

溶胶浸渍模板法制备有序多孔氧化钛、氧化锌薄膜

雅菁^{*,1,2} 刘志锋² 辛颖² 靳正国¹ 徐廷献¹

(¹ 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

(² 天津城市建设学院材料科学与工程系, 天津 300384)

摘要: 采用溶胶浸渍模板法制备了有序多孔的氧化钛(TiO₂)和氧化锌(ZnO)薄膜。首先,在洁净的玻璃基片上通过浸渍-提拉工艺组装有序的聚苯乙烯微球(PS)阵列模板;然后再采用溶胶浸渍法将 TiO₂ 和 ZnO 溶胶灌注到 PS 模板微球的间隙内;最后通过煅烧去除 PS 而得多孔薄膜。采用 SEM 观察了薄膜的表面形貌,并用 XRD 对薄膜的性能进行了表征。结果表明,溶胶的浓度对薄膜形貌有着显著的影响。经煅烧后, TiO₂ 和 ZnO 薄膜分别为锐钛矿和六方纤锌矿结构。此外,对模板的组装及溶胶的灌注过程进行了分析。

关键词: 有序多孔薄膜;模板;氧化钛;氧化锌

中图分类号: O614.41⁺1; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0387-05

Preparation of Ordered Porous TiO₂ and ZnO Thin Films by Sol-dipping Template Method

YA Jing^{*,1,2} LIU Zhi-Feng² XIN Ying² JIN Zheng-Guo¹ XU Ting-Xian¹

(¹ School of Materials, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² School of Materials, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384)

Abstract: Ordered porous TiO₂ and ZnO thin films were fabricated by sol-dipping template method. Firstly, the close-packed arrays of polystyrene spheres templates were assembled orderly on clean glass substrates by dip-coating method. Subsequently, precursors sols of TiO₂ and ZnO filled the spaces between the close-packed arrays of polystyrene spheres through sol-dipping method. Finally, a well-defined porous thin film with narrow pore size distributions was obtained after removing the templates by annealing. SEM and XRD estimated the morphology and characteristic of the thin films. The results showed that the sol concentration had great influences on the morphology of porous thin films. X-ray diffraction (XRD) pattern showed the porous TiO₂ and ZnO thin films were anatase and wurtzite structure, respectively. Additionally, the process of template assembly and the fashion of sol pouring were also discussed.

Key words: ordered porous thin film; template; titania; zinc oxide

0 引言

TiO₂ 和 ZnO 作为非常重要的半导体材料 (E_g 分别为 3.2 eV 和 3.37 eV), 均具有良好的化学稳定性、电学性能和优异的光学特性, 在催化^[1,2]、传感^[3-5]

及光电太阳能电池^[6-8]等方面有着广泛的应用。作为纳米晶光电化学太阳能电池 (nanocrystalline photoelectrochemical cell, NPC) 的光阳极材料, TiO₂ 和 ZnO 薄膜应具备多孔结构及高的比表面积, 以便增加太阳光的利用率, 从而提高电池的光电转化

收稿日期: 2006-08-07。收修改稿日期: 2006-12-07。

*通讯联系人。E-mail: yajing@126.com

第一作者: 雅菁, 女, 45岁, 教授; 研究方向: 薄膜材料。

效率。

近年来,多孔三维或二维材料的制备倍受人们的关注,因为它在作为分离材料、催化剂、催化剂载体、固载酶载体和光子晶体等方面有着广泛的应用前景。多孔材料的制备方法也比较多,如选择腐蚀法^[9]、表面活性剂模板法^[10-12]及胶晶阵列模板法^[13-17]等,其中胶晶阵列模板法首先采用垂直沉淀和重力沉降法等组装密堆积的有机或无机微球胶晶(如聚苯乙烯或 SiO_2)阵列模板,然后再采用垂直滴加法等在模板微球的间隙内填充所需产物的前驱物,最后通过煅烧或溶剂溶解去除模板即得多孔材料。

本实验在以往工艺的基础上,采用简单的浸渍-提拉工艺在玻璃基片上组装单层聚苯乙烯微球(PS)胶晶阵列模板;然后通过溶胶浸渍模板法在 PS 模板微球的间隙内填充 TiO_2 和 ZnO 溶胶,解决难控的滴加量问题;最后,通过煅烧去除 PS 得多孔薄膜。同时文中探讨了溶胶浓度对多孔薄膜形貌的影响,并对薄膜的结构和性能进行了表征。

1 实验过程

1.1 原料与试剂

以分析纯的苯乙烯、过硫酸钾和氢氧化钠为原料,蒸馏水为溶剂制备 PS 乳液。分析纯的钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)和二乙醇胺($\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, DEA)为原料,无水乙醇(Ethanol)为溶剂制备 TiO_2 溶胶。分析纯的醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和二乙醇胺为原料,无水乙醇为溶剂制备 ZnO 溶胶。

1.2 单分散 PS 的制备

单分散的、粒径约为 400 nm 的聚苯乙烯微球乳液的制备参考文献^[19]。

1.3 PS 胶晶阵列模板的制备

采用浸渍-提拉工艺在经过处理的、洁净的玻璃基片上组装 PS 胶晶阵列模板,其中提拉速度为 $4 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,浸渍静止时间为 5 min,制得的 PS 模板 30°C 下干燥 20 min。该方法的优点是可在短时间内组装出 PS 胶晶阵列模板,且与衬底粘接牢固。

1.4 TiO_2 和 ZnO 溶胶的制备

TiO_2 溶胶的制备:将一定量的钛酸丁酯和二乙醇胺络合剂溶解在 35 mL 的乙醇中,磁力搅拌 2 h,然后,将乙醇与水的混合物逐滴加入到上述溶液中,继续搅拌 2 h,得到稳定的溶胶。

ZnO 溶胶的制备:将一定量的醋酸锌溶解在 50 mL 的乙醇中, 50°C 加热磁力搅拌,然后,将与 Zn 等

物质的量的配合剂二乙醇胺逐滴加入到上述溶液中,继续搅拌 2 h,得到稳定的溶胶。

1.5 多孔薄膜的制备

采用溶胶浸渍法在 PS 模板微球的间隙内灌注 TiO_2 和 ZnO 溶胶。首先将 PS 模板垂直浸渍到溶胶中,静止 3 min,然后以 $4 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的提拉速度将填充溶胶的模板垂直拉出,在 30°C 下干燥 1 h,然后,在箱式电阻炉中以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率至 550°C (TiO_2)和 500°C (ZnO),保温 1 h,随炉冷却至室温,得到多孔薄膜。

1.6 测试与表征

使用 XL-30 ESEM 型环境扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察薄膜的表面形貌。用 D/max-2500 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析薄膜的晶型, $\text{Cu K}\alpha$ 线,管电压为 40 kV,管电流为 20 mA。

2 结果与讨论

2.1 PS 胶晶阵列模板

图 1 给出了采用浸渍-提拉法组装 PS 胶晶阵列模板的示意图。该方法的基本步骤是:首先将一个清洁干净的玻璃基片垂直浸渍到 PS 乳液中,静止 5 min,然后将该玻璃基片垂直拉出,最终在玻璃基片上组装成 PS 胶晶阵列模板。整个组装过程大致可分为 3 个阶段:(1) 对流输运:由于乳液对玻璃基片的润湿性,在基片被拉出的瞬间,一个弯月形的液面将会在玻璃基片、乳液和空气三者结合处形成,在力的作用下,PS 胶体球向该处对流输运;(2) 结晶成核:随着基片上的 PS 胶体乳浊液的蒸发,当液膜的厚度达到胶体球直径时,PS 胶体球之间开始形成凹液面,在表面张力的作用下,形成密

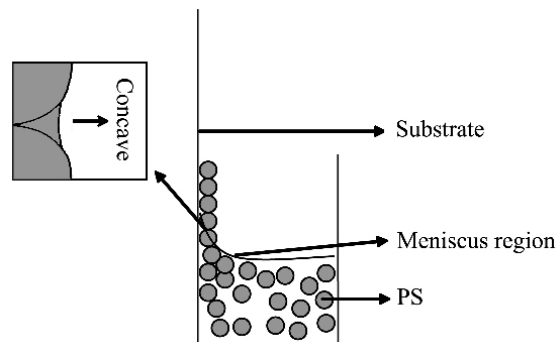


图 1 PS 胶晶阵列模板的组装示意图

Fig.1 Schematic of assembling PS colloidal crystal array template

排列的二维晶核;(3) 晶体生长:随着提拉过程的进行,PS 胶体球继续向成核区域对流输运,并在表面张力的作用下,围绕成核区域生长,逐步形成大面积的胶体晶体,直至连续晶化成胶晶阵列。

为了获得高度有序的 PS 胶晶阵列模板,在组装过程中 PS 胶体球的输运速率、成核速率和晶化速率三者之间应该保持相对平衡。如果其中一个或两个速率过快,输运、成核和晶化三者的平衡势必将被破坏,从而在组装出的模板上产生诸如空位、位错及堆垛等缺陷。组装过程中的许多因素,如提拉速度、PS 百分含量、温度、微球电性及基片的表面性能等,都会影响到 PS 输运、成核和晶化的速率,进而影响模板的形貌。实验采用 15vol% 的 PS 乳液, $4\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的提拉速度组装了 PS 胶晶阵列模板,模板的表面形貌如图 2 所示。从图中可以看出样品表面在小范围内虽有缺陷存在,但整体上具有良好的密排列特征。

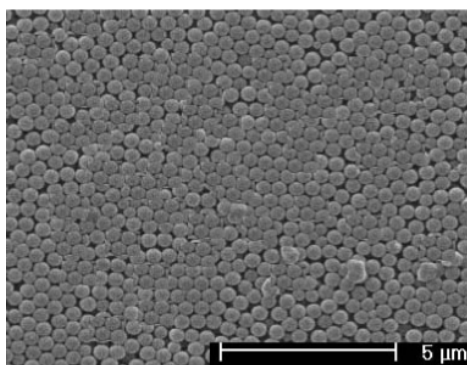


图 2 PS 胶晶阵列模板的显微形貌

Fig.2 SEM images of PS array template

2.2 溶胶灌注方式

以前在多孔材料的胶晶模板法制备中,一般采用垂直滴加注入法在模板的胶晶球间隙内填充所需要的目标前驱物,其示意图如图 3 所示。该方法的缺点是:由于模板水平放置,前驱物靠重力和毛细管力填充胶晶球的间隙,所以所需滴加的前驱物的量不易控制。如果前驱物的滴加量过少,前驱物就不能充分填充整个胶晶球的间隙;相反,如果滴加前驱物的量过大,填充胶晶球间隙后多余的前驱

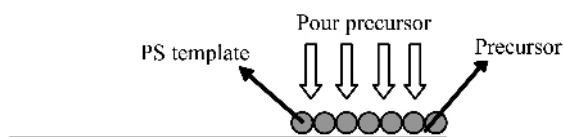


图 3 垂直注入法示意图

Fig.3 Schematic of the vertical pour fashion

物将覆盖在模板表面。

为了易于控制填充模板胶晶球间隙内的前驱物的量,实验中采用溶胶浸渍模板法在 PS 胶晶球的间隙内填充钛和锌溶胶前驱物,其示意图如图 4 所示。首先将覆盖 PS 胶晶模板的玻璃基片垂直进入到具有合适浓度和流动性的溶胶中,静止 3 min,此时前驱物溶胶在毛细管力的作用下进入 PS 胶晶球的间隙内,然后再将已经填充好溶胶的 PS 模板以 $4\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度垂直从前驱物溶胶中提拉出。在此过程中只需要控制前驱物溶胶的浓度等因素,而避免了在滴加垂直注入法难以控制的滴加量问题。

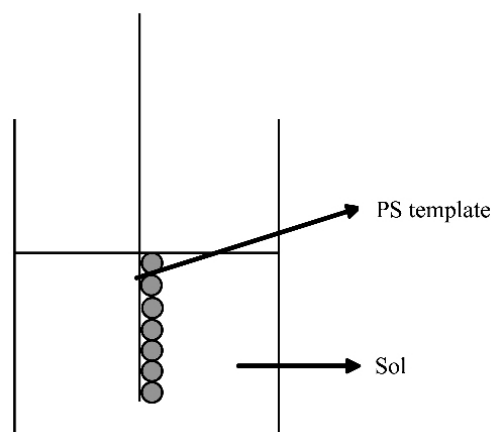
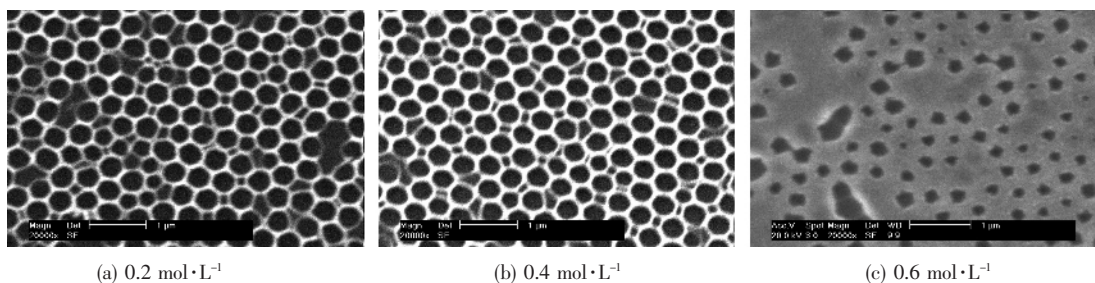
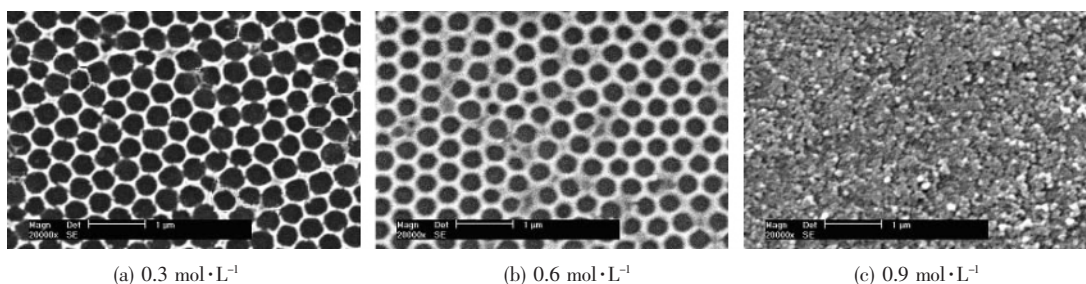


图 4 溶胶浸渍模板法填充溶胶示意图

Fig.4 Schematic of the pouring sol by sol-dipping template method

2.3 多孔薄膜的表面形貌

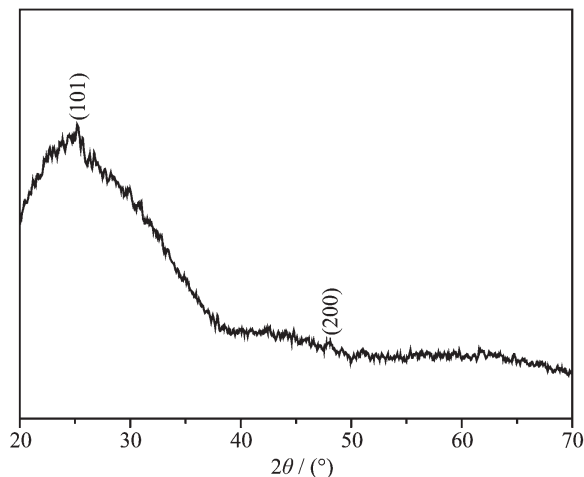
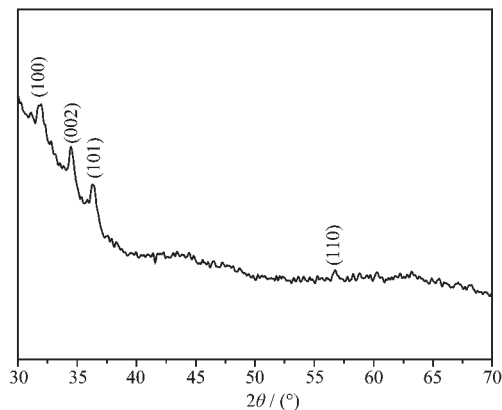
图 5 和图 6 分别为采用单层 PS 模板,在不同的溶胶浓度下制备的单层 TiO_2 和 ZnO 多孔薄膜的 SEM 照片。从图中可以看出,在低浓度下,多孔结构已经能够初步形成,但其孔壁即无机墙厚度较薄。其原因是:低浓度下溶胶的粘度较小,其流动性较好,故在浸渍过程中,溶胶在毛细管力的作用下能很好的填充 PS 胶晶阵列模板的间隙;但是溶胶浓度小,固体含量低,煅烧后在 PS 胶晶球间隙晶化的 TiO_2 和 ZnO 的量也少,故使其孔壁较薄。相反,在高的溶胶浓度下,溶胶粘度变大,其流动性变差,影响毛细管力的灌入作用,在浸渍过程中溶胶很难进入 PS 胶晶球的间隙内,从而煅烧后很难得到多孔结构。只有在合适的溶胶浓度下,除能保证溶胶在毛细管力作用下填充 PS 胶晶球间隙的流动性外,还能保证煅烧后晶化的 TiO_2 和 ZnO 的固含量。

图 5 不同溶胶浓度下 TiO_2 多孔薄膜的 SEM 照片Fig.5 SEM images of porous TiO_2 thin films for different sol concentrations图 6 不同溶胶浓度下 ZnO 多孔薄膜的 SEM 照片Fig.6 SEM images of porous ZnO thin films for different sol concentrations

2.4 薄膜的性能

图 7 为经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 TiO_2 薄膜的 XRD 图, 可以看出位于 25.4° 和 47.6° 的 2 个主衍射峰较为明显, 分别对应于锐钛矿结构的 (101)、(200) 2 个晶面, 从而可以判断出经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 TiO_2 为锐钛矿结构。

图 8 为 ZnO 薄膜的 XRD 图, 可以看出位于 31.81° 、 34.44° 和 36.28° 的 3 个主衍射峰非常明显, 分别对应于六方纤锌矿结构的 (100)、(002)、(101) 3 个晶面, 从而可以判断出经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 ZnO 为六方纤锌矿结构。

图 7 经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 TiO_2 薄膜的 XRD 图Fig.7 XRD patterns of TiO_2 film fired at $550\text{ }^\circ\text{C}$ 图 8 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 ZnO 薄膜的 XRD 图Fig.8 XRD patterns of ZnO film fired at $500\text{ }^\circ\text{C}$

3 结 论

采用溶胶浸渍模板法制备有序多孔的 TiO_2 和 ZnO 薄膜。首先, 在洁净的玻璃基片上通过简单的浸渍-提拉工艺组装有序的聚苯乙烯微球(PS)阵列模板, 整个组装过程大致可分为 3 个阶段: 对流输运、结晶成核和晶体生长; 然后再采用溶胶浸渍法将 TiO_2 和 ZnO 溶胶灌充到 PS 模板微球的间隙内, 解决了难控的溶胶滴加量问题; 最后通过煅烧去除 PS 而得到多孔薄膜。在整个多孔薄膜的制备过程中, 溶胶的浓度对薄膜形貌有着显著的影响; 经煅烧后, TiO_2 和 ZnO 薄膜分别为锐钛矿和六方纤锌矿结构。

参考文献:

- [1] Lakshmi B B, Dorhourt P K, Martin C R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:857~862
- [2] Gopidas K R, Bohorques M, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**:6435~6440
- [3] Qi Z M, Honmai I, Zhou H S. *Anal. Chem.*, **2005**, **77**:1163~1166
- [4] Ramamoorthy K, Arivananahan M, Sankaranarayanan K, et al. *Mater Chem. Phys.*, **2004**, **85**:257~262
- [5] Water W, Chu S Y. *Mater. Lett.*, **2002**, **55**:67~72.
- [6] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**, **353**:737~740.
- [7] Rehm J M, McLendon G L, Nagasawa Y, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:9577~9578
- [8] Rensmo H, Keis K, Lindstrom H, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**:2598~2601
- [9] Furneaux R C, Rigby W R, Davidson A P. *Nature*, **1989**, **337**:147~149
- [10] Widawski G, Rawiso M, Francois B. *Nature*, **1994**, **369**:387~389
- [11] Liu Z F, Jin Z G, Li W, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**:3620~3625
- [12] BU Shao-Jing(步绍静), JIN Zheng-Guo(靳正国), YANG Li-Rong(杨立荣). *Guisuanyan Xuebao(J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2003**, **31**(9):848~852
- [13] Bartlett P N, Baumberg J J, Birkin P R, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:2199~2208
- [14] Yan H, Blanford C F, Holland B T, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**:1134~1141
- [15] Subramanian G, Manoharan V N, Thorne J D, et al. *Adv. Mater.*, **1999**, **11**:1261~1295
- [16] Liu Z F, Jin Z G, Qiu J J, et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **2006**, **21**:60~67
- [17] Moon J H, Kim S, Yi G R, et al. *Langmuir*, **2004**, **20**:2033~2035