<2$ 的酸性介质中，SSA 能与 Fe^{3+} 形成 1∶1 的有色配合物，在 500nm 处有特征吸收。因此，可以将 SSA 样品在测试前用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ 的 $HClO_4$ 进行酸化，然后加入用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $HClO_4$ 溶液溶解的 $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，得到粉红色的配合物，进行比色分析。SSA 同 Fe^{3+} 的摩尔比不能超过 1∶1，否则，中心离子和配体之间的比例就不是 1∶1，从而影响测定。按照我们的经验可以采用如下方式，如果 SSA 和 Fe^{3+} 的初始浓度相等，均为 $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ 数量级，则可以每次取 SSA 样品 1mL，加入 4mL $HClO_4$ 进行酸化，最后加入 5mL Fe^{3+}，则得到 10mL 溶液进行比色分析。当然，SSA 也可以采用 HPLC 方法进行分析。但如果在仪器条件不能满足的情况下，采用外加入 Fe^{3+} 的方法在可见光区进行紫外-吸收可见光谱法，简便易行，分析速度快，不失为一种理想的选择。

二、终产物分析

如果经过光催化反应后，反应物（有机物）被矿化成无机离子和 CO_2，一般采用 TOC 测定仪对反应后溶液的总有机碳进行分析，以查明溶液中有机物总质量。而对于无机离子，则视情况可采用离子选择性电极或离子色谱方法进行测定。

1. TOC（总有机碳）分析

TOC 的分析普遍采用专门的 TOC 分析仪来完成，且常常按照燃烧氧化-非分散红外吸收法中的差减法原理进行，此方法一次性

转化，流程简单、灵敏度高、重现性好，完成一个样品的测定一般只需十多分钟。具体的做法是将试样连同净化空气（干燥并除去二氧化碳）分别导入高温燃烧管和低温反应管中，经高温燃烧管的水样受高温催化氧化，使有机物和无机碳酸盐均转化成二氧化碳；经低温反应管的水样受酸化而使无机碳酸盐分解成二氧化碳；所生成的二氧化碳依次引入非色散红外检测器。由于一定波长的红外线可被二氧化碳选择吸收，在一定浓度范围内二氧化碳对红外吸收的强度与二氧化碳的浓度成正比，故可对水样总碳和无机碳进行定量测定。总碳与无机碳的差值，即为总有机碳。

TOC 是以碳的含量表示溶液中有机物质总量的综合指标。有时，色谱分析结果显示目标物消失速率比较大，而 TOC 的减小速率却很慢，这是因为光催化反应过程中产生了比较多的中间产物，并且这些中间产物的完全矿化需要的时间相当长。当溶液中下列共存离子超过一定含量时，对测定有干扰，应作适当的预处理以消除这些离子对测定的影响：SO_4^{2-}，400mg/L；Cl^-，400mg/L；NO_3^-，100mg/L；PO_4^{3-}，100mg/L；S^{2-}，100mg/L。

测定中，用邻苯二甲酸氢钾（预先在 110～120℃干燥 2h，然后置于干燥器中冷却至室温）溶液作为有机碳标准溶液，用碳酸氢钠（预先在干燥器中干燥）和无水碳酸钠（预先在 270℃干燥 2h，然后置于干燥器中冷却至室温）混合溶液作为无机碳标准溶液。

如果样品需要外送进行分析，还要注意样品的保存。样品必须保存在棕色玻璃瓶中，常温下可以保存 24h，如不能及时分析，水样可加硫酸调节至 pH 值为 2，并在 4℃冷藏，则可以保存 7d。

2. 无机离子分析

如果光催化的反应物分子中带有 N、P、S、Cl 等原子，则经光催化反应后的终产物中很可能有 NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 和 Cl^- 等。这时，也可以检测这些无机离子浓度随时间的变化而研究光催化反应的动力学。常用的方法就是离子色谱（IC）法和离子选择性电极（ISE）法。

IC 法是在离子交换色谱法的基础上发展而来的。离子交换色

谱是根据不同组分离子对固定离子集团的亲和力差别而达到分离的目的，其固定相是离子交换剂，分为阳离子交换剂和阴离子交换剂，均由固定的离子基团和可交换的平衡离子组成。当流动相带着待测组分离子通过离子交换柱时，组分离子交换剂上可交换的平衡离子进行可逆交换，最后达到交换平衡。常用的离子交换剂为磺酸盐型（RSO_3H）和季铵盐型［$RN^+(CH_3)_3$］。由于流动相几乎都是强电解质，这种背景电导可能会完全掩盖被测组分离子的信号，从而产生了一种新型的离子交换色谱技术即离子色谱法。二者之间的区别在于分离柱之后增加了一个抑制柱。由于抑制柱的作用，一方面使流动相中的酸生成 H_2O，使流动相电导率大大降低；另一方面使样品阳离子从原来的盐转变成相应的碱，由于 OH^- 离子的淌度比 Cl^- 大，因此提高了组分电导检测的灵敏度。

光催化研究中，根据 IC 结果，可以推断生成无机离子的官能团的氧化去除速率。如图 5-16 是磺基水杨酸（SSA）在光催化降解过程中的 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化。可以看出，SO_4^{2-} 浓度在反应开始阶段增加比较快，随后生成速率大大减小，再结合反应物浓度分析的结果，发现磺酸基主要在光催化反应初期被氧化去除，磺酸基部位很可能是被羟基自由基进攻的活性位。因此，在文献中，常常将光催化反应终产物的若干种无机离子和反应目标物的分析结果同时放在一张图上加以对比分析，以期发现对研究反应过程有用的信息。

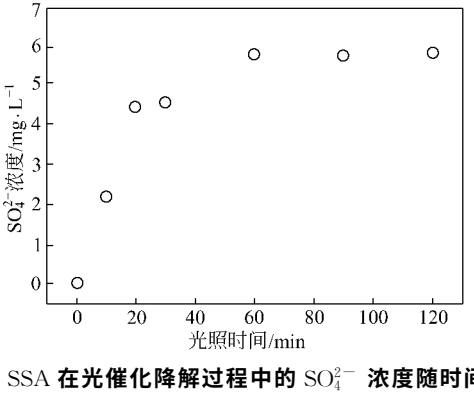


图 5-16　SSA 在光催化降解过程中的 SO_4^{2-} 浓度随时间的变化

在光催化反应终产物的无机离子的分析过程中，可以采用离子选择性电极（ISE）法。ISE 是一种电化学传感器，测定比较简便、快速，同时很容易实现在线检测，但有时受外界环境影响，测定的值有明显波动。虽然市场上可以买到多种无机离子分析的 ISE，但光催化研究中，通常采用 ISE 方法对 Cl^- 进行分析。

三、中间产物分析方法

1. GC/MS 和 LC/MS 联用技术

光催化反应过程中，一些有机物的完全矿化时间比较长，其间生成了一些比较稳定的中间产物，这些稳定的中间产物在 GC 或 LC 图谱上因为性质不同而具有不同的保留时间，因此，可以通过外加标准物质进行鉴定。但是，很多时候，光催化反应中出现的中间产物比较复杂，采用这种手段却无能为力。这时，可以通过 GC/MS 和 LC/MS 联用技术进行分离及定性定量检测，从而得到中间产物随时间的分布图，更重要的是可以推断反应物的光催化降解途径。这两种联用技术都充分运用了色谱仪的分离能力和质谱（MS）仪的鉴别能力，首先将混合物各组分通过 GC 或 LC 手段分离，然后对分离后的各组分进行鉴别。

在分析过程中，具体采用 GC/MS 或 LC/MS，依据的原则同选择 GC 或 LC 的原则基本一致，仍然是根据反应目标物的性质而定。前已述及，如果反应目标物是高沸点、难挥发和热不稳定的化合物、离子型化合物，就经常用 LC/MS。如果是易挥发或易气化而不分解或者能够衍生化的物质，就常用到 GC/MS。GC/MS 分析的样品需要进行预处理，但分析技术比较成熟，有丰富的 MS 标准数据库，定性比较容易。LC /MS 分析的样品如果盐分含量不是特别高，没有明显的固体杂质，一般不需要复杂的预处理过程，可以直接进样分析。但是，分析技术没有 GC/MS 那么成熟，目前还没有成熟的 MS 标准数据库，定性比较困难。尽管如此，由于环境中许多污染物都是高沸点、难挥发或热不稳定的化合物、离子型化合物，这些化合物往往是光催化处理的对象，因此，LC/MS 受到业内人士的青睐。目前，国内已经有不少高校和科研院所购置了

LC/MS 仪器。

无论是 GC/MS 还是 LC/MS 分析，一般首先需要得到反应中途所取试样的总离子流图。如果色谱的条件选择得比较好，分离效果好，则总离子流图中，反应目标物（如果还没有完全降解）和多种稳定的中间产物都有出峰。图 5-17 是一种有机物（propachlor，毒草胺，2-氯-*N*-异丙基乙酰苯胺，结构见图 5-18）在光催化降解中的 GC/MS 总离子流图[7]。从图中可以看出，色谱检测到包括反应目标物在内的 17 种组分，这 17 种组分在色谱图上的保留时间各不相同。

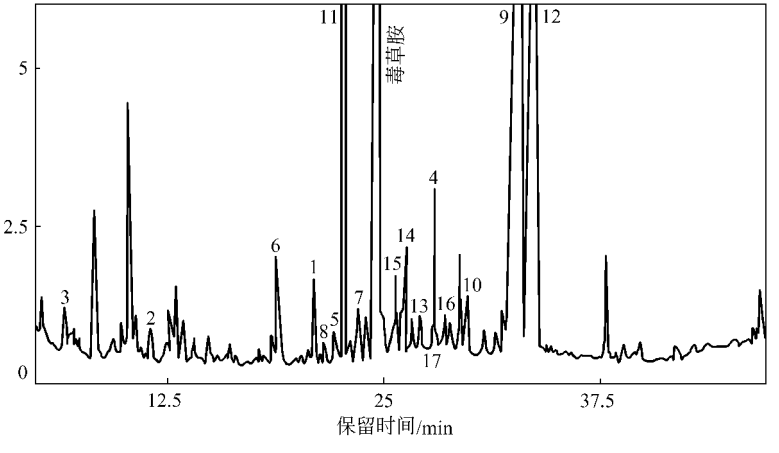


图 5-17　propachlor 在光催化降解中的 GC/MS 总离子流图

得到了试样的总离子流图后，再针对各组分进行质谱分析，运用谱库并结合经验对其加以一一定性。光催化反应中，往往出现一些在谱库中没有的新化合物，这时，只能根据经验进行推测，然后外加已知物质进行确认。比如在图 5-17 中编号为 4、6、8、10 和 16 的组分在质谱库中就没有相应的化合物。这时，只能根据经验，从反应目标物的官能团结构和可能的反应途径，结合质谱的分子离子峰和各碎片峰加以推测。比如，根据经验，推测编号为 6 的组分是反应目标物在脱氯后中间产物，因为反应目标物在脱氯后，其质

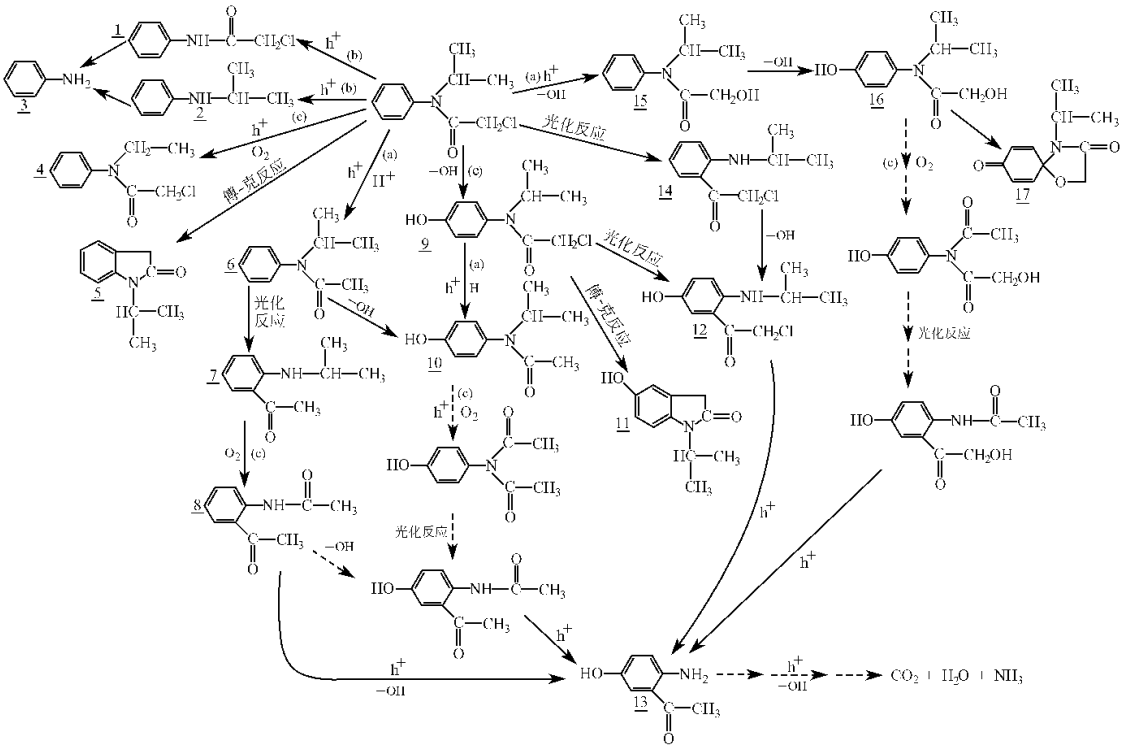


图 5-18　根据 GC/MS 结果提出的毒草胺的 TiO_2 模拟太阳光光催化降解途径[7]

谱的分子离子峰也在 $m/z=177$ 处，并且，也具有 $m/z=162$、135 和 120 的碎片峰。如果条件允许，最好能够得到所推测化合物的标准品并进行确认。图 5-17 中的各组分的化合物鉴定结果见表 5-2。当然，由于中间产物的数量较多，除进行编号的峰外，仍然还有一些峰暂时无法进行定性鉴别。

相对而言，由于目前还没有标准的质谱数据库，LC/MS 分析

表 5-2　毒草胺在 TiO_2 光催化降解过程中的主要中间产物

	除草剂光催化降解产物	保留时间	质核比(m/z)
	毒草胺	24.93	211(5),196(6),176(26),120(100)
1	邻氯乙酰苯胺	21.06	169(21),120(21),93(100),77(24)
2	邻异丙基苯胺	11.84	135(21),120(100),93(12),85(22)
3	苯胺	7.15	93(100),77(4),66(32)
4	2-氯邻乙基苯胺	27.89	196(27),162(5),120(100),77(41)
5	1-乙酰基-1,3-二氢吲哚	22.18	175(27),160(14),132(20),78(31)
6	邻异丙基邻酚基乙酰胺	18.94	177(8),162(10),135(30),120(100)
7	邻-1-(异丙基)酚基乙酰胺	23.50	177(7),162(7),135(28),120(100)
8	邻-1-(氯乙酰基)酚基乙酰胺	21.42	177(18),135(100),91(9),79(23)
9	2-氯邻异丙基邻-4-(羟基)酚基乙酰胺	32.94	227(8),212(6),192(24),136(100),109(35),93(21)
10	邻异丙基邻-4-(羟基)酚基乙酰胺	29.97	193(5),164(23),136(30),120(56),109(34),93(38)
11	1-乙酰基-1,3-二氢-5-羟基二氢吲哚	22.78	191(47),149(97),120(100),93(15)
12	1-氯乙酰基-4-羟基邻异丙基苯胺	33.75	227(18),212(6),192(26),136(82),120(23),109(100),93(20)
13	4-羟基-2-乙酰基苯胺	27.23	151(74),136(62),133(25),108(17)
14	1-氯乙酰基邻异丙基苯胺	26.15	211(6),176(26),120(100),93(71)
15	羟基邻异丙基邻酚基乙酰胺	25.76	193(9),135(8),120(21),93(100)
16	羟基邻异丙基邻-4-(羟基)乙酰胺	28.49	209(26),191(32),176(14),120(69),118(100),91(45)
17	螺环物	27.04	207(71),192(5),178(81),165(79),136(100),109(61)

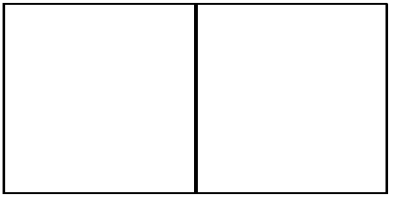


图 5-19　通过 LC/MS 推测得到的尿嘧啶 TiO_2 光催化降解途径

中的数据处理要困难得多，研究者只能根据经验和反应目标物的结构，并结合质谱结果中分子离子峰、碎片峰等信息加以推测。有的仪器还可以针对某一碎片进行二次轰击，即通过 LC/MS^2 手段，得到更多次级碎片，从而为化合物的确定提供更为可靠的依据。图 5-19 通过 LC/MS 检测到若干尿嘧啶的 TiO_2 光催化降解中间产物，然后推测降解途径[8]。

2. 原位红外光谱法

在气相光催化降解的中间产物中，主要是小分子、易挥发或易气化的物质，可以选用 GC/MS 方法分析这些物质。但是，如果某些组分的浓度较低而又不能实现样品的富集，同时，气相光催化过程进行得比较快，需要动态了解催化剂的表面反应过程特别是某些吸附态物种时，就需要采用原位的红外光谱法。

四、中间产物毒性分析

分析光催化降解过程中出现的中间产物，除了具有推测反应目标物的降解途径的目的外，有时还需要评价这些中间产物的毒性。中间产物的毒性往往比反应的目标物和终产物的毒性还要大，如果光催化降解过程比较长，毒性的增加就值得关注。评价毒性的办法是，根据鉴定出的中间产物，通过对照有关的化学物质毒性手册来确定各组分的毒性。但有时，人们只关心样品总的毒性问题而不关心各组分具体为何种物质及其毒性，何况有时分析手段不能检测出这些可能具有毒性的物质，就需要借助专门的毒性评价手段，一般是生物毒性测试手段来评价中间产物的毒性。

鼠伤寒沙门菌法（Ames 实验）是一种以微生物为指示的生物遗传毒理学体外试验，遗传学终点是基因突变，用于组氨酸检测受试物能否引起鼠伤寒沙门菌基因组碱基置换或移码突变。原理是，标准实验菌株为组氨酸缺陷突变型，在无组氨酸的培养基上不能生

长，在有组氨酸的培养基上可以正常生长。诱变剂，又称致突变剂或致突变物，可使沙门菌组氨酸缺陷突变型回复突变为野生型，在无组氨酸培养基上也能生长。故可根据在无组氨酸的培养基上生成的菌落数量，判断受试物是否为诱变剂。

如果将发光细菌的荧光酶基因转入 Ames 实验用的几种菌株中，使它们获得合成细菌荧光酶的能力，从而像发光细菌那样也会产生蓝绿色荧光，而荧光可以用专门的发光仪（生物化学测光仪均可，或 Microbics M500 Analyzer）进行测定。这种方法与通常 Ames 试验相比，由于不用平皿菌落计数，可使操作快速简单得多。Ames 试验用的鼠伤寒沙门菌各个菌株，在具有了荧光酶基因之后，就可在细菌细胞内合成荧光酶。但其细胞内尚缺少发光底物脂肪醛，必须人为加入后才可产生发光反应。已知发光强度与细菌数量呈线性关系，细菌数量越多则发光越强。如果加入受试物的反应是在某浓度以上时发光值与对照相比明显减少，表明受试物在该浓度时有毒性。

表 5-3 是采用 *V. fischerri* 和 *D. magana* 两种不同细菌的荧光发光法评价三聚氰胺过氧化氢/TiO_2 光催化降解中间产物的毒性结果。可以看出以下三点：第一，光催化降解中间产物的毒性比反应目标物大；第二，在反应时间为 23h、46h、54h 时的毒性不是由 H_2O_2 本身引起的，而是由反应中间产物引起的；第三，不同的细菌测到的毒性规律不一样。

表 5-3　三聚氰胺过氧化氢/TiO_2 光催化降解中间产物的毒性评价

光氧化催化时间	*V. fischerri* 法毒性测试结果	*D. magana* 法毒性测试结果	H_2O_2 含量 /(μg/mL)
0	0	0	0
3	320	400	1500
7	640	320	1200
14	64	16	80
23	80	4	0
46	28	8	0
54	16	3	0

第四节　动力学研究

光催化反应属于多相反应，因此，具有一般多相反应的特征。比如，反应步骤比较多，通常可分为反应物向催化剂表面的传质、吸附，表面反应，反应产物的脱附和传质等。在采用粉末 TiO_2 催化剂的液相光催化反应中，可以不考虑传质的作用。

一、吸附在光催化降解中的作用

在文献报道中，经常会提到吸附在光催化中的作用。Ollis 提出了四种可能的情况，即：①吸附的有机物同吸附的羟基自由基之间的反应；②吸附的有机物同扩散到溶液相中的羟基自由基之间的反应；③溶液相中的有机物同溶液相中的自由基之间的反应；④吸附的自由基同扩散到催化剂表面的有机物之间的反应。普遍认为，吸附步骤是光催化反应发生的先决条件，被降解的反应物只有预先吸附在催化剂的表面上，才能发生光催化反应。但是，由于常常观察到某些有机物如苯或苯酚等，在 TiO_2 表面上的吸附极弱甚至认为没有吸附，但其光催化降解反应仍然能发生，所以催化剂表面上的羟基自由基扩散到溶液相中同有机物进行反应的可能性很大。当然，在这种情况下，吸附步骤不是光催化反应发生的先决条件。

为了进一步讨论有机物在催化剂表面上的吸附在光催化降解中的作用，我们令有机物在催化剂表面上的吸附浓度为 $[S]$，令羟基自由基（不论吸附或游离）与有机物之间的反应速率为 $K_{[OH]}[S]$。另一方面如果有一部分光催化反应不是发生在这种游离基与吸附物质之间，那么游离基只有扩散到溶液相中与有机物发生反应，不妨令 OH 游离基在溶液中的扩散系数为 D，游离基在其“存活”时间内从催化剂表面能向溶液中扩散的距离为 L，则定义反应扩散模数为[6]

$$\Phi = \text{反应速率}/\text{扩散速率} = \frac{K_{[OH]}[S]}{D/L^2} \tag{5-12}$$

在充分搅拌的条件下扩散过程进行得非常快，扩散速率较大而

反应速率相对较小，因此令 $\Phi=0.01$，$K_{[OH]}$ 的数量级为 10^9，$D=10^{-9}\,m^2\cdot s^{-1}$，$[S]=10^{-6}\sim10^{-4}\,mol\cdot L^{-1}$，代入式（5-12）计算得 $L=10^{-8}\sim10^{-7}\,m$。

L 的数值说明，OH 化学活性极高，它不能扩散到离催化剂表面很远的区域而同其他物质发生作用。考虑到 OH 在溶液相扩散速率与其离开催化剂表面的距离的平方成反比，即 OH 在向溶液扩散过程中随其离开催化剂表面的距离的平方衰减，相应的同有机物的碰撞发生反应的概率也按这种规律衰减。因此，在离开催化剂表面 10nm 以外的区域内，发生的溶液相降解反应可以忽略。光催化剂降解反应主要发生在催化剂表面及其附近 10nm 的区域内。

有人认为吸附是发生光催化反应的先决条件，但是严格地说，因为羟基自由基可以从催化剂表面上扩散到溶液相中与有机物发生反应，因此有机物在催化剂表面的吸附并不是降解发生反应的先决条件，但是吸附的存在可以大大增加光催化反应的速率。苯酚在 TiO_2 表面上几乎不发生吸附，但仍然可以发生光催化降解反应也说明了这一点。

同时还必须指出，由于光催化降解反应直接受催化剂表面的吸附影响，而我们只能分析反应发生前的吸附浓度，在反应过程中只能监测到溶液相中有机物的浓度。实验发现，当停止光照后溶液中有机物的浓度不再发生变化，说明在催化剂表面有机物的浓度一旦因降解反应而降低后，很快就会建立起新的吸附-脱附平衡。

二、光催化降解动力学方程式

一般，将有机物光催化降解的动力学方程写为：

$$r=-\frac{dc}{dt}=K'\,(I)^n\theta_{O_2}\theta_{OH^-}P_{or} \tag{5-13}$$

式中，K' 为光催化反应速率常数，与温度有关；I 为光强；n 在一定条件下为一常数；θ_{O_2} 和 θ_{OH^-} 分别为氧分子和 OH^- 在 TiO_2 催化剂表面上的覆盖度，P_{or} 为吸附的有机物与 OH 发生反应的概率。

影响光催化降解反应动力学的因素除了前面提到的初始浓度、

溶液 pH 值和氧外，还有许多其他因素如光强、温度等。既然本工作中有机物在催化剂表面上的吸附是实际存在的并且与光催化降解动力学又有直接的关系，因此这里仍然以界面吸附为基础来推导有机物光催化降解的动力学方程。

氧在 TiO_2 催化剂表面上的吸附行为在不考虑竞争吸附的情况下，也遵循 Langmuir 吸附模型：

$$\theta_{O_2}=\frac{K_{O_2}[O_2]}{1+K_{O_2}[O_2]} \tag{5-14}$$

式中，K_{O_2} 为氧分子的吸附平衡常数；$[O_2]$ 为氧分子的平衡吸附浓度。

在光催化反应进行的过程中，OH^- 的吸附方程可写为如下形式：

$$\theta_{OH^-}=\frac{K_{OH^-}[OH^-]}{1+K_{OH^-}[OH^-]+\sum K_iC_i+K_{or}[or]} \tag{5-15}$$

式中，K_{OH^-} 和 K_i 分别为 OH^- 和中间产物的吸附平衡常数；$[OH^-]$ 为 OH^- 和有机物的吸附平衡浓度；K_{or} 为有机物的吸附平衡常数；$[or]$ 为有机物的平衡吸附浓度；C_i 为中间产物的浓度。

有机物与 OH 的反应概率可以通过式（5-16）来表示：

$$P_{or}=\frac{[or]_s}{[or]_b}K_{or}[or][OH^-] \tag{5-16}$$

式中，$[or]_s$ 和 $[or]_b$ 分别为有机物在催化剂表面上和溶液本体中的浓度。显然，P_{or} 同 $[or]_s$ 与 $[or]_b$ 的比值有关，考虑了吸附的有机物和液相中的有机物发生反应的情况。

将式（5-14）、式（5-15）和式（5-16）代入式（5-13），有：

$$r=K'(I)^n\frac{K_{O_2}[O_2]}{1+K_{O_2}[O_2]}\times\frac{K_{OH^-}[OH^-]^2}{1+K_{OH^-}[OH^-]+\sum K_iC_i+K_{or}[or]}\times\frac{[or]_s}{[or]_b}K_{or}[or] \tag{5-17}$$

一般来说，$K_{OH^-}[OH^-]\leqslant 1$，$\frac{[or]_s}{[or]_b}\approx 1$，同时在实际操作过程中，如使光强和 O_2 的量保持不变，则式（5-17）可写为：

$$r=K''\frac{K_{or}[OH^-]^2}{1+\sum K_iC_i+K_{or}[or]}[or] \tag{5-18}$$

也可以采取一定的实验措施使 $[OH^-]$ 保持恒定，再将 $[or]$ 改写为 C，K_{or} 改写为 K_a，因此有：

$$r=K_r\frac{K_aC}{1+\sum K_iC_i+K_aC} \tag{5-19}$$

如果只考虑初始浓度分析，则 $\sum K_iC_i=0$，$C=C_0$，式（5-19）可以简化为：

$$r=-\frac{dC}{dt}\Big|_{t=0}=K_r\frac{K_aC_0}{1+K_aC_0} \tag{5-20}$$

式中，C_0 为有机物初始浓度。这就是研究光催化反应动力学常用的 L-H 方程，本方程是建立在界面吸附基础上的，并忽略了中间产物的影响。

整理得：

$$\frac{1}{r_0}=\frac{1}{K_rK_a}\times\frac{1}{C_0}+\frac{1}{K_r} \tag{5-21}$$

式（5-21）是 L-H 方程的另外一种形式，r_0 与 C_0 呈线性关系。但是，在光催化降解有机物反应中，很难获得初始反应速率 r_0 的准确数值，采用一般的动力学方法测得的数值相差往往较大，各实验室之间获得的数据也难以比较。

同时，对式（5-19）积分，有：

$$t=\frac{1+\sum K_iC_i}{K_rK_b}\left[\ln\frac{C_0}{C}+\frac{K_a(C_0-C)}{1+\sum K_iC_i}\right] \tag{5-22}$$

设降解反应的半衰期为 $t_{1/2}$，当 $t=t_{1/2}$ 时，式（5-22）可写为：

$$t_{1/2}=\frac{C_0}{2K_r}+\frac{\ln 2}{K_rK_a}+\frac{\ln 2\sum K_iC_i}{K_rC_a} \tag{5-23}$$

如果反应物的浓度较低，中间产物快速离开催化剂表面，其可以忽略，则有：

$$t_{1/2}=\frac{C_0}{2K_r}+\frac{\ln 2}{K_rK_a} \tag{5-24}$$

由式（5-24）知，$t_{1/2}$ 与 C_0 之间也存在线性关系。同初始速率

相比，半衰期的测定比较容易一些，实验结果的重现性也要好一些。

三、吸附对光催化反应动力学方程式的影响

吸附在光催化反应降解动力学方程式中也有所体现，吸附平衡常数 K_a 的大小对方程的形式有明显的影响。式（5-19）中，如果 K_a 的数值较小，并引起 K_a 同 C_0 的乘积也较小，同 1 相比可以忽略，在这种弱吸附条件下，对式（5-19）积分，则得到一级反应方程式：

$$\ln \frac{C_0}{C} = K_r K_a t \tag{5-25}$$

$\ln \frac{C_0}{C}$ 同时间 t 呈线性关系。这种一级反应在文献报道中比较常见。

如果 K_a 的数值较大，并引起 K_a 同 C_0 的乘积也较大，同 1 相比远大于 1，则 1 可以忽略，在这种强吸附条件下，对式（5-19）积分，则得到零级反应方程式：

$$C = -K_r t \tag{5-26}$$

如果 K_a 的数值较大，并引起 K_a 同 C_0 的乘积也较大，同 1 相比相差不大，不能忽略，在这种中等吸附条件下，对式（5-19）积分，则得到的方程介于零级和一级之间：

$$\ln \frac{C_0}{C} + K_a (C_0 - C) = K_r K_a t \tag{5-27}$$

$\ln \frac{C_0}{C} + K_a (C_0 - C)$ 与反应时间 t 呈线性关系。

从式（5-25）中可以看出，反应速率常数（$K_r K_a$）由两部分组成，其中 K_r 表示光催化表面反应的速率常数，主要决定于光强和催化剂材料本身的性质，K_a 表示吸附平衡常数，主要决定于有机物在催化剂表面的吸附强度。吸附平衡常数越大，有机物降解反应越快。从式（5-26）中可以看出，当有机物在催化剂表面为强烈吸附时，吸附平衡常数的变化对有机物降解没有影响。从式(5-27)中可以看出，当有机物在催化剂表面为中等强度的吸附时，吸附平

衡常数越大，有机物降解反应越快。当有机物在催化剂表面为强烈吸附时，吸附平衡常数的变化对有机物降解为什么没有影响呢？一种比较容易理解的解释为，当有机物吸附比较强烈时，吸附速率也比较快，吸附步骤不是光催化多相反应的速率控制步骤，所以，吸附平衡常数的变化对有机物的降解反应（表面反应）没有影响。这种情况下，不能通过加快有机物吸附速率来提高整个光催化反应的速率。

从上面的分析可以看出，在研究有机物降解反应的动力学之前，特别是要运用 L-H 的一级反应动力学方程式描述降解动力学反应之前，有必要搞清有机物在催化剂表面上的吸附行为。一般的研究方法是通过有机物的吸附等温线来获得吸附平衡常数值。例如，在研究二氧化钛中空微球新型光催化剂降解水杨酸（SA）时，发现一级反应动力学方程不能很满意地描述其降解规律，见图 5-20。同时，研究了 SA 在二氧化钛中空微球上吸附等温线，见图 5-21，发现其吸附行为符合 Langmuir 等温吸附模型。计算结果表明，SA 在二氧化钛中空微球表面上的吸附平衡常数值为 $1.43\times10^{4}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$。因此，可以采用式（5-27）来描述 SA 的光催化降解反应动力学。如图 5-22 所示，$\ln\dfrac{C_0}{C}+K_a(C_0-C)$ 与反应时间 t 呈很好的线性关系。

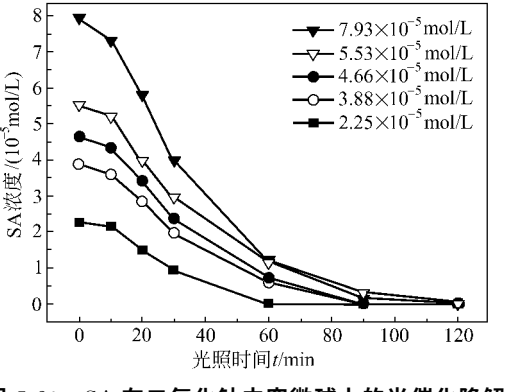


图 5-20　SA 在二氧化钛中空微球上的光催化降解

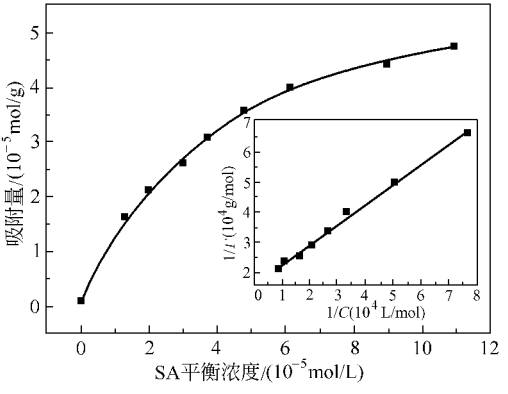


图 5-21　SA 在二氧化钛中空微球表面上的吸附等温线

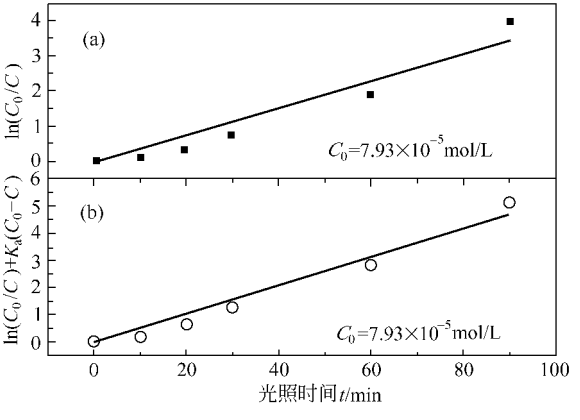


图 5-22　SA 在二氧化钛中空微球上的光催化降解动力学

(a) 中直线由方程 (6) 拟合，拟合相关系数为 0.9759，散点为实验数据点；(b) 中直线由方程 (8) 拟合，拟合相关系数为 0.9914，散点为实验数据点；C_0 为有机物的初始浓度

参　考　文　献

1　Martin Andersson et al. Chem Mater，2005，17 (6)：1409～1415

2　Maurizio Addamo et al. J Phys Chem B，2004，108 (10)：3303～3310

3 Li X Z, Li F B. Environ Sci Technol, 2001, 35 (11): 2381～2387
4 Li X Z et al. J Photochem & Photobio A: Chem, 2001, 141 (2～3): 209～217
5 Martin Andersson et al. Chem Mater, 2005, 17 (6): 1409～1415
6 Kim S Finnie et al. Langmuir, 2001, 17 (3): 816～820
7 Ioannis K Konstantinou, Vasilios A Sakkas, Triantafyllos A Albanis. Water Research, 2002, 36: 2733～2742
8 Christel Jaussaud. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 130 (2～3): 157～162

第六章　光生电子的传输与捕获

近年来，有关 TiO_2 光催化降解有机污染物的研究引起了人们的极大关注。在光催化反应中，必须用大于 TiO_2（锐钛型）禁带宽度能量（3.2eV）的光源激发才能产生电子-空穴对，并进一步采用其他手段使电子和空穴分离才能达到光（电）催化的目的。因此，电子和空穴的分离成为光催化反应中的主导因素。另一方面，电子和空穴对的简单重组是导致较低光催化效率的主要原因。

光生载流子的迁移、捕获、复合之间的相互竞争决定了 TiO_2 光催化的量子效率。设计复合 TiO_2 光催化剂体系的目的即调整半导体纳米粒子的光电化学性质及吸附性能。光生电子和空穴产生后会在 TiO_2 催化剂内发生定向迁移。迁移的动力来自于浓差扩散和微电场作用。TiO_2 光催化反应过程包括光生电荷、电荷迁移、电荷在颗粒表面反应和溶液体相反应 4 个顺序相接并相互影响的步骤。作为中间过程，电荷迁移涉及电荷迁移率、电荷浓度、电荷复合等多种因素，已有的研究证明贵金属担载对这些因素均产生影响[1~4]。在 TiO_2 光催化体系中引入贵金属，则贵金属作为光生电子（e^-）的接收器，可提高复合系统界面的载流子输运，光生电子在金属表面积累，而空穴（h^+）则留在 TiO_2 表面[5,6]。贵金属担载需要考虑合适的金属种类和担载量，金属种类和担载量的微小差异会造成改性后材料光催化性能的极大变化，甚至失去光催化活性。本章主要介绍了光催化剂 TiO_2 表面纳米 Ag 的担载对其界面光生电子传输与捕获的影响。

第一节　制备方法对 Ag/TiO_2 光催化活性的影响

在催化剂的应用过程中，催化剂的工艺制备条件、助剂的选择和加入次序、预处理条件等都通过影响催化剂的结构、活性组分的

作用状态而影响催化剂的活性。研究表明，在催化剂的制备过程中，催化剂的活性好坏不仅与催化剂的制备方式有关，更重要的是催化剂的还原方法。因此，适宜的还原方法是决定催化剂性能的重要因素[7,8]。

对于金属-半导体氧化物复合体系，因其接触界面的特殊结构、化学及电子特性，沉积贵金属的晶核形成及生长过程决定了催化剂在反应中的催化行为。因此在决定贵金属-TiO_2 光催化剂活性的影响因素中，制备方法至关重要。对于 Au-TiO_2、Pt-TiO_2 光催化水解制氢体系，催化剂的制备方法对活性影响的次序为：光化学还原法 ＞ 沉积-共沉淀法＞浸渍法＞简单混合法。

一、Ag/TiO_2 光催化剂的制备

1. 光催化还原法

将 5.0g TiO_2（北京益利，100% 锐钛矿相，粒径 0.5～1.0μm，比表面积 10.5m^2/g）加入到相应适量 0.2mol/L $AgNO_3$ 溶液中，磁力搅拌下吸附 1h，以 8W 低压汞灯（大连益群灯泡厂，主波长 253.7nm）照射 90min，再以蒸馏水洗涤，除去未反应 Ag^+，将所得样品于 95℃ 恒温干燥 16h，然后研磨至相应粒度。Ag 担载量的测量采用 X 射线荧光法。

2. H_2 还原法

将 5.0g TiO_2 加入到相应适量 0.2mol/L $AgNO_3$ 溶液中，所对应的 Ag 担载量分别为 0.5%、1.0%、2.0%（质量分数），磁力搅拌下吸附 2h，然后于 108℃恒温干燥 12h，研细，置于管式还原装置中，通入 H_2，于室温下以 5.0℃/min 升至 400℃，恒温 2h，自然冷却至室温，停止 H_2 通入，取出待用。空白催化剂除不加 $AgNO_3$ 外，经上述相同条件处理。

3. 肼还原法

将 5.0g TiO_2 加入到相应适量 0.2mol/L $AgNO_3$ 溶液中，所对应的 Ag 担载量分别为 0.5%、1.0%、2.0%（质量分数），磁力搅拌下吸附 6h，然后加入过量水合肼，磁力搅拌下进行还原反应，

反应 30min 后将催化剂彻底水洗，以除去未反应的肼，将所得催化剂 95℃恒温干燥 16h，然后研细待用。

二、催化剂活性

催化活性测试在石英夹套式反应器中进行，石英管内置 8W 低压汞灯（大连益群灯泡厂，主波长 253.7nm）为光源，反应器容积 250.0mL，外层以铝箔包覆，以避免紫外光透射造成能量损失，反应温度为 27.0℃±0.1℃。在光催化反应开始前，避光磁力搅拌 30min，以使 100.0mg/L 苯酚水溶液在光催化剂表面达到吸附平衡。以 80.0mL/min 速度通入空气，起到补充溶解氧及搅拌作用。每隔 20min 取样一次，离心分离，取上层清液用 Varian 50 紫外-可见分光光度计于 270nm 处测量吸光度，根据朗伯-比尔定律计算苯酚浓度。

苯酚的直接光解试验结果如图 6-1 所示。由图中可以看出，270nm 处吸光度增大，说明光解反应主要形成聚合物。在相同实验条件而无紫外照射的空白吸附试验表明，苯酚吸光度不发生变化。因此，可以认为在随后进行的光催化反应实验中，苯酚溶液 270nm 吸光度的改变是光催化降解的结果。图 6-2 为 TiO_2 对苯酚

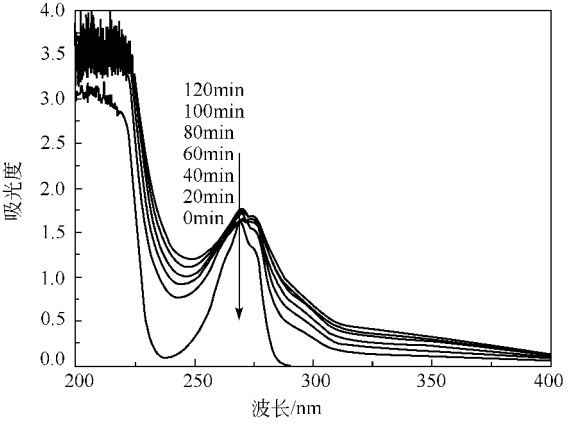


图 6-1　苯酚的直接光解实验

光催化降解过程中的吸光度变化。

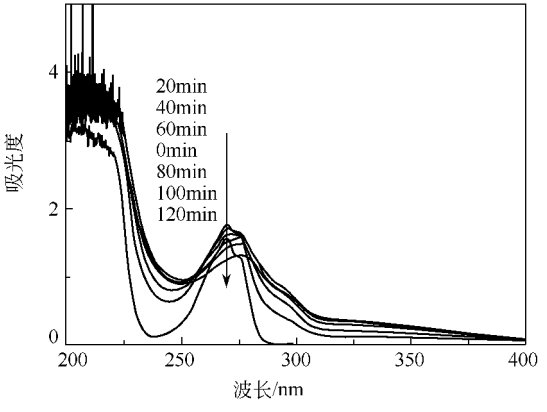


图 6-2　苯酚在 TiO_2 上光催化降解

光催化反应过程中同时发生两种反应：直接光解和光催化降解，直接光解反应造成苯酚溶液的吸光度增大，而光催化降解反应则使溶液 270nm 的吸光度降低。由图 6-2 可以看出，由于模型化合物浓度较高，在苯酚光催化降解反应中，初始 60min 内以光解作用为主，270nm 处吸光度增大，60min 后则以光催化降解作用为主，苯酚的浓度逐渐下降。至 120min 反应结束为止，18.1%的苯酚发生光催化降解。

1. 光化学还原法 Ag/TiO_2 的光催化活性

Ag 的担载对 TiO_2 光催化活性产生较大影响。图 6-3 为 Ag/TiO_2（Ag 1.0%，质量分数）对苯酚光催化降解的吸光度变化。由图中可以看出，Ag 的担载可以大幅度提高 TiO_2 的光催化活性，苯酚 2h 的降解率由未改性时的 18.1%提高到 54.2%。Ag 的担载量存在最佳值，苯酚去除率随 Ag 担载量变化如图 6-4 所示。随着 Ag 担载量的增加，TiO_2 活性逐渐增强，在担载量为 1.0%（质量分数）时达最大值，与未改性 TiO_2 为催化剂过程相比，活性提高 3 倍。当 Ag 担载量继续增加时，TiO_2 活性逐渐降低，担载量为

2.3%（质量分数）时反应活性低于未改性 TiO_2。

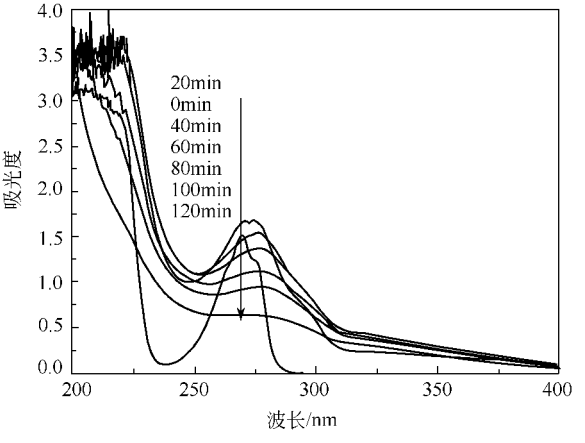


图 6-3　苯酚在光化学还原法制备 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）上的光催化降解

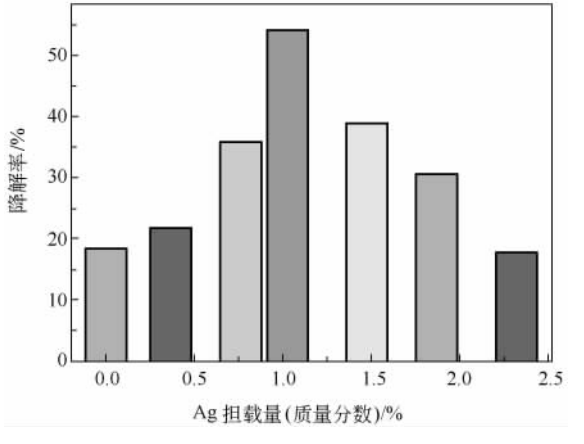


图 6-4　苯酚 2h 降解率随 Ag 担载量的变化（光化学还原法）

2. 氢气还原法 Ag/TiO_2 的光催化活性

图 6-5 为氢气还原得到的 Ag/TiO_2（Ag 1.0%，质量分数）对苯酚的光催化降解结果。可以看出，Ag 担载后 TiO_2 的活性有很

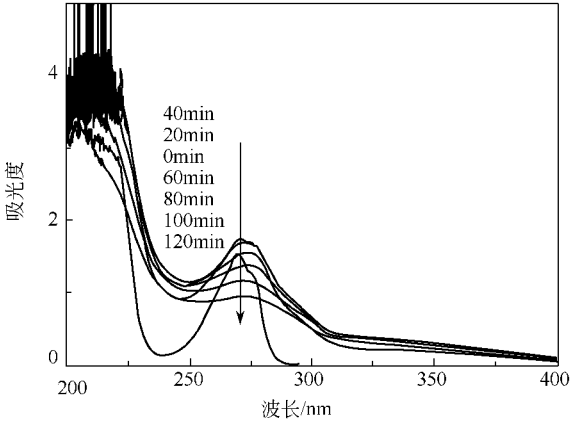


图 6-5　苯酚在氢气还原法制备 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）上的光催化降解

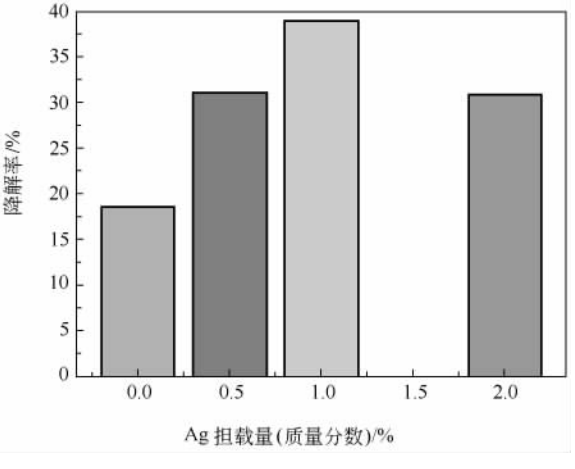


图 6-6　苯酚 2h 降解率随 Ag 担载量的变化（氢气还原法）

大提高，在直接光解与光催化的竞争反应中，光催化的主导作用由未改性的 60min **降为** 40min，**反应** 2h **后对苯酚的光催化去除率为** 38.0%。**图** 6-6 **为苯酚去除率随** Ag **担载量的变化。可以看出，氢**

还原 Ag/TiO_2 同样存在最佳 Ag 担载量，在 1.0%（质量分数）左右活性达最大值。其活性随 Ag 担载量的变化规律与光化学还原法制备 Ag/TiO_2 相似。另外还可看出，该法得到的催化剂活性低于光化学还原法。

3. 肼还原法 Ag/TiO_2 的光催化活性

水合肼又名水合联氨，无色发烟强碱性液体，与氧化剂接触会自燃自爆，具强侵蚀性，毒性较大，是一种高效还原剂。图 6-7 为水合肼还原制得 Ag 的担载量为 1.0%（质量分数）的 Ag/TiO_2 对苯酚的光催化降解结果。图 6-8 为 Ag/TiO_2 光催化活性随 Ag 担载量的变化规律。可以看出，与 TiO_2 相比，该法合成 Ag/TiO_2 具备较高催化活性，其最佳 Ag 担载量仍在 1.0%（质量分数）左右，反应 2h 对苯酚的去除率达 41.4%。

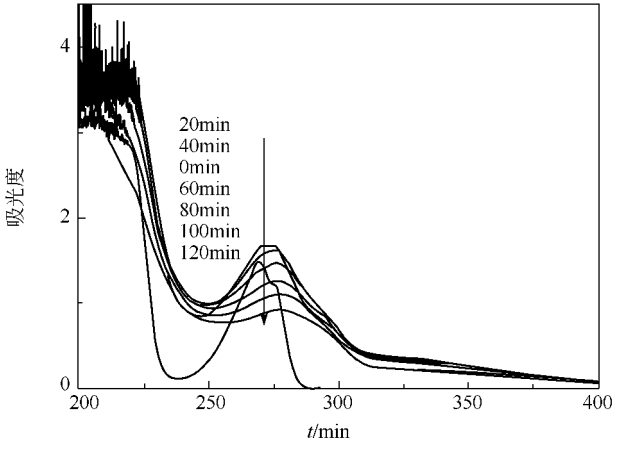


图 6-7　苯酚在肼还原法制备 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）上的光催化降解

比较以上三种还原方式所得光催化剂活性，在相同 Ag 担载量情况下，采用光化学还原法制得 Ag/TiO_2 光催化剂具有最高催化活性。另外，与另两种还原方法相比，光催化还原法操作简单，反应条件温和。在以后的研究中，Ag/TiO_2 均采用光化学还原法制

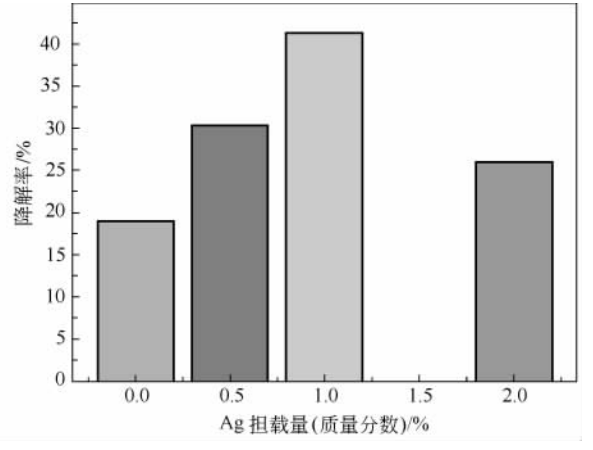


图 6-8　苯酚 2h 降解率随 Ag 担载量的变化（肼还原法）

备。合成方法导致催化剂的活性差异有待进一步研究。

在 TiO_2 表面担载适量金属 Ag，可以提高 TiO_2 的光催化活性，Ag 的最佳担载量在 1.0%（质量分数）左右。对于以光化学还原法、氢气还原法和水合肼还原法三种还原方式所得催化剂，在相同 Ag 担载量情况下，采用光化学还原法制得 Ag/TiO_2 光催化剂具有最高光催化氧化活性。其活性差异的主要原因在于 Ag 的分布与存在形式。与其他两种还原方式相比，光催化还原法还具有操作简单，反应条件温和的优点，是一种适宜的 Ag/TiO_2 改性光催化剂制备方法。

第二节　Ag 担载量变化对 TiO_2 光催化活性的影响机理

一、Ag 担载量变化对 TiO_2 光催化活性的影响

在相同 Ag 担载量情况下，采用光化学还原法制得 Ag/TiO_2 光催化剂具有最高光催化氧化活性。Ag 的担载量对 TiO_2 光催化活性有较大影响。以光化学还原法制得 Ag/TiO_2 为光催化剂，反应 2h 后苯酚去除率随 Ag 担载量变化如图 6-9 所示。随着 Ag 担载量的增加，TiO_2 活性逐渐增强，在担载量为 1.0%（质量分数）

时达最大值，苯酚去除率为 54.2%，与未改性 TiO_2 为催化剂相比，活性提高 3 倍。当 Ag 担载量继续增加时，TiO_2 活性逐渐降低，担载量为 2.3%（质量分数）时反应活性低于未改性 TiO_2。

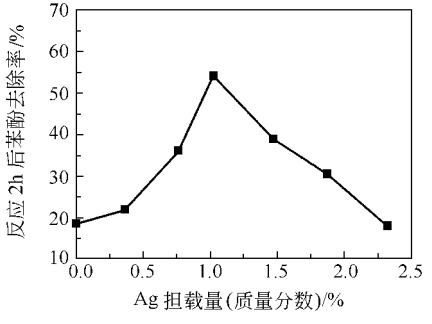


图 6-9　不同 Ag 担载量 TiO_2 对苯酚的 2h 去除率的关系

TiO_2 及 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）对苯酚的吸附等温线如图 6-10 所示。BET 比表面积测试结果表明，随 Ag 担载量增加，催化剂比表面积略有下降。与 TiO_2（$S_{BET}=10.5m^2/g$）相比，Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）（$S_{BET}=9.6m^2/g$）比表面积略有下降情况，对苯酚吸附量二者几乎相同。可以看出载 Ag 催化剂活性的改变主要不是吸附性能的改变，可能是因为 Ag 的担载改变了催化剂表面电荷状态所致。

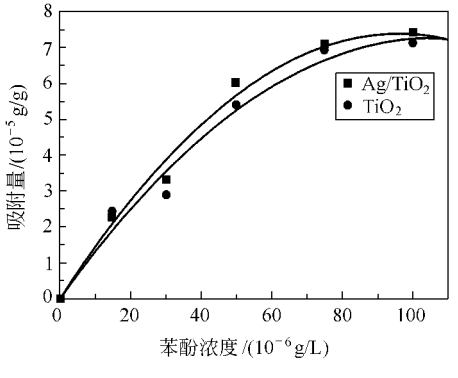


图 6-10　TiO_2 及 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）对苯酚的吸附等温线

二、TiO_2 表面 Ag 分布与形貌

Ag/TiO_2 的透射电镜观测表明，Ag 在催化剂 TiO_2 表面形成纳米团簇，随 Ag 担载量增加，Ag 团簇尺寸增大。图 6-11 为 TiO_2 表面 Ag 团簇的形成及成长过程。在 Ag 担载量为 0.36%（质量分数）时，可以看到 TiO_2 表面已有 Ag 团簇出现［见图 6-11（b)］，至 Ag 担载量为 0.76%（质量分数）时，可以看到明显的 Ag 团簇分布，其数量和尺寸均有所增加［见图 6-11（c)］，当 Ag 担载量为 1.0%（质量分数）时，纳米团簇粒径已达 6～10nm［见图 6-11(d)］，随着 Ag 担载量增加，除出现小颗粒微晶外，还出现较大金属微晶，它们形状各异，至 Ag 担载量为 2.3%（质量分数）时，已出现粒径为 20～25nm 的团簇［见图 6-11（f)］。Ag 团簇生长的可能反应式如下：

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow e^- + p^+ \tag{6-1}$$

$$Ag^+_{(ads)} + e^- \longrightarrow Ag \tag{6-2}$$

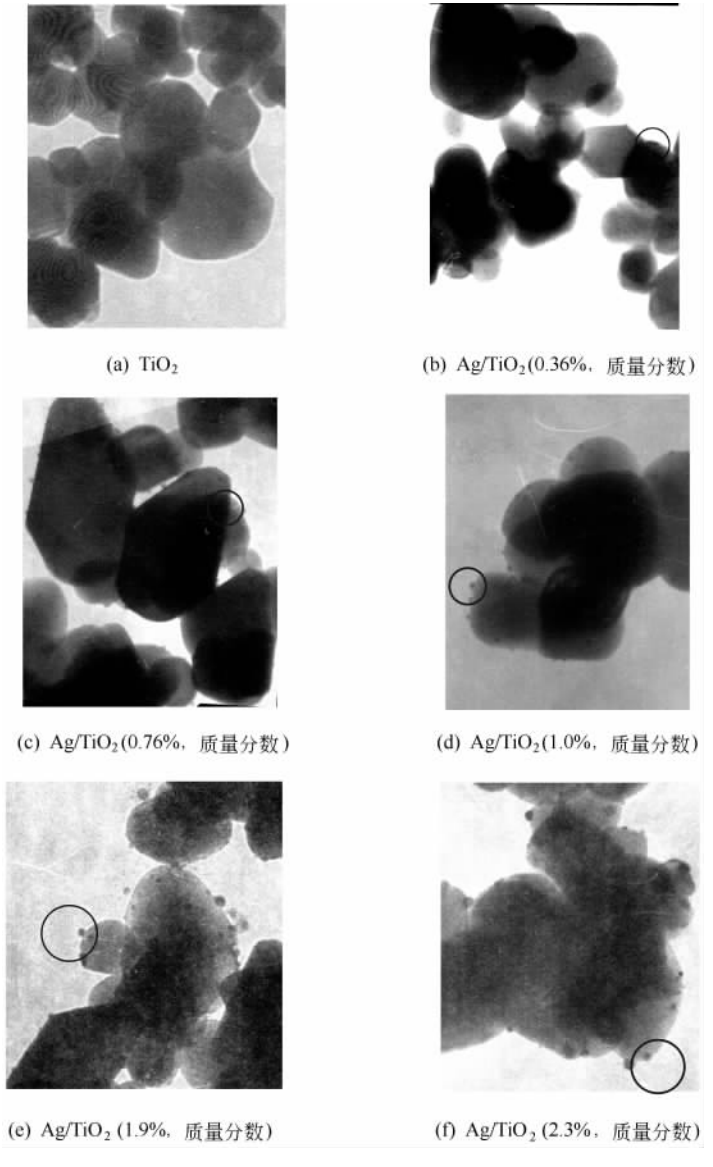
$$mAg \longrightarrow Ag_m \tag{6-3}$$

$$Ag + Ag^+ \longrightarrow Ag_2^+ \xrightarrow{+e^-} Ag_2 + Ag^+ \longrightarrow Ag_3^+ \xrightarrow{+e^-} Ag_3 \longrightarrow \cdots Ag_m \tag{6-4}$$

三、Ag/TiO_2 的光谱特征

对于 TiO_2 光催化剂，只有在受到等于或大于其价带能的光子激发时，才能发生电子跃迁，生成活性物种。漫反射光谱（DRS）是检测半导体光催化剂光谱特征的有效手段。半导体材料最基本的光吸收是从能带到能带或到激发态的吸收，也就是一个电子从价带到导带上的跃迁，基本吸收最显著的特点就是吸收系数的快速上升，并可据此来确定半导体的能隙，即可根据“吸收边”来估计能隙的大小，而能隙的大小与晶型密切相关。

图 6-12 为不同 Ag 担载量 TiO_2 光催化剂的漫反射光谱。由图中可以看出，随着 Ag 担载量的增加，催化剂在可见光部分反射减弱，吸收增强。由漫反射光谱的拐点可以看出，Ag 的担载对 TiO_2 光吸收阈值影响不大，而且不同 Ag 担载量催化剂在 253.7nm 波



(a) TiO_2　(b) Ag/TiO_2(0.36%，质量分数)

(c) Ag/TiO_2(0.76%，质量分数)　(d) Ag/TiO_2(1.0%，质量分数)

(e) Ag/TiO_2 (1.9%，质量分数)　(f) Ag/TiO_2 (2.3%，质量分数)

图 6-11　TiO_2 **及** Ag/TiO_2 **透射电镜图**

长下光谱性质相同。由此也可以说明，Ag 担载后催化剂的紫外光谱性质基本没有发生改变。

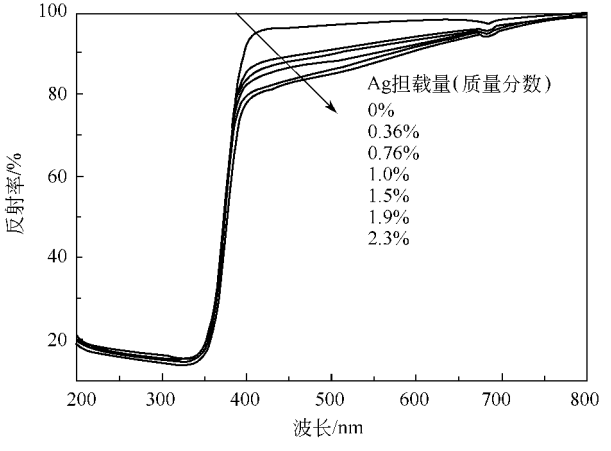


图 6-12　Ag/TiO_2 的紫外-可见漫反射（DRS）光谱

四、Ag 担载量变化影响 TiO_2 催化活性的机理

由图 6-9 看出，Ag 的担载量超过最佳值后，随担载量增加，催化剂活性逐渐下降。由催化剂的 TEM 图可以看出，Ag 担载量的增加导致 TiO_2 表面 Ag 纳米团簇粒径增大。

TiO_2 表面 Ag 的作用在于作为光生电子接收器，加速电子向 O_2 传递速率，降低 e^--h^+ 在 TiO_2 体相内的复合概率。随着 Ag 担载量的不同，催化剂的活性变化可能主要因 Ag 纳米团簇大小改变，从而改变 Ag 簇能级结构所致。TiO_2、气相氧分子、Ag 相对真空能级结构位置如图 6-13 所示。

体相 Ag 的功函数为 $-4.64eV$[9]，在 TiO_2 的价带 $-7.60eV$ 与导带 $-4.40eV$ 之间[10,11]，从能级位置看，它既可捕获 e^-，又能捕获 h^+，成为 e^--h^+ 复合中心。单个 Ag 原子的电子亲和势为 $-1.30eV$[12]，在 TiO_2 导带能级以上，所以 TiO_2 导带 e^- 不能向单个 Ag 原子迁移。气相氧分子的电子亲和势为 $-0.45eV$，由此可知，体相 Ag 乃至单个 Ag 原子均不能将 e^- 传递给气相氧分子以形

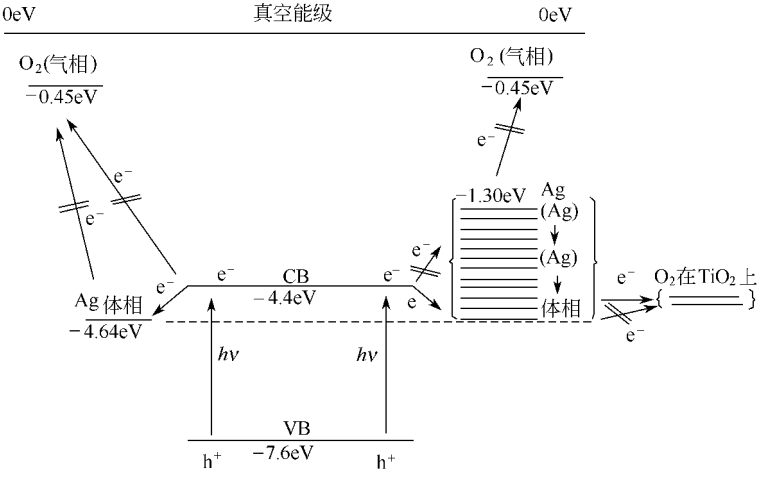


图 6-13　Ag/TiO_2 界面电子迁移机理（↟ 表示不能）

成 O_2^-·。O_2^-·的形成应该是 e^- 向溶液中溶解氧传递形成的，而且 e^- 本身不可能在溶液中长距离传输[13]，因此溶解氧应以分子状态吸附于催化剂表面。

因为体相 Ag 不能有效加速 O_2^-·的形成，因此吸附于 Ag/TiO_2 光催化剂上氧分子（O_2 在 Ag 或 TiO_2 上）的单电子亲和势必定高于体相 Ag 的功函数 −4.64 eV，并在 TiO_2 导带位置以下。能够有效接受 TiO_2 导带光生电子的 Ag 簇，其能级位置必须在 TiO_2 导带位置 −4.40 eV 以下。Ag 簇的能级位置与其所形成簇大小密切相关。其能级变化从 $n=1$ 时的 −1.30eV 一直到体相（$n=\infty$）的 −4.64eV 之间[14]。随着 n 的增加，簇尺寸增大，当增大到一定程度时，其能级位置逐渐下降并开始有效接受光生电子，同时向 TiO_2 上的吸附 O_2 传递，增加活性物种 O_2^-·的产率，有效降低 e^--h^+ 在 TiO_2 体内复合，催化剂活性增加。结合图 6-11 可以看出，当 Ag 的担载量较少（0.36%，质量分数）时，即已经形成能级在 TiO_2 导带位置以下的 Ag 簇，但由于其 n 值较小，其能级位置接近 TiO_2 导带，TiO_2 导带向其传递 e^- 能量有限，因此尽管其

活性相对 TiO_2 有一定提高，但提高幅度不大。随着 n 逐渐增大，其能级位置逐渐下降，TiO_2 导带光生电子向 Ag 传递能力增强，其活性逐渐提高。但当 n 增加到一定程度时（对应 Ag 担载量 1.0%，质量分数），其能级位置与吸附在 Ag/TiO_2 光催化剂上氧分子的单电子亲和势相同，光催化活性达到最大值。当 n 继续增加，$(Ag)_n$ 低于 O_2（O_2 在 Ag 或 TiO_2 上）能级时，尽管其还能继续作为 e^- 接受器，但不能将 e^- 向 O_2 传递，造成 $O_2^-\cdot$ 数量逐步减少，其本身接受 h^+ 能力逐渐增强，进而逐渐成为 e^--h^+ 的复合中心，从而导致其活性逐渐下降甚至低于 TiO_2。

Ag 作用效果与担载量的关系可以用下式解释：

$$e_{cb}^- + Ag_m \longrightarrow Ag_m^- \tag{6-5}$$

$$Ag_m^- + O_2(\text{在 } Ag/TiO_2 \text{ 上}) \longrightarrow Ag_m + O_2^-\cdot \tag{6-6}$$

对于 n 较大时，金属簇的尺寸增大，Ag 簇的功函数接近于体相 Ag，式（6-7）与式（6-6）发生竞争反应，Ag 成为复合中心。

$$Ag_m^- + h^+ \longrightarrow Ag_m \tag{6-7}$$

光催化剂 TiO_2 表面担载适量金属 Ag 可以大幅度提高光催化剂活性，Ag 的担载量存在最佳值。TEM 观测表明，Ag 在催化剂 TiO_2 表面形成纳米团簇，随 Ag 担载量增加，Ag 团簇尺寸增大。Ag 团簇的大小影响其能级结构，进而影响其接受光生电子及向 O_2 传递电子的能力，电子接收、传递能力的差异是 Ag 担载量变化对 Ag/TiO_2 光催化剂活性影响的主要原因。

第三节　Ag 担载对 TiO_2 界面光生电子传输与捕获的影响[15]

Ag/TiO_2 催化剂活性的改变不是因吸附性能改变造成的，可能是因为 Ag 的担载改变了催化剂表面电荷状态所致。

一、电子顺磁共振测试

在光催化反应过程中，光辐射条件下 TiO_2 产生的电子和空穴在其表面捕获，生成顺磁性自由基，这些自由基与 TiO_2 表面的反

应物分子作用，诱发光催化反应。EPR 技术已被用来成功检测 TiO_2 表面的光生自由基。图 6-14 为 TiO_2 的紫外照射前后 EPR 谱图及二者差谱。谱图主要出现两个信号，分别标记为 A、B，它们主峰的特征 g 值分别为 $g_A=2.026$ 及 $g_B=1.965$。

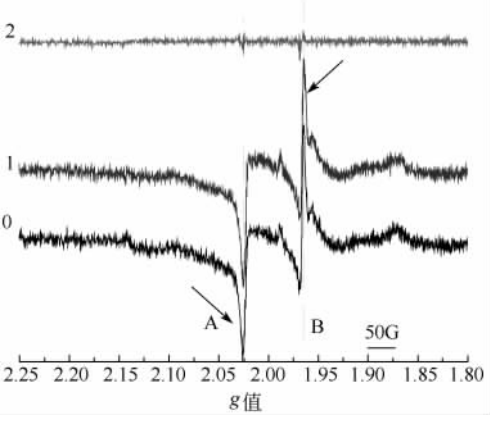


图 6-14　TiO_2 电子顺磁共振谱

0—紫外辐射前；1—紫外辐射后；2—0,1 差谱

Yasuhiro 等对不同温度下热处理的 TiO_2 进行 EPR 分析表明，在 O_2 存在下，光照后 TiO_2 表面产生超氧离子自由基 $O_2^-\cdot$ [16]。Masakazu 研究也证实了这一点，其观测到的 TiO_2 表面上 $O_2^-\cdot$ 信号主峰 g 值为 2.025[17]，Howe 等的 EPR 实验结果与 Masakazu 基本相同[18]。信号 A 的 $g=2.026$，其峰形特征与文献报道的 $O_2^-\cdot$ 很好符合。本实验是在空气气氛中、有氧条件下进行的，因此该峰归属为 TiO_2 表面生成的 $O_2^-\cdot$。

TiO_2 俘获光生电子生成 Ti^{3+} 的 g 值在 2.0 以下[12]。谱图中的信号 B 的主峰 g 值为 1.965，结合本文的实验条件，应归属于 Ti^{3+}。Ti^{3+} 分为两种：体相内部 Ti^{3+} 及表相 Ti^{3+}。体相内部 Ti^{3+} 形成于 TiO_2 颗粒体相内部非计量 Ti 原子，不参与表面反应，能够捕获光生空穴，成为电子-空穴复合中心。对于非纳米级大颗

粒 TiO_2，Ti^{3+} 主要形成于颗粒内部，作为光生-空穴的复合中心，降低了光催化剂的活性[19]。本文所用 TiO_2 颗粒较大（0.5～1.0μm，TEM 直接观测），在未改性情况下其活性较低，其 g 值（$g=1.965$）及峰形均与文献报道相近，信号 B 归属为 TiO_2 体相内部形成的 Ti^{3+}。

由图 6-14 可以看出，在可见光照射下，TiO_2 的表面产生 O_2^-·，并在体相内部产生 Ti^{3+}。在紫外辐射后，O_2^-·和体相内部 Ti^{3+} 的强度均有所增加。O_2^-·作为光生活性氧化物种，对有机物的光催化降解具有重要作用，但体相内部 Ti^{3+} 则俘获光生空穴，降低光催化活性。由此也解释了未改性 TiO_2 活性较低的原因。

图 6-15 为 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）紫外照射前后 EPR 谱图及二者差谱。可以看出，Ag/TiO_2 在紫外光辐射下，除 TiO_2 的 EPR 信号外，谱图中又出现两个新的信号，其主峰 g 值分别为 C（$g_C=2.021$）及 D（$g_D=1.964$）。结合其他 Ag/TiO_2 EPR 谱图，信号 C 是与“Ag”有关的信息，只有 Ag 存在时才出现信号 C，其所在 g 值位置及峰形特征与金属表面 O_2^-·相似。R. B. Clarlkson 和 A. C. Cirillo 等报道的 Ag 表面吸附的 O_2^-·产生的

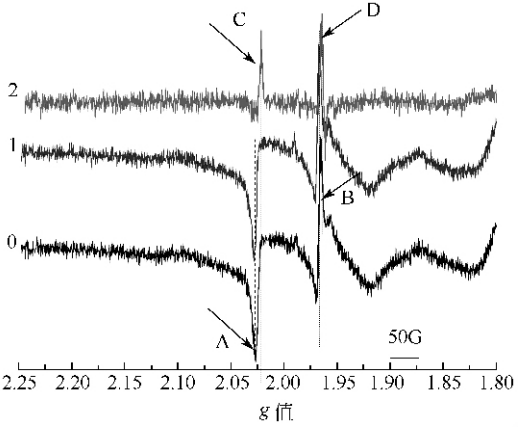


图 6-15 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）电子顺磁共振谱

0—紫外辐射前；1—紫外辐射后；2—0,1 差谱

EPR 信号 g 值为 2.021[20]。结合图 6-16 可以看出，光催化剂的活性与信号 C 的强度存在很好的对应关系，由此可以断定，信号 C 为光催化反应中的活性物种。鉴于此，信号 C 应归属为 Ag 表面的 O_2^-·。

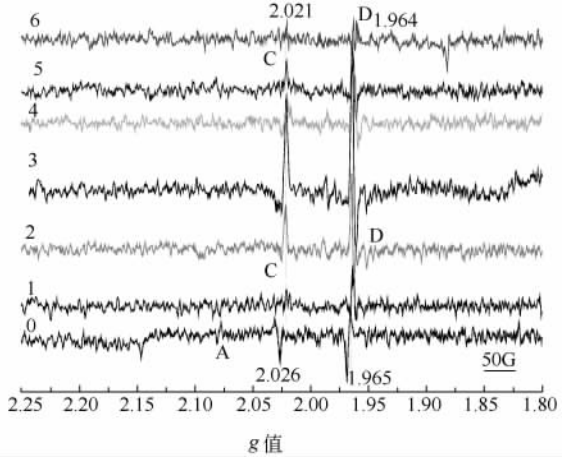


图 6-16　Ag/TiO_2 及 TiO_2 的 EPR 差谱

0—TiO_2；1—0.36%；2—0.76%；3—1.0%；4—1.5%；5—1.9%；6—2.3%

Ag 的功函数（Φ_{Ag}）高于 TiO_2 的功函数（Φ_T），当两种材料耦合在一起时，光生电子将由 TiO_2 向 Ag 流动，从而减少了光生电子在 TiO_2 体内俘获产生体相内部 Ti^{3+} 的概率。Yasuhiro 对经空气气氛中不同温度条件下热处理前后 TiO_2 纳米粉体在光照条件下的 EPR 研究表明，对于热处理温度高于 500℃的 TiO_2，由于粒子在煅烧过程中凝聚成较大颗粒，光生电子主要在 TiO_2 体相内部俘获生成 Ti^{3+}，其 g 值为 1.965。对于未处理 TiO_2 纳米粉体，光生电子除在 TiO_2 体相内部俘获生成 Ti^{3+} 外，还在 TiO_2 粉体表面俘获生成表相 Ti^{3+}，其 g 值与体相内部 Ti^{3+} 之差为 $\Delta g = 0.003$[14,15]。表相 Ti^{3+} 为光催化反应活性中心，溶液中 O_2 主要在 Ti^{3+} 部位产生吸附。表相和体相内部 Ti^{3+} 的 g 值的差异较小，尽

管仅由 g 值预测 Ti^{3+} 的位置较难，但二者表现出不同光催化反应活性。由图 6-17 可以看出，光催化剂的活性与信号 D 的强度变化趋势基本一致，说明信号 D 对光催化反应起促进作用。信号 D 与信号 B 的位置之差 $\Delta g=0.001$ 也与体相-表相 Ti^{3+} 相近。因此，信号 D 归属为 TiO_2 粉体表面产生的 Ti^{3+}。

在紫外辐射情况下，TiO_2 催化剂表面担载的 Ag 表面产生了光催化反应活性物种 $O_2^-\cdot$，光生电子在 TiO_2 体相内部捕获、复合概率降低，并在 TiO_2 表面生成 Ti^{3+}，表相 Ti^{3+} 是 O_2 在 TiO_2 表面吸附并产生 $O_2^-\cdot$ 活性反应中心。由此，也说明了适宜 Ag 担载量 Ag/TiO_2 活性较高的原因。

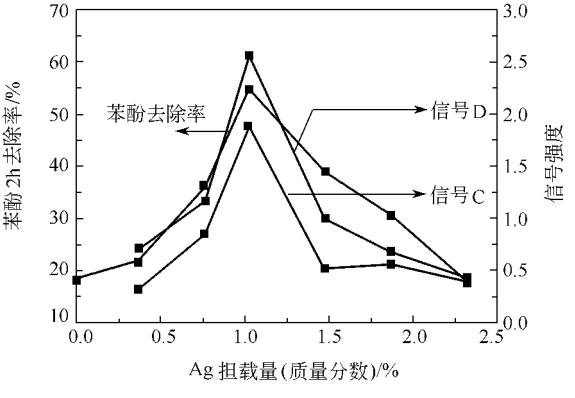


图 6-17　苯酚 2h 光催化去除率与 Ag/TiO_2（1.0%）光催化剂 EPR 信号 C、D 强度

二、无氧条件下 Ag/TiO_2 和 TiO_2 活性

根据 EPR 表征结果，适宜担载量的 Ag 提高了 TiO_2 光催化体系活性物种 $O_2^-\cdot$ 数量。O_2 不仅作为非常有效的导带光生电子捕获剂，根据式（1-1），氧分子对有机物完全光催化降解至关重要。

以 N_2 代替空气，在无氧条件下光催化测试结果表明，无论对于 TiO_2 还是 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数），对苯酚的光催化降解反应均以直接光解反应为主（见图 6-18）。

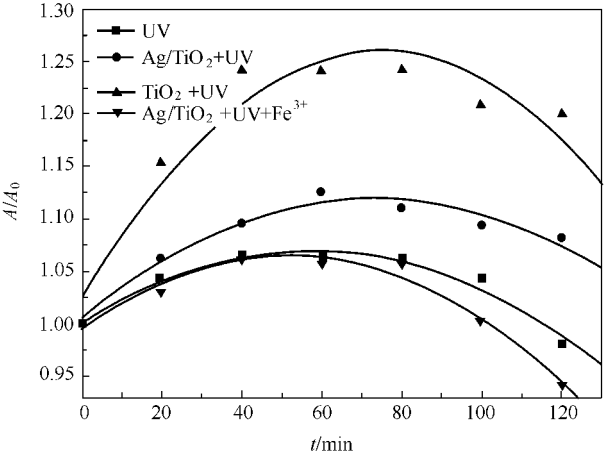


图 6-18　N_2 气氛及 Fe^{3+} 为电子受体时苯酚的光催化降解

光催化反应主要通过含氧活性物种的作用进行。这些物种包括 O_2^-·、OH·、H_2O_2 等。实验证明，O_2 的作用不仅仅是作为光生电子捕获剂，它所诱发的光催化活化反应是光催化反应的基础。Schwitzgebel 等认为 O_2^-· 通过下式促进光催化反应进行[21]。

$$R\cdot + O_2^-\cdot \longrightarrow R{-}O_2^-\cdot + H^+ \longleftrightarrow R{-}O_2H \qquad (6\text{-}8)$$

$$R{-}O_2H + h^+(\text{或 } OH\cdot) \rightarrow \rightarrow CO_2 \qquad (6\text{-}9)$$

电子受体的作用在光催化反应中至关重要，它决定了光催化反应效率、反应动力学和反应机制。25℃下水中饱和氧浓度为 2.4×10^{-4}mol/L，在通入 N_2 状态下，以高于溶解氧浓度近两个数量级 2.0×10^{-2}mol/L 的 $FeCl_3$ 作为电子受体对 100μL/L 苯酚水溶液光催化降解，苯酚 270nm 的特征吸收峰的吸光度值随反应时间的变化见图 6-18。很显然，光解作用在反应中起主导作用。由此说明，仅仅依靠光生空穴和羟基自由基，其对有机物的光催化降解能力远远低于光生空穴、羟基自由基和溶解氧的结合。从侧面证实了 O_2^-· 对光催化反应的重要作用。

三、氧气流量对 Ag/TiO_2 活性的影响

ERP 分析结果表明，在 TiO_2 表面沉积 Ag 可提高电子向氧气

的传递速率，减少光生电子在 TiO_2 体内复合。以 O_2 代替空气进行不同 O_2 流量下光催化降解试验，结果如图 6-19 所示。相同供气流量下，O_2 效果好于空气，在增加氧气流量情况下，Ag/TiO_2 光（1.0%，质量分数）催化降解苯酚速率明显加快。说明与 TiO_2 相比，Ag 上积累的光生电子流动性较强，可很快传递给溶液中或催化剂表面吸附的氧分子，生成更多活性含氧物种，这一结果与 Subramanian 等一致[22]。

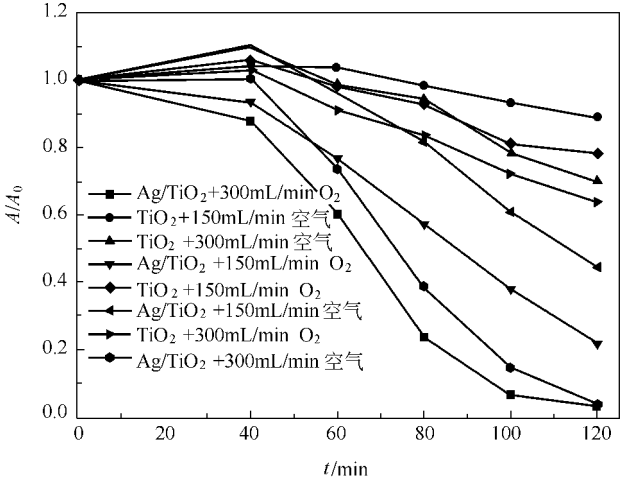


图 6-19　不同氧气及空气流速下苯酚的光催化降解

四、H_2O_2 对 TiO_2 和 Ag/TiO_2 光催化活性的影响

适宜浓度 H_2O_2 对光催化反应起促进作用。图 6-20 为 0.10mmol/L H_2O_2 对 TiO_2 和 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）光催化降解苯酚活性的影响。由图中可以看出，在相同实验条件下，H_2O_2 加入后 Ag/TiO_2 活性提高程度（32.8%）大于 TiO_2（25.6%）。

EPR 分析表明，适宜担载量 Ag 可增加活性物种超氧离子数量。H_2O_2 能与 $O_2^{-}\cdot$ 作用生成 $OH\cdot$；相对氧分子来说，H_2O_2 是一种更加优良的电子受体，与电子反应仅需能量 2.2eV，而电子被

氧捕获的过程需能量 3.0eV[18]。氧气流量实验表明，与体相 TiO_2 相比，Ag 表面积聚的光生电子具有较强流动性。因此相对 TiO_2 来说，Ag 表面积聚的光生电子更易与 H_2O_2 作用生成 OH·。

$$H_2O_2 + O_2^-\cdot \longrightarrow OH\cdot + OH^- + O_2 \quad (6\text{-}10)$$

$$H_2O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH\cdot \quad (6\text{-}11)$$

$$H_2O_2 + e^- \longrightarrow OH\cdot + OH^- \quad (6\text{-}12)$$

较多的 $O_2^-\cdot$ 及光生电子参与反应，是相同 H_2O_2 存在实验条件下 Ag/TiO_2 表现出较高活性的主要原因。

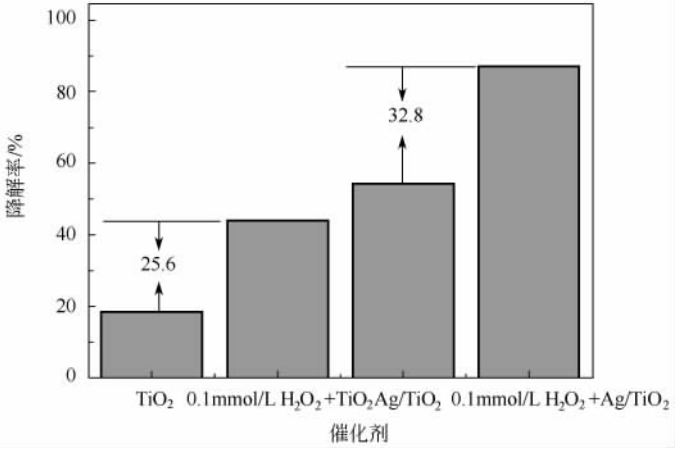


图 6-20　H_2O_2 对 TiO_2 和 Ag/TiO_2（1.0%，质量分数）光催化降解苯酚活性的影响

五、Ag 担载对 TiO_2 界面光生电子传输与捕获的影响

激发电子输运到 O_2 形成 $O_2^-\cdot$ 是半导体光催化氧化过程的速率限制步骤。无氧条件下光催化降解结果表明，O_2 对于有机物的完全矿化至关重要。由于 Ag 对光生电子的竞争捕获，当两种材料耦合在一起时，Ag 体现出吸电子效应，光生电子由 TiO_2 向 Ag 流动，并有效抑制了光生电子和光生空穴在 TiO_2 表面和体相内部的复合。EPR 表征数据和不同反应条件下光催化剂活性变化表明，

Ag 表面积聚的光生电子具有较强流动性，可迅速向 Ag 表面吸附的 O_2 分子传递，在 Ag 表面产生更多活性物种O_2^-·，实现氧化反应和还原反应的分离。另外，由于光生电子向 Ag 流动，其在 TiO_2 的体内捕获生成光生空穴复合中心——体相 Ti^{3+} 概率减少，与表面 Ti^{4+} 作用生成活性反应中心表相 Ti^{3+}，进而降低了 TiO_2 体相内部和表面光生电子-空穴复合概率，导致更多光生空穴参与反应。Ag 的作用机理如图 6-21 所示。

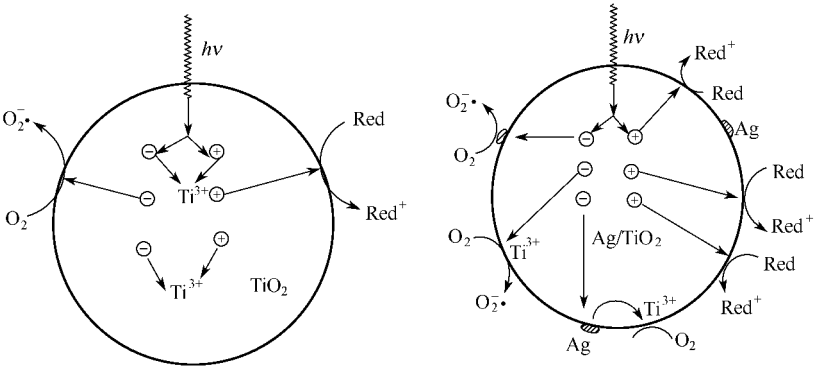


图 6-21　Ag 担载提高 TiO_2 光催化活性的作用机理

第四节　Ag/TiO_2 对 Cr（Ⅵ）的光催化还原[23]

光生电子和空穴迁移到晶体表面后，可以引起固体表面键态和电子分布的变化，也可以与吸附在固体表面的其他物质发生反应。

在不同催化剂体系中的 Cr^{6+} 离子的光催化还原研究表明，在无其他电子给体存在情况下，Cr^{6+} 离子可以从受光激发的半导体表面得到电子而被还原为 Cr^{3+}[24,25]。中性和酸性条件下，Cr^{6+} 光催化还原反应消耗质子，质子浓度对反应速率影响显著；在无 h^+ 或 OH· 清除剂情况下，该反应对应阳极过程为水的氧化，反应速率缓慢。Ag 表面积聚电子具有较强的流动性，适宜量的金属 Ag 担载可以大大提高 TiO_2 表面 O_2^-· 和表相 Ti^{3+} 数量[24]。在解决 Cr^{6+} 光催化还原质子缺乏、电子-空穴复合两个限制反应速率负效

应影响情况下，比较 TiO_2 和 Ag/TiO_2 对 Cr^{6+} 的光催化还原活性，在此基础上对 Ag 担载影响光催化剂 TiO_2 还原活性的机制进行分析。

一、Cr^{6+} 在 Ag/TiO_2 和 TiO_2 上的吸附

光催化反应属于表面反应，吸附能力直接影响光催化剂活性。底物在 TiO_2 光催化剂表面的预吸附对于加快光生载流子的迁移、捕获至关重要，Cr^{6+} 离子在 TiO_2 表面的吸附是其进行光催化还原的前提步骤[26]。图 6-22 是 TiO_2 和 Ag/TiO_2 对 Cr^{6+} 的吸附量随 pH 值的变化情况。可以看出，二者对 Cr^{6+} 的吸附能力几乎相同，TiO_2 吸附能力略高，但差别不大，且随 pH 的变化，TiO_2 和 Ag/TiO_2 对 Cr^{6+} 的吸附能力呈现相同的变化趋势。BET 测试结果表明，与原料 TiO_2 相比（$S_{BET}=10.5m^2$），银担载后，比表面积略有下降（$S_{BET}=9.6m^2$）。比表面积下降是 Ag/TiO_2 对 Cr^{6+} 的吸附能力发生改变的主要原因。

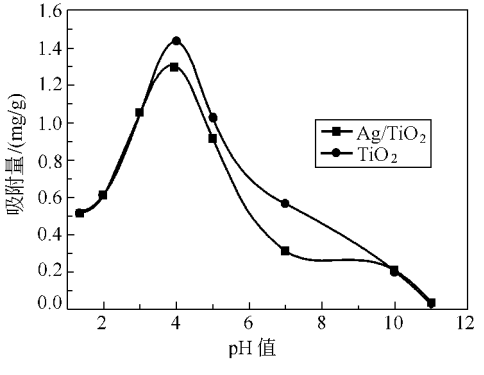


图 6-22　不同 pH 值下 Cr^{6+} 在 TiO_2 和 Ag/TiO_2 上的吸附量

二、pH 对 Cr^{6+} 光催化还原的影响

关于 O_2 对 Cr^{6+} 去除率的影响说法不一。O_2 分子与 Cr^{6+} 竞争光生电子，其存在降低反应速率[27~29]。但在以 ZnO[30,31] 或 TiO_2[5] 为催化剂光催化还原 Cr^{6+} 时也有报道认为 O_2 存在可促进

反应进行。Aguado 等认为 O_2 的还原态是 e^- 转移的中间产物，能促进 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+}[32]。为排除反应气氛可能带来的影响，反应在 N_2 气氛下进行。

空白试验结果如图 6-23 所示，虽然 Cr^{6+} 在紫外区表现出较强的特征吸收，但在无光催化剂存在，只有紫外光照射情况下，Cr^{6+} 离子不发生还原反应。

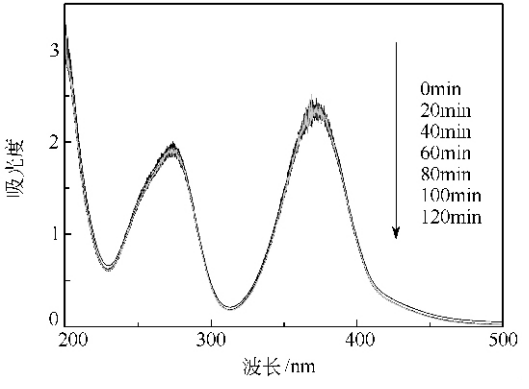


图 6-23　Cr^{6+} 水溶液的直接光解

对 Cr^{6+} 光催化还原反应动力学研究表明，在还原反应中，向反应体系提供质子对于反应进行至关重要。随着质子浓度增加，Cr^{6+} 离子光催化还原反应由一级反应向零级反应转换[33]。

在酸性条件下 Cr^{6+} 的还原通过下式进行：

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E^{\ominus} = 0.98\text{eV(SHE)} \qquad (6\text{-}13)$$

中性条件下为：

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$E^{\ominus} = 0.56\text{eV(SHE)} \qquad (6\text{-}14)$$

碱性条件下为：

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH^-$$

$$E^{\ominus} = 0.24\text{eV(SHE)} \qquad (6\text{-}15)$$

金属对的氧化还原势相对 TiO_2 导带和价带的能级位置是决定光催化氧化或还原金属离子动力学能力的重要参数。随着 pH 增加，Cr^{6+} 氧化还原电势随 pH 的增加而降低，被还原能力减弱。Cr^{6+} 的还原反应在酸性条件下应该更易进行，中性和碱性条件下相对困难。另外在酸性和中性条件下该反应为质子缺乏反应，每还原 1 个铬原子需分别消耗 7 个和 8 个质子。

图 6-24 为不同 pH 值下 TiO_2 和 Ag/TiO_2 的 Cr^{6+} 光催化还原曲线。图 6-25 为 Ag/TiO_2 上 Cr^{6+} 离子的光催化还原效率与 pH 值关系。可以看出，在低 pH 值反应条件下，Cr^{6+} 的还原率较高。与 TiO_2 相比，除碱性条件外，Ag/TiO_2 均表现出了相对很高的催化活性，且随着 pH 的降低，Ag/TiO_2 光催化还原活性提高幅度较大。

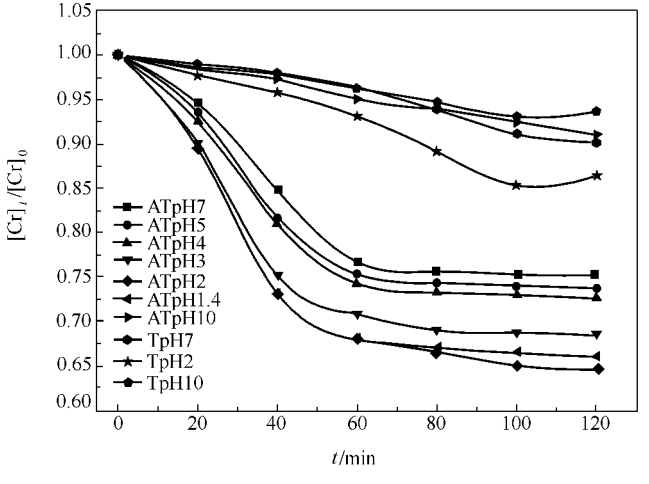


图 6-24　pH 值对 Cr^{6+} 离子光催化还原的影响

上述结果表明，在向反应体系提供足够数量的质子后，相同实验条件下，Ag/TiO_2 均表现出了相对 TiO_2 很高的光催化还原活性。其可能原因是：Ag/TiO_2 光催化剂表面可提供的自由电子数或可向 Cr^{6+} 供电子的活性中心数多于 TiO_2。

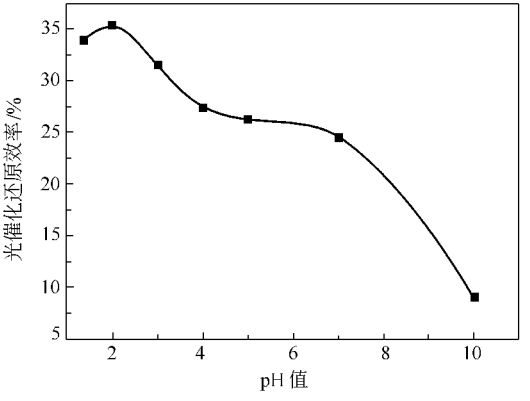


图 6-25　Ag/TiO_2 上 Cr^{6+} 的光催化还原效率与 pH 值关系

比较图 6-22 和图 6-24 可以看出，在 Cr^{6+} 的吸附曲线中，在 pH＝4.0 条件下达到吸附最大值，但由图 6-24 可以看出，在 pH＝2.0 条件下 Cr^{6+} 光催化还原达到最大转化率。另外，Ag/TiO_2 对 Cr^{6+} 的吸附量较 TiO_2 低，但其光催化活性却较高。由此表明尽管 Cr^{6+} 离子在 TiO_2 表面的吸附是其进行光催化还原的前提步骤，但并非 Cr^{6+} 光催化还原的速率控制步骤。

三、空穴捕获剂对 Cr^{6+} 光催化还原的影响

紫外光照射下 TiO_2 悬浮液中所发生的多相光催化反应由两个共轭反应组成：空穴诱发的氧化反应和电子所诱发的还原反应。在 Cr^{6+} 连续单电子还原过程中，Cr^{6+} 被还原为 Cr^{5+}，进而被还原为 Cr^{4+}，最后被还原为最终产物 Cr^{3+}［式（6-16）］。在无 h^+ 或 $OH\cdot$ 清除剂情况下，该反应速率缓慢，因为对应阳极过程为水的氧化［式（6-17）］[34,35]。

$$Cr^{6+}\xrightarrow{e^-}Cr^{5+}\xrightarrow{e^-}Cr^{4+}\xrightarrow{e^-}Cr^{3+} \tag{6-16}$$

$$1/2H_2O+h^+\longrightarrow 1/4O_2+H^+ \tag{6-17}$$

柠檬酸通过捕获光生空穴，减小或消除电子-空穴的复合反应对 Cr^{6+} 光催化还原的负效应，从而增加了光催化还原反应所需电

子数量。

图 6-26 为向 pH＝2 下 Ag/TiO_2 光催化还原 Cr^{6+} 离子反应体系中加入不同浓度柠檬酸的影响。研究条件下，柠檬酸的加入量对体系 pH 均不产生影响。可以看出，相同条件下以 TiO_2 为催化剂时，柠檬酸的加入尽管能够提高 Cr^{6+} 的转化效率，但其提高幅度大大低于 Ag/TiO_2，Ag/TiO_2 表现出较 TiO_2 高出很多的光催化还原活性，再次证明在酸性条件下，光生空穴被有效捕获后，对于未改性 TiO_2，其表面可参与光催化还原 Cr^{6+} 反应的供电子活性中心或自由流动光生电子数要少于 Ag/TiO_2。

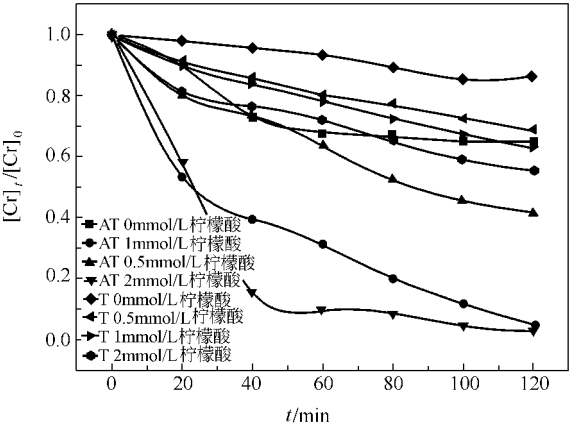


图 6-26　空穴捕获剂对 Ag/TiO_2 和 TiO_2 光催化还原 Cr^{6+} 的影响

四、Ag 担载提高 TiO_2 光催化还原活性的作用机理

Cr^{6+} 的光催化还原主要以从 Ti^{3+} 上得到电子的间接还原［式(6-21)］为主，同时也存在着从光激发 TiO_2 导带捕获电子发生直接还原［式（6-20)］的可能性[36]。TiO_2 表面 Cr^{6+} 的还原步骤为[4,15]：

$$Cr^{6+}_{suspension} \longrightarrow Cr^{6+}_{adsorbed} \tag{6-18}$$

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \tag{6-19}$$

$$Ti^{4+} + e^- \longrightarrow Ti^{3+} \quad (6\text{-}20)$$

$$Ti^{3+} + Cr^{6+}_{adsorbed} \longrightarrow Cr^{3+}_{adsorbed} + Ti^{4+} \quad (6\text{-}21)$$

$$Cr^{6+}_{adsorbed} + 3e^- \longrightarrow Cr^{3+}_{adsorbed} \quad (6\text{-}22)$$

Ti^{3+}分为两种：体相内部Ti^{3+}及表相Ti^{3+}。体相内部Ti^{3+}形成于TiO_2颗粒体相内部非计量Ti原子，不参与表面反应，能够捕获光生空穴，成为电子-空穴复合中心。表相Ti^{3+}为光催化反应活性中心，能向电子受体有效传递电子[37]。参与Cr^{6+}还原的主要活性物种为表相Ti^{3+}。因此，光生电子通过表相Ti^{3+}向Cr^{6+}传递是Cr^{6+}光催化还原过程的速率控制步骤。

前面的EPR分析表明（见图6-14），对于TiO_2，紫外照射后出现两个信号，分别为TiO_2表面生成的O_2^-·，TiO_2体相内部形成的Ti^{3+}。Ag/TiO_2紫外照射前后除TiO_2的EPR信号外，谱图中又出现两个新的信号（见图6-15），分别为Ag表面的O_2^-·、TiO_2颗粒表面产生的Ti^{3+}。

因此，Cr^{6+}离子的光催化还原实验结果再次证实了EPR的表征结果，即由于Ag在TiO_2表面的担载，光生电子向Ag流动，在TiO_2体相内部复合概率减少，生成较多活性中心表相Ti^{3+}，较多的表相Ti^{3+}参与还原反应是Ag/TiO_2表现出较高光催化还原活性的主要原因。

参 考 文 献

1 Sclafani A，Herrmann J-M. J Photochem Photobio A：Chem，1998，113：181～188

2 Hoffmann M R，Martin S T，Choi W，Bahnamann D W. Chem Rev，1995，95 (1)：69～96

3 Subramanian V，Wolf E，Kamat P V. J Phys Chem B，2001，105 (46)：11439～11446

4 Schwitzgebel J，Ekerdt J G，Gerischer H，Heller A. J Phys Chem，1995，99 (15)：5633～5638

5 Haick H, Paz Y. J Phys Chem B, 2003, 107 (10): 2319～2326
6 Pelizzetti E, Minero C. Electrochimica Acta, 1993, 38 (1): 47～55
7 Arai M, Obata A, Nishiyama Y. Journal of Catalysis, 1997, 166: 115～117
8 **刘守新，曲振平，韩秀文等. 催化学报**, 2004, 25 (2), 133～137
9 Miller T M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80th Ed. Washington: CRC Press, 1993. 12～126
10 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, Bahnemann D W. Chem Rev, 1995, 95 (1), 69
11 Herrmann J-M. Catal Today, 1999, 53, 115
12 Sun B, Vorontsov A V, Smirniotis P G. Langmuir, 2003, 19 (8): 3151～3156
13 Izuml I, Dunn W W, Wllbourn K O, Fan F-R F, Bard A J. J Phys Chem, 1980, 84 (24): 3207～3210
14 Sadeghi M, Liu W, Zhang T-G, Stavropoulos P, Levy B. J Phys Chem, 1996, 100 (50): 19466～19473
15 Liu SX, Qu ZP, Han XW, et al. Catalysis Today, 2004, 93: 877～884
16 Nakaoka Y, Nosaka Y, J Photochem Photobiol A, 1997, 137, 295
17 Anpo M, Aikawa N, Yubokawa Y. J Phys Chem, 1985, 89 (26), 5689
18 Howe R F, Gratzel M. J Phys Chem, 1987, 91, 3906
19 Russel F Howe, Michael Grätzel. J Phys Chem, 1987, 91 (14), 3906
20 Clarlkson R B, Cirillo A C. J Catal, 1976, 13, 243
21 Schwitzgebel J, Ekerdt J G, Gerisher H, Heller A. J phys chem, 1995, 99: 5633～5638
22 Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. J Phys Chem, B 2001, 105 (46) 39～11446
23 **刘守新，孙承林. 物理化学学报**, 2004, 20 (4), 355～359
24 Navýo J A, et al. Appl Catal A: Gen, 1999, 178: 191
25 **付宏祥，吕功煊，李树本. 化学物理学报**, 1999, 12 (1): 112～115
26 Colón G, Hidalgo C, Navio J A. Langmuir, 2001, 17 (22): 7174～7177
27 Sun B, et al. Langmuir, 2003, 19 (8): 3151～3156
28 **张青红，高濂，郭景坤. 高等学校化学学报**, 2000, 21 (10): 1547～

1551
29 Ku Y，Jung I-L. Water Research，2001，35 (1)：135～142
30 Litter M I. Applied Catalysis B：Environmental，1999，23 ：89
31 Lin W Y，Wei C，Rajeshwar K. J Electrochem Soc，1993，140：2477
32 **付宏祥，吕功煊，李树本. 感光科学与化学**，1999，15 (1)：39
33 Muñoz J，Domènech X. J Appl Electrochem，1990，20：518
34 **付宏祥，吕功煊，李树本. 物理化学学报**，1997，13 (2)：106
35 **付宏祥，吕功煊，李新勇，李树本. 感光科学与化学**，1995，13 (4)：39
36 Domènech J，Muñoz J. Electrochim Acta，1987，32：1383
37 Sabaté J，et al. J Mol Catal，1992，71：57

第七章　光催化氧化技术的应用

从光催化现象发现至今，经过 30 多年的发展，多相光催化已逐渐形成两大主要研究方向：太阳能转化光催化和环境光催化。

太阳能转化光催化是在光催化研究的早期发展起来的，主要致力于新能源（太阳能）的开发及储能（水的光解），其主要途径是利用太阳能光解水制氢。这一过程的优点在于能够利用具有高热值、无污染、可再生的氢能源取代日益减少、不可再生且具有污染的石油能源。这一过程的实现将改变世界资源配置布局和能源利用方式，给人类带来重大的经济效益和社会效益。但是，由于在光解水的实验中多是以只占太阳能能量 4％的紫外光作为激发光源，太阳能利用效率低于 1％。所以，如何利用可见光活化半导体催化剂，把太阳能直接转化为燃料（特别是转化为氢）是太阳能转化光催化面临的一大难题。到目前为止太阳能转化光催化还未取得实用性的研究成果，这使得光催化在太阳能应用方面的研究逐渐转入低潮。然而，由于这一课题极富发展前景，目前还有一些科学家仍在开展有关太阳能光催化的研究工作。

环境光催化是最近 20 年发展起来的多相光催化的另一重要分支。随着全球性环境恶化日益突出，对环境污染的有效控制与治理已成为世界各国政府所面临和亟待解决的重大问题。科学上相关领域的大部分新研究发现所产生的潜在新技术均被尝试应用于环境污染的治理。在光催化研究领域也不例外，1976 年 Carey 发现水中的有机污染物联苯和氧化联苯能够被光催化氧化分解，这一研究发现很快被应用于环境治理研究，被认为是光催化技术在消除环境污染物方面的首创性的研究工作。在随后的 20 世纪 90 年代，发表了大量有关光催化剂将环境中的有害物质分解成无害物质的报告，报告指出环境光催化的优点在于其室温下具有深度反应能力，能够成

功应用于有机污染物烷烃、脂肪族化合物、醇、脂肪酸、烯烃、苯系物、芳香羧酸、染料、简单芳香族化合物、卤代烃、卤代烯烃、表面活性剂、杀虫剂的降解和无机重金属离子，并将有机物完全矿化分解。由于光催化氧化技术具备以上的独特性能，使得其在水和空气的净化尤其是饮用水和室内空气的深度净化处理方面具有巨大的应用潜力。1993 年东京大学教授 Fujishma 和 Honda 提出将 TiO_2 光催化剂应用于环境净化的建议。同时，由于日本实施了净化空气的恶臭管理法，兴起了大气净化、除臭、抗菌、防霉和开发无机抗菌剂的热潮。在这样的背景下，TiO_2 光催化环境净化技术作为高新环保技术，其实用化的研究开发受到广泛重视。

特别是最近几年，人们发现光催化剂表面在弱紫外光线作用下具有超亲水性和强氧化-还原性，利用这一性能开展的光催化膜功能材料研究已成为环境光催化的新研究方向。光催化膜功能材料的开发克服了光催化剂在实际应用中存在的一些不足（如粉状光催化剂不易固定，用后存在分离回收等工程性问题），同时也拓宽了光催化氧化技术的应用范围。在西方国家特别是日本，光催化功能材料的商品化研究开发特别快，已经有大量的相关产品开发成功并推向市场，如表面镀有光催化剂膜并具有分解厨房油烟功能的瓷砖、具有杀菌功能的陶瓷卫生洁具、具有抗雾功能的汽车挡风玻璃和浴室镜、具有长期保持表面洁净的窗玻璃和建筑玻璃。这些光催化产品的应用领域包括建筑、汽车、医疗、国防等。已经有相当多的公司企业投资进入这一新兴的环保产业，仅日本就有近千家专门从事光催化技术推广应用的公司，年产值逾 500 亿日元。本章仅就光催化的几个主要应用领域予以分别介绍。

第一节　有机污染物的光催化降解

随着经济的发展和人口的膨胀，水中难分解有机污染物急剧增加，人类本已有限的水资源受到严重污染，已发展到威胁人类生存的地步，这些污染物的处理已成为全球性的重要课题。目前对水中有机污染物的处理技术主要有：

① 生物技术；

② 物化技术，如共沉淀法、吸附法、萃取法等；

③ 化学氧化技术，如臭氧氧化法、氯化法、焚烧法等；

④ 催化氧化技术，如电多相催化法、湿式催化氧化法、光催化法等。

其中生物技术虽为现行的主要的处理技术，但对毒性高的一些人工合成有机物无能为力；物化法和化学氧化法有去除率低、运转费用高、二次污染等缺陷。半导体光催化技术能将许多水中难生物降解的有机物质彻底矿化，具有除净度高、无二次污染、分解速率快和易于操作等优点，有望成为新的高效节能的环境污染治理技术。

世界各国在这一领域投入了大量的研究力量。美国环境保护局（EPA）已将光催化列入最有产业化前景的环保高新技术，日本政府投入了数十亿日元，由大学、研究院所及企业的研究队伍组成成立了数个专门的研究中心，进行光催化方面的基础研究与应用开发，欧共体也组织了由八个国家有关科学家联合参加的特大研究项目，进行光催化水处理方面的基础和工程化研究。其中有机污染物的光催化降解是光催化领域的研究热点。Blake 等对已研究可光催化降解的有机污染物进行了系统归纳[1~4]，由表 7-1 可以看出，对于 EPA 规定的绝大多数污染物，TiO_2 光催化氧化技术均可对其有效降解。

表 7-1　EPA 规定优先控制污染物中可光催化降解物质

名　称	分 子 式	名　称	分 子 式
1,1,1-三氯乙烷	CCl_3CH_3	1,2,4-三氯取代苯	$C_6H_3Cl_3$
1,1,2,2-四氯乙烷	$CHCl_2CHCl_2$		
1,1,2-三氯乙烷	$CHCl_2CH_2Cl$	1,2,4-三甲基苯	$C_6H_3(CH_3)_3$
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	CCl_2FCClF_2	1,2-环氧丁烷	$H_2COCHCH_2CH_3$
		1,2-二溴乙烷	$BrCH_2CH_2Br$
1,1-二氯乙烷	CH_3CHCl_2	1,2-二溴-3-氯丙烷	$CH_2BrCHBrCH_2Cl$
1,1-二甲基肼	$(CH_3)_2NNH_2$	1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$
1,2,3-三氯丙烷	$CH_2ClCHClCH_2Cl$	1,2-二氯乙烷	$ClCH_2CH_2Cl$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
1,2-二氯乙烯	ClHCCHCl	2,4-二氨基苯甲醚硫酸盐	$(NH_2)_2C_6H_3OCH_3 \cdot H_2SO_4$
1,2-二氯丙烷	$CH_3CHClCH_2Cl$		
1,2-二硝基甲苯	$C_6H_3CH_3(NO_2)_2$	2,4-二氯苯酚	$Cl_2C_6H_3OH$
1,2-二苯肼	$C_{12}H_{12}N_2$	2,4-二甲基苯酚	$(CH_3)_2C_6H_3OH$
1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	2,4-二硝基苯酚	$C_6H_3OH(NO_2)_2$
1,3,5-三硝基苯	$C_6H_3(NO_2)_3$	2,4-二硝基甲苯	$C_6H_3CH_3(NO_2)_2$
1,3-丁二烯	$H_2C{=}CHHC{=}CH_2$	2,4-甲苯二胺	$CH_3(NH_2)_2C_6H_3$
1,3-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	2,6-二硝基甲苯	$C_6H_3CH_3(NO_2)_2$
1,3-二氯丙烯	$CHCl{=}CHCH_2Cl$	2,6-二甲代苯胺	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$
1,4-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	2-乙酰基氨基芴	$CH_3C(O)NHC_6H_3CH_2C_6H_4$
1,4-二氧杂环乙烷	$OCH_2CH_2OCH_2CH_2$	2-氨基蒽醌	$C_6H_4(CO)_2C_6H_3NH_2$
1-氨基-2-甲基蒽醌	$C_6H_4[C(O)]_2C_6H_2NH_2CH_3$	2-丁酮	$CH_3COCH_2CH_3$
1-溴-4-苯基苯酚	$BrC_6H_4OC_6H_5$	2-氯苯乙酮	$C_6H_5COCH_2Cl$
2,2,4-三甲基戊烷	$(CH_3)_3C_5H_9$	2-氯乙烷乙烯醚	$CH_2ClCH_2OCHCH_2$
2,3,7,8-四氯二苯-*p*-二氧芑	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	2-氯酚	C_6H_4OHCl
2,4,5-三氯苯氧乙酸	$C_6H_2Cl_3OCH_2COOH$	2-乙氧基乙醇	$H_3CCH_2OCH_2CH_2CH_2OH$
2,4,5-三氯苯氧异丙酸	$Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)COOH$	2-甲氧基乙醇	$MeOCH_2CH_2OH$
2,4,5-三氯苯酚	$C_6H_2Cl_3OH$	2-甲基萘	$C_{10}H_7CH_3$
2,4,6-三氯苯酚	$C_6H_2Cl_3OH$	2-硝基酚	$NO_2C_6H_4OH$
2,4,6-三硝基甲苯	$CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	2-硝基丙烷	$CH_3CHNO_2CH_3$
2,4-二氨基苯甲醚	$(NH_2)_2C_6H_3OCH_3$	2-戊酮	$CH_3(CH_2)_2COCH_3$
2,4-二氯苯氧乙酸	$Cl_2C_6H_3OCH_2COOH$	2-苯基苯酚	$C_6H_5C_6H_4OH$
		3,3′-二氯对二氨基联苯	$C_6H_3ClNH_2C_6H_3ClNH_2$
		3,3′-二甲氧基对二氨基联苯	$[C_6H_3(OCH_3)NH_2]_2$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
3，3′-二甲基联苯胺	$[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$	丙烯醛	CH_2CHCHO
		丙烯酰胺	$CH_2CHCONH_2$
4，4′-二氯联苯基二氯乙烯	$(ClC_6H_4)_2CCCl_2$	丙烯酸	$H_2C{=}CHCOOH$
		丙烯腈	H_2CCHCN
4，4′-二氨基联苯	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$	氯甲桥萘	$C_{12}H_8Cl_6$
		氯烯丙基	H_2CCHCH_2Cl
4，4′-异亚丙基二酚	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	苯胺	$C_6H_5NH_2$
		蒽	$C_6H_4(CH)_2C_6H_4$
4，4′-亚甲基二苯胺	$H_2NC_6H_4CH_2C_6H_4NH_2$	杀螨特	$(CH_3)_3CC_6H_4OCH_2CH(CH_3)$
		阿特拉津	$C_{18}H_{14}ClN_5$
4，4′-亚甲基二氯苯胺	$CH_2(C_6H_4ClNH_2)_2$	氯苯亚甲基	$C_6H_5CHCl_2$
		苯甲酰胺	$C_6H_5CONH_2$
4，4′-硫二苯胺	$C_{12}H_{12}N_2S$	苯	C_6H_6
		对二氨基联苯	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$
4，6-二硝基甲酚	$CH_3C_6H_2(NO_2)_2OH$	安息香酸	C_6H_5COOH
4，6-二硝基-2-甲基苯酚	$C_7H_6N_2O_5$	三氯安息香	$C_6H_5CCl_3$
		氯苯甲酰	C_6H_5COCl
4-氨基偶氮苯	$C_6H_5NNC_6H_4NH_2$	过氧化苯甲酰	$(C_6H_5CO)_2O_2$
4-氨基联苯	$C_6H_5C_6H_4NH_2$	苯并蒽	$C_{22}H_{14}$
4-氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$	苯并哌啶	$C_{20}H_{12}$
4-氯苯基醚	$ClC_6H_4OC_6H_5$	苯并荧蒽	$C_{20}H_{12}$
4-甲基苯酚	$CH_3C_6H_4OH$	苯并芘	$C_{22}H_{12}$
4-硝基联苯	$C_6H_5C_6H_4NO_2$	苯甲醇	$C_6H_5CH_2OH$
4-硝基酚	$NO_2C_6H_4OH$	氯苯甲基	$C_6H_5CH_2Cl$
5-硝基甲氧基苯胺	$NO_2C_6H_3(NH_2)(OCH_3)$	六氯环乙烷	$C_6H_6Cl_6$
		联苯	$C_6H_5C_6H_5$
苊	$C_{10}H_6(CH_2)_2$	二(2-氯乙氧基)甲烷	$CH_2(ClC_2H_5O)_2$
乙醛	CH_3CHO		
乙酰胺	CH_3CONH_2	二(2-氯乙烯基)醚	$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$
丙酮	CH_3COCH_3		
乙腈	CH_3CN	二(2-氯-1-甲基乙烯基)醚	$[ClCH_2(CH_3)CH]_2O$
苯乙酮	$CH_3C(O)C_6H_5$		

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
二(氯甲基)醚	$(CH_2Cl)O(CH_2Cl)$	顺-1，3-二氯丙烯	$CHCl{=}CHCH_2Cl$
溴氯甲烷	$BrCH_2Cl$	邻、间、对甲基苯酚	$CH_3C_6H_4OH$
一溴二氯甲烷	$CHCl_2Br$	异丙基苯	$C_6H_5CH(CH_3)_2$
溴乙烷	C_2H_5Br	乙丙基苯过氧化氢	$C_6H_5C(CH_3)_2OOH$
三溴甲烷	$CHBr_3$	环己胺	C_6H_{12}
溴化甲烷	CH_3Br	环己酮	$C_6H_{10}O$
丙烯酸丁酯	$CH_2{=}CHCOOC_4H_9$	三次甲基三硝基胺	$(CH_2)_3(NNO_2)_3$
邻苯二甲酸丁苯酯	$C_4H_9OOC_6H_4COOC_6H_5$	二氨基甲苯	$CH_3C_6H_3(NH_2)_2$
丁醛	$CH_3(CH_2)_2CHO$	重氮甲烷	CH_2N_2
氨腈钙	$NCNCa$	氧芴	$C_{12}H_8O$
己内酰胺	$CH_2(CH_2)_4NHCO$	氧蒽	$C_{22}H_{14}$
克菌丹	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	二溴氯丙烷	$CH_2BrCHBrCH_2Cl$
氨甲萘	$C_{10}H_7OOCNHCH_3$	二丁基邻苯二甲酸	$C_6H_4[C(O)OC_4H_9]_2$
二硫化碳	CS_2	二氯苯	$C_6H_4Cl_2$
四氯化碳	CCl_4	二氯溴化甲烷	$CHBrCl_2$
羰基硫化物	COS	二氯二氟甲烷	CCl_2F_2
苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	敌敌畏	$(CH_3O)_2P(O)OCH{=}CCl_2$
草灭平	$C_6H(CO_2H)(NH_2)Cl_2$	杀螨剂	$C_{14}H_9Cl_5O$
杀虫剂	$C_{10}H_6Cl_8$	氯甲桥萘	$C_{12}H_{10}OPCl_6$
氯乙酸	$CH_2ClCOOH$	二环氧丁烷	$C_4H_6O_2$
氯苯	C_6H_5Cl	二氨基乙醇	$(HOCH_2CH_2)_2NH$
二氯二苯乙醇酸乙酯	$(C_6H_4Cl)_2C(OH)COOC_2H_5$	二乙基邻苯二甲酸	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$
氯苯二氧芑	$C_{12}O_2H_{8-x}Cl_x$	二乙基硫酸盐	$(C_2H_5)_2SO_4$
氯苯呋喃	$C_{12}ClBr_2CH$	二甲基氨基偶氮苯	$C_6H_5NNC_6H_4N(CH_3)_2$
一氯二溴甲烷	$ClBr_2CH$	二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2$
一氯二氟甲烷	$CHClF_2$		
氯乙烷	C_2H_5Cl		
氯仿	$CHCl_3$		
氯甲烷	CH_3Cl		
次氯乙烷	C_2H_5ClO		
氯丁二烯	$H_2C{=}CHCCl{=}CH_2$		
百菌清	$C_6Cl_4(CN)_2$		
顺-1，2-二氯乙烯	$ClHC{=}CHCl$		

续表

名　称	分 子 式	名　称	分 子 式
二甲基邻苯二甲酸盐	$C_6H_4(COOCH_3)_2$	七氯环氧甲烷	$C_{10}H_7Cl_7$
二甲基硫酸盐	$(CH_3)_2SO_4$	庚烷	$CH_3(CH_2)_5CH_3$
二甲基氯氨基甲酰	$(CH_3)_2NCOCl$	六氯苯	C_6Cl_6
乙拌磷	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2CH_2SCH_2CH_3$	六氯丁二烯	$Cl_2C{=}CClCCl{=}CCl_2$
邻苯二甲酸二丁酯	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	六氯环戊二烯	C_5Cl_6
邻苯二甲酸二辛酯	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	六氯乙烷	Cl_3CCCl_3
邻苯二甲酸二（2-己基）己酯	$C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	六氯萘	$C_{10}H_2Cl_6$
硫丹	$C_9H_6Cl_6O_3S$	六磷酰胺	$[N(CH_3)_2]_3PO$
安特灵	$C_{12}H_8OCl_6$	1,6-二异氰酸盐环己烷	$OCN(CH_2)_6NCO$
表氯醇	CH_2OCHCH_2Cl	正己烷	$CH_3(CH_2)_4CH_3$
乙烷基丙烯酸酯	$CH_2{=}CHCOOC_2H_5$	对苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$
乙烷基氯甲酸酯	$ClCOOC_2H_5$	苊并[1,2,3-cd]苊	$C_{22}H_{12}$
乙基苯	$C_6H_5C_2H_5$	异佛尔酮	$C(O)CHC(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CH_2$
乙烯	H_2CCH_2	异丙基乙醇	$(CH_3)_2CHOH$
乙烯基乙二醇	CH_2OHCH_2OH	灵丹	$C_6H_6Cl_6$
乙烯基氧化物	CH_2CH_2O	孔雀绿	$C_{23}H_{25}ClN_2$
乙烯基硫脲	$NHCH_2CH_2NHCS$	马拉硫磷	$(CH_3O)_2P(S)SCH(CO_2C_2H_5)$-$CH_2CO_2C_2H_5$
乙烯基亚胺	CH_2NHCH_2	马来酸酐	$HC{=}CHC(O)OC(O)$
荧蒽	$C_{16}H_{10}$	代森锰锌	$(SSCNCH_2CH_2NHCSS)Mn$
芴	$C_6H_4CH_2C_6H_4$	二氯甲基二乙胺	$CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2$
氟三氯甲烷	CCl_3F	三聚氰胺	$H_2NCNC(NH_2)NC(NH_2)N$
甲醛	$HCHO$	甲醇	CH_3OH
		甲氧氯	$Cl_3CCH(C_6H_4OCH_3)_2$
		甲基丙烯酸	$CH_2{=}C(CH_3)COOH$
		甲基丁基酮	$CH_3COC_4H_9$
		甲基乙烷基酮	$CH_3COCH_2CH_3$
		碘甲烷	CH_3I
		甲基异丁基酮	$(CH_3)_2CHCOCH_3$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
甲基异氰酸盐	CH_3NCO	*N*-亚硝基甲基乙烯胺	$ONN(CH_3)(C_2H_3)$
甲基异丁烯酯	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$	*N*-亚硝基吗啉	$ONNC_4H_8O$
甲基叔丁基醚	$(CH_3)_3COCH_3$	*N*-亚硝基降烟碱	
亚甲基溴化物	CH_2Br_2	*N*-亚硝基哌啶	$C_5H_{10}NHNO$
亚甲基氯化物	CH_2Cl_2	*N*-亚硝基-*N*-乙烷基尿素	$C(O)(NH_2)N(NO)C_2H_5$
二亚甲基双（异氰酸苯基酯）	$CH_2(C_6H_4NCO)_2$	*N*-亚硝基-*N*-甲烷基尿素	$C(O)(NH_2)N(NO)(CH_3)$
甲基联氨	CH_3NHNH_2	*n*-戊烷	$CH_3(CH_2)_3CH_3$
米希勒酮	$CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$	辛氯萘	$C_{10}Cl_8$
灭蚊灵	$C_{10}Cl_{12}$	辛烷	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
芥子气	$S(CH_3CH_2Cl)_2$	环嗪酮	H_2COCH_2
m-硝基苯胺	$NO_2C_6H_4NH_2$	邻甲氧基苯胺	$CH_3OC_6H_4NH_2$
N,*N*-二甲基苯胺	$C_6H_5N(CH_3)_2$	邻甲氧基苯铵盐酸盐	$CH_3OC_6H_4NH_2\cdot HCl$
萘	$C_{10}H_8$	邻硝基苯胺	$NO_2C_6H_4NH_2$
萘胺	$C_{10}H_7NH_2$	邻甲基苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$
三甘胺酸	$N(CH_2COOH)_3$	盐酸邻甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2\cdot HCl$
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	硝苯硫酸酯	$(C_2H_5O)_2P(S)OC_6H_4NO_2$
除草醚	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	多氯联苯	$C_{12}Cl_xH_{10-x}$
氮芥	$(ClCH_2CH_2)_2NCH_3$	五氯苯	C_6Cl_5H
硝化甘油	$CH_2NO_3CHNO_3CH_2NO_3$	五氯苯酚	C_6Cl_5OH
硝基酚	$NO_2C_6H_4OH$	过氧乙酸	CH_3COOOH
n-丁基乙醇	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	菲	C_4H_{10}
邻苯二甲酸二辛酯	$(C_8H_{17}OOC)_2C_6H_4$	苯酚	C_6H_5OH
N-亚硝基丁胺	$C_4H_{10}N_2O$	2-甲基苯酚	$CH_3C_6H_4OH$
N-亚硝基二甲胺	$(CH_3)_2N_2O$	碳酰氯	$COCl_2$
N-亚硝基二苯胺	$(C_6H_5)_2NNO$	邻苯二甲酸酐	$C_6H_4(CO)_2O$
N-亚硝基二丁胺	$ONN(C_4H_9)_2$	苦味酸	$C_6H_2(NO_2)_3OH$
N-亚硝基二丙胺	$ONN(C_3H_7)_2$	聚溴二苯基	$C_{12}Br_xH_{10-x}$
		丙烷磺内酯	$C_3H_6SO_2$
		丙醛	C_2H_5CHO

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
β-丙内酯	OCH_2CH_2CO	四氯乙烯	$Cl_2C{=}CCl_2$
残杀畏	$C_{11}H_{15}NO_3$	杀虫畏	$C_{10}H_{10}Cl_4O_4P$
丙烯氧化物	CH_2OCHCH_3	四氢呋喃	$CH_2CH_2CH_2CH_2O$
丙烯	$CH_3CH{=}CH_2$	硫代乙酰胺	CH_3CSNH_2
丙烯亚胺	$CH_3HCNHCH_2$	硫脲	$(NH_2)_2CS$
橙粉蝶	$C_{16}H_{10}$	甲苯	$C_6H_5CH_3$
对甲氧基苯胺	$CH_3OC_6H_4NH_2$	甲苯二异氰酸盐	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$
对氯间甲酚	$C_6H_3CH_3OHCl$		
间甲酚定	$CH_3C_6H_3(NH_2)OCH_3$	八氯坎烯	$C_{10}H_{10}Cl_8$
对亚硝基苯二胺	$(C_6H_5)_2NNO$	敌百虫	$(CH_3O)_2P(O)CH(OH)CCl_3$
		三氯乙烯	$CHCl{=}CCl_2$
对苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	三乙胺	$N(C_2H_5)_3$
喹啉	C_9H_7N	氟乐灵	$F_3C(NO_2)_2C_6H_2N(C_3H_7)$
苯醌	$C_6H_4O_2$	三硝基苯甲胺	$(NO_2)_3C_6H_2N(NO_2)CH_3$
五氯硝基苯	$C_6Cl_5NO_2$	3-磷酸三(2,3-二溴丙基)酯	$(CH_2BrCHBrCH_2O)_3PO$
黄樟油精	$C_3H_5C_6H_3O_2CH_2$		
2-丁醇	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	聚氨酯	$CO(NH_2)OC_2H_5$
氨甲萘	$C_{10}H_7OOCNHCH_3$	乙酸乙烯基	$CH_3COOCH{=}CH_2$
茜素磺酸钠	$SO_3C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2Na$	溴化乙烯基	CH_2CHBr
苯乙烯	$C_6H_5CH{=}CH_2$	氯化乙烯基	$CH_2{=}CHCl$
苯乙烯氧化物	$C_6H_5CHOCH_2$	氯化亚乙烯基	$CH_2{=}CCl_2$
对苯二酸	$C_6H_4(COOH)_2$		
叔丁醇	$(CH_3)_3COH$	二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$
叔丁酸甲酯	$(CH_3)_3COC(O)H$	代森锌	$Zn(CS_2NHCH_2)_2$

一、液相条件下有机污染物的光催化降解

1. 液相条件下有机污染物的光催化降解机理[5]

液相光催化反应的机理研究报道中，有两种可能的机理：自由基氧化机理和空穴氧化机理[6]。

(1) 自由基氧化机理

在半导体表面上形成空穴-电子对以后，空穴引发的·OH自由基具有高度的化学活性，对作用物几乎无选择性。在激光脉冲光解实验的基础上，证实·OH自由基在TiO_2表面上是以表面键合的$[>Ti^{Ⅳ}OH\cdot]^+$存在，并以此形式氧化有机物。在TiO_2光催

化降解卤代芳香烃实验中，检测到若干中间产物均为典型的羟代产物，这一结果支持了·OH 自由基是光敏化 TiO_2 的主要氧化剂。另外，ESR 也证实了光照 TiO_2 水溶液中存在·OH 和 H_2O 等自由基。Mao 等[7]发现，氯代乙烷的氧化速率与 C—H 键的键能有关，这表明·OH 去氢是氧化过程的速率决定因素；降解速率与有机污染物在表面的吸附的浓度之间有很好的相关性也表明·OH 是界面直接可利用物质[8～10]。

（2）空穴氧化机理

在 2,4-D（2,4-二氯苯氧乙酸）的液相光催化反应过程中[11]，pH≈3 时，反应的初始阶段主要是空穴直接氧化起作用，而在 pH 值低于或高于 3 时，空穴直接氧化机理逐渐由·OH 氧化机理所取代。Mao 等[12]在研究三氯乙酸和乙二酸的 TiO_2 光催化反应过程中，也观察到有机物在催化剂表面由空穴直接氧化，Mao 等进一步指出，虽然乙二酸分子中不含 C—H 键，但仍能有效地发生光催化降解，这些化合物中没有·OH 氧化所需要的 H，因此，空穴直接氧化就是惟一的氧化途径。Draper 和 Fox[13]没能发现 2,4,5 三氯苯酚和三蒽烯等化合物在 TiO_2 光催化反应中·OH 的诱导产物。Carraway 等[14]已通过实验证明紧密键合在半导体表面上的电子供体如甲酸盐、乙酸盐和乙醛酸盐可发生直接空穴氧化。以乙醛酸盐的光催化氧化为例，该过程表现为表面键合物之间的直接空穴传递而形成的甲酸盐作为初级中间产物。Grabner 等[15]采用时间分辨吸收光谱证明苯酚光催化氧化反应中苯自由基和 Cl_2^-·自由基的生成，并认为 Cl_2^-·自由基是由 Cl^- 经直接空穴氧化形成的。Rechard[16]认为 4-羟基苯乙醇（HBA）在 ZnO 和 TiO_2 表面光催化氧化时，空穴直接氧化和羟基自由基氧化同时起作用，只是氧化作用的位置不同而已；对苯二酚（HB）被认为是空穴氧化的结果，二羟基苯乙醇（DHBA）则是羟基自由基作用的结果，而 4-羟基苯乙醛（HBZ）则是两种机理共同作用的结果，因为当羟基自由基猝灭剂异丙醇存在时，DHBA 的生成完全被抑制，而 HBZ 的生成只有部分被抑制。

2. 液相条件下光催化降解有机污染物种类

除表 7-1 所列出的有机物外，研究表明，TiO_2 对其他大量有机污染物也可实现光催化降解（见表 7-2）[1~4]。具体可分为以下几类[17]。

表 7-2 其他可光催化降解有机物质

名 称	分子式	名 称	分子式
1,1,1,2-四氯乙烷	Cl_3CCH_2Cl	1,2,4-三硝基苯	$C_6H_3(NO_2)_3$
1,1,1,2-四氟乙烷	F_3CCH_2F	1,3,5-三硝基苯	$C_6H_3(NO_2)_3$
1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷		1,2,4,5-四羧基苯酸	$C_6H_2(CO_2H)_4$
1,1,1-三氟-2,2,2-三氯乙烷	F_3CCCl_3	1,2,4,5-四甲基苯	$(CH_3)_4C_6H_2$
1,1,1-三氟溴氯乙烷	$F_3CCHClBr$	1,3-二羟基苯	$(OH)_2C_6H_4$
1,1,3-三氯丙烯	Cl_2CCHCH_2Cl	1,3-二茴香醚	$(CH_3O)_2C_6H_4$
1,1-二氟-1,2,2-三氯乙烷	ClF_2CCHCl_2	1,3-苯基苯并呋喃	$(C_6H_5)_2C_6H_2OC_6H_4$
1,1-二氟-1,2-二氯乙烷	$F_2ClCCClH_2$	1,3,5-三羰基苯酸	$C_6H_3(CO_2H)_3$
1,1-二氟乙烯	CH_2CF_2	1,3,5-三甲基苯	$(CH_3)_3C_6H_3$
1,1-二甲基-3-苯基脲	$C_6H_5NHC(O)N(CH_3)_2$	1,4-二甲氧基苯	$(CH_3O)_2C_6H_4$
1,1-二苯乙烯	$(C_6H_5)_2CCH_2$	1,4-二硝基苯	$(NO_2)_2C_6H_4$
1,2-二甲氧基苯	$(CH_3O)_2C_6H_4$	1,4-联苯-1,3-丁二烯	$(C_6H_5)_2C_4H_4$
1,2-二氯乙基对乙烷	$(ClC_2H_4)_2C_2H_4$	1,4-萘醌	$C_{10}H_6O_2$
1,2,3-三羧基苯酸	$C_6H_3(CO_2H)_3$	1,4-四戊烷	$CH_3CH(OH)(CH_2)_3OH$
1,2-,1,3-,1,4-二硝基苯	$(NO_2)_2C_6H_4$	1,10-二氯癸烷	$Cl(CH_2)_{10}Cl$
1,2,4-三羧基苯酸	$C_6H_3(CO_2H)_3$	苯腺嘌呤	$(C_6H_5)CH_2(C_5H_3N)C(O)NH_2$
1,2,4-三羟基苯	$C_6H_3(OH)_3$	1-溴癸烷	$BrC_{10}H_{21}$
		1-溴十二烷	$BrC_{12}H_{25}$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
1-丁醇	$CH_3(CH_2)_3OH$	2,3-二氢苯并呋喃	C_8H_8O
1-丁基胺	$C_4H_7NH_2$	2,3-二甲基-1,3-戊烯烃	$CH_2C(CH_3)C(CH_3)CH_2$
1-癸烯	$CH_2CHC_8H_{17}$	2,3,5-三氯苯酚	$Cl_3C_6H_2OH$
1-十二醇	$CH_3(CH_2)_{11}OH$	2,3,6-三氯苯酸	$Cl_3C_6H_2CO_2H$
1-己烯	C_6H_{12}	二羟基苯甲酸	$(HO)_2C_6H_3CO_2H$
1-甲氧基苯基-2-丙醇	$(CH_3OC_6H_4)CH_2CHOHCH_3$	1,4-二甲氧基苯	$(CH_3O)_2C_6H_4$
1-苯基乙醇	$CH_3CH(C_6H_5)OH$	2,5-二甲基-2,4-己二烯	
1-丙醇	C_3H_7OH	2,5-二硝基苯酚	$(NO_2)_2C_6H_3OH$
1-硝基萘	$C_{10}H_7NO_2$	2,6-二氯吲哚酚	$C_8H_2N(OH)Cl_2$
2,2-二氯乙酸	$CH_3CCl_2CO_2H$	2,4,6-三氯苯草酸盐	$(Cl_3C_6H_2)C_2O_4$
2,2,6,6-四甲基哌吡啶		2,4,6-三硝基苯甲酸	$(NO_2)_3C_6H_2CO_2H$
2,3-二氯嘧啶	$Cl_2C_5H_3N$	2-联吡啶	
2,3-,2,4-或3,4-二氟苯酚	$F_2C_6H_3OH$	2-氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$
2,6-二氯苯酚	$C_6H_3Cl_2OH$	氯苯甲醛	$ClC_6H_4C(O)H$
2,6-二叔丁基苯酚		2-氯联苯	$ClC_6H_4C_6H_5$
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚		2-氯苯酚	ClC_6H_4OH
2,6-二甲基酚		2-氯乙烷基甲基硫化物	$(ClC_2H_4)CH_3S$
2,7-二氯苯二哌英	$Cl_2C_{12}H_6O_2$	糠酸	$(CH_2)_3CHOCO_2H$
2-,3-,或4-氯安息香酸	$ClC_6H_4CO_2H$	己烯	C_6H_{12}
2-,4,或6-氯喹林	C_9H_7NCl	2或3或4-羟基苯乙酮	$HOC_6H_4C(O)CH_3$
2-,3,或4-氟苯酚	FC_6H_4OH	2-羟基吡啶	HOC_5H_4N
2-,3-,或4-硝基甲苯	$NO_2C_6H_4CH_3$	2-羟基四氢吡喃	HOC_5H_9O
2,3-苯并呋喃	C_8H_6O	2-甲基苯哒唑	$C_6H_4N_2HCCH_3$
2,3-和2,5-二氯苯酚	$Cl_2C_6H_3OH$	邻甲基苯甲酸	$CH_3C_6H_4CO_2H$
		2-甲基-2-茨醇	$C_{11}H_{20}OH$
		2-甲基丙酸	$(CH_3)_2CHCO_2H$
		2-甲基-1,4-对苯二酚	$CH_3C_6H_3(OH)_2$
		2-甲基-2-硝基丙烷	$(CH_3)_2CHNO_2$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
2-萘酚	$C_{10}H_7OH$	4-氨基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4NH_2$
2-硝基苯胺	$O_2NC_6H_4NH_2$	四丙基锡	
对甲基苯甲醛	$CH_3C_6H_4CHO$	4-溴苯酚	BrC_6H_4OH
2，2-二羟基联苯	$C_{12}H_8(OH)_2$	4-对叔丁基甲苯	$C_4H_9C_6H_4CH_3$
3,3,3-TFP 三氟丙烯	CH_2CHCF_3	4-氯苯甲醚	$CH_3OC_6H_4Cl$
		4-氯苯甲醛	$ClC_6H_4C(O)H$
3，4-二羟基苯甲酸		硫胺素焦磷酸酯	
3,3′-二氯苯酚	$(ClC_6H_4)_2$	4-氯-2-甲基苯酸	
3，4，5-三氯苯酚	$Cl_3C_6H_2OH$	4-氯-3-甲基硝基苯	$Cl(CH_3)C_6H_3NO_2$
3,4-二氯苯胺	$Cl_2C_6H_3NH_2$	4-氯-3-甲基苯甲醚	$Cl(CH_3)C_6H_3OCH_3$
3,4-二氯苯酚	$Cl_2C_6H_3OH$		
3,5-二氯苯酚	$Cl_2C_6H_3OH$	4-氯-3-硝基苯甲酸	
3,5-二对苯酚		4-氯酚	
3-氨基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4NH_2$	氯苯酚	ClC_6H_4OH
3-溴喹啉	C_9H_7NBr	4-氯苯乙酸	$ClC_6H_4CH_2CO_2H$
3-氯苯胺	$ClC_6H_4NH_2$	4-氯甲苯	$CH_3C_6H_4Cl$
3-氯苯甲醚	$CH_3OC_6H_4Cl$	4-乙基苯胺	$NH_2C_6H_4C_2H_5$
间氯苯甲醛	$ClC_6H_4C(O)H$	4-氟苯甲醚	$CH_3OC_6H_4F$
3-氯苯酚	ClC_6H_4OH	4-氟苯酚	FC_6H_4OH
3-氯苯甲酸	$C_7H_5ClO_2$	4-氟代甲苯	$CH_3C_6H_4F$
3-氯甲苯	$CH_3C_6H_4Cl$	对羟基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4OH$
3-氟代甲氧基苯	$CH_3OC_6H_4F$	4-羟基苯乙酮	$HOC_6H_4C(O)CH_3$
3-氟甲苯	$CH_3C_6H_4F$	4-羟基偶氮苯	$C_6H_5NNC_6H_4OH$
3-羟基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4OH$	对羟基苯甲酸	HOC_6H_4COOH
3-甲基-2-氧代丁酸	$(CH_3)_2CHC(O)CO_2H$	对羟基联苯	$C_{12}H_9OH$
3-硝基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4NO_2$	4-碘苯酚	IC_6H_4OH
3-硝基苯酚	$O_2NC_6H_4OH$	对甲氧基苯甲醇	$CH_3OC_6H_4CH_2OH$
3-硝基甲苯	$CH_3C_6H_4NO_2$		
3-辛醇	$CH_3CH_2CH(OH)(CH_2)_4CH_3$	4-甲氧基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4OCH_3$
3-辛酮	$CH_3CH_2C(O)(CH_2)_4CH_3$		
右旋奎宁酸			

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
4-甲氧苄基(3-苯丙基)醚	$CH_3OC_6H_4CH_2O(CH_2)_3C_6H_5$	4-雷琐辛	
4-甲氧苄基(叔丁基)醚	$CH_3OC_6H_4CH_2OC(CH_3)_3$	4-苯硫基-1-丁醇	$C_6H_5S(CH_2)_4OH$
4-甲氧苄基(苯基)硫醚	$CH_3OC_6H_4CH_2SC_6H_5$	对三氟甲基苯酚	$CF_3C_6H_4OH$
4-甲氧基苯酚	$CH_3OC_6H_4OH$	4,4′-二羟基联苯	$C_{12}H_8(OH)_2$
4-硝基苯胺	$NO_2C_6H_4NH_2$	5-溴尿吡啶	$BrC_4H(NH)_2(O)_2$
4-硝基苯甲醚	$CH_3OC_6H_4NO_2$	5-氯尿吡啶	$ClC_4H(NH)_2(O)_2$
4-硝基苯甲醛	$NO_2C_6H_4CHO$	5-氟尿吡啶	$FC_4H(NH)_2(O)_2$
4-硝基苯甲酰胺	$NO_2C_6H_4CONH_2$	6-氯香草醛	
4-硝基苯磺胺	$NO_2C_6H_4SO_2NH_2$	5-甲基间苯二酚	$CH_3C_6H_5O_2$
4-硝基苯甲酸	$O_2NC_6H_4CO_2H$	6-甲基尿嘧啶	$CH_3C_4H(NH)_2(O)_2$
4-硝基邻苯二酚	$(NO_2)C_6H_3(OH)_2$	9,10-蒽醌	$C_{14}H_8O_2$
4-氯间苯二酚		9-乙酰基蒽	$C_{14}H_9C(O)CH_3$
4-硝基苯甲酸甲酯	$NO_2C_6H_4CO_2CH_3$	硝基十二烷酸	$NO_2C_{11}H_{22}CO_2H$
4-硝甲基苯膦酸酯	$(NO_2)C_6H_4(C_2H_5)PO_2$	磺酸盐	$C_6H_5(CH_2)_{12}SO_3H$
4-亚硝基苯酚	ONC_6H_4OH	17-雌二醇	
4-硝基甲苯	$CH_3C_6H_4NO_2$	乙酸	CH_3CO_2H
4-壬基酚		苯乙酮	$CH_3COC_6H_5$
4-壬基酚聚乙氧基酯类		乙炔	C_2H_2
4-甲基吡啶	$CH_3C_5H_4N$	酸性蓝 9	
对叔丁基苯酚	$(CH_3)_3CC_6H_4OH$	酸性蓝 40	
4-叔丁基吡啶	$(CH_3)_3CC_5H_4N$	酸性蓝 80	
		酸性铬深蓝	
		品红酸	
		酸性橙	$NaO_3SC_6H_4N_2C_{10}H_6OH$
		酸性品红	
		吖啶橙	
		氟丙菊酯	
		反应艳红 X-3B	
		腺嘌呤	
		脂肪酸	$C_5H_{11}CO_2H$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
涕灭威	$CH_3SC(CH_3)_2CHN(O)C(O)NHCH_3$	苯甲基硫化物	$C_6H_5CH_2SC_6H_5$
L-丙氨酸	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	有机物	
茜素		苯二甲酸氢盐	$(C_6H_4)(CO_2H)CO_2^-$
指示剂红		表氯醇	
p-烷基酚	$R(C_6H_4)OH$	除草定	
烯丙基乙醇	C_3H_5OH	溴苯	BrC_6H_5
苋属植物		溴百里香酚蓝	
莠灭净		辛酰溴苯腈	
2-，3-，或 4-氨基酸	$NH_2C_6H_4OH$	丁烷	C_4H_{10}
毒素类-a		丁酸	$C_3H_7CO_2H$
邻甲氧基苯胺	$CH_3OC_6H_4NH_2$	1-丁烯	$CH_2CHCH_2CH_3$
葸醌-2-磺酸	$HO_3SC_{14}H_7O_2$	2-丁烯	$CH_3CHCHCH_3$
L-精氨酸	$H_2NCHNH(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	丙烯酸丁酯	$C_4H_9O_2CCHCH_2$
冬氨酰苯丙氨酸甲酯	$HO_2CCH_2CH(NH_2)C(O)NHCH-(C_7H_7)(CO_2CH_3)$	1-丁炔	$CHCCH_2CH_3$
		氨基甲酸盐	
L-天冬氨酸	$HO_2CCH_2CH(NH_2)CO_2H$	草除灵	
磺草灵		碳呋喃	
金胺		二氧化碳	CO_2
谷速松	$C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$	一氧化碳	CO
偶氮苯	$XC_6H_4NNC_6H_4X$	四溴化碳	CBr_4
久效磷		过氧化氢	H_2O_2
巨噬细胞		苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$
百草克		碱性蓝	
杀草丹原药		C12-三甲胺乙内酯	$(C_{12}H_{25})(CH_3)_2NCO_2$
苯甲醛	$C_6H_5C(O)H$	氯化十六烷基吡啶	N-$[CH_3(CH_2)_{15}](C_5H_5N)$Cl(或 Br)
苯并呋喃	C_8H_6O	十六烷基三甲基溴化铵	$CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3NCl$
二苯甲酮	$(C_6H_5)_2CO$	氯乙醛	$CH_2ClC(O)H$
苯醌	$C_6H_4O_2$	氯苯甲酸	$Cl(C_6H_4)CO_2H$
苯甲基醚	$C_6H_5CH_2OR$ $R=CH_3$，*n*-C_6H_{13}，*t*-C_4H_9，$(CH_2)_3C_6H_5$，$CH_2C_6H_5$	氯氟碳	
		水合三氯乙醛	$Cl_3CO(OH)_2$
苯甲基乙酸甲苯酯	$C_6H_5CH_2CO_2CH_2C_6H_5$		

续表

名　称	分 子 式	名　称	分 子 式
四氯苯醌	$C_6Cl_4O_2$	癸酸	$C_9H_{19}CO_2H$
o-氯联苯	$C_{12}H_9Cl$	正奎醇	$HOC_{10}H_{21}$
氯乙基氯化铵	ClH_3NCl	地昔帕明	$(C_6H_4)_2(CH_2)_2N(CH_2)_3NHCH_3$
毒死蜱			
氯磺隆		二嗪农	$[(CH_3)_2CHC_4N_2H(CH_3)O]PS(OC_2H_5)_2$
铬黑 T			
荧光黄		二苯噻吩	$C_{12}H_8S$
肉桂醇	$C_6H_4C_2H_2OH$	二哌英	$X_nC_{12}H_{(8-n)}O_2$(X═Cl或 Br)
柠檬酸	$HO_2CCH_2C(OH)(CO_2H)CH_2CO_2H$		
		二溴甲烷	CH_2Br_2
煤炭		二氯乙酸	Cl_2CHCO_2H
刚果红	$C_{32}H_{22}O_6N_6S_2Na_2$	二氯倍硫磷	
甲酚	$C_{16}H_8NO(NH_2)Cl$	二氯乙酰氯	$Cl_2CHCOCl$
紫罗兰水晶		二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$
香豆素		二乙基醚	$(C_2H_5)_2O$
氨腈	$NCNH_2$	乐果	$(CH_3O)_2PSSCH_2CONHCH_3$
三聚氰酸	$C_3N_3(OH)_3$	二甲基乙酰胺	$CH_3C(O)N(CH_3)_2$
环己烷二乙酸	$C_6H_{10}(CO_2H)_2$	二甲胺	$(CH_3)_2NH$
环己醇	$C_6H_{11}OH$	二甲基砷酸	
环己烯	C_6H_{10}	二甲基乙二肟	$CH_3N(H)CC(H)NCH_3$
环己烯	C_6H_{10}	二甲酚	$(CH_3)_2C_6H_3OH$
环辛四烯	C_8H_8	二甲基硫醚	$(CH_3)_2S$
环戊烷	C_5H_{10}	二苯乙炔	$(C_6H_5)_2C_2$
环磷酰胺	$OPONHC_3H_6[N(C_2H_4Cl)_2]$	二苯胺	$(C_6H_5)_2NH$
t-苯乙烯酸	$C_6H_5CHCHCO_2H$	二苯基甲烷	$(C_6H_5)_2CH_2$
D-,L-硫基丙氨酸	$HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$	杀螨好	$(C_6H_5)_2S$
		二苯基二氯化锡	$(C_6H_5)_2SnCl_2$
氧氨嘧啶		直接耐晒翠蓝	$[(NaO_3S)C_{16}H_6(NH_2)(OH)(OCH_3)N_2]_2$
二氯二苯三氯乙烷	$(ClC_6H_4)_2CHCCl_3$		
		直接耐酸大红	
脱氧核糖核酸		敌草快	
		分散蓝 79	
萘烷	$C_{10}H_{18}$	分散红 74	
十甲基四硅氧烷	$(CH_3)_{10}Si_4O_3$	敌草龙	$C_6H_3Cl_2NHC(O)N(CH_3)_2$
		十二烷	$C_{12}H_{26}$
奎烷	$C_{10}H_{22}$	十二烷基硫酸盐	$(C_{12}H_{25})SO_4Na$

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
十二烷基苯磺酸盐	$(C_{12}H_{25})C_6H_4SO_3Na$	乙醇酸	$HOCH_2CO_2H$
		乙二酸	HO_2CCO_2H
强力霉素		鸟嘌呤	
染料		高频电流	
曙红		肝磷脂	
雌二醇		庚醛	$C_6H_{13}CHO$
乙胺丁醇		六氟苯	C_6F_6
乙烷	C_2H_6	六氟丙烯	CF_2CFCF_3
乙醇	C_2H_5OH	己醇	$C_6H_{13}OH$
乙醇胺	$HOC_2H_4NH_2$	L-组氨酸	$C_3N_2H_3CH_2CH(NH_2)CO_2H$
乙酸乙酯	$CH_3CO_2C_2H_5$	腐殖酸	
乙烷基胺	$C_2H_5NH_2$	对羟基苯甲酸	$HOC_6H_4CO_2H$
乙烷基溴硫磷		羟乙基纤维素	
乙二胺四乙酸	$(HO_2CCH_2)_4N_2C_2H_4$	吡虫啉	
乙烷基对硫磷		咪唑	$C_3H_4N_2$
2-，3-，或 4-乙烷基苯酚	$(C_2H_5)C_6H_4OH$	吲哚	C_8H_6NH
		异稻瘟净	
苯线磷		异丁烷	C_4H_{10}
杀螟硫磷	$C_9H_{12}NO_5PS$	异丁醇	$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$
二硝基苯胺		异丁烯	C_4H_8
荧光素	$C_{20}H_{12}O_5$	异丁酸	$CH_3CH(CH_3)CO_2H$
粉唑醇		4-吡啶甲醛	C_5H_4NCHO
立克秀		异戊二烯	$CH_2C(CH_3)CHCH_2$
甲酰胺	$HC(O)NH_2$	有机磷	
甲酸或甲酸离子	HCO_2H	硝酸异山梨酯	$C_6O_2H_8(ONO_2)_2$
		异辛烷	$(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH_3$
富勒烯	C_{60}，C_{70}，C_{84}	L-赖氨酸	$NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$
糠酸		乳酸	$C_3H_6O_3$
糠醇		废气	
汽油		月桂基硫酸钠	$C_{12}H_{25}SO_4$，Na
土臭素		乙酰丙酸	$CH_3C(O)CH_2CH_2CO_2H$
葡萄糖	$C_6H_{12}O_6$	木质素	
L-谷氨酸	$HO_2C(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$	柠檬油精	C_9H_{16}
L-谷氨酰胺	$H_2NC(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$	亚油酸	$C_{18}H_{31}CO_2H$
丙三醇	$C_3H_5(OH)_3$	L-亮氨酸	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$
三油酸甘油酯		虱螨脲	

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
发光胺-CL		亚甲基蓝	$(CH_3)_2NC_6H_3NSC_6H_3N(CH_3)_2$
孔雀绿草酸盐	$(C_6H_5)[C_6H_4N(CH_3)_2]$ $[C_6H_4N(CH_3)_2]C$, $(C_2O_4H)_2$, $H_2C_2O_4$	甲基乙烯基酮	$CH_3COC_2H_3$
		微囊藻毒素-LR或YR或YA	
顺丁烯二酸酐	$HO_2CCHCHCO_2H$	混合废物糖蜜	
	$O_2CCHCHCO_2$	久效磷	
苹果酸	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	灭草隆	$ClC_6H_4NHCON(CH_3)_2$
丙二醛	$H(O)CCH_2C(O)H$	吗啉	C_4H_8ONH
丁二酸	$(CH_2CO_2H)_2$	月桂烯	$C_{10}H_{16}$
甘露醇高盐琼脂	$HOCH_2[CH(OH)]_4CH_2OH$	*m*-苯氧基甲苯	$C_6H_5OC_6H_4CH_3$
丙酸		*N*-苯甲基甲苯	$(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2N$
巯基四氮唑	HSN_4H	氯乙酸盐	
1,3,5-三甲基苯	$(CH_3)_3C_6H_3$	*N*-羟基酰亚胺	$C_2H_4[C(O)]_2NOH$
甲霜灵		*N*-甲基吡咯烷	
甲胺磷乳油		*N*-苯基-1,4-苯二胺	$C_6H_5NHC_6H_4NH_2$
甲烷	CH_4		
甲硫醇	CH_3SH	2-(1-萘基)乙酸	$C_{10}H_7CH_2CO_2H$
L-蛋氨酸	$CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$		
纳乃得		萘酚	$C_{10}H_7OH$
N-甲基苯胺	$C_6H_5NHCH_3$	萘酚蓝黑	$(C_6H_5N_2)C_{12}H_2(OH)(NH_2)(SO_3Na)_2$
甲基溴硫磷			
甲基环己烷	$CH_3C_6H_{11}$	烟碱辅酶	
2-甲基萘甲酸盐	$C_{10}H_7CO_2CH_3$	烟碱	$C_5H_4NC_4H_7NCH_3$
扑灭松		耐尔蓝	$C_{16}NO(NH_2)N(C_2H_5)_2SO_4$
甲基油酸盐		硝化纤维	
甲基橙	$NaO_3SC_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2$	硝基丙烷	$CH_3CH_2CH_2NO_2$
甲基对硫磷		亚硝基苯	ONC_6H_5
甲基硬脂酸盐	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2CH_3$	硝基甲苯	$NO_2C_6H_4CH_3$
甲基苯乙烯	$C_6H_5(CH_3)CCH_2$		
甲基紫精	$(CH_3C_5H_4N)_2Cl_2$		
甲基紫罗兰			

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
十八碳烷	$C_{18}H_{38}$	苯巯基-1,2,3,4-四氮唑	$C_6H_5SN_4H$
十八碳烷酸	$C_{17}H_{35}CO_2H$	苯基四唑	$C_6H_5N_4H$
n-辛酸	$C_7H_{15}CO_2H$	甲拌磷	$(C_2H_5O)_2P(S)SCH_2SC_2H_5$
n-辛醇	$C_8H_{17}OH$	邻苯二甲醛	$C_6H_4(CHO)_2$
辛醛	$C_7H_{15}CHO$	邻苯二甲基氧化物	
八苯基环四硅氧烷	$(C_6H_5)_8(SiO_2)_4$	邻苯二甲酸	$C_6H_4(CO_2H)_2$
石油		酞化菁染料	
草酸	$C_2O_4H_2$	甲基吡啶	$CH_3C_5H_4N$
杀线威		蒎烯	$C_{10}H_{16}$
多羟基		抗蚜威	
棕榈酸	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	聚丙烯酰胺	$[CH_2CHC(O)NH_2]_n$
石蜡		聚乙烯基烷基醚	$R_2(OC_2H_4)_n$
对硝苯磷酯		聚乙烯	$(CH_2CH_2)_n$
百草枯		聚甲基苯基硅氧烷	$[(C_6H_5)(CH_3)SiO]_n$
除草通		聚丙烯	$(CH_3CHCH_2)_n$
五氯乙烷	C_2HCl_5	聚乙烯醇	$(C_2H_3OH)_n$
五氟苯酚	C_6F_5OH	聚乙烯氯化物	
n-戊胺	$C_5H_{11}NH_2$	聚乙烯吡咯烷酮	$(CH_2CHCl)_n$
二氯苯醚菊酯		普施安红	
杀虫剂		腐霉利	
安得利		L-脯氨酸	$C_4H_8NCO_2H$
β-水芹烯		扑灭通	
酚藏花红	$C_6H_5N_2C_{12}H_4NH_2(CH_3)_2$	扑草净	
苯氧基乙酸	$C_6H_5OCH_2CO_2H$	丙烷	C_3H_8
苯基乙酸	$C_6H_5CH_2CO_2H$	敌婢	$(Cl_2C_6H_3)NH(O)CC_2H_5$
L-苯基丙氨酸	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$	杀菌剂	
苯基胂酸		扑灭津	
苯基亚硫酰乙酸	$C_6H_5S(O)CH_2CO_2H$	丙酰胺	$CH_3CH_2C(O)NH_2$
苯基硫脲乙酸	$C_6H_5SCH_2CO_2H$	丙酸	$C_2H_5CO_2H$
苯基三氟甲基甲酮	$C_6H_5C(O)CF_3$	快敌蜱	
p-苯二胺	$H_2NC_6H_4NH_2$		
苯胲	C_6H_5NHOH		

续表

名　称	分子式	名　称	分子式
丙烯	C_3H_6	*S*-乙烷基-*N*,*N*-二丙基硫代氨基甲酸酯除草剂	$(C_2H_5)SC(O)N(C_3H_7)_2$
丙二醇	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	*S*-丙基-*N*-环己基硫脲酯	$(C_3H_7)SC(O)NH(C_6H_{11})$
丙二醇二硝酸酯	$CH_3CH(NO_3)CH_2(NO_3)$	*S*-丙基-*N*,*N*-二丙基硫脲酯	$(C_3H_7)SC(O)(NC_3H_7)_2$
丙烯硫化物	C_3H_6S	桅宁	
丙炔	CH_3CCH	糖精	
嘧啶	C_5H_5N	邻羟基苯醛	$C_7H_6O_2$
嘧霉胺		水杨酸	$C_7H_6O_3$
邻苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	L-丝氨酸	$HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$
吡咯	C_4H_5N	西玛津	$(C_2H_5)Cl(NHC_2H_5)C_3N_3$
2-吡咯烷羧酸	$C_4H_4(CO_2H)N$	染料	
甲基吡咯烷酮		硫蒽	
喹啉黄酸		氯代乙酸钠	$ClCH_2CO_2Na$
活性蓝染料 19		十二烷基苯磺酸钠	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$
活性蓝染料 221		染料	
活性蓝染料 222		亮蓝	
活性染料		三十碳六烯	
金黄 M5B		硬脂酸	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$
红色素 79		1,2-二苯乙烯	$C_6H_5CHCHC_6H_5$
红色素 4BS		丁二酸	$HO_2CCH_2CH_2CO_2H$
艳蓝黑 B		琥珀酰亚胺	$HNC(O)CH_2CH_2C(O)$
酯染料		蔗糖	$C_{12}H_{22}O_{11}$
亮蓝 R		磺酞	$RS(O)_2R'$
间苯二酚		硫罗丹明	
玫瑰精 B	$CH_3OC(O)(C_6H_4)C_{13}H_6O(NH_2)_2$	磺基水杨酸	
玫瑰精 6G	$C_2H_5OC(O)C_6H_4C_{13}H_4(CH_3)_2[N(C_2H_5)]_2Cl$	过氧化歧化酶	
玫瑰精 6ZH		表面活性剂	
玫瑰红	$Na_2O_2CC_6Cl_4C_{13}H_2OI_4O_2$	酒石酸	$HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$
S-十二烷基硫醚碳酸盐		特丁草净	

续表

名　称	分 子 式	名　称	分 子 式
帖品烯	$C_{10}H_{16}$	甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$
α-帖品醇	$C_{10}H_{18}O$	氨苷霉素	
四丁基磷酸铵	$[(C_4H_9)_4N]_4PO_4$	正己烷	
		三嗪	
四氯苯胺	$Cl_4C_6HNH_2$	三氯乙酸	Cl_3CCO_2H
杀虫威	$CHClCH(Cl_3C_6H_2)(CH_3)PO_4$	三烯菌素	
四环素		三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$
杀草丹	$CH_3(CH_2)_{13}(CH_3)_2$ $(C_6H_5CH_2)NCl$	三氟乙酸	CF_3CO_2H
		三氟乙酰氯	$CF_3C(O)Cl$
四氟乙烯	C_2F_4	三羟基三嗪	
1,2,3,4-四氢化萘	$C_{10}H_{12}$	三羟基苯	$(HO)_3C_6H_3$
		三甲胺	$(CH_3)_3N$
丁二胺	$NH_2(CH_2)_4NH_2$	三甲胺氯化物	$(CH_3)_3NHCl$
四硝基甲烷	$C(NO_2)_4$	环丙烯硫化物	$(CH_2)_3S$
四苯基吡啶			
茶碱	$C_7H_8N_4O_2\cdot H_2O$	苦味酸	$(NO_2)_3C_6H_2OH$
噻蒽	$C_{13}H_8OS$	三苯基乙酸	$(C_6H_5)_3CCO_2H$
硫醚	RSR'	三苯基铋	$(C_6H_5)_3Bi$
灭草丹		三苯基膦	$(C_6H_5)_3P$
硫代乳酸	$CH_3CH(SH)CO_2H$	三苯基锑	$(C_6H_5)_3Sb$
噻酚	C_5H_5S	L-色氨酸	$C_8NH_6CH_2CH(NH_2)CO_2H$
硫苯酚	C_6H_5SH	对三苯甲砷	$(CH_3C_6H_4)_3As$
噻吨	$C_{12}H_8S_2$	聚乙二醇辛基苯基醚	$C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_xOH$
噻吨酮	$C_{13}H_8OS$		
噻吩磺隆		7-羟基香豆素	$C_9H_6O_3$
双硫胺甲酰		尿嘧啶	$HNC(O)NHC(O)CHCH$
胸腺嘧啶	$C_5H_6N_2O_2$	尿素	$C(O)(NH_2)_2$
劳氏紫	$C_{12}NS(NH_2)O_2CCH_3$	L-氨酸	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$
L-苏氨酸	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)CO_2H$	还原蓝	
对甲苯磺酸	$CH_3C_6H_4SO_3H$	免克宁	

(1) 卤代有机化合物

有机氯化物是水中最主要的一类污染物，毒性大，分布广，对有机氯化物的彻底治理是防治水污染领域的重要研究内容。这类物质包括卤代脂肪烃、卤代芳香烃、卤代脂肪酸等。这类物质在各国

提出的优先控制的有害物质“黑名单”中占有相当大的比例，因而研究其催化分解条件、机理都有很大的现实意义。这类物质在光催化分解的过程中，一般都先羟基化，再脱卤，逐步降解，直至矿化为 CO_2、H_2O 等简单的无机物。光催化过程在处理有机氯化物方面显示出了较好的应用前景。对于氯仿、四氯化碳、4-氯苯酚、三氯乙烯等物质的光催化降解机理都已有了详细报道。冷文华等以紫外灯为光源，负载在镍网上的 TiO_2 为催化剂，研究了负载二氧化钛光催化降解水中对氯苯胺（PCA）的光催化降解动力学行为和机理[18]。结果表明，PCA 的降解符合准一级动力学方程；初始 pH 值为 4～11 时对其反应速率影响较小；增大氧气浓度能加快 PCA 的降解和脱氯速率；外加电位能大幅度提高 PCA 的降解速率，通过 GC-MS 技术确定其降解中间产物主要有苯胺、硝基苯、对氯硝基苯、偶氮苯、4，4′-二氯偶氮苯等，它们最终矿化为 NH_4^+、Cl^-、NO_3^- 和 CO_2，光催化能有效地降解 PCA，但其矿化比降解需要更长的时间。PCA 是一种较容易光催化降解的物质，GC-MS 检测到 5 种中间体（见表 7-3）。中间产物有偶氮苯，它通过苯胺中性自由基耦合生成，说明有该自由基的存在。由于产物有 NH_4^+，说明可能有中间产物苯醌（它不稳定，故质谱不易检测出）。出乎意料的是中间产物有硝基苯，而在文献［3］中的实验条件下中间产物主要为氨基酚，这可能与光源波长大小有关（目前正在详细研究中）。根据以上鉴定的中间产物及 PCA 的分子结构特点，PCA 在此条件下光催化降解可能历程如图 7-1 所示[18]。

表 7-3　PCA 光催化中间体的鉴定

化　合　物	分　子　量	MS 主要碎片(m/s)
苯胺	93	93,66,56
硝基苯	123	77,65,51
对氯硝基苯	157	75,111,50
偶氮苯	182	77,51,105
4,4′-二氯偶氮苯	250	250,111,83

注：C_0 为 50mg/L；悬浮态 TiO_2 为 5g/L；鼓氧气反应 2h。

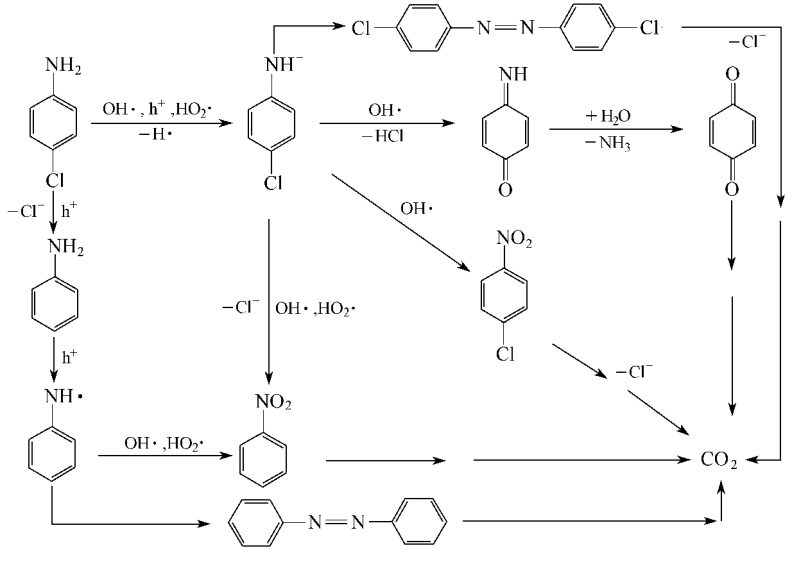


图 7-1　推测 PCA 的降解历程

（2）**染料**

随着染料纺织工业的迅速发展，染料的品种和数量日益增加，印染废水已成为水系环境的重点污染源之一。印染废水的水质复杂，其特点为：

① **水量大、有机污染物含量高、色度深、碱性和 pH 值变化大、水质变化剧烈，增加了处理难度；**

② **废水中的 pH 值、COD_{Cr}、BOD_5、颜色各不相同，可生化性差；**

③ **PVA 浆料和新型助剂的使用，使难生化降解的有机物在废水中含量大量增加。**

另外，部分染料分子进入水体后会对环境造成严重污染，如含有苯环、氨基、偶氮基等可致癌物质，对生态环境和饮用水造成极大危害。常用的物理化学法主要有吸附法、薄膜法、氧化还原法、絮凝沉降法、电解法和光催化氧化法等。各种方法比较见表 7-4。

表 7-4　各种废水处理方法比较

处理方法	处理能力	投资费用	速度	处理效果	备　注
生物法	大	低	慢	中	常与物化法串联
吸附法	中	较低	慢	好	再生问题亟待解决
薄膜法	大	高	快	好	清洁不便
氧化还原法	大	较高	较快	好	产生副产品毒性较大
絮凝沉降法	大	较高	较快	好	需投入大量絮凝剂
电解法	较大	较高	快	好	安全较差
光催化氧化法	大	较低	快	好	易造成二次污染

近年来，光催化技术在染料的脱色、光解等方面的研究日益增多。如 Crittenden 等用长弧氙灯、中压汞灯、高压汞灯、镓灯、镝灯等光源对光催化降解亚甲基蓝的效果进行了比较[19]。R. Franke 等研究了纳米 TiO_2 光催化剂对活性黄 X6G、活性红 X3B、活性蓝 XBR、碱性绿、碱性紫 5BN、碱性品红 6 种染料溶液的光催化降解脱色效果[20]。张颖等研究了在开放的光催化反应器中，以紫外光为光源，TiO_2 为催化剂，以光催化氧化法处理活性染料水溶液[21]。王怡中等研究了利用中压汞灯作为光源，在 TiO_2 粉末悬浆体系内，甲基橙溶液的光降解脱色速率，探讨了间歇式电光源圆柱形光化学反应器的运行情况及影响因素[22]。程沧沧以 500W 直管高压汞灯为光源，并将 TiO_2 固定在模拟工业水处理浅池的水泥质池底表面，研究了以 TiO_2 为催化剂，对有机染料中性黑 BGL 进行光催化降解的可行性[23]。赵玉光等将生物技术与光催化技术相结合，进行印染废水处理，处理后水质基本达到排放要求[24]。范山湖等采用酸性溶胶法合成 TiO_2 膨润土纳米复合光催化剂，并研究其光催化降解阳离子偶氮染料 GTL[25]。UV 光照与 TiO_2 膨润土纳米复合物同时存在条件下，不同光照时间 GTL 的紫外可见吸收光谱变化见图 7-2。

图 7-3、图 7-4 分别为甲基橙和酸性大红 3R 的光催化降解过程中染料浓度随时间变化关系。表 7-5 为偶氮染料在 TiO_2 上光催化降解的速率常数。

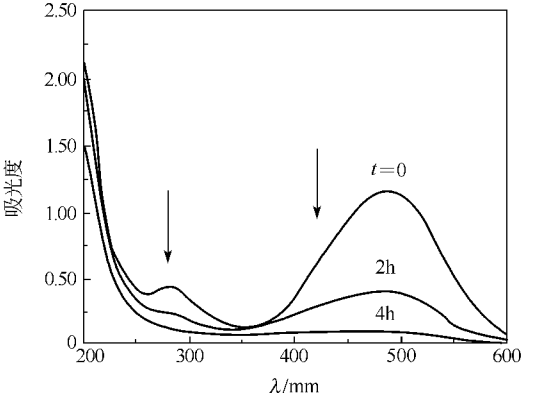


图 7-2　GTL 光催化降解过程中的 UV-vis 谱图

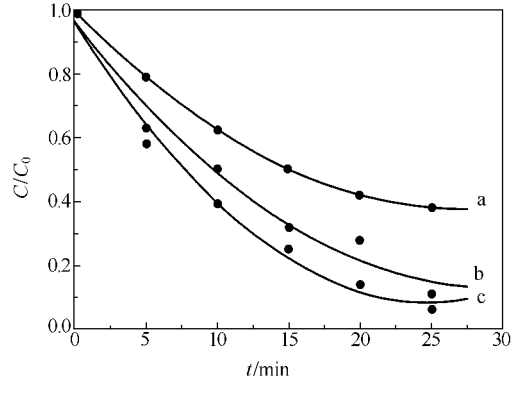


图 7-3　不同 pH 条件下甲基橙的光催化降解过程中染料浓度随时间变化关系

a—pH=3.0；b—pH=9.0；c—pH=6.0

表 7-5　偶氮染料在 TiO_2 上光催化降解的速率常数

染　料	准一级反应速率常数 K_{mf}/min^{-1}		
	pH=3.0	pH=7.0	pH=9.0
甲基橙	0.105	0.0478	0.0839
偶氮染料	0.112	0.0627	0.0972

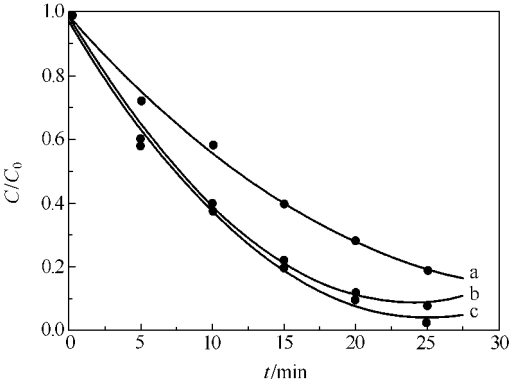


图 7-4　不同 pH 条件下酸性大红 3R 的光催化降解过程中染料浓度随时间变化关系

a—pH=3.0；b—pH=9.0；c—pH=6.0

（3）表面活性剂

表面活性剂在工业和生活中的广泛应用，使得水体污染日益严重。它进入水体后能使水产生异味和大量泡沫，同时影响废水的生化处理。表面活性剂进入人体后，能刺激体重增加，提高肝脏合成胆固醇的速率。目前，去除水中表面活性剂的方法主要有泡沫分离法、絮凝分离法、吸附法等，但它们对低浓度表面活性剂废水的处理效果均不能令人满意。采用 TiO_2 光催化分解表面活性剂已日益引起人们的关注，并且对一些表面活性剂的降解取得了较好的结果。该光催化氧化技术可能成为一种重要的、简单有效的表面活性剂废水处理技术。表面活性剂分子一般由非极性亲油的碳氢键部分与极性亲水的基团组成，按亲水基类型可分为阴离子型、阳离子型、两性型与非离子型。

目前广泛使用的合成表面活性剂通常包括不同的碳链结构，随结构的不同，光催化降解性能往往有很大差异。赵进才等研究了壬基聚氧乙烯苯（NPE-n）分解过程中的中间生成物，并探讨了催化反应机理[26]。Hidaka 等对表面活性剂的降解做了系统研究，研究结果表明含芳环的表面活性剂比仅含烷基或烷氧基的表面活性剂更

易断裂降解实现无机化，直链部分降解速率极慢[27]。对乙氧基烷基苯酚氧化的研究也表明，大部分羟基自由基进攻芳环，少部分氧化乙氧基，而烷基链的氧化可不考虑。庄晓等选用非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚［$RO(CH_2CH_2O)_nH$］。以 AEO-3、AEO-9、AEO-15 为目标污染物[28]，对影响非均相光催化降解效率的因素进行了研究，并依据到达地面的太阳辐射中紫外部分比例甚低的实际情况，提出了在弱紫外辐照下，使 AEO-9 氧化的最佳条件组合，为利用日光治理表面活性剂污染提供科学依据。

在同样条件下，将起始质量浓度为 $200mg \cdot L^{-1}$ 的 AEO-3、AEO-9、AEO-15 及三者等体积的混合液进行光催化降解。在 $E_{UV}=29W \cdot m^{-2}$ 时，催化剂 TiO_2 的投加量为 $80mg \cdot L^{-1}$，光照时间为 8h 的条件下，几种非离子表面活性剂降解率比较如表 7-6 所示。在同样的反应条件下，3 种活性剂的降解率不同，其可能的影响因素是物质本身性质，如结构、聚合度等。AEO-15 的聚合度高，其降解率为试验研究的 3 种污染物中最低者；AEO-3 聚合度最小，但其亲水疏水平衡值低于 AEO-9，综合影响结果，其降解率低于 AEO-9。混合液降解率受各组分综合影响，其中降解率最低者具有明显的制约作用。

表 7-6　AEO-3、AEO-9、AEO-15 及三者的混合液降解率（X）比较

样　品		AEO-3	AEO-9	AEO-15	混合液
N_{COD}/(mg/L)	光照前	380	400	365	356
	光照后	245	108	337	303
X/%		35.5	73	7.7	15.0

虽然表面活性剂中的烷链烃部分采用光催化降解反应还较难完全氧化成 CO_2，但随着表面活性剂苯环部分的破坏，表面活性及毒性大为降低，生成的长链烷烃副产物对环境的危害明显减少，目前国内外已经公认此法用于废水中表面活性剂的处理具有很大潜力。

（4）农药

农药一般分为除草剂和杀虫剂，其危害范围很广，在大气、土

壤和水体中停留时间长，故其分解去除备受人们关注。农药对农业生产起到了巨大的作用。据统计，全世界每年因使用农药而增加了$(3.0\sim3.5)\times10^8$ t粮食。但农药的大量使用对生态环境产生了很大的破坏。因此，控制农药污染、保护生态环境已成为环境保护的一个热点问题。

目前有机磷农药在我国仍占很大比例，蔬菜、水果、粮食等由于农药残留而对人类健康产生巨大威胁。在农药降解方面国内外普遍采用生化处理法，但是当废水中存在一些对微生物有毒的物质时，则会引起微生物污泥中毒，故在生化处理前，往往还需要用化学法进行预处理或将高浓度废水稀释。其他方法如湿式氧化法比较复杂，而且需要足够的处理规模；化学处理法费用较高，通常用于去除废水中某些特定的污染物，而且处理后的废水还需再进行生物法治理；吸附法如采用活性炭，价格昂贵，再生费用高，且吸附后若不妥善处理会造成二次污染。近几年兴起的农药的光催化降解则是利用光激发催化剂TiO_2产生的光生电子、空穴和强氧化性的·OH，将农药氧化降解为H_2O、CO_2和PO_4等无毒物质，没有二次污染。加之TiO_2化学性质稳定、难溶无毒、成本低，作为理想的半导体光催化剂在环境治理领域中已显示出广阔的应用前景。利用光催化去除农药的优点是它不会产生毒性更高的中间产物，这是其他方法所无法相比的。

在农药的光催化降解过程中，一般原始物质的去除十分迅速。但并非所有污染物都达到完全矿化。如S-三嗪类物质能迅速光解，最终残留量小于10^{-7} g/L，但降解的最终产物是毒性很小的氰尿酸，呈稳定的六元环结构，很难无机化。由于氰尿酸毒性很小，能部分矿化也是很有意义的[28]。国内陈士夫等对有机磷农药废水光催化降解的研究结果表明，该法能将有机磷完全降解为PO_4^{3-}，COD去处率达70%～90%，并利用太阳光能进行了户外试验[29]。葛飞等采用自制的TiO_2固定膜浅池反应器对经生化处理后的甲胺磷农药废水进行了降解试验。图7-5为未镀膜的铝片和镀TiO_2膜的铝片分别对甲胺磷农药废水进行处理的效果[30]。

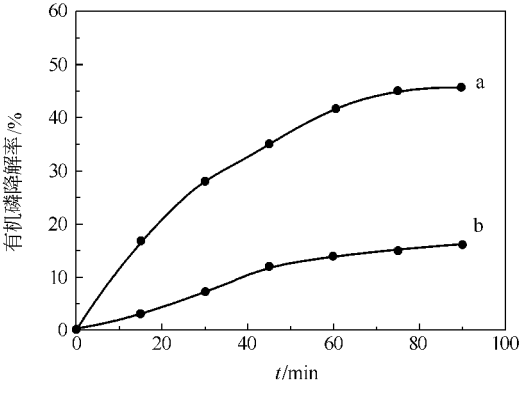


图 7-5　有机磷降解率与时间的关系（pH = 7.8）

a—**镀膜铝片**；b—**空白铝片**

在投加 H_2O_2 **和未加** H_2O_2 **的条件下对甲胺磷农药废水进行光催化降解的试验结果见图** 7-6。

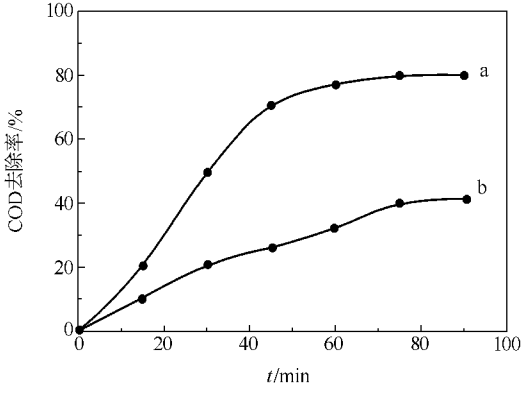


图 7-6　COD 去除率与时间关系（$C_{H_2O_2}$ = 500mg/L）

a—**加入** H_2O_2；b—**未加** H_2O_2

结果表明：

① **光催化氧化作为生化处理有机磷农药废水的一种后续处理方法，其对有机磷的去除率达到** 100%，**COD 的去除率达到**

85.64%，排放废水的 COD 降低至 59.3mg/L，达到国家工业废水一级排放标准；

② 在实际应用中，如果采用太阳光作为激发光源，该方法将更具有工业运用前景；

③ TiO_2 固定膜光催化氧化法设备简单、操作方便，是一种极具价值的新型水处理技术，特别适用于生化法难以彻底降解的有毒有机废水的处理。

（5）含油废水

随着石油工业的发展，每年有大量石油流入海洋，对水体及海岸环境造成严重污染。对于这种不溶于水且飘浮于水面上的油类及有机污染物的光催化处理，也是近年来的研究热点之一。Berry 等报道用环氧树脂将 TiO_2 粉末黏附于木屑上，研究水面油层的光催化降解[31]。Teruhisa Ohno 等用硅偶联剂将纳米 TiO_2 偶联在硅铝空心微球上，制备了飘浮于水面上的 TiO_2 光催化剂，并以辛烷为模型化合物，研究了水面油膜污染物的光催化分解，取得满意效果[32]。Heller 等用直径 100μm 的中空玻璃球担载 TiO_2，制成能飘浮于水面上的 TiO_2 光催化剂，用以降解水面石油[33]。

（6）其他有机化合物

对于多环芳烃及杂环化合物、含氮化合物的光催化分解，也有人进行了研究，并分析出了其光解产物，如苯酚[34]。

苯酚的光催化氧化是多相反应，其中包括气-固、液-固多相间的接触以及界面的反应。首先排除传质因素对反应速率的影响，改变气体流速和搅拌速率，考察对苯酚降解的影响。从图 7-7、图7-8 结果可以看出，空气流速在 60～200mL/min 范围内，苯酚的降解速率几乎不变，中速和高速搅拌条件下，对苯酚降解速率已没有影响。说明在本试验条件下，已排除了扩散影响。图 7-7 和图 7-8 中苯酚浓度随时间的变化都得到直线关系，证明苯酚光催化降解反应符合一级动力学规律。其速率方程可表示为：

$$\ln C_0/C_t = kt \qquad (7\text{-}1)$$

式中，k 表示速率常数；C_0 和 C_t 分别为苯酚初始浓度和瞬间浓度。

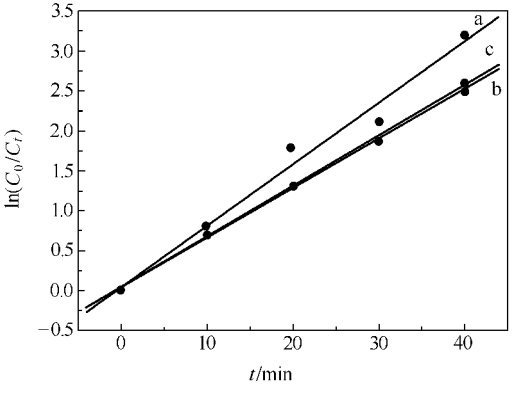


图 7-7　不同空气流速下苯酚的降解速率

a—慢速；b—中速；c—快速

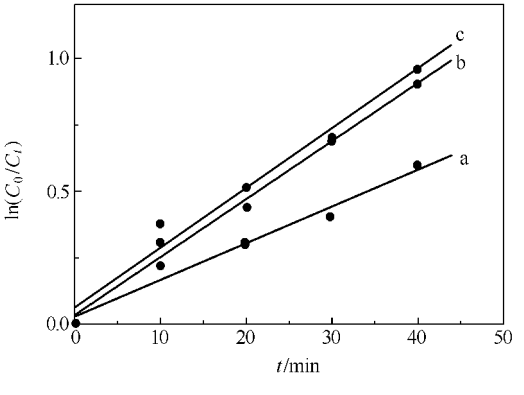


图 7-8　不同搅拌速率下苯酚的降解速率

a—慢速搅拌；b—中速搅拌；c—快速搅拌

改变苯酚初始浓度在 20～150mg/L 范围内，固定其他条件，以苯酚浓度随时间变化为依据，考察苯酚光催化氧化反应速率及速率常数，实验结果如表 7-7 所示。

表 7-7　不同苯酚初始浓度下的动力学数据

$\ln C_0/mg \cdot L^{-1}$	$\ln k/min^{-1}$	$\ln C_0/mg \cdot L^{-1}$	$\ln k/min^{-1}$
2.996	1.738	4.605	3.206
3.401	2.080	5.011	3.467
3.912	2.548		

苯酚光催化氧化过程中，测到的产物有邻苯二酚、对苯二酚、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、草酸、甲酸及二氧化碳。从图 7-9 的结果可以看出，产物分布随时间的变化规律可以分为 3 个阶段。反应初期阶段，首先出现的是苯环的羟基化合物：邻苯二酚、对苯二酚和对苯醌，浓度顺序依次递减，30min 左右达最大值，对苯醌的最大峰时间稍有滞后。第二阶段出现的产物是苯环结构破坏后的二元酸，开始以反丁烯二酸和顺丁烯二酸为主，前者浓度大于后者，60 min 左右苯酚趋于消失，氧化进程逐渐深入，碳链继续断开，生成小分子羧酸如草酸和甲酸，130min 左右浓度达最大值。第三阶段为深度氧化阶段，中间物浓度锐减，产物以二氧化碳为主。实验中还测到痕量的丙酸及丙二酸。210min 时有 63.0%的苯酚转化成二

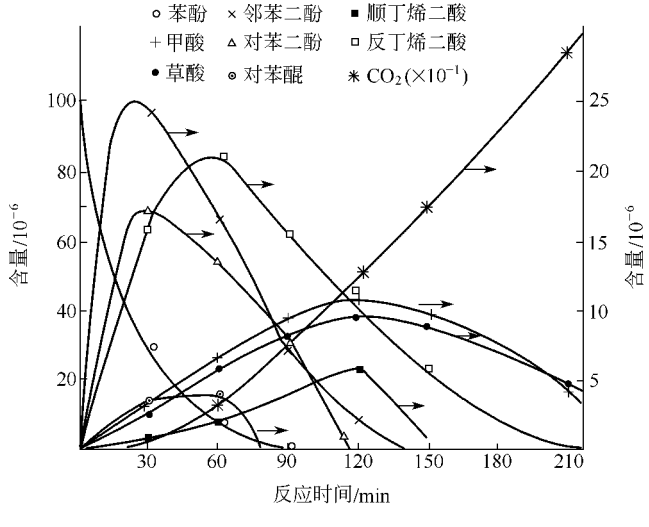


图 7-9　苯酚光催化降解反应过程中的中间产物分布

氧化碳，此时碳的物料平衡达 94.4%。苯酚氧化产物分布的 3 个阶段，可以描述出苯酚氧化过程中有机结构的降解趋势，即：苯酚→苯环羟基化→开环生成羧酸→CO_2。产物中几种浓度较大的化合物如邻苯二酚、反丁烯二酸和甲酸、CO_2 可以作为 3 个阶段的代表产物，反应过程中，检测它们的浓度可以判断氧化反应的进程。

苯酚光催化降解的机理推测见图 7-10。

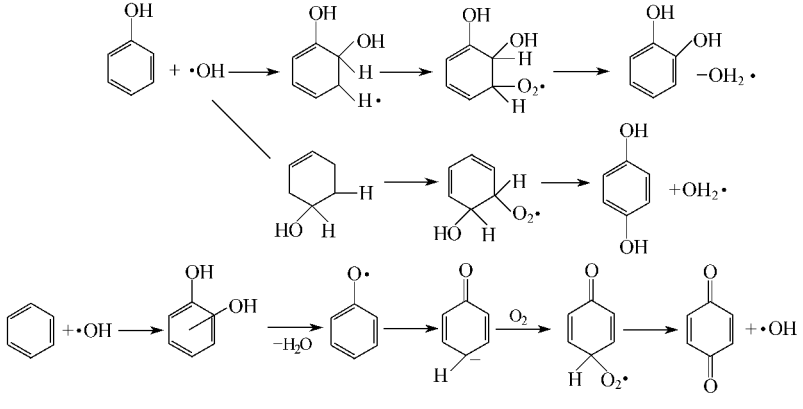


图 7-10　苯酚光催化降解推测反应机理

朱春媚采用主波长为 253.7nm 的紫外光杀菌灯或主波长为 365nm 的黑光灯作为光源，研究了 TiO_2 膜光催化氧化苯酚水溶液的动力学规律[34]。周祖飞为了解 α-萘乙酸（NAA）在环境中滞留、迁移和转化等行为，以低功率紫外灯和荧光灯为光源，对水溶液中的 NAA 进行光降解[35]。武正簧研究了用化学气相沉积法制备的 TiO_2 薄膜在光催化下对苯酚溶液的转化[36]。钟志京分别以 6W 主波长为 265nm 的低压汞灯和 300W 的高压汞灯为光源，对模拟污水中的萘进行了紫外光直接光解和 TiO_2 催化光解的可行性进行了研究[37]。魏宏斌研究了以 TiO_2 膜光催化氧化法处理水中腐殖酸[38]。于永辉等对二元酸废水进行了光催化氧化处理[39]。但因为这类物质结构比较复杂，产物种类多，对其光解机理还不很清楚，有待进一步研究。国外则对此方面报道更多。

（7）其他有机废水处理方面

随着光催化氧化研究的不断深入，光催化氧化作为一种新型有效的环境洁净技术已广泛应用到汽油添加剂、垃圾场浸液、硝酸甘油、酚醛树脂和生活饮用水等废水的光催化降解处理。作为汽油添加剂的甲基叔丁基醚（MTBE）很难生物降解，也难以被活性炭吸附，在很高的气水比下从水中吹脱再焚烧，虽可有效去除 MTBE，但费用较高。而在光照下的 TiO_2 悬浊液中，MTBE 可完全矿化或生成易生物降解的中间产物。这表明光催化氧化技术可作为生物处理的预处理，将难生物降解的物质氧化成易降解物质。各类有机染料随分子结构不同，降解的难易程度不同，在不同的反应速率下经不同的中间产物降解为 CO_2、H_2O 和相应的无机离子。

以上的研究表明，半导体光催化降解技术在污水处理中尚处于开拓阶段，有一些问题尚未解决。如废水中大量存在的无机离子易使半导体氧化物中毒，需开发抗中毒能力强的光催化剂并研究再生方法。实际废水中存在多种污染物质，在光催化降解中产生很多的中间产物，其毒性有可能比原始污染物更大，需要对中间产物进行鉴定，并进一步深入研究反应机理。

3．实际废水的光催化处理[40]

混合（C_4～C_6）二元酸废水是化工行业生产己二酸时产生的。废水出水 COD_{Cr} 在 4000mg/L 左右，其中 C_6 二元酸占有机物 97% 左右，它与长链二元酸具有相似特性[41,42]，有机物溶解性能较好，采用絮凝技术对其处理效果很差，生物氧化对其处理后色度增加。针对二元酸废水特点，采用生物流化床-光催化氧化组合技术对其处理。

混合（C_4～C_6）二元酸废水取自辽化金兴化工厂二元酸生产车间，水质情况见表 7-8。

表 7-8　二元酸废水水质

项　目	COD_{Cr}/(mg/L)	BOD_5/(mg/L)	pH 值	色度/倍
数值	3000～4200	1200～1600	1～2	300～500

实验工艺流程见图 7-11。

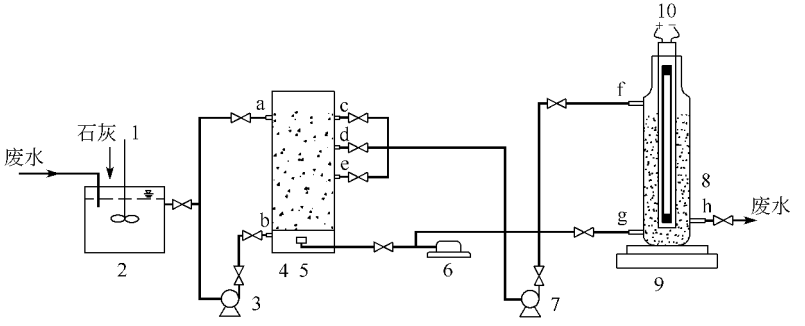


图 7-11　混合二元酸废水实验工艺流程图

1—搅拌机；2—pH 调节槽；3—水泵；4—流化床反应器；5—曝气头；6—曝气机；7—水泵；8—反应器；9—电子搅拌器；10—紫外光源；a—回流出口；b—出水口；c、d、e—出水口；f—进水口；g—进气口；h—出水口

在 pH 值调节槽内加入粉状石灰，磁力搅拌，调节废水 pH 值由原来的 1～2 到 6～7，通过循环泵打入生物流化床反应器。生物流化床反应器为 ABS 材质罐状反应器，反应器下部设一筛板，上部填充填料，底部安装一曝气头。a 为回流出口，可提高生物流化床内的溶解氧；b 为进水口；c、d、e 为出水口，根据出水位置不同调节出水量，床层有效容积 1 L，填料体积是 0.3 L。同时曝气，使废水中的溶解氧浓度控制在 8mg/L 以上，通过微生物新陈代谢降解有机物。经流化床处理后的水再通过循环泵打入光催化氧化装置。该装置主要由反应器 8、电子搅拌器 9 和紫外光源 10 组成，反应器为玻璃容器，f 为进水口；g 为进气口；h 为出水口。

流化床反应器运行按间歇式设计[43]，即按照进水、曝气、沉淀和滗水的程序周期运行。生化实验采用大连港湾液体储罐码头有限公司回流污泥进行接种，投量为反应器容积的 1/5。加入混合二元酸有机废水进行微生物的驯化培养，待流化床反应出水稳定后，开始各工况的正式实验，实验时，每个工况保持稳定运行 15d 左右。

光催化反应器的运行采用间歇运行，分进水、沉淀和排水三道工序，光催化剂浓度为 1.0g/L，Ag/TiO_2 的合成采用光化学还原法，反应器内通入空气流量为 100mL/min，辐射光源为 15W 紫外杀菌灯。

生物流化床反应实验结果见表 7-9。

表 7-9　生物流化床反应实验结果

工次	流量/(L/d)	进　水			HRT/h	出　水			COD_{Cr}去除率/%
		COD_{Cr}/(mg/L)	pH 值	色度/倍		COD_{Cr}/(mg/L)	pH 值	色度/倍	
1	0.6	3737	6.0	582	16	198	8.5	629	94.7
2	0.7	3766	6.3	593	14	203	8.5	620	94.6
3	0.8	3766	6.0	586	12	217	8.5	632	94.2
4	0.9	3686	6.0	586	10	228	8.4	617	93.8
5	1.0	3686	6.0	580	8	296	8.4	596	92.0
6	1.1	3686	6.0	582	6	449	8.5	622	85.1

结合表 7-8 数据，该废水 BOD_5/COD_{Cr} 约为 0.5，可生化性较好，就 COD_{Cr} 的去除来说采用生物处理较为合理。但该废水经生物处理后，废水的色度不但没有降低，反而略有增加。另外由图 7-12 可看出，COD_{Cr} 的去除率随反应时间延长而增大，但反应时间达到 10h 时，增势开始变缓，由此确定反应最佳水力停留时间为 10h。

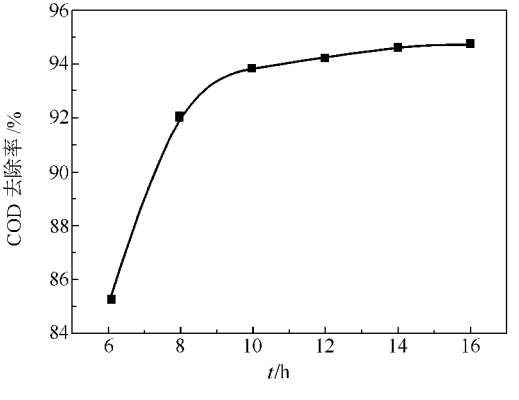


图 7-12　COD 去除率和反应时间的关系

为了进一步去除生物流化床处理出水色度，本文采用光催化氧化技术对生物处理出水进行深度处理。以 TiO_2 及 Ag/TiO_2 为催化剂[44]，实验结果见表 7-10。

表 7-10　生物处理出水（工次 4）光催化氧化处理结果

工次	流量 /(L/h)	进　水			HRT /min	出　水			色度去除率/%
		COD_{Cr} /(mg/L)	pH 值	色度 /倍		COD_{Cr} /(mg/L)	pH 值	色度 /倍	
1	6	228	8.4	617	45	220	8.4	595	3.6
2	6	228	8.4	617	15	218	8.5	580	64.3
3	6	228	8.4	617	45	215	8.3	440	64.3
4	6	228	8.4	617	15	206	7.9	67	89.1
5	6	228	8.4	617	30	154	8.2	19	96.9
6	6	228	8.4	617	45	143	8.0	＜15	＞97.6
7	6	228	8.4	617	60	138	8.4	＜15	＞97.6

注：工次 1 为 UV，工次 2～3 为 $UV+TiO_2$，工次 4～7 为 $UV+Ag/TiO_2$。

由表 7-10 数据可以看出，在未加催化剂情况下，紫外光直接辐射对出水 COD_{Cr} 基本上不产生影响，对色度有轻微去除作用。因此可以认为工次 4～9 出水 COD_{Cr} 和色度的去除是因为光催化剂存在下对有机物质光催化氧化的结果。比较工次 2～3 与工次 4～7，金属 Ag 沉积改性后的以 Ag/TiO_2 为催化剂时的处理效果明显好于未改性 TiO_2，这主要是因为 Ag 的存在有效降低了 TiO_2 表面光生电子空穴复合概率[4]，加速了电子向溶解氧传递作用的结果[44]。以 Ag/TiO_2 为光催化剂，在较短时间（15min）内生物处理出水的色度去除率即达 89.1%，随处理时间延长，45min 时逐渐趋于定值。但相比之下，对 COD_{Cr} 去除则相对较慢，分析其原因主要是因为有色物质降解后，产生了相对较难降解的无色中间产物所致。

为此，采用生物流化床＋Ag/TiO_2 光催化氧化组合工艺，生物流化床水力停留时间为 10h，其出水采用 Ag/TiO_2 光催化氧化处理技术，反应器内停留时间 45min，混合（C_4～C_6）二元酸废水 COD_{Cr} 和色度的综合处理效果见表 7-11。

表 7-11　生物流化床＋Ag/TiO_2 光催化氧化组合工艺出水情况表

COD_{Cr}			色　度		
进水/(mg/L)	出水/(mg/ L)	去除率/%	进水/倍	出水/倍	去除率/%
3686	143	96.1	586	＜15	＞97.4

由表 7-11 实验结果看出，经处理后，COD_{Cr} 去除率为 96.1%，色度去除率大于 97.4%，完全达到二级排放要求。

与其他处理方法的对比分析表明：

① 生物流化床技术工艺成熟，采用优势菌种接种挂膜，挂膜快，驯化周期短；

② 针对二元酸废水生物流化床处理后色度不但没有有效去除，反而增加这一现象，采用 Ag/TiO_2 光催化氧化技术，可在较短时间内去除生物处理出水色度；

③ 采用生物流化床-光催化氧化组合处理技术处理混合（C_4～C_6）二元酸废水，COD_{Cr} 去除率为 96.1%，色度去除率大于 97.4%，出水达二级排放标准；

④ 采用生物流化床-光催化氧化组合处理技术处理混合（C_4～C_6）二元酸废水，系统工艺先进，运行稳定，易于管理，操作简单，耐冲击负荷，出水稳定，大大降低了投资和运行费用。

4．吸附饱和吸附剂的光催化再生

活性炭在吸附饱和后进行再生循环利用具有重要经济、环保意义。人们根据不同活性炭的类型和吸附物质的性质，开发了热再生法、萃取再生法、氧化再生法等[44～50]，但因二次污染、设备及防护问题，真正规模化工业生产的只有高温热再生法。热再生过程中炭损失较大，再生炭机械强度下降，表面化学结构发生改变；再生设备复杂，运转费用高，不易小型化。TiO_2 半导体微粒界面的光诱导电子转移过程所诱发的光化学反应对于消除环境中有机污染物质，具有显著效果，是可望利用太阳能的环境友好催化技术[51]。绿色化学化工代表未来发展方向，如果将 TiO_2 光催化技术应用到活性炭再生领域，则会提供一种全新的活性炭绿色原位再生技术。

选用煤质活性炭碘值 810mg/g，比表面积 720m^2/g，强度

76%。光催化剂为 Aldrich 公司 TiO_2，100%锐钛矿相，比表面积 $8.9m^2/g$，平均粒径 $1\mu m$。Ag-TiO_2 的合成采用光化学沉积法[52]，Ag 担载量 2%（质量分数），光催化剂负载采用浸涂-干燥法[52]，其担载量测定采用灰分法[53]。以浓度为 $2\times10^{-3}g/mL$ 的苯酚为吸附质，苯酚浓度测定采用 4-氨基安替比林直接分光光度法。避光静置吸附至活性炭饱和，然后将饱和活性炭置于再生装置中进行再生。再生装置由胶合板制成，有效体积 110cm×50cm×40cm，内衬反光玻璃，以直径 12cm 结晶皿为平板反应器，两支 30W 主波长 253.7nm 紫外杀菌灯为光源，反应液面上方辐射强度 $4mW/cm^2$。再生后活性炭在相同条件下进行再吸附。根据再生前后单位质量活性炭的苯酚吸附量计算再生率。空白实验分别在避光和无催化剂条件下进行。

不同条件下空白试验结果表明，因直接光解和吸附质的直接解吸对再生率的影响均在 2%以内，鉴于影响程度很小，因此由光解和吸附质直接解吸造成的影响不予考虑。

由图 7-13 看出，在相同催化剂担载量及实验条件下，以 Ag-TiO_2 为催化剂再生效果好于 TiO_2。在活性炭光催化再生反应初

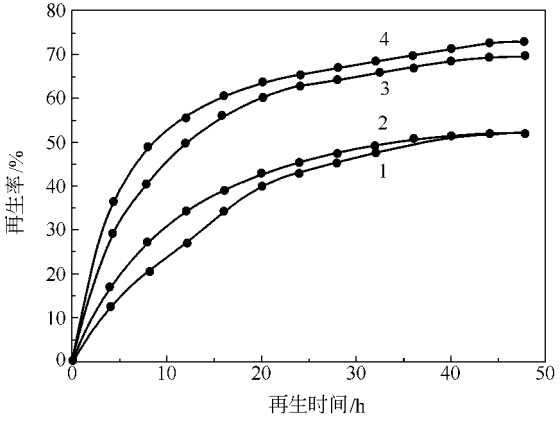


图 7-13　催化剂改性对再生率的影响

1—TiO_2 0.6%（质量分数）；2—TiO_2 1.9%（质量分数）；
3— Ag-TiO_2 0.6%（质量分数）；4—Ag-TiO_2 1.9%（质量分数）

期，再生速率增加较快，因 $Ag\text{-}TiO_2$ 的活性较高，其初始光催化再生率的增加较为明显。随着再生时间的延长，再生速度下降并逐渐趋于定值。由图中还可看出，随着光催化剂担载量的增加，光量子与催化剂粒子碰撞概率加大，光生 e^-、h^+ 数量增多，溶液中产生了更多的活性自由基，活性炭光催化再生率增大。但如果光催化剂担载量过高，则势必堵塞活性炭的吸附通道，影响活性炭的吸附性能。

有研究表明，对于单纯的光催化反应，其反应速率对温度的变化并不十分敏感[53]。但温度的变化可改变活性炭上的吸附平衡，加快吸附质的解吸速率。

图 7-14 为 TiO_2、$Ag\text{-}TiO_2$ 担载量为 1.9%（质量分数），活性炭在常温和 50℃、70℃下的光催化再生结果。对相同催化剂种类、相同担载量情况下，升高温度有利于光再生的进行，$R_{70} > R_{50} > R_{room}$。升高温度能够加快吸附质由活性炭内部向外解吸的速率，解吸吸附质在光催化剂表面被迅速降解，由于 $Ag\text{-}TiO_2$ 活性较高，吸附质在其表面降解速率相对未改性 TiO_2 更快，所以在再生初期，以 $Ag\text{-}TiO_2$ 为催化剂时活性炭的光催化再生率随时间增加而

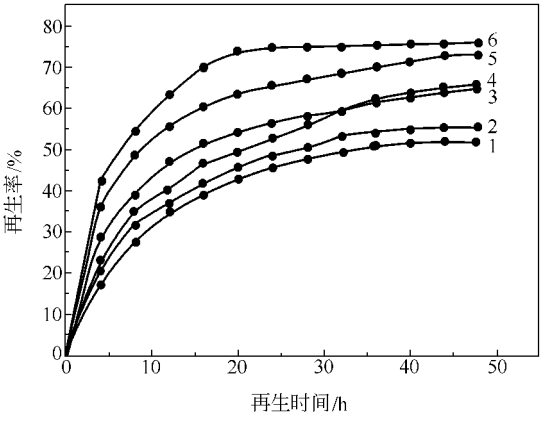


图 7-14　再生温度对活性炭光再生率的影响

1—室温 TiO_2；2—50℃ TiO_2；3—70℃ TiO_2；4—室温 $Ag\text{-}TiO_2$；5—50℃ $Ag\text{-}TiO_2$；6—70℃ $Ag\text{-}TiO_2$

显著提高。但随着反应的进行，活性炭内外浓度差逐渐减少，活性炭解吸推动力下降，当达到一定程度时，升高温度几乎不能加快解吸速率。因此，在光再生反应后期，再生速率逐渐下降并趋于定值。

以 Ag-TiO_2 担载量为 1.9%的活性炭为吸附剂在 70℃、相同条件下进行多次吸附、再生实验。结果见图 7-15，随再生次数的增加，光催化再生率逐渐下降。产生这种现象的原因可能为：再生过程中生成了与活性结合更强的中间物在炭孔内驻留，或堵塞了部分吸附通道；催化剂因负载不牢而流失。

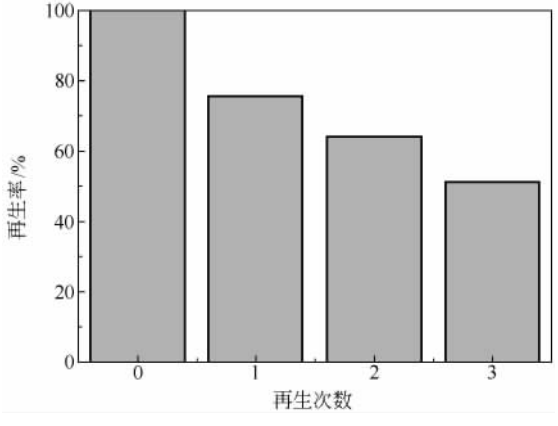


图 7-15　再生次数对再生率的影响

氧化剂是有效的导带电子俘获剂，已证明光催化氧化的速率在有 O_2、H_2O_2、过硫酸盐或高碘酸盐存在时可有效降低光催化剂表面光生电子、空穴复合概率，光催化反应速率显著提高[54]，图 7-16为 10×10^{-3} mol/L H_2O_2 对活性炭光催化再生率的影响。H_2O_2 的加入使活性炭光催化再生初期再生率略有提高。但在光催化再生反应后期，活性炭光催化再生速率由吸附质的解吸速率所决定，由于吸附质解吸速率有限，当反应进行到 12h 后，H_2O_2 的促进作用就不再体现。

pH 值对活性炭吸附苯酚有较大影响，酚类化合物与碱反应生

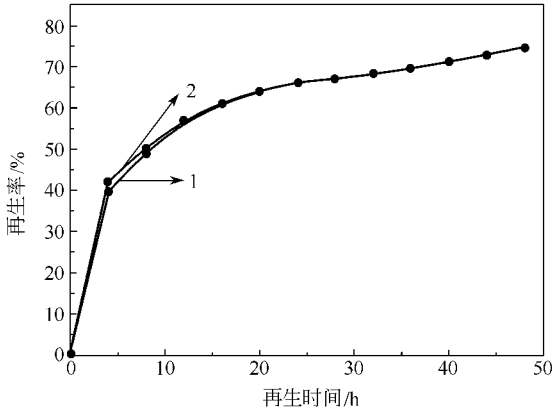


图 7-16　H_2O_2 对活性炭光催化再生率的影响

1—不加 H_2O_2；2—加 H_2O_2

成较难吸附的酚钠盐，高 pH 值利于苯酚解吸。体系的酸度是影响光催化反应的一个复杂因素。但具体说法不一[55]。不同 pH 值对 Ag-TiO_2 1.9%（质量分数）活性炭 70℃下 72h 再生率的影响如图 7-17 所示。再生率随 pH 值升高而增加，但影响不大，在 pH 值为 13 左右时趋于最大值，比 pH 值为 1.6 时的再生率高 3.2 个百分

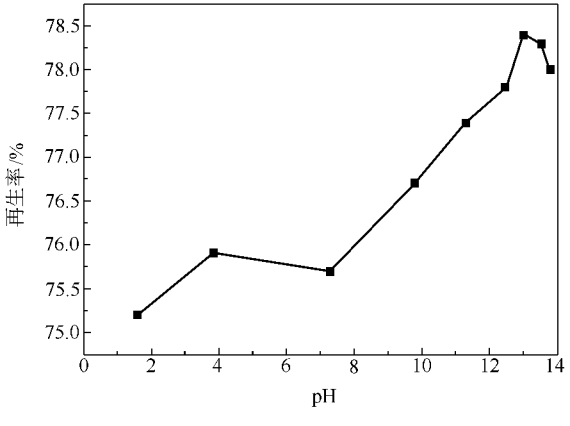


图 7-17　pH 对活性炭再生率的影响

点，达 78.4%。

5. 活性炭光再生机理

对于 TiO_2-活性炭负载体系，由于活性炭的吸附性能使其成为有机物的浓集中心，液相中有机污染质苯酚在活性炭上吸附而得到浓缩。活性炭表面及其大孔内负载的光催化剂 TiO_2，在光照情况下产生活性基团，则是使苯酚降解转化分解为无机物的降解中心。正是由于降解中心的存在及其表面苯酚浓度趋于零的状态，使得已吸附于活性炭孔内苯酚不断向这个中心扩散，形成活性炭孔内苯酚的浓度差。在浓度差的作用下，扩散作用持续进行，导致活性炭内吸附位的逐步空出，从而实现活性炭的光催化再生。

二、气相有机污染物的光催化降解

随着环境污染日益突出，空气质量问题越来越受到人们的关注。从汽油、建筑材料、家具、香烟、电器等释放到大气的挥发性有机化学物质多达 350 种，其中包含甲醛、氨、二氯（三氯）乙烯、二甲苯、一氧化碳，二氧化氮，二氧化硫等高危险、高毒害气体。这些化学物质会引发人类和动物中枢神经系统、呼吸系统、生殖系统、循环系统和免疫系统的功能异常，出现头痛、咽喉发干和皮炎，损害 DNA，长期吸入甚至可以引起白血病、癌症等难治之症。实际上许多气态污染物如 VOCs（挥发性有机物）都可以借助光催化法在气相中直接处理或与液相分离后再进行氧化降解，从而使污染得到治理。

近年来，利用半导体光催化降解空气中有机污染物的多相光催化过程已成为一种理想的环境治理技术。相对于研究众多的液-固相半导体光催化降解有机物的废水处理，气-固相半导体光催化氧化反应具有更突出的特点。研究发现，气相光催化反应速率比液相提高几个数量级，尤其在对 VOCs 的去除方面，气相光催化具有以下优点。

① 在常温常压下进行，直接以大气中的氧气作氧化剂，反应效率高；不受溶剂分子影响，在气相中对基本反应机制的测量较容易。

② 易回收，可实现连续化处理。

③ 可使用能量较低的光源，光利用率高，易实现完全氧化。

④ 反应光源属冷光，对环境温度无显著影响；气相中分子的扩散速率高，反应速率快。尤其是 TiO_2 光催化剂去除 VOCs 具有很大的应用前景。目前，对于大气及室内污染物的光催化净化主要集中在研制高活性的负载型光催化剂以及对含负载型光催化剂的空气净化装置的设计方面。美、日已经有利用光催化技术制备的空气净化设备，用于处理室内、隧道、医院内的有害气体；家用和车用光催化空气净化器有良好的净化空气、杀菌、除尘的效果。

1. 气相光催化反应的机理

(1) 有水条件气相光催化反应的机理

光催化反应原理是利用光激发半导体催化剂，其表面上形成激发电子-空穴对作为还原-氧化体系。水溶液中，溶解氧及 H_2O 与电子及空穴发生作用，最终产生具有高度活性的氢氧自由基·OH。因此，液相光催化反应中，光致空穴通过捕获 OH^- 产生·OH，·OH是氧化性极强的物质，对水中污染物几乎无选择性，能将水中的有机物部分或完全氧化。对于三氯乙烯的液相光催化反应，其机理就是·OH 氧化起主要作用的游离基氧化机理。

在有机物的气相光催化降解反应中，当反应原料气中引入了一定量的水蒸气时，气相光催化降解的机理仍然认为是·OH 氧化起主要作用的游离基氧化机理，以三氯乙烯的气相光催化反应为例，可表示如下：

$$CCl_2{=}CClH + \cdot OH \longrightarrow \cdot CCl_2CHClOH \tag{7-2}$$

$$\cdot CCl_2CHClOH + O_2 \longrightarrow \cdot OOCCl_2CHClOH \tag{7-3}$$

$$2(\cdot OOCCl_2CHClOH) \longrightarrow 2(\cdot OCCl_2CHClOH) + O_2 \tag{7-4}$$

$$\cdot OCCl_2CHClOH \longrightarrow CHClOHCCl(O) + Cl \tag{7-5}$$

(2) 无水条件下气相光催化反应机理

从理论上讲，没有水蒸气存在，有机物的气相光催化降解反应同样能够进行。如果吸附在催化剂表面上的物质的氧化电位比半导体微粒的价带更负，则半导体表面上的光致空穴能氧化被吸附的物

质。同样，若物质的还原电位比导带值更正，则此物质能被导带上的光致电子所还原。已知 TiO_2 的价带电位值为 2.4V（以饱和甘汞电极为参比电极），大多数有机物如三氯乙烯的氧化电位更负，故吸附在 TiO_2 表面的三氯乙烯被空穴氧化在热力学上是允许的。

无水条件下光催化反应发生的条件也是具备的。光致空穴 h^+ 的氧化性比 $\cdot OH$ 的氧化性强。因此，只要有适当的物质充当电子和空穴的俘获剂，使电子-空穴对的简单复合受到抑制，氧化还原反应仍能发生。在无水条件下，光致电子的俘获剂可以是吸附于催化剂表面上的氧，光致空穴的俘获剂可以是有机物本身（液相反应中，主要是 $\cdot OH$ 和水分子）。

综上所述，在无水条件下，气相光催化反应可认为是空穴直接氧化机理。当 TiO_2 催化剂表面受到光激发时，其表面产生电子-空穴对，而催化剂表面吸附的氧可以起到电子俘获剂的作用：

$$e^- + O_{2(abs)} \longrightarrow \cdot O^-_{2(ads)} \tag{7-6}$$

无水条件下，光致空穴的俘获剂主要是有机物本身：

$$h^+ + Red \longrightarrow Red^+ \tag{7-7}$$

Kutsuna 提出了含氯有机物在无水条件下的气相光催化反应的空穴氧化机理：

$$C_2HCl_3 + h^+ \longrightarrow C_2HCl^+_{3ads} \tag{7-8}$$

$$C_2HCl^+_{3ads} + \cdot O^-_{2(ads)} \longrightarrow [HClCCCl_2O_2]_{ads} \tag{7-9}$$

$$[HClCCCl_2O_2]_{ads} \longrightarrow COHCl_{ads} + COCl_{2ads} \tag{7-10}$$

或

$$[HClCCCl_2O_2]_{ads} \longrightarrow [HClCCClO_2]_{ads} + Cl_{ads} \tag{7-11}$$

研究无水条件下气相三氯乙烯的光催化降解时曾提出空穴氧化机理：

$$ClHC{=}CCl_2 + h^+ \longrightarrow [ClHC{-}CCl_2] \xrightarrow[-Cl]{}$$

$$[HC{=}CCl_2] \xrightarrow[-Cl]{e^-} HC{\equiv}CCl \tag{7-12}$$

$$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2 \tag{7-13}$$

2. 气相光催化中水蒸气的作用

在气相光催化反应中，水蒸气的作用值得重视，因为 TiO_2 表面氢氧自由基在光催化反应过程中起着重要作用，见图 7-18。水蒸气浓度较低时对反应速率没有影响，随着水蒸气浓度的增加，则水蒸气强烈地抑制反应的进行。如果原料气中没有水蒸气的存在，则随着反应的进行催化剂活性很快下降。由于水蒸气的抑制作用，他们认为是由于水分子与其他反应物及中间产物发生竞争吸附的缘故。丙酮、1-丁醇、甲醛及间二甲苯的光催化氧化结果表明，水蒸气对不同反应物降解速率的影响情况不同是由于水蒸气与反应物之间的竞争吸附：如反应物在催化剂表面吸附较弱，则水蒸气浓度增加会使反应物吸附量减少，从而使反应速率下降；如反应物吸附较强，则水蒸气不会影响其吸附量，从而对反应速率也无影响。

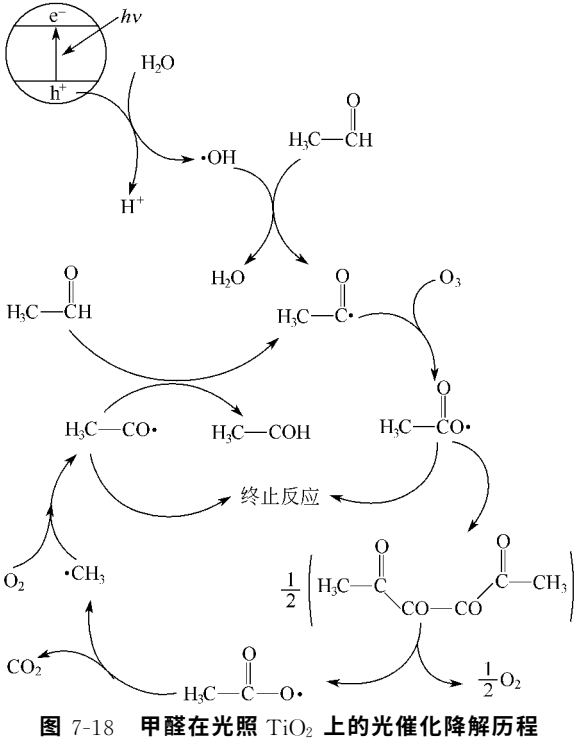


图 7-18　甲醛在光照 TiO_2 上的光催化降解历程

水蒸气的存在是否影响 TiO_2 催化剂的活性目前还存在着争论。Dibble 和 Raupplc[56] 认为，反应气氛中水蒸气的存在是维持催化剂活性的必要条件，如果原料气中没有水蒸气的存在，则随着反应的进行，催化活性很快下降，原因可能是气相中没有水蒸气存在，则会导致催化剂表面氢氧基团逐渐减少，增加了电子与空穴的重新组合，从而使催化剂活性下降，这一观点与 Augugliaro[57] 等对甲苯的气相光催化结果相吻合。但是，也有研究者[58] 认为影响催化剂活性的主要因素应该是能在催化剂表面上强烈键合的物质如碳酸盐等，如有人在研究甲苯的气相光催化反应过程中，发现中间产物苯甲酸强烈地吸附在 TiO_2 表面上，进而影响了催化剂的活性。其他研究者也发现了苯甲酸这种强烈吸附在催化剂表面上的中间产物抑制催化剂活性的现象。水蒸气还会影响光催化反应中间产物和最终产物的分布。Augugliaro 等发现甲苯的气相光催化反应在有水条件下主要生成中间产物苯甲酸，而在无水条件下则主要生成苯。Huang 和 Marinas 在专门研究水蒸气在三氯乙烯气相光催化一文中[59]，系统比较了中间产物 C_2HCl_3、$CHCl_3$、CCl_4、C_2Cl_4、C_2Cl_6 等在有水和无水条件下，在不同氧气含量时的分布情况，其中 CCl_4、C_2Cl_4、C_2HCl_3、C_2Cl_6 在无水条件下的产生量比有水条件下要少得多，特别是 C_2Cl_6 在无水条件下的产生量极少。Hwang 等报道了在有水和无水条件下三氯乙烯的气相光催化产物的中间产物均为光气和 CO[60]，但在有水条件下，随着水蒸气的含量增加，有机物的降解速率下降，但他们没有提到 TiO_2 光催化剂活性下降的问题。

3. 气相光催化降解有机物种类

(1) 含氯有机物

含氯有机物是 TiO_2 气-固相光催化降解 VOCs 中研究得最多的污染物。在含氯有机物气相光催化降解的反应动力学及其影响因素方面，很多学者做了大量研究，其中对三氯乙烯 (TCE) 研究最多。普遍认为：紫外光强度较低时光催化反应速率与光强度成正比，光强度较高时速率与光强度的平方根成正比，光强度极高时反

应速率与光强度无关；流量较小时 TCE 降解率随流量增加而增加，反应受到外扩散控制，流量大于一定范围时对 TCE 降解则无影响；湿度处于一定范围内时 TCE 降解率随湿度增加而减小，因为水和 TCE 在催化剂表面产生了竞争性吸附；光催化反应可分解为 3 个步骤，即光子传递、表面作用、扩散。反应符合 L-H 动力学方程。李功虎等对 TiO_2 气相光催化氧化降解 TCE 的产物分布及失活机理进行研究时发现，水蒸气的存在能显著抑制含氯副产物生成，改变反应产物的分布，且显著提高 TCE 的矿化率，认为水蒸气增强了反应底物在催化剂上的吸附，从而有利于清除吸附在催化剂表面的副产物。Hagor 等在 TiO_2 光催化剂上进行了一系列挥发性含氯有机物气相光催化氧化反应[61]，实验发现 TCE 和四氯乙烯能得到有效降解，二氯甲苯和二氯苯在紫外光照射的 TiO_2 催化剂上只能得到一定程度降解。关于含氯有机物的气相光催化降解机理，存在着不同观点。一般认为 TCE 光催化降解是 Cl·引发机理，反应中生成 CO_2、HCl、Cl_2、光气和少量氯仿及乙二酰氯，反应受 Cl·引发的控制。Yamazaki-Nishida 等设计了一套气相光催化反应器[62]，并采用溶胶-凝胶制备得到颗粒 TiO_2 催化剂，颗粒直径为 0.3～1.6mm，比表面积为 160～194cm^2/g，孔隙率为 50%～60%。实验结果发现，三氯乙烯转化率为 99.3%。Nimlos 等也对三氯乙烯的气相光催化降解做了详细的研究，通过 MS 和 FTIR 等手段发现降解过程中有较多中间产物（光气，二氯乙酰氯，CO，Cl_2），同时，他们还提出了包含氯原子的反应途径，反应产物 Cl_2 就是氯原子结合而形成的[63]。Kutsun 等在研究二氯乙烯等含氯有机物的气相光催化反应中也提出了包含氯原子的反应途径。Ollis 等研究了乙醇和乙醛的混合气体在非孔石英玻璃载 TiO_2 和多孔陶瓷载 TiO_2 上的光催化降解，他们阐明了降解对象和中间产物的吸附性质同降解动力学之间的关系[64]。此外，Ollis 等还研究了三氯乙烯和甲苯混合气体在 TiO_2 光催化降解过程中二者的相互影响情况。结果表明，在甲苯浓度较低的情况下，三氯乙烯的存在对甲苯的降解有促进作用，而在甲苯浓度较高的情况下，甲苯的存在对三

氯乙烯的降解有抑制作用，原因是三氯乙烯在反应过程中产生Cl·游离基，可以激发甲苯而进行链反应，因而促进甲苯的降解反应，但另一方面，大量的甲苯又因消耗大量的 Cl·游离基而终止三氯乙烯的链反应，因而抑制二氯乙烯的降解反应。

（2）芳香族有机物

近年来，有很多研究者对苯、甲苯、二甲苯、乙苯、间二甲苯等芳香族气相有机物的光催化降解反应产物、催化剂失活及反应途径等进行了研究。普遍认为水蒸气在芳香族有机物光催化降解过程中起促进作用，移走水蒸气后，催化剂将失活但对于失活原因有不同解释。对甲苯光催化降解过程中 TiO_2 光催化剂失活研究时发现，在失活的光催化剂表面上存在苯甲醛、苯甲酸及微量苯乙醇，其中苯甲醛为部分氧化产物，进一步氧化将生成苯甲酸；苯甲酸被强吸附在催化剂表面上，苯甲酸在催化剂表面上的积累将导致催化剂失活，反应混合物中水蒸气的存在会抑制苯甲酸形成。Martra 等则认为在移走水蒸气后[65]，催化剂对甲苯气相光催化降解失活，是因为甲苯部分氧化为苯甲醛的反应几乎完全受到抑制。但 Einaga 等在对 TiO_2 光催化降解气相苯和甲苯研究时认为[66]，TiO_2 表面炭的沉积导致催化剂失活，在水蒸气存在下失活的 TiO_2 会再生，炭沉积物分解为 CO_2。在芳香族有机物光催化降解机理方面，国内外也做了比较深入的研究。左国巨等认为甲苯光催化降解机理是通过光照活化空气中的 O_2 和 H_2O 分子，进而产生氧化性能更强的活性组分，这些活性组分与有机物反应导致有机物被降解。Kim 等在研究 TiO_2 光催化降解气相甲苯时[67]，也认为氧在光催化反应中对捕获半导体表面光生电子和减少电子-空穴对复合起了很关键的作用。

芳香族气相有机物一般可以达到比较高的光催化降解率。TiO_2 对苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯 5 种目标污染物在空气湿度范围内进行光催化氧化，其降解率接近 100%。但实际应用中，由于空速大，接触时间短或有机物浓度大，光催化降解率仍然较低，通过改性光催化剂以提高光催化效率是一条有效的途径。通过对 TiO_2 炭黑改性研究了甲苯的吸附和光催化性能，发现

炭黑改性过的 TiO_2 对甲苯吸附性能与普通 TiO_2 相似，但其光催化降解性能却有较大提高。此外，将其他技术引入光催化技术，也能使反应得到改善。在 TiO_2 光催化体系中 2h 内甲苯转化率低于 40%，在脉冲电压一定条件下 O_2 等离子体系中甲苯降解率达 40%。令人感兴趣的是，在 TiO_2/O_2 等离子体系统中，转化率显著增加，在相同脉冲电压下 2h 内转化率就达到 70%。由此可见，将低温等离子体引入 TiO_2 体系，能有效提高 VOCs 降解效率。

（3）含氧有机物

TiO_2 气相光催化降解 1-丁醇时发现：1-丁醇降解中存在 6 种主要中间产物，包括丁醛、丁酸、1-丙醇、丙醛、乙醇和乙醛；1-丁醇在一定浓度与流量下均能被光催化降解至矿化；水蒸气的存在并没有增加 1-丁醇的光催化降解率；其反应的主要氧化物种为过氧化物阴离子和 TiO_2 催化剂表面上激发形成的空穴。Choi 等在对 TiO_2 气相丙酮的光催化降解时发现[68]：在常温常压下丙酮光催化降解可获得 80%的转化率；丙酮转化为 CO_2，无中间产物；丙酮转化率随光照强度增加呈线性增加；水蒸气的存在降低反应速率，因为水蒸气与丙酮在活性表面存在竞争吸附；O_2 的含量达到 15%时转化率显著提高。水蒸气抑制丙酮降解反应，但在甲醇光催化降解中水蒸气含量存在一个最佳值。除此之外，对 TiO_2 光催化降解气相乙醇时发现，TiO_2 光催化特性产生差异的原因在于表面酸度不同，因为在光催化剂表面上存在光催化氧化中间产物碳酸盐，如果催化剂表面酸度太低会增加羧酸盐的稳定性，阻碍光催化反应进行。

（4）链烃

对气相链烃的 TiO_2 光催化降解，在间歇式反应器中对 TiO_2 气相光催化氧化降解庚烷的中间产物、降解率、反应动力学及反应机理等方面进行了研究发现[63,65]，反应中存在中间产物丙醛丁醛、3-庚酮、4-庚酮和 CO，最终产物为 CO_2 和 H_2O，降解率达 99.7%；并认为 O_2^-、O^-、O、·OH 在降解反应中起了很重要的作用，维持 TiO_2 光催化活性是由于反应中的产物水及时补充了反应中所消耗的羟基自由基，降解速率符合 L-H 动力学方程。Shang

等对异辛烷气相光催化降解时也发现降解速率符合 L-H 动力学方程[69]，但降解反应中没有副产物，异辛烷降解率达 98.9%。与之不同的是，Sirisuk 等在 TiO_2 上对乙烯进行气相光催化降解反应动力学研究时发现，乙烯基本反应动力学可用双参数 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson 速率方程表示[70]。Hiroyoshi 等对 TiO_2-SiO_2 复合氧化物气相光催化降解丙烯机理进行了更深入的研究[71]，认为由 O_2^- 或 O_3^- 形成的 2-丙氧基与丙烯反应生成丙酮，再进一步氧化成 CO_2 和 H_2O。Pichat 等发现在氧气中加入臭氧会明显增加正辛烷的矿化率，认为臭氧能扩展光催化在净化空气领域上的应用。Einag 等对 TiO_2 光催化降解气相环己烯的催化剂失活原因及湿度影响等方面做了分析[66]，认为其结果与芳香烃的降解结果一致，环己烯光催化降解率随湿度减小而减小，TiO_2 表面炭的沉积导致催化剂失活，失活的 TiO_2 在水蒸气存在下再生。

（5）含硫有机物

对含硫有机物的光催化降解研究相对较少，其降解机理也非常复杂。Vorontsov 等对 TiO_2 气相光催化降解二乙基硫时发现[72]，主要气相产物包括 $(C_2H_2)_2S_2$、CH_3CHO、CH_3CH_2OH、C_2H_4 以及微量产物 CH_3COOH、$C_2H_5S(CO)CH_3$ 和 SO_2 催化剂在反应 100～300min 后失活，用异丙醇提取催化剂得到的表面产物含有 $(C_2H_2)_2S_2$、$(C_2H_2)_2S_3$、$(C_2H_5)_2SO$、$(C_2H_2)_2SO_2$ 和 $C_2H_5SCH_2CH_2OH$；当光照强度较低时湿度增加引起二乙基硫转化率增加，而光照强度较高时情况相反。$(C_2H_2)_2S$ 转化率与产物分布和 TiO_2 比表面积紧密相关，说明表面反应起了很关键的作用；反应气流中 H_2O_2 的加入会增加二乙基硫的转化率，而且反应产物分布也随之改变。产物形成的反应机理，主要路线包括 C—S 键断裂、硫氧化和碳氧化。

（6）含氮有机物

对于含氮有机物的光催化降解也非常复杂，一般表现为光催化降解效率比较低，催化剂容易失活。Florene 等对 TiO_2 气相光催化降解 1-丁胺的研究认为：1-丁胺被催化剂吸附的能力比 1-丁醇差，降解速率较慢；存在 *N*-丁基-1-丁胺、*N*-乙缩醛-1-丁胺和 *N*-

丁基甲酞胺 3 种中间产物；在一定浓度和流量条件下能完全被光催化降解；水蒸气的存在并没有增加 1-丁胺的光催化降解率；在光催化降解机理方面，认为过氧化物阴离子和 TiO_2 催化剂表面上激发形成的空穴为主要氧化物种。Alberici 等对含氮有机物包括吡啶、丙胺和二乙胺在有氧和无氧存在条件下[73]，研究了 TiO_2 光催化降解失活的原因，他们认为主要原因在于副产物的生成，如产生的无机物如铵和硝酸盐等导致的催化剂失活，而且许多其他的有机副产物也阻碍了光催化反应进行。

TiO_2 光催化降解有机废气技术是一项具有广泛应用前景的新型技术，能耗低，易操作，是一种安全、清洁的技术。光催化技术可以用于大气环境净化，有很多工程实例。日本一家大型水泥公司和一家建筑公司合作研制出具有空气净化能力的含 TiO_2 光催化剂的水泥，并将其铺设在路面上，以降解汽车尾气中的氮氧化物，据东京环境卫生局的测试，铺设 TiO_2 光催化水泥的公路至少可吸收汽车尾气中 1/4 的氮氧化物。美国洛杉矶市在交通繁忙的道路两边，铺设有加入纳米二氧化钛光催化剂的混凝土地砖以净化氮氧化物，保障人体的健康。日本大阪府也在大阪府临海线道路两侧设置了用于净化氮氧化物的光催化净化混凝土墙。日本的长崎市将自清洁建筑涂料涂刷在高速公路两侧的构筑物和建筑物的外墙上，把这些建筑变成净化氮氧化物和其他有害气体的巨大净化场。阪神高速道路集团在阪神高速公路上，用光催化净化涂料涂刷了 $3800m^2$ 的混凝土高栏和吸声隔音墙。北京市也计划在道路隔离等设施上面，涂刷光催化净化涂料，以改善空气质量。利用活性炭、多孔陶瓷、金属网等材料作载体，负载 TiO_2 光催化剂，制成空气净化材料，可以作为空气净化器的核心部件，拥有光催化空气净化材料的净化器能够有效处理室内空气中的甲醛、苯等有害污染气体，净化室内空气。现在，已有多个国家、十几个公司开发出用于空气净化的光催化空气净化器，日本的夏普、大金等知名企业制造的光催化空气净化器在日本市场已经获得广泛认可，韩国三星也在生产、出售光催化空气净化器，美国将光催化空气净化器用于航天飞机，而我国

生产的光催化空气净化器也已打入国际市场。此外，由于二氧化钛光催化剂对紫外线具有完全的吸收性能，可以将其作为紫外线吸收剂添加到高档涂料中，以及制备抗紫外线薄膜。但这项技术还存在几个关键的科学及技术难题，使其工业应用受到极大限制。其中最突出的问题在于：

① 量子效率低（4%），难以处理量大且浓度高的有机废气；

② 太阳能利用率低，处理速度不快，表现在 TiO_2 半导体的能带结构决定了其只能吸收利用紫外光或太阳光中仅占 5%左右的紫外光线部分；

③ TiO_2 光催化剂的固载化技术、成膜技术及光催化活性、寿命和稳定性问题；

④ 气-固相光催化氧化机理尚不明确，使得改进和开发新型高效光催化剂的研究工作盲目性大；

⑤ TiO_2 制备技术成本高、工艺过于复杂以及规模生产困难；

⑥ TiO_2 光催化反应器的设计等问题。

总之，在产业化研究上必须解决以上难题，该技术才能获得大规模应用。

近年来，已有不少学者提出解决以上问题的方案，如针对 TiO_2 进行掺杂、贵金属表面沉积、半导体复合、表面光敏化或超强酸化及微波制备等，以提高 TiO_2 的光催化量子效率或可见光的利用率。采用溶胶-凝胶法（sol-gel）、金属有机化学气相沉积法（MOCVD）、阴极电沉积法等多种方法，并通过改变干燥、焙烧等条件以制备既牢固又具有优良光催化活性的 TiO_2 膜；把微波场、催化、等离子体等技术与光催化耦合，应用于有机污染物的气相光催化降解，以提高光催化过程的效率等，目前这些方面国内外都已取得了一定的效果。

TiO_2 光催化降解有机废气作为近年发展起来的新研究领域，它在环境污染治理中有着广阔的应用前景，但现在基本上还停留在实验研究阶段。相信通过对 TiO_2 光催化降解有机废气反应机理及应用技术的不断探索，将会使 TiO_2 光催化降解有毒有害气体成为

治理环境的一条高效、安全的途径。

第二节　无机污染物的处理

无机光催化主要包括金属离子的光催化和无机阴离子的光催化。Blake 等将可光催化处理的无机物质归纳如下[1~4]（见表 7-12）。

表 7-12　可光催化处理的无机物质

名　称	分子式	名　称	分子式
锕系元素	Th，Pa，U，Np，Pu	钼	Mo
铝	Al	钼六羰基	$Mo(CO)_6$
氧化铝	Al_2O_3	镍	Ni
氨水	$NH_3 \cdot H_2O$	硝酸盐、亚硝酸盐	NO_3^-，NO_2^-
硝酸铵	NH_4NO_3	氮氧化物	NO_x，N_2O
硫酸铵	$(NH_4)_2SO_4$	氮气	N_2
锑	Sb	氧气	O_2
砷	As	臭氧	O_3
石棉	Mg，Si	钯	Pd
叠氮化离子	N_3^-	磷	P
钡	Ba	铂	Pt
铍	Be	镭	Ra
铋	Bi	氡	Rn
硼	B	铑	Rh
溴酸离子	BrO_3^-	硒	Se
镉	Cd	硅	Si
氯	Cl	银	Ag
二氧化氯	ClO_2	锶	Sr
铬	Cr	硫酸盐	SO_4^{2-}
钴	Co	亚硫酸盐	SO_3^{2-}
铜	Cu	硫黄	S
氰化物	CN^- 和 $M(CN)_x$	硫氧化物	SO_x
氰酸盐离子	CNO^-	硫酸	H_2SO_4
金	Au	铊	Tl
卤化离子	X^-，X＝F、Cl、Br、I	硫氰酸盐	SCN^-
联氨	H_2NNH_2	硫代硫酸盐	$S_2O_3^{2-}$
硫化氢	H_2S	钍	Th
羟胺	NH_2OH	锡	Sn
次磷酸	H_2PO_2	氚	H，(T)
铱	Ir	钨	W
铁	Fe	铀	U
铅	Pb	钒	V
锰	Mn	锌	Zn
汞	Hg		

一、金属离子的光催化还原[74]

在光催化研究早期，出于经济和环境方面因素考虑，光催化去除水相中的有毒金属离子，被设想为光催化的主要应用领域之一[75,76]。金属在半导体表面的光催化反应涉及到很多应用领域，如金属回收、光能储存、影像冲印、半导体的抗腐蚀、制备改性半导体等。

1. 金属离子的光催化去除机理

金属离子的光催化反应主要通过三种机制[77]：①由导带光生 e^- 直接还原金属离子；②通过光生 h^+ 氧化加入的有机物所形成的中间体，进行间接还原；③通过氧化反应，氧化去除金属离子如 Pb^{2+}、Mn^{2+}、Ti^+。

金属对的氧化还原势相对 TiO_2 导带和价带的能级位置是决定光催化氧化或还原金属离子动力学能力的重要参数。金属离子的吸附、水解及形成其他物种也是影响反应的重要因素。e^- 直接还原是最简单的反应路径，对于金属 M，发生直接光催化还原反应的前提是导带 e^- 的能量必须负于 M^{n+}/M 的 $E^{\ominus}$（见图 7-19）。

2. 还原反应对金属离子的光催化去除

（1）铬

Cr^{6+} 是电镀、制革和印染行业废水中的常见污染组分，因其能够致癌，它的含量在许多国家的饮用水标准中受到严格限制（一般最低含量为 0.05μg/g）。最好的处理方法即将 Cr^{6+} 还原为无毒的 Cr^{3+}，通常通过与 $Na_2S_2O_3$、$Fe_2(SO_4)_3$ 反应，Cr^{3+} 离子通常在中性或碱性溶液中被沉淀为 $Cr(OH)_3$。

到目前为止，在半导体（TiO_2、Pt/TiO_2、ZnO、CdS、ZnS、WO_3）上还原 Cr^{6+}，已经开展了广泛的研究[78,79]，包括该技术实际应用时的反应器设计。最近报道采用 TiO_2 和 Fe/TiO_2 为催化剂，通过连续单 e^- 还原反应，将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{5+}，进而还原为 Cr^{4+}，最后还原为最终产物 Cr^{3+}［见式（7-14）］。在无 h^+ 或 ·OH清除剂情况下，该反应速率缓慢，因为对应阳极过程为水的

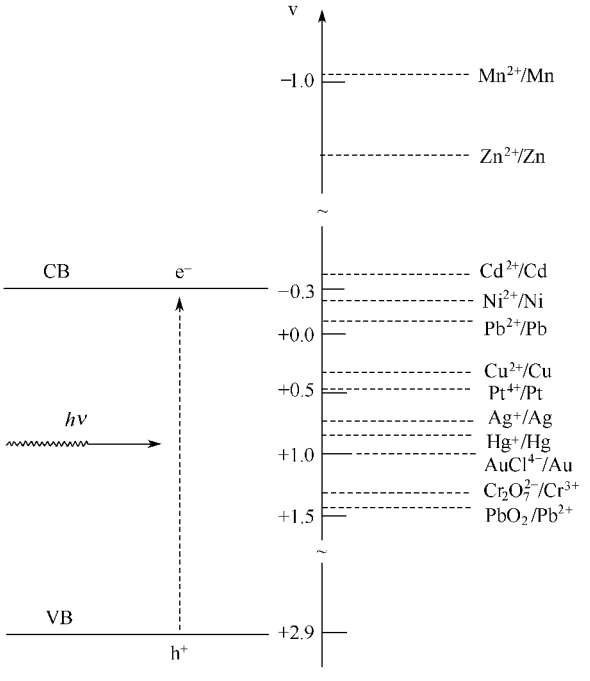


图 7-19　金属离子的氧化还原电势相对 TiO_2 的能级位置图（pH＝0）

氧化［见式（7-15）］[77]。在反应体系中加入 EDTA 或其他还原剂后，Cr^{6+} 还原速率明显加快。加入的有机还原剂类型对 Cr^{6+} 还原至关重要：低分子量酸、醇、醛对反应速率不产生任何影响，而易氧化物质 EDTA、水杨酸、柠檬酸则使反应速率加快。溶液中 Zn^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Ca^{2+}、乙酸盐、磷酸盐、硫化物或氨的存在可增加 Cr^{6+} 的去除率[77]。

$$Cr^{6+} \xrightarrow{e^-} Cr^{5+} \xrightarrow{e^-} Cr^{4+} \xrightarrow{e^-} Cr^{3+} \tag{7-14}$$

$$\frac{1}{2}H_2O + h^+ \longrightarrow \frac{1}{4}O_2 + H^+ \tag{7-15}$$

关于 O_2 对 Cr^{6+} 去除率的影响说法不一。O_2 分子与 Cr^{6+} 竞争 e^-，其存在降低反应速率[6]。但在以 ZnO 或 TiO_2 为催化剂去除

Cr^{6+}时，也有报道 O_2 存在可促进反应进行，认为 O_2 的还原态是 e^- 转移的中间产物，能促进 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+}[80]。

（2）汞

Hg^{2+} 是工业污水中的常见污染组分，一般排放废水中，其最高允许上限为 0.001μg/g。一般汞（Ⅱ）类化合物的去除方法包括与 S^{2-} 的共沉淀法、离子交换法、吸附法、絮凝法以及还原法[81]。因 Hg^{2+} 的氧化还原电势 $E^{\ominus}_{Hg^{2+}/Hg} = +0.80$ V，完全可以利用 TiO_2 为催化剂对 Hg^{2+} 进行光催化还原处理。

在紫外或可见光照射下，以 TiO_2[82,83]、ZnO[84]、WO_3 或改性 WO_3[85] 为催化剂还原 Hg^{2+}，相继有过报道。通常来说，O_2 降低该反应速率。在脱氧条件下，可观测到 Hg^{2+} 部分还原，只有存在还原剂时才能发生完全还原反应。采用日光为光源得到 Hg^{2+} 的去除率较高[84,85]。

Hg^{2+} 的光催化去除效率取决于汞盐浓度与溶液 pH 值、h^+ 清除剂的性质[86]。汞盐在 TiO_2 电极上光催化反应研究结果表明：如采用高浓度 $HgCl_2$ 溶液，则产物为 HgCl，只有在浓度较低溶液中才得到 Hg。但如使用 $Hg(NO_3)_2$ 溶液，则在任何浓度均得到 Hg。以 Pt/TiO_2 为催化剂可提高 Hg^{2+} 的光催化还原速率。Serpone[87] 采用模拟日光照射含有 5×10^{-4} mol/L $HgCl_2$ 的 TiO_2 通气悬浮液，发现可以通过将汞以单质状态沉积而回收。在 pH 值为 4.65 时 Hg^{2+} 去除率达到最高，在 pH＝3.0 时则降低，在 pH 值为 0 或 7.0 情况下，可能是因为 h^+ 的氧化导致 Hg 重新溶解。在相同条件下加入甲醇作为 h^+ 清除剂，可实现 Hg^{2+} 的完全去除。Chen 等[88] 研究表明，在甲醇存在情况下，光照停止后，几乎所有的 Hg^{2+} 都被还原为 Hg，与 Cu^{2+} 不同，硫羟乙酸阻碍 Hg^{2+} 的光催化还原，可能是对 Hg^{2+} 表现出高亲和力的 S^{2-} 与 Hg^{2+} 作用生成 HgS，从而降低 Hg^{2+} 的光还原速率。

（3）铜

铜的去除通常采用电解法、离子交换法、活性炭吸附法、化学沉淀法、反渗透法及溶剂萃取法，但这些方法在铜离子浓度较低时

并不理想。有报道表明，采用光催化反应在 TiO_2 上沉积铜，成本低，效率高[89,90]。O_2 存在对反应不利，因其要消耗导带 e^-，加入 H_2O_2 或其他超氧自由基对反应有利[91]。Wrighton 等采用光照 pH 值为 7.0 的 $CuSO_4$ 溶液中的 TiO_2 电极和 $SrTiO_3$ 电极[92]，不仅检测到了明显的光生电流，而且发现 Cu 在电极上沉积。在开放体系中，也可发现 Cu 在暗处电极沉积，而光照区域有 O_2 生成。Foster 等研究表明[90]，h^+ 清除剂的加入可提高 Cu 在 TiO_2 表面沉积速率。在甲酸盐、草酸盐、柠檬酸、EDTA、低分子量一级或二级醇类、丙烯酸、异丁基酸、氯乙酸、赖氨酸捕获 h^+ 情况下可观测到 Cu 的沉积，但以异丁醇、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、丙酮、水杨酸、乙烯基乙酸盐等为 h^+ 捕获剂时检测不到 Cu 的生成。关于 Cu^{2+} 还原产物的性质，在 O_2 存在情况下，目前得出的结论存在较多争议。一些研究表明 O_2 存在情况下 Cu^{2+} 可有效光催化去除[89,91]，但其他研究也表明 O_2 存在导致反应重复性差甚至不能反应。Herrmann 等认为在 TiO_2 悬浮液中[93]，Cu^{2+} 只能被还原为 Cu^+，甚至在乙酸或还原性气氛中也不能被还原为 Cu，在 pH 值为 5.0 的乙酸盐缓冲溶液中，悬浮状 ZnO 可有效还原 Cu^{2+}，并且具备较高的 Cu 得率，随着光照时间延长，因为 Cu 的屏蔽效应，反应速率减慢，在无 O_2 条件下，Cu 的得率高于 10%。在 EDTA 及 2,2′,2″-三次氮基乙醇（TEA）存在情况下有氧环境中[90]，在中性和碱性条件时，Cu^{2+} 还原为 Cu 和 Cu_2O，但在 pH 值为 5.0 时，只有在 EDTA 存在时才观测到 Cu 沉积，在这种条件下，Cu^{2+}-EDTA 的配合物被假定是由导带光生 e^- 还原至 Cu_2O 或 Cu。Bideau 等发现有 Cu^{2+} 存在的含 O_2 甲酸盐的溶液中[20]，在光催化反应结束后 TiO_2 上出现红色沉积物质，经分析为 Cu 和 Cu_2O 的混合物。该混合物是经过连续的还原和重新氧化形成的，同时伴随着较为明显的 Cu^{2+} 还原为 Cu_2O 及 Cu^+ 的歧化反应。在 Cu^{2+} 存在情况下，苯酚光催化降解后，在 TiO_2 上随后有 Cu 和 Cu_2O 生成[93]。Foster 等[90]发现 Cu^{2+}/TiO_2 脱气系统在紫外光照射下，悬浮液颜色首先由白色变为紫灰色，当光反应器暴露于空气中后，

溶液颜色又重新变为白色。这可能反映了 Cu^{2+} 首先被还原为 Cu^{+}，继而又重新被氧化的过程，在该实验中即使以乙酸作为 h^{+} 清除剂或在 H_2 气氛中进行反应，也得不到 Cu。该结果的一个有价值应用在于在贵金属与普通金属共存的溶液中实现二者分离。Wang 和 Wan 对 $CuSO_4$-MeOH-TiO_2 体系的研究得出结果与此相似[94,95]。

(4) 镍

镍作为另一种有害污染物，其在饮用水中的允许存在含量一般在 0.05μg/g 左右，包括在 EPA 的优先控制污染物范围之列。其处理通常采用泥煤吸附法、离子交换法、生物或其他氧化法。

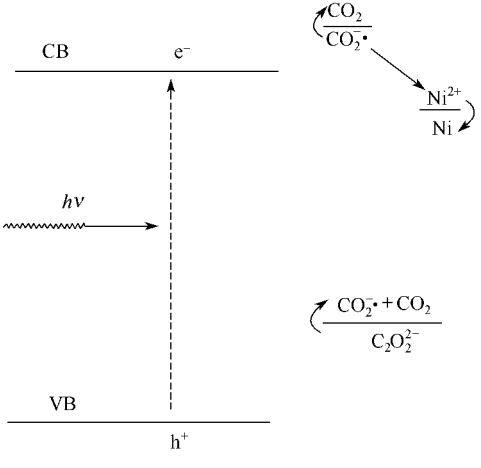


图 7-20 Ni^{2+} 光催化还原能级图

对于 Ni^{2+} ($E^{\ominus}=-0.23$ V) 或其他具有较负氧化还原电势的金属，在 pH＜7 时，TiO_2 导带 e^{-} 不能直接将金属阳离子还原[96]。根据镍的氧化还原电势，应该在 P-25 上得到光还原沉积的 Ni，但 Herrmann[97]的实验结果却未发现 Ni。与此相反，有报道表明在硝酸镍溶液中，在 $SrTiO_3$ 上首先得到 Ni 沉积，随后其又被重新氧化为 NiO。Forouzan 等也发现，在草酸盐、乙醇或甲醇存在情况下，Ni^{2+} 可以被还原[96]。在这种情况下，反应是间接进

行的，首先草酸盐被 h^+ 氧化为 CO_2 和强还原性物种 CO_2 ·，然后 CO_2 · 将 Ni^{2+} 还原为 Ni^+，Ni^+ 进而继续被 CO_2 · 或光生 e^- 还原为 Ni，或者 Ni^+ 通过歧化反应生成 Ni^{2+} 和 Ni（见图 7-20）。Lin 等研究发现 Ni^{2+} 的光催化去除效率随加入试剂的变化顺序为[98]：SO_4^{2-} ＜Cl^- ＜甲酸＜乙酸。在无 h^+ 清除剂情况下反应速率缓慢，因为对应的阳极为水的氧化反应，O_2 导致的副作用表明反应由 e^- 控制。在甲酸盐存在下，可能发生间接反应，XPS 对产物分析表明有 NiO 生成，由此说明光生 h^+ 可能进攻 TiO_2 表面的 Ni。

（5）银

Tammann 和 Baur 首先报道了 ZnO 上 Ag^+ 的光催化还原反应[99]。Korsunovskii 定量研究了 Ag 在 ZnO 上光催化还原[100]，碱性条件有利于该反应进行，O_2 存在对反应不利。Hada 等[101]采用 TiO_2、ZnO 的粉体或 TiO_2 单晶，解释由导带 e^- 传递给吸附 Ag^+ 是形成 Ag 的原因。Ohtani 等采用不同的银盐，得出 Ag/O_2 的摩尔计量比结果与之相同[102]，反应速率随 pH 的增加而提高（与较高吸附量有关），随阴离子不同的差异顺序为：ClO_4^- ＜NO_3^- ≈ SO_4^{2-} ＜F^- ≈PO_4^{3-}。关于所形成沉积的性质，IR 分析表明在紫外光照射过的 TiO_2-$AgNO_3$ 的混合物所形成的沉积为 Ag[77]。Hermann 和其合作者[103]发现沉积金属银球的直径为 2nm，表现出胶体状银的等离子共振特征吸收，并提出了制约反应机制的两个步骤：①Ag 原子的并发聚合［见式（7-16）］；②像 AgCl 成像一样，通过建立在 Ag 基础上的一系列 e^- 和离子传递反应［见式（7-17）］。

$$mAg \longrightarrow Ag_m \tag{7-16}$$

$$Ag + Ag^+ \longrightarrow (Ag)_2^+ \xrightarrow{e^+} Ag_2 \xrightarrow{Ag^+} (Ag)_3^+ \xrightarrow{e^-} Ag_3 \longrightarrow \cdots\cdots \longrightarrow Ag_m \tag{7-17}$$

在金红石相 TiO_2 上，Ag 分布与锐钛矿 TiO_2 明显不同，TEM 观测不到 Ag 的存在，主要是因为 Ag 在此相 TiO_2 上分散较差，Sclafani 指出，Ag 粒径受 TiO_2 性质影响显著[103]。对于 P-

25，Ag 均匀分布，粒径大小为 2～8nm，而对于 BDH-TiO_2，Ag 则聚集成较大颗粒，且粒子尺寸和形状各异。最近，有报道采用皮秒激光闪光光解研究了在乙醇溶液中 Ag 在纳米 TiO_2 上的形成过程[104]。e^- 的表面捕获态可能为 Ti^{3+} 和 Ag 的沉积同时发生，并推断为 Ti^{3+} 向 Ag^+ 迁移 e^- 的单电子还原为 Ag 沉积的速率限制步骤，经过一系列电子-离子传递过程导致沉积 Ag 粒子增长。在 Ag/TiO_2 沉积 Pt 也可以用同样机制进行解释。

（6）铂

回收该种金属具有重要经济及环保意义。溶解态 Pt 具有毒性，但如果吸入极细的零价态 Pt 也相当危险。一般来说，Pt 的生产过程排出废水中即使含有少量该金属，也必须加以回收处理。目前该金属常用的回收技术主要包括：共沉淀、溶剂抽提、离子交换以及还原收集法，但这些方法操作成本均较高。光催化还原可能是一个成本低廉的替代技术。使用王水或含氯盐酸即可从 TiO_2 表面将 Pt 分离，而不需改变 TiO_2 性质，另外 Pt/TiO_2 还可直接用作光催化剂[105]。

TiO_2 光还原 $PtCl_6^{2-}$ 形成 Pt 同时生成 O_2 的反应方程式为：

$$PtCl_6^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{h\nu,\ TiO_2} Pt + O_2 + 4H^+ + 6Cl^- \qquad (7\text{-}18)$$

反应电势为 $E^{\ominus}_{PtCl_6^{2-}/Pt} = 0.691V$，因此在热动力学上是可行的。但没有 h^+ 清除剂的情况下反应速率很慢。脱气 TiO_2 悬浮液中加入 H_2PtCl_6，可导致 Pt 的不可逆沉积，并不发生 Pt 的重新氧化反应[19]。Yoneyama 等[32]描述了利用 TiO_2 单晶从氯化物溶液中光合成 Pt 和 Pd，发现金属的沉积发生在催化剂的暗面，这一点与 Cu 的光沉积相似[106]：光催化氧化反应发生在电极光照的一侧，而还原反应发生在电极的暗面。然而，有报道认为通过表面态反应，贵金属的沉积也可发生在催化剂的光照一侧，并且观测到了 10%的沉积。表面缺陷作为还原反应发生的活性位，H_2O 的氧化反应只能发生在无缺陷的表面。Curran 等[107]发现利用 TiO_2 从 $PtCl_6^{2-}$ 溶液中回收 Pt 的最佳条件为：低 pH 值、低光强、高离子

浓度、低 O_2 浓度及较室温高的温度。但在 CdS 上 Pt 光沉积量则随光强度及盐浓度的增加而增加，由此也说明半导体的性质至关重要。Herrmann[97]以不同的 Pt 配合物为前驱体，发现 Pt^{4+} 的去除率可直到前驱体的含量为 1μg/g 时才停止，空气的存在对该过程的去除效率不产生影响。对于前三种前驱体，Pt 的沉积速率相同，最后一种非离子化合物速度最慢。

但到目前为止，有关 Pt^{4+} 的还原机理仍不完全清楚。关于 Pt 沉积后的氧化态，其主要与 h^+ 清除剂存在与否和半导体的性质有关。XPS 和原位 IR[108] 分析表明，在有乙酸盐存在情况下，$PtCl_6^{2-}$ 经处理后生成 Pt，但其他研究则表明生成了 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 的混合物。在乙酸盐缓冲溶液中光催化沉积 H_2PtCl_6 得到结果与上面介绍的相似：缓冲溶液浓度越高，$PtCl_6^{2-}$ 被还原程度越高，只有在乙酸盐大量过量情况下，才可得到 Pt。但即使在这种情况下，仍有部分 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} 存在。其存在形式包括氢氧化物、三氯或四氯的氯氧化物。与之相反，Herrmann 等[97]发现在无乙酸盐情况下也可观测到 Pt 沉积，TEM 测量 Pt 微晶的粒径为 1nm，均匀分布于整个 TiO_2 表面，$PtCl_6^{2-}$ 浓度越高，光照时间越长，则形成的 Pt 的粒径越大。最近，有人采用[77] XPS、DSC、TGA、DRS 和 UV-vis 研究 H^+、Cl^- 以及乙酸浓度对 $PtCl_6^{2-}$ 光催化转换的影响。沉积物的组成和数量与 $PtCl_6^{2-}$ 的水解程度有关，紫外光照可加速其水解，其水解程度在酸性条件下尤为重要。在碱性条件下，沉积物为 PtO_2 和 $Pt(OH)_2$，在弱碱性或酸性条件下仅为 $Pt(OH)_2$。在乙酸存在情况下得到 Pt。对于 $PtCl_6^{2-}$ 在 CdS 上的沉积，也进行过研究[35]，在低浓度 H_2PtCl_6、pH 值为 2.3 情况下，观测到有 PtS 生成，在 pH 值为 13 条件下，沉积物则包括 PtO_2 和 $Pt(OH)_2$。Herrmann[103]发现 TiO_2 表面初始沉积的 Ag，对随后的沉积铂具有 100%的选择性，其机制与前面提到的有关 Ag 的沉积相似。

(7) 钯

在紫外光照射下 Pd 可在 TiO_2 上的沉积。Kelley 和 Vondel-

ing[106]研究了透明 TiO_2 薄膜与 Pd 盐接触，Pd 的成核过程。Jacobs[91]采用 TEM 对同样现象也进行了分析，并得出结论：经过较长时间光照，当 e^- 密度增大到临界点后，Pd 才开始成核（大约 1nmPd 簇），与此同时，h^+ 的去除反应在裸露的 TiO_2 上发生，并且作为 Pd 成核的驱动力。前面提到，Yoneyama[106]等人认为 Pd 的光沉积反应发生在 TiO_2 单晶的暗面，其表面缺陷是金属选择性还原的活性位。

利用 P-25 粉体或膜合成 Pd/TiO_2，XRD 显示 TiO_2 表面沉积物为 Pd。Wang 等[109]采用紫外光照射下的光催化沉积法从 $PdCl_2$ 的冰醋酸溶液中制取 Pd/TiO_2，该过程包括 HAC 的氧化和 Pd^{2+} 的还原两个反应。

Borgarello 等[110]报道了在 pH 值为 3.2、空气和甲醇存在条件下，采用 TiO_2 光催化还原法从 $PdCl_2$ 溶液中沉积 Pd。O_2 与金属的还原反应发生竞争，尤其在酸性条件下。反应效率在 pH 值为 3～5 时最大，在 pH 值为 0 时不发生，反应在 pH ＞7.0 情况下，生成含氧沉淀或水合含氧沉淀。

（8）金

以光催化作为金的回收技术在金的回收工艺中显示出了一定的优越性。

Borgarello 等[110]报道了采用 TiO_2（紫外光）和 WO_3（日光），在 pH 值为 3.1 条件下对 $AuCl_3$（$E^{\ominus}_{AuCl_4^-/Au}=+1.0V$）溶液进行快速光催化还原。通入 Ar 和空气得到结果相同，由此指出 O_2 不影响该反应速率。金的还原反应为吸热反应，但其在光催化反应条件下可以实现。

与 Au^{3+} 的配合物水解相关联，该反应受 pH 值影响显著，最佳 pH 值在 5.0～6.0 之间，在 pH 值为 0 时，只有加入甲醇作为光生 h^+ 清除剂反应才可能发生，负载于玻璃球上的 TiO_2 对于光催化沉积回收金同样具有活性[37]。Fernández 等[77]报道了采用原位 EXAFS 技术，在 2-丙醇存在情况下，分析了 TiO_2 悬浮液中金的光催化沉积过程。Au 在 TiO_2 上的沉积可能遵循两步反应机制，

即金属微晶的成核和生长，其机制与 Ag 相似。

(9) 铑

Tricot[111]以及 Borgarello 等[110]报道了在 Ar 气氛中，紫外或可见光照射下，制备 Rh/CdS 光催化剂，并认为金属是以 Rh 形式生成在 CdS 表面。Borgarello 等[110]利用模拟日光为光源，研究了 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液中 Rh^{3+} 在 TiO_2 上的光沉积。在 pH 值为 0，无氧条件下，Rh^{3+} 的完全还原只有在甲醇存在时才可能发生，悬浮液的颜色由白色变为深灰色表明有 Rh 在 TiO_2 表面生成。O_2 的影响效果与金的沉积相当，但却比钯的沉积明显得多。Rh^{3+} 的去除率随 pH 值的增加而提高，主要是因为 $Rh(OH)_3 \cdot nH_2O$ 的缓慢水解所致。Rh^{3+} 的还原慢于 Au^{3+} 的还原，表明存在反应动力学障碍，但这一点恰恰可以用于贵金属的选择分离。同样，Kriek 等[112]采用黑光灯为光源，P-25 为光催化剂，发现在 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液中，在无 h^+ 清除剂情况下，没有 Rh 在 TiO_2 上沉积。以乙醇作为还原剂，沉积反应在 pH 值为 1.87 时速度达最大值，然后随 pH 值升高而降低，直到 pH 值为 3.1，高 pH 值不利 Rh 的还原。

3. 氧化反应对金属离子的光催化去除

(1) 铅、铊、锰

世界各国一般对饮用水中铅的含量限定在 0.04～0.05μg/g 左右。Mn 通常以 Mn^{2+} 形式存在于自然界中，供水系统中的 MnO_2 是一个令人关注的问题，因其会形成有害的黑色沉淀物。Tl 被用于合金、杀鼠剂、电子工业，其毒性相当强烈。

对于 $E^{\ominus}$ 较负的金属，如铅（$E^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.126V$）或锰（$E^{\ominus}_{Mn^{2+}/Mn} = -1.026V$），通过 TiO_2 光催化系统直接还原这些金属，理论上是行不通或相当困难的。但因为这些金属的高氧化态较为稳定，因此可通过 h^+ 进攻将其氧化[77]。

在含有 Pb^{2+} 离子的溶液中，在 TiO_2 阳极或其他半导体电极上的光照一侧，铅或铊以氧化物形式沉积[106,113]：

$$aM^{n+} + bH_2O + (2b - na)h^+ \longrightarrow M_aO_b + 2bH^+ \qquad (7\text{-}19)$$

Tanaka 等[83]发现在 Pt/TiO_2 上可以实现 Pb^{2+} 的较高转换效率，而 TiO_2 则转换效率较低。空气的存在可以提高该反应速率，当以 Pt/TiO_2 为催化剂时，反应产物为 PbO_2，当以 TiO_2 为催化剂时，反应产物为 PbO。Tl^+ 氧化的产物为 Tl_2O_3。Torres[114]在 TiO_2 表面未发现 Pb^{2+} 的氧化，主要是因为共轭反应 O_2 的还原具有较高的过电势，在 TiO_2 表面担载 Pt 可有效降低该反应的过电势，从而可将 Pb^{2+} 氧化。Lawless 等[115]以 Pt/TiO_2 为催化剂，光照空气饱和或通入 O_2 的含铅稀溶液，认为 Pb^{2+} 可被价带 h^+ 或超氧离子氧化。但通入 Ar 情况下则不发生上述反应，以 TiO_2 为催化剂时即使通入 O_2 也不发生反应。

在水中 pH 值为 6.0 时的硝基苯的光催化降解反应中，在浓度为 $10^{-5}\sim10^{-4}$ mol/L $Pb(NO_3)_2$ 存在时，在有机物光催化降解的同时，也可以 PbO_2 的形式有效去除铅离子。但在 pH 值为 1.3 时，则观测不到铅的去除，主要归因于荷正电的催化剂表面与 Pb^{2+} 之间的排斥作用[112]。Lozano 等[116]证实，Mn^{2+} 在 TiO_2 上光催化氧化为 MnO_2，在 pH 值为 3～7 范围内，氧化反应速率随 pH 值的增加而增加，主要归因于阳离子在 TiO_2 上的较高吸附量。

(2) 铀

关于光催化回收铀仅有一篇文献报道[77]。在有 h^+ 捕获试剂(2-丙醇，乙酸盐，甲酸盐）存在情况下，光照铀酰溶液中的悬浮 TiO_2 或 TiO_2 电极，观测到有深灰色氧化物生成，其分子式的计量比为 U_3O_8。铀酰与 h^+ 捕获试剂所形成的配合物对反应至关重要。

4. 金属离子混合系统的光催化去除

采用光催化法对混合物废水中贵金属进行选择回收具有重要价值。影响选择分离的重要参数包括：pH 值、O_2、h^+ 清除剂[111]。

Herrmann 等[103]认为光催化技术对于从电解液及定影液中提取 Ag 非常有用。在 $Na_2S_2O_3$ 存在条件下，等物质的量的 Cu^{2+} 和 Ag^+ 的混合液在经 TiO_2 光催化处理后，Ag^+ 被完全还原，而 Cu^{2+} 的浓度则未发生改变，同时 $Na_2S_2O_3$ 被氧化为硫酸盐。

Kriek 等[112]提出了利用 TiO_2 光催化工艺分离和回收 Rh、Pd、Pt，尤其是在较低浓度下，该工艺采用乙醇或蔗糖作为牺牲试剂。Rh^{3+} 和 Pd^{2+} 的分离在 pH 值为 3.1 条件下实现，Pd^{2+} 被选择还原，而 Rh^{3+} 仍留在溶液中。从 Pt^{4+}、Rh^{3+} 和 Pd^{2+} 的混合液中分离 Pt^{4+} 的适宜 pH 值为 11.8，此时 Rh^{3+} 和 Pd^{2+} 完全吸附在半导体上，而 Pt^{4+} 仍留在溶液中。

Borgarello 等[110]在 pH 值为 7.4，空气气氛中，利用 TiO_2 光催化技术，从 Au^{3+}、Pt^{4+}、Rh^{3+} 的混合液中实现了金的选择性分离。Pt 首先被还原而和 Au 和 Rh 分离，然后金被还原，而 Rh 仍留在溶液中。空气气氛中，利用 TiO_2 对另一混合体系（甲醇、Au^{3+}、Pt^{4+}、Rh^{3+}）进行分离，在 pH 值为 0 条件下进行处理，金首先被还原，Pt^{4+} 和 Rh^{3+} 仍留在溶液中，二者可在 pH 值为 2.7 条件下继续分离。

TiO_2 光催化还原的另一个实际应用即在甲醇存在下，于 1.0mol/L HCl 溶液中对含有 Au^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 的混合系统进行处理以回收金，经过光照射后，上层物质几乎全是溶解状态的其他离子，而无金离子，将所得沉淀以王水处理，几乎可以将金全部定量回收，而只残存少量其他元素。

前面提到的金属离子在半导体电极不同表面的选择性沉积，在光催化系统中不同金属离子所经历的氧化还原反应过程各异，因此可对不同金属离子进行分离。前面已经介绍过[89,92]，对于铜的沉积，光催化剂的光照一侧作为氧化位置，而暗面则作为还原位置。

最近有文献介绍了在 TiO_2 悬浮液中从金属的 EDTA 配合物回收金属的方法[3]。在 Mn^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} 以及 Zn^{2+} 的 EDTA 配合物降解过程中，有机及无机部分均可发生反应，其速率各异，主要取决于金属的性质。总有机碳分析表明，Mn^{2+} 的配合物最难降解，金属的去除由易到难顺序为：$Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$。该法的一个优点是：当金属生成沉淀后，如 Cu，利用其本身重力沉降性能即可将 TiO_2 从溶液中分离。

总之，利用光催化技术去除水相中的金属离子污染是一个较有价值的工艺过程，应进一步研究和改进。影响因素如 pH 值、金属离子的种类、光催化剂的性质等与该反应的转化效率密切相关。O_2 的参与通常作为竞争反应为该法的一个缺点，然而脱氧又是一个造价较高的过程，因此应开发有氧条件下的工艺。另一方面，牺牲试剂（较易氧化的有机物质）如甲醇、EDTA、柠檬酸表现出的协同效应能够提高反应效率，但所加入牺牲试剂应价廉、无毒，反应后不生成其他有毒副产物。对于混合物的处理，确定其组成成分对于实现其选择分离至关重要。

二、无机阴离子或气体有害物质的降解

光催化可能降解的无机污染物主要有 NO_2^-、S_2^-、CN^-、SO_3^{2-}、SO_2、NO、NO_2、I^- 等。这些有害物质吸附于光催化剂表面能在光作用下发生转化，比如 CN^- 可转化为 N_2 和 CO_2；SO_2 可转化为 SO_4^{2-}；NO 或 NO_2 在紫外光作用下，可降解为 N_2 等物质，由于沸石 ZSM-5 能吸附 NO 或 NO_2，许多研究者将目标集中在 ZSM-5 上，或者在 ZSM-5 上负载金属，或者将其加以改性，这类光催化剂对 NO 或 NO_2 的光催化降解均有较好的效果。在 O_2 存在下，NO 在 Ag/ZSM-5 催化下，被紫外光催化转化为 N_2、N_2O 和 NO_2[74～78]。在 Cu/ZSM-5 催化下被转化为 N_2 和 O_2[79]。选择用离子交换 Y 沸石（$n SiO_2 : n Al_2O_3 = 5.5 : 1$）制得的光催化剂，NO 还可高选择性地被还原成 N_2。通过对 NO 在 TiO_2 光催化剂上降解的研究[6]，发现 NO 的起始浓度、气体停留时间、反应温度、紫外灯光强度及光反应器等因素均对 NO 的分解率产生影响。NO 的起始浓度增加，分解率下降；气体停留时间延长，分解率上升；随着紫外光强度增加，反应速率提高。当表面气体流速达到二维流化床光反应器的最小流化速度的 13 倍时，光透射随床空隙度的增加成指数增长。因此二维流化床光反应器是一个非常有效实用的分解 NO 的工具。采用 Bi_2O_3、WO_3/α-Fe_2O_3/W、TiO_2 为光催化剂对含 SO_3^{2-} 的废水、含 S^{2-} 的废水、含 I^- 的废水、含 NO_2^- 的废水

处理进行了研究。结果表明：

① 当 Bi_2O_3 的用量为 0.200g，pH＝9.0，照射光的强度为 0.2kW/m² 时，光照 30min，SO_3^{2-} 的氧化率达到 99.80%，几乎全部被氧化，效果较佳；

② 当催化剂组成为 nWO₃ ∶ n_{α}-Fe_2O_3 ∶ nW＝75 ∶ 24 ∶ 1，催化剂用量 0.3g、pH＝8.0～8.1 时，光照 7h 硫化物氧化率达到 91.2%；

③ 当 TiO_2 的用量为 4.0g/L 试液，$[I^-]$＝0.3mol/L，$[H^+]$＝4.0 g/L，光照 8h，I_2 的产率达到 41.26%；

④ 当 Bi_2O_3 的用量为 0.050g，pH＝3.7，NO_2^- 的起始浓度为 400mg/L，光照 1h 时，NO_2^- 氧化率达到 97.0%，废水经过处理达到较为理想的效果。

第三节　光催化分解水制氢

一、水的太阳能光解[118,119]

从化学热力学上讲，水作为一种化合物是十分稳定的。要使水分解为氢和氧是一个耗能极大的上坡反应，由于受热力学平衡限制，采用热催化方法很难实现。但水作为一种电解质又是不稳定的，根据理论计算，在电解池中将一个分子水电解为氢和氧仅需要 1.23V。如果把太阳能先转化为电能，则光解水制氢可以通过电化学过程来实现。从太阳能利用角度看，光解水制氢主要是利用太阳能中的光能而不是它的热能，也就是说，光解水过程中首先应考虑尽可能利用阳光辐射中的紫外和可见部分。目前，光解水制氢主要通过以下三个途径实现。

1. 光电化学池（PEC）

即通过光阳极吸收太阳能并将光能转化为电能。光阳极通常为光半导体材料，受光激发可以产生电子-空穴对。光阳极和对极（阴极）组成光电化学池，在电解质存在下光阳极吸光后在半导体导带上产生的电子通过外电路流向对极，水中的质子从对极上接受

电子产生氢气。

2. 光助络合催化

即人工模拟光合作用分解水的过程。但对于太阳能光解水制氢，所需要的是氢而不是氧，则不必从结构和功能上去模拟光合作用的全过程，而只需从原理上去模拟光合作用的吸光、电荷转移、储能和氧化还原反应等基本物理化学过程。络合催化光解水尽管可以从结构和功能上对光合作用进行模拟，但反应体系比较复杂。除了电荷转移光敏络合物以外，还必须添加催化剂和电子给体等其他消耗性物质。此外，大多数金属络合物不溶于水只能溶于有机溶剂，有时还要求有表面活性剂或相转移催化剂存在以提高接触效率，加之金属络合物本身的稳定性差，很快就被半导体光催化所取代。

3. 半导体催化

即将 TiO_2 或 CdS 等光半导体微粒直接悬浮在水中进行光解水反应。半导体光催化在原理上类似于光电化学池，细小的光半导体颗粒可以被看作是一个个微电极悬浮在水中，它们像光阳极一样在起作用。所不同的是它们之间没有像光电化学池那样被隔开，甚至对极也被设想是在同一粒子上。和光电化学池相比较，半导体光催化分解水放氢的反应体系大大简化，但通过光激发在同一个半导体微粒上产生的电子-空穴对极易复合。这样不但降低了光电转换效率，而且也影响光解水同时放氢放氧。

二、半导体光催化水解制氢

1972 年 Fujishima 和 Honda 描述了第一支 TiO_2 半导体电极所组成的电化学电解槽，它通过光解水的方法把光能转换成氢和氧的化学能，继他们的研究之后，很多人对其他的氧化物半导体进行了研究。但经过对多种半导体特性的研究之后，TiO_2 又再次为人们所关注。

1. 半导体光解水制氢的原理[120]

在标准状态下若要把 1mol H_2O 分解为氢气和氧气需 237kJ 的

能量。以 TiO_2 为例，它的禁带宽度为 3.2eV，在波长小于 370nm 的光照下，TiO_2 的价带电子被激发到导带上，产生高活性的电子-空穴对。电子和空穴被光激发后，经历多个变化途径，主要存在俘获和复合两个相互竞争的过程。光致空穴具有很强的氧化性，可夺取半导体颗粒表面吸附的有机物或溶剂中的电子，使原本不吸收光而无法被光子直接氧化的物质，通过光催化剂被活化氧化。光致电子具有很强的还原性，能使半导体表面的电子受体被还原，这两个过程均为光激活过程。同时迁移到体内和表面的光致电子和空穴又存在复合的可能，此为去激活过程，对光催化反应无效。水在这种电子-空穴对的作用下发生电离，生成 H_2 和 O_2。但必须指出的是，并非位于价带的电子能被光激发的半导体都能分解水。除了其禁带宽度要大于水的分解电压外，还有来自电化学方面的要求。半导体的导带电势要比氢电极电势 E_{H^+/H_2} 稍负，而价带电势则应比氧电极电势 E_{O_2/H_2O} 稍正。理论上，半导体禁带宽度大于 1.23eV 就能进行光解水。但如果把能量损失考虑进去，最合适的禁带宽度为 2.0～2.2eV。

2. 光催化分解水反应效率影响因素

光催化反应效率是以光催化反应的量子效率来度量的。为了确定量子效率，必须把电子-空穴所有经历途径的概率考虑在内。对于一个简化的理想体系，只考虑体相和表面的电子-空穴再结合和电荷转移引发光催化反应。光催化分解水反应的效率，可用每吸收 2 个光子产生的氢分子数的量子效率来衡量。显然，电子和空穴的再结合对半导体光催化分解水是十分不利的。为了在光催化剂表面上有效地转移电荷引发光解水反应，必须抑制或消除光激发电子和空穴的再结合。

与释放能量的光催化消除污染物的不可逆反应不同，光催化分解水是一个耗能的上坡反应，逆反应易进行。水在半导体光催化剂上光解时，产生的氢和氧的逆反应结合途径包括：

① 半导体负载的铂等金属上产生的氢原子，通过“溢流”作用和表面产生的氧原子反应；

② 在半导体表面已形成的分子氧和氢，以气泡形式留在催化剂上，当它们脱离时，气泡相互结合产生逆反应；

③ 已进入气相的氢和氧，在催化剂表面上再吸附并反应。

3. 提高光催化分解水反应效率途径

(1) 电子-空穴再结合的抑制

这一点主要通过光催化剂的改性来实现，详见光催化剂改性部分。

(2) 抑制逆反应

① 加电子给体或受体。光催化分解水可以分为水的还原和水的氧化两个反应。通过向体系加入电子给体不可逆消耗反应产生的空穴（或羟基自由基），以提高放氢反应的效率；或通过加入电子受体不可逆结合产生的电子，促进放氧反应。在 TiO_2 光催化分解水体系中加入电子给体 I^-，放氢效率明显提高[121]，而 Fe^{3+} 的加入则特别显著提高分解水放氧的效率[122]。许多光催化研究都采用加牺牲试剂的方法。从应用的角度考虑，人们主要关心的是光催化分解水制氢。许多有机物是很好的电子给体，能显著提高光催化分解水放氢的效率。但人为加入电子给体，则大大提高了制氢成本，在实际应用中受到限制。基于此，近年来兴起了光催化消除降解污染物耦合制氢的研究。在这些反应中，有机废物被氧化为二氧化碳，水被还原产生氢，且有些体系放氢效率还比较高[123,124]。

② 添加高浓度碳酸根离子。Sayama 等研究了高浓度碳酸根离子对光催化分解水反应的影响[125]，发现碳酸根离子显著提高了反应效率。典型的 $Pt\text{-}TiO_2$ 催化剂由于在 Pt 上存在快速的逆反应，在水溶液中难以分解水，但在高浓度碳酸钠溶液中能有效地产生氢和氧。表明该体系的逆反应被有效地抑制。他们认为吸附在催化剂上的碳酸根阻止了在 Pt 上的逆反应，同时通过形成过碳酸根促进了氧的释放。这种效应也在其他催化剂体系中表现出来（见表 7-13）。此外，他们发现在含碳酸钠水溶液中以 $NiO_x\text{-}TiO_2$ 为催化剂，用可见光照射能产生氢和氧。

表 7-13　在碳酸钠水溶液和整理水中各种催化剂光解水制氢

催化剂	担载物质	气体放出速率				Na_2CO_3 浓度/(mol/L)
		蒸馏水		Na_2CO_3 水溶液		
		H_2	O_2	H_2	O_2	
TiO_2(0.3g)	无	痕量	0	痕量	0	0.76
	Pt(0.3%)	2	0	78	38	
	RuO_2(1%)	痕量	0	34	17	
	NiO_2(1%)	1	0	64	32	
ZrO_2(1g)	无	72	36	142	75	0.33
	Pt(0.1%)	痕量	0	53	23	
	RuO_2(1%)	11	5	12	6	
$SrTiO_2$(0.3g)	无	痕量	0	痕量	0	0.38
	Pt(0.3%)	9	2	10	4	
	Pd(0.3%)	20	4	48	14	
$KaNbO_2$(1g)	Pt	31	13	1043	520	2.2

(3) 其他途径

通过除去反应生成的气相产物、在反顶部照射、设计层状结构催化剂（使氢和氧在不同位置的反应点产生）等方法阻止逆反应发生。

三、新的光催化剂和反应体系

现今广泛使用的半导体光催化剂主要是过渡金属氧化物和硫化物。其中对 TiO_2 光催化剂研究得最多。CdS 也是研究得较多的催化剂，其禁带宽度只有 2.4eV，可利用太阳能，且有很好的放氢活性，但由于易发生光腐蚀而受到限制。这里仅介绍一些新近研究的催化剂和反应体系。

1. 特殊结构光催化剂

(1) 离子交换层状铌酸盐 $A_4Nb_6O_{17}$（A＝K、Rb）光催化剂

层状结构氧化物与以 TiO_2 为代表的体相型光催化剂相比，具有一些优点，其中突出的特点是能利用层状空间作为合适的反应点以控制逆反应，提高反应效率。此类化合物目前仍是研究的热点，已有许多研究报道[126,127]。$K_4Nb_6O_{17}$ 由 NbO_6 八面体单元经氧原子形成二维层状结构。这种由 NbO_6 构成的层带负电荷，由于电荷

的平衡需要带正电荷的 K^+ 出现在层与层之间的空间（层间）。$K_4Nb_6O_{17}$ 结构上最特别的是交替出现两种不同的层空间。层间Ⅰ中 K^+ 可被 Li^+、Na^+ 和一些多价阳离子所替代；而在层间Ⅱ中的 K^+，仅能被 Li^+、Na^+ 等一价阳离子交换。另外一个特征是，$K_4Nb_6O_{17}$ 的层间空间能自发地发生水合作用，在高湿度的空气和水溶液中容易发生水合，表明在光催化反应中，反应物分子水容易进入层状空间。无负载 $K_4Nb_6O_{17}$ 在紫外光照射下（E_g 约为 3.3eV）能使纯水发生光解，但此反应产生的氧少于化学计量。当负载 Ni 后，其分解水的活性显著提高。通过 XPS、TEM 和 EXAFS 等方法对 Ni（0.1%）-$K_4Nb_6O_{17}$ 的研究表明，该催化剂经过 773K 氢还原和 443K 氧氧化后，镍以超细粒子（大约 0.5nm）负载在层间。氢产生的活性点在层间的超细镍上，而层间是氧产生活性点。具有类似结构的 $Rb_4Nb_6O_{17}$ 负载 NiO_x 后，在紫外光照射下也有较高的分解水的活性。$A_4Nb_6O_{17}$（A＝K、Rb）仅能吸收紫外光。有的研究曾企图将它的吸收光扩展到可见光范围[127,128]，如通过离子交换将 CdS 沉积在层间，在有亚硫酸钠水溶液中实现了可见光放氢，但活性不高[53]。

（2）离子交换层状钙钛矿型光催化剂

分子组成通式为 $A[M_{n-1}Nb_nO_{3n+1}]$（A＝K、Rb、Cs；M＝Ca、Sr、Na、Nb 等；$n=2\sim4$）的钙钛矿型铌酸盐光催化剂，由带负电荷的钙钛复合氧化物层和带正电荷的层间金属离子组成。它们的禁带宽度为 3.2～3.5eV。这类层状化合物以原始状态存在时不能发生水合作用，但当层间的碱金属阳离子被质子交换后就能水合。对于这类催化剂，即使负载有助催化剂也不能光解水同时放氢放氧，而需要牺牲试剂。但该类催化剂交换 H^+ 和负载金属铂后，能显著提高光解水放氢的效率。值得注意的是，这类层状化合物的有些同系物具有可见光响应特性，$RbPb_2Nb_3O_{10}$ 就是其中的一种[129]，它只有当 Rb^+ 为质子交换后才有水合作用。其吸收光的阈值为 500nm，在转化为 H^+ 型后，在甲醇水溶液中有放氢活性。

另一类能自发水合的层状钙钛矿光催化剂的通式为：A_{2-x}

$La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$（A＝K、Rb、Cs；x＝0、0.5、1.0），其能分解水生成氢和氧[120]。$A_{2-x}La_2Ti_{3-x}Nb_xO_{10}$也是由层间碱金属阳离子和带负电荷的二维层状氧化物构成。与前一类层状化合物不同的是，后者能自发水合。这类催化剂的禁带宽约为3.4～3.5eV。镍（Ni、NiO）修饰的$K_2La_2Ti_3O_{10}$在负载的镍粒子上光解水产生氢，而氧则在层间产生。

（3）隧道结构光催化剂

$BaTi_4O_9$催化剂有五边形棱柱隧道结构[120]，它在负载RuO_2后能有效地催化光解水产生氢和氧。研究表明，TiO_6在五边形棱柱结构中，通过钛偏离6个氧中心产生两种变形的八面体对光分解水起了本质作用。这些变形八面体产生的偶极矩（5.7D、4.1D）能有效分离光激发产生的电荷。它的隧道结构能使RuO_2粒子分散，RuO_2粒子和周围的TiO_6八面体相互作用，促进了电子和空穴向吸附在催化剂上的物种转移。

2. 可见光催化剂

利用太阳能是光催化分解水的最终目标。目前所用的可见光催化体系均需要牺牲试剂。最近，Hara等发现，用光波长大于460nm的可见光照射，实现Cu_2O催化纯水分解为氢和氧[130]，且光照1900h后活性仍无明显变化，但氢氧量不是化学计量比。Cu_2O是一种p型半导体，禁带宽度2.0～2.2eV，其导带和价带电位均适合于水的还原和氧化，用波长小于600nm的光就能激发它。进一步研究表明[131]，除了光催化对反应放氢放氧起主要作用外，还发现在搅拌下暗反应放氢放氧，这是将机械能转化为化学能的结果。类似的情况，NiO、Co_3O_4、Fe_3O_4在搅拌下的暗反应也有相同的效应。从电化学看，Cu_2O在水中不稳定。但研究表明，多晶Cu_2O电极能长时间稳定[132]，可用于光解水。具有层状结构的铜铁矿型$CuFeO_2$也可催化可见光分解纯水为氢和氧[133]，但活性低于Cu_2O。该化合物具有线形的—O—Cu^{I}—O—链，Cu_2O也具有这种线形结构。这类含Cu^{I}物质有希望成为潜在的太阳能新材料。

3. 新型光催化反应体系

Sayama 等[134]以 WO_3、$Fe^{3+}/Fe^{2+}*$ 组成两步激发的光催化分解水悬浮体系。Fe^{2+} 吸收紫外光产生的 $Fe^{2+}*$ 和 H^+ 作用放出氢，生成的 Fe^{3+} 则被光激发 WO_3 导带电子还原为 Fe^{2+}，而光激发价带空穴则把水氧化成氧，该体系类似于光合作用“Z”模型，只是激发 Fe^{2+} 需要紫外光。

4. 光生物催化反应体系

光生物催化是一种将无机半导体和微生物酶（如氢化酶、固氮酶）偶合起来制氢的反应体系。光催化分解水制氢通常需要产氢催化剂，常见的催化剂有 Pt、Pd、Rh 和 NiO 等，但可从生物细菌酶中寻找好的产氢催化剂。用从微生物中分离出的氢化酶[135]和硫氢化酶与 TiO_2 光催化剂偶合可有效地光解水制氢，也可以直接用光合作用细菌作为产氢催化剂和 TiO_2 等光催化剂偶合放氢。这类体系产氢的机理是：光激发半导体产生导带电子，通过电子中继体甲基紫精将电子传递给生物体外的酶或细菌中的酶，再用酶催化产氢，而半导体价带空穴位则为体系中的电子给体清除。

光催化分解水研究中的关键问题是寻找高效的光催化剂。具有特殊结构的复合光催化剂值得进一步研究。通过深入研究各种光催化剂分解水的机理，以揭示催化活性与催化剂结构的关系，这将有助于指导新的高效催化剂的合成。将多相光催化与均相催化反应体系以及生物酶体系偶合，也是一种研究途径。在目前催化剂研究没有取得重大突破的情况下，研究以水中有机废物，特别是有机污染物，作为电子给体用于光催化制氢，具有实际应用前景。光催化分解水是一项挑战性的工作，目前研究虽取得一定进展，但离实际应用仍有很长的距离，有许多的基础工作要做。

第四节　TiO_2 界面的超亲水性

1997 年，A. Fujishima 等[136]发现 TiO_2 薄膜在紫外光照射下其亲水性能有较大的变化，即水与 TiO_2 半导体光催化薄膜表面接触，开始时接触角在数十度以上，当受紫外光照射后，接触角会迅

速变小，最后达到或接近零度，呈现超亲水性能。停止照射，接触角会逐步升高，若再经照射又会变成超亲水状态。

TiO_2 表面的光催化特性与超亲水特性似乎存在某些必然的联系，如与金红石型的 TiO_2 表面比较，锐钛型的 TiO_2 表面具有更好的超亲水特性；表面的多孔化对 TiO_2 的光催化及超亲水特性均有利等[137,138]。因此，对于 TiO_2 薄膜表面超亲水性的作用原理，最初认为是由于薄膜表面吸附有机分子的光催化分解反应所致[139]，即 TiO_2 薄膜表面所具有的羟基（即化学吸附水）是亲水性的，羟基吸附空气中的有机物后使表面疏水；在紫外光照射下，薄膜表面生成强氧化性的活性羟基，吸附在上面的有机物被活性羟基分解，使表面表现出亲水状态；停止光照，有机物又会慢慢地被吸附在薄膜表面，回到疏水状态。上述过程的作用模型如图 7-21 所示。

一、TiO_2 薄膜的超亲水性机理[140]

TiO_2 薄膜的超亲水性不同于 TiO_2 的光催化特性，与 TiO_2 的光催化特性没有必然的联系，而是 TiO_2 表面在光诱导下产生的另一种反应。原因如下：

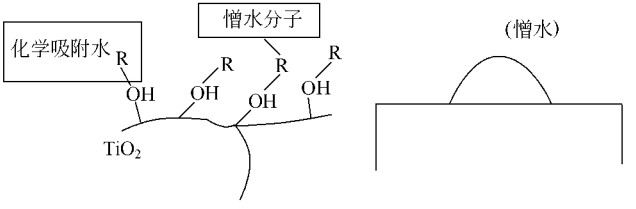
① TiO_2 薄膜的亲水性程度与有机物的光催化分解效率无关，在一些完全没有光催化活性或光催化活性很低的 TiO_2 单晶或多晶表面均观察到了超亲水特性；

② 一些金属离子（如铜）的掺杂可提高 TiO_2 的光催化活性，但却降低了 TiO_2 表面的超亲水特性，而一些氧化物的掺杂可提高 TiO_2 薄膜的超亲水特性，却降低了其光催化效率；

③ 紫外光照后，TiO_2 薄膜对油也具有很大的亲和性，在正常情况下，油性液体与 TiO_2 表面有较大的接触角，但经紫外光照后，这些液体也会完全浸润在 TiO_2 薄膜表面，即紫外光照后，TiO_2 薄膜具有水油双亲和性。

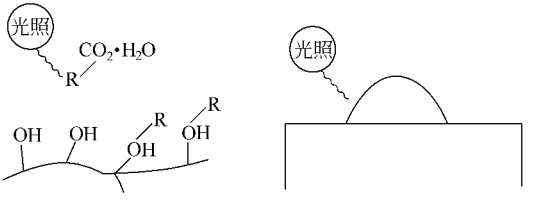
对于上述不同于光催化现象的超亲水特性的解释，目前的研究认为，在光照条件下，TiO_2 表面的超亲水性起因于其表面结构的变化。在紫外光照下，TiO_2 价带电子被激发到导带，电子和空穴

第一步



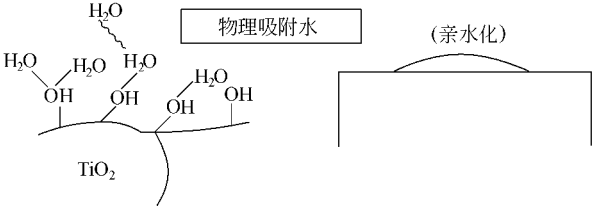
(a) 水与憎水性物质相互作用而发生化学吸附

第二步



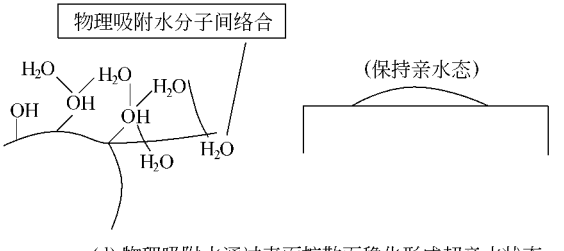
(b) 光照情况下, 憎水性物质分解, 化学吸附水直接暴露于表面

第三步



(c) 暴露于催化剂表面的水发生物理吸附并与其他水分子作用

第四步



(d) 物理吸附水通过表面扩散而稳化形成超亲水状态

图 7-21　TiO_2 表面超亲水性的形成早期理论

向表面迁移，电子与 Ti^{4+} 反应，空穴则与表面的氧离子反应，分别形成 Ti^{3+} 和氧空位。这时，空气中的水解离吸附在氧空位中，成为化学吸附水（即羟基），化学吸附水可进一步吸附空气中的水分，形成物理吸附层，即在 Ti^{3+} 缺陷周围形成了高度亲水的微区，而表面剩余区域仍保持疏水性，这样就在 TiO_2 表面构成了具有均匀分布的纳米尺寸分离的亲水区和亲油区，类似于二维的毛细管现象。由于水或油性液滴的尺寸远大于亲水区或亲油区面积，故宏观上 TiO_2 表面表现出亲水和亲油性，滴下的水或油分别被亲水微区和亲油微区所吸附，从而浸润表面。停止光照后，化学吸附的羟基被空气中的氧取代，又回到疏水状态。上述过程的作用模型如图 7-22 所示[136]。

二、TiO_2 超亲水性薄膜的制备

TiO_2 薄膜的制备方法有多种，大体上可分为物理方法和化学方法。物理方法主要采用溅射制膜，化学方法有气相和液相沉积法、喷镀热解法等，但得到广泛采用和研究的是溶胶-凝胶法。具体见 TiO_2 制备部分。

三、影响 TiO_2 薄膜超亲水性的因素

综上所述，TiO_2 薄膜既具有光催化特性，又具有超亲水特性。从应用上来说，TiO_2 半导体光催化材料及由其制成的超亲水性薄膜材料将会在保护公共环境，创造舒适、清洁、无污染的生活空间方面具有广阔的应用前景。由于它的光催化特性及超亲水性，因而被日本学者称为 20 世纪最重大的发明之一，被誉为“光清洁革命”。因此，尽管该现象的发现只有几年的时间，却引起了人们极大的重视，成为目前在光催化领域的研究热点之一。研究表明，光照强度和时间、晶面、环境气氛、热处理温度、表面形貌、掺杂等因素均会影响 TiO_2 薄膜的亲水性能。

1. 光源、光照时间和强度[140]

控制太阳光整个紫外部分的强度与紫外光源的紫外光照射强度相同，研究同等条件制备的 TiO_2 薄膜分别在太阳光和紫外光源的

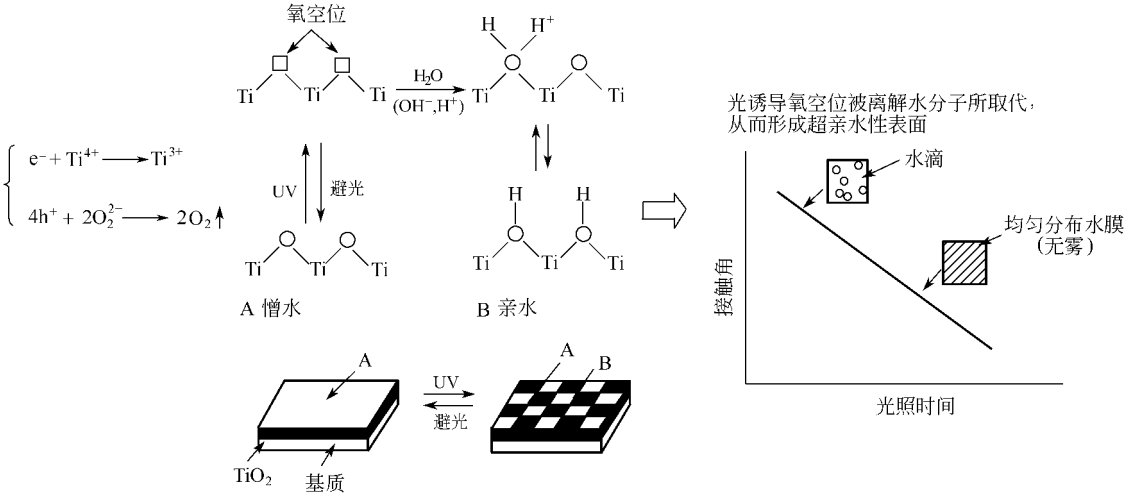


图 7-22　光诱导超亲水性形成机理

照射下水在其表面接触角随光照时间的变化，结果表明，当 TiO_2 薄膜在黑暗处放置较长时间后，经过紫外灯很短时间的照射（如10min）其亲水性就可以完全恢复，而太阳光照射效果稍差，但只需稍长一些的时间也同样可以达到良好的亲水性。

当 TiO_2 薄膜在黑暗处放置较长时间后，再置于不同强度的同种光源下照射，在较短时间内（如几分钟），受高强度光源照射的样品，其接触角迅速下降，而强度较弱的光源照射的样品，接触角下降的速度要慢。但经过足够长的照射时间后，各样品的接触角几乎相同。

2. TiO_2 晶面的影响[141]

对 TiO_2 不同的单晶表面超亲水性的研究表明，TiO_2 的(110)面和(100)面更容易受光激发使表面具有超亲水特性。如在 $40mW/cm^2$ 光照下，10min 之内(110) 面和(100) 面与水的接触角可达 0°，而 (001) 面则需要 40min，这主要是由于 TiO_2 各个晶面具有不同的钛配位结构。(110) 晶面上，一半的钛离子为五配位结构，钛-钛之间以桥氧连接，另一半为六配位结构。(100) 晶面上全部的钛离子为五配位的桥氧结构，而(001) 晶面钛离子是六配位结构。与其他氧结构相比，桥氧更容易被氧化释放形成表面氧空位，对亲水性有利。

3. 环境气氛[142]

将 TiO_2 (110) 单晶分别置于空气和氧气气氛中，在紫外光照射下，置于空气中的单晶面与水的接触角很快降低，在较短的时间内达到较高的亲水态。而在氧气气氛中，其接触角缓慢下降，至35°时达到饱和。同样，已亲水化的 TiO_2 晶面在空气中可维持较长时间的亲水状态，而在氧气气氛中，很快就转变为疏水态。这主要是由于氧的存在不利于氧空位的生成，也就不会在表面形成较多的化学吸附水，已生成的表面化学吸附水也会被氧替代而恢复以前的疏水态，结果不利于表面亲水性的生成和维持。

4. 热处理条件[140]

与可见光相比，锐钛矿和金红石的多晶或单晶表面在紫外光照

射下，其亲水性都有改善。同时研究也表明，光催化膜的热处理条件与其对水的接触角有很大的关系。在相同的光照下，400℃以下，接触角随热处理温度的升高而降低，550℃以上正好相反，接触角随热处理温度的升高而增大，400～550℃热处理效果最好。经不同温度热处理的厚度为800nm左右的TiO_2薄膜表面接触角度测量结果为：未经过热处理的样品表面的接触角为80.5°，经过360℃热处理的样品表面的接触角为13°，经过450～550℃热处理的样品表面的接触角几乎为零。产生上述现象的原因如下：未经热处理的薄膜样品中的TiO_2为无定形结构，尽管含有一定量的羟基和桥氧，但同时也含有大量的具有疏水功能的C—H链，导致水滴在其表面的接触角大；随着热处理温度的升高，TiO_2逐渐由无定形结构向锐钛矿转化，水在其表面的接触角也不断减小，至450～550℃时，接触角几乎为零，尽管随着热处理温度的继续升高，TiO_2粒径增大，薄膜致密度增大，但薄膜表面的羟基浓度及薄膜中的孔隙度仍使其具有超亲水性。

TiO_2薄膜表面的晶格缺陷、表面羟基浓度、颗粒尺寸、比表面积以及晶相组成等因素决定了TiO_2薄膜的表面能，从而也直接影响着TiO_2薄膜的亲水性能。同时，在同一热处理温度下，不同热处理时间对接触角也有影响，如400℃下，60～120min热处理的样品接触角最小。因此，在同等实验条件下，锐钛矿及锐钛矿与少量金红石混合型的TiO_2表面的亲水性（光照时接触角的下降速度和平衡时所能达到的最小接触角）比纯金红石型TiO_2好得多，这可能与前两者表面羟基浓度高，容易与水分子形成氢键有关，上述亲水性最佳的热处理温度范围及保温时间正好与这一情况吻合。另外，将表面已疏水化的TiO_2于150℃以上温度热处理，表面逐渐呈现亲水状态。

5．薄膜厚度[143]

研究表明，TiO_2薄膜在薄膜厚度较薄时，随着膜厚的增加，水在TiO_2薄膜表面的接触角减小，当增加到一定的厚度时，接触角基本不变，这是因为当膜较薄（小于10nm）时，紫外光容易穿

透薄膜，光能的利用率低；随着膜厚的增加，光能的利用率增加，接触角随之降低；当薄膜很厚时，内层 TiO_2 无法与水接触，对亲水性的作用不大，使得接触角基本不变。

表 7-14 是不同厚度薄膜经 450℃ 热处理 60min 后表面水的接触角的测量结果。从 211nm 到 841nm，接触角随层数的增加而降低，厚度为 841nm 的薄膜接触角为 2°，厚度大于 841nm 的薄膜，其接触角基本上不发生变化。这是因为厚度在 841nm 以下的 TiO_2 薄膜随着膜厚度的增加，膜内含有的亲水性物质（如羟基、桥氧）的增加导致对水的化学吸附作用增强，以及膜内孔隙率的增加导致对水的毛细吸附作用增强，故厚度在 841nm 以下的 TiO_2 薄膜表面水的接触角随厚度的增加而降低。

表 7-14　不同厚度 TiO_2 膜与水的接触角（450 ℃热处理）

薄膜厚度/nm	211	504	841	1104	1278	1405
接触角/(°)	9.5	5	2	2.5	2	2.5

一般薄膜厚度的增加对亲水性的影响体现在以下几个方面[140]。

① 薄膜厚度增加意味着亲水性物质（如羟基、桥氧）的增加，有利于亲水性的提高。

② 薄膜层数增加到 1278nm 时，薄膜表面粗糙度明显增加。

③ 在普通钠钙硅玻璃表面涂敷 TiO_2 薄膜时，由于 TiO_2 热膨胀系数（平行于 C 轴为 $8.3\times10^{-6}\ C^{-1}$，垂直于 C 轴为 $6.8\times10^{-6}\ C^{-1}$）小于 Na_2O-CaO-SiO_2 玻璃热膨胀系数（$9.0\times10^{-6}C^{-1}$），因此，在热处理高温保温时，薄膜受拉应力，基板受压应力，Na^+ 离子向薄膜中扩散，在一定程度上可使应力得到松弛（因 Na^+ 半径大）。但是玻璃中 Na^+ 向 TiO_2 内部扩散，形成 $Na_xTi_yO_z$ 破坏 TiO_2 薄膜的亲水性，而薄膜厚度的增加必然会在一定程度上阻止钠离子扩散至膜表面，因而有利于薄膜表面的亲水性能的提高。

④ 对于较薄的 TiO_2 薄膜，紫外线不能得到充分吸收，光的利用率低，不利于亲水性提高。

孔隙率对亲水特性的影响。不同孔隙率的 TiO_2 薄膜的接触角如表 7-15 所示，可见随着孔隙率的增加，薄膜的亲水性能变好。根据前面的分析结果，随着聚乙二醇含量的增加，薄膜的孔隙率增加，薄膜中羟基含量增加，导致对水的化学吸附作用和物理毛细吸附作用增强，改善了薄膜的亲水性能。

表 7-15　孔隙率对接触角的影响[140]

薄膜中聚乙二醇含量/%	0	1.7	3.4	6.8
接触角/(°)	5	2	0	0

6. TiO_2 膜的亲水性丧失原因及其光催化再生[144]

在大气中，新鲜的金属氧化物表面很容易吸附一些外来的化合物，例如 H_2O 和一些易挥发的有机化合物。解离吸附水在 TiO_2 表面形成两种不同的 OH^- 位（酸性位和碱性位），这两种位置都是极性有机物的吸附中心。Kurtz 等证明解离吸附水的饱和覆盖度与 TiO_2（110）面上的起始表面氧空位浓度无关，但是在有缺陷的表面上水的解离吸附速率较高。Falcone 等还证明，TiO_2 表面光照后产生的氧空位在室温、暗态可迅速被空气中的 H_2O 补足。水的吸附不会改变 TiO_2 表面的亲水性质，而极性有机物的吸附则可以使 TiO_2 表面由亲水性向憎水性转化。因此，在室温大气中 TiO_2 表面亲水性的变化与 TiO_2 表面是否存在氧空位应是无关的。

光催化剂清洁的 TiO_2 膜表面被有机物污染后，通过 UV 光催化分解，可以使丧失的亲水性得到恢复。图 7-23（a）为新鲜 TiO_2 膜样片，储存 60d，θ_w 值达到稳定 23°，UV 光照 5 h，θ_w 降至 6°，再进行第二轮的储存和 UV 光照试验［见图 7-23（b)］，储存约 3d 后，θ_w 值即稳定在 30°，UV 光照 5h，θ_w 降至 5°，然后进行第三轮储存，10d 后即稳定在 28°［见图 7-23（c)］。在三轮储存中 $(d\theta_w/dt)_{dt=0}$（起始 θ_w 变化速率）是不同的。焙烧后的新鲜 TiO_2 膜表面为完全氧化态，其 $(d\theta_w/dt)_{dt=0}$ 为 0.06°/h，第二轮、第三轮 UV 光照后的样片，其 $(d\theta_w/dt)_{dt=0}$ 均增长至 4°/h，比第一轮增长近 60 倍，这可能是由于 UV 光照后，TiO_2 表面的有机污染物

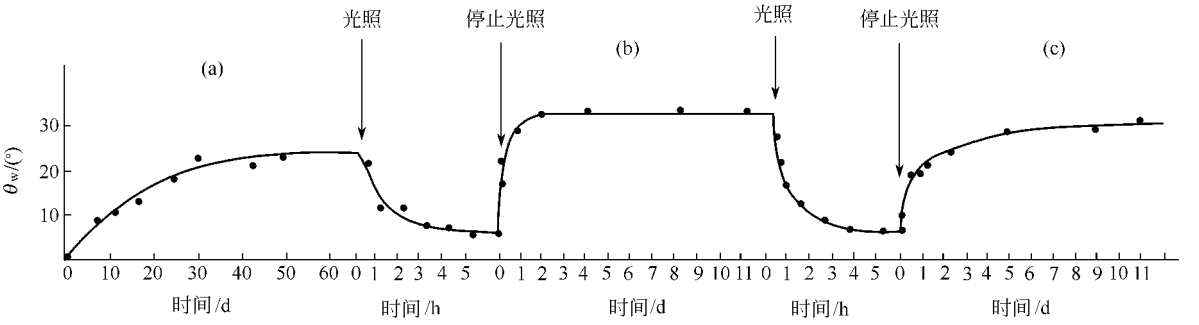


图 7-23　TiO_2 膜表面污染物吸附——光催化分解循环

吸附位置的活性增强引起的（XPS未能测出这一表面状态的变化）。同一实验室不同时间的环境空气中，污染物的种类和浓度是会变化的，因此在图7-23的三轮储存试验的θ_w稳定值是不同的，但与$(d\theta_w/dt)_{dt=0}$相差的倍数相比，这个差别还是较小的，表明污染物的吸附是近似单层的吸附。UV光照不能使污染后的TiO_2膜表面的θ_w值回到0°，以丙酮作为有机污染物在大气中进行UV光照时，θ_w也回不到0°，推测这可能是在UV光照的过程中，除了被吸附污染物的光催化分解外，还同时发生环境空气中污染物的光吸附，当光分解速率和光吸附速率相等时，θ_w即不再下降。

上述结果表明：

① TiO_2膜表面的亲水性是其自身固有的性质，在大气中其亲水性的丧失是由于表面吸附了大气中的有机污染物造成的；

② TiO_2膜表面丧失的亲水性可通过UV光催化的方法得到恢复。但在大气中进行UV光照时，θ_w不能回到0°，这可能是由于在表面污染物光催化分解时，还发生大气中的污染物的光吸附，两者的速率相等时，θ_w即不再下降。

四、改善超亲水性的措施

在光照条件下，TiO_2表面具有良好的超亲水性，但停止光照射一段时间后，其表面又回到疏水状态，不利于实际应用。因此，必须采取措施以提高其表面的亲水性能，使其在弱光照条件下迅速恢复亲水性，并在暗中也能长期保持超亲水状态。由于TiO_2表面的超亲水性具体表现为其表面对水的物理吸附和化学吸附，因此，改善超亲水性的措施主要从这两个方面进行。

1．制备TiO_2-SiO_2复合膜

将蓄水性材料SiO_2添加到TiO_2中，在提高TiO_2表面亲水性的同时，还可延长超亲水性的持续时间。一般TiO_2表面停止光照数小时后亲水性能即劣化，而添加SiO_2后，数天之内，接触角可维持在10°以下。这是由于SiO_2表面可吸附较多的水形成与硅原子相对称的表面羟基团，与其他无机氧化物相比，其表面羟基团具有

最大的稳定性。当 TiO_2 与 SiO_2 复合时，光照条件下，TiO_2-SiO_2 薄膜表面物理吸附水扩散至 SiO_2 处，被 SiO_2 所吸附，成为稳定的物理吸附水层。停止光照射时，SiO_2 附近的吸附水能够稳定 TiO_2 表面的 Ti^{3+}-OH 结构，使 TiO_2 表面在暗中也能维持长时间的亲水性。当再次受到光激发时，在短时间或微弱光照下，其表面亲水性容易恢复。但 TiO_2-SiO_2 复合膜无论 SiO_2 含量为多少，复合膜的光催化活性均低于纯 TiO_2 膜。

2. 增加表面的氢键成分

固体和气体界面的表面能是由分子力、偶极矩和氢键三部分构成的。研究表明，TiO_2 表面受光激发呈现超亲水性时，只有氢键部分显著增长。表面氢键增加，可促使 TiO_2 表面上的水分子通过氢键的吸附，在表面形成高密度的吸附水层。因此，通过在 TiO_2 表面承载增加表面氢键成分的固体酸，可提高其表面的超亲水性。如在 TiO_2 表面涂布硫酸和硝酸，热处理后也可在表面形成与钛原子结合的磺酸基或硝酸基，增加其表面的氢键成分，从而提高表面对水的亲和性。或者也可在 TiO_2 表面承载作为固体酸的金属氧化物复合物，如 TiO_2/WO_3、WO_3/SnO_2、WO_3/ZrO_2、WO_3/Fe_2O_3 以及 Al_2O_3/SiO_2 等。

五、TiO_2 超亲水性能的应用

1. 防雾材料

水的接触角与其防雾性能关系如图 7-24 所示。

TiO_2 薄膜超亲水性时期具有较好防雾性能。目前国外很多公司正在积极开发适用于不同工业领域的 TiO_2 除污防雾技术，如汽车侧视镜、浴室用防雾玻璃等。图 7-25 为 TiO_2 涂层玻璃与普通玻璃的防雾性能对比。在汽车侧视镜表面涂覆 TiO_2 薄膜后，因 TiO_2 薄膜的超亲水性能，水蒸气在视镜表面均匀铺展而无单个水滴形成，有效避免光散射现象发生，从而保证视镜的光亮，提高行车安全性。如用于汽车挡风玻璃上，可不必再安装刮水器。在日本该项技术开展得如火如荼，1998 年 Nissan 汽车有限公司首次组装了几辆带有亲水性 TiO_2 不结珠侧视镜的汽车，该公司还声称在不久的

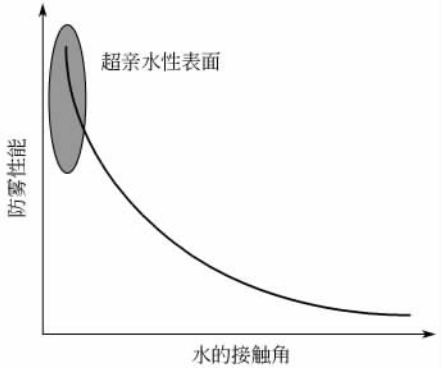


图 7-24　水的接触角与防雾性能关系

将来，计划让所有的汽车装上不结珠 TiO_2 侧视镜。其他汽车公司如日本 Toyota 也已开始准备在他们的汽车上使用该项 TiO_2 技术。ToTo 有限公司从去年秋天起发起了自动清洁汽车涂料业务，并在最近开发了用户型侧光镜膜，并开始销售这种产品。这种膜是由 PET 膜组成，其正面涂有 TiO_2，反面有胶，根据需要，用户自己可以贴上这种 TiO_2 膜。活性 TiO_2 膜技术工艺在建筑材料上也有应用。

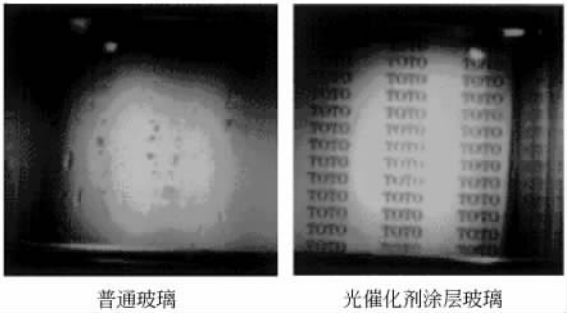


图 7-25　TiO_2 涂层玻璃与普通玻璃的防雾性能对比

2. 自清洁材料

自清洁材料使用的光催化剂具有良好的光催化氧化能力和表面

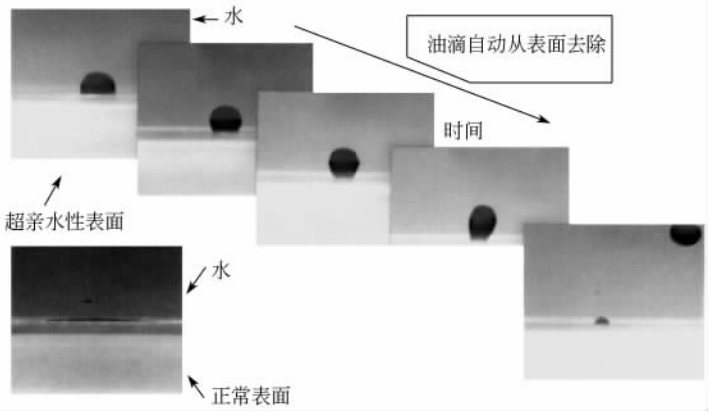


图 7-26　超亲水性诱导下的表面易清洁作用机理

超亲水性能，图 7-26 为超亲水性诱导下的表面易清洁作用机理。如浙江荣联陶瓷有限公司生产的 X-Cera 自清洁瓷砖，在光照条件下可有效分解瓷砖表面黏附的油污，并使染料污迹褪色。其光致亲水性能可显著降低瓷砖表面灰尘的附着力，在雨水的冲刷下，灰尘脱离瓷砖表面，使瓷砖自清洁。日本开发的汽车后视镜用自清洁 PET 薄膜和汽车车身专用超亲水性涂料，均已被日产汽车公司采用。据测算，用自清洁材料涂装的汽车可以减少洗车用水 90%。YKK 有限公司开发出表面经过 TiO_2 处理的具有防污功能的铝合金新型建材，并在日本仙台建成一座面积为 $800m^2$ 的铝合金帐篷。利用光催化材料的自清洁性能，东陶公司还开发了不需清洗维护的透光隔音壁、路旁标牌和广告牌、外部装饰用瓷砖等产品。图 7-27 为氧化钛涂层自清洁建筑材料使用效果图。在我国，北京纳美科技发展有限公司使用自行研制的光催化自清洁涂料装饰了北京首都体育馆、北京工人体育场、北京奥体中心三处体育场馆。室内防菌陶瓷瓦和室外防污瓦从 1996 年起已由 ToTo 有限公司投放市场，Taiyokogyo 公司已开发出了自动清洁 PVC 纤维帐篷；1998 年 YKK 有限公司宣布他们已成功地开发了自动清洁铝制建筑板材。利用 TiO_2 薄膜在紫外光激发下产生的强氧化能力和其表面的超亲

水性能，可形成自清洁表面。玻璃、陶瓷等建材表面吸附了空气中的有机和无机污染物后，因有机物不易溶解于水，较长时间积累便形成污垢，表面变脏。由于污垢本身较低的水溶性，用水很难将其擦洗掉。研究表明，如在这些建材表面涂覆一层 TiO_2 薄膜，利用 TiO_2 的光催化氧化性能可将建材表面吸附的有机物降解，分解为二氧化碳和水，与剩余的无机物等一起最终被雨水冲掉。另外，因为 TiO_2 薄膜的超亲水性能，有机物很难在其表面附着，从而使其表面具有长期的防污自清洁效应。

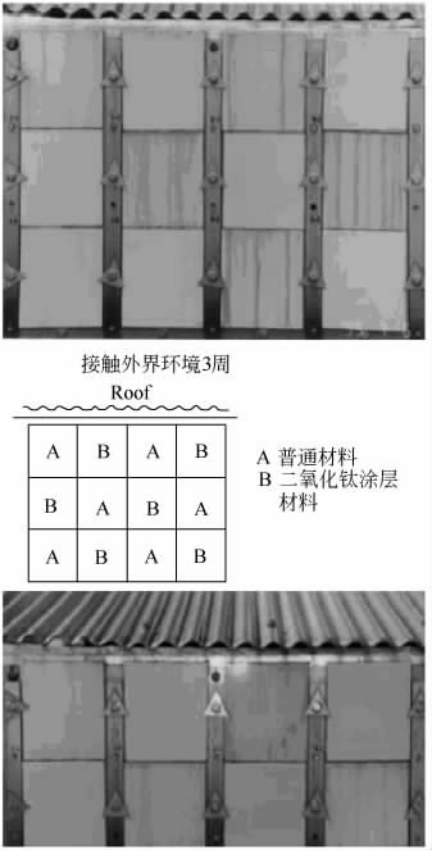


图 7-27　氧化钛涂层自清洁建筑材料

目前，TiO_2 薄膜超亲水性能的潜在应用领域如表 7-16 所示。其中将其表面亲水性能和光催化性能有机结合的自清洁抗雾薄膜功能材料将成为一段时间内的研究热点。在建筑材料行业人们越来越关注 TiO_2 膜的防污效果，自 1996 年起，防污筑路材料已用于隧道的轻型设备，防污隔音墙已安装使用，最近日本高速公路公共管理公司计划在所有新隧道全部涂覆活性 TiO_2 膜。

表 7-16　TiO_2 表面亲水性能的潜在应用领域

领　域	功　能	应　用
路	易清洁	隧道灯 隧道内墙壁 隔音墙
	雨后自清洁	交通信号灯、隔音墙、护栏、装饰板或反射镜 d
	防雾性能	路镜
房屋	易清洁	厨房材料，浴室或室内的陈设品
	雨后自清洁	外墙瓷砖、窗户、屏风、屋顶，阳台扶手
	防雾性能	浴室镜
	快干	盥洗室、窗户、浴室
高层建筑	雨后自清洁	窗、窗框、喷涂钢板、铝板、瓷砖
展示用材料	易清洁	展窗
	雨后自清洁	广告牌、指示牌
	防雾性能	冷冻展窗
农用材料	雨后自清洁、防止露珠形成	塑料或玻璃温室
电器及电子材料	易清洁	计算机显示器
	雨后自清洁	太阳能电池上层玻璃、绝缘器
	防止露珠形成	空调换热器、高压电缆
汽车用材料	雨后自清洁	车用漆
	防雾性能	车内窗、头盔罩
	防止露珠形成	车用镜
光学仪器材料	防雾性能	光学镜片
医用材料	生物相容性	镜片、导管
日常生活品	易清洁	餐具、厨具
	雨后自清洁	抗污涂层喷剂
	防雾性能	抗污涂层喷剂
油漆	前面所提及所有性能	油漆、涂料

第五节　光催化杀菌

细菌、霉菌作为病原菌对人类和动植物有很大的危害，影响人们的健康，甚至危及生命。微生物还会引起各种工业材料、食品、化妆品、医药品等分解、变质、劣化、腐败，带来重大的经济损失，因此，具有杀菌和抗菌效应的商品越来越受到人们的关注。一般而言，抑制细菌增强和发育的性能称为抗菌，杀死细菌或接近无菌状态的性能称为杀菌，具有抗菌或杀菌功能的材料通称为抗菌材料。人工合成的抗菌材料可分为无机和有机两大类，由于有机类抗菌材料存在抗菌性较弱，耐热性、稳定性较差，自身分解产物和挥发物可能对人体有害，不适合用于高温加工等缺点，限制了其使用，并逐渐被无机类的抗菌材料所替代。传统的无机类抗菌剂由银、铜、锌等金属离子担载于沸石、磷酸锆、易熔玻璃、硅胶、活性炭等载体而组成。

自 1985 年 Matsunaga 等[1]首次发现 TiO_2 在紫外光照射下具有良好的杀菌作用以来，研究 TiO_2 光催化作用及灭菌机理一直备受关注。Matsunaga 的研究证明[1]，细菌体内辅酶 A（COA）被氧化，导致细菌失去呼吸能力而死亡。通过实验结果他们推测，TiO_2 是通过直接作用于菌体来发挥其光催化灭菌作用的。Huang 等[2]的研究发现，光催化作用 20min 后，大分子能渗漏进入细菌，由此推测，大肠杆菌的细胞壁和细胞膜受到破坏。Fujishima 等[3]的实验发现，大肠杆菌被杀灭的同时，其内毒素也被降解。Jacoby 等[4]利用扫描电镜观察到菌体被破坏分解；并用 ^{14}C 同位素示踪法证明，大肠杆菌有机碳组分被矿化成 CO_2。Dunford 等[5]研究表明，TiO_2 的光催化作用能破坏 DNA 双链结构。由于 TiO_2 光催化抗菌材料作用效果持久，利用太阳光、荧光灯中含有的紫外光作激发源就可具有抗菌效应，且具有净化空气、处理污水、自清洁等光催化效应，在环保方面展示了广泛的应用前景，已成为新一代的无机抗菌净化材料。

一、TiO_2 的光催化杀菌机理

TiO_2 微粒本身对微生物和细胞无毒性，只有 TiO_2 形成较大的聚集体才对微生物和细胞有毒性。例如，0.03～10μm 尺寸范围的 TiO_2 聚集体对海拉细胞（Hela cell，50μm）无毒，而 20μm 的 TiO_2 聚集体由于沉积和包覆在这些细胞表面，而将其杀死。

光激发 TiO_2 首先破坏细胞壁和细胞膜，然后和细胞内的组成成分发生生化反应，导致功能单元失活而使细胞死亡。TiO_2 光催化杀灭微生物细胞有两种不同的生化机理。首先，光激发 TiO_2 和细胞的直接反应，即光生电子和光生空穴直接和细胞壁、细胞膜或细胞的组成成分反应，以辅酶 A 的失活为例。

在电化学氧化酵母菌细胞以及半导体 TiO_2 粉末悬浮液杀灭酵母菌细胞和大肠杆菌实验中，细胞内的辅酶 A（CoA）被氧化形成二聚体辅酶 A（CoA dimer）而失活，使细胞呼吸作用衰退而引起细胞的死亡。其实，被杀死的细胞与石墨电极或半导体之间的电子转移，是通过细胞内的辅酶 A 来传递的。因此，随着光照时间的增长，大肠杆菌中辅酶 A 的含量下降而二聚体辅酶 A 的含量上升。表 7-17 列出了几种微生物细胞和部分细胞组成成分的氧化还原电位（vs. SCE，pH = 7）。而半导体 TiO_2 价带能级为 + 2.6V (vs. SCE，pH=7)。因此，TiO_2 的光生空穴具有非常强的氧化能力，光激发 TiO_2 可直接氧化细胞壁、细胞膜或细胞内的组成成分，从而杀死细胞。

表 7-17　微生物和细胞及其部分细胞组成成分的氧化还原势（vs. SCE，pH=7）

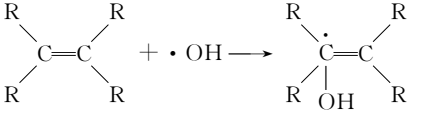
微生物细胞	浓度 /cell·L^{-1}	氧化还原势/V	细胞组成成分	浓度 /mol·L^{-1}	氧化还原势/V
酵母菌	1×10^{11}	0.74	酵母菌渗出液	—	0.65
酵母菌	1×10^{11}	0.74	辅酶 A	3.7×10^{3}	0.65
大肠杆菌	1×10^{11}	0.72	还原型辅酶	5.0×10^{3}	0.40
乳酸杆菌	5×10^{11}	0.68	半胱氨酸	2.5×10^{3}	0.45
芽孢杆菌	2×10^{11}	0.68	原生质		0.67
鼠伤寒沙门菌	6×10^{11}	0.70	海拉细胞（Hela cell）		0.65

注：细胞经超声处理，其中含 3.6×10^{6} mol/L 的辅酶 A。

另一机理则是光激发 TiO_2 与细胞的间接反应，即光生电子或光生空穴与水或水中的溶解氧反应，形成氢氧自由基和过氧化氢自由基等活性氧类。TiO_2 的电子结构特点为一满的价带和空的导带，在大于其带隙能的光照条件下，电子就可从价带激发到导带，同时在价带产生相应的空穴，当存在合适俘获剂时，电子和空穴的合并受到抑制，就可在表面发生氧化还原反应。空穴一般与表面吸附的 H_2O 或 OH^- 离子反应形成具有强氧化性的活性羟基，电子则与表面吸附的氧分子反应，生成超氧离子（$O_2^-\cdot$）。超氧离子可与水进一步反应，生成过羟基（$\cdot OOH$）和双氧水（H_2O_2）。另外，活性羟基也可相互合并生成双氧水。

活性羟基、超氧离子、过羟基和双氧水都可与生物大分子如脂类、蛋白质、酶类以及核酸大分子反应，直接损害或通过一系列氧化链式反应而对生物细胞结构引起广泛的损伤性破坏。它们与细胞壁、细胞膜或细胞内的组成成分发生生化反应。如在海拉细胞内形成三磷酸腺苷（ATP）所必需的重要的氧化还原性物质如还原性烟酰胺腺嘌呤二核苷酸（还原型辅酶 INADH）、还原型谷胱甘肽（GSH）以及辅酶 A（CoA）、黄素腺嘌呤二核苷酸（$FADH_2$）等，经过活性氧类反应，而耗尽或失活，导致海拉细胞的死亡。癌细胞 T24 的细胞膜被光激发 TiO_2 氧化破坏而渗漏，结果外部物质如阳离子 Ca^{2+} 进入细胞内，使细胞功能单元如蛋白酶或磷酸化酶失活而使细胞死亡。

以 $\cdot OH$ 为例，它可攻击有机物的不饱和键或抽取其 H 原子：



(7-20)

$$R_3CH + \cdot OH \longrightarrow R_3C\cdot + H_2O \tag{7-21}$$

上式反应产生的新自由基将会激发链式反应，致使细菌蛋白质变异和脂类分解（多肽链断裂和糖类解聚），以此杀灭细菌并使之分解。

在光激发 TiO_2 颗粒处理过的细胞溶液中，分别加入甘露糖

醇、半胱氨酸、色氨酸和过氧化氢酶，细胞的生存率大为提高。甘露糖醇、半胱氨酸和色氨酸是氢氧自由基（·OH）的猝灭体。过氧化氢酶为过氧化氢（H_2O_2）的清除剂，当加入超氧物歧化酶（SOD）时，光激发 TiO_2 颗粒杀灭人体癌细胞 T24 的能力显著提高。SOD 作为生物酶催化剂使超氧负离子（O_2^-）有效地转化为过氧化氢。这些实验表明光激发 TiO_2 颗粒产生的·OH 和 H_2O_2 参与了杀灭细胞的过程。另外，这些活性氧类·OH 或 H_2O_2 导致 DNA 链中的碱基之间的磷酸二酯键的断裂，引起 DNA 分子单股或双股断裂，破坏 DNA 双螺旋结构，从而破坏细胞的 DNA 复制以及细胞膜的代谢，如类脂化合物的代谢。

因而，光生电子和光生空穴及在 TiO_2 表面形成的·OH、O_2^-·、HO_2·、H_2O_2 与细胞壁、细胞膜或细胞内的组成成分反应，而杀死细胞。这些机理总结如图 7-28 所示[145]。

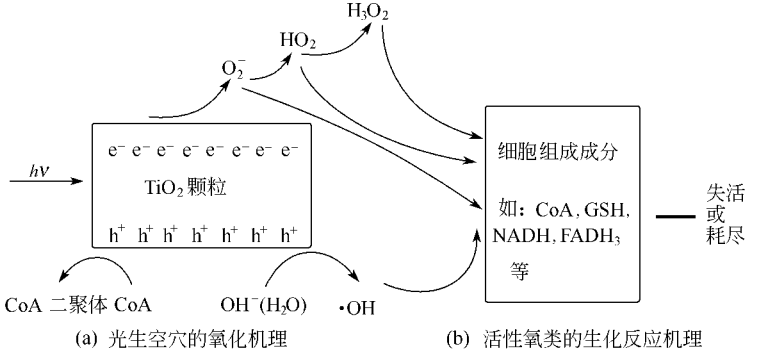


图 7-28　光激发 TiO_2 颗粒杀菌机理

悬浮液体系中，TiO_2 颗粒或吸附于微生物细胞的表面，或被微生物细胞吞噬而在细胞内聚集。被细胞吞噬的 TiO_2 颗粒，其产生的光生空穴和活性氧类（·OH、O_2^-·、HO_2·、H_2O_2）直接与细胞内的组成成分发生生化反应，因而更加有效。由于紫外光激发 TiO_2 颗粒产生的空穴具有非常强的氧化能力，而且生成的活性氧类具有非常强的反应活性。因而，无论悬浮液体系还是在光阳极

表面，光激发 TiO_2 颗粒均能高效地杀灭乳酸杆菌、酵母菌、大肠杆菌以及海拉细胞、T24 细胞等人体恶性肿瘤细胞。还能够显著地抑制恶性肿瘤的生长，甚至能够杀死绿藻。光激发 TiO_2 颗粒具有强的杀菌性能和显著的抗瘤（癌）性，可望应用于室内消毒杀菌，水处理和水污染综合治理以及光动力学疗法 PDT（photodynamic therapy）。

事实上，由于细菌属于单体有机物大分子，光催化杀菌效应应是细菌和 TiO_2 间广泛的相互作用，而不是如普通有机物分子的光催化降解那样只是简单的表面反应。由于活性羟基存在的寿命短，且不能通过细胞膜，由其直接攻击细胞并破坏细胞结构可能是比较困难的，所以 TiO_2 光催化杀菌效应是活性羟基和其他活性氧类物质（O_2·、·OOH、H_2O_2）共同作用的结果。由于 H_2O_2 可通过细菌细胞膜，不仅能杀灭细菌，也能分解细菌死亡后释放出的内毒素等类脂类物质，且存在的时间较长，它很有可能替代活性羟基成为 TiO_2 光催化杀菌效应中最重要的反应介质。当然，H_2O_2 也不可能是仅有的反应物，虽然它可由 TiO_2 光催化氧化反应和还原反应产生，但其产生量还是相当少，还需要别的活性氧物质参与，如 H_2O_2 进入细菌细胞内部，在细菌内部产生具有更强氧化性的活性羟基，其对细菌的破坏作用将大大增强。

二、TiO_2 光催化杀菌特点

1. 抗菌与杀菌迅速，杀菌力强

TiO_2 光催化反应发生的活性羟基具有 402.8MJ/mol 反应能，高于有机物中各类化学键能，如 C—C（83），C—H（99），C—N（73），C—O（84），H—O（111），N—H（93），能迅速有效地分解构成细菌的有机物，再加上其他活性氧物质（O_2^-·、·OOH、H_2O_2）的协同作用，因此，与同样具有较强抗菌效应的银担载型无机类抗菌材料相比，其作用效果更为迅速。

2. 同时具有抗菌和杀菌效应

我们知道，细菌的生长与繁殖需要有机营养物质，而 TiO_2 光

催化产生的活性羟基能分解这些有机营养物，抑制细菌增强和发育，从而在很大程度上减少了细菌数量，达到抗菌和杀菌的目的，而金属离子担载型的无机类抗菌材料一般不具有分解有机营养物的功能。

3. 彻底的杀灭性

银、铜、锌等金属离子担载的无机杀菌剂能使细胞失去活性，但细菌被杀死后，可释放出致热和有毒的组分如内毒素。内毒素是致命物质，可引起伤寒、霍乱等疾病。而 TiO_2 的光催化剂不仅能杀死细菌，还能同时降解由细菌释放出的有毒复合物，即 TiO_2 的光催化剂不仅削弱细菌的生命力，而且能攻击细菌的外层细胞，穿透细胞膜，破坏细菌的内部结构，从而彻底杀灭细菌。

4. 具有防霉效应

除细菌外，霉菌（真菌）所造成的危害也不容忽视。金属离子担载型的无机抗菌材料与有机抗菌材料相比，虽然具有许多优点，但其防霉作用较弱，在同时要求防细菌、防霉菌的场合须与防霉性能较好的有机抗菌材料配合使用。而 TiO_2 光催化无机抗菌材料则克服了上述缺点，本身即具有强的防霉效应。

5. 适用性和稳定性

TiO_2 对人安全无害，作为化妆品、牙膏填料、白色涂料等已得到广泛应用，TiO_2 光催化反应在常温常压下进行，反应过程中，TiO_2 本身并不消耗，其化学稳定性好，不存在像银系无机抗菌剂那样在光照、与卤素接触或加热条件下变色，抗菌性能下降的缺点，理论上可永久使用。

6. 多功能性

TiO_2 光催化反应不仅具有抗菌性能，而且分解环境中有害有机物、大气中的氮氧化物和硫化物，具有空气净化、污水处理、防污除臭等功能。此外，TiO_2 薄膜表面还具有超亲水效应，即具有防雾自清洁等功能。

7. 需要光的照射

TiO_2 光催化反应是光激起的反应，虽然只要有微弱的紫外光

照射，如太阳光、荧光灯中所含的紫外光就可激起反应，但在无光照射时，不会发生光催化反应，TiO_2 也就不具有抗菌性能。

三、TiO_2 光催化杀菌过程的超微结构[146]

图 7-29 结果显示，近紫外灯照射 3h 后大肠杆菌的存活率仍高达 95%。这说明近紫外光本身对大肠杆菌几乎没有杀灭作用。实验结果还表明，浓度为 0.1mg/mL 的 P25 型 TiO_2 与大肠杆菌暗孵育后，其存活率可达到 98%以上，说明低浓度的 TiO_2 对大肠杆菌几乎没有暗毒性。如图 7-29 所示，采用浓度为 0.1mg/mL 的 P25 型 TiO_2 作为光催化剂，在近紫外光的照射下，表现出良好的杀菌效果。值得注意的是，实验中大肠杆菌的浓度为 1×10^6 cfu/mL，而实际处理水中大肠杆菌的浓度通常仅为 $10^2\sim10^3$ cfu/mL；此外，光照强度和 TiO_2 的浓度也可根据需要提高，这都有助于达到满意的灭菌效果。

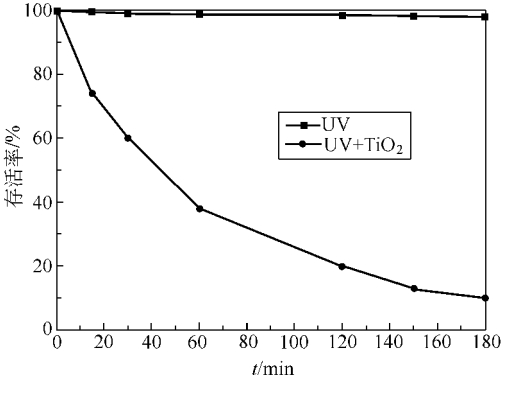


图 7-29　大肠杆菌的存活率

图 7-30 为正常大肠杆菌超薄切片电镜照片。在图中可以清楚地分辨大肠杆菌的细胞壁，呈双线形。对革兰阴性的大肠杆菌，细胞壁最外层的主要成分是脂多糖；内侧主要由磷脂组成，其中嵌有脂蛋白。在紧贴细胞外壁的部分有一层原核生物独特的聚合物，叫肽聚糖。细胞壁在维持细胞形状、抵消膨压、防止渗透等方面起着

决定性作用。在细胞壁内侧还可观察到大肠杆菌的质膜由磷脂双层构成，质膜不但是细菌主要的渗透界面，也是代谢活性的重要中心，它对维持原核细胞正常的生理活动至关重要。介于细胞外壁和质膜之间的结构称为周质间隔，其中含有一些重要的酶和蛋白质，能缓冲、抵御或加工处理外来物。图 7-30 显示正常大肠杆菌的细胞壁和质膜完整、光滑，周质间隔结构紧密，菌体胞浆均匀分布，散布于细胞质中的深色颗粒为核糖体，它是大肠杆菌中合成蛋白质

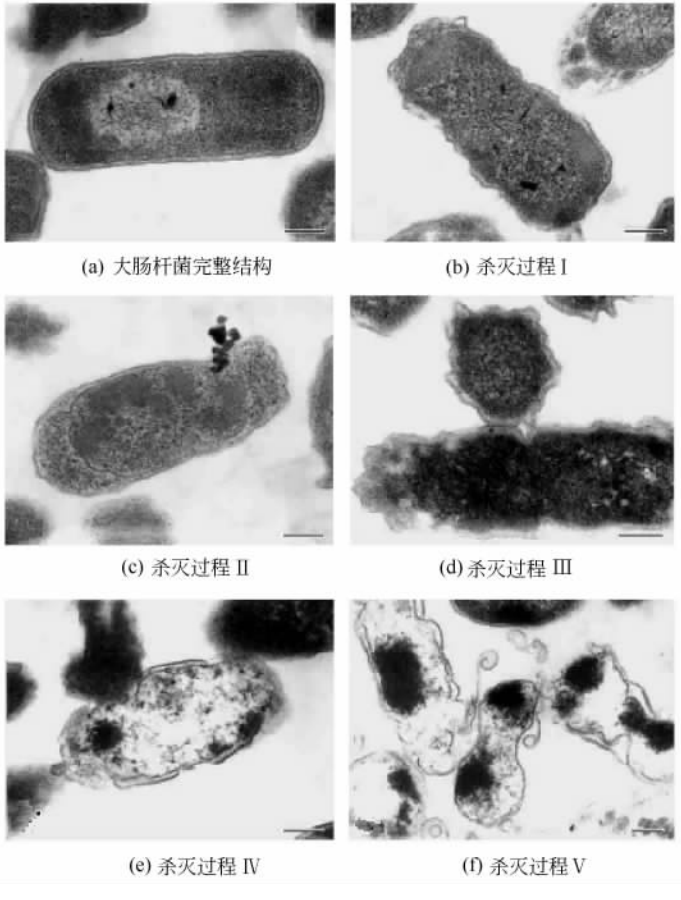


图 7-30　大肠杆菌光催化杀灭过程中的显微变化

的机构。在菌体中具有微弱反差的为类核区，其中细丝状物质是大肠杆菌的染色体 DNA 分子，它高度折叠、卷曲在类核区。在纳米 TiO_2 光催化过程中，大肠杆菌超微结构变化的电镜照片如图 7-30（b）～（f）所示。在光催化的初期，图 7-30（b）显示大肠杆菌细胞壁首先断裂、破损，有少量溶液渗入周质间隔。在图 7-30（c）中观察到，大肠杆菌的细胞壁和质膜断裂、破损，周质间隔膨胀，TiO_2 粒子聚集物正在嵌入菌体。对于原生细胞大肠杆菌，没有主动吞噬作用，而 TiO_2 粒子聚集物的嵌入，说明大肠杆菌细胞壁和质膜已经丧失维持渗透、抵御异物入侵的功能。图 7-30（d）同时显示了大肠杆菌横切面和纵切面上的损伤：细胞壁皱缩、断裂；质膜破损、溶解；周质间隔膨胀，细胞变形；类核区消失，细胞质和染色体凝集。图 7-30（e）和图 7-30（f）是 TiO_2 光催化后期死亡大肠杆菌的典型超微结构，可以观察到大肠杆菌外壁皱缩，严重破损，质膜溶解，细胞质凝聚，类核区解体，丝状染色质消失，菌体空化。比较两图的超微结构可以发现，图 7-30（e）显示死亡的菌体有胞浆内容物渗出，而图 7-30（f）显示胞浆内容物是在死亡菌内凝聚。

通过研究大肠杆菌的超微结构变化可以发现，纳米 TiO_2 光催化杀菌有两个途径：其一，纳米 TiO_2 接触大肠杆菌［见图 7-30（c）］，TiO_2 表面产生具有强氧化性的光生空穴及光生电子直接作用于菌体的组成成分；其二，纳米 TiO_2 不直接接触菌体［见图 7-30 中（b），（d），（e），（f）］，光催化过程中 TiO_2 表面上光生空穴及光生电子转移给液相中的 H_2O、OH^- 和 O_2，生成氢氧自由基（·OH）、过氧化氢（H_2O_2）等活性氧化物作用于大肠杆菌。

四、影响 TiO_2 膜光催化抗菌材料性能的因素

对 TiO_2 无机抗菌膜而言，其成膜方法、膜厚、光强度等都可影响到其抗菌性能。

1. 成膜方法的影响

玻璃、瓷砖等衬底表面一般常采用热溶胶法、粘接剂混合法和溶胶-凝胶浸涂法成膜。相比较而言，采用溶胶-凝胶浸涂法成膜的

材料具有更大的抗菌活性，而由热溶胶成膜法得到的膜活性最低。这主要是由于各种成膜法所得薄膜材料中 TiO_2 的晶粒大小、有效反应表面积、晶格缺陷、表面活性态等各不相同，从而表现了不同的反应活性。

2. 膜厚和粉末浓度的影响

在玻璃衬底表面溶胶-凝胶法制膜过程中，改变浸涂次数（1，2，5，10）可得到厚度不同的 TiO_2 光催化膜。黑光灯光照条件下其抗菌性能显示，5 次浸涂的膜比 2 次和 1 次浸涂膜具有更大的光催化活性。这主要是由于随着膜厚的增加，TiO_2 光催化反应表面积增大，对光的吸收能力增强，光催化活性提高。但 10 次浸涂膜与 5 次浸涂膜相比，两者的抗菌性能基本上没有什么差异。这是由于膜厚的过分增大，表面 TiO_2 凝聚加剧，在烧结过程中晶粒粒径增大，薄膜中有效 TiO_2 粒子表面积相对减少的缘故。另外，在 TiO_2 粉末悬浮液的抗菌实验中，随着 TiO_2 粉末浓度的增加，光催化抗菌活性增加，但超过一定浓度时，光催化活性反而下降，即存在一最佳的 TiO_2 粉末浓度。这主要是由于 TiO_2 粉末浓度过高时，溶液浑浊度上升，对光的遮蔽力增加，光只能达到溶液表面，溶液内部的 TiO_2 粉末光激起效率下降，从而使光催化活性降低。

3. 光照强度的影响

光照强度增加，TiO_2 的光催化抗菌效应增大。这是由于随着光照强度的增大，光催化反应生成的活性氧类浓度增加，而杀菌效率是与生成的活性氧类的浓度成正比的。事实上，光催化反应率所记述的不是作为催化剂的 TiO_2 的利用效率，而是照射光的利用效率。光催化的量子的效率定义为：参与反应的光生电子（空穴）数/入射光子数。杀死一个大肠杆菌需要 2.3×10^4 个光子，相当于室内紫外光强度为 $1\mu W/cm^2$ 时，大约照射 2min 的光子数。

五、TiO_2 光催化抗菌材料性能的提高

如上所述，虽然 TiO_2 无机抗菌材料具有多种优点，但也存在一些不足，其主要表现就是在黑暗中将丧失抗菌和杀菌效应，且在

弱紫外光激发下，光催化活性不足，性能下降。我们知道，黑暗条件下更适于细菌的生长与繁殖。因此，必须采取措施提高其抗菌性能，特别是使其在黑暗中也具有抗菌效应，从而使 TiO_2 光催化材料具有更广泛的适用性。目前所采用的方法主要有如下几种。

1. 提高 TiO_2 的光催化活性

TiO_2 的抗菌性能来自其光催化活性，因此，提高 TiO_2 的光催化活性即提高了其抗菌性能，如增大其表面反应面积，制备 TiO_2 纳米粉体和薄膜，表面改性，离子掺杂，制备二元复合半导体，提高其对反应物的吸附性等。如将 TiO_2 光催化剂与活性炭复合时，由于活性炭对细菌具有较强的吸附性，TiO_2 与细菌的接触效率提高，活性氧类物质与细菌的反应机会增加，故提高了 TiO_2 的抗菌性能。

2. 与抗菌金属相结合

银、铜以及它们的组合，即使在无光照条件下也具有很强的杀菌能力。可将其与 TiO_2 相复合提高 TiO_2 在暗中的抗菌性能。即先在样品表面制备 TiO_2 光催化膜，然后，再喷涂银或铜的化合物离子，银离子或铜离子通过光电析反应牢固地覆盖在 TiO_2 表面，紫外光照时，主要利用 TiO_2 的光催化反应杀灭细菌，此时 TiO_2 表面的银离子或铜离子被还原，析出具有很强杀菌能力的银或铜金属，暗中则主要利用它们来杀灭细菌。这样，就使 TiO_2 表面在无光照射条件下也具有抗菌性能。

Ag/TiO_2 紫外光照射下对 70% 的大肠杆菌的杀灭结果表明[147]，$Ag/TiO_2/UV$ 系统对大肠杆菌具有相当高的杀活效率，在其刚刚加入后即可有效杀死全部大肠杆菌。其灭活机制可能源于 Ag 的杀菌作用。然而，对中间物 MDA 测试表明，尽管 Ag 的担载可有效提高大肠杆菌的杀灭速度，但却并不影响有毒中间产物 MDA 的生成。MDA 及其进一步降解反应速率随时间的变化见图 7-31。

Ag/TiO_2 光催化剂的用量超过最佳值时，可能对光线起遮蔽作用

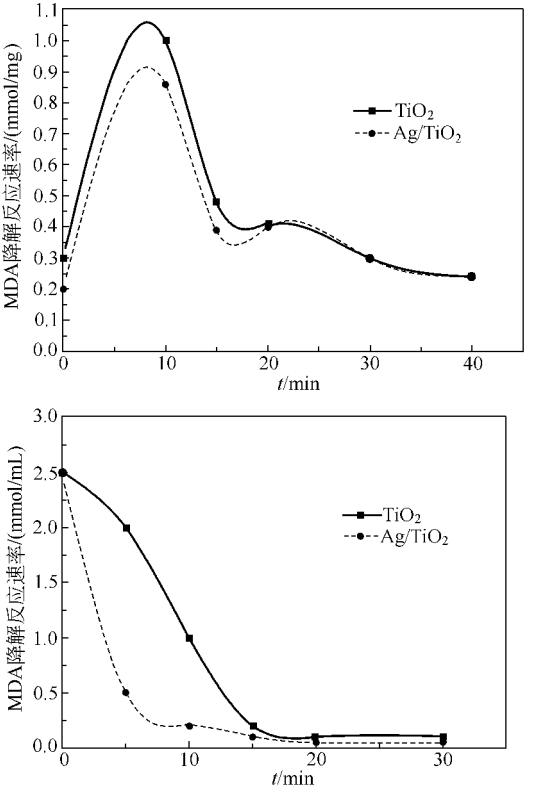


图 7-31　光催化杀灭大肠杆菌过程中 MDA 的形成与降解

3. **和稀土离子复合**

和稀土离子复合的抗菌金属离子比单体的抗菌金属离子具有更强的抗菌性能，如 Ag^{+}、Cu^{2+}、Mn^{7+} **合用对常见大肠杆菌、金黄色葡萄糖球菌的杀抑能力增强；而稀土离子则可激活抗菌金属离子的杀抑菌效应，如** Ag^{+}、Ce^{3+} **合用对绿浓菌杀抑能力增强。将抗菌金属离子的复合效应或稀土离子对抗菌金属离子的激活效应与** TiO_2 **的光催化抗菌性能相结合，可进一步增强** TiO_2 **光催化对细**

菌的杀灭性，这方面，已得到初步的实验证实。

六、TiO_2 光催化杀菌技术的应用

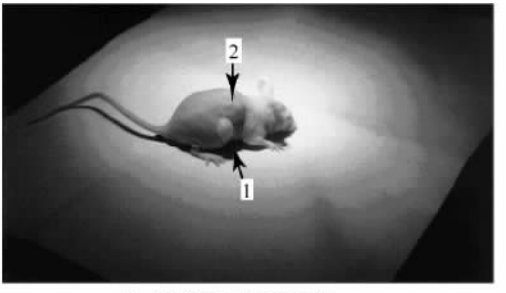
1. 应用于光动力学疗法（PDT）

基于光激发 TiO_2 微粒的杀菌作用和抗瘤（癌）作用，TiO_2 微粒或表面经过化学修饰血卟啉（Hp，hematoporphyrin）的 TiO_2 微粒可以替代传统 PDT 临床所用的光敏剂 HpD（血卟啉的衍生物）。通过有选择地局部或局域注射微粒到瘤内，随后用光纤维传导紫外光集中照射瘤组织体，光激发 TiO_2 颗粒表面生成的强活性的反应氧类（·OH 和 H_2O_2）直接渗透进入瘤组织体，而杀死瘤组织体内的恶性细胞[148,149]。较之 HpD 系统，由于瘤（癌）细胞吞噬注射进入的 TiO_2 微粒，光生空穴和光生强活性氧类可直接与瘤（癌）细胞发生生化反应，TiO_2 微粒利用相当弱的光能达到同样的疗效，能更彻底地杀灭瘤细胞，且无诸如对太阳光过敏的副作用。运用 TiO_2 微粒的强的光杀菌作用可治疗皮肤表层的瘤或形成于组织体如膀胱、胃、肺、口腔等表面的瘤。因此，TiO_2 微粒和紫外光相结合可望获得广泛的应用。

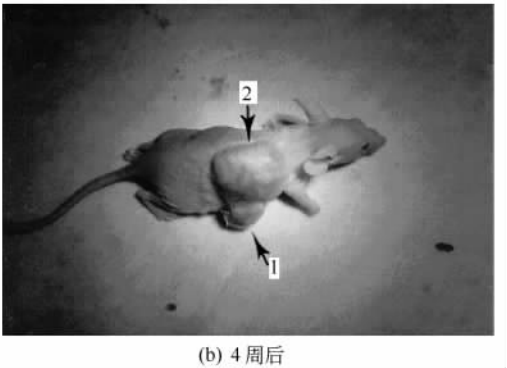
在动物实验过程中[150]（见图 7-32），将癌细胞注入小鼠皮肤以形成肿瘤，当肿瘤大小长至 0.5cm 时，向其皮肤里面注入含有 TiO_2 微粒子的悬浮液，然后将小鼠皮肤切开，以紫外光直接照射肿瘤，结果显示，这一处理过程可有效抑制肿瘤的继续生长。13d 以后，继续以 TiO_2 光催化技术对小鼠作进一步处理，发现光催化还有进一步的抗肿瘤作用。但光催化技术对于已经长大到一定尺寸的肿瘤细胞缺乏疗效。为解决这一问题，Fujishima 等设计出一套专用治疗装置（见图 7-33），这一装置由医用内窥镜改装，可以对人体内部任意位置进行光催化处理。但这一装置投入实际应用前仍有许多问题需要解决，即光照问题，因 TiO_2 只有在光照情况下才可选择杀灭癌细胞。

2. 应用于水处理

光激发 TiO_2 产生的活性氧类反应活性强，而且对作用物无选



(a) 经光催化疗法治疗前



(b) 4 周后

图 7-32　光催化杀灭肿瘤细胞的小鼠试验

1—0.4mg TiO_2 **直接注入，然后以汞灯照射；2—未注入**

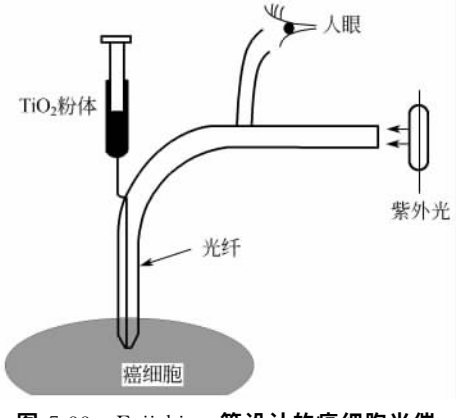


图 7-33　Fujishima 等设计的癌细胞光催化杀灭治疗装置

择性，不仅能杀死大多数种类的微生物细胞，而且同时能在短时间内矿化绝大多数有机污染物。此外，催化剂本身无毒性，价格低廉，性能稳定，来源丰富，不存在二次污染。激活 TiO_2 所需的光为长波紫外，可直接利用太阳光的紫外波段，而不消耗能源。

3. 光催化无机抗菌材料

TiO_2 光催化抗菌材料可以微粉和薄膜的方式与各种基体相复合，作为涂层材料，它常与玻璃、釉面砖等基体材料相结合，构成 TiO_2 光催化抗菌建材。当 TiO_2 涂敷在普通钠钙硅玻璃表面时，烧结过程中，由于玻璃表面钠离子向 TiO_2 内部扩散，恶化其光催化性能，因此，常在玻璃表面预镀一层 TiO_2 阻止钠离子的扩散；也可将玻璃置于酸性溶液中，通过离子交换的方式来减少玻璃表面的钠离子浓度。TiO_2 与釉面砖的结合可采用在陶瓷釉面砖面釉中引入 TiO_2，烧结后制成含氧化钛光催化的抗菌性陶瓷面砖，也可采用在烧成后的陶瓷釉面砖表面镀膜后再进一步烧结的方法，前一种方法中由于暴露于表面的 TiO_2 量非常少，故其抗菌活性较低，后一种情况虽然能得到高活性的 TiO_2 涂层，但由于增加了涂膜和烧结工艺，大大增加了成本。

除上述耐热基材外，TiO_2 在一些非耐热基材如塑料、木材等表面也得到施用，它主要是通过一些抗光催化作用的氟树脂和无机硅树脂等与基材相结合。另外，关于 TiO_2 光催化抗菌涂料也有所报道。

目前，TiO_2 光催化抗菌材料已在日本得到了实际应用，取得了较为满意的效果。对大肠杆菌的实验证明，弱紫外光照射 30 min 后，TiO_2 薄膜表面大肠杆菌的死亡率接近 80%，约 2h 后，大肠杆菌可完全消除，其释放出的内毒素也可同时得到有效降解。对于抗青霉素的黄色葡萄糖菌，荧光灯照射 1h 后，其去除率可达 99%以上。在医院病房、手术室及生活空间等细菌密集场所实施 TiO_2 光催化抗菌建材（玻璃、釉面砖等），可有效地杀死细菌，防止感染。病房手术室的试验结果表明：在内墙瓷砖表面和玻璃表面涂敷 TiO_2 光催化剂后，空气中浮游的细菌数可降低 90%左右。利

用 TiO_2 光催化剂的杀菌效果也可达到净化空气的目的，如厕所内臭气产生的主要原因是由于细菌分解尿素产生的氨气，家庭陶瓷便器使用场合，1 周内氨气的含量可达到 1.5μg/g，在陶器表面附着一层 TiO_2 光催化剂，2 周后氨气含量降到 0.3μg/g，这主要是由于光催化反应减少了细菌数量，使尿素的分解受到抑制，因此氨气浓度大幅度降低。如前所述，一般的杀菌剂虽能杀死细菌，但细菌死亡会释放出内毒素，由于内毒素在极低的含量就可显示其活性，因此，医疗现场、制药厂、医疗设备生产厂都要尽量避免由内毒素造成的污染。以前，常采用将固体材料加热到 250℃保温或将其置于含 NaOH 的酒精溶液中使其表面吸附的内毒素失去活性；而液体内部内毒素的去除则采用分离膜过滤技术或多黏菌素亲和吸附的方法。而利用 TiO_2 光催化独特的抗菌效应，则能够在室温条件下非常方便地降解固体表面和液体中的内毒素，大大节约成本。

在室内荧光灯的照射下，负载有光催化剂的抗菌瓷砖可在 1h 内杀死绝大多数附着于其上的大肠杆菌、绿浓杆菌、金黄色葡萄球菌。东陶公司最新开发的光催化银系列抗菌瓷砖，在荧光灯下照射 1h 灭菌率为 97%，将这种瓷砖应用于医院的手术室、病房等处，可保持墙壁的清洁，有效降低房间内空气中浮游菌数量。日本神户制钢公司对金属钛材料进行表面处理，形成光催化活性很高的 TiO_2 膜，开发成功了有抗菌、防霉功能的光催化钛装饰材料，并用于医疗卫生机构大楼的建筑装修。我国广东佛陶集团赛纳公司也开发出能利用光催化效应的抗菌保洁陶瓷制品。此外，北京普仁科技有限公司开发的液体光催化溶胶，经中科院微生物研究所和中国药品生物制品鉴定所检测，用该溶胶镀膜后的陶瓷餐具具有显著的抗菌作用，灭菌率达到 99%。

七、研究与发展方向[145]

根据 TiO_2 光催化抗菌性能的特点及其应用前景，TiO_2 光催化无机抗菌材料今后的研究与发展可能将体现在以下几个方面。

① TiO_2 光催化杀菌反应是紫外光激发下的反应，光催化活性氧类存在的时间非常短，生活空间能利用的紫外光较少。因此，应

进一步提高其光激发波长范围，同时提高其对细菌的吸附性，增大活性氧类与细菌的接触，使更多的光活性氧类物质得以产生，并使生成的活性氧类较多地参与光催化反应。

② 为提高其实用性，低成本、高活性、耐候性、实施方便的光催化抗菌涂料将是今后开发的一个重要方向。

③ 由于釉面砖、玻璃等表面的 TiO_2 光催化涂膜需要再次烧结，因此，有必要研究它们表面生产过程中的在线涂膜技术，从而避免涂膜工艺中基体的清洗过程，并使基体生产和涂膜工艺所需的烧结过程一步完成。

④ 由于并非所有的细菌都对人体有害，而 TiO_2 光催化杀菌效应却是针对所有的细菌，因此如何提高其对细菌的选择杀灭性，也是我们所必须加以考虑的。

第六节　光催化合成反应

在 20 世纪 80 年代，从光能-化学能的转化观点出发，由光催化反应分解水制取氢是主要目标。但是现在，光催化反应已扩展到在环境保护中的污染物分解和固定以及化合物合成等多种多样的反应体系[151]。

一、还原——氢转移反应

半导体光催化反应的基本点就是光激发电子的还原作用和空穴的氧化作用，所以反应体系中同时存在着氧化生成物和还原生成物。由于利用了光激发电子的还原性，同时需要有消耗生成空穴的物质，也就是说必须加入还原剂（供电子体）。醇类被认为是较好的还原剂，它在悬浮光催化剂光照下使用时，可将硝基苯类还原成胺，酮类和醛类还原成醇等。由于在这类体系中的生成物易于分离，所以有可能成为一种有利的合成方法。反应从表观上看，是一种氢转移反应。如果以三乙胺 $[(C_2H_5)_3N]$ 为还原剂，那么同样也可将和生物有关的物质（如烟酰胺，nicotinamide）的衍生物还原。在以往的有机合成反应中，最为典型的氢转移反应有众所周知的将 2-丙醇作为氢源，以烷醇铝作为催化剂的 Meerwein-

Ponndorf-Verley 还原。而最近已有以 SiO_2 或金属配合物为催化剂的改良法的报道。用光催化反应体系进行还原，除了催化剂分离和再生比较方便之外，还能利用像乙醇以及 2-丙醇等廉价的还原剂。这样，氢转移反应的应用前景也就更加大了。

二、还原羧化反应

前几年，由二氧化碳（CO_2）通过光催化以及光电催化还原制取甲醇和甲烷已有相当多的报道。这样的还原过程并不涉及这里将要谈的问题。有机化合物和 CO_2 相结合，是羧化的一个很有意义的增碳反应，近年来也已有所触及。

通过半导体光催化反应将有机物羧化已为实际所确认。那是一个添加羧化酶的体系。其原理是以有机底物（大都是酮酸等）和 CO_2 为原料，通过酶的还原作用生成羧酸。而为了维持酶的活性，就需要利用半导体光催化剂的还原性，利用与还原反应同时发生的氧化反应，生产酮酸，构成不生产副产物的体系是可能的，这从下面将要讨论的复合型反应也同样可以见到。另外，对不使用酶的光催化反应，要消耗三乙胺等还原剂。已有由半导体将二苯甲酮还原羧化生成苄基酸的报道。

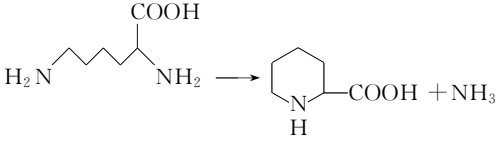
三、氧化反应

近来已有不少与环保问题有关的将有机化合物通过氧化进行转化的光催化氧化的报道。如由苯的衍生物选择氧化生成乙酰苯，有以添加氟化银的 TiO_2 为光催化剂，通过光照将烷烃以及羧酸进行氟化的反应，以及烷烃类的气相选择氧化等，其中有以下式表示的化学计量氟化反应。这种脱羧氟化而 Ag 又在 TiO_2 上析出的例子迄今为止尚未见到，这里，阳碳离子（R^+）被推定为中间化合物。另外，将含烷烃的气体在光照下通过热至 200～300℃的 ZnO 等粉末层时，由乙烷和丙烷可以获得关于烷烃的选择氧化反应，迄今为止未见文献报道对产物醛类有最高选择性的结果。

$$RCOOH+2AgF \xrightleftharpoons[\text{光照}]{TiO_2} RF+CO_2+2Ag+HF \qquad (7\text{-}22)$$

四、复合氧化还原反应

光催化反应和同时通过氧化和还原进行的电解反应一样，都可以如前所述分解成一个“氧化反应”和一个“还原反应”，但对光催化反应来说有必要另立一类，即“复合氧化还原反应”。典型的例子如图 7-34 所示。在所需的一种氨基酸——L-赖氨酸的水溶液中悬浮 TiO_2 或 CdS，在无氧的情况下进行光照就会使赖氨酸分子中的一个氨基酸脱落并生成一种环状物 2-甲基哌啶（PCA）。L-PCA 是具有生理活性物质的前体。由于它是一种非蛋白质的氨基酸，它的光学活性体是一种相当难合成的化合物。而这个反应却是化学计量的，可以表示如下：



(7-23)

初看起来，既无氧化也无还原反应。但实际上如图 7-34 所示，首先是赖氨酸的氨基通过空穴氧化生成的醛（侧链氨基氧化）以及酮（α-氨基氧化）和其余部分中的一个氨基缔合形成了 Schiff 碱（席夫碱），后者再在光激发电子的还原作用下进行环化。由于在反应中要消耗相同数目的（2 个）空穴和光激发电子，因此，看起来好像既没有氧化也没有还原就得到一个产物。以 CdS 为催化剂时，无论是否负载金属铂都只能生成外消旋的 PCA，而以 TiO_2 等为催化剂时，则可优先获得 L-异构体。如果将 L-赖氨酸的侧链的氨基甲酰化，则可获得光学纯的 L-PCA，而且得率较高。

由赖氨酸再含一个羧基的 2,6-二氨基庚二酸（DAP），通过光催化反应，也可以获得环状的哌啶-2,6-二羧酸（PDC）。这时，如果以 L、D 以及 Meso（内消旋）的 1∶1∶2 的混合物为原料，那么，获得的将是 PDC 的顺式和反式体的混合物，其比例随光催化剂而有很大变化。例如，如果使用负载 Pt 的 TiO_2 以及 CdS，几乎可以选择性地获得顺式产品。但如果使用单独的 CdS，那么，用其他方法不易合成的反式体就可以优先生成。这里，可以明显地看出

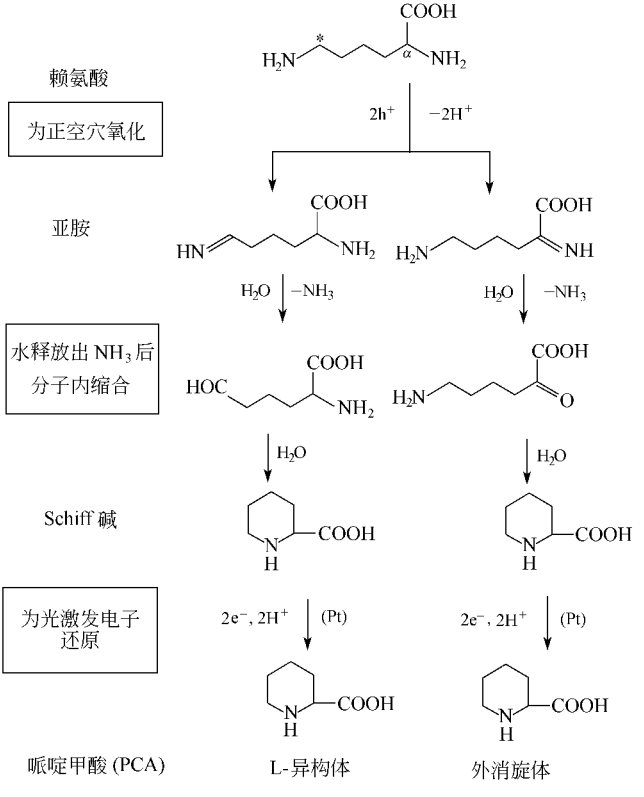


图 7-34　由 L-赖氨酸在悬浮半导体颗粒上通过光催化氧化反应合成哌啶甲酸

最后还原阶段的立体选择性是由光催化剂的表面状态控制的。

参　考　文　献

1　Blake, Daniel M. NREL/TP-430-6084. National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 1994

2　Blake, Daniel M. NREL/TP-340-22197. National Renewal Energy Laboratory, Golden, Co, 1997

3　Blake, Daniel M. NREL/TP-570-26797. National Renewal Energy Labora-

tory，Golden，Co，1999
4 Blake，Daniel M. NREL/TP-640-28297. National Renewal Energy Laboratory，Golden，Co，2002
5 **吴合进. 硕士学位论文. 大连：中国科学院大连化学物理研究所**，2000
6 **刘鸿. 博士论文. 杭州：浙江大学**，1999
7 Mao Y，Schonechch C，Asmurs K D. J Phys Chem，1991，95：80～89
8 Moser Y，Punchihewa S，Infeltea P P，et al. Langmuir，1991，7：3012
9 Othtani B，Nishimoto S. J Phys Chem，1993，97：920～926
10 Tunesi S，Anderson M R. J Phys Chem，1991，95：3399～3405
11 Yunfu Sun et al. Environ，Sci Technol，1995，(29)：2065～2072
12 Mao Y，et al. J Phys Chem，1991，(95)：10080～10089
13 Draper B，Fox M A. Langmuir，1990，6，1396～1402
14 Carraway E R，Hoffmann A J，Hoffmann M R. Environ Sci Technol，1994，28：786～793
15 Grabner G，Li G Z，Quint R，et al. J Chem Soc，Faraday Trans，1991，87：1097～1101
16 Rechard C. J Photochem Photobiol A：Chem，1993，72：179～182
17 **刘守新. 博士学位论文. 哈尔滨：东北林业大学**，2002
18 **冷文华，张莉，成少安等. 环境科学**，2000，6：46～50
19 Crittenden J C，Suri R P S，Perram D L，Hand D W. Decontamination of W regeneration of Absorbent Using Advanced Oxidation，U S P 51820302
20 Franke R，Franke C. Model reactor for Photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and wastewater. Chemosphere，1999，39 (6)：2651～2659
21 **张霞，钟炳，刘朗.** SO_4^{2-}/TiO_2 **超强催化剂的** XPS **研究. 染料化学学报**，1997，25 (2)：180～1842
22 **王怡中等. 甲基橙溶液多相光催化降解研究. 环境科学**，1998，19 (1)：1～4
23 **赵玉光，王宝贞等. 生物-光催化反应器系统处理印染废水的研究. 环境科学学报**，1998，18 (4)：373～379
24 **程沧沧，李太友，李华禄等. 栽银** TiO_2 **光催化降解** 2，4-**二氯苯酚水溶液的研究**，1998，11 (6)：212～215
25 **范山湖，孙振范，邬泉周等. 物理化学学报**，2003，19 (1)：25～29

26 **赵进才，张丰雷．感光科学与光化学**，1996，3
27 Hidaka H，Horikoshi S，Ajisaka K，et al. J Photochem Photobiol A，1997，108（2）：197～205
28 **庄晓，张铁垣，许嘉琳．北京师范大学学报**，1998，34（3）：371～375
29 **陈士夫，梁新，陶跃武．感光科学与光化学**，2000，1
30 **葛飞等．中国给水排水**，2001，17（10）：9～11
31 Berry C W，Moore T J，Safar J A. Implant Dent（BPT），1992，1（1）：59～65
32 Teruhisa ohno，Fumihiro Tanhgawa，Kenzi Hori. Journal of photochemistry and photobiology A：Chemistry，1999，127：107～110
33 Heller Adam，Michael V Pishko，Ephraim Heller. United States Patent 5616532 A 1April，1997 **王怡中等．在 TiO_2 催化剂上苯酚光催化氧化反应研究．环境科学学报**，1998，18（3）：260～264
34 **朱春媚，陈双全，杨曦等．几种难降解有机废水的光化学处理研究．环境科学学报**，1998，18（4）：30～35
35 **周祖飞，蒋伟川，刘维屏．环境科学**，1997，1
36 **武正簧，田芳，赵君夫等．处理苯酚溶液的 TiO_2 光催化薄膜的研究．太原理工大学学报**，1998，29（3）
37 **钟志京，曲治华．光解法降解含萘污水的实验研究．四川环境**，1998，17（2）：15～19
38 **魏宏斌，徐迪民，严煦世．二氧化钛光催化氧化苯酚动力学规律．中国给水排水**，1999，15（2）
39 **于永辉，刘守新．工业水处理**，2004
40 **杨健等．十三碳二元酸发酵有机废水处理研究．环境污染与防治**，1999，21（1）：15～18
41 **唐受印，戴友芝等编．水处理工程师手册．北京：化学工业出版社**，2000：364～380
42 Veronica Vamathevan，et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A：Chemistry，2002，（148）：233～245
43 Moshe Sheinutch，Yurii I，Matov-Meytal. Catal Today，1997，53（1）：73
44 Ding Lambert L. US 5 087 374. 1992
45 Kelly Timothy M. US 5 890 612. 1999

46 Crittenden J C, Sawang Notthakun, David W Hand, David L Perram. US 5 182 030. 1993

47 Sawang Notthakun, John C Crittenden, David W Hand, David L Perram, Michael E Mulling. J Envir Eng, 1993, 119 (4): 695

48 Shende R V, Mahajam V V. Wat Management, 2002, 22 (1): 73

49 Wu Minghong, Bao Borong, Zhou Ruimin, Zhujinliang, Hu longxin. Radiat Phys Chem, 1998, 53: 431

50 Pierre Pichat. Catal Today, 1994, 19: 313

51 **刘守新，王岩，张世润．东北林业大学学报**(Liu SX, Wang Y, Zhang SR. J Northeast Forestry Univ), 2001, 29 (6): 56

52 Yu I Matatov-Meytal, Shenintuch M, Shter G E, Grader G S. Carbon, 1997, 35 (11): 1527

53 Juan Matos, Jorge Laine, Jean-Marie Herrman. Appl Catal B: Envir, 1998, 18: 281

54 Joanna Grzechulska, Antoni W Morawski. Appl Catal B: Envir, 2002, 36: 1638

55 Maira A J, Yeuny K L, Soria J, et al. Applied Catal ysis B: Environmental, 2001, 29: 327～336

56 Augugliaro, Vincenzo, Vittorio Loddo, Giuseppe Marci, et al. J Catal 1997, 166 (2): 272～283

57 Dillert Ralf, Iris Fornefett, Ulrike Siebers, et al. J Photochem Photobiol A, 1996, 94 (2～3) : 231～2362

58 Driessen M D, Goodman A L, Miller T M, et al. J Phys Chem B, 1998, 102 (3): 549～556

59 Hwang Son-Jong, Chris Petucci, Daniel Raftery. J Am Chem Soc, 1997, 119 (33): 7877～7878

60 Avila P, Bahamodea A, Blanco J, et al. Appl Catal B: Environ, 1998, 17 (1～2): 75～88

61 Yamazaki S, Tsukamoto H, Arakik K, et al. Appl Catal B: Environ, 2000, 33 (2): 109～117

62 Milne Tom, Mark Nimlos. Chem Eng News, 1992, 70 (25): 2

63 Peral Jose, David F Ollis. J Mol Catal A: Chem, 1997, 115 (2): 347～354

64 Rafael M R, Nelson C M. J Catal Today, 1998, 40 (4): 353～365
65 Einga H, Futamura S, Ibusuki T. Appl Catal B: Environ, 2002, 38 (3): 215～225
66 Kim S B, Hwang H T, Hong S C. Chemosphere, 2002, 48 (4): 437～444
67 Choi W, Ko J Y, Park H, et al. Appl Catal B: Environ, 2001, 31 (3): 209～220
68 Shang J, Du Y G, Xu Z L. Chemosphere, 2002, 46 (1): 93～99
69 Sirisuk A, Hill J, Anderson M A. Catal Today, 1999, 54 (1): 159～164
70 Hiroyoshi K J Nil. Catal, 2001, 172 (1～2): 25～31
71 Vorontsov A V. Appl Catal B: Environ, 2001, 32 (1～2): 11～24
72 Alberici R M, Canela M C. Appl Catal B: Environ, 2001, 30 (3～4): 389～397
73 **刘守新，孙承林. 化学通报**, 2004
74 Hoffmann M R, et al. Chem Rev, 1995, 95: 69
75 Linsebigler A L, et al. Chem Rev, 1995, 95: 735
76 Litter M I. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23: 89
77 **付宏祥，吕功煊，李树本. 感光科学与化学**, 1999, 15 (1): 39
78 Navýo J A, et al. Appl Catal A: Gen, 1999, 178: 191
79 Muñoz J, Domènech X. J Appl Electrochem, 1990, 20: 518
80 Sabaté J, et al. J Mol Catal, 1992, 71: 57
81 Prairie M R, et al. Photocatalytic pyrification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier, 1993, 9353
82 Tanaka K, Harada K, Murata S. Solar Energy, 1986, 36: 159
83 Domènech J, Andrés M. New J Chem, 1987, 11: 443
84 Wang Z H, Zhuang Q X. J Photochem Photobiol A: Chem, 1993, 75: 105
85 Faust B C, Hoffmann M R. Environ Sci Technol, 1986, 20: 943
86 Serpone N. J Photochem Photobiol A: Chem, 1997, 104: 1
87 Chen L X, et al. J Phys Chem B, 1997, 101: 10688
88 Reiche H, Dunn W W, Bard A J. J Phys Chem, 1979, 83: 2248
89 Foster N S, et al. Environ Sci Technol, 1993, 27: 350
90 Pavlik J W, Tantayanon S. J Am Chem Soc, 1981, 103: 6755
91 Wrighton M S, Wolczanski P T, Ellis A B. J Solid State Chem, 1977,

22：17
92 Herrmann J M，et al. Appl Catal B：Environ，1997，13：219
93 Bideau M，et al. J Photochem Photobiol A：Chem，1994，84：57
94 Wang Y Y，Wan C C. J Photochem Photobiol A：Chem，1994，79：203
95 Forouzan F，Richards T C，Bard A J. J Phys Chem，1996，100：18123
96 Herrmann J M，Disdier J，Pichat P. J Phys Chem，1986，90：6028
97 Lin W Y，Rajeshwar K. J Electrochem Soc，1997，144：2751
98 Tammann G，Anorg Z. Chem，1920，114：15
99 Korsunovskii G A. J Phys Chem，1965，39：1139
100 Hada H，et al. J Chem Soc Faraday Trans，1982，178：2677
101 Ohtani B，et al. J Phys Chem，1988，92：5773
102 Herrmann J M，Disdier J，Pichat P. J Catal，1988，113：72
103 Sclafani A，Herrmann J M. J Photochem Photobiol A：Chem，1998，113：181
104 T Inoue，et al. J Electrochem Soc，1980，127：1582
105 Yoneyama H，Nishimura N，Tamura H. J Phys Chem，198，185：268
106 Curran J S，et al. J Phys Chem，1985，89：957
107 Koudelka M，Sánchez J，Augustynski J. J Phys Chem，1982，86：4277
108 Jin Z，et al. J Mol Catal，1989，50：315
109 Papp J，et al. Chem Mater，1993，5：284
110 Borgarello E，et al. Inorg Chem，1986，25：4499
111 Tricot Y M，Fendler J H. J Am Chem Soc，1984，106：2475
112 Kriek R J，et al. Min and Metall，1995，75
113 Inoue T，Fujishima A，Honda K. J Electrochem Soc，1980，127：1582
114 Torres J，March S C. Chem Eng Sci，1992，47：3857
115 Lawless D，et al. Chem Ind (Milan)，1990，72，139
116 Lozano A，et al. J Photochem Photobiol A：Chem，1992，69：237
117 Kobayashi T，et al. J Phys Chem，1983，87：768
118 **李树本．太阳能光解水的途径**
119 **靳治良等．光催化分解水制氢研究进展．分子催化**，18 (4)：310～320
120 Ohno T，Saito S，Fujihara K，et al. Bu ll Chem Soc Jpn，1996，69：3059～3064

121 Sayama K, A rakaw a H. J Chem Soc Chem Commun, 1992, 150～152
122 Yamash ita H, Harada M , M isaka J , et al. Catal Today, 2003, 84 (3～4) : 191～196
123 Moon S C, Mametsuka H, Tabata S, et al. Catal Today, 2000, 58: 125～132
124 Sayama K, A rakaw a H. J Chem S oc Chem Commun, 1992, 150～152
125 Yoshimura J , Ebina Y, Kondo J, et al. J P hy s Chem, 1993, 97: 1970～1973
126 Ohno T, Saito S, Fujihara K, et al. Bull Chem Soc Jpn, 1996, 69: 3059～3064
127 Domen K, Yoshimura J , Asek ine T. Catal L ett, 1990, 4339～4343
128 Sayama K, Tanaka A , Dome K, et al. J Catal, 1990, 124: 541～547
129 Kudo A. Catal Sur Asia, 2003, 7 (1): 31～38
130 Matthews R W. J Phys Chem, 1987, 91: 3328～3333
131 Anderson C, Bard A J. J Phys Chem, 1995, 99: 9882～9885
132 Heller A. Chem Res, 1995, 28: 503～508
133 Sayama K, Yoshida R, Kusama H, et al. Chem Phys Lett, 1997, 277: 387～391
134 Fujishima A , Rao T , Donald A. J Photo Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1: 1～21
135 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A. Adv Mater, 1998, 10, 135～138
136 **余家国，赵修建. 高等学校化学学报**，2000，21：1437～1440
137 **刘平，凌岚，林华香等**，2000，21：462～465
138 **余家国，赵修建. 物理化学学报**，2001，17：261～264
139 **柳清菊. 博士学位论文. 昆明：昆明理工大学**，2003
140 Wang R, Sakai N, et al. J Phys Chem B, 1999, 103: 2188～2194
141 Watanabe T, Nakajima A, et al. Thin Solid Films, 1999, 352: 260～263
142 Liu Q J, Zhang Y, Wu X H. Key Engineering Materials, 2002, 224～226
143 **殷好勇，金振声，张顺利，王守斌，张治军. 中国科学 B 辑**，32 (5)：413～419
144 **邓慧华，陆祖宏. 东南大学学报**，1996，26 (6)：1～6
145 **郭世宜，沈星灿. 电子显微学报**，2004，23 (2)：107～111
146 Münevver Sökmen, Ferda Candan, Zeynep Sümer. Journal of Photo-

chemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 143: 241～244
147 Fujishima A, Ohtsuki J, Yamashita T, Hayakawa S. Photomed Photobiol, 1986, 8: 45～46
148 Cai R, Hashimoto K, Itoh K, Kubota Y, Fujishima A. Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64: 1268～1273
149 Sakai H, Baba R, Hashimoto K, Kubota Y, Fujishima A. Chem Lett, 1995, 185～186
150 **吴越著. 催化化学. 北京: 科学出版社**, 2002
151 Akira Fujishima, Tata N Rao, Donald A Tryk. 2000, 1: 1～21

第八章　光电催化原理与应用

在光催化的研究和应用中，存在着两个比较明显的问题。第一，在以二氧化钛粉末为光催化剂的悬浮体系中，粉末催化剂在使用后很难同溶液分离。为了解决这个催化剂使用后的分离回收问题，有人曾经试图将 TiO_2 固定在某些载体上，如石英砂、玻璃、不锈钢、活性炭等。第二，光催化剂受光照射后产生的电子-空穴对复合概率较大，因而光子利用效率较低，光催化活性不高，对于负载型光催化反应体系，由于光的利用效率大大降低，更是如此。有研究者采用改进催化剂的制备方式、对催化剂进行表面改性、表面衍生化、改变表面羟基基团密度以及对催化剂在不同的气氛下进行处理等方法来提高催化剂的光催化活性[1,2]。孙奉玉等发现，只有当 TiO_2 表面羟基与低价钛的比例合适时，才会更有效地改善它的吸光能力，促进电子和空穴的分离和界面电荷的转移[3]。近年来，在材料科学领域通过电沉积、溶胶-凝胶、等离子喷涂、反应离子溅射沉积与化学气相沉积等方法来制成 TiO_2 纳米微粒膜，来改变其表面的光电化学行为和提高催化剂表面光致电子空穴的分离效率[4～6]。

提高催化剂表面光致电子空穴的分离效率还与催化剂表面接受光照方式有关。悬浮相催化剂由于颗粒在溶液中的高度分散，颗粒与反应底物充分接触，因而光照面积处于比较理想的状态。相比较而言，催化剂固定之后，表面受光照射的有效面积减少，颗粒与反应底物接触也是有限的，而电子空穴之间的简单复合概率则大为增加，所以产生了催化剂固定后量子效率较低的问题。

如果将 TiO_2 粉末固定在导电的金属上，同时，将固定后的催化剂作为工作电极，采用外加恒电流或恒电位的方法迫使光致电子向对电极方向移动，因而与光致空穴发生分离。这种方法被称为光

电催化方法，其目的一方面是解决催化剂的固定和回收问题，另一方面又有望解决电子-空穴对复合概率较大以及催化剂固定后量子效率更低的问题。有关光电催化降解反应的研究起步较晚，最早的文献报道见于 1993 年[7]。已经发现，TiO_2 电极在外加一定的阳极偏压和光照作用下，能降解甲酸[8]、4-氯苯酚[7,9]以及染料[10]等有机物。然而，由于存在外加阳极偏压，也给光电催化反应引入了许多复杂的因素，许多电化学方面的机理还有待深入研究。

第一节　光电催化原理

光催化反应的本质是指在受光的激发后，催化剂表面产生的电子空穴对分别与氧化性物质和还原性物质相互作用的电化学过程[11]。光催化反应是由催化剂表面因受光照后产生的电子-空穴对而引发的：

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+ \tag{8-1}$$

当然，电子与空穴也会重新复合，散发出热能，还有另一类简单复合，可表示为：

$$2H_2O + 4h^+ \xrightarrow{h\nu} O_2 + 4H^+ \tag{8-2}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \xrightarrow{h\nu} 2H_2O \tag{8-3}$$

显然，这种情况下，电子与空穴的结合都是由同一物种来完成的，没有经过有机物的传递这一环节，不能使有机物发生降解反应，没有实际意义，催化剂表面形成了短路的原电池，见图 8-1。

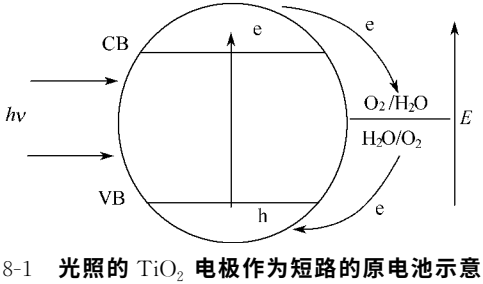


图 8-1　光照的 TiO_2 电极作为短路的原电池示意图

有实际意义的过程应该是，按式（8-2）或式（8-3）所发生的过程组成氧化还原反应的一个半反应，而另一个半反应则由含有有机物与氧化物种的相互作用组成，见图 8-2。

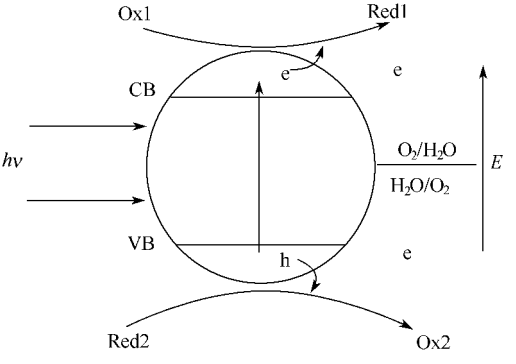


图 8-2　发生在 TiO_2 表面的光催化降解示意图

$$4OH^- + 4h^+ \longrightarrow 4OH \tag{8-4a}$$

$$4OH + \text{有机底物} \longrightarrow \text{产物} \tag{8-4b}$$

式（8-3）也可写为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \tag{8-3'}$$

净反应为[(8-3′)+(8-4)]：

$$\text{有机底物} + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} \text{产物} \tag{8-5}$$

实际的情形是，在催化剂表面发生短路原电池的概率比发生降解反应的概率要大得多[11]，因而光子的利用率比较低。为了有效地利用光源，提高光催化降解的效率，就必须采取一定的手段来消除这种原电池现象。由于电子与空穴相伴而生，数量相等，当二者直接接触时，必然发生简单复合，但如果采用外加电压（电流）的方法迫使光致电子向对电极方向移动，电子就可能与光致空穴发生分离，减少或避免了发生简单复合的机会，增加了按式（8-4）的方式发生的过程，可望使光催化效率大大提高，见图 8-3。

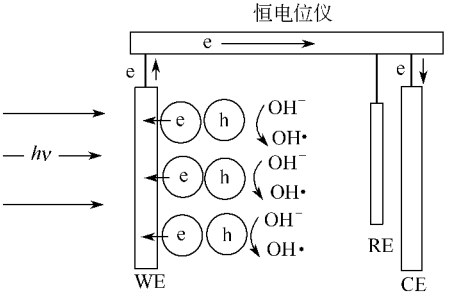


图 8-3　光电催化原理示意图

采用光电催化方法希望达到以下目的：①电极可以起到催化剂载体的作用，从而避免催化剂使用后的分离，使得催化剂重复利用的手续大大简化；②光致电子在外加阳极偏压的作用下向对电极方向无能运动，避免了电子-空穴的简单复合，从而延长空穴的寿命，大大提高了有机物的降解效率。

第二节　光电催化电极

用于光电催化的电极系统中，TiO_2 电极作为阳极，对电极一般是金属电极，参比电极可以是饱和甘汞电极或氯化银电极。后两种电极一般为商品材料，只有 TiO_2 阳极需要制备。

大致说来，制备的工艺可以有三种。

第一种是粉末负载工艺，即首先采用将商品或自制的 TiO_2 粉末用黏结剂制成浆状物质，然后负载于适当导电载体上，一般需要在一定温度条件下处理一段时间，以保证有较好的黏结强度。

可以将泡沫镍等材料作为 TiO_2 粉末催化剂的载体。泡沫镍具有孔隙率高（孔隙率$\geqslant$95%）、导电性能良好等优点。将 TiO_2 粉末固定在多孔泡沫镍中，泡沫镍不但可以充当催化剂载体，其良好的导电性还使得外加偏压的手段得以实施。具体的作法是，泡沫镍使用前用丙酮、稀碱液（$NaOH:Na_2CO_3=1:1$）、去离子水依次清洗，真空干燥后备用。采用 3%（质量分数）PVA 作为黏结剂，将 TiO_2 粉末制成浆状物，然后将浆状物固定于多孔泡沫镍上，在 70°C 烘干，即得负载催化剂。

第二种是薄膜负载工艺，即采用浸渍提拉法将 TiO_2 溶胶或溶胶前驱体转移到适当导电载体上，然后烘干、焙烧成薄膜。

首先需要得到 TiO_2 溶胶，钛源物质可以是钛酸丁酯，钛酸丁酯通过在稀硝酸与有机物（如乙醇）的混合溶液中水解得到 TiO_2 溶胶，然后采用浸渍提拉法在载体（导电玻璃或钛金属）上形成薄膜，最后在一定的温度下焙烧，就得到 TiO_2 薄膜电极。

第三种是阳极氧化法，即采用阳极氧化方法在纯钛（钛片、钛板或钛网）上镀一层 TiO_2。

阳极氧化之前，需将钛金属物质清洗甚至打磨干净，氧化过程一般是在电解质溶液中进行，可以采用恒电位或恒电流两种方式进行。在开始阳极反应初始阶段，反应进行得比较快，电流效率比较高，随着反应的进行，TiO_2 薄膜厚度逐渐增加，TiO_2/Ti 体系的导电能力降低，反应速率变慢。反应过程中，生成的副产物氧气可以起到氧源的作用，同时，还会使形成的 TiO_2 具有一定的孔隙率，增加了比表面积。

第三节　光电催化反应器

光电催化反应器与传统的光催化反应器既有相同之处，也有不同之处。相同之处：第一，两者都具有光源系统；第二，两者都具有曝气系统；第三，反应器中都需要最佳的固-液-光比例。不同之处：第一，光电催化反应器有电极和施加电压的仪器如恒电位仪，后者没有；第二，传统的光催化反应器的曝气系统为空气曝气（很少为氧气），光电催化反应器中可以为氮气；第三，光电催化反应器中，比较容易实现光催化剂的回收和重复利用，而后者比较困难。

比较简单的光电催化反应器是类似圆柱体或长方体的容器，如果采用外部光照，材质一般是石英，以透过紫外光，里面放有电极系统，研究工作中常用三电极体系，通过恒电位仪对电极体系施加电压。TiO_2 电极接受光的照射。通入的气体可以是空气，也可以是氮气。

图 8-4 是在传统的光催化反应器基础之上发展而成的光电催化

反应器。1 是光源部分，2 为石英层，3 为参比电极，4 为玻璃内层，5 为玻璃内层，石英层与玻璃内层之间是反应区，6 是光源的时间控制器，气体从反应器的底部通入。反应器中，石英层的外壁上依次为 TiO_2 阳极、导电隔膜纸、金属阴极，均浸在反应的溶液中，玻璃内外层之间是恒温水。

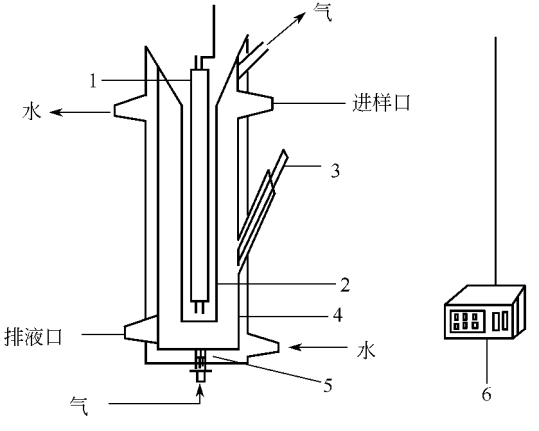


图 8-4　光电催化反应器装置示意图

1—光源部分；2—石英层；3—参比电极；4，5—玻璃内层；6—光源的时间控制器

以上的光电催化反应器中，阴极区和阳极区的溶液是相通的，可以相互交换，属于单池反应器。还有一种反应器，阴极区和阳极区的溶液是隔离的，不能相互交换，但电子可以通过。同时，参比电极也是分开的，参比电极区同阳极区之间用鲁金毛细管相通，这种三池反应体系同传统的三电极池没有本质的区别，

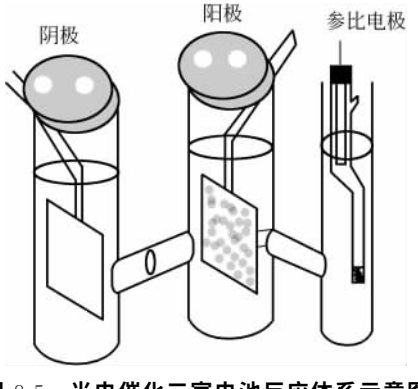


图 8-5　光电催化三室电池反应体系示意图

见图 8-5。

第四节　光电催化反应的影响因素

一、外加电压

光电催化反应中，通过恒电位仪施加的电压对光电催化反应有重要的作用。大量的研究结果表明，在没有外加电压仅有光照或无光照仅加电压时，有机物的浓度随时间的变化比较微弱，说明光电催化反应必须用大于 TiO_2（锐钛型）禁带宽度能量（$E_g=3.2eV$）的光源激发产生电子和空穴，然后利用外加的电压使电子和空穴分离，才能达到光电催化的目的。

一般来说，在光电催化降解有机物的反应中，存在一个最佳电压值，不同的实验条件下得到的最佳电压值是不同的。比如，在采用 TiO_2 颗粒膜电极[7]，250W 氙灯或 1000W 卤素灯对 4-氯苯酚进行光电催化降解时，选择的外加电压为 600mV（SCE）。采用 TiO_2/Pt/玻璃薄膜电极[10]，30W 紫外灯对可溶性染料进行光电催化降解时，采用的最佳电压为 800 mV（SCE）。而 Kim 和 Anderson 在用 TiO_2 薄膜电极和 15W 紫外灯对甲酸进行光电催化降解时，外加电压达到 2.0V（SCE）。

以 TiO_2/Ni 体系为工作电极，泡沫镍作为对电极，饱和甘汞电极作为参比电极组成反应体系，不同的外加电压对光电催化降解 SSA 的速率的影响见图 8-6。由图可知，当外加电压为 500mV 时，SSA 降解速率很慢，随着外加电压的增加，降解速率逐渐加快，当外加电压上升到 800mV，初始浓度为 $1.91\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$ 的 SSA 在 120min 内，浓度下降到 $2.70\times10^{-5}mol\cdot L^{-1}$，下降率为 85%以上。

二、外加电流

在外加恒电位条件下的光电催化降解过程中，工作电极和对电极之间也存在一定的电流，而且随着反应的进行在不断变化，主要原因可能是由于随着有机物降解反应的进行，光催化阳极的表面反应电阻在不断变化，表面反应电阻越大，降解反应进行得越慢。光

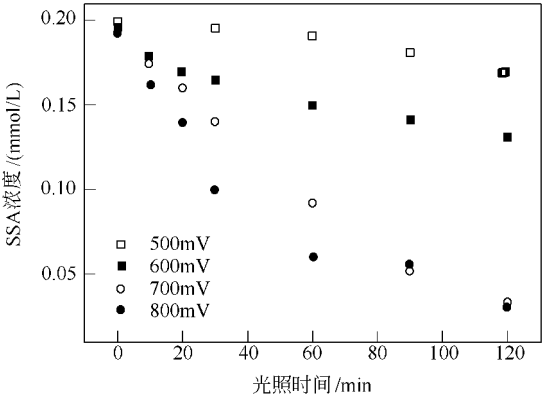


图 8-6　外加电压对 SSA 降解的影响

电催化过程电流值的这种波动，无疑造成了光生电子向对电极移动的速率也有所变化，电子和空穴的分离效率在反应过程中也发生着不断的变化。

图 8-7 是在外加电压为 700mV 时光电催化过程中电流随时间的变化曲线。从图 8-7 可以看出，在光照开始的较短时间内，电流急剧增大，这是由于在施加电压和光照初期，不断产生光生电子-

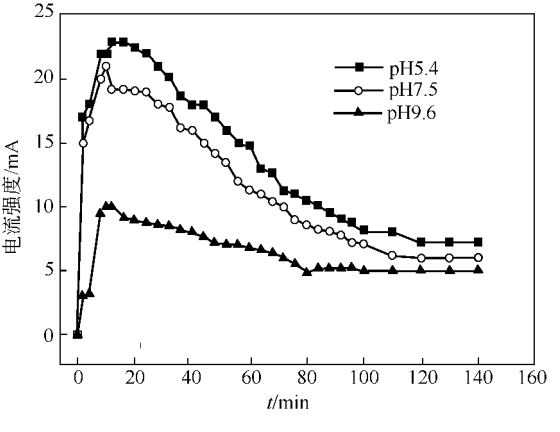


图 8-7　SSA 光电催化降解过程中外电路电流的变化

SSA **初始浓度** 0.197mmol/L；N_2 **流量** 1000mL/min

空穴，导致 TiO_2 表面上的电子向对电极方向移动，从而在外电路中形成电流。随后，光生电子与空穴达到最大状态。同时由于表面反应电阻随着降解反应的进行，表面电阻在不断变化，而使得观察到的电流值有所变化。当光照时间达到 120min 以后，便停止光照，施加的外加电压值依然不变，这时，电流的变化极为缓慢，黑暗中 30min 内，电流值的变化不明显。仔细比较图 8-6 中 SSA 光电催化降解曲线和图 8-7 电流变化曲线，发现 SSA 浓度下降越快的时间段内（前 60min），电流下降得也越快，说明 SSA 降解进行得越快时，表面电阻变化得也越快。

以上现象说明，采用恒电流手段来迫使光生电子向对电极方向移动，则可以保证在整个光电催化降解过程中，光生电子向对电极移动的数量和速率保持不变。

图 8-8 和图 8-9 分别是不同的外加电流条件下 SSA 和 NSA 的降解情况。很明显，随着外加电流的不断增加，两种有机物的降解速率加快。另外，当外加电流值为 6.0 mA 时，无光照，其他实验条件相同，经过 90min，发现 NSA 的浓度为 $1.5\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$，降解率为 10%，可见在没有光照时，两种有机物的降解比较微弱，有机物浓度的显著降低是光照和外加电流共同作用、发生光电催化降解的结果。

三、pH 值的影响

在悬浮态光催化降解反应中，溶液初始 pH 值对降解动力学的影响较为复杂。一般认为，改变 pH 值将改变溶液中 TiO_2 界面电荷性质，因而影响电解质在 TiO_2 表面上的吸附行为。在光电催化反应中，由于存在外加阳极偏压（恒电压或恒电流），溶液初始 pH 值对有机物降解动力学的影响更为复杂。有人发现[12]，在不同的 pH 值条件下，TiO_2 电极有不同的伏安特性：当光照射时，极限光电流是溶液 pH 值的函数，pH 值为 5 时极限光电流最大，在 pH 值为 8 时要小一些，pH 值为 3 时最小。然而，不同 pH 值条件下光电催化反应的速率常数的大小顺序为：pH8＞pH5＞pH3，原因是由不同的机理造成的。

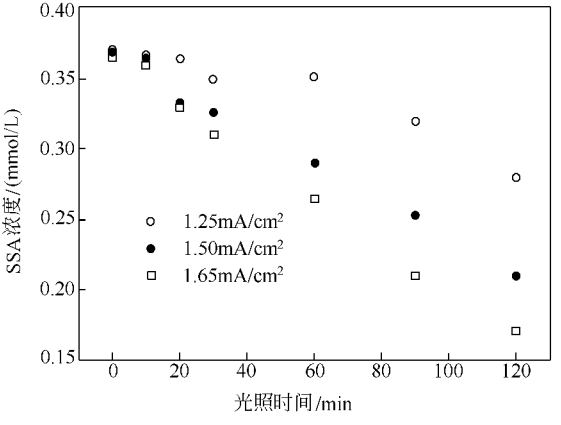


图 8-8　不同外加电流时 SSA 的光电催化降解

pH＝7.5；N_2**流量** 1000 mL/min

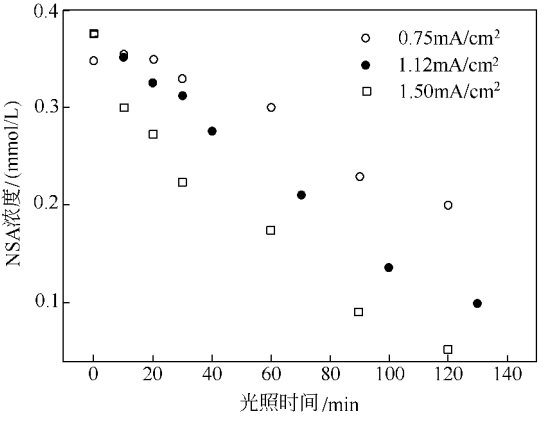


图 8-9　不同外加电流时 NSA 的光电催化降解

pH＝7.5；N_2**流量** 1000 mL/min

不同 pH 值条件下的光电催化降解情况见图 8-10 和图 8-11。由图可知，光电催化剂降解速率在三个不同的 pH 值条件下的顺序是：NSA，pH7.5＞pH5.3＞pH9.4，这个顺序正好同 pH 值对 NSA 在负载催化剂表面吸附能力的影响是一致的；SSA，pH5.4≈pH7.5＞pH9.6，这个顺序同 pH 值对 SSA 在负载催化剂

表面吸附能力的影响不一致。现在，还不能仅仅从吸附与光电催化动力学的关系的角度来阐明 pH 值对有机物光电催化降解速率的影响，因为溶液初始 pH 值除了决定催化剂表面性质和伏安特性外，还导致不同的光电催化降解机理，同时，实验还发现，SSA 光电催化降解过程中 pH 值随着反应的不断进行而变化也比较明显，因而 SSA 在催化剂表面上的吸附-脱附平衡也在不断变化。要查明引起这种复杂情况的原因还需要更加深入的研究。

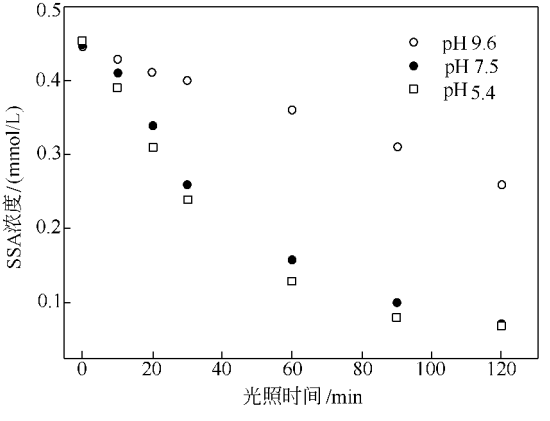


图 8-10　SSA 在不同 pH 值时的光电催化降解

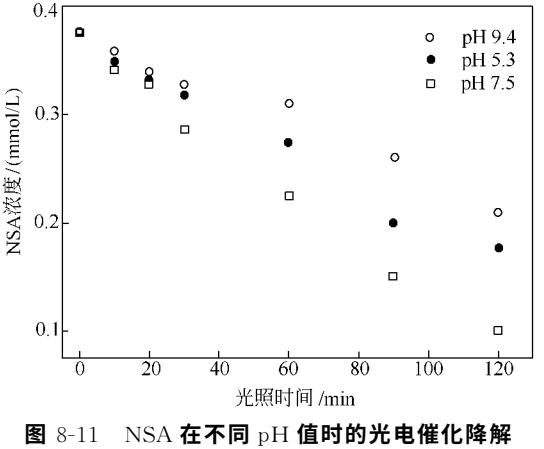


图 8-11　NSA 在不同 pH 值时的光电催化降解

四、氧的作用

氧对有机物光电催化降解的影响主要来自两个方面。①一般认为 O_2 是有机物降解反应发生的必要条件，有机物被氧化的同时，O_2 同时被还原。②O_2 直接影响 TiO_2 半导体电极的开路电位光电压响应[9]，如当半导体电极存在于 O_2 饱和的 $0.05mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液中时，光电流响应值比在用 N_2 饱和的溶液中要小 1/8 左右，也就是说，当没有 O_2 时，光生电子不能被猝灭而向对电极运动，形成了较大的光电流，而有 O_2 时，绝大部分光生电子被猝灭，流向对电极的份额就要少得多，所以电流也要小得多。可见，O_2 影响光电催化过程占外电路中电流的大小。

图 8-12 中，观察到有 O_2 和无 O_2 时恒电位光电催化过程中的电流变化呈现出不同的规律，当反应溶液用 O_2 饱和时，电流值随反应时间的变化较小，变化范围不到 3mA；而当反应溶液用 N_2 饱和时，电流值随反应时间的变化较大，从峰值 20.8mA 下降到 6.0mA，变化范围要大得多。另外，电流的峰值也有较为明显的差别，当反应溶液用 N_2 饱和时，电流的峰值大，说明当工作电极表面有大量的 O_2 存在时，即使在外加电场的作用下，能够运动到对电极的光生电子也还是很少的，催化剂表面上的 O_2 直接接受电子，大量的电子被氧所猝灭，因此，外电路中的电流较小[13～15]。相反，工作电极表面有大量的 N_2 存在时，光生电子不能被猝灭，在外加电场的作用下，被迫向对电极方向运动，外电路中电流较大。当然，就降解反应速率而言，O_2 饱和的溶液进行光电催化反应的速率比 N_2 溶液中进行的光电催化反应大一些，见图 8-13。因为光电催化反应在同一反应池中进行，没有采取措施将工作电极池与对电极池分开，因此，在 N_2 饱和的溶液中，反应体系中溶解氧的量是相当少的。而在这样的条件下，光电催化降解反应仍然能有效发生，一般认为，在对电极上发生了析氢反应，H^+ 替代 O_2 充当电子接受剂[16,17]。因此，O_2 不是光电催化反应必需的电子接受剂，但 O_2 仍然影响反应的速率和反应机理，而且，O_2 影响表面反应过程和加速某些中间产物的降解[18]。

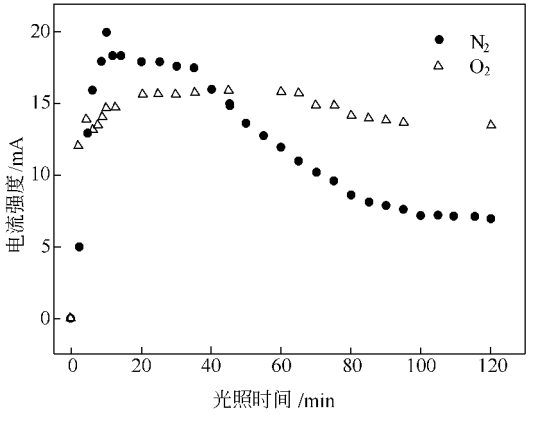


图 8-12　不同曝气条件下 SSA 恒电位降解过程外电路中电流的变化

SSA **初始浓度** 0.197 mmol/L；**电压** 700 mV，

SCE；N_2 **流量** 1000 mL/min；O_2 **流量** 1000 mL/min

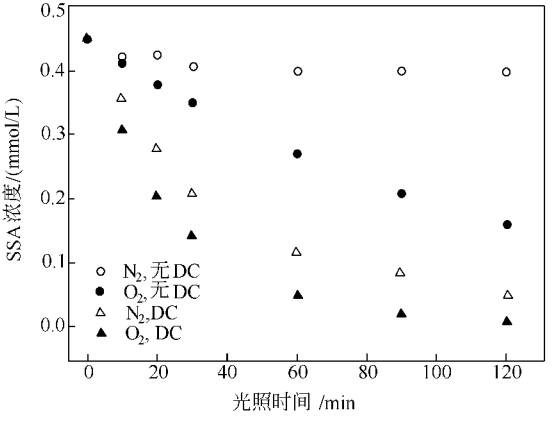


图 8-13　氧对 SSA 恒电位光电催化降解的影响

DC 700mV，SCE；N_2 **流量** 1000 mL/min；

O_2 **流量** 1000 mL/min

五、电子接受剂

传统的光催化反应中，电子接受剂是氧，而光电催化反应在无

氧的条件下也可以有效进行，说明光电催化反应中的电子接受剂不一定是氧，而可能是 H^+。如果是 H^+ 充当了光电催化反应中的电子接受剂，阴极上应当有氢气产生。不过，如果电极载体是多孔材料或对氢气有较强的吸附能力，且产氢速率小时，则无法用肉眼观察到阴极上的气泡逸出。同时，还发现 pH 值随时间不断升高，见图 8-14，这也说明了对电极上发生析氢反应后，H^+ 减少而 pH 值增加，因此，H^+ 是电子接受剂。同时，图 8-14 还表明，O_2 饱和的溶液进行光电催化降解过程中，pH 值虽然也随时间不断升高，但与 N_2 饱和的溶液相比较，pH 值的增加值要小一些，O_2 和 H^+ 都是电子接受剂。

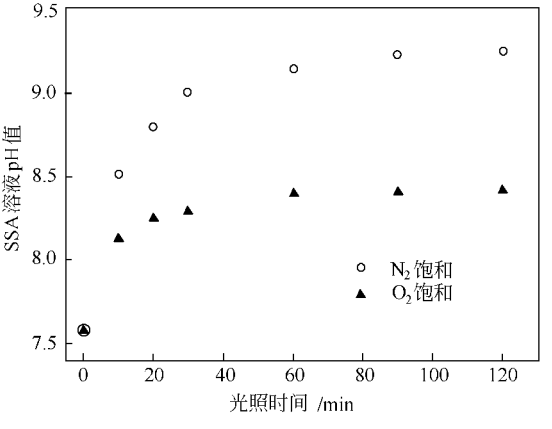


图 8-14　SSA 光电催化过程中溶液的 pH 变化

SSA 初始浓度 0.512 mmol/L；DC 700mV，SCE；

N_2 流量 1000 mL/min；O_2 流量 1000 mL/min

从上面的分析可以看出，光电催化反应降解有机物过程中，留在阳极上的空穴具有强的氧化能力，与水分子反应生成羟基游离基等氧化能力极强的氧化剂，使有机物氧化。而在无氧条件下进行上述氧化反应的同时，具有很强还原能力的光生电子在阴极上同 H^+ 反应放出氢气。因此，本方法不仅能消除有机污染物，而且还能产生大量洁净的氢能源，目前在这方面的研究还不多。

六、光电催化在实际水处理中的应用前景

光电催化反应是针对传统光催化在水处理应用中催化剂的效率和使用后的分离回收两个问题而发展起来的[19]。由于采用外加电压或电流，强制光生电子朝着阴极方向运动，可以提高光生电子-孔穴对的分离效率。同时，TiO_2 被固定在阳极电极上，在一定程度上可以回收和重复利用。另外，传统光催化剂的表面改性技术和可见光敏化技术也可以应用到光电催化电极的制备中，以实现 TiO_2 电极紫外光催化性能或可见光催化性能的进一步提高[20～24]。

但另一方面，必须看到，光电催化反应具有比较严重的缺点[25]。第一，即使是多孔的载体，由于催化剂固定在载体上，固/液接触面积大大减少，降解目标物的反应效率会大大下降。第二，如果不是阳极氧化工艺制备的 TiO_2 电极，TiO_2 活性物质还往往容易从载体上脱落，造成电极的催化活性下降，也起不到催化剂固定的作用。第三，除泡沫镍外，导电性能良好且具有大比表面积的电极基体材料比较少见，而泡沫镍在酸性溶液中容易溶解，在中性溶液中经过长期浸泡，其强度也会显著降低，因此，需要寻找更好的电极基体材料。

以上这些严重的缺点直接影响了光电催化在水处理中的推广应用。尽管国外也有关于利用 TiO_2 太阳光光电催化反应器进行水处理尝试的报道[26]，处理效果也比较好，但真正用光电催化处理实际废水成功的例子不多。文献［26］也指出，需要寻找多孔的导电材料作为 TiO_2 载体来代替 SnO_2 导电玻璃，同时，也要考虑电极的制备成本（如钛、金、SnO_2 基体材料）。因此，光电催化方法在水处理中的应用前景还有待进一步评估。

参 考 文 献

1 Sclafani A，Palmisano L，Schiavello M. J Phys Chem，1990，94：829

2 Mills A，Sawunyama P. J Photochem Photobiolo A：Chem，1994，84：305

3 **孙奉玉，吴鸣，李文钊等．催化学报**，1998，19（2）：121～124
4 O’Regan B，Moser J，Anderson M，et al. J Phys Chem，1990，94：8720
5 Dolata M，Kedzierzawski P，Augustynski J. Electrochim Acta，1996.41：1287
6 Kavan L，O’Regan B，Kay A，et al. J Electroanal Chem，1993，346：291
7 Vinodgopal K，Hotchandani S，Kamat P V. J Phys Chem，1993，97：9040～9044
8 Kim D H，Anderson. Environ Sci Technol，1994，28（6），479～483
9 Vinodgopal K，Stafford U，Gray K A，Kamat P V. J Phys Chem，1994，98，6797～6803
10 **符小荣，张校刚，宋世庚等．应用化学**，1997，14（4）77～79
11 Rajeshwar K. Photoelectrochemistry and the Environment. J Applied Chem，1995，25：1067～1082
12 Kesselman J M，Lewis N S，Hoffmann M R. Environ Sci Technol，1997，31：2298～2302
13 Vinodgopal K，Kamat P V. Environ Sci Technol，1995，29：841～845
14 Kesselman J M，Weres O，Lewis N S，et al. J Phys Chem B，1997，101：2637～2643
15 Turchi C S，Ollis D F. J Catal，1990，122：178～192
16 Lu M C，Roam G D，Chen J N，Huang C P. Wat Res，1996，30，1670～1676
17 Sun Y F，Pignatello J J. Environ Sci Technol，1995，29：2065～2072
18 Vinodgopal K，Stafford ，Kimberly et al. J Phys Chem，1944，98：6797～6803
19 Kesselman J M，Shreve G A，Hoffmann M R，et al. J Phys Chem，1994，98：13385～13395
20 **周名成，俞汝勤编．紫外与可见分光光度分析法．北京：化学工业出版社**，1986. 262
21 Choi W，Termin A，Hoffmann M R. J Phys Chem，1994，98：13669～13679
22 **陈士夫，赵梦月，陶跃武．环境科学研究**，1996，9（1）：49～53

23 **张曼平，战闰，夏宗凤．高等学校化学学报**，1998，19（9）：1475～1478

24 Butler E C，Daivs A P. J Photochem Photobiol A：Chem，1993，70：273～283

25 Tacconi N R D，Wenren H，McCheseney D，et al. Langmuir，1998，14：2933～2935

26 Fernandez-Ibannez P，et al. Cat Today，1999，54，329～339

第九章　光电化学研究方法

不论是传统的光催化悬浮体系，还是利用外加电压的光电催化体系，其核心问题都是 TiO_2 光生电子、空穴的有效利用。

第一，可以利用光生电子-空穴对的分离来进行物质和能量的转换。

在物质的转换方面，利用电子可以还原去除某些高价的无机污染物，利用空穴可以氧化去除有机污染物或低价态的无机污染物，从而达到物质转换的目的。在能量的转换方面，主要分为两类。①利用再生光电化学电池装置，将光能转变为电能，装置内，电解液在反应前后整体不发生变化，如图 9-1 所示。②利用光电解电池装置，利用光能分解水，产生氢和氧，将光能转变为化学能，装置内，电解液中的水在反应中逐渐消耗，如图 9-2 所示。

第二，还可以利用光生电子-空穴对的分离对光催化剂甚至光电催化反应体系进行光电化学研究。这些光电化学研究方法包括表面光电压谱（SPS）及场诱导表面光电压谱（EFISPS）、电化学阻抗谱（EIS）等。

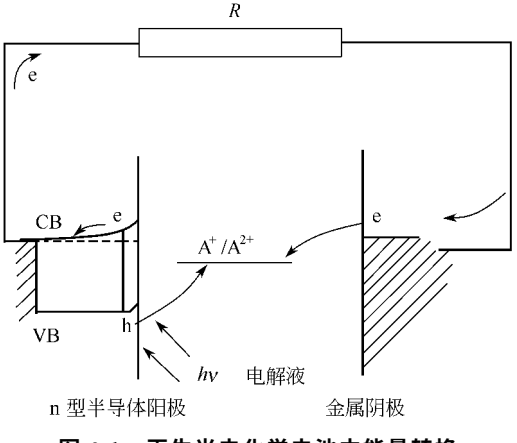


图 9-1　再生光电化学电池中能量转换

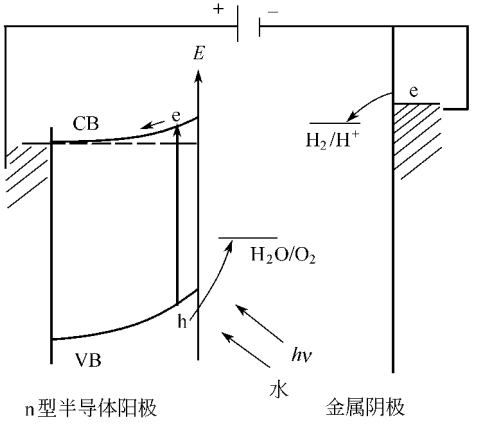


图 9-2　光电解电池中能量转换（加偏置电压）

第一节　表面光电压谱和场诱导表面光电压谱

20 世纪 60 年代初期，SPS 可以测量半导体固体材料表面物性和界面间电荷转移过程，其结果可以为揭示系列光催化剂的活性规律，并为光催化剂制备工艺的优化提供参考。从原理上讲，表面光电压起源于光照引起的表面势垒的变化，反映了光激发条件下材料的表面物性和界面间电荷转移过程的相关信息，如光生载流子的分离与复合等，可以为揭示系列光催化剂样品的活性规律和光催化剂的制备工艺提供参考。在 SPS 基础之上还发展了场诱导表面光电压谱（EFISPS），由于有外加电场的作用，光生载流子转移信号更强，同时，SPS 谱响应范围可能得到扩展，从而更加有利于光催化剂材料性能的认识。

进行 SPS 和 EFISPS 测试的光电池比较简单，如图 9-3 所示。被测样品被包夹在两片 ITO 导电玻璃中，光通过其中的一片照射到样品表面。同一样品在光照和黑暗中表面势垒的差值即为表面光电压值。如进行 EFISPS 测试，则只需要使用外加电场即可。

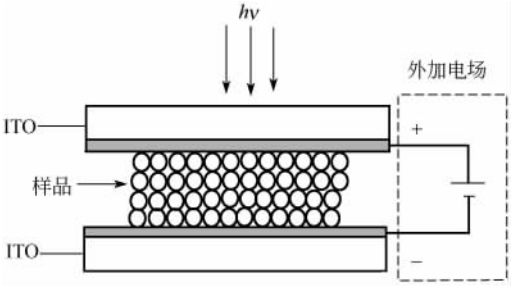


图 9-3　进行 SPS 和 EFISPS 测试的光电池示意图

SPS 和 EFISPS 反映光生载流子的分离与复合，具体地讲，在光催化剂的表征过程中，主要通过半导体材料的带宽、类型（n 型或 p 型）和表面态等层面表现出来。图 9-4 是一种在金属钛片上采用提拉法从 TiO_2 溶胶中制备得到的一种 n 型 TiO_2/Ti 薄膜的 SPS 及 EFISPS 谱。曲线 a 是没有外加电场的 SPS 图，可以看出，光电压响应在 300～380nm 之间，峰值在 350nm 附近，由 TiO_2 的 O_{2p} 和 Ti_{3d} 之间的电子转移引起，而根据能带结构理论，正好对应 TiO_2 的价带和导带。当外加负的电场时，发现了两个新的现象，这正是 n 型半导体的特征。①表面光电压响应值增加；②响应的波

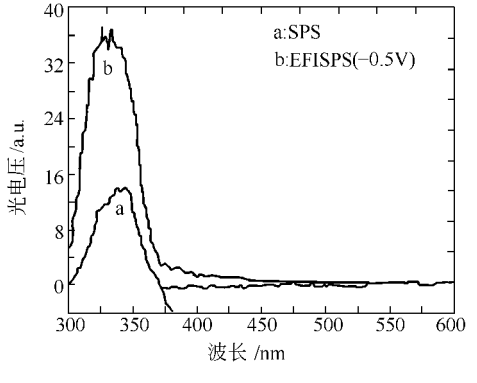


图 9-4　一种 n 型 TiO_2/Ti 薄膜的 SPS 及 EFISPS 谱[1]

长范围增加，可能与表面态如表面羟基参与的跃迁有关。同时，需要指出的是，从目前文献报道的结果来看，SPS 的响应强度同光催化活性之间的必然联系还没有定论。

第二节　电化学阻抗谱

一、电化学阻抗谱[2]

上述 SPS 及 EFISPS 方法直接针对光催化剂样品进行测试，在测试完成后，再将样品进行光催化反应，显然，这种方法所得到的信息同光催化剂在反应中的具体行为之间仍然具有一定的差异，有可能没有完全真实地反映光催化剂在降解污染物过程中所表现出的催化性能。因此，需要一种直接针对光催化反应体系进行动态测量的手段。但同时，必须注意到，针对悬浮体系的光催化反应体系却又很难实现对反应过程的动态检测，而对采用 TiO_2 半导体电极的光电催化反应体系，则可以实现反应过程的动态检测，从而为光电催化甚至光催化的动力学或机理提供有用的信息。

实际上，具有外置偏压的光电催化降解反应本身是一个电极表面反应，反应过程中，外电路中的电流也在发生变化。这种外电路中的电流变化也反映了光生电子-空穴对的分离和复合。反应体系中的主要因素或条件发生变化，只要对反应的进行起着比较关键的作用，就会在外电路的电流中表现出来。因此，如果人为地对电极系统进行一定频率的电压或电流扰动，则响应信号电流或电压也会以同样频率发生变化，通过电化学阻抗（电流与电压的比值）变化的规律也可以知道光电化学系统内部发生的过程和机制。

当一个电极系统的电位或流经电极系统的电流变化时，对应流过电极系统的电流或电极系统的电位也相应变化，这种情况正如一个电路受到电压或电流扰动信号作用时有相应的电流或电压响应一样。当我们用角频率为 ω 的振幅足够小的正弦波信号对一个稳定的电极系统进行扰动时，相应的电极电位就作出角频率为 ω 的正弦波响应，从被测电极与参比电极之间输出一个角频率为 ω 的电压信号，此时电极系统的频响函数，就是电化学阻抗。在一系列不

同角频率下测得的一组这种频响函数值就是电极系统的电化学阻抗谱。

二、EIS 研究光电催化反应

EIS 是研究电极界面复杂反应最有效的手段之一，可以阐明吸附、脱附、界面反应和传质诸步骤在整个反应过程中的作用，同时，借助循环伏安法等其他电化学辅助手段，还可以获得电化学反应的机理和动力学方面的信息。二氧化钛光电催化反应本质上是一个发生在半导体表面的多相催化反应，可以用 EIS 手段来进行研究。同时，光电催化反应同传统的多相催化反应一样，步骤较多，包括反应物和产物的传质、反应物的吸附、表面反应、产物的脱附等步骤。要找出其中的速率控制步骤（RDS），采用一般的检测手段如反应物和产物的浓度分析等手段难以奏效。而采用 EIS 方法就可以阐明各步骤在整个反应过程中的作用，从而找出速率控制步骤，因此，对加深光电催化反应的理解和有效调控此类反应，有重要的意义。

三、EIS 实验装置

光电催化反应的实验可以采用如图 9-5 所示的自行设计的 EIS 光电催化测试系统。其中，恒电位仪采用美国生产的 EG&G-PARC 273A 配锁相放大器（PARC model 5210）。测试过程中，选择扫描频率为 $10^5 \sim 0.001$Hz，扰动电位为 5mV。三电极系统采用 TiO_2/ITO 为工作电极，Pt 为对电极，饱和甘汞电极为参比电极。为使光照稳定，故采用一只功率为 8W，波长为 365nm 的单一波长的紫外灯，同时，因为光源的功率较小，对反应体系的温度影响小。

四、光电催化反应的机理、步骤及 EIS 模型

在光电催化反应中，TiO_2 阳极上发生有机物的氧化反应，金属阴极上发生氧或氢离子的还原反应，现只研究阳极上有机物的降解反应。借助公认的 Hoffmann[3] 光催化反应机理，可以认为吸附在 TiO_2 表面上的有机物被羟基或光生空穴直接氧化。过程如下。

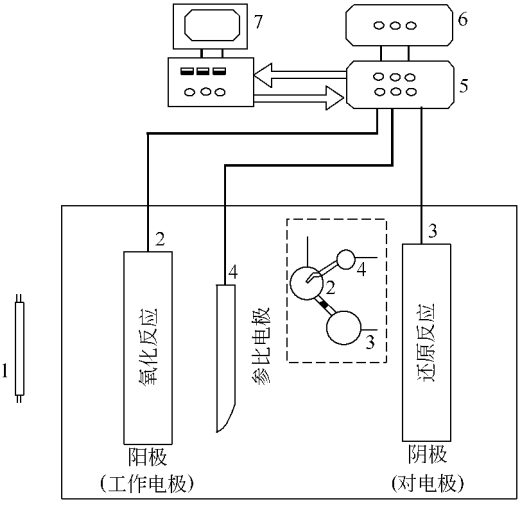


图 9-5　EIS 实验装置图

1—**紫外灯**；2—**工作电极**；3—**对电极**；4—**参比电极**；
5—**恒电位仪**；6—**锁相放大器**；7—**计算机**

首先，TiO_2 表面受光照射产生光生电子空穴对

$$TiO_2 + h\nu \Leftrightarrow (TiO_2 - h) + (TiO_2 - e) \tag{9-1a}$$

由于充分搅拌混合，有机物的传质可以忽略，则在表面反应发生前，只考虑有机物的吸附

$$Red_{interface} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} (TiO_2 - Red)_{surface} \tag{9-1b}$$

光生空穴同水分子或氢氧根反应生成羟基自由基

$$OH^- + (TiO_2 - h) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} (TiO_2 - \cdot OH) \tag{9-1c}$$

如果是羟基自由基反应机理，吸附的有机物受 TiO_2 表面上的羟基自由基进攻

$$(TiO_2 - \cdot OH) + (TiO_2 - Red)_{surface} \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\Leftrightarrow}} (TiO_2 - O_x)_{surface} + e \tag{9-1d}$$

如果是空穴氧化机理，则

$$(TiO_2-h)+(TiO_2-Red)_{surface}\underset{k'_{-3}}{\overset{k'_3}{\Leftrightarrow}}(TiO_2-O_x)_{surface}+e \tag{9-1c'}$$

式（9-1b）中，净吸附速率可以表示为

$$\nu_1=k_1(1-\theta)C_A-k_{-1}\theta \tag{9-2}$$

法拉第电流只由式（9-1d）决定，同时，在生成羟基自由基时有 1 个电子储存，而在有机物氧化步骤放出，所以，法拉第电流可以考虑为 2 倍

$$I_F=2e[k_3C_{OH}\theta-k_{-3}(1-\theta)] \tag{9-3}$$

k_3 和 k_{-3} 可以分别表示为

$$k_3=k_0\exp\left(\frac{e\alpha}{kT}E\right) \tag{9-4}$$

$$k_{-3}=k_0\exp\left[-\frac{e(1-\alpha)}{kT}E\right] \tag{9-5}$$

则式（9-3）可以表示为

$$I_F=2ek_0\left\{C_{\cdot OH}\theta\exp\left(\frac{e\alpha}{kT}E\right)-(1-\theta)\cdot\exp\left[-\frac{e(1-\alpha)}{kT}E\right]\right\} \tag{9-6}$$

如果是空穴氧化机理，法拉第电流为

$$I'_F=2ek_0\left\{\theta\exp\left(\frac{e\alpha}{kT}E\right)-(1-\theta)\cdot\exp\left[-\frac{e(1-\alpha)}{kT}E\right]\right\} \tag{9-6'}$$

式（9-6′）只是式（9-6）的一个特例，因此，EIS 的模型建立以式（9-6）为基础。详细的推导过程见文献［3］。最后得到的光电催化的 EIS 表达式为

$$Z_{EIS}=R_s+\cfrac{1}{j\omega C_{dl}+\cfrac{1}{\cfrac{I_0^E}{\theta(1-\theta)}R_t}} \tag{9-7}$$
$$R_t+\frac{}{F\Gamma_{max}j\omega+F(k_1C_A+k_{-1})}$$

五、光电催化反应的 RDS

通过式（9-6）可以明确地得到光电催化反应过程的 EIS 平面图（见图 9-6）。从图中可以看到有两个半圆存在。当变化法拉第

电流强度，只有第一个半圆的大小发生变化，则说明第一个半圆对应于电子转移步骤，即表面反应步骤。当只变化有机物的覆盖度，则在 EIS 平面图上只有第二个半圆的大小发生变化，见图 9-7，说明第二个半圆对应于吸附步骤。两个半圆说明有两个 RDS 存在，这两个 RDS 是表面反应步骤和吸附步骤。

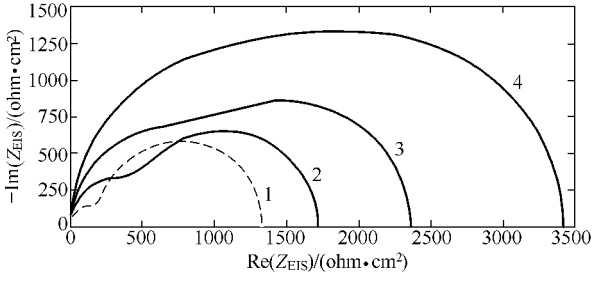


图 9-6　典型的 EIS 平面图（Ⅰ）

$\theta=0.17$，I_0^E **不同**，（$T=298$ K，$C_{\mathrm{dl}}=8.0\times10^{-4}\,\mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$k_1=3\times10^{-6}$ cm，$k_{-1}=1.5\times10^{-9}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$\Gamma_{\max}=1.0\times10^{-8}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$C_{\mathrm{A}}=1.0\times10^{-4}\,\mathrm{mol/L}$，$R_{\mathrm{ads}}=1065$ ohm·cm²，$R_{\mathrm{s}}=5$ ohm·cm²）

1—$I_0=1.0\times10^{-4}\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$；2—$I_0=4.0\times10^{-5}\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$；

3—$I_0=2.0\times10^{-5}\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$；4—$I_0=1.1\times10^{-5}\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$

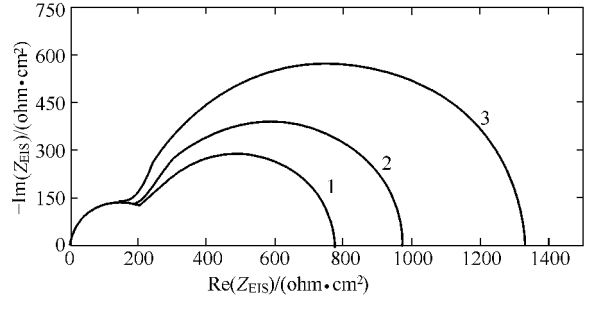


图 9-7　典型的 EIS 平面图（Ⅱ）

$I_0^E=1.0\times10^{-4}\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$\theta$ **不同**，（$T=298$ K，$C_{\mathrm{dl}}=8.0\times10^{-4}\,\mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$k_{-1}=1.5\times10^{-9}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$\Gamma_{\max}=1.0\times10^{-8}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$，$C_{\mathrm{A}}=1.0\times10^{-4}\,\mathrm{mol/L}$，$R_{\mathrm{t}}=257.0$ ohm·cm²，$R_{\mathrm{s}}=5$ ohm·cm²）

1—$\theta=0.35$，$k_1=8.0\times10^{-6}$ cm；2—$\theta=0.25$，$k_1=5.0\times10^{-6}$ cm；3—$\theta=0.17$，$k_1=3.0\times10^{-6}$ cm

另一种情况，当法拉第电流强度较低时，则 EIS 平面图上只有一个半圆，见图 9-8，此种情况说明，当电极表面反应较慢，只有一个 RDS，就是表面反应步骤，而吸附步骤尽管有可能比较慢，但是相对表面反应而言，仍然要快得多，因此不是整个光电催化反应的 RDS。

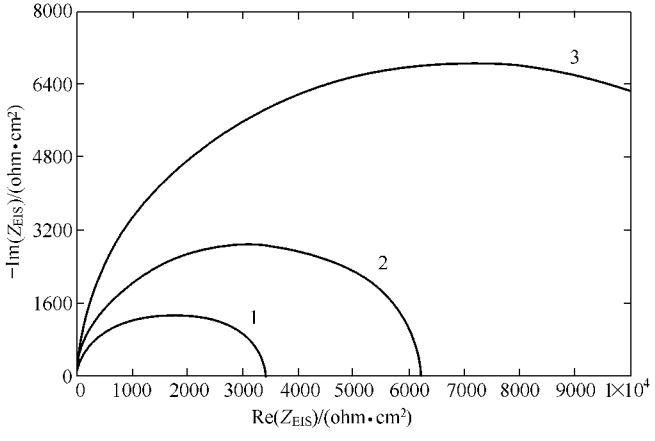


图 9-8　模拟的 EIS 平面图

$\theta=0.17$，I_0^E 不同，（$T=298$ K，$R_{ads}=1065$ ohm·cm²，$C_{dl}=8.0\times10^{-4}$ F·cm⁻²，$k_1=3.0\times10^{-6}$ cm，$k_{-1}=1.5\times10^{-9}$ mol·cm⁻²，$\Gamma_{max}=1.0\times10^{-8}$ mol·cm⁻²，$C_A=1.0\times10^{-4}$ mol/L，$R_s=5$ ohm·cm²）

1—$I_0^E=1.1\times10^{-5}$ A·cm⁻²；

2—$I_0^E=5.0\times10^{-6}$ A·cm⁻²；

3—$I_0^E=2.0\times10^{-6}$ A·cm⁻²

从以上分析可以看出，光电催化反应中，在任何情况下，表面反应步骤总是 RDS，只有在某些条件下，如强烈光照条件或催化剂活性很高，表面反应速率特别快，则表面吸附步骤就变得相对较慢，可能由非速率控制步骤转化为 RDS，这时，就与电子转移步骤共同成为光催化反应的关键步骤。

图 9-9 是 TiO_2 光电催化反应降解 SSA 过程的 EIS 实验图。由

图可知，在 EIS 的平面图上，200mV 以上的偏压，出现两段圆弧，说明有两个 RDS。同时，电压的变化只引起 EIS 平面图上的第一段圆弧（高频区）半径的变化，而第二段圆弧（低频区）的半径不受影响，说明第一段圆弧对应电极表面反应步骤，与理论模型的结果相吻合。

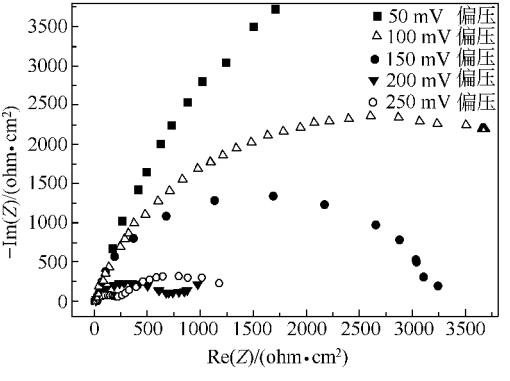


图 9-9　TiO_2 光电催化反应降解有机物过程中的 EIS 平面图

当外加电压为 150mV 时，EIS 平面图上只出现一个半圆或圆弧，见图 9-10，说明在电极表面反应比较慢的情况下，只有一个 RDS，即表面反应步骤。图 9-10 中，两种不同的 TiO_2 的光催化活性不同，H-TiO_2 的活性比 R-TiO_2 的活性要好得多，同时，H-TiO_2 的吸附性能比 R-TiO_2 的吸附性能要差得多。但是，H-TiO_2 对应的圆弧半径要小得多，说明两个 TiO_2 样品 EIS 圆弧半径的差别是受光催化活性而不是吸附行为影响，因此，当 EIS 平面图上只出现一个半圆或圆弧时，则说明只有电极表面反应（电子转移）步骤是光电催化反应的 RDS。

以上的研究结果表明，光电催化反应中，如果想加快或延缓反应速率，则必须从能够改变表面反应速率的途径入手，如对催化剂进行改性以增加电子转移速率。这种情况下，如果想通过增加催化剂的比表面积从而增加有机物的吸附来加快反应速率是行不通的。另一方面，如果 EIS 测量上有两个半圆，则肯定有一个 RDS 为表

面反应步骤，另一个 RDS 为其他步骤，比如为吸附步骤。这时，如果想加快或延缓反应速率，则既可以从能够改变表面反应速率的途径入手，也可以从能够改变另一个 RDS（吸附步骤）速率的途径入手，如可以增加催化剂的比表面积从而增加速率。利用这种针对光电催化过程进行动态研究的 EIS 手段，得到了有关光电催化 RDS 的结论，这些结论似乎也可以推广到光催化悬浮体系中[4]。

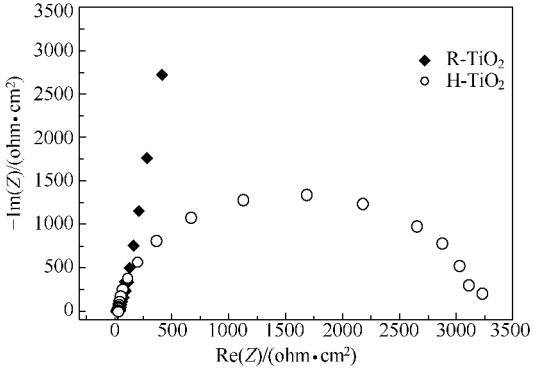


图 9-10　外加电压为 150mV（vs・SCE）时 TiO_2 光电催化降解有机物过程中的 EIS 平面图

参　考　文　献

1　Jing Liqiang et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (4): 615～623

2　曹楚南，张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京：科学出版社，2002，21

3　Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W. Chem Rev, 1995, 95, 69

4　Liu H, Li X Z, Leng Y J, Li W Z. J Phys Chem B, 2003, 107, 8988～8996

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 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和反应动力学分析。第六章主要介绍了 TiO_2 表面光生电子的传输与捕获。第七章主要介绍了 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。