

阳极氧化水解法制备 TiO_2 纳米膜*

戴松元 王 瑜 邬钦崇 王孔嘉 霍裕平

(中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

关键词: 阳极氧化, 水解, 纳米晶体, 太阳能电池

TiO_2 在光电化学电池领域已成为比较重要的半导体材料, 自从 1972 年, Fujishima 和 Honda 首次把 TiO_2 电极用于光电解水以来, 人们已经使用多种方法, 如化学气相沉积、 TiO_2 粉的烧结、RF 射频溅射、等离子体喷涂或用胶体 TiO_2 涂膜等各种方法, 来制备单晶(金红石)、多晶(金红石、锐钛矿)电极^[1], 但这些方法所制备的 TiO_2 膜都存在部分的杂质。

目前正在迅速发展的纳米晶体化学太阳能电池(简称: NPC 电池), 在制作成本上只有硅太阳能电池的 1/5-1/10, 效率已达 11%, 且制作工艺简单, 对解决目前能源紧张是一条非常有效的途径。据估计今后几年, 这种电池将逐步走向市场。NPC 中较为关键的是制备一层高纯、致密的 TiO_2 纳米膜, 它将使电子的注入效率大大提高, 从而提高电池的光电转换效率^[1-3]; 而采用原来所沿用的方法, 其部分杂质将直接影响太阳能的光电转换效率。

本文介绍一种采用阳极氧化水解法制备高纯 TiO_2 纳米膜的方法, 它与常规的阳极氧化法略有区别, 在性能上可适合 NPC 电池的要求, 并能大大地提高太阳能的光电转换效率^[3]。

1 实验

1.1 装置简介

本实验的装置简图如图 1 所示, 实验中的三电极分别用 TCO 玻璃电极(阳极 $1 \times 2 \text{cm}^2$), Pt 电极(阴极, $2 \times 6 \text{mm}^2$), SCE(饱和甘汞电极), 其中: TCO 玻璃是透明导电玻璃, 即一般普通玻璃表面采用 CVD 方法镀上一层 SnO_2 (掺 F) 膜, 厚度在 $0.5-0.7 \mu\text{m}$ 左右, 表面电阻为 $20 \Omega/\square$ 以下, 透光率在 80% 以上。由于实验过程较长, 一般在 30 分钟以上, 而 TiCl_3 溶液易被氧化, 所以实验过程中整个装置必须在氩气气氛中进行, 以防止氧化, 而影响膜的质量。

1.2 实验方法

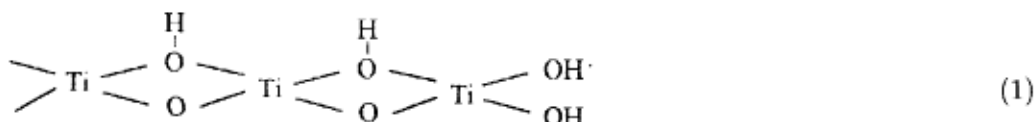
阳极氧化水解法获得 TiO_2 膜主要可通过三种方式得到: 恒电压、恒电流以及内电解方法, 恒电压主要是控制阳极与参比电极间的电压; 恒电流主要是控制通过阳极的电流, 维持是流恒定; 由于 TCO/ $\text{TiCl}_3(\text{aq})$, H^+/Pt 构成一个原电池, TCO 与 Pt 的开路电压约为 0.25V 左右(与溶液 pH 值有关), 所以可以采用内电解法。通过实验发现, 采用内电解方法电流的衰变较慢, 且能维持几小时。

实验发现, 三种方法镀制出的 TiO_2 纳米膜基本无区别, 都能得到致密、高纯的 TiO_2 纳米膜。

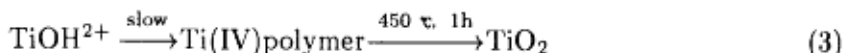
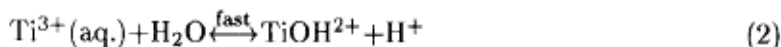
1995-12-06 收到初稿, 1996-03-22 收到修改稿。联系人: 戴松元。* 中国科学院院长重点基金“化学太阳能光电池”资助项目

2 结果与讨论

将 TiCl_3 盐酸溶液加入去离子水中 (并去除水中的部分氧气) 水解, 形成 TiOH^{2+} 单羟基中间体, 通过阳极氧化方法形成氢氧化钛 (IV) 聚合物, 即:



这种聚合物通过加热到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ (在氩气气氛中), 最后形成 TiO_2 膜, 整个过程可用下面两个方程式来表示:



其中: $\text{Ti}^{3+}(\text{aq.})$ 的水解常数 k_a 一般在 $(2-7.2) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

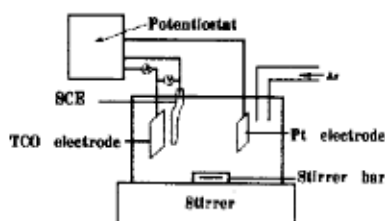


图 1 实验装置示意图

Fig.1 The experimental set-up

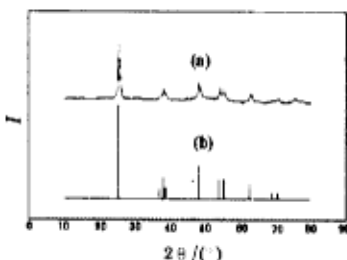


图 2 TiO_2 膜的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction of the TiO_2 film

(a) The XRD spectrum of the TiO_2 film by the method of electrodeposited

(b) The standard XRD spectrum of TiO_2 (anatase)

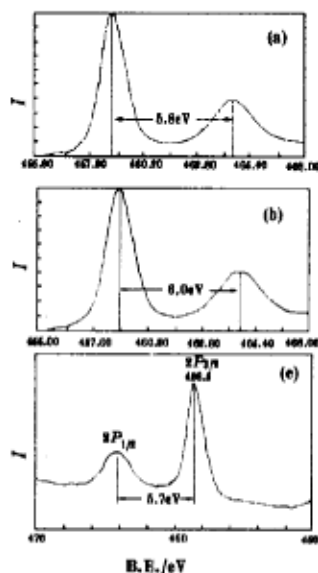


图 3 TiO_2 膜的 XPS 能谱图

Fig.3 XPS surface analysis of the TiO_2 film

(a) The energy spectrum of the TiO_2 film after annealing

(b) The energy spectrum of the TiO_2 film unannealing

(c) The standard energy spectrum of the TiO_2

通过实验发现, TiO_2 膜电沉积速度以及膜的质量与溶液的 pH 值关系甚大, 一般情况下, 当 $\text{pH} > 3.1$ 以上时, 由于此时溶液极不稳定, 易被空气中的氧气氧化, 产生沉淀; 在 $\text{pH} < 2.5$ 以下, 溶液较稳定; $\text{pH} < 2.0$ 以下时, 其产生的电流较小, 考虑到诸多因素, 我们的实验一般都选择在 $\text{pH} = 2 \sim 2.5$ 之间。

溶液的 pH 值影响到内电解法的最大短路电流. 通过实验发现, 要得到致密、高纯的 TiO_2 膜, 则必须控制工作电流, 电流大小与沉积速率关系甚大, 且影响膜的质量与性能, 若电流过大, 所得到的膜疏松, 甚至在室温下就起皮脱落.

图 2 是 X 射线衍射图, 可以看出 TiO_2 膜为纳米晶体锐钛矿结构, 且无任何杂质峰. 通过对 (101) 峰线形扫描分析得知 TiO_2 颗粒大小仅 20nm.

图 3(a、b) 为样品的 XPS 能谱, 图 3(c) 为标准 TiO_2 能谱. 通过分析表明, 样品仅含 Ti、O、C 三种元素, 其化学计量比为: 1.0000:3.4155:0.6852, 而 C 和部分 O 是由于 XPS 能谱仪本身所引入. 可以看出, 电镀所得到的 TiO_2 膜比较纯. 与 XPS 标准图谱对照, $2P_{3/2}$ 和 $2P_{1/2}$ 两峰的电子结合能相一致.

3 结论

采用阳极氧化水解法得到的半导体 TiO_2 纳米膜, 在均匀性和透光性能上都是非常好的, 可采用恒电压、恒电流或内电解方法获得 TiO_2 纳米膜. 一般控制溶液的 pH 值在 2-2.5 之间, 所得到膜质量较好, 而 $\text{pH} < 1.5$ 时, 无法获得 TiO_2 膜, $\text{pH} > 2.5$ 时, 所得到的膜质量较差.

应用化学的阳极氧化水解法电镀出高纯 TiO_2 纳米膜, 具有很高的实用性和经济价值, 将其应用于纳米晶体太阳能电池中, 可使光电转换效率从 7% 左右提高到 11% 以上^[3], 为目前正在发展的纳米晶体化学太阳能电池引进国内走向实用水平, 打下牢固的基础.

参 考 文 献

- 1 Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, **115**:6382
- 2 Smestad G, Bignozzi C, Argazzi R. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1994**, **32**:259
- 3 Kavan L, Kavan L, O'Regan B, Kay A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, **346**:291

Preparation of Nanometer TiO_2 Films by Anodic Oxidative Hydrolysis

Dai Songyuan Wang Yu Wu Qinchong Wang Kongjia Huo Yuping
(Institute of Plasma Physics, Academia, Sinica, Hefei, Anhui 230031)

Abstract Ti(IV) oxide has been an important semi-conductor material in photoelectrochemical cell, especially in the area of developing photochemical nanocrystalline solar cell. The TiO_2 films were deposited on SnO_2 (F-doped) glass electrodes by anodic oxidative hydrolysis of acidic aqueous TiCl_3 solutions. The films are uniform in thickness, have an average size of approximately 20nm, and have the anatase structure after annealing at 450°C . The method of anodic oxidative hydrolysis, the method of electrodepositing high pure TiO_2 (anatase) on transparent conducting oxide (TCO) glass, condition of producing TiO_2 film, and some character of the film have also been investigated.

Keywords: Anodic oxidative, Hydrolysis, Nanocrystalline, Solar cell