

DOI: 10.13208/j.electrochem.130885

Artical ID:1006-3471(2014)04-0316-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(4): 316-322

Http://electrochem.xmu.edu.cn

结合光电化学和瞬态吸收光谱技术研究 光电化学分解水载流子动力学

冷文华*

(浙江大学玉泉校区化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 半导体光电化学制氢是一种重要的、有前景的太阳能应用技术. 其产氢效率主要取决于光生载流子的产生、分离和传输效率. 深入理解光生载流子的动力学过程对于设计高效的太阳能产氢器件有重要的指导意义. 光电化学和瞬态吸收光谱技术是研究光催化反应微观动力学和机理的强有力手段. 本文介绍作者应用这些技术在半导体光电化学制氢方面所取得的部分最新研究结果, 并对存在的问题和今后研究重点提出了一些看法.

关键词: 光电化学制氢; 光生载流子; 动力学; 瞬态光电压; 瞬态吸收光谱

中图分类号: O64

文献标识码: A

太阳能因无污染和可再生, 在未来新能源开发中必将占有重要地位. 氢能燃烧值高、燃烧产物无污染和可存储. 因此, 太阳能制氢作为未来新能源途径之一, 正受到人们的高度重视. 上世纪70年代Fujishima和Honda^[1]发现TiO₂电极光电化学分解水产氢以来, 半导体光催化分解水产氢已成为普遍关注的研究方向^[2-4]. 半导体光催化直接分解水产氢需克服较苛刻的热力学等限制条件, 目前已报道的绝大多数催化剂在能级上不能同时满足析氧和产氢要求. 在缺乏理想材料的情况下, 如何将还原能级和氧化能级在空间上分离, 促进电荷高效分离和利用, 是一个关键的科学问题. 外加偏压虽消耗一定的能量, 而可使氧化和还原反应在空间上分离^[5], 系目前可以接受的一种光催化分解水产氢途径^[6].

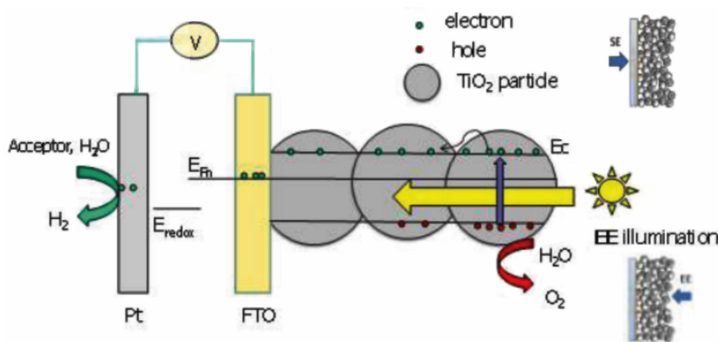
几乎所有的可见光催化剂的少数扩散长度都很短(尺度数十纳米), 如 α -Fe₂O₃的空穴扩散长度仅有2~4 nm^[7]. 当采用块状半导体时, 少数很难到达电极表面发生有效的光电化学反应. 纳米结构半导体电极因颗粒尺寸小, 可克服上述缺点. 其比面积大, 可增加反应活性点位, 有更大的吸引力^[8]. 与块状半导体相比, 纳米结构半导体电极不易形成空间电荷层, 载流子分离效率可能受到影响; 光生电子在多孔薄膜中的传输驱动力主要来自扩散^[6-8], 而不同于块状半导体的空间电荷层电场作用. 因

此, 采用何种结构类型电极光电化学产氢更具优势通常应需具体分析.

目前, 半导体光催化分解水产氢研究取得了巨大进展, 而其效率还远未达到实际要求. 作者认为其重要原因是对光催化反应微观动力学和机理还缺乏全面和深入的了解, 从而制约了高效器件的研制. 光电化学和瞬态吸收光谱技术是研究光催化反应微观动力学和机理的重要手段. 不过, 国内科研工作者对此应用鲜见报道. 本文重点介绍作者应用这些技术在半导体光电化学制氢方面所获得的部分最新结果, 旨在为即将从事光催化材料等研究工作者提供参考, 并对今后研究重点提出了一些看法.

1 半导体光电化学分解水产氢基本原理

图1给出了典型n型纳米结构半导体(TiO₂)光电化学产氢示意图. 当能量高于半导体吸收阈值的光照射半导体时, 其价带电子受激发后发生带间跃迁, 产生光生电子和空穴, 在热力学允许条件下, 迁移至半导体粒子表面的空穴与水/氢氧根离子发生氧化反应, 而电子与电子受体(如溶解氧)发生还原反应, 或向电极基底运动, 并通过外电路到达对电极与质子或水发生还原反应产生氢气.

图1 纳米结构TiO₂电极系统光电化学分解水产氢示意图Fig. 1 Scheme of photoelectrochemical hydrogen production over a nanostructured TiO₂ electrode system

可见,为实现在金属对电极上产氢,光激发产生的电子至少需经历分离、传输和收集过程^[6, 8-9]. 产氢效率可以用体系的光电转换效率(η_{PCE})来评价. 光电转换效率可分为3个部分,即光吸收效率(η_{th})、载流子分离效率(η_{sep})和电子收集效率(η_{col}):

$$\eta_{\text{PCE}} = \eta_{\text{th}} \eta_{\text{sep}} \eta_{\text{col}} \quad (1)$$

显然,为达到高效率光电化学产氢,体系中各个步骤均应具有较高的效率. 其中,在光吸收效率一定的情况下,载流子的分离和收集是两个非常重要的过程^[6].

2 光生载流子动力学主要测试技术

载流子动力学测试技术主要有电学和谱学两类. 电学方法主要是光电化学,测量方式又分时间域和频率域. 时间域方法主要有瞬态光电压(TPV)和瞬态光电流(TPC),频率域方法主要有电化学阻抗谱(EIS)和光强度调制光电压谱(IPVS)和光强度调制光电流谱(IMPS)等. 谱学方法主要是瞬态吸收光谱和瞬态荧光光谱. 频率域光电化学测量方法如EIS在光催化反应动力学中的应用曾专门介绍^[10]. 这里主要介绍时间域的光电化学测量方法(以TPV为例). 瞬态吸收光谱是研究半导体光生载流子动力学过程和反应历程的有力手段之一,它可以获得半导体体内光生载流子产生、俘获、复合、分离过程的重要微观信息^[11]. 瞬态荧光光谱方法主要用于研究光生载流子的复合过程.

本文简要介绍作者利用TPV和瞬态吸收光谱测量方法研究典型纳米结构电极(TiO₂)光电化学产氢的部分结果.

3 瞬态光电压研究光生电子的传输行为

图2A给出了TiO₂纳米结构电极典型的TPV图,

其光电压响应包括上升和衰退两部分. 光电压上升部分在物理上对应于TiO₂电极导电基底电子浓度增加(类似于电容充电过程),此过程由光生电子扩散到达基底引起. 光电压下降部分主要对应于电子离开导电基底的复合过程(类似于电容放电过程). 有效电子扩散系数(D_n)、光电压上升时间常数(τ_{rise})和下降时间常数/电子寿命(τ_n)可用式(2)表示^[6]:

$$D_n = \frac{d^2}{\pi} \left[1 + \frac{3}{1 + \left(\frac{3}{\sqrt{2}} - 1 \right) \frac{C_{\text{TiO}_2}}{C_{\text{sub}}}} \right] \left(\frac{1}{\tau_{\text{rise}}} - \frac{1}{\tau_n} \right) \quad (2)$$

式中, d 为TiO₂薄膜厚度,和 C_{sub} 分别为TiO₂薄膜和导电基底的电容(可通过EIS测量获得,见图2B).

图3A给出氮气气氛下TiO₂纳米结构电极 τ_{rise} 、 τ_n 及 D_n 与偏置电位或背景电子浓度的关系;其背景电子浓度由偏置光照强度控制,并可用电荷抽出法测量. 由图可见, τ_{rise} 和 τ_n 随偏置电位负移或背景电子浓度增大而以指数关系加快; D_n 与随偏置电位负移或背景电子浓度增大也以指数关系而增大. D_n 与电子浓度相关,这表明电子传输可用俘获-去俘获(Trap-Detrap)传输模型来解释,与染料敏化太阳能电池电子传输机制类似^[12-13].

有效电子扩散长度(L_n)可用式(3)表示^[12-13]:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} = \sqrt{D_n \tau_0} \quad (3)$$

式中, D_0 为半导体导带电子的扩散系数, τ_0 为导带电子寿命.

图3B给出氮气气氛下TiO₂纳米结构电极 L_n 与偏置电位或背景电子浓度的关系. 可见, L_n 约8~12 μm 且基本与电位无关,即为一个常数. 该值远大于TiO₂纳米结构电极完全吸收紫外光时所需的厚度($\eta_{\text{th}} \approx 1$),故 η_{col} 接近1,这意味着该体系电子传输不

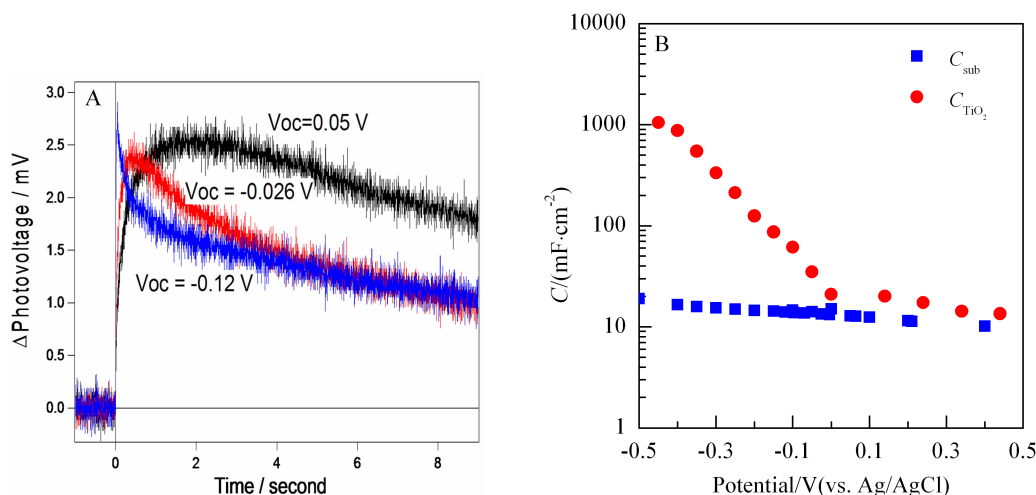


图 2 不同偏置光照控制开路电位下的 TiO_2 纳米结构电极的典型 TPV 响应 (A); TiO_2 薄膜或导电基底电容与外加电位的关系(B)^[6]

Fig. 2 Typical TPV responses at varying bias light controlled open circuit potentials (A) and dependence of the capacitance of the TiO_2 film and conducting substrate versus applied external potential (B)^[6]

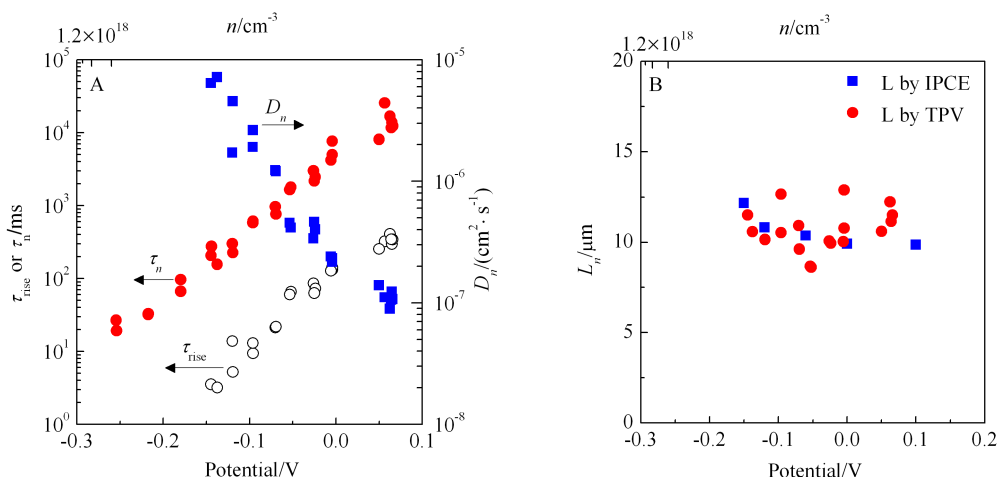


图 3 光电电压上升时间常数(τ_{rise})、有效电子寿命(τ_n)和扩散系数(D_n)与偏置电位/电子浓度的关系(A); IPCE和TPV两种方法测量的电子扩散长度与电位的关系(B)

Fig. 3 Dependence of photovoltage rise time (τ_{rise}) effective electron lifetime (τ_n) and effective electron diffusion coefficient (D_n) on bias photovoltage/electron density (A); Electron diffusion lengths derived from the IPCE measurements and from TPV measurements as a function of potential (the potential was versus Ag/AgCl electrode) (B)

是光电化学产氢速率控制步骤。

为进一步验证TPV测量 L_n 方法的可靠性, L_n 还可采用稳态IPCE方法独立测量.其原理如下:

TiO_2 纳米结构电极光生电子的连续性方程可用式(4)来表示:

$$D_0 \frac{\partial^2 n_c(x)}{\partial x^2} - \frac{n_c(x) - n_c(0)}{\tau_0} + \eta_{\text{sep}} G(x) = 0 \quad (4)$$

式中, n_c 为导带电子浓度, $G(x)$ 为离光照起始位置 x

处导带光生电子流量($x=0$ 为光照起始位置)。

设光从电极/电解质方向光照时用EE表示,从电极基底/ TiO_2 光照时用SE表示,两种光照情况下的 $G(x)$ 可分别用式(5)和(6)来描述:

$$G_{\text{EE}}(x) = (1 - R_{\text{EE}}) \alpha \Phi_0 e^{-\alpha x} \quad (5)$$

$$G_{\text{SE}}(x) = (1 - R_{\text{SE}}) \alpha \Phi_0 e^{-\alpha x} \quad (6)$$

式中, R_{EE} 和 R_{SE} 分别为EE和SE光照时的反射率, Φ_0 为 $x=0$ 时的入射光强度, α 为吸光系数。

由方程(4)~(6)可解得EE和SE光照时IPCE的比值,如式(7)所示:

$$\frac{\eta_{\text{IPCE,EE}}}{\eta_{\text{IPCE,SE}}} = \frac{(1-R_{\text{EE}}) \left[(L_n \alpha + 1) e^{\frac{2d}{L_n}} - 2L_n \alpha e^{\frac{ad}{L_n}} + L_n \alpha - 1 \right]}{(1-R_{\text{SE}}) \left[(L_n \alpha - 1) e^{\frac{ad}{L_n}} + (L_n \alpha + 1) e^{\frac{ad}{L_n}} - 2L_n \alpha \frac{d}{L_n} \right]} \quad (7)$$

式中, R_{EE} 、 R_{SE} 、 α 和 d 可分别通过紫外可见吸收光谱和测厚仪独立检测,故式(7)只有1个待定参数 L_n . 通过不同波长 η_{IPCE} 比值($\eta_{\text{IPCE,EE}}/\eta_{\text{IPCE,SE}}$)拟合可获得 L_n (见图3B). 由图可见, L_n 与TPV测量结果完全吻合. 上述相互独立的两种方法测得相同的 L_n ,这说明TPV测量结果是可靠的,因此,TPV测量可获得如光生电子的有效扩散长度、有效扩散系数和电子寿命等重要参数.

4 瞬态吸收光谱研究光生载流子反应动力学

半导体受激光激发后产生载流子,在其衰减过程中可发生一系列的变化和反应. 时间分辨紫外可见吸收光谱可监测其随时间变化. 首先应需确定载流子的检测波长. 光生电子和空穴的特征吸收波长可调控电极一种载流子浓度而测量另一种载流子的瞬态光吸收与波长的关系. 文献^[11]报道了纳米结

构TiO₂光生电子在700~900 nm吸收较强,而光生空穴在400~600 nm有较大吸收. 图4A给出纳米结构TiO₂电极光生电子和空穴分别在900 nm和460 nm典型的TAS谱图. 由图可见,时间>10 ms时,光生电子吸光度/浓度已经完全衰减,而光生空穴仍存在. 因体系中只有水为空穴受体,故这部分空穴一定用来氧化水,估算光生空穴氧化水速率在10 ms量级以上,与EIS测量结果一致^[14]. 时间<10 ms时,两种载流子均迅速衰减,其光生空穴的衰减意味着其可与光生电子复合,所以,光生空穴复合速率比界面转移(氧化水)更快. 这就是该体系光电化学氧化水量子效率低的一个重要原因,因此,提高空穴转移速率是提高量子效率的一个重要途径(如表面氟化^[15]). 图4B给出外加阳极电位对纳米结构TiO₂电极光生空穴动力学的影响. 可以看出增大阳极电位,空穴寿命延长,即它可提高空穴的界面转移速率和体系的量子效率,与EIS测量结果是吻合的^[14].

5 瞬态吸收光谱测量载流子分离效率

光生载流子的分离效率是影响光电化学产氢效率最重要的指标之一,采用TAS测量方法可方便监测光生载流子产率变化过程并可获得其分离效率. 其方法如下: 首先,TAS测量载流子吸光度/光学密度(ΔOD),通常还需将其转化为载流子浓度随

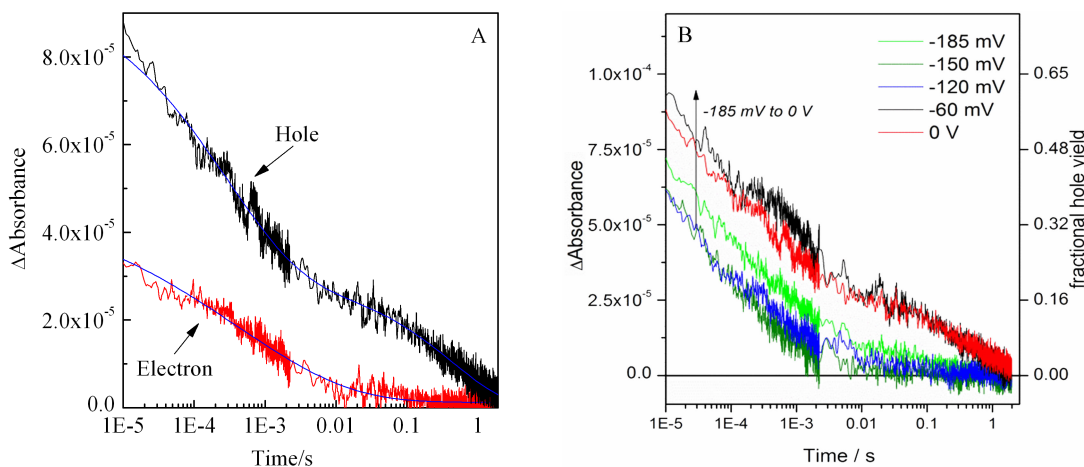


图4 TiO₂纳米结构电极光生电子和空穴典型的TAS响应(A)以及外加电位对光生空穴TAS谱图的影响(B)^[14]

Fig. 4 Typical TAS responses of photoholes and photoelectrons in a nanostructured TiO₂ (1.1 μm) recorded at 460 nm and 900 nm, respectively, following the UV excitation (355 nm, 35 μJ·cm⁻², SE) in N₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ NaClO₄ aqueous solutions (pH 2) at applied 0 V vs. Ag/AgCl. The individual fit components that make up the double stretched exponential decay function (A)^[14]; Influence of externally applied potential on the TAS decay of photoholes. Also, a fractional yield of the number of initially generated electron-hole pairs was shown. The experimental conditions were the same as those in Fig. 4A (B)^[14]

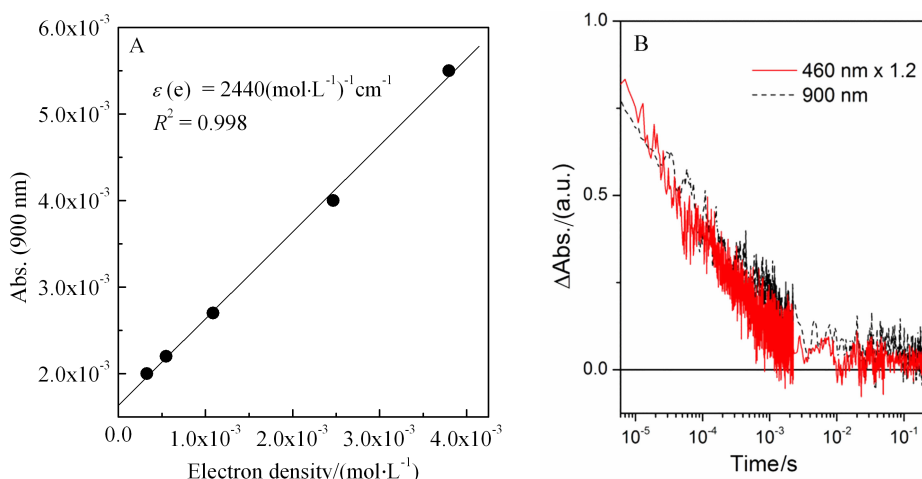


图5 纳米结构TiO₂电极中电子稳态光吸收与电子浓度的关系(A)和开路及氮气气氛条件下光生电子和空穴的TAS谱图(B)^[14]

Fig. 5 A. Dependence of steady-state absorbance on electron density for a 4 μm nanostructured TiO₂ film in 0.5 mol·L⁻¹ NaClO₄ (pH 2) measured at 900 nm. The electron densities were obtained from charge extraction measurements; B. TAS trace of the photoelectron (900 nm) and hole (460 nm) recorded under open circuit conditions (-310 mV vs. Ag/AgCl) in nitrogen purged 0.5 mol·L⁻¹ NaClO₄ (pH 2) following 355 nm excitation (35 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) of a 1.1 μm nanostructured TiO₂ film. The traces were normalized by the scaling factor highlighted^[14].

时间变化曲线, 并建立吸光度和载流子浓度关系。为此, 应获得载流子消光系数。纳米结构TiO₂电极电子可通过测量稳态谱电化学, 在相同实验条件下同时测量不同电位下电子的稳态吸光度和电子浓度。图5A给出纳米结构TiO₂电极稳态光吸收与电子浓度关系, 由直线斜率可得电子摩尔消光系数 $\varepsilon(e) = 2440 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。为验证结果的可靠性, 可同时测量TPV和电子的TAS衰退曲线。图6分别给出两种方法获得的测量曲线。其电子信号完全重叠, 表明 $\varepsilon(e)$ 值可靠, 这也说明TPV测量电子扩散长度值的可靠性。空穴摩尔消光系数可通过下面方法获得: 在开路及氮气气氛条件下, 光生电子和空穴均无界面转移, 即只发生复合过程, 理论上两者浓度衰退曲线应完全重叠。图5B给出此实验条件下的结果, 该两条曲线重叠要求, 可得 $\varepsilon(h^+) = 2033 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

其次, 据测量得的电子和空穴的摩尔消光系数就可将TAS谱图转化为载流子浓度与时间的关系。光照起始时电极的吸光度可对TAS结果进行归一化处理, 并得光生载流子的产率-时间曲线。图4B给出了不同电位下光生空穴产率-时间曲线, 可定量研究载流子变化过程。前述电子已衰退的剩余光生空穴将全部用以分解水, 可直接得到载流子的分离效率。图7给出外加不同电位的载流子分

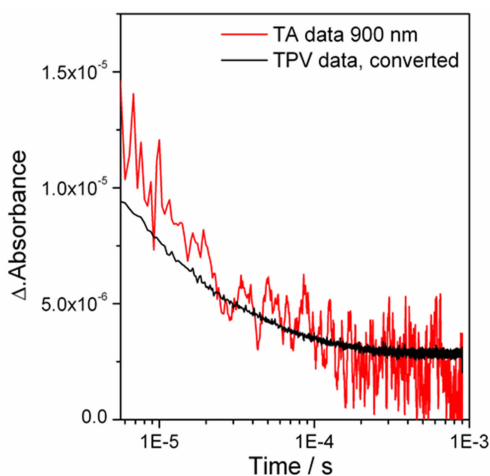


图6 TAS和TPV测量的纳米结构TiO₂电极中光生电子衰退曲线^[14]

Fig. 6 TA decay trace and TPV decay trace recorded following the UV excitation (355 nm, 16 $\mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) of a nanostructured TiO₂ film under LED illumination (365 nm) at open circuit (-310 mV, vs. Ag/AgCl). TAS data was recorded by probing the decay of the transient at 900 nm and then converted to an equivalent change in photo voltage by use of the extinction coefficient $\varepsilon(e) = 2440 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[14]

离效率。可见, 外加阳极电位可提高载流子的分离效率而快速达到饱和并远小于1, 这表明电位对纳

米结构电极载流子分离效率的提高幅度并不明显. 另外, 采用IPCE的方法^[6]同样可以得到载流子的分离效率(如图7所示), 其结果与TAS方法一致. 上述相互独立的两种方法获得了相同的载流子分离效率, 表明TAS测量结果的可靠性, 这也为光生载流子电荷分离效率测试提供了一种重要手段.

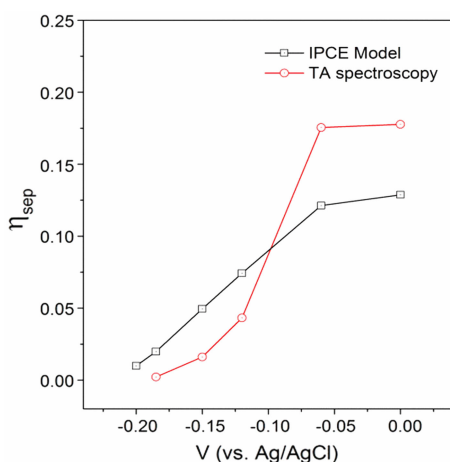


图7 IPCE和TAS两种方法获得的TiO₂电极光生电荷分离效率与外加电位的关系^[14]

Fig. 7 Charge separation efficiency as a function of applied potential derived by both IPCE and TAS measurements^[14] (the TAS experimental conditions were the same as those in Fig. 4A. The wavelength of IPCE measurements was 355 nm with an intensity of 3.7 mW·cm⁻²)

6 结 语

光电化学方法和瞬态吸收光谱是研究光生载流子强有力工具之一, 该研究技术可深入揭示光催化分解水产氢反应微观过程和机理. 今后应着重开展如下研究:

1) 可见光催化产氢载流子动力学以及可见光光催化分解水产氢机理.

2) 光电化学技术与超快谱学技术联用, 如皮秒-飞秒瞬态吸收光谱的光激发后载流子动力学, 以确定速率控制步骤.

3) 关联载流子动力学与光催化产氢器件稳态量子效率的关系.

参考文献(References):

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358):

37-38.

[2] Turner J A. Sustainable hydrogen production[J]. Science, 2004, 305(5686): 972-974.

[3] Shangguan P, Tong S, Li H, et al. Enhanced photoelectrochemical oxidation of water over undoped and Ti-doped α-Fe₂O₃ electrodes by electrochemical reduction pretreatment[J]. RSC Advances, 2013, 3(26): 10163-10167.

[4] Cowan A J, Durrant J R. Long-lived charge separated states in nanostructured semiconductor photoelectrodes for the production of solar fuels[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(6): 2281-2293.

[5] Leng W H, Zhang Z, Zhang J Q, et al. Investigation of the kinetics of a TiO₂ photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15008-15023.

[6] Leng W H, Barnes P R F, Juozapavicius M, et al. Electron diffusion length in mesoporous nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes during water oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(6): 967-972.

[7] Kennedy J H, Frese K W. Photooxidation of water at α-Fe₂O₃ electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125, 709-714.

[8] Soedergrén S, Hagfeldt A, Olsson J, et al. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(21): 5552-5556.

[9] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. Chemical Reviews, 1995, 95 (1): 49-68.

[10] Leng W H (冷文华), Zhu H Q (朱红乔). An investigation of photocatalytic degradation reactions of pollutants by combination of (photo)electrochemical measurements[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2013, 19(5): 437-443.

[11] Cowan A J, Tang J W, Leng W H, et al. Water splitting by nanocrystalline TiO₂ in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(9): 4208-4214.

[12] Bisquert J, Vikhrenko V S. Interpretation of the time constants measured by kinetic techniques in nanostructured semiconductor electrodes and dye-sensitized solar cells [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108 (7): 2313-2322.

[13] Barnes P R F, Anderson A Y, Koops S E, et al. Electron injection efficiency and diffusion length in dye-sensitized

- solar cells derived from incident photon conversion efficiency measurements[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(3): 1126-1136.
- [14] Cowan A J, Leng W H, Barnes P R F, et al. Charge carrier separation in nanostructured TiO₂ photoelectrodes for water splitting[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(22): 8772-8778.
- [15] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. Electrochemical preparation and characterization of surface-fluorinated TiO₂ nanoporous film and its enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(23): 8725-8734.

Dynamics of Photocarriers during Photoelectrochemical Water Splitting by Combination of Photoelectrochemistry and Transient Absorption Spectroscopy

LENG Wen-hua*

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract: Semiconductor photoelectrochemical hydrogen production is an important and promising technology for utilizing solar energy. The efficiency of hydrogen production depends on the efficiencies of separation and transport of photo-generated carriers. A deep understanding of the behavior of these processes has guiding significance for designing efficient solar hydrogen device. Photoelectrochemical and transient absorption spectroscopy methods are powerful for studying the microscopic dynamics and mechanism of photocatalytic reaction. This review describes the latest results regarding the semiconductor photoelectrochemical hydrogen production obtained by these methods. The problems are indicated and future research priorities in this field are proposed.

Key words: photoelectrochemical hydrogen production; photogenerated carriers; dynamics; transient photovoltage; transient absorption spectroscopy