

# 电沉积二氧化钛纳米微粒膜的光电化学性能和表面形貌研究\*

罗瑾 周静 祖延兵 林仲华

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

**摘要** 采用光电流谱、透射光谱和扫描微探针显微镜技术对电沉积法制备的二氧化钛纳米微粒膜的光电化学性能和表面形貌进行了研究. 结果表明, 不同制备条件下的二氧化钛纳米微粒膜具有与紧密的半导体电极不同的光电化学性质, 并探讨了其光电化学性能与表面形貌的关系.

**关键词** 电沉积, 二氧化钛纳米微粒膜, 光电流, 扫描微探针显微镜

**分类号** O646

近年来, 半导体电化学和光电化学的研究已进入了以半导体纳米微粒膜电极为代表的新时期. 由于半导体纳米微粒膜的性能既有别于体相材料又不同于单个分子或个别纳米微粒<sup>[1, 2]</sup>, 因此在光电转换、电显色、电催化和纳米加工等领域具有广泛的应用前景. 二氧化钛纳米微粒膜电极作为新一代的光电化学电极, 具有高的光电转换效率, 大的工作电流密度和合适的稳定性<sup>[3]</sup>, 已引起研究者的广泛关注<sup>[4~8]</sup>. 本文对电沉积的二氧化钛纳米微粒膜的光电化学性能与其表面形貌的关系进行了研究.

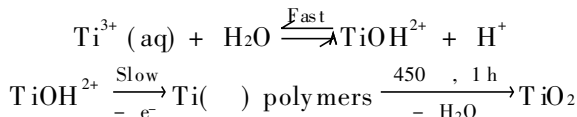
## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

电化学实验在 M370 电化学系统(EG & G, PARC)上进行, 光电流谱和透射光谱在 UV-Vis 联用测量系统<sup>[9]</sup>上测量, STM 和 AFM 图象采用 Nanoscope 扫描微探针显微镜测量. 所用试剂均为分析纯.

### 1.2 实验方法

采用电沉积法制备二氧化钛纳米微粒膜, 实验在三电极体系中进行. 将 ITO 导电玻璃依次用丙酮、无水乙醇、二次蒸馏水清洗, 制成空白的导电玻璃电极. 不同的二氧化钛纳米微粒膜电极的制备过程如下: 将已除氧的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液加入到 0.05 mol/L 的 TiCl<sub>3</sub> 溶液中, 调 pH 值为 2.2, 放入清洗过的导电玻璃电极, 分别恒定电位于 0 V 和 0.1 V, 0.5 h 后, 可在导电玻璃电极上得到四价钛的水化薄膜, 清洗, 室温下干燥 0.5 h, 再在干燥箱中 100 °C 下放置 0.5 h, 最后放入马福炉, 从室温升至 450 °C, 并在此温度下加热 1 h, 得二氧化钛薄膜电极(电极 1 和电极 2); 用 NaOH 代替 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 其它条件同上, 制得二氧化钛膜电极(电极 3). 上述二氧化钛纳米微粒膜的附着力较强, 其制备过程表示如下<sup>[7]</sup>:



收稿日期: 1997-08-07. 联系人及第一作者: 罗瑾, 男, 35岁, 博士, 副教授.

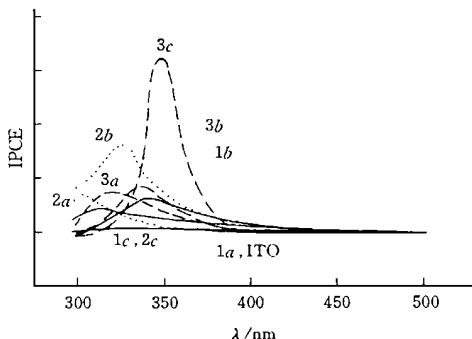
\* 国防科工委预研项目(批准号: 9606)和国家自然科学基金(批准号: 59605017)资助课题. <http://www.cjcu.cn>

光电流谱和透射光谱测量均在  $0.1 \text{ mol/L KBr} + 0.02 \text{ mol/L HBr} + 0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  溶液中进行。

## 2 结果与讨论

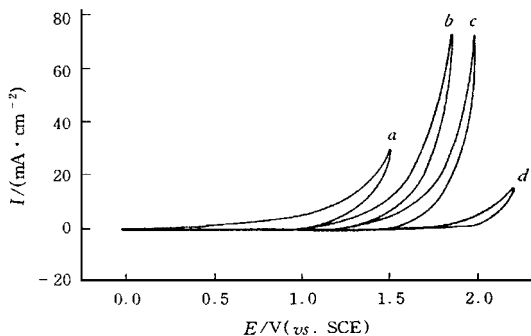
### 2.1 电沉积二氧化钛纳米微粒膜的光电流谱

二氧化钛膜电极 1~3 的光电流谱见图 1, ITO 导电玻璃电极本身也有光电流响应, 其光电流谱图亦见图 1。当 ITO 导电玻璃电极电位大于  $1.5 \text{ V}$  时, 因其暗电流较大, 无法测到光电流信号。不同膜电极的暗电流与电位的关系见图 2。



**Fig. 1** Photocurrent spectra of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  films (1, 2 and 3) electrodeposited on ITO and pure ITO in  $0.1 \text{ mol/L KBr} + 0.02 \text{ mol/L HBr} + 0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ . a.  $1.5 \text{ V vs. SCE}$ ; b.  $2.0 \text{ V vs. SCE}$ ; c.  $2.5 \text{ V vs. SCE}$ .

IPCE: incident-photon-to-current efficiencies;  
Electrodeposited potential: film 1,  $0.0 \text{ V vs. SCE}$ ; film 2 and film 3,  $0.1 \text{ V vs. SCE}$ ;  
Electrodeposited solution: film 1 and film 2,  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{pH} = 2.2)$ ; film 3,  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{NaOH} (\text{pH} = 2.2)$ .



**Fig. 2** Relationship plots of dark current vs. potential of ITO and nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film electrodeposited on ITO in  $0.1 \text{ mol/L KBr} + 0.02 \text{ mol/L HBr} + 0.5 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  at wavelength  $350 \text{ nm}$

a. ITO; b.  $\text{TiO}_2$  film electrodeposited at  $0.0 \text{ V vs. SCE}$  in  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{pH} = 2.2)$ ; c.  $\text{TiO}_2$  film electrodeposited at  $0.1 \text{ V vs. SCE}$  in  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{pH} = 2.2)$ ; d.  $\text{TiO}_2$  film electrodeposited at  $0.1 \text{ V vs. SCE}$  in  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{NaOH} (\text{pH} = 2.2)$ . Scan rate:  $10 \text{ mV/s}$ .

### 2.2 电沉积二氧化钛纳米微粒膜的表面形貌

ITO 导电玻璃和在不同条件下制备的二氧化钛纳米微粒膜的 STM 或 AFM 表面形貌如图 3 和图 4 所示。



**Fig. 3** STM images of ITO conductive glass (A),  $\text{TiO}_2$  film electrodeposited at  $0.0 \text{ V vs. SCE}$  (B), at  $0.1 \text{ V vs. SCE}$  (C) in  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{pH} = 2.2)$ , at  $0.1 \text{ V vs. SCE}$  in  $0.05 \text{ mol/L TiCl}_3 + \text{NaOH} (\text{pH} = 2.2)$  (D).

实验结果显示: ITO 导电玻璃的表面由直径为 25 ~ 50 nm 的颗粒组成[图 3(A)], 表面较为平整; 二氧化钛膜电极 1 表面由直径约为 50 ~ 100 nm 的颗粒多层堆积而成, 层数较少[图 3(B)]; 二氧化钛膜电极 2 表面由直径略大于 100 nm 的颗粒多层堆积而成, 层数居中[图 3(C)], 当二氧化钛膜电极的电位加到 2.5 V 时, 阳极极化电流急剧变大, 二氧化钛膜表面的导电性能降低, 以致于得不到好的 STM 图, 所以改测 AFM 图, 此时表面颗粒变大(约 200 nm)(图 4), 同时膜导电性变差, 光透率下降, 表明此时电极表面膜已变性, 由半导体膜向绝缘体膜转变; 二氧化钛膜电极 3 表面的颗粒略小于 100 nm, 颗粒间空隙较小, 多层堆积, 层数最多[图 3(D)].

### 2.3 结果与讨论

由图 2 可见, ITO 导电玻璃的表面较为平整, 且具有一定的光电化学响应, 当 ITO 电极电位大于 1.0 V 时, 溶液中的  $\text{Br}^-$  离子在 ITO 表面氧化生成  $\text{Br}_2$  分子, 使溶液变黄, 暗电流急剧变大.

电沉积制备的二氧化钛纳米微粒膜在 ITO 基底上是以微晶的形式堆积而成的. 二氧化钛膜电极 1 上由于未被  $\text{TiO}_2$  颗粒覆盖的空间大, 可认为混合有  $\text{TiO}_2$  颗粒和 ITO 颗粒, 光电流谱起峰波长大于 450 nm. 当电极电位增加到 2.0 V 时, 光电流谱起峰波长基本不变, 但其光电流较大, 同时表层  $\text{TiO}_2$  膜的钝化作用部分抑制了阳极极化暗电流. 二氧化钛膜电极 2 的表面主要由  $\text{TiO}_2$  颗粒覆盖, 表现为  $\text{TiO}_2$  膜的光电流较大, 暗电流变小, 但仍有一定数目的 ITO 颗粒, 使起峰波长拖延到 450 nm. 而当电位加到 2.5 V 时, 光电流下降. 可能是由于膜表面组分发生改变, 表面的  $\text{TiO}_2$  颗粒发生重组, 原来较小的  $\text{TiO}_2$  颗粒变大, 间隙增大, 使得水溶液较易渗透到缝隙中. 由于阳极氧化导致  $\text{TiO}_2$  本身的氧缺位减少, 致使其导电性变差.

二氧化钛膜电极 3 的光电转换效率较高, 光电流谱起峰波长在 400 nm 附近, 为  $\text{TiO}_2$  的起峰波长. 当电位加到 2.5 V 时膜表面形貌没有发生大的改变, 稳定性较好, 这些可能主要与  $\text{TiO}_2$  颗粒较小、且堆积层数较多和颗粒间空隙较小有关.

电沉积二氧化钛纳米微粒膜光电流谱的另一特征为: 当入射光小于某波长(对二氧化钛膜电极 1 约为 325 nm, 对二氧化钛膜电极 3 约为 330 nm)时, 光电流的大小随电极电位的增加反而减小, 这与通常的 n 型半导体性质恰好相反. 这种反常的光电流响应行为是由膜的微粒性决定的: 二氧化钛以纳米微晶的形式堆积在 ITO 基底上, 这样便会形成一种具有一定微孔的膜层结构, 在溶液中衬底 ITO 与表面二氧化钛层均能接触到电解液, 这种结构的半导体电极兼有整体和胶粒半导体的光电化学性质. 外加电位时, 与溶液接触的 ITO 衬底上会发生电化学反应, 在其表面附近产生氧化物种; 而多孔性的二氧化钛膜在紫外光照射下产生电子空穴对, 在外电场的作用下, 电子向电极内迁移, 空穴向外迁移并氧化溶液中的溴离子产生阳极光电流; 同时由于多孔二氧化钛与表面发生电化学反应的 ITO 基体相连, 在 ITO 表面产生的氧化物种可捕获光生电子, 从而使流过外电路的光电流减小. 虽然电位越正, 越有利于电子空穴对的分离, 但同时也在 ITO 表面也会产生更多的氧化物种, 其捕获光生电子的作用也越强, 反而致使光电流下降. 由于膜层的微孔较小, 溶液在 ITO 基底上反应产生的氧化物

Fig. 4 AFM image of the electrode shown in Fig. 3(C) after applying 2.5 V vs. SCE in 0.1 mol/L KBr + 0.02 mol/L HBr + 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



种有限, 因此只有在光电流较小的波长区间, 此反常的光电流响应才会出现. 当入射光能量超过半导体的能带间隙一定范围时, 半导体的光吸收减小, 光电流减小, 导致反常光电流响应出现.

以上结果表明, 二氧化钛纳米微粒膜的表面结构与其光电化学性质有着一定的内在关系. 可通过控制制备条件, 制得表面平坦、致密、有较好的光电化学性能的二氧化钛纳米微粒膜.

### 参 考 文 献

- 1 Hagfeldt A., Gratzel M.. Chem. Reviews, 1995, **95**: 49
- 2 YANG Bai(杨 柏), HUANG Jin-Man(黄金满), HAO En-Cai(郝恩才) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, **18**(7): 1 219
- 3 O Regan B., Gratzel M.. Nature, 1991, **353**: 737
- 4 Rensmo H., Lindstrom H., Sodergren S. *et al.*. J. Electrochem. Soc., 1996, **143**: 3 173
- 5 Natarajan C., Nogami G.. J. Electrochem. Soc., 1996, **143**: 1 547
- 6 Kavan L., Gratzel M., Rathousky J. *et al.*. J. Electrochem. Soc., 1996, **143**: 394
- 7 Kavan L., O Regan B., Kay A. *et al.*. J. Electroanal. Chem., 1993, **346**: 291
- 8 LIU Min-Sheng(柳闽生), YANG Mai-Zhi(杨迈之), HAO Yan-Zhong(郝彦忠) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, **18**(6): 938
- 9 Luo J., Lin Z. H., Wu L. L. *et al.*. Chem. Research in Chinese Universities, 1996, **12**(3): 270

## Studies on Photoelectrochemical Behavior and Surface Image of Electrodeposited Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films

LUO Jin<sup>\*</sup>, ZHOU Jing, ZU Yan-Bing, LIN Zhong-Hua

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

**Abstract** The photoelectrochemical behavior and surface image of electrodeposited nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films prepared under different conditions were studied by using photocurrent spectroscopy, transparent spectroscopy and scanning probe microscopy. The particle sizes of the nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films electrodeposited from 0.05 mol/L TiCl<sub>3</sub>+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH= 2.2) and from 0.05 mol/L TiCl<sub>3</sub>+ NaOH(pH= 2.2) were about 50—100 nm. The photoelectrochemical behavior of the TiO<sub>2</sub> films was related to the surface structures. The TiO<sub>2</sub> film electrodeposited at 0.1 V *vs.* SCE in 0.05 mol/L TiCl<sub>3</sub>+ NaOH(pH= 2.2) was of better photoelectrochemical conversion efficiency. It was shown that the photoelectrochemical behavior of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films was different from those of compact semiconductor electrodes.

**Keywords** Electrodeposition, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films, Photocurrent, Scanning probe microscope

(Ed.: U, X)