

研究简报

多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍基光电极的制备和性能

赵转清 姚素薇 张卫国 周亦龙
(天津大学化工学院, 天津 300072)

龚正烈
(天津理工学院光电系, 天津 300191)

关键词 TiO₂ 多孔 纳米薄膜 PEC 镍基光电极

中图分类号 O 649 TM 914

文献标识码 A

文章编号 0438 - 1157 (2002) 10 - 1099 - 04

PREPARATION AND PROPERTIES OF
NANOSTRUCTURED TiO₂ POROUS FILM

ZHAO Zhuanqing, YAO Suwei,

ZHANG Weiguo and ZHOU Yilong

(School of Chemical Engineering and Technology,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

GONG Zhenglie

(Department of Optoelectronics, Tianjin
Institute of Technology, Tianjin 300191, China)

Abstract Nanostructured TiO₂ porous film supported on nickel was prepared through sol - gel process, and was used as photoelectrode in solar energy photoelectrochemical cell. It was found that short circuit photocurrent and open circuit photovoltage of the photoelectrodes increased with the increment of sintering temperature and thickness of TiO₂ film. Through STM, the pore quantity and diameter of nanostructured TiO₂ film were found to increase with the increment of sintering temperature. It was found that the transparence of different thickness nanostructured TiO₂ films coated on quartz did not change much.

Keywords TiO₂, porous, nanostructured film, PEC, photoelectrode of nickel

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, Fujishima 和 Honda^[1]发现光照下 TiO₂ 光电极可分解水制氢气。此后, TiO₂ 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 TiO₂ 的工艺有离子溅射法^[2]、热氧

化法^[3]、电化学沉积法^[4]、化学气相沉积法^[5]、溶胶 - 凝胶法^[6]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得到广泛应用。但采用溶胶 - 凝胶法制备 TiO₂ 膜时,多用玻璃或沉积有 Mo 或 Pt 的导电玻璃作基底^[7,8],用于光催化、太阳能电池的电极。本文通过溶胶 - 凝胶法直接在导电的金属镍基上制备多孔 TiO₂ 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 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。

2001 - 07 - 09 收到初稿, 2001 - 10 - 31 收到修改稿。

联系人: 姚素薇。第一作者: 赵转清, 女, 28 岁, 博士。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 69878021)。

Received date: 2001 - 07 - 09.

Corresponding author: YAO Suwei. E-mail: swyao@eyou.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 69878021).

1 实验

1.1 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的制备

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 (摩尔比) 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 (相对分子质量为 1000) 0.6 g · (100 ml)⁻¹, 不断搅拌得透明稳定的 TiO₂ 溶胶液. 金属镍片经除油、水洗后, 浸入 TiO₂ 溶胶液, 然后匀速提拉. 拉膜机 (BQD1 - 005 步进电机驱动电源控制) 的提拉速度为 5 ~ 6 cm · min⁻¹, 湿膜在 250 W 红外线灯照射下于 70 °C 干燥 10 ~ 15 min, 再进行下一次拉膜. 将拉膜后的电极放入程序控温炉中进行烧结, 保温 1 h 后, 自然冷却至室温, 即制得不同厚度的 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极.

1.2 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极光电性能测试

以饱和甘汞电极为参比电极、铂网为对电极、TiO₂ 修饰的镍片为研究电极, 在 1 mol L⁻¹ NaOH 溶液中用 DT930F⁺ 数字电压表测量光电化学太阳能电池 (PEC) 的短路光电流、开路光电压随时间的变化. 电极的受光面积为 2 cm². 光源为 500 W 碘钨灯.

1.3 多孔 TiO₂ 纳米薄膜透光率的测试

在石英玻璃上制备多孔 TiO₂ 纳米薄膜, 其制备方法与镍基多孔 TiO₂ 纳米薄膜相同. 用 722 型光栅分光光度计 (上海第三分析仪器厂生产) 测量 TiO₂ 纳米薄膜在 330 ~ 800 nm 的透光率, 以清洁石英玻璃作为参比调节透光率为 “0” 和 “100%”, 更换波长需重新调 “0” 和 “100%”.

1.4 多孔 TiO₂ 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) (中科院化学研究所本原显微仪器开发中心生产) 观察电极表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对电极光电性能的影响

将相同厚度的多孔 TiO₂ 纳米薄膜 (拉膜 5 层), 分别在 450、550、650 °C 下烧结 1 h, 测试电极在室温下 1 mol L⁻¹ NaOH 溶液中的光电流 - 时间、光电压 - 时间曲线, 结果如图 1 和图 2 所示.

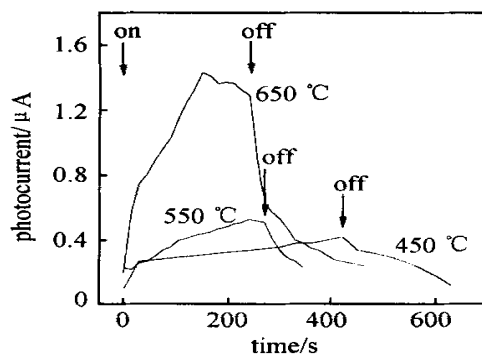


Fig. 1 I_{ph} - time curves of TiO₂ photoelectrode

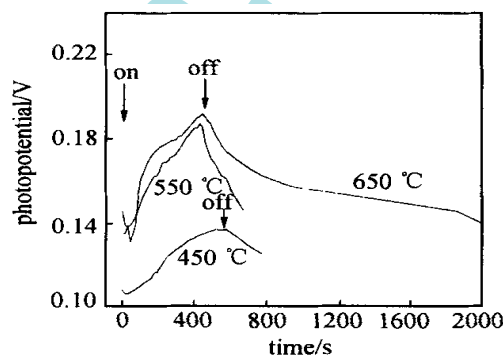


Fig. 2 V_{ph} - time curves of TiO₂ photoelectrode

由图可知, 随着温度增加, 多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的光电流、光电压响应增大. 650 °C 烧结 1 h 制备的电极光电响应最强. 文献 [9] 报道, 光催化活性与 TiO₂ 结晶形态有关. 锐钛矿型 TiO₂ 的光催化活性比金红石型 TiO₂ 高 [10]. 含 30% 金红石和 70% 锐钛矿的混晶 TiO₂ 较纯锐钛矿型 TiO₂ 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, 650 °C 下制备的 TiO₂ 以锐钛矿型为主 [11]. 图 3 中 3 条曲线分别为 450、550、650 °C 烧结 1 h 制备的 TiO₂ 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 TiO₂ 膜的颗粒尺寸相差不大, 均为 20 ~ 80 nm. 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 ~ 300 nm. 与 450、550 °C 烧结温度下制备的 TiO₂ 薄膜相比, 650 °C 烧结 1 h 的多孔 TiO₂ 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.

2.2 TiO₂ 薄膜的厚度对电极光电性能的影响

不同厚度 TiO₂ 纳米薄膜的透光率随波长的变化曲线如图 4 所示. 由图可知, 随着 TiO₂ 薄膜厚

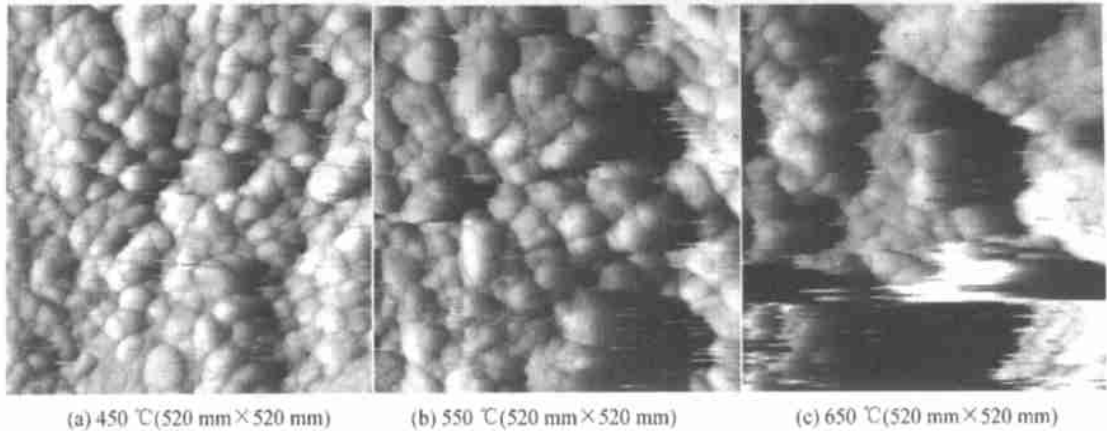


Fig. 3 STM micrograph of nanostructured TiO₂ film at different sintering temperature (sintering time: 1 h)

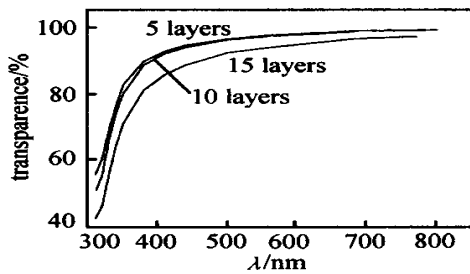


Fig. 4 Transparency - curves of different thickness TiO₂ film

度的增加, TiO₂ 纳米薄膜在近紫外区附近光吸收明显, 且略向长波方向移动. 在 340 ~ 800 nm 的波长范围内, 多孔 TiO₂ 纳米薄膜的透光率大于 60%, 整条曲线反映出随波长增加透光率增大. 当波长大于 450 nm 后, 透光率几乎不变, 约为 95% ~ 98%. 3 条曲线分别为拉膜 5 次、10 次、15 次即 TiO₂ 膜为 5 层、10 层、15 层的透光率曲线, 说明 TiO₂ 膜的厚度对透光率影响不大, 即同一温度下烧结的不同厚度的多孔 TiO₂ 纳米薄膜对光的吸收无显著差别.

各种波长的光在半导体中的穿透深度不同, 所以对半导体膜的厚度有相应的要求^[12]. 因此, 研究了同一温度下 (550 °C) 拉膜 5 层、10 层、15 层的多孔 TiO₂ 纳米薄膜修饰的镍电极的光电流 - 时间、光电压 - 时间曲线, 如图 5 和图 6 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. 这是由于 TiO₂ 多孔薄膜内部为孔相互连通的立体网状结构 (类似海绵状结构), 使多孔 TiO₂ 纳米薄膜半导体电极有着较大的内部表面积, 当光照

射半导体 TiO₂ 修饰的镍电极时, 光吸收随着 TiO₂ 膜厚度的增加而增加, 电极与电解液的接触面积也随膜厚增加而增大, 所以电极的光电流、光电压响应随着膜厚的增加明显增大.

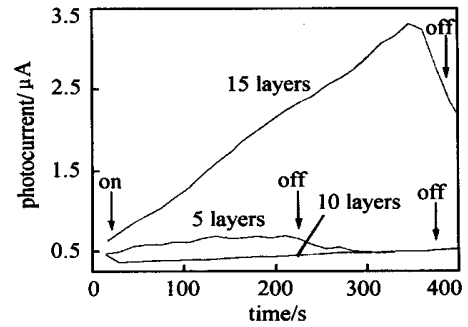


Fig. 5 I_{ph} - time curves of TiO₂ photoelectrode

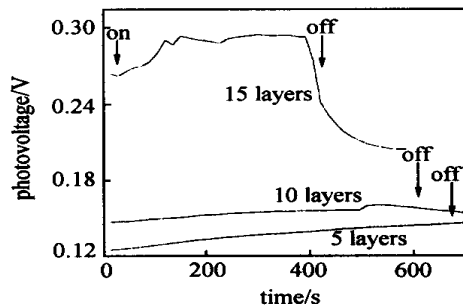


Fig. 6 V_{ph} - time curves of TiO₂ photoelectrode

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 TiO₂ 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 °C 下烧结 1 h 制备的多孔 TiO₂ 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) 随多孔 TiO₂ 纳米薄膜厚度的增加, 透光率略向长波方向移动。但拉膜 5 次、10 次、15 次(对应膜层为 5 层、10 层、15 层)的多孔 TiO₂ 纳米薄膜在近紫外区附近光吸收明显, 在 340 ~ 800 nm 范围内的透光率大于 60%, 整条曲线随波长增加透光率增大。但总体看来, 厚度对多孔 TiO₂ 纳米薄膜透光率的影响不是很大。

(3) 多孔 TiO₂ 纳米薄膜的短路光电流、开路光电压响应随膜厚增加而增大。这是因为膜厚增加, TiO₂ 纳米膜的内部表面积增大, 电极与电解液的实际接触面积也增大, 因此电极的光电响应增大。

References

- 1 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, **238**: 37
- 2 Kang- Jin Kim, Gyu Sang Kim, Jin Sup Hong, Tae - Sik Kang, Donghwan Kim. *Solar Energy*, 1998, **64**(1—3): 61—66
- 3 Hartig K J, Getoff N. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1986, **11**(12): 773—781
- 4 Ladislav Kavan, Brian O ' K Regan, Andreas Kay, Michael Grätzel. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, **346**(1): 291—307
- 5 Zhitomirsky L Gal - Or, Kohn A. *Journal of Materials Science*, 1995, **30**(20): 5307—5312
- 6 Karn R K, Srivastava O N. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, **23**(6): 439—444
- 7 Liu Minsheng(柳闽生), Hao Yanzhong(郝彦忠), Yu Cheng(余蒨), Yang Maizhi(杨迈之), Cai Shengmin(蔡生民). *Acta Phys. - Chim. (China)* (物理化学学报), 1997, **13**(11): 992—997
- 8 Yu Jianguo(余家国), Zhao Xiujian(赵修建), Zhao Qingnan(赵青南). *Acta Phys. - Chim. (China)* (物理化学学报), 2000, **16**(9): 792—797
- 9 Nan Changxi(南昌希), Quan Wurong(权伍荣), Zhang Jing'ai(张敬爱), Zhao Chengnan(赵成南). *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报), 2000, **21**(4): 457—460
- 10 River A P, Tanaka K, Hinsanaya T. *Applied Catalysis*, 1993(3): 37
- 11 Bickle R I, Gonzalez - Carreno T, Lees J S, Palmisano L, Tilley R J D. *J. Solid State Chem.*, 1991, **92**(1): 178—190
- 12 Heli Wang, Torbjörn Lindgren, Jianjun He, Anders Hagfeldt, Sten - Eric Lindquist. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(24): 5686—5696

信息与交流

我国明胶制备新工艺国际领先

中国科学院理化技术研究所重大科研项目“明胶生产新工艺”近日通过了中国科学院组织的专家委员会的鉴定, 这标志着有着 100 多年历史的传统明胶生产碱法制备工艺获得重大突破, 我国的明胶产业将迎来一个崭新的发展阶段。

德开发出自洁净材料技术

德国弗劳恩霍夫维尔茨堡硅酸盐研究所和斯图加特生产技术与自动化研究所的研究人员开发出一种自洁净材料技术, 即 Sol Gel 涂层技术。采用该技术生产出的喷头、水龙头、仪表盘等不会沾上手印及水渍。

研究人员告诫人们, 不要对新技术抱太高的期望, 完全不用清洗的技术还没有开发出来。但新技术不会像现在的常规清洗方式那样需要刮洗表面污垢, 到时有一块抹布足矣。

(摘自“中国化工信息网”)