

纳米科学与技术



光催化

[意] C. A. 比尼奥齐 主编
张光晋 贺涛 译



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

光 催 化

[意] C. A. 比尼奥齐 主编

张光晋 贺 涛 译

科 学 出 版 社

北 京

图字: 01-2014-2433 号

内 容 简 介

本书对光催化近年来的进展情况作了较全面的介绍。介绍了用于光电分解水的金属氧化物光阴极, 敏化的纳米结构金属氧化物的光催化产氢, 可见光光电催化分解水的光催化剂的表面纳米结构, 水的光催化氧化反应这一人工光合作用所面临的挑战, 二氧化碳的光催化还原, 以及基于金属氧化物的异相催化剂的设计以便控制化学反应的选择性等光催化领域的热门课题。

本书内容丰富, 应用面广, 可作为高等院校相关专业本科生及研究生的教材及教学参考书, 也可供科研和生产部门有关科学技术人员参考。

Translation from English language edition:

Photocatalysis

by Carlo Alberto Bignozzi

Copyright © 2011 Springer Berlin Heidelberg

Springer Berlin Heidelberg is a part of Springer Science+Business Media All Rights Reserved

图书在版编目(CIP)数据

光催化/(意)比尼奥齐(Bignozzi, C.A.)主编; 张光晋, 贺涛译. —北京: 科学出版社, 2014

(纳米科学与技术/白春礼主编)

书名原文: Photocatalysis

ISBN 978-7-03-040475-6

I. 光… II. ①比… ②张… ③贺… III. 光催化 IV. O644.11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014) 第 080666 号

丛书策划: 杨 震 / 责任编辑: 张淑晓 孙静惠 / 责任校对: 朱光兰
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 5 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2014 年 5 月第一次印刷 印张: 12 1/2

字数: 249 000

定价: 80.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,从而为提高全民科学素养做出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

太阳能是仅有的足以替代化石燃料、可再生且碳中性的能源。将这一能源直接转化为清洁能源是 21 世纪最具挑战的科学问题。本书介绍的太阳能分解水制氢、二氧化碳向有机物的转化等均是很有吸引力的、潜在的将太阳能储存在含能分子中的方便且清洁的方法。

尽管从基础研究的角度而言，在分子水平上实现对自然界光合作用体系的模仿，进而生产太阳燃料是非常吸引人的，但高效的光催化分解水的实现仍然受到低驱动力的限制，以及由于需要多光子耦合的电荷转移而造成的动力学复杂性的限制，这是因为此时需要同时满足水氧化和还原的动力学需求(空穴消耗剂或电子牺牲剂被用于大多数分子级别的电荷分离上)。

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 的研究工作之后，直接使用半导体光电极或纳米粒子成为实现光分解水的替代途径。这要归功于高能电荷载体的获得，使得在固体/电解质界面以可实际应用的量子效率引发所需要的电化学反应成为可能。

研究者广泛研究基于 n 型金属氧化物的光阳极，如 TiO_2 、 WO_3 和 Fe_2O_3 ，这是由于在合适的 pH 下，它们的制备简单，在富氧的水溶液中高度稳定，而且具有较高的光电转换效率。

此外，由于地球温室气体——二氧化碳丰富，发展分子体系和界面，将二氧化碳转化为富能分子对技术与环境而言是个巨大的挑战。故此，本书将介绍含光敏剂单元的光催化剂制备、光敏剂引发光化学单电子转移、催化剂实现二氧化碳的多电子还原。

光催化剂可以在对环境影响最小的前提下实现化学合成。事实上，光化学反应比热反应所需的条件更温和，从而使短而高效的反应路径成为可能，同时使副反应降低到最低程度。

本书介绍的研究工作旨在为太阳能转换应用中存在的一系列问题提供解决办法，包括使用光电化学、光电解或光电合成池，将太阳能储存在化学燃料中，以及通过选择性光氧化将有机物进行转化这一典型光催化过程。

C.A.比尼奥齐
S.卡拉莫里

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第一篇 用于分解水的金属氧化物光阳极	1
1.1 二氧化钛	2
1.1.1 纳米晶态 TiO ₂ 膜	2
1.1.2 有序的 TiO ₂ 纳米管和纳米棒阵列	7
1.1.3 TiO ₂ 掺杂非金属元素	9
1.2 氧化铁	12
1.2.1 p 型掺杂	16
1.2.2 硅掺杂	17
1.3 二元氧化物之外的化合物	19
1.3.1 二元金属氧化物	19
1.3.2 混合金属氧化物	20
1.3.3 氧氮化物	23
1.3.4 钙钛矿型半导体和复合电极	23
参考文献	24
第二篇 敏化的纳米结构金属氧化物的光催化产氢	31
2.1 引言	31
2.2 用于水氧化及产氢的染料敏化光阳极	35
2.3 基于 TiO ₂ 和 TiO ₂ /金属硫化物的高度有序的半导体纳米结构	43
2.3.1 电化学生成二氧化钛纳米管的实验条件	46
2.3.2 纳米管阵列的光电性能	49
2.3.3 利用 VI 族半导体对二氧化钛光电极的修饰	51
2.3.4 二氧化钛基底修饰方法	53
2.3.5 Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ 光电极	54
2.3.6 CdS 和 CdSe/TiO ₂ 光电极	58
2.3.7 CdTe/TiO ₂	63
2.4 基于阳极生长的 WO ₃ 的光电极	65

2.4.1	通过电化学氧化金属钨制备阳极 WO ₃ 膜	65
2.4.2	光电化学	69
	参考文献	74
第三篇	用于可见光分解水的光催化剂的表面纳米结构	77
3.1	引言	77
3.2	光催化分解水中共催化剂的一般作用	79
3.3	光催化剂/共催化剂复合物的制备	80
3.4	混合氧化物纳米粒子作为新型共催化剂	81
3.4.1	使用混合氧化物作为共催化剂的原因	81
3.4.2	Rh ₂₋₃ Cr ₃ O ₃ 共催化剂用于全分解水的独特性能	83
3.4.3	反应体系中的气体对活性的影响	86
3.5	贵金属/铬(核/壳)纳米粒子	87
3.5.1	核/壳结构纳米粒子作为共催化剂最初设计概念	87
3.5.2	制备、表征与功能	88
3.5.3	成功制备核/壳纳米结构的因素	91
3.5.4	提高核粒子的分散可增强贵金属/ Cr ₂ O ₃ (核/壳)体系的活性	92
3.5.5	Cr ₂ O ₃ 修饰金属氧化物核体系的应用	94
3.6	结论与展望	95
	参考文献	95
第四篇	人工光合作用面临的挑战：水在纳米结构界面的氧化	98
4.1	引言	98
4.2	析氧催化剂	100
4.2.1	金属氧化物	100
4.2.2	多金属氧酸盐	105
4.2.3	光驱动多金属氧酸盐催化水氧化	107
4.3	碳纳米管在水分解催化中的潜在应用	110
4.3.1	碳纳米管作为电荷分离二分体中的活性组分	110
4.3.2	碳纳米管应用于水分解	114
4.4	结论与展望	115
	参考文献	116
第五篇	CO₂ 光催化还原：从分子到半导体	125
5.1	引言	125
5.2	金属配合物光催化还原 CO ₂	126

5.2.1 单组分体系	126
5.2.2 多组分体系	130
5.2.3 超分子光催化剂	135
5.3 无机半导体光催化体系	138
5.3.1 原理	138
5.3.2 TiO ₂ 及相关材料	144
5.3.3 其他光催化剂	147
5.3.4 聚金属氧酸盐	149
5.3.5 复合体系	149
5.4 小结	152
参考文献	152
第六篇 设计基于金属氧化物的异相催化剂以控制化学反应的选择性	157
6.1 引言	157
6.2 二氧化钛	158
6.2.1 氧化反应	159
6.2.2 还原反应	164
6.2.3 偶联反应	164
6.3 高分散氧化物	167
6.3.1 钛	167
6.3.2 铬	170
6.3.3 钒	170
6.4 多钨酸盐	171
6.4.1 浸渍多相化	172
6.4.2 溶胶-凝胶多相化	173
6.4.3 离子交换法多相化	175
6.4.4 利用膜的多相化	177
6.4.5 光敏半导体的多相化	177
6.5 结论	178
参考文献	178
索引	184

第一篇 用于分解水的金属氧化物光阳极

J. Augustyński, B. D. Alexander, R. Solarska

摘要 太阳能光催化分解水制氢, 自从 30 年前被发现以来受到了极大的关注。对 TiO_2 光阳极的研究仍然具有很大空间, 本篇对这方面的工作进行了综述。本篇总结了近年来关于 TiO_2 纳米粒子膜以及掺杂非金属元素的 TiO_2 膜和有序的纳米结构 TiO_2 膜, 如纳米管阵列等方面的研究进展。这些研究领域均显示出高度的活性。掺杂 TiO_2 的一个主要目的是将材料的光响应延伸到可见光区。同样, 对 Fe_2O_3 光阳极的研究也有这一目标。在这方面, 硅原子的作用引起了很大的关注以及一些争论。最终, 话题延伸到二元氧化物光阳极材料上, 诸如混合金属氧化物、钙钛矿结构的半导体、金属(氧)氮化物或其复合物等新材料。这类光阳极能提供可剪裁的光学带宽或者可调控的导带或价带能。本篇也介绍了这些领域的近期进展。

关键词 氢能, 氧化铁, 混合金属氧化物, 二氧化钛, 可见光活化

光阳极是指一种与电解质溶液相接触的 n 型半导体电极, 当受到光照射时, 吸收的光子降低了电化学氧化过程的电位, 并提高了反应速率。光阳极可以与一种 p 型光阴极或金属电极组装成电化学池。而后者被用于最初发现的光电化学分解水的光电解池中, 其中产氧的 TiO_2 光阳极与产氢的铂电极组成整个光电化学池^[1]。由于 TiO_2 禁带宽度无论是金红石型($E_g=3\text{eV}$)还是锐钛矿型($E_g=3.2\text{eV}$)均无法对太阳光有效吸收, 大量而深入的研究均在寻找可充分捕获太阳光能的光阳极材料^[2]。早期的研究包括对各种无机半导体的研究, 发现唯一一类可以进行光氧化水同时自身不会被光腐蚀(许多情况下是动力学原因)的化合物是金属氧化物^[3]。本篇将集中讨论两种二组元金属氧化物—— TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 以及一些三组元氧化物。而三氧化钨(WO_3)将在本书的第二篇介绍, 本篇作者在近期的综述中也对 WO_3 给予了介绍^[4]。

选择用于分解水的光阳极材料主要考虑两点: 禁带宽度, 这决定了它对太阳光谱中可见光的敏感度; 能级位置, 这决定了是否可以在施加一个小偏压的情况下进行光解水。事实上, 还没有发现哪种金属氧化物符合图 1.1 所示的标准。

近期另一篇综述^[5]总结了近 130 种无机半导体的基本特性。多数材料为金属氧化物, 还包括一些氮化物、氮氧化物和硫化物。它们作为光催化剂(以颗粒悬浮物的形式)可进行水的光催化分解实验。

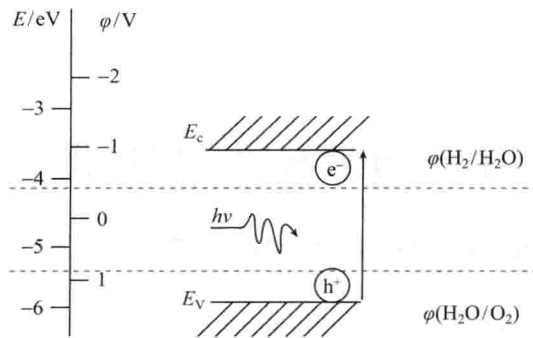


图 1.1 理想半导体的能带结构

1.1 二氧化钛

人们对二氧化钛的持续兴趣主要来源于它可作为光催化剂在环境治理领域中的应用^[6]。它的导带能级足够负,容易还原氧。 O_2/O_2^- 的还原电位在 pH 7 时为 $-0.16V$ (vs NHE)^[7], 而锐钛矿型二氧化钛平带电位为 $-0.5V$ (vs NHE)。近期的一些文献报道了如何构建 TiO_2 膜结构以及掺杂一些非金属元素以提高其捕获光的能力。在一些实验中, 使用掺杂非金属元素的 TiO_2 作为分解水的光阳极材料。

1.1.1 纳米晶态 TiO_2 膜

早期研究者对纳米晶态 TiO_2 膜电极的兴趣来源于它们在染料敏化太阳能电池 (DSSC) 电极中的应用^[8]。这种高度多孔的膜由大量粒径为 $10\sim 15nm$ 的锐钛矿型 TiO_2 纳米粒子组成。尽管锐钛矿型纳米粒子的掺杂水平低, 导电性较差, 但具有 $10\sim 15\mu m$ 厚的 DSSC 仍显示出优异的光电转换性质和高的填充因子^[8]。进一步的研究, 即对纳米晶 TiO_2 电极在近紫外区(波长小于 $400nm$, 对应于 $E_g=3.2eV$)的光电化学特征表征显示出它们对溶液中不同物质具有复杂的光氧化行为^[9-12]。最近 Hartmann 等^[13]的论文, 对比了由预先制备好的 TiO_2 纳米晶体和由溶胶-凝胶法制备然后再高温烧结 ($550^\circ C$) 这两种方法制备的锐钛矿膜电极光电分解水的性能。他们发现, 由溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 膜的光电流比由纳米晶颗粒制备的膜高 10 倍。作者将此归因于后者由于纳米粒子间相互连接不好而造成的导电性较差。虽然该结果与早期报道的一致^[10], 但是作者对结果的解释与锐钛矿膜在光照下具有很高的导电性这一事实不符^[9]。锐钛矿 TiO_2 电极的一个显著特征是它对溶液中作为空穴消耗剂的还原物质具有排他敏感性, 这可以在图 1.2(a) 中所示的光电流-电压 ($I_{ph}-V$) 谱中得以说明。该图的实验以 $0.1mol/L$ NaOH 作为电解液, 纳米粒子 TiO_2 电极作为工作电极。在电解液中添加

0.1mol/L 甲醇后,可观察到水分解。本实验中所用的纳米粒子 TiO_2 膜是由商业化的 P25 颗粒制成的,粒径为 25~30nm,由 75%的锐钛矿相和 20%金红石相组成,它所体现出的光催化活性与纯锐钛矿相相同^[6]。如图 1.2(a)所示,甲醇的光氧化使光解水的光电流增加 15 倍。纳米粒子 TiO_2 电极的 $I_{\text{ph}}-V$ 曲线仍具有急剧上升并迅速达到最大值的特征,并且光电流起始电位明显负移。图 1.2(b)显示了在相同条件下,由溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 膜电极的 $I_{\text{ph}}-V$ 曲线。在后者中,光电流起始电位正移说明电子-空穴的复合很明显,但曲线达到了很高的饱和电流值。对溶胶-凝胶法制备的电极,光电流在向 NaOH 中添加了甲醇后增加了 15%^[10]。扫描电子显微镜 SEM(图 1.3)显示出两种膜均表现出较大的表面积^[14]。但是二者的主要区别在于,与溶胶-凝胶法制备的膜相比^[15],纳米粒子膜由于具有 50%~60%的孔隙率,可以被电解液完全渗透。虽然图 1.2 中所示的两种 TiO_2 膜显示出相似的光氧化甲醇的性能,但纳米粒子膜电极分解水的光电流显著较低。在图 1.2(a)中,纳米粒子 TiO_2 膜的低饱和电流、较慢的 $I_{\text{ph}}-V$ 增长(实线)均说明直到较大的阳极电位下,仍发生强烈的电子-空穴复合。这种行为是因为这种膜中缺少一种常见的空间电荷层^[9]。

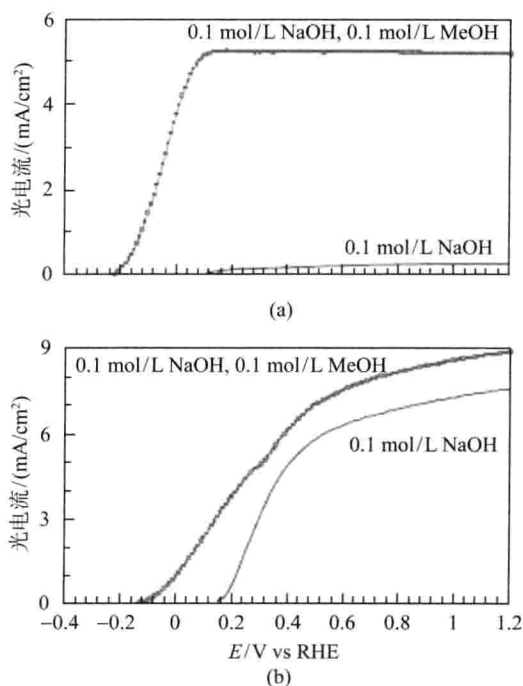


图 1.2 纳米粒子 P25 TiO_2 膜(a)、溶胶-凝胶法制备的锐钛矿相 TiO_2 膜(b)电极的光电流-电压谱,电解液为 0.1mol/L NaOH,光源为 150W 全波长氙灯^[10]

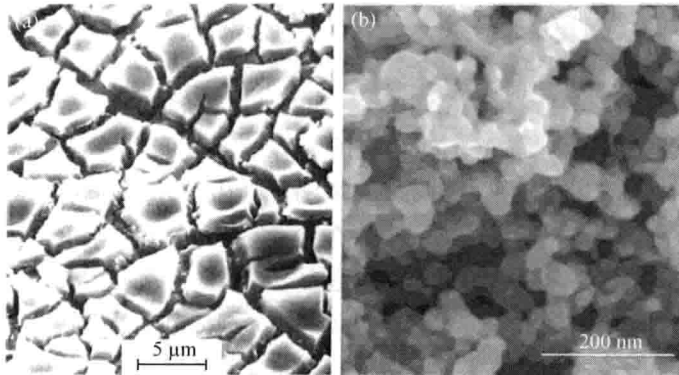


图 1.3 (a) 溶胶-凝胶法制备的表面显示出很多微裂纹的膜的 SEM 图^[14]; (b) 由 P25 纳米粒子组成的 TiO₂ 膜的 SEM 图

对于早期纳米粒子半导体膜的测试结果, 有人认为这是由于其尺寸小, 单个的纳米粒子并不能支持内建的电场所致^[16]。由于电子和空穴向溶液中物质的转移速率不同, 这种膜的电荷分离发生在单个的纳米粒子上^[17]。电荷分离可能不仅受溶液中物质的影响, 还与在半导体表面吸附的反应中间体有关。基于之前提出的机理^[11, 14, 18], 锐钛矿 TiO₂ 对水的光氧化是由 Ti_S-O[•] 自由基的形成而引发的, 而空穴被 Ti_S-OH 端基捕获, 或在碱性溶液中被 Ti_S-O⁻ 捕获, 反应方程如下:



随后, 生成表面过氧化物质 Ti_S-O-O-Ti_S^[14, 18]。而这种被认为可捕获带正电的空穴的表面 Ti_S-O[•] 和 Ti_S-O-O-Ti_S 是光生导带电子的复合中心:



这是造成观察到的纳米粒子锐钛矿膜分解水效率较差的最可能的原因。依赖于入射光强, 后一过程可能在光生电子-空穴直接复合的同时发生。

早期电化学实验发现的表面过氧化中间体的形成^[11, 14, 18], 后来也被 Nakamura 和 Nakato^[19]通过对紫外光照下的纳米粒子锐钛矿膜/碱溶液界面的原位 IR 光谱研究而证实。通过使用多个内部反射 IR 光谱, 作者发现主要在 812nm 处的吸收峰可归属于 Ti-O-O-Ti 的表面过氧化物质的吸收。还需要指出的是, 最近 Cowan 等研究了由粒径约 15nm 的锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子组成的纳晶膜光解水的动力学。通过使用在中等强度激光激发下的瞬态吸收光谱, 他们分析出存在吸收中心在 460nm 左右的长寿命空穴, 这是水氧化过程中最重要的中间体。这些寿命约为 30ms 的长寿命

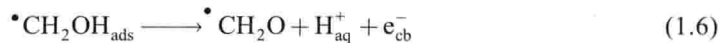
空穴的浓度与光电流随施加电压的增大而增大,直到光电流达到饱和。通过使用 355nm 的光进行闪隙光照, Cowan 等^[20]计算出碱溶液中产氧的量子效率约为 8%。事实上,上述值与早期测得的在酸性溶液中(稳态条件下)分解水的光电转换效率(IPCE)值相当接近^[9]。很明显,无论溶液的 pH 是多少,电子-空穴的复合是其在纳米粒子 TiO₂ 膜光阳极上活性丧失的最主要渠道。

而溶胶-凝胶法制备的致密锐钛矿膜是完全不同的,电子-空穴复合的程度由于施加在空间电荷层中的阳极电位 E 而大大降低。阳极电位使表面电子密度 N_S 随施加电位的增大而减小^[21]:

$$N_S = N_B \exp[-e(E - V_{FB})/kT] \quad (1.4)$$

其中, N_B 是半导体内的体电子密度; V_{FB} 是平带电位; e 是元素电荷; k 是 Boltzmann 常量; T 是热力学温度。这解释了图 1.2(b)中溶胶-凝胶锐钛矿 TiO₂ 膜所显示的较大的分解水光电流,这与其达到 80% 的 IPCE 值一致^[15]。

与其较差的光解水活性相比,纳米粒子锐钛矿 TiO₂ 膜在光氧化作为空穴消耗剂的许多有机分子如醇、醛和羧酸时,显示出很大的光电流和较高的 IPCE 值(在低强度单色光照射下测得)^[9, 11]。所有这些有机化合物都快速向锐钛矿表面电子转移,并最终生成 CO₂。而且在多数情况下,反应中间体比起始反应物更容易被氧化。例如,在光氧化甲醇过程中[式(1.5)和式(1.6)]形成的 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 中间体可以向 TiO₂ 导带中注入电子,从而使光电流加倍:



由于 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 具有明显较负的还原电位, $E(\cdot\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}) = -0.97\text{V}^{[11]}$, 比锐钛矿型 TiO₂ 导带能级高 0.8V, 从而产生很强的反应驱动力[式(1.6)], 逆反应(即光生电子对的 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 自由基的还原)几乎很难发生。在光氧化其他许多有机小分子时,情况是一样的。而且由于在 TiO₂ 表面光氧化对 CO₂ 的还原是慢过程,在多数情况下,上述反应均显示出较大的 IPCE 值。向溶液中添加甲酸或甲醇后, 10 μm 厚 P25 纳米粒子 TiO₂ 膜在 0.1mol/L 高氯酸中的光响应如图 1.4 所示。在短波范围内, 对应于光氧化两个有机分子的 IPCE 值超过 140%, 而在光解水中, 这一值下降到 10%。但是需要指出的是, 在 0.1mol/L 甲酸存在下, IPCE 值已经较高, 它随甲醇浓度由 0.1mol/L 增加到 3mol/L 而迅速增大(图 1.4)。这一行为可解释为: 当甲醇吸附在 TiO₂ 表面时, 首先是直接的空穴传递, 然后是电子向导带注入, 从而使光电流倍增^[11]。基于和频光谱 SFG 对甲醇和水在锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子表面的竞争吸附的原位观察^[22], 在甲醇浓度为 0.15mol/L 时, 对应于化学吸附的甲氧基 Ti_s-OCH₃ 下降到检测限以下。

这说明随溶液中甲醇浓度的减小, 间接的光氧化途径的贡献增加:

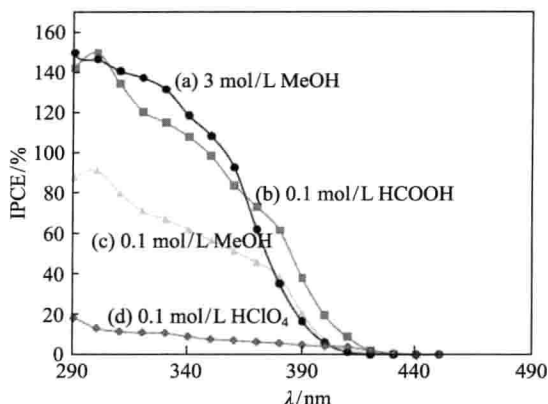
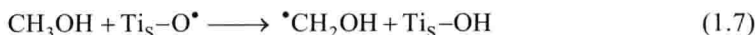


图 1.4 10 μm 厚 P25 纳米粒子 TiO_2 膜在 0.1mol/L 高氯酸中的光响应谱(d)和添加 3mol/L MeOH(a), 0.1mol/L HCOOH(b)和 0.1mol/L MeOH(c)之后的光响应谱^[9, 11]

然而在 0.1mol/L 甲醇溶液中, 仍能观察到较大的 IPCE, 反应(1.7)仍远比从 Ti_5-O^* 转化为氧的传统反应途径快。图 1.4 为照射溶液-电极界面而测得的 IPCE 与入射光波长的关系图。由图可以看出, 纳米粒子锐钛矿膜照射到的部分发生电荷复合。事实上, 膜上产生被电子阻碍的光生空穴的光照部分越大, 观察到的光电流产率越小。但是, 在背面与载流子收集的同时产生的小欧姆损耗是异乎寻常的。这在图 1.5 所示的光电流-电压谱中可以明显地看出, 该光谱是由 45 μm 厚的纳米粒子 TiO_2 膜在 0.1mol/L 甲酸溶液中光照溶液-电极界面而采集到的^[12]。本实验中采用的 300nm 光的穿透深度在 30nm 左右^[9], 相当于 0.1%的膜厚。尽管在背面大量的光被吸收, 光电流仍然迅速增大, 在阳极电位仅为 0.3V 时就达到最大值, 对应的 IPCE 达到 115%。这一结果说明除了少量的电子-空穴复合, 在膜的未被光照部分只有很低的电阻损耗。在这种不连续的导电性较差的纳米粒子 TiO_2 膜中, 这一结果很明显地排除了光导性是导致有效电子转移的原因。

制备图 1.2(a)、图 1.4 和图 1.5 中所使用的纳米粒子 TiO_2 膜包括高温 (450 $^\circ\text{C}$) 热处理生成部分烧结的纳米粒子[图 1.3(b)], 从而建立粒子间的导电性^[9, 10]。然而在水中分散的 P25 纳米粒子通过电泳沉积制备的 TiO_2 膜, 仅简单地在室温下干燥, 即具有很大的 IPCE 响应, 其光谱形状与图 1.4 所示的烧结膜相同^[9]。事实上, 如果没有热处理, TiO_2 纳米粒子间仅靠范德华力相互作用, 由于粒子间存在的大量接触位点可以消耗自由载流子, 因而可能显示出较大的电阻。所有这些结果都与将纳米晶 TiO_2 膜较差的光解水活性归因于纳米粒子基底导电性不足的假设形成鲜明的

对比^[13]。

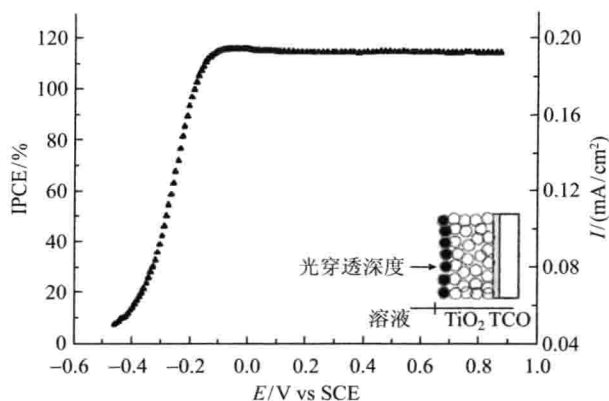


图 1.5 45 μm 厚的纳米粒子 TiO_2 膜在 0.1mol/L HClO_4 /0.1mol/L HCOOH 溶液中, 使用 300nm 单色光($700\text{mW}/\text{cm}^2$)从膜/溶液界面光照测得的光电流-电压谱。插入图代表 TiO_2 膜中发生电子注入的光照部分(灰色)^[12]

为了解释为什么导电性较差的锐钛矿纳米粒子网络,在染料敏化太阳能电池^[16]或在空穴消耗剂存在下直接光照,却能显示出优异的光电流-电压特征,有人提出,膜在其光电流产生的初始阶段(光电流达到稳态前),经历了一个自掺杂^[9]过程。这种光充电效应延伸到整个厚度,从而使锐钛矿价带电子浓度大大增加,同时导电性增大。重要的是,纳米粒子膜的特性使这种自掺杂成为可能, TiO_2 纳米粒子可以形成互穿网络以及含电解液的孔洞,这些相界面生成大的接触面。这使得在锐钛矿纳米粒子中过量的载流子浓度可简单地通过调节 Helmholtz 层电解液中的阳离子覆盖度而补偿^[9]。后面这种情况与致密的 TiO_2 膜是完全不同的,对致密膜的过量负电补偿在向质子或碱金属阳离子固相注入电子的同时发生。

包括在 Helmholtz 层阳离子的平衡吸收对过量电荷进行补偿的上述机理,需要由相对较小的(几十纳米)纳米粒子组成具有较大表面积体积比的多孔 TiO_2 膜。但是,更大的表面积也可以增加电子-空穴在表面和连接位点复合的机会。这解释了为什么锐钛矿 TiO_2 纳米粒子膜的光电流效率受溶液中空穴消耗剂的影响较大。快速且“不可逆”的光阳极反应,不生成中间体或消耗光生电子的产物,一般可产生较大的光电转换效率。光氧化有机小分子属于这种情况,特别是当有机小分子的浓度足够大时,有利于直接空穴转移^[11]。与之相反,对于初始空穴的转移生成容易被还原的物种的光阳极反应,例如光氧化水、光氧化氢醌以及碘离子^[9],其 IPCE 值比较低。

1.1.2 有序的 TiO_2 纳米管和纳米棒阵列

为了提高 TiO_2 光电极的捕获光能力及促进电荷分离,许多研究者致力于构建