

文章编号: 1001-3555(2009)04-0366-06

无氧条件下 TiO₂ 薄膜界面光催化反应的 XPS 研究

杨喜昆, 胡显智, 何 兵, 楚国栋

(昆明理工大学 分析测试研究中心, 云南 昆明 650093)

摘 要: 设计利用 X 射线光电子能谱仪的高真空系统作为无氧条件下光催化反应和分析的场所, 研究真空无氧环境和大气有氧环境中紫外光激发 TiO₂ 薄膜表面的光催化反应, 并对无氧条件下 TiO₂ 薄膜降解亚甲基蓝进行初步探索. 结果表明, 在大气有氧和真空无氧条件下 TiO₂ 薄膜经紫外光照后, 表面的化学组成和化学状态均发生了变化; 在有氧环境中 TiO₂ 薄膜表面氧含量增加, 而在无氧环境中 TiO₂ 薄膜表面氧含量减少. TiO₂ 薄膜表面的吸附氧是维持无氧条件下光催化反应的重要原因, 增加薄膜表面吸附氧的含量能提高 TiO₂ 薄膜在无氧环境中的催化活性. 此外, 无氧条件下 TiO₂ 薄膜降解亚甲基蓝光催化反应过程中, 亚甲基蓝分子只是脱去了某个含氮的基团, 生成了中间产物, 而并没有完全降解.

关 键 词: X 射线光电子能谱; TiO₂ 薄膜; 真空无氧; 降解

中图分类号: O 484, O 643.3 **文献标识码:** A

TiO₂ 薄膜作为性能优良的半导体光催化材料受到了广泛的重视, TiO₂ 光催化反应是光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)移向表面吸附物进行的氧化-还原反应, 涉及光生载流子的复合与分离、反应物的吸附、以及降解物的脱附是一个复杂的物理化学过程^[1]. 二氧化钛催化降解有机物的机制主要有羟基自由基理论和直接氧化理论, 前者认为光照二氧化钛表面生成的空穴(h⁺)与吸附在表面上的水气作用产生的·OH 氧化降解有机物质^[2], 后者认为空穴可以直接氧化有机物质, 形成各种氧化产物^[3]. Yates 等人^[4]将光催化分为气-固光催化和液-固光催化, 气-固光催化的反应环境中有氧气, 而液-固光催化的反应环境中有水.

近年来, 在对甲醇和一些含氧有机化合物 TiO₂ 光催化重整制氢的研究过程中, 无氧条件下的光催化反应引起了一些学者的注意. 如, 邱发礼等^[5]研究了无氧条件下气相 TiO₂ 光催化甲醇制氢, 发现在无水条件下能产生少量的氢气; 吕功煊等^[6]用氩气除去乙醇胺水溶液中的溶解氧, 在无氧条件下进行 Pt/TiO₂ 光催化重整制氢; 侯惠奇等^[7]研究了 TiO₂ 光催化氧化流动态甲醇, 发现甲醇的光催化降解不受水气的影响, 只受氧气含量的影响; 李灿等^[8]用

原位红外光谱研究了无氧条件下 Pt/TiO₂ 光催化甲酸制氢反应, 水蒸气的添加显著促进了甲酸在 Pt/TiO₂ 上光催化反应. 这些研究表明氧气对于二氧化钛光催化反应具有重要的作用, 在没有氧气的环境中二氧化钛仍有一定的光催化活性, 但对气-固相无氧条件下的光催化机理没有展开深入研究.

我们设计利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)的高真空(10⁻¹ - 10⁻⁵ Pa)系统作为无氧条件下光催化反应和分析的场所, 运用 XPS 研究真空无氧和大气有氧的气-固相环境中, 不同催化活性的 TiO₂ 薄膜紫外光照射前后, 其表面化学组成和化学状态的变化, 初步探讨了无氧条件下 TiO₂ 薄膜光激发催化反应的作用机理.

1 实验部分

1.1 有氧和无氧的光催化试验方法

选用溶胶-凝胶法在玻璃上制备的纯 TiO₂ 薄膜及 TiO₂/SnO₂ 复合薄膜(掺杂 10SnO₂%)作为试验光催化剂, 两种二氧化钛薄膜具有不同的催化活性, TiO₂/SnO₂ 复合薄膜的催化活性显著高于纯 TiO₂ 薄膜, 其制备和性能测试详见文献[9~10]. 在大气有氧环境中的光照催化反应是将两种光催化薄膜样品用悬于样品上方约 4 cm 的紫外灯(λ = 254 nm)

收稿日期: 2008-10-21; 修回日期: 2009-01-20.

基金项目: 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养项目(2007PY01-9).

作者简介: 杨喜昆, 男, 生于 1963 年, 高级工程师.