

焙烧温度对 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光电化学和光催化的影响

胡煜艳, 钱清华, 刘 畅, 周雪峰, 冯 新, 陆小华

(南京工业大学 化学化工学院, 南京 210009)

摘 要: 采用溶胶凝胶法在导电玻璃上制备 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜, 考察焙烧温度对薄膜结构和光催化、光电化学行为的影响。采用 XRD 和 AFM 测定晶体和表面结构; 以自组装在薄膜表面的十八烷基三氯硅烷(OTS)为光催化降解对象, 评价 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光催化氧化性能; 通过计时电位, 循环伏安和光电流表征薄膜中光生载流子行为。结果表明, 合适的结晶度和晶粒尺寸的匹配使 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜具有较高的载流子激发、分离和迁移能力, 体现出最高的光催化氧化能力和最大的光电流, 光催化性能优于 TiO_2 薄膜。由光电测试计算得其在 254 nm 光照下光电量子效率约为 6.9%。

关键词: 六钛酸钾薄膜; 光催化; 光电化学

中图分类号: O 64 文献标识码: A

Effect of calcined temperature on photoelectrochemical and photocatalytic properties of $K_2Ti_6O_{13}$ thin films

HU Yu-yan, QIAN Qing-hua, LIU Chang, ZHOU Xue-feng, FENG Xin, LU Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The potassium hexatitanate thin films on ITO glasses substrates were prepared by sol-gel method, and was calcined at different temperatures. The structure and surface morphology of the $K_2Ti_6O_{13}$ film were examined by XRD and AFM, respectively. The photocatalytic activity of the $K_2Ti_6O_{13}$ film was evaluated by the degradation of partial coverage of octadecyltrichlorosilane (OTS) grafted on $K_2Ti_6O_{13}$ film, and the behaviour of photogenerated carrier was characterized by chronopotentiometry, cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that the $K_2Ti_6O_{13}$ film calcined at 500 °C has the highest photocatalytic activity and the highest photocurrent, it is even superior to TiO_2 . The reason that $K_2Ti_6O_{13}$ film calcined at 500 °C has the higher performance may be appropriate crystallinity, lesser grain size and large specific surface area, and the quantum yield illuminated under 254 nm laser source is 6.9%.

Key words: potassium hexatitanate film; photocatalysis; photoelectrochemical property

光催化反应在环境治理和分解水制氢等方面有巨大的应用前景^[1]。具有隧道结构或层状结构的金属氧化物, 如 $K_2Ti_4O_9$ ^[2]和 $M_2Ti_6O_{13}$ (M=Na, K, Rb)^[3-4]等, 因其特殊的结构和高光催化活性引起了研究者的兴趣。目前, 在光解水制 H_2 和 CO_2 光还原^[3-5]等领域已有大量 $K_2Ti_6O_{13}$ 的报道, 通过 ESR 研究发现, $K_2Ti_6O_{13}$ 光解水的高活性与 O^- 活性自由基浓度相关, O^- 活性自

由基生成效率与隧道状结构六钛酸盐的 $[TiO_6]$ 八面体畸变相关。在光催化氧化领域, Zheng 等^[6]研究发现 TiO_2 负载 $K_2Ti_6O_{13}$ 后, 材料的活性提高, 并且染料的降解主要发生在 $K_2Ti_6O_{13}$ 上, 但是对于纯的 $K_2Ti_6O_{13}$ 本身的光催化氧化性能及其机理还未有深入研究。

电化学和光电化学性质与光催化性能密切相关, 通过电化学的方法可以评估光生载流子在光催化剂中

基金项目: 海外青年学者合作研究基金资助项目(20428606); 国家自然科学基金资助项目(20246002); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2003CB615700)

收稿日期: 2007-02-08; 修订日期: 2007-06-04

通讯作者: 陆小华, 教授; Tel: 025-83587205; E-mail: xhlu@njut.edu.cn

的激发、复合和迁移能力,评价催化剂的光催化活性^[7-8]。然而,目前关于 $K_2Ti_6O_{13}$ 的光催化研究主要以晶须和纳米线等一维材料为主^[9],这些粉体的存在形态使制备的电极存在导电性差的难题,从而限制了对其光电化学性能进行进一步的研究。

众所周知,焙烧温度对半导体材料的光催化和光电化学性能有很大的影响。本文作者以钛酸四丁酯为前驱体,通过控制溶胶的组分,采用浸渍提拉法制备 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜,考察不同焙烧温度对薄膜结构和光催化、光电化学行为的影响。采用 XRD 和 AFM 测定晶体和表面结构;以自组装在薄膜表面的十八烷基三氯硅烷(OTS)为光催化降解对象,评价薄膜光催化氧化性能;通过计时电位,循环伏安和光电流表征薄膜中光生载流子行为,探讨不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜结构和性能之间的关系,以及 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光催化机理。

1 实验

1.1 $K_2Ti_6O_{13}$ 溶胶的制备

醋酸钾(CH_3COOK)溶于冰醋酸溶液,按一定配比滴加钛酸四丁酯($Ti(OC_4H_9)_4$),以冰醋酸为酸度调节剂兼均相催化剂,乙醇作稀释剂,调节溶胶的浓度和粘度,得到均匀、稳定、透明的黄色溶胶,滴加少量的乙酰丙酮(AcAc)保持溶胶稳定性,制得 $K_2Ti_6O_{13}$ 溶胶。溶胶原料配比为 $n(Ti(OC_4H_9)_4):n(CH_3COOK):n(CH_3COOH):n(AcAc) = 3:1:5:1$ 。

1.2 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的制备

导电玻璃(ITO,南玻集团,厚 1.1 mm,方阻 $10 \Omega/cm^2$),依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇超声清洗 10 min,吹干。将经预处理的基体浸渍到 $K_2Ti_6O_{13}$ 溶胶中,以 3.5 cm/min 匀速提拉取出,取出后于 350 °C 干燥 10 min,反复拉膜 6 次后放入马弗炉中以 4 °C/min 的升温速率分别升温至 400~600 °C,保温 120 min 后,随炉冷却。在未涂膜的导电玻璃基底上用导电银胶引出导线,用 AB 胶将电极周围的裸露部分密封,得表观面积为 $1 cm^2$ 的薄膜电极。

1.3 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8, German) Cu 靶 K_α 射线($\lambda = 1.5418 nm$)对 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜进行 XRD 测试,确定薄膜的物相组成;采用原子力显微镜(AutoCP-Research, PSI, USA)在接触模式下对膜的表

面形貌及粗糙度进行观察分析。

1.4 光催化活性的评价

采用波长为 254 nm 的黑光灯(南京特种灯泡厂)为紫外光源,以自组装在 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面的 OTS 为光催化降解对象。OTS 自组装膜的制备过程:在手套箱中,将 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜置于 2 mmol/L 的 OTS 甲苯溶液反应 30 s,反应温度为 25 °C^[10];将覆盖有 OTS 的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜置于 254 nm 光强 $5 mW/cm^2$ 处照射。用静滴接触角/表面张力仪(Powereach JC2000A, shanghai, China)测定膜接触角,表征 OTS 残余量,所测小液滴直径约 2 mm,每个样品在不同位置测 6 次取平均值,误差约为 $\pm 2^\circ$ 。同时,用 Nicolet Nexus B70 型红外光谱仪对光照前后 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜进行 IR 表征,进一步确定 OTS 的降解情况。

1.5 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的光电化学测试

光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池,工作电极为溶胶凝胶制备的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极,对电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中所述电位均转化为氢标电位,电解液为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。所有的电化学实验均在室温下完成,采用 Verstart 恒电位仪(EG&G,PARC)测量电位。工作电极置于 254 nm 光强 $9.8 mW/cm^2$ 处。光强的调节通过改变电极与光源的距离实现,采用紫外辐照计(北京师范大学)测定光强。

2 结果与讨论

2.1 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的 XRD 表征

图 1 所示为 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜在不同温度焙烧 2 h 后的 XRD 谱。由图可见,100 °C 处理 2 h 后,薄膜还存在聚醋酸钾衍射峰;400 °C 焙烧 2 h 后,聚醋酸钾衍射峰消失,膜基本呈无定型状态;500 °C 焙烧 2 h 后,出现 $K_2Ti_6O_{13}$ 特征峰,600 °C 焙烧 2 h 后, $K_2Ti_6O_{13}$ 基本衍射峰全部出现。随着焙烧温度升高,衍射峰变得尖锐,晶粒逐渐长大,根据 Scherrer 公式计算得到 500 °C 和 600 °C 焙烧的晶粒粒径分别为 10 nm 和 15 nm。 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的结晶度随着温度的升高而升高,若以 600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜结晶度为参比,参照文献[11]计算可得 500 °C 焙烧的薄膜的结晶度为 65.8%,400 °C 焙烧的薄膜的结晶度为 6.4%。

2.2 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的表面形貌

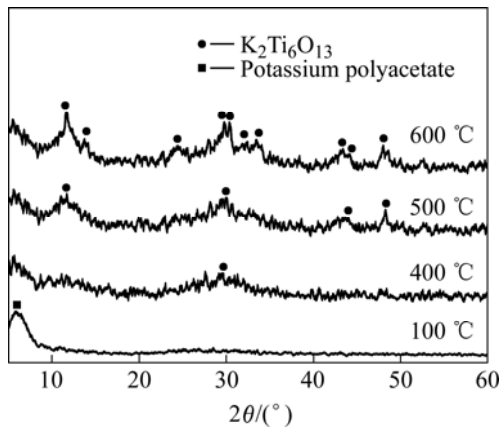


图 1 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜在不同温度焙烧后的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $K_2Ti_6O_{13}$ film calcined at different temperatures for 2 h

图 2~4 所示分别为不同温度焙烧 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面的 AFM 形貌。由图可见, 400 °C 焙烧的薄膜还未能形成 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶粒, 表面非常平整, 与其 XRD 谱特一致。通过对 500 °C 和 600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的表面结构分析可知, 表面均方根粗糙度仅为 6.092 nm 和 5.535 nm, 薄膜表面非常平整, 随着温度的升高, 膜内颗粒的排布越来越致密, 膜上的颗粒呈长大的趋

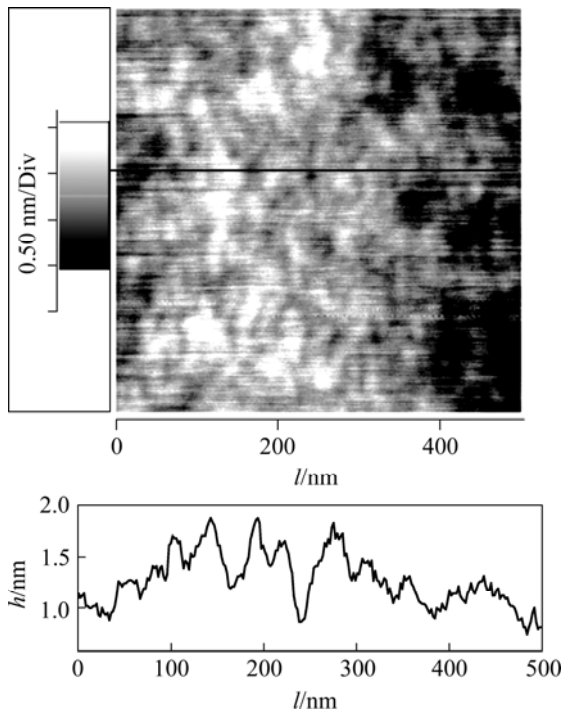


图 2 400 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面原子力显微镜扫描图像

Fig.2 AFM images of surface of $K_2Ti_6O_{13}$ films calcined at 400 °C for 2 h (500 nm × 500 nm)

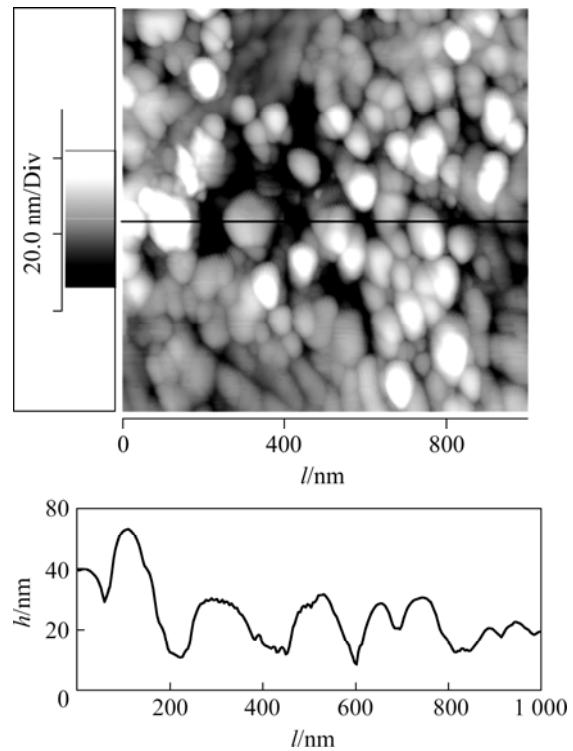


图 3 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面原子力显微镜扫描像

Fig.3 AFM images of surface of $K_2Ti_6O_{13}$ film calcined at 500 °C for 2 h (1000 nm × 1000 nm)

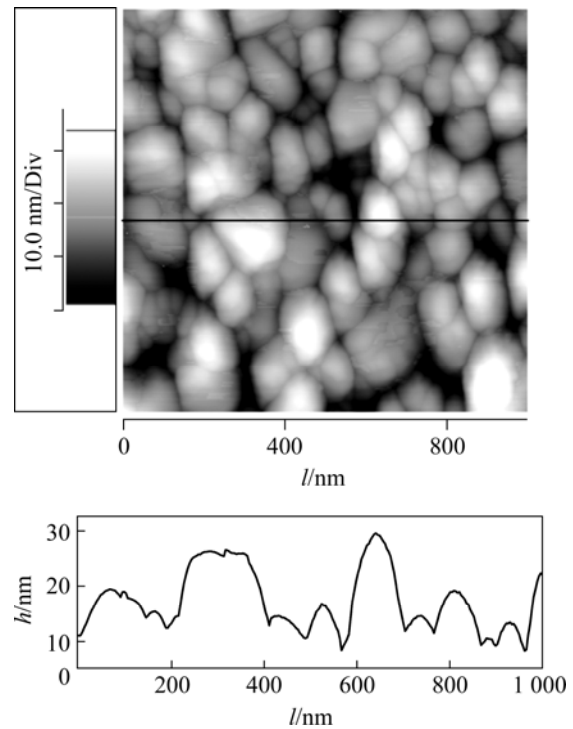


图 4 600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面原子力显微镜扫描像

Fig.4 AFM images of surface of $K_2Ti_6O_{13}$ film calcined at 600 °C for 2 h (1 000 nm × 1 000 nm)

势,分别对这两种薄膜的12个AFM样本进行统计分析,发现随着温度的升高,薄膜颗粒的平均粒径由68 nm增长至103 nm,结合XRD谱的晶粒粒径计算结果可以推测,这些表面颗粒为若干 $K_2Ti_6O_{13}$ 纳米晶粒的团聚体。

2.3 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的光催化活性

TiO_2 薄膜表面长链烷烃自组装膜的光催化降解被广泛用于 TiO_2 光催化性能和机理的研究^[12-13]。在紫外光照射下,表面组装的长链烷烃被光催化降解,导致表面润湿性改变;表面水接触角对于润湿性的体现直观、敏感。本研究制备的薄膜表面非常平整,可忽略薄膜表面粗糙度对接触角的影响。因此,接触角的变化意味着基体表面上长链烷烃的量的改变,从而体现基体光催化性能。光催化降解前后薄膜的ATR-IR同样可以表征表面长链烷烃的降解情况。本研究以自组装在 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面的OTS为光催化降解对象,通过水接触角和ATR-IR反映OTS的降解情况,从而评价薄膜光催化活性。如图5所示,在无光催化活性的云母表面OTS在紫外光照射下,接触角基本不变,显示紫外光不能直接分解OTS的碳链;未覆盖OTS的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜在光照条件下,接触角也基本不变。自组装在400, 500和600℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面的OTS,经光照20 min后,接触角分别下降至63°、11°和28°。显示三者的光催化活性强弱依次为500、600和400℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜。

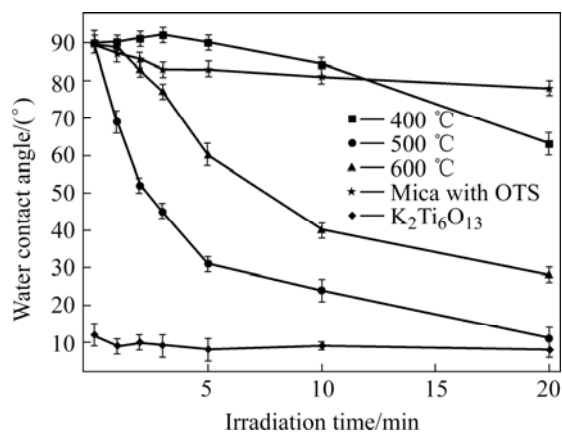


图5 OTS- $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面水接触角随光照时间的变化(不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜)

Fig.5 Curves of contact angle vs UV irradiation time on OTS- $K_2Ti_6O_{13}$ films calcined at different temperatures

ATR-IR表征结果如图6所示。在 2850 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处分别对应OTS自组装膜甲基链中的

$\nu_s(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_a(\text{CH}_2)$ 的振动峰。在 2959 cm^{-1} 存在强度较

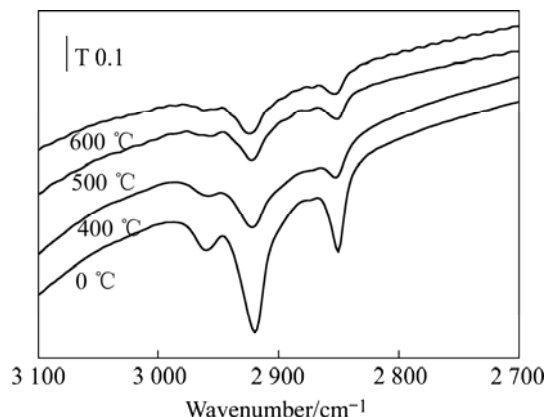


图6 降解前后OTS- $K_2Ti_6O_{13}$ 的红外谱图,不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜

Fig.6 IR spectra of OTS- $K_2Ti_6O_{13}$ with no irradiation and after 20 min of irradiation

低的峰是 $\nu_a(\text{CH}_3)$ 振动峰。 $\nu_s(\text{CH}_2)$ 和 $\nu_a(\text{CH}_2)$ 振动峰的频率能反映碳链的有序度和覆盖率^[14]。完全有序和高覆盖率时, $\nu_a(\text{CH}_2)$ 在 $2915\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ 范围, $\nu_a(\text{CH}_2)$ 的右偏移预示着OTS有序度和覆盖率的降低。从图6可知,初始样品 $\nu_a(\text{CH}_2)$ 在 2919.8 cm^{-1} ,经过光照降解20 min后,在400、500和600℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面 $\nu_a(\text{CH}_2)$ 分别偏移至 2921.3 、 2923.5 和 2922.1 cm^{-1} ,在500℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜表面 $\nu_a(\text{CH}_2)$ 偏移最明显,在600℃焙烧后次之,在400℃焙烧后变化最小,显示三者的光催化活性强弱依次为500、600和400℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜,与接触角表征结果一致。

2.4 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的光电化学性质

图7所示为不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的开路电位时间曲线。打开光源的瞬间,价带中的电子被激发到导带,光生载流子扩散至电极-溶液界面并建立双电层产生开路电位,导致体系的开路电位下降,因此开灯时光电位的负偏移与导带中光生电子的量有一定的对应关系^[15]。在400℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光照后电位缓慢下降,且负偏移小,在500℃和600℃焙烧的薄膜光照后电位下降迅速,负偏移相对较大。这主要是因为400℃焙烧的薄膜基本呈无定形态,相对结晶度只有6.4%,光生载流子的激发能力极弱;随着焙烧温度升高,在500℃和600℃焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 结晶度逐步提升,光激发能力随之显现。另一方面,Lana-Villarreal等^[7]由光照终止后光电位的缓慢回复推测电子和空穴的复合过程。比较图7所示各 $K_2Ti_6O_{13}$

薄膜关灯后光电压的回复程度可以推论, 在 500 °C 和

光电流大于在 500 °C 焙烧的薄膜, 其达到饱和光电流

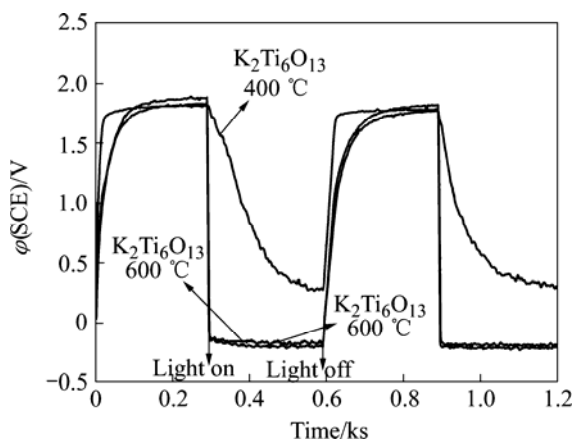


图 7 光照条件下不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 膜电极的开路电位时间曲线

Fig.7 Open circuit potential variation for $K_2Ti_6O_{13}$ film electrode calcined at different temperatures under illumination

600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的电子空穴复合速率明显慢于在 400 °C 焙烧的。综合考虑以上两点, 在光激发过程中, 经 500 °C 及以上温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜具有更高的载流子激发能力和较慢的载流子复合速率。

图 8 所示为不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极在光照情况下的循环伏安曲线。由图可见, 在紫外光照射下, 在 500 °C 和 600 °C 焙烧的薄膜电极均表现出明显的阳极光电流, 显示了 $K_2Ti_6O_{13}$ 作为 n 型半导体的典型特征。而在 400 °C 焙烧的电极几乎没有光电流。在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极随着电压的增加, 光电流呈增大的趋势, 当电压增加到一定的程度后, 光电流达到饱和。在 600 °C 焙烧的电极光电流有所不同, 饱和光电流比在 500 °C 焙烧的电极略大, 并且达到饱和和光电流的时间稍迟于在 500 °C 焙烧的电极。焙烧温度的变化对材料的影响是多方面的, 首先结晶度随温度提高而提高, 使晶体中各种缺陷减少, 从而减少光生电子空穴的复合中心^[16], 延长载流子寿命。同时, 焙烧温度升高, 晶粒变大, 纳米晶粒的团聚更为明显, 而粒径的增大将导致电子与空穴复合的几率增大, 缩短载流子寿命^[17]。由前文表征可知, 在 600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜结晶度高于在 500 °C 焙烧的, 其晶粒粒径和团聚颗粒粒径均大于在 500 °C 焙烧的。综合结晶度和晶粒尺寸对载流子寿命的影响, 外加电压较低时, 在 500 °C 焙烧的薄膜光电流略优于在 600 °C 焙烧的薄膜; 随外加电压增大, 电子空穴被强制分离, 由晶粒长大导致的载流子寿命的缩短现象被有效克服, 因此, 相对高结晶度的在 600 °C 焙烧的薄膜饱和

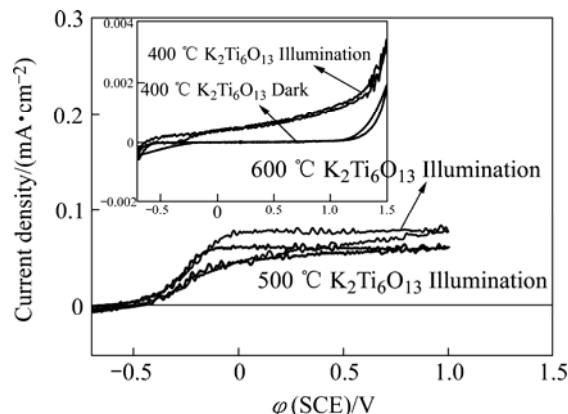


图 8 光照条件下不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 膜电极的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammogram of $K_2Ti_6O_{13}$ film electrodes calcined at different temperatures under illumination

的时间迟于在 500 °C 焙烧的薄膜。

图 9 所示为不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的瞬时光电流—时间谱。无外加电压作用时, 光生载流子在催化剂中的迁移能力是决定光催化效率的主要因素, 通过光电流可以直接评估这一因素。光电流大小依次是在 500、600 和 400 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜, 较大的光电流对应于材料较好的光生载流子激发和迁移能力, 并显示出相应较高的光催化活性。光电流表征结果与降解 OTS 的结果表现出一致性。

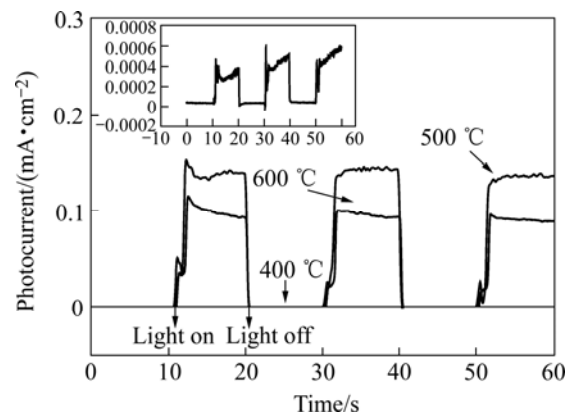


图 9 不同温度焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的瞬时光电流—时间谱

Fig.9 Transient photocurrents of $K_2Ti_6O_{13}$ electrode film calcined at different temperatures

综上所述推测, 在 400 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜基本呈无定形态, 体现不出光电流和光催化性能; 在 500 °C 焙烧的薄膜已经有 65.8% 的结晶度, 而且晶粒

和表面颗粒平均粒径分别为 10 nm 和 68 nm, 相对较小, 光生载流子的激发和迁移都有较好的表现, 从而体现出较大的光电流和较高的光催化活性; 在 600 °C 焙烧的薄膜虽然结晶度提高了, 有利于载流子迁移, 但同时颗粒的长大增加了载流子复合的几率, 限制了光电流的产生和光催化活性的提高。因此, 要获得高光催化活性, 必须同时考虑结晶度和晶粒尺寸这两个重要因素。

2.5 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极的量子效率估算

Carey 等^[18]提出, 在低光强下光电流与光强大致成线性关系, 其量子效率可由该区域的斜率计算获得; 随着光强的增加, 由于电子空穴再复合损耗, 光电流和光强的关系开始偏离线性。本文作者研究了波长 254 nm, 光强 $< 10 \text{ mW/cm}^2$ 范围内, 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的光电流与光强的关系, 如图 10 所示。由图可见, 在中性溶液中, 该电极的光电流和光强显示很好的线性关系, 且线性区间宽于 TiO_2 薄膜, 显示出 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极具有电子空穴复合速率低的优势; 由斜率可直线计算出此时该薄膜电极在 254nm 光照下的光电量子效率约为 6.9%。

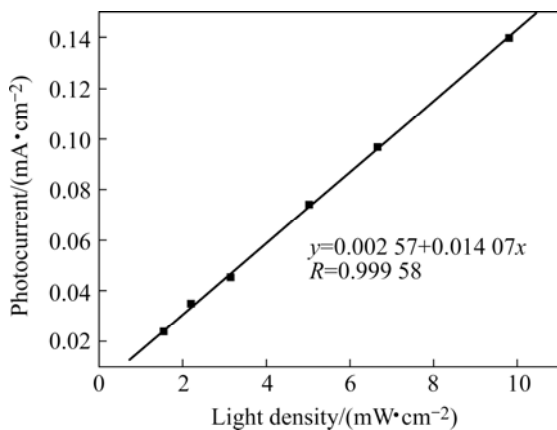


图 10 光强对 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极光电流的影响

Fig.10 Effect of light density on photocurrent of $K_2Ti_6O_{13}$ film electrode calcined at 500 °C

2.6 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜与 TiO_2 薄膜性能比较

将按文献[19]制备的在 500 °C 焙烧的 TiO_2 溶胶凝胶-薄膜与本研究制备的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜进行光催化氧化和光电性能。该薄膜的厚度与 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜相同, 同样为无色透明, 薄膜的表面粗糙度和颗粒大小也与

$K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜相当。图 11 所示为在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜和 TiO_2 薄膜表面 OTS 光催化降解的水接触角随光照时间的变化。由图可见, 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光催化氧化性能优于 TiO_2 薄膜的。两种薄膜的光电流测试结果如图 12 所示。由图可见, $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜光电流略大于 TiO_2 薄膜光电流, 经计算得 TiO_2 薄膜光电量子效率为 5.5%, 低于 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的 6.9%。

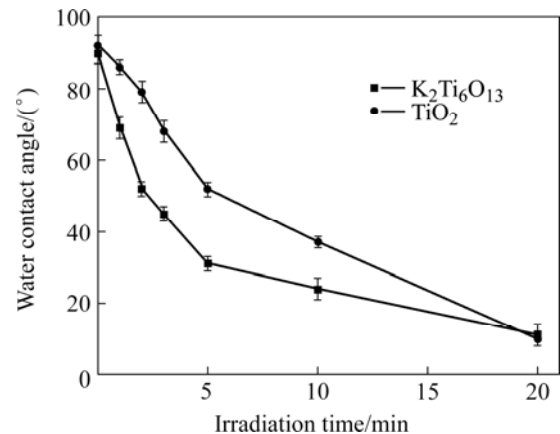


图 11 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜和 TiO_2 薄膜表面 OTS 光催化降解的水接触角

Fig.11 Curves of contact angle vs UV irradiation time on OTS- $K_2Ti_6O_{13}$ and OTS- TiO_2 films calcined at 500 °C

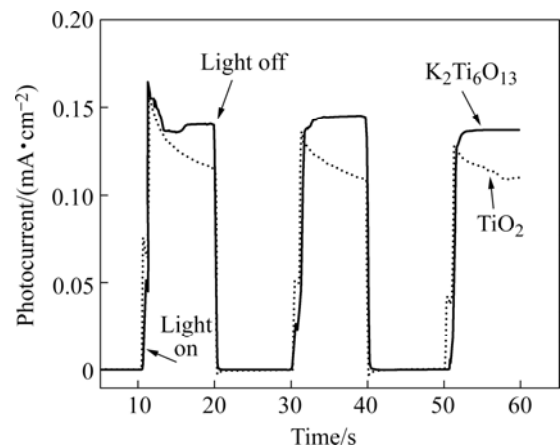


图 12 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜和 TiO_2 薄膜电极的瞬时光电流-时间谱

Fig.12 Transient photocurrents of $K_2Ti_6O_{13}$ and TiO_2 film electrodes calcined at 500 °C

3 结论

1) 在 400 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜基本呈无定形

状态, 薄膜光催化活性和光电化学响应很弱。

2) 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜结晶度为在 600 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的 65.8%, 但前者晶粒尺寸为 10 nm, 小于后者的 15 nm, 前者的平均颗粒尺寸为 68 nm, 小于后者的 103 nm, 因而前者表现出更高的光催化活性和更大的光电流。

3) 结晶度和晶粒尺寸的匹配使在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜电极具有最高的光催化活性和光电流响应, 因此, 在制备和处理 $K_2Ti_6O_{13}$ 光催化剂时, 有效地控制其结晶度和晶粒尺寸是十分有意义的。

4) 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜的光催化性能与光电流均优于 TiO_2 薄膜的。在中性溶液中, 在 500 °C 焙烧的 $K_2Ti_6O_{13}$ 薄膜在 254 nm 光照下的光电量子效率约为 6.9%, 优于 TiO_2 薄膜的 5.5%。

REFERENCES

- [1] Fujishim A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [2] Ogura S, Sato K, Inoue Y. Effects of RuO_2 dispersion on photocatalytic activity for water decomposition of $BaTi_4O_9$ with a pentagonal prism tunnel and $K_2Ti_4O_9$ with a zigzag layer structure[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(10): 2449–2454.
- [3] Kohno M, Sato K, Inoue Y. Photocatalytic properties of $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Na, K, Rb, Cs$) with rectangular tunnel and layer structures: Behavior of a surface radical produced by UV irradiation and photocatalytic activity for water decomposition[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1(1): 179–183.
- [4] Ogura S, Kohno M, Sato K, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of RuO_2 -combined $M_2Ti_6O_{13}$ ($M=Na, K, Rb, Cs$)[J]. *Appl Surf Sci*, 1997, 121: 521–524.
- [5] Guan G Q, Kida T, Harada T, Isayama M, Yoshida A. Photoreduction of carbon dioxide with water over $K_2Ti_6O_{13}$ photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 249(1): 11–18.
- [6] Zheng S R, Zheng J Z, Zou Z G. Photo-catalytic properties of TiO_2 supported layered compounds for dye removal[J]. *Res Chem Intermed*, 2005, 31(4/6): 493–498.
- [7] Lana-Villarreal T, Rodes A, Perez J M, Gomez R. A spectroscopic and electrochemical approach to the study of the interactions and photoinduced electron transfer between catechol and anatase nanoparticles in aqueous solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(36): 12601–12611.
- [8] 杨莹, 李新军, 陈俊涛, 王良焱, 何明兴. Mo 的掺杂方式对 TiO_2 光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 509–514.
- [9] YANG Ying, LI Xin-jun, CHEN Jun-tao, WANG Liang-yan, HE Ming-xing. Effects of doping modes on photocatalytic activities of Mo/TiO_2 films[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 509–514.
- [9] Xie J W, Lu X H, Zhu Y, Liu C, Bao N Z, Feng X. Atomic force microscopy (AFM) study on potassium hexatitanate whisker ($K_2O \cdot 6TiO(2)$)[J]. *J Mater Sci*, 2003, 38(17): 3641–3646.
- [10] 王昌松, 冯新, 陆小华. 十八烷基三氯硅烷表面改性钛酸钾晶须[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(6): 586–590.
- [10] WANG Chang-song, FENG Xin, LU Xiao-hua. Surface modification of potassium titanate whiskers with n-octadecyltrichlorosilane[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2005, 21(6): 586–590.
- [11] 张荣英. 累托石的结晶度研究[J]. *矿物岩石*, 1993, 13(3): 65–67.
- [11] ZHANG Rong-ying. Studies on rectorite crystallinity[J]. *J Mineral Petrol*, 1993, 13(3): 65–67.
- [12] Kubo W, Tatsuma T. Photocatalytic remote oxidation with various photocatalysts and enhancement of its activity[J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(30): 3104–3108.
- [13] Lee J P, Kim H K, Park C R, Park G, Kwak H T, Koo S M, Sung M M. Photocatalytic decomposition of alkylsiloxane self-assembled monolayers on titanium oxide surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2003, B107(34): 8997–9002.
- [14] Cai M, Ho M, Pemberton J E. Surface vibrational spectroscopy of alkylsilane layers covalently bonded to monolayers of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane on Ag substrates[J]. *Langmuir*, 2000, 16(7): 3446–3453.
- [15] Sun W J, Chenthamarakshan C R, Rajeshwar K. Chronopotentiometry of titania film electrodes in aqueous media[J]. *J Phys Chem B*, 2002, B106(44): 11531–11538.
- [16] 李玉光. 焙烧的 P-25 TiO_2 微结构特征和光催化活性[J]. *物理化学学报*, 1999(1): 82–86.
- [16] LI Yu-guang. Microstructure characteristics and photoreactivity of calcined P-25 TiO_2 [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 1999, 15(1): 82–86.
- [17] Kozlov D V, Paukshtis E A, Savinov E N. The comparative studies of titanium dioxide in gas-phase ethanol photocatalytic oxidation by the FTIR in situ method[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2000, 24(1): L7–L12.
- [18] Carey J H, Oliver B G. Intensity effects in electrochemical photolysis of water at TiO_2 electrode[J]. *Nature*, 1976, 259(5544): 554–556.
- [19] Liu J X, Yang D Z, Shi F, Cai Y J. Sol-gel deposited TiO_2 film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 429(1/2): 225–230.

(编辑 何学锋)