

光解水 α -Fe₂O₃ 电极表面的研究

林彰达 陈云琪 吴述尧 吴晓林 齐上雪 谢 侃

(中国科学院物理研究所)

1983年1月31日收到

提 要

本文利用 Ar⁺ 轰击正分的 α -Fe₂O₃ 表面,证明了轰击后的表面呈类 FeO 性质,存在 Fe⁺⁺. 提出了由于表面 Fe⁺⁺ 的 3d 电子的催化作用, Fe⁺⁺ 能把吸附在它上面的 H₂O 先分解成 OH⁻ 和 H⁺, 因而有助于提高光解水的效率的看法. 用 UPS 和 XPS 等技术证实了类 FeO 表面吸附水后存在 OH⁻, 确认 Fe⁺⁺ 是分解水的活性中心. 因此,要提高 α -Fe₂O₃ 分解水效率,不仅要考虑它的能带结构和导电率,还必须设法让 α -Fe₂O₃ 表面产生活性中心 Fe⁺⁺.

太阳光通过半导体表面的作用把 H₂O 分解成 H₂ 和 O₂, 这是利用太阳能的一种很有希望的途径. 寻找高效、稳定的半导体电极材料成了这个问题的核心. 在 n-Si 上生成薄层的并且在电解液中稳定的 α -Fe₂O₃, 从能带结构来讲,应该是较好的电极材料^[1],但是实际情况并不如此. 分解水的效率不仅取决于能带结构,还决定于电极表面的组分、电子结构以及由此而产生的分解水的活性^[2-4]. 本文利用 XPS 和 AES 技术围绕上述问题对化学正分的 α -Fe₂O₃ 和还原的 α -Fe₂O₃ 表面进行研究,并讨论有关表面活性中心问题.

一、仪器和样品

测试仪器是 VG 公司的 ESCA-LAB-5. 它的主真空室的真空度达 2×10^{-10} Torr.

化学正分 α -Fe₂O₃ 由两种方法获得. 一种是将聚乙酰丙酮铁 [Fe(C₅H₇O₂)₃] 在氧气中分解、淀积在 Si 片上生成的^[5,6];另一种是将纯铁片 (99.99%) 置于 H₂O₂ 中氧化四小时后生成 α -Fe₂O₃ 膜. 上述两种方法生成的膜,借助转靶 X 射线衍射,都确定为 α -Fe₂O₃ 多晶. 用分光光度计测定膜的吸收谱,测得其吸收边为 2.06eV,与文献报道相符. 还原的 α -Fe₂O₃ 是用 Ar⁺ 轰击正分的 α -Fe₂O₃ 表面而获得的(下面将仔细讨论).

所有样品的清洁表面都是通过反复地用 Ar⁺ 轰击和经过热退火获得的.

二、还原 α -Fe₂O₃ 表面的获得

化学正分 α -Fe₂O₃ 比较容易得到,但是从实验结果看,它对水的分解没有活性,分解

1) 周佩珍等,私人通信.

水的效率很低。为了提高转换效率,我们让 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面产生低价铁。然而, FeO 很不稳定,不易制备。我们根据样品俄歇谱(AES)的测量结果(见图1)知道, Ar^+ 轰击对 Fe_2O_3 中氧的剥蚀速度比铁的剥蚀速率大,因而 Ar^+ 轰击有可能造成表面的氧空位,从而产生低价铁。我们测量了在不同能量的 Ar^+ 轰击下样品的 AES 谱,并且将由各谱测出的氧 510eV 峰-峰高与铁 652eV 峰-峰高的比值 R 列于表 1。从表中可以看出随着 Ar^+ 轰击能量的增加, R 值从 2.4 降到 1.9。这证实了通过 Ar^+ 轰击可以造成缺氧的还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面。

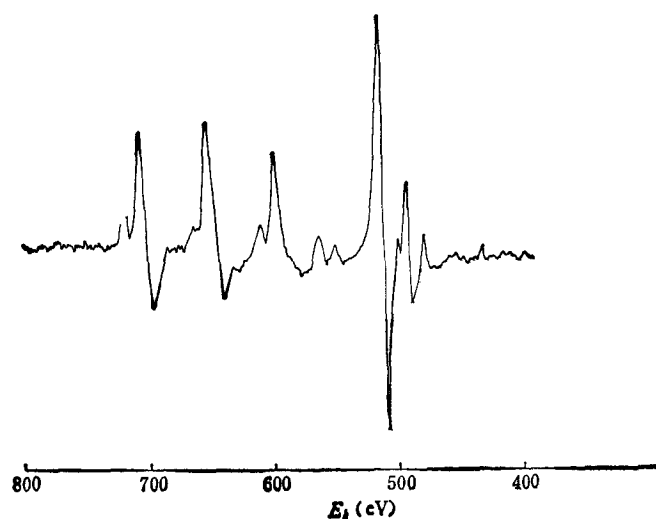


图1 清洁 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的 AES 谱 $\text{O}_{1s}/\text{Fe}_{2s} = 2.4$

表1 不同能量的 Ar^+ 轰击下, AES 谱给出的 O 对 Fe 的峰-峰高比值

轰 击 能 量	轰 击 时 间	AES O/Fe 峰-峰比
0	0	2.4
5 keV	30''	2.3
	30''+1'	2.0
	30''+1'+2'	2.0
	15''	1.9

表2 不同能量的 Ar^+ 轰击下, Fe $2\text{P}_{3/2}$ 峰位置和半高宽变化情况

轰 击 能 量	时 间	Fe $2\text{P}_{3/2}$ 峰位置 (eV)	半 高 宽
0	0	710.8	3.0
3 keV	2'	709.8	3.7
5 keV	2'	709.6	3.8
5 keV	3'	709.5	4.1
O_2 吸附 100L		710.8	3.4
H_2O 吸附 200L		710.6	3.2

为了研究 Ar^+ 轰击后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的组成和电子态, 我们测量了 Ar^+ 轰击前、后样品的 XPS 谱 (X 射线光电子谱) (见图 2)。图 2 中 a 是轰击前的 $\text{Fe } 2\text{P}_{1/2,3/2}$ 谱, 可以看出, 在距 $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2}$ 峰的高端 8eV 处有明显的卫星峰, 这是 Fe^{+++} 给出的卫星峰^[6]。轰击后的 $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2,1/2}$ 谱向低能端位移, 同时卫星峰移到距 $2\text{P}_{3/2}$ 峰 6eV 处, 可参看图 2 中的 b 和 c, 这是 Fe^{++} 的卫星峰^[6]。随着轰击能量和时间的增加, 6eV 处的卫星峰也不断的增强, 由此引起的 $2\text{P}_{3/2}$ 峰的宽度也在加宽。表 2 给出 $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2}$ 峰半高宽随 Ar^+ 轰击增强而增宽的情况和峰位置向低能端移动的情况, 说明随着 Ar^+ 轰击的增强, Fe^{++} 在不断地增多。向 Ar^+ 轰击后表面仅通入少量的 O_2 或者 H_2O 汽 (100L), Fe^{++} 的卫星峰就消失了, $\text{Fe } 2\text{P}_{3/2,1/2}$ 峰位置也移回到高端, 这说明 Fe^{++} 很快就氧化了 [见图 2 中的 d 和 e]。有时, Ar^+ 轰击还可以将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 局部地还原成金属态的 Fe 。

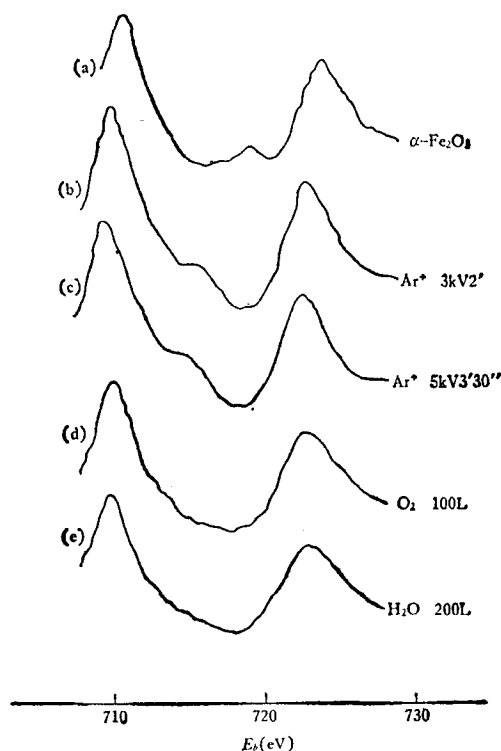


图 2 Ar^+ 轰击前、后及 O_2 , H_2O 吸附前、后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XPS 谱

UPS (紫外光电子谱) 对表面的变化是很灵敏的。从图 3 可以看到由于 Ar^+ 轰击, 在费密能级下 1eV 附近出现很明显的“肩膀”。图中虚线是未轰击前的谱。Vasudevan 等人证明这“肩膀”是相应 Fe^{++} 的 6A_{1g} 能级^[7]。所以费密能级下 1eV 处的“肩膀”是 Fe^{++} 存在的证明。如果让样品曝露少量 (5L) H_2O 汽, 由于 Fe^{++} 的氧化, 这“肩膀”就消失了 (见图 4)。

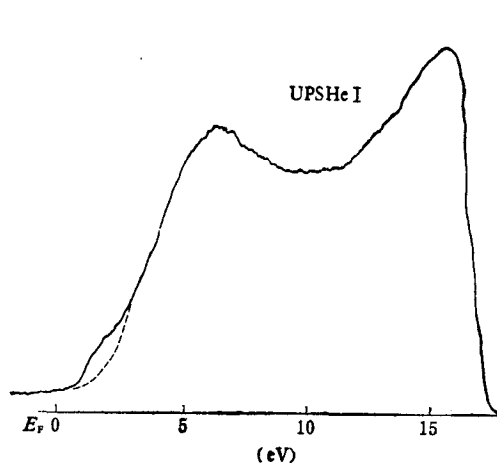


图 3 Ar^+ 轰击 1 kV2' 后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 UPS 谱

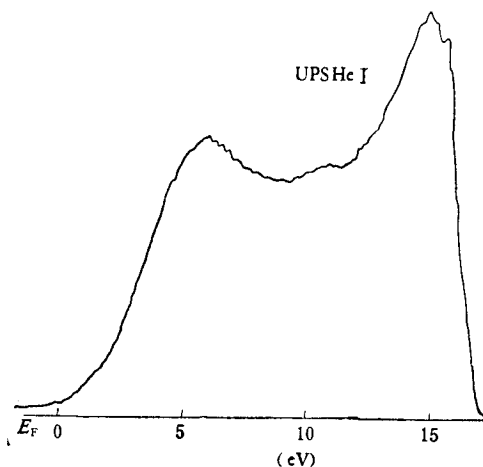


图 4 Ar^+ 轰击 1 kV2', H_2O 吸附 5L 后 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 UPS 谱

从 XPS, UPS 和 AES 的测量,可以肯定 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 经过 Ar^+ 轰击后,比较容易出现低价铁,一般以二价为多,其组分和化学态类似 FeO , 我们称之为部分还原的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

三、 H_2O 的 吸 附

为了考核表面对水分解的活性,我们研究了水汽吸附前、后样品 UPS 谱的变化情况. 对于化学正分的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 吸附前、后没有看到谱的明显变化,但是对于经 Ar^+ 轰击过的还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 情况就完全不同了. H_2O 的吸附不仅使得费密能级下 1eV 附近的“肩膀”消失,而且在费密能级下 $10\text{--}11\text{eV}$ 附近出现小峰(见图 4). 为了避免二次电子的背景影响对小峰的观察,我们采用 He II 光源. 从图 5 可看出,曝露量为 1L 时,在 $10\text{--}11\text{eV}$ 处就开始出现小峰,随着曝露量的增加,小峰有所增强,但位置没有明显的变化,对这种情况, Somorjai 等人^[8]在 SrTiO_3 和 TiO_2 上也观察到. 他们认为这小峰是 OH^- 吸附在 SrTiO_3 或 TiO_2 表面引起的. Knotek 等人^[9]和 Boonstra 等人^[10]更用电子激发脱附实验和红外光谱证明了这小峰是 OH^- 给出的. 当样品加热到 400°C 时, OH^- 就脱附,这小峰也就消失. 我们实验中 OH^- 热脱附的情况也与 Somorjai 的结果^[8]一致.

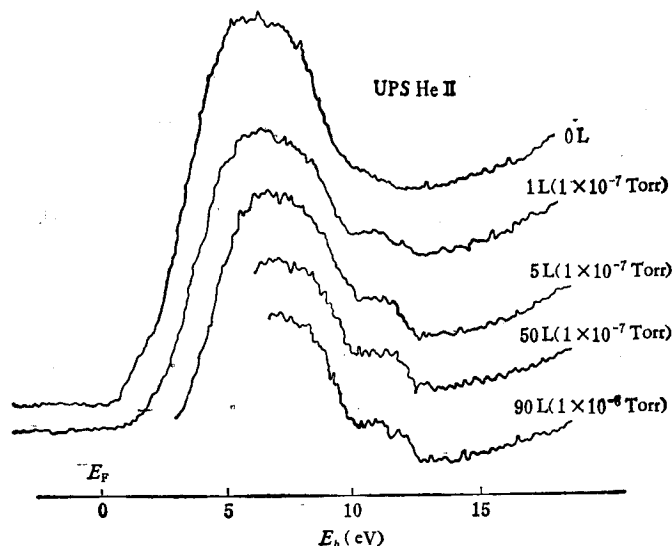
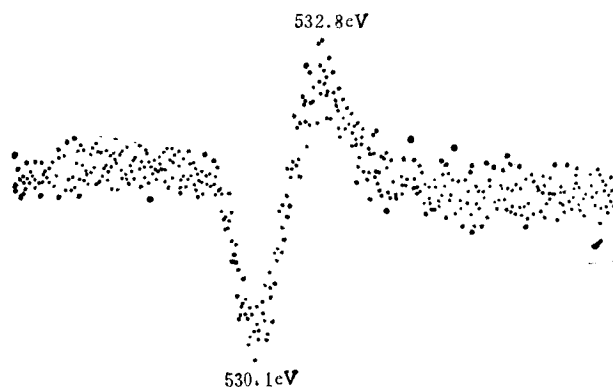
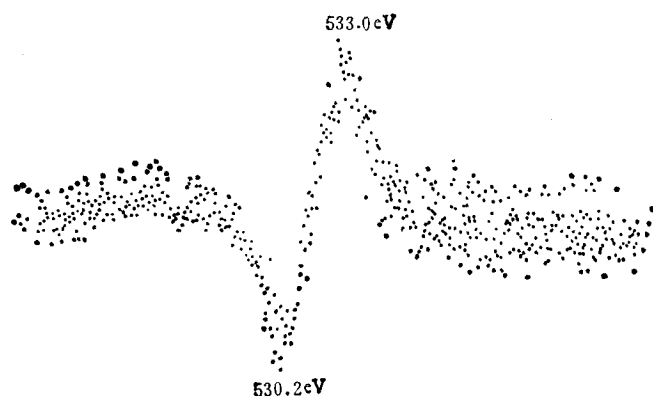


图 5 不同 H_2O 的曝露量下 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 UPS 谱

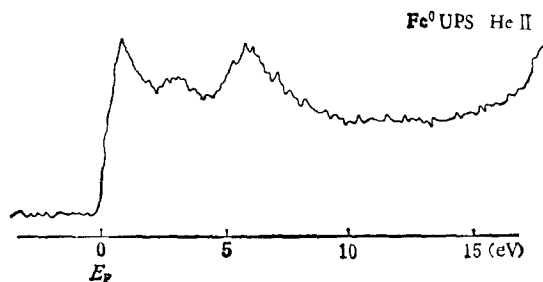
为了进一步证实吸附 H_2O 后样品表面出现 OH^- , 以及上述小峰就是 OH^- 给出的,我们还用 XPS 测量了吸附 H_2O 前、后 $\text{O}1s$ 峰的变化情况. 我们知道 FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等的 $\text{O}1s$ 峰位置是没有什么明显不同的,都在 531.6eV 处. 但是, $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 由于有 OH^- , $\text{O}1s$ 峰有了明显变化,即除了 FeO 的 $\text{O}1s$ 峰外,还叠加了 OH 的 $\text{O}1s$ 峰,后者的峰是向结合能的高能端移动^[6,11]. 我们用计算机画出了差谱(见图 6). 从差谱上可以看到,结合能的低能端出现了负峰,在高端是正峰. 这正说明,吸附水后的 $\text{O}1s$ 谱往高能端移动了,正、负峰之间距离约为 2.7eV . 接着,我们把吸附水后的样品升温到 400°C , 让 OH^- 脱附,当从 UPS 谱上看不见 OH^- 小峰时,我们测了 $\text{O}1s$ 的 XPS

图6 吸附 H_2O 后 O1s 的 XPS 谱减去吸附 H_2O 前 O1s 的 XPS 谱的差谱图7 吸附 H_2O 后 O1s 的 XPS 谱减去热脱附后 O1s 的 XPS 谱的差谱

谱,也得到类似图6的差谱(见图7)。这同样也说明出现了 OH^- 后的 O1s 谱是向高能端移动了。

从水吸附后 XPS 谱的 O1s 峰往高能端移动的这一事实再次证明了 OH 基的存在。

我们知道,纯铁在室温下是不与 O_2 或 H_2O 反应的,但在高温下它们能发生反应。不管是与氧反应还是与水反应,反应生成物都是 Fe_3O_4 ,而不是含有 OH 基的化合物^[12],因而可以预料,反应生成物的 UPS 谱在 10—11eV 处不应出现与 OH^- 有关的小峰。测量

图8 纯铁吸附 H_2O 5L 后的 UPS 谱

纯铁在高温下的反应生成物的 UPS 谱可以帮助我们判断我们的结论是否正确。

经 Ar^+ 轰击的纯铁表面,由于表面活性,在室温下可以与 O_2 或 H_2O 反应,生成

Fe_3O_4 ¹⁾, 我们测量了纯 Fe 样品经 Ar^+ 轰击 $3\text{kV}10'$ 后吸附 H_2O 或 O_2 的 UPS 谱 (见图 8)。从图中明显看出在费密能级下 3eV 和 6eV 附近各有一个峰, 它们是 $\text{Fe}3\text{d}$ 电子和 $\text{O}2\text{p}$ 电子的贡献^[13], 但在 $10-11\text{eV}$ 处并没有出现小峰, 这正是我们所预料的。所以我们可以比较肯定地认为: 费密能级下 $10-11\text{eV}$ 处的小峰是和 OH^- 的存在相联系的。

四、结 论

以上的实验证明了 Ar^+ 轰击能够在正分的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面产生类 FeO 的还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面出现 Fe^{++} , 当吸附水时, 就伴随着出现 OH^- , 而对正分的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 我们并未观察到吸附有 OH^- , 因此很自然地得出: Ar^+ 轰击后的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面, 由于 Fe^{++} 的出现和它的 3d 电子的催化作用, 能够把在其表面的 H_2O 先分解成 OH^- 和 H^+ ——这 OH^- 就是我们观察到的 $10-11\text{eV}$ 处的小峰——当光照时, 电荷在界面处容易输运, 使光解水的效率提高。正分的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 虽然带隙 (2.06eV) 比 SrTiO_3 的 (3.2eV) 小, 而 $\text{Si-Fe}_2\text{O}_3$ 的双层结构似乎更有优越性, 但都是由于没有活性中心 Fe^{++} , 因而光解水效率很低。提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分解水效率的办法, 除从能带结构、电导率考虑外, 还应设法在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面产生对水分解有活性的 Fe^{++} 。

参 考 文 献

- [1] 林彰达等, 物理学报, **31**(1982), 1198.
- [2] G. A. Somorjai *et al.*, *Surface Science*, **71** (1978), 199.
- [3] V. E. Henrich *et al.*, *Solid State Commun.*, **24**(1977), 623.
- [4] V. E. Henrich *et al.*, *Bull. Am. Phys. Soc. Series II*, **22**(1977), 364.
- [5] K. L. Hardee, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976), 1024.
- [6] C. R. Brundle *et al.*, *Surface Science*, **68**(1977), 459.
- [7] S. Vasudevan *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **29**(1979), 253.
- [8] G. A. Somorjai *et al.*, *Surface Science*, **94**(1980), 41.
- [9] M. L. Knotek, in Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, Eds. J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and G. Will (Proceedings Vol. 77-6, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1977).
- [10] A. H. Boonstra *et al.*, *J. Phys. Chem.* **79** (1975), 1694; G. Munuera *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75** (1979), 736; R. L. Bickley *et al.*, *J. Catalysis*, **31**(1973), 389.
- [11] N. S. McIntyre *et al.*, *Analytical Chemistry*, **49**(1977), 1521.
- [12] 傅鹰, 大学普通化学(下册), 人民教育出版社, 637页, 1981年7月第1版.
- [13] P. S. Bagus *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **39**(1977), 1229.

1) 陈芸琪等人, 铁表面的氧化, 私人通信。

SURFACE STUDY ON $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ELECTRODE FOR PHOTODECOMPOSITION OF WATER

LIN ZHANG-DA CHENG YUN-QI WU SHU-YAO

WU XIAO-LIN QI SHANG-XUE XIE KAI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

We studied the surface of stoichiometric $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sample bombarded by Ar^+ ion beam, the Fe^{++} ion was identified on it and the surface was found to become FeO-like in property. In addition, the results of UPS and XPS analysis indicated that OH^- existed on the FeO-like surface during water adsorption and the Fe^{++} was the active center of water decomposition. We propose that water molecules adsorbed onto the surface can preliminarily be separated into OH^- and H^+ due to the catalysis of 3d electrons of Fe^{++} ions on the surface. So, in order to raise the efficiency of photo-decomposition of water, it is not only important to modify the band structure, but also to create Fe^{++} ions on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ surface.