水在二氧化钛表面的光反应机理研究进展

陈晓, 郭庆*, 杨学明

南方科技大学化学系, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: guoq@sustech.edu.cn

2021-02-10 收稿, 2021-03-06 修回, 2021-03-11 接受, 2021-03-18 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFE0203002)和国家自然科学基金(21673235)资助

摘要 利用太阳能光解水生成氢气一直是光催化领域的研究热点之一. 在过去的几十年, 利用二氧化钛来实现光催化分解水产氢被广泛研究. 但是, 由于体系的复杂性, 水在二氧化钛表面的光解离反应机制至今仍有很多基本问题尚未得到解释. 因此, 从微观层面上理解水在二氧化钛表面的光解离机制对于能源化学和光催化而言均具有重要意义. 本文系统综述了水在二氧化钛单晶表面光解离机理的最新研究进展, 分析了影响光催化水解离效率的因素(如表面结构、分子间氢键、光子能量等), 并对光催化模型进行了开放性讨论, 指出了电荷/能量转移以及电荷载体与吸附质的相互作用在水光解离过程中扮演的关键作用, 希望能为开发更高效的光催化剂提供线索.

关键词 水, 光催化, 二氧化钛, 电荷转移, 非绝热过程

随着人类社会的飞速发展, 化石燃料的消费与日俱增. 由此带来的环境污染和能源短缺日益成为人们面临的两大难题. 因此, 发展环境友好、清洁高效的可再生能源就成为当今科研人员面临的迫切挑战之一^[1]. 太阳能作为地球上最重要的清洁可再生能源之一, 可以大量地转化成可供人类利用的电力和化学能. 利用太阳光分解水(H_2O)生成氢气(H_2)是利用太阳能的有效途径之一. 自从1972年Fujishima和Honda^[2]发现利用 TiO_2 和Pt作电极可以光电催化分解 H_2O 产 H_2 以来, 这个研究领域就受到了广泛的关注^[3~7]. 时至今日, 光催化分解 H_2O 产氢仍被视为化学反应的圣杯之一^[8]. 在众多的光催化剂中, TiO_2 以其化学稳定性高、无毒、低成本等优点, 被广泛地应用到光催化领域^[4,6,9,10]. 此外, 在与 TiO_2 有关的科学和技术应用方面, H_2O 一般是一个不可或缺的参与者. 因此, $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 可以作为一个绝佳的模型体系, 研究这个体系不仅能有助于深入了解 H_2O 在 TiO_2 表面的化学/光化学基元反应过程, 对理解 TiO_2 光

催化本质有着重要意义; 还可以为我们利用太阳能来光解水产氢, 有效利用太阳光提供线索.

本文主要综述了近年来在 TiO_2 单晶表面开展的一些光催化 H_2O 解离工作, 并探讨了影响光催化 H_2O 解离的因素(如表面结构、分子间氢键、光子能量等), 最后对光催化模型进行了开放性讨论, 以激发人们进一步研究和利用光催化的兴趣.

1 TiO_2 表面的结构

清楚的表面结构是探究其表面发生的光催化反应基元过程的首要步骤. 因此, 在介绍 H_2O 在 TiO_2 表面的光化学反应前, 有必要先深入了解 TiO_2 的表面结构. 自然界中, TiO_2 主要存在3种晶型: 金红石型(rutile)、锐钛矿型(anatase)和板钛矿型(brookite). 在诸多 TiO_2 单晶表面中, 金红石型(R)- TiO_2 (110)和锐钛矿型(A)- TiO_2 (101)表面分别是金红石型和锐钛矿型 TiO_2 热力学上最稳定的、获取相对容易的表面, 同时, 也是研究最多的两个

引用格式: 陈晓, 郭庆, 杨学明. 水在二氧化钛表面的光反应机理研究进展. 科学通报, 2021, 66: 3299–3308

Chen X, Guo Q, Yang X M. Advances in mechanisms of water photodissociation on TiO_2 surfaces (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 3299–3308, doi: 10.1360/TB-2021-0172

单晶表面. 因此, 本文将主要介绍R-TiO₂(110)和A-TiO₂(101)的表面结构.

图1是R-TiO₂(110)和A-TiO₂(101)的球棍模型表面结构图. 如图1(a)所示, R-TiO₂(110)表面是由两配位的桥氧原子(bridging oxygen, O_b)列和五配位的钛原子(five-coordinated Ti⁴⁺, Ti_{5c})列交替排列组成. 表面制备完成后, R-TiO₂(110)表面被还原, 在表面上生成氧空位(bridging oxygen vacancy, O_v). 如图1(b)所示, A-TiO₂(101)表面呈锯齿状结构, Ti_{5c}列和O_b列沿[010]方向排列, 沿[101]方向Ti_{5c}列和O_b列交替排列. 与R-TiO₂(110)表面不同, A-TiO₂(101)表面几乎没有O_v缺陷, 较易形成亚表面的缺陷^[11].

2 H₂O在TiO₂表面的吸附

H₂O在TiO₂表面发生光反应前, 需要先吸附在表面, 并与表面发生相互作用, 才能实现后续H₂O氧化还原过程. 在过去的30年里, 研究者利用各种不同的实验方法系统研究了H₂O与R-TiO₂(110)表面的相互作用, 如程序升温脱附谱(temperature-programmed desorption, TPD)^[12~14]、扫描隧道显微谱(scanning tunneling microscopy, STM)^[15~19]、双光子光电电子能谱(two-photon photoelectron spectroscopy, 2PPE)^[20,21]和红外反射吸收谱(infrared reflection absorption spectroscopy, IRAS)^[22]. 研究表明, H₂O可以在O_v和沿<111>方向的台阶处解离吸附, 并在桥氧(O_b)列形成OH基团(OH_b)^[8,13,23~25]. 但是, H₂O在Ti_{5c}上是分子吸附还是解离吸附目前仍无定论^[26~29]. STM观测结果表明H₂O更有可能是以分子形态吸附在Ti_{5c}位点^[30~33], 但一些理论和实验结果则认为H₂O在Ti_{5c}可以解离吸附^[26~29].

Lee等人^[30]通过改变H₂O的覆盖度和R-TiO₂(110)表面的温度, 利用STM方法系统地研究了H₂O在R-TiO₂(110)的吸附行为. 如图2(a)所示, 处理好的干净R-TiO₂(110)表面的STM图像由亮暗相间的条纹构成, 其中亮

条纹代表Ti_{5c}列, 暗条纹代表O_b列, 暗条纹上的亮点为O_v位点. 而超高真空背景里的H₂O吸附在O_v位点则会自发解离并形成OH_b. 在50 K温度下, 在R-TiO₂(110)表面吸附0.015单分子层(monolayer, ML; 1 ML = 5.2 × 10¹⁴ 分子/cm²)H₂O后, H₂O主要以单分子形式吸附在Ti_{5c}上(H₂O_{Ti}), 其在STM图像表现为圆形亮点(图2(b)); 当覆盖度增加到0.04 ML(图2(c))和0.13 ML(图2(d))时, 在Ti_{5c}列上逐渐开始形成一维水链. 将图2(d)中的样品退火至190 K并维持5 min, 更长的水链开始形成, 这是H₂O_{Ti}在R-TiO₂(110)表面扩散和团聚的结果(图2(e)). 同样地, 将0.5 ML H₂O覆盖的R-TiO₂(110)表面退火至190 K并维持5 min可以产生大量的一维水链(图2(f)). 此时, 表面上几乎不存在O_v和H₂O_{Ti}单分子. 由于O_b原子和H₂O_{Ti}分子较容易形成分子间氢键, 且位于两个相邻Ti_{5c}列的H₂O_{Ti}间距太大, 沿[110]方向H₂O_{Ti}分子间氢键的形成受阻. 因此实验上并没有观测到二维水层的生成. 密度泛函(density functional theory, DFT)计算进一步指出, H₂O_{Ti}分子间以及H₂O_{Ti}与O_b原子间可以通过形成分子间氢键来构筑一维水链. 理论预测表明一维水链可能存在两种结构, 但是二者的吸附能是相近的(图2(g), (h)). 因此, H₂O_{Ti}分子之间的氢键和H₂O_{Ti}与O_b间的氢键在H₂O在R-TiO₂(110)表面的吸附构型的变化中扮演了重要作用, 这可能会对H₂O在R-TiO₂(110)表面的光化学行为产生重大影响.

而在A-TiO₂(101)表面, X射线光电电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)结果表明, H₂O在A-TiO₂(101)表面可以发生解离^[34]. Dette等人^[35]的STM结果也表明, 室温下H₂O在A-TiO₂(101)表面可能发生热解离. 但是, 低温STM实验并没有观测到H₂O低温解离的直接证据^[36~38]. 与H₂O在R-TiO₂(110)表面的吸附构型不同, 在A-TiO₂(101)表面, H₂O在低覆盖度下主要以单分子形态吸附, 形成一个(2 × 2)的局域有序吸附层; 而在饱和覆盖度下, H₂O会形成一个长程有序的单分子

图1 R-TiO₂(110)(a)和A-TiO₂(101)(b)的球棍模型图. 红球代表O原子, 灰球代表Ti原子

Figure 1 Ball-and-stick models of R-TiO₂(110) (a) and A-TiO₂(101) (b) surfaces. Red and grey balls are O and Ti atoms, respectively

图 2 H_2O 在还原性 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面吸附后的STM图像。(a) 干净的 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面。50 K下吸附0.015 ML H_2O (b)、0.04 ML H_2O (c)和0.13 ML H_2O (d)。(e) 将(d)中样品退火至190 K, 并维持5 min。(f) 50 K下吸附0.5 ML H_2O , 并在190 K退火5 min。(g), (h) 覆盖度为0.5 ML时, 一维水链在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面的计算结构示意图^[30]。Copyright © 2013 American Chemical Society

Figure 2 STM images of H_2O adsorption on reduced $\text{R-TiO}_2(110)$. (a) A clean $\text{R-TiO}_2(110)$ surface. After adsorbing 0.015 ML H_2O (b), 0.04 ML H_2O (c) and 0.13 ML H_2O (d) molecules at $T = 50$ K. (e) Annealing the sample in panel (d) to $T = 190$ K for 5 min. (f) Adsorbing 0.5 ML H_2O at $T = 50$ K followed by annealing to $T = 190$ K for 5 min. (g), (h) Calculated structure of one-dimensional H_2O chains on the stoichiometric $\text{R-TiO}_2(110)$ surface at 0.5 ML H_2O coverage^[30]. Copyright © 2013 American Chemical Society

层^[38], 但 H_2O 分子间不能形成分子间氢键。此外, H_2O 在 $\text{A-TiO}_2(101)$ 表面的吸附构型受其表面温度的影响很大。Dahal和Dohnálek^[36]发现, 在表面温度为80 K时, H_2O 可以通过分子间氢键形成亚稳定的 H_2O 团簇; 而在更高温度时, H_2O 则主要以单分子的形态存在。

通过比较 H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 和 $\text{A-TiO}_2(101)$ 表面的吸附行为, 可以发现, H_2O 在这两个表面几乎不发生解离; 但是 TiO_2 的表面结构不仅会影响 H_2O 分子间的相互作用, 而且会影响 H_2O 分子与表面(如 O_b)的相互作用。在二者的共同作用下, H_2O 在表面的吸附构型会发生变化, 这可能会对其在表面上的光化学行为带来巨大的影响。

3 H_2O 在 TiO_2 表面的光化学

3.1 表面结构对 H_2O 在 TiO_2 表面光化学的影响

在2012年, Tan等人^[39]利用STM第一次探究了 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 单分子在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面的光化学。如图3所示, 在80 K温度下, $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面吸附了0.02 ML H_2O 后, 可以观察到 H_2O 以单分子形态吸附在 Ti_{sc} 位, 基本没有观察到 H_2O 在 O_{v} 上的吸附。400 nm光照后, 部分 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 发生了光解离, 生成了 Ti_{sc} 位的 $\text{OH}(\text{OH}_{\text{t}})$ 和 OH_{b} 。其中,

图 3 光照1 h后 H_2O 单分子在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面光解离的STM图像^[39]。Copyright © 2012 American Chemical Society

Figure 3 STM images showing the photocatalytic dissociation of H_2O on $\text{R-TiO}_2(110)$ after irradiating the H_2O monomer covered $\text{R-TiO}_2(110)$ surface for 1 h^[39]. Copyright © 2012 American Chemical Society

OH_{b} 通常出现在靠近 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 初始吸附位点的 O_{b} , 而 OH_{t} 总是出现在远离初始吸附位点的 Ti_{sc} 。但是, 大多数的 OH_{t} 会从表面消失。他们推测其有可能是从表面脱附进入了真空环境。

之后, 杨学明课题组^[40,41]利用TPD、时间飞渡谱(time of flight, TOF)和STM等多种实验方法进一步探究了 H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面的光化学。在实验中, 他们通过改变 H_2O 的覆盖度和光照波长来进一步研究 H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面光解离的制约因素。如图4(a)~(d)所示, 光照前, TPD谱图中有两个脱附峰, 270 K处的脱附峰对应于 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的脱附, 而450 K处的脱附峰则对应于

图4 R-TiO₂(110)表面不同覆盖度的H₂O在266 nm光照后分别对应的TPD和TOF谱图。(a)~(d)不同H₂O的覆盖度下光照0和60 min后在 $m/z = 18$ (H₂O⁺)采集到的TPD谱图; (e)~(h)不同H₂O的覆盖度下266 nm光照过程中在 $m/z = 18$ (H₂O⁺)和 $m/z = 17$ (OH⁺)采集到的TOF谱图^[41]。Copyright © 2016 American Chemical Society

Figure 4 The TPD and TOF spectra acquired after irradiating R-TiO₂(110) surfaces with 266 nm at different H₂O coverages. (a)~(d) TPD spectra acquired at $m/z = 18$ (H₂O⁺) on the H₂O covered R-TiO₂(110) surfaces by varying H₂O coverages and irradiation times (0 (royal) and 60 min (red)). (e)~(h) TOF spectra collected at $m/z = 18$ (H₂O⁺) and $m/z = 17$ (OH⁺) on the H₂O covered R-TiO₂(110) surfaces by varying H₂O coverages during the 266 nm irradiation process^[41]。Copyright © 2016 American Chemical Society

H₂O在O_v处的复合脱附。其中, 450 K处的脱附峰也可以被用来测定O_b上氢原子(H_b)的覆盖度。光照结束后, 在所有的H₂O覆盖度下, H_b的含量都有不同程度增加。H₂O的覆盖度越高, 则H_b的增加量越少。结合之前Tan等人^[39]的STM结果, 这是H₂O解离产生的。同时, 在光照过程中, 研究人员也探测了从表面脱附出来产物的TOF信号($m/z = 18$ (H₂O⁺)和 $m/z = 17$ (OH⁺))。他们发现, 在所有的H₂O覆盖度下, $m/z = 17$ 和 $m/z = 18$ 的TOF信号之比要大于H₂O在质谱中的碎片比。这说明, 部分 $m/z = 17$ 的TOF信号来自H₂O的解离。但是 $m/z = 17$ 和18的TOF信号之比却随H₂O覆盖度的增加而迅速减少。这表明在R-TiO₂(110)表面H₂O的覆盖度越高, H₂O的解离比例越低, 这可能与高覆盖度下H₂O通过分子间氢键形成的一维水链有关。

因此, 研究者进一步利用STM探究了H₂O在R-TiO₂(110)表面的光解离过程^[41]。光照前, 少量H₂O在80 K吸附到R-TiO₂(110)表面后, 可以形成不同长度的水链。在266 nm光照下, 部分H₂O_{Ti}分子单体发生了解离, 将解离的H原子转移到了临近的O_b上, 剩余的OH_i自由基从表面脱附进入真空(图5(a), I)。同样地, 对于H₂O_{Ti}分子二聚体、三聚体、四聚体来说, 这些水团簇一端的H₂O_{Ti}分子也可以发生解离, 向O_b转移了一个氢原子, 剩余的OH_i自由基从表面进入真空(图5(a), II~IV)。通过大量STM图像采集, 对H₂O_{Ti}单分子和团簇的解离比例进行

统计后, 他们发现, H₂O_{Ti}分子单体发生解离的比例在3.5%左右, H₂O_{Ti}分子二聚体中则有约9%的H₂O发生了解离。这表明, 单个分子间氢键能够促进H₂O_{Ti}的解离。但是, 当水链中H₂O的数目超过2, H₂O的解离比例迅速下降, 这表明水链中的一维氢键结构能够抑制H₂O的解离。对应的DFT计算结果也表明分子间氢键对O-H断键能量的影响可能是产生上述行为的根源。

2016年, Geng等人^[42]探究了H₂O在A-TiO₂(101)表面的光解离过程。他们发现, H₂O在266 nm光照下可以发生解离, 且解离机制与其在R-TiO₂(110)表面的解离机制类似。但是, 随着H₂O在A-TiO₂(101)表面覆盖度的增加, H₂O的解离量开始增加, 且解离量与H₂O的覆盖度呈线性关系(图6)。在高覆盖度下, 虽然H₂O在A-TiO₂(101)表面的解离量上升了, 但其解离比例却没有发生变化。这与H₂O在R-TiO₂(110)表面的解离完全不同^[41]。通过比较H₂O在这两个表面的吸附构型以及H₂O分子间相互作用发现, H₂O分子间较弱的相互作用导致H₂O分子间很难形成比较强的分子间氢键。因此, H₂O在解离的时候受到周围水分子的影响很小。

通过比较H₂O在R-TiO₂(110)表面和A-TiO₂(101)表面的光解离结果, 发现H₂O的解离比例会受分子间氢键的影响。在R-TiO₂(110)表面, 分子间氢键容易形成, H₂O的解离也就更容易受到氢键的影响。氢键在H₂O的光解离过程中扮演了双刃剑的作用: 水链中的单个氢键会

图5 80 K时不同H₂O物种(单分子、双分子、三分子和四分子)在R-TiO₂(110)表面光解离的STM图像(a)以及不同长度水链中H₂O的解离比例随长度的变化(b)^[41]. Copyright © 2016 American Chemical Society

Figure 5 STM images of the photolysis of the H₂O species (monomer (I), dimer (II), trimer (III) and tetramer (IV)) on R-TiO₂(110) at 80 K (a), and the dissociation probability of H₂O in H₂O chains at different sizes (b)^[41]. Copyright © 2016 American Chemical Society

图6 不同H₂O覆盖度, 266 nm光照条件下H₂O在A-TiO₂(101)表面光解离产率^[42]. Copyright © 2016 American Chemical Society

Figure 6 The yield of H₂O dissociation on A-TiO₂(101) after 266 nm irradiation as a function of H₂O coverage^[42]. Copyright © 2016 American Chemical Society

促进H₂O的解离, 而随着水链长度的增加, 氢键作用也越强, H₂O的解离反而受到了抑制. 而在A-TiO₂(101)表面, 分子间氢键作用较弱, H₂O的解离受氢键作用影响很小, H₂O的解离比例也就不怎么受覆盖度影响. 由此可以看出, 表面结构可以通过影响H₂O分子间的相互作用——分子间氢键, 进而影响H₂O的解离. 因此, 在实际催化环境中, 如果能削弱H₂O分子之间的相互作用, 可能可以有效提高水解离的效率. 此外, 在设计光催化剂时, 要充分考虑表面结构对光催化效率的影响, 如控制纳米晶催化剂暴露的活性晶面比例, 来提高催化剂效率.

3.2 光照波长对H₂O在R-TiO₂(110)表面光化学的影响

Tan等人^[39]发现, H₂O在R-TiO₂(110)的解离效率与光照波长(光子能量)无关. 因此, 他们认为, H₂O在R-TiO₂(110)表面的光催化解离是一个由弛豫到TiO₂价带边的空穴诱导的氧化半反应:

但是与Tan等人^[39]的研究结果不同, 杨学明团队^[40,41]发现H₂O在R-TiO₂(110)表面的解离效率与光照波长有关. 他们发现, 在400 nm光照下H₂O不会发生解离, 只有在266 nm光照下H₂O才会发生解离. 对TiO₂而言, 其对193、266、355和400 nm光的吸收效率有非常大的差异, 因此, 相同功率的193、266、355和400 nm光被TiO₂吸收后, 其在表面产生的电子空穴对的数量也会大不相同, 进而, 弛豫到TiO₂价带边的空穴数量也会不同, 导致在不同光照波长下, H₂O在R-TiO₂(110)的解离效率会发生变化. 在Tan等人^[39]的实验中, 193、266和355、400 nm分别由4 Hz的准分子激光器、10 Hz的YAG激光器以及使用带通滤波片的汞灯产生, 这些不同类型的光源很有可能对实验造成影响. 为了探究光照波长是否对H₂O的解离效率产生影响, 杨学明课题组^[43]通过改变光照波长(250~330 nm, 由皮秒光参量放大器调节波长输出), 进一步研究了光照波长对H₂O解离和脱附的影响. 结果表明(图7), 当波长 ≤ 290 nm时, 才能观察到H₂O的光解离产物OH自由基产物, 且解离产物OH自由基的信号随光照波长的减少而

快速增加;而当波长 ≤ 320 nm时,才可以观察到 H_2O 的光致脱附信号, H_2O 的脱附信号随光照波长的减少先增加后逐渐到达饱和.也就是说,对于 H_2O 解离和脱附而言,这两个过程都存在一个阈值波长. H_2O 的光致解离和脱附对波长的强烈依赖性表明,光生电荷的能量在这两个过程中扮演了重要作用,这与传统的光催化模型有所出入.

在传统光催化模型中,电荷载体的弛豫过程是极其迅速的,在 TiO_2 与反应物发生电荷转移之前即可完成;反应通常是由弛豫后的电子/空穴诱导的.因此,一般认为,光催化反应不受光照波长的影响,只与弛豫到带边的电荷数量有密切关系.但是,气相中孤立分子的解离对光子能量依赖是很普遍的.电子吸收光子后,会从基态(S_0)跃迁至束缚的激发态(S_1)或一个排斥的激发态(图8).如果激发分子处于一个排斥的激发态,那么其就会在排斥激发的电子势能面上直接解离.但是如果激发分子处于一个束缚的激发态,则该分子可能经历3种路径:(1)激发分子会通过光子辐射的方式重新返回 S_0 ;(2)激发分子通过非绝热耦合的方式进入排斥的激发态;(3)激发分子通过非绝热耦合内转换的方式重新

返回到振动比较热的 S_0 ,然后在基态电子势能面上发生解离.对于气相的孤立大分子而言,其光化学动力学通常由第3种路径主导.但是, $\text{H}_2\text{O}/\text{R-TiO}_2(110)$ 是一个更复杂的体系,因此, H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面的光化学很有可能更容易通过一系列非绝热过程实现^[44].

根据紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)结果, $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 和 OH_{Ti}^- 的最高能量占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)分别位于价带边(valence band maximum, VBM)下4~5和1.8 eV^[8],如图9所示;电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS)结果则表明 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的最低能量未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)在费米能级(E_F)以下~1.2 eV^[8].对于 TiO_2 而言, E_F 非常接近导带底(conductance band minimum, CBM).而 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的HOMO-LUMO间所需的峰位转换能量为~8.3 eV^[8].因此, $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的HOMO大约在VBM以下4.0~4.2 eV,半峰宽为0.5~0.6 eV.在250~330 nm光照后,光生空穴位于VBM以下0~1.96 eV.光生空穴的能级位置仍旧离 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的HOMO较远.因此,光生空穴不可能从 TiO_2 的价带直接转移到 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$.但是,如果 OH_{Ti}^- 的HOMO的半峰宽与 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 类似,则光生空穴有可能从 TiO_2 的价带直接转移到 OH_{Ti}^- 的HOMO.

图7 OH自由基的生成信号(a)和 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 的脱附信号(b)随光照波长的变化^[43]. Copyright © 2021 American Chemical Society

Figure 7 Relative yields of OH radical production (a) and $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ desorption (b) as a function of laser wavelength^[43]. Copyright © 2021 American Chemical Society

图8 气相中分子的光化学过程示意图^[44]. (1) 处于排斥(激发)态直接解离;(2) 通过非绝热过程预解离至排斥态;(3) 通过激发态与基态间的非绝热耦合在基态解离. Copyright © 2015 Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences

Figure 8 Scheme of the photochemical processes of molecular photochemistry in the gas phase^[44]. (1) Direct dissociation on a repulsive (excited) state; (2) predissociation to a repulsive state via nonadiabatic coupling; (3) dissociation at the ground state via nonadiabatic coupling between the excited state and the ground state. Copyright © 2015 Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences

图9 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 在还原 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面光解离能级示意图^[43]. Copyright © 2021 American Chemical Society

Figure 9 Schematic energy diagrams for the photoreaction of $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ on the reduced $\text{R-TiO}_2(110)$ surface^[43]. Copyright © 2021 American Chemical Society

虽然 H_2O 的解离能垒较低(70~120 meV),在低温下 H_2O 更有可能以分子态吸附在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面 Ti_{5c} 位。但是,在外界干扰(比如非弹性隧穿电子、STM针尖前端电场等)的情况下, H_2O 很容易在分子态与解离态间进行快速转换^[45]。因此,在光照过程中,光生电荷也有可能诱导 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 在分子态与解离态之间进行快速转换,进而导致空穴有可能转移到解离的 OH_{Ti}^- 上。根据Migani和Blancafort^[46]的理论计算结果,在光生电荷存在的情况下,这种快速解离过程,很有可能是有经由一个界面质子耦合电子转移机制(proton-coupled electron transfer, PCET)完成。

$\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 经过PCET过程快速解离后, OH_{Ti}^- 将留在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面。此时, OH_{Ti}^- 的吸附能为~5 eV^[46],要远大于 H_2O 的吸附能(0.7~1.0 eV)^[30,40]。虽然Ti-O的键能(~6.9 eV)要大于 $\text{Ti}_{5c}-\text{OH}_{\text{Ti}}^-$,但是 OH_{Ti}^- 与 TiO_2 表面间强的相互作用会导致 $\text{R-TiO}_2(110)$ 的O 2p与 OH_{Ti}^- 的电子态间产生较强的耦合,增加了空穴从 TiO_2 表面迁移至 OH_{Ti}^- 的概率,从而导致OH自由基的有效生成。但是OH自由基的吸附能也高达3.55 eV^[46],其与表面较强的相互作用会使空穴从 OH_{Ti}^- 重新转移至表面并生成 OH_{Ti}^- ,这就会降低 H_2O 解离生成气相OH自由基的效率。

Migani和Blancafort^[46,47]认为 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 在 $\text{R-TiO}_2(110)$

表面经过由界面激子诱导的PCET过程发生解离后,激子里的空穴会部分局域在 OH_{Ti}^- 上,从而导致OH自由基的生成。然后,在电子-空穴复合或者分离前,局域化的激子通过非绝热过程弛豫到基态。在非绝热弛豫过程中释放的能量通过振动内转换转化为Ti-OH的振动模,从而导致Ti-OH振动激发断键,OH自由基从表面脱附至气相。但是,由于激子在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 是相对“自由”^[48,49]的,且在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 激子的结合能非常低,只有大约4 meV,激子里的电子-空穴更有可能像自由的载流子一样分离或者复合。因此,当 $\text{H}_2\text{O}_{\text{Ti}}$ 解离产生 OH_{Ti}^- 后, OH_{Ti}^- 自由基的生成更可能是由分离的空穴而不是激子里的空穴转移到 OH_{Ti}^- 产生的。

空穴转移到 OH_{Ti}^- 会产生电子激发态的 OH_{Ti}^- 自由基。由于OH自由基的吸附能比较高(~3.55 eV^[46]),Ti-OH键需要被高度振动激发,才能促使Ti-OH键断裂生成OH自由基。为了实现这个目的,处于电子激发态OH自由基需要通过非绝热弛豫方式发生振动内转换。振动内转换完成后,处于电子激发态的OH自由基跃迁回电子基态,然后从表面脱附出去。因此,波长越短,处于激发态的OH自由基能够通过未弛豫的空穴迁移获得更多的能量,用于Ti-OH键断裂的能量越多,气相OH自由基也就越容易生成。

在上述 H_2O 在 TiO_2 表面光催化解离的模型中,光子能量能被更有效地利用。在水的解离、电荷/能量的传递过程中,该模型不仅系统考虑了分子本身能级的位置,还考虑了分子/中间物与 TiO_2 之间相互作用的强弱。这将有助于我们理解光催化中的电荷/能量传递过程,这些是在以前光催化模型中没有提及的。运用这个模型,可以更容易地理解 H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面的解离与光子能量的相关性。但是,这个模型并不是适合所有的光化学过程,如 O_2 在 TiO_2 的光脱附等。同时,这个模型是否能应用于在超高真空或实际体系中的其他光催化过程还需要经过严格的检验。

此外,目前所研究 H_2O 在 TiO_2 单晶表面的解离仅仅是光生空穴诱导的 H_2O 氧化半反应,产物是OH自由基和 O_b 上的 H_b 。而光生电子则留在了 TiO_2 上。因此,要实现产氢,则 H_b 需要与 TiO_2 上剩下的光生电荷作用,发生还原半反应生成氢气。但对于单纯的 TiO_2 而言,水解离产生的 H_b 更容易与 O_b 复合生成 H_2O ,而不是氢气。因此,如何有效提升 H_b 与光生电荷的复合还原生成氢气,以及理解其中的复合还原机制仍然是未来机理研究需要解决的问题。

4 结论及展望

本文介绍了近年来 H_2O 在 TiO_2 单晶表面光催化解离的研究进展. 围绕 H_2O 在 TiO_2 单晶表面的光催化解离, 分别从分子间氢键、表面结构以及光子能量等方面阐述了 H_2O 在不同 TiO_2 单晶表面的光催化解离, 并简要讨论了光催化模型. 总结如下: (1) 单个 H_2O 分子间氢键能够有效促进 H_2O 的解离, 但氢键链却能有效抑制 H_2O 的解离. 因此, 适当削弱 H_2O 分子间的相互作用有助于 H_2O 在 TiO_2 表面的解离. (2) TiO_2 晶面能够有效改变 H_2O 在表面上的吸附构型以及 H_2O 分子间相互作用, 进而影响 H_2O 在不同 TiO_2 晶面上的解离效率. 因此, 在实际催化剂合成过程中, 制备高活性面暴露较多的纳米颗粒, 有助于提升催化剂的光催化效率. (3) H_2O 在 $\text{R-TiO}_2(110)$ 表面解离效率与波长密切相关, 表明光子能量/光生电荷能量对 H_2O 的解离有着重要的影响. H_2O 分子、中间物能级与 TiO_2 能级的相对位置, 以及 H_2O 分子、中间物与表面相互作用的强弱等因素都会影响电荷转移的效率. 这有助于理解 TiO_2 表面 H_2O 光解离过程中可能的电荷/能量转移路径, 揭示电荷/能量在 H_2O 解离过程扮演的作用, 并对理解 TiO_2 的光催化本质有着重要意义.

虽然 H_2O 在 TiO_2 单晶表面光催化解离的研究取得了以上进展, 但这对深入理解光催化还远远不够, 在未

来仍然有以下几个方面需要进行深入研究: (1) 目前对 H_2O 在 TiO_2 单晶表面光催化解离的研究主要只考虑 H_2O 分子之间的相互作用, 并没有考虑到表面自身的性质, 比如缺陷、表面态、助催化剂、表面修饰. 这些因素都对 TiO_2 光生电荷的复合和转移产生巨大影响, 并影响绝大多数光催化反应. 因此, 需要对其进行系统研究, 找出其中的基本规律. (2) 目前对光催化 H_2O 解离产氢的研究仍然是集中在 H_2O 解离步骤, 后续的产氢过程一般用贵金属就能很容易实现. 但是后续产氢过程中的基元过程(包括质子转移、电子转移、产氢活性位点等)仍然不够清楚, 需要进一步探究. (3) 光催化机理研究发展到现在, TiO_2 光化学过程的动力学部分(比如脱附产物的内能分布、超快电荷转移等)仍然没有被系统研究过, 这些动力学过程对理解电荷转移与成键/断键至关重要. (4) 实际催化体系反应温度一般都在常温甚至高温下完成. 在这种条件下, 反应物不能稳定吸附在表面上, 反应物与表面间的相互作用也不够强, 这种情况下光催化反应机制又是如何? 理解这些过程更有助于理解实际光催化过程.

通过以上几个方面的研究, 我们期望未来可以更加深入理解 TiO_2 光催化分解水产氢的机制, 并能从 TiO_2 自身性质、反应物与表面相互作用、电荷/能量转移和成/断键等方面去深入理解光催化的本质, 为新型光催化剂的开发提供线索.

参考文献

- Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO_2 photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chem Rev*, 2014, 114: 9919–9986
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2008, 9: 1–12
- Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Elementary chemical reactions in surface photocatalysis. *Annu Rev Phys Chem*, 2018, 69: 451–472
- Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*, 2008, 63: 515–582
- Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Elementary photocatalytic chemistry on TiO_2 surfaces. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 3701–3730
- Ma Y, Wang X, Jia Y, et al. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- Henderson M A. A surface science perspective on TiO_2 photocatalysis. *Surf Sci Rep*, 2011, 66: 185–297
- Nakata K, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2012, 13: 169–189
- Chen X, Liu L, Yu P Y, et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 2011, 331: 746–750
- He Y, Dulub O, Cheng H, et al. Evidence for the predominance of subsurface defects on reduced anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 106105
- Zehr R T, Henderson M A. Influence of O_2 -induced surface roughening on the chemistry of water on $\text{TiO}_2(110)$. *Surf Sci*, 2008, 602: 1507–1516
- Henderson M A. An HREELS and TPD study of water on $\text{TiO}_2(110)$: The extent of molecular versus dissociative adsorption. *Surf Sci*, 1996, 355: 151–166
- Henderson M A. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO_2 single-crystal surfaces. *Langmuir*, 1996, 12: 5093–5098
- Enevoldsen G H, Foster A S, Christensen M C, et al. Noncontact atomic force microscopy studies of vacancies and hydroxyls of $\text{TiO}_2(110)$: Experiments and atomistic simulations. *Phys Rev B*, 2007, 76: 205415

- 16 Enevoldsen G H, Pinto H P, Foster A S, et al. Imaging of the hydrogen subsurface site in rutile TiO_2 . *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 136103
- 17 Matthiesen J, Hansen J O, Wendt S, et al. Formation and diffusion of water dimers on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 226101
- 18 Wang Z T, Wang Y G, Mu R, et al. Probing equilibrium of molecular and deprotonated water on $\text{TiO}_2(110)$. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114: 1801–1805
- 19 Yim C M, Chen J, Zhang Y, et al. Visualization of water-induced surface segregation of polarons on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 4865–4871
- 20 Onda K, Li B, Zhao J, et al. Wet electrons at the $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2(110)$ surface. *Science*, 2005, 308: 1154–1158
- 21 Zhao J, Li B, Jordan K D, et al. Interplay between hydrogen bonding and electron solvation on hydrated $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev B*, 2006, 73: 195309
- 22 Kimmel G A, Baer M, Petrik N G, et al. Polarization- and azimuth-resolved infrared spectroscopy of water on $\text{TiO}_2(110)$: Anisotropy and the hydrogen-bonding network. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 778–784
- 23 Kristoffersen H H, Hansen J O, Martinez U, et al. Role of steps in the dissociative adsorption of water on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 146101
- 24 Pang C L, Lindsay R, Thornton G. Structure of clean and adsorbate-covered single-crystal rutile TiO_2 surfaces. *Chem Rev*, 2013, 113: 3887–3948
- 25 Wendt S, Matthiesen J, Schaub R, et al. Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066107
- 26 Walle L E, Borg A, Uvdal P, et al. Experimental evidence for mixed dissociative and molecular adsorption of water on a rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface without oxygen vacancies. *Phys Rev B*, 2009, 80: 235436
- 27 Duncan D A, Allegretti F, Woodruff D P. Water does partially dissociate on the perfect $\text{TiO}_2(110)$ surface: A quantitative structure determination. *Phys Rev B*, 2012, 86: 045411
- 28 Henderson M. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited. *Surf Sci Rep*, 2002, 46: 1–308
- 29 Lindan P J D, Harrison N M, Gillan M J. Mixed dissociative and molecular adsorption of water on the rutile (110) surface. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 762–765
- 30 Lee J, Sorescu D C, Deng X, et al. Water chain formation on $\text{TiO}_2(110)$. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 53–57
- 31 Zhang Z, Bondarchuk O, Kay B D, et al. Imaging water dissociation on $\text{TiO}_2(110)$: Evidence for inequivalent geminate OH groups. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21840–21845
- 32 Brookes I M, Murn C A, Thornton G. Imaging water dissociation on $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266103
- 33 Schaub R, Thostrup P, Lopez N, et al. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266104
- 34 Walle L E, Borg A, Johansson E M J, et al. Mixed dissociative and molecular water adsorption on anatase $\text{TiO}_2(101)$. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 9545–9550
- 35 Dette C, Pérez-Osorio M A, Mangel S, et al. Single-molecule vibrational spectroscopy of H_2O on anatase $\text{TiO}_2(101)$. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 1182–1187
- 36 Dahal A, Dohnálek Z. Formation of metastable water chains on anatase $\text{TiO}_2(101)$. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 20413–20418
- 37 Dette C, Pérez-Osorio M A, Mangel S, et al. Atomic structure of water monolayer on anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 11954–11960
- 38 He Y, Tilocca A, Dulub O, et al. Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase $\text{TiO}_2(101)$. *Nat Mater*, 2009, 8: 585–589
- 39 Tan S, Feng H, Ji Y, et al. Observation of photocatalytic dissociation of water on terminal Ti sites of $\text{TiO}_2(110)$ -1 $\times$ 1 surface. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9978–9985
- 40 Guo Q, Xu C, Ren Z, et al. Stepwise photocatalytic dissociation of methanol and water on $\text{TiO}_2(110)$. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13366–13373
- 41 Yang W, Wei D, Jin X, et al. Effect of the hydrogen bond in photoinduced water dissociation: A double-edged sword. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 603–608
- 42 Geng Z, Chen X, Yang W, et al. Highly efficient water dissociation on anatase $\text{TiO}_2(101)$. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 26807–26813
- 43 Xu C, Xu F, Chen X, et al. Wavelength-dependent water oxidation on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 1066–1072
- 44 Guo Q, Minton T K, Yang X. Elementary processes in photocatalysis of methanol and water on rutile $\text{TiO}_2(110)$: A new picture of photocatalysis. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1649–1655
- 45 Tan S, Feng H, Zheng Q, et al. Interfacial hydrogen-bonding dynamics in surface-facilitated dehydrogenation of water on $\text{TiO}_2(110)$. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 826–834
- 46 Migani A, Blancafort L. What controls photocatalytic water oxidation on rutile $\text{TiO}_2(110)$ under ultra-high-vacuum conditions? *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11845–11856
- 47 Migani A, Blancafort L. Excitonic interfacial proton-coupled electron transfer mechanism in the photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on $\text{TiO}_2(110)$. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16165–16173
- 48 Tang H, Berger H, Schmid P E, et al. Optical properties of anatase (TiO_2). *Solid State Commun*, 1994, 92: 267–271
- 49 Yamada Y, Kanemitsu Y. Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO_2 single crystals. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 133907

Summary for “水在二氧化钛表面的光反应机理研究进展”

Advances in mechanisms of water photodissociation on TiO₂ surfaces

Xiao Chen, Qing Guo* & Xueming Yang

*Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China** Corresponding author, E-mail: guoq@sustech.edu.cn

Solar H₂O splitting to H₂ and O₂ is one of the most interesting ways to achieve clean and renewable energy and remains one of holy grails in catalysis. Since the pioneer work about photoelectrochemical H₂O splitting into H₂ and O₂ on Pt and TiO₂ electrodes was reported by Fujishima and Honda in 1972, the photochemistry of H₂O on TiO₂ surfaces has been extensively investigated by various techniques during the past decades because of its potential applications in energy chemistry. However, due to its complexity, an unambiguous understanding of elementary processes that underlie the H₂O splitting reaction on TiO₂ surfaces is still lacking. Thus, it is of great value to get an insightful understanding of the mechanisms of H₂O photochemistry on TiO₂ surfaces at a molecular level. In this review, we highlight the recent progress that provides fundamental insight into H₂O photochemistry on the TiO₂ model surfaces using surface science techniques. First of all, the structures of TiO₂ single crystal surfaces and the adsorption behaviors of H₂O on these surfaces are discussed, which will affect the photochemistry of H₂O on the surfaces. Nearly no H₂O dissociation occurs at the regular Ti⁴⁺ sites of the TiO₂ surfaces. Next, the details of H₂O photochemistry on the TiO₂ surfaces are presented, and the roles of surface structures, intermolecular hydrogen bond and photon energy in H₂O photochemistry are discussed. The mechanisms of H₂O photochemistry on different TiO₂ surfaces are similar, which occurs via the ejection of OH radical into vacuum, leaving behind the remaining H atom on the adjacent O_b site. Hydrogen bond is believed to play a double-edged sword role in H₂O dissociation: The single hydrogen bond between H₂O molecules can promote H₂O dissociation efficiently, but one-dimensional hydrogen bonding chain hinders the dissociation of H₂O significantly. Moreover, the arrangement of H₂O changes dramatically on different TiO₂ surfaces, which can further affect the dissociation probability of H₂O. In addition, the dissociation probability of H₂O on rutile TiO₂(110) is found to be highly dependent on photon energy, which raises doubt about the widely accepted photocatalysis model in which the excess energy of charge carriers is nearly useless for photocatalysis. Therefore, a sophisticated photocatalysis model that can perfectly incorporate the effect of charge carrier energy and the interaction between adsorbates (or intermediates) and TiO₂ surfaces should be developed. Afterwards, an open discussion on a new photocatalysis model is presented, which highlights the energy of charge carriers and the interaction between charge carriers and adsorbates in H₂O photochemistry on TiO₂. This will deepen our understandings of fundamental processes in photocatalysis and provide clues for the development of more efficient photocatalysis. In the end, the challenges and opportunities of the mechanistic studies of TiO₂ photocatalysis at a molecular level are discussed briefly, which may guide the development of TiO₂ photocatalysis in the future.

water, photocatalysis, TiO₂, charge transfer, nonadiabatic processdoi: [10.1360/TB-2021-0172](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0172)