

碱性电解质中 BiVO_4 膜电极的光电化学性质

龙明策, 蔡伟民

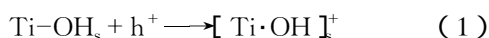
(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用刮刀法制备了压制 BiVO_4 膜电极, 研究了电极在 0.1 mol/L NaOH 中的光电化学性质. 发现相对于中性电解质, 其在碱性电解质中的光电流增大, 稳定性提高. 结合循环伏安分析中间产物的还原特性, 认为光催化氧化水作用是通过四空穴亲核反应历程进行的. pH 值升高有利于亲核反应, 过氧化物中间产物累积较少. 在较高的偏压的碱性溶液中, 光氧化水的机制可能涉及铋的中间物质.

关键词: 偏钒酸铋; 光氧化水; 光电化学; 循环伏安; 光电流

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

近年来半导体光催化分解水或降解有机污染物成为了太阳能化学转化的前沿热点^[1,2]. 通过光电化学、热力学和光谱检测等方法对光催化氧化水的作用进行了大量的研究^[3~5], 其基本反应机制仍存在着争议, 关键在于反应过程中, 对羟基自由基是否存在以及如何形成存在异议. 早期的研究支持电子转移机理, 认为光生空穴能够氧化表面的 Ti-OH 基团(或者水溶液中的 OH^-), 形成羟基自由基^[6], 其初始反应式如下:



然而最近研究提供的证据, 逐步否定了上述的电子转移机理. Nakamura 等^[3,4]通过原位红外和发光光谱等实验结果, 提出了光生空穴氧化水分子的亲核反应机理. Salvador^[5]也认为吸附于表面的水不能被直接光氧化产生羟基自由基, 并从动力学和热力学角度证明了光氧化非吸附的水或氢氧根是受限的. 虽然对于 TiO_2 光解水的机理已进行了深入的研究, 其它半导体光催化体系是否存在类似历程却鲜有讨论.

目前已研制出百余种新型半导体光催化剂^[7,8], 单斜白钨矿结构的 BiVO_4 ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) 是一种可见光响应的半导体光催化材料, 在小于 520 nm 的可见光照射下表现出较好的光催化氧化有机污染物或分解水的活性^[9~11]. 前期研究表明, Bi -

VO_4 膜电极在 Na_2SO_4 电解质中, 经长时间光照后光电流下降, 并且认为这是由于表面累积的过氧化物中间产物捕获光生电子造成的^[12]. 本文在此基础上, 结合循环伏安分析了 BiVO_4 膜电极在碱性 NaOH 电解质中的光电化学性质和中间产物状况.

黄色的 BiVO_4 粉末通过溶液均匀沉淀法制备^[11]. 压制的 BiVO_4 工作电极在 ITO 导电玻璃上制备, 同文献^[12]. 光电化学装置由三部分组成: 1 000 W 氙灯(Osram, 德国)和全光栅 Multimode 4 单色器(AMKO, 德国)组成的可调单色光源; BAS Epsilon 电化学工作站(BAS, West Lafayette, 美国); 自制三电极电解池, 其中, 以铂丝为对电极、 Ag/AgCl (0.21 V vs 标准氢电极 NHE) 为参比电极, BiVO_4 膜电极为工作电极. 光电流的测定在 Na_2SO_4 (0.5 mol/L, pH = 5.8) 或者 NaOH (0.1 mol/L, pH = 12.7) 电解质中进行, 事先用氮气吹 10 min, 然后持续在液相上层通氮气以尽可能减少溶解氧的影响. 电流-电压曲线在 420 nm 的单色光下间歇照射, 光和暗的时间分别为 5 s, 电压扫描速率为 5 mV/s. 未注明的电压均为相对参比电极 Ag/AgCl 的数值.

不同电解质中的 BiVO_4 膜电极的电压-电流曲线如图 1. 由图可知, 碱性电解质中光电流较大, 起始光电流电压负移, 低于 -0.7 V. 通常可以将起始

收稿日期: 2008-06-17.

联系人: 龙明策. Tel: (021) 54745641; Fax: (021) 54748019; E-mail: long-mc@situ.edu.cn.

基金来源: 高等学校博士学科点专项科研基金(20050248015); 上海市纳米技术专项(0752 nm007).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

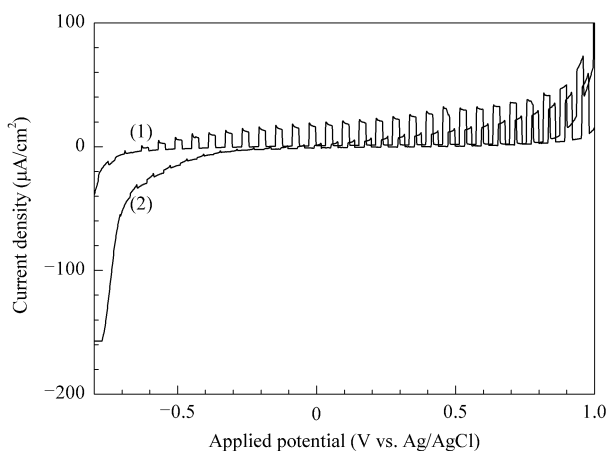


图 1 不同电解质中 BiVO_4 电极光照下的电流-电压曲线

Fig 1 Current-potential plots for BiVO_4 electrode upon chopped irradiation in different electrolytes

(1) 0.1 mol/L NaOH, (2) 0.5 mol/L Na_2SO_4

光电流电压作为平带电位的估测值^[13]。当半导体浸入氧化还原电解质中时,带弯对应的内压 V_{SC} 与施加外电压 V_m 的关系如式(2)所示:

$$V_m = V_{\text{SC}} + V_{\text{fb}} \quad (2)$$

其中 V_{fb} 为平带电位。可见在相同 V_m 下,由于碱性电解质中平带电位负移, V_{SC} 增大,将促进光生载流子的有效分离,同时电子转移到 ITO 底物的驱动力加大,所以在相同偏压下的光电流增大。而空穴通过氧化水被消耗^[9]。

碱性电解质中 BiVO_4 膜电极的光电流时序变化如图 2 所示,300 s 的光电流下降仅为 31%。而在中性的 Na_2SO_4 电解质中,300 s 光电流下降达到 70%^[12],可见电极在碱性电解质中的光电流稳定性大大提高。光催化氧化水产氧是一个四光子过

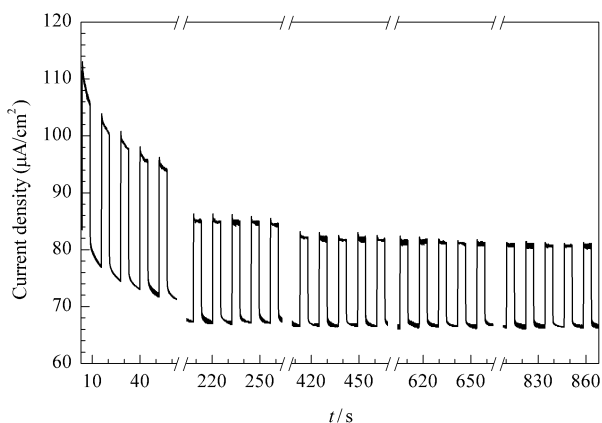


图 2 碱性电解质中 BiVO_4 电极光照下的光电流时序变化

Fig 2 Photocurrent time dependence of BiVO_4 upon chopped irradiation in alkaline electrolyte

(Reaction conditions: 0.1 mol/L NaOH, 1.0 V bias.)

程,每个空穴被捕获同时以 H^+ 形式减除一个氢。可以认为后面两个空穴途径是速率控制步骤,所以表面过氧化物中间产物容易累积。碱性 NaOH 电解质中,光电效率和稳定性同时提高,此时氧化水的空穴更多,却未形成大量累积的过氧化物中间产物。这是因为一方面依据亲核反应机理,碱性电解质中, H^+ 可以很快被碱消耗,促进了反应的进行,后两个空穴途径速率提高了,过氧化物中间物质累积量减少。另一方面,碱性溶液中表面吸附羟基形成的 $[\text{Bi}-\text{O}]$ 或者 $[\text{V}-\text{O}]$ 可以快捷地直接被氧化为 $[\text{Bi}-\text{O}]$ 或 $[\text{V}-\text{O}]$, 初始步骤也可以很快完成。

为进一步证明碱性电解质中 BiVO_4 膜电极光照下产生的过氧化物中间物较少,在光照 1000 s 后停止光照,并立即进行 50 mV/s 的循环伏安操作,观察中间产物被还原的特性,结果如图 3。未经光照的膜电极,循环伏安谱无明显峰值,阴极电流很弱,说明膜电极是稳定的(曲线(1))。在 Na_2SO_4 电解质中经光照后,可观察到,随着负偏压加大阴极电流急剧增加,在 -0.8 V 阴极电流密度达到 $-261 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明有大量氧化性物质被还原,这对应了空穴光氧化水过程的中间产物类过氧化物的还原^[14](曲线(4))。而 NaOH 电解质中,0.1 V 低偏压下光照后,循环伏安的阴极电流很低,产生的中间产物较少,也未出现其它还原峰(曲线(2))。然而 1.0 V 偏压光照后,循环伏安图谱比较特殊(曲线(3))。在 -0.8 V 的阴极电流密度仅为 $-140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,远小于中性电解质中的结果。另外在 +0.08 V 和

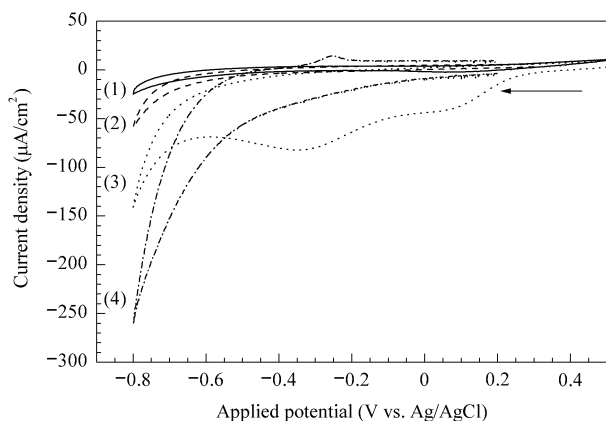


图 3 BiVO_4 电极的循环伏安图谱

Fig 3 Cyclic voltammograms of BiVO_4 electrodes

(1) 0.1 mol/L NaOH, initial electrode without irradiation; (2) 0.1 mol/L NaOH, 0.1 V bias, with irradiation; (3) 0.1 mol/L NaOH, 1.0 V bias, with irradiation; (4) 0.5 mol/L Na_2SO_4 , 1.0 V bias, with irradiation

(Arrows indicate the start direction of potential sweep.)

-0.35 V 处有两个峰值,表明在较高的 pH 值和偏压下,BiVO₄ 光氧化水的机理比较复杂. 根据能带计算的结果,BiVO₄ 的价带顶由 Bi 6s 和 O 2p 轨道混合构成^[15],光激发下在 O 和 Bi 原子上均可能存在光生空穴,而 Bi 原子上的空穴将以 Bi(IV)和 Bi(V)的高价中间产物形式存在^[15,16]. 另外研究表明,施加高的阳极电位,金属活性位易与 H₂O 形成 M-OH^[17],这类羟基络合物在碱性条件下更易形成. 因此在较高的偏压和 pH 值条件下,可能形成了表面负离子形式存在的高价 Bi 中间产物,也能够通过亲核反应氧化水而被消耗,从而保持 BiVO₄ 电极的光电催化稳定性.

综上所述,本文观察到压制的 BiVO₄ 膜电极在碱性电解质中光电流和稳定性均高于中性电解质,这是因为累积的过氧化物中间产物较少. 在高偏压和高 pH 值下光催化氧化水的机理更加复杂,具体中间物质的确定有待于进一步的研究.

致谢 衷心感谢德国爱尔兰根-纽伦堡大学 Horst Kisch 教授对本文工作提供的实验支持和宝贵建议.

参 考 文 献

- 塔里克,王雪松,陈春城,马万红,赵进才. 催化学报 (Ta L K, Wang X S, Chen Ch Ch, Ma W H, Zhao J C. *Chin J Catal*), 2007, **28**(12): 1117
- 张向华,刘鸿,李文钊,徐恒泳. 催化学报 (Zhang X H, Liu H, Li W Zh, Xu H Y. *Chin J Catal*), 2008, **29**(3): 281
- Nakamura R, Nakato Y. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**(4): 1290
- Imanishi A, Okamura T, Ohashi N, Nakamura R, Nakato Y. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**(37): 11569
- Salvador P. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(45): 17038
- Diebold U. *Surf Sci Rep*, 2003, **48**(5-8): 53
- 龙明策,蔡俊,蔡伟民,陈恒,柴歆焯. 化学进展 (Long M C, Cai J, Cai W M, Chen H, Chai X Y. *Progr Chem*), 2006, **18**(9): 1065
- 李和兴,朱建. 催化学报 (Li H X, Zhu J. *Chin J Catal*), 2008, **29**(1): 91
- Sayama K, Nomura A, Arai T, Sugita T, Abe R, Yanagida M, Oi T, Iwasaki Y, Abe Y, Sugihara H. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(23): 11352
- Long M C, Cai W M, Cai J, Zhou B X, Chai X Y, Wu Y H. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(41): 20211
- Kohtani S, Makino S, Kudo A, Tokumura K, Ishigaki Y, Matsunaga T, Nikaido O, Hayakawa K, Nakagaki R. *Chem Lett*, 2002, **31**(7): 660
- Long M C, Cai W M, Kisch H. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(2): 548
- Tsujiko A, Itoh H, Kisumi T, Shiga A, Murakoshi K, Nakato Y. *J Phys Chem B*, **106**(23): 5878
- Ulmann M, de Tacconi N R, Augustynski J. *J Phys Chem*, 1986, **90**(24): 6523
- Oshikiri M, Boero M. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(18): 9188
- Fu H B, Pan C S, Yao W Q, Zhu Y F. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(47): 22432
- 丁海洋,冯玉杰,刘峻峰. 催化学报 (Ding H Y, Feng Y J, Liu J F. *Chin J Catal*), 2007, **28**(7): 646

Photoelectrochemical Properties of BiVO₄ Film Electrode in Alkaline Solution

LONG Mingce^{*}, CAI Weimin

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A pressed BiVO₄ film electrode with excellent performance has been prepared by a doctor blade method. The photoelectrochemical properties of the electrode in 0.1 mol/L NaOH have been studied. The results showed that the photocurrent and stability were better than those in the Na₂SO₄ electrolyte. Combined with the cyclic voltammograms for the intermediate analysis, the results indicated that the water photooxidation is a nucleophilic attack process involving four holes. The nucleophilic attack reaction is favorable in higher-pH alkaline solution, and the accumulation of peroxide intermediates is decreased. Moreover, when a higher bias is applied in an alkaline solution, the water photooxidation mechanism is more complex, and some bismuth intermediates probably are involved in the process.

Key words: bismuth vanadate; water photooxidation; photoelectrochemistry; cyclic voltammogram; photocurrent