

光催化半导体纳米材料带隙中间态能级测量方法的应用研究获进展

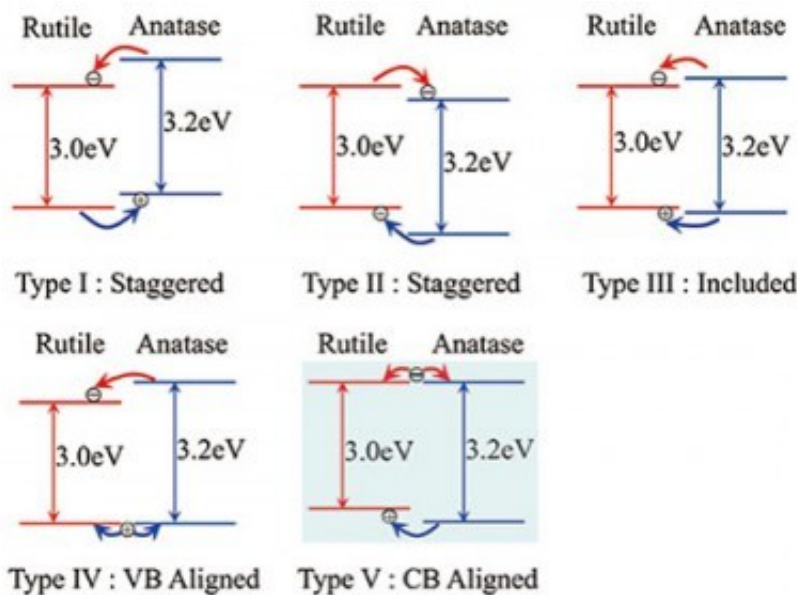


图1. 五种可能的锐钛型和金红石型 TiO_2 能带相对排列模式，其中由背景突出的Type V是由带隙激发扫描-瞬态红外光谱法确定的。红色箭头表示电子迁移方向；蓝色箭头表示空穴迁移方向。

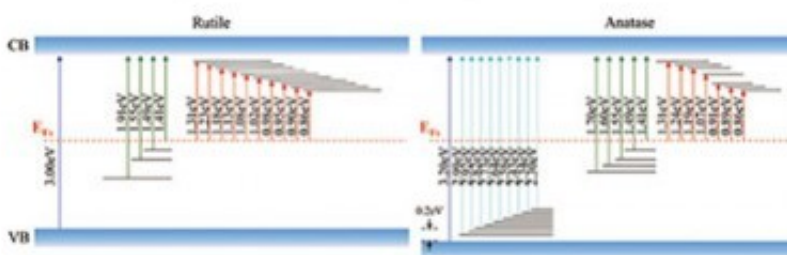


图2. 由带隙激发扫描-瞬态红外光谱法确定的锐钛型和金红石型 TiO_2 能带中间态能级、表面深束缚态及体相浅束缚态能级。

半导体纳米材料是当前光催化和光伏器件研究中的重要材料之一。这类半导体材料合适的带隙大小使其在太阳光谱范围内有足够的光吸收，产生的光生电子和空穴用于驱动光催化反应，或者形成光伏电势。另一方面，纳米材料的大比表面能够吸附大量的反应物分子或者染料敏化太阳能电池中的染料分子，极大地提高光催化及光电转化效率。

然而，材料纳米晶化带来的弊端是引入了大量的表面缺陷和体相缺陷态，这些缺陷态的能级分布在带隙之间，形成光生载流子的束缚中心，其结果是降低了光生电子的还原能力，空穴的氧化能力以及光伏电池的电动势。因此，亟须发展表征光催化半导体纳米材料带隙中间态能级测量方法。由于导带电子和束缚态电子具有不同的红外吸收光谱，因此时间分辨红外光谱具有分辨光生导带电子及弛豫到束缚态电子的能力。

2013年，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）软物质院重点实验室翁羽翔研究组建立了光催化半导体纳米材料带隙中间态能级测量方法，即带隙激发扫描-瞬态红外光谱法（Transient Infrared Absorption Excitation Energy Scanning Spectra, TIRA-EESS），确定了锐钛型 TiO_2 纳米粒子的束缚态费米能级的相对位置，并确定了价带顶到束缚态费米能级之间的十几个深束缚能级（电子填充态）及束缚态费米能级到导带底的多个浅束缚能级（电子未填充态）（J. Phys. Chem. C. 2013, 117, 18863 – 18869）。随后实验证明深束缚能级来自于表面缺陷态，而浅束缚能级来自于体相缺陷态。该方法申请了国家发明专利。

2015年7月14日，该课题组在Scientific Reports上发表了题为Band Alignment and Controllable Electron Migration between Rutile and Anatase TiO_2 的研究论文，是该课题组独立发展的光催化半导体纳米材料带隙中间态能级测量方法的应用研究，第一作者为博士研究生米阳。 TiO_2 具有三种不同的晶型，即锐钛型、金红石型和板钛型。

而作为光催化材料的通常是锐钛型和金红石型，并且锐钛型的光催化活性高于金红石型。然而实验发现，当把一定比例的锐钛型和金红石型TiO₂的混合物作为光催化剂时，混合相的光催化活性显著地要高于单独的锐钛相或者金红石相TiO₂，表现出明显的协同效应。锐钛矿的带隙为3.2eV，而金红石型的带隙为3.0eV，类比于半导体中异质结的概念，以中科院大连化学物理研究所李灿院士为代表的研究者提出异相结的概念解释上述协同效应，即锐钛型和金红石型TiO₂的导带和价带的位置发生了能级的错列。国际上围绕这两种TiO₂晶型导带、价带能级相对排列的问题开展了大量的理论和实验研究，所有五种可能的相对排列方式都获得了不同程度的实验或理论计算的支持（见图1），因此围绕上述问题的争议一直持续不断。

该课题组应用带隙激发扫描-瞬态红外光谱法测定了金红石及锐钛矿TiO₂能带位置相对排列（见图2）。首先应用该方法区分了TiO₂表面缺陷态及体相缺陷态（Ti³⁺）的特征吸收光谱，并证明两者体相缺陷Ti³⁺的跃迁能级在实验误差范围（<0.02eV）内是一致的，并由这些内禀能级作为比较两者导带和价带的相对位置的参考点，从而确定了金红石及锐钛矿TiO₂的能带相对排列。

结果表明，金红石型价带顶比锐钛型高0.2eV，意味着光生空穴是定向迁移的，即由锐钛相迁移至金红石相，有助于光生电荷的长程分离，提高光催化效率。然而两者的导带是对齐的，表明光生电子在两相间的迁移没有热力学上的优先选择性。该课题组进一步从理论上提出了判定光生电子在两相中迁移方向的动力学判据，揭示光生电荷迁移方向受到电子的迁移率、介电常数（与粒径大小相关）及光生电荷的复合（反应）速率等因素的调控，从而预测了不同条件下光生电子的迁移方向，并在数个典型条件下获得了实验结果的支持，从而解决了该领域长期悬而未决的基本问题。

该方法的另一个成功的应用实例是解释了为什么金红石型TiO₂能够实现水的完全光解反应（同时实现放氢和放氧过程），而锐钛型TiO₂在非特殊处理情况下只观测到放氢，而观察不到放氧过程。如果用紫外光对锐钛型TiO₂进行长时间辐照处理，便能够观测到水的完全光解反应。

该课题组应用带隙激发扫描-瞬态红外光谱比较了锐钛型TiO₂和金红石TiO₂的表面缺陷态分布，发现锐钛型TiO₂从价带顶部到高于其0.6eV的能量区间含有大量的深束缚态电子，导致束缚态光生空穴的氧化能力大大降低。当经紫外光长时间辐照后，这些深束缚态电子几乎完全消失。相比较而言，金红石型TiO₂几乎测不出类似的表面深束缚态电子。从而解释了光解水过程中两种晶型TiO₂的活性差异。上述结果作为大连化学物理研究所李灿组和中科院物理所翁羽翔组合作论文Achieving overall water splitting using titanium dioxide-based photocatalysts of different phases的重要组成部分，发表于2015年7月2号的Energy & Environmental
上，大连化学物理研究所为第一作者和通讯作者单位，物理所为合作单位。

此项工作得到了国家自然科学基金会重大项目、科技部973项目和中科院知识创新工程重要方向项目的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/81425.html>