

TiO₂ 修饰的镍基光电极的制备及光电化学性能*

赵转清

姚素薇

张卫国

龚正烈¹(天津大学化工学院应用化学系, 天津 300072; ¹天津理工学院光电信息与工程系, 天津 300191)

摘要 通过溶胶-凝胶法, 直接在导电的金属镍基上制备多孔 TiO₂ 纳米薄膜, 利用 STM 观察电极的表面形貌, 所制 TiO₂ 粒径约为 20~80 nm, 随着烧结温度的升高, TiO₂ 纳米薄膜表面孔的数量增多、孔径增大。用循环伏安法分析了电极的光电化学性能, 结果表明, 电极的光电响应随烧结温度的升高和薄膜厚度的增加而增大。

关键词: 溶胶-凝胶, TiO₂, 纳米薄膜, 循环伏安法, 光电化学性能

中图分类号: O649, TM914

自 Fujishima 和 Honda^[1]发现光照下 TiO₂ 光电极可分解水制氢气以来, TiO₂ 成为进行光化学转换及光催化降解有机物的重要半导体材料。近年来, 纳米半导体材料的研究日新月异, 在光催化、光电转换、光化学转换方面表现出诱人的应用前景。通常制备 TiO₂ 的工艺有离子溅射法^[2]、热氧化法^[3]、电化学沉积法^[4]、化学气相沉积法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]等。溶胶-凝胶浸渍法因易于获得纳米多孔膜, 且设备简单、操作方便, 可实现大面积工业化生产而被广泛应用。但采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 膜时, 多用玻璃或沉积有 Mo 或 Pt 的导电玻璃作基底^[7-8], 用于光催化、太阳能电池的电极, 而不适于作为半导体隔板式光电化学(PEC)太阳能电池的电极(因为此类电极要求半导体的基体为析氢性能好的金属)。国内对这类电极的研究很少。为此, 本文通过溶胶-凝胶法, 直接在导电的金属镍基上制备多孔 TiO₂ 纳米薄膜, 利用 STM 观察电极的表面形貌, 并用循环伏安法分析了电极的光电化学性能, 以求为光电化学太阳能电池电极材料的制备提供一种新的途径。

1 实验部分

1.1 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的制备

实验以钛酸丁酯 Ti(OC₄H₉)₄ (CP) 为原料, 按 Ti(OC₄H₉)₄: EtOH: H₂O: 乙酰丙酮 = 1: 100: 3: 24(摩

尔比)比例, 准确量取钛酸丁酯加入乙酰丙酮中, 加入乙醇和水, 再加入聚乙二醇(PEG)(分子量 1000) 0.6 g/100 mL, 不断搅拌得透明稳定的 TiO₂ 溶胶液。金属镍片在拉膜前经除油、水洗。拉膜机(BQD1-005 II步进电机驱动电源控制)的提拉速度为 5~6 cm·min⁻¹, 湿膜在 250 W 红外线灯照射下 70 °C 干燥 10~15 min, 再进行下一次拉膜。在程序控温炉中控温, 保温 1 h。自然冷却至室温, 即制得不同厚度的 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极。

1.2 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极表面形貌的测试

用 CSPM-930 多功能扫描探针显微镜 (STM) 观察电极表面形貌。

1.3 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极光电性质测试

采用天津大学研制的“联机电化学测试系统”, 控制 TD3690 恒电位仪(天津市电子仪器厂), 测量电极在 25 °C、1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率为 5 mV·s⁻¹。辅助电极为铂网, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极。测量不同温度、不同厚度电极的光电性能。光源为 500 W 碘钨灯, 电极的受光面积为 2 cm²。

2 实验结果与讨论

图 1 中 a、b 和 c 分别为 450、550 和 650 °C 烧结

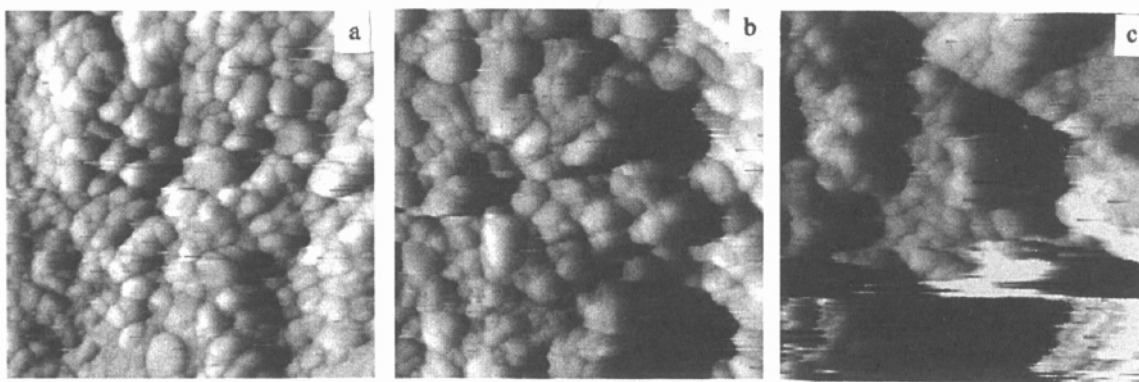


图 1 不同烧结温度下 TiO_2 纳米薄膜的 STM 相片

Fig. 1 STM micrograph of nanostructured TiO_2 films at different sintering temperatures

a) 450 °C; b) 550 °C; c) 650 °C; 520 nm × 520 nm; sintering time: 1 h

1h 制备的 TiO_2 薄膜修饰的镍电极的 STM 表面形貌图, 由图可知, 不同烧结温度下的 TiO_2 薄膜的颗粒尺寸相差不大, 均为 20 ~ 80 nm. 随着温度升高, TiO_2 纳米薄膜表面孔的数量增多, 孔径增大. 650 °C 烧结的 TiO_2 薄膜为多孔状, 孔的大小约 100 ~ 300 nm. 与 450 °C、550 °C 烧结温度下制备的 TiO_2 薄膜相比, 650 °C 烧结 1h 的多孔 TiO_2 纳米薄膜的孔隙率最高, 比表面积最大.

图 2、图 3、图 4 分别为 450、550 和 650 °C 下制备的 TiO_2 纳米薄膜 (5 层) 修饰的镍电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中光照前后的循环伏安曲线. 由图可知, 各温度下制备的 TiO_2 纳米薄膜修饰的镍电极在光照下的电流明显高于暗态下电流. 烧结温度为 650 °C 的电极, 光照下电流的增大更明显. 可见 650 °C 下制备的多孔 TiO_2 纳米薄膜修饰的镍电

极光电性能最佳.

由于半导体薄膜的厚度对光生电子的扩散产生影响^[9], 因此, 本工作研究了不同厚度 TiO_2 纳米薄膜的透光率及光电特性. 不同厚度 TiO_2 纳米薄膜的透光率随波长的变化曲线如图 5 所示. 图中曲线 a、b、c 分别为 5 层、10 层、15 层 TiO_2 膜的透光率曲线. 由图可知, 随 TiO_2 薄膜厚度增加, TiO_2 纳米薄膜在近紫外区附近光吸收明显, 且略向长波方向移动. 在 340 ~ 800 nm 的波长范围内, 多孔 TiO_2 纳米薄膜的透光率大于 60%, 整条曲线反映出随波长增加透光率增大. 当波长大于 450 nm, 透光率几乎不变, 约为 95% ~ 98%. 曲线说明 TiO_2 薄膜的厚度对透光率的影响不大, 即同一温度下烧结的不同厚度的多孔 TiO_2 纳米薄膜对光的吸收无显著差别.

图 6、图 7 分别为 5 层、15 层 TiO_2 膜的 TiO_2 纳

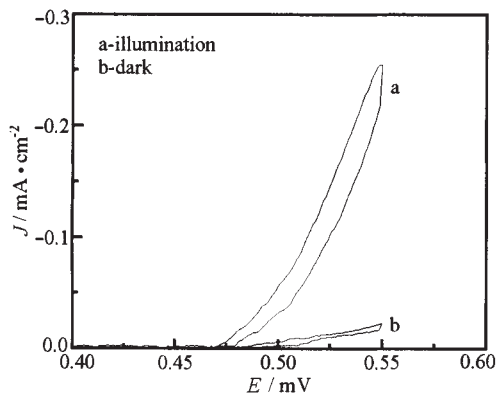


图 2 TiO_2 薄膜的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammety curves of TiO_2 film at 450 °C

a) under illumination; b) in dark

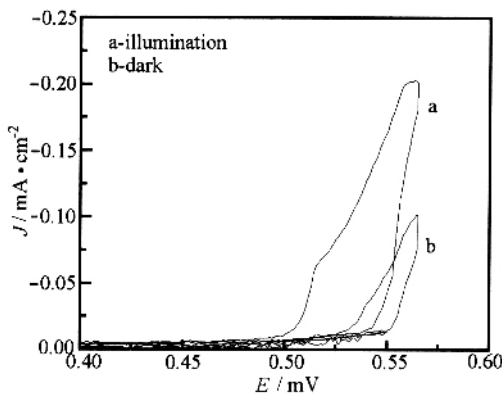


图 3 TiO_2 薄膜的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammety curves of TiO_2 film at 550 °C

a) under illumination; b) in dark

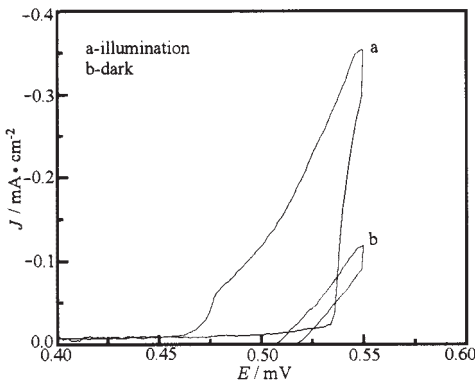


图 4 TiO₂ 薄膜的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammety curves of TiO₂ film at 650 °C

a) under illumination; b) in dark

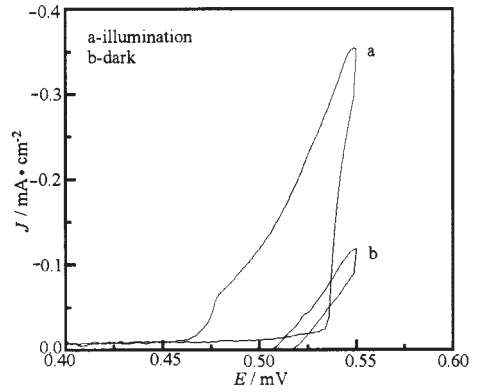


图 6 TiO₂ 薄膜的循环伏安曲线

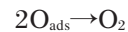
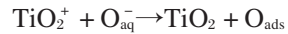
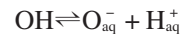
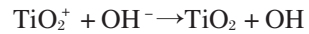
Fig. 6 Cyclic voltammety curves of TiO₂ film at 650 °C

a) under illumination; b) in dark; five layers

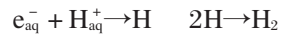
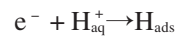
米薄膜修饰的镍电极 (650 °C 下烧结而成) 在 1 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中, 光照和暗态下的循环伏安曲线. 由图可知, 同一厚度时光照下的电流均比暗态下的电流增加, 且随着膜厚的增加, 暗态和光照电流均增大, 即 15 层 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极比 5 层 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的暗态和光照电流均明显增大. 这是因为多孔纳米膜中 TiO₂ 颗粒数随着厚度的增加而增多, 与电解液的实际接触面积增大, 因而引起光电流响应增大.

纳米 TiO₂ 薄膜电极和铂电极组成的光电化学电池的原理为 TiO₂ 薄膜在光的照射下, 价带电子激发到导带成为光生载流子, 接着光电子注入 TiO₂ 的导带, 再由外电路流到对电极. 同时, 在与电极接触的电解质溶液中发生氧化还原反应. 在碱性水溶液

中 TiO₂ 光解水的主要反应过程^[10]如下式:



在 Pt 电极上发生的反应如下式:



当光照 (λ < 390 nm) TiO₂ 光阳极时, TiO₂ 中的电子 e⁻ 被激发至导带, 同时价带中产生空穴, 记为 TiO₂⁺, 碱性电解质中的 OH⁻ 将电子 e⁻ 给予 TiO₂⁺ 后变为 OH, OH 可离解为水合氧离子和水合氢离子, 这一反应为可逆反应, 水合氧离子将电子传给 TiO₂⁺ 后变

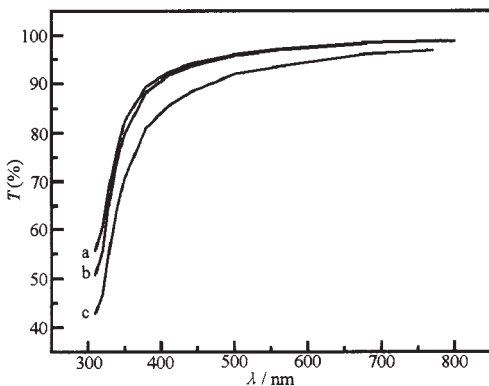


图 5 不同厚度 TiO₂ 薄膜的透光率曲线

Fig. 5 Transparency ~ λ curves of TiO₂ films at different thickness

a) 5 layers ; b) 10 layers ; c) 15 layers

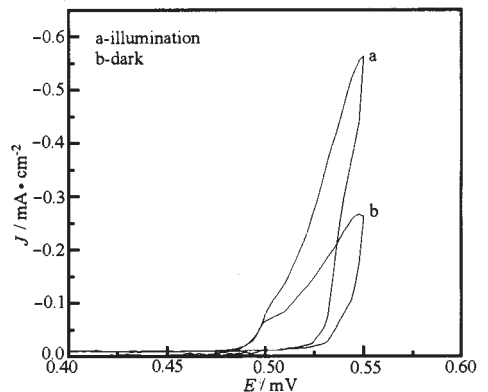


图 7 TiO₂ 薄膜的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammety curves of TiO₂ film at 650 °C

a) under illumination; b) in dark; fifteen layers

为吸附氧原子,两个吸附氧原子结合生成氧气.在 Pt 阴极,由 TiO₂ 光阳极流入的电子与水合氢离子结合变为吸附氢原子,两个吸附的氢原子结合生成氢气;另外,电子可变为水合电子,水合电子与水合质子结合生成氢原子,两个氢原子结合生成氢气.

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶浸渍法制备了 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极.在 450、550 和 650 °C 下烧结 1 h 后获得了多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极,其光电流随烧结温度的增加而增大. STM 观察电极的表面形貌,发现所制 TiO₂ 粒径为 20 ~ 80 nm,且随着烧结温度的升高, TiO₂ 纳米薄膜表面孔的数量增多、孔径增大.其中,650 °C 下烧结 1 h 制备的多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极孔隙率最高,比表面积最大,因此该电极的光电流响应最大.

(2) 多孔 TiO₂ 纳米薄膜的光电流随膜厚度增加而增大.这是因为膜厚增加, TiO₂ 纳米颗粒增多,电极与电解液的实际接触面积增大,因此电极的光电响应增大.

(3) 该法为制备光电化学太阳能电池的电极材

料提供了一种新的途径.

References

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**: 37
- 2 Kim K J, Kim G S, Hong J S, Kang T S, Kim D. *Solar Energy*, **1998**, **64**(1-3): 61
- 3 Hartig K J, Getoff N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1986**, **11**(12): 773
- 4 Kavan L, O'Regan B, Kay A, Grätzel M. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **346**(1): 291
- 5 L. G-Or Z, Kohn A. *Journal of Materials Science*, **1995**, **30**(20): 5307
- 6 Kam R K, Srivastava O N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1998**, **23**(6): 439
- 7 Liu MS, Hao YZ, Yu C, Yang MZ, Cai SM. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1997**, **13**(11): 992 [柳闽生 郝彦忠 余杨迈之 蔡生民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**(11): 992]
- 8 Yu JG, Zhao XJ, Zhao QN. *Acta. Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(9): 792 [余家国 赵修建 赵青南. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(9): 792]
- 9 Wang H L, Lindgren T, He J J, Hagfeldt A, Lindquist S E. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(24): 5686
- 10 Getoff N. *Int. J. Hydrogen Energy*, **1990**, **15**(6): 409

Preparation and Photoelectrochemical Performance of Photoelectrode of TiO₂ Film on Nickel*

Zhao Zhuan-Qing

Yao Su-Wei

Zhang Wei-Guo

Gong Zheng-Lie¹

(*Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072;*

¹*Department of Optoelectronic Engineering, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191*)

Abstract Nanosized porous TiO₂ films supported on nickel are prepared by sol-gel process. The STM morphology of the nanosized TiO₂ films has been given. It is known by STM, that the diameter of TiO₂ particles is about 20 ~ 80 nm and the pore quantity and the diameter of nanosized TiO₂ film increase with the increasing of sintering temperature. The photoelectrochemical performance of the prepared TiO₂ photoelectrode is determined by cyclic voltammetric method. It is found that the photocurrent of the photoelectrode increases with the increasing of the sintering temperature and thickness of TiO₂ film.

Keywords: Sol-gel, TiO₂, Nanosized film, Cyclic voltammetric method, Photoelectrochemical property