

低温吸附制备 Au-TiO₂ 复合薄膜及其光电化学性质

傅平丰 张彭义*

(环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要: 在低温条件下将预先合成的 Au 溶胶吸附到 TiO₂ 薄膜上以制备纳米 Au-TiO₂ 复合薄膜,以超高分辨率场发射扫描电镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)及 X 射线光电子能谱(XPS)表征 Au-TiO₂ 膜,并在 UV 辐照下测定了 Au-TiO₂ 薄膜电极的光电化学性质。纳米 Au 呈金属态,平均粒径为(4.3±1.2) nm,负载量高,均匀地沉积于 TiO₂ 薄膜表面。光电化学测试表明,沉积纳米 Au 后,TiO₂ 电极的光生电流提高近 5 倍,光生电压明显向负值增大,说明纳米 Au 可增强光生载流子的分离效率,促进电荷在电极与溶液界面间的转移。Au-TiO₂ 电极的电荷传递法拉第阻抗(R_{ct})是 TiO₂ 电极的一半,说明负载的纳米 Au 粒抑制了光生电子-空穴的复合,提高了电极中载流子浓度。

关键词: 低温吸附; Au-TiO₂ 复合薄膜; 光电化学性质; 交流阻抗谱

中图分类号: O614.123; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2026-05

Photoelectrochemical Properties of Au-TiO₂ Nanocomposite Film Prepared by Low-temperature Adsorption Method

FU Ping-Feng ZHANG Peng-Yi*

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Au-TiO₂ nanocomposite films were prepared by adsorbing prefabricated Au colloids on TiO₂ films at low temperature. The Au-TiO₂ films were characterized with ultra-high resolution FESEM, XRD and XPS, and their photoelectrochemical properties were measured under UV illumination. Au nanoparticles with an average diameter of (4.3 ± 1.2) nm were homogeneously dispersed on the TiO₂ films with high loading. The photoelectrochemical measurements showed that the photocurrent of TiO₂/Ti electrode was improved about 5 folds, and the photovoltage significantly increased to more negative values after depositing Au nanoparticles. It indicates that Au nanoparticles have the beneficial role in improving the photoinduced charge separation efficiency and promoting the charge transfer at the interface between the electrode and electrolyte. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses revealed that the resistance of charge transfer (R_{ct}) of Au-TiO₂/Ti electrode was reduced to half of that of TiO₂/Ti, indicating that the carrier density in the Au-TiO₂/Ti electrode is increased by suppressing the recombination of photogenerated hole-electron pairs.

Key words: low-temperature adsorption; Au-TiO₂ nanocomposite film; photoelectrochemical properties; electrochemical impedance spectroscopy

TiO₂ 薄膜上沉积纳米 Au, 可促进界面电荷转移, 抑制光生载流子复合, 提高光催化效率^[1,2]。目前,

制备 Au-TiO₂ 薄膜的方法较多, 如磁控溅射法^[3]、光还原沉积^[4]、沉淀-沉积法^[5]及溶胶-凝胶法^[6]等。因金

收稿日期: 2009-07-17。收修改稿日期: 2009-09-04。

国家重点基础研究发展计划(No.2007CB613303); 国家 863 计划(No.2006AA06Z377)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zpy@tsinghua.edu.cn, Tel: 010-62796840-601

第一作者: 傅平丰, 男, 33 岁, 助理研究员; 研究方向: 光催化材料制备及环境净化中的应用。

的前驱体多是在 TiO₂ 薄膜中被原位还原, 纳米 Au 的结构参数(尺寸、形貌、分布均匀性及负载量)受制备条件影响大, 难以控制^[7]。为获得结构可控的纳米 Au-TiO₂ 复合薄膜, 可预先制备 Au 溶胶及 TiO₂ 薄膜, 然后以电泳沉积^[7]或吸附法^[8]将 Au 粒组装到 TiO₂ 薄膜上, 制得 Au-TiO₂ 薄膜。吸附法操作简单, 对于在不同材质、形状和大小的载体上负载的 TiO₂ 膜, 纳米 Au 均可被吸附到 TiO₂ 薄膜上。Kamat 等^[8]采用吸附法将甲苯中的 Au 粒转移到 TiO₂ 薄膜上, 但 Au 粒尺寸从 5 nm 增长到 20~70 nm, 出现了明显的团聚和生长。因此, 需要设法控制吸附过程中 Au 的生长。另外, 在载 Au 对提高 TiO₂ 电极光电响应的研究中, 多是以光生电流、光生电压等参数来表征, 较少采用交流阻抗谱法来研究^[1,8]。

本研究采用低温吸附法在 TiO₂/Ti 薄膜上均匀负载粒径小于 5 nm 的 Au 粒, 解决了 Au 粒在吸附过程中的团聚与生长问题, 并用超高分辨率场发射扫描电子显微镜直接观察 TiO₂ 薄膜上 Au 粒形貌和分布状况。通过测定 TiO₂/Ti 及 Au-TiO₂/Ti 电极的光生电流、光生电压及交流阻抗谱, 揭示了纳米 Au 促进光生载流子分离, 提高 TiO₂/Ti 电极光电响应的作用。

1 实验部分

1.1 Au-TiO₂ 复合薄膜的制备

剪切一定尺寸的工业纯 Ti 片(厚度 0.2 mm, 纯度不低于 99.7%), 用 Na₂CO₃ 除油后, 放入近沸的 10% 乙二酸溶液中, 保持 1 h 进行活化预处理, 然后用去离子水清洗干净备用。TiO₂ 溶胶由乙酰丙酮、钛酸四丁酯、正丙醇和水按 3:10:70:4 的体积比混合并在室温下静置 12 h 而成, 可以在室温下稳定存放。TiO₂ 薄膜用溶胶-凝胶法制备^[9], 即将上述预处理好的 Ti 片浸入 TiO₂ 溶胶中, 以浸渍提拉法制膜(提拉速度 1 cm·min⁻¹), 自然干燥后, 于 450 °C 下焙烧 1 h, 控制升温速率为 2 °C·min⁻¹。样品随炉冷却取出后, 再重复涂膜、焙烧 3 次制得 TiO₂/Ti 薄膜, 其中最后一次焙烧温度为 550 °C。

采用低温吸附法制备 Au-TiO₂/Ti 复合薄膜。首先配制浓度为 3×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 的氯金酸溶液 100 mL, 内含一定量聚乙烯醇(PVA, Polyvinyl Alcohol)作为稳定剂, 在机械搅拌与超声联合作用下, 将 NaBH₄ 溶液快速滴加到 0 °C 的氯金酸溶液中, 使 NaBH₄ 和 HAuCl₄ 的比例在 (5~10):1, 反应液瞬间由淡黄色变成棕褐色, 即得到 Au 溶胶。停止搅拌与超

声后, 调节 Au 溶胶的 pH 值到 4~6, 将 TiO₂/Ti 片插入到 0 °C 的 Au 溶胶中, 吸附 30 min 后取出, 自然干燥后用热水洗氯 2~3 次, 然后在空气中于 300 °C 下焙烧 1 h 以去除包裹的 PVA, 即得 Au-TiO₂/Ti 薄膜。

1.2 Au-TiO₂ 复合薄膜的表征

用超高分辨率场发射扫描电子显微镜(FESEM, S5500, Hitachi, 二次电子分辨率 0.4 nm) 观察 Au-TiO₂ 薄膜的形貌。采用高功率多晶 X-射线衍射仪(日本 Rigaku/D max-RB) 表征薄膜的晶体结构, Cu K α 射线源($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 石墨单色器, 闪烁计数器, 狭缝选择为 DS=SS=1°, RS=0.3 mm, 以 2 θ/θ 偶合连续扫描, 步宽为 0.02°, 扫描速率 6°·min⁻¹, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描范围 10°~80°。用 X 射线光电子能谱(XPS, PHI-5300, ESCA)表征纳米 Au 的化学态, 通过能为 50 eV, Al K α 为激发源, 以污染碳 C1s 结合能 286.6 eV 为内标。

1.3 光电化学性能测试

光电化学测试采用硼硅酸玻璃三电极电解池, 工作电极为 TiO₂/Ti 及 Au-TiO₂/Ti 电极, 工作面积为 2 cm², 以铂片为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 3 W 紫外灯($\lambda_{\text{max}}=254\ \text{nm}$)置于电解池轴心位置作为光源, 电解质为 0.05 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液, 通过充氮气、氧气或含臭氧的氧气来改变电解液的溶解氧及臭氧含量。所有测量在室温下用 CHI660B 电化学工作站进行, 以 Solartron 公司的电化学处理软件 Z-view 进行等效电路参数解析, 获得电化学阻抗谱参数。

2 结果与讨论

2.1 Au-TiO₂ 复合薄膜的表征

图 1 为 Au-TiO₂ 复合薄膜的 FESEM 照片。从图 1(a)可见, 纳米 Au 高度分散在 TiO₂ 薄膜表面, 分布均匀, 没有明显的团聚现象, 表面粒密度达 5.07×10¹¹ cm⁻²。如图 1(b)所示, Au 粒基本呈圆形, 平均粒径为(4.3±1.2) nm, 分布于 TiO₂ 薄膜的表面及孔道口。TiO₂ 薄膜表面多孔, 并不致密, 是干燥与焙烧过程中薄膜的局部收缩和开裂造成; 经焙烧后, TiO₂ 颗粒尺寸为 10~30 nm。XRD 测试结果如图 2 所示, TiO₂ 薄膜主要为锐钛矿相, 占 62.5%, 其余为金红石相, TiO₂ 薄膜负载纳米 Au 后, 没有明显改变 TiO₂ 结晶性质。XRD 中没有检测到 Au 的衍射峰, 这是因为 Au 粒分布于表面, 对整个 TiO₂ 薄膜而言, 其含量很低, XRD 难以检测到。

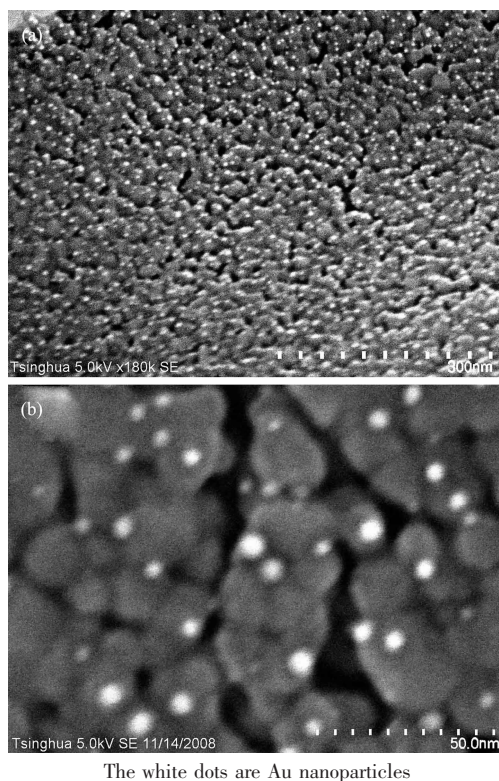


图 1 Au-TiO₂ 复合薄膜的 FESEM 照片
Fig.1 FESEM (top-view) images of Au-TiO₂ nanocomposite film

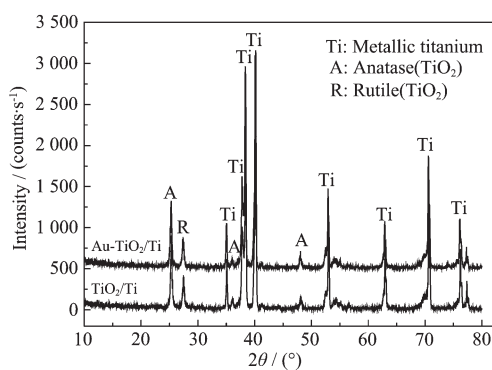


图 2 Au-TiO₂/Ti 和 TiO₂/Ti 薄膜的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of Au-TiO₂/Ti and TiO₂/Ti films

用 XPS 分析了 Au-TiO₂ 薄膜中纳米 Au 的化学态, Au4f 的 XPS 谱如图 3 所示, Au4f_{7/2} 的结合能为 83.5 eV, 为零价态的金, 但与块体金的结合能 (84.0 eV) 相比, 向低结合能方向偏移了 0.5 eV。引起 Au4f_{7/2} 结合能降低主要有两个原因, 一是 Au 与 TiO₂ 载体的相互作用造成, Au 的功函数 (5.42 eV) 与 TiO₂ 的功函数 (4.7 eV) 存在差异, 接触时电子将从功函数小的 TiO₂ 流向功函数大的金, 使 Au 表现出俘获电子的特性^[10]; 另一个原因是纳米 Au 的量子尺寸效应

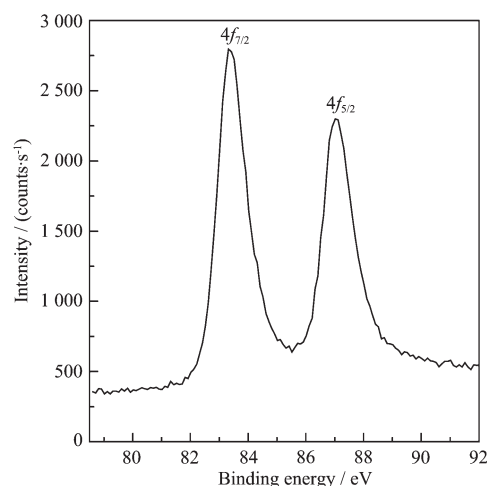
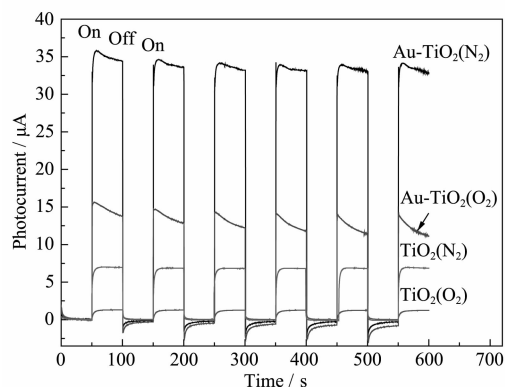


图 3 Au4f 高分辨率 XPS 图
Fig.3 High-resolution Au4f XPS spectrum

引起, 当 Au 粒为 5 nm 时, 表面原子约占总原子数的 20% 以上^[11], 表面原子配位不完整, 致使 Au 团簇的费米能级发生移动, 引起 Au4f_{7/2} 结合能降低^[12,13]。本研究中, 负载的纳米 Au 平均粒径小于 5 nm, 俘获电子能力强。

2.2 Au-TiO₂ 电极的光生电流与光生电压特性

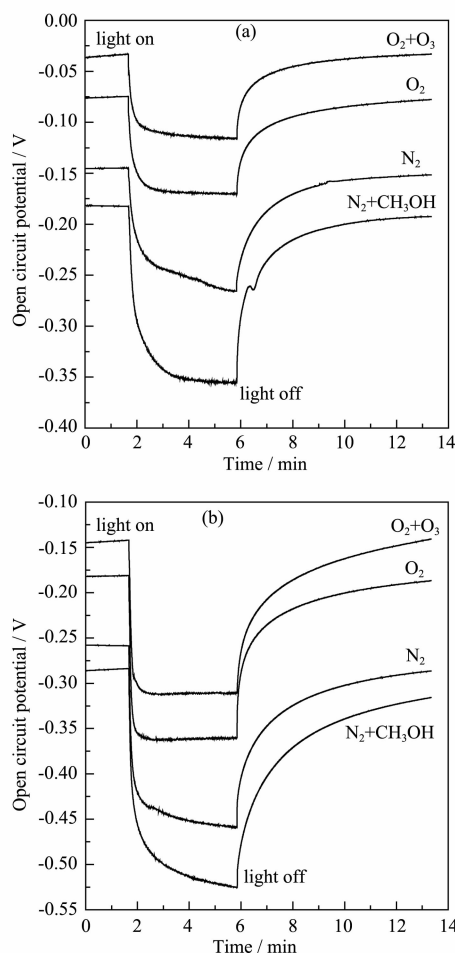
在 TiO₂/Ti 和 Au-TiO₂/Ti 电极各自对应的开路电位下测得两电极的光生电流响应曲线如图 4 所示, 无论在无氧 (充 N₂) 或有氧 (充 O₂) 的气氛中, Au-TiO₂/Ti 电极的光生电流是 TiO₂/Ti 电极的 5 倍以上。当电解质中充 N₂ 时, 光生电子很少被 O₂ 分子俘获, 因消耗少而在电极中累积^[14], 测得的光生电流要远大于充 O₂ 的情况。光生电流增大表明, 沉积的纳米 Au 具有俘获和传递电子的能力, 可有效促进光生载流子分离, 提高量子效率。



Electrolyte: N₂ or O₂ saturated 0.05 mol·L⁻¹ Na₂SO₄

图 4 TiO₂/Ti 和 Au-TiO₂/Ti 电极的光生电流响应曲线
Fig.4 Photocurrent response of the TiO₂/Ti and Au-TiO₂/Ti electrodes to UV irradiation

图 5 是在紫外辐照下, TiO₂/Ti 和 Au-TiO₂/Ti 电极在不同气氛中开路电位随时间的变化曲线。可见, 开灯后, 电极的开路电位都向负值快速增长, 因光生电子在电极中瞬间累积, 产生了光生电压(E_{oc}^{ph}), 其值如表 1 所示。对于同一种电极, 当电解质中存在电子俘获剂(如溶解 O₂)时, 溶解氧可在电极与电解质界面俘获光生电子, 减少光生电子的累积, 故电解质充 O₂ 后光生电压要比充 N₂ 的要小; 若往电解质中再充入 O₃, 因 O₃ 俘获电子能力比 O₂ 强, 其光生电压会变得更小。CH₃OH 是空穴捕获剂, TiO₂ 电极经 UV 激发产生光生电子与空穴后, 以 CH₃OH 大量消耗空穴, 减少其与光生电子的复合, 致使光生电子得到累积, 故在充 N₂ 电解质中再加 CH₃OH, 光生电压值会



Electrolyte 0.05 mol · L⁻¹ Na₂SO₄; O₂+O₃ saturated, O₂ saturated and N₂ saturated with and without 0.01 mol · L⁻¹ CH₃OH

图 5 TiO₂/Ti 电极(a)和 Au-TiO₂/Ti 电极(b)的开路电位随时间的变化曲线

Fig.5 Time dependence of the open circuit potential upon UV illumination for TiO₂/Ti and Au-TiO₂/Ti electrodes

表 1 TiO₂/Ti 与 Au-TiO₂/Ti 电极在不同气氛下的光生电压(E_{oc}^{ph} , mV)

Table 1 Photovoltage(E_{oc}^{ph} , mV) of TiO₂/Ti and Au-TiO₂/Ti electrodes in electrolytes with various conditions

Electrode	N ₂ +CH ₃ OH	N ₂	O ₂	O ₂ +O ₃
Au-TiO ₂ /Ti	-239	-201	-180	-169
TiO ₂ /Ti	-173	-120	-95	-86

明显增大。图 5 的结果表明, TiO₂/Ti 电极沉积纳米 Au 后, Au-TiO₂/Ti 电极在各种气氛下的开路电位变得更负, 形成更大的光生电压, 说明 Au-TiO₂/Ti 电极更易累积光生电子。Kamat 等^[8]认为, 纳米 Au 促进了光生空穴向电解质界面的转移, 使光生电子得到更多累积。

在暗态时, TiO₂ 的费米能级(E_F)与电解质中的氧化还原对的电位平衡, 紫外光激发后, 光生空穴被电极表面的 OH⁻所俘获, 光生电子在电极累积而形成光生电压, TiO₂ 的准费米能级(E_F')会偏移并形成新的光平衡。对于 TiO₂ 这类本征半导体, E_F' 可用式(1)来表示:

$$E_F' = E_{CB} + kT \ln(n_e/N_c) \quad (1)$$

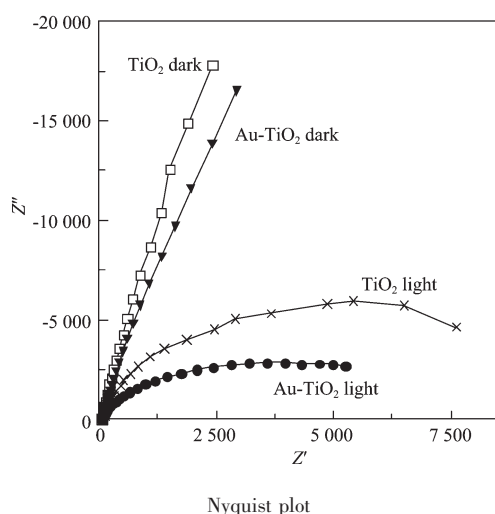
式中, E_{CB} 是导带电位, N_c 是有效态密度, n_e 为包括电子在内的电荷密度, 若电子在 TiO₂ 电极累积, 则准费米能级 E_F' 会向导带偏移。光生电压值代表了 TiO₂ 准费米能级(E_F')与电解质中氧化还原对的还原电位(E_{redox}^0)之差(ΔE)^[8], 即如式(2)所示:

$$\Delta E = E_F' - E_{redox}^0 \quad (2)$$

如假设在同一种电解质中, 氧化还原对的还原电位(E_{redox}^0)不变, 则光生电压向负值增大, 表明准费米能级(E_F')也向负值偏移。在本研究中, Au-TiO₂/Ti 电极获得更负的光生电压, 说明载 Au 后, 因累积更多的光生电子, Au-TiO₂ 复合薄膜的 E_F' 向负值偏移了, 这一结果与 Kamat 等研究 TiO₂/Au 复合材料准费米能级 E_F 向负偏移相一致^[15]。 E_F' 向负偏移表明 Au-TiO₂/Ti 电极具有更好的电荷分离效率及更强的还原性能。

2.3 Au-TiO₂ 电极的交流阻抗性质

交流阻抗谱(EIS)法是揭示半导体电极的电子传输性能及界面性质的重要方法。在 TiO₂/Ti 和 Au-TiO₂/Ti 电极各自的开路电位下, 测定了电极在暗态及 UV 辐照下的交流阻抗谱, 并用 Z-view 软件提供的等效电路拟合相关参数, 结果如图 6 和表 2 所示。两种电极的容抗弧半径在 UV 辐照下都比暗态下显

图 6 TiO_2/Ti 与 $\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的交流阻抗谱Fig.6 Electrochemical impedance spectra of the TiO_2/Ti and $\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$ electrodes表 2 暗态与光照下 TiO_2/Ti 与 $\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的界面电荷传递阻抗(R_{ct})Table 2 Values of charge transfer resistance(R_{ct}) for the TiO_2/Ti and $\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$ electrodes with and without UV illumination

Electrode	UV illumination	R_{ct} / Ω	Error / %
TiO_2/Ti	dark	1478 100	4.08
	light	13 752	2.34
$\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$	dark	360 950	3.52
	light	7 049	1.98

著减小,表明 UV 辐照后电极内的载流子浓度明显提高,形成更大的法拉第电流,这是因为 TiO_2 经光激发产生大量光生电子与空穴,并在空间电场作用下分离,产生比暗态下因热激发更高的载流子浓度,所以在 UV 照射下,电极的界面电荷传递法拉第阻抗(R_{ct})会显著减小。若沉积纳米 Au 后,光照下 $\text{Au-TiO}_2/\text{Ti}$ 电极的 R_{ct} 值减小到 TiO_2/Ti 的一半左右,说明 Au-TiO_2 电极中拥有更大的载流子浓度,因为在暗态下由热激发产生的载流子浓度很小,UV 照射下电极内的载流子主要是分离的光生电子与空穴,所以载 Au 后 TiO_2 电极内光生载流子浓度大幅增加。以上结果说明,沉积纳米 Au 可有效增加 TiO_2 电极的光生电子-空穴对的分离能力,维持更高的载流子浓度,改善其光电响应性能。

3 结 论

(1) 采用低温吸附法将 Au 溶胶吸附到 TiO_2 薄

膜上,经热水洗氯,300 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧去除包裹的 PVA,成功制备了 Au-TiO_2 复合薄膜,沉积的纳米 Au 平均粒径为 $4.3 \pm 1.2 \text{ nm}$,分散性好,没有明显团聚,负载量高。

(2) 光电化学测试表明,沉积纳米 Au 后, TiO_2 电极的光生电流提高近 5 倍,光生电压在各种气氛下(充 O_3+O_2 、充 O_2 、充 N_2 及充 $\text{N}_2+\text{CH}_3\text{OH}$)均明显向负值增大,说明纳米 Au 可提高光生载流子的分离效率,促进电荷在电极与溶液界面间的转移。交流阻抗谱测试表明, Au-TiO_2 电极的电荷传递法拉第阻抗值(R_{ct})降到 TiO_2 电极的一半,说明载 Au 能明显提高电极中的载流子浓度,增大法拉第电流,这与纳米 Au 抑制光生电子-空穴间的复合密切相关。

参考文献:

- [1] Subramanian V, Wolf E E, Kamat P V. *Langmuir*, **2003**,**19**(2):469~474
- [2] Bannat I, Wessels K, Oekermann, T, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(8):1645~1653
- [3] Armelao L, Barreca D, Bottaro G, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(17):3331~3338
- [4] Iliev V, Tomava D, Todorovska R, et al. *Appl. Catal. A. Gen.*, **2006**,**313**(2):115~121
- [5] HOU Kai-Jun(侯凯军), MENG Ming(孟明), ZOU Zhi-Qiang(邹志强), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(9):1538~1544
- [6] GAN Yu-Qin(甘玉琴), ZOU Cui-E(邹翠娥), YANG Ping(杨平), et al. *Petrochemical Technology(Shiyou Huagong)*, **2005**,**34**(6):578~581
- [7] Patel M N, Williams R D, May R A, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(19):6029~6040
- [8] Chandrasekharan N, Kamat P V. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**(46):10851~10857
- [9] ZHANG Li(张丽), ZHANG Peng-Yi(张彭义), CHEN Song-Zhe(陈松哲). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(4):299~306
- [10] Ioannide T, Verykios X E. *J. Catal.*, **1996**,**161**(2):560~569
- [11] Zwijnenburg A, Goossens A, Sloof W G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(38):9853~9862
- [12] Arrii S, Morfin F, Renouprez A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**,**126**(4):1199~1205
- [13] Altunata S, Cunningham K L, Canagaratna M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2002**,**106**(7):1122~1130
- [14] Vinodgopal K, Stafford U, Gray K A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98**(27):6797~6803
- [15] Jakob M, Levanon H, Kamat P V. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(3):353~358