研究阐明甲醇吸附结构调控在TiO2表面光催化反应动力学机制

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/14073.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，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研究员周传耀与厦门大学
教授程俊等合作，结合紫外光电子能谱和程序升温脱附谱等表面科学技术与理论计算，阐明了甲醇吸附结构对其在TiO_2(110)表面光催化反应动力学调控的微观机制。

在光催化领域，甲醇经常被用作空穴捕获剂。在表面科学领域，甲醇也常被用作探针分子来研究有机物与半导体衬底之间的相互作用，从而研究光催化反应的微观机理。自中科院院士杨学明团队首次从单分子水平观测到甲醇在TiO_2
(110)表面的光催化解离以来，国
内外多个团队纷纷跟进，对CH_3OH/TiO_2
体系进行研究。然而，由于激发光源（如脉冲激光）和探测技术（如STM针尖）等因素的干扰，实验上对吸附在TiO_2(110)表面Ti_{5c}
位（五配位钛原子）的甲醇分子是否具有光催化活性存在争议。

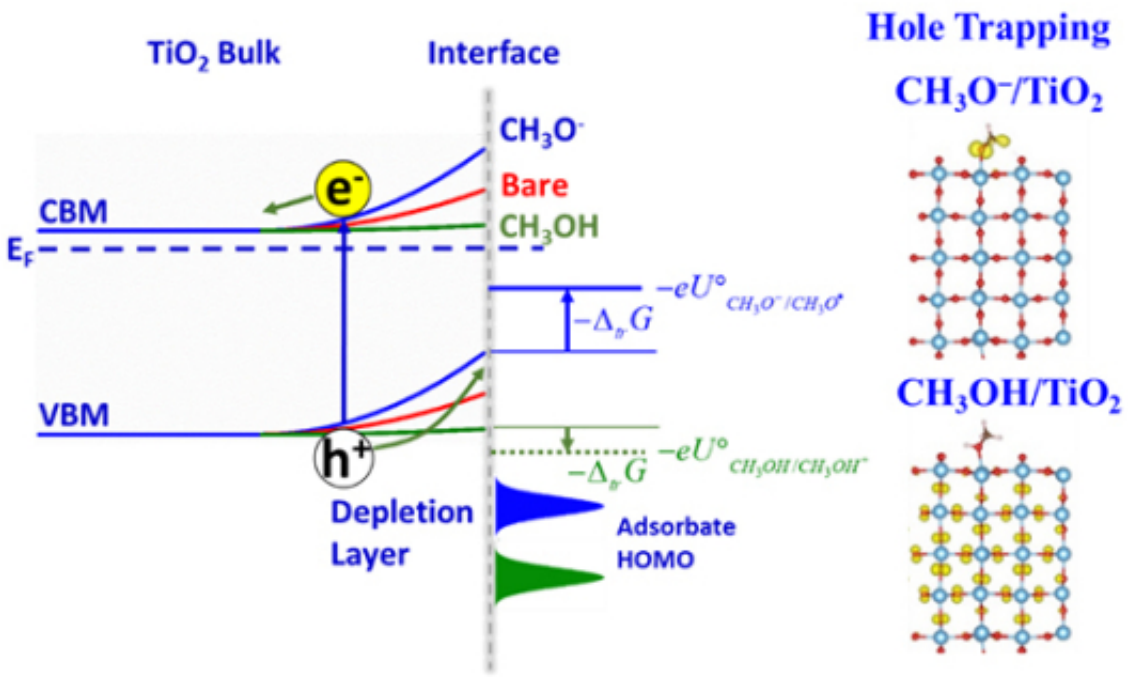
该研究中，研究人员通过精确制备CH_3OH/TiO_2和CH_3O^-/TiO_2反应体系，选用波长为405±2
nm（刚刚实现金红石TiO
2的带隙激发）的连续光源进行激发，发现CH_3OH完全不反应，CH_3O^-
则被氧化成甲醛。进一步的紫外光电
子能谱测量发现，CH_3OH和CH_3O^-分别降低和增强了TiO_2
表面能带向上弯曲的程度，但两种吸附质的最高占有轨道都大幅（约2
eV）低于TiO_2的价带顶。理论计算表明，空穴在CH_3OH/TiO_2中仍分布在TiO_2
的氧原子上，在CH_3O^-/TiO_2
中则稳定在吸附质的氧原子上，对应
的反应自由能分别为$\Delta_{CH_3OH/CH_3OH^+}>0$，$\Delta_{CH_3O^-/CH_3O\cdot}$
<0。上述研究说明，CH_3OH和CH_3O^-在TiO_2
表面光催化反应动力学的差异来源于吸附质对界面电子结构的调控以及对空穴的捕获能力。有效的电荷分离以及热力学允许的界面空穴传递使
CH_3O^-在TiO_2表面具有光化学活性，而CH_3

$_3OH$转变成CH_3O^-，从而表现出光化学活性。

该研究一方面揭示了甲醇吸附结构决定其在TiO_2
表面光催化反应动力学的根本原因，消除了之前的争议；另一方面表明从热力学上判断光催化反应中界面电荷传递要根据氧化还原自由能。吸附质分子轨道与对应带边的相对能量决定了电荷传递的势垒，如何克服很高的势垒（约2 eV）进行传递仍需动力学机制方面的研究。

相关研究成果以*Origin of the Adsorption-State-Dependent Photoactivity of Methanol on TiO_2(110)*为题，发表在*ACS Catalysis*
上。大连化物所2018级博士研究生董珊珊和厦门大学博士研究生胡晋媛为论文的第一作者。研究工作获得中科院青年创新促进会、国家自然科学基金委、科学技术部等的资助。

论文链接



甲醇吸附结构对其在TiO_2(110)表面光催化反应动力学调控的微观机制

研究团队单位：大连化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发