

文章编号: 1672-691X(2009)02-0038-03

烧结氧化铁在不同酸度溶液中的光电化学研究

李宝善¹, 贺廷莲¹, 孙文凤¹, 苏连永²

(1. 青海师范大学 化学系, 青海 西宁 810008; 2. 厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用了烧结的方法制备了氧化铁电极, 并讨论了在不同的酸度中电极的光电化学行为. 得到了不同酸度中的光电流谱图, 并结合 XPS 分析研究, 发现电极表面是不均匀的, 存在着两种类型的晶粒.

关键词: 氧化铁; 电极; 酸度; 光电化学

中图分类号: O646.22 **文献标识码:** A

氧化铁电极由于材料来源广泛, 易于制备, 稳定性好等优点, 使它在太阳能的光电化学转换中引入注目^[1-3]. 有关氧化铁电极半导体性能和光电化学现象的研究报导很多, 众多科学工作者试图用改善电极的半导体性能来提高光电转换效率, 但效果不甚理想.

Somorjar 等人报导了烧结法制备的掺镁氧化铁电极在氢氧化钠溶液中外加极化电势由负向正变化时, 光电流响应有从负光电流转化为正光电流的现象^[4-6], 可出现这种现象的机理尚不清楚. 文献只研究了在氧化钠溶液中的光电化学行为. 蔡生民等报导了用热形成法制备的掺镁氧化铁电极在硼酸硼砂缓冲溶液中测得的光电压响应在同一电势下具有 N、P 两种类型半导体电极响应特征共存的现象^[7], 由于这种电极制备方法的局限性, 制备的电极性能不一, 易损坏, 光电转换效率低, 无法深入研究. 为此, 我们试图采用烧结方法制备氧化铁电极, 并对其在不同酸度溶液中光化学特性进行了研究. 找出了烧结氧化铁电极的光电转换效率低的原因.

1 实验部分

1.1 主要仪器与药品

Salartoron 频率响应分析仪, 150W 氙灯, 铜丝, HP1090A 微机, 绘图仪, 高温电阻炉, 氧化汞 (Hg/HgO) 电极, 辅助电极(铂黑), 参比电极(饱和甘汞电极), 研究电极(氧化铁电极).

1.2 主要药品

硅橡胶 (GEG-421), 硫酸钠(分析纯), 盐酸(分析纯), 硼砂(分析纯), 氢氧化钠(分析纯), 硫

酸(分析纯), 二次蒸馏水.

1.3 实验条件

烧结氧化铁电极的制备: 氧结氧化铁电极以 $8T/cm^2$ 的压力分别将掺镁原子比 ($Mg/Mg+Fe$) 为 6% 的氧化铁粉末 (氧化镁和氧化铁均为光谱纯试剂) 压成直径为 1.2cm, 厚为 0.5mm 的薄片, 在高温电阻炉内 (1500℃左右), 恒温 10h, 取出于水中急冷至室温, 电极引线采用铜丝, 用银导电胶把它胶在片子的一面. 然后再用硅胶 (GEG-421) 把电极固定, 封闭在玻璃电极托上, 仅露出所需之电极表面 (大约 $0.5cm^2$). 实验所用的电极为三电极体系: 研究电极 (氧化铁电极); 参比电极 (饱和甘汞电极 (SCE) 及汞/氧化汞 (Hg/HgO) 电极); 辅助电极 (铂黑电极); 文中的电势均换算成相对于可逆氢电极 (RHE) 的电极电势.

实验用的电解液为: pH = 8.40 的缓冲溶液 ($H_3BO_3 - B(OH)_4^-$); $1.0mol \cdot L^{-1}$ 氢氧化钠溶液, $1.0mol \cdot L^{-1}$ 硫酸, 用二次蒸馏水配制. 用 150W 氙灯作为光源, 首先用 2cm 厚的水槽滤掉红外光, 其次经过斩光器 (5.6Hz), 然后经石英玻璃和溶液, 间歇照射到所研究电极的表面上. 由于光响应极其微弱信号波形淹没于噪声中. 为此, 我们采用自制的低道滤波器 (LF 截止频率为 7.5Hz) 来减少 50Hz 的市电干扰. 另外再加一自制的前置放大器 (AmP 放大倍数为 2100 倍) 将低道滤波器输出的信号加以放大, 以减少量化误差. 然后经一限幅保护装置, 防止突发使脉冲损坏仪器, 用信号平均仪将信号累加平均 100 次后, 信噪比明显增强, 首次测得了掺镁氧化铁电极的光电流响应波形. 为确保实验结果的可靠性, 反复用挡

收稿日期: 2008-11-19.

作者简介: 李宝善 (1954), 男, 青海西宁人, 青海师范大学教授, 主要从事电化学研究.

光及照光二者累加平均后的结果进行核对. 测量在室温下进行.

2 结果与分析

2.1 烧结氧化铁电极在不同酸度溶液中的光电

在多色光照射下研究电极, 于三种不同酸度溶液的光电流谱是以光电流响应波形的峰值对外加极化电势作图得到光电流谱图, 如图 1、图 2、图 3 所示.

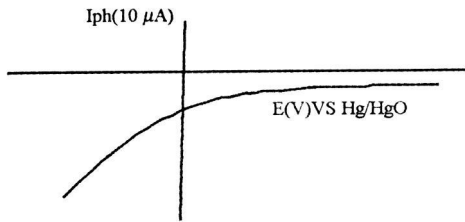


图 1 烧结氧化铁电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中的光电流谱图

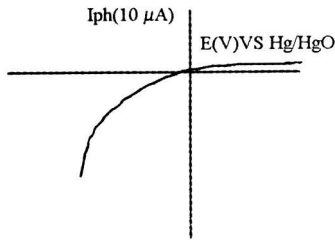


图 2 烧结氧化铁电极在 $\text{pH}=8.40$ 溶液中的光电流谱图

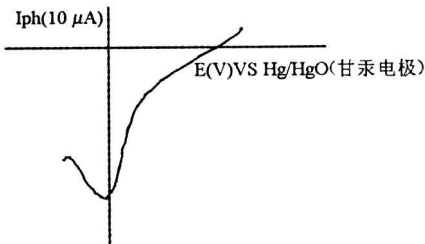


图 3 烧结氧化铁电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的光电流谱图

从图 1、图 2、图 3 可知: 掺镁氧化铁电极在三种不同浓度掺液中外加极化电势由负向正变化, 光电流都有从负光电流 (P 型半导体的响应特征) 经过中间状态零转化为正光电流 (N 型半导体响应特征) 的现象, 这种现象与文献 [2] 报导的烧结法制备掺镁氧化铁电极在氢氧化钠溶液中光电流随外加极化电势的变化趋势相类似.

2.2 溶液 pH 对烧结氧化铁电极的光电流谱

从 1、图 2、图 3 可知: 随着溶液 pH 值的增加, 转型电势向高级化电势方向移动, 但其光电流密度无明显变化, 这就说明改变 pH 值对光电转换效率无多大改善. 转型电势的差异主要是电极

表面吸附不同的氢离子所致.

2.3 烧结氧化铁电极表面的分析

对上述掺镁氧化铁电极表面进行 XPS 分析. 发现电极表面是不均匀的, 存在着两种类型 (P 和 N) 的晶粒. 其中一种晶粒含镁量为 26%, 接近于 MgFe_2O_4 中镁的含量. 而另一种晶粒含镁未能检测出来 (XPS 检测灵敏度为 1%). 文献 [4] 报导了 MgFe_2O_4 为 N 型半导体. 我们认为富镁晶粒为 MgFe_2O_4 , 是 N 型半导体, 而贫镁晶粒为微量镁掺入 Fe_2O_3 所形成的固溶体, 为 P 型半导体. 这就是说: 同一电极上存在着 N、P 两种类型半导体. 实验中的光电流响应应为 N、P 两种半导体响应的总效果. 由于电极表面不均匀, 结果造成电子一空穴严重复合. 这可能是前人制备这种电极的光电转换效率低的主要原因.

总之, 目前关于多晶体、非晶态氧化铁电极上能带理论模型能否适用存在着不同看法. 但我们的实验结果支持能带模型.

电极电势相差很小, 但光电响应截然不同. 这种现象在化学电子学或敏感元件中具有较好的应用价值. XPS 分析初步说明电极表面是不均匀的, 存在着两种晶粒, 它们分别呈现 N、P 两种响应. 这与文献 [8] 相一致.

本文只对掺镁氧化铁电极的光电化学方法作了初步考察, 还待进一步研究.

参考文献:

- [1] HACKEMAN N. Introduction to solid state physics [J]. Electrochem Soc, 1999(124): 833.
- [2] SIEBER K D, SOMORJAI G A. A study of ferric oxide electrode [J]. Electrochem Soc, 1987(126): 786.
- [3] BLASSE G. Study on photoelectrochemistry of ferric oxide electrode [J]. Electrochem Soc, 1991(136): 876.
- [4] 蔡生民, 许瑞兰. 氧化铁电极的研究 [J]. 物理化学学报, 1987(3): 90-97.
- [5] KORDESCH K. A study of ferric oxide electrode [J]. Electrochem Soc, 2000(26): 368.
- [6] STURROCK V J. A study of photoelectrochemistry [J]. Electrochem Soc, 1992. 102(5): 426.
- [7] 李宝善, 贺廷莲, 苏连永, 等. 烧结氧化铁电极的阻抗谱研究 [J]. 青海师范大学学报, 2005(4): 81-82.
- [8] PARK Y W. A study of photoelectrochemistry [J]. Electrochem Soc, 1997(21): 721.

(下转第 71 页)

计需求.

帧长对介质利用率的影响是:利用率随帧长的增加而增大,传输的长帧越多,信道的利用率就越高.这与文献 8 的结论一致.

5 结束语

本文建立的模型是假设每一个工作站仅有一个帧在排队等候,这不符合局域网的实际运行,但无论如何任一工作站的所有帧都是通过排队依次完成的,因此可以近似地认为,每个工作站至多仅有一个帧在等候.另外,以太网 CSMA/CD 协议采用的是 1 持续二进制指数退避算法,排队等待的帧数还与随机等待时间有关,由于建立模型困难,本文并未考虑这一点.

参考文献:

[1] 刘宏立,童调生.基于 CSMA/CD 协议的以太网性能

仿真技术研究[J].湖南大学学报:自然科学版,2002,29(2):63-67.

[2] 鲁士文.计算机网络——习题与解析[M].北京:清华大学出版社,2001:121-127.

[3] 张兴周,王孝明.非均匀 CSMA/CD 光纤总线 LAN 的性能分析[J].电子学报,1999,27(3):22-24.

[4] 沈伟,冯瑞.自相似通信量下的 CSMA/CD 性能分析[J].计算机工程,2003,29(14):30-31.

[5] 高晓娟,容晓峰.基于自相似通信量的 p-坚持 CSMA/CD 协议仿真[J].计算机工程与应用,2006(25):141-144.

[6] [美] Cisco System 公司.思科网络技术学院教程(第一、二学期)(第 3 版)[M].北京:人民邮电出版社,2004:158-163.

[7] 毛秀伟,吴铁军.自适应 p-持续 CSMA/CD 介质访问控制策略[J].通信学报,2003,24(8):161-163.

[8] 薛庆水,刘培玉,王新华,等.CSMA/CD 的建模和性能分析[J].计算机工程与应用,2001(16):82-83.

Performance analysis for Ethernet CSMA/CD Protocol

H U Jian-jun

(School of Mathematics and Information, Gansu Lianhe University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Many methods of Ethernet CSMA/CD performance analysis is not enough to accurately describe system performance itself at present. This paper using lining theory but independent of lining model and from the working state of channel, establishes the mathematical model of the relation of the channel utilization ratio of Ethernet CSMA/CD with the site and frame. It also analyses the performance of Ethernet CSMA/CD Protocol through simulation, which shows that the established model is efficiency.

Key words: CSMA/CD; frame; Ethernet; p-persistent; efficiency of channel

(上接第 39 页)

A Study of Photoelectricity Chemistry in Different Acidity Solution of Agglutination Ferric Oxide

LI Bao-shan¹, HE Ting-lian¹, SU Lian-yong²

(1. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China;

2. Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, the photoelectricity chemistry of sinter ferric oxide electrode in different acidity solution were studied and the photocurrent spectrorams in different acidity were gained. It comes to the conclusion that two type of crystal were found in the electrode surface that is not even by XPS analysis.

Key words: ferric oxide; electrode; acidity; photoelectricity chemistry