

TiO₂ 纳米线的制备及其光电性能研究

郝彦忠* 王利刚

(河北科技大学理学院, 石家庄 050018)

摘要: 利用在钛箔表面沉积一层 TiO₂ 纳米粒子作为晶种, 与 NaOH 反应, 制备了一维物质 TiO₂ 纳米线。并用 XRD、SEM、TEM、HRTEM 及 EDS 等分析手段对 TiO₂ 纳米线的成分、形貌、结构进行表征。结果表明, 采用该方法制得的 TiO₂ 纳米线直径在 20~50 nm 左右、长度可达几微米。反应温度能显著影响所得纳米线的形貌。研究了 TiO₂ 纳米线的光电化学性能。随反应温度的升高 TiO₂ 纳米线光电转换效率增大。

关键词: TiO₂; 纳米线; 光电化学

中图分类号: 0644

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2039-05

Preparation and Photoelectrochemical Performance of TiO₂ Nanowires

HAO Yan-Zhong* WANG Li-Gang

(College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018)

Abstract: TiO₂ nanowires were prepared with hydrothermal method using Titanium foil deposited TiO₂ nanoparticles. TiO₂ nanowires were characterized with XRD, SEM, TEM, HRTEM and EDS. The results indicate that the diameter of nanowire is about 10~50 nm and the length up to several micrometers. The temperature affects remarkably the size and the morphology of TiO₂ nanowires. The diameter and the length of nanowire increases with the increase in temperature. The photoelectrochemical properties of TiO₂ nanowires were studied. The IPCE of TiO₂ nanowires increases with the increase in reaction temperature.

Key words: TiO₂; nanowires; photoelectro-chemistry

在半导体光电化学中, TiO₂ 无疑是最重要的电极材料之一。一维 TiO₂ 材料, 如: 纳米管^[1,2]、纳米线^[3]、纳米棒^[4], 在光电转换、光催化方面有着广阔的应用前景。1991 年 Gratzel 小组^[5]用 TiO₂ 纳米晶多孔膜做电极, 制备出以染料敏化二氧化钛纳米膜为阳极的光伏电池。近年来已经取得突破性进展, 电池的总转化效率可达 10.4%, 接近多晶硅太阳能电池的水平。TiO₂ 纳米线在光伏电池方面有着广阔的应用前景。目前, 合成 TiO₂ 纳米线多采用模板法, 根据填充模板的方法可归纳为 3 种类型: 溶胶-凝胶(Sol-gel)法^[6]、电化学沉积法^[7]、电化学诱导 Sol-gel 法^[8]。制备 TiO₂ 纳米线都以制备 AAM 模板为前提, 而 AAM

模板的制备过程比较复杂, 而且难以完全去除。所以水热合成是一种简单、快捷的合成方法。本工作采用水热法制备了 TiO₂ 纳米线。研究了 TiO₂ 纳米线的光电化学性能。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米线的制备

选用纯钛箔(99.99%), 经 800 目(19 μm)、1000 目(12.5 μm)金相砂纸打磨, 分别用丙酮、二次去离子水各超声清洗 30 min。将 1.0 g 锐钛矿 TiO₂ 纳米粒子^[9]放入 20 mL 二次去离子水中, 超声 30 min 形成 TiO₂ 悬浮液, 通过浸泡法把悬浮液中的 TiO₂ 纳米颗

收稿日期: 2007-07-18。收修改稿日期: 2007-10-09。

国家自然科学基金资助项目(No.20573031, 2020300); 河北省自然科学基金资助项目(No.202351); 河北省教育厅指导性项目(No.Z2005203)。

*通讯联系人。E-mail: yzhao@hebust.edu.cn

第一作者: 郝彦忠, 男, 博士, 教授, 研究生导师; 研究方向: 纳米材料及光电化学研究。

粒涂在处理好的 Ti 箔上,然后把得到的表面沉积 TiO_2 颗粒的 Ti 箔放在盛有 20 mL NaOH ($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的高压釜中,反应温度控制在 $160 \sim 180^\circ\text{C}$,反应时间为 48 h。反应结束后,将钛箔去掉得到含有产物的反应液。用 10% (质量分数) 盐酸将反应液 pH 值调至中性,边过滤边用二次去离子水清洗,直至无 Cl^- 。经过滤后,将得到的沉淀物在 80°C 干燥 24 h。最后将产物在 350°C 焙烧 3 h。

1.2 表征

采用德国 Bruker 公司 D8-advance X-ray 衍射仪检测样品的晶型, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, Ni 滤波片滤波, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA; 采用日本日立公司 S4800-I 型发射场扫描电镜 (SEM) 和美国 FEI 公司 Tecnai F30 型高分辨透射电子显微 (HRTEM) 对样品进行形貌和结构表征; 采用美国 PerkinElmer 公司 Galvanostat Model 263A 型恒电位仪 (Potentiostat) 测量纳米线膜电极的光电流。以 200 W 的氙灯为光源, 通过单色仪 (WDG30) 照射在工作电极上。

1.3 光电化学测量

将钢锡氧化物导电玻璃 (ITO, $4 \text{ cm} \times 2.6 \text{ cm}$, 豪威科技有限公司, 方块电阻 $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 在超声器中依次用丙酮、二次去离子水、无水乙醇清洗, 吹干; 将 TiO_2 纳米线制备成一定浓度的纳米线胶体, 用滚动涂膜法将所制胶体均匀涂于导电玻璃的导电面上, 晾干后在马弗炉内 400°C 焙烧 1 h。将其分割成电极面积为 0.5 cm^2 的均匀小块, 用银导电胶在未涂膜的导电玻璃基底上引出一根铜导线, 并用 HY-914 粘合剂将导线裸露部分及导电玻璃的边缘密封, 即得纳米线膜电极。

光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池, 以所制的纳米线膜电极为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极为对电极, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L^{-1} KSCN 的乙醇溶液为支持电解液。用恒电位仪 (Potentiostat/Galvanostat Model 263A) 在测定光电流时进行电位控制, 以 200 W 氙灯为光源, 通过单色仪照在工作电极上。光强用 LPE-1A 型激光功率/能量计标定。

2 结果与讨论

图 1 为 TiO_2 原料和水热反应温度 160°C 、 180°C 得到的 TiO_2 纳米线的 XRD 图。将 TiO_2 纳米线的 XRD 与锐钛矿 TiO_2 的 XRD 比较可以看出, TiO_2 纳米线衍射图中的主要衍射峰分别对应于锐钛矿型 TiO_2 晶体 (101)、(200) 晶面和金红石型 TiO_2 晶体 (110) 晶面^[10]。产物为锐钛矿和金红石的混晶型 TiO_2 , 是由于锐钛矿为亚稳相, 在结构转变中有着更高的反应活性^[11,12], 因此反应过程中有部分锐钛矿 TiO_2 转变为金红石型 TiO_2 。另外 XRD 衍射图中没有出现 $2\theta = 11.2^\circ$ 处的衍射峰, 表明产物并非钛酸或钛酸盐。由此可见, 本方法所得产物为混晶型 TiO_2 。

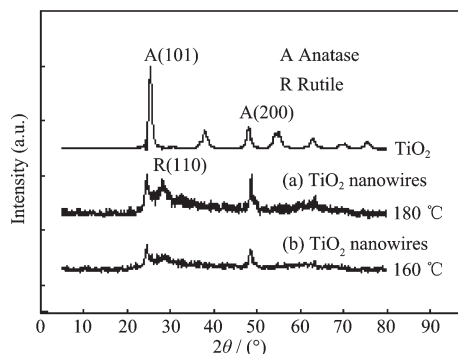
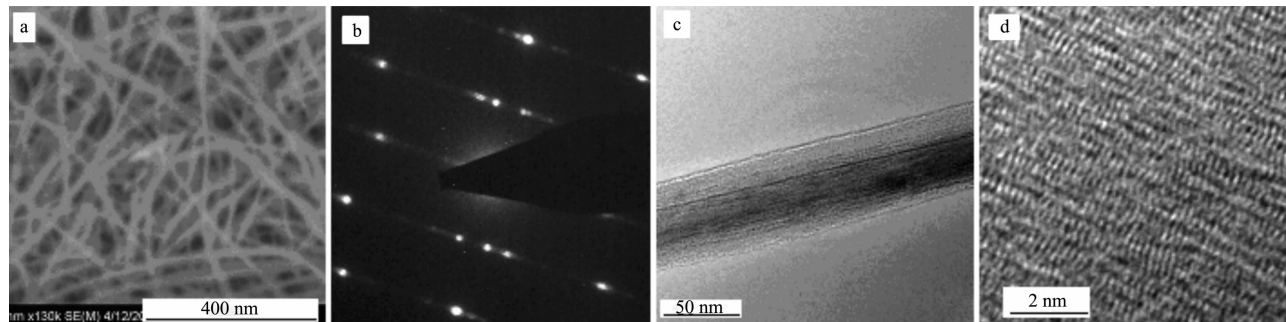


图 1 TiO_2 原料和未焙烧的 TiO_2 纳米线的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of TiO_2 raw material and TiO_2 nanowires without calcination

图 2 为 TiO_2 纳米线的 SEM、HRTEM 和 SAED 照片。由图 2(a) 可见 TiO_2 为线条状, 形貌较好, 有交



(a) SEM image, (b) SAED pattern of TiO_2 nanowires, (c) HRTEM image, (d) HRTEM image of TiO_2 nanowires

图 2 TiO_2 纳米线的 SEM、HRTEM 和 SAED 照片

Fig.2 SEM, HRTEM and SAED images of TiO_2 nanowires

叉、弯曲。从图 2(c)可以看出,TiO₂ 为实心的纳米线。TiO₂ 纳米线直径在 50 nm 左右、长度可达几微米。由单根 TiO₂ 纳米线的电子衍射(图 2 (b))可知,纳米线的衍射不呈现明锐斑点的单晶花样,而是多晶花样。说明纳米线为混晶型 TiO₂,与 XRD 分析相一致。

图 3 为 TiO₂ 纳米线的 EDS 谱图。由 EDS 可知 TiO₂ 纳米线仅由 Ti 和 O 两种元素所构成,谱中的 Cu 和 C 峰是来自于铜网和碳膜。由此进一步证明所得的产物为 TiO₂,非钛酸(钛酸盐)。TiO₂ 纳米线的可能生长机理为,TiO₂ 纳米线也是由层状的中间产物生成。锐钛矿型 TiO₂ 是由 TiO₆ 八面体组成,由于锐钛矿型 TiO₂ 的[200]晶面与[101]晶面相平行,为减少张力,降低体系的能量,层状物质沿[101]晶面(见图 2(d))裂开生成 TiO₂ 纳米线^[3]。

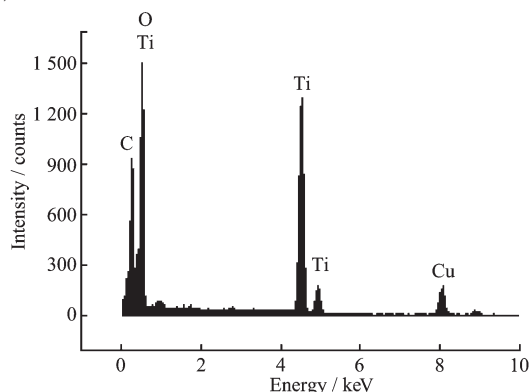
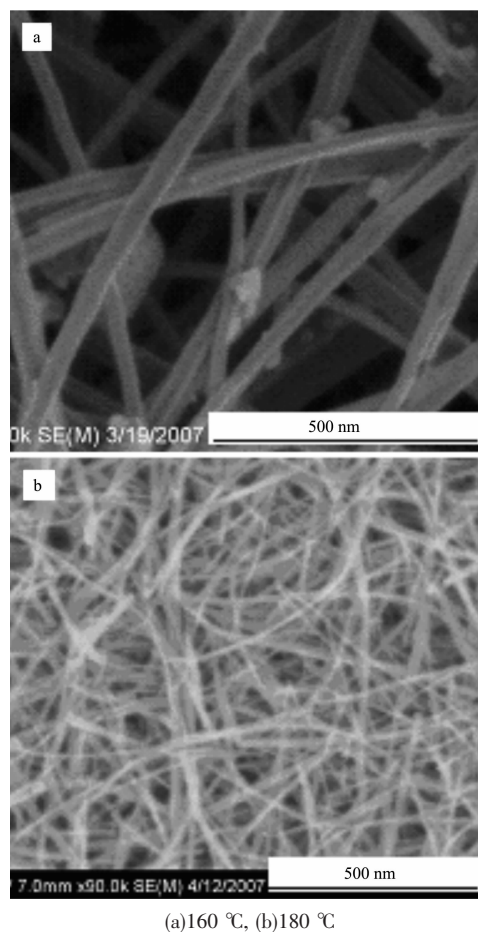


图 3 TiO₂ 纳米线的 EDS 谱图

Fig.3 EDS spectrum of TiO₂ nanowires

图 4 为不同反应温度下所得 TiO₂ 纳米线的 SEM 照片。从中可以看出反应温度能显著影响所得纳米线的形貌。图 4 (a) 为反应温度 160 ℃所得的 TiO₂ 纳米线,此反应温度下所得的纳米线形貌较好,TiO₂ 纳米线直径在 50 nm 左右、长度可达几微米。而反应温度 180 ℃所得的 TiO₂ 纳米线(图 4(b))有均一形貌,纳米线材料的直径约为 10~20 nm,长度为几微米至十几微米。比较可以看出,180 ℃所得的 TiO₂ 纳米线的长径比大于 160 ℃所得的 TiO₂ 纳米线的长径比。

图 5 为 TiO₂ 纳米线膜电极的 SEM 照片。从图 5 可以看出纳米线成膜后,纳米线结构没有发生变化,保持原有的形貌。将制备的 TiO₂ 的纳米线膜电极,进行光电化学测试,测定了不同波长的入射光子-电流转换效率 IPCE(incident monochromatic photon-to-current conversion efficiency),计算公式如下^[13]:



(a)160 ℃, (b)180 ℃

图 4 不同反应温度下所得 TiO₂ 纳米线的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of TiO₂ nanowires

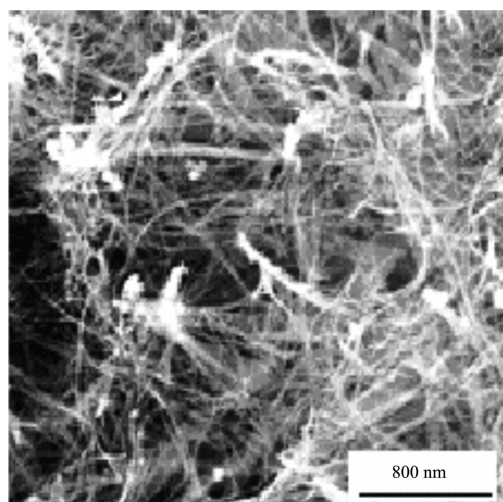


图 5 TiO₂ 纳米线膜的 SEM 照片

Fig.5 SEM image of TiO₂ nanowires film

$$IPCE = \frac{1241 J_{ph} \cdot 100\%}{\lambda I}$$

式中: J_{ph} :光电流密度($\mu A \cdot cm^{-2}$); λ :波长(nm); I :光通量($\mu W \cdot cm^{-2}$)。

图 6 为 TiO_2 纳米线膜电极用计算机采集到的在 340 nm 波长单色光照射下电极电势为 0.7 V 时的瞬态光电流图。由图 6 可知,在光照瞬间产生阳极光电流,且具有很好的光电流稳定性,瞬态光电流图表明 TiO_2 纳米线具有 n 型半导体特性。

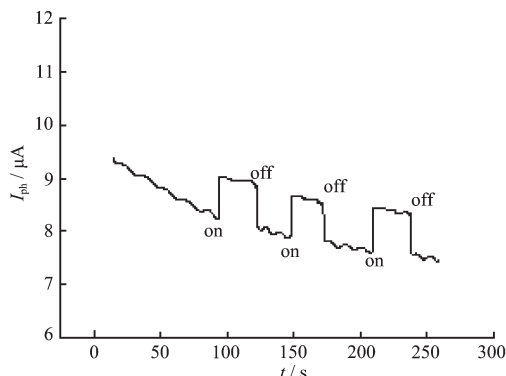
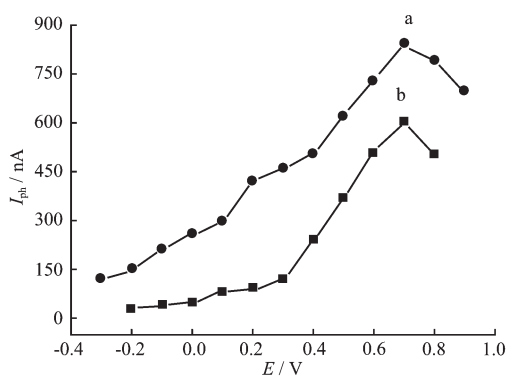


图 6 TiO_2 纳米线瞬态光电流图

Fig.6 Photocurrent transients of TiO_2 nanowires light incident: 340 nm; electrode potential: 0.7 V (vs SCE); density: $1.68 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; intensity: $59 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 7 为不同反应温度下所得 TiO_2 纳米线膜电极的光电流随电极电势变化曲线。由图 7 可以看出,在同一波长单色光作用下,电流随电极电势先增大,在外加电势 0.7 V 下达到最大值,随后光电流随电极电势增大而逐渐减小。出现最大光电流时的电势均为 0.7 V,然而 180 °C TiO_2 纳米线较 160 °C TiO_2 纳米线光电流更大。



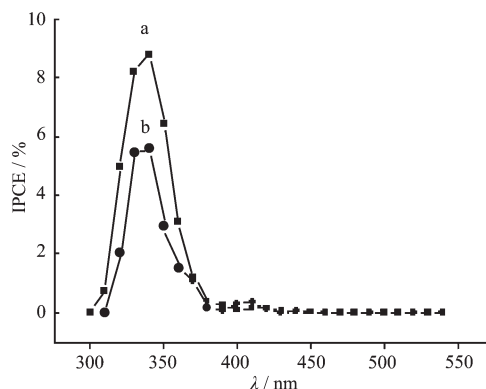
(a) 180 °C, (b) 160 °C

图 7 不同反应温度下所得 TiO_2 纳米线膜电极光电流与电极电势曲线

Fig.7 Plot of photocurrent vs electrode potential light incident: 430 nm; intensity: intensity: $59 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 8 为 TiO_2 纳米线膜电极光电流作用谱图。由图 8 可知,在电极电势 0.7 V 下, TiO_2 纳米线膜电极

在波长 340 nm 处有最大的 IPCE 值。500 nm 以后的光电转换效率几乎是一条在零附近的直线。反应温度 180 °C, 160 °C 条件下所得 TiO_2 纳米线的最高光电转换效率分别为 8.8%、5.6%。由此可见,反应温度 180 °C 所得的 TiO_2 纳米线最高光电转换效率高于反应温度 160 °C 所得的 TiO_2 纳米线,随反应温度的升高 TiO_2 纳米线光电转换效率增大。



(a) 180 °C, (b) 160 °C

图 8 TiO_2 纳米线膜电极光电流作用谱图

Fig.8 Photocurrent action spectra of TiO_2 nanowires electrode potential: 0.7 V (vs SCE)

3 结 论

利用在钛箔表面沉积一层 TiO_2 纳米粒子作为晶种,与 NaOH 反应,制备了一维纳米结构的物质 TiO_2 纳米线。 TiO_2 纳米线为锐钛矿和金红石的混晶。将不同反应温度条件下所得 TiO_2 纳米线进行光电化学性能研究。结果表明, TiO_2 纳米线产生阳极光电流,具有 n 型半导体特性。在电极电势为 0.7 V 下,入射光波长为 340 nm, IPCE 值最大。反应温度 180 °C 所得 TiO_2 纳米线和反应温度 160 °C 所得 TiO_2 纳米线的最高光电转换效率分别为 8.8%、5.6%。随反应温度的升高 TiO_2 纳米线光电转换效率增大。

致谢:感谢北京大学化学与分子工程学院徐东升教授在 TEM 及 HRTEM 测试方面提供的帮助。

参考文献:

- [1] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*(33):16179~16184
- [2] Hoyer P. *Langmuir*, **1996**, *12*(6):1411~1413
- [3] Wei M D, Konishi Y, Zhou H S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *400*:231~234

- [4] Yu Y X, Xu D S. *Appl. Catal. B: Environmental.*, **2007**,**73**: 166~171
- [5] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,**353**:737~740
- [6] Lei Y, Zhang L D, Meng, G W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **78**:1125~1127
- [7] Lin Y, Wu G S, Yuan X Y, et al. *J. Phys. Condens. Matter.*, **2003**,**15**(17):2917~2922
- [8] Zheng M, Dong S X. *Nano. Lett.*, **2002**,**2**:717~720
- [9] ZHANG Qing-Hong(张青红), GAO Lian(高 濂), GUO Jing-Kun(郭景坤), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **2000**,**15**(1):21~25
- [10] LIANG Jian(梁 建), MA Shu-Fang(马淑芳), HAN Pei-De(韩培德), et al. *Xiyou Jinshu Cailiao&Gongcheng (Chinese Rare Metal. Mat. Eng.)*, 2005,34(2):287~290
- [11] Ohno T, Sarukawa K, Matsumura M. *J. Phys. Chem. B.*, **2001**,**105**(12):2417~2420
- [12] Fahmi A, Minot C, Silvi B, et al. *Phys. Rev.*, **1999**,**47**:11717~11724
- [13] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. *Sensors and Actuators B*, **2003**,**93**(2):338~344