

柔性透明导电基底上二氧化钛自组装薄膜的制备及光电化学性能

袁素珺^{*,1,2} 张青红² 雷 芳¹ 谢建军¹ 施 鹰¹

(¹ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

(² 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 通过层层自组装技术,以结晶的二氧化钛为原料,在不使用聚电解质的情况下,免除了高温煅烧,直接在柔性透明导电基底上制备了全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜。二氧化钛源主要包括带有异种电荷的锐钛矿二氧化钛溶胶和 Degussa 的 P25 二氧化钛,溶胶中的超细二氧化钛纳米晶在制备过程中起到了调节薄膜微观结构的作用,提高了薄膜的均匀性和致密度。将二氧化钛自组装薄膜作为工作电极,在三电极体系中进行光电化学测试,表面均匀致密的二氧化钛薄膜电极表现出了更高的光电化学性能,加入溶胶后获得的自组装薄膜电极所得到的光电流强度较由全 P25 组装的薄膜电极提高了近 25%。

关键词: 二氧化钛; 层层自组装技术; 全纳米颗粒; 光电化学性能

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1099-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.165

Self Assembly TiO₂ Films on the Flexible Transparent Conductive Oxide Substrates: Preparation and Photoelectrochemical Activity

YUAN Su-Jun^{*,1,2} ZHANG Qing-Hong² LEI Fang¹ XIE Jian-Jun¹ SHI Ying¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(² College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The all-nanoparticle TiO₂ films were directly prepared on the flexible transparent conductive oxide substrates by the layer-by-layer (LBL) self assembly method through the crystallized TiO₂. During the preparation, the polyelectrolytes were replaced and the calcination is avoided. The TiO₂ used in the self assembling process included an anatase TiO₂ sol and the Degussa P25. The microstructure of the self assembly films was controlled through the ultrafine TiO₂ crystallites of the sol, which could improve the uniformity and density of the films. The TiO₂ film was introduced to be the working electrode in a three-electrode photoelectrochemical bulk cell, and the one with the high uniformity and density showed a good photoelectrochemical property. The photocurrent responses obtained from the TiO₂ electrodes prepared with the TiO₂ sol were about 25% higher than that of the one prepared without the sol.

Key words: titania; layer-by-layer; self assembly; all-nanoparticle; photoelectrochemical activity

0 引 言

层层自组装(Layer-by-Layer self assembly, LBL)是一种依靠静电、氢键、配位键、共价键等多种弱相

互作用来制备薄膜的技术^[1-2],其具有膜的厚度从数纳米到数微米精确可控、孔隙均匀、透明性好等优点,在材料的表面改性、功能界面构筑等方面有着极其重要的意义和独特的优势^[3-7]。传统 LBL 薄膜的制备

收稿日期:2014-11-14。收修改稿日期:2015-05-05。

中国博士后科学基金(No.2013M540353)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:yuansj@shu.edu.cn

过程主要包括:将基材浸泡在与其表面带相反电荷的聚电解质分子或离子中,清洗干燥之后再浸泡在带有与聚电解质相反电荷的胶体中,通过静电作用,胶体中的胶粒会沉积在聚电解质分子或者离子的外面,这样一层一层组装便能获得不同厚度的功能薄膜^[8-10]。然而,层层自组装法也存在着依赖带相反电荷的聚电解质、组装基元结晶性不好、溶剂蒸发后聚电解质导电性差、聚电解质分解后带入杂质等缺点,很大程度限制了其在柔性材料上的应用。因此,如何结合自组装技术的优势,并在技术上创新,发展不使用聚电解质便能获得高度结晶且无杂质的无机纳米薄膜,并适用于包括柔性透明导电基材等在内的自组装技术具有重要的理论意义和实用价值。

本文以层层自组装技术为基础,引入全纳米颗粒自组装的概念,以带有异种电荷的结晶二氧化钛为原料,在柔性透明导电基底上(聚对苯二甲酸乙二醇酯-氧化铟锡,PET-ITO)制备了一系列二氧化钛自

组装薄膜,过程中无需引入聚电解质,免除了高温煅烧。同时,将所得的二氧化钛薄膜作为工作电极,在经典三电极体系中测试了其光电化学性能。

1 实验部分

1.1 二氧化钛自组装薄膜的制备

薄膜制备过程中所使用的原料包括:二氧化钛 P25(德国 Degussa 公司)和通过解胶-水热法制备的锐钛矿二氧化钛溶胶(粒径约为 5 nm)^[11]。对于无机半导体材料来说,当所处环境的 pH 值大于其等电点时,其表面带负电,而当所处环境的 pH 值小于其等电点时,其表面带正电。根据此原理,实验过程中主要通过盐酸或氨水的稀溶液来调节二氧化钛颗粒表面所带电荷,之后利用层层自组装技术直接在柔性透明导电基底上(PET-ITO, 20 $\Omega/\square$, 美国 CP film 有限公司)制备全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜,具体过程如下(如图 1 所示):

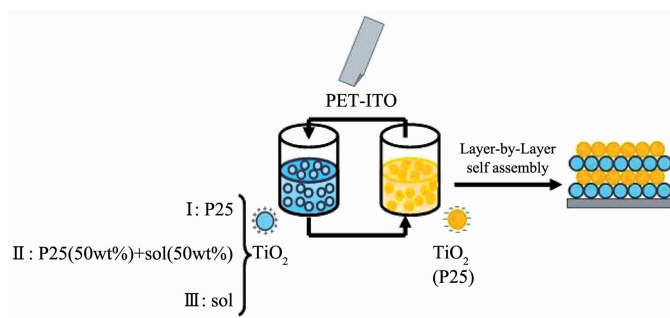


图 1 在 PET-ITO 基底上制备二氧化钛自组装薄膜的过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation of the all-nanoparticle TiO₂ thin films on the PET-ITO substrates

在制备薄膜之前,先将 PET-ITO 分别用去离子水和乙醇进行超声清洗(分别超声 20 min)并烘干(温度低于 60 $^{\circ}\text{C}$)。根据原料中 TiO₂ 溶胶含量的不同,将制备的二氧化钛薄膜分为 I、II、III 三类。I 型薄膜完全以 P25 为原料,先将 0.2 g 的 P25 超声分散在 200 mL 的去离子水中,滴加 HCl 溶液(0.1 mol·L⁻¹)调节其 pH 值至 3~4 的范围内,则获得颗粒表面带正电的二氧化钛悬浮液;同样地,再取 0.2 g 的 P25 超声分散在 200 mL 的去离子水中,滴加氨水(0.1 mol·L⁻¹)调节其 pH 值至 7~8 的范围内,则获得颗粒表面带负电的二氧化钛悬浮液。由于 PET-ITO 表面带负电,因此,先其放入带正电的二氧化钛悬浮液中浸泡 10 min,然后放入去离子水中浸泡 1 min 洗去吸附多余的二氧化钛纳米颗粒,之后再放入带负电的二氧化钛悬浮液中浸泡 10 min,然后再放入去离

子水中浸泡 1 min,上述过程为制备了一层 I 型的 TiO₂/TiO₂ 双层膜。重复上述过程,分别制备层数为 12 层、25 层、50 层的 TiO₂/TiO₂ 薄膜,表示为 I-n,n 表示层数。I 型和 III 型薄膜的制备过程与 I 型薄膜基本相同,区别在于实验过程中二氧化钛溶胶的用量,由于锐钛矿二氧化钛溶胶呈酸性,因此其二氧化钛颗粒表面带有正电,可直接用于全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜的制备。II 型薄膜的制备过程中以溶胶代替部分 P25 作为带有正电的二氧化钛源,其中,P25 与溶胶中二氧化钛用量的质量比为 1:1(即将 0.1 g 的 P25 与含有 0.1 g 二氧化钛的溶胶分散于 200 mL 去离子水中);III 型薄膜则直接以二氧化钛溶胶作为带有正电的二氧化钛源(即将含有 0.2 g 二氧化钛的溶胶分散于 200 mL 去离子水中),所制备薄膜的层数均与 I 型薄膜相同,分别表示为 II-n

和Ⅲ- n , n 代表层数。

1.2 样品表征

二氧化钛自组装薄膜表面的微观结构采用日本 Hitachi 公司的 Model S-4800 型场发射扫描电子显微镜及美国 Veeco 公司的 NanoScope IV 原子力显微镜进行观察分析。薄膜的透过率通过 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 光谱仪进行测试。薄膜的厚度通过美国 Veeco 公司的 Wyko NT8100 光学轮廓仪进行测试。

1.3 光电化学测试

整个光电化学测试在室温下进行, 实验中的溶液用水均为超纯水(18.2 M Ω)。实验在石英质光电化学池中进行, 电解质溶液是 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaNO₃ 水溶液, 采用经典的三电极体系: 以制备的二氧化钛自组装薄膜为工作电极(有效面积 1.8 cm²), 铂丝为对电极, Ag/AgCl 为参比电极。测试在德国 ZAHNER-Elektrik 公司的 Zennium 电化学工作站上进行, 光源

是功率为 4 W 的紫外灯, 辐射主波长 365 nm, 照射到电极上最大辐射强度 1.2 mW·cm⁻²。

2 结果与讨论

2.1 二氧化钛自组装薄膜的表面微观结构

图 2 所示分别为空白 PET-ITO 导电基底、二氧化钛自组装薄膜样品 I -50、II -50 及 III -50 表面的场发射扫描电镜照片。从图上可以观察到, 3 种实验条件下, TiO₂ 颗粒均已在 PET-ITO 上成膜, 但薄膜表面的微观结构存在着明显差异: 样品 I -50 呈现出 P25 颗粒及其团聚体在衬底上的无规松散堆垛状态, 表面最为粗糙, 孔隙也最大, 而样品 III -50 的表面则最为平整, 薄膜也相对致密。由于层层自组装过程中所用溶胶的含量不同, 对于 I 型薄膜而言, 由于其制备过程中 TiO₂ 薄膜完全由 P25 组装而成, 其晶粒尺寸较大, 因此由全 P25 自组装成的二氧化钛薄膜的孔隙也较大。而对于 II 型和 III 型薄膜而言, 由于

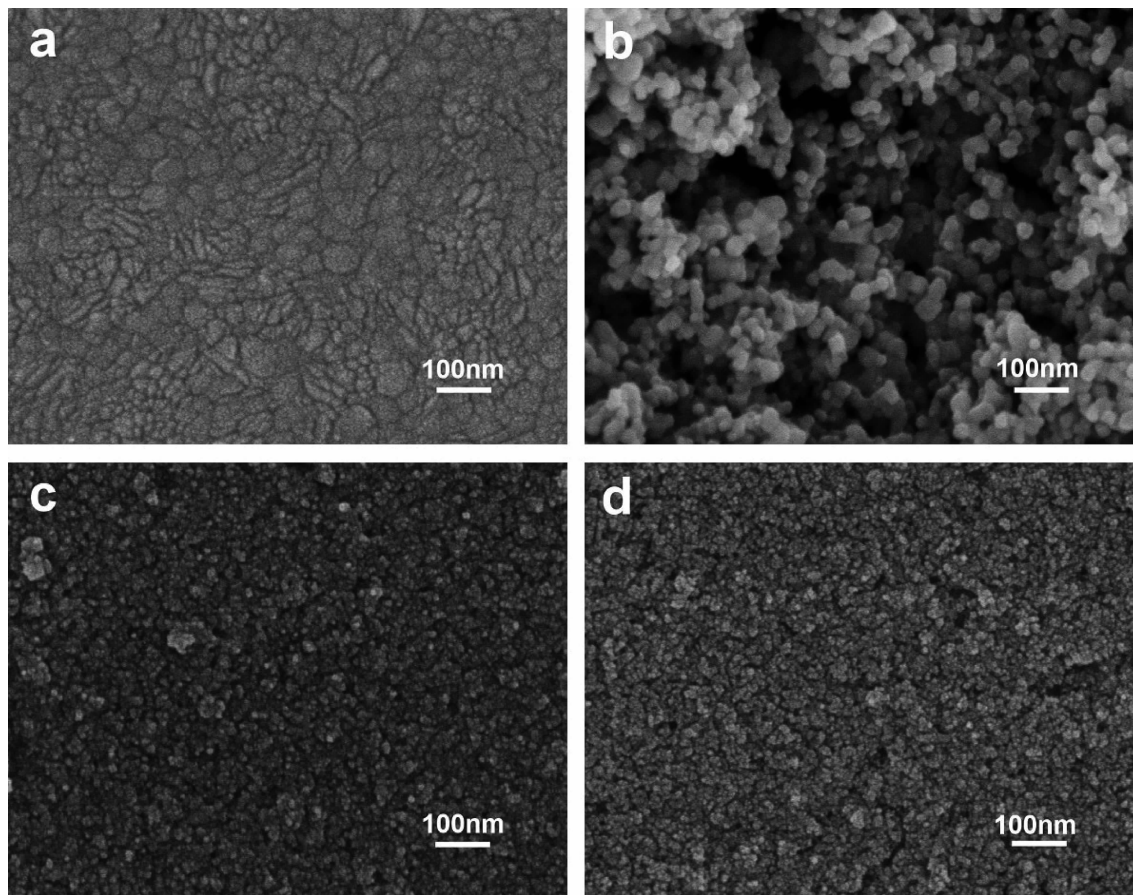


图 2 空白 PET-ITO 导电基底(a)与二氧化钛自组装薄膜表面的场发射扫描电镜照片:
(b)样品 I -50, (c)样品 II -50 以及(d)样品 III -50

Fig.2 FESEM micrographs of (a) bare PET-ITO and the all-nanoparticle TiO₂ thin films: (b) Sample I -50, (c) Sample II -50 and (d) III -50

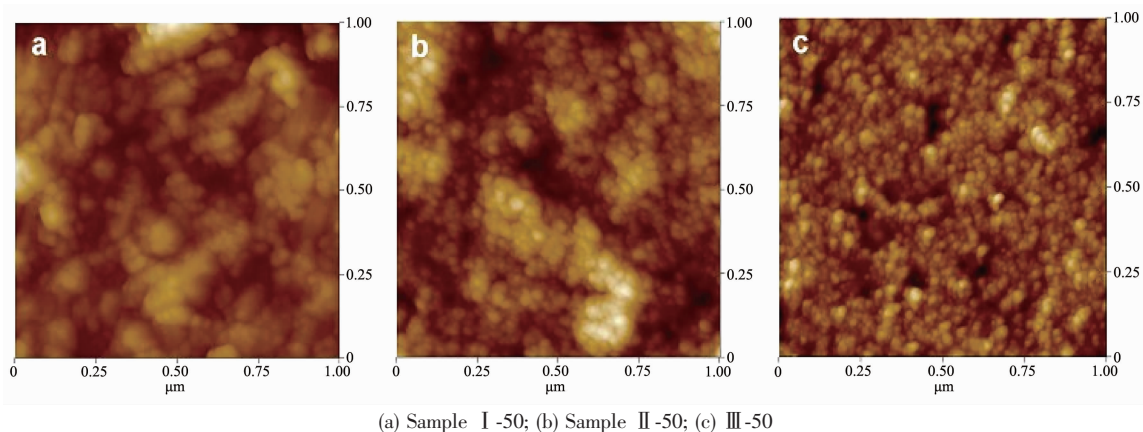


图 3 二氧化钛自组装薄膜表面的原子力显微镜照片

Fig.3 AFM images of the all-nanoparticle TiO_2 thin films

溶胶中的超细二氧化钛纳米晶(约 5 nm)在自组装的过程中可有效地起到连接作用,从而获得致密的二氧化钛自组装薄膜。随着二氧化钛溶胶用量的增加,超细二氧化钛纳米晶的连接效果则越明显。

图 3 则给出了与图 2 相对应的二氧化钛自组装薄膜的原子力显微镜照片。从图中可以发现,3 种自组装薄膜中的二氧化钛纳米颗粒均呈现了良好的堆积状态。其中,样品 I-50 表面隆起物的尺寸较大且不规则,样品 II-50 的表面只有部分尺寸较大的隆起物,其余的则较为细小,而样品 III-50 的表面上则较为均匀,基本没有大尺寸的隆起物。这与上述扫描电镜照片所显示的结果基本一致,由于二氧化钛溶胶中的超细纳米晶在自组装过程中与表面带负电的二氧化钛颗粒接触时,可以很好地渗透到孔隙中,从而改善薄膜间二氧化钛颗粒的连通性,起到调控二氧化钛自组装薄膜微观结构的效果。

2.2 二氧化钛自组装薄膜的光学性能

图 4 所示为制备了不同类型二氧化钛自组装薄膜后 PET-ITO 导电基底的透过率。从图中可以看到,空白基底在 600~800 nm 的波长范围内的透过率在 85%左右。当基底被二氧化钛自组装薄膜覆盖后,其透过率在可见光区的短波阶段明显降低,尽管如此,但同时可以发现在 600~800 nm 的波长范围内薄膜的透过率均在 80%以上。由此可见,所获得的全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜具有较高的透明度,以满足其在实际中的应用需求。

2.3 二氧化钛自组装薄膜的光电化学性能

将 3 种类型不同层数的全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜作为工作电极,在三电极体系的电化学池中并结合紫外光照射,通过线性扫描伏安法来表征

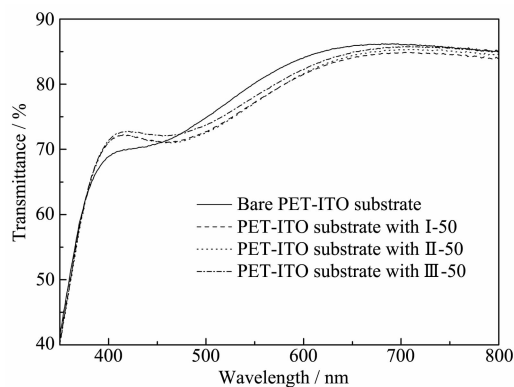


图 4 制备了不同二氧化钛自组装薄膜后 PET-ITO 基底的透过率

Fig.4 Transmittance spectra of the PET-ITO substrate with or without the different all-nanoparticle TiO_2 thin films

其光电化学性能(照射到电极上的紫外光辐射强度为 $1.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$),如图 5 所示。结果显示,随着工作电极上施加的偏压逐渐变正,检测到的光电流均逐渐增加,然后平稳达到饱和光电流。更高的光电流响应意味着更高的电子传输效率和更低的电子-空穴复合率^[12]。对于全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜而言,不同类型薄膜的组成都较为相近,均由二氧化钛颗粒组装而成,因此,其光电化学性能主要取决于薄膜的结构。从以上薄膜表面微结构的分析中可以发现,由全 P25 自组装获得的薄膜,孔隙率较大,结构较为松散,在光电催化过程中其能提供的电子传输的有效路径较少,容易引起电子-空穴的复合,因此, I 型薄膜电极所检测到的光电流响应相对于其他两种薄膜较弱一些。而对于另外两种薄膜而言,由于制备过程中加入了二氧

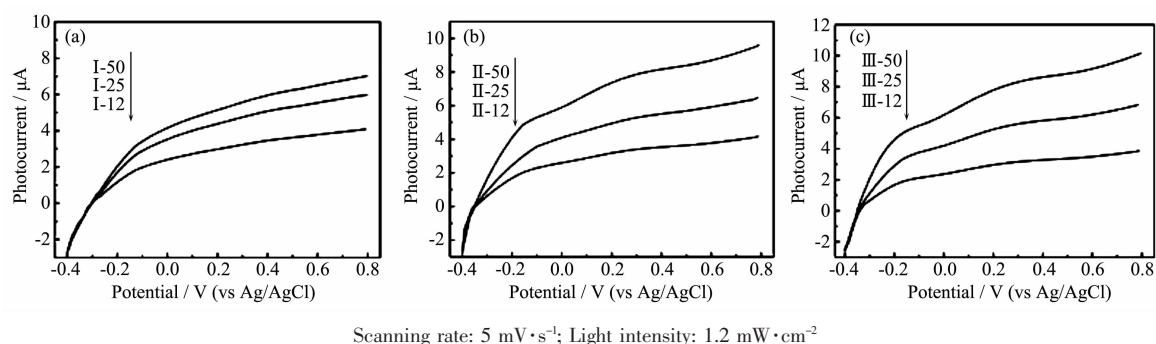


图5 不同二氧化钛自组装薄膜电极在紫外光照射情况下的线性扫描伏安曲线

Fig.5 Voltammograms of different all-nanoparticle TiO_2 thin film electrodes in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ solution with UV illumination

化钛溶胶,所得薄膜较为致密,电子的有效传输路径相对较多,从而获得了更大的光电流,其中Ⅲ型的薄膜电极所检测到的光电流响应最强,且相同层数的Ⅲ型薄膜电极所检测到的光电流响应强度均较Ⅰ型薄膜电极提高了近25%。由此可见,二氧化钛溶胶中的超细纳米晶有效改善了薄膜中颗粒的连接,十分有利于电子传输。另一方面,从不同层数薄膜电极所检测到光电流响应的变化中可以发现,光电催化反应所产生的光电流并未随着自组装次数的增加而呈正比上升,相反地,随着层数的增加,其光电流的上升趋势趋于减弱,其中Ⅰ型薄膜的表现尤为显著。这一现象表明在层层自组装的过程中,随着自组装次数的叠加,其对应薄膜的厚度并未呈正比地增加。轮廓仪所测试的厚度也证实了这一点,Ⅰ-12、Ⅰ-25和Ⅰ-50薄膜的厚度分别为:0.41、0.72和0.90 μm ;Ⅱ-12、Ⅱ-25和Ⅱ-50薄膜的厚度分别为0.48、0.93和1.40 μm ;Ⅲ-12、Ⅲ-25和Ⅲ-50薄膜的厚度分别为:0.38、0.76和1.15 μm 。实验中所用的P25,由于其颗粒表面本身并不带电,主要通过酸和碱溶液对其表面带电性进行调节,因此其胶核表面所带电荷较弱,同时其在水中的分散性也不高,成膜的稳定性相对较差,从而在自组装的过程中颗粒较易脱落,无法达到理想厚度。而对于其他两类薄膜而言,由于其制备过程中加入了一定量的溶胶,稀释后其依然保持了良好的分散性,同时由于溶胶本身呈酸性,其胶核表面所带电荷更为稳定,从而保证了自组装过程中成膜的稳定性。

2.4 二氧化钛自组装薄膜电极的阻抗性能

为了进一步研究不同二氧化钛自组装薄膜电极的界面特性,图5给出了不同二氧化钛自组装薄膜电极在紫外光照下的Nyquist阻抗谱(在浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 水溶液中进行,扰动电压为10

mV)。阻抗谱中的半圆曲线通常代表了一对并联的电阻与电容,测试频率所对应的电阻与电容的值决定了半圆是否闭合^[13]。在只有1个半圆弧的条件下,其直径便决定了电子传输时的阻抗以及电极反应时的速率^[14],直径越大则反应过程中电子传输的阻抗就越大。本实验中,阻抗谱中的半圆曲线代表的则是电极中二氧化钛颗粒与电解质溶液之间的界面电阻和界面电容,如图5所示,3种电极的阻抗谱均为不闭合的圆弧曲线。其中,样品Ⅲ-50的圆弧半径最小,其对应的阻抗也最小,相反地,样品Ⅰ-50的圆弧半径最大,则其对应的阻抗也最大。这主要是由于二氧化钛溶胶中的超细颗粒粒径小于P25颗粒,因此,Ⅲ型薄膜中颗粒的连接较Ⅰ型和Ⅱ型薄膜中的更加紧密,颗粒与颗粒之间的空隙较少,颗粒与溶液之间的接触范围较小,对应的界面阻抗则减小。同时,电极的阻抗谱也证明了薄膜的光电催化反应速率,阻抗越大则反应速率越慢,其对应光电催化效果

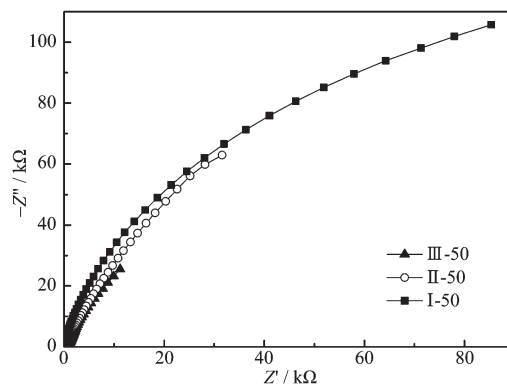


图6 不同二氧化钛自组装薄膜电极在紫外光照下的Nyquist阻抗谱

Fig.6 Nyquist plots of different all-nanoparticle TiO_2 thin film electrodes under UV illumination at zero anodic bias in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ solution

也就越差,这与上述全纳米二氧化钛颗粒自组装薄膜光电化学性能的测试结果一致。

3 结 论

引入全纳米颗粒自组装的概念,通过层层自组装技术,为在柔性透明导电基底上制备无机半导体薄膜提供了一种新的途径:以锐钛矿二氧化钛溶胶与 Degussa 的 P25 二氧化钛为原料,在 PET-ITO 基底上制备了一系列高透过率的二氧化钛自组装薄膜。溶胶中的超细二氧化钛纳米晶在薄膜自组装过程中起到了调节其微观结构的作用,使得所获得的薄膜更均匀、致密。同时,以二氧化钛自组装薄膜为工作电极进行光电化学测试,结果表明通过超细二氧化钛纳米晶自组装获得的薄膜电极具有更高的光电流响应,较由全 P25 组装获得的薄膜电极提高了近 25%,制备过程中纳米晶可有效地起到连接作用,提供更多的电子传输路径,从而提高电极的光电化学性能。

参考文献:

- [1] Decher G. *Science*, **1997**,**277**(29):1232-1237
- [2] Xiao F X. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(52):6538-6540
- [3] Patrocínio A O T, Paterno L G, Murakami Iha N Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2009**,**205**(1):23-27
- [4] Lee D, Rubner M F, Cohen R E. *Nano Lett.*, **2006**,**6**(10):2305-2312
- [5] DeRocher J P, Mao P, Kim J Y, et al. *ASC Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**(1):391-396
- [6] Schulze K, Kirstein S. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**,**246**(4):415-419
- [7] He J A, Mosurkal R, Samuelson L A, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**(6):2169-2174
- [8] Sakai N, Prasad G K, Ebina Y, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(16):3596-3598
- [9] Krasteva N, Besnard I, Guse B, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**(5):551-555
- [10] Zhang J T, Chua L S, Lynn D M. *Langmuir*, **2004**,**20**(19):8015-8021
- [11] Yuan S J, Mao R Y, Li Y G, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**60**:347-353
- [12] Xie Y B. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(14):1823-1831
- [13] Biju K P, Jain M K. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2008**,**128**(2):407-413
- [14] Liu H, Cheng S A, Wu M, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**(30):7016-7020