

TiO₂ 纳米管阵列覆盖 Si 薄膜光催化还原 CO₂ 性能的研究

刘有松¹ 张 斌¹ 朱 蕾¹ 常晓峰¹ 李健生² 姬广斌^{*1}

(¹ 南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 南京 211100)

(² 南京理工大学, 环境与生物工程学院, 南京 210094)

摘要: 本工作采用 CVD 法在阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列膜表面沉积一层非晶 Si 膜, 通过退火后得到晶化了的 Si 膜/TiO₂ 纳米管阵列的复合结构, 并初步就其光催化还原 CO₂ 制备碳氢化合物的活性进行研究。拉曼光谱(Raman)、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、高分辨透射电子显微镜(TEM)等微结构表征结果表明所制备的 TiO₂ 纳米管阵列的厚度为 270 nm 左右, 管直径约为 70 nm, 管壁厚度约为 16 nm。覆盖的 Si 膜已晶化, 其厚度约为 300 nm。通过高效液相色谱(HPLC)及总有机碳(TOC)来检测光催化还原液相产物中的甲酸及总有机碳含量, 发现负载 Si 膜后的 TiO₂ 纳米管阵列光催化性能有所提高, 在装有 400nm 滤光片氙灯照射 2 h 下 TOC 含量从 21.2 mg·L⁻¹ 增长到 29.5 mg·L⁻¹, 表明 Si 与 TiO₂ 的复合可有效的提高光催化还原 CO₂ 的活性, 这可能与该异质结构可增加对光的吸收并且可降低光生空穴-电子对复合有关。光催化循环实验表明所制得的催化剂在循环 5 次后仍可保持 91.6% 的催化活性。

关键词: 硅; 二氧化钛; 光催化; 还原; 甲酸; 总有机碳

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1555-09

Photocatalytic Reduction of CO₂ over TiO₂ Nanotube Arrays Covered with Si Thin Film

LIU You-Song¹ ZHANG Bin¹ ZHU Lei¹ CHANG Xiao-Feng¹ LI Jian-Sheng² JI Guang-Bin^{*1}

(¹ College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

(² College of Environment and Biology Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In the current study, the composite structure of Si(thin film)/TiO₂(nanotube arrays) has been fabricated via annealing amorphous TiO₂(nanotube arrays, synthesized by anodizing titanium foil) on which was coated by Si film through chemical vapor deposition (CVD) method, and the photocatalytic reduction of CO₂ for hydrocarbon compounds (such like formic acid) conversion on as-prepared Si/TiO₂ structure has been initially investigated as well. The structure of Si/TiO₂ nanotube arrays was characterized by X-ray powder ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectra (Raman) and transmission electron microscopy (TEM). The length, diameter and wall thickness of as-prepared TiO₂ nanotube arrays were measured at about 270 nm, 70 nm and 16 nm, respectively. The thickness of the crystallized Si film was tested at around 300 nm. The amount total organic carbon as well as formic acid produced in the liquid phase was detected by high performance liquid chromatography (HPLC) and total organic carbon analyzer (TOC). It was found that the photocatalytic property was enhanced obviously after Si deposition. The TOC content increased from 21.2 mg·L⁻¹ to 29.5 mg·L⁻¹ under Xe lamp irradiation with 400 nm cut filter for 2 h. The improvement of photocatalytic property may due to the high light adsorption and low photogenerated electron and hole recombination of the heterojunction of Si and TiO₂. The photocatalytic circulating experiment shows that the photocatalyzer we prepared can keep 91.6% of its photocatalytic property after 5 times reaction.

Key words: Si; TiO₂; photocatalytic reduction; CO₂; formic acid; TOC

收稿日期: 2011-01-18。收修改稿日期: 2011-04-15。

国家自然科学基金(No.51078184)和 江苏省自然科学基金(No.BK2010497)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: gbj@nuaa.edu.cn

0 引言

长期以来,石油天然气等碳氢化合物燃料作为现在社会中最重要能源,在人类社会的发展中具有不可替代的重要作用。但由于碳氢化合物燃料的不可再生性,能源紧缺成为了阻滞社会发展的重要因素,而其在燃烧过程中带来的巨大环境问题也不容忽视,如 CO_2 的排放^[1]所引起的温室效应等。汉森^[2,3]以及他的合作者通过古气候的数据研究得出地球以每年 6°C 的速度升温会使地球从冰川季转变成南极冰川融化时代。因此 CO_2 在大气中含量的不断升高严重威胁着生态平衡和人类的发展,如何有效地降低 CO_2 在大气中的含量成为了科学界新的研究热点。

许多研究者致力于处理 CO_2 的研究,并提出了一系列有效可行的方法。目前,研究者发现并报道的处理二氧化碳的方法有吸附法^[4],电化学合成法固定二氧化碳^[5],微生物及酶固定 CO_2 ^[6]等方法。太阳能是一种几乎取之不尽用之不竭的清洁能源,近几年来,随着光催化材料的发展,很多研究工作者将研究方向转向了通过光催化的方法将 CO_2 还原为碳氢燃料,以达到再次循环的目的。迄今为止, TiO_2 系, Ga_2O_3 ^[7], $\text{Zn}_2\text{Ge}(\text{Ga})\text{O}_4$ ^[8], SiC ^[9]等在不同波段光波驱动下催化还原 CO_2 的光催化剂已被人们广泛研究,其中,由于 TiO_2 在光催化反应中表现出的得天独厚的优越性,越来越多的人对 TiO_2 基结构的光催化材料进行了研究。Adachi 等^[10]将 Cu 负载到 TiO_2 粉末上,在 Xe 灯的照射下将 CO_2 转化为 CH_4 和 C_2H_6 。Anpo 等^[11]又将 TiO_2 粉末负载在沸石分子筛上在 328 K 下将 CO_2 和 H_2O 高选择性的还原成了 CH_3OH 。Gratzel 与他的合作者用 Ru 以及 Ru 的氧化物敏化 TiO_2 在 Ar 存在的条件下将 CO_2 与 H_2 的混合物转化为了 CH_4 ^[12]。不久前,Oomman 等制备了氮掺杂的 TiO_2 纳米阵列,并在其上负载了 Cu 纳米粒子与 Ag 纳米粒子,在户外可见光的照射下高效的成功的将 CO_2 还原为 CH_4 、 CO 等^[13]。目前,国内对于 CO_2 光催化还原的研究还较少。邹志刚等研究了新型介孔 ZnGaO_4 材料的修饰和改性,在 Xe 灯照射下将 CO_2 还原为 CH_4 ^[14]。赵志换等致力于 TiO_2 复合金属酞菁(MPc:M 代表金属,Pc 代表酞菁)用于光催化还原 CO_2 的研究,通过溶胶-凝胶法和原位合成法合成了 ZnPc/TiO_2 复合结构,将 CO_2 的水溶液在可见光的照射下还原为甲酸^[15]。

相比其它半导体材料,硅($E_g=1.12\text{ eV}$)可大量的利用太阳光中的可见光光子能量,然而较窄的禁带宽度导致了其仍存在光生电子-空穴极易发生复合而使得光电转换效率降低的问题。最早在 1976 年,Mirisaki 等在 $p\text{-Si}$ 和 $n\text{-Si}$ 组成的太阳能电极上,用 CVD 的方法在 Si 电极上沉积了一层 TiO_2 薄膜,增大了电极的光生电压,提高了光解水的效率^[16]。Li 等^[17]采用一步水热法合成了掺杂 Si 的 TiO_2 空心微球,研究表明,Si 的掺入可使 TiO_2 的禁带宽度由 3.32 eV 增加到 3.38 eV,这意味着光生空穴有了更强的氧化潜能,从而使其光催化活性提高了 1.52 倍。加州大学伯克利分校的杨培东等^[18]于 2009 年报道了用原子层沉积(ALD)技术制备高密度共轴 Si/TiO_2 核-壳纳米线阵列的方法。研究发现 Si/TiO_2 异质结构的构建可弥补 TiO_2 光吸收范围小的缺点,且在异质结上发生的能带弯曲效应可提高电子-空穴的分离能力,进一步提高光催化性能。他们还发现 Si/TiO_2 界面的产生可减少光生空穴的损失从而进一步提高光阳极电流,这一点在光电催化降解有机污染物或分解水制氢能领域上有着重要的意义和价值。

本工作采用 CVD 法在阳极氧化 TiO_2 纳米管阵列膜表面沉积一层非晶 Si 膜,通过退火得到了晶化的 Si 膜/ TiO_2 纳米管阵列的复合结构,并就所制备的 Si/TiO_2 结构的光催化还原 CO_2 活性进行初步的研究与探讨。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氟酸(40wt%、A.R.、南京宁氏化学试剂有限公司);硝酸(A.R.、南京宁氏化学试剂有限公司);乙醇(A.R.、南京宁氏化学试剂有限公司);丙酮(A.R.、上海中试化工总公司);甲酸(85wt%、A.R.、上海实意化学试剂有限公司);磷酸二氢钠(A.R.、南京化学试剂有限公司);磷酸(85wt%、A.R.、上海中试化工总公司);甲醇(色谱纯,美国 Tedia 试剂公司);甲醛(35~40wt%、A.R.、上海中试化工总公司);钛片(工业纯、纯度 99.6%、东莞市富泰金属材料有限公司);蒸馏水用于材料的制备及光催化还原反应介质,超纯水(电阻率大于 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)用于高效液相色谱流动相的配置; CO_2 (纯度高于 99.5wt%、南京第五十五研究所技术开发总公司)。

1.2 TiO_2 纳米管阵列的制备^[19]

将大小为 $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$ 的新钛片分别于丙酮、乙

醇溶液中超声 15 min, 风干, 然后浸于 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:4:5$ 的混合酸液于通风橱中蚀刻 30 s, 结束后用水稀释并去掉混合酸溶液, 最后用去离子水清洗。将处理好的钛片放于空气中风干, 处理后的钛片表面清洁光亮, 无杂质。

钛片、石墨电极分别接到直流稳压电源 (DF1731SC2A, 宁波中策电子有限公司) 的正、负极, 以 0.3% (体积分数) 氢氟酸溶液为电解质, 施加直流电压 20 V。阳极氧化实验最初几秒钟电流迅速下降, 很快就达到稳定的电流值。20 min 反应完毕后, 将样品放在管式炉中按如下条件锻烧: 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后保温 1 h 再冷却到室温, 即可制得 TiO₂ 纳米管阵列。

1.3 TiO₂ 纳米管阵列沉积 Si 制备 Si/TiO₂ 复合结构

利用化学气相沉积方法 (PECVD-450 型等离子体增强化学气相沉积, 北京泰克诺科技有限公司) 在 TiO₂ 纳米管阵列膜上沉积 Si (取相同大小的玻璃同炉沉积 Si 做对照实验, 记为 Si/CG, CG 意为 cover glass), 沉积参数为: 衬底温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 功率 10 W, 气压 69 Pa, SiH₄/H₂ 流量 (sccm)=4/16, 沉积时间 10 min。将沉积得到的 Si/TiO₂ 复合结构放在石英管式炉中按如下条件退火: 在 H₂ 和 Ar 气氛保护下, 以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从室温升到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后保温 1 h 再随炉冷却到室温, 即可制得晶化的 Si/TiO₂ 复合结构。

1.4 TiO₂ 纳米管阵列和 Si/TiO₂ 复合结构的表征

用 JY HR800 型激光拉曼光谱仪 (Raman) 检测 TiO₂ 纳米管阵列上 Si 膜退火后晶化情况, 光源为 Ar 激光 (波长为 488 nm); 用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\text{ }178\text{ nm}$) 检测样品的物相, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$; 用 JEOL S4800 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察样品的外观形貌; 用 Nicolet670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 对 Si/TiO₂ 复合结构表面的 Si 膜进行分析和鉴定; 用 Varian Cary 100 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对获得的 TiO₂ 纳米管阵列和 Si/TiO₂ 复合结构进行紫外-可见全波长扫描, 分析试样的可见光吸收情况, 扫描范围 $200\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 。

1.5 光催化还原 CO₂ 实验及光催化还原产物的检测

光催化还原 CO₂ 反应在装有 250 mL 烧杯中进行, 光源为 500 W 的全弧氙灯 (CHF-XM500W, 北京

畅拓科技有限公司), 发光中心与液面距离为 5 cm, 光功率密度约为 $400\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。分别将 $3\times 3\text{ cm}$ 的 Si/CG、未沉积 Si 的 TiO₂ 纳米管阵列和 Si/TiO₂ 片正面 (即沉积 Si 的一面) 朝上加入到 200 mL 蒸馏水中。调节 CO₂ 气体的流速为 $0.4\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 先通高纯 CO₂ 气体 30 min 以排除反应器中的空气并使之饱和。打开氙灯, 预热 5 min, 而后对反应系统进行照射。实验中, 还采用 UV 400 nm cut 和 550 nm band pass 滤光片以获得滤掉 400 nm 以下波长的可见光及波长范围为 $(550\pm 15)\text{ nm}$ 的绿色可见光作为照射光源。

光催化反应开始后, 每隔 20 min 用 HPLC 进样针将 20 μL 水样注入 HPLC (Agilent 1100, 美国安捷伦科技有限公司) 进行分析, 并用外标法来确定其中甲酸的含量。色谱柱采用岛津公司生产的 C18 反相色谱柱。流动相使用磷酸盐缓冲溶液 (PBS), pH=2.5, 其中磷酸二氢钠含量为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 盐溶液与甲醇体积比为 78:22, 流速为 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 检测波长为 210 nm。实验测得的积分面积 (A) 对浓度 (C) 的标准曲线方程为 $A=0.723\text{ }3\text{C}-36.747\text{ }1$ (线性相关度 $R=0.984\text{ }3$)。同时采用总有机碳 (TOC) 分析仪 (vario TOC cube, 德国元素分析系统公司) 来分析液相中总有机碳的含量 (外标法测定)。TOC 分析仪是以优纯级的邻苯二甲酸氢钾作为有机标准试剂有机碳标准溶液^[20]: $c=500\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, 准确称取邻苯二甲酸氢钾 (预先在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱内 2 h) $1.062\text{ }5\text{ g}$ 溶于盛有二次蒸馏水的 1000 mL 容量瓶中, 然后准确加入二次蒸馏水满刻度。燃烧炉温度设定为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 仪器自动进邻苯二甲酸氢钾标准溶液并稀释, 最终实验测得有机碳浓度 (Y) 对实验测得的积分面积 (X) 的标准曲线方程为 $Y=-1.284\text{ }5\times 10^{-4}\text{X}+4.034\text{ }2\times 10^{-8}$ (线性相关度 $R=0.999$)。

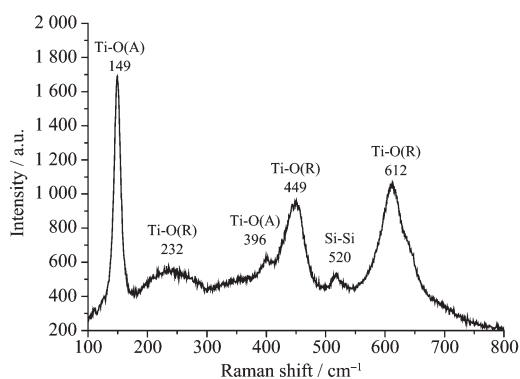
2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列和 Si/TiO₂ 复合结构的表征

2.1.1 拉曼光谱

为了确定退火后 Si/TiO₂ 复合结构的相组成情况, 我们对样品进行了拉曼光谱测试, 其激发光源为 Ar 激光, 激发波长为 488 nm。拉曼光谱的结果对于我们确定 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 条件下退火后获得的 Si/TiO₂ 复合结构是单晶还是非晶相具有重要的作用。从拉曼光谱当中我们可以看到在频率为 $100\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 6 个明显的拉曼散射峰, 分别位

于 149、232、396、449、520、612 cm^{-1} 处。其中, 520 cm^{-1} 处的峰为硅的晶态拉曼散射峰, 480 cm^{-1} 处没有明显的无定形 Si 的拉曼散射峰出现, 这表明, TiO_2 纳米管阵列表面沉积的 Si 薄膜经退火后已基本完全晶化。149 cm^{-1} 处的高强峰和 396 cm^{-1} 处的弱峰分别对应于锐钛矿型 TiO_2 的 E_g 和 B_{1g} 振动模式, 232、449 和 612 cm^{-1} 为金红石型 TiO_2 的振动峰^[21]。这些结果表明, 所制备的 Si/TiO_2 复合结构在退火后, TiO_2 纳米管阵列表面沉积的 Si 薄膜得以晶化, TiO_2 纳米管阵列由锐钛矿型跟金红石型两种晶型组成。



A and R stand for the Raman scattering peaks of the anatase phase and rutile phase of TiO_2 , respectively

图 1 Si/TiO_2 的拉曼光谱

Fig.1 Raman spectrum of as-prepared Si/TiO_2

2.1.2 X 射线衍射

从 TiO_2 的 XRD 图上可以看到, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 处开始出现锐钛矿相在(101)晶面的特征衍射峰(PDF No.84-1286), 在 $2\theta=40.2^\circ$ 处出现了 Ti 的(101)特征衍射峰, 由于 Ti 基底并未完全氧化, 因此在 XRD 图上的 53.0° 和 70.7° 还出现了 Ti 的(102)和(103)晶面的强衍射峰(PDF No.44-1294)。从 Si/TiO_2 的 XRD 图上可以看出, 在 $2\theta=25.3^\circ$ 处锐钛矿相在(101)晶面特征衍射峰有所减弱, 而在 $2\theta=27.4^\circ$ 处出现金红石相在

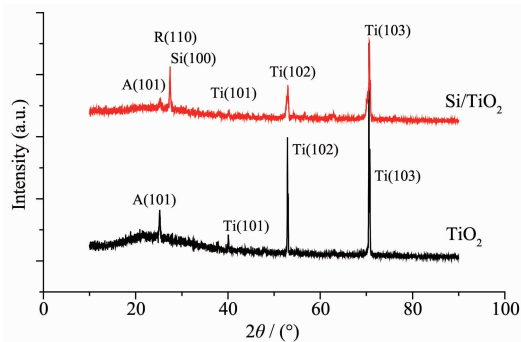


图 2 Si/TiO_2 和 TiO_2 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Si/TiO_2 and TiO_2 nanotube arrays

(110)晶面的特征衍射峰(PDF No.78-2485), 这表明经 650 $^\circ\text{C}$ 退火的 Si/TiO_2 样品中同时存在 TiO_2 的锐钛矿相和金红石相。在 Si/TiO_2 的 XRD 图中, 位于 27.1° 的衍射峰可能为 $\text{Si}(100)$ (PDF No.80-0005)或金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面的衍射结果。

2.1.3 FE-SEM 分析

图 3(a)为 TiO_2 纳米管的 FE-SEM 图, 可以看出 TiO_2 孔洞较为有序, 孔径约 72 nm, 孔壁厚度约为 16 nm。图 3(b)为 TiO_2 纳米管断面的 FE-SEM 图, 从图中我们可以看到, 所制得的 TiO_2 纳米管阵列是由一根根独立的 TiO_2 纳米管组成, 纳米管阵列的厚度约为 270 nm。采用化学气相沉积(CVD)方法在 TiO_2 纳米管阵列上沉积 Si, 由于在 CVD 沉积过程中, SiH_4 裂解产生的 Si 可随机的沉积到 TiO_2 纳米管内部与管口的管壁上, 并逐渐长大形成 Si 颗粒, 管口的管壁上沉积的 Si 随着 Si 颗粒的长大最终可全部覆盖住 TiO_2 纳米管, 因此 Si 基本都在 TiO_2 纳米管阵列上沉积形成一层薄膜。图 3(c)为 CVD 沉积得到的 Si/TiO_2 复合结构的 FE-SEM 全貌照片, 从图中可以观察到, CVD 沉积制备的 Si 膜比较致密, 基本完全覆盖住了 TiO_2 纳米管阵列。图 3(d)为 Si 膜某破裂处拍摄的 SEM 照片, 从图中我们可以看到, Si/TiO_2 复合结构由三部分组成, 依次为 Ti 基底、 TiO_2 纳米管阵列和 Si 膜, 其中 Si 膜的厚度约为 300 nm。

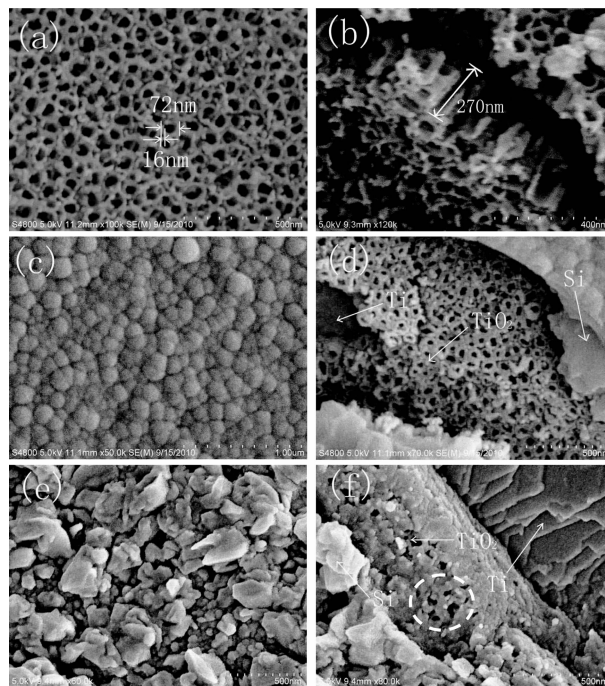


图 3 Si/TiO_2 和 TiO_2 的 FE-SEM 图像

Fig.3 FE-SEM images of Si/TiO_2 and TiO_2 nanotube arrays

对 650 °C 退火后的 Si/TiO₂ 复合结构进行 FE-SEM 分析,以研究退火对 TiO₂ 纳米管阵列及表面形貌的影响。从图 3(e)中,可以观察到,退火后在 TiO₂ 纳米管阵列表面沉积得到的 Si 膜由许多 Si 纳米颗粒组成,这可能是由于退火过程中发生的晶化作用使得 Si 逐渐长成多晶 Si 纳米颗粒的缘故。在图 3(f)所示的某处 Si 膜破裂处,我们可以观察到,TiO₂ 纳米管阵列仍然保留有较好的孔道结构(见图 3(f)中白色虚线框标明的位置)。

2.1.4 红外光谱

对从 Si/TiO₂ 复合结构上超声剥离下的 Si 进行红外光谱测试,以表征 TiO₂ 纳米管阵列表面沉积 Si 的成键情况。从红外光谱中,我们可以看到在 509 cm⁻¹ 处有一个较强的特征吸收峰,其为 Si-H 键的伸缩振动峰,1 048 cm⁻¹ 处的峰为 Si-O 键的伸缩振动峰^[2],这表明,TiO₂ 纳米管阵列表面的 Si 有部分的氧化。在 3 421 cm⁻¹ 附近的位置有一个较强的吸收峰,为-OH 基的伸缩振动峰,1 640 cm⁻¹ 处为水气的弯曲振动峰,2 920 cm⁻¹ 处为饱和烷烃 C-H 键的伸缩振动峰,这可能是由于干燥时间过短在样品中仍

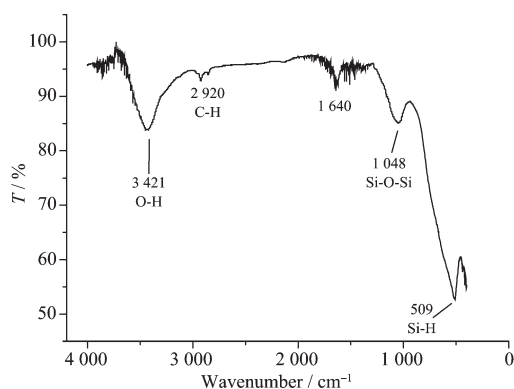


图 4 TiO₂ 纳米管阵列化学气相沉积 Si 的红外光谱

Fig.4 FTIR spectrum of Si deposited on TiO₂ nanotube arrays by CVD method

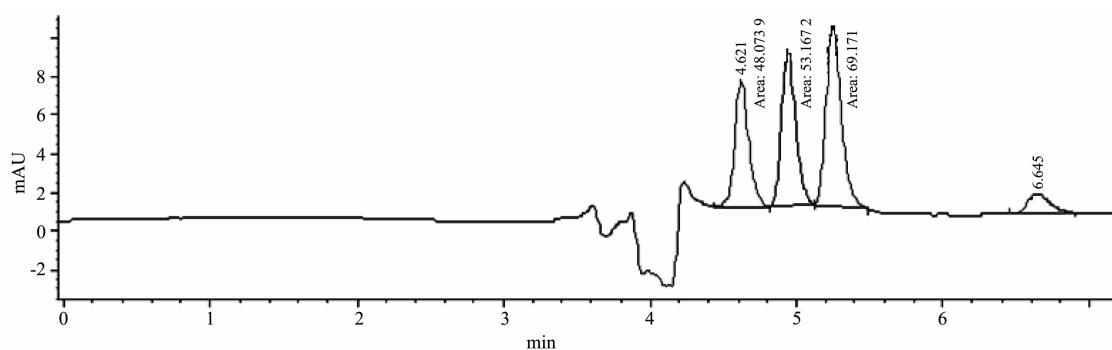


图 6 CO₂ 光催化还原产物的液相色谱图

Fig.6 HPLC result of the liquid product after photocatalytic reduction towards CO₂

留有少量乙醇或制样进行红外扫描过程中引收水气等杂质造成的。

2.1.5 紫外可见反射光谱

从图 5 TiO₂/Si 与 TiO₂ 的反射光谱中,可以看出 Si/TiO₂ 复合后形成的异质结结构与 TiO₂ 纳米管阵列在 372 nm 处都有强烈的吸收,这表明 Si/TiO₂ 复合结构仍具有 TiO₂ 的强烈的紫外光响应;另外,还可以发现,Si/TiO₂ 复合结构较 TiO₂ 纳米管阵列而言,在可见光区其吸收有了明显的变化,吸收得以增强。这表明,可能是形成的异质结结构,使得 Si/TiO₂ 复合结构具有了可见光响应,其能够吸收利用紫外和可见光,增加了光吸收范围。

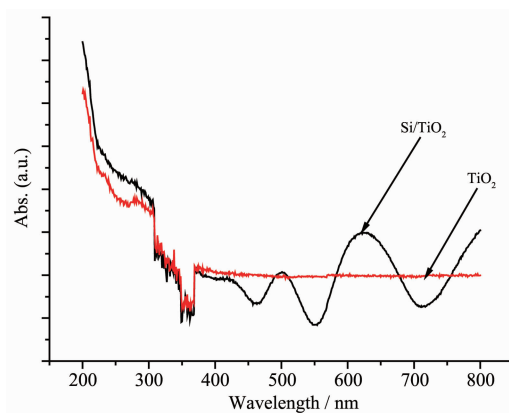


图 5 Si/TiO₂ 和 TiO₂ 的紫外可见反射光谱

Fig.5 UV-Vis spectra of Si/TiO₂ and TiO₂ nanotube arrays

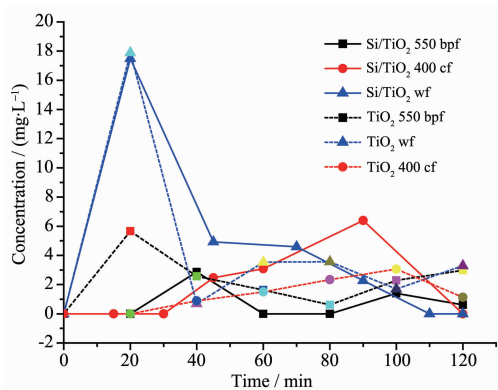
2.2 Si/TiO₂ 复合结构光催化还原 CO₂ 性能

2.2.1 甲酸含量的测定

用高效液相色谱分析 CO₂ 在光催化条件下的还原产物。图 6 是以 Si/TiO₂ 复合结构为催化剂进行 CO₂ 光催化还原 2 h 所得产物的典型液相色谱图,图中位于保留时间为 4.6 和 5.2 min 处的色谱峰分别对应于光催化还原产物甲醛和甲酸。

分别将裸 TiO₂ 纳米管阵列跟 Si/TiO₂ 复合结构

在不同波长滤光片的氙灯照射下对 CO_2 进行光催化还原,每 20 min 取样一次,进行液相色谱分析。我们得到了甲酸含量随时间变化图,见图 7。



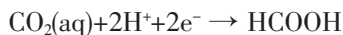
Note: 500 bpf: Means 550 nm band pass filters equipped with wavelength at 550 ± 15 nm; 400 cf: Means 400 nm cut filters equipped with the light wavelength above 400 nm; wf: Means no use of filters equipped with the Xenon lamp

图 7 装有不同滤光片的氙灯照射下光催化还原 CO_2 产生甲酸产量随时间变化图

Fig.7 Concentration changes of formic acid produced by photocatalytic reduction towards CO_2 as a function of reaction time under different light sources irradiation from Xenon lamp equipped with different filters

从图中可以看到,甲酸的含量随时间变化呈现无规则变化的趋势,通过其光催化机理对其进行分析,可能的机理解释为:

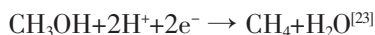
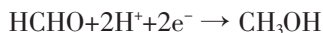
在 Si/TiO_2 产生光生空穴和光生电子后,会发生下列反应:



但由于光生电子的进一步形成, HCOOH 只是反应中间产物,在适合能量电子的作用下,又会发生下列反应:



而后,具有足够能量的光生电子在此基础上,还会有如下反应:



从以上的分析中可以看出 HCOOH 不是光催化还原 CO_2 反应的终产物,而是光催化反应的第一步产物,因而在反应过程中会出现先增加后减少的过程,当反应到一定程度时,随着进一步还原反应的饱和,甲酸的产量又会增加。

2.2.2 总有机碳(TOC)含量的测定

我们通过总有机碳含量来表征催化剂的 CO_2

光催化还原性能。在装有 400 nm cut 滤光片氙灯照射 2 h 后, Si/CG 、 TiO_2 纳米管阵列和 Si/TiO_2 复合结构的光催化还原产物中总有机碳(TOC)含量分别为 6.2、21.2 和 29.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Si 因为其禁带宽度较低(1.12 eV),光生空穴-电子较易发生复合,所以其光催化还原 CO_2 活性最低。而 TiO_2 纳米管阵列由于其锐钛矿/金红石相结的存在,使其可吸收部分可见光,故而具有光催化还原 CO_2 的活性,又由于其禁带宽度(~ 3.0 eV)大于 Si 的禁带宽度,光生空穴-电子复合几率较低,使其光催化活性较 Si 有所提高。 Si/TiO_2 复合结构的光催化活性最高,这表明, TiO_2 纳米管阵列在覆盖 Si 膜后,二者之间的协同作用使其光催化活性有了较大提高(详细机理解释见 2.4)。

2.3 Si/TiO_2 复合结构催化剂稳定性能

为研究所制得的 Si/TiO_2 复合结构催化剂的稳定性,我们将所制得的 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ Si/TiO_2 复合结构催化剂在不安装滤光片的氙灯照射下进行 CO_2 光催化还原反应 1 h(其他条件同 2.5),重复 5 次。对 5 次光催化还原反应的产物进行总有机碳 (TOC) 分析,以表征催化剂效率。

从图 8 中可以观察到,5 次重复光催化还原产物的 TOC 含量从 15.4 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降到 14.1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,降低为原来的 91.6%。这表明,所制得的 Si/TiO_2 复合结构催化剂可以较好的保持其催化活性,即具有较好的稳定性。

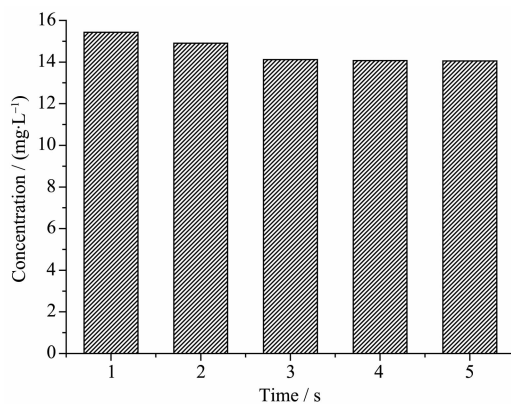


图 8 Si/TiO_2 复合结构重复 5 次光催化还原 CO_2 产物总有机碳(TOC)浓度变化

Fig.8 Total Organic Carbon (TOC) concentration changes of the product of 5 times photocatalytic reduction of CO_2 with Si/TiO_2

2.4 光催化还原机理

研究发现,尽管 XRD 结果中并不能显示出 R

相(禁带宽度约为 3.0 eV,即可以吸收波长不大于 413.3 nm)的衍射信号,但是在大于 400 nm 波长的可见光照射下,单独使用 TiO₂ 纳米管阵列依然可以实现一定量 CO₂ 的还原转换,这可能是由于 TiO₂ 中存在少量 R 相(<5wt%)的结果。此外,近年来一些研究报道也表明 TiO₂ R/A 相的复合也可有效的分离光生载流子并提高光催化活性;李灿等^[24]发现 TiO₂ 表面为 A 跟 R 的混合相时,其催化效率最高可达纯 R 相的 4 倍,并认为这是由于 A/R 相结的存在可以促进光生电子从 R 相的导带迁移到 A 相的俘获中心从而提高电荷分离效率所致。覆盖 Si 膜的 TiO₂ 纳米管阵列在 650 °C 下退火后,TiO₂ 由 A 相和 R 相组成,A/R 相结有效提高了其光催化性能。

在 TiO₂ 纳米管阵列上覆盖一层 Si 膜后,光催化反应中大量的可见光得以吸收,在 TiO₂ 和 Si 半导体中均可产生光生电子-空穴对。杨培东等^[18]曾研究了 n-Si/TiO₂,p-Si/TiO₂ 界面上光生载流子的运动规律,发现载流子在带弯效应的作用下获得有效的分离。因为禁带宽度越小,光生电子-空穴复合的几率就越大,因此 Si 这种窄禁带半导体的光催化活

性极弱。而研究中发现 Si 与 TiO₂ 复合形成的 Si/TiO₂ 异质结结构,使其具有更大的负起始电位和开路电压,为其光解水提供足够大的阴极电位,从而得到了更高效的光催化剂。这与 Si 较小的禁带宽度和 Si/TiO₂ 界面的带弯效应密不可分。Si/TiO₂ 体系在光催化还原 CO₂ 过程中,参与反应的光生电子能量对于还原产物的选择性至关重要。

为了深入揭示 Si/TiO₂ 的光催化还原机理,Si 和 TiO₂ 的导带/价带带边电位采用 Mulliken 电负性公式计算:

$$E_{CB}=X-E^C-1/2E_g^{[25]}$$

$$E_{VB}=E_g+E_{CB}$$

其中, E_{CB} 和 E_{VB} 分别为半导体的导带电位和价带电位, X 为半导体的绝对电负性, E^C 为氢的电子自由能(~4.5 eV), E_g 为半导体的禁带宽度。半导体的最大电负性 X 为化合物中元素绝对电负性的几何平均值,其中元素的绝对电负性为该元素解离能和电子亲和能的算术平均值,而元素的解离能和电子亲和能数据可从相关手册中查到。相关数据及计算结果如表 1 所示。

表 1 Si,Ti,O 原子的电子亲和能、原子解离能和绝对电负性以及 Si,TiO₂ 半导体的绝对电负性、禁带宽度和导带、价带的带边电位参数

Table 1 Relevant parameters of Ti, O, Si atoms (ionization energy, atomic electron affinity and absolute electronegativity) and TiO₂, Si semiconductors (absolute electronegativity, bandgap and electrochemical potentials of CB/VB band edges)

Elements	Atomic ionization energy	Atomic electron affinity	Absolute electro-negativity	Catalysts	Bandgap	Absolute electro-negativity	CB band edge electrochemical potential	VB band edges electrochemical potential
Si	8.151 68	1.389 522	4.770 601	Si	1.1	4.770 601	-0.379 399	0.720 601
Ti	6.828 12	0.079	3.453 56	TiO ₂	3.2	5.811 93	-0.28 807	2.911 93
O	13.618 15	1.461 11	7.539 58					

相关数据摘自物化手册^[26]。

通过计算可得知,Si 半导体导带的带边电位为 -0.379 339 eV(NHE),即光生电子的单电子势能为 -0.379 339 V,低于 CO₂/HCOOH 的还原电位(-0.199 V,NHE)^[22],因此光生电子具有足够的能量来还原 CO₂。因此,Si 中的光生电子(Si e⁻)移动到 Si/水溶液界面,发生氧化反应还原 CO₂ 生成有机物,Si/TiO₂ 复合结构载流子的流动特征如图 9 所示。

图 9 显示了在光照下 Si/TiO₂ 界面的载流子移动特征。TiO₂ 只能在紫外光下被激发,而硅在紫外光跟可见光下都能被激发。Si 中的光生电子(Si e⁻)移动到 Si/水溶液界面,发生氧化反应从而还原 CO₂

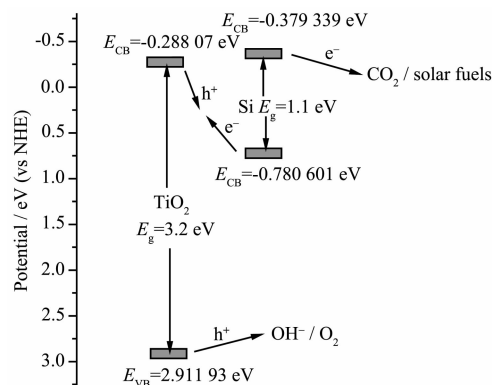


图 9 Si 和 TiO₂ 能带结构图

Fig.9 Energy diagrams of Si and TiO₂

生成有机物,与此同时,Si 中的光生空穴($\text{Si } h^+$)移动到 Si/TiO₂ 结并与 TiO₂ e^- 复合。因此,Si/TiO₂ 复合结构能使光生电子-空穴有效分离,因为它在结处的能带结构减少了光照下电子-空穴对的复合。

另外,覆盖于 TiO₂ 纳米管阵列表面的晶化 Si 层

可大幅度吸收可见光及紫外光能量以降低整个光催化体系的能量耗散。透过 Si 层的可见/紫外光进入纳米管阵列后发生一系列反射过程,进一步被 TiO₂ 和 Si 所吸收并生成相应的光生电子/空穴,进而强化了整个系统对光能的收集及利用(如图 10 所示)。

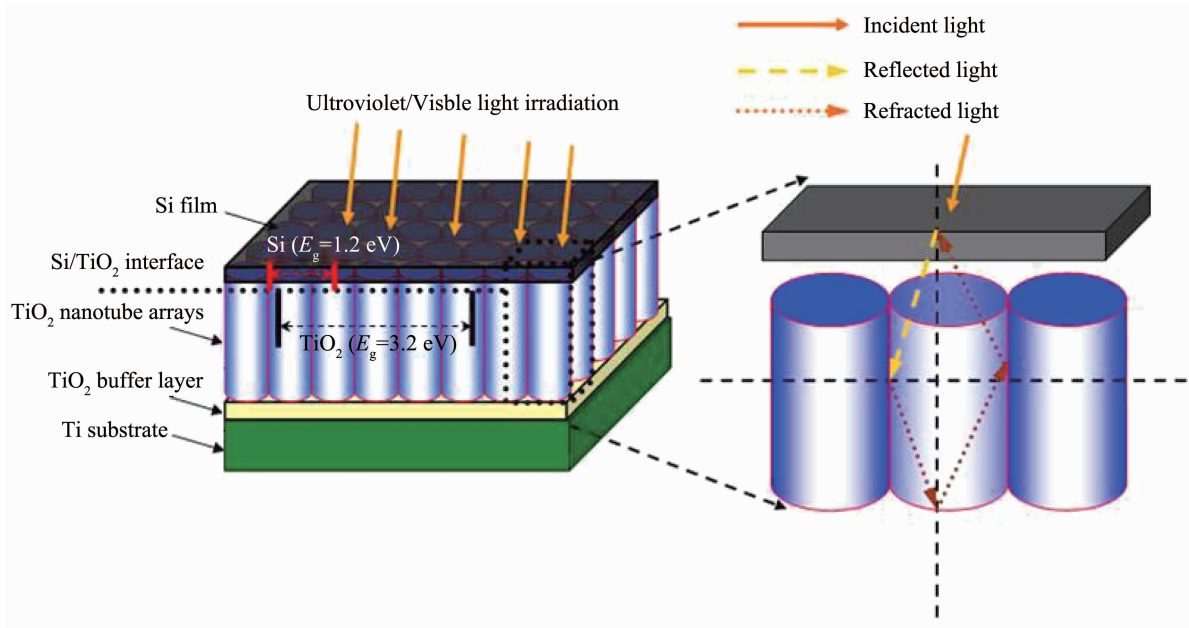


图 10 Si 膜/TiO₂ 纳米管阵列复合结构及其对光的反射、吸收示意图

Fig.10 Schematic illustration of the structure of TiO₂ nanotube arrays deposited with Si nanofilm and reflection, adsorption of the light

3 结 论

我们以阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管阵列,用 CVD 法在其上部沉积一层 Si 膜,经退火,制备了晶化的 Si 膜/TiO₂ 纳米管阵列复合结构。该结构中,TiO₂ 纳米管孔径约为 70 nm,孔壁约为 16 nm,管长度约为 270 nm,Si 膜厚度约为 300 nm。Si 膜的存在使得该结构除了可以吸收紫外光外还可以吸收可见光,扩大了光吸收范围,Si 膜覆盖下的 TiO₂ 纳米管阵列可以多次反射入射光,通过延长光的有效路径增加对光的吸收,Si/TiO₂ 异质结和 TiO₂ 锐钛矿/金红石相结的存在有效地提高了电子空穴的分离能力,增加了其光催化活性。实验结果表明,覆盖一层 Si 膜后光催化效率得了较大提高。经过 5 次循环实验,Si 膜/TiO₂ 纳米管阵列仍可保持 91.6%的催化活性,具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Lal R. *Energy Environ. Sci.*, **2008**,**1**:86-100
- [2] Hansen J, Kharecha P, Beerling D, et al. *J. Open Atmos. Sci.*, **2008**,**2**:217-231
- [3] Hansen J E. *Environ. Res. Lett.*, **2007**,**2**:024002-
- [4] Youssef B, Rodrigo S G, Abdelhamid S. *Adsorption*, **2011**, **17**:395-401
- [5] Hara K, Kudo A, Sakata T. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**,**391** (1/2):141-147
- [6] PENG Yan-Li(彭艳丽), ZHAO Hua-Zhang(赵华章), YANG Qin-Zheng(杨亲正), et al. *Chem. Bioengin. (Huaxue Yu Shengwu Gongcheng)*, **2010**,**7**(27):10-13
- [7] Tsuneoka H, Teramura K, Shishido T, et al. *Phys. Chem.*, **2010**,**114**:8892-8898
- [8] Liu Q, Zhou Y, Kou J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, **132**:14385-14387
- [9] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. *Nature*, **1979**,**277**: 637-638
- [10] Adachi K, Ohta K, Mijuma T. *Sol. Energy*, **1994**,**53**:187-190
- [11] Anpo M, Yamashita H, Ichihashi Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**,**101**:2632-2636
- [12] Thampi K R, Kiwi J, Graetzel M. *Nature*, **1987**,**327**:506-508
- [13] Varghese O K, Paulose M, LaTempa T J, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**(2):731-737

- [14]Yan S C, Ouyang S X, Gao J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:6400-6404
- [15]Zhao Z H, Fan J M, Wang Z Z. *J. Clean. Prod.*, **2007**,**15**: 1894-1897
- [16]Morisaki H, Watanabe T, Lwase M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1976**,**29**(6):338-340
- [17]Li G, Liu F, Zhang Z. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**493**:L1-L7
- [18]Hwang Y J, Boukai A, Yang P D. *Nano Lett.*, **2009**,**9**:410-415
- [19]Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**(12):3331-3334
- [20]HUANG Hong(黄宏), YAN Wen-Wei(颜文伟), ZONG Li-Qiang(宗利强). *Fujian Envir.(Fujian Huanjing)*, **1999**,**16**(5): 33-34
- [21]Chung C K, Liao M W, Lai C W. *Thin Solid Films*, **2009**, **518**:1415-1418
- [22]Mallet J, Molinari M, Martineau F, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8** (10):3468-3474
- [23]Roy S C, Varghese O K, Paulose M, et al. *ACS Nano.*, **2010**,**4** (3):1259-1278
- [24]Zhang J, Xu Q, Feng Z C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**120**:1766-1769
- [25]Chang X F, Ji G B, Sui Q, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **166**:728-733
- [26]Lide D R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed. Florida: CRC Press, **2006-2007**.