

固态光电催化器件ITO/TiO₂/ITO的构型和机制

赵凤伟, 李 静, 尚 静, 汪 青

北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(北京大学分室), 北京 100871

摘要: 采用浸渍-提拉法将 TiO₂ 薄膜负载在具有一定电极构型的氧化铟锡 (ITO) 基底上, 制备了全固态 TiO₂ 平面型器件 (ITO/TiO₂/ITO)。采用扫描电镜对器件的表面形貌和膜厚进行了表征。以紫外光下器件光电协同催化降解罗丹明 B (RhB) 为模型反应, 考察了器件的构型和空穴捕获剂 (乙醇) 对其光电催化性能的影响。结果表明, 初始浓度为 10 mg/L 的 RhB 在 1.5 V 偏压和 NaCl (1.5 mol/L) 为电解质的条件下, 光照 60 min 脱色率达到 83%; 阳极面积较大的器件光电催化性能较好, 刻蚀宽度为 2 mm 时光电催化活性最高; 空穴与 TiO₂ 表面吸附的 H₂O 氧化生成的羟基自由基对液相光电催化降解 RhB 起着重要作用。

关键词: 二氧化钛薄膜; 光电催化; 器件; 构型; 空穴捕获剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

Configuration and Mechanism of Solid-State Photoelectrocatalytic Device ITO/TiO₂/ITO

ZHAO Fengwei, LI Jing, SHANG Jing*, WANG Qing

State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: A solid-state TiO₂ planar device, ITO/TiO₂/ITO, was prepared by immobilizing TiO₂ film on indium-tin oxide (ITO) substrate with a certain electrode configuration through a dip-coating method. The surface morphology and film thickness of ITO/TiO₂/ITO were characterized by scanning electron microscopy. The effects of configurations of the device and hole scavenger (ethanol) on the photoelectrocatalytic synergetic degradation of rhodamine B (RhB) were investigated over the planar device ITO/TiO₂/ITO. The decoloration rate of RhB with the initial concentration of 10 mg/L reached 83% within 60 min. The ITO/TiO₂/ITO device with larger photoanode area presented better photoelectrocatalytic properties, and the device with the etching width of 2 mm exhibited the highest photoelectrocatalytic activity. The hydroxyl radicals produced by the water adsorbed on TiO₂ surface being oxidized by holes played an important role in liquid-phase photoelectrocatalytic degradation of RhB.

Key words: titania film; photoelectrocatalysis; device; configuration; hole scavenger

TiO₂ 电助光催化技术也称光电催化技术, 它是通过施加偏压形成外加电场, 从而抑制电子与空穴复合的一种增强型光催化技术^[1,2]。早在 1993 年就有人采用光电催化技术降解四氯苯酚^[3]。近年来, 该技术广泛用于有机物的降解中, 可有效去除甲酸^[4]、染料^[5,6]、苯酚^[7]和水杨酸^[8]等有机污染物。Quan 等^[9]采用阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管, 用于光电催化降解氯苯酚, 光电协同效应显著, 活性比空白

TiO₂ 薄膜电极提高了 86.5%。

目前, 传统的光电催化体系主要采用三电极体系: TiO₂ 薄膜为工作电极, Pt 电极为对电极, 饱和甘汞电极作参比电极^[5,10]。虽然施加偏压可有效地抑制电子与空穴的复合, 在一定程度上提高光催化活性, 但仍存在一些不足: (1) 装置复杂, 大规模应用成本较高; (2) 体系中需要添加电解质; (3) TiO₂ 固载化后电极面积有限, 使得固液界面接触面积明显

收稿日期: 2010-06-26。

联系人: 尚 静。Tel/Fax: (010)62756046; E-mail: shangjing@pku.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2002CB410802); 国家自然科学基金 (20407002); 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室 (北京大学) 专项基金。

减小, 不利于提高光催化活性; (4) 对于处理气相有机污染物具有一定的局限性. 针对上述问题, 人们不断地改进该技术. 潘湛昌等^[11]公开了一种光电催化反应器, 阴阳极分别负载 TiO₂ 催化剂, 采用固体电解质分离阴阳极, 可应用于液相和气相有机污染物的去除. Xu 等^[12]以 TiO₂/Ti 旋转盘薄膜电极为工作电极, 在旋转过程中, 污染物不断被降解和更新, 加速污染物的传质和降解, 从而提高光催化效率.

本研究组构建了一种具有两个对称条形电极的全固态平面型光电催化器件 ITO/TiO₂/ITO^[13], 器件上的两个条形电极分别作为阴极和阳极, 施加偏压后产生水平横向电场, 可有效促进光生电子-空穴对的分离. 该器件结构简单, 制备容易, 体系中不需要电解质, 在光电协同降解气相和液相有机污染物中取得了较好的效果^[13,14]. 同时, 通过监测器件光电流可为探讨光催化反应机理提供佐证. 结果表明, 气相甲醛与 TiO₂ 间存在电子转移, 对活性氧物种的生成具有一定贡献; 电场有电动搅拌器的作用, 促进了吸附态罗丹明 B (RhB) 的降解. 基于此, 本文以 ITO/TiO₂/ITO 器件光电催化降解 RhB 为探针反应, 考察器件构型和空穴捕获剂对反应活性的影响.

1 实验部分

1.1 ITO/TiO₂/ITO 器件的制备

将氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃经过刻蚀、清洗、烘干后, 得到具有两个对称条形电极的 ITO 基底. 以钛酸四丁酯为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 溶胶. 以 ITO 为基底, 采用浸渍-提拉法制备 TiO₂ 薄膜, 提拉 4 次, 于 480 °C 焙烧 1 h, 即制得 ITO/TiO₂/ITO 器件, 详见文献^[13]. 采用同样的方法制备条形电极, 即刻蚀宽度为 5 mm, 但阳极面积大小不同的不对称器件 (见图 5), 以及刻蚀宽度分别为 2, 5, 10 和 15 mm 的系列器件.

1.2 ITO/TiO₂/ITO 器件的表征

采用 Nova Nano 430 型扫描电镜 (SEM) 对器件的表面形貌和膜厚进行表征. 采用数字源电流表 (Keithley 2400) 在同一器件的两个条形电极上施加偏压, 测定不同刻蚀宽度器件的 *I-V* 曲线. 测试条件: NaCl (0.5 mol/L) 电解质, 电压范围 0.5~2.5 V.

1.3 ITO/TiO₂/ITO 器件的评价

光源为两支 8 W 的紫外灯, 中心波长为 254

nm, 以光强计测得 TiO₂ 薄膜表面处的光强为 2.3 mW/cm². 两片 ITO/TiO₂/ITO 平面器件并联平行置于自制的石英反应器中, 反应器内径为 7 cm. RhB 溶液 200 ml, 浓度为 10 mg/L; NaCl 溶液浓度为 1.5 mol/L, 反应时不断搅拌. 每隔一定时间通过 Unico 2100 型可见分光光度计检测 ($\lambda_{\max} = 553$ nm) RhB 的浓度, 并通过紫外-可见分光光度计 (新世纪 T6, 普析通用) 对溶液进行 200~800 nm 的全谱扫描. 以同一器件的两个条形电极分别作为阴极和阳极, 通过数字源电流表 (Keithley 2400) 施加 1.5 V 偏压, 并联机记录体系电流得到 *I-t* 曲线. 以一级反应速率常数评价器件的光电催化性能.

2 结果与讨论

2.1 样品的表面形貌

图 1 为 ITO/TiO₂/ITO 平面器件的表面 (内插图) 及断面形貌. 由图可见, TiO₂ 薄膜表面均匀致密, 表明它可完全覆盖在基底上. 薄膜厚度均一, 无明显凹凸, 约为 260 nm. 由内插图 (放大 35 万倍) 隐约可见 TiO₂ 颗粒细小均一. X 射线衍射 (图略) 结果表明, TiO₂ 为锐钛矿晶型; 由谢乐公式算得其晶粒尺寸约为 9 nm.

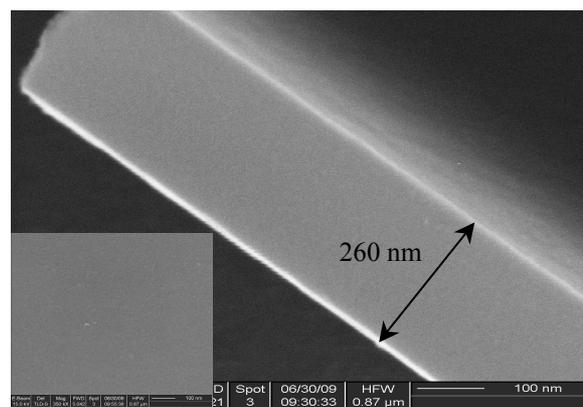


图 1 ITO/TiO₂/ITO 平面器件的表面 (内插图) 及断面形貌
Fig. 1. The surface (inset) and section morphology of ITO/TiO₂/ITO planar device. ITO—indium-tin oxide.

2.2 ITO/TiO₂/ITO 器件光电催化降解 RhB

图 2 为 1.5 V 偏压下 ITO/TiO₂/ITO 平面器件光解、光催化、电催化和光电催化降解 RhB 的性能以及光电催化降解 RhB 过程中溶液的 UV-Vis 谱. 可以看出, 在本体系的光强条件下 RhB 未发生光解反应; 在 1.5 V 偏压下也未发生电解反应. 一级反应

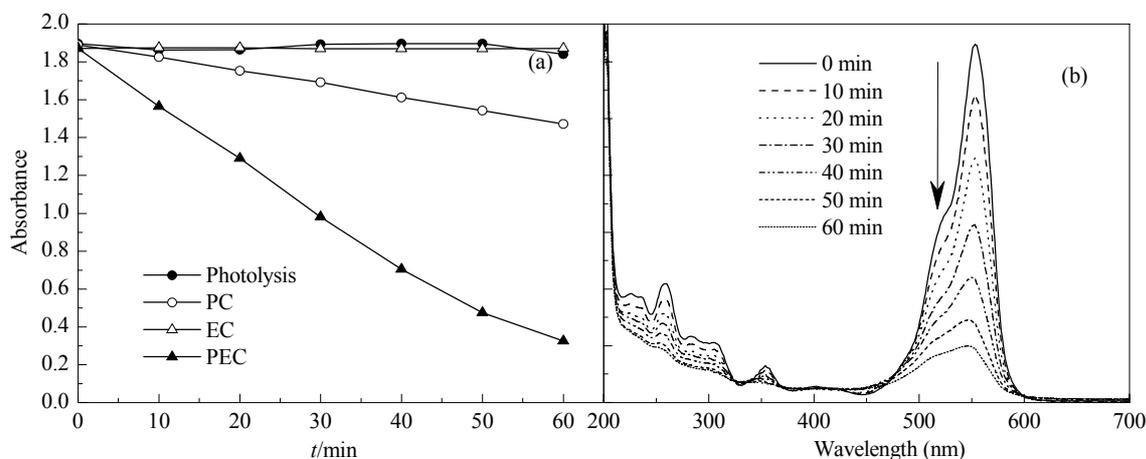


图2 光解、光催化、电催化和光电催化降解 RhB 的性能以及光电催化降解 RhB 时溶液的 UV-Vis 谱

Fig. 2. Photolytic (PL), photocatalytic (PC), electrolytic (EC) and photoelectrocatalytic (PEC) degradation of RhB (a) and UV-Vis spectra of RhB solution during PEC degradation (b). RhB—Rhodamine B.

速率常数 k_{PC} 和 k_{PEC} 分别为 4.2×10^{-3} 和 $29.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $(k_{PEC} - k_{EC})/k_{PC} = 7$. 由此可见, 光电协同效应非常显著. 施加偏压确实可有效地促进 RhB 的光催化降解, 光照 60 min 时 RhB 脱色率达 83%. TiO_2 在紫外光照射后产生光生电子和空穴, 刻蚀部分的电子在横向电场的帮助下向阳极迁移, 然后经由外电路转移到阴极. 同时, 阳极上的光生电子也迅速向阴极迁移, 在 TiO_2 表面留下光生空穴, 空穴将表面吸附的 H_2O 氧化生成 $\cdot\text{OH}$, 后者再将 RhB 氧化分解. 研究表明, 在 NaCl 体系中, 空穴和 $\cdot\text{OH}$ 可将 Cl^- 氧化生成 $\text{Cl}\cdot$, 后者进一步转化为 Cl_2 , HClO 和 ClO^- , 这些活性氯物种的氧化能力明显比光生空穴和 $\cdot\text{OH}$ 强^[15,16]. 我们前期研究表明^[14], 偏压除促进光生电子和空穴的分离之外, 还具有电动搅拌的作用, 偏压的施加增强 TiO_2 表面带电中间产物的驱离, 促进 RhB 分子的有效吸附, 从而有利于 RhB 降解.

由图 2(b) 可见, RhB 于紫外区 260, 355nm 以及可见光区 553 nm 处出现强度不等的特征吸收峰. 随着反应的进行, RhB 于 553nm 处吸收峰迅速减弱, 表明 RhB 共轭发色基团苯氨基和羰基键逐渐被破坏^[17], 因而 RhB 溶液色度迅速下降, 在 60 min 内迅速降解为无色. 另外两个特征吸收峰随着反应进行逐渐减弱, 说明在本文体系的 RhB 光催化降解过程中, 苯环的开环分解反应占主导地位, 而脱乙基反应处于次要地位^[18,19].

2.3 空穴捕获剂乙醇的影响

本文以乙醇溶液 (0.1 mol/L) 为空穴捕获剂, 考察它对器件的光催化和光电催化活性以及光电流的影响, 结果见图 3. 反应在 MilliQ 纯水体系、5 V 偏压下进行. 控制实验表明 RhB 未发生电解反应. 由图 3(a) 可知, 加入乙醇后, 光催化降解速率常数 k_{PC} 由 1.75×10^{-3} 降至 $1.15 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; 而光电催化速

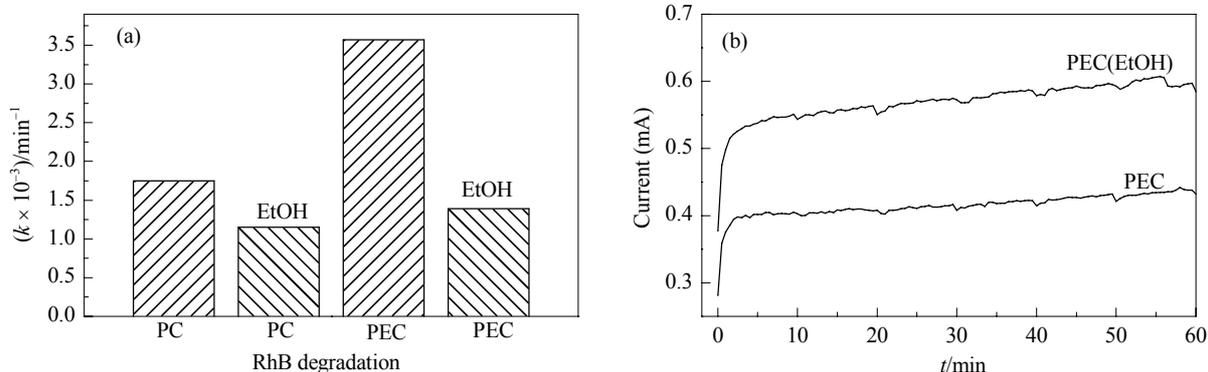


图3 有无空穴捕获剂(乙醇)条件下光催化和光电催化活性以及光电流

Fig. 3. Photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of RhB degradation (a) and photocurrent (b) with and without hole scavenger ethanol.

率常数 k_{PEC} 由 3.57×10^{-3} 降至 $1.39 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

由图 3(b) 可见, 加入捕获剂后, 光电流明显增强. 这是由于在乙醇存在下, 光生空穴被迅速捕获, 有利于光生电子向外电路的转移, 使光电流增强. 由于空穴数量的减少, 导致空穴氧化 TiO₂ 表面吸附 H₂O 生成的 $\cdot\text{OH}$ 数目明显减少. 因此, 加入空穴捕获剂后光催化与光电催化降解 RhB 的速率下降. 可见, 在液相光催化和光电催化体系中, $\cdot\text{OH}$ 在 RhB 的降解中起重要的作用. 由图 3(a) 可以得到, 加入乙醇后, $k_{\text{PEC}}/k_{\text{PC}}$ 值由 2 降为 1.2, 说明捕获剂可有效抑制电子与空穴的复合, 因而偏压对光生载流子的分离作用弱化, 光电协同作用不明显.

2.4 器件构型的影响

本文考察了器件构型即刻蚀宽度对光电催化降解 RhB 的影响. 图 4 为不同刻蚀宽度器件上 RhB 的光电催化降解曲线以及 $I-V$ 曲线. 由图 4(a) 可见, 随着刻蚀宽度的增加, 光电催化活性逐渐降低. 刻蚀宽度为 2 和 5 mm 时的活性比较接近, 但明显高于刻蚀宽度为 10 和 15 mm 器件. 这表明器件本身

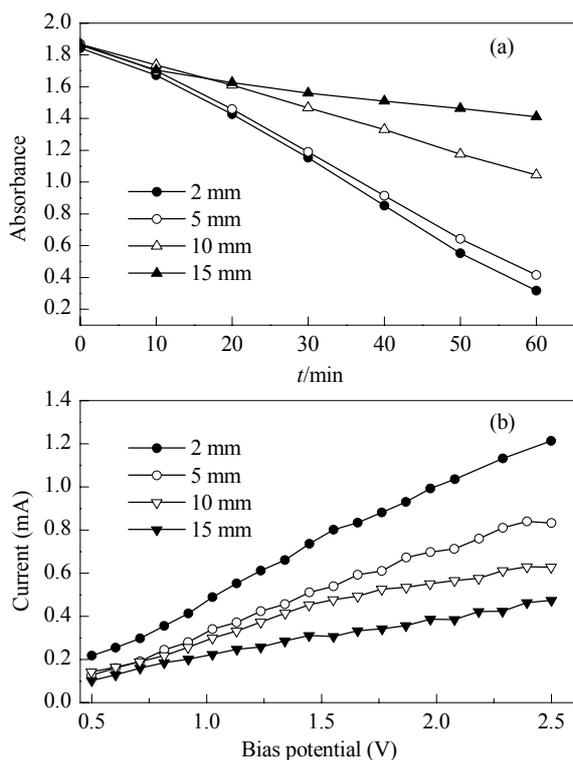


图 4 不同刻蚀宽度器件上 RhB 的光电催化降解以及 $I-V$ 曲线

Fig. 4. Photoelectrocatalytic degradation of RhB over ITO/TiO₂/ITO device with different etching width (a) and $I-V$ profile (b).

的构型对其光电催化性能的影响较大.

刻蚀宽度系列器件光电催化活性的差异可通过测定各刻蚀宽度的 $I-V$ 曲线进行分析. 由图 4(b) 可见, 光电流随着刻蚀宽度的减小而逐渐增加. 当刻蚀宽度为 2 mm 时, 光电流最大. 其原因是条形电极间的 TiO₂ 受到光照辐射产生光生电子和空穴, 电子在电场的作用下迅速向阳极方向移动, 经由外电路转移到阴极. 刻蚀宽度为 2 mm 时, 条形电极间的光生电子能够在较短的时间内迁移到阳极, 而后转移到外电路. 相应地, TiO₂ 表面留下更多的空穴引发氧化反应将 RhB 降解. 另外, 刻蚀宽度为 2 mm 的器件阳极负载的 TiO₂ 薄膜面积大于其他刻蚀宽度的器件, 光生电子转移到外电路后, 有大量的空穴留在 TiO₂ 表面. 综上可见, 刻蚀宽度为 2 mm 时器件表现出最优的光电催化性能和最大的光电流响应.

为进一步考察阳极面积对固态平面器件光电催化性能的影响, 制备了不对称的器件, 其构型如图 5 所示, 分别为阳极面积较大和较小的器件.

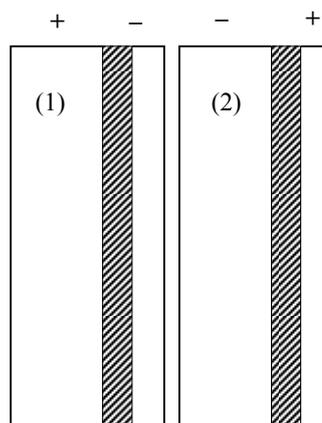


图 5 不同阳极面积的 ITO/TiO₂/ITO 器件

Fig. 5. The ITO/TiO₂/ITO device with different anode area.

图 6 为不同阴极面积的器件光电催化降解 RhB 及其光电流. 由图 6(a) 可见, (1) 和 (2) 器件上光电催化降解 RhB 的速率常数分别为 46.11×10^{-3} 和 $4.29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 即较大阳极面积器件上速率常数是较小面积器件的 11 倍. 由图 6(b) 可见, 具有较大阳极面积的器件上光电流明显比较小阳极面积器件上高. 这主要是由于 TiO₂ 受到光照后, 条形电极间的 TiO₂ 产生光生电子和空穴, 在电场的作用下逐渐向阳极迁移, 最后转移到外电路. 同时, 阳极上产生的光生电子也迅速转移到外电路向阴极转移. 由于

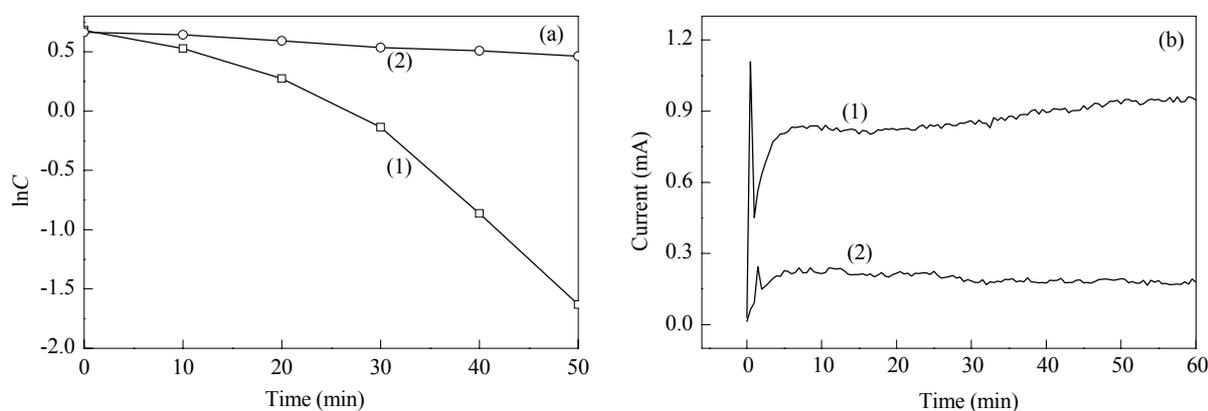


图 6 不同阳极面积的器件光电催化降解 RhB 及其光电流

Fig. 6. The photoelectrocatalytic degradation of RhB over the device with different anode area (a) and the photocurrent (b).

具有较大阳极面积的器件转移到外电路的电子数量明显多于较小面积的器件, 在 TiO_2 表面与电解液界面生成较多的空穴, 进而生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 故显示出较高的光电催化活性。

3 结论

固态光电器件 ITO/ TiO_2 /ITO 在 NaCl 溶液 (1.5 mol/L) 中, 施加 1.5 V 偏压下, RhB 溶液 (10 mg/L) 经光照 60 min 脱色率达 83%, $(k_{\text{PEC}}-k_{\text{EC}})/k_{\text{PC}} = 7$, 光电协同效应非常显著。器件构型对其光电催化性能影响较大; 在体系内引入空穴捕获剂乙醇时, 空穴将 TiO_2 表面吸附的 H_2O 氧化生成的 $\cdot\text{OH}$ 对液相光电催化协同降解 RhB 起重要的作用。利用平面器件的优势, 以监测电流为手段对器件构型进行优化, 可有效实现 RhB 的光电催化协同降解。

参 考 文 献

- 1 Kment S, Kluson P, Stranak V, Virostko P, Krysa J, Cada M, Pracharova J, Kohout M, Morozova M, Adamek P, Hubicka Z. *Electrochim Acta*, 2009, **54**: 3352
- 2 Song X M, Wu J M, Yan M. *Mater Chem Phys*, 2008, **112**: 510
- 3 Vinodgopal K, Hotchandani S, Kamat P V. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 9040
- 4 Kim D H, Anderson M A. *Environ Sci Technol*, 1994, **28**: 479
- 5 Zhang Z H, Yuan Y, Shi G Y, Fang Y J, Liang L H, Ding H C, Jin L T. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 6259
- 6 Yang Y, Chen C C, Ji H W, Ma W H, Zhao J C. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 21900
- 7 Qu J H, Zhao X. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 4934
- 8 Liu H, Cheng S A, Wu M, Wu H J, Zhang J Q, Li W Z, Cao C N. *J Phys Chem A*, 2000, **104**: 7016
- 9 Quan X, Yang S G, Ruan X L, Zhao H M. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 3770
- 10 Mohapatra S K, Raja K S, Mahajan V K, Misra M. *J Phys Chem C*, 2008, **112**: 11007
- 11 潘湛昌, 冯志德, 肖楚民, 张环华, 孔祥晋 (Pan Zh Ch, Feng Zh D, Xiao Ch M, Zhang H H, Kong X J). CN 2732344. 2005
- 12 Xu Y L, He Y, Cao X D, Zhong D J, Jia J P. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**: 2612
- 13 Shang J, Xie S D, Zhu T, Li J. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 7876
- 14 Shang J, Zhao F W, Zhu T, Wang Q, Song H, Zhang Y C. *Appl Catal B*, 2010, **96**: 185
- 15 Carneiro P A, Osugi M E, Sene J J, Anderson M A, Zanoni M V B. *Electrochim Acta*, 2004, **49**: 3807
- 16 Macedo L C, Zaia D A M, Moore G J, de Santana H. *J Photochem Photobiol A*, 2007, **185**: 86
- 17 Ma Y, Yao J N. *J Photochem Photobiol A*, 1998, **116**: 167
- 18 魏刚, 张元晶, 熊蓉春. 科学通报 (Wei G, Zhang Y J, Xiong R Ch. *Chin Sci Bull*), 2002, **47**: 1793
- 19 Li J Y, Ma W H, Lei P X, Zhao J C. *J Environ Sci*, 2007, **19**: 892