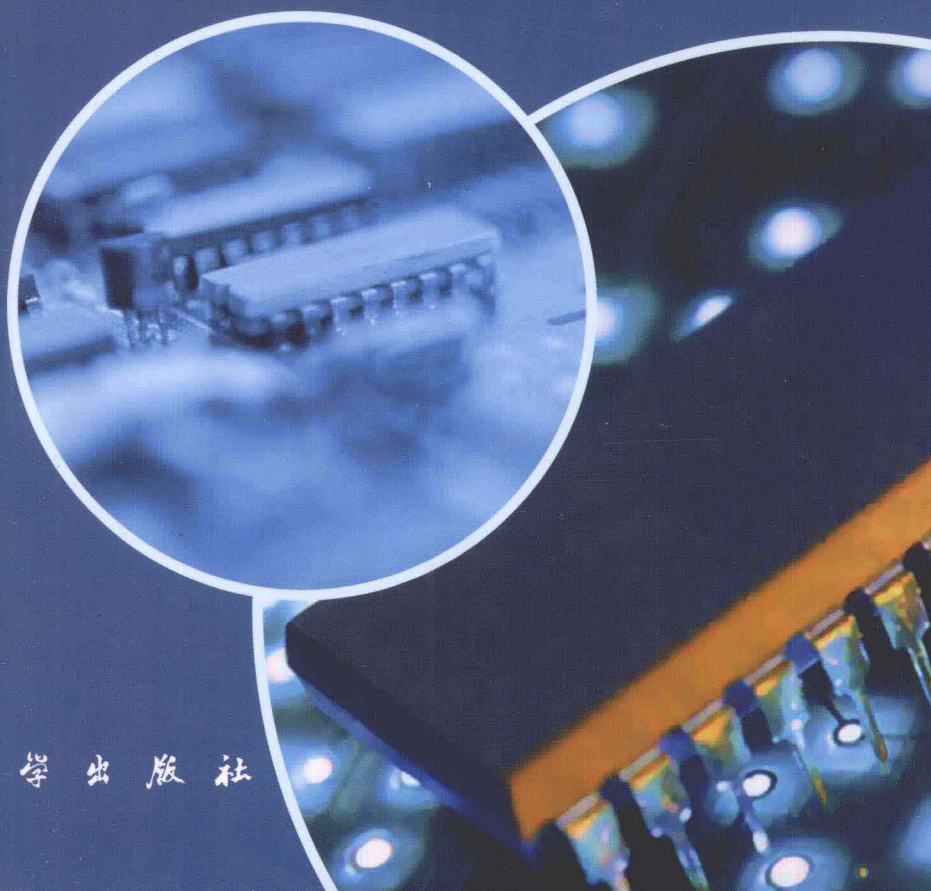


半导体异相光催化： 热动力学机制研究和实验论证

刘保顺 赵修建 著



科学出版社

半导体异相光催化： 热动力学机制研究和实验论证

刘保顺 赵修建 著

科学出版社

北 京



内 容 简 介

本书系统论述了半导体异相光催化的热动力学机制并讨论了相关实验,内容涉及光催化的研究进展、热力学和功效应、数学物理分析和实验论证。从宏观热力学角度出发,论述了光催化中光生载流子功效应及与光催化效应的关联,并通过掺杂、调节光强和双光束诱导等实验进行了论证。综合分析光催化物理化学过程,建立了动力学模型,讨论了半导体颗粒和纳米管的光催化动力学,分析了缺陷和光催化反应器对光催化活性的影响。本书重视物理客观规律,并力求用通俗的语言简述物理化学理论和实验方法。

本书可作为半导体光电化学、半导体电化学和半导体光催化等领域的研究生教材和相关研究领域科技人员的参考读物。

图书在版编目(CIP)数据

半导体异相光催化:热动力学机制研究和实验论证/刘保顺,赵修建著.
—北京:科学出版社,2013.10

ISBN 978-7-03-038900-8

I. 光… II. ①刘… ②赵… III. ①半导体-光催化 IV. ①O47

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013) 第 245931 号

责任编辑:张海娜/责任校对:鲁素
责任印制:张倩/封面设计:蓝正设计

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>

骏杰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 10 月第 一 版 开本: B5(720 × 1000)

2013 年 10 月第一次印刷 印张: 12 1/2

字数: 240 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

半导体异相光催化是从 20 世纪 70 年代逐渐发展起来的,是半导体光电化学的主要分支,属于物理、化学和材料的交叉学科,几十年来,受到了世界范围内科学研究工作者的广泛关注。半导体异相光催化的研究目的在于有效地利用太阳光进行污染物处理,由于可有效节约能源,是一种环保的环境污染净化措施,因而具备潜在的广泛应用前景。当前,这种技术已经应用于水污染和气体污染的净化。由于半导体异相光催化技术属于深度氧化技术,因而可以将有机污染物深度分解为 CO_2 和 H_2O 而无害化,与其他技术相比,具有无可比拟的优势。特别是近年来,半导体异相光催化技术已经逐渐与光催化产氢和光诱导超亲水性结合起来,形成了新的应用和研究领域,也形成了一些产品。

半导体异相光催化涉及半导体载流子的产生、复合、传输和界面电荷迁移等过程,因为这些过程相互关联影响,所以半导体异相光催化是一个复杂的物理化学过程,对其热动力学展开研究存在难度。实际上从半导体异相光催化技术发展伊始,对其的热动力学分析就一直在进行着,无论是最初的 L-H 动力学模型还是 Salvador 教授提出的 D-I(直接-间接)动力学模型,无论从理论分析还是实验应用的角度看,都存在一定的局限性,现在对半导体光催化的动力学进行深度拓展依然必要。相对于光催化动力学,光催化热力学的分析看似简单,被普遍接受的是羟基氧化热力学机制和空穴直接氧化热力学机制,但到现在为止,人们也不知道这些热力学机制驱动力 (ΔG) 的大小。新的实验事实的出现,也表明光催化热力学似乎不受羟基氧化和空穴氧化的控制,而是受到电子扩散迁移等的控制。对半导体异相光催化热动力学机制展开研究分析,对于指导光催化实验非常重要。

本书主要是作者多年来在半导体异相光催化热动力学方面的研究成果,内容安排如下:第 1 章主要概述了半导体异相光催化的基本作用原理、材料、应用和研究现状;第 2 章讨论与半导体异相光催化密切相关的半导体物理基础,包括载流子产生、复合和输运等;第 3 章详细分析了半导体异相光催化发生所依赖的热力学基础,指出了光电导和光催化效率之间的关系,并从实验的角度进行了论证;第 4 章分析了掺杂、光照强度和双光束诱导等对光催化功效应的影响;第 5 章从数学物理角度分析了纳米颗粒和 TiO_2 纳米管阵列的光催化动力学,讨论了浓度、光强、载流子扩散和材料结构形貌等因素对光催化活性的影响;第 6 章从数学物理角度分析了缺陷和反应器结构对光催化动力学的影响;最后一章讨论了开路/短路、外加偏压和异质结的光催化过程。

本书是在作者多年研究成果的基础上形成的。在撰写本书过程中，作者对以前的研究成果进行重新梳理、分析和归纳，以期尽量能够客观地向读者展示光催化的核心机制和最新研究。本书从最初构思，到最后书稿完成，总共花了近三年时间。由于同时开展教学和科研工作，书稿大部分是在夜深人静时完成的，编写过程十分辛苦。希望本书内容有助于光催化研究人员（特别是学生）工作的开展。特别感谢妻子文利平博士在本书编写过程中所做的细致工作。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 半导体光催化作用原理	2
1.2 光催化动力学过程	5
1.3 光催化剂的种类	9
1.3.1 具有 d^0 电子构形阳离子的氧化物光催化剂	9
1.3.2 影响 d^0 金属氧化物的光催化活性的因素	13
1.4 光催化过程的第一原理研究	14
1.5 光催化剂的应用	17
1.5.1 有机污染物的处理	17
1.5.2 无机污染物的处理	17
1.5.3 太阳能转化和利用	18
1.6 光催化研究现状	18
1.6.1 掺杂	18
1.6.2 材料表面改性	19
1.6.3 应用外部条件来控制 TiO_2 的形成和光催化过程	19
1.6.4 使用异质结形态的光催化剂	20
1.6.5 使用染料敏化的可见光诱导方式	20
1.6.6 使用其他光催化剂利用可见光	21
1.6.7 TiO_2 纳米结构材料	21
1.7 TiO_2 薄膜的制备方法简介	22
1.7.1 溶液法	22
1.7.2 溅射法	22
1.7.3 磁控溅射法制备自洁净玻璃的应用前景	23
参考文献	23
第 2 章 半导体物理基础	32
2.1 半导体中载流子的平衡浓度	32
2.2 半导体光吸收的特征	36
2.3 非平衡载流子和复合过程	42
2.4 输运现象	46

第 3 章 异相光催化的热动力学基础和论证	50
3.1 理论描述	51
3.1.1 Gibbs 自由能变化和能量损失	51
3.1.2 带隙、温度、载流子扩散长度和光强对 ΔG 的影响	53
3.1.3 表面复合和界面迁移对 ΔG 的影响	55
3.2 利用光催化过程中 ΔG 评价光催化过程	55
3.3 TiO_2 薄膜光电导的测量及其与 $ F_n - F_p $ 的关系	60
3.3.1 本征和无电离的情形	62
3.3.2 n 型半导体	62
3.3.3 p 型半导体	63
3.4 光电导和光催化效率之间的关系	63
3.4.1 实验描述和相关数据表征	63
3.4.2 Raman 表征	64
3.4.3 XPS 分析	66
3.4.4 UV-vis 分析	66
3.4.5 PL 光谱分析	67
3.4.6 光电导和暗电导的测试表征	69
3.4.7 光催化活性表征	71
3.5 分析和讨论	72
3.6 小结	76
参考文献	76
第 4 章 光生载流子的功效应与光催化效果的关系及双光束诱导光催化	79
4.1 N 掺杂 TiO_2 的结构和光催化效应研究	79
4.1.1 实验部分	79
4.1.2 实验结果	79
4.1.3 分析和讨论	84
4.2 V 掺杂 TiO_2 的结构和光催化效应研究	85
4.2.1 实验部分	85
4.2.2 实验结果	85
4.2.3 分析和讨论	88
4.3 光学强度的变化与光催化性能的关系	89
4.3.1 实验部分	89
4.3.2 实验结果	89
4.4 TiO_2 双光子吸收	92
4.4.1 实验部分	93

4.4.2 实验结果	93
4.5 双光束诱导光催化过程	96
4.5.1 实验部分	97
4.5.2 实验结果	97
4.6 双光束诱导在气相光催化中的应用	103
4.6.1 实验部分	103
4.6.2 实验结果	103
4.7 小结	104
参考文献	104
第 5 章 半导体光催化动力学的数学物理研究	107
5.1 纳米 TiO_2 颗粒的光催化动力学模型	107
5.1.1 半导体中光生载流子的输运过程	108
5.1.2 表面复合和界面迁移	110
5.1.3 表面载流子连续性条件	113
5.1.4 分析和讨论	114
5.1.5 小结	117
5.2 TiO_2 纳米管阵列的光催化动力学模型	119
5.2.1 理论模型	120
5.2.2 表面复合和空穴界面迁移	122
5.2.3 分析和讨论	125
5.2.4 小结	131
参考文献	132
第 6 章 光催化动力学分析——缺陷和反应器参数的影响	136
6.1 缺陷对光催化动力学的影响	136
6.1.1 理论模型描述	137
6.1.2 光生空穴在表面上的产生	137
6.1.3 表面复合和界面迁移	138
6.1.4 表面处连续性条件和量子效率	140
6.1.5 分析和讨论	140
6.1.6 小结	143
6.2 圆柱形反应器的异相光催化动力学分析	144
6.2.1 光催化反应器中的光学传输	145
6.2.2 间接迁移模式	148
6.2.3 特征强吸附的情形	149
6.2.4 分析和讨论	150

6.2.5 小结	154
参考文献	156
第 7 章 开路/短路、外加偏压和构建微宏观异质结的光催化过程	159
7.1 TiO_2 开路/短路情形下光催化过程	159
7.2 外加偏压对光催化的影响	163
7.2.1 分析和讨论	163
7.2.2 小结	169
7.3 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 复合半导体微观异质结的光催化	169
7.3.1 实验部分	170
7.3.2 实验结果	170
7.3.3 分析和讨论	176
7.3.4 光生载流子的迁移过程	177
7.3.5 小结	179
7.4 TiO_2/WO_3 叠层薄膜的光催化过程	179
7.4.1 实验部分	179
7.4.2 分析和讨论	181
7.4.3 XPS 分析	183
7.4.4 小结	187
参考文献	187

第1章 绪 论

20 世纪 70 年代,日本学者 Honda 和 Fujishima 首先采用单晶 TiO_2 光电极在偏压条件实现了水的光解^[1],成功制备了 H_2 和 O_2 。这就是著名的 Honda-Fujishima 效应,其意义在于开创了一种可行的产生 H_2 的方法,为制备绿色清洁能源提供了有效手段。20 世纪 70 年代爆发了全球石油危机,以 TiO_2 等为代表的宽带半导体光解水制备 H_2 的技术受到了全球科学家的广泛关注,直到现在仍然是全世界的研究热点。随后,又发现受光辐照的 TiO_2 材料不但可分解水,同时也可用来降解有机污染物质,能将大部分有毒有机物质深度氧化而最终无害化处理。因此, Honda-Fujishima 效应的发现标志着半导体多相催化新时代的开始,从全新意义上预示了 TiO_2 等光催化材料在能源和环境领域的广阔应用前景。

相比其他环境净化处理技术,异相光催化有望直接利用太阳光来降解消除污染物质,不需要消耗额外人造能源,是一种名副其实的绿色环保技术,引起了世界各国政府和科学家的极大兴趣。 TiO_2 等常见宽带半导体氧化物材料也成为真正意义上的生态环境材料。由于“后工业时代”环境污染的加剧和无害化处理的需求,以 TiO_2 为主的光催化技术已成为人们极其关注的一个研究方向,每年都有大量相关论文发表,并有多项专利注册。半导体异相光催化涉及光生载流子的产生、复合、漂移、扩散和界面迁移等多个方面的物理化学过程,是一个关联材料、化学和物理的全新跨学科领域,涉及很多科学问题。因此,以 TiO_2 为代表的宽带半导体材料的光催化技术及其体现的特殊物理化学性质,将在今后很长一段时间内是国内外的研究热点。

常规 TiO_2 光催化剂的开发研究一直以粉末光催化剂为主^[2-6],受其他因素制约,其活性难以提高。近年来,随着纳米科技的发展,形如介孔材料^[7-9]、纳米线^[10]、纳米管^[11] 和其他分级结构形态的 TiO_2 光催化的研究也活跃起来。由于纳米尺度光催化材料一般具备较高的表面积和表面能,因而其光催化性能也较好。目前纳米超结构光催化材料的研究已逐渐成为光催化研究重点。虽然人们希望通过微结构调控等手段来获得高活性光催化剂,但 TiO_2 等光催化剂的光催化性能受到材料本身、热力学和动力学方面因素的限制,其机制研究也至关重要,可为光催化研究提供理论指导。目前,人们发明了多种方法来制备 TiO_2 基和其他类型的光催化剂^[12-14],这为光催化技术的实际应用和理论研究奠定了材料基础。另外制备方法不同也导致材料结构上的差别,因而直接影响其光催化性能,选择一种合适简单的

方法合成光催化材料也比较重要。

虽然在实际应用中 TiO_2 粉体的光催化活性较高,但工程化应用须对粉体材料进行负载来防止纳米颗粒二次污染。负载粉体光催化剂被广泛应用于污水和空气净化处理^[15,16]。光催化薄膜表面积和负载量小,其活性低于粉末催化剂,但由于其具备可见光高透明性和光诱导超亲水性等特点,可用来制备自洁净防雾玻璃等生态建筑材料,实现家居舒适化,也受到相当重视^[13,17-27]。总体说来,宽带半导体异相光催化技术正逐步从科学研究转向工程应用,是人们关注的前沿热点课题,本章将对半导体光催化原理和研究现状作简单介绍。

1.1 半导体光催化作用原理

一般认为异相光催化始于半导体光吸收产生的电子-空穴对。如光子能量不超过半导体带隙很多倍时,电子-空穴对的光产生过程是单光子过程,即吸收一个光子产生一对电子-空穴,其量子效率为 1。如图 1.1(a) 所示,半导体如未同外界进行电荷交换,半导体内处于平带状态,这是最为简单的假设情形。但处于实际环境中的半导体,同表面吸附物质有电荷交换而导致能带弯曲。通常对于 n 型半导体,由于平衡状态下电子的重新分配而导致能带向上弯曲,如图 1.1(b) 所示(由于形成氧缺位,大部分应用于光催化的氧化物半导体属于 n 型;同时,鉴于自补偿效应,大部分氧化物难于制备 p 型材料)。位于 TiO_2 的导带(CB)和价带(VB)中的电子和空穴,在能带弯曲而产生内建电场的作用下,可有效地分离,延长它们的寿命,进而可引起光催化现象。

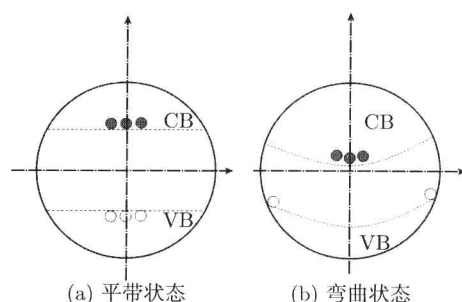


图 1.1 半导体中能带平带状态和弯曲状态示意图

如图 1.2 所示,仅有光生电子和光生空穴的产生并不能导致光催化效应的发生,光生电子和空穴输运到光催化剂表面的后续过程俘获(捕获),是光催化反应中一个至关重要的动力学过程,可有效延长光生电子和空穴寿命。输运到表面处的光生电子和光生空穴能否触发光催化反应,还取决于相关热力学因素,即半导体的导

带和价带电化学电位要与被催化过程相互匹配。以 TiO_2 为例, 位于价带中的光生空穴具有强氧化能力^[12,28-32], 其标准电化学电位为 3.0V, 比起氯气 (1.36V) 和臭氧 (2.07V), 光生空穴的氧化能力要强得多。大量实验也表明, 光生空穴可直接催化氧化绝大多数有机污染物, 部分可达到深度矿化或者彻底氧化。光生电子电位很小, 大约为 -0.2V(相对于标准氢电位), 因而具有一定的还原能力, 可把一些重金属离子还原。如图 1.3 所示, TiO_2 的导带和价带电位与水的电解电位匹配, 其中既可以发生氧化反应, 同时也可以发生还原反应, 因而可光解水, 这也是目前新能源开发研究中最有前途的方法之一。另外, 在稳态光催化过程中, 由于半导体本身的化学状态在催化前后不发生变化, 因而必须综合考虑光生电子和光生空穴作用。本书认为在任一光催化反应中, 光生电子具备与光生空穴等同的功能, 单独强调空穴或者电子的作用是错误的。

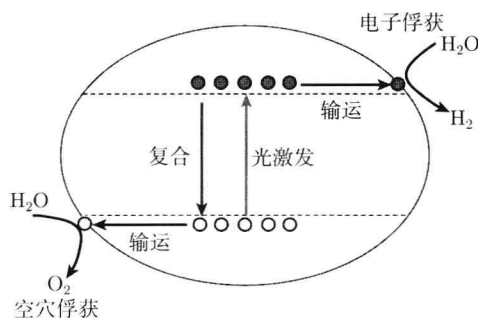


图 1.2 半导体中光生载流子的产生、复合、运输和俘获等过程

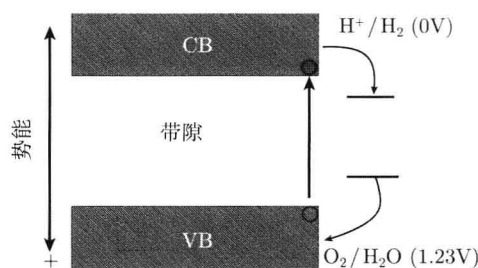


图 1.3 半导体光催化分解水为氢气和氧气的原理示意图

关于光催化反应的具体机制, 广泛接受的是光生空穴先和化学吸附水或表面羟基反应生成氧化能力很强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 来进一步将吸附的有机物分子氧化。至于光生电子, 可和表面上的吸附氧反应生成各种不同活性的氧化物种: O_2^- 和 O_2^{2-} , 既可以直接将有机物种氧化, 也可以先质子化产生过氧化物自由基和羟基自由基, 或者进一步和更多的光生电子反应, 最后生成水。这些后续反应相当复

杂，到目前为止也没有完全研究清楚。光催化的主要过程可描述如下：



图 1.4 所示为若干半导体的平带电位和水的全分解电位的对照图 (pH=0)。

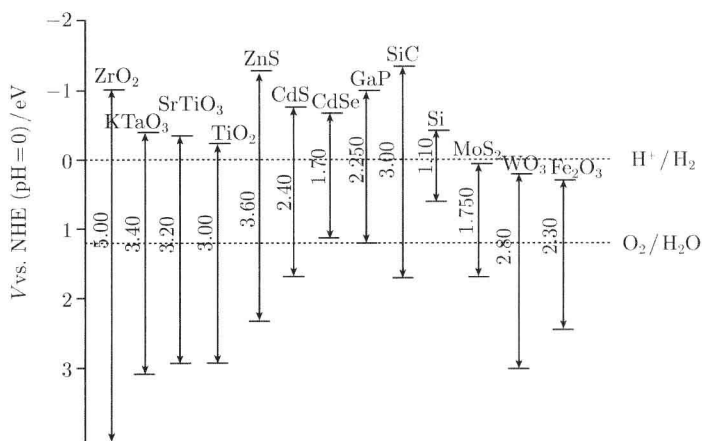


图 1.4 若干半导体的平带电位和水的分解电位对照图

量子效率是衡量光催化活性的重要参数，定义为参加光催化反应的光生电子(空穴)数目与吸收光子数目之比。由于半导体表面光散射的存在，实际测量催化体系中的吸收光的多少是很困难的。一般认为所有入射的光都被吸收，这样计算的量子效率属表观量子效率。如果在光催化中，出现了很多催化产物，量子效率可通过某一种特征产物的产率来表征。为了定义量子效率，必须把光生电子和空穴的所有反应过程的概率都考虑进去。带间跃迁当被光激发产生光生空穴和电子后，它们将经历多个变化途径，主要存在复合和输运/俘获两个相互竞争的过程，价电子从价带出发最后又回到价带，完成一个回路，等效电路表示如图 1.5 所示。图中，三个并联电阻分别对应于直接复合过程、间接复合过程和表面复合过程。在这三个过程中，其中间接复合和表面复合要比直接复合过程快得多，设其对应的电阻分别为 R_d 、 R_i 和 R_s ，则复合过程的总电阻可以表示为

$$R_R = \frac{R_d R_i + R_d + R_s + R_i R_s}{R_d R_i R_s} \quad (1.5)$$

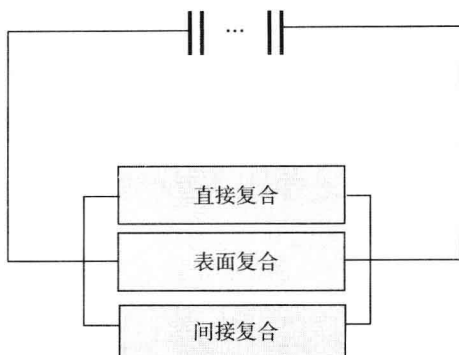


图 1.5 异相光催化过程的等效电路图

而对于输运/俘获过程，其等效电阻可以表示为 R_T 。根据欧姆定律，可以把量子效率表示为式 (1.6)。对光催化过程来说，只有俘获/输运过程才是有效的，即光生电子和空穴必须和催化剂表面吸附态的物质相互作用才能体现光催化效果，因此量子效率可以表示为

$$\phi = \frac{R_R}{R_T + R_R} \quad (1.6)$$

一般用量子效率^[33]来衡量光催化剂对光的实际利用率，实际常用载流子输运/俘获速率 k_{CT} 和复合速率 k_{RT} 来表示量子效率，即

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_{RT}} \quad (1.7)$$

1.2 光催化动力学过程

以上主要阐述了异相光催化的热力学机制，本节简单介绍光催化的动力学过程和其发生机制。对光催化动力学本质的理解需要明白光催化过程的细致机制，主要包括光生电子和光生空穴同被催化物质的具体作用过程，但到目前为止，关于光催化动力学的微观机制的解释仍然处于争论当中。如前所述，对于液相光催化，溶解 O_2 是界面电荷迁移中的电子受主，可以俘获半导体导带上的光生电子，普遍认为这是光催化反应的限制步骤^[34, 35]。人们认为有两种微观机制控制着光催化氧化过程，其一是价带光生空穴直接氧化有机物质；其二是光生空穴首先被表面羟基俘获，生成羟基自由基后再催化氧化有机物质。这两个过程同众所周知的“外球” (indirect transfer, IT) 和“内球” (direct transfer, DT) 的电子界面迁移关联。虽然空穴直接氧化和通过羟基自由基的间接氧化对应于不同的电荷迁移过程，但是光催化氧化产物基本是一致的。光催化氧化过程在光催化剂表面的局域化也受到广泛关注。例如，有机物分子在光催化剂表面的吸附是光催化氧化的前提，不同的

吸附模式会导致不同的光催化活性。但也有报道表明,在电荷间接迁移模式中,似乎不需要有机物的吸附,羟基自由基可以从光催化剂表面扩散到溶液当中,引起光催化反应^[36]。总体而言,无论吸附是否是光催化发生的前提,特征吸附的存在与否都决定着光催化过程的机制^[37]。

光催化微观动力学机制的阐述涉及复杂的电荷界面迁移,无法应用到具体的光催化实验数据分析。大量研究援引的光氧化动力学在表观上遵循经典的 Langmuir-Hinshelwood(L-H) 模型^[2,36,38-41]。无论在黑暗还是在光照情况下,该动力学模型的一个重要前提条件是被催化物质在光催化剂表面的吸附必须达到吸附-脱附动态平衡(遵循 Langmuir 吸附等温模式)^[40]。L-H 动力学模型建立了光氧化速率同反应物浓度之间的关系,即

$$v_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{LH}} K_{\text{L}} [\text{RH}_2]_{\text{aq}}}{1 + K_{\text{L}} [\text{RH}_2]_{\text{aq}}} \quad (1.8)$$

式中, k_{LH} 是表观光催化反应速率常数; K_{L} 是和光强无关的 Langmuir 吸附平衡常数。如果在光照下不能保持吸附平衡,可以利用化学反应稳态法分析光催化动力学。虽然 L-H 动力学模型应用广泛,但近年来也受到了许多学者的质疑。片面地套用 L-H 动力学模型来分析光催化实验数据存在一定的错误^[41],主要原因是 L-H 动力学模型没有定义光氧化速率同光强的具体数学关系^[41]。如果不知道 K_{L} 和光强的关系, L-H 动力学模型的准稳态分析可以得出如下动力学表述,在该表述当中包含了光强:

$$v_{\text{ox}} = \frac{k_{\text{abs}} k_{\text{r}} \Phi [\text{s}] [\text{RH}_2]_{\text{aq}}}{k_{\text{d}} + k_{\text{r}} [\text{RH}_2]_{\text{aq}}} \quad (1.9)$$

式中, $[\text{s}]$ 是氧化活性物种(自由空穴和表面俘获空穴)的浓度; k_{abs} 和 k_{d} 分别表示光活性基团的产生速率常数和消减速率常数; k_{r} 是光活性基团同有机物分子的反应速率。式(1.9)形式上依然属于 Eley-Rideal(E-R) 型机制,并且表观预测了光催化氧化速率和光强的线性关系,意味着光催化过程的量子效率将不依赖光强,这和实验结果不一致。式(1.9)可经过进一步的数学代换转变为 L-H 形式,仍然不能解决光照条件下的吸附-脱附的问题。虽然 L-H 动力学模型表观上较成功地描述了光催化动力学过程,但在理解光催化机制和动力学特征上遇到了困难。综合考虑反应物质同半导体表面的吸附模式,Monllor-Satoca 等近年来发展了一种新的动力学模型^[42],简称 D-I(直接和间接电荷迁移复合)动力学模型,见图 1.6。

首先简单介绍界面电荷迁移涉及的术语,包括直接迁移(DT)、间接迁移(IT)、绝热和弹性过程。在弱电子作用(弱化学作用)情形下缺乏“特征”吸附,空穴迁移主要通过绝热的间接过程发生,过程中包括表面束缚电子和表面双电层中的有机物分子。在强电子作用(强化学作用)情形下存在特征吸附(局域吸附),空穴迁移主要通过直接和间接迁移的混合过程发生(D-I 动力学模型)。根据 Salvador 等的描述,IT 过程主要在低光强下占据主导作用,而 DT 过程主要在高光强下占据

主导作用。相对于 L-H 动力学模型, D-I 动力学模型清晰地描述了光催化过程初始反应过程, 并提供了出现在界面电荷迁移中的动力学常数的物理意义。本书将在后面的章节中结合界面电荷迁移和光产生过程研究不同情形下的光催化动力学过程。通过该动力学模型也可以预测改性掺杂等对光催化性能的影响, 如掺杂、贵金属负载和无机离子特征吸附。但是相对于 L-H 动力学模型, D-I 动力学模型显得过于复杂, 对大多数光催化实验研究人员难以理解和应用。

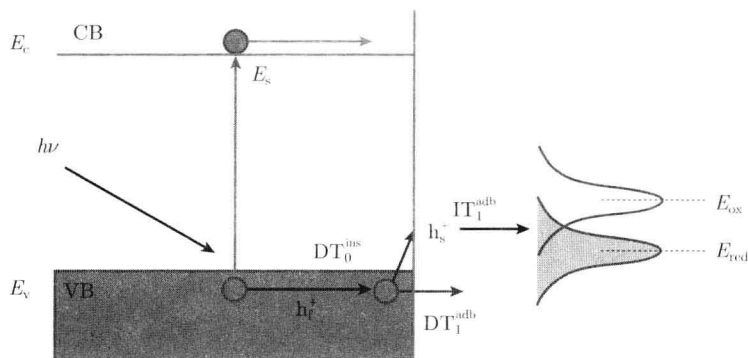


图 1.6 D-I 动力学模型

普遍认为, 诱导光催化发生的主要表面活性基团是羟基自由基。式 (1.3) 说明该活性基团是通过 Ti 离子上的羟基 ($-\text{OH}$) 束缚一个价带空穴而形成的。Salvador 等认为, Ti 离子上的 $-\text{OH}$ 俘获光生空穴同 UPS(紫外光电子能谱) 的测试结果矛盾。由于 $-\text{OH}$ 的 $\text{O}2\text{p}$ 能级低于 TiO_2 的价带顶, 光生空穴被表面羟基的俘获过程是热力学不允许的^[43, 44]。另外, 基于态密度泛函的第一原理的计算也表明表面桥氧的能级要高于价带顶, 热力学上允许其俘获光生空穴。在酸性条件下, 俘获空穴后的表面桥氧可同 H^+ 结合而导致其质子化 ($\text{O}_s^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow (\text{O}^{2-} - \text{H}^+)_s$)。桥氧仍然是 TiO_2 晶格的一部分, 由于其化学配位环境 (2 配位) 同体内的 3 配位氧不同, 因而实际也形成了 TiO_2 的表面态, 可以认为是表面的固有缺陷。虽然表面桥氧可能是空穴俘获中心, 但目前大多数光催化研究还是认为表面羟基是空穴俘获中心, 例如, 根据 Fu 等的描述, 光催化动力学过程似乎符合 $\cdot\text{OH}$ 的氧化过程, 因而实际的空穴迁移机制仍然处于争论当中。利用时间分辨激光光谱, Bahnemann 等^[45] 探测到空穴的两种表面束缚态, 一种是深束缚模式, 能级位于带隙深处, 空穴寿命较长但和特征吸附无反应; 另一种是浅束缚, 过程很快, 同价带能级处于热平衡状态, 其反应活性可同价带自由空穴相比。可以认为 Bahnemann 论文中的浅束缚能级可能是 O_s^{2-} 或者是 $(\text{O}^{2-} - \text{H}^+)_s$ 固有表面态, 也有可能是表面羟基。

一般而言, 缺乏特征吸附的情形下, 空穴到被催化分子的传输过程将通过绝热方式发生, 传输速率可以通过 Marcus 和 Gerischer 提出的半导体表面电荷传输的

“能级涨落模型”来描述。该理论模型定义了空穴 (并不限于光生空穴) 传输速率常数:

$$k_{\text{ox}}^{\text{adb}} = e^{\frac{(E_{\text{red}} - E_{\text{s}})^2}{4\lambda kT}} \quad (1.10)$$

式中, E_{s} 表示表面束缚空穴的能级, 电子可以从溶液中的机物分子填充能级绝热迁移到该表面态; E_{red} 为溶液中分子的电子占据轨道的最可几能级; λ 是对应溶质分子的溶剂重组能, 一般取值为 0.5~1.0eV。如图 1.6 所示, E_{s} 代表表面俘获空穴的能级。由于 TiO_2 价带的电位很正, 同时空穴的表面俘获态属于浅能级, 因而一般而言, $E_{\text{red}} - E_{\text{s}}$ 的值很大。同 $\text{H}_3\text{COH}/\text{H}_2\text{COH}\cdot$ 氧化还原对相比, 该值大约为 1.0eV^[46]。这意味着非常低的界面传输速率, 导致了可忽略的绝热界面迁移 (界面电荷迁移)。

在强特征吸附情形下, 有机分子的特征吸附与水分子的特征吸附相互竞争, 空穴从价带传输到溶解有机物分子是非绝热和非弹性的。在该情形下, Marcus-Gerischer 理论并不适用, 空穴传输速率可以唯象地表述为

$$k_{\text{ox}}^{\text{ins}} \propto \sigma c \quad (1.11)$$

式中, c 是自由空穴的热运动速率; σ 是电子占据表面态的空穴俘获截面。这些表面态可以固有 (如固体表面原子), 也可外来 (如电解质的表面吸附)。固有表面态的空穴俘获不会导致光催化活性, 仅扮演了表面复合中心的角色。在后一种情形下, 主要取决于半导体-反应物的电子相互作用的强弱。这种传输不会涉及式 (1.10) 的活化能势垒, 因而, $v_{\text{ox}}^{\text{ins}}$ 通常大于 $v_{\text{ox}}^{\text{adb}}$ 。如图 1.7 所示, 非弹性空穴传输是 DT_2^{ins} 和 IT_2^{ins} , 以及自由空穴到充满表面态 (DT_0^{ins}) 的传输。如自由空穴和表面吸附有机物分子在半导体表面都是不可动的, 氧化还原反应 IT_2^{ins} 不太可能发生。除非表面吸附的有机物的分子浓度非常高, 表面束缚空穴到吸附有机物分子的距离在几

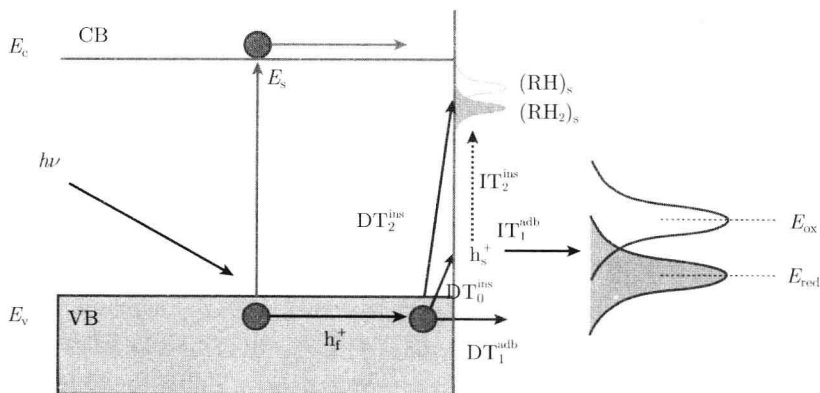


图 1.7 非绝热和非弹性空穴传输示意图