

纳米 TiO_2 电极的特殊光电化学响应

蓝碧波, 周剑章, 席燕燕, 陈红香, 姚光华, 林仲华*

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用涂膜法、电沉积法和溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 电极. 实验发现, 纳米 TiO_2 具有特殊的光电化学响应, 其光电流-电位变化出现光电流峰, 这一特殊的光电化学性质乃与纳米半导体电极的纳米结构及其特殊的光诱导氧化还原反应机理密切相关.

关键词: 纳米 TiO_2 电极; 光电流-电位响应; 光电化学

中图分类号: O 646; O 482

文献标识码: A

由于纳米 TiO_2 电极具有庞大的比表面和许多优异的性质, 在光电化学太阳能电池、光催化、化学电源和燃料电池等领域具有广泛的应用^[1-2]. 纳米半导体电极是由纳米粒子组成的多孔性电极, 溶液可以渗透到电极的每个纳米粒子以及基底上. 自从 Gratzel 报道了经染料敏化的 TiO_2 多孔光阳极以来, 纳米 TiO_2 电极的研究非常活跃. 它具有与一般半导体不同的光电化学响应^[3-4]. 在传统块体 TiO_2 半导体电极的光电流-电位变化关系中, 从平带电位开始产生光电流, 并且迅速达到饱和. 本文分别应用涂膜法、电沉积法和溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 电极, 实验发现纳米 TiO_2 稳态光电流-电位变化关系不同于块体理想半导体, 与作者以往的研究类似^[3], 结合暗态极化曲线, 进一步探索其产生原因.

1 实验部分

1.1 纳米 TiO_2 电极的制备方法

1) 涂膜法制备: 在适量无水乙醇中分散 TiO_2 粉末 (from Aldrich) 成悬浊液. 依次用丙酮、无水乙醇和三次水超声清洗导电玻璃 (ITO). 然后将 TiO_2 悬浊液均匀地涂在清洗过的 ITO 上, 即得纳米 TiO_2 电极. 粒径约为 150 nm.

2) 电沉积法制备: 用 NaOH 调节三氯化铁溶液的 pH 值至 2.2, 将清洗过的 ITO 电极放入三氯化

钛溶液, 恒定电位 +0.1 V 阳极极化 30 min, 便可在 ITO 上形成钛 () 水化膜, 清洗后室温干燥, 置于红外干燥箱中干燥 20 min, 再于马福炉中 450 °C 空气中恒温 0.5 h, 然后冷却至室温, 即得纳米 TiO_2 电极. 粒径约为 30 nm.

3) 溶胶-凝胶法制备: 以乙酰乙酸乙酯作保护剂, 水解钛酸四丁酯, 得到 TiO_2 透明溶胶. 使用提拉法将透明溶胶转移到清洗过的 ITO 上, 放在红外干燥箱中干燥 20 min, 再于马福炉中 450 °C 空气中恒温 0.5 h, 然后冷却至室温, 即得纳米 TiO_2 电极. 粒径约为 30 nm.

1.2 仪器及实验条件

使用自行研制的联用系统作光电化学测量, 电解池为带石英窗口的三电极电解池, 工作电极为纳米 TiO_2 电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 文中所指电极电位均相对于 SCE. 电解质为 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液. 使用恒电位仪 (Model 273 EG&G PARC) 分别作控电位或电位扫描的光电化学测试, 以 200 W 氙灯为光源, 入射光经单色仪控制波长后, 光斩波器 (Model 194 EG&G PARC, 频率为 30 Hz) 调制, 照射到工作电极. 用锁定放大器 (Model 5206 EG&G PARC) 检测光电流作用谱和光电流-电位变化曲线, 实验数据用计算机采集处理.

室温 (20) 下实验,所用试剂均为分析纯。

2 结果和讨论

图 1 是分别用涂膜法、电沉积法和溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 在 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液中的光电流谱图。由图可见,除了起动能量有所差别外,3 种方法制备的 TiO_2 的光电流谱的光谱范围基本相似。

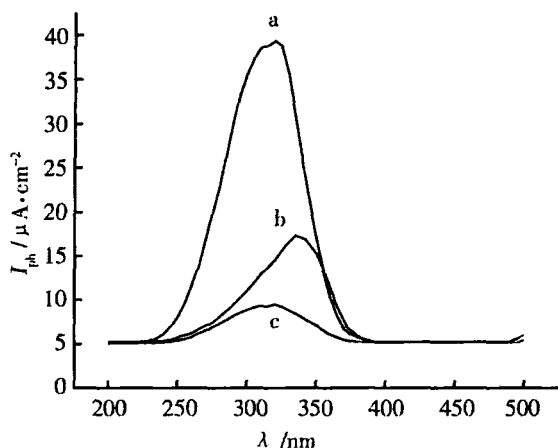


图 1 不同方法制备的 TiO_2 在 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液中控电位 800 mV 的光电流谱图

a) 涂膜, b) 电沉积, c) 溶胶-凝胶法

Fig 1 Photocurrent spectra for the TiO_2 prepared with different methods in 0.2 mol/L Na_2SO_4 solution at 800 mV
a) spreaded, b) electrodeposited, c) sol-gel

图 2~图 4 分别给出以上 3 种方法制备的纳米 TiO_2 电极的光电流~电位变化关系和暗态极化曲线 (扫速 0.8 mV/s)。显然,由 3 种方法制备的 TiO_2 其产生的光电流都为阳极光电流,并且随着电位正移光电流先是迅速增大,至极大处出现光电流峰,然后衰减下来,变化平缓。作者认为,这一不同于块体理想半导体的光电响应乃与构成纳米半导体电极的纳米颗粒的光电性质及其光诱导氧化还原反应机理的特殊性有关。

由于纳米半导体粒子能带基本不弯曲,很难形成空间电荷区,其光生电子和空穴通过扩散到达微粒表面,电荷分离主要受半导体/溶液界面的动力学控制。又因电解质可渗透到 ITO 导电层上的整个微粒膜,每个半导体微粒都能够和溶液发生接触,光照时,半导体微粒吸收光,产生电子、空穴对,并扩散到微粒表面,此时,若还原物种捕捉空穴速率较快,就会产生阳极光电流,反之,产生阴极光电

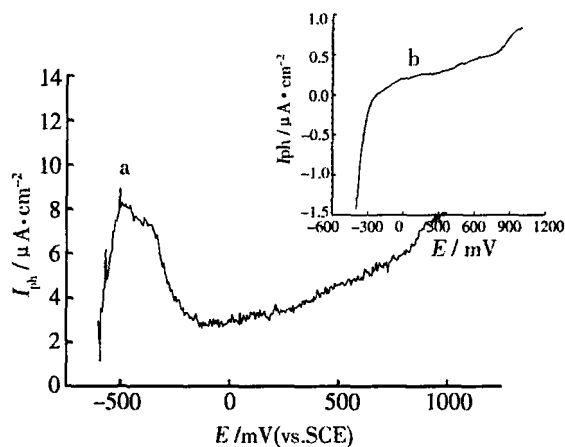


图 2 涂膜法制备的纳米 TiO_2 电极在 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液中于白光照射下的光电流~电位变化 (a) 和暗态极化曲线 (b)

Fig 2 $I_{ph} \sim E$ curve under illumination (a) and polarization curve under dark (b) for the nanocrystalline TiO_2 electrode prepared by spreaded in 0.2 mol/L Na_2SO_4 solution

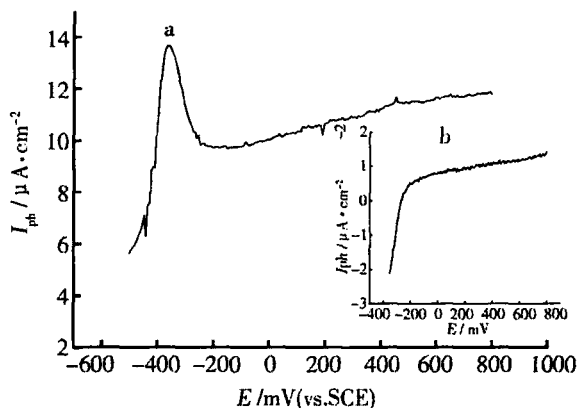


图 3 电沉积法制备的纳米 TiO_2 电极在 0.2 mol/L Na_2SO_4 溶液中于白光照射下的光电流~电位变化 (a) 和暗态极化曲线 (b)

Fig 3 $I_{ph} \sim E$ curve under illumination (a) and polarization curve under dark (b) for the nanocrystalline TiO_2 electrode prepared by electrodeposition in 0.2 mol/L Na_2SO_4 solution

流。可见,依照溶液中氧化还原电对捕捉空穴和电子之速率快慢,每个独立的半导体微粒和整个纳米电极都可能产生阳极或阴极光电流,呈现 n 型或 p 型半导体的性质^[1]。对 Na_2SO_4 溶液,存在 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电对,相较于标准电极电位,纳米 TiO_2 电极的价带电位正于 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的幅度远大于导带

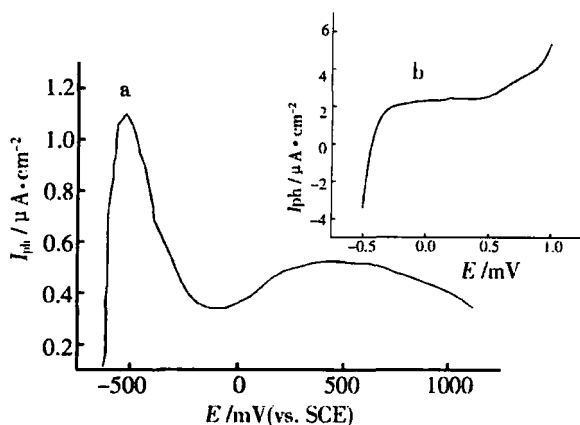


图 4 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO_2 电极在 $0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中于白光照射下的光电流-电位变化 (a) 和暗态极化曲线 (b)

Fig 4 $I_{ph} \sim E$ curve under illumination (a) and polarisation curve under dark (b) for the nanocrystalline TiO_2 electrode prepared by sol-gel in $0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ solution

电位负于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的幅度, 于是光生空穴即被还原物种 H_2O 分子捕捉, 生成 O_2 分子, 又因储荷效应的作用, 光生电子在 TiO_2 微粒和导电玻璃的导电层之间出现浓度梯度, 并驱动电子通过导电玻璃流向外部电路, 形成阳极光电流 (见图 5)。然而, 与块体理想半导体显著不同的是, 电极电位正移, 光电流反而衰减下来。由图 2b、图 3b 和图 4b 显示的暗态极化曲线可见, 在光电流开始衰减的电极电位附近, 阳极电流显著增大, 有较多的氧化物种开始产生, 生成的氧化物种可捕捉光生电子, 从而降低了流过外电路的光电流。电位越正, 一方面, 导电层/溶液和 TiO_2 /溶液界面电位较正, 有利于电子、空穴对的分离; 另一方面又有利于氧化物种产生, 其捕捉光生电子的作用也越强, 致使流过外电路的光电流下降, 二者制约的结果导致出现图 2、图 3 和图 4 中的光电流-电位变化曲线出现了于光电流峰之后的起伏衰减波形。

参考文献 (References):

- [1] Hagfeldt A, Gratzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems [J]. Chem. Rev., 1995, 95: 49 ~ 68.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Bahnemann D W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95: 69.
- [3] Luo Jin (罗瑾), Su Lian-yong (苏连永), Xie Lei (谢雷), et al. Studies on photoelectrochemical behavior of nanocrystalline TiO_2 film [J]. Acta Phys. Chim. Sin., 1998, 14: 315 ~ 319.
- [4] Lv Hong-hui (吕红辉), Wen Zi (文子), Liu Yan-mei (刘艳梅), et al. The effect of the surface state of TiO_2 nanoparticles on the photocurrent response [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis, 2001, 2: 95 ~ 98.

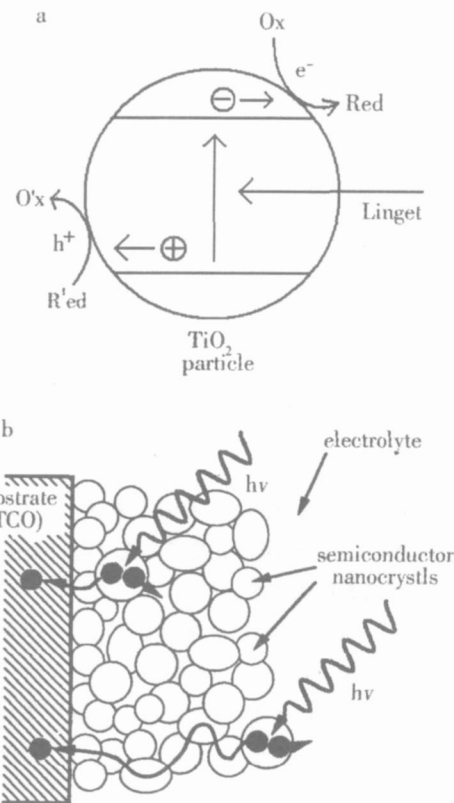


图 5 光照下于 TiO_2 微粒上发生的反应 (a) 和 TiO_2 微粒 n 型半导体响应 (b) 示意图

Fig 5 Schematic diagrams of reactions occurred on the TiO_2 particles (a) and n-type semiconductor response of the nanocrystalline TiO_2 films (b)

Special Photoelectrochemical Response of Nano-crystalline TiO_2 Electrode

LAN Bi-bo, ZHOU Jian-zhang, XI Yan-yan,

CHEN Hong-xiang, YAO Guang-hua, LIN Zhong-hua^{*}

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The nano-crystalline TiO_2 electrodes were prepared by spread method, electrodeposition and sol-gel method. The experimental results show that the nano-crystalline TiO_2 electrodes have special photoelectrochemical response-the photocurrent-potential curves appear peaks. The special photoelectrochemical behaviors of nano-crystalline TiO_2 electrodes are ascribed to nano-structure as well as special light induced redox reaction mechanism of nano-crystalline semiconductor electrodes.

Key words: Nano-structured TiO_2 electrodes, Photocurrent-potential response, Photoelectrochemistry