

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201309043

www.whxb.pku.edu.cn

光诱导约束刻蚀体系中羟基自由基生成的影响因素

胡 艳 方秋艳 周剑章* 詹东平 时 康 田中群 田昭武

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用荧光分析, 暂态光电流响应分析, 电化学交流阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky 响应分析考察了外加电位, 光照时间, 溶液 pH 等几个关键因素对光诱导约束刻蚀体系中 TiO₂ 纳米管阵列表面游离·OH 生成的影响。结果表明: 当外加电位为 1.0 V 时, 光电协同产生游离·OH 效率最高; ·OH 的光催化生成与消耗能很快达到稳态, 形成稳定的约束刻蚀剂层, 有利于保持刻蚀过程中的精度; 当 pH 为 10 时, TiO₂ 纳米管光催化产生游离·OH 效率最高。研究结果对于调控和优化光诱导约束刻蚀平坦化铜的溶液体系, 提高铜的刻蚀速度或平坦化精度有重要的指导意义。

关键词: 光诱导约束刻蚀; 游离·OH; 荧光检测; 光电协同效应; TiO₂ 纳米管阵列

中图分类号: O649

Factors Influencing Hydroxyl Radical Formation in a Photo-Induced Confined Etching System

HU Yan FANG Qiu-Yan ZHOU Jian-Zhang* ZHAN Dong-Ping
SHI Kang TIAN Zhong-Qun TIAN Zhao-Wu

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: In this paper, we studied the formation of free ·OH on a TiO₂ nanotube array electrode in a photo-induced confined etching system. We used fluorescence spectroscopy, transient photocurrent response, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analysis to investigate the influence of several key factors, including the applied potential, the illumination time, and the pH value. The highest efficiency for the photoelectrocatalytic formation of free ·OH on the TiO₂ nanotube array electrode was achieved at an applied potential of 1.0 V (vs a saturated calomel electrode (SCE)); the photoelectrocatalytic generation and consumption of free ·OH quickly approached a steady state in this system, as the confined etching layer formed by ·OH remained stable during illumination. This may allow good control of the etching precision during continuous etching processes. The highest efficiency for the photoelectrocatalytic formation of free ·OH on the TiO₂ nanotube array electrode was observed at pH 10. The results have an important significance for regulating and optimizing photo-induced confined etching system, which can be used to improve the etching speed or the leveling precision during the planarization of copper.

Key Words: Photo-induced confined etching; Free ·OH; Fluorescence detection; Photo-electro-synergistic effect; TiO₂ nanotube array

Received: July 9, 2013; Revised: September 4, 2013; Published on Web: September 4, 2013.

*Corresponding author. Email: jzzhou@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189663.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91023043, 21021002, 91023006).

国家自然科学基金(91023043, 21021002, 91023006)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

TiO₂ 因光催化活性高, 价廉无毒, 稳定性好, 在光催化降解污染物和染料敏化太阳能电池等方面受到广泛关注. TiO₂ 的光催化性能主要取决于光催化生成的活性氧物种, 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和过氧化氢(H_2O_2), 其中 $\cdot\text{OH}$ 则是光催化氧化反应的主要物种.¹⁻³ $\cdot\text{OH}$ 能够无选择性地氧化多种有机物并且反应速率较快, 常用于环境工程中降解污染物.⁴⁻⁷ 此外 $\cdot\text{OH}$ 还可用于材料的抛光整平. Murata等⁸通过Fenton反应产生 $\cdot\text{OH}$ 并将其应用于刻蚀平坦化半导体 GaN(0001), 可以得到无划痕和无腐蚀点的光滑表面. Hara等⁹研究了CMP装置中通过工具 Fe 盘分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 用于刻蚀平坦化半导体 4H-SiC(0001), 结果表明该方法可改善半导体的表面粗糙度和表面晶型, 得到一个阶梯(step-terrace)结构的平整表面. Scholz等¹⁰简单地将 Au 表面浸入 Fenton 试剂中, 利用产生的 $\cdot\text{OH}$ 刻蚀氧化达到平坦化的目的, 他们认为 $\cdot\text{OH}$ 会优先氧化突起部分然后逐渐地达到有效抛光的效果. 但目前还未有文献报道以 TiO₂ 为光催化剂产生 $\cdot\text{OH}$ 用于材料表面的平坦化.

近来我们课题组在约束刻蚀剂层技术(CELT)¹¹的基础上提出了一种新的化学平坦化方法——光诱导约束刻蚀平坦化用于铜的刻蚀整平.¹² 其原理是: 在工具表面(TiO₂纳米管阵列)利用光催化反应产生刻蚀剂, 当刻蚀剂向被加工的工件表面扩散的过程中与溶液中已存在的约束剂(本身没有刻蚀能力)发生化学反应, 致使刻蚀剂的扩散受限, 被约束在紧靠模板工具表面薄层内, 即形成了约束刻蚀剂层, 当被加工工件进入约束刻蚀剂层后发生刻蚀并去除, 最终获得与工具面形精度相当的平面. 约束刻蚀剂层厚度及浓度分布决定了刻蚀的精度和速度, 其产生和控制是该平坦化方法的核心问题. TiO₂光催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 以两种形式存在: 吸附态的 $\cdot\text{OH}$ 和游离态的 $\cdot\text{OH}$. 它们在光催化降解中均能发挥作用, 而在约束刻蚀体系中则大为不同, 只有游离态的 $\cdot\text{OH}$ 可以扩散到工件表面对其进行刻蚀. $\cdot\text{OH}$ 作为刻蚀剂, 其浓度既决定了刻蚀的速度, 又会影响约束刻蚀剂层的厚度进而影响刻蚀的精度. 因此, 探讨 TiO₂纳米管阵列表面游离 $\cdot\text{OH}$ 的光催化生成及影响因素, 对指导 Cu 的约束刻蚀平坦化非常重要. 本文以禁带宽度为 3.2 eV 的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列为光催化剂, 在光诱导下生成 $\cdot\text{OH}$, 采用荧

光分析法检测游离 $\cdot\text{OH}$ 的浓度,¹² 通过暂态光电流响应分析, 电化学交流阻抗谱和 Mott-Schottky 响应分析考察外加电位, 光照时间, 溶液 pH 等因素对 TiO₂光催化产生游离 $\cdot\text{OH}$ 的影响, 调控和优化用于光诱导约束刻蚀平坦化铜的溶液体系, 提高铜的刻蚀平坦化精度.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 对苯二甲酸(纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 广州化学试剂分公司); NH₄F、丙三醇、硼酸、无水乙醇、丙酮(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); Ti 箔(纯度 99.6%, 宝鸡宏顺达钛业有限公司); 氮气(高纯, 99.999%, 厦门林德气体有限公司).

仪器: 光照光源采用北京赛凡光电的 500 W 氙灯; 荧光测试采用日本 Hitachi 公司的 F-7000 型荧光光谱仪; 暂态光电流测试的光源采用北京卓立汉光生产的 150 W 氙灯, 测量光电流的恒电位仪采用上海辰华仪器有限公司的 CHI630a; 电化学阻抗谱测试采用美国 EG&G 的 PAR273 恒电位仪及 5206 Two Phase Lock-in Amplifier 锁相放大器; 电镜测试采用日本 Hitachi 公司的 S4800 型扫描电镜.

2.2 TiO₂纳米管阵列光催化剂的制备

将 Ti 箔(长、宽、厚分别为 10、15、1 mm)依次用丙酮、无水乙醇、超纯水超声清洗两次, 每次 10–15 min. 然后用氮气吹干备用. 制备装置采用两电极体系, 以 Ti 箔为阳极, 铂片为阴极, 含 NH₄F 浓度为 0.5% (w) 的 NH₄F-丙三醇为电解液, 在 20 V 的电压下阳极氧化 30 min. 然后在 450 °C 下退火 2 h 使 TiO₂ 由无定形转化为锐钛矿晶型. 由 SEM 图(见 Supporting Information)可以看出样品表面呈现出规整、高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列结构. 所制备的 TiO₂ 管径约为 100 nm, 壁厚约为 8 nm. 阳极氧化法制备的 TiO₂ 是垂直基底有序生长的, 有利于自由电子向基底的移动, 同时纳米管阵列的中空结构增大了其与溶液的接触.¹³⁻¹⁵ 与光催化常用的 TiO₂ 纳米微粒膜相比, TiO₂ 纳米管虽然在比表面积上不占优势, 但其具有较短的载流子扩散路径, 极大地降低了光生载流子的复合, 在很大程度上弥补了其比表面较小的不足.¹⁶ 同时, 与纳米微粒膜相比, 阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列具有更为平整的表面, 在约束刻蚀体系中有利于形成较为平整的刻蚀剂层.

2.3 实验条件及参数

本实验中荧光测试以上述方法制备的TiO₂纳米管阵列为光催化剂,在自制的光电解池中用白光光照15 min(光强为1.58 W·cm⁻²),溶液为1 mmol·L⁻¹的对苯二甲酸(TA)和0.01 mol·L⁻¹的NaOH,体积为3 mL.光照结束后采用荧光光谱仪测定产物2-羟基对苯二甲酸(TAOH)的荧光强度.文中实验均是在未除氧下进行,实验过程中保持光强不变,光源与电极,辅助电极与工作电极间距离恒定,仅改变单一变量如外加电位,光照时间,溶液pH.荧光测试的主要参数如下,激发波长为312 nm,激发和发射的狭缝宽度均为2.5 nm,光电倍增管(PMT)电压为700 V.暂态光电流及电化学阻抗谱测试(测试频率100 kHz–100 mHz)均以TiO₂光电极为工作电极,Pt丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,测试体系为0.01 mol·L⁻¹ NaOH溶液,测试光强为35 mW·cm⁻².另外,本文中所有电位均是相对于饱和甘汞电极.

3 结果与讨论

由于在光诱导约束刻蚀Cu体系中,实现约束刻蚀Cu的是游离态的·OH.因此,不能采用文献中的诸如降解有机物等TiO₂光催化效率的评估方法来表征·OH的生成.我们选择荧光分析法对实验过程中游离的·OH进行定量检测.^{2,17}以无荧光特性的对苯二甲酸为分子探针,它与·OH反应后生成专一稳定且具有很强荧光特性的2-羟基对苯二甲酸产物,速率常数 $k_1=3.3\times 10^9\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.¹⁸通过测量424 nm处产物TAOH的荧光峰强度可间接测出·OH的浓度.反应式见示意图1.

3.1 外加电位对羟基自由基生成的影响

外加电位能改变TiO₂电极的费米能级及本体内能带的弯曲量.当施加合适的外加电位使TiO₂的能带弯曲增大,这将有利于光生电子导入外电路和空穴移至TiO₂表面,减少载流子的无效复合,从而

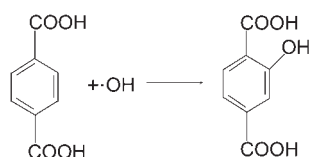


示意图1 荧光检测·OH的反应式

Scheme 1 Chemical equation of fluorescence detection of ·OH

No fluorescent signal detected for the reactant (TA), while the product (TAOH) emits a strong fluorescence signal.

能大大提高光催化效率.光照的同时在TiO₂电极上施加一定的外加电位,即光电协同催化TiO₂用于降解有机污染物已有报道.孙岚等¹⁹提到施加0.6 V外加电位时光电催化降解苯酚的性能最好;Yon等²⁰报道施加0.1 V的较小外加电位时降解甲基橙的效率已经足够;Philippidis等²¹报道当施加1.5 V的外加电位,光电协同催化降解吡虫啉的表观速率常数与光催化相比提高了249%.然而,光催化降解体系与我们的光诱导约束刻蚀体系存在前述的·OH作用机制的差别,因此,有必要采用另外的方法重新评估外加电位对TiO₂光催化生成·OH的影响.本文选用荧光分析法检测不同电位下生成的游离·OH浓度大小.图1为TAOH在不同外加电位下的荧光光谱图及424 nm处的荧光强度与外加电位的关系曲线.由图1可知,随着外加电位的增大,荧光强度逐渐增大,当外加电位增加到1.0 V附近时,荧光强度

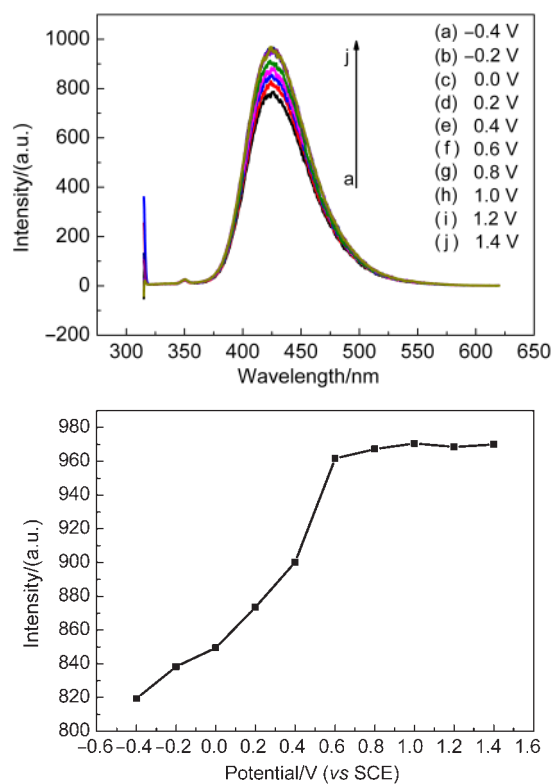


图1 (a) TAOH在不同外加电位下的荧光光谱图及 (b) 424 nm处的荧光强度与外加电位的关系曲线
Fig.1 (a) Fluorescence spectra of TAOH at different applied potentials and (b) effect of applied potentials on the induced fluorescence intensity of TAOH at 424 nm
The fluorescence intensity at 424 nm is the fluorescence peak of TAOH, which can indirectly represent the concentration of free ·OH, the initial solution consisting of 1 mmol·L⁻¹ TA, and 0.01 mol·L⁻¹ NaOH, volume of the solution: 3 mL, light intensity: 1.58 W·cm⁻², illumination time: 15 min

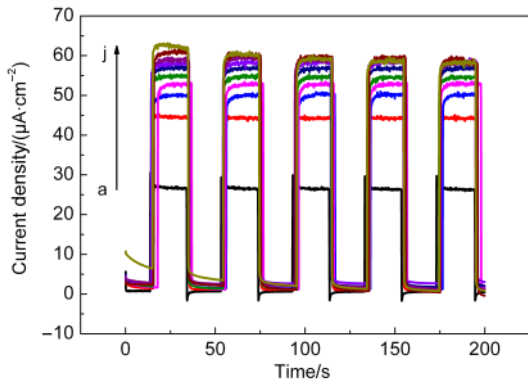


图2 不同外加偏压下TiO₂纳米管阵列的暂态光电流响应
Fig.2 Transient photocurrent responses of TiO₂ nanotube arrays at different applied potentials
white light illumination, light intensity: 35 mW·cm⁻²;
applied potential/V: (a) -0.4, (b) -0.2, (c) 0, (d) 0.2,
(e) 0.4, (f) 0.6, (g) 0.8, (h) 1, (i) 1.5, (j) 2

变化趋于平缓. 这表明当外加电位达到1.0 V附近时, 羟基自由基的生成量趋于稳定, 此时继续增大电位对羟基自由基的生成量贡献不大.

3.1.1 不同外加电位下TiO₂纳米管的暂态光电流响应

为了更好地了解外加电位对TiO₂纳米管光电性能的影响, 实验测试了不同外加电位(-0.4 - 2.0 V (vs SCE))下的暂态光电流响应. 如图2所示, 当外加电位从-0.4 V升至1.0 V时, 随着外加电位增大, 光电流逐渐增大, 当外加电位增至1.0 V后, 光电流的变化趋于平缓. 由于外加电位能使TiO₂的能带弯曲增大, 减少了电子与空穴的复合, 所以随着外加电位的增大, 光电响应显著增强. 然而由于TiO₂阵列膜的厚度是有限的, 空间电荷层的厚度最大不能超过半导体氧化膜的厚度. 且当光强固定时, 光生电子的数量是一定的, 故外加电位达到一定值时, 光生载流子已达到充分分离, 形成了饱和光电流. 此时继续增加电位对光电流的提高幅度不大. TiO₂阳极光电流的变化可以反映空穴和·OH生成速率的变化, 光电流的增加表明了·OH的产生速率增大.¹⁹ 也就是说外加电位为1.0 V左右时, ·OH的产生速率达到最大. 这变化趋势与不同电位下的荧光光谱是相符的.

3.1.2 EIS及Mott-Schottky测试

电化学交流阻抗谱(EIS)是一种频率域测量方法, 可获得电极界面的动力学信息, 通过EIS谱可揭示光生载流子的传输特性同半导体材料的光催化活性之间的关系, 而Mott-Schottky测试则能进一步

得出半导体的平带电位、载流子浓度等特征参数. 如图3所示, 光照下随着外加电位减小, 阻抗圆弧逐渐变大. 因为Nyquist图中的阻抗曲线只有一个半圆弧, 说明在测量频率范围(100 kHz-100 mHz)内, TiO₂的光电化学反应只有一个速率控制步骤, 即电荷转移过程. 阻抗弧半径越小, 则阻抗值也越小, 即电荷转移电阻越小. 已有的研究表明,²²⁻²⁵ Nyquist图上的圆弧半径对应着电荷转移电阻和光生电子-空穴对的分离效率, 圆弧半径越小, 光催化反应进行得越快. 在光照条件下, 随着外加电位增大, 阻抗圆弧半径减小, 光催化反应加快, TiO₂纳米管阵列表面产生的大量光生电子被导入外电路, 有利于光生电子-空穴的分离, 使得有更多的空穴可输运到电极/

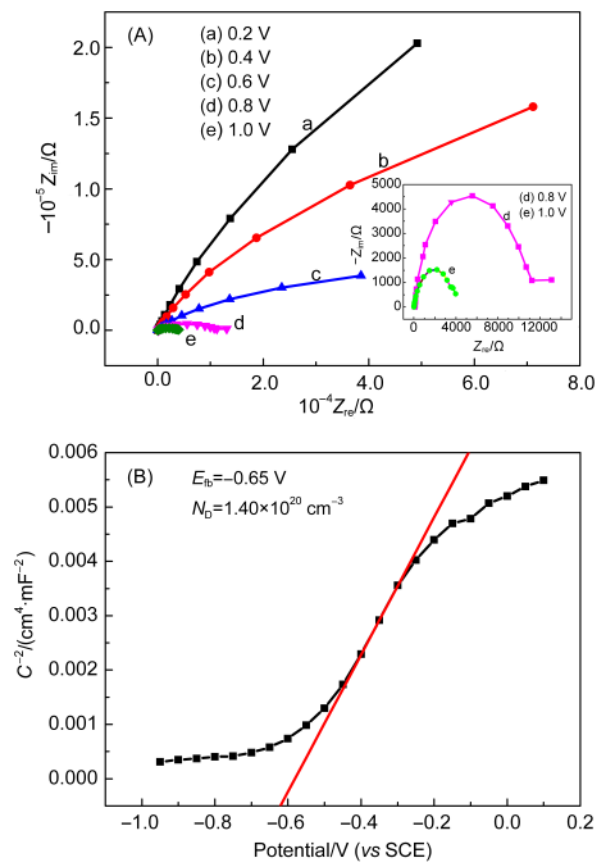


图3 光照下0.01 mol·L⁻¹ NaOH溶液中(a)不同外加电位下TiO₂纳米管阵列电极的Nyquist图及(b) TiO₂纳米管阵列电极的Mott-Schottky曲线

Fig.3 (a) Nyquist impedance plots of TiO₂ nanotube arrays at different applied potentials and (b) Mott-Schottky curves of TiO₂ nanotube arrays under illumination in 0.01 mol·L⁻¹ NaOH solution

(A) The frequencies are in the range of 100 kHz-100 mHz with light intensity kept at 35 mW·cm⁻². (B) The light intensity is kept at 35 mW·cm⁻².

溶液界面处氧化 H_2O 或 OH^- 产生 $\cdot\text{OH}$. 根据 Mott-Schottky 公式:²⁶

$$C_{sc}^{-2} = 2(E - E_{fb} - kT/e) / (\epsilon_{sc}\epsilon_0 e N_D)$$

其中, C_{sc} 为半导体空间电荷层的电容, E 为电极电位, E_{fb} 为平带电位, ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, ϵ_{sc} 为半导体空间电荷层的相对介电常数, $\epsilon_{sc} = 10$, 由图中线性部分的斜率和截距可求得 TiO_2 的掺杂浓度和平带电位, 载流子浓度 $N_D = 1.40 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, E_{fb} 约为 -0.65 V . 根据公式

$$d_{sc} = \{2\epsilon\epsilon_0(E - E_{FB}) / (qN_D)\}^{1/2}$$

可进一步求得当施加 1.0 V 的外加电位时, TiO_2 半导体的空间电荷层厚度约为 3.6 nm . 对于中空的 TiO_2 纳米管, 两侧空间电荷层的厚度相加应为该值的两倍,¹⁶ 整个空间电荷层的厚度约为 7.2 nm , 这一值与 SEM 数据中的 TiO_2 纳米管的壁厚(约为 8 nm)接近. 根据冷文华等²⁷报道, 当空间电荷层的厚度等于 TiO_2 的膜层厚度时, TiO_2 的光催化效率最高. 在我们的体系中, 当外加电位达到 1.0 V 时, 整个纳米管的管壁全部构成了空间电荷层, 此时, TiO_2 纳米管的光催化效率达到最大.

3.1.3 TiO_2 纳米管光催化生成 $\cdot\text{OH}$ 中的光电协同作用

一般情况下, TiO_2 光催化生成 $\cdot\text{OH}$ 的原理: 当入射光的能量大于 TiO_2 的 E_g 时, 在耗尽层内建电场的作用下, 光生电子-空穴分离. 空穴移至 TiO_2 表面时与其表面吸附的 H_2O 或 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$. 但其光生电子-空穴的复合几率往往较大. 当光与电协同作用时, 适当的外加电位可使 TiO_2 能带弯曲增大, 空间电荷层压降增大, 有利于光生电子运动至电极内部进而导入外电路, 而光生空穴则移至 TiO_2 表面, 避免了光生电子-空穴的简单复合; 同时, 通过控制外加电位还可调控 TiO_2 半导体空穴的准 Fermi 能级与 $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位匹配. 光照下, 施加合适的外加电位, 即光电协同催化可以大大提高光催化效率. 此外, 有报道发现, 在无光照条件下, 当外加电位达到 3.0 V (vs Ag/AgCl) 时, 可直接激发产生电子-空穴对.²⁸ 这主要是因为外加电位能调控 TiO_2 的 Fermi 能级, 外加电位的增大导致了 TiO_2 半导体 Fermi 能级下移, 半导体的能带弯曲程度也跟着不断增大. 当电位达到 3.0 V (vs Ag/AgCl) 时, Fermi 能级与 TiO_2 价带位置持平, 价带的电子直接隧穿到导带并在外电场的作用下导入到外电路, 过剩的空穴则移至 TiO_2 表面, 空穴与表面吸附的 H_2O 或

OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$. 但当电位超过 1.5 V 时, TiO_2 电极表面会发生析氧等副反应(见 Supporting Information). 在我们的光诱导约束刻蚀体系中, 副产物 O_2 会导致工具 Cu 表面的氧化, 较大的外加电位虽然可能会增加 $\cdot\text{OH}$ 的生成量, 但对我们的光诱导约束刻蚀 Cu 体系是不利的. 另外, 氧还原对游离 $\cdot\text{OH}$ 的生成也有一定贡献, 这部分影响较为复杂. 且本文主要侧重于考察外加电位等参数对于游离 $\cdot\text{OH}$ 生成的影响, 对游离 $\cdot\text{OH}$ 生成机理暂不做深入探讨.

3.2 光照时间对羟基自由基生成的影响

约束刻蚀体系的化学平坦化精度虽然较高, 但需要的刻蚀时间较长. 长时间持续光照下 TiO_2 纳米管阵列光催化生成 $\cdot\text{OH}$ 及被捕捉剂约束的复合过程能否稳定, 进而保持一个稳定的约束刻蚀剂层是保证平坦化精度的一个重要前提. 图 4(a) 是不同光照时间下的荧光光谱图. 图中波长为 424 nm 处出现了 TAOH 的荧光特征峰, 并且随着光照时间的增加, 特征峰的强度不断增强, 表明溶液中的 TAOH 浓度

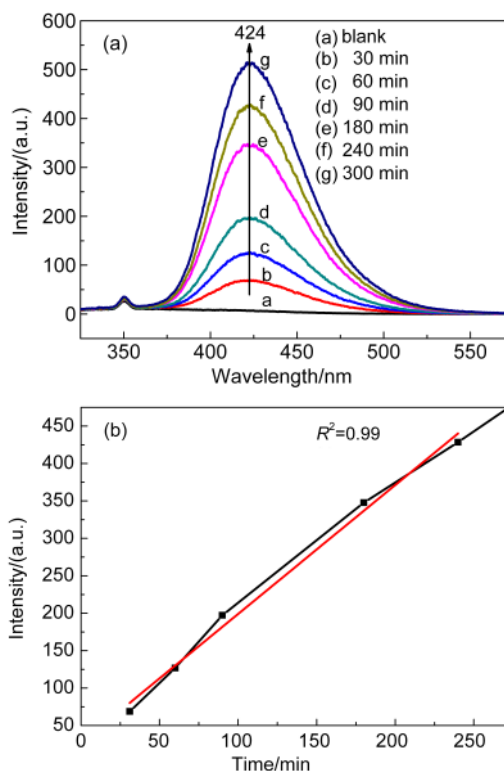


图 4 (a) 不同光照时间下的荧光光谱图及 (b) 424 nm 处荧光强度与光照时间关系图

Fig.4 (a) Fluorescence spectra of TAOH at different illumination time and (b) the induced fluorescence intensity of TAOH versus light illumination time at 424 nm the initial solution consisting of $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TA and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, volume of the solution: 3 mL , light intensity: $35 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

不断增加, 而 TAOH 的浓度与产生的 $\cdot\text{OH}$ 的浓度成一定的正比关系, 与文献¹⁷的结果相一致. 因此, 424 nm 处的特征峰的强度间接反映了 $\cdot\text{OH}$ 的生成量(实验中表征的 $\cdot\text{OH}$ 的生成量对应的是整个光照时间 $\cdot\text{OH}$ 的累积生成量). 并且由图 4(b) 中光照时间与波长 424 nm 处特征峰荧光强度的关系图可知, $\cdot\text{OH}$ 的生成量随反应时间的增加呈现较好的线性增加关系, 其生成反应符合零级反应动力学规律, $\cdot\text{OH}$ 的单位时间生成速率是恒定的. 该体系中的 $\cdot\text{OH}$ 的光催化生成与被捕捉能很快就达到稳态, 因此其形成的有效约束刻蚀剂层也能保持稳定, 不随光照时间的变化而变化. 在实际应用于 Cu 平坦化的光诱导约束刻蚀体系中,¹² 我们采用甘氨酸(Gly)作为约束剂, $\cdot\text{OH}$ 与 TA¹⁸、Gly²⁹ 的反应速率常数在同一数量级, 可推测 $\cdot\text{OH}$ 与 Gly 形成的约束刻蚀剂层能很快达到稳定. 该结果也表明在一定的时间范围内光诱导约束刻蚀体系用于刻蚀平坦化时, 随着光照持续, 约束刻蚀剂层的厚度是稳定的, 不会因为其变化而影响平坦化的精度.

3.3 溶液 pH 值对羟基自由基生成的影响

溶液 pH 值会改变 TiO_2 的能级位置及表面的荷电状态, 是影响 TiO_2 光催化的参数之一. 文献^{30,31}报道, 当 $\text{pH}\approx 6.8$, 即为 TiO_2 的零电荷点(PZC)时, TiO_2 表面能吸附最多的污染物, 所以其光催化性能在 $\text{pH}\approx 6.8$ 时最高. 然而, 在我们的光诱导约束刻蚀体系中, 不存在污染物在 TiO_2 表面的吸附问题, pH 的改变只会影响 TiO_2 的能级位置及溶液中刻蚀剂前驱体(OH^-)的浓度. 我们通过考察不同 pH 下光照后

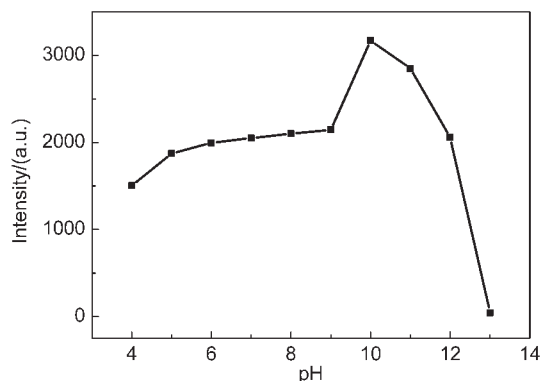


图5 光照后溶液在 424 nm 荧光谱峰强度与 pH 值的关系曲线

Fig.5 Effect of pH values on the fluorescence intensity at 424 nm in the photo-induced solution

the initial solution consisting of $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ TA and $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, volume of the solution: 3 mL, light intensity: $1.58 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, illumination time: 15 min

溶液在 424 nm 处的荧光特征峰的变化规律(以 TA 作为游离 $\cdot\text{OH}$ 捕捉剂)来考察 pH 对约束刻蚀溶液体系的影响. 如图 5 所示, 在本体系中 TiO_2 光催化产生游离 $\cdot\text{OH}$ 的反应受到 pH 的影响是非线性的. 在 pH 值 4 到 9 的区间, 随着 pH 的增大, 荧光强度缓慢增加; pH 值大于 10 后荧光强度又随着 pH 的增大而急剧减小; pH 值为 10 左右时, 荧光强度达到最大, 即生成的游离态 $\cdot\text{OH}$ 浓度最高. 因此, 本文其它实验中所采用的 pH 值均为 10.

4 结论

本文采用荧光分析法结合暂态光电流响应, EIS 及 Mott-Schottky 测试考察了外加电位、光照时间及 pH 值对光诱导约束刻蚀体系中 TiO_2 光催化产生游离 $\cdot\text{OH}$ 的影响. 结果表明:

(1) 光电协同作用于 TiO_2 纳米管, 可对游离态 $\cdot\text{OH}$ 的生成进行调控. 外加电位达到 1.0 V 附近时, 游离 $\cdot\text{OH}$ 的生成量趋于稳定, 继续增大电位对羟基自由基的生成量贡献不大. 原因是当外加电位达到 1.0 V 时, 整个纳米管管壁全部构成了空间电荷层, 此时, TiO_2 纳米管的光催化效率达到最大.

(2) $\cdot\text{OH}$ 的生成量与光照反应时间呈现较好的线性增加关系, 其生成反应符合零级反应动力学规律. 该体系中的 $\cdot\text{OH}$ 的光催化生成与消耗能很快达到稳态, 其形成的约束刻蚀剂层能保持稳定.

(3) 在 pH 值 4 到 9 的区间内, 改变 pH 值对 TiO_2 纳米管光催化产生游离 $\cdot\text{OH}$ 影响不大, pH 值为 10 时, TiO_2 纳米管光催化产生游离 $\cdot\text{OH}$ 的效率最高.

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *134*, 139. doi: 10.1016/S1010-6030(00)00264-1
- (2) Hirakawa, T.; Nosaka, Y. *Langmuir* **2002**, *18*, 3247. doi: 10.1021/la015685a
- (3) Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 207. doi: 10.1016/S1388-2481(00)00006-0
- (4) Jorge, S. M. A.; Sene, J. J. D.; Florentino, A. D. O. *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *174*, 71. doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.03.010
- (5) Ku, Y.; Lee, Y. C.; Wang, W. Y. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*,

350. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.057
- (6) Macak, J. M.; Zlamal, M.; Krysa, J.; Schmuki, P. *Small* **2007**, *3*, 300.
- (7) Philippidis, N.; Sotiropoulos, S.; Efstathiou, A.; Poullos, I. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *204*, 129. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.03.007
- (8) Murata, J.; Sadakuni, S.; Yagi, K.; Sano, Y.; Okamoto, T.; Arima, K.; Hattori, A. N.; Mimura, H.; Yamauchi, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 121001. doi: 10.1143/JJAP.48.121001
- (9) Yagi, K.; Murata, J.; Kubota, A.; Sano, Y.; Hara, H.; Arima, K.; Okamoto, T.; Mimura, H.; Yamauchi, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 104. doi: 10.1143/JJAP.47.104
- (10) Nowicka, A. M.; Hasse, U.; Hermes, M.; Scholz, F. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 1061. doi: 10.1002/anie.v49:6
- (11) Tian, Z. W.; Fen, Z. D.; Tian, Z. Q.; Zhuo, X. D.; Mu, J. Q.; Li, C. Z.; Lin, H. S.; Ren, B.; Xie, Z. X.; Hu, W. *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 37. doi: 10.1039/fd9929400037
- (12) Fang, Q. Y.; Zhou, J. Z.; Zhan, D. P.; Shi, K.; Tian, Z. W.; Tian, Z. Q. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6451. doi: 10.1039/c3cc42368a
- (13) Allam, N. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3942. doi: 10.1002/adma.v20:20
- (14) Nageh, K. A.; Karthik, S.; Grimes, C. A. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2341. doi: 10.1039/b718580d
- (15) Shankar, K.; Basham, J. I.; Allam, N. K.; Varghese, O. K.; Mor, G. K.; Feng, X.; Paulose, M.; Seabold, J. A.; Choi, K. S.; Grimes, C. A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6327. doi: 10.1021/jp809385x
- (16) Beranek, R.; Tsuchiya, H.; Sugishima, T.; Macak, J. M.; Taveira, L.; Fujimoto, S.; Kisch, H.; Schmuki, P. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243114. doi: 10.1063/1.2140085
- (17) Hirakawa, T.; Yawata, K.; Nosaka, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *325*, 105. doi: 10.1016/j.apcata.2007.03.015
- (18) Anbar, M.; Meyerstein, D.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 2660. doi: 10.1021/j100880a034
- (19) Sun, L.; Li, J.; Wang, C. L.; Lin, C. J.; Du, R. G.; Chen, H. B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 334. [孙 岚, 李 静, 王成林, 林昌健, 杜荣归, 陈鸿博. 无机化学学报, **2009**, *25*, 334.]
- (20) Yon, S. S.; Smith, Y. R.; Misra, M.; Subramanian, V. *Appl. Catal. B: Environ.* **2008**, *84*, 372. doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.021
- (21) Philippidis, N.; Sotiropoulos, S.; Efstathiou, A.; Poullos, I. *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *204*, 129. doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.03.007
- (22) Liu, H.; Li, X. Z.; Leng, Y. J.; Li, W. Z. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8988. doi: 10.1021/jp034113r
- (23) Shi, J. Y.; Leng, W. H.; Cheng, X. F.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2005**, *21*, 971. [施晶莹, 冷文华, 程小芳, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报, **2005**, *21*, 971.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20050906
- (24) Liu, H.; Wu, M.; Wu, H. J.; Sun, F. X.; Zheng, Y.; Li, W. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2001**, *17*, 286. [刘 鸿, 吴 鸣, 吴合进, 孙福侠, 郑 云, 李文钊. 物理化学学报, **2001**, *17*, 286.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20010322
- (25) Liu, H.; Cheng, S.; Wu, M.; Hu, H.; Zhang, J.; Li, W.; Cao, C. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7016. doi: 10.1021/jp000171q
- (26) Zha, Q. X. *Introduction to Kinetics on Electrode Process*, 3rd ed.; Science Press: Beijing, 2002; pp 386–387. [查全性. 电极过程动力学导论. 第三版. 北京: 科学出版社, 2002: 386–387.]
- (27) Leng, W. H.; Zhang, S.; Cheng, S. A.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Chin. J. Chem. Phys.* **2001**, *14*, 705. [冷文华, 张 昭, 成少安, 张鉴清, 曹楚南. 化学物理学报, **2001**, *14*, 705.]
- (28) Song, Y. Y.; Roy, P.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 351. doi: 10.1002/anie.200905111
- (29) Berger, P.; Leitner, N. K. V.; Doré, M.; Legube, B. *Water Res.* **1999**, *33*, 433. doi: 10.1016/S0043-1354(98)00230-9
- (30) Poullos, I.; Tsachpinis, I. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 349.
- (31) Sauer, T.; Neto, G. C.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *149*, 147. doi: 10.1016/S1010-6030(02)00015-1