1003-7713/2002/01-065-4

直接热氧化制备氧化钛薄膜电极的研究*

Ⅱ.光电性能

童少平， 冷文华**， 张 昭， 张鉴清
（浙江大学玉泉校区化学系，杭州 310027）

摘 要： 采用电化学阻抗谱和光电响应等手段对在光照下热氧化制备的氧化钛膜的阻抗和光电性质进行了研究.结果表明,随氧化温度升高,界面电荷转移电阻减小,光电流逐渐增大,苯胺的光电催化速率降解增大.温度大于600℃后,电极的光电性能急剧降低.热氧化制备的氧化钛膜电极的结构、界面电荷转移电阻、光电流和光电催化降解苯胺的速率之间存在良好的相关性.

关键词： 氧化钛；热氧化；阻抗；光电化学
中图分类号：O641 文献标识码：A

1 引 言

我们已经对直接热氧化制备钛氧化薄膜的结构和无光照下的电化学性质进行了研究[1].本文将对其结构、性质和光电性能的相互关系进行研究.

2 研究方法

2.1 氧化钛膜的制备及表征

见文献[1].

2.2 电化学阻抗和光电测量

暗态电化学测量同文献[1]. 光电测量：稳态光电流测量，将预设电位加到三电极体系上 30 s 后，开通光源照射研究电极 1 min 记录电流值，去除暗态电流后即为稳态光电流. 测量时均通气体并磁力搅拌. 光电测量以 2×6 W 紫外灯为光源（E_{max} = 365 nm），采用草酸铁钾法[2]测得入射光子（大于 300 nm）速率为 25.3 nmol/s.

光电降解实验在平板型光反应器中进行，光阳极面积为 60 cm^2（WE）对电极（CE）为 Ag 片，面积为 120 cm^2 饱和甘汞电极为参比（SCE）.反应液体积均为 100 mL，0.5 mol/L Na_2SO_4 为支持电解质（pH = 6）苯胺初始浓度为 10 mg/L. 4×6 W 紫外灯为光源，入射光子（> 300nm）速率为 0.238 μmol/s.苯胺的分析方法同文献[2].

3 结果与讨论

3.1 光照下氧化钛膜电极的阻抗性质

光照时，不同温度和不同氧化时间下制备的 TiO_2/Ti 电极阻抗频谱图如图 1 所示.由图 1 可见，光照时，TiO_2/Ti 电极在阻抗平面上，低频时为一个圆弧，与无光照时相比，界面阻抗均大大减小.根据分析[1]，在低频时可求出界面电荷转移电阻 R_{ct}，结果如图 2 所示.由图 2 可见，固定氧化时间，当温度从 300℃升至 600℃，R_{ct} 不断减小，但当温度继续升高时，反而逐渐升高，至 800℃时，R_{ct} 趋向无穷大.另外随氧化时间延长，R_{ct} 有所增大，但不明显.

3.2 氧化钛膜的光电响应性质

图 3 给出了不同氧化温度和时间下的氧化钛膜电极光电响应性质.由图 3 可见，黑暗状态与光照时相比，氧化膜电极的阳极电流很小，可以忽略，所以光照下的电流可认为就是光电流.固定氧化时间时，随热氧化温度升高光电流逐渐增大，至 600℃达到最大值，之后随温度继续增大时光电流迅速下降，至 800℃光电流几乎为零.同时，氧化温度相同时，随热氧化时间延长光电流增大但后又下降.

光电流的变化规律可通过如下分析说明. 理论

* 国家自然科学基金资助项目（20107006）. ** 通讯联系人，Email：lengwh@css.zju.edu.cn
收稿日期：2001-03-20；修回日期：2001-08-29.

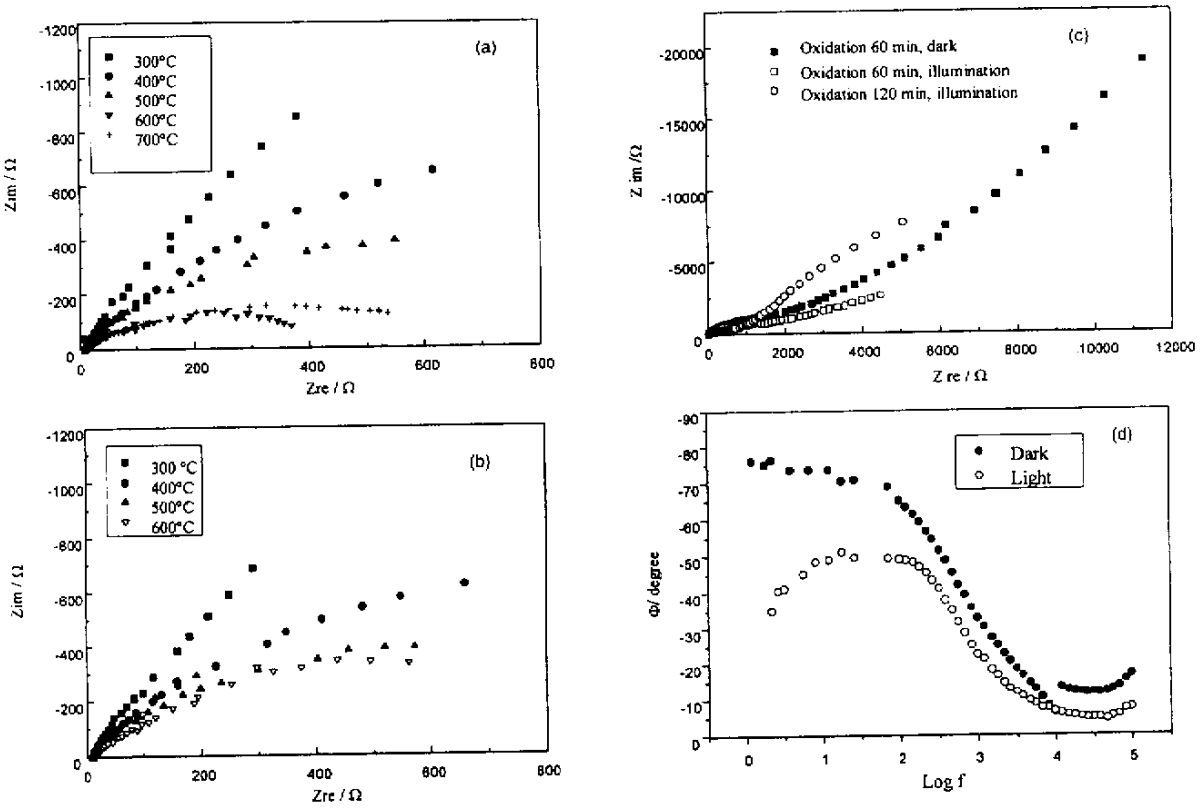

图 1 光照下 TiO_2/Ti 电极的阻抗频谱图

(a) 氧化 1 h；(b) 氧化 2 h；(c) 800℃氧化；(d) 典型的 TiO_2/Ti 电极的伯德曲线(DC = 0.0 V)

Fig.1 Impedance spectroscopy plot obtained with illumination under potentiostatic control at 0.0 V for titanium oxide film thermally formed at different temperature for：

(a) Oxidation 1h；(b) Oxidation 2h；(c) Oxidation at 800℃；

(d) Typical Bode plot for TiO_2/Ti electrode (DC = 0.0 V)

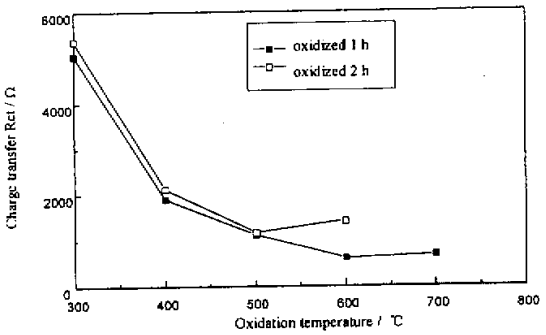

图 2 光照下 TiO_2/Ti 电极的电荷转移电阻与氧化温度关系(阳极偏压 = 0.0 V)

Fig.2 Charge transfer resistance against oxidation temperature of TiO_2/Ti electrodes (Dc bias potential = 0.0 V)

光电流可用下式表达[3]：

$$j_p(\text{total}) = \int j_p(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda$$

$$= \int\left\{\frac{e_0(1-R_\lambda)I_0(\lambda)k_{ct}}{k_{ct}+k_{br}+k_{sr}} \times\left[\frac{1-e_\lambda^{-\alpha W}}{(1+\alpha_\lambda L_D)(1+G_1(W)L_D^{-1})} - \frac{G_1(W)e_\lambda^{-\alpha W}}{L_D+G_1(W)}\right]\right\}\mathrm{d}\lambda$$

且 $G_1(W) = \left(\frac{\pi kT}{4V_{bb}e_0}\right)^{1/2} W$

这里，j_p(total)为积分光电流密度；$j_p(\lambda)$为单色光 λ 光电流密度；$I_0(\lambda)$为入射光光强；R_λ 为光反射系数；α_λ 为光吸收系数；L_D 为光生载流子扩散长度；V_{bb}为能带弯曲厚度；k_{ct}为界面

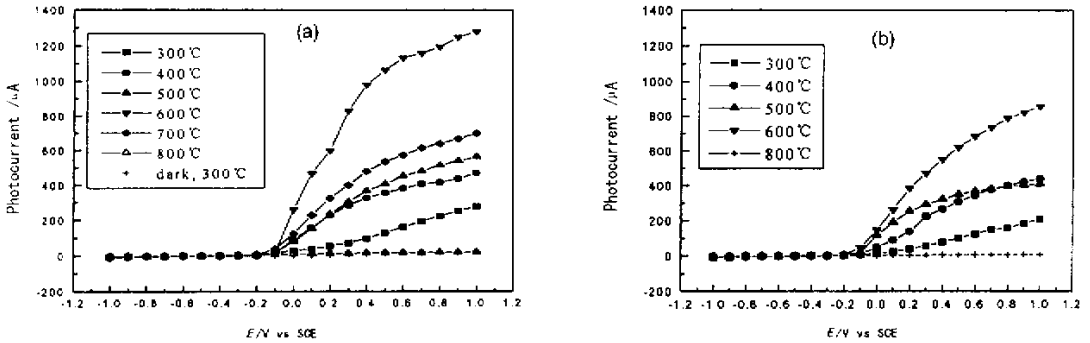

图 3　TiO_2/Ti 电极的稳态光电响应(阳极室鼓氮气,对电极鼓氧气)

Fig.3　Steady – state photocurrent against potential for TiO_2 film formed at different temperature(WE N_2 purging, CE purging O_2)

电荷传递常数；k_{br} 为体相光生载流子复合速率常数；k_{sr} 为界面光生载流子复合速率常数；e_0 为电子电荷；W 为空间电荷层厚度. 上式表明当氧化膜很薄时,电场强度高,光生载流子复合小,即 $k_{br} + k_{sr} << k_{ct}$,界面电荷转移成为速率控制步骤；随着氧化膜厚度增加,吸收光子数增加,光电流密度增大,但是当膜厚增至一定程度时,膜内电场强度降至一定值,以致 $k_{br} + k_{sr} >> k_{ct}$,载流子的分离成为速率控制步骤,在这种情况下,$k_{br}$ 和 k_{sr} 增大,结果光电流减小.

根据上述分析,不难理解氧化温度和时间对氧化钛膜电极的光电流的影响规律：氧化温度升高,空间电荷层厚度增大,吸收光增大,同时空间电荷层增厚,能带弯曲增大,光生载流子分离效果更好,所以光电流大；但是,当厚度增大到一定值时,空间电荷层电场梯度减弱,光生载流子复合几率增大,光电流减小.

另外,从氧化钛膜电极的结构分析看,如前所述[1],随氧化温度升高,孔隙率减小,颗粒间界面电阻增大,电子导电性降低；另一方面,温度升高,氧化钛晶型完整程度增大,光生载流子复合中心减小,光生载流子分离效果增强. 综合以上各方面因素影响,故存在一个最佳氧化温度.

图 4a 给出了在不同氧化温度和时间下的氧化钛膜电极光照 1 min 时的电压. 由图 4a 可见,氧化膜电极在光照下能储存电荷产生光电压,具有电容性质. 随温度的升高光电压增大,至 600℃ 达到最大值,之后随温度继续增大反而下降. 短路光电流亦表现出光照时的伏安特性规律,如图 4b 所示.

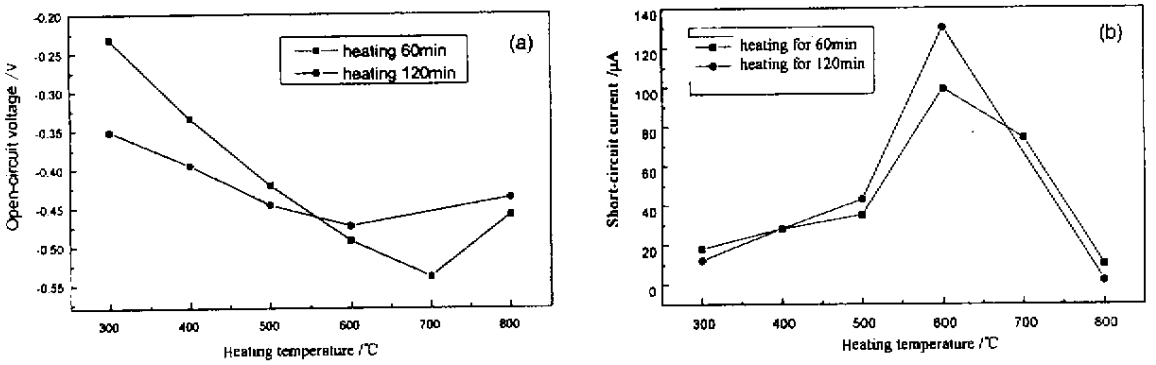

图 4　TiO_2/Ti 电极的开路电压(a)和短路电流(b)(阳极室鼓氮气,对电极鼓氧气)

Fig.4　(a) Open-circuit voltage and (b) short-circuit photocurrent against heating temperature for TiO_2 film electrode (WE N_2 purging, CE purging O_2)

3.3　氧化钛膜的光电催化性质

不同氧化温度和时间下制备的氧化钛薄膜电极的光电催化降解苯胺效果列于图 5. 由图 5 可以看出,随氧化温度的升高,苯胺的降解速率增大,至 600℃时,降解速率达到最大,之后随温度继续增高,降解速率急剧下降；固定氧化温度,随氧化时间延长,苯胺的降解速率增大,但变化幅度不明显. 由前面实验结果发现,随氧化温度升高,电荷转移电阻是不断减小,表明界面电化学反应容易发生,光电流增大,即光电转换效率增大,光生空穴数量增大,光活

性物种如羟基自由基数量增大,苯胺降解速率增大.

综上可见,热氧化制备的氧化钛膜电极的结构,光电流,界面电荷转移电阻和光电催化降解苯胺速率之间的变化规律是一致的.

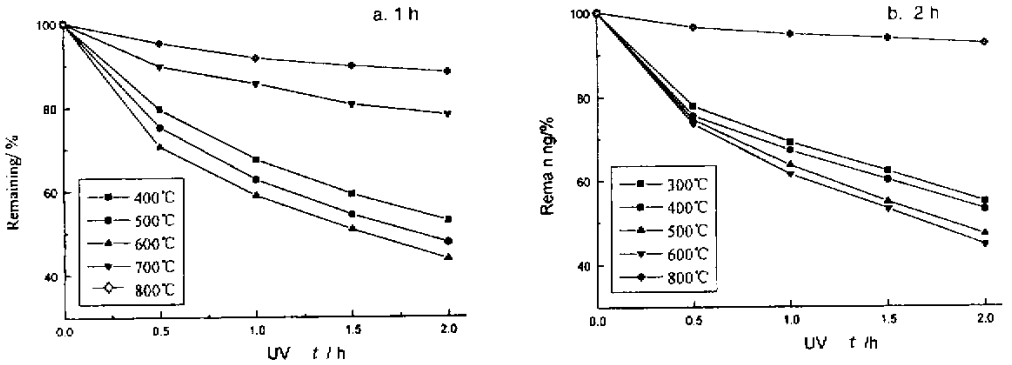

图 5 不同 TiO_2/Ti 电极上光电催化降解苯胺速率(鼓氮气,阳极偏压 = 0.5 V)

Fig.5 Photoelectrocatalytic degradation of aniline by TiO_2/Ti thermally formed(N_2 purging, Dc bias = 0.5 V)

4 结 论

1.随氧化温度升高,TiO_2/Ti 电极界面电荷转移电阻减小,光电流逐渐增大,苯胺的光电催化降解速率增大,至 600℃为最大;当氧化温度大于 600℃后,电极的光电性能急剧降低,即在 600℃下氧化制备的氧化钛膜电极光电性能最佳.

2.热氧化制备的氧化钛膜电极的结构、界面电荷转移电阻、光电流和光电催化降解苯胺的速率之间存在良好的相关性.

参 考 文 献

[1] Leng Wenhua (冷文华), Zhang Zhao (张昭), Cheng Shaoan (成少安), *et al*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **6**:705

[2] Leng Wenhua (冷文华), Tong Shaoping (童少平), Cheng Shaoan (成少安), *et al*. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2000, **20**:781

[3] Khan S U M, Bockris J O'M. *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**:2504

A Study of Titanium Oxide Film Electrodes Prepared by Direct Thermal Oxidation

Ⅱ. Photoelectrochemical Performance

Tong Shaoping, Leng Wenhua**, Zhang Zhao, Zhang Jianqing

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

Abstract The impedance and photoelectrochemical properties of titanium oxide film formed by direct thermally oxidation of titanium were investigated by electrochemical impedance spectroscopy, photocurrent response etc. The results showed that the charge transfer resistance of interfacial decreased, while photocurrent increased gradually and the photoelectrocatalytic degradation rate of aniline increased with increasing the oxidation temperature. The photoelectrochemical performance of TiO_2 electrode decreased sharply when the oxidation temperature was higher than 600℃. There had good correlation between the structure of catalyst, charge transfer resistance of interfacial, photocurrent and photoelectrocatalytic degradation rate of aniline.

Key word Titanium oxide, Thermal oxidation, Impedance, Photoelectrochemistry

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20107006).

** To whom correspondence should be addressed, Email: lengwh@css.zju.edu.cn