表面光催化基元反应研究进展

郭庆, 周传耀, 马志博, 任泽峰, 樊红军, 杨学明*

中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: xmyang@dicp.ac.cn

收稿日期: 2017-11-01; 接受日期: 2017-11-20; 网络版发表日期: 2018-01-16

国家重点基础研究发展规划(编号: 2013CB834605)、国家自然科学基金(编号: 21673235, 21403224, 21688102)和中国科学院青年促进会资助项目

摘要 在过去的二十年里, 人们对半导体光催化剂表面所发生的光催化产氢和有机物降解等反应进行了广泛的研究. 尤其是在超高真空条件下, 利用不同的表面科学方法对不同种类的小分子在 TiO_2 表面的光催化反应机理进行了细致的研究, 深化了对光催化过程中所发生的基元反应的认知. 本文主要综述了几种重要的小分子(水、甲醇和醛类)在不同 TiO_2 表面的光催化反应机理的最新研究进展, 这些研究结果不仅加深了对表面光催化基元过程的认识, 还将促使该领域衍生出新的研究方向. 在这些结果的基础上, 本文提出了一种基于动力学的光催化模型.

关键词 二氧化钛, 表面光催化, 非绝热过程

1 引言

在过去的几十年里, 由于多相光催化在太阳能分解水产氢、空气和水中污染物净化方面的潜在应用, 人们对半导体光催化投入了巨大的研究热情, 使得相关该领域发展迅速, 特别是与能源和环境相关的研究领域^[1]. 伴随对表面光催化研究的不断深入, 研究范围也日益扩大. 目前, 对该领域的研究已经涉及物理化学、表面科学、半导体物理、材料科学和化学工程等众多学科, 呈现了多领域交叉融合的景象.

人们对光催化的研究最早可以追溯到1972年, 自那时日本科学家Fujishima和Honda^[2]发现以二氧化钛(TiO_2)和铂为电极, 光照下能实现光电催化分解水产氢以来, 多相光催化反应就引起了研究者浓厚的兴趣. 经

过多年研究发现了多种半导体光催化剂. 在众多半导体光催化剂中, TiO_2 因为具备高光催化活性、高化学稳定性、低成本和低毒性等优点, 成为至今仍被广泛使用和研究的催化剂之一^[3,4]. 因此, 对 TiO_2 表面光催化反应机理的研究变得尤为重要, 不仅有助于加深对表面光催化的认知, 还可以推动对新型高效光催化剂的开发.

人们对 TiO_2 表面光催化反应的机理, 特别是一些简单而且重要的能源相关的小分子(如水、甲醇)在 TiO_2 表面光催化反应机理的研究没有足够的重视. 截至目前, 人们对于 TiO_2 表面光催化的理解还停留在1995年Yates等^[5]总结的电子-空穴对模型的水平. 此模型认为, 所有的表面光催化反应都是由传输到表面的电子或空穴与反应物相互作用后引起的. 在电子或空

引用格式: Guo Q, Zhou C, Ma Z, Ren Z, Fan H, Yang X. Elementary reactions in surface photocatalysis. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 114–126, doi: 10.1360/N032017-00181

穴转移到表面时, 电子和空穴会弛豫到各自的带边, 丢失多余的能量, 然后再与反应物相互作用. Grela等^[6-8]通过研究水杨酸盐、3-硝基酚和不同芳香分子在TiO₂表面的光化学发现, 光子能量越高, 光催化反应效率越高. 他们认为, 光激发产生的空穴在弛豫之前已与反应物相互作用, 传统的电子-空穴模型对这些实验现象已经不适用了. 因此, 在过去的10年中, 我们利用一系列基于超高真空的表面科学技术(程序升温脱附谱(temperature programmed desorption, TPD)、双光子光电子能谱(two-photon photoemission spectroscopy, 2PPE)、扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)), 并结合脉冲激光光源, 在原子分子层次上研究了水、甲醇和其他分子在单晶TiO₂表面的光催化反应机理, 并尝试更好地去理解表面光催化过程中的化学反应机理. 这些研究结果从原子分子层次上清楚地呈现了水和甲醇在单晶TiO₂表面光催化反应中涉及的基元反应步骤. 但是, 这些结果却与广泛使用的电子-空穴对模型有出入. 因此, 在理解光催化反应时, 反应动力学和非绝热过程等因素都应该考虑在内, 这将有助于更好地去理解光催化反应.

本文详细总结了一些重要小分子(水、醇类、醛类)在不同二氧化钛单晶表面(主要是金红石TiO₂(110)、R-TiO₂(110)面)光催化反应机理的研究工作, 讨论了目前研究表面光催化反应机理面临的挑战及解决办法. 最后, 提出了基于化学动力学的新的表面光催化模型.

2 TiO₂简介

自然界中的TiO₂有3种不同的晶体结构: 金红石型(rutile)、锐钛矿型(anatase)和板钛矿型(brookite). 其中金红石型TiO₂的丰度最高, 锐钛矿型TiO₂次之, 板钛矿型TiO₂最少^[9,10]. 关于这几种TiO₂的性质, 奥地利科学家Diebold^[11]已经进行了详细综述, 这里不再赘述. 在3种结构中, 金红石型是最常见、最稳定的结构. 锐钛矿型和板钛矿型都可以通过加热转化成金红石型结构^[12-16]. 在实际应用中, 金红石型TiO₂(R-TiO₂)和锐钛矿型TiO₂的应用最广泛. 因此, 在表面科学研究中, 金红石型TiO₂和锐钛矿型TiO₂是主要的研究对象.

表面光催化反应的发生, 首先需要光催化剂吸收光, 然后产生电子-空穴对^[17]. 图1为光催化剂表面水分

解产生氢气和氧气的示意图. 从图1中可以看出, 只有光催化剂的带边和反应物能级相对位置合理的时候, 才能发生电荷转移, 进而诱发氧化还原反应^[18]. 但是, TiO₂并没有连续的能带, 它的导带和价带之间有一个非常宽的带隙. 在带隙中, 没有能级. 这种能带结构往往决定了一种半导体光催化剂的光催化性能, 如氧化还原能力. 通过光激发, 电子会从价带激发到导带, 在价带中产生空穴.

这些通过光激发产生的电子-空穴对将会发生以下几个过程^[5]: (a) 电子空穴对发生分离, 分离的电子和空穴成功地迁移到表面, 然后转移到表面反应物或溶剂(图2中的过程1和3); (b) 电子/空穴被表面或体相的空缺位点束缚住; (c) 分离的电子和空穴在表面/体相复合, 复合产生的能量以声子或是光子的形式释放出来(图2中的过程2和4). 一般来讲, (b)和(c)都是退激发

图1 光诱导水在半导体催化剂表面分解的能级示意图^[17] (网络版彩图)

图2 表面光催化发生的一些重要过程示意图^[5] (网络版彩图)

过程, 对光催化反应没有贡献. 只有成功转移到表面反应物电荷才有可能诱发反应. 而表面和体相空缺位点的存在一般被认为是电荷和空穴的复合中心, 这种复合中心的存在会大大降低光催化反应的效率.

尽管研究者投入了大量的精力去研究TiO₂表面的电荷传输、电荷捕获以及电荷转移动力学^[19]. 截至目前, 一些模型被提出来去解释光催化反应中的单步电荷转移过程. 但是, 一个完整的反应包括多步电荷转移过程, 而这些电荷转移过程都比较复杂. 因此, 通过研究光催化过程中的基元反应过程去了解表面光催化非常有必要.

3 光催化反应机理研究

如前文所述, 光催化反应非常复杂. 完成一个光催化反应, 需要经历光激发、电荷和能量转移、具体位点上化学反应等过程. 另外, 化学反应还包含多个基元反应. 因此, 本节会详细地综述最近在不同TiO₂单晶表面(主要是R-TiO₂(110)表面)对水、甲醇和醛类的光化学反应机理方面取得的一些成果. 这些成果表明, 利用适当的实验手段并结合理论计算, 可以将一些重要的、与能源和环境相关的小分子在TiO₂表面的光化学反应机理研究清楚.

3.1 水在TiO₂表面的光化学

光催化分解水产氢一直以来被认为是多相光催化中的一个“圣杯”. 因此, 研究水在不同TiO₂单晶表面的吸附和化学行为具有重要的意义, 这能为深入了解分解水产氢反应提供重要信息和线索. 由于R-TiO₂(110)表面的稳定性和易获取性, 在过去的20年里, 水在表面的吸附行为被大量研究^[20-26]. 现在, 公认水是解离吸附在R-TiO₂(110)表面的桥氧空缺(O_v)^[27-30], 形成桥氧羟基(OH_b). 但是, 水在表面的五配位Ti⁴⁺(Ti_{5c})上是以分子态还是解离态吸附仍存在争议^[31-34]. 在R-TiO₂(011)-(2×1)表面, Beck等^[35,36]发现水是以分子态和解离态共吸附的形式吸附在Ti_{5c}位点上的. 而在anatase (A)-TiO₂(101)和A-TiO₂(001)-(1×4)表面, 水是以分子态形式吸附在Ti_{5c}位点上的^[37,38].

虽然研究者对水在不同TiO₂单晶表面的吸附行为进行了大量的研究, 但是却很少研究水在TiO₂表面的光化学. 在2012年, 中国科学技术大学的谭世倅等^[39]

利用STM研究了水在R-TiO₂(110)的光化学, 发现在紫外光照的情况下, 水在这个表面能发生解离, 解离的氢原子转移到了旁边临近的桥氧原子(BBO)上, 剩下的Ti_{5c}位上羟基基本已脱附, 只有少量的羟基留在了表面上. 但是, 在表面水的解离效率非常低. 同时, 光照不会使Ti_{5c}位上羟基进一步解离产生氧原子. 该课题组还发现, 在400~193 nm波长范围内, 利用相似的功率去研究水在这个表面的解离, 水的解离效率不随光照波长的变化而变化. 因此, 该课题组认为水在R-TiO₂(110)的解离很有可能是由空穴诱导的氧化过程, 而不是热电子诱导的还原过程.

一旦光子能量大于R-TiO₂(110)的带隙, 水就能在这个表面上发生反应.

最近, 大连化学物理研究所杨文绍等^[40,41]发现在400 nm光照下, 水在R-TiO₂(110)表面并不能发生解离. 但是, 在266 nm光照下, 水在这个表面却能发生解离, 解离过程与谭世倅等^[39]观察的结果类似. 但是, 杨文绍等的结果表明, 水在R-TiO₂(110)表面的光化学与光子能量密切相关. 同时, 他们也发现, 由于吸附在Ti_{5c}位置上水分子之间氢键的影响, 水在表面上的解离效率和水的覆盖度也有密切的关系. 如图3所示, 在不同水覆盖度的情况下, 水在R-TiO₂(110)表面的TPD谱都有两个脱附峰. 其中在~300 K左右的低温脱附峰来源于分子态在Ti_{5c}位置上的水(H₂O_{fl}), 而在~500 K左右的高温脱附峰则对应于桥氧列上OH_b的复合脱附. 同时, 这个高温脱附峰也可用来测量桥氧列上氢原子的含量. 在表面上覆盖0.12 mL水时, 利用266 nm光照1 h, 可以发现500 K脱附峰明显地增加了(图3(a)), 这表明光照后桥氧上面氢原子的浓度大大增加. 但是, 随着水在R-TiO₂(110)表面覆盖度的增加, 光照后桥氧上氢原子浓度的增加在逐渐减少(图3(a~d)), 表明水覆盖度的增加能够有效地降低水解离的效率.

在光照过程中, 杨文绍等^[40,41]也用时间飞渡谱(time of flight, TOF)的方法探测了从表面脱附的产物(图3(e~h)). 他们发现, 随着水覆盖度的增加, 从表面脱附的质量数为17和18的产物比例发生了明显变化, 从0.12 mL时的2.5:1降到了0.75 mL时的0.52:1. 但是这些比例都大于水在质谱离子化器中电离产生的质量数为17和18的碎片比(0.26:1), 表明一部分质量数为17的产

图3 在R-TiO₂(110)表面温度为100 K时, 表面吸附不同量的水, 然后用功率密度为70 mW/cm²的266 nm光照进行实验. (a~d) 分别表示在R-TiO₂(110)表面吸附0.12、0.25、0.50和0.75 mL水后, 采集光照前和光照60 min质量数 $m/z=18$ (H_2O^+)的TPD谱. (e~h) 光照过程中, 采集到从不同量水覆盖的表面脱附出的质量数 $m/z=18$ (H_2O^+)和17 (OH^+)产物的TOF谱^[41] (网络版彩图)

物来源于水光解离产生的羟基自由基产物. 结合TPD结果, 杨文绍等认为, 在266 nm光照的过程中, 一部分水直接从表面脱附, 还有一部分水则发生了解离, 解离产生的氢原子转移到临近的桥氧原子上, 剩下的羟基则从表面脱附到真空中(图4).

为了探究高覆盖的水能抑制水在这个表面上的解离的原因, 杨文绍等^[41]利用STM进一步研究了水在表面的光化学. 在表面吸附了0.08 mL水后, STM可以观测到水在Ti_{5c}列上通过分子间氢键形成了不同长度的水链(图5(a)), 分别对应于水分子单体、二聚体、三聚体和四聚体. 光照后, 一部分水分子单体发生了解离, 解离的氢原子转移到了临近的桥氧原子上, 剩下的羟基消失了(图5(b)-I). 类似地, 二聚体、三聚体和四聚体一端的水分子也发生了解离, 解离的氢原子转移到了临近的桥氧原子上, 剩下的羟基消失了(图5(b)-II-IV). 通过大量STM图像扫描和统计, 杨文绍等计算了水分子单体和团簇的解离效率(图6). 其中, 3.5%的水分子单体发生了解离. 但是, 二聚体表现出高的反应活性, 18%的二聚体发生了解离(水分子的解离效率为9%), 这表明单个分子间氢键能有效地促进二聚体一端水分子的解离. 针对三聚体和四聚体而言, 水分子的解离效率迅速下降, 表明大的水团簇中的一维氢键链能抑制水的解离. 相应的密度泛函理论计算(density functional theory, DFT)也证实了分子间氢键对水分子

图4 水在R-TiO₂(110)表面发生反应的示意图. 水在表面分解分为两步, 第一步氢原子转移到桥氧原子上, 第二步剩下的Ti_{5c}羟基从表面脱附到真空中. 另外, 光照过程中, 水分子也能直接脱附^[41] (网络版彩图)

O-H键解离能的影响很有可能是大的水团簇一端的水分子解离效率降低的原因. 另外, 光激发产生的能量通过一维氢键链的快速耗散也有可能是高覆盖下水解离效率降低的原因.

然而, A-TiO₂(101)表面不像R-TiO₂(110)表面那么平整, 而且相邻Ti_{5c}位的距离比R-TiO₂(110)远. 在A-TiO₂(101)水分子之间基本不能通过相互吸引形成较强的分子间氢键, 反而有可能通过分子间相互排斥削

图5 在R-TiO₂(110)表面温度为80 K时, 吸附约0.08 mL水后进行光照实验(STM扫描条件: 针尖电压为+1.25 V, 隧穿电流为100 pA). (a) 光照前吸附水后的STM图像, 在图中可以发现水分子单体、二聚体、三聚体和四聚体(图像大小: 5.2 nm×7.6 nm). (b) I~IV原位采集了从干净表面到吸附水分子单体和团簇后以及光照后水分子单体和团簇的变化过程的STM图像. 其中氧空位在光照过程中可能会发生移动^[41] (网络版彩图)

图6 STM实验测量得出了水分子单体和不同尺寸团簇的解离效率. 其中 $n>5$ 的数据点是所有 $n>5$ 的长链团簇解离效率的一个平均值^[41] (网络版彩图)

弱水分子在Ti_{5c}位的吸附. 因此, 水在A-TiO₂(101)表面的解离行为随覆盖度的变化则明显不同于水在R-TiO₂(110)表面的解离行为^[42]. 在A-TiO₂(101)表面上, 水解离的产率是随着覆盖度的增加而增加的, 表明在水分解方面, A-TiO₂(101)表面比R-TiO₂(110)表面有着更高的光催化活性. 另外如何有效地避免水分子之间比较强的氢键也许是一个比较重要的研究课题.

3.2 甲醇在TiO₂表面的光化学

相比于利用化石能源制氢, 利用洁净的生物质重整产氢有着众多优势. 在种类繁多的生物质中, 甲醇

是最简单而且最受欢迎的生物质之一. 通过重整、部分氧化和分解等方法, 甲醇已经被广泛用来制氢^[43]. 近些年来, 光催化技术的出现, 提供了一种理想的甲醇光催化制氢的方法. 由于甲醇/TiO₂体系在光催化制氢中的重要性, 这使得甲醇在不同TiO₂表面光化学机理研究也必不可少. 因此, 在过去的10年中, 甲醇在不同TiO₂表面的光化学, 尤其是R-TiO₂(110)表面被广泛研究.

在早期的研究中, Henderson等^[44-46]发现在R-TiO₂(110)表面, 甲醇主要以分子形式吸附在Ti_{5c}位上. 之后, Zhang等^[47]发现甲醇解离吸附在桥氧空位处, 形成OH_b和桥氧列上的甲氧基, 而甲醇以分子形式吸附在Ti_{5c}位上. 理论计算表明甲醇以分子态或者是解离态吸附在Ti_{5c}位上的吸附能的差别很小^[48-50], 两者之间相互转换的能垒也非常小, 但是分子态吸附稍微稳定一点. 这与实验观察的结果基本是一致的^[47,51].

在2006年, Petek等^[52,53]利用2PPE方法测量了甲醇在还原性和完美R-TiO₂(110)表面的光电子能谱, 他们在费米能级(E_F)约2.3±0.2 eV以上的位置观测到了一个新的电子激发态. 但是, 当他们用同样的方法测量水在R-TiO₂(110)表面的光电子能谱时, 只是在有水和OH_b共吸附的还原性R-TiO₂(110)表面上观测到了电子激发态^[22]. 根据之前Henderson等^[20,44,45]报道的结果, 水只有在还原性R-TiO₂(110)表面的桥氧空位处才能发生解离, 而甲醇却可以在桥氧空位和Ti_{5c}位上都发生解离. 通过比较水和甲醇在这两个表面的2PPE结果, Petek等认为这个激发共振态是固有的“湿电子态”, 是由甲醇在Ti_{5c}位上自发解离引起的. 之后, 周传耀等^[51]同样利用2PPE方法研究了甲醇/R-TiO₂(110)体系. 在0.77 mL甲醇覆盖的R-TiO₂(110)表面, 他们也测量到了这个电子激发态. 但是, 这个激发态在刚开始光照的时候并没有出现(图7), 而是随着光照时间的增加而增加. 这说明这个激发态是一个光诱导产生的表面态, 而不是甲醇吸附在R-TiO₂(110)表面后就产生的一个固有的“湿电子态”.

为了弄清楚光照后, 表面发生的化学变化, 周传耀等^[51]利用STM进一步研究了甲醇/R-TiO₂(110)体系. 如图8(a)所示, 干净R-TiO₂(110)表面的STM图像由明暗相间的条纹构成, 其中亮条纹和暗条纹分别对应于表面的Ti_{5c}和O_b列. 在O_b列上也有一些桥氧空位, 在图中以“BBOV”标记出来. 当表面上吸附了0.02 mL甲醇时,

图7 利用400 nm光在0.77 mL甲醇覆盖的完美R-TiO₂(110)表面, 采集随时间变化的2PPE谱^[51] (网络版彩图)

图8 利用STM原位测量从干净R-TiO₂(110)表面到甲醇吸附, 再到光照以及后面的针尖操控全过程(采集条件: 针尖电压为+1.0 V, 隧穿电流为10 pA, 图像大小为7.3 nm×7.3 nm). (a) 干净的TiO₂(110)-1×1表面; (b) 表面吸附了0.02 mL甲醇; (c) 400 nm光照吸附甲醇的表面10 min. 图(a)中虚线圆圈为甲醇的吸附位点, 标记出的BBOv为甲醇吸附在氧空位的位置. 解离的甲醇分子在图(c)中用黑色箭头标记. 通过STM针尖操纵, 在图(c)中用m1标记出的解离的甲醇分子在图(d)中变成了两部分^[51] (网络版彩图)

绝大部分甲醇都吸附在Ti_{5c}位上(图8(b)中的圆形亮点). 经过10 min光照后, 其中的一些圆形亮点被拉伸(图8(c)). 用STM针尖去推动其中一个拉伸的亮点(图8(c)中以“m1”标记), 发现这个点变成了两部分. 其中吸附在O_b列上的根据文献可归属为O_b列上的氢原子^[54], 而另外一部分则有可能是吸附在Ti_{5c}位上的甲氧基(CH₃O/Ti_{5c}). 这表明在紫外光照时, 甲醇在R-TiO₂(110)表面发生了解离. 因此, 2PPE观察的光诱导产生的电子激发共振态很有可能来源于甲醇在R-TiO₂(110)表面的解离.

但是, 对于甲醇/R-TiO₂(110)体系观测到的电子激发态, 不同的课题组给出了不同的解释. Wang等^[55]认为共振激发态来源于光激发后R-TiO₂(110)体相中的

Ti³⁺离子的d-d跃迁, 与甲醇的解离没有直接的关系. 而Zhang等^[56]认为这个共振态来源于表面低密度羟基吸附后形成的固有“湿电子态”. 随后Argondizzo等^[57]将这个共振态归属为R-TiO₂(110)体相中的Ti³⁺离子的t_{2g}-e_g跃迁, 表面羟基对共振态没有贡献. 虽然对R-TiO₂(110)表面共振态的来源研究很多, 但是截至目前, 这个共振态的本质仍是一个比较有争议的课题.

尽管2PPE和STM对甲醇/R-TiO₂(110)体系的研究都证实了紫外光照能引起吸附在R-TiO₂(110)表面甲醇O-H键的解离, 但是这两种方法都不能提供有效的物种信息. 因此, Henderson等^[46,58,59]利用基于质谱的TPD方法系统地研究了甲醇在R-TiO₂(110)表面的解离, 他们认为只有吸附在Ti_{5c}位上的甲氧基才具备光化学活性, 而吸附在Ti_{5c}位上的分子态甲醇不具备光反应活性.

最近, 郭庆等^[40]利用TPD方法重新研究了甲醇在R-TiO₂(110)表面的光化学, 利用部分氘代的甲醇(CD₃OH)进行实验. 如图9(a)所示, 利用400 nm飞秒光照射0.5 mL CD₃OH覆盖的R-TiO₂(110)表面, 甲醇(CD₃OH)在质量数m/z=33的TPD信号随着光照时间的增加迅速减少, 表明吸附在Ti_{5c}位上甲醇(CD₃OH)有可能发生了解离. 同时, 通过测量其他质量数的TPD谱, 郭庆等发现在质量数m/z=32的TPD谱中出现了一个270 K的脱附峰(图9(b)), 这个峰随光照时间的增加迅速增强. 通过相关碎片的比对, 270 K的脱附峰可归属为吸附在Ti_{5c}位上甲醛(CD₂O). 另外, 通过TPD的测量, 郭庆等也观察到了水(D₂O、HOD和H₂O)在500 K左右的脱附. 根据上文, 500 K的脱附峰来源于O_b上面氢原子和O_b原子的复合脱附. 结合之前的STM结果^[51], 郭庆等认为在光照过程中, 甲醇(CD₃OH)的C-D键和和O-H键都发生了断裂, 产生的H和D原子转移到了临近的桥氧上, 生成了甲醛(CD₂O). 相应的DFT计算结果表明^[40], 甲醇O-H键断裂的能垒非常低, 只有0.25 eV, 是轻微吸热的过程, 需要吸热0.03 eV. 而甲醇C-H键断裂的能垒非常高, 有1.57 eV, 是重度吸热过程, 需要吸热1.03 eV. Lang等^[60]也得到了类似的理论计算结果.

经过系统研究, 郭庆等^[40]提出吸附在R-TiO₂(110)表面Ti_{5c}位上的甲醇(CD₃OH)发生光反应生成Ti_{5c}位上甲醛(CD₂O/Ti_{5c})是一个分步反应的过程, 两步反应产生的H和D原子都转移到了临近的O_b位上.

图9 (a) 在吸附了0.5 mL半氘代甲醇(CD_3OH)的R- TiO_2 (110)表面, 利用400 nm光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=33$ (CD_3OH^+)的TPD谱; (b) 在吸附了0.5 mL半氘代甲醇(CD_3OH)的R- TiO_2 (110)表面, 利用400 nm光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=32$ (CD_2O^+)的TPD谱^[40] (网络版彩图)

同时, 这也证明了吸附在 Ti_{5c} 位上的甲醇具备光化学活性。

在甲醇光化学反应的实验里, 郭庆等^[61]除了探测到甲醛以外, 还测量到了次级反应产物甲酸甲酯。同时, Phillips等^[62]和Yuan等^[63]也观察到了类似的结果。结合之前在铜基催化剂上进行的甲醇重整制甲酸甲酯的研究^[64-66], 郭庆等提出, 甲酸甲酯由甲醛和甲氧基通过hemiacetal交叉耦合生成:

Phillips等^[62]却认为甲酸甲酯由甲酸基(HCO)和甲

氧基直接交叉耦合生成:

Lang等^[60]在完美和有缺陷的R- TiO_2 (110)表面对两种甲酸甲酯生成的反应机理进行了理论计算。计算结果显示, 在两种表面上, 甲醛和甲氧基通过hemiacetal交叉耦合生成甲酸甲酯都具有更低反应能垒, 证明在R- TiO_2 (110)表面通过hemiacetal机理生成甲酸甲酯更容易发生。

之后, 毛新春等^[67]以甲醇的光反应为探针, 比较了R- TiO_2 (110)-(1×1)和R- TiO_2 (011)-(2×1)表面的光催化活性。在两个表面上, 甲醇都能发生光反应生成甲醛和甲酸甲酯。但是, 甲醇在R- TiO_2 (011)-(2×1)表面的解离速率只有其在R- TiO_2 (110)-(1×1)表面的42%, 证明R- TiO_2 (110)-(1×1)表面具有更高的光催化活性。这个结果与之前溶液环境的实验结果有点矛盾^[68,69]。可能是因为溶液环境中用于实验的R- TiO_2 (011)纳米晶体表面仍然保持(1×1)结构, 导致其在溶液里的催化活性比R- TiO_2 (110)-(1×1)表面更高。

通过以上一系列实验研究, 可以认识到甲醇在R- TiO_2 (110)表面的光化学包括多个基元反应步骤。光照甲醇覆盖R- TiO_2 (110)表面, 虽然能观测到甲醛和甲酸甲酯的生成, 但是郭庆等^[70]并没有观测到氢气的生成, 即使用全氘代的甲醇(CD_3OD)也没有观测到。但是, 在TPD测量过程中, 甲醇解离产生的桥氧D原子以 D_2O 和 D_2 的形式从表面脱附(图10)。

随着光照时间的增加, D_2O 和 D_2 脱附信号都在增加, 并且脱附峰的温度都向低温移动了(图10(a))。通过两者的产率比较(图10(b)), 可以发现仅有约7%的D原子复合生成了 D_2 。光照过程中, D_2O 迅速增加然后达到饱和。由于生成一个 D_2O 分子, 在表面上就要留下一个桥氧空位, 桥氧空位的存在会让 D_2O 的形成更加困难。相反, 桥氧空位的存在能促进 D_2 的生成。长时间光照时, 尽管 D_2 的产率很低, 但仍在迅速增加。因此, 郭庆等认为在表面上存在高浓度的桥氧空位更有利于 D_2 的生成。

图 10 (a) 吸附了 0.5 mL 全氘代甲醇(CD_3OD)的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 400 nm 光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=20$ (D_2O^+) 的 TPD 谱; (b) 吸附了 0.5 mL 全氘代甲醇(CD_3OD)的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 400 nm 光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=4$ (D_2^+) 的 TPD 谱; (c) 产物 D_2O 和 D_2 的产率随时间变化图^[70] (网络版彩图)

虽然在金红石 TiO₂ 单晶表面, 水和甲醇解离产氢相关的基元过程被广泛研究, 但是 Kavan 等^[71] 发现在光催化分解水产氢方面, 锐钛矿型 TiO₂ 具备更高的光催化活性. 由于稳定、大块的锐钛矿 TiO₂ 获取不易, 致使甲醇在锐钛矿 TiO₂ 单晶表面的光化学研究较少^[72,73]. 最近, 徐晨彪等^[73] 利用 TPD 方法系统研究了甲醇在 A-TiO₂(101) 表面的光化学. 他们发现甲醇在 A-TiO₂(101) 发生光反应生成甲醛和甲酸甲酯的机理和在 R-TiO₂(110) 表面类似. 同时, 他们也观测到水和氢气的生成(图 11). 光照后, 采集质量数 $m/z=18$ (图 11(a)) 的 TPD 谱, 发现在 260 K 左右出现了一个尖锐的脱附峰, 对应于分子态吸附在 Ti_{5c} 位上水的脱附 (H_2O/Ti_{5c}), 而没有观察到高温水的脱附. 根据之前 Tilocca 和 Selloni^[74] 的理论计算结果, 260 K 水的生成很有可能是因为甲醇和桥氧上的氢原子发生了交换反应,

氢气在表面的生成机理则与 R-TiO₂(110) 表面相似. 光照 30 min 后, 通过计算产率, 发现有 0.025 mL 氢气和 0.035 mL 水生成(图 12), 表明在这个表面上氢气和

水的生成都是主要反应通道.

在传统光催化模型的描述中, 光激发 TiO₂ 产生的电子、空穴需要迁移到表面才能有效地诱发反应. 而在电子、空穴迁移过程中, 则会迅速弛豫各自的带边, 从而丢掉多余的能量, 使多余的能量对反应没有贡献^[19], 进而导致反应速率可能只取决于产生的电子、空穴的数量. 为了验证这个模型是否完备, 徐晨彪等^[75] 在不同光照波长下测量了甲醇在 R-TiO₂(110) 表面解离生成水的初始反应速率. 如图 13 所示, 甲醇在 266 nm 光照下的初始反应速率比 355 nm 光照下的要快两个数量级, 表明甲醇在 R-TiO₂(110) 表面光反应的初始速率和光子能量是强相关的. 这个结果与现有的光催化模型有一定的出入. 因此, 徐晨彪等^[75] 提出甲醇在 R-TiO₂(110) 表面的光反应也许发生在电子基态.

3.3 醛类和酮类在 TiO₂ 表面的光化学

醛类在 R-TiO₂(110) 表面的光化学和酮类相似, 且都研究得较少. 由于 Henderson 等^[76] 已经详细地综述了醛类在 R-TiO₂(110) 表面的光化学, 本节简短地介绍了醛类和酮类在 R-TiO₂(110) 表面的光化学. 醛类在 R-TiO₂(110) 表面的光化学可分为两步:

图 11 吸附了 0.38 mL 甲醇的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 266 nm 光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=18$ (H_2O^+) (a) 和 2 (H_2^+) (b) 的 TPD 谱(光子数密度为 $1.9 \times 10^{17} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) [73] (网络版彩图)

图 12 产物 H_2 、 H_2O 的产率随光照时间的变化图 [73] (网络版彩图)

图 13 吸附了 0.5 mL 甲醇的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 355 nm (实心红色方块) 和 266 nm (实心蓝色原点) 光照, 测量产物水的产率随光照时间的变化图. 空心矩形表示在 355 和 266 nm 光照下水的产率达到最大值的 90% 所需要的光照时间 [75] (网络版彩图)

首先, 醛类以羰基的 O 原子吸附在 Ti_{5c} 位上. 加热后, 羰基上的 C 原子与表面的活性 O 物种成键, 形成双 O 原子吸附在 Ti_{5c} 位上的 η^2 -diolate 结构. 在光照过程中, η^2 -diolate 结构很容易发生解离, 丢掉 R1 或 R2 基团, 在表面形成羧酸盐.

综上, 醛类和酮类要发生光化学反应, 需要外来的表面活性氧物种来活化. 但是, 徐晨彪等 [77] 发现在没有额外表面活性氧物种的情况下, 甲醛在还原性的 R-TiO₂(110) 表面的光化学反应仍然可以发生. 如图 14 所示, 经过 400 nm 光照, 甲醛在 R-TiO₂(110) 表面的覆盖度大量的减少. 同时, 有甲酸盐、 C_2H_4 和甲基产物生成(图 14(a)). 而甲醛要发生反应产生甲酸盐, 就需要额外的氧原子. 因此, 徐晨彪等认为在没有表面活性氧物种存在的情况下, 额外的氧原子要么来源于 O_2 , 要么来源于甲醛自身的 O 原子. 如图 14(c) 所示, C_2H_4 产物的信号随光照时间的增加而迅速增加. 而在这个表面上, C_2H_4 产物只能由吸附在桥氧空位的两个甲醛分子发生耦合反应生成, 留下两个 O 原子治愈氧空位. 400 nm 光照又不可能在表面形成额外的氧空位. 因此, C_2H_4 产率的增加证明在光照过程中, 一部分甲醛上的亚甲基转移到了桥氧上面, 将 O 原子留在了 Ti_{5c} 上面. 另外, 在没有光照的时候, 表面上基本没有桥氧甲基. 光照后, 表

图 14 (a, b) 吸附了 0.5 mL 甲醛的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 400 nm 光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=29$ (HCO^+) 和 $m/z=28$ (C_2H_4^+ , CO^+) 的 TPD 谱. (c, d) 吸附了 0.5 mL 甲醛的 R-TiO₂(110) 表面, 利用 400 nm 光照, 采集不同光照时间下质量数 $m/z=26$ (C_2H_2^+) 和 $m/z=15$ (CH_3^+) 的 TPD 谱^[77] (网络版彩图)

面上桥氧甲基的含量飞速增加(图 14(d)), 这也表明甲醛会将亚甲基转移到桥氧列上. 在光照过程中, 留在 Ti_{5c} 位上的 O 原子则可以与 Ti_{5c} 位上的甲醛分子形成 $\text{CH}_2\text{O}-\text{O}$ 复合物. 最终, $\text{CH}_2\text{O}-\text{O}$ 复合物在光照中发生解离, 形成甲酸盐, 将多余氢原子转移到临近的桥氧上. 尽管桥氧原子没有出现在最终产物中, 但它对甲醛在 R-TiO₂(110) 表面光解离的作用是不可忽略的.

4 面临的挑战

在现有的光催化模型中, TiO₂ 表面的光催化反应往往都是热弛豫到各自带边的电子或者空穴诱发的. 然而, 通过研究水杨酸盐, 3-硝基酚和不同芳香分子在 TiO₂ 表面光化学, Grela 等^[6-8] 发现光子能量越高, 光催化反应效率越高. 他们认为这是因为空穴在热弛豫之前就已经与表面反应物相互作用了. 而上面提及的水和甲醇在 R-TiO₂(110)^[41,75] 表面的光化学行为与 Grela 等的发现类似, 这些现象都不能用已有的模型来很好的解释. 因此, 基于非绝热动力学和基态反应势能面反应, 杨学明等^[78] 提出了一个新的光催化模型(图 15). 在这个模型中, 电子-空穴复合后将激发态的能量通过非

图 15 基于非绝热动力学和基态反应的光催化模型示意图. 其中, 光激发产生的电子-空穴对通过非绝热过程从激发态转移到基态, 然后有效地将能量转移到反应物上, 进而驱动反应发生^[78] (网络版彩图)

绝热过程转换到电子基态的能量. 这些能量再去驱动表面化学反应. 当然, 由于这个模型只是建立在水和甲醇在 R-TiO₂(110) 表面的光化学研究, 在其他表面是否依然成立还有待验证. 另外, 为了深入了解光催化

反应基元反应, 进一步的理论计算研究也非常必要。

如本文所述, 现在对TiO₂表面光催化基元过程的研究仅在几个典型的小分子上做到了。但是对于复杂大分子的光催化, 要弄清楚其光催化过程中所有基元反应是一个巨大的挑战。同时, 对于模型半导体催化剂而言, 利用合适标记物, 可以有效地研究光催化过程中的单步电荷转移动力学。在二氧化钛表面, 光激发后, 单步电荷从TiO₂转移到表面吸附物往往比较快而且很有效。但是对整个化学反应来说, 一个反应可能包括几个电荷转移过程, 其中有些过程会比较慢并且效率不高。因此, 如何去测量这些电荷转移过程, 并标记出那些慢的和低效率的转移过程是另外一个巨大的挑战。更重要的是, 如何将电荷转移过程与表面化学反应连接起来仍是一个需要探索的课题。

最近, Nilsson等利用飞秒时间分辨的X射线发射谱(X-ray emission spectroscopy, XES)和X射线吸收谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)研究了CO分子在Ru(0001)表面脱附^[79]和氧化反应^[80]中化学键断键和成键过程。因此, 利用时间分辨的XES、XAS、紫外光电子能谱(ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS)和2PPE可以为研究表面光化学动力学提供一些机会。另

外, 时间分辨的UV-IR合频光谱(sum frequency generation, SFG)也是一种可以用来研究真空和溶液环境里表面光化学动力的有潜力的技术。这些技术的应用也许能解决本文所讨论的关于表面光催化的一些重要问题。

5 结论

本文总结了在TiO₂表面开展的一些模型分子的表面光催化机理研究所取得的一些成果。通过不同的探测手段, 详细研究了水和甲醇在TiO₂表面光催化的机理。这些成果为了解水和其他分子在TiO₂表面光催化的发生和反应的基元反应步骤提供了清晰的物理图像。这些结果也对现有的光催化模型是否普适提出了挑战。同时, 这些结果预示着需要发展基于动力学的表面光催化模型来解释越来越多的新现象。尽管对光化学反应机理的研究取得了一定的进展, 但通过这些研究仍然无法给出清晰、完整的光催化物理图像。为了弄清楚整个光催化过程, 实验和理论方面需要投入更多的精力, 研究更多重要模型分子光催化的机理以及光催化中的超快动力学和一些非绝热过程。

参考文献

- 1 Ibhadon A, Fitzpatrick P. *Catalysts*, 2013, 3: 189–218
- 2 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- 3 Nakata K, Fujishima A. *J Photochem Photobiol C-Photochem Rev*, 2012, 13: 169–189
- 4 Ma Y, Wang X, Jia Y, Chen X, Han H, Li C. *Chem Rev*, 2014, 114: 9987–10043
- 5 Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. *Chem Rev*, 1995, 95: 735–758
- 6 Grela MA, Brusa MA, Colussi AJ. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 10986–10989
- 7 Grela MA, Brusa MA, Colussi AJ. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 6400–6402
- 8 Grela MA, Colussi AJ. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2614–2619
- 9 Dambournet D, Belharouak I, Amine K. *Chem Mater*, 2010, 22: 1173–1179
- 10 Nosheen S, Galasso FS, Suib SL. *Langmuir*, 2009, 25: 7623–7630
- 11 Diebold U. *Surf Sci Rep*, 2003, 48: 53–229
- 12 Zhang J, Li M, Feng Z, Chen J, Li C. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 927–935
- 13 Su W, Zhang J, Feng Z, Chen T, Ying P, Li C. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 7710–7716
- 14 Shi J, Chen J, Feng Z, Chen T, Lian Y, Wang X, Li C. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 693–699
- 15 Zhang J, Xu Q, Li M, Feng Z, Li C. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 1698–1704
- 16 Zhang H, Banfield JF. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 3481–3487
- 17 Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant JR. *Nat Photon*, 2012, 6: 511–518
- 18 Kapilashrami M, Zhang Y, Liu YS, Hagfeldt A, Guo J. *Chem Rev*, 2014, 114: 9662–9707
- 19 Henderson MA. *Surf Sci Rep*, 2011, 66: 185–297

- 20 Henderson MA. *Langmuir*, 1996, 12: 5093–5098
- 21 Brookes IM, Muryn CA, Thornton G. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266103
- 22 Onda K, Li B, Zhao J, Jordan KD, Yang J, Petek H. *Science*, 2005, 308: 1154–1158
- 23 Hammer B, Wendt S, Besenbacher F. *Top Catal*, 2010, 53: 423–430
- 24 Lee J, Sorescu DC, Deng X, Jordan KD. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 53–57
- 25 Kimmel GA, Baer M, Petrik NG, VandeVondele J, Rousseau R, Mundy CJ. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 778–784
- 26 Matthiesen J, Hansen JO, Wendt S, Lira E, Schaub R, Laegsgaard E, Besenbacher F, Hammer B. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 226101
- 27 Zhang Z, Bondarchuk O, Kay BD, White JM, Dohnalek Z. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21840–21845
- 28 Schaub R, Thosttrup P, Lopez N, Laegsgaard E, Stensgaard I, Nørskov JK, Besenbacher F. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266104
- 29 Bikondoa O, Pang CL, Ithnin R, Muryn CA, Onishi H, Thornton G. *Nat Mater*, 2006, 5: 189–192
- 30 Wendt S, Schaub R, Matthiesen J, Vestergaard EK, Wahlström E, Rasmussen MD, Thosttrup P, Molina LM, Laegsgaard E, Stensgaard I, Hammer B, Besenbacher F. *Surf Sci*, 2005, 598: 226–245
- 31 Henderson MA. *Surf Sci Rep*, 2002, 46: 1–308
- 32 Lindan PJD, Harrison NM, Gillan MJ. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 762–765
- 33 Walle LE, Borg A, Uvdal P, Sandell A. *Phys Rev B*, 2009, 80: 235436
- 34 Duncan DA, Allegretti F, Woodruff DP. *Phys Rev B*, 2012, 86: 045411
- 35 Beck TJ, Klust A, Batzill M, Diebold U, Di Valentin C, Tilocca A, Selloni A. *Surf Sci*, 2005, 591: L267–L272
- 36 Di Valentin C, Tilocca A, Selloni A, Beck TJ, Klust A, Batzill M, Losovyj Y, Diebold U. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9895–9903
- 37 He Y, Tilocca A, Dulub O, Selloni A, Diebold U. *Nat Mater*, 2009, 8: 585–589
- 38 Wang Y, Sun H, Tan S, Feng H, Cheng Z, Zhao J, Zhao A, Wang B, Luo Y, Yang J, Hou JG. *Nat Commun*, 2013, 4: 2214
- 39 Tan S, Feng H, Ji Y, Wang Y, Zhao J, Zhao A, Wang B, Luo Y, Yang J, Hou JG. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9978–9985
- 40 Guo Q, Xu C, Ren Z, Yang W, Ma Z, Dai D, Fan H, Minton TK, Yang X. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13366–13373
- 41 Yang W, Wei D, Jin X, Xu C, Geng Z, Guo Q, Ma Z, Dai D, Fan H, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 603–608
- 42 Geng Z, Chen X, Yang W, Guo Q, Xu C, Dai D, Yang X. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 26807–26813
- 43 Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 44 Henderson MA, Otero-Tapia S, Castro ME. *Faraday Disc*, 1999, 114: 313–329
- 45 Henderson MA, Otero-Tapia S, Castro ME. *Surf Sci*, 1998, 412–413: 252–272
- 46 Shen M, Henderson MA. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 18788–18795
- 47 Zhang Z, Bondarchuk O, White JM, Kay BD, Dohnalek Z. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4198–4199
- 48 Bates SP, Gillan MJ, Kresse G. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 2017–2026
- 49 Slavnova TD, Görner H, Chibisov AK. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 10023–10031
- 50 Zhao J, Yang J, Petek H. *Phys Rev B*, 2009, 80: 235416
- 51 Zhou C, Ren Z, Tan S, Ma Z, Mao X, Dai D, Fan H, Yang X, LaRue J, Cooper R, Wodtke AM, Wang Z, Li Z, Wang B, Yang J, Hou J. *Chem Sci*, 2010, 1: 575–580
- 52 Onda K, Li B, Zhao J, Petek H. *Surf Sci*, 2005, 593: 32–37
- 53 Li B, Zhao J, Onda K, Jordan KD, Yang J, Petek H. *Science*, 2006, 311: 1436–1440
- 54 Cui X, Wang Z, Tan S, Wang B, Yang J, Hou JG. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13204–13208
- 55 Wang Z, Wen B, Hao Q, Liu LM, Zhou C, Mao X, Lang X, Yin WJ, Dai D, Selloni A, Yang X. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 9146–9152
- 56 Zhang Y, Payne DT, Pang CL, Fielding HH, Thornton G. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 3391–3395
- 57 Argondizzo A, Tan S, Petek H. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12959–12966
- 58 Shen M, Henderson MA. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2707–2710
- 59 Shen M, Henderson MA. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 5886–5893
- 60 Lang X, Wen B, Zhou C, Ren Z, Liu LM. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 19859–19868
- 61 Guo Q, Xu C, Yang W, Ren Z, Ma Z, Dai D, Minton TK, Yang X. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 5293–5300
- 62 Phillips KR, Jensen SC, Baron M, Li SC, Friend CM. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 574–577
- 63 Yuan Q, Wu Z, Jin Y, Xu L, Xiong F, Ma Y, Huang W. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5212–5219

- 64 Domokos L, Katona T, Molnar A. *Catal Lett*, 1996, 40: 215–221
- 65 Liu J, Zhan E, Cai W, Li J, Shen W. *Catal Lett*, 2008, 120: 274–280
- 66 Minyukova TP, Simentsova II, Khasin AV, Shtertser NV, Baronskaya NA, Khassin AA, Yurieva TM. *Appl Catal A-Gen*, 2002, 237: 171–180
- 67 Mao X, Wang Z, Lang X, Hao Q, Wen B, Dai D, Zhou C, Liu LM, Yang X. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 6121–6127
- 68 Ohno T, Sarukawa K, Matsumura M. *New J Chem*, 2002, 26: 1167–1170
- 69 Takahashi H, Watanabe R, Miyauchi Y, Mizutani G. *J Chem Phys*, 2011, 134: 154704
- 70 Xu C, Yang W, Guo Q, Dai D, Chen M, Yang X. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10206–10209
- 71 Kavan L, Grätzel M, Gilbert SE, Klemenz C, Scheel HJ. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 6716–6723
- 72 Herman GS, Dohnálek Z, Ruzycki N, Diebold U. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2788–2795
- 73 Xu C, Yang W, Guo Q, Dai D, Chen M, Yang X. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 602–605
- 74 Tilocca A, Selloni A. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19314–19319
- 75 Xu C, Xu C, Yang W, Ren Z, Dai D, Guo Q, Minton TK, Yang X. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 19039–19045
- 76 Henderson MA, Deskins NA, Zehr RT, Dupuis M. *J Catal*, 2011, 279: 205–212
- 77 Xu C, Yang W, Guo Q, Dai D, Minton TK, Yang X. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2668–2673
- 78 Guo Q, Minton TK, Yang X. *Chin J Catal*, 2015, 36: 1649–1655
- 79 Dell'Angela M, Anniyev T, Beye M, Coffee R, Föhlisch A, Gladh J, Katayama T, Kaya S, Krupin O, LaRue J, Møgelhøj A, Nordlund D, Nørskov JK, Oberg H, Ogasawara H, Oström H, Pettersson LGM, Schlöter WF, Sellberg JA, Sorgenfrei F, Turner JJ, Wolf M, Wurth W, Nilsson A. *Science*, 2013, 339: 1302–1305
- 80 Öström H, Öberg H, Xin H, LaRue J, Beye M, Dell'Angela M, Gladh J, Ng mL, Sellberg JA, Kaya S, Mercurio G, Nordlund D, Hantschmann M, Hieke F, Kühn D, Schlöter WF, Dakovski GL, Turner JJ, Minitti MP, Mitra A, Moeller SP, Föhlisch A, Wolf M, Wurth W, Persson M, Nørskov JK, Abild-Pedersen F, Ogasawara H, Pettersson LGM, Nilsson A. *Science*, 2015, 347: 978–982

Elementary reactions in surface photocatalysis

Qing Guo, Chuanyao Zhou, Zhibo Ma, Zefeng Ren, Hongjun Fan, Xueming Yang*

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

*Corresponding author (email: xmyang@dicp.ac.cn)

Abstract: Photocatalytic hydrogen evolution and organic degradation on oxide materials have been extensively investigated in the last two decades. Great efforts have been dedicated to the study of photocatalytic reaction mechanisms of a variety of molecules on TiO₂ surfaces by using surface science methods under UHV conditions, providing fundamental understanding of surface chemical reactions in photocatalysis. In this review, we have summarized the recent progress in the studies of photocatalysis of several important species (water, methanol and aldehydes) on different TiO₂ surfaces. The results of these studies have provided us deep insights into the elementary processes of surface photocatalysis and stimulated a new frontier of research in this area. Based on the results of these studies, a new dynamics based photocatalysis model is also discussed.

Keywords: titanium dioxide, surface photocatalysis, nonadiabatic process

doi: 10.1360/N032017-00181