

多孔 TiO₂ 纳米薄膜的制备及 PEG 对其表面形貌的影响*

赵转清 姚素薇 张卫国 龚正烈

(天津大学化工学院, 天津 300072) (天津理工学院光电系, 天津 300191)

摘要 用溶胶-凝胶法制备了多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍基电极。用 STM 观察了 TiO₂ 纳米薄膜的表面形貌。由 STM 知, 随烧结温度升高和 PEG(聚乙二醇)含量增加, TiO₂ 纳米薄膜表面孔穴的数量增加, 孔径增大。

关键词 TiO₂ 多孔 纳米薄膜 STM PEG

Preparation of Porous Nanosized TiO₂ Film and the Effect of PEG on the Morphology of It

ZHAO Zhuanqing YAO Suwei ZHANG Weiguo

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

GONG Zhenglie

(Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191)

Abstract Porous nanosized TiO₂ films are prepared on nickel by sol-gel process, the STM morphology of the nanosized TiO₂ films are given. Through STM, we know that the pore quantity and diameter of nanosized TiO₂ film increase with the increment of sintering temperature and the content of PEG.

Key words TiO₂, porous, nanosized film, STM, PEG

由于半导体纳米粒子存在着显著的量子尺寸效应, 因此其光物理和光化学迅速成为最活跃的研究领域之一。Veda 较早从利用太阳能的观点出发, 对纳米半导体所进行的微多相光电催化反应进行了研究^[1,2]。其中一些反应集中于光解水。在光电转换方面, 由于纳米半导体构成的多孔大比表面光电化学(PEC)电池具有优异的光电转换性能而倍受瞩目。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、利用等的研究日益重视。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^[3], Fujishima 和 Honda 发现了光照下 TiO₂ 光电极可分解水制氢气。此后, TiO₂ 成为太阳能储存与利用、光化学转换及光催化降解有机物等方面的一种重要的半导体材料。通常制备 TiO₂ 的工艺有离子溅射法^[4]、热氧化法^[5]、电化学沉积法^[6]、化学气相沉积法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、丝网漏印^[9]等。溶胶-凝胶浸渍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。本文用溶胶-凝胶法, 直接在导电的金属镍基上制备多孔 TiO₂ 纳米薄膜, 研究烧结温度、聚乙二醇(PEG)的含量对 TiO₂ 纳米薄膜表面形貌的影响。确定多孔 TiO₂ 纳米薄膜镍电极的制备参数, 如烧结温度、PEG 的含量, 以制备制备多孔 TiO₂ 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 实验部分

1.1 多孔 TiO₂ 纳米薄膜的制备

* 国家自然科学基金资助项目 (编号: 69878021)

姚素薇: 女, 博导, 教授, 天津大学化工学院应用化学系 Tel: (022)27401794(O) 27402018(H) E-mail: swyao@eyou.com

本实验以钛酸丁酯 Ti(OC₄H₉)₄ (CP 纯) 为原料, 按 Ti(OC₄H₉)₄: EtOH: H₂O: 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 1000), 不断搅拌得透明稳定的 TiO₂ 溶胶液。金属镍片在拉膜前经除油、水洗。拉膜机(BQD1-005 II 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°C 干燥 10~15min, 再进行下一次拉膜。在程序控温炉中控温, 保温 1h。自然冷却至室温, 即制得厚度不同的 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极。

1.2 多孔 TiO₂ 纳米薄膜表面形貌的测试

用 CSPM-930 多功能扫描探针显微镜(STM) 观察电极表面形貌。

2 结果与讨论

图 1 中 a、b、c 分别为 450°C、550°C、650°C 下(含 PEG 0.6 g/100ml)烧结 1h 制得的多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的 STM 图。由图可知, 不同烧结温度下的 TiO₂ 膜的颗粒尺寸相差不大, 均为 50~80nm。450°C 烧结的 TiO₂ 薄膜几乎不产生孔穴, 随着温度升高, TiO₂ 纳米薄膜表面孔的数量增多, 孔径增大。650°C 烧结的 TiO₂ 薄膜为多孔状, 孔的大小约 100~300nm。与 450°C、550°C 下制备的 TiO₂ 薄膜相比, 650°C 烧结 1h 制备的多孔 TiO₂ 纳米薄膜的孔隙率最高, 比表面积最大。

图 2 中 a、b、c、d 分别为 TiO₂ 溶胶中 PEG 含量为 0 g/100ml、0.6 g/100ml、2 g/100ml、4 g/100ml 时, 拉膜 15 层所

制得的多孔 TiO₂ 纳米薄膜的 STM 图。从图可以看出,随 PEG 含量增加,TiO₂ 薄膜表面产生孔穴,且孔径大小和孔的数量与 PEG 的含量有关。由不含 PEG 的溶胶制备的薄膜几乎不产生孔穴;PEG 含量为 0.6 g/100ml 时制备的 TiO₂ 薄膜

产生孔径为 100~200nm 的孔;随着 PEG 含量的继续增加,所制备的纳米 TiO₂ 薄膜孔径不断增大,最大可达到 400nm。可见,增加 PEG 含量,TiO₂ 纳米薄膜产生孔穴且孔穴的大小、密度也随着 PEG 含量的增加而增大。

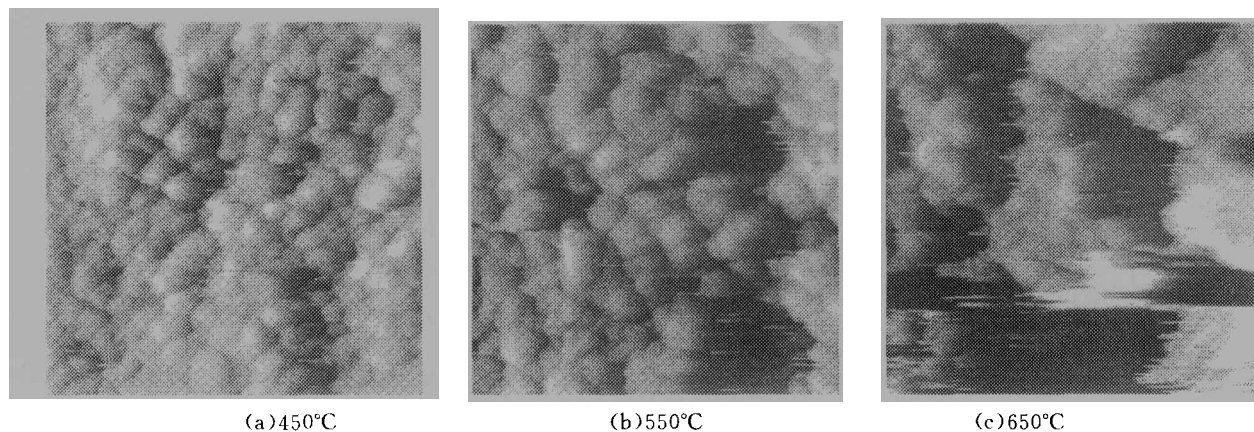


图 1 不同烧结温度下 TiO₂ 纳米薄膜的 STM 相片(520nm×520nm)(烧结时间:1h)

Fig. 1 STM micrograph of nanosized TiO₂ film at different sintering temperature(520nm×520nm)(sintering time: 1h)

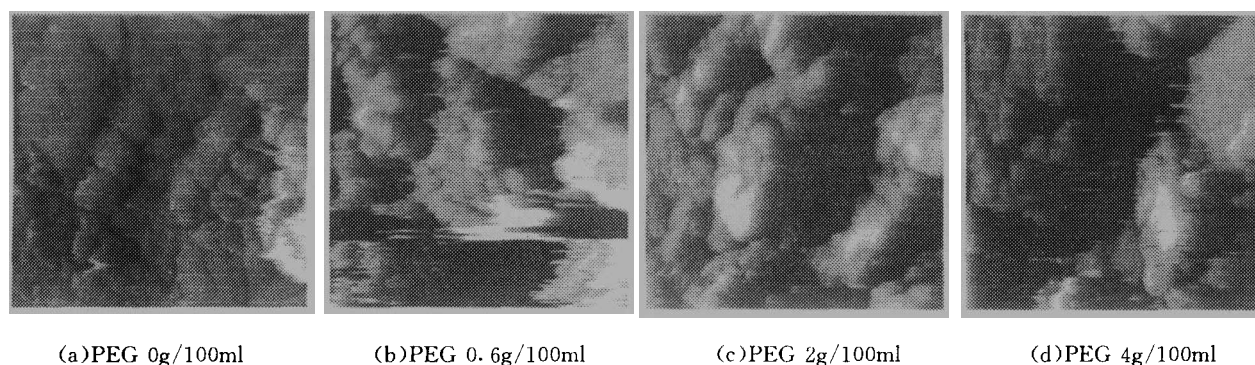


图 2 不同 PEG 含量多孔 TiO₂ 纳米薄膜的 STM 照片(520nm×520nm)

Fig. 2 STM of porous nanosized TiO₂ film at different content PEG(520nm×520nm)

由图 1 和图 2 可知,TiO₂ 纳米薄膜表面孔穴的生成与烧结温度和聚乙二醇(PEG)的含量有关。当烧结温度为 450°C 时,PEG 不分解或部分分解,因而生成的孔穴少且孔径小。当烧结温度为 650°C 时,PEG 的热分解完全,表现为 TiO₂ 纳米薄膜表面形成的孔穴数量增多、孔径增大;图 2 中,不含 PEG 时,表面不产生孔穴。随 PEG 含量的增加,孔穴数量增多,孔径增大,这表明 TiO₂ 纳米薄膜表面的孔穴是由聚乙二醇(PEG)的热分解而产生的,且孔穴的数量和孔径大小与 PEG 的含量有关。

3 结论

用溶胶-凝胶法制备了多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍基电极。TiO₂ 纳米薄膜表面的孔穴的数量和孔径大小与 PEG 的含量有关。随着温度升高,TiO₂ 纳米薄膜表面孔的数量增多,孔径增大。650°C 烧结的 TiO₂ 薄膜为多孔状,孔的大小为 100~300nm。与 450°C、550°C 烧结温度下制备的 TiO₂ 薄膜相比,650°C 烧结 1h 的多孔 TiO₂ 纳米薄膜的孔隙率最高,比表面积最大;薄膜产生的孔穴的大小及孔密度也随着 PEG 含量的增加而增大。

参考文献

- 1 Harada H,Ueda T. Chem Phys Lett,1984,106(3):229
- 2 Nedelkovic J M, Nenadovic M T, Micic O I. J Phys Chem,1986,90(1):12
- 3 Fujishima A,Honda K. Nature,1972,238:37
- 4 Kim Kang-Jin, Kim Gyu Sang, Hong Jin Sup, et al. Solar Energy,1998,1-3: 61
- 5 Jun Akikusa,Shahed U M Khan. Int J Hydrogen Energy, 1998,6:439
- 6 Ladislav Kavan, Brain O'Regan, Andreas Kay, et al. J Electroanal Chem,1993,346:291
- 7 Zhitomirsky L Gal-Or, Kohn A. J Mater Sci,1995,30: 5307
- 8 Karn R K, Srivastava O N. Int J Hydrogen Energy,1998, 6:439
- 9 O'Regan, Gratzel M, Nature(Lodon),1991,353:737

(责任编辑 张明)