

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所
博士后研究工作报告

光致界面过程研究中的新材料与新技术
——表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪
在光催化、光电转换领域的应用

曹亚安

工作完成日期 1998年9月 — 2000年7月

报告提交日期 2000年7月

中国科学院感光化学研究所（北京）

2000年7月

分类号 _____

密级 _____

UDC _____

编号 _____

中国科学院感光化学研究所

博士后研究工作报告

光致界面过程研究中的新材料与新技术

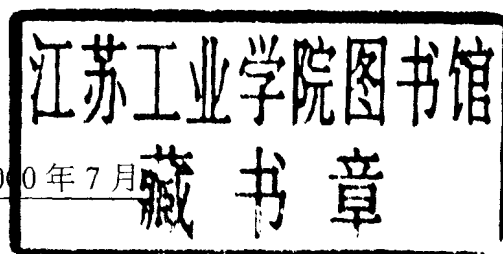
——表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪

在光催化、光电转换领域的应用

曹亚安

工作完成日期 1998年9月 — 2000年7月

报告提交日期 2000年7月



中国科学院感光化学研究所（北京）

2000年7月

光致界面过程研究中的新材料与新技术
——表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪
在光催化、光电转换领域的应用

Novel Materials and Techniques in the Study of Light
Induced Interface Process
——Application of Surface Photovoltage Spectroscopy and
Photoelectrochemical Analytical Instrument
in Photocatalysis and Photo-electric Conversion

博 士 后 姓 名	曹亚安
流动站（一级学科）名称	中科院感光化学研究所 化学
专 业（二级学科）名称	物理化学
研究工作起始时间	1998年9月10日
研究工作期满时间	2000年7月10日

中科院感光化学所

2000年7月

摘 要

纳米材料与体相材料相比, 具有独特的光电化学性质, 在太阳能电池和光催化处理污水等研究领域具有广泛的应用前景。

纳米薄膜功能材料作为一种新的量子固体材料, 其表面、界面性质是决定光电特性的重要因素之一, 研究这些性质能够为研制、开发高活性催化剂, 实现高效率、快速响应太阳能电池提供理论依据。

本工作主要利用自制的表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪, 采用其场诱导表面光电压谱, 表面光电流作用谱, 多电位阶跃光电流-时间作用谱等特殊功能, 结合 XPS 和 FTIR 等测试技术, 对薄膜的光催化, 光电转换研究了。1. 研究了 TiO_2 纳米粒子膜、 Sn^{4+} 离子掺杂的 TiO_2 纳米颗粒膜 ($\text{TiO}_2\text{-Sn}$) 和 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米粒子复合膜催化剂的表面性质对光催化活性的影响以及光催化反应的降解机理。2. 研究了 PECT-EB/ TiO_2 /ITO (聚苯胺~PECT-E)、(PECT-EB/n-Si (100)、TPP/n-Si (100) (四甲基卟啉~TPP) 和 α -4T/n-Si (100) 四聚噻吩~ α -4T) 薄膜电极的界面性质和光电转换机理。

主要研究内容包括以下两部分:

一、光催化部分:

采用 TiCl_4 水解法, 在酸碱条件下, 制备了两种不同性质的 TiO_2 纳米粒子膜催化剂。采用 PECVD 方法制备了 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ 纳米粒子膜和 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米粒子复合膜催化剂。采用 AFM 测定了以上催化剂表面形貌和颗粒度。用 XRD 光谱测定了其晶体结构、纳米晶粒径。用 SEM 测定其膜厚度。用 EFSPS、XPS 和 IR 综合测试分析了以上膜催化剂的禁带宽度、表面态和定域态性质、表面物种的性质。并 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ 和 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 复合膜催化剂进行了光催化降解苯酚的实验, 测定其光催化活性(降解率、K、 $T_{1/2}$ 、比光催化活性)。分析讨论了膜催化剂的表面粗糙度、表面态能级、表面物种的性质和掺杂能级对光催化活性的影响以及 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米粒子复合膜催化剂光催化活性提高的机理。

结果表明: 酸性条件制备的 TiO_2 纳米粒子膜催化剂光催化活性高于碱性, 原因在于碱性制备 TiO_2 膜表面化学吸附的 CO_2 含量高, 使其光催化活性降低。 $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ 膜催化剂比同法制备的纯 TiO_2 膜光催化活性高, 原因在于 Sn^{4+} 离子的掺入, $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ 膜催化剂相对 TiO_2 膜表面粒度减小, 粗糙度增大, 有利于比表面积增加, 表面化学吸附的 CO_2 含量减少, Sn^{4+} 定域态能级的增

加，使其光催化活性提高。尤其是 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 纳米粒子复合膜催化剂的光催化活性与同法制备的纯 TiO_2 膜相比，第一小时的降解率提高了六倍，这是由于 $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ 界面“自建场”存在，有利于光生载流子分离，表面 TiO_2 、 SnO_2 粒子同时参加催化反应这两个因素同时作用的结果。

二、光电转换部分：

采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 薄膜。采用浸泡和涂膜法制备了 PECT-EB/ TiO_2 /ITO、PECT-EB/n-Si(100)、TPP/n-Si(100) 和 α -4T/n-Si(100) 表面修饰薄膜电极。采用自制的表面光电压谱仪测定了薄膜电极的表面能级结构，用自制的光谱电化学分析仪原位测定了薄膜电极+5mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1mol/L KCl 光电池体系的光电转换特性。

结果表明：

1. TiO_2 /ITO+5mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1mol/L KCl 光电池体系，不同电位和不同光照，体系产生阴极光电流，在-0.1V 电位和 350 nm 光照，阴极光电流最大，主要源于 TiO_2 带隙和表面态的贡献。瞬态的阴极光电流尖峰和阳极光电流尖峰表明该光电池体系稳定性较差。PECT-EB/ TiO_2 /ITO 与 TiO_2 /ITO 电极相比，体系中阴极电位为 0.0V 时 470nm 的光照阴极光电流最大，表明阴极光电流主要源于 PECT-EB 的贡献。照光挡光瞬间没有阴极光电流尖峰，表明该体系比 TiO_2 /ITO 光电池体系稳态性好，可见光利用率高，体现出潜在的应用价值。

2. n-Si(100)+5mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1mol/L KCl 和 PECT-EB/n-Si(100)+5mmol/L $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.1mol/L KCl 光电池体系，在正电位和光照的条件下，都产生阳极光电流，而且随阳极电位的升高而增加。阳极瞬态光电流和稳态光电流的大小决定于电极本身的性质。两光电池体系相比，PECT-EB/n-Si(100)的阳极稳态光电流大于 n-Si(100) 10 倍以上，而且基本上没有瞬态光电流，表现出光电转换效率高，稳定性好，可见光利用率高等优点。另外，不同修饰材料，显示出不同性质的阳极光电流特性，所以寻找与基底材料性质相适应的修饰材料是提高光电转换效率关键。

关键词：光催化；二氧化钛纳米粒子膜；光电转换；聚苯胺表面修饰；n-型硅片(100)；表面光电压谱；瞬态光电流-时间谱

Abstract

In this report, we summarize our research on photocatalytic and photoelectric conversion properties of nanostructured film materials, by home-built surface photovoltage spectroscopy and photoelectrochemical analyzer, combined with other characterization means such as XPS, FTIR etc. This report consists of two parts: the first part includes our research on the surface properties of TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Sn}^{4+}$ ($\text{TiO}_2\text{-Sn}$), $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanostructured film photocatalysts, and discussion on how surface properties affect activities of these photocatalysts; the second part includes our photoelectrochemical research on four kinds of nanocomposite film electrodes: polyaniline(PECT-EB) / TiO_2 , PECT-EB/n-Si (100), tetramethylphorphyrin (TPP) / n-Si (100) and $\alpha\text{-4T/n-Si}$ (100).

In the first part, we prepared TiO_2 nanoparticulate film with different surface acid-base properties by hydrolysis of TiCl_4 . We prepared TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sn}$, $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ nanostructured film catalysts by the PECVD method. We studied the surface morphology of the films by AFM. We determined the crystalline structure and particle size of the films by XRD. We measured the film thickness by SEM. We studied the surface properties, such as surface species, surface electronic states of the films by EFSPS, XPS, IR etc. We measured the photocatalytic ability of the films by degradation of phenol. Then, we discussed how surface properties affect the photocatalytic activity of TiO_2 film photocatalysts, and why $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite film shows the enhanced photocatalytic activity. Our conclusions are listed below. TiO_2 film prepared in acidic medium showed higher activity than that prepared in basic medium because the latter adsorbed more carbonate that blocked the surface active sites. $\text{TiO}_2\text{-Sn}$ film showed higher activity than TiO_2 film because the former had higher surface roughness and lower CO_2 adsorbed. Besides that Sn^{4+} doping introduced local electronic states in the bandgap of TiO_2 that facilitated the charge separation of photogenerated carriers. The $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ film showed 6-fold activity as that of TiO_2 film, because the built-in electric field at the $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ interface facilitated the charge separation of photogenerated carriers, as well as both of the components were exposed to surface and participated into the reaction.

In the second part, we prepared two kinds of film electrodes, denoted as PECT-EB /ITO, PECT-EB /n-Si, TPP /n-Si, α -4T /n-Si, and studied their energy level structure by home-built surface photovoltage spectroscopy, studied their photoelectrochemical characteristics by home-built photoelectrochemistry analyzer. Our conclusions are listed below:

1. We comparatively studied the photoelectrochemical characteristics of TiO₂/ITO and PECT-EB/TiO₂/ITO electrodes in 5 mmol/L K₄[Fe(CN)₆] and 0.1 mol/L KCl solution. TiO₂/ITO had the highest anodic photocurrent at -0.1 V, 350 nm illumination, which was contributed by band-band and surface state electronic transition. It showed sharp peak of anodic and cathodic photocurrent in transient photocurrent spectra, which indicated the photoelectrode had weak stability. When TiO₂ electrode was sensitized by PECT-EB, the composite electrode showed the highest photocurrent at 0 V and 470 nm illumination, which was contributed by PECT-EB. The composite electrode didn't show sharp peak in the transient photocurrent spectra, which indicated the good stability of the composite photoelectrode. The composite electrode can exploit the visible light, shows a potential application in solar cell.

2. We comparatively studied the photoelectrochemical properties of n-Si, PECT-EB/n-Si, TPP/n-Si, and α -4T/n-Si in 5 mmol/L K₄[Fe(CN)₆] + 0.1 mol/L KCl solution. All the electrodes showed cathodic current under illumination positive bias. The PECT-EB/n-Si electrode hadn't transient photocurrent, showed the highest stability. It showed ten-fold photocurrent as higher as that of n-Si electrode. That different sensitizer produced various photoelectrochemical characteristics, indicated that to develop suitable sensitizer was the key problem to promote photo-to-electric conversion efficiency.

Keywords Photocatalysis, TiO₂ nanoparticulate film, photo-electric conversion, Polyaniline surface modification, n-Si, Surface photovoltage spectrum, Instantaneous photocurrent-time spectrum

目 录

第一章 纳米材料光电化学研究概述	1
§ 1.1 纳米材料的研究	1
1.1.1 纳米材料的结构和分类	1
1.1.2 无机纳米材料的制备	2
1.1.3 纳米材料的特性	2
§ 1.2 TiO ₂ 光催化降解水中污染物的研究	3
1.2.1 TiO ₂ 纳米粒子催化剂	3
1.2.2 TiO ₂ 纳米粒子的表面修饰	4
1.2.3 TiO ₂ 光催化机理	5
§ 1.3 纳米材料光电转换特性—在光电化学太阳能电池中的应用	9
1.3.1 光电化学太阳能电池研究进展	9
1.3.2 纳米薄膜半导体电极	10
1.3.3 纳米薄膜半导体材料/溶液界面结构	10
1.3.4 敏化的纳米薄膜半导体电极—PEC 结构	13
1.3.5 PEC 工作原理	14
§ 1.4 表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪在光电化学中的应用	16
1.4.1 表面光电压基本原理	16
1.4.2 亚带隙相关的表面光电压响应	17
1.4.3 外加电场对表面光电压响应的影响	18
1.4.4 光谱电化学分析仪的工作原理	18
1.4.5 表面光电压谱仪和光谱电化学分析仪在光电化学中的应用	19
§ 1.5 本报告的研究目的和研究内容	19
参考文献	20
第二章 TiO ₂ 纳米粒子膜光催化降解水中污染物的研究	23
§ 2.1 TiO ₂ 纳米粒子膜催化剂的制备	23
2.1.1 试剂与仪器	23
2.1.2 TiCl ₄ 水解法	24
2.1.3 等离子体化学气相沉积法	24
2.1.4 物性表征	25
§ 2.2 TiO ₂ 纳米粒子膜光催化反应	25
2.2.1 光催化反应	25
2.2.2 分析测定方法	26
§ 2.3 TiO ₂ 纳米粒子膜的表面性质对光催化活性影响	27
2.3.1 TiO ₂ 纳米粒子膜表面微结构	27
2.3.2 TiO ₂ 纳米粒子膜光催化活性和机理分析	31
§ 2.4 Sn ⁴⁺ 掺杂的 TiO ₂ 纳米颗粒膜对光催化活性的影响	32
2.4.1 TiO ₂ -Sn 纳米粒子膜的表面微结构	32
2.4.2 TiO ₂ -Sn 膜光催化降解苯酚的结果	35
§ 2.5 TiO ₂ /SnO ₂ 纳米粒子复合膜光催化活性的研究	36

2.5.1 膜催化剂的表面微结构.....	36
2.5.2 膜催化剂的光催化活性.....	38
§ 2.6 结论.....	39
参考文献.....	39
第三章 表面修饰 TiO ₂ 和 n-Si (100)薄膜电极的光电化学特性.....	41
§ 3.1 薄膜电极的制备及表征.....	41
3.1.1 薄膜电极的制备.....	41
3.1.2 物性测试.....	42
§ 3.2 PECT-EB TiO ₂ 纳米薄膜电极性质的研究.....	43
3.2.1 PECT-EB 分子光谱性质和能级结构.....	43
3.2.2 TiO ₂ 纳米薄膜电极 SPS 谱.....	45
§ 3.3 TiO ₂ /ITO 纳米薄膜电极光电化学特性.....	46
3.3.1 TiO ₂ /ITO 电极的伏安特性.....	46
3.3.2 TiO ₂ /ITO 电极的光电流作用谱.....	47
3.3.3 TiO ₂ /ITO 电极的瞬态光电流特性.....	48
§ 3.4 PECT-EB/TiO ₂ /ITO 纳米薄膜电极光电化学特性.....	51
3.4.1 PECT-EB/TiO ₂ /ITO 薄膜电极的伏安特性.....	51
3.4.2 PECT-EB/TiO ₂ /ITO 薄膜电极的光电流作用谱.....	52
3.4.3 PECT-EB/TiO ₂ /ITO 薄膜电极的瞬态光电流特性.....	52
3.4.4 PECT-EB/TiO ₂ /ITO 薄膜电极的光电流产生机理.....	53
§ 3.5 PECT-EB/n-Si (100)薄膜电极光电化学特性.....	54
3.5.1 n-Si (100)和 PECT-EB/n-Si (100)薄膜电极的光电流作用谱.....	54
3.5.2 n-Si (100)和 PECT-EB/n-Si (100)薄膜电极的瞬态光电流特性.....	56
3.5.3 几种表面修饰 n-Si (100)薄膜电极的瞬态光电流特性.....	59
§ 3.6 结论.....	60
参考文献.....	60
致谢.....	62
博士后期间发表的论文和重要科研成果.....	63
个人简历.....	65

第一章 纳米材料光电化学研究概述

21 世纪将是光子科学的时代, 而纳米科学与光子科学相结合将是本世纪科学发展的重点¹。以纳米半导体技术为背景, 有关光子与电子耦合行为及其诱导的化学、物理和生物过程将成为学术界和产业界十分关注的研究领域, 并将在宇航、电子、冶金、化学、生物和医学领域展示出广泛的应用前景。

§ 1.1 纳米材料的研究

纳米材料是 80 年代中期发展起来的具有全新结构的材料, 并将成为未来信息科学、能源科学、生命科学发展的重要物质基础。对它的研究已经受到了各国科学家极大的重视。世界各国都投入大量资金和人力进行这项研究。我国许多大学及科研机构也对纳米材料、复合纳米材料的光催化、光电化学等进行了广泛的研究, 并已经取得了很有意义的研究成果。

1.1.1 纳米材料的结构和分类

图 1.1 纳米材料按结构形态可分成四类²⁻⁴, (a) 零维纳米体, (b) 一维纳米体, 层模式层片状结构, (c) 二维纳米体, 即所谓的量子线⁵, (d) 三维纳米体。而就纳米粒而言, 根据其组成结构又分成两类, 一类是以 Birringer⁶ 等报导的以纳米金属材料为代表的紧密结构的纳米材料, 它的特点为全部结构是晶粒和晶界两种结构组成, 所有的结构基元大小都为纳米尺寸。另一类为溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法制备的低密度无规薄膜结构的纳米材料, 形象地称为纳米海绵态

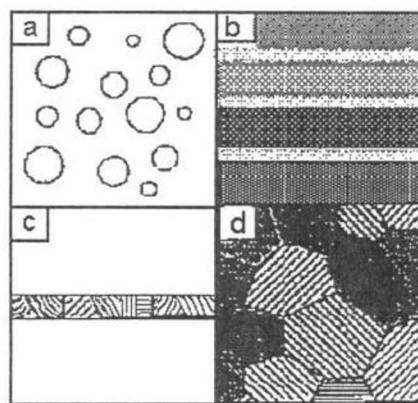


Fig.1.1 Classification of nanomaterials by structure (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3-dimensional structure.

(nanosponge), 它的结构特点为密度低, 全部结构由纳米和纳米空洞 (void) 组成, 有时还有纳米骨架结构和比纳米粒更小的亚稳原子簇组成, 它是一个巨大的无规薄膜结构, 其中分布着错综复杂的通道和孔洞结构。

1.1.2 无机纳米材料的制备

纳米材料的制备在当前材料科学研究中占据极为重要的地位,新的材料制备工艺和过程的研究对控制纳米材料的微观结构和性能具有重要的影响。纳米材料的制备方法有很多种,但总体上可分为物理方法和化学方法⁷⁻⁸,制备的关键是控制微粒的大小和获取较窄的粒径分布⁹⁻¹⁰。物理方法包括蒸发冷凝法、物理粉碎法、机械合金法。化学方法包括气相沉积法、沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法、溶剂蒸发法及微乳液法。对化学工作者来说,对制备粒子纯度高、分散性好、粒径分布窄的溶胶凝胶法、水解法情有独衷¹¹⁻¹³。另外,纳米材料的制备中还包括纳米薄膜材料的制备,其中包括有纳米薄膜的低能团簇束沉积¹⁴、物理气相沉积¹⁵、电化学沉积¹⁶等。制备纳米材料的化学方法和物理方法相比,化学方法在微粒或薄膜的表面控制和粒度及粒度分布的控制方面具有一定的优越性。目前为止,利用化学方法已经能够制备均匀分散的纳米粒子,能够很好地控制微粒生长的大小和形状,甚至可以实现纳米微粒的自组装¹⁷⁻¹⁸。

1.1.3 纳米材料的特性

1. 小尺寸效应

当纳米粒子的尺寸进入纳米量级,与传导电子的 de Broglie 波长相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,材料的磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性能及熔点等性质与体相材料相比发生了很大的变化,这就是纳米粒子的小尺寸效应¹⁹。纳米材料的小尺寸效应为科学研究开拓了新领域,例如,纳米粒子的熔点可远低于块状本体,此特性为粉末冶金工业提供了新工艺;利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质,通过改变颗粒尺寸,控制吸收边的位移,制造吸收特定频宽的纳米材料,用于电磁波屏蔽等。

2. 表面与界面效应

表面与界面效应是指纳米材料的表面及界面原子与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大所引起材料性质上的变化。随着粒径的减小,纳米粒子表面原子数迅速增加²⁰。材料的表面能及表面结合能也随着纳米粒子粒径的减小而迅速增大,这主要是由于粒径越小,处于表面的原子数越多,而纳米粒子表面原子的晶场环境和结合能与内部原子不同,表面原子周围缺少相邻的原子,形成许多悬空键,易与其它原子相结合,具有很大的化学活性。

3. 量子尺寸效应

当半导体材料的粒径进入纳米量级时,电子和空穴被限制在一个尺寸很小的势阱中,将导致能级的量子化分布。费米能级附近的电子能级由连续

能级变为分立能级的现象称为量子尺寸效应²¹⁻²²。纳米粒子的量子尺寸效应表现在光学吸收光谱上的就是其吸收特性从没有结构的宽谱带过渡到具有结构的分立谱带。

而 Brus²³⁻²⁴ 提出了 e 在半径为 R 的球形箱内, h 则处于球心上的激子模型, 可用下列方程式来计算激子最低激发态时的能量 E*

$$E^* = E(R = \infty) + 0.5h^2\pi^2R^{-2}(m_e^{-1} + m_h^{-1}) - 1.8e^2\varepsilon^{-1}R^{-1} \quad (2)$$

其中 $E_g(R=\infty)$ 为块体的带隙能, m_e 和 m_h 分别为电子和空穴的有效质量, ε 为该物质的介电常数, 式中第二项为量子限域能 (蓝移), 而第三项为 e-h 对的库仑作用能 (红移)。由 (2) 式可看出, 随粒子半径的减少, 其吸收光谱发生蓝移。

§1.2 TiO₂ 光催化降解水中污染物的研究

水是人类赖以生存的自然资源之一。随着现代化大工业的发展和人类活动的急剧增加, 各种工业废水排向天然水体, 引起了天然水体中有机、无机物质的增加, 污染了生态环境, 直接危及人类的的生活和健康和社会经济的发展。解决天然水质污染问题已成为人类最重要的研究课题之一。

1972 年, Fujishima 和 Honda 首次报道了在 TiO₂ 半导体单晶电极上水的光解反应²⁵, 奠定了多相半导体光催化的基础, 标志着金属氧化物光催化剂一个新时代的开始。随着纳米技术的飞速发展, 给这一学科又带来了新的发展机遇。纳米粒子半导体催化剂显示出了许多独特的光化学、光物理特性, 应用于光催化降解水中有机、无机污染物质, 会有更大的发展前途。

实验证明, TiO₂ 作为一种宽带半导体, 光催化活性高, 具有良好的化学稳定性及耐光腐蚀性, 是比较理想的光催化剂, 几乎可以氧化所有的有机基团, 而且至今尚未发现 TiO₂ 对人类有危害作用。因此, 它是最受重视的光催化剂之一。

1.2.1 TiO₂ 纳米粒子催化剂

当催化剂的晶粒尺寸进入纳米量级(小于 10nm), 纳米粒子晶格中电荷载流子出现量子尺寸效应, 结果导致禁带宽度增加, 带边“蓝移”, 产生较大的氧化还原势能; 从而增加了电荷转移的速率, 所以使用 TiO₂ 纳米粒子催化剂可以增加光转化率, 提高催化剂的活性。

近年来, 有关 TiO₂ 纳米粒子催化剂的研究已有许多报道²⁶⁻²⁸。Iis Sopyan,

Akira Fujishima 等人²⁹⁻³⁰制备的 TiO_2 纳米粒子膜催化剂光催化降解水中 CH_3COOH 的量子产率结果超过 P_{25} 。L. J. Alemany 等人²⁸报道了 TiO_2 表面修饰 SiO_2 的膜催化剂对苯酚的降解率接近 P_{25} 。 TiO_2 膜厚度与光催化活性的关系也有报道³¹。K. Vinodgopal, Idriss Bedja, Prashanpv. Kamat 等人^{26,27}在 TiO_2 和 TiO_2 复合膜催化剂研制和光-电催化降解有机物方面作了大量的研究,得到了许多有意义的结果。

1.2.2 TiO_2 纳米粒子的表面修饰

对于光催化降解水有机,无机污染物的研究,其中主要研究领域之一是提高太阳光利用率及催化剂光催化活性。 TiO_2 是一个稳定的禁带大的催化剂($E_g=3.2\text{eV}$)只有被紫外光照射才有活性,而太阳光紫外区光强小于整个太阳光光强的 10%。半导体催化剂表面的修饰,这种局限性能够被打破,其益处有三个:(1)由增加电荷分离而阻止复合从而提高光催化过程的效率;(2)增加波长吸收范围(如:宽带半导体能用可见光激发);(3)改变选择性和特殊产物的产率。

1. 催化剂表面负载金属

催化剂表面负载金属,光催化活性可以提高,这个现象首先在 Pt/TiO_2 光催化分解 H_2O 的实验中被观察到³²⁻³⁵。当光照射到催化剂表面,光生电子转移到金属粒子上,从而阻止了光生电子-空穴的复合,而光生空穴扩散到催化剂表面,氧化有机物。

当金属粒子于催化剂接触时,两种材料 Fermi 能级的一致,引起电子从催化剂流到金属粒子;在催化剂内,电子密度的减少导致了催化剂表面羟基酸化,影响表面的光催化过程。

催化剂表面的金属粒子的数量与催化效率有关,优化催化剂表面金属粒子数量条件可更好地提高催化剂活性³⁴。

2. 复合半导体催化剂

复合半导体光催化剂对于增加光催化过程效率是一种有意义的方法,因为它增加了电荷分离,而且扩展了光激发的能量范围³⁶。图 1.2 为 TiO_2/CdS 复合催化剂光激发过程,这种复合催化剂电子转移的方式直接显示了 CdS 和 TiO_2 粒子表面的相互作用

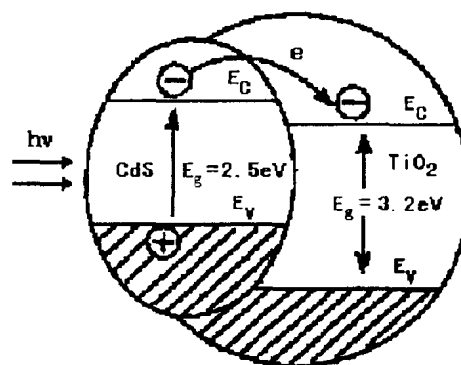


图 1.2. TiO_2/CdS 复合催化剂光激发过程

用³⁷。根据它的能带模型, TiO₂的光能量足以激发 CdS 光生电子的带带跃迁, CdS 的光生空穴保留在它的价带而光生电子转移到 TiO₂ 的导带, 光生电子转移增加了电荷的分离和光催化过程的效率; 分离的光生电子, 空穴能自由地在表面运动被反应物接受增加它的量子产率. 这个实验结果表明能级搭配的复合催化剂通过电荷分离能有效的提高光催化效率。

3. 金属离子的掺杂

为了增进 TiO₂ 粒子界面电荷转移, 掺杂能增加电子陷阱, 减小光生载流子复合, TiO₂ 催化剂的性质能够被改善. Karakitsou 报告了高价正离子掺杂比 Ti(IV) 增进光催化反应³⁸。而 Mu 等人³⁹认为掺杂三价和五价正离子实际上不利于 TiO₂ 的光催化活性提高。Choi 等人⁴⁰最近在 TiO₂ 纳米粒子中进行选择性掺杂的结果表明, 比没有掺杂对应物具有更好的光催化活性. 他们在 TiO₂ 纳米粒子中掺杂了 21 个不同金属离子并对三氯甲烷进行光催化氧化反应, 结论是: 在 TiO₂ 晶体中掺入 0.5% 离子: Fe(III), Mo(V), Ru(III), Os(III), Re(V), V(IV) 和 Rh(III) 能够增进光催化活性。

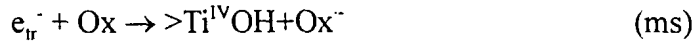
掺杂的 TiO₂ 机理还不能很好理解, 主要的问题: (1) 掺杂的金属离子主要是存在表面, 还是在晶格中, (2) 掺杂对 TiO₂ 的表面带弯有什么影响, (3) 掺杂金属离子是否影响光生电子-空穴的复合, (4) 掺杂对动力学的方面起到什么作用。 这些问题需要进一步研究。

1.2.3 TiO₂ 光催化机理

1. 基本特性和特定时间⁴¹

在 TiO₂ 催化剂的光催化反应过程中, 各种反应步骤及特定时间:

主要过程	特定时间
光生载流子的生成	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h\nu_{\text{b}}^+ + e_{\text{cb}}^-$	(fs)
载流子捕获	
$h_{\text{vb}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+$	(10ns)
$e_{\text{cb}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^{\cdot(*)}$	浅陷阱(100ps, 动力学平衡)
$e_{\text{cb}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{III}}$	深陷阱(10ns, 不可逆)
载流子复合	
$e_{\text{cb}}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	(100ns)
$h_{\text{vb}}^+ + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	(10ns)
界面电荷转移	
$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot\}^- + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^+$	(100ns)



$>TiOH$ 为 TiO_2 表面羟基, e_{cb}^- 为导带电子, e_{ir}^- 为陷在导带电子; h_{vb}^+ 是价带空穴; Red 是电子给体(还原剂); Ox 是电子受体(氧化剂); $\{>Ti^{IV}OH\}^+$ 是陷在表面的价带空穴(表面羟基自由基); 而 $\{>Ti^{III}OH\}$ 是陷在表面的导带电子。等式(*)的动态平衡表示一种在导带下较浅的可逆的导带电子阱, 被陷在阱中的电子在室温下能跃迁回到导带。

图 1.3 是光电化学机理主要步骤的动力学。在最初的 10 纳秒中, 复合过程主要由 $>Ti(III)$ 参与。10 纳秒后, 价带空穴以长寿命的 $>TiOH^+$ 形式存在。在 100 纳秒时间范围内, 可通过与导带电子的复合或物质的氧化重新形成 $>TiOH$ 。

按照图 1.3 说明的机理, 对于界面电荷转移整体的量子效率取决于两个关键过程: (1) 一种光生载流子复合和光生载流子被陷住的竞争(ps 到 ns); (2) 被陷住光生载流子复合和界面电荷转移之间的竞争(微秒到毫秒)。对于稳定态光解作用来说, 或者是延长光生电荷载流子复合的时间, 或者是增加界面电子转移速率都能导致较高量子效率。

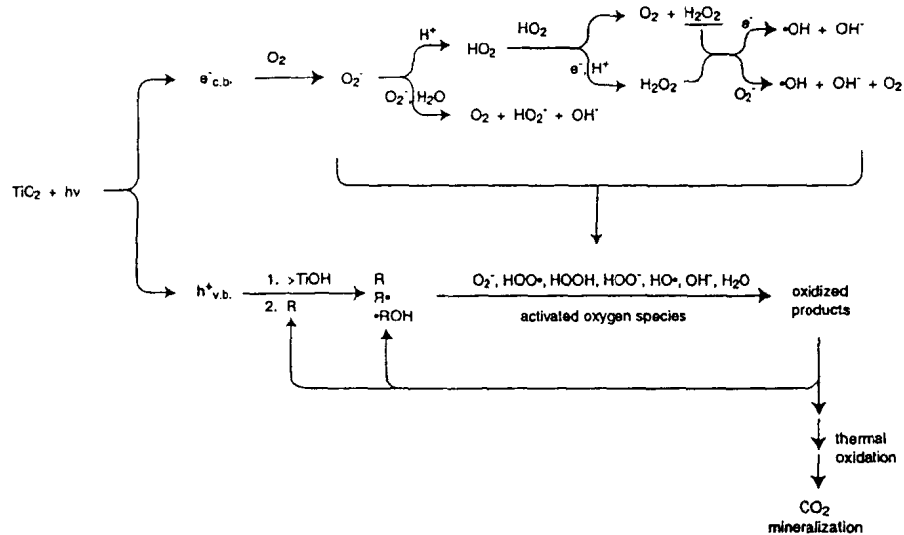
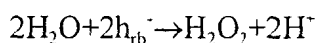
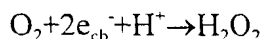


图 1.3.光电化学机理主要步骤

在这个机理中, 我们假设反应物不能直接接受空穴转移, 而是通过表面羟基自由基 $\{>TiOH\}^+$, 也可以说是被陷住的空穴, 发生氧化, 空穴转移给反应物。实际上, 光催化反应中, 氧化反应存在两种过程: (1) 表面羟基自由基(陷在粒子表面的空穴)间接氧化; (2) 通过价带空穴直接氧化。

2. TiO₂ 光催化氧化机理及苯酚解离过程

在 TiO₂ 催化剂光催化降解有机物实验中, O₂ 作为电子的受体, 被还原形成 H₂O₂. 电子转移到 O₂ 是决定反应速率主要步骤⁴². 而 TiO₂ 表面羟基的形成, 是由于光生空穴和表面吸附 H₂O、氢氧化物或 >TiOH 反应产生的, 这些过程被总结在图 2.5. H₂O₂ 作为直接的电子受体或者作为直接羟基自由基(OH·)源, 对有机和无机电子给体的降解也有贡献. 然而 H₂O₂ 的形成是通过在水溶液中两个不同的路径, 如下:



光生电子与 O₂ 结合后形成 O₂⁻; O₂⁻ 能和 H₂O 反应生成 O₂, HO₂⁻ 和 OH⁻. 而且 O₂⁻ 可在酸性条件下将 H₂O 氧化成 HO₂ 直到 H₂O₂; H₂O₂ 在 e⁻ 和 O₂⁻ 作用下生成 HO·、HO⁻ 和 O₂. 对于 h_{vb}⁺ 则被还原剂(一般指水或被降解物)或表面羟基(>TiOH)所接受, 生成 R, R· 或 ROH 等高羟基化合物, 这些化合物又被上述反应生成的 OH, OH⁻, O₂⁻ 或 H₂O 在强氧化剂作用下氧化, 再逐步脱氢形成各种中间产物, 最后均可分解成 CO₂.

E. Pelizzetti 等人对 TiO₂ 光催化氧化苯酚研究中对解离过程及中间产物的分析, 提出了以下机理:

水溶液中的苯酚首先被化学吸附在 TiO₂ 的表面, 取代 >Ti^{IV}OH 表面的 OH, 光照后, 光生 e_{cb}⁻ 以表面 Ti^{III}(e_{cr}⁻) 的形式, 被吸附的 O₂ 分子俘获产生 O₂⁻; 然后在酸性介质中生成 HO₂; 而光生 h_{vb}⁺ 以表面晶格 Ti^{IV}-O-Ti^{IV}(h_{cr}⁺) 形式直接氧化化学吸附的苯氧基生成苯氧自由基; 或者氧化表面 TiOH 产生化学吸附 OH.

C. Richard 和 P. Boule⁴³ 研究了苯酚光催化降解过程中, 提出 TiO₂ 导带的光生电子(e⁻)被 O₂ 接受形成 O₂⁻, 而 H₂O 被 TiO₂ 价带的光生空穴(h⁺)氧化形成羟基自由基(OH·). 羟基自由基(OH·)在苯酚的转化中是主要的氧化物, 而且苯酚也可以直接被空穴(h⁺)氧化.

3. 光催化反应动力学理论⁴⁴

对大多数有机分子而言, 尽管不能排除 OH·均相氧化的可能性, 但它对整个光催化反应的贡献是有限的, 因而以表面作用为主. 有机物在催化剂表面被氧化, 要经过扩散、吸附、表面反应以及脱附等步骤. 对悬浮相光催化氧化, 颗粒之间的距离在微米级, 此时扩散速度比表面化学过程的速度大得多, 不存在传质的影响. 对采用 TiO₂ 膜的固定相光催化反应, 传质的影响便变得突出, 扩散过程可能成为速度控制步骤.

在扩散作用的影响可以忽略不计时, 如果反应物的吸附和产物的解吸都进行的非常快, 使得反应的每一瞬间都建立了解吸和吸附的平衡, 则多相光催化的总反应速度只由表面反应所决定。反应速度 r 为:

$$r = k\theta_A\theta_{OH}$$

式中 k 为表面反应速度常数, θ_A 为有机分子 A 在 TiO_2 表面的覆盖度, θ_{OH} 为 TiO_2 表面的 OH 覆盖度。在一个具体的条件恒定的体系中, θ_{OH} 可以认为不变, 故

$$r = k\theta_A$$

假定产物吸附很弱, 则 θ_A 可由 Langmuir 公式求得, 上式变为:

$$r = \frac{kK_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

即

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_A} \cdot \frac{1}{C_A} + \frac{1}{k}$$

上式即为 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程。表明 $1/r$ 与 $1/C_A$ 之间服从直线关系, 式中 K_A 为 A 在 TiO_2 表面的吸附平衡常数。 C_A 代表 A 的浓度。由上式可知:

(a) 当 A 的浓度很低时, $K_A C_A \ll 1$, 则

$$r \approx kK_A C_A$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kK_A t = k_1 t$$

此时表现为一级反应, $\ln C_{A0}/C_A \sim t$ 为直线关系。上式中 $k_1 = kK_A$, 为表观一级反应速率常数。

(b) 当 A 的浓度很高时, A 在催化剂表面的吸附达饱和状态, $\theta_A \approx 1$, 此时式*即为

$$r = k$$

$$C_A = C_{A0} - k_0 t$$

表现为零级反应动力学规律, 反应的速率与有机物浓度无关, 上式中 k_0 称为表观零级反应速率常数。

(c) 如果浓度适中, 则速率由式*表示, 反应级数介于 0~1 之间。

所以, L-H 方程意味着随反应物浓度的增加, 光催化氧化反应的级数将由一级经过分数级下降为零级。