

N, S 和 Cl 改性纳米 TiO₂ 薄膜的光电性能

云虹^{1,2}, 林昌健^{2*}, 李静², 杜荣归²

(1. 上海电力学院 上海高校电力腐蚀控制与应用电化学重点实验室, 能源与环境工程学院, 上海 200090;

2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用溶胶-凝胶技术, 以钛酸四正丁酯为原料, 分别添加浓硝酸、浓硫酸或浓盐酸, 制备氮、硫或氯改性纳米 TiO₂ 薄膜。紫外-可见漫反射光谱、光电流谱、交流阻抗谱和电位~时间变化测试表明, 氮改性纳米 TiO₂ 薄膜使表面结构优化, 从而可提高纳米 TiO₂ 电极的光电转换效率。

关键词: TiO₂ 薄膜; 改性; 光电化学

中图分类号: O484

文献标识码: A

近年来, TiO₂ 作为一种 n 型半导体, 在光催化降解^[1]、光致亲水特性^[2-6]、太阳能电池^[7-8] 等方面已广泛应用。然而, TiO₂ 是一种宽禁带 ($E_g = 3.2$ eV) 半导体化合物, 只能吸收 $\lambda < 387$ nm 的紫外光, 太阳能利用率仅为 3% ~ 4%, 因其光生电子-空穴对的快速复合, 光转化效率也甚低。因而, 纳米 TiO₂ 材料的掺杂、改性, 就成为当前研究焦点。最近作者已报道非金属 N、S 或 Cl 改性纳米 TiO₂ 薄膜在无光照条件下的耐蚀性能与保护机制^[9]。本文采用光电化学方法, 研究 N、S 或 Cl 改性纳米 TiO₂ 薄膜的光电行为, 表征该薄膜的光学和电子性质, 获得有益信息^[10-11]。

1 实验部分

1.1 非金属改性纳米 TiO₂ 薄膜

氮、硫和氯改性纳米 TiO₂ 胶体溶液制备参见文献[9]。简述如下: 以钛酸四丁酯为前驱体, 无水乙醇为溶剂, 乙酰乙酸乙酯为络合剂, 分别添加浓 HNO₃、浓 H₂SO₄ 或浓 HCl 制得 N、S 或 Cl 掺杂的 TiO₂ 溶胶。其中, 反应物的摩尔比为 Ti(OBu)₄: EtOH: 络合剂: 无机酸 = 1: 50: 1: 0.05。作为比较, 在同样条件下制备未添加任何酸的 TiO₂ 溶胶。由添加浓 HNO₃、浓 H₂SO₄ 和浓 HCl 制得的 TiO₂ 样品, 分别标记为 N-TiO₂、S-TiO₂ 和 Cl-TiO₂, 未添加酸的则标记为 pure TiO₂。将清洁、平整的基

体浸于 TiO₂ 溶胶中提拉, 在 100 °C 下干燥后得到氧化钛薄膜, 置于马弗炉中, 从室温开始缓慢升温至 450 °C 后恒温热处理 2 h, 自然降温。紫外可见吸收光谱测试以石英玻璃片作基体, 光电流谱测试以导电玻璃(ITO)作基体, 光电化学测试基体材料选用 316L SS(不锈钢)。

1.2 光-电化学表征与测试

以纳米 TiO₂ 工作电极, Pt 丝对电极和饱和甘汞参比电极(SCE)组成三电极体系, 电解液为 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液。Varian Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度(UV-vis-NIR spectrophotometer, 美国)表征纳米膜的光吸收特性。自建光电流谱测量系统, 由 150 W Xe 灯光源, 单色仪、斩波器和透镜调制输出入射光, 透过石英窗口垂直照射于电极表面, 263A 恒电位/恒电流仪、5210 双相锁相放大器和光电解池组成电化学控制和光电流信号采集系统, 光电流测量和数据分析均由计算机联控。电化学阻抗谱, 开路电位下测量, 扰动电压 10 mV, 频率为 10⁵ ~ 10⁻³ Hz。实验在 Faraday 屏蔽箱中进行, 避免外界电磁干扰。

2 结果与讨论

图 1 示出 pure-TiO₂ 膜和非金属掺杂 TiO₂ 膜在 200 ~ 800 nm 波长范围内的紫外-可见光吸收光谱。可以看出, pure-TiO₂ 膜主要吸收波长位于

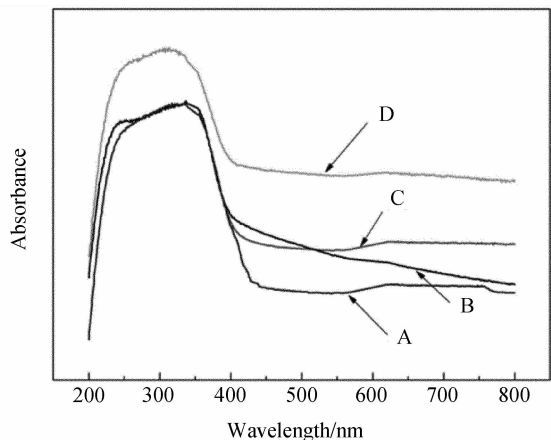


图1 纳米TiO₂薄膜和改性TiO₂膜的紫外-可见漫反射光谱图

Fig. 1 UV-vis diffuse reflection spectra of the nano TiO₂ films and the modified nano TiO₂ film
A: pure TiO₂, B: Cl-TiO₂, C: N-TiO₂, D: S-TiO₂

<400 nm 紫外光,此乃锐钛矿型 TiO₂ 半导体的本征吸收,况且,只有 S-TiO₂ 膜的吸收带边有稍向可见光方向出现红移,而 Cl-TiO₂ 膜和 N-TiO₂ 膜的吸收带边并没有明显差异.通常,纳米粒子越小,其紫外吸收峰更易蓝移(向短波方向移动),量子尺寸效应也越明显.这是 S-TiO₂ 膜制备过程中,由于 TiO₂ 溶胶中添加了浓硫酸,硫酸根离子会吸附在 TiO₂ 溶胶表面,阻止纳米 TiO₂ 晶粒的生长,从而可使粒度细化.但在其后的焙烧过程中又将形成 TiO₂-SO₄²⁻,该物的 S=O 强电子诱导效应,促使邻近的 Ti 成为超强酸中心,导致 TiO₂ 吸收光谱红移^[12].对比之下,S-TiO₂ 膜的强电子诱导效应较之量子尺寸效应,还是占主导地位,所以最终谱线乃呈现红移.此外,硫酸处理还使 TiO₂ 膜紫外光吸收略增,这与 TiO₂ 膜结构的变化有关^[13].戴文新等^[14]报道,在 TiO₂ 溶胶中添加不同的卤族元素,只有 I 改性的 TiO₂ 吸收带边发生明显的蓝移,其它卤素改性的吸收带边无明显差异.Asahi 等^[15]报道了一种在可见光($\lambda < 500$ nm)下具有很高的光催化活性的 TiO_{2-x}N_x 粉末及其薄膜,指出 N 掺杂也会使 TiO₂ 吸收带边红移,而且原因在于 N 取代了少量晶格氧形成 Ti—N 键,造成 TiO₂ 带隙窄化.然而 XPS 分析表明,在上述 N 改性的 N-TiO₂ 膜中,N 乃以化学吸附的 γ -N₂ 或间隙态的 β -N 形式存在,并没有发生晶格中的氧离子之被取代,不可能形成 O—Ti—N 结构^[9].因此,谱图上观察

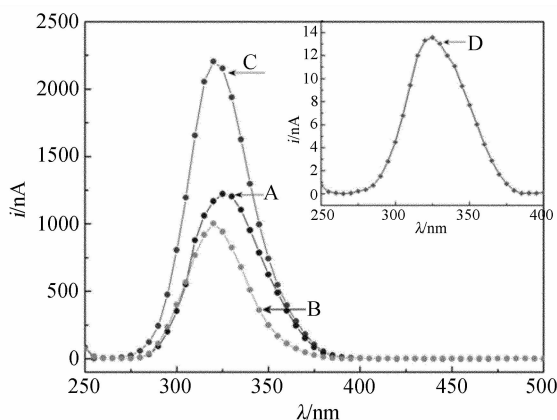


图2 不同非金属改性的 TiO₂ 电极光电流谱
Fig. 2 Photocurrent action spectra of the various TiO₂/ITO electrodes (at 0.5 V, vs. SCE)
A: pure TiO₂/ITO, B: Cl-TiO₂/ITO, C: N-TiO₂/ITO, D: S-TiO₂/ITO

不到 N-TiO₂ 膜的吸收红移.

图2示出不同非金属改性的 TiO₂/ITO 电极和 pure TiO₂/ITO 电极在 0.5 V 外加电位下的 $i \sim \lambda$ 曲线.从图可见,各改性 TiO₂/ITO 电极和 pure TiO₂/ITO 电极在入射波长 300 ~ 400 nm 区间,都有一个光电流峰,表征 TiO₂ 本征吸收,其吸收带边在 400 nm 左右^[16].与 pure TiO₂/ITO 电极(A)相比,N-TiO₂/ITO 电极(C)具有较大的光电响应,Cl-TiO₂/ITO 电极(B)光电响应较小,而 S-TiO₂/ITO 电极(D)的光电响应最弱,下降近 2 个数量级.Xie 等^[17]指出,如果 TiO₂ 的结晶度高,表面结构有序,则其光电流越大.上述非金属改性的 TiO₂ 均属锐钛矿相,其中 N 改性的纳米 TiO₂ 结晶度良

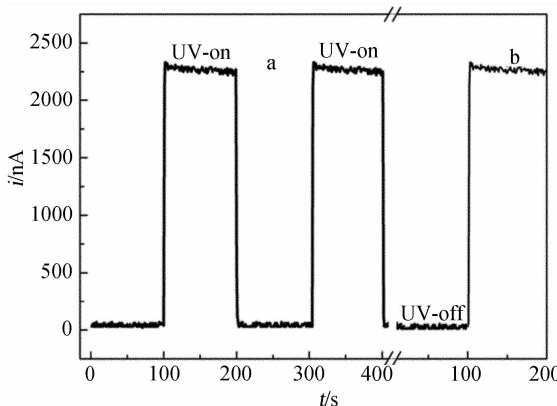


图3 紫外光线下 TiO₂ 膜电极的瞬态光电流曲线
Fig. 3 Photocurrent response curves of TiO₂/ITO electrodes under UV pulsed-illumination
a: N-TiO₂/ITO, b: amorphous TiO₂/ITO

好,膜均匀致密,而 Cl、S 改性 TiO₂ 结晶程度次之^[9].

图 3 示出 N-TiO₂/ITO 电极和未煅烧的 TiO₂/ITO 电极在紫外光照下的瞬态光电流~时间曲线.经 XRD 测试证实未煅烧的 TiO₂ 和 N-TiO₂ 样品均为无定型相,从图 3b 可见,当电位控制于 0.5 V (SCE)时,在紫外光照和挡光(暗态)下,均只检测到噪音电流.无定形 N-TiO₂/ITO 电极测试也得到与此相同的结果,即在测量的范围内,只检测到噪音电流.为此,对比图 3 的 a 和 b,N-TiO₂ 为结晶性良好的锐钛矿相,光照瞬间可产生阳极光电流(a),并迅速趋于稳态,呈现出 n 型半导体的典型特征,其特点是无论光照瞬间还是暗态瞬间,都无反向光电流尖峰.一般认为,若暗态瞬间出现反向电流尖峰,则表明光生电子和空穴均输入溶液,与 TiO₂/ITO 接触时 TiO₂ 的带边不发生弯曲,电子在导带中可以双向移动^[18-20].其在光照和暗态瞬间的光电流响应完全同步,重现性很好,表明光生电荷确实向 ITO 界面传递,经外电路形成阳极光电流,或是与空穴发生复合反应.

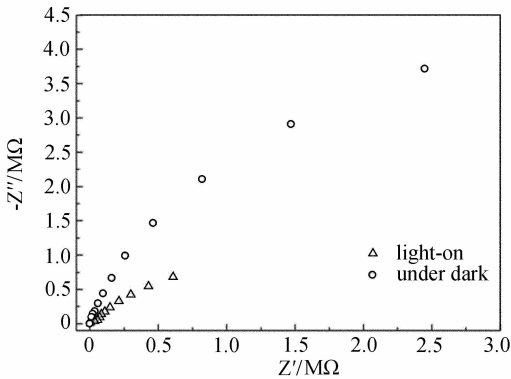


图 4 N-TiO₂ 电极在 0.5 mol · L⁻¹ NaCl 溶液中暗态与光照的 Nyquist 图谱

Fig. 4 Nyquist plots of the N-TiO₂ film electrode in 0.5 mol · L⁻¹ NaCl solution under white light irradiation and in dark

图 4 为 N-TiO₂/316LSS 电极分别在光照和暗态下的 Nyquist 阻抗谱图(开路电位).从图可知,在光照与暗态条件下,二者交流谱线均呈现圆弧状,形状基本相似,但阻抗值差别甚多.暗态下,电极阻抗半径趋于无穷大,而白光照射下,电极阻抗半径急剧减小,与文献[21-22]报道一致.暗态下,TiO₂ 半导体的导电性较差,其表面几乎无电化学

反应发生,电极的法拉第电流极小,电荷转移电阻趋于无穷大.光照时,由于光生载流子分离,通过光电极向金属表面注入电子,致使体系的开路电位下降,在电场驱动下,电荷转移电阻锐减,伴随光电极法拉第电流增大.光照致使 N-TiO₂ 纳米薄膜电极/溶液界面的电荷转移电阻减小,界面电荷转移显著加快.此时金属表面溶解过程受到抑制,处于阴极保护状态.

图 5 是 N-TiO₂/316LSS 膜电极在光照、暗态下光生电位随时间变化曲线.从图可见,白光照射瞬间,TiO₂ 价带电子被激发到导带,光生电子向基体金属注入,导致体系中金属电极开路电位迅速下降(类似于紫外光照射 TiO₂ 膜).关闭光源,电极的开路电位快速回升,导带中的光生电子重新回到价带而复合,历经约 30 min 后电位才缓慢恢复到原值.此时,TiO₂ 膜不再对金属起到阴极保护作用.重复实验,结果相似,重现性较好,该电极可反复使用.

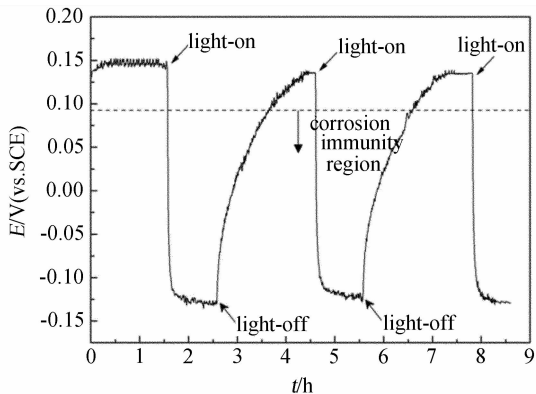


图 5 N-TiO₂ 电极在 0.5 mol · L⁻¹ NaCl 溶液中光照与暗态的开路电位~时间曲线

Fig. 5 Open-circuit potential curve of the N-TiO₂ film electrode in 0.5 mol · L⁻¹ NaCl solution on or off irradiation

3 结 论

由非金属 N 和 Cl 改性的纳米 TiO₂ 膜的光吸收带边没有明显变化,而 S 改性 TiO₂ 膜的光吸收有所红移.在相同条件下,N 改性 TiO₂ 膜具有最大的光电响应;在白光照射下,其电极/溶液界面的电荷转移电阻显著减小,电荷转移加快,从而致使基体金属的溶解过程受到抑制,即电极处于阴极保护的状态.

参考文献(References):

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. J Photochem Photobiol C-Photochem Rev, 2000, 1(1): 1-21.
- [2] Yuan J, Tsujikawa S. Characterization of Sol-Gel-Derived TiO₂ coating and their photoeffects on copper substrates [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 3444-3448.
- [3] Nakajima A, Koizumi S, Watanabe T, et al. Effect of repeated photo-illumination on the wettability conversion of titanium dioxide [J]. J Photochem Photobiol A-Chem, 2001, 146(1/2): 129-132.
- [4] Diebold U. The surface science of titanium dioxide [J]. Surf Sci Rep, 2003, 48(5-8): 53-229.
- [5] Guan K S. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films [J]. Surf Coat Technol, 2005, 191(2/3): 155-160.
- [6] Wu K R, Wang J J, Liu W C, et al. Deposition of graded TiO₂ films featured both hydrophobic and photo-induced hydrophilic properties [J]. Appl Surf Sci, 2006, 252(16): 5829-5838.
- [7] Gratzel M. Dye-sensitized solar cells [J]. J Photochem Photobiol C-Photochem Rev, 2003, 4(2): 145-153.
- [8] Kitiyanan A, Ngamsinlapasathian S, Pavasupree S, et al. The preparation and characterization of nanostructured TiO₂-ZrO₂ mixed oxide electrode for efficient dye-sensitized solar cells [J]. J Solid State Chem, 2005, 178(4): 1044-1048.
- [9] Yun H, Li J, Chen H B, et al. A study on the N-, S- and Cl- modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(24): 6679-6685.
- [10] XU Qun-jie (徐群杰), ZHU Lü-jun (朱律均), QI Hang (齐航), et al. Photoelectrochemical study of the corrosion and inhibition on Cu [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2008, 44(11): 1360-1365.
- [11] XU Qun-jie (徐群杰), SHAN Zhen-hua (单贞华), ZHU Lü-jun (朱律均), et al. Photoelectrochemical study on the complex of poly-aspartate and tungstate as inhibitors against brass corrosion [J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2009, 67(7): 618-622.
- [12] SHEN Jun (沈俊), LUO Ni (罗妮), ZHANG Ming-jun (张明俊), et al. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂-SO₄²⁻ [J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2007, 28(3): 264-268.
- [13] YIN Li-song (尹荔松), CHEN Yong-ping (陈永平), TAN Min (谭敏), et al. Effect of H₂SO₄ treatment on photocatalytic activity TiO₂ thin film on glass for degradation of methylene blue [J]. Chinese Journal of Electron Devices (电子器件), 2007, 30(6): 2007-2010.
- [14] DAI Wen-xin (戴文新), WANG Xu-xu (王绪绪), FU Xian-zhi (付贤智), et al. Effect of halides on photo-induced hydrophilicity over TiO₂ films [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2005, 21(11): 1274-1279.
- [15] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293: 269-271.
- [16] Zajac T, Radecka M, Rekas M. Photoelectrochemical properties of Nb-doped titanium dioxide [J]. Physica B, 2007, 399: 55-59.
- [17] Xie Y B, Zhou L M, Huang H T. Enhanced photoelectrochemical current response of titania nanotube array [J]. Mater Lett, 2006, 60: 3558-3560.
- [18] Cao F, Oskam G, Searson P C, et al. Electrical and optical properties of porous amorphous TiO₂ film [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 11974-11980.
- [19] Sodergren S, Hagfeldt A, Dsson J, et al. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells [J]. J Phys Chem, 1994, 98: 5552-5556.
- [20] YANG Da-gang (杨大纲), LI Qiu-ye (李秋叶), ZHANG Shun-li (张顺利), et al. Photoelectrochemical properties and surface morphology of TiO₂ nanoparticle film electrodes [J]. Chemical Research (化学研究), 2004, 15(4): 6-9.
- [21] CUI Xiao-li (崔晓莉), JIANG Zhi-yu (江志裕). Electrochemical behavior of ITO/TiO₂ under UV illumination [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2002, 18(11): 1014-1017.
- [22] LIU Hong (刘鸿), WU Ming (吴鸣), WU Han-jin (吴含进), et al. Photocatalytic activity and electrochemical impedance spectroscopy of TiO₂ thermally treated by hydrogen [J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2001, 17(3): 286-288.

Photoelectrochemical Properties of N,S, and Cl Modified Nano TiO₂ Thin Films

YUN Hong^{1,2}, LIN Chang-jian^{2*}, LI Jing², DU Rong-gui²

(1. *Key Laboratory of Shanghai Colleges and Universities for Electric Power Corrosion Control and Applied Electrochemistry, Department of Energy Source and Environment Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;*
2. *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: The nitrogen (N), sulfur (S) and chlorine (Cl) modified nano TiO₂ thin films were prepared by adding Ti(O-n-Bu)₄ as the precursor into concentrated HNO₃, H₂SO₄ and HCl Solutions, respectively, on different substrates in a sol-gel process. The photoelectrochemical performances of N,S and Cl modified nano TiO₂ thin films have been studied by UV-vis(DRS), photocurrent curves, EIS and OCP-time curves. N-modified TiO₂ nano films show better surface structure, which helps to improve the quantum efficiency of nano TiO₂ thin films.

Key words: TiO₂ thin films; modification; photoelectrochemistry