

11 LiF, Zhang L, Metzger R M. Chem. Mater., 1998, 10:2473  
 12 Furncaux R C. Metal Finish, 1983,61:35  
 13 Yang S, Zhu H, Yu D, Jin Z, Tang S, Du Y.J.Magn.Magn. Mater.,2000,222:97  
 14 Peng Y, Qin D, Zhou R, Li H. Materials Science and Engineering,2000,77:246  
 15 S. Yang, H. Zhu, D.Yu,Z.Jin, S.Du Y. J. Magn.

Mater., 2000,222:97  
 16 K. Ounadjila, R. Ferre, L. Louail, J.M. George, J.L. Mayrice, L.Piroux,S.Dubis, J.Appl.Phys.81(1997)5455.  
 17 M. Shiraki, Y. Wakui, T. Tokushima, N.Tsuya, IEEE Trans. Mag.21(1985)1465.

## 多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜光电极的制备及光电化学特性研究

(1. 天津大学化工学院 天津 30072) (2. 天津理工学院光电系 天津 300191)

姚素薇<sup>1</sup> 赵转清<sup>1</sup> 张卫国<sup>1</sup> 周亦龙<sup>1</sup> 龚正烈<sup>2</sup>

### 引言

近年来, 随着全球环境污染的进一步加剧, 人们对清洁、无毒、可重复使用的能源—氢气的制备、储存及应用的研究日益重视。其中, 利用太阳能光解水或光助电解水为最理想的制氢途径。1972年<sup>[1]</sup>, Fujishima 和 Honda 发现光照下 TiO<sub>2</sub> 光电极可分解

沉积法<sup>[4]</sup>、化学气相沉积法<sup>[5]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[6]</sup>等。溶胶-凝胶浸法因易于获得纳米多孔膜, 且设备简单、操作方便, 可实现大面积工业化生产而被广泛应用。但采用溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 膜时, 多用玻璃或沉积有 Mo 或 Pt 的导电玻璃作基底<sup>[7-8]</sup>, 用于光催化、太阳能电池的电极。本文通过溶胶-凝胶法, 直接在

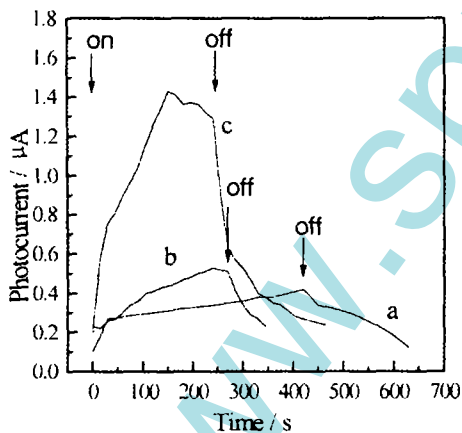


Fig.1  $I_{ph}$ -time curves of TiO<sub>2</sub> photoelectrode (Sintering temperature a. 450°C; b.650°C; c.650°C)

水制氢气。此后, TiO<sub>2</sub> 成为进行光化学转换及光催化降解有机物的重要的半导体材料。近年来, 纳米半导体材料的研究日新月异, 在光催化、光电转换、光化学转换方面表现出诱人的应用前景。通常制备 TiO<sub>2</sub> 的工艺有离子溅射法<sup>[2]</sup>、热氧化法<sup>[3]</sup>、电化学

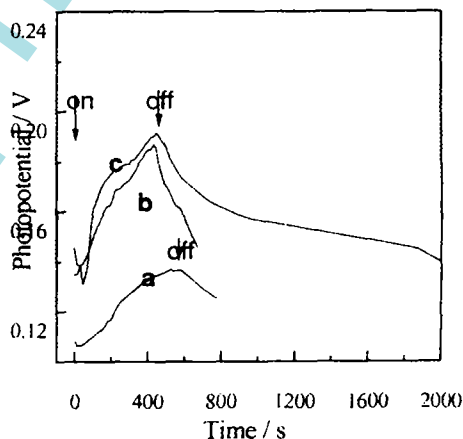


Fig.2  $V_{ph}$ -time curves of TiO<sub>2</sub> photoelectrode (Sintering temperature a. 450°C; b.550°C; c.650°C)

导电的金属镍基上制备多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜, 研究烧结温度、膜的厚度对电极的光电压、光电流的影响, 比较不同工艺条件下电极的光电响应, 确定制备多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜镍电极的工艺参数, 为制备光电化学(PEC)太阳能电池的电极材料提供一种新的途径。

1 实验

1.1 多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜修饰的镍电极和制备

实验以钛酸丁酯 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (CP 纯) 为原料, 按 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>:EtOH:H<sub>2</sub>O:乙酰丙酮 = 1:100:3:24(mol 比)比例, 准确量取钛酸丁酯加入乙酰丙酮中, 加入乙醇和水, 再加入 PEG(分子量

电极作为参比电极, 电解质为 1mol/LNaOH 溶液。光源为 500W 碘钨灯, 受光面积为 2cm<sup>2</sup>。

1.3 多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜修饰的镍电极表面形貌的测试

用 CSPM-930 多功能扫描探针显微镜(STM)观察电极表面形貌。

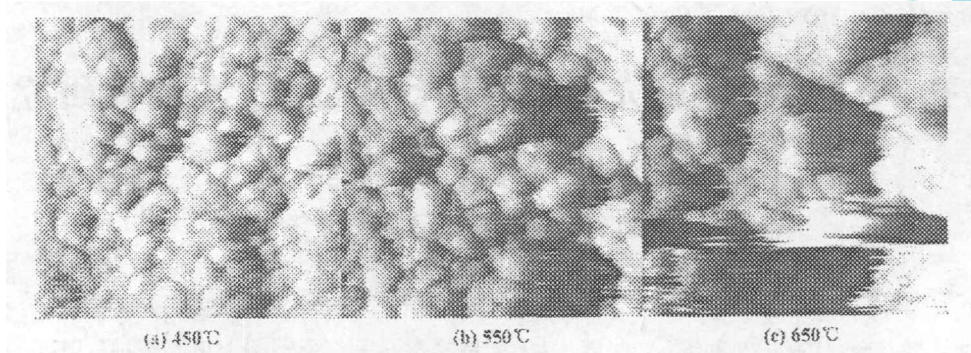


Fig.3 STM micrograph of nanostructured TiO<sub>2</sub> film at different sintering temperature (520nm × 520nm) (sintering time: 1h)

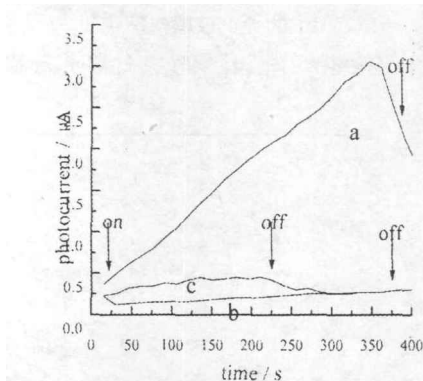


Fig.4 I<sub>ph</sub>~time curves of TiO<sub>2</sub> photoelectrode (Thickness:a.5 layers;b.10 layers;c.15 layers)

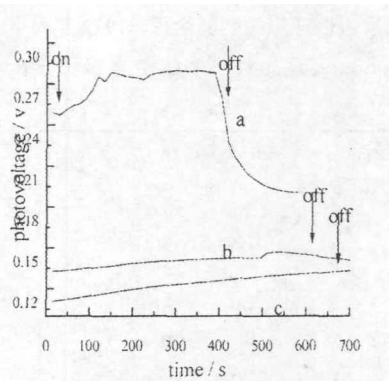


Fig.5 V<sub>ph</sub>~time curves of TiO<sub>2</sub> photoelectrode (Thickness:a.5 layers;b.10 layers;c.15 layers)

1000)0.6g/100ml 不断搅拌透明稳定的 TiO<sub>2</sub> 溶胶液。金属镍片经除油、水洗后拉膜、拉膜机(BQD1-005 步进电机驱动电源控制)的提拉速度为 5-6cm/min, 湿膜在 250W 红外线灯照射下 70℃干燥 10~15min, 再进行下一次拉膜。将拉膜的电极放入程序控温炉中进行烧结, 保温 1h 后, 自然冷却至室温, 即制得不同厚度的 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜修饰的镍电极。

1.2 多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜修饰的镍电极光电性能测试

用 DT930F<sup>+</sup>数字电压表测 PEC 太阳能电池的短路光电流、开路光电压随时间的变化。以饱和甘汞

2 结果与讨论

将相同厚度的多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜, 分别在 450℃、550℃、650℃下烧结 1h, 测试电极在室温、1mol/LNaOH 溶液中的光电流-时间、光电压-时间曲线, 结果如图 1(a、b、c)如图 2(a、b、c)所示。

由图可知, 随着温度增加, 多孔 TiO<sub>2</sub> 纳米薄膜修饰的镍电极的光电流、光电压响应增大。650℃烧结 1h 制备的电极光电响应最强。文献<sup>[9]</sup>报道, 光催化活性与 TiO<sub>2</sub> 结晶形态有关。锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的光催化

活性比金红石型  $\text{TiO}_2$  高<sup>[10]</sup>。含 30% 金红石和 70% 锐钛型  $\text{TiO}_2$  较钝锐钛型  $\text{TiO}_2$  的光催化活性高。这种晶型变化可通过控制不同热处理温度和时间来实现<sup>[11, 12]</sup>。图 3 中 a、b、c 分别为 450℃、550℃、650℃ 烧结 1h 制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜修饰的镍电极的 STM 表面形貌图, 由图可知, 不同烧结温度下的  $\text{TiO}_2$  膜的颗粒尺寸相差并不大, 均为 20-80nm, 随着温度升高,  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜表面孔的数量增多, 孔径增大。650℃ 烧结的  $\text{TiO}_2$  薄膜为多孔状, 孔的大小约 100~300nm。与 450℃、550℃ 烧结温度下制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜相比, 650℃ 烧结 1h 的多孔  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜的孔隙率最高, 比表面积最大, 因此, 其短路光电流、开路光电压响应也最大。

由于半导体膜厚对光生电子的扩散产生影响<sup>[13]</sup>。因此研究了同一温度下(550℃)拉膜 5 层、10 层、15 层的多孔  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜修饰的镍电极的光电流-时间、光电压曲线。如图 4(a、b、c)和图 5(a、b、c)所示。由图可以看出, 膜厚增加, 短路光电流、开路光电压响应增大, 即拉膜 15 层时的光电流、光电

压响应最大。多孔纳米薄膜半导体电极具有着大的内部表面积, 是由多孔结构中微粒的内部连接而成的。如前所述, 拉膜 5 层、10 层、15 层的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜透光率值接近, 但随着膜厚增加, 电极的光电流、光电压响应明显增大。

这可能是因为多孔纳米膜中  $\text{TiO}_2$  颗粒数随着厚度的增加而增多, 与电解液的实际面积接触面积增大, 因而引起短路光电流、开路光电压响应增大。

### 3 结论

(1) 溶胶-凝胶浸渍法可用于制备 PEC 太阳能电池的半导体电极-多孔  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜修饰的镍电极。电极的光电流、光电压响应随烧结温度增加而增加, 650℃ 下烧结 1h 制备的多孔  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜修饰的镍电极的短路光电流、开路光电压响应最大。

(2) 多孔  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜的光电流、光电压响应随膜厚增加而增大。这是因为膜厚增加,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒增多, 电极与电解液的实际接触面积增大, 有利于光电转换。

### 参考文献略

## 电沉积 Ni-W 纳米梯度镀层及其热应变特性的研究

(天津大学化工学院, 300072)

王宏智 姚素薇

**摘要** 首次采用控温法制备 Ni-W 纳米结构梯度镀层。SEM 能谱测试及 X-射线衍射测试表明, 沿镀层生长方向, 钨含量逐渐增加, 晶粒尺寸由 10.89nm 递减到 1.54nm, 晶格畸变度逐渐增大, 镀层由纳米晶逐步过渡到非晶结构。结构呈连续梯度分布。热应变特性研究表明, 沿镀层厚度方向, 热应变变化平缓, 有效地缓解了界面处材料热失配, 从而缓和材料的热应力。

**关键词** 电沉积, Ni-W 合金, 纳米梯度

功能梯度材料 (Functionally Gradient Material, 简称 FGM) 是一种设计思想与均质材料截然不同的新型材料。其特点是构成材料的组成、结构沿厚度方向连续变化, 材料特性也随之连续改变, 因而在核能、光学、电子、生物医学乃至日常生活领域具有广泛的应用<sup>[1, 2]</sup>。目前 FGM 制备方法主要有相分布技术 (PVD 和 CVD)、粒子排列、等离子喷镀和自蔓延高温合成 (SHS) 技术等<sup>[3]</sup>。这些方法存在高

温、高真空及设备昂贵等问题, 如何对这些方法进行改进及开发新的制备方法, 对于制备大规模的 FGM 是至关重要的<sup>[4]</sup>。

电沉积 Ni-W 非晶态合金具有优良特性, 如硬度高, 机械性能好, 和高耐蚀性能等<sup>[5, 6]</sup>。因此, 本文通过改变电沉积条件使 Ni-W 合金结构呈梯度分布, 如合金的晶粒尺寸逐渐减小; 钨含量逐渐增多, 组成和结构均呈梯度变化。镀层兼具纳米材料与梯度