

紫外光下纳米 TiO_2 薄膜亲水性机理的电化学研究*

沃松涛, 崔晓莉, 张群, 杨锡良, 章壮健**

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 利用溶胶-凝胶方法在透明导电玻璃 ITO ($\text{SnO}_2:\text{In}$) 表面制备纳米 TiO_2 薄膜, XRD 谱图表明 TiO_2 是锐钛矿晶型, AFM (Atomic-Force-Microscope) 测得薄膜表面粒子约为 100 nm. 研究了 ITO 表面纳米 TiO_2 薄膜的光致亲水性变化. 通过循环伏安技术测定 TiO_2 薄膜电极在 253.7 nm 的紫外光照射后的电化学行为推测光致亲水性机理. 发现在紫外光照射一定时间后, TiO_2 薄膜电极的循环伏安图在 +0.035 V 处出现新的氧化峰; 且随光照时间的增加, 氧化峰的峰电流增大, 溶液中的溶解氧对峰电流的大小有明显影响. 实验表明, 在紫外光照射下电极表面有 Ti^{3+} 产生, 证实了 TiO_2 薄膜的光致亲水性转变过程与 Ti^{3+} 的生成导致的表面结构变化有关.

关键词: 二氧化钛薄膜; 循环伏安; 紫外光; 亲水性

中图分类号: O641

文献标识码: A

Electrochemical Studies on the Hydrophilic

Mechanism of TiO_2 Thin Films under UV Irradiation*

Wo Songtao, Cui Xiaoli, Zhang Qun, Yang Xiliang, Zhang Zhuangjian**

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The nanometer films of TiO_2 were prepared by sol-gel method on ITO (Indium-tin oxide, $\text{SnO}_2:\text{In}$) substrate. The TiO_2 film was the anatase phase with a particle size of 100 nm from the measurements of X-ray diffraction and AFM (Atomic-Force-Microscope). Electrochemical characteristics of ITO/ TiO_2 electrode under UV (ultraviolet) irradiation were investigated using the method of cyclic voltammetry. A new oxidative peak was observed at 0.035 V when the TiO_2 electrode was irradiated by 253.7 nm UV light for a certain time. The peak current increased with the irradiation time. It was assumed that the new oxidative peak resulted from Ti^{3+} , which was formed during the UV illumination. The changes of hydrophilicity of the TiO_2 thin film on ITO under UV light were also observed. It was assumed that the changes of hydrophilicity of the films may be related with the formation of Ti^{3+} on the surface when the film was irradiated by UV light.

Keywords Film of TiO_2 , Cyclic voltammetry, UV light, Hydrophilicity

1 引言

基于 TiO_2 在光催化^[1]、光电转换^[2]等领域的应用前景, 有关 TiO_2 的研究是当前的热点之一^[3].

1997 年 Wang 等人报道了 TiO_2 薄膜在紫外光照射下, 表面具有亲水亲油双亲特性^[4], 这一特性又拓展了 TiO_2 薄膜的应用范围, 利用 TiO_2 的光致亲水性可以制备防雾玻璃等, 有关其光致亲水性机理的研究也引起了人们的兴趣^[5]. 一般认为, TiO_2 的光

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073011, 20273018).

** Corresponding author, E-mail: xiaolicui@fudan.edu.cn Received 11 April 2003; in final form 17 September 2003.

致亲水性是由于氧空位的形成所致。当 TiO_2 被能量大于其禁带宽度的光子激发产生电子-空穴对后,空穴和桥位氧发生反应,导致 $\text{Ti}-\text{O}$ 键断裂,使桥位氧脱离表面产生氧空位,同时 Ti^{4+} 转变成 Ti^{3+} ,随后水同氧空位反应形成羟基 OH ,使表面亲水。Wang 等应用液相沉积方法制备 TiO_2 薄膜^[6],应用 XPS 及 EPR 检测到了紫外光照下产生的 Ti^{3+} 的信号,应用电化学技术如循环伏安方法也可检测到紫外光照下 Ti^{3+} 的生成^[7]。本工作应用溶胶-凝胶方法制备了纳米 TiO_2 薄膜,通过测定对水的接触角研究表面在紫外光照下亲水性变化,并应用循环伏安技术研究了 ITO 表面 TiO_2 薄膜在紫外光照射下的电化学行为。

2 研究方法

2.1 TiO_2 薄膜的制备

我们采用化学纯的钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$)为前驱物,无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)为溶剂,为了控制溶胶-凝胶的过程,采用乙酰丙酮($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$)为螯合剂。所用试剂体积比为: $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2:\text{H}_2\text{O}$ 的比例为 1:9:0.3165:0.5823。配置方法如下:首先配制由 6 mL 钛酸四丁酯、1.9 mL 乙酰丙酮和 24 mL 乙醇组成的混合液 A,利用电磁搅拌器充分搅拌 1 h,使其均匀混合;然后将 30 mL 乙醇和 3.5 mL 水混合成混合液 B,在电磁搅拌下,将混合液 B 缓慢滴加到混合液 A 中,得到均匀、透明的溶胶;将经过清洁处理的普通载玻片和 ITO 玻璃基板($100 \Omega/\square$,方块电阻)浸渍于上述制备的溶胶中,以 2.5 mm/s 的速度提拉镀膜,接着在 100°C 的环境中干燥 10 min,即完成一层镀膜过程,膜厚约为 40 nm,重复上述过程 6 次。最后一次涂膜后,在空气中 450°C 退火 60 min,然后取出自然冷却,得到 TiO_2 薄膜,用环氧树脂封制面积为 0.2 cm^2 的 TiO_2 薄膜电极。

2.2 TiO_2 薄膜的相结构和微观形貌的分析

TiO_2 薄膜 XRD 谱图由日本的 Rigaku 公司生产的 D/max-rB 型转靶 X 射线衍射仪测得,所用的 X 射线为 Cu 的 $\text{K}\alpha$ 线(波长 0.154 nm),采用 Scherrer 方程计算晶粒的平均粒径。薄膜的表面形貌由美国 Park Scientific Instruments 公司制造的 AutoProbe CP 型 SPM 测得。紫外光照下亲水性变化通过测量薄膜表面小水滴的直径计算接触角的方法得到^[8]。

2.3 光电化学测试

光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解

池,工作电极为溶胶-凝胶方法制备的 TiO_2 薄膜电极,对电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),文中所述电位均相对于此参比电极,电解液为去离子水配制的 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液($\text{pH} = 6.6$)。所有实验均在室温下进行,未加说明时,实验前溶液均未通 N_2 除氧。循环伏安实验在上海辰华仪器公司生产的 CHI660A 电化学工作站进行,以紫外灯(253.7 nm, 8 W)为外照光源,光强度采用北京师范大学生产的紫外光辐照计测定,实验时光照强度约为 $0.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

3 结果与讨论

3.1 TiO_2 薄膜的晶相结构和表面形貌

从图 1 中可以看出 TiO_2 粒子为锐钛矿晶型,其中的三个衍射峰均属于锐钛矿峰。从 AFM 图中可看出 TiO_2 颗粒粒径在 100 nm 左右(图 2),与由 XRD 谱计算得到的结果基本一致。

3.2 紫外光照下 TiO_2 薄膜电极的循环伏安图

图 3 是 TiO_2 薄膜电极在没有光照时和紫外光照 100 min 后以及有光的情况下所测得的循环伏安曲线。由图 3c 可以看出,在紫外光照下 TiO_2 薄膜电极表现出明显的阳极光电流,显示了 TiO_2 是 n 型半导体的典型特征,这与文献[9]是一致的。所不同的是,在光照 100 min 后,会在 0.035 V 附近出现一个阳极氧化峰。而且在第二次扫描时,该阳极峰电流会降低或消失,说明产生该峰电流的物种经过阳极极化时易被氧化。如果光照 100 min 后闭光,然后进行扫描,阳极光电流会消失,但阳极峰电流还存在(图 3b)。而新鲜的未光照的 TiO_2 薄膜电极在闭光情况下扫描不会出现阳极氧化峰(图 3a)。说明在紫外光

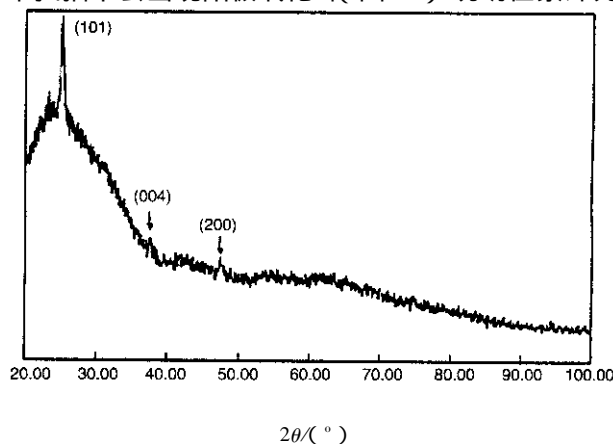


图 1 溶胶-凝胶方法制备的 TiO_2 薄膜 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of the TiO_2 thin film deposited by sol-gel method

照一定时间后 TiO₂ 薄膜电极表面会产生一种易被氧化的物种. 应用电沉积方法制备的 TiO₂ 薄膜在紫外光照下的行为, 也发现新的光生阳极氧化峰的存在^[7], 但与本工作测到的阳极氧化峰的峰位不同, 可能是由于电极制备方法不同导致的结果.

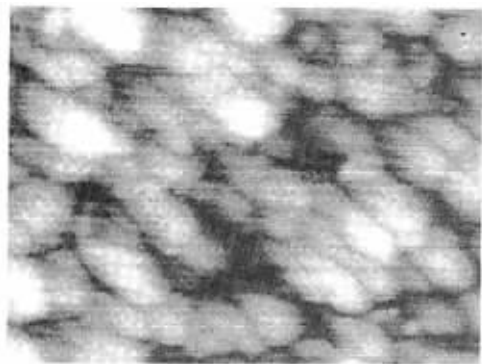


图 2 TiO₂ 薄膜的 AFM 图

Fig. 2 The surface topography of TiO₂ thin film

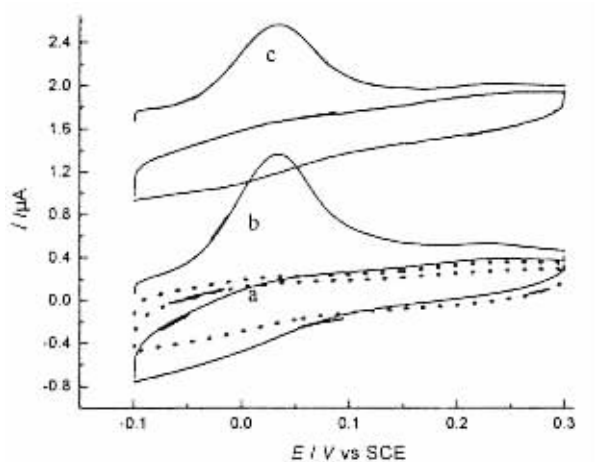


图 3 光照前 (a) 和光照 100 min 后 (b, c) TiO₂ 薄膜电极的循环伏安曲线
扫速: 0.03 V/s, 电极面积为 0.2 cm²,
b. 无紫外光照; c. 有紫外光照.

Fig. 3 Cyclic voltammograms at 0.03 V/s for TiO₂ film electrode in the dark (a) and (b, c) for 100 min
b. Without UV irradiation, c. In the presence UV irradiation. The electrode area is 0.2 cm².

为了考察溶液中的溶解氧对氧化峰的影响, 先对电解液不作任何处理, 光照 120 min 后关闭光源, 做循环伏安图(图 4a), 然后对电解液进行充 N₂ 除氧 15 min, 再光照 120 min, 同样作循环伏安图(图 4b). 从图 4 可以看出溶液在充氮除氧后, 阳极峰电流表现得更加明显. 说明电解液中的溶解氧对光照

在电极表面产生的新物种有氧化作用, 使得阳极峰电流与除氧后的情况相比小很多, 即除氧利于氧化峰的出现.

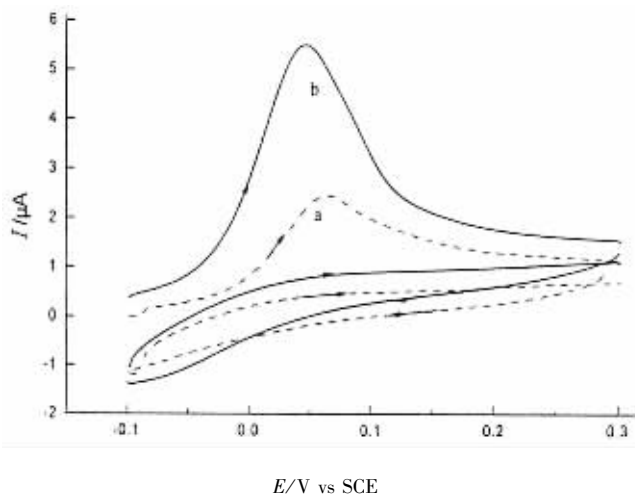


图 4 溶液除氧 (b) 和未除氧 (a) 光照后 TiO₂ 薄膜电极的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms at 0.03 V/s for TiO₂ film electrode after for 120 min
a. Without deoxidization, b. Deoxidization.

3.3 光照时间对 TiO₂ 薄膜电极光致氧化峰的影响

为了进一步考察光照时间对 TiO₂ 薄膜电极光致氧化峰的影响, 对电极进行不同时间的光照, 然后关闭光源, 测量得到的循环伏安图如图 5 所示.

从图 5 看出光照时间越长, 阳极峰电流就越大,

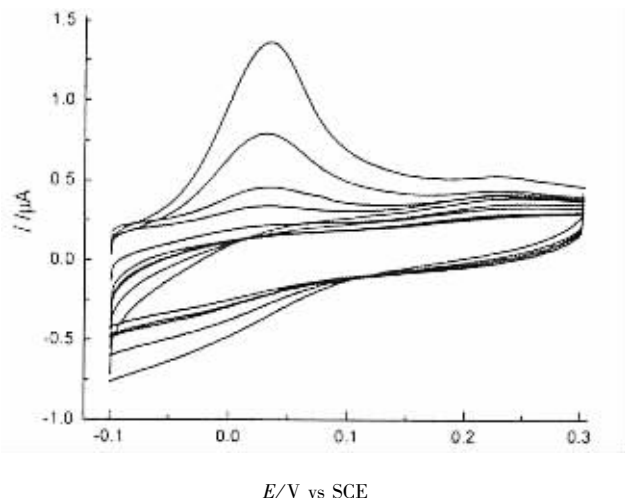
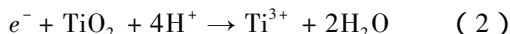
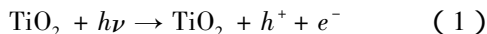


图 5 光照不同时间后 TiO₂ 薄膜的循环伏安曲线
光照时间从里向外分别为 0、10、30、60、100 min.

Fig. 5 Cyclic voltammograms at 0.03 V/s for TiO₂ thin film electrode after for different irradiation time

The illumination time is 0, 10, 30, 60, 100 min from inside to outside.

表明电极表面产生的活性物质越多. 这种新的电活性物种是光生的 Ti^{3+} , 这是由于在紫外光激发下产生的电子-空穴对分别被表面的 Ti^{4+} 和 O^{2-} 捕获而产生的, 可表示为:



由此可以看出, 随着光照时间增加, 所产生的 Ti^{3+} 在电极表面的积累也增加, 阳极极化时产生的氧化峰就越明显. 溶液中的溶解氧可能会将光生的 Ti^{3+} 氧化, 所以当溶液充氮除氧后, 光照同样的时间, 峰电流会有明显增加.

3.4 纳米 TiO_2 薄膜的光致亲水性

纳米 TiO_2 薄膜在紫外光照下会产生超亲水性^[4-6]. 本工作通过测量小水滴直径计算接触角的方法^[8]研究 TiO_2 薄膜在紫外光照下亲水性变化. 图 6 是纳米 TiO_2/ITO 薄膜的接触角与光照时间的关系. 可以看出随光照时间的增加, 水的接触角变小, 薄膜的亲水性逐渐增加. 这与其他方法制备的 TiO_2 薄膜的特性是一致的. 有意思的是, 如果把图 5 中的峰电流与光照时间作图, 可以发现随着光照时间的增加, TiO_2 薄膜的循环伏安图表现出的峰电流也增加(图 7). 在紫外光照下 TiO_2 薄膜表现出的亲水性与循环伏安图的峰电流可能有内在的联系, 因此, 认为随着光照时间的增加 TiO_2 产生的氧空位越多, 导致亲水性增加, 同时生成的 Ti^{3+} 越多.

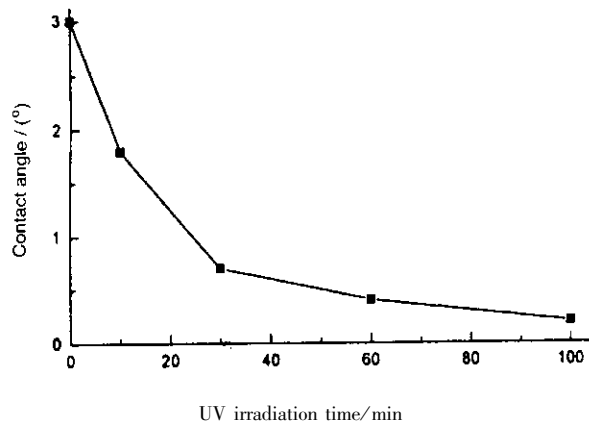


图 6 TiO_2 薄膜的亲水性随光照时间的变化

Fig. 6 The time dependence of water contact angle upon UV irradiation time

4 结 论

1. 应用循环伏安方法研究发现, 纳米 TiO_2 薄

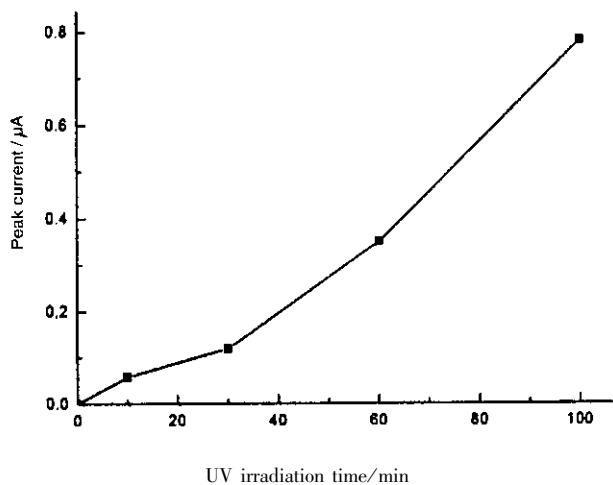


图 7 循环伏安图的峰电流与光照时间的关系

Fig. 7 The time dependence of the peak current of cyclic voltammograms upon UV irradiation time

膜电极在紫外光照射一定时间后, 会产生新的氧化峰, 认为氧化峰是光生的 Ti^{3+} 再氧化所致.

2. 在一定时间范围内, 随着光照时间的增加, 峰电流增加. 在紫外光照下 ITO 表面的 TiO_2 薄膜也表现出光致亲水性, 证实了 TiO_2 薄膜光致亲水性转变过程中表面 Ti^{3+} 的生成.

参 考 文 献

- [1] Akira Fujishima, Tata N Rao, Donald A Tryk. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, **1**:1
- [2] Tong Shaoping (童少平), Leng Wenhua (冷文华), Zhang Zhao (张昭), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**:65
- [3] Cui Xiaoli (崔晓莉), Jiang Zhiyu (江志裕). *Progress in Chemistry* (化学进展), 2002, **14**:325
- [4] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Nature*, 1997, **388**:431
- [5] Nbuyuki. Sakai, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**:1984
- [6] XiaoPing Wang, Yun Yu, XingFang Hu, Lian Gao. *Thin Solid Film*, 2000, **371**:148
- [7] Cui Xiaoli (崔晓莉), Jiang Zhiyu (江志裕). *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 2002, **18**:1014
- [8] Shen Jie (沈杰), Dong Hao (董昊), Zhang Yongxi (张永熙) et al. *Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术), 2000, **6**:385
- [9] Sakai N, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**:3023