

制备方法对二氧化钛粉末薄膜光电极性能的影响研究

李亨特^{1,2}, 刘星辰^{1,2}, 荆江平^{1,2}, 孙萌萌¹, 陈卓元¹, 孙明先³, 侯健³

(1.中国科学院海洋研究所 海洋腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266000;

2.中国科学院大学, 北京 100049;

3.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266000)

摘要: 目的 研究光电功能涂层制备方法对粉末薄膜光电极的光电转换效率的影响。方法 采用喷涂法制备光电材料的 FTO 薄膜光电极, 观察其表面形貌, 通过研究光电流和光电位的变化评价光电材料的光电转换效率, 并与点涂法和电泳法制备的光电极进行对比分析。结果 喷涂法制备的二氧化钛 FTO 薄膜光电极性能优于其他两种方法制备的电极, 在 3.5%氯化钠溶液中, 光电位变化更稳定, 压降大于 500 mV, 光电流变化大于 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。结论 喷涂法制备光电极能够提高半导体粉末材料的光电化学效率, 是一种可推行的薄膜光电极制备方法。

关键词: 薄膜光电极; 半导体粉末材料; TiO_2 ; 喷涂; 光电转换效率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.004

中图分类号: TJ07

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0017-05

Influences of Preparation Method on Photoelectrode Performance of TiO_2 Thin Films

LI Heng-te^{1,2}, LIU Xing-chen^{1,2}, JING Jiang-ping^{1,2}, SUN Meng-meng¹, CHEN Zhuo-yuan¹,
SUN Ming-xian³, HOU Jian³

(1.Key Laboratory of Marine Corrosion and Bio-fouling, IOCAS, Qingdao 266000, China;

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Objective To study influences of preparation method of photoelectric functional coating on photoelectric conversion efficiency of TiO_2 thin films. **Methods** The FTO thin film photoelectrodes were prepared by spraying. Based on observation of surface appearance, the photoelectric conversion efficiency of photoelectric materials was estimated by studying changes of light current and photopotential and compared with photoelectrode prepared by spot coating and electrophoresis. **Results** The TiO_2 FTO thin-film prepared by spraying has better performance than electrode prepared with the other two methods. In 3.5% NaCl solution, the photoelectricity change was more stable, the pressure drop was larger than 500 mV and the light current changed by more than 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. **Conclusion** Preparing photoelectrode by spraying could improve the photoelectrochemical efficiency of the semiconductor powder material. It is a thin film photo-

收稿日期: 2017-04-28; 修订日期: 2017-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41576114, 41376126, 41676069); 青岛市创新领军人才项目 (15-10-3-15-(39)-zch); 科技成果转化引导计划 (14-2-4-4-jch)

作者简介: 李亨特 (1992—), 湖北人, 硕士研究生, 主要研究方向为金属大气腐蚀与防护机理研究。

通讯作者: 陈卓元 (1970—), 江西人, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋大气腐蚀机理、监/检测方法和防护对策研究以及光电化学阴极保护机制。

toelectrode preparation method which could be practiced.

KEY WORDS: thin-films photoelectrode; semiconductor powder material; TiO_2 ; spraying; photoelectric conversion efficiency

利用光催化材料能直接将太阳能转换成化学能,是目前研究的热点方向之一^[1-4]。当光催化材料应用于太阳能电池^[5-6]、光电化学阴极保护^[7-8]等领域时,需要将半导体材料制作成稳定的光电极。特别是对于粉体的半导体材料,将半导体材料以一定的方法沉降在集流体表面制作成光电极,在半导体材料保持较好的粘附状态下进行光电化学测试^[9-10]。光电极的制备方法直接影响材料的光电转换效率。目前制备粉末材料电极的常用方法有点涂法、旋涂法、电泳法等^[11-12]。其中点涂法制备光电极最简单,但点涂法制备的光电极表面不均匀,一般采用刮涂的方式使电极均匀,容易引入误差,而且点涂法制备沉降量大的光电极时,表面的半导体材料很容易脱落,结合力较差。旋涂法为点涂法的改进方法,采用旋转的方式使半导体材料均匀,但该方法会造成半导体材料的大量浪费,而且不易制备高负载量的半导体材料电极^[13]。电泳法制备光电极时,表面沉积的半导体材料的量和时间呈正比关系,沉积时间越长,表面的薄膜层越厚,但超过一定时间后,薄膜的厚度太厚,且不均匀^[14]。为改进光电极的性能,文中采用喷涂法制备了 TiO_2 粉末薄膜光电极,研究了该方法制备电极的光电位、光电流等性能,并和点涂法、电泳法制备的电极进行了对比。

1 试验

1.1 FTO 薄膜光电极的制备

点涂法:分别取不同质量的研磨后的 TiO_2 粉末,配置成乙醇的悬浊液,超声分散至均匀,作为点涂剂。取一个 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 FTO 玻璃,采用移液枪分别取不同体积的悬浊液,点涂至 FTO 玻璃表面,干燥后, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 。

电泳法:取 5 mg 碘单质和 20 mg TiO_2 研磨后的样品,溶于 15 mL 丙酮中,超声分散至均匀,作为电泳液。取一个 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 FTO 玻璃, Pt 电极作对电极,相距约 1.5 cm ,置于电泳液中, 20 V 电泳不同的时间。干燥后, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 。

喷涂法:分别取不同质量研磨后的 TiO_2 粉末,配置成乙醇的悬浊液,超声分散至均匀,作为喷涂剂。取一个 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的 FTO 玻璃,放置于加热器上,温度设置为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,用锡箔纸将不喷涂区域挡住,采用喷雾器将悬浊液喷涂至 FTO 玻璃表面,干燥后, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 。

1.2 性能测试及组织观察

光电位测试:采用上海辰华 CHI660D 电化学工作站进行测试。光致开路电位测试过程中,制备好的 FTO 薄膜光电极作为工作电极,电极工作面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,在 3.5% NaCl 溶液中进行测试, Ag/AgCl 电极作为参比电极。测试过程为在黑暗条件下等待光致开路电位 (OCP) 稳定后,打开光源,将光直射在测试电极表面,此时测试电极的 OCP 会发生明显变化,等待 OCP 稳定后再关闭光源,如此重复 $2\sim 3$ 个循环,此时测得 OCP 变化为光致电位变化。测试光源为 Xe 灯,能量密度为 320 mW/cm^2 ,测量采用全光谱。

光电流测试:采用上海辰华 CHI660D 电化学工作站进行测试。光电流测试过程中,制备好的 FTO 薄膜光电极作为工作电极,电极工作面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,在 3.5% NaCl 溶液中进行测试,对电极为铂电极接地线,参比电极和对电极线短接。此时电化学工作站相当于一个零电阻电流计,测试的电流为铂电极和工作电极之间的电偶电流。在黑暗条件下等待电偶电流稳定后,打开光源,将光直射在测试电极表面。此时测试电极的电偶电流会发生明显变化,等待电流稳定后再关闭光源,如此重复 $2\sim 3$ 个循环,此时测得电流变化为光致电流变化。测试光源为 Xe 灯,能量密度为 320 mW/cm^2 ,测量采用全光谱。

采用日本日立 TM3000 台式扫描电子显微镜对喷涂法制备的半导体薄膜光电极层的表面形貌进行了观测。

2 结果及分析

2.1 FTO 薄膜光电极的负载量控制

点涂法制备 FTO 薄膜光电极通过提取不同体积的悬浊液即可控制负载量,电泳法控制负载量通过控制电泳溶液的浓度、槽压以及电泳时间,而喷涂法控制负载量则是通过控制喷涂溶液的浓度和喷涂量。图 1 为不同浓度的二氧化钛悬浊液与喷涂量、负载量之间的关系。可以看出,喷涂次数与负载量满足较好的线性关系 (10 mg/mL 的悬浊液满足 $y=3.28x+0.8$, $R^2=0.9936$; 20 mg/mL 满足 $y=10.58x-4.4$, $R^2=0.9786$; 40 mg/mL 满足 $y=17.72x-34$, $R^2=0.9872$, 其中 x 为喷涂次数, y 为负载量)。喷涂法可以很好地控制负载量,从而达到定量控制光电极负载量的效果,这有利于制作光电极的平行样。从图 2 和图 3 中可以看出,

喷涂法制备的光电极表面比较均匀。另外, 喷涂法采用喷涂面积较大的喷枪可以一次制备多个光电极, 可节省制备电极的时间, 而点涂法和电泳法则一次只能制备一个光电极。喷涂法对半导体材料的量要求较高, 每次喷涂需要较多的半导体粉末。后续对比实验过程中, 光电流与光电压均采用 20 mg/mL 的二氧化钛分散液进行喷涂。

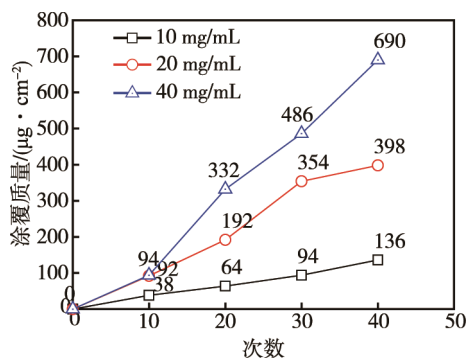


图 1 喷涂法制备光电极的负载量与喷涂次数的关系

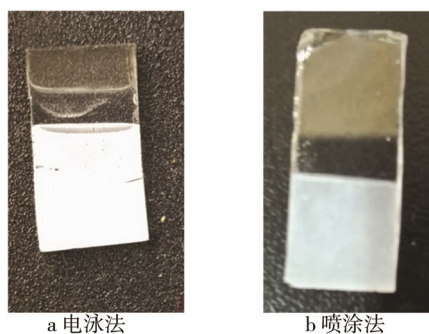


图 2 FTO 薄膜光电极的宏观照片

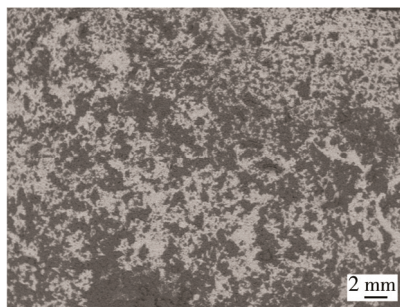
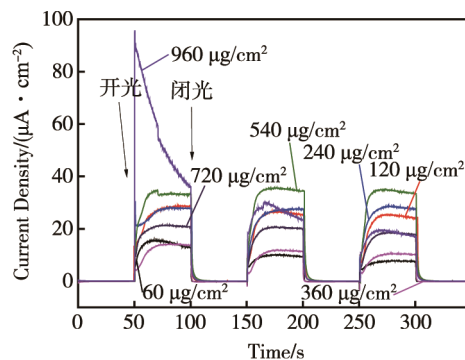


图 3 喷涂法制备薄膜光电极的 SEM 照片

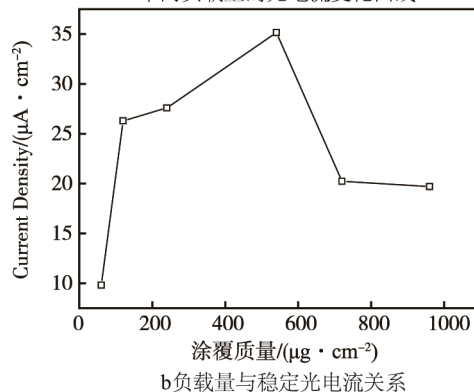
2.2 光致电流变化

光致电流变化是衡量光电极稳定性和光电流效率的重要参量。对于同一材料的电极, 当光电流大时, 说明该光电极电阻较小, 光电化学转换效率高。图 4a 为点涂法制备不同负载量的 FTO 薄膜光电极的光致电流变化曲线, 可以看出, 随着负载量增多, FTO 薄膜光电极的光致电流先增大后减小, 负载量为 540 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时光电流最大。当负载量较小时, 此时负载材料能够全部接受光照的照射发生光电化学效应。当负

载量过大, 表层的半导体易被激发光电化学效应, 但内部的半导体无法被激发, 使得半导体的导电性并不好, 电阻作用导致光电流下降。另外负载量过大, 由于溶液的浸湿作用和半导体光电化学反应易导致半导体材料的脱落。稳定光电流和光电极半导体材料负载量的关系见图 4b, 光电流在 540 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 附近时, 光电流最大, 光电效果最好。



a 不同负载量的光电流变化曲线



b 负载量与稳定光电流关系

图 4 点涂法制备光电极负载量与光电流的关系曲线

图 5a 为电泳法制备的光电极光电流与负载量之间的变化曲线。可以看出, 电泳法制备的二氧化钛薄膜光电极电流衰减很快, 第三个周期的光电流变化远不如第一个周期。这和电泳法制备光电极时半导体粉末与 FTO 玻璃结合力较差有关, 浸入溶液进行测量时, 粉末与玻璃界面电阻较大, 电流变小。通过图 5b 可以看出, 光电流也是随着负载量先增大后减小。在 586 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 处光电流最大, 而当负载量继续增加, 达到 1732 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 表面的二氧化钛粉末大面积脱落, 光电流急剧降低。说明电泳法不宜制备负载量较大的光电极。喷涂法制备光电极的光电流变化曲线与负载量的关系见图 6a, 可以看出, 除了初始光电流较大并迅速降低外, 光电流较为稳定, 而且对比相同负载量的二氧化钛粉末, 喷涂法制备的光电极的光电流较大。说明喷涂法制备电极时, 半导体材料与 FTO 玻璃界面接触电阻较小, 光电转换效率高。对比喷涂法制备光电极的不同负载量和稳定光电流之间的关系见图 6b, 高负载量的电流也很稳定, 并且保持较大的数值, 说明喷涂法适宜制备高负载量的光电极。

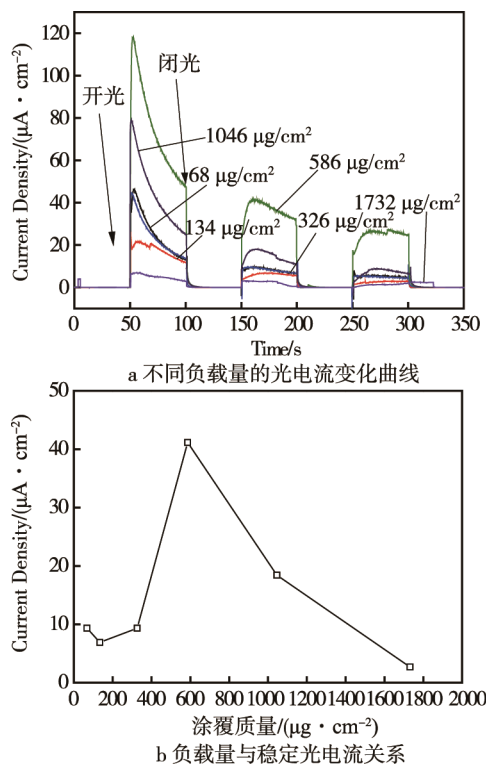


图5 电泳法制备光电极负载量与光电流的关系曲线

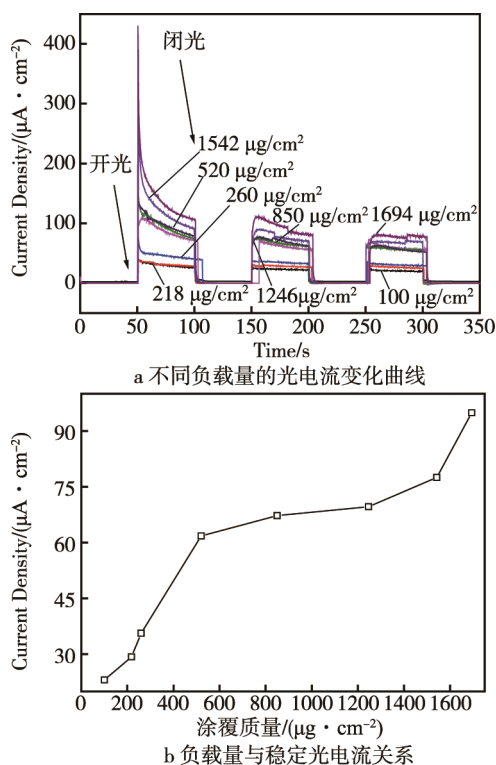


图6 喷涂法制备光电极负载量与光电流的关系曲线

2.3 光致电位变化

光电位是衡量电极稳定性的重要参数之一, 光电位的稳定和恢复速率在一定程度上反映了材料的自身稳定性和光电极接触电阻的大小。图 7a 为点涂法制备不同负载量光电极的光电位, 可以看出, 当负载量小于 120 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 尽管出现了稳定的光电流, 但

是光电位并不稳定, 甚至出现了先正移后负移的情况。说明当负载量较小的情况下产生的空穴和电子量较小, 并会同时与溶液反应导致某一方积累较慢, 不会出现明显的光电位偏移, 此时电极的光电化学现象是不稳定的。等负载量到达 240 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 后, 光电位稳定且变化数值接近, 说明点涂法制备光电极时, 负载量不能过小。

电泳法制备光电极的光电位如图 7b 所示, 可以看出, 光电位也出现了先正移后负移的现象。这和半导体材料与 FTO 玻璃的接触电阻较大有关, 也和电泳法制备电极的表面状态有关。电泳法制备电极接触电阻比较大, 在负载量为 586 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时效果最好。

喷涂法制备电极的光电压变化见图 7c, 可以看出, 负载量为 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时光电位就已经很稳定。当负载量太大, 如 1694 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时, 光电位回复较慢。说明在此情况下光电极太厚, 载流子穿越半导体层的电阻较大, 半导体光电极电容较大, 能够容纳更多的载流子。

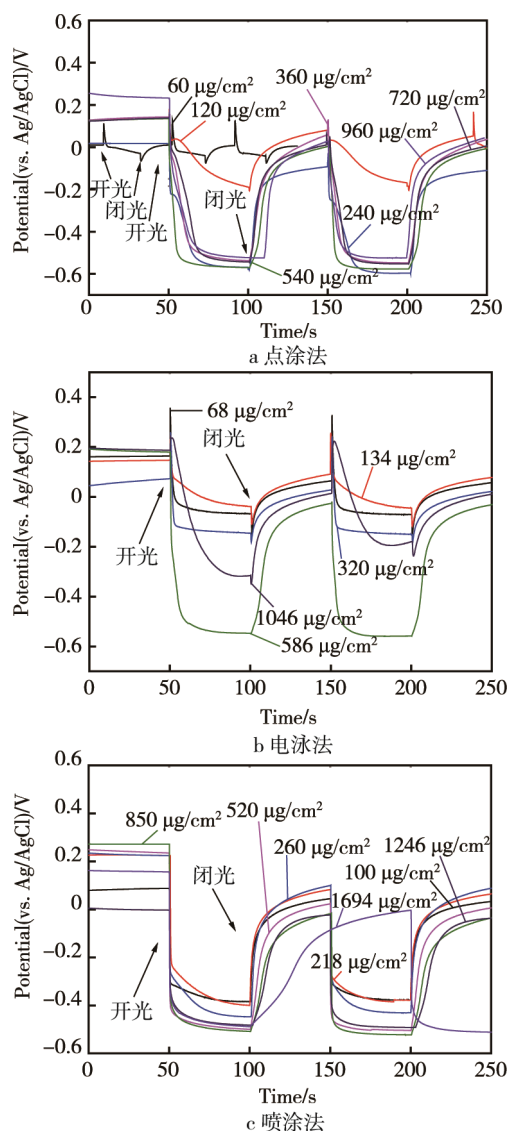


图7 三种方法制备不同负载量光电极的光电位曲线

2.3 三种光电极制备方法对比

对比三种方法制备光电极的光电流,其中点涂法和电泳法的光电流均在负载量为 $500\sim 600\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间到达最好效果,而喷涂法在 $500\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上均有较好的效果。为了更好地对比三种方法,选择纵向对比三种电极制备法在 $500\sim 600\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的光电流大小,见图 8a。可以看出,喷涂法制备的光电极光电流最大,但出现了一定程度的衰减,点涂法制备光电极的光电流最稳定,而电泳法制备光电极光电流一开始较大而后衰减比较严重。从电流大小来讲,喷涂法制备的效果最好。图 8b 对比了三种方法制备光电极在 $500\sim 600\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之间的光电位,三种方法制备的光电位都比较稳定。在其他负载量下,除电泳法导致电极不稳定外,喷涂法和点涂法制备光电极在负载量达到一定程度时电位均比较稳定。

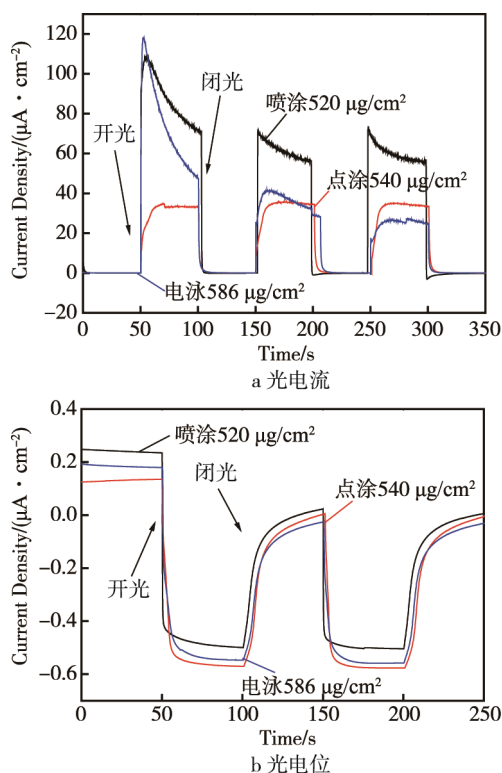


图8 三种制备最佳范围负载量光光电流电极和光电位对比

3 结论

1) 喷涂法制备光电极操作简单,分布均匀,可以批量制备光电极平行样,但喷涂法所需半导体粉末材料的用量较大。该方法制备的光电极电位稳定,且电流转换效率较高,虽然有一定程度的衰减,但光电流效果仍然优于电泳法和点涂法。当负载量太大,则会导致光电位回复较慢。对于喷涂法制备二氧化钛粉末薄膜光电极来讲,负载量大于 $500\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,电流和电位均较稳定。

2) 点涂法制备光电极快捷简单,而且对粉体材料数量要求较低,但电极均匀性较差。制备出电极的光电流稳定,但光电转化效率不高,而且负载量不能太低,否则电极电位不稳定。电泳法制备的光电极均匀性较好,但光电流衰减较为严重,而且电位不稳定。对于制备二氧化钛粉末薄膜光电极来讲,负载量在 $500\sim 600\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 范围内效果最好。

3) 对比三种方法制备的二氧化钛 FTO 薄膜光电极,点涂法制备电极稳定光电流在 $25\sim 35\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间,而电泳法制备的电极最大稳定光电流在 $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右,喷涂法制备的电极稳定光电流在 $60\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上。喷涂法制备光电极的稳定光电流最大,说明采用喷涂法制备光电极可以提高半导体材料的光电化学效率。

参考文献:

- [1] 高濂. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 范崇政, 肖建平, 丁延伟. 纳米 TiO_2 的制备与光催化反应研究进展[J]. 科学通报, 2001, 46(4): 265—273.
- [3] 张彭义, 余刚, 蒋展鹏. 半导体光催化剂及其改性技术进展[J]. 环境工程学报, 1997(3): 1—10.
- [4] KUDO A, MISEKI Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting[J]. Chem Soc Rev, 2009: 38: 253—278.
- [5] LEWIS N S. Toward Cost-effective Solar Energy Use[J]. Science, 2007, 315: 798—801.
- [6] WU W Q, LEI B X, RAO H S, et al. Hydrothermal Fabrication of Hierarchically Anatase TiO_2 Nanowire Arrays on FTO Glass for Dye-sensitized Solar Cells[J]. Sci Rep, 3(2):1352.
- [7] PARK H, KIM K Y, CHOI W. Photoelectrochemical Approach for Metal Corrosion Prevention Using a Semiconductor Photoanode[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(18): 4775—4781.
- [8] ZHOU M J, ZENG Z O, ZHONG L. Photogenerated Cathode Protection Properties of Nano-sized TiO_2/WO_3 Coating[J]. Corros Sci, 2009, 51(6): 1386—1391.
- [9] WILES M C., SCHIFFRIN D J, CLARKE D J. Electrochemical Electrodes: US, US 4995960 A[P]. 1991-02-05.
- [10] TATSUMA T, SAITOH S, OHKO Y, et al. $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability[J]. Chem Mater, 2001, 13(9): 2838—2842.
- [11] 唐笑, 钱觉时, 黄佳木. 染料敏化太阳能电池中的光电极制备技术[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 97—100.
- [12] 周卫, 付宏刚, 潘凯, 等. 电沉积法制备介孔 TiO_2/CdS 薄膜光电极[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(1): 112—116.
- [13] XU J, ZHANG L, SHI R, et al. Chemical Exfoliation of Graphitic Carbon Nitride for Efficient Heterogeneous Photocatalysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 46(1): 14766—14772.
- [14] HAMADANIAN M, GRAVAND A, JABBARI V. High Performance Dye-sensitized Solar Cells (DSSCs) Achieved Via Electrophoretic Technique by Optimizing of Photoelectrode Properties[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(5): 1352—1359.