可见光诱导的 TiO_2 界面光化学过程

博士研究生 李祥忠 导师 赵进才

(学位授予单位 中国科学院 化学所, 北京 100080)

环境污染与防治是当前全球普遍关注的重要课题, 环境恶化已成为制约我国可持续发展战略的一个重要环节, 治理污染已刻不容缓, 因此探索和研究经济有效的消除环境污染物的新技术和新方法具有重要的意义和应用前景. TiO_2 半导体光催化由于具有生物降解所无可比拟的速度快、无选择性、降解完全等优点, 又在价廉、无毒、可以长期使用等方面明显优于传统的化学氧化方法, 已成为国内外研究的热点. 本论文主要进行了利用可见光诱导染料(或表面络合物)敏化 TiO_2 降解有机污染物(包括染料污染物和有毒有机小分子污染物)的研究, 为利用可见光或太阳光敏化半导体处理或预处理有毒有机染料污染物提供了理论基础, 主要结果如下:

1 可见光诱导的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 表面光化学行为

当可见光照射 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系时, H_2O_2 很快被分解掉, 且分解过程中有 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成, 有趣的是当有其它有机小分子(水杨酸)存在时, 小分子有机化合物也能被降解. 根据反射紫外光谱与表面光电压谱, 我们发现过氧化氢与 TiO_2 表面相互作用生成表面络合物, 表面络合物在可见光区出现吸收, 而且对可见光有光电响应, 表面络合物能被可见光激发产生激发态表面络合物, 激发态表面络合物与 TiO_2 导带发生电子转移产生导带电子, 导带电子与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基. 该研究进一步加深了对自然环境中过氧化氢的生成与分解以及对环境污染物的降解的理解.

2 氟离子/ TiO_2 的表面光化学过程研究

氟离子与 TiO_2 表面羟基发生交换并络合在 TiO_2 表面, 从而改变了 TiO_2 表面的微环境并影响了染料紫外光光催化降解以及染料可见光敏化光催化降解: 对紫外光光催化反应起加速作用, 而对于可见光染料敏化光催化却相反起抑制作用. 在紫外光光催化过程中, 价带空穴通过表面羟基生成羟基自由基, 当氟离子取代表面羟基后, 减少了表面羟基自由基的生成, 但加快了溶液体相中羟基自由基的生成, 因此加速了 UV 光催化反应速度.

3 可见光诱导的染料敏化 TiO_2 光催化降解有毒有机小分子污染物

选择 4 种占吨染料(玫瑰红、曙红、藻红和罗丹明 B)为敏化剂, 以有毒有机小分子 2,4-二氯苯酚为目标污染物, 研究了可见光照射下染料敏化 TiO_2 光催化对有机小分子污染物的降解, 发现 2,4-二氯苯酚的降解主要有 3 个途径: $\cdot\text{OH}$ 自由基氧化、 $^1\text{O}_2$ 氧化和导带电子直接还原. 且 4 种染料敏化效果依次为: 玫瑰红 $\approx$ 曙红 $>$ 藻红 $>$ 罗丹明 B.