

无定形二氧化钛修饰二氧化钛光子晶体电极及其光电性能

蒋佳洁¹, 谢新媛², 李风煜²

(1. 广东省科学院工业分析检测中心, 广州 510000; 2. 暨南大学化学与材料学院, 广州 510000)

摘 要: 随着太阳能广泛应用, 寻找优良的光电转换材料一直为太阳能研究的重点。通过模板法和溶胶凝胶法在氟掺杂氧化锡上组装二氧化钛反蛋白石光子晶体, 再在其晶体骨架低温沉积无定形二氧化钛形成无定型二氧化钛修饰的二氧化钛反蛋白石光子晶体电极。采用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱及扫描电子显微镜进行晶型、禁带及形貌表征; 对电极进行光电流测试, 并探讨了光电流增强原理。结果证明经过无定形二氧化钛修饰的二氧化钛反蛋白石光子晶体电极, 不仅具有高比表面积, 还降低了光生电子空穴的复合, 使得电极光电流达到 600 nA, 比未修饰前提高了 4 倍。为基于非晶二氧化钛光电转换材料的应用提供了新思路。

关键词: 光子晶体; 二氧化钛; 非晶; 光电性能; 反蛋白石

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)01-0095-07

网络出版时间: 2024-11-20



光能作为清洁能源已在光电化学检测^[1-2]、光催化^[3-5]、太阳能电池^[6-7]、光电解水^[8]等方面应用广泛。光能的利用率与光电转换材料息息相关。 TiO_2 是一种无毒、光热稳定性好和价廉易得的半导体, 常被用于光电转换材料。然而 TiO_2 的电子禁带宽度宽, 只能吸收紫外(UV)区的光, 且单一的光电转换材料产生的光生电子空穴易复合, 这限制了 TiO_2 光电材料的应用。

提高基于 TiO_2 的光电材料的光利用率和降低光生电子空穴对复合率的方法主要有以下几种: 1) 提高材料比表面积。制备多孔形貌材料可增加光吸收面积, 还可为后续修饰材料提供更大的负载空间^[9-10]。2) 加快光生电子的传输, 例如制备纳米棒及纳米管形貌的 TiO_2 材料, 可为光生电子提供轴向输运路径, 降低光生电子和空穴的复合率^[11]。此外, 在二氧化钛上修饰禁带匹配的窄禁带无机材料如 CdS ^[12]、 CuS ^[13] 等材料, 不仅能拓宽光吸收范围, 还能降低光生电子空穴的复合率。

具有多孔结构的二氧化钛反蛋白石光子晶体(TiO_2 IOPCs)因具有比表面积大、可多级散射光、促进光吸收等优点在光电领域也引人瞩目^[14-15]。目前

已有文献报道, 二氧化钛反蛋白石光子晶体在太阳能电池^[6]、光催化^[16]、光电解水^[17-18]和光电化学分析^[19-20]等方面的应用。常用模板法制备二氧化钛反蛋白石光子晶体。先由胶体微球(SiO_2 和聚苯乙烯小球等)有序自组装而成蛋白石结构光子晶体做模板, 后续将目标材料填充在蛋白石光子晶体间隙, 最后将蛋白石模板去除得反蛋白石光子晶体。常见的反蛋白石光子晶体制备主要有化学气相沉积法、原子层沉积法、电化学沉积法和溶胶-凝胶法。其中溶胶-凝胶填充法因具有纯度高、均匀性好、反应条件易于控制、制备过程简单、不依赖昂贵的仪器等优点成为了最常见的制备方法。但单一的二氧化钛反蛋白石光子晶体材料无法达到更理想的光电性能, 常需要进一步修饰或掺杂提高光电转换率。由于二氧化钛反蛋白石光子晶体骨架脆弱, 对其骨架进行修饰和掺杂往往具有挑战。无定形 TiO_2 因具有光吸收性能好、合成温度低、制备工艺简单等优点, 使其成为晶态 TiO_2 在光电化学领域应用的潜在替代品^[21]。目前有报道硼掺杂富有氧空位的非晶二氧化钛可利用可见光进行光催化^[22]。此外也有研究报道经还原处理的非晶二氧化钛纳米管具有优良的光催化

收稿日期: 2024-07-31。 修订日期: 2024-08-28。

基金项目: 国家自然科学基金(22474049)。

第一作者: 蒋佳洁(1996—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 李风煜(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-07-31. Revised date: 2024-08-28.

First author: JIANG Jiajie (1996—), female, Master candidate.

E-mail: 879947648@qq.com

Correspondent author: LI Fengyu (1978—), male, Ph.D., Professor.

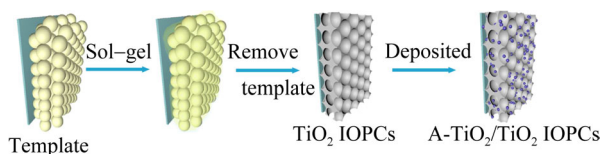
E-mail: lifengyu@jnu.edu.cn

产氢性能并还原二氧化碳^[23]。但鲜有研究报道无定形二氧化钛修饰二氧化钛反蛋白石光子晶体在光电方向的应用。由此, 本工作首先组装光子晶体模板, 再通过溶胶-凝胶法制备二氧化钛反蛋白石光子晶体, 后续低温沉积无定形二氧化钛于二氧化钛反蛋白石光子晶体骨架上得到无定形二氧化钛修饰二氧化钛反蛋白石光子晶体电极(A-TiO₂/TiO₂ IOPCs)。无定形二氧化钛的沉积条件为低温加热且无需搅拌, 不会破坏二氧化钛反蛋白石光子晶体的有序结构, 保留了其比表面积大、可多级散射光的特点。此外, 无定形二氧化钛的修饰进一步增加了电极的光吸收面积, 还降低了光生电子空穴的复合率, 提高了光电转换性能。本方法简便易行、不依赖大型仪器, 且光电性能优良, 有望进一步用于太阳能电池, 光催化及光电化学检测等领域。

1 实验

1.1 A-TiO₂/TiO₂ IOPCs 电极的制备

电极制备原理图如图 1 所示。将清洗干净的氟掺杂氧化锡(FTO)放入实验室自合成单分散聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)[poly(St-MMA-AA)]球形乳胶粒子乳液中^[24], 在 45 °C、湿度为 65% 的恒温恒湿箱中自组装成光子晶体。5.6 mL 钛酸异丙酯(上海麦克林生化科技有限公司, 97%, 质量分数)、45 mL 乙醇(广州化学试剂厂, 分析纯)和 1 mL 乙酰丙酮(上海麦克林生化科技有限公司, 优级纯)混合并搅拌后, 分别滴加 0.85 mL 盐酸(广州化学试剂厂, 分析纯)与 4.6 mL 去离子水混合搅拌 1 h。将组装了蛋白石光子晶体的掺杂氟的 SnO₂ 导电玻璃(FTO)浸入上述溶液, 用旋涂仪旋涂。将电极放入 75 °C 的烘箱中干燥 5 h 后, 放入马弗炉中 450 °C 煅烧 30 min (升温速率为 1 °C/min), 除去蛋白石模板。制备的二氧化钛反蛋白石光子晶体命名为 TiO₂ IOPCs。将制备了二氧化钛反蛋白石的 FTO 导电面朝上, 放入 200 mmol/L TiCl₄(天津大茂化学试剂厂, 分析纯)水溶液中 70 °C 加热 1 h。取出用去离子水和乙醇反复清洗 6 次, 100 °C 加热 1 h 后可得到 A-TiO₂/TiO₂ IOPCs。电极的有效光面积为 2.5 cm²。



IOPCs is inverse opal photonic crystals.

图 1 电极制备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of electrode preparation

1.2 电极的表征

产物的物相组成用北京大学生产的 MSAL XD-2X 型 X 射线衍射仪(XRD)表征: 采用高强度 Cu K α 线($\lambda=0.154056$ nm), 测试电压为 40 kV, 电流 15 mA, 步长 0.02°, 扫描速率 10 (°)/min, 扫描范围 10°到 90°。XRD 制样是直接制备了二氧化钛的 FTO 进行扫描。美国赛默飞世尔科技公司生产的 K-Alpha 型 X 射线电子能谱(XPS)用于分析电极的表面元素组成及元素价态。XPS 制样是直接制备了二氧化钛的 FTO 进行扫描。日本 HITACHI 公司生产的 SU1000 型扫描电子显微镜(SEM)用于观察并拍摄有代表性的显微照片以确定所得样品的粒径、形貌。SEM 制样是将电极固定在样品台上喷金处理。使用北京分析仪器厂生产的 TU-1901 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)确定电极光吸收范围。

1.3 光电化学检测

采用广东 Dynechem 生产的 EC6100 电化学工作站进行光电化学实验。采用三电极体系, 所制备电极为工作电极, 饱和 Ag/AgCl 电极和 Pt 丝分别作为参比电极和对电极。施加电压 0 V, 电解质为 50 mL 0.01 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH=7.4)。在避光条件下进行光电流的检测, LED 为激发光源, 其功率为 1 W, 波长为 390~410 nm。光源与工作电极距离为 3 cm, 记录时间 100 s, 在 40~80 s 进行 390~410 nm 光源照射, 记录光源开关情况下的电流-时间(I-t)曲线。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 2 为所制备电极 XRD 谱。图 2 中曲线 a 为 FTO 的 XRD 谱, 曲线 b、曲线 c、曲线 d 分别为无

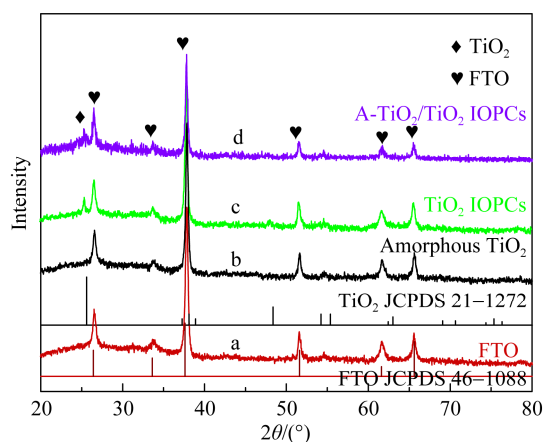


图 2 所制备电极的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the prepared electrodes

定形二氧化钛, TiO_2 IOPCs、A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的 XRD 谱。由图 2 可见, 曲线 a 电极 FTO 均能匹配氧化锡标准卡片 JCPDS 46-1088。而曲线 b, 因二氧化钛为无定形晶体状态, 未出现二氧化钛衍射峰, 仅出现电极材料 FTO 的衍射峰。对比二氧化钛标准卡片(JCPDS 21-1272), 曲线 c 在 25.3° 处出现锐钛矿二氧化钛的最强衍射峰, 由此说明成功制备出锐钛矿晶型二氧化钛反蛋白石光子晶体。曲线 d 为无定形二氧化钛修饰二氧化钛光子晶体, 在 25.3° 处出现锐钛矿二氧化钛的最强衍射峰, 由此可知无定形二氧化钛的沉积未影响二氧化钛光子晶体晶型。

2.2 XPS

利用 XPS 对所制备材料的表面进行元素组成

和价态分析。图 3a 为 TiO_2 IOPCs 及 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 电极材料表面的全谱。由图 3a 可见, 材料中含有 C、O、Ti 3 种元素。C 元素一般源于环境污染物。图 3b 和图 3c 分别为 Ti、O 元素的结合能带扫描谱。图 3b 为 Ti 2p 的高分辨光电子能谱。由图 3b 可见, 钛主要以 Ti^{4+} 形式存在, 其中 458 eV 及 464 eV 处的峰分别来源于 TiO_2 中 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti } 2p_{1/2}$ [25-26]。由图 3c 的 O1s 的高分辨光电子能谱可知氧主要以负二价形式存在, 529.9 eV 和 531.3 eV 的峰分别归属于 Ti—O 键和二氧化钛表面的羟基中的 O 1s [25-26]。根据 XPS 分析结果计算, Ti^{4+} 的含量与 O^{2-} 的含量, 两者的比值接近 1:2。以上结果进一步证明所制备的材料为 TiO_2 。

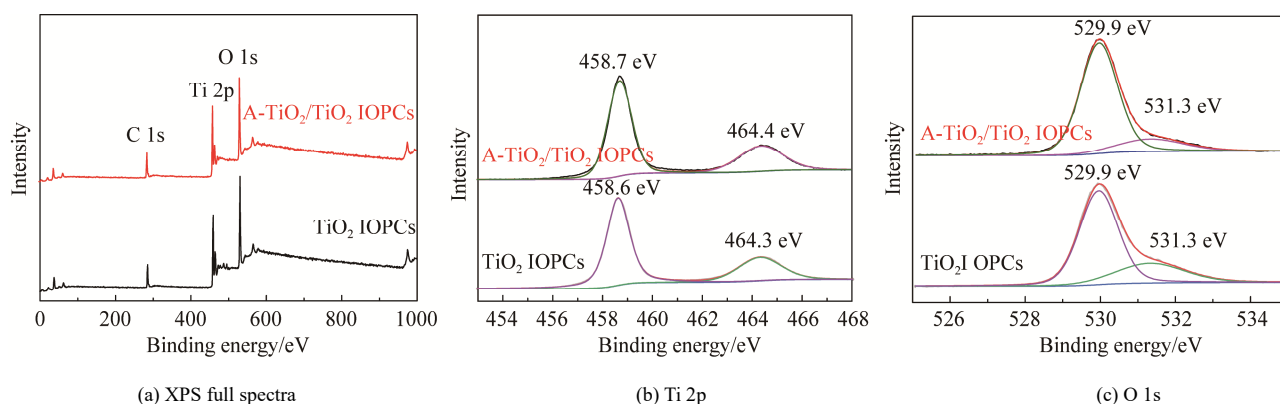


图 3 TiO_2 IOPCs 及 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of TiO_2 IOPCs and A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs

图 4a 为无定形二氧化钛的 XPS 价带谱, 由曲线直线部分外推, 小于 0 eV 部分的水平做延长线, 两者的交点即为价带能级(E_{VB}) [25]。由图 4a 可得无定形二氧化钛的 E_{VB} 为 2.60 eV。图 4c 为无定形二氧化钛所示的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系图, 斜率与横坐标相交的值为无定形二氧化钛的间接禁带宽度, 其中 $h\nu$ 为 $1240/\text{wavelength}$, $(ah\nu)^2$ 为 $(\text{Absorbance} \cdot 1240/\text{wavelength})^2$ [13]。由图 4c 可见, 无定形二氧化钛的间接禁带宽度为 3.30 eV。根据式(1)计算可得无定形二氧化钛导带能级(E_{CB})为 -0.7 eV:

$$E_g = E_{\text{VB}} - E_{\text{CB}} \quad (1)$$

图 4b 为锐钛矿型 TiO_2 IOPCs 的 XPS 价带谱, 同理可得锐钛矿型 TiO_2 IOPCs 的 E_{VB} 为 2.70 eV。由图 4c 得锐钛矿型 TiO_2 IOPCs 的间接禁带宽度为 3.06 eV。根据式(1)计算可得锐钛矿 TiO_2 IOPCs 的 E_{CB} 为 -0.36 eV, 与文献[27]汇报结果相近。图 4d 为 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的能级结构图。

2.3 SEM

图 5a~图 5c 分别为无定形二氧化钛、 TiO_2

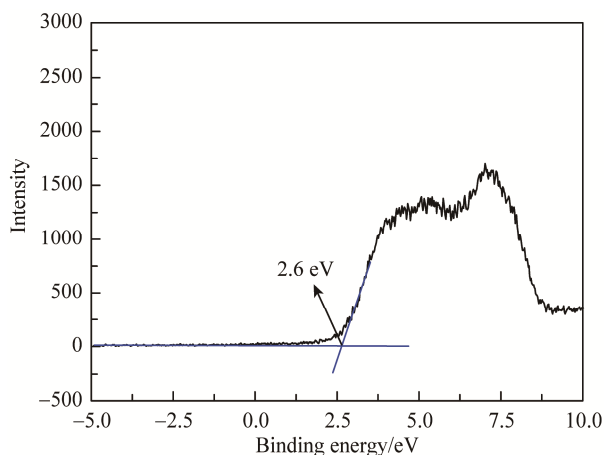
IOPCs 及 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的 SEM 照片, 图 5d 为图 5c 的放大照片。由图 5a 可见, 无定形二氧化钛单独沉积为密集堆积的颗粒层, 比表面积小, 将影响光的吸收, 而由图 5b 可见, 锐钛矿 TiO_2 IOPCs 为规律排布的多孔结构, 增加了比表面积, 将增加光吸收面积。图 5b 右上角为 TiO_2 IOPCs 电极光学照片, 可见其结构色。而由图 5c 可见, TiO_2 IOPCs 骨架上沉积了一层无定形二氧化钛, 保留其多孔结构且进一步增加比表面积, 可更有效地提高光吸收面积。图 5c 右上角为 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 电极光学照片, 可见其结构色。

2.4 光电性能及原理

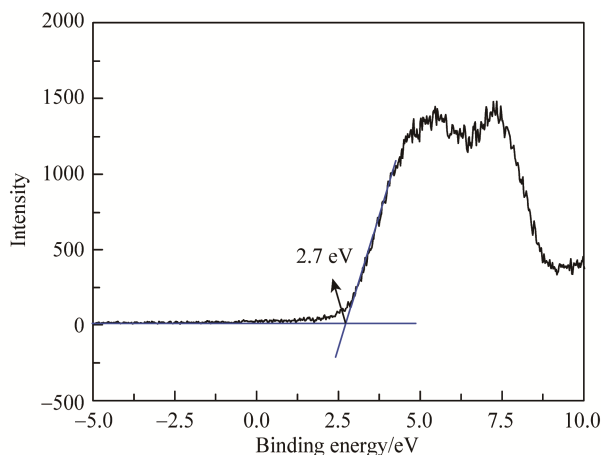
图 6a 为 TiO_2 IOPCs 及 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 在紫外光照射下的光电流。由图 6a 可知, 在未用无定形二氧化钛修饰前 TiO_2 IOPCs 的光电流为 150 nA 左右。而在由无定形二氧化钛修饰后 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的光电流达到了 600 nA 左右, 其光电流增加了 4 倍, 说明沉积无定形二氧化钛于 TiO_2 IOPCs 有光电增强效果。图 6b 为 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的电子

转移机理及光电流增强原理图。390~410 nm 光源照射下, 二氧化钛被激发产生光生电子空穴, 光生电子跃迁到二氧化钛的导带(CB)。由于无定形的二氧化钛的导带(-0.70 eV)负于锐钛矿型二氧化钛反蛋白石的导带为(-0.36 eV), 无定形的二氧化钛的光生电子会转移到锐钛矿型二氧化钛的导带上, 随后电子转移至

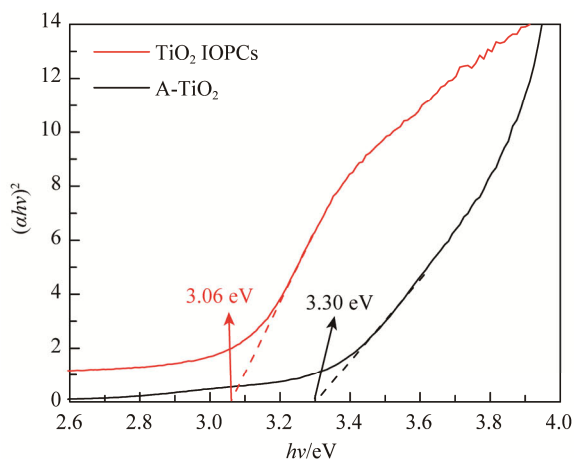
FTO 电极基底产生光电流。锐钛矿型的 TiO_2 的价带(VB)位置为 2.70 eV 正于无定形 TiO_2 的价带位置(2.60 eV), 因此光生空穴会由锐钛矿二氧化钛价带转移至无定形二氧化钛价带, 由此减低光生电子空穴的复合。此外, 由于 A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的多孔结构增加了光吸收面积, 使光电流得到了增加。



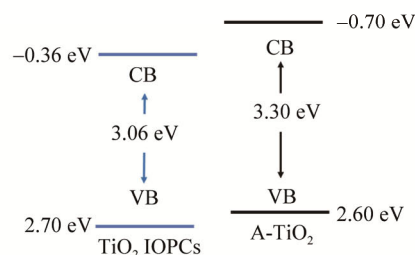
(a) XPS valence band spectra of amorphous TiO_2



(b) XPS valence band spectra of TiO_2 IOPCs



(c) Indirect band gap

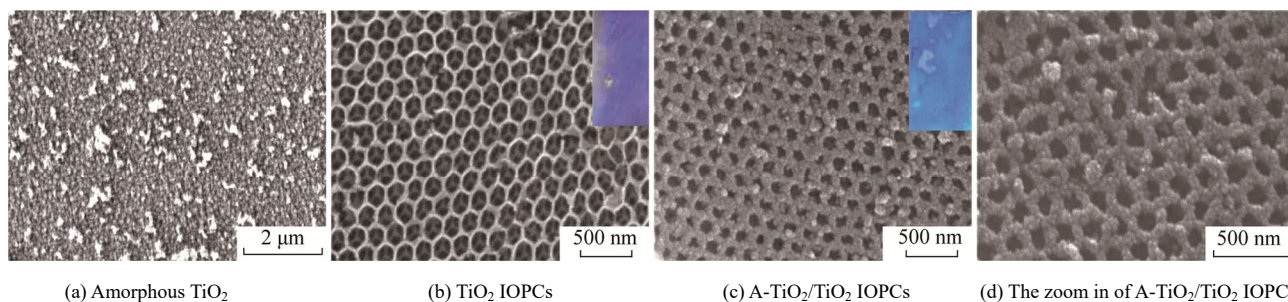


(d) Energy band structure diagram

CB is conduction band; VB is valence band.

图4 无定形二氧化钛和 TiO_2 IOPCs 的 XPS 价带谱和间接禁带宽度, A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的能级结构图

Fig. 4 XPS valence band spectra of amorphous TiO_2 and TiO_2 IOPCs, indirect band gap of amorphous TiO_2 and TiO_2 IOPCs, A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs energy band structure diagram



(a) Amorphous TiO_2

(b) TiO_2 IOPCs

(c) A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs

(d) The zoom in of A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs

图5 无定形二氧化钛、 TiO_2 IOPCs、A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of amorphous TiO_2 , TiO_2 IOPCs and A- $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs

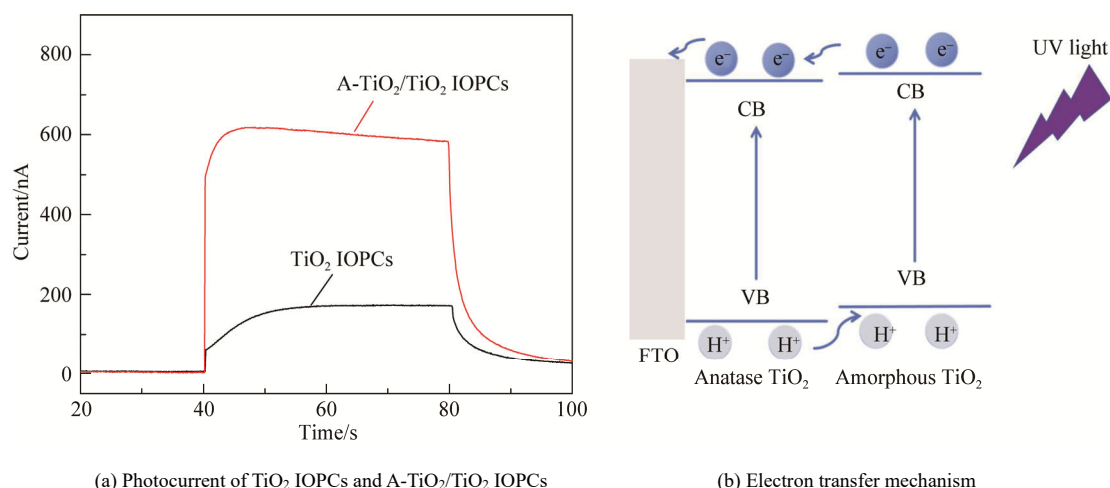


图 6 TiO_2 IOPCs 和 $\text{A-TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 电极在 390~410 nm 光照下的光电流以及 $\text{A-TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs 的电子转移机理

Fig. 6 Photocurrent of TiO_2 IOPCs and $\text{A-TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs electrodes under 390–410 nm light irradiation, electron transfer mechanism of $\text{A-TiO}_2/\text{TiO}_2$ IOPCs

3 结论

通过模板法与凝胶溶胶法制备二氧化钛反蛋白石光子晶体, 后续低温沉积无定形二氧化钛于二氧化钛骨架上制备了无定形二氧化钛复合二氧化钛多孔材料, 其多孔结构增加了光吸收面积, 且无定形二氧化钛的修饰减少了光生电子空穴的复合, 使得光电流值增加了 4 倍。本方法绿色简便, 光电性能优良, 为绿色能源的发展提供一条新思路。

参考文献:

- [1] ZANG Y, LEI J P, JU H X. Principles and applications of photoelectrochemical sensing strategies based on biofunctionalized nanostructures[J]. *Biosens Bioelectron*, 2017, 96: 8–16.
- [2] KONG Y, CAI Z R, CHEN S Z, et al. Small molecule probes as versatile energy acceptors: A breakthrough in photoelectrochemical sensing for sulfur dioxide recording in rat brain[J]. *Biosens Bioelectron*, 2024, 243: 115760.
- [3] LIU T Y, LIU B, YANG L F, et al. RGO/ $\text{Ag}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ ternary heterojunctions with highly enhanced UV-NIR photocatalytic activity and stability[J]. *Appl Catal B Environ*, 2017, 204: 593–601.
- [4] LEI M, WANG N, ZHU L H, et al. Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenyl ethers on CuO/TiO_2 nanocomposites: A mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 182: 414–423.
- [5] LU S C, YAO X, CHENG Y, et al. Recent developments and challenges for volatile organic compounds control by the synergistic of adsorption and photocatalysis[J]. *Appl Catal O Open*, 2024, 193: 206975.
- [6] XU L, AUMAITRE C, KERVELLA Y, et al. Increasing the efficiency of organic dye-sensitized solar cells over 10.3% using locally ordered inverse opal nanostructures in the photoelectrode[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(15): 1706291.
- [7] TUMRAM P V, NAFDEY R, KAUTKAR P R, et al. Solar cell performance enhancement using nanostructures[J]. *Mater Sci Eng B*, 2024, 307: 117504.
- [8] BOPPELLA R, KOCHUVEEDU S T, KIM H, et al. Plasmon-sensitized graphene/ TiO_2 inverse opal nanostructures with enhanced charge collection efficiency for water splitting[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7075–7083.
- [9] SELVARAJ P, ROY A, ULLAH H, et al. Soft-template synthesis of high surface area mesoporous titanium dioxide for dye-sensitized solar cells[J]. *Int J Energy Res*, 2019, 43(1): 523–534.
- [10] CHEN Z Y, FANG L, DONG W, et al. Inverse opal structured Ag/TiO_2 plasmonic photocatalyst prepared by pulsed current deposition and its enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(3): 824–832.
- [11] AKBARI A, ARVAND M, HEMMATI S. A new signal-on photoelectrochemical sensor for glutathione monitoring based on polythiophene/graphitic carbon nitride coated titanium oxide nanotube arrays[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 848: 113271.
- [12] MAHADIK M A, SHINDE P S, CHO M, et al. Fabrication of a ternary $\text{CdS}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction for enhancing photoelectrochemical performance: Effect of cascading electron-hole transfer[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(46): 23597–23606.
- [13] CHANDRA M, BHUNIA K, PRADHAN D. Controlled synthesis of CuS/TiO_2 heterostructured nanocomposites for enhanced photocatalytic hydrogen generation through water splitting[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(8): 4524–4533.
- [14] YU J, LEI J Y, WANG L Z, et al. TiO_2 inverse opal photonic crystals: Synthesis, modification, and applications—A review[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 769: 740–757.
- [15] BAYAT F, AHMADIAN KORDASHT S, AMANI-GHADIM A R, et al. Structural, morphological, and optical analysis of TiO_2 inverse opals prepared under different synthesis conditions[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 299: 127514.
- [16] LOURDU MADANU T, CHAABANE L, MOUCHET S R, et al. Manipulating multi-spectral slow photons in bilayer inverse opal $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ composites for highly enhanced visible light photocatalysis[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 647: 233–245.
- [17] ZHAO H, HU Z Y, LIU J, et al. Blue-edge slow photons promoting visible-light hydrogen production on gradient ternary 3DOM

- TiO₂-Au-CdS photonic crystals[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 266–274.
- [18] ZHANG X, LIU Y, LEE S T, et al. Coupling surface plasmon resonance of gold nanoparticles with slow-photon-effect of TiO₂ photonic crystals for synergistically enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(4): 1409–1419.
- [19] CHEN X, LI J, PAN G C, et al. Ti₃C₂ MXene quantum dots/TiO₂ inverse opal heterojunction electrode platform for superior photoelectrochemical biosensing[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2019, 289: 131–137.
- [20] RIEDEL M, PARAK W J, RUFF A, et al. Light as trigger for biocatalysis: Photonic wiring of flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase to quantum dot-sensitized inverse opal TiO₂ architectures via redox polymers[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(6): 5212–5220.
- [21] HAO L, TANG S Q, YAN J C, et al. Solar-responsive photocatalytic activity of amorphous TiO₂ nanotube-array films[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2019, 89: 161–169.
- [22] JIA H B, SHANG H, HE Y, et al. Engineering the defect distribution via boron doping in amorphous TiO₂ for robust photocatalytic NO removal[J]. *Appl Catal B Environ Energy*, 2024, 356: 124239.
- [23] SANTOS J S, FEREIDOUNI M, MÁRQUEZ V, et al. Photoactivity of amorphous and crystalline TiO₂ nanotube arrays (TNA) films in gas phase CO₂ reduction to methane with simultaneous H₂ production[J]. *Environ Res*, 2024, 244: 117919.
- [24] Wang J X, Wen Y Q, Ge H L, et al. Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength[J]. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207(6): 596–604.
- [25] LIANG Z Q, BAI X J, HAO P, et al. Full solar spectrum photocatalytic oxygen evolution by carbon-coated TiO₂ hierarchical nanotubes[J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 243: 711–720.
- [26] LI S P, LIU C L, CHEN P, et al. *In-situ* stabilizing surface oxygen vacancies of TiO₂ nanowire array photoelectrode by N-doped carbon dots for enhanced photoelectrocatalytic activities under visible light[J]. *J Catal*, 2020, 382: 212–227.
- [27] JIA S F, LI X Y, ZHANG B P, et al. TiO₂/CuS heterostructure nanowire array photoanodes toward water oxidation: The role of CuS[J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 463: 829–837.

Photoelectric Performance of Amorphous Titanium Dioxide Modified Titanium Dioxide Photonic Crystal Electrode

JIANG Jiajie¹, XIE Xinyuan², LI Fengyu²

(1. Center for Industrial Analysis and Testing, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510000, China,

2. College of Chemistry and Material Science, Jinan University, Guangzhou 510000, China)

Extended Abstract

Introduction Titanium dioxide (TiO₂) is used as a photoelectric conversion material due to its non-toxicity, good photothermal stability and low cost. However, TiO₂ has a wide electron bandgap, and its photo-generated electrons and holes are easy to recombine. The photoelectric performance of TiO₂ is often improved via increasing the specific surface area, speeding up the axial transport of electrons. In this paper, titanium dioxide inverse opal photonic crystals (TiO₂ IOPCs) were selected as photoelectric conversion materials due to the advantages of large specific surface area and promoted light absorption. TiO₂ IOPCs were prepared by a template method and a sol–gel method. Also, TiO₂ IOPCs was modified with amorphous titanium dioxide (A-TiO₂).

Methods Self-assembled opal photonic crystals on fluorine-doped tin oxide (FTO) were used as templates. The precursor liquid prepared with isopropyl titanate, ethanol, acetyl acetone, hydrochloric acid and deionized water was filled into the gap of opal photonic crystal. After the sol in the opal crystal gap was dried and gelled, the electrode was calcined at 450 °C to remove the opal photonic crystals template to obtain TiO₂ IOPCs. Afterwards, amorphous titanium dioxide modified titanium dioxide inverse opal photonic crystals (A-TiO₂/TiO₂ IOPCs) were prepared via placing TiO₂ IOPCs electrodes into TiCl₄ aqueous solution at a low temperature without stirring.

The phase composition, elemental composition, energy level structure and morphology of the electrode were analyzed by X-ray diffraction (XRD), X-ray electron spectroscopy (XPS), ultraviolet visible spectrophotometry (UV–VIS) and scanning electron microscopy (SEM). A three-electrode system was used to detect the photocurrent in the dark, and the LED with 390–410 nm was used as an excitation light source. The current–time (*I–T*) curve was recorded when the light source was switched.

Results and Discussion The XRD patterns show that amorphous titanium dioxide modified anatase titanium dioxide electrode can be obtained. Based on the XPS analysis, the prepared material is TiO₂. The valence band value of the electrode is determined by the XPS valence band spectra. The indirect band gap of the electrode material is determined according to the UV–VIS analysis. The conduction band value of the electrode can be obtained by calculation. The SEM images indicate that A layer of amorphous titanium dioxide is deposited on the orderly arranged porous skeleton of TiO₂ IOPCs, which retains a porous structure and further increases the specific surface area. In the photocurrent test, TiO₂ IOPCs photocurrent reaches 100 nA, and the photocurrent of A-TiO₂/TiO₂ IOPCs reaches 600 nA, indicating that its photocurrent is increased by 6 times. The conduction band value of A-TiO₂ is more negative than that of anatase TiO₂ IOPCs. The photogenerated electrons of A-TiO₂ can be transferred to the conduction band of anatase TiO₂ IOPCs. The valence band value of anatase TiO₂ IOPCs is more positive than that of A-TiO₂, and the photogenerated holes can be transferred from the anatase TiO₂ IOPCs valence band to A-TiO₂ valence band, thereby reducing the recombination of photogenerated electrons

and holes. In addition, the light absorption area increases due to the porous structure of A-TiO₂/TiO₂ IOPCs, thus increasing the photocurrent.

Conclusions TiO₂ IOPCs were prepared by a template method and a sol-gel method, and then amorphous TiO₂ was deposited on TiO₂ IOPCs skeleton at a low temperature to prepare an amorphous titanium dioxide modified titanium dioxide inverse opal photonic crystal electrode. The porous structure of the electrode increased the light absorption area, and the modification of amorphous titanium dioxide reduced the recombination of photogenerated electrons and holes, and the photocurrent of the electrode was increased by 4 times. The results indicated that this method could be simple and feasible, which could obtain the superior photoelectric performance of the electrode, thus providing an effective approach for the development of green energy.

Keywords photonic crystals; titanium dioxide; amorphous; photoelectric performance; inverse opal