

ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的制备及其光电性能

文新宇 黄紫洋*

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

摘要: 以氧化铟锡导电玻璃为基材, 采用电泳沉积法制备负载型 ZnO/TiO₂ 复合涂层, 经 450 °C 后续烧结处理后, 采用 XRD、SEM、EDX 和 UV-Vis DRS 对 ZnO/TiO₂ 复合涂层进行表征; 在 pH=7.00 的磷酸盐缓冲溶液中, 分别测试 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极在紫外灯和 100 W 白炽灯辐照下的电化学阻抗谱、Tafel 极化曲线和循环伏安等电化学性质。结果表明: ZnO 以 200~300 nm 晶粒分散于复合涂层中, 质量百分比为 0.74%; ZnO/TiO₂ 复合涂层在可见光区有一定的吸收; 在可见光辐照下 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极具有较好的光电活性, 并对水的分解具有较强的光电催化活性。

关键词: 电泳沉积; ZnO/TiO₂ 复合涂层电极; 光电性能; ITO 导电玻璃

中图分类号: TQ134.1¹; O646.541

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1128-05

Photoelectric Properties and Preparation of ZnO/TiO₂ Composite Coating Electrode

WEN Xin-Yu HUANG Zi-Yang*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: ZnO/TiO₂ composite coating was prepared on indium-tin-oxide (ITO) conductive glass surface by electrophoretic deposition. After 450 °C subsequent sintering treatment, ZnO/TiO₂ composite coating was characterized by XRD, SEM, EDX and UV-Vis DRS. And then, under ultraviolet light and visible light illumination, the photoelectric properties of ZnO/TiO₂ composite coating electrode such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization curve and cyclic voltammetry (CV) were measured on the pH=7.00 phosphate buffer system (PBS). The results show that ZnO grain size is 200~300 nm dispersed in ZnO/TiO₂ composite coating and the mass percentage of ZnO is 0.74%, visible light is absorbed to some extent, electrochemical tests indicate that composite coating electrode takes on excellent photoelectrocatalytic activity for decomposition of H₂O under visible light illumination.

Key words: electrophoretic deposition; ZnO/TiO₂ composite coating electrode; photoelectric property; indium-tin-oxide (ITO) conductive glass

自 20 世纪 70 年代 Fujishima 和 Honda^[1]发现二氧化钛光催化分解水的特性以来, TiO₂ 在多相催化技术中的应用逐渐成为人们研究的热点^[2]。同时 TiO₂ 具有价廉易得、安全环保、催化活性高等优点, 因此 TiO₂ 光催化技术的研究倍受青睐^[3]。但 TiO₂ 禁带较宽(~3.2 eV), 只在紫外光区表现出光催化活性, 对可见光的利用效率极低。为了克服这些不足, 提

高 TiO₂ 的催化效率和催化活性, 人们深入研究了 TiO₂ 的掺杂技术, 采用表面贵金属沉积、离子掺杂、半导体复合、染料光敏化等方法^[4-9]来改善 TiO₂ 的光催化活性, 其中半导体复合被认为是一种最为行之有效的办法。

一般制备 TiO₂ 复合涂层采用基材负载的方法, 常用的基材有: 活性炭、多孔硅胶、天然矿物、金属

收稿日期: 2010-12-06。收修改稿日期: 2011-03-03。

国家自然科学基金(No.30970887)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zyhuang@fjnu.edu.cn

等^[10],而ITO导电玻璃的电导率几乎与金属相接近,对可见光和紫外光具有极低的反射率,在电化学测试中它起着传输和收集电子的作用,为氧化还原反应提供场所;基材负载最常用的是浸渍提拉法,此方法制备的涂层存在涂层不致密、不均匀、结合力较低、容易脱落等不足^[11]。电泳沉积法是一种温和的表面涂覆方法,并且能控制涂层组成、厚度和孔隙率,沉积层经后续处理后基材与涂层之间的结合力可进一步提高。目前国内外常以金属作基材采用电泳沉积法制备TiO₂涂层^[12-14],但以ITO导电玻璃作基材的文章鲜有报道。除了以ITO导电玻璃作基材制备TiO₂涂层外,也可以FTO导电玻璃作基材,但以FTO为基材采用的制备方法是刮膜法、浸渍提拉法、电沉积法,且主要用于太阳能电池方面的研究^[15-16]。

本实验选择半导体材料ZnO与TiO₂混合,以正丁醇为分散剂、三乙醇胺为添加剂配成悬浮液,ITO导电玻璃为基材,采用电泳沉积法制备ZnO/TiO₂复合涂层,然后该复合涂层经后续烧结处理后,以支持电解质水溶液(PBS)为电解液,在白炽灯和紫外光辐照下分别对复合涂层电极的电化学阻抗谱、Tafel极化曲线和循环伏安进行测定。结果表明:采用电泳沉积法通过控制适当的电场强度和沉积时间可在导电玻璃表面制得外观规整和在可见光辐照下对水分解的光催化性能较好的ZnO/TiO₂复合涂层电极。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:TiO₂、正丁醇、三乙醇胺、ZnO均为分析纯。

仪器:KQ-100DB型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),CHOY箱式电阻炉(上海实验电炉厂),CHI 660C电化学工作站(上海辰华仪器厂),DYY-6B型稳压稳流电泳仪(北京市六一仪器厂),QM-3SPO4行星式球磨机(南京大学仪器厂),S4800冷场扫描电子显微镜(Hitachi,带EDX),BDX 3300型X射线衍射仪(北京大学仪器厂),Lambda 850型紫外可见漫反射光谱仪(Perkin Elmer)。

1.2 ZnO/TiO₂复合涂层的制备

在制备ZnO/TiO₂复合涂层之前,ZnO、TiO₂均球磨15 h;ITO导电玻璃基体分别用二次蒸馏水+洗涤剂、丙酮、无水乙醇进行超声处理2 h,以除去表面的油污和附着的杂质。

以正丁醇作为分散介质,三乙醇胺为添加剂,

将ZnO、TiO₂按质量比1:100混合,0.100 g TiO₂分别加入到20.0 mL正丁醇中,同时向含ZnO-TiO₂、0.100 g TiO₂悬浮液中分别加入1.0 mL三乙醇胺,超声分散30 min,陈化24 h备用。其中,单组分的TiO₂悬浮液用作对比。

电泳沉积采用两电极体系,以ITO导电玻璃(10 Ω ,深圳莱宝集团)基材作为阴阳极,ZnO/TiO₂复合涂层、TiO₂涂层都沉积于阴极,其电场强度都控制在100~120 V $\cdot$ cm⁻¹,沉积时间都为15~20 min,自然晾干后以5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min⁻¹程序升温至450 $^{\circ}$ C烧结,保温40 min,自然冷却至室温备用。

1.3 ZnO/TiO₂复合涂层的表征

采用S4800冷场扫描电子显微镜(SEM),带有EDX分析复合涂层的表面形貌、元素组成及百分含量;XRD对复合涂层进行物相分析,测试条件:Cu靶($\lambda=0.15406$ nm),电压40 kV,电流40 mA,扫描速度5.08 $^{\circ}$ $\cdot$ s⁻¹,步长0.01671 $^{\circ}$;Lambda 850型紫外可见漫反射光谱仪分析样品的能带结构及光吸收性。

1.4 ZnO/TiO₂复合涂层电极的电化学测试

ZnO/TiO₂复合涂层电极的电化学性质测试采用三电极体系,工作电极为本实验制取的ZnO/TiO₂复合涂层电极、包括用作对比的单组分的TiO₂涂层电极,对电极为Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以pH=7.00的PBS为电解液,室温下(20 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C测试。

2 结果与讨论

2.1 ZnO/TiO₂复合涂层的表征

2.1.1 ZnO/TiO₂复合涂层的SEM

图1为在450 $^{\circ}$ C下烧结,保温40 min后的复合涂层的SEM。由图1可知复合涂层表面形貌呈近似球形颗粒状,且表面粗糙,存在许多大的孔洞,这种

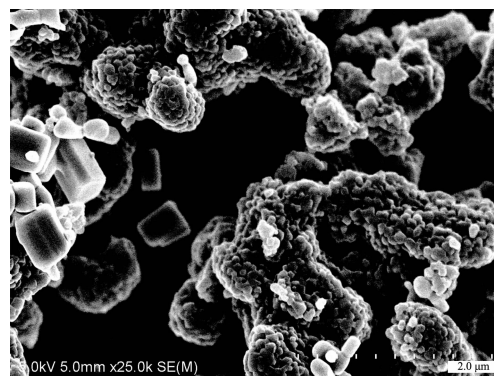


图1 ZnO/TiO₂复合涂层的SEM

Fig.1 SEM image of the ZnO/TiO₂ composite coating

结构有利于光反应的进行^[17],其主要原因是复合涂层表面粗糙使光与涂层的接触面增大,孔洞有利于光深入到复合涂层中半导体材料 ZnO 和 TiO₂ 的内部,从而 ZnO/TiO₂ 复合涂层经光激发后,电子从价带跃迁至导带,使价带出现带正电荷的空穴,导带具有高活性电子的机制^[18-19]。同时可以看出通过电泳沉积得到的 ZnO/TiO₂ 复合涂层以团聚物的形式沉积在 ITO 导电玻璃电极上,ZnO 已经掺杂到 TiO₂ 中,形状规则且粒径为 200~300 nm,掺杂程度可以由 EDX 数据得到佐证,EDX 测试结果如表 1。

表 1 ZnO/TiO₂ 复合涂层的 EDX 数据

Table 1 EDX data of the ZnO/TiO₂ composite coating

Elements	Mass percentage / %	Atom percentage / %
O	51.98	76.47
Ti	47.50	23.34
Zn	0.52	0.19
Total	100.00	100.00

2.1.2 ZnO/TiO₂ 复合涂层的 XRD

经 450 °C 烧结后,TiO₂ 和 ZnO/TiO₂ 的 XRD 如图 2 所示。在 $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 47.9^\circ, 54.4^\circ, 62.7^\circ, 69.7^\circ$ 对应的衍射峰与文献报道^[20-21]锐钛矿 TiO₂ 的衍射峰相一致,图中 $2\theta=31^\circ$ 附近出现一个极弱的衍射峰,这是板钛矿的衍射峰,说明经过 450 °C 煅烧处理后,TiO₂ 主要以锐钛矿晶型存在,且有少量的板钛矿存在。ZnO 的掺入没有改变 TiO₂ 的晶型,且 ZnO 的衍射峰极弱,这是因为 ZnO/TiO₂ 复合涂层中 ZnO 的含量低于 XRD 的检测限,但 ZnO 的掺入对 TiO₂ 的性质却有极大的影响。

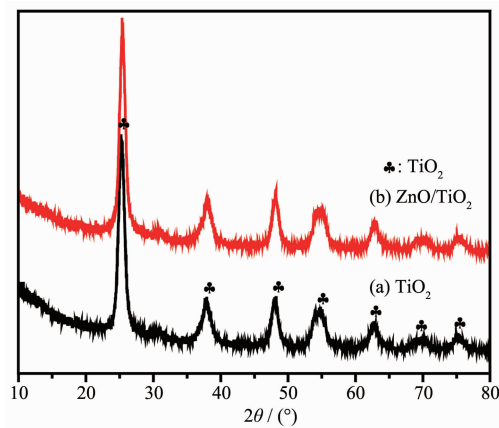


图 2 ZnO/TiO₂ 复合涂层的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the ZnO/TiO₂ composite coating

2.1.3 ZnO/TiO₂ 复合涂层的 UV-Vis 漫反射光谱

众所周知,TiO₂ 在 380 nm 以下有极强的吸收和

光催化活性;ZnO 的禁带宽度~3.37 eV,对 200~380 nm 范围内的紫外光也具有极强的吸收^[22],因此本实验制得 ZnO/TiO₂ 复合涂层在紫外区同样也有极强的吸收,但由于紫外光对人体和环境都存在极大威胁,因此本实验选用可见光作为光源。由图 3 可知 ZnO/TiO₂ 复合涂层在可见光区有一定的吸收,可能是 TiO₂ 和 ZnO 的量子化能带结构的相互作用引起的,量子化能带结构的变化直接影响光生电子和空穴复合的速率^[23]。因此可见光也能延长光生电子和空穴的寿命,相应提高了复合涂层的催化活性。

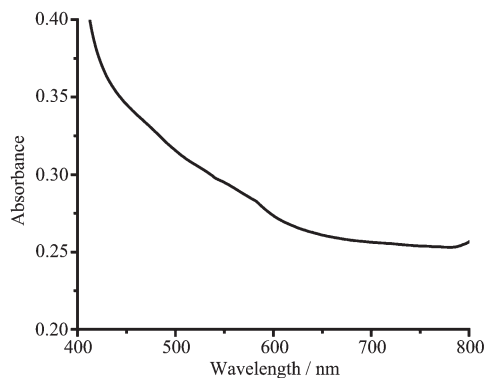


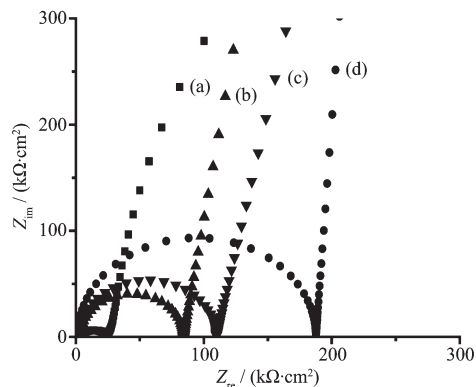
图 3 ZnO/TiO₂ 复合涂层的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig.3 UV-Vis DRS of the ZnO/TiO₂ composite coating

2.2 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的电化学测试

2.2.1 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的电化学阻抗谱

图 4 是 100 W 白炽灯和紫外光辐照前后 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极在开路电位下测得的模拟后的电化学阻抗谱图,根据 ZnO、TiO₂ 都为 n-型半导体的性质,拟合过程采用如图 5 所示的等效电路图。其中 R_1 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻, R_c 为复合



(a) Ultraviolet light, (b) Visible light, (c) Dark, (d) TiO₂

图 4 开路电压下 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS of the ZnO/TiO₂ composite coating electrode in PBS at open circuit potential

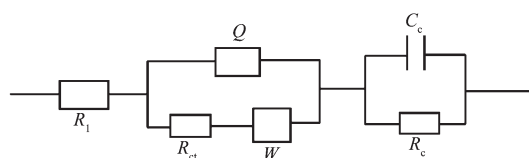


图5 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的电化学阻抗谱等效电路图

Fig.5 EIS equivalent circuit of the ZnO/TiO₂ composite coating electrode

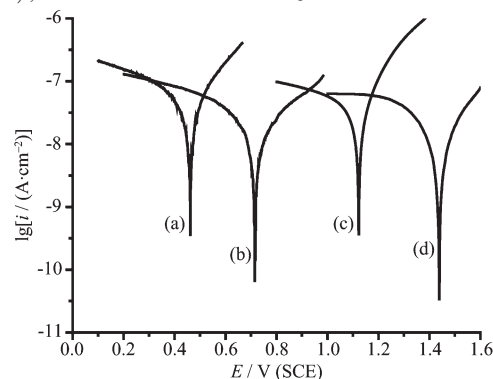
涂层电阻, C_c 为复合涂层电容, Q 为常相位角元件(与双电层电容有关), W 为浓差极化阻抗即 Warburg 阻抗。

在 Nyquist 图中, 高频区出现近似半圆弧, 低频区出现明显斜线。高频区的半圆弧是由复合涂层电极的电荷传递引起, 电极反应受电化学控制。从图 4(d) 可以看出, TiO₂ 阻抗圆环半径最大, 对应的阻抗值也最大, 这可说明 TiO₂ 电极表面电化学反应活性较差, 仅可能为所含的 n-型半导体材料 TiO₂ 引起的。紫外光辐照下, 如图 4(a) 所示, 阻抗圆环半径最小, 说明复合涂层电极表面电化学活性最好; 与 TiO₂ 电极(图 4d) 相比, 在可见光辐照下(图 4b), ZnO/TiO₂ 复合涂层电极圆环半径明显减小, 说明界面反应电阻减小, 降低了电化学阻抗, 同时对应的阻抗值也明显减小, 说明 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极在可见光区有一定的响应, 这是因为复合涂层电极在可见光辐照下电子从价带跃迁到导带上, 从而使价带成为光生空穴(h^+), 导带具有光生电子(e^-), 成为氧化还原反应活性中心, 此时在复合涂层电极表面进行的反应较易发生, 反应速率得以加快, 由此可以初步说明该复合涂层电极在可见光辐照下具有较好的光电催化性能。低频区的斜线是由 Warburg 阻抗引起的, 由于 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极对水的分解具有催化作用, 催化反应中产生的气体使扩散速度加快, 减小了浓差极化现象, 导致 Warburg 阻抗的降低。

2.2.2 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的 Tafel 极化曲线图

图 6 是 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的 Tafel 极化曲线图。由图可知, 与 TiO₂ 电极(图 6d) 相比, ZnO/TiO₂ 复合涂层电极(图 6a、6b、6c) 活性明显提高。由图 6(a) 可知, 在紫外光辐照下的极化电流密度最大, 说明此时电极表面进行的反应较易发生, 这与交流阻抗得到的结果相一致; 无光辐照(图 6b) 时极化电流密度 $5.01 \times 10^{-11} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 可见光辐照(图 6c) 后极化电流密度 $2.95 \times 10^{-10} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 可见光辐照后极化电流的增大, 可能是 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极表面发生

光电催化反应引起的; 无光辐照(图 6b) 时极化电位 0.72 V, 可能是 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极表面 Zn^{2+} 的传输所引起; 可见光辐照(图 6c) 后极化电位 1.13 V, 可能是光激发产生的光生电子与空穴分别被 Ti^{4+} 、 O^{2-} 捕获所致, 此时达到了水的分解电压 (vs SCE, 1.05 V), 有利于催化水的分解。



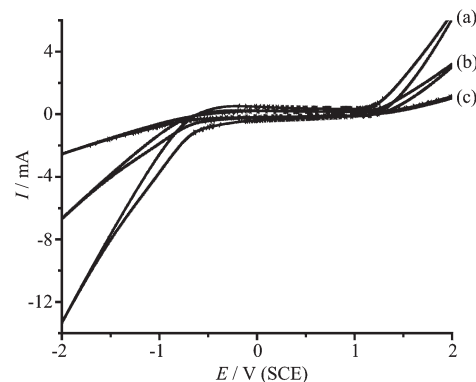
(a) Ultraviolet light, (b) Dark, (c) Visible light, (d) TiO₂

图6 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的 Tafel 极化曲线图

Fig.6 Tafel polarization curves of the ZnO/TiO₂ composite coating electrode

2.2.3 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的循环伏安图

图 7 是 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的循环伏安图。从图 7a、7b 中可以看出, 在光辐照下, 阴阳极光电流明显增强, 这是复合涂层电极中 ZnO、TiO₂ 皆为 n-型半导体的典型特征。由图 7a、7b、7c 可知, 紫外光、可见光和无光辐照时氧化电位都在 1.1 V 左右、还原电位都在 -0.8 V 左右, 但紫外光辐照时的电流最大, 说明 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极对紫外光的吸收最强; 可见光辐照时的阴阳极电流都比无光辐照时的明显增强, 说明 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极对可见光也有一定的吸收, 这与 UV-Vis DRS 所得结果一致,



(a) Ultraviolet light, (b) Visible light, (c) Dark

图7 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的循环伏安图

Fig.7 Cyclic voltammogram of the ZnO/TiO₂ composite coating electrode

这可能是不同能级半导体 ZnO、TiO₂ 之间光生载流子的产生、运输与分离,使 ZnO/TiO₂ 复合涂层存在缺陷^[24],这种缺陷有利于光生载流子的转移,使光生电子和空穴复合的几率大大降低,故可见光辐照时 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极的催化活性较好。由于测试在 PBS 水溶液体系中进行,因此可以表明在可见光辐照下 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极对水的分解具有光电催化活性。

3 结 论

(1) 采用电泳沉积法在 ITO 导电玻璃表面制得 ZnO 粒径 200~300 nm 的 ZnO/TiO₂ 复合涂层,并通过 EDX 分析得知 ZnO 的含量为 0.74%。

(2) 由 UV-Vis DRS 可知 ZnO/TiO₂ 复合涂层在可见光区有一定的吸收。

(3) 采用电化学方法测试了 ZnO/TiO₂ 复合涂层电极在 PBS 水溶液中的电化学阻抗谱、Tafel 极化曲线、循环伏安得知,在可见光辐照后该电极有利于催化水的分解,表现出一定的阴阳极光电催化性能。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**237**:37-40
- [2] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. *Chem. Rev.*, **1995**,**95**: 735-758
- [3] Obee T, Brown R T. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**,**29**:1223-1231
- [4] Zhong L S, Hu J S, Cui Z M, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19** (18):4557-4562
- [5] CHEN En-Wei(陈恩伟), YIN Dong-Hong(银董红), SONG Hui-Juan(宋慧娟), et al. *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2006**,**27**(4):344-348
- [6] PENG-Feng(彭峰), REN-Yan-Qun(任艳群). *Chin. J. Catal.* (Cuihua Xuebao), **2003**,**24**(4):243-247
- [7] Kang M G, Han H, Kim K J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1999**,**125**(1/2/3):119-125
- [8] Hu C, Wang Y Z, Tang H X. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**, **30**(2):277-285
- [9] Grzechulska J, Hamerski M, Morawski A W. *Water Res.*, **2000**,**34**(5):1638-1644
- [10] SUN Ying(孙颖), LIU Lang(刘浪), JIA Dian-Zeng(贾殿赠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2011**, **27**(1):40-46
- [11] Guo T, Bai Z P, Wu C, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, **79**(2):171-178
- [12] Moskalewicz T, Czyrska-Filemonowicz A, Boccaccini A R. *Surf. Coatings Technol.*, **2007**,**201**:7467-7471
- [13] Tian W W, Yin X, Zhou X W, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**, **54**:4467-4472
- [14] Liu Y H, Lin C W, Chang M C, et al. *J. Mater. Sci.*, **2008**, **43**:5005-5013
- [15] LIU Jia (刘佳). *Thesis for the Master of Heilongjiang University* (黑龙江大学硕士论文). **2007**.
- [16] Wessels K, Maekawa M, Rathousky J, et al. *Thin Solid Films*, **2007**,**515**:6497-6500
- [17] WU Peng-Fei(武鹏飞), LI Mou-Cheng(李谋成), SHEN Jia-Nian(沈嘉年), et al. *J. Chin. Soc. Corr. Protect.* (Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao), **2005**,**25**(1):53-56
- [18] HAN Wei-Ping(韩维屏). *Catalytic Chemistry Introduction* (催化化学导论). Beijing: Science Press, **2003**:579-580
- [19] Jang J S, Kim H G, Joshi U A, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**(21):5975-5980
- [20] Lee Y, Chae J, Kang M. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2010**,**16**:609-614
- [21] Murugan V A, Samuel V, Ravi V. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:479-480
- [22] DING Shi-Wen(丁士文), ZHANG Shao-Yan(张绍岩), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2002**,**18**(10):1015-1019
- [23] Jung K Y, Park S B. *Mater. Lett.*, **2004**,**58**:2897-2900
- [24] ZHANG Jing-Chang(张静畅), LI Qing(李青), CAO Wei-Liang (曹维良). *Acta Mater. Compos. Sin.* (Fuhe Cailiao Xuebao), **2005**,**22**(1):79-84