



Y1864065

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李爽

日期：2009年 1月 11日

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

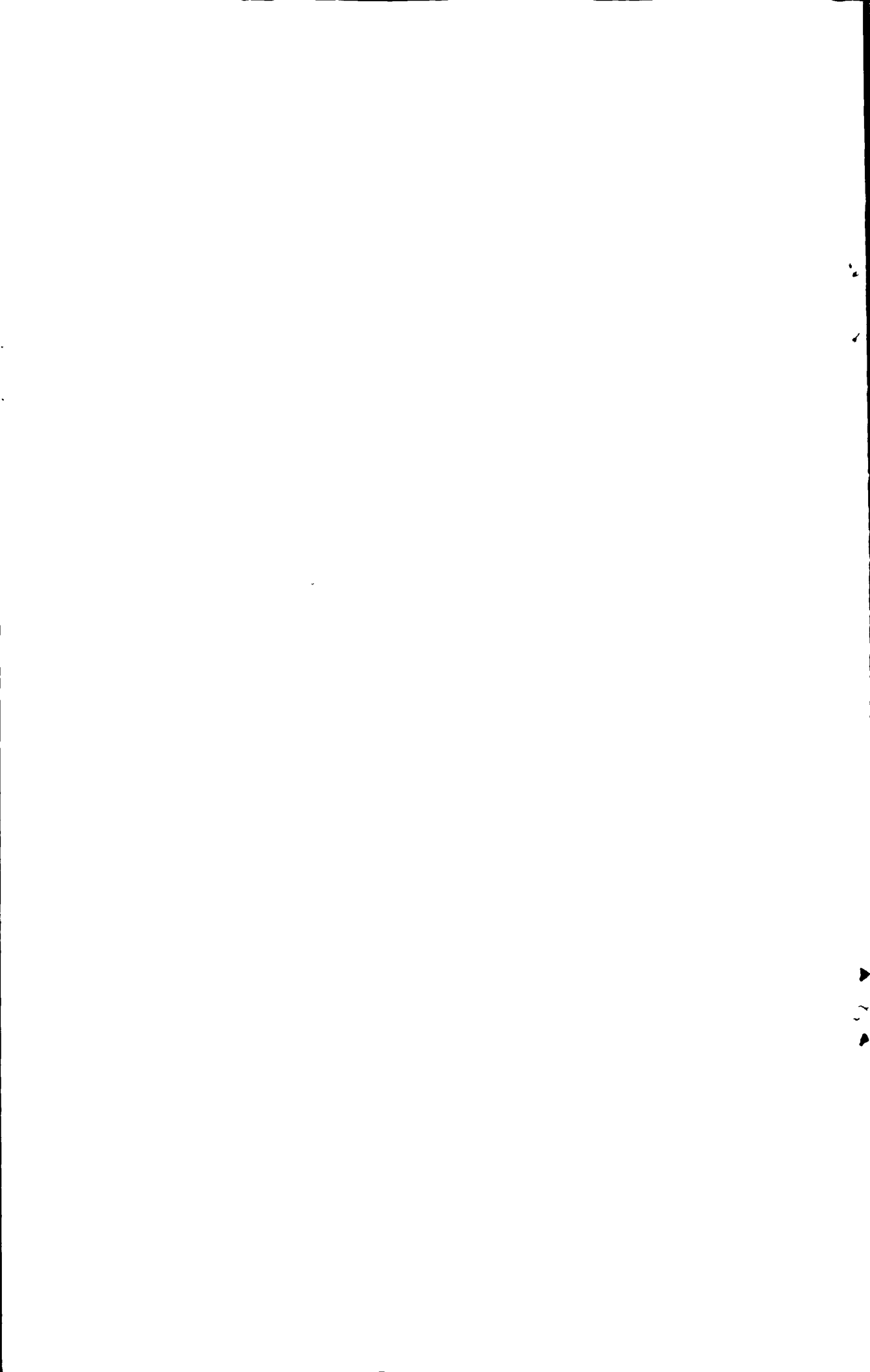
不保密 。

学位论文作者签名：李爽

日期：2009年1月11日

指导教师签名：张青红

日期：2009年1月11日



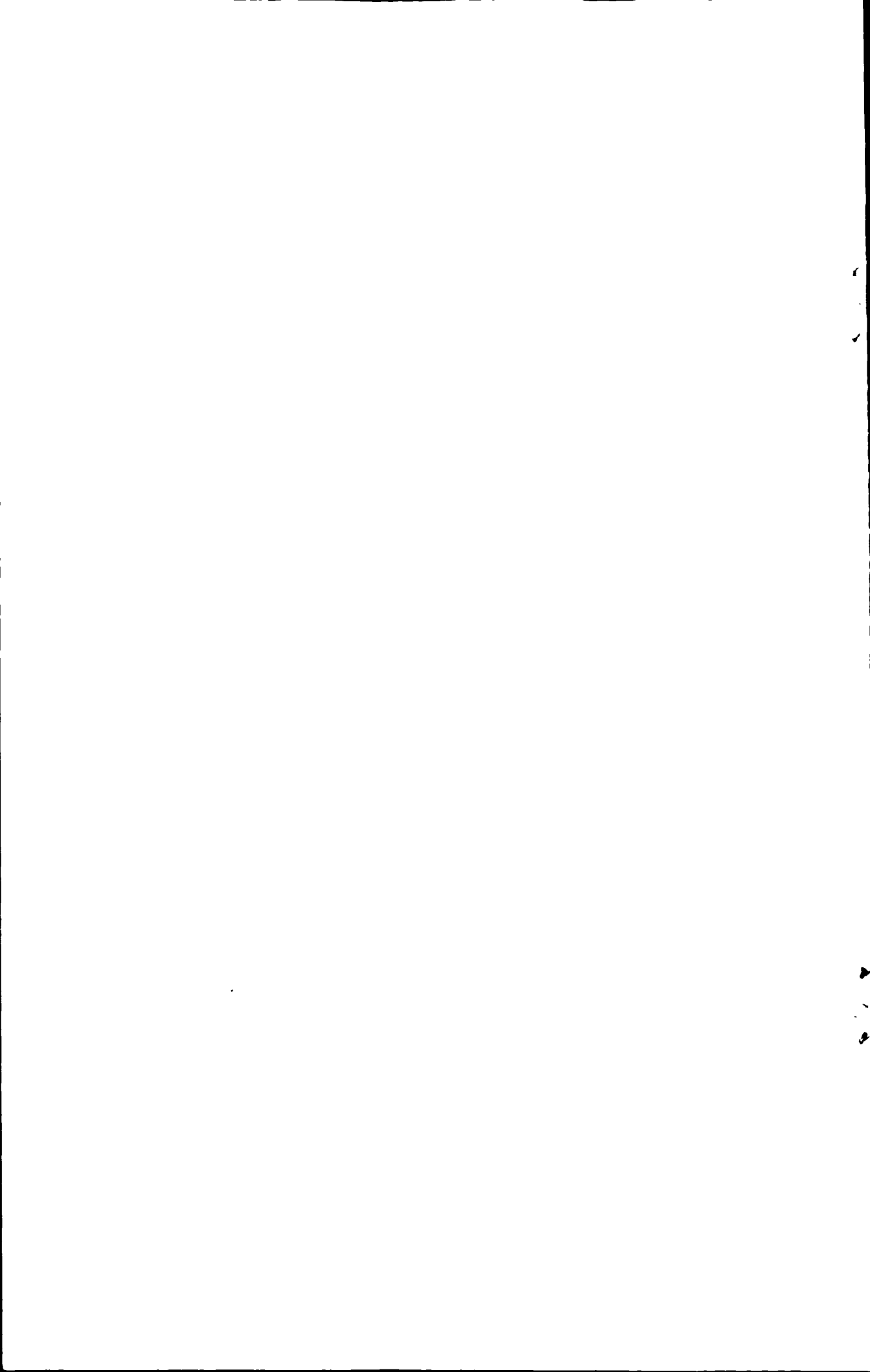
基于“定向附着”生长机理制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒

摘要

充分地利用太阳能是 21 世纪人类从根本上解决日益严峻的能源与环境问题较为理想的途径之一, 已引起了各国研究者的高度关注。TiO₂ 纳米晶染料敏化太阳能电池的优点在于其低廉的成本、简单的工艺和较高的光电转换性能。为此, 人们一直不断在工艺、新材料、电池薄膜化等方面进行探索, 染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 正日益显示出重要的应用价值。为了改善 DSSCs 电池的光伏性能, 科学家对 DSSCs 的各项关键组成部分进行了大量研究。近年来, 纳米棒或纳米线网络已被证明可提高半导体的光电转换效率, 如何可控地获得二氧化钛变得十分有意义。

本文研究了解胶-水热法制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒并讨论了其形成机理。以钛盐热水解得到的水合二氧化钛为主要原料, 研究不同酸或双氧水等解胶剂及不同水热条件对二氧化钛纳米晶的粒径、晶型和形貌的影响。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、红外-拉曼光谱 (Raman)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)、荧光光谱 (PL)、透射电显微镜 (TEM) 和比表面 (BET) 等多种手段对所制备的材料进行了表征。

用无机酸作为解胶剂时, 经 150℃ 水热处理得到淡蓝色溶胶, 其中为锐钛矿相二氧化钛纳米棒; 将所得的纳米棒与溶胶混合再经水热

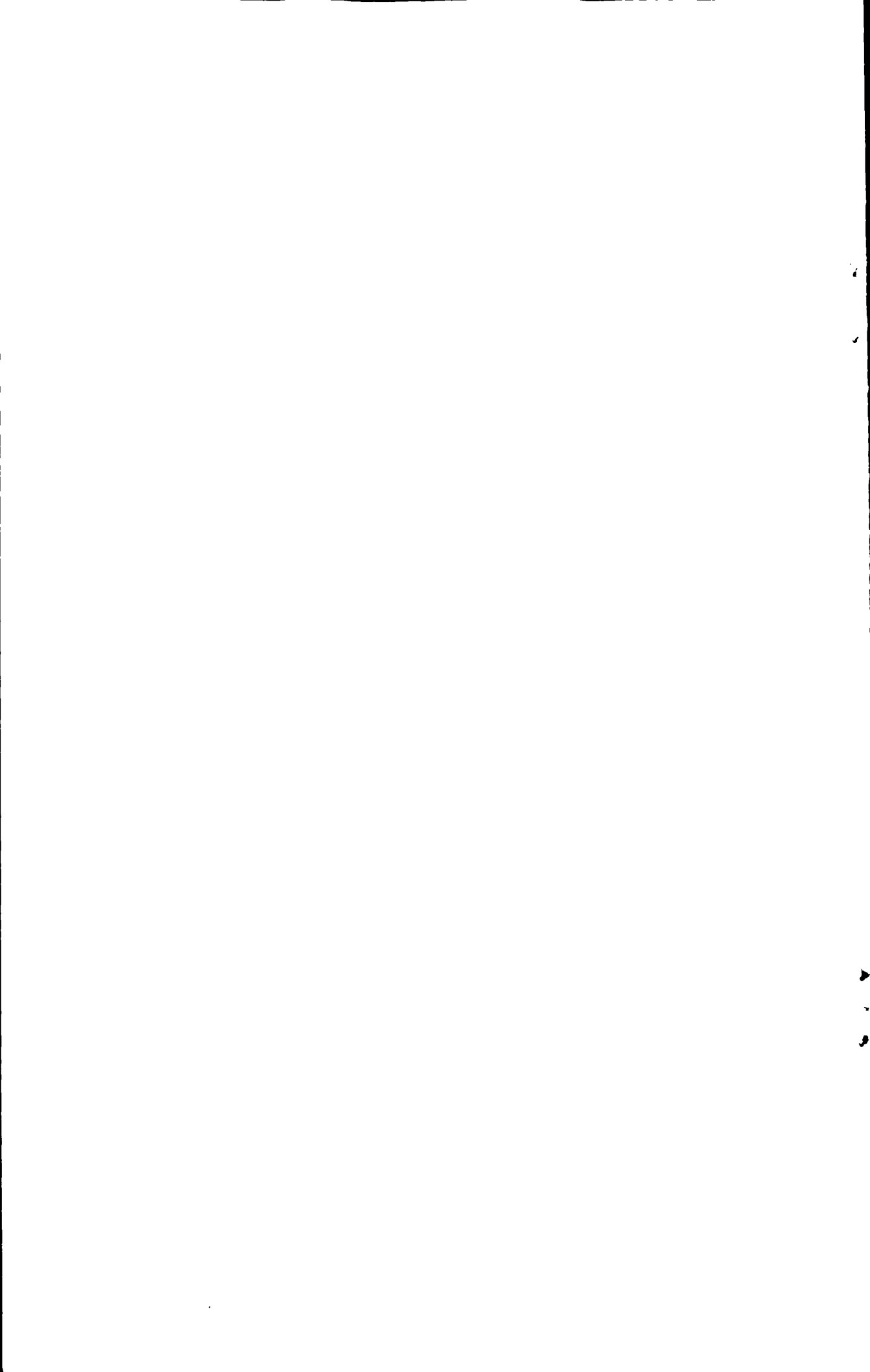


处理（两步水热）可获得部分分枝结构的锐钛矿相二氧化钛纳米棒。所制备的二氧化钛晶粒为锐钛矿相、棒状结构，直径小于 10nm，沿 C 轴定向生长，并具有高的长径比。延长水热时间会形成更长的纳米棒，并且形成了复杂环状结构。一步和两步水热得到的样品比表面积分别为 $115\text{m}^2/\text{g}$ 和 $108\text{m}^2/\text{g}$ 。解胶-水热过程中 TiO_2 纳米棒的形成可用定向附着生长机理来解释。

用双氧水作为解胶剂时，经水热处理也可得到淡蓝色溶胶。不同水热条件下制备的二氧化钛溶胶为锐钛矿相，直径约小于 10nm，长径比大于 5。这种具有高长径比的二氧化钛纳米棒具有较高的比表面积，水热时间的延长有利于晶粒“定向附着”生长，较高水热温度得到的二氧化钛纳米棒光致发光性能有所增强。所得的二氧化钛纳米棒具有良好的分散性及稳定性。

论文还研究了优化条件下得到的二氧化钛纳米棒对敏化剂 N719 的吸附性能。在 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 染料 N719 溶液中，二氧化钛纳米棒的吸附能力均可达 $0.50 \text{ molecule}/\text{nm}^2$ ，具有良好的染料吸附性能。

关键词：水热法，解胶剂，二氧化钛纳米棒，定向聚集，吸附性能

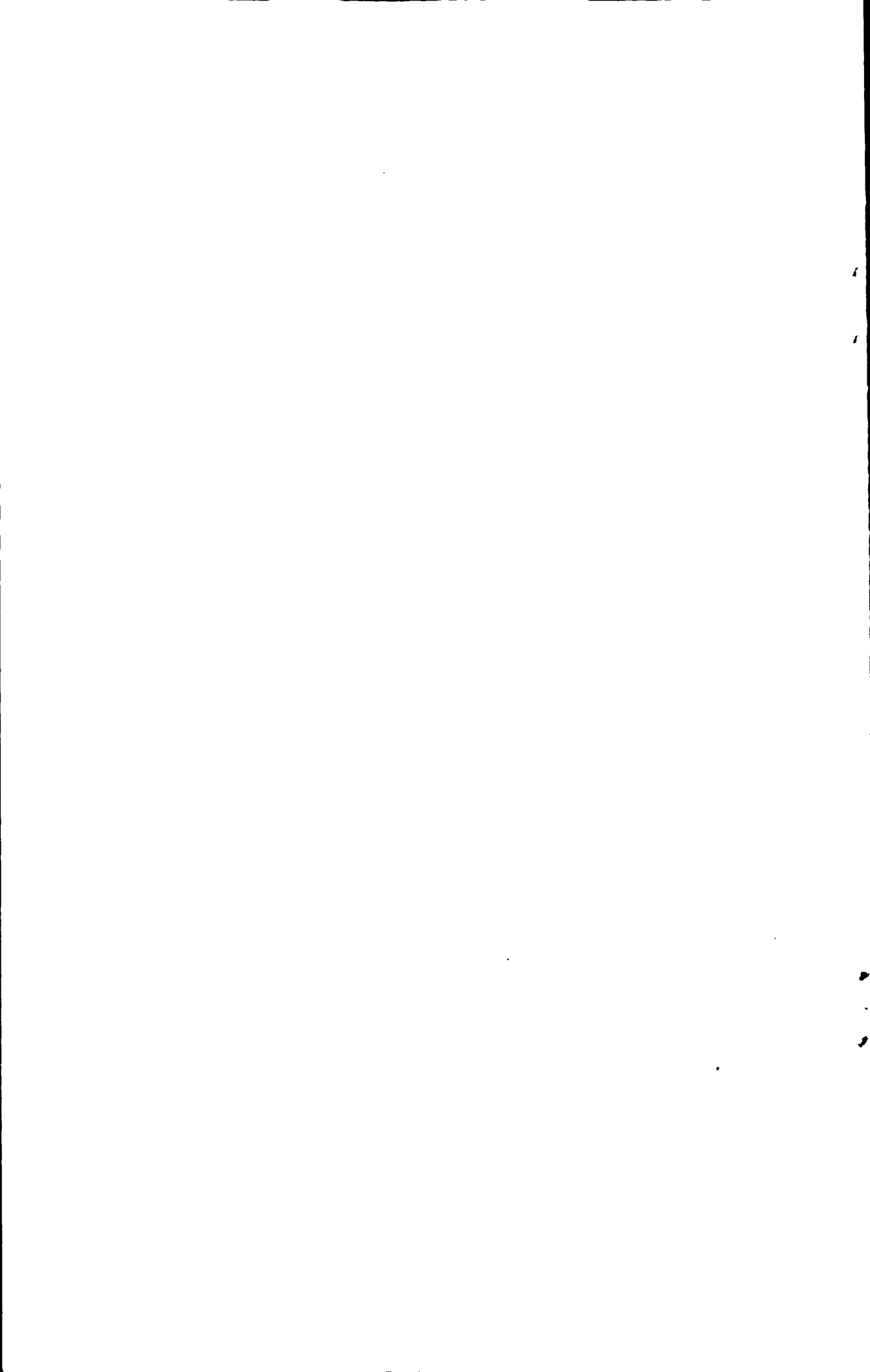


PREPARATION OF ANATASE TITANIUM DIOXIDE NANORODS ON THE BASIS OF “ORIENTED ATTACHMENT” MECHANISM

ABSTRACT

The increasing need for solar energy has driven research towards the goal of safety and abundant renewable sources. Low costs and high efficiency are advantages for dye-sensitized solar cells(DSSCs) to become a potential and promising energy source. Therefore, titanium dioxide nanocrystals in DSSCs have been investigated in various aspects, including new processes, new materials and thin film technology, and have shown the application value for solar cells. To improve photoelectrical performance and commercialization of dye-sensitized solar cells, many researches are focusing on the key components of DSSCs. In recent years, lots of studies have proved that nanorods or nanowires in the nanonetwork-like structure can enhance photoelectrical conversion efficiency of semiconductor. Thereby, how to control the morphology titanium dioxide have been becoming more crucial.

In this paper, The wet titania precipitates were obtained by the thermal-hydrolysis of titanium salt as main raw materials. Then anatase titanium dioxide nanorods were prepared by a peptized-hydrothermal method, and its growth mechanism were discussed. The effects of



different peptizing agents and hydrothermal conditions on the crystallite size, shape and optical spectra of TiO_2 nanorods were investigated. The as-prepared TiO_2 nanorods was characterized by X-ray powder diffraction, Raman spectra, UV-vis absorption spectra, photoluminescence spectra, BET specific surface area and transmission electron microscopy.

The TiO_2 nanorods were mixed with the blue sol which was prepared by hydrothermal treatment at 150°C for 24h with nitric acid as a peptizing agent. The mixture was then autoclaved at 150°C for 24h once again, and branched nanorods were formed by the two-step hydrothermal treatment. All of the TiO_2 nanorods were in the anatase phase with high aspect ratio and an average diameter of less than 10 nm, and grew along the c-axis. Prolonging the hydrothermal time made TiO_2 nanoparticles aligned and grew to the longer nanorods even formed a complex nanoring-like structure via the oriented attachment mechanism. The specific surface area of TiO_2 with one-step hydrothermal and two-step hydrothermal treatment TiO_2 are of $115 \text{ m}^2/\text{g}$ and $108 \text{ m}^2/\text{g}$, respectively. During peptization-hydrothermal treatment, forming mechanism of nanorods can be explained via the oriented attachment mechanism.

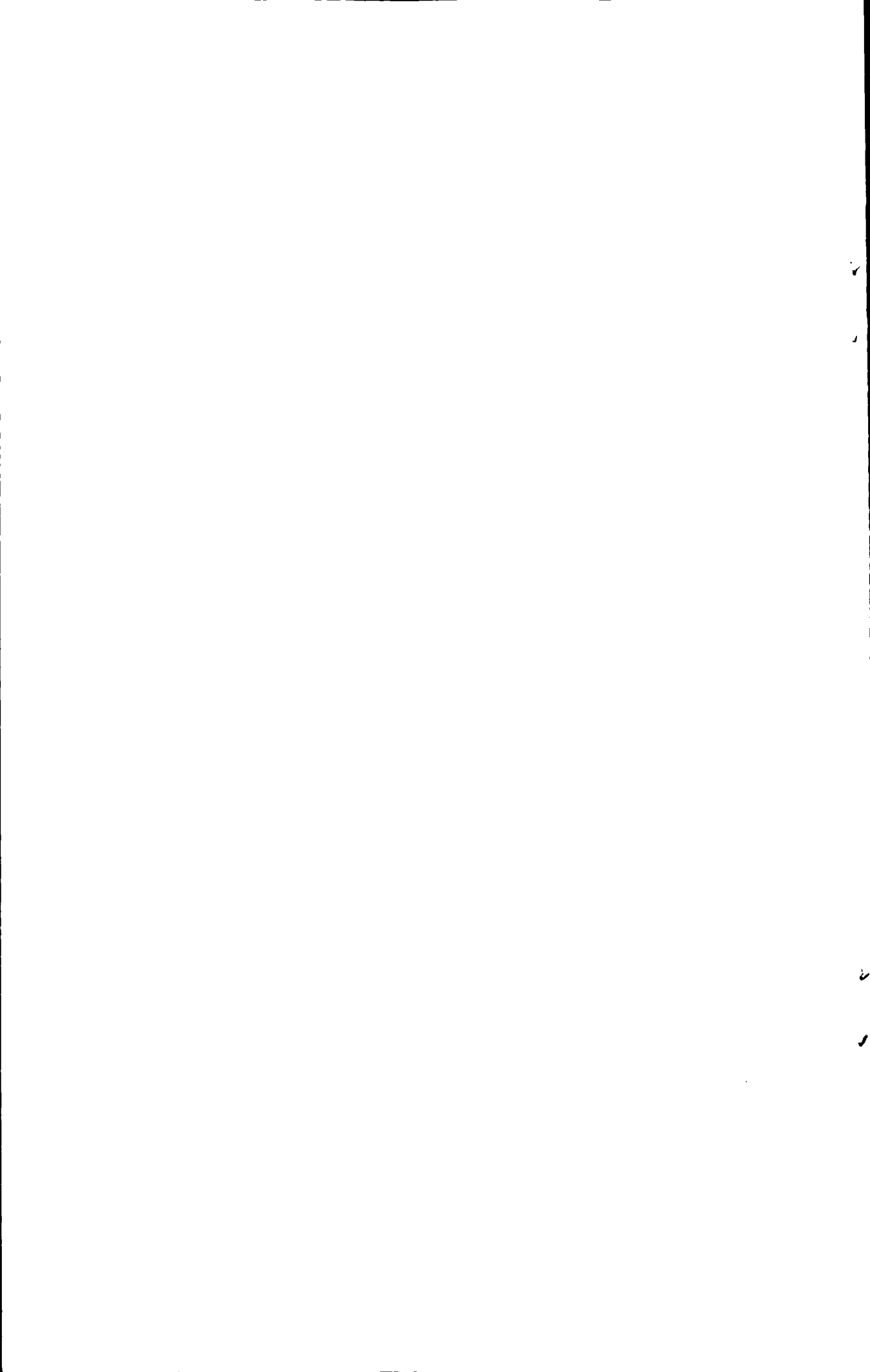
The TiO_2 nanorods sols with good dispersible ability and stability were also obtained by hydrothermal treatment with hydrogen peroxide as a peptizing agent. The as-prepared TiO_2 sols under different hydrothermal



conditions were in the anatase phase with the average diameter of less than 10 nm, and high aspect ratio is more than 5. The anatase nanorods with high aspect ratio have larger specific surface area, prolonging the hydrothermal time made TiO₂ nanoparticles grew to the longer nanorods via the oriented attachment mechanism, and much stronger luminescence property was observed at higher hydrothermal temperature.

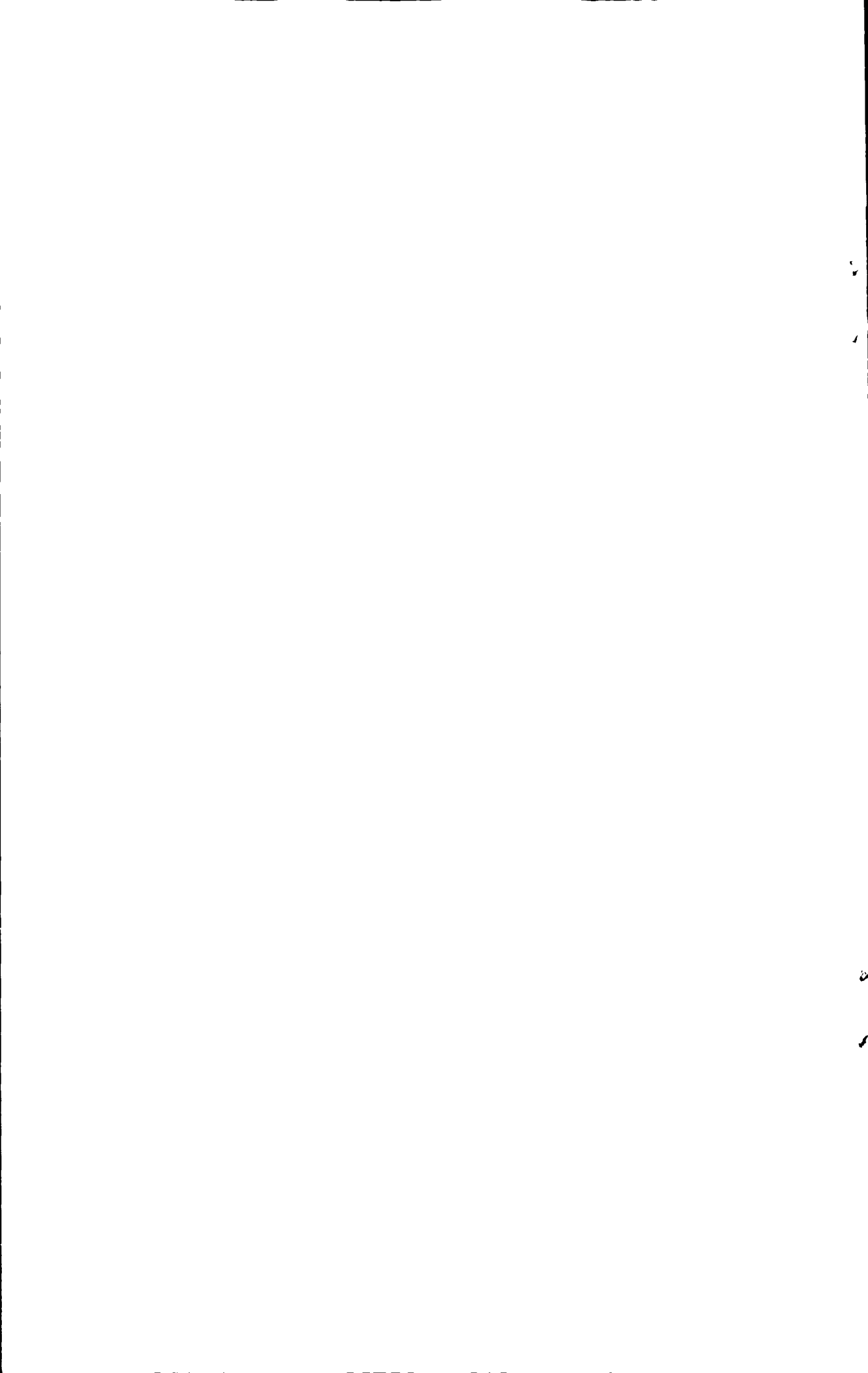
Surface adsorption property of the TiO₂ nanorods under optimization condition were studied by using a typical sensitizer such as the ruthenium dye(N719). The anatase nanorods with high aspect ratio and larger specific surface area have the adsorption capacity of 0.50 molecule/nm² for N719 in a 3.0×10⁻⁴ M dye solution, respectively, which exhibited a higher adsorption capacity.

KEY WORDS: hydrothermal treatment, peptization, anatase nanorods, oriented attachment, adsorptive property.

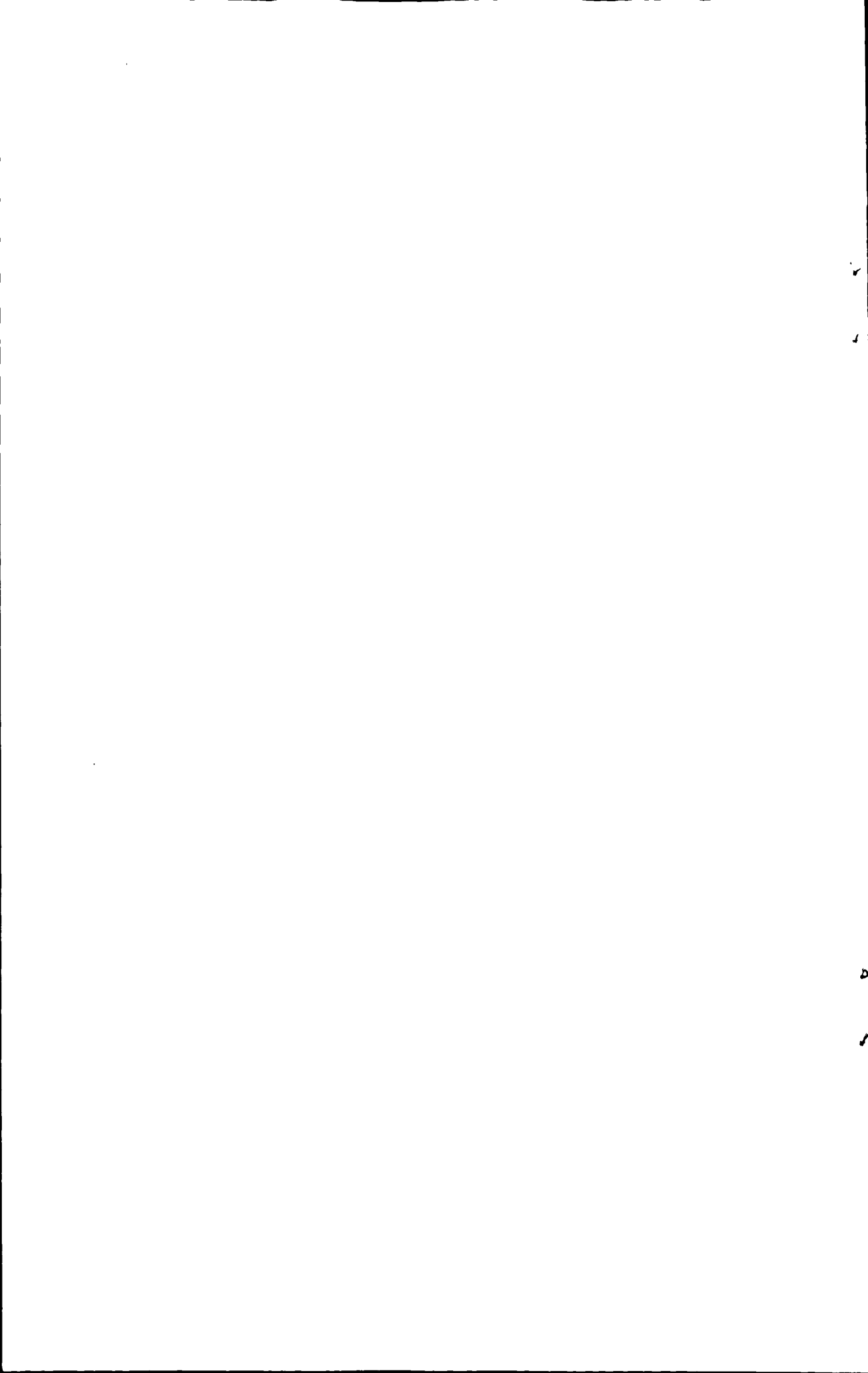


目 录

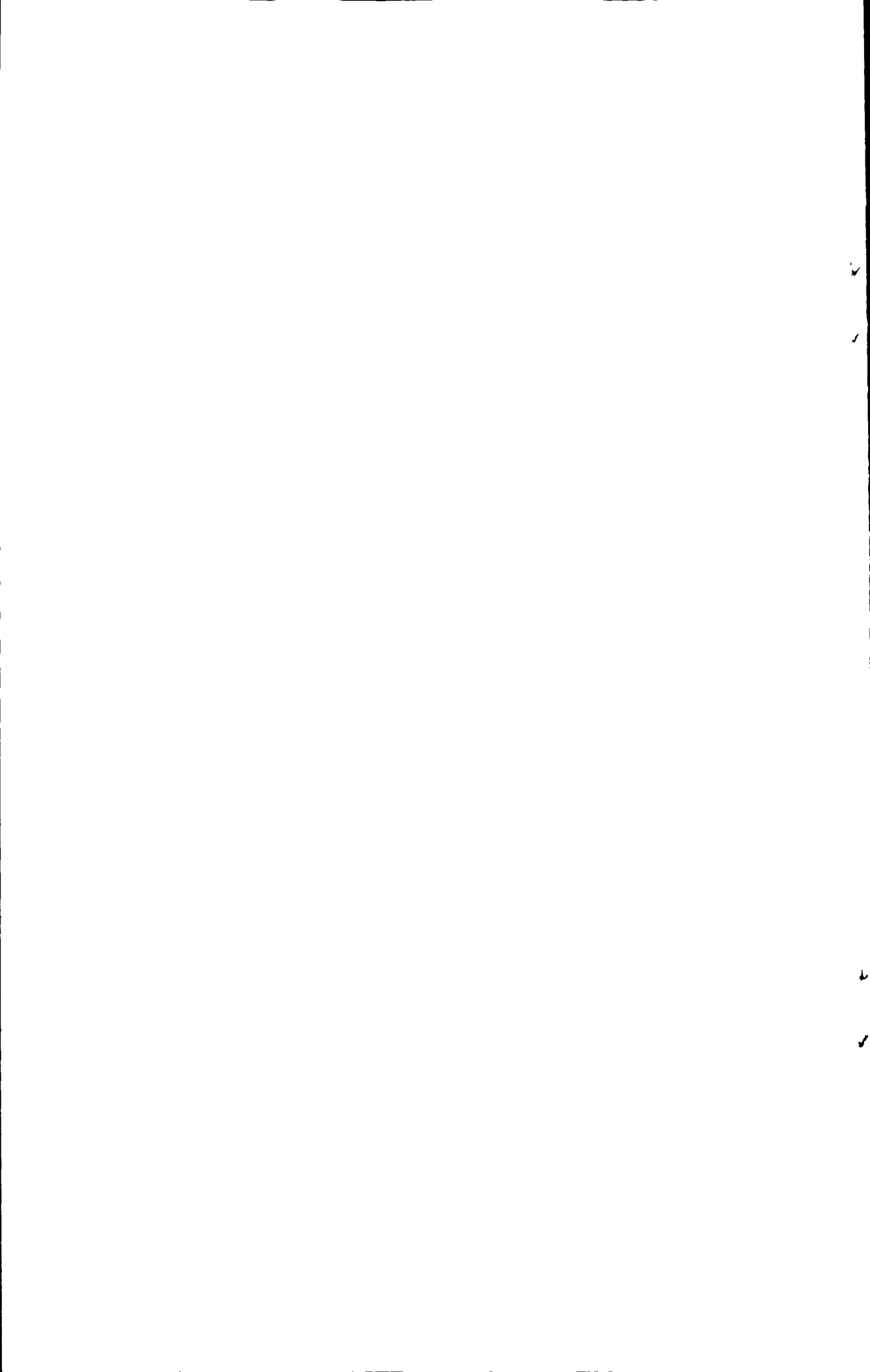
摘要	1
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 发展历史	1
1.2.1 DSSCs 的基本结构及工作原理	3
1.2.1.1 基本结构	3
1.2.1.2 工作原理	3
1.3 国内外 DSSCs 的研究概况	5
1.3.1 染料敏化剂研究概况	5
1.3.2 电解液的研究概况	7
1.3.3 对电极和导电基底的研究概况	8
1.3.4 纳米半导体薄膜研究进展	9
1.4 二氧化钛纳米晶的微结构引入意义	10
1.5 本论文的工作思路及主要内容	13
1.6 课题研究展望	14
参考文献	14
第二章 酸性解胶-水热法制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒及其光学性能	21
2.1 引言	21
2.2 二氧化钛的制备及表征	21
2.2.1 实验原料及仪器	22
2.2.2 实验过程	22
2.2.3 表征手段	23
2.2.3.1 X 射线粉晶衍射 (XRD)	23



2.2.3.2 红外-拉曼光谱分析(Raman)-----	23
2.2.3.3 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)-----	23
2.2.3.4 比表面(BET)测定-----	24
2.2.3.5 透射电子显微镜(TEM)分析-----	24
2.3 实验结果与分析-----	24
2.3.1 制备二氧化钛溶胶、凝胶的物相分析(XRD)-----	24
2.3.2 制备二氧化钛溶胶、凝胶的 Raman 分析-----	26
2.3.3 制备二氧化钛溶胶UV-vis分析-----	27
2.3.4 ICP-AES 分析-----	28
2.3.5 形貌分析-----	29
2.3.6 比表面(BET)分析-----	30
2.4 二氧化钛纳米棒形成过程及机理-----	31
2.5 本章小结-----	32
参考文献-----	32
第三章 中性解胶-水热制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒及光学性能	36
3.1 引言-----	36
3.2 二氧化钛制备及表征-----	36
3.2.1 实验原料及仪器-----	36
3.2.2 实验过程-----	37
3.2.3 表征手段-----	39
3.2.3.1 X射线粉晶衍射(XRD)-----	39
3.2.3.2 红外-拉曼光谱分析-----	40
3.2.3.3 紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)-----	40
3.2.3.4 荧光光谱分析(PL)-----	40
3.2.3.5 比表面(BET)测定-----	40
3.2.3.6 透射电子显微镜(TEM)分析-----	40
3.3 实验结果与讨论-----	40
3.3.1 物相分析(XRD)-----	41



3.3.2 Raman 分析-----	42
3.3.3 UV-vis 分析-----	43
3.3.4 ICP-AES 分析-----	44
3.3.5 发光性能分析-----	45
3.3.6 形貌分析-----	47
3.3.7 比表面 (BET) 分析-----	51
3.4 二氧化钛溶胶形成过程及机理-----	51
3.5 本章小结-----	53
参考文献-----	53
第四章 锐钛矿相二氧化钛纳米棒的染料吸附性能及研究-----	57
4.1 引言-----	57
4.2 吸附实验制备及表征-----	58
4.2.1 实验原料及仪器-----	58
4.2.2 实验过程-----	58
4.2.3 表征手段-----	59
4.2.3.1 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) -----	59
4.3 实验结果与讨论-----	59
4.3.1 UV-vis 分析-----	61
4.4 本章小结-----	63
参考文献-----	63
第五章 全文总结-----	65
硕士期间发表的论文及申请的专利-----	66
致谢-----	67



第一章 绪论

1.1 引言

随着社会的高速发展,人类正面临着前所未有的环境污染和能源危机,而能源安全、和谐自然环境是社会实现可持续发展的必要条件。传统的化石燃料包括煤、石油、天然气等是不可再生的能源,也是人类社会目前使用的主要能源和化工原料,但是社会的不断发展必然导致能源消费的不断增长,化石燃料在可预见的不久将被消耗殆尽,无法满足人类社会可持续发展的要求。为缓解储量有限的化石燃料日益枯竭带来的压力,寻找一种清洁、环保、可持续使用的新能源是摆在我们面前的重要课题,于是近几年人们已经把目光投向太阳能。太阳一秒钟内照到地球上的能量相当于 500 万吨标准煤燃烧所释放的能量,太阳一年照射到地球上的能量是人类目前年消耗总能量的一万多倍。我国太阳能资源非常丰富,每平方米年辐照量超过 5000MJ,三分之二的国土面积日照时数都在 2200h 以上,开发潜力巨大。从长远发展来看,在矿物能源面临枯竭和环境严重恶化的情况下,太阳能因为清洁无污染、分布广泛、取之不尽、用之不竭等优点,必将在未来的能源结构中扮演重要的角色。因此,把太阳能转化为可利用能源成为热点研究。其中利用太阳能光伏电池,可以将光能直接转化为电能,这样不仅可以缓解能源危机,而且还有利于环境保护。光伏发电具有许多常规发电和其他发电方式所不及的优点,如:安全可靠、无噪声、无污染,能量随处可得,不受地域限制,无需消耗燃料,无机械转动部件,故障率低,维护方便,可以无任值守,建站周期短,规模大小随意,无需架设输送电线等优点。然而,目前广泛使用光伏电池均为多晶或单晶硅系电池,硅系太阳能电池在太阳能电池中无疑是发展最成熟的,但由于成本居高不下,远不能满足大规模推广应用的要求。纳米晶 TiO_2 染料敏化太阳能电池的优点在于它廉价的成本、简单的工艺、及稳定的性能,为此,人们一直不断在工艺、新材料、电池薄膜化等方面进行探索,同时也受到国内外科学家的高度重视。

1.2 染料敏化太阳能电池 (DSSCs) 发展历史

染料敏化太阳能电池 (dye-sensitized solar cells, DSSCs) 也称 Grätzel cell, 因为低成本、长寿命、高效率等突出优势,受到研究者普遍的重视。1873 年,德

国光电化学家 Vogeil 发现, 用染料处理的卤化银对可见光的反映能力明显增强, 甚至可扩展到红光和红外光, 这一研究进而奠定了“全色”与彩色胶片的基础。1887 年, Moser 在卤化银电极上涂酞红 (erythrosine) 染料, 将染料增敏从照相术引入到光电效应中。1949 年, Putzeiko 和 Trenin 将罗丹明 B、曙红赤酞红、花菁等有机光敏染料吸附于压紧的宽禁带氧化物半导体 ZnO 上, 观察到可见光的光电效应。直到 1964 年, 人们从能量耦合过程认识到染料分子必须以一种紧密排列的单分子层形式吸附到半导体表面上, 才能获得最佳敏化效率。20 世纪 70 年代初, 自从 Fujishima 和 Honda 采用 TiO_2 进行光电水解制氢, 人们意识到 TiO_2 是光电化学电池领域重要的半导体材料。有机染料敏化宽禁带半导体研究一直活跃, 早期采用的主要是平板电极, 在电极表面吸附单分子层染料分子, 暴露出主要缺点是吸附面积小, 对太阳光吸收效率非常低, 导致光电转换效率也很低, 始终在 1% 以下。

进入 20 世纪 80 年代后, 光伏电池的研究再度活跃。在过去二十多年, 随着胶体和溶胶-凝胶技术以及微米和纳米材料的发展, 各种网络结构纳米晶导体薄膜相继出现, 如: TiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 CdS 和 CdSe 等。结晶半导体薄膜孔洞里填满了半导体或导体的介质, 形成很大的接触面积, 相互连接的网络结构使得电子可以在半导体内传输。瑞士洛桑高等工业学院 Grätzel 研究室以纳米多孔 TiO_2 半导体膜作光电极, 以过渡金属 Ru 和 Os 等有机化合物作染料, 并选用适当的氧化-还原电解质, 发展出染料敏化纳米薄膜太阳能电池, 并在 1991 年取得突破, 替代了原来的平板电极后染料敏化的纳米晶太阳能电池可以达到 7.1% 的转化率^[1]。这类染料敏化的二氧化钛基的光伏电池也常被称为“Grätzel 光伏电池”。全世界已有许多国家的科研机构和公司进行研究, 希望在商品化上取得一定的进展。与常规电化学太阳能电池相比, 染料敏化纳米薄膜太阳能电池在半导体和染料上都有了较大改进, 而且廉价的成本、简单的制作工艺以及稳定高效的光电转换性能, 为人类利用太阳能提供了一种更有效的手段, 成为 21 世纪太阳能电池的新贵, 应用前景十分广阔。

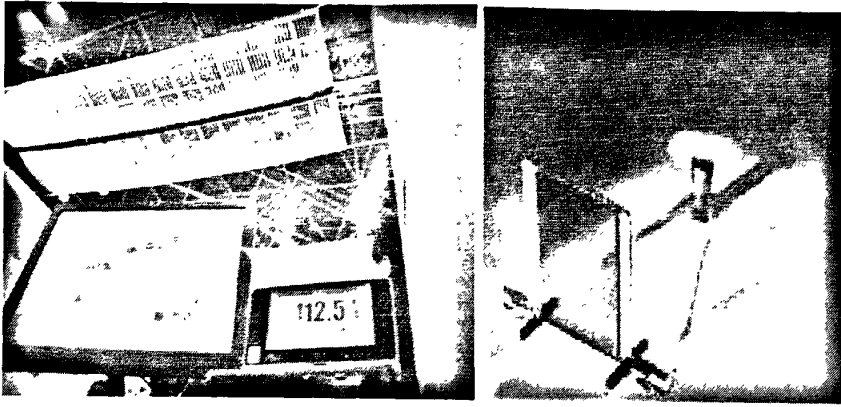


图 1-1 染料敏化纳米晶太阳能电池

Fig.1-1 The pictures of dye-sensitized solar cells.

1.2.1 DSSCs 的基本结构及工作原理

1.2.1.1 基本结构

染料敏化纳米晶太阳能电池主要可以分为三部分：工作电极、电解质和对电极。在导电基底上制备一层多孔半导体膜，然后再将染料分子吸附在多孔膜中，这样就构成工作电极。电解质可以是液态的，也可以是准固态或固态的。对电极一般是镀有一层铂的导电玻璃。

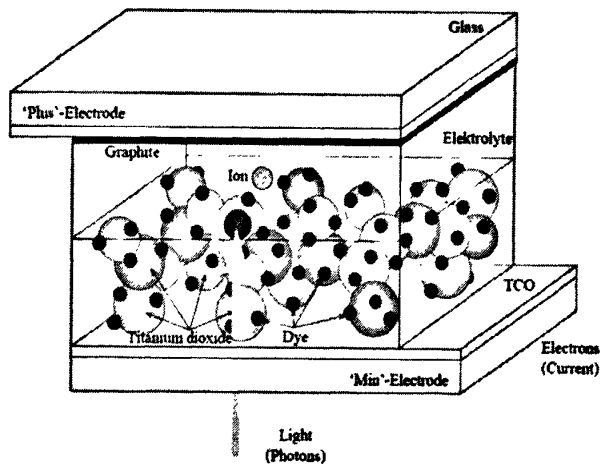


图1-2 DSSCs电池的结构示意图

Fig.1-2 The schematic picture of DSSCs structure.

1.2.1.2 工作原理

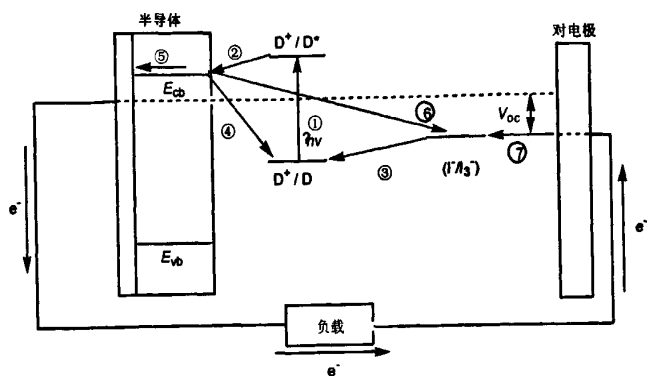


图 1.3 染料敏化二氧化钛纳米晶电池中电流产生机理示意图

Fig.1-3 The schematic diagram of producing electrical current mechanism in DSSCs

图 1.2 为染料敏化二氧化钛纳米晶电池中电流产生机理示意图。在光电流产生过程中，电子通常经历以下七个过程：

①染料(D)受光激发由基态跃迁到激发态(D*):



②激发态染料分子将电子注入到半导体的导带中(电子注入速率常数为 k_{inj}):



③I⁻离子还原氧化态染料可以使染料再生:



④导带中的电子与氧化态染料之间的复合(电子回传速率常数为 k_b):



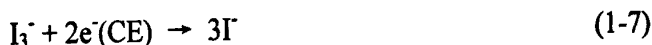
⑤导带(CB)中的电子在纳米晶网络中传输到后接触面(back contact, 用 BC 表示)而后流入到外电路中:



⑥纳米晶膜中传输的电子与进入二氧化钛膜孔中的 I₃⁻离子复合(速率常数用 k_{et} 表示):



⑦I₃⁻离子扩散到对电极(CE)上得到电子再生:



染料激发态的寿命越长，越有利于电子的注入，而激发态的寿命越短，激发态分

子有可能来不及将电子注入到半导体的导带中就已经通过非辐射衰减而跃迁到基态。②、④两步为决定电子注入效率的关键步骤。电子注入速率常数(k_{inj})与逆反应速率常数(k_b)之比越大(一般大于3个数量级),电荷复合的机会越小,电子注入的效率就越高。 I^- 离子还原氧化态染料可以使染料再生,从而使染料不断地将电子注入到二氧化钛的导带中。 I^- 离子还原氧化态染料的速率常数越大,电子回传被抑制的程度越大,这相当于 I^- 离子对电子回传进行了拦截(interception)。步骤⑥是造成电流损失的一个主要原因,因此电子在纳米晶网络中的传输速度(步骤⑤)越大,而且电子与 I_3^- 离子复合的速率常数 k_{et} 越小,电流损失就越小,光生电流越大。步骤③生成的 I_3^- 离子扩散到对电极上得到电子变成 I^- 离子(步骤⑦),从而使 I^- 离子再生并完成电流循环。

在常规的半导体太阳能电池(如硅光伏电池)中,半导体起两种作用:其一为捕获入射光;其二为传导光生载流子。但是,对于染料敏化太阳能电池,这两种作用是分别执行的^[2]。首先光的捕获由敏化剂完成,受光激发后,染料分子从基态跃迁到激发态(即电荷分离态)。若染料分子的激发态能级高于半导体的导带底能级,且二者能级匹配,那么处于激发态的染料就会将电子注入到半导体的导带中。注入到导带中的电子在膜中的传输非常迅速,可以瞬间到达膜与导电玻璃的后接触面(back contact)而进入外电路中。除了负载敏化剂外,半导体的主要功能就是电子的收集和传导。理论上,电池的光电压为光照时 TiO_2 的准费米能级与电解质溶液中氧化还原电对的能斯特电位之差^[2,3,4]。

1.3 国内外 DSSCs 的研究概况

自从1991年,瑞士洛桑高等工业学院的O'Regan和Grätzel教授研究小组首先报道了采用高比面积的纳米多孔二氧化钛薄膜作为光电极替代传统的平板电极,以钌(II)的多吡啶配合物作敏化剂,用 I_3^-/I^- 氧化还原电对的电解质体系制备染料敏化太阳电池,替代了原来的平板电极使染料敏化的纳米晶太阳能电池,光电转换效率有了新的突破后,并于2001年和2004年,电池效率达到10.4%和11.04%,其转换效率可与非晶硅太阳电池相媲美。DSSCs 电池以其潜在的低成本、相对简单的制作工艺和技术等优势赢得了人们的广泛重视。

1.3.1 染料敏化剂研究概况

染料敏化剂是染料敏化太阳能电池的一个重要组成部分。它的作用就是吸收

太阳光, 基态电子受激发到激发态, 然后再转移到半导体的导带上, 产生光致分离, 其性能直接决定太阳电池的光伏性能。光敏化剂必须具备几个基本条件: (1) 在TiO₂纳米晶电极表面具有良好的吸附性, 即能够快速达到吸附平衡, 且不易脱附; (2) 在可见光区域要有较强较宽的吸收带; (3) 其氧化态和激发态要有较高的稳定性; (4) 激发态寿命足够长, 且有很高的电荷传输效率; (5) 具有足够负的激发态氧化还原电势以保证染料激发态电子注入TiO₂导; (6) 在氧化还原过程中, 要有相对低的势垒以便在初级和次级电子转移中的自由能损耗最小, 具有足够高的氧化还原电势, 使其能迅速结合电解质溶液或空穴导体中的电子给体而再生^[5]。用于DSSCs的染料敏化剂按其结构中是否含有金属原子或离子, 分为有机和无机两大类。无机类的染料敏化剂主要集中在钌、铱类的金属多吡啶配合物、金属卟啉、酞菁和无机量子点等; 有机染料包括合成染料和天然染料。

采用染料敏化方法制备的光电化学太阳电池, 不但可以克服半导体本身只吸收紫外光的缺点, 使得电池对可见光谱的吸收大大增加, 而且可通过改变染料的种类得到理想的光电化学太阳能电池。染料性能的好坏直接关系到DSSCs电池的效率高低。为了得到一种新型、高性能染料敏化剂, 许多科研小组对染料敏化剂进行大量研究。Péchy等^[6]开发出了第一种磷酸多吡啶钌染料, 其激发态寿命为15ns, 而在TiO₂上的Langmuir吸附常数约为 8×10^6 , 大约是N3染料的80倍。其IPCE (incident photo-current conversion efficiency) 在510nm处达到了最大值70%。Grätzel组^[7]开发了结构与Z907类似的磷酸多吡啶钌染料Z955, 利用其作敏化剂, 在太阳电池中获得了 $\geq 8\%$ 的光电转换效率。纯有机类染料的种类繁多、成本较低、吸光系数高、便于进行结构设计。近年来, 基于纯有机类染料的DSSCs发展较快, 其光电转换效率已经与基于多吡啶钌类的染料相当^[8-16]。而与有机染料相比, 无机金属配合物染料具有较高的热稳定性和化学稳定性。然而由于单一染料敏化易受到染料吸收光谱的限制, 很难与太阳的发射光谱相匹配。人们采用光谱响应范围具有互补性质的染料配合使用, 相互弥补各自吸收光谱不够宽的缺点, 取得了良好的效果。张宝文等^[17]设计合成了系列方酸菁染料; 陆祖宏等^[18,19]研究了四羧基酞菁锌和CdS协同敏化的TiO₂电极。发现协同敏化与单一染料敏化相比, 不仅拓宽了光谱响应范围, 使吸收光谱红移, 而且提高了光电转换的量子效率。

1.3.2 电解液的研究概况

DSSCs 电池中电解液的主要作用就是在光电极与对电极之间运载电荷,并使氧化态染料还原而重生。在 DSSCs 应用研究中,已经证实电解质是影响电池光电转换效率和长期稳定性的重要因素之一。目前用于 DSSCs 的电解质可以分为三类:液态电解质、准固态电解质和固态电解质。液体电解质由于其扩散速率快、光电转换效率高、组成成分易于设计和调节、对纳米多孔膜的渗透性好等特点而一直被广泛研究。它主要是由三个部分组成:有机溶剂、氧化还原电对和添加剂。

液态电解质由于其粘度低,离子扩散快,光电转换效率高,组成成分易于设计和调节,对纳米多孔膜的渗透性好等特点而被广泛研究^[20,21]从效率的角度考虑,液体电解质由于其扩散速度较快比固体电解质具有一定的优势,但由于载流子在电解液中主要通过扩散机制进行传输,那么电解质溶液的粘性以及 TiO₂ 多孔膜电极的结构即成为影响电荷传输的主要因素。同时由于电解质存在电池不易密封、有机溶剂易挥发及电解质易泄漏等问题,液态电解质存在许多缺点^[22-24]如:①液态电解质的存在易导致敏化染料的脱附;②溶剂会挥发,导致染料加速降解;③密封程序复杂,密封剂可能与电解质反应;④由扩散控制的载流子迁移速度慢,在高强度光照下光电流变得不稳定;⑤离子迁移的不可逆性也不能完全排除,因为除了氧化还原循环之外的其他反应不可能完全避免。因此,许多科学家在染料敏化纳米晶太阳电池的固态化方面进行了大量的研究工作。2001 年 Yanagida 小组报道了 4 种有机凝胶小分子化合物用来胶凝液态电解质^[25]。Grätzel 组选用了 PVDF-HFP (poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 作为胶凝剂,成功地将以有机溶剂和离子液体为介质的液体电解质凝胶化^[26,27]。Cao 等采用聚丙烯腈 (PAN) 使液体电解质 (组成成分为 I₂、NaI 和乙腈、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC)) 成凝胶态,获得了 4.4% 的光电转换效率^[28]。Murai 等人通过胺与卤代烃形成季铵盐反应形成凝胶网络结构而使液体电解质固化^[29]。Grätzel 等^[22]利用纯的二氧化硅作为以离子液体为介质的液体电解质的凝胶剂。他们对比了不同介质的液体电解质、以及不同介质液态电解质加入凝胶剂二氧化硅前后的离子扩散系数和光电性能。夏江滨等^[30]在 Grätzel 小组的方法基础上进行改进,利用有机材料包裹的纳米粒子作为支架材料引入到液体电解质中。

虽然准固态的溶胶—凝胶电解质在一定程度上能防止电解质的泄漏,降低有机溶剂的蒸气压,减缓有机溶剂的挥发。但其长期稳定性还是存在问题,所以开

发全固态太阳能电池仍然是最终的目标,目前对于全固态电解质的研究主要集中在p-型无机半导体材料、有机/聚合物空穴传输材料以及聚合物固态电解质等。1998年Grätzel小组^[31]在研究染料敏化介孔TiO₂的固态太阳能电池中,利用N3作为敏化剂,2,2',7,7'-四(*N,N*-二对-甲氧基苯基胺)9,9'-螺双芴(OMeTAD,图1.11)作为空穴传输材料(HTM),IPCE高达33%。最近他们又研究了不同碳链的钌染料(化合物8)对该类固态电池光电性能的影响^[32]。此外,日本的Fujishima^[33,34]小组结合表面修饰电极和CuI化合物的固态电池的研究。最近Zhai等^[35]用PANI-DBSA混合LiI和叔丁基吡啶作为空穴传输材料,LiI和叔丁基吡啶的引入增强了电池的光伏性能。

1.3.3 对电极和导电基底的研究概况

对电极在电池中有两个作用:收集从光阳极传输过来的电子和催化 I³ 离子在光阴极的还原反应。用作对电极的材料主要是铂、碳等。Fang 等^[36,37]研究了溅射铂层的厚度对太阳电池性能的影响,发现铂层对厚度大于 100nm 后,铂层的厚度对电阻和电池性能的影响很小,但出于成本考虑,一般溅射层厚度为 10nm。Kim 等^[38]采用脉冲电沉积方法在导电玻璃基底上沉积铂,获得了 5.0%光电转换效率的太阳电池。Wang 等^[39]采用在镀 NiP 的 FTO 导电玻璃基底上热解 H₂PtCl₆ 制备对电极,这种方法与常规在 FTO 导电玻璃上镀铂方法相比,能增加光反射并减小方块电阻,从而能增大光收集效率和电池的填充因子,总的光电转化效率也有 33%的提高(5.6%—8.3%)。

铂对电极由于其电阻小和催化效果好,在太阳电池中应用最为广泛,然而由于其为贵金属,成本高,人们尝试了采用其它材料替代铂作太阳电池的对电极材料。成本低廉的碳成为人们研究的一个热点,许多基于碳的对电极被开发出来。Imoto 等^[40]采用活性炭作为对电极材料,获得的电池效率(3.89%)低于基于溅射铂对电极的电池效率(4.3%)。Suzuki 等^[41]和 Park 等先后采用碳纳米管作为对电极,获得了与普通铂对电极相当的光电转换效率(8.0%—10%)。

Wei 等^[42]采用室温下两步浸泡包覆方法制备聚乙烯基吡咯烷酮包覆的铂纳米簇作为对电极,获得了 2.84%的光电转换效率。该方法不需要高温等条件,制备容易且铂用量少。为增强碘还原催化性能,在 PEDOT2PSS 分散在水-乙醇的分散相中加入纳米 TiO₂ 颗粒制成浆料,通过压印包覆(squeeze coating)的方法制备出半透明的反电极,将一个太阳柔性电池的效率提高到 4.38%。Hino 等^[43]

采用电解胶束破裂方法 (electrolytic micelle disruption method) 和二茂铁基表面活性剂, 在 ITO 导电玻璃上沉积一层 C_{60} 富勒烯及其衍生物作为对电极材料, 这些都是寻求替代贵金属铂的有益尝试。用于 DSSCs 导电基底通常是将透明的 n-型半导体材料, 如氧化铟锡 (ITO)、掺氟的 SnO_2 膜 (FTO) 等包覆在玻璃上形成透明导电玻璃 (TCO)。ITO 和 FTO 导电膜可以通过化学气相沉积、阴极溅射、溅射热解、电子束蒸发和氧离子束辅助沉积等方法在玻璃上制备。由于 ITO 导电膜中有较大的载流子浓度, 其电阻率比 FTO 导电膜的电阻率小^[44]。

1.3.4 纳米半导体薄膜研究进展

在 DSSCs 中应用的半导体薄膜材料主要是纳米 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 等纳米半导体氧化物, 其主要作用是利用其巨大的表面积来吸附单分子层染料, 同时也是电荷分离和传输的载体。到目前为止性能最为优良的仍是纳米 TiO_2 半导体。

二氧化钛是一种资源丰富、安全无毒、化学性质稳定的半导体材料。其晶型有金红石、锐钛矿、板钛矿三种。金红石的禁带较窄 ($3.0eV$), 光腐蚀性较强, 而锐钛矿的禁带较宽 ($3.2eV$), 所以它的稳定性较好, 适合于做染料敏化太阳能电池中的半导体材料。在光照下, 价带电子被激发至导带, 同时在价带上形成空穴。由于电子在半导体内的复合, 且锐钛矿的禁带宽度为 $3.2eV$, 只能吸收波长小于 $380nm$ 的紫外光, 因此光电转换效率低。必须将二氧化钛表面光谱特征敏化, 增大对太阳光的响应, 从而提高光电转换效率。其中一个重要方法就是将光敏材料 (即有色的有机或无机化合物) 经化学吸附或物理吸附在高比表面的二氧化钛半导体上使宽能隙的二氧化钛半导体表面敏化。经敏化后的二氧化钛具有如下效果: 一方面不仅二氧化钛薄膜表面吸附单层敏化剂分子, 海绵状二氧化钛薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子, 因此太阳光在粗糙表面内多次反射, 可被敏化剂分子反复吸收, 提高了太阳光的利用率。另一方面敏化作用能增加光激发过程的效率, 扩展激发波长至可见光区域, 达到提高光电能转换效率的目的。在染料敏化太阳能电池中, 电极半导体本身不需要被激发, 它只是起着传导电子的作用, 这主要决定于染料与半导体的能级是否匹配。所以二氧化钛是染料敏化太阳能电池中一个非常合适的半导体材料。

1985 年随着瑞士科学家 Grätzel 首次使用高表面积半导体电极 (如二氧化钛

纳米晶电极)进行敏化作用研究,这个问题便得到了解决^[45]。纳米晶半导体膜的多孔性使得它的总表面积远远大于其几何表面积。例如10 μm 厚的二氧化钛膜(构成膜的粒子直径为15~20nm),其总表面积可以增大到1000倍^[1]。单分子层染料吸附到纳米晶半导体电极上,由于其巨大表面积可以使电极在最大吸收波长附近捕获光的效率达到100%。所以染料敏化纳米晶半导体电极既可以保证高的光电转化量子效率又可以保证高的光捕获效率,从这个角度看,二氧化钛纳米晶电极的应用使得染料敏化太阳能电池的研究进入了一个全新的时代,大大推动了光电转化研究的发展。

1.4 二氧化钛纳米晶的微结构引入意义

众所周知,二氧化钛具有光催化活性,有金红石型和锐钛矿型两种主要晶型,锐钛矿型二氧化钛具有良好的光学性能,是优良的光电极。二氧化钛纳米晶的光学性能对纳米晶自身尺寸和形貌等特点具有很强的依赖性。由于量子尺寸效应,当纳米晶在一个方向上尺寸降低到某个临界尺寸(激发半径)后,其光学性能将发生许多奇异的变化,对于量子点来说量子尺寸效应主要是导致吸收的峰蓝移。具有量子尺寸效应的二氧化钛纳米晶有更高的氧化-还原电位,因而具有更强的氧化-还原能力。晶粒尺寸减小后将缩短了光生载流子从晶粒内部扩散到晶粒表面的时间。另外,二氧化钛纳米晶不同的形貌控制,对其光催化反应中的光生载流子在二氧化钛表面迁移有着重要的影响。通过不同的形貌控制可以有利于载流子迁移,从而降低了电子空穴对复合的几率,因而表现出高的光催化性能。

二氧化钛纳米晶电极的微结构对光电转化性质的影响可以从以下三个方面来讨论^[46]:首先,对于具有相同表面积的电极,孔径大小显著影响光电转化性质,特别是在高光强下。在高光强下(如1/10模拟太阳),传质动力学速度足以满足染料的再生,而在低光强下,孔径大小对光电转化性质的影响不大。其次,太阳能电池所产生的电流与二氧化钛电极所吸附的染料分子数直接相关,所以一般来讲,表面积越大,光生电流越大,这也是纳米晶电极大大优越于平板电极的主要原因。当然,溶剂的粘度和电解质的浓度也会影响传质动力学。第三,孔隙度(porosity,孔的体积与膜材料的总体积之比)对光电转化性质的影响很大。对于具有相同厚度和表面积的膜,孔隙度越小,光生电流越大,反之亦然。这是因为孔隙度越大,单位面积二氧化钛膜所含有的二氧化钛质量越小,单位面积膜所

具有的表面积也越小。表面积减小,所吸附的染料分子数自然减小,光生电流及总能量转化效率因此下降。

研究表明,二氧化钛薄膜中存在着大量的表面态,表面态能级位于禁带之中,是局域的,这些局域态构成陷阱,束缚了电子在薄膜中的运动,使得电子在薄膜中的传输时间增大。电子在多孔薄膜中停留的时间越长,和电解质的复合的概率就越大,导致暗电流增加,从而降低了染料敏化纳米晶太阳电池总的光电转换效率^[47,48]。为了改善电池的光伏性能,人们开发了多种物理化学等多种技术手段来制备和改善纳米 TiO₂ 电极的特性。这些技术包括 TiO₂ 形貌和微结构控制、半导体复合、表面包覆、掺杂等。

金属离子掺杂可以提高宽禁带半导体TiO₂的可见光响应性能。研究者在掺杂这方面做了很多有价值的研究工作。对TiO₂进行离子掺杂,掺杂离子能在一定程度上影响TiO₂电极材料的能带结构,使其朝有利于电荷分离和转移、提高光电转化效率的方向移动,掺杂离子主要是过渡金属离子或者稀土元素^[49,50]。目前,关于金属掺杂的报道有很多, Myung等^[51]人以TiCl₄和MoCl₅为起始物在低于1℃条件下制备了Mo⁵⁺掺杂的TiO₂纳米粉。Li等^[52]以钛酸丁酯和HAuCl₄·4H₂O为前驱体,用溶胶-凝胶法制备了Au⁺掺杂的TiO₂,并用光还原法在TiO₂表面沉积贵金属Au。

复合半导体是在 TiO₂ 纳米晶薄膜表面复合上一定厚度的其他半导体化合物薄膜。常用的半导体化合物有 CdS、ZnO、PbS 等。复合膜的形成改变 TiO₂ 膜中电子的分布,抑制载流子在传导过程中的复合,提高电子传输效率^[53]。Stucky 研究组把 CdS 负载在孔壁结晶的介孔 TiO₂ 上制得复合半导体薄膜^[54]。黄春辉等人采用 ZnO 膜包裹的 TiO₂,使得电池的总光电转化效率较未改性之前提高了 27.3%,达到 9.8%^[55]。

近年来随着材料形貌对其性能的影响的逐渐揭示,使得对二氧化钛的形貌控制合成显得更加有意义。关于二氧化钛的形貌控制制备,陆续报道了二氧化钛量子点、纳米棒、纳米线、纳米管等合成。控制纳米晶二氧化钛形貌有许多种方法,如水热/溶剂热法、表面活性剂选择吸附法、定向聚集生长法及化学气相沉积法。

水热/溶剂热法

水热法是指在特制的密闭容器(反应釜)中,在水介质中,一定温度和压力

下反应, 并进行成核、晶化和生长的制备方法。水热法能够用来制备物相均匀、纯度高、晶型完整、单分散、形状尺寸可控的纳米结构。并且水热前驱物配置好后, 产物就通过一步水热处理而获得, 在合适的反应条件下能够很好的控制纳米产物的形貌、尺寸及分布, 制备过程简单、方便。溶剂热法是在水热基础上以有机溶剂代替水溶液, 扩展了在新的溶剂体系中设计新的合成路线的思路。同时, 某些胺类溶剂还能发挥络合剂和模板作用, 在合适的反应条件下能够很好的控制纳米产物的形貌、尺寸及分布。使用“水热法”制备纳米晶是“纳米”概念提出后发展最迅速的制备手段, 国内利用水热法制备纳米晶方面处于国际研究的前沿。钱逸泰院士研究组^[56-58]将水热法广泛用于制备各种氧化物、硫化物、氮化物、磷化物及金属等, 成功制备了各种纳米粒子、纳米棒、纳米线。李亚栋研究组^[59,60]进一步发展水热溶剂热的制备工艺, 使得水热法合成的低维纳米结构不但涵盖了各种无机材料, 还涉及某些高分子材料。不过, 水热法也存在不足, 比如: 产率低、纯度差、在形貌尺寸及分布还有待进一步改进。

表面活性剂选择吸附法

表面活性剂分子对纳米晶核特定晶面的选择性吸附, 可有目的的控制不同晶面的生长速率, 最终影响产物的形貌。表面活性剂选择吸附法, 是从动力学角度控制某一个生长的方法。一般地, 一些较大分子量的聚合物可以充当这些选择性吸收的表面活性剂分子, 极大抑制晶粒沿其它方向的生长, 并且促进晶粒沿某一方向快速生长, 最终实现形貌控制合成。

对于具有明显晶面能差异的锐钛矿相 TiO_2 , 利用表面活性剂分子的选择吸附改变其表面能的相对高低而调节其形貌也获得成功。锐钛矿相 TiO_2 属于四方晶系 ($c/a=2.7$), 其晶核通常呈八面体双棱锥形状^[61], 其暴露的晶面为 8 个等价的 $\{101\}$ 晶面和两个等价的 $\{001\}$ 晶面; 并且 $\{001\}$ 晶面的表面自由能是 $\{101\}$ 晶面的约 1.4 倍。然而, 当不同晶面选择吸收特定表面活性剂后, 其个晶面的表面能顺序将发生改变, 从而引起相对生长速率的变化而实现形貌的控制。夏幼南等^[62]利用 PVP 作修饰剂, 采用多元醇方法成功制备了 Ag 纳米线和纳米立方体。Alivisatos 研究组^[63]在 300°C 下溶有 $\text{TOPO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{PO}$ 与 $\text{LA}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}]$ 的二辛基醚溶液中利用 TiCl_4 和钛酸异丙酯的反应非水条件下合成 TiO_2 , 通过控制 TOPO 与 LA 的相对用量可有效控制 TiO_2 纳米晶的形

貌。在该过程中, LA 作为选择吸附的表面活性剂, 可优先在锐钛矿相 TiO_2 的 $\{001\}$ 晶面吸附, 控制 LA 的用量可合成棒状、子弹头状、分枝的棒状结构的 TiO_2 纳米晶。

气相法

气相法也是被广泛用于低维纳米材料形貌控制的制备方法之一, 采用气相法制备纳米二氧化钛时, 反应速度快、能连续制备, 制得的产物纯度高、分散性好。表面活性大。但由于对反应器的构型、设备的材质、加热及进料方式均有很高要求。华人学者杨培东^[64]、王中林^[65,66]等在该领域做了大量研究。王中林研究组在实验室合成了许多具有奇特形貌的纳米结构, 并做了大量的相关工作。

定向聚集晶体生长法

经典的晶体生长机理为Ostwald熟化机理, 其中的大颗粒的生长以牺牲小颗粒为代价, 也就是小的颗粒逐渐溶解消失而大的颗粒长大, 此机理在纳米晶的生长过程也被用来使得纳米颗粒的尺寸窄化 (focusing) ^[67]。Penn和Banfield^[68-70]在研究 TiO_2 纳米颗粒聚集得失后提出了另一种晶体生长机理一定向聚集机理。晶体生长也可以不以原子或分子为生长单元, 而是以小的纳米颗粒为生长单元, 沿着结晶学上一致的方向定向聚集生长, 最后形成单晶。它提供了一种自下而上的纳米颗粒组装法, 使得纳米结构之间的连接能够方便的实现, 也使得自下而上法组装纳米器件成为可能。例如, Weller^[71]等人发现, ZnO 等氧化物纳米点也可以通过定向聚集机理而自组装为一维的纳米棒。Tang等人控制 CdTe 纳米晶悬浮液中的稳定剂的浓度, 在陈化的过程中由于纳米颗粒间强的偶极矩相互作用成 CdTe 纳米线^[72]。Cho^[73]等人发现 PdSe 纳米颗粒可以通过定向聚集机理形成纳米线和纳米环, 其定向聚集驱动力是颗粒的偶极作用。除此之外, 定向聚集过程的驱动力还有胶体的布朗运动^[71]、表面包裹的有机分子等^[74,75]。

1.5 本论文的工作思路及主要内容

综上所述, 为了改善电池的光伏性能, 人们在DSSCs的各项关键组成部分进行了大量研究, 尤其在纳米二氧化钛电极的制备和改善方面的研究已经取得了许多成果。与其它关键组成部分的研究相比, 二氧化钛纳米晶形貌合成易于控制, 采取不同技术手段可以制备不同形状和粒径的二氧化钛纳米晶, 具有极高的可控性。采用合适的制备方法来获得高效的纳米晶半导体, 是提高DSSCs光电转换效

率和实用化的关键之一。然而目前合成纳米颗粒还有许多问题需要解决,如何得到颗粒尺寸均匀、比表面积大及在低温条件下制备高效纳晶半导体光阳极,都是当前纳晶半导体研究重要研究方向。

针对以上问题,本论文拟对二氧化钛纳米晶形貌控制进行研究,主要在以下几个方面开展工作:

①以无机酸为解胶剂胶溶水合氧化钛沉淀,采用水热晶化法制备具有高长径比的锐钛矿相二氧化钛纳米棒。

②以双氧水溶解水合氧化钛沉淀得到的水溶性过氧钛酸水溶液为前躯体,用水热晶化法制备具有高长径比的锐钛矿相二氧化钛纳米棒。

③不同解胶剂解胶得到产物,在不同水热条件下制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒,分析不同水热条件对二氧化钛的颗粒尺寸、比表面积及结构的影响;并研究其光学性能及形成机理。

研究优化条件下得到的二氧化钛纳米棒对染料敏化太阳能电池的专用染料 N719 的吸附性能。

1.6 课题研究展望

二氧化钛是由于其本身安全无毒、化学性质稳定好及良好的光学性能,受到广大科研工作者的青睐。二氧化钛纳米晶其优良的性能依赖以其自身的尺寸及形貌等特点。二氧化钛纳米晶的自身的尺寸及结构对光电转化性质的有着重要的意义和影响。近年来,随着二氧化钛形貌控制对其独特性能的影响研究逐渐深入,使二氧化钛的形貌控制合成在各个应用领域显得更加有意义。总之,只要能进一步发挥二氧化钛在染料敏化电池应用上的制作工艺和技术等优势,突出其在工业化和商业化上的潜质,其发展前景和应用价值是不言而喻的。

参考文献

- 1 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloid TiO₂ films, *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
2. Hagfeldt A, Grätzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline, *Chem Rev.*, 1995, 95(1): 49-68.
3. 施敏主编, 现代半导体器件物理, 北京: 科学出版社, 2001: 100-105.

4. Grätzel M. Systems phosphorus analogs of bipyridines: their synthesis and coordination chemistry, *Coord Chem Rev.*, 1991, 111: 167-174.
5. 孔凡太, 戴松元, 王孔嘉, 染料敏化太阳能电池研究进展, *化学通报*, 2005, 68(5): 338-345.
6. Péchy P, Rotzinger P, Nazeeruddin M K, et al. Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes, *Chem. Commun.*, 1995, 65-66.
7. Wang P, Klein C, Moser J E, et al. Amphiphilic ruthenium sensitizer with 4,4'-diphosphonic acid-2,2'-bipyridine as anchoring ligand for nanocrystalline dye sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108(45): 17553-17559.
8. Wang Z S, Li F Y, Huang C H. Photocurrent enhancement of hemicyanine dyes containing RSO₃⁻ group through treating TiO₂ films with hydrochloric acid, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, 1059(38): 9210-9217.
9. Sayama K, Tsukagoshi S, Hara K, et al. Photoelectrochemical properties of aggregates of benzothiazole merocyanine dyes on a nanostructured TiO₂ film, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, 106(6): 1363-1371.
10. Hara K, Sayama K, Ohga Y, et al. A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%, *Chem. Commun.*, 2001, 569-570.
11. Hara K, Wang Z S, Sato T, et al. Oligothiophene-containing coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109(32): 15476-15482.
12. Kitamura T, Ikeda M, Shigaki K, et al. Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells, *Chem. Mater.*, 2004, 16(9): 1806-1812.
13. Hara K, Kurashige M, Ito S, et al. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2003, 252-253.
14. Li S L, Jiang K J, Shao K F, et al. Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, 2006, 2792-2794.
15. Horiuchi T, Miura H, Sumioka K, et al. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(39): 12218-12219.
16. Ito S, Zakeeruddin S M, Humphry-Baker R, et al. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness, *Adv. Mater.*, 2006, 18(9): 1202-1205.
17. 赵为, 张宝文, 曹怡, 方酸菁功能材料修饰纳米晶 TiO₂ 薄膜电极的光电转换

- 性能研究, 功能材料, 1999, 30(3): 304-306.
18. Shen Y C, Deng H H, Fang J H, et al. Co-sensitization of microporous TiO₂ electrodes with dye molecules and quantum-sized semiconductor particles, *Colloids and Surfaces A.*, 2000, 175(1-2): 135-140.
 19. 吕笑梅, 方靖淮, 陆祖宏等, 敏化 TiO₂ 纳米晶太阳能电池, 功能材料, 1998, 29(6): 574-577.
 20. Nakade S, Kambe S, Kitamura T, et al. Effects of lithium ion density on electron transport in nanoporous TiO₂ electrodes, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, 105(38): 9150-9152.
 21. Lindström H, Rensmo H, Södergren S, et al. Electron transport properties in dye-sensitized nanoporous-nanocrystalline TiO₂ films, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100(8), 3084-3088.
 22. Wang P, Zakeeruddin S M, Comte P, et al. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with Silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(5): 1166-1167.
 23. Schmidt-Mende L, Zakeeruddin S M, Grätzel M. Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(1): 013504.
 24. Grätzel M. Mesoscopic solar cells for electricity and hydrogen production from sunlight, *Chem. Lett.*, 2005, 34(1): 8-13.
 25. Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T, et al. Quasi-solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells: effective charge transport in mesoporous space filled with gel electrolytes containing iodide and iodine, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, 105(51): 12809-12815.
 26. Wang P, Dai Q, Zakeeruddin S M, et al. Ambient temperature plastic crystal electrolyte for efficient, all-solid-state dye-sensitized solar cell, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126(42): 13590-13591.
 27. Wang P, Zakeeruddin S M, Exnar I, et al. High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on ionic liquid polymer gel electrolyte, *Chem. Commun.*, 2002, 2972-2973.
 28. Cao F, Oskam G, Searson P C. A solid-state, dye sensitized photoelectrochemical cell, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(47): 17071.
 29. Murai S, Mikoshiba S, Sumino H, et al. Quasi-solid dye-sensitized solar cells containing chemically cross-linked gel: How to make gels with a small amount of

- gelator, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(1-3): 33-39.
30. 夏江滨. 博士论文, 北京大学, 2004.
31. Bach U, Lupo D, Gratzel M, et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies, *Nature*, 1998, 395(6702): 583-585.
32. Schmidt-Mende L, Kroeze J E, Gratzel M, et al. Effect of hydrocarbon chain length of amphiphilic ruthenium dyes on solid-state dye-sensitized photovoltaics, *Nano Lett.*, 2005, 5(7): 1315-1320.
33. Meng Q B, Takahashi K, Zhang X T, et al. Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell, *Langmuir*, 2003, 19(9): 3572-3574.
34. Taguchi T, Zhang XT, Sutanto I, et al. Improving the performance of solid-state dye-sensitized solar cell using MgO -coated TiO_2 nanoporous film, *Chem. Commun.*, 2003, (19): 2480-2481.
35. Tan S, Zhai J, Wan M, et al. Influence of small molecules in conducting polyaniline on the photovoltaic properties of solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108(48): 18693-18697.
36. Fang X M, Ma T L, Guan G Q, et al. Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 570(2): 257-263.
37. Kumara G R A, Konno A, Shiratsuchi K, et al. Dye-sensitized solid-state solar cells: use of crystal growth inhibitors for deposition of the hole collector, *Chem. Mater.*, 2002, 14(3): 954-955.
38. Kim S S, Nah Y C, Noh Y Y, et al. Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta.*, 2006, 51(18): 3814-3819.
39. Wang G Q, Lin R F, Lin Y, et al. A novel high-performance counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta.*, 2005, 50(28): 5546-5552.
40. Imoto K, Suzuki M, Takahashi K, et al. Activated carbon counter electrode for dye-sensitized solar cell, *Electrochemistry*, 2003, 71(11): 944-946.
41. Suzuki K, Yamaguchi M, Kumagai M, et al. Application of carbon nanotubes to counter electrodes of dye-sensitized solar cells, *Chem. Lett.*, 2003, 32(1): 28-29.
42. Wei T C, Wan C C, Wang Y Y. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-capped platinum nanoclusters on indium-tin oxide glass as counterelectrode for dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(10): 103122-103127.

43. Hino T, Ogawa Y, Kuramotoet N. Preparation of functionalized and non-functionalized fullerene thin films on ITO glasses and the application to a counter electrode in a dye-sensitized solar cell, *Carbon*, 2006, 44(5): 880-887.
44. Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.*, 1986, 60(11): R123-R160.
45. Desilvestro J, Grätzel M, Kaven L, et al. Highly efficient sensitization of titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107(10): 2988-2990.
46. Barbé C. J, Arendse F, omte P, et al. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80(12): 3157-3171.
47. Schlichthorl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J. Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 Solar cells: A study by intensity modulated photovoltage spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.*, 1997, 101(41): 8141-8155.
48. Jongh P. E, Vanmaekelbergh D, Trap-limited electronic transport in assemblies of nanometer-size TiO_2 particles, *J. Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(16): 3427-3430.
49. 杨蓉, 王维波, 敬炳文, 苯基磷酸联吡啶钌络合物敏化纳晶多孔 TiO_2 薄膜电极光电性能研究, *感光科学与光化学*, 1997, 15(4): 293-296.
50. Wang Y Q, Cheng H M, Hao Y Z, et al. Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe (III)-doped TiO_2 nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34(15): 3721-3729.
51. Jeon M S, .Yoon W S, Joo H, et al. Preparation and characterization of a nano-sized Mo/Ti mixed photocatalyst, *Science*, 2000, 165(2-3): 209-216.
52. Li X Z, Li F B. Study of Au/Au^{3+} - TiO_2 photocatalysts toward visible photo-oxidation for water and wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(11): 2381-2387.
53. Zaban A, Chen S G, Chappel S. Bilayer nanoporous electrodes for dye sensitized solar cells, *Chem. Comm.*, 2000, 22: 2231-2232.
54. Baetl M H, Puls S P, Tang J, et al . Cubic mesoporous frameworks with a mixed semiconductor nanocrystalline wall structure and enhanced sensitivity to visible light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(23): 3037-3040.
55. Wang Z S, Huang C H, Huang Y Y, A highly efficient solar cell made from a dye-modified ZnO-covered TiO_2 nanoporous electrode, *Chem. Mater.*, 2001, 13(2): 678-682.

56. Yu S H, Wu Y S, Yang J, et al. A novel solvothermal synthetic route to nanocrystalline CdE and morphological control, *Chem. Mater.*, 1998, 10(9): 2309-2312.
57. Li Y D, Liao H W, Ding Y, et al. Nonaqueous synthesis of CdS nanorod semiconductor, *Chem. Mater.*, 1998, 10(9): 2301-2303.
58. Xu D, Liu Z, Liang J, et al. Solvothermal synthesis of CdS nanowires in a mixed solvent of ethylenediamine and dodecanethiol, *J. Phys. Chem. B.*, 2005, 109(30): 14344-14349.
59. Deng H, Li X, Peng Q, et al. Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(18): 2782-2785.
60. Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. A general strategy for nanocrystal synthesis, *Nature*, 2005, 437(7055): 121-124.
61. Jin R, Cao Y, Mielke C A, et al. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms, *Nature*, 2001, 294(5548): 1901-1903.
62. Sun Y G, Xia Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *science*, 2002, 298(5601): 2176-2179.
63. Jun Y-W, Casula M F, Sim J H, et al. Surfactant -assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO₂ nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(51): 15981-15985.
64. Law M, Sirbuly D J, Johnson C, et al. Nanoribbon waveguides for subwavelength photonics integration, *Science*, 2004, 305(5688): 1269-1273.
65. Kong X Y, Ding Y, Yang R S, et al. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts, *Science*, 2004, 303(5662): 1348-1351.
66. Gao P X, Ding Y, Mai W, et al. Conversion of Zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices, *Science*, 2005, 309(5741): 1700-1704.
67. Rogach A L, Talapin D V, Shevchenko E V, et al. Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures, *Adv. Funct. Mater.*, 2002, 12(10): 653-664.
68. Penn R L, Banfield J F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals, *Science*, 1998, 281(5379): 969-971.
69. Penn R L, Banfield J F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂, *Am. Mineral.*, 1998, 83: 1077-1082.
70. Penn R L. Kinetics of oriented aggregation, *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108(34):

12707-12712.

71. Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO from nanodots to nanorods, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41(7): 1188-1191.
72. Tang Z, Kotov N A, Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires, *Science*, 2002, 297(5579): 237-240.
73. Cho K -S, Talapin D V, Gaschier W, et al . Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(19): 7140-7147.
74. Cölfen H, Mann S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(21): 2350-2365.
75. Cölfen H, Antonietti M. Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization of hybrid nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(35): 5576-5591.

第二章 解胶-水热法制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒及其光学性能

2.1 引言

自从 1972 年 Fujishima 和 Honda 在 n-型半导体二氧化钛电极上发现水的光电催化分解作用以来,人们意识到二氧化钛是光电化学电池领域重要的半导体材料。作为一种经典的半导体材料,二氧化钛经纳米化后具有良好的耐热性、耐腐蚀性、较高的化学稳定性和热稳定性等物理化学性质。鉴于纳米二氧化钛在功能陶瓷、半导体、传感器、光催化等诸多领域的应用前景,纳米二氧化钛一直是纳米材料界的重点研究对象^[1,2]。尤其是常温制备具有一定晶型分布(如:单一锐钛矿相、单一金红石相或具有一定比例金红石相和锐钛矿相的混晶)的纳米二氧化钛更是研究热点之一^[3-8]。其中,水解-胶溶法颇受到研究工作者的关注和青睐。Kumar 等人首先比较经过胶溶和未经过胶溶制得的纳米二氧化钛的相变行为和密度,发现同样条件下经过解胶的样品有金红石相生成。Zhang^[9]、Yang^[10]和 Bischoff^[11]等人研究了胶剂浓度、解胶温度及时间等因素对产品晶体结构、晶粒大小、比表面积等方面的影响。

目前,制备锐钛矿 TiO_2 溶胶的常用方法有:醇盐水解法^[11]、无定形 TiO_2 低温解胶法^[12-14]和沉淀-解胶^[15]。沉淀-解胶利用钛盐生成沉淀经解胶剂加热回流得到溶胶。解胶剂主要有:有机酸^[16]、无机酸^[5,6,17,18]、双氧水^[21,22]和有机碱^[23-25]等。然而有机酸、有机碱由于有机基团对钛离子具有螯合作用,有利于稳定二氧化钛胶体。但是要消除这些有机成分,需经近 600°C 温度的煅烧,此外,需借较高温度的煅烧以提高二氧化钛的结晶度。该温度可导致玻璃软化,钠离子会迁移到二氧化钛层导致其光催化等性能的下降,用于染料敏化太阳能电池时这样较高温度的煅烧也导致导电玻璃 ITO 导电层的电阻急剧上升。国内外一些研究小组相继采用无机酸作为解胶剂制备锐钛矿相 TiO_2 ^[16-19],但是晶相不够纯、结晶度不高或晶粒尺寸较大是这种方法中尚存在的主要问题。本章以无机钛盐热水解得到的水合二氧化钛为主要原料,采用无机酸作为解胶剂,经水热处理可得到透明的锐钛矿相二氧化钛纳米棒溶胶或凝胶,并探讨了胶溶水热晶化法过程中纳米 TiO_2 晶体形成过程及机理。这种溶胶、不含无机矿化剂和有机表面活性剂,具有较好的应用前景。

2.2 二氧化钛的制备及表征

2.2.1 实验原料及仪器

实验原料及仪器见表 2-1 和 2-2:

表 2-1 实验原料

Table2-1 Experiment materials

药品名称	分子式	规格	厂家
硫酸钛	Ti(SO ₄) ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	HNO ₃	分析纯	上海试剂四厂昆山分厂

表 2-2 实验仪器

Table2-2 Experiment instruments

仪器名称	型号	厂家
磁力搅拌器	85-1	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
离心机	5810R	Eppendorf 公司
抽滤机	SHB-III A	上海豫康科技仪器设备有限公司
X 射线衍射仪(XRD)	D/max-2550Pc	日本 Rigaku 公司
傅里叶变换红外-拉曼 光谱仪(Raman)	NEXUS-670	美国 Nicolet 公司
紫外可见光分光光度计 (UV-Vis)	Lambda35	美国 Perkin Elmer 公司
透射电子显微镜(TEM)	JEM-2010F	日本 JEOL 公司

2.2.2 实验过程:

70℃热水解制备二氧化钛的溶胶、凝胶

第一步: 将一定量的硫酸钛(分析纯)溶解于蒸馏水中, 得到 0.5 mol/L 的溶液, 把已配制硫酸钛(0.5 mol/L)溶液倒置于 500ml 三口烧瓶, 并放置在油浴中保持 70℃ 恒温, 滴加氨水(1: 5)稀释、搅拌, 直至烧瓶中沉淀完全, pH 值约等于 7。得到的白色沉淀冷却后, 将沉淀洗涤 4-5 次过滤及洗涤以除去 NH₄⁺ 和

SO₄²⁻。再将 100 克湿沉淀与 80 毫升 0.8M 的硝酸混合、搅拌，并在 60°C 回流 2-3 小时，可以得到淡蓝色的氧化钛溶胶。

第二步：将溶胶与去离子水分别按照质量比 1:5 稀释，量取 50mL 装入水热反应釜内(容积为 70 mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜)，经过 150°C 水热处理 24 小时，得到淡蓝色氧化钛凝胶（一步凝胶）。得到的溶胶冷却后，用去离子水小心洗涤 3-4 次，将洗干净的沉淀再与第一步的溶胶、去离子水混合（溶胶与去离子水的比例为 1：5），超声分散，再经过 150°C 水热处理 24 小时，冷却之后得到二氧化钛的凝胶（两步凝胶）。

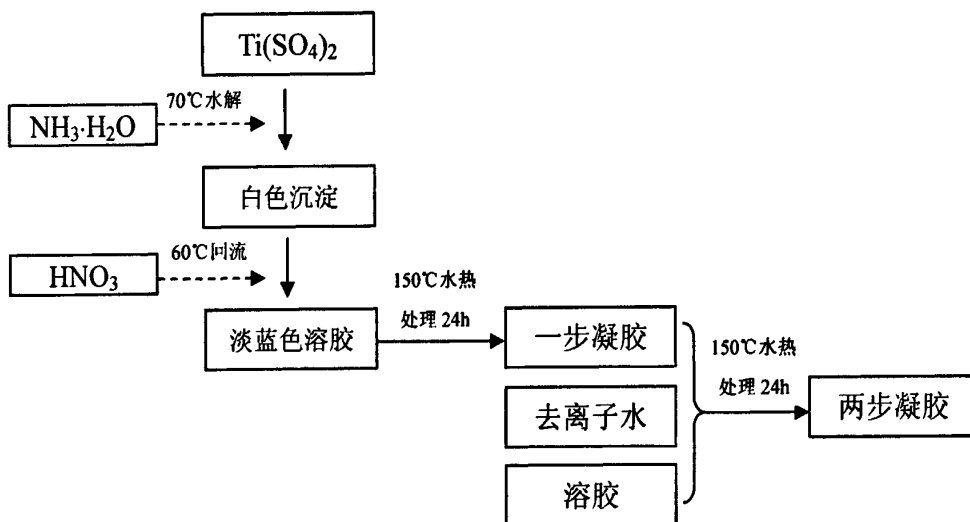


图 2-1 合成二氧化钛溶胶、凝胶的流程示意图

Fig.2-1 Flow chart for synthesizing sol and gel by peptization-hydrothermal process.

2.2.3 表征手段

2.2.3.1 X 射线粉晶衍射 (XRD)

采用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪，辐射源为 CuK α ($\lambda=0.15406\text{nm}$)，管电流 100mA，管电压 40kV，测定 2θ 范围 $10^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。根据半峰宽和 Scherrer 公式计算粉体粒径大小。

2.2.3.2 红外-拉曼光谱分析 (Raman)

采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS-670 型傅里叶变换仪测定。

2.2.3.3 紫外-可见吸收光谱测定 (UV-Vis)

物质受光照射时，通常发生两种不同的反射现象，即镜面反射和漫反射。镜

面反射如同镜子反射一样,光线不被物质吸收,反射角等于入射角,对于粒径极小的超细粉体,主要发生的是漫反射。漫反射满足 Kubelka-Munk 方程式:

$$(1-R_{\infty})^2/2R_{\infty}=K/S$$

式中 K 为吸收系数,与吸收光谱中的吸收系数的意义相同, S 为散射系数, R_{∞} 表示无限厚样品的反射系 R 的极限值。实际上,反射系数 R 通常采用与一已知的高反射系数 ($R_{\infty}=1$) 标准物质比较来测量,测定 R_{∞} (样品) / R_{∞} (标准物) 的比值,将此比值对波长作图,构成一定波长范围内该物质的反射光谱。样品的紫外-可见吸收光谱是在美国 Perkin Emler 公司的 Lambda 20 分光光度计上进行的。采集步长为 0.5nm,采集速度为 100nm/min,波长范围为 800~200nm。

2.2.3.4 比表面 (BET) 测定

用美国 Micromertites 仪器公司制造的 ASAP 2010 型自动吸附比表面仪,在液氮介质 (77K) 等温吸附,固体样品在 150°C 进行真空 (约 10-2Pa) 氮气吹扫 4h。用氮气吸附-脱附等温线分析粉体比表面积的大小。

2.2.3.5 透射电子显微镜 (TEM) 分析

实验采用采用日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型及 JEM-2010 型分析电镜、透射电镜观察二氧化钛溶胶的尺寸和形貌。仪器分析电压为: 120-200kV。

2.3 实验结果与分析

2.3.1 制备二氧化钛溶胶、凝胶的物相分析 (XRD)

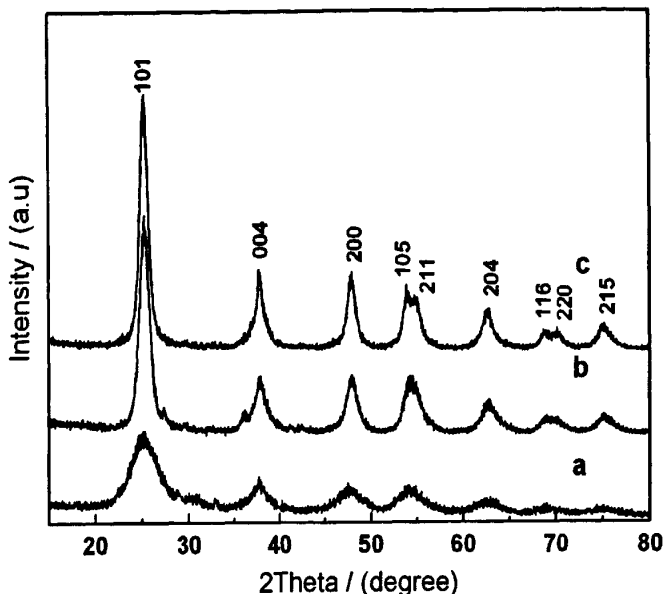


图 2-2 二氧化钛溶胶、一步凝胶及两步凝胶的 XRD 图谱

Fig.2-2 XRD pattern of samples: (a) the the dried sol of TiO₂, (b) one-step hydrothermal gel of TiO₂ and (c) two-step hydrothermal gel of TiO₂

图 2-1 是将硝酸解胶后的溶胶、一步凝胶及两步凝胶在真空烘箱干燥得到的粉体的 X 射线衍射图谱，从图 2-2 可以看见，溶胶、一步凝胶及两步凝胶的 XRD 衍射峰与锐钛矿 TiO₂ 标准谱图能够完全对应，8 个衍射峰分别对应锐钛矿 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面的衍射峰(JCPDS File No. 21-1272)。除了锐钛矿的衍射峰外，在图 2-1 中 a、b、c 中均没有观察到其他晶相 TiO₂ 的衍射峰，说明用硝酸解胶得出溶胶及溶胶经过水热均可制得的高纯度锐钛矿二氧化钛胶体。图 2-2 中 b 和 c 的(004)晶面衍射峰的相对强度都明显高于锐钛矿相的标准衍射峰，这一特征说明一步凝胶和两步凝胶中 TiO₂ 纳米晶沿锐钛矿晶格的 c 轴择优取向生长。并且从图 2-2 可看出，a、b、c 的衍射峰逐渐变得尖锐，随水热处理时间增加，结晶度也有所提高。晶粒的尺寸可以由 Scherrer^[26]公式（见式(2-1)）估算出来：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2-1}$$

式中，D 为晶粒的平均尺寸，K=0.89，λ 为 X 射线的波长 λ = 1.54056 Å，β

和 θ 分别是所考察的衍射峰的半高宽和衍射角。可计算出平均粒径的尺寸分别为 4.7nm、6.2nm 和 7.1nm。

2.3.2 制备二氧化钛溶胶、凝胶的 Raman 分析

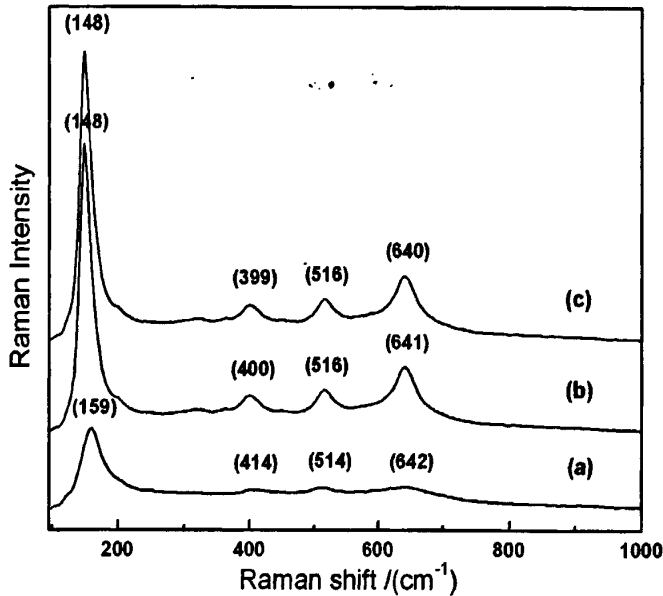


图 2-3 二氧化钛溶胶、一步凝胶及两步凝胶的 Raman 图谱

Fig.2-3 FT-Raman spectra of (a) the TiO_2 sol, (b) one-step hydrothermal gel of TiO_2 and (c) two-step hydrothermal gel of TiO_2 .

拉曼散射对二氧化钛纳米晶的微结构探测非常敏感,锐钛矿相二氧化钛最强的 E_g 模的位置与晶粒尺寸密切相关。图2-3为二氧化钛溶胶、一步凝胶及两步凝胶拉曼谱。从图2-3可看到, (a)、(b)和(c)的Raman谱峰形一致,其出峰位置不相同, (a)峰分别位于 159cm^{-1} 、 414cm^{-1} 、 514cm^{-1} 和 642cm^{-1} ; (b)峰分别位于 148cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 516cm^{-1} 和 641cm^{-1} ; (c)峰分别位于 148cm^{-1} 、 399cm^{-1} 、 516cm^{-1} 和 640cm^{-1} ,与锐钛矿 TiO_2 的晶格振动模式相对应。图中没有发现其它的Raman散射峰,说明样品为单一的锐钛矿 TiO_2 ,没有其它晶相存在,结晶度较好,与XRD结果一致。溶胶a、b和c对应的最强特征峰均为 159cm^{-1} 、 148cm^{-1} 和 148cm^{-1} ,与标准的块体锐钛矿相 TiO_2 拉曼峰的 144cm^{-1} 相比,峰位分别红移了约 15cm^{-1} 、 4cm^{-1} 和 4cm^{-1} 。这也说明锐钛矿相二氧化钛的晶粒尺寸小于10nm,与XRD分析结果基本一致^[27]。

2.3.3 制备二氧化钛溶胶 UV-vis 分析

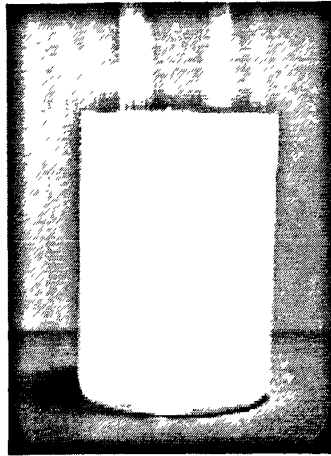


图 2-4 所制备二氧化钛溶胶的照片

Fig.2-4 The picture of TiO₂ sol.

从图 2-4 中我们可以看到，通过硝酸解胶所得的淡蓝色、透明的二氧化钛溶胶。具有良好的通透性和分散性，在 LED 平行光照射下发生了丁达尔现象。

溶胶 a 溶胶外观呈现很浅的淡蓝色，图 2-5 给出了锐钛矿相二氧化钛溶胶经不同比例稀释后的紫外-可见吸收光谱图。曲线 a 为未稀释的二氧化钛溶胶，可以看到在波长 $\lambda=370\text{nm}$ 处，吸光度值并不为零，这主要是胶体中二氧化钛对可见光的 Rayleigh 散射引起的。从图 2-5A (a-e) 可以看到随着稀释比例的增大，曲线 b、c、d 和 e 吸收边有些不同，当波长 $\lambda>370\text{nm}$ 基本没有吸收和散射。由图 2-5B 可看出，随着稀释比例的逐渐增加，TiO₂ 的浓度和吸收值存在线性关系，即吸收值随浓度的降低而降低（采用了 ICP-AES 来准确测定二氧化钛的浓度）。这可用量子尺寸效应来解释：即半导体的能隙随晶粒尺寸的减小增大，相应地，吸收带边界的起始点出现蓝移现象。但实际上，二氧化钛的量子尺寸效应一直有争议^[22]。要较准确的计算溶胶中二氧化钛晶粒的带隙，需要制备高品质的二氧化钛溶胶。所谓的高品质是指在较高的浓度下，二氧化钛的晶粒高度分散，在波长 $\lambda>370\text{nm}$ 的可见光域内基本上没有散射^[2,23]。从图 2-5A 中可以看到，TiO₂ 晶粒在可见光区的散射强度随浓度的降低而减弱，当浓度小于或等于 0.041M 时，TiO₂ 溶胶对光的散射可忽略。从图 2-6 中我们可以看到，用这种方法制备的 TiO₂ 溶胶随着稀释比例的逐渐增加，他还具有良好透明性、稳定性和水溶性。不添加任何稳定剂可在空气中稳定放置十二个月。

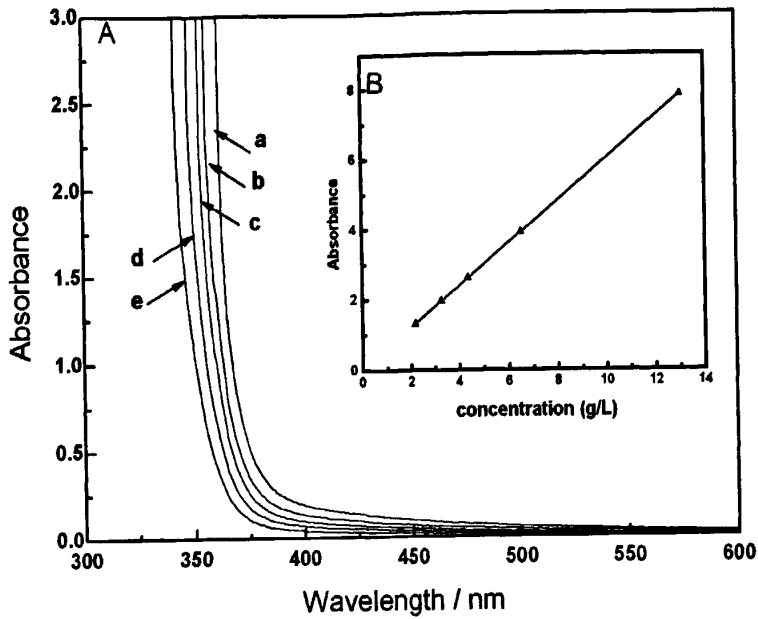


图 2-5 二氧化钛溶胶的紫外-可见吸收光谱

Fig.2-5 (A) UV-vis absorption spectra of the TiO₂ sol upon the varing dilution, the concentration of TiO₂ in the sol is: (a) 0.163 M, (b) 0.082 M, (c) 0.053 M, (d) 0.041 M and (e) 0.027 M. Insets: (B) the plot of the TiO₂ concentration and UV-vis absorbance at $\lambda = 365$ nm.

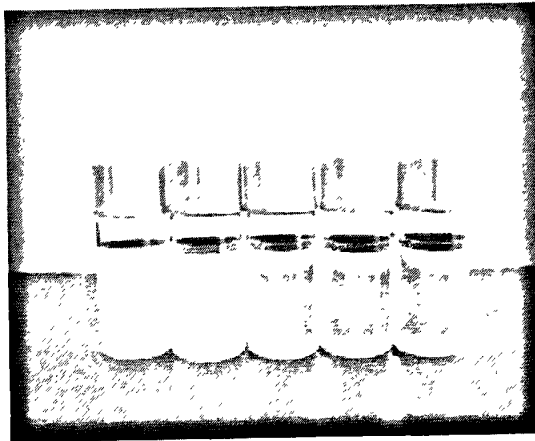


图 2-6 二氧化钛溶胶经不同比例稀释的照片

Fig.2-6 The picture of TiO₂ sol upon the varing dilution.

2.3.4 ICP-AES 分析

将二氧化钛溶胶、一步凝胶及两步凝胶 50 倍稀释后经 ICP-AES 测定其浓度如下表 2-3。图 2-5 二氧化钛溶胶的紫外-可见吸收光谱中二氧化钛溶胶浓度

由 ICP-AES 来准确测定，其不同比例稀释后的溶胶浓度由 ICP-AES 数据换算而得。

表 2-3 ICP-AES 分析数据表

Table2-3 Datasheet of ICP-AES analyse.

试样编号	Ti ⁴⁺ 浓度(ug/mL)	二氧化钛浓度 (ug/mL)
二氧化钛溶胶	5.25	8.75
一步水热凝胶	44.92	74.867
两部水热凝胶	39.08	65.133

2.3.5 形貌分析

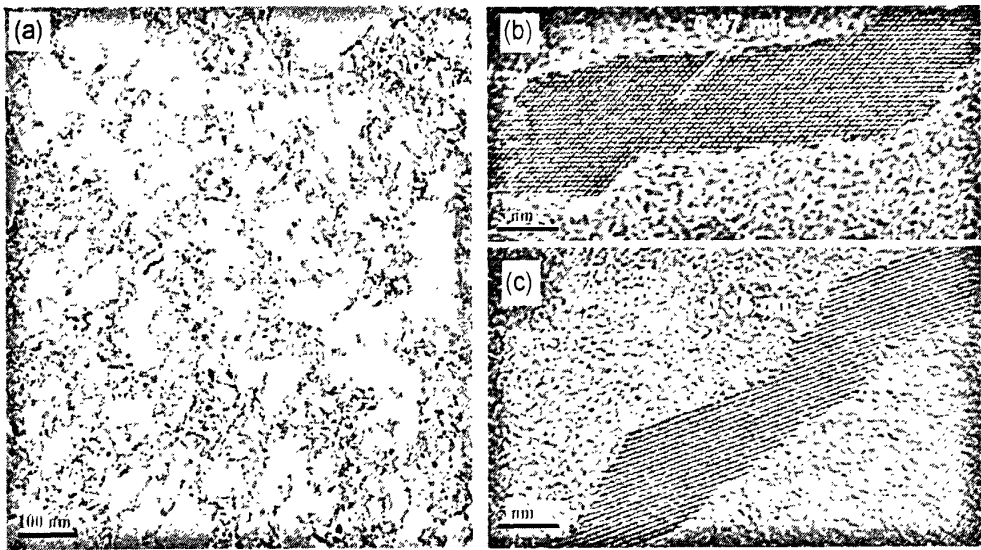


图 2-7 二氧化钛一步凝胶 TEM 和 HRTEM 图

Fig.2-7 TEM and HRTEM images of one-step hydrothermal TiO₂ gel. (a) low magnification TEM, (b) high-resolution TEM image of TiO₂ nanorods along c-axis with exposed (002) plane, and (c) high-resolution TEM image of TiO₂ nanorods the exposed (101) plane.

从图 2-7 中可以看到，水热时间对 TiO₂ 的形貌有一定的影响。如图 2-7a 电镜照片所示，TiO₂ 溶胶经 150°C 水热处理 24h 制备的一步凝胶为棒状，分散均匀，基本上没有团聚。从图 2-7b 高倍分辨电镜照片可以看到，直径大约为 6-7nm，具有较高的长径比，其直径与 XRD 结果估算的晶粒尺寸基本符合。图 2-7b 所示，所有的晶粒均观察到清晰的晶格条纹，其中晶面间距 d=0.47nm 与锐钛矿相 (002) 晶面吻合，(002) 晶面与 (004) 晶面平行，表明该晶粒沿 c 轴方向择优取向生长，在 XRD 的结果中也观察到的 (004) 晶面的衍射强度明显高于标准谱图。图 2-7c

清楚地给出了直径约为 6nm 的锐钛矿相二氧化钛纳米棒，也还可观察到晶面间距 $d=0.35\text{nm}$ ，晶格条纹清晰，这与锐钛矿相(101)晶面相吻合。

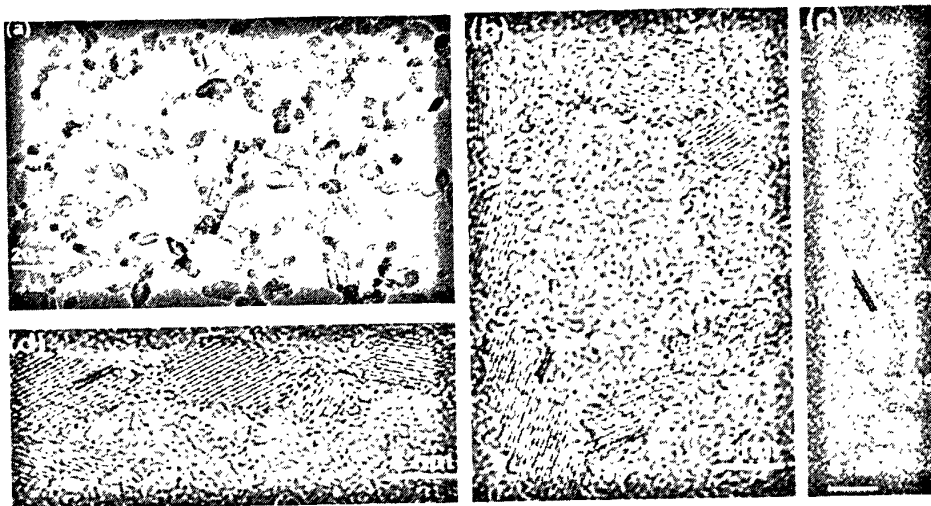


图 2-8 二氧化钛两步水热凝胶的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.2-8 TEM and HRTEM images of two-step hydrothermal TiO_2 gel. (a) low magnification TEM, (b) HRTEM image of nanoring-like TiO_2 , (c) HRTEM image of TiO_2 nanorod via the oriented attachment of six primary nanocrystals, and (d) HRTEM image of T-type TiO_2 nanocrystal.

图 2-8 为 TiO_2 溶胶经 150°C 两步水热处理制备的凝胶 TEM 和 HRTEM 图。如图 2-8a 低倍分辨电镜照片所示， TiO_2 溶胶经 150°C 两步水热处理 24h 制备的一步凝胶也为棒状，分散均匀，基本上没有团聚。从图 2-8b HRTEM 照片可以看到，直径大约为 7-8nm，其直径与 XRD 结果估算的晶粒尺寸基本符合。两步水热处理制备的凝胶颗粒形貌除了棒状之外，还存在环状结构，这与晶粒在水热处理过程中尽可能按晶体结构及热力学要求聚集生长有关。在水热环境和压力下，为了使体系趋于平衡，晶粒迅速匹配、聚集生长，这种晶面匹配角度和方向发生是随机的，所以可以形貌也就不唯一，图 2-8b 也充分地证实这一点。图 2-8c 和 d 所示， TiO_2 溶胶经 150°C 两步水热处理制备的凝胶具有较高的长径比，其长度约为 30-40nm；晶粒显露的晶面距则为 0.35nm，与锐钛矿相 TiO_2 的(101)的晶面距一致。

2.3.6 比表面 (BET) 分析

表 2-4 二氧化钛凝胶粉体的比表面

Table2-4 Specific surface area of the TiO₂ dried gel powder.

编号	样品	T, °C	t, h	S _{bet} , m ² g ⁻¹
A	一步凝胶	150	24	115
B	两步凝胶	150*2	24*2	108

将制备的二氧化钛一步凝胶和两步凝胶进行了比表面测试。将已合成的二氧化钛一步凝胶和两步凝胶在真空条件下干燥，得到的粉体进行比表面测定。表 2-4 的比表面数据显示：两步水热处理凝胶的比表面积接近于一部水热处理的凝胶比表面积，这说明随着水热处理时间延长，制备的凝胶的比表面积没有明显下降。

2.4 二氧化钛纳米棒形成过程及机理

在滴加 NH₃·H₂O 过程中，Ti(SO₄)₂ 溶液极易水解，生成大量白色沉淀。将生成白色沉淀在 70℃ 下解胶，图 2-4 可以看到，沉淀在解胶剂 H⁺ 作用下，水解沉淀物发生溶解，形成淡蓝色锐钛矿相溶胶。胶溶过程是晶粒聚集、重排的过程。在聚集过程中，按晶体结构及热力学要求，晶粒的聚集尽可能按晶面匹配原则进行，在巨大表面能作用下，晶粒迅速聚集，其聚集过程是非平衡过程。晶粒与晶粒之间存在晶界，晶界相当于两晶粒之间的过渡层，相对于晶体内部，晶界处于较高的能量状态，换言之，晶粒是通过聚集来减少了表面能，使体系趋于稳定。在胶溶过程中，解胶剂中 H⁺ 进攻钛氧桥上的氧原子，使沉淀氧桥键发生断裂生成 ≡Ti-OH 或 -O(OH)Ti(OH)- 单元^[5,9]，这些结构单元在 H⁺ 作用下，经羟聚相互结合、重排形成具有一定晶型的晶核，进而形成晶粒^[4,28]，大量的晶粒在巨大的表面能作用下，按晶面匹配原则，聚集使其体系暂时趋于稳定。反应体系由白色沉淀变成淡蓝色溶胶^[4,28-30]。

溶胶体系在高温高压下不稳定，包含了较大的表面能，在水热条件下有聚集生长的倾向。在水热晶化过程中，溶胶经稀释后 H⁺ 浓度降低，从而其 pH 值靠近二氧化钛的等电点（水热条件下等电点会向低 pH 方向移动，但现在仍无法准确测定），这样获得锐钛矿相生长基元的稳定能最高，形成锐钛矿晶粒生成的机率也最高，晶粒将自发聚集生长^[31]。

这种晶体聚集生长与经典晶体生长机理不同，可用定向附着(Oriented

Attachment)生长机理来解释。定向附着生长机理是指,具有一定晶型结构的晶粒在聚集过程中遵守晶面匹配的原则,晶体生长也可以不以原子或分子为生长单元,而是以小的纳米颗粒为生长单元,沿着结晶学上一致的方向定向聚集生长,最后形成单晶。我们可从图 2-7 TEM 照片中看到,一步水热后, TiO_2 凝胶已经形成具有一定规则的单晶棒状结构,晶粒与晶粒晶面相互匹配连接形成了具有一定长径比的棒,当再经水热处理后,图 2-8 中 TEM 和 HRTEM 图片显示:不仅有棒状结构,还有一部分为环状结构,这也充分证实这一定向附着生长机理。

2.5 本章小结

本章以无机钛盐热水解得到的水合二氧化钛为主要原料,采用无机酸作为解胶剂, 60°C 解胶制得淡蓝色二氧化钛溶胶。溶胶经一步及两步 150°C 水热处理 24h 可得到透明的锐钛矿相二氧化钛纳米棒凝胶。这种所制备二氧化钛直径小于 10nm, 主要沿 c 轴方向生长棒状结构。延长水热时间会形成更长的纳米棒,并且部分为环状。溶胶在可见光区对光有一些散射效应,经稀释后在可见光区域基本没有散射。

本章以水溶液为基础制备了具有高长径比的锐钛矿相二氧化钛纳米棒。本方法操作简单、方便,并且所制备的二氧化钛纳米棒为锐钛矿晶相,具有较高的长径比。二氧化钛纳米棒是通过晶粒之间晶面匹配、定向附着生长而成。这种具有高长径比的二氧化钛纳米棒具有较高的比表面积,有利于染料分子的吸附和反应。另外,此反应采用纯无机钛盐及无机酸制备而成,所制备的二氧化钛纳米棒表面没有有机物包裹,这样更有利于提高其光催化效果。

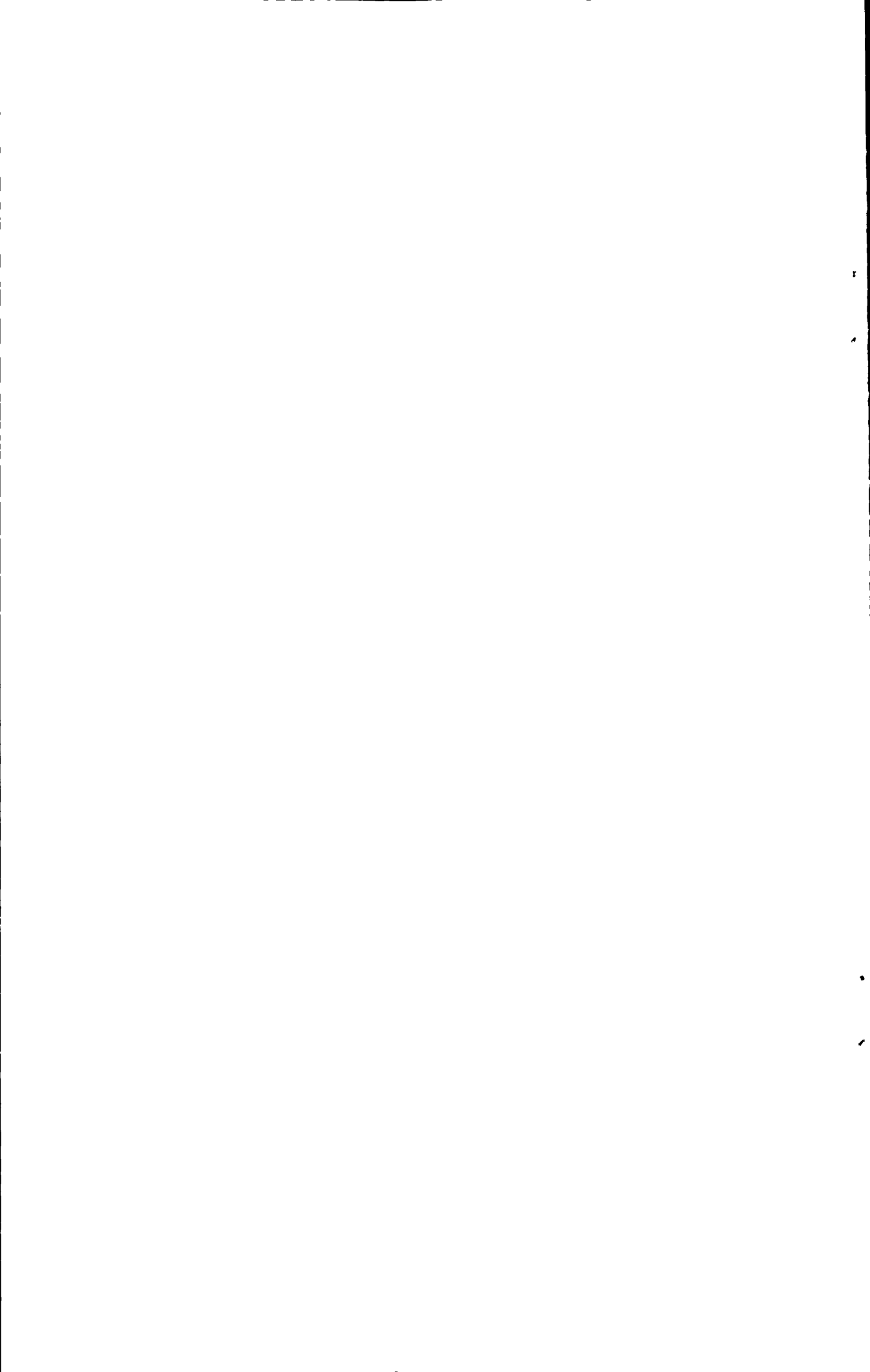
参考文献

1. Hoffman M R, Martin S T, Choi W Y, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 1995, 95(1): 69-96.
2. 高濂, 郑珊, 张青红, 纳米氧化钛光催化材料及应用, 第一版, 北京: 化学工业出版社, 2002, 12: 260-282.

3. 张汝冰, 高濂, 以正太酸为原料制备TiO₂纳米光催化剂, 无机材料学报, 2002, 17(2): 253-258.
4. 孙静, 高濂, TiCl₄水解条件对相转变的影响, 无机材料学报, 2003, 18(2): 505-508.
5. Zhang R B, Gao L. Effect of peptization on phase transformation of TiO₂ nanoparticles, Mater. Res. Bull., 2001, 36(11): 1957-1965.
6. Wang C C, Ying J Y. Sol-gel Synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals, J. Chem.Mater., 1999, 11: 3113-3120.
7. Rodriguez T R, Vargas S, Aarroyo M R, et al. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations, J. Mater. Res., 1997, 12(3): 439-442.
8. Vargas S, Aarroyo M R, Haro E, et al. Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method, J. Mater. Res., 1999, 14(10): 3932-3937.
9. Yang J, Mei S, Ferrira J M F. Influence of peptization and peptizing agents on the crystalline phases and phase transitions, J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(6): 1361-1368.
10. Bischoff B L, Anderson M A. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase(TiO₂), Chem. Mater., 1995, 7: 1772-1778.
11. Lee J H, Kang M, Chong S J, et al. The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for Giardia lamblia, Water Res., 2004, 38(3): 713-719.
12. Xie Y B; Yuan C W. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation, Appl. Catal.B., 2003, 46(2): 251-259.
13. 熊国兴, 张玉红, 姚楠, 等. 中国发明专利: 1323743.
14. 高濂, 张青红, 孙静, 等. 中国发明专利, 1295977.
15. 黄冬根, 廖世军, 党志, 氟掺杂锐钛型TiO₂溶胶的制备、表征及催化性能, 化学学报, 2006, 64(17): 1805-1811.
16. Zeng T Y, Qiu Y, Chen L S, et al. Microstructure and phase evolution of TiO₂

- precursors prepared by peptization-hydrolysis method using polycarboxylic acid as peptizing agent, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 56(2): 163-170.
17. 孙 静, 高 濂, TiCl_4 水解条件对相转变的影响, *无机材料学报*, 2003, 18(2): 505-508.
 18. Vargas S, Arroyo R, Haro E, et al. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations, *J. Mater. Res.*, 1997, 12(2): 439-442.
 19. Seok S I, Kim M S, Suh T S. Photoluminescence probing of the formation of titanium dioxide sols from a titanium peroxide solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(7): 1888-1890.
 20. Zhang Y, Wu L Z, Zeng Q H, et al. An approach for controllable synthesis of different-phase titanium dioxide nanocomposites with peroxotitanium complex as precursor, *J. Phys. Chem.C.*, 2008, 112(42): 16457-16462.
 21. Yang S F, Liu Y N, Guo Y P, et al. Preparation of rutile titania nanocrystals by liquid method at room temperature, *Mater. Chem. and Phys.*, 2002, 77(2): 501-506.
 22. Jeon S, Braun P V. Hydrothermal synthesis of Er-doped luminescent TiO_2 nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2003, 15(6): 1256-1263.
 23. Langle M, Kim A, Audier M, et al. Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols, *Thin Solid Films*, 2003, 429(1-2): 13-21.
 24. 王中美, 纳米材料表征, 北京: 化学工业出版社, 2005: 10-29.
 25. Bersani D, Lottici P -P, Ding X -Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO_2 nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(1): 72-75.
 26. 郑燕青, 施尔畏, 李汶军等, 水热条件下二氧化钛晶体同质变体的形成, *中国科学(E辑)*, 2001, 31(3): 204-212.
 27. 吕德义, 卞飞荣, 许可等, 胶溶-水热晶化过程中纳米 TiO_2 晶粒聚集机理及形貌的研究, 2007, 22(1): 59-64.
 28. Vorkapic D, Matsoukas T. Reversible agglomeration: a kinetic model for the peptization of titania nanocolloids, *J. colloid Interface sci.*, 1999, 214(2): 283-291.

29. 吴孟强, 陈艾, 周旺等, 水热晶化法合成TiO₂晶须, 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 587-589.



第三章 中性解胶-水热制备锐钛矿相二氧化钛纳米棒及光学性能

3.1 引言

二氧化钛作为一种宽带半导体材料,其纳米晶由于本身具有独特的光学性能及电性能使其在光催化领域及染料敏化的太阳能电池(DSSCs)等方面有着广阔的应用前景,因而受到日益广泛的关注^[1]。二氧化钛的同质异形体有锐钛矿、金红石矿和板钛矿,其中锐钛矿二氧化钛在光催化和DSSCs等方面表现出优越的性能,其性能强烈地依赖于其结构、结晶度及晶粒尺寸。二氧化钛一维纳米材料具有特殊的电学和光学等性能,成为近年来研究的热点^[2-4]。

通常制备时选用钛醇盐为钛源得到无定形二氧化钛的有机介质溶胶,成膜后需经近 600°C 温度的煅烧以提高二氧化钛的结晶度并消除其中大量的有机溶剂。该温度可导致玻璃软化,钠离子会迁移到二氧化钛层导致其光催化等性能的下降,也导致导电玻璃 ITO 导电层的电阻急剧上升。制备锐钛矿 TiO₂ 溶胶的常用方法有:醇盐水解法^[5]、无定形 TiO₂ 低温解胶法^[6-8]和沉淀-解胶^[9]。沉淀-解胶利用钛盐生成沉淀经解胶剂加热回流得到溶胶。解胶剂主要有:有机酸^[10]、无机酸^[11-14]和双氧水^[15,16]等。要提高溶胶透明性往往需要添加一定量的表面活性剂,而表面活性剂往往会降低其光催化等性能。Ichinose^[17]等人首先采用过氧钛酸(PTA)等来合成锐钛矿相 TiO₂ 纳米晶。这种方法不需要添加表面活性剂,也不产生污染物,是一种“绿色”合成路线。国内外一些研究小组相继采用 PTA 在不同条件下制备锐钛矿相 TiO₂^[18-21]。本文以钛盐水解得到的水合二氧化钛为主要原料,经过双氧水溶解后,得到水溶性的过氧钛酸,经水热处理可得到透明的锐钛矿相二氧化钛纳米棒溶胶,并首次研究了其吸收光谱和发射光谱。这种溶胶在接近中性的条件下仍较稳定、不含无机矿化剂和有机表面活性剂,具有较好的应用前景。

3.2 二氧化钛制备及表征

3.2.1 实验原料及仪器

实验用原料及使用的仪器见表 3-1 及 3-2:

表 3-1 实验原料

Table3-1 Experiment materials

药品名称	分子式	规格	厂家
硫酸钛	Ti(SO ₄) ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

表 3-2 实验用仪器

Table3-2 Experiment instruments

仪器名称	型号	厂家
磁力搅拌器	85-1	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
离心机	5810R	Eppendorf 公司
抽滤机	SHB-III A	上海豫康科技仪器设备有限公司
X 射线衍射仪(XRD)	D/max-2550Pc	日本 Rigaku 公司
傅里叶变换红外-拉曼光谱仪(Raman)	NEXUS-670	美国 Nicolet 公司
紫外可见分光光度计 (UV-Vis)	Lambda35	美国 Perkinelmer 公司
透射电子显微镜(TEM)	JEM-2010F JEM-200CX	日本 JEOL 公司

3.2.2 实验过程

二氧化钛溶胶的制备过程可分为：

一步水热制备溶胶过程：

将一定量的硫酸钛（化学纯）溶解于蒸馏水中，得到 0.5mol/L 的溶液，于 70°C 恒温油浴下，边搅拌边滴加 1:5 体积比稀释的氨水，直溶液 pH 值约等于 7。得到的白色沉淀冷却后，经 4-5 次过滤及洗涤以除去 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻。将洗涤干净的湿沉淀与过量双氧水（30%）混合、搅拌，得到透明、桔黄色过氧钛酸水溶液（peroxo titanic acid, PTA），溶液中二氧化钛的含量约为 2%，pH 值约为 6。这是一个大量放热的反应，实验过程中须注意安全。为避免过热引起的安全问题，可每次配置约 200mL 左右的 PTA 溶液。取两份等量 PTA 与去离子水分别按照质

量比 1:5 稀释, 量取 50mL 装入水热反应釜内进行水热处理(容积为 70mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜), 水热处理温度分别经过 120°C 和 150°C, 水热时间分别为 4h 和 24h; 水热后冷却到室温, 得到淡蓝色溶胶。

两步水热制备溶胶过程:

取两份等量 PTA 与去离子水分别按照质量比 1:5 稀释, 量取 50mL 装入水热反应釜内进行水热处理(容积为 70mL 的具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜), 水热处理温度分别经过 180°C 处理 2h、1h 和 2h 再分别降低温度至 150°C 或 120°C 水热处理 24h。

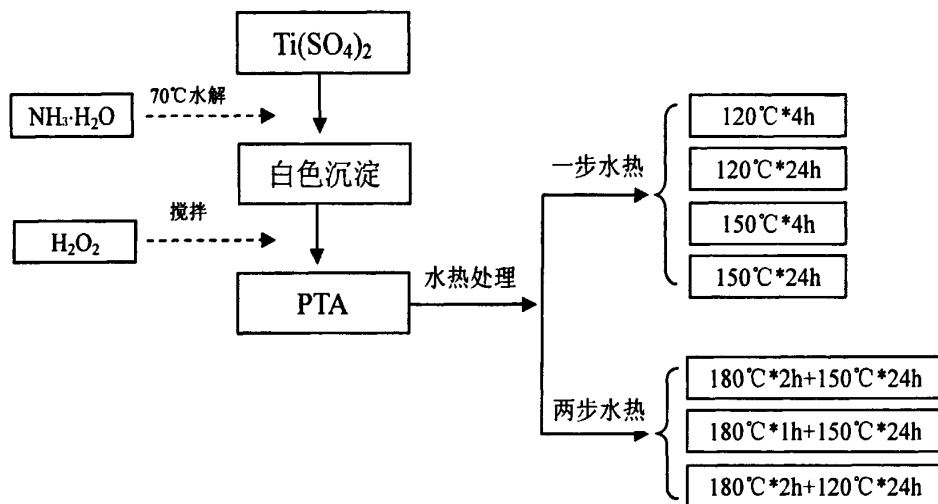


图 3-1 合成二氧化钛溶胶的流程示意图

Fig.3-1 Flow chart for synthesizing sols by peptization-hydrothermal process.

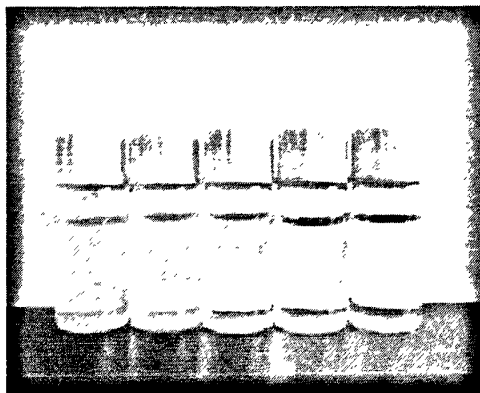


图 3-2 过氧钛酸水溶液(PTA)照片

Figure 3-2. The picture of the PTA: dilute proportion increasing gradually from left to right.

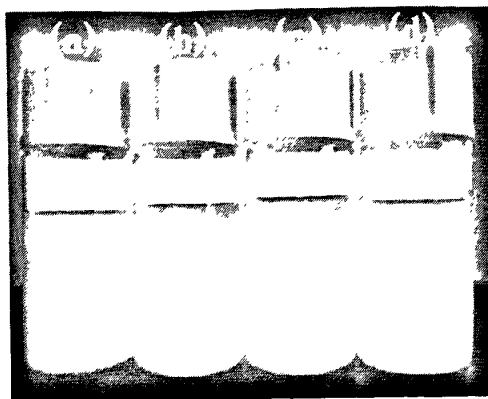


图 3-3 不同水热条件下制得二氧化钛溶胶的照片

Fig.3-3 The picture of TiO_2 sols samples by the hydrothermal treatment of PTA: (a) at $120^\circ C$ for 4h, (b) at $150^\circ C$ for 4h, (c) at $120^\circ C$ for 24h, (d) at $150^\circ C$ for 24h.

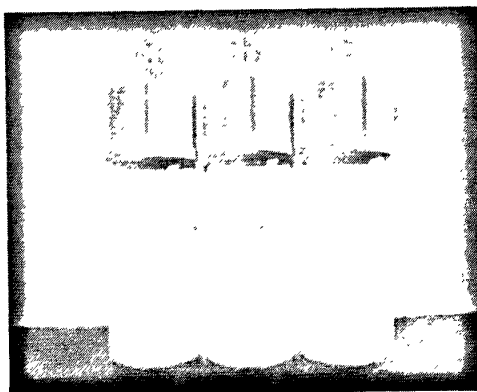


图 3-4 不同水热条件下制得二氧化钛溶胶的照片

Fig.3-4 The picture of TiO_2 sols samples by the hydrothermal treatment of PTA: (a) at $180^\circ C$ for 2h and at $150^\circ C$ for at 24h again, (b) at $180^\circ C$ for 1h and at $150^\circ C$ for at 24h again, (c) at $180^\circ C$ for 2h and at $120^\circ C$ for at 24h again.

从图 3-2 我们可以看到所制备的过氧化钛酸 (PTA) 溶液也桔黄色、透明的溶液, 经不同比例的去离子水稀释后, 溶液仍保持透明, 说明双氧水解胶制得的 PTA 具有良好的透明性和分散性。图 3-3 和图 3-4 为不同水热条件下制得的二氧化钛溶胶, 胶体为淡蓝色, 但是随着水热时间及温度的增加, 溶胶淡蓝色逐渐变浅, 溶胶的透明性逐渐减弱。

3.2.3 表征手段

3.2.3.1 X 射线粉晶衍射 (XRD)

采用日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪, 辐射源为 $CuK\alpha$ ($\lambda=0.15406nm$), 管电流 100mA, 管电压 40kV, 测定 2θ 范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速

度 2°/min。根据半峰宽和 Scherrer 公式计算粉体粒径大小。

3.2.3.2 红外-拉曼光谱分析 (Raman)

采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS-670 型傅里叶变换仪测定。

3.2.3.3 紫外-可见吸收光谱测定 (UV-Vis)

物质受光照射时,通常发生两种不同的反射现象,即镜面反射和漫反射。镜面反射如同镜子反射一样,光线不被物质吸收,反射角等于入射角,对于粒径极小的超细粉体,主要发生的是漫反射。漫反射满足 Kubelka-Munk 方程式:

$$(1-R_{\infty})^2/2R_{\infty}=K/S$$

式中 K 为吸收系数,与吸收光谱中的吸收系数的意义相同, S 为散射系数, R_{∞} 表示无限厚样品的反射系 R 的极限值。实际上,反射系数 R 通常采用与一已知的高反射系数 ($R_{\infty}=1$) 标准物质比较来测量,测定 R_{∞} (样品) / R_{∞} (标准物) 的比值,将此比值对波长作图,构成一定波长范围内该物质的反射光谱。样品的紫外-可见吸收光谱是在美国 Perkin Emler 公司的 Lambda 20 分光光度计上进行的。采集步长为 0.5nm,采集速度为 100nm/min,波长范围为 800~200nm。

3.2.3.4 荧光光谱分析 (PL)

实验采用日本 JASCO 公司的 FP-6600 荧光光谱仪室温下测量二氧化钛溶胶及不同比例稀释后溶液发射光谱。

3.2.3.5 比表面 (BET) 测定

用美国 Micromeritics 仪器公司制造的 ASAP 2010 型自动吸附比表面仪,在液氮介质 (77K) 等温吸附,固体样品在 150°C 进行真空 (约 10-2Pa) 氮气吹扫 4h。用氮气吸附-脱附等温线分析粉体比表面积的大小。

3.2.3.6 透射电子显微镜 (TEM) 分析

实验采用采用日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型及 JEM-2010 型分析电镜、透射电镜观察二氧化钛溶胶的尺寸和形貌。仪器分析电压为: 120-200kV。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 物相分析 (XRD)

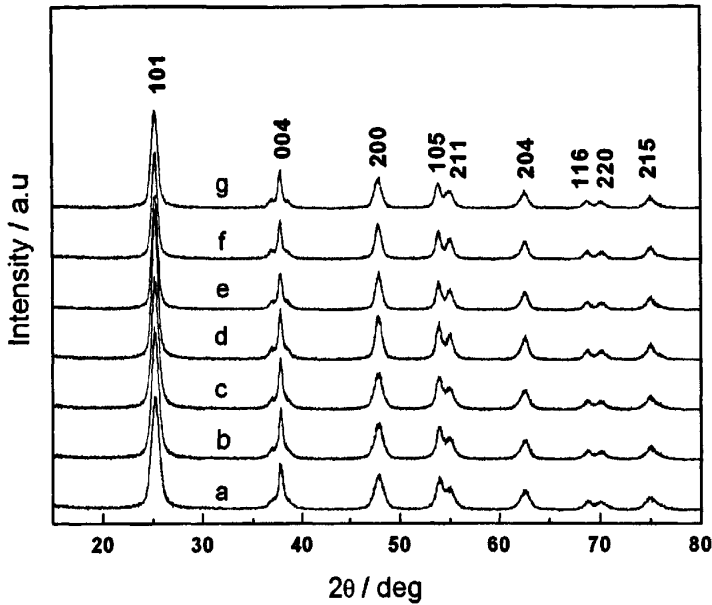


图 3-5 不同水热条件下所得二氧化钛溶胶的 XRD 图谱

Fig.3-5 XRD pattern of of the sols samples by the hydrothermal treatment of PTA: (a) at 120 °C for 4h, (b) at 150 °C for 4h, (c) at 120 °C for 24h, (d) at 150 °C for 24h, (e) at 180°C for 2h and 150°C for at 24h again, (f) at 180°C for 2h and at 150°C for 24h again, (g) at 180°C for 2h and at 120°C for 24h again.

图 3-5 为 PTA 在 120°C、150°C 下，经相同时间水热后得到的溶胶的 XRD 图谱。从图 1 可以看见，样品 a、b、c、d、e、f 和 g 的 XRD 衍射峰与锐钛矿 TiO₂ 标准谱图能够完全对应，8 个衍射峰分别对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(204)、(116)、(220) 和 (215) 晶面的衍射峰 (JCPDS File No. 21-1272)。除了锐钛矿的衍射峰外，在图 3-5 中曲线 a、b、c、d、e、f 和 g 均没有观察到其他晶相 TiO₂ 的衍射峰，说明用过氧钛酸为前驱体在不通水热条件下均可制得的高纯度锐钛矿相二氧化钛溶胶。从图 3-5a 的衍射峰可以看出，PTA 在 120°C 下水热 4h 就可以完整结晶。全部曲线中的 (004) 晶面衍射峰的相对强度都明显高于锐钛矿相的标准衍射峰，这一特征说明这些样品中 TiO₂ 纳米晶均沿锐钛矿晶格的 c 轴择优取向生长。从图 3-5 中可看出，溶胶曲线的衍射峰从下至上逐渐变得尖锐，说明在相同温度下，随水热时间增加，结晶度也有所提高。

晶粒的尺寸可以由 Scherrer^[22]公式 (见式 (3-1)) 估算出来:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{3-1}$$

式中D为晶粒的平均尺寸， $K=0.89$ ， λ 为X射线的波长 $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ， β 和 θ 分别是所考察的衍射峰的半高宽和衍射角。可计算出平均粒径的尺寸分别为6.3nm、6.6nm、7.5nm、7.1nm、9.9nm、9.7nm和9.6nm。

3.3.2 Raman 分析

拉曼散射对二氧化钛纳米晶的微结构探测非常敏感，锐钛矿相二氧化钛最强的 E_g 模的位置与晶粒尺寸密切相关。图3-6为PTA在120°C下，经不同时间水热后得到的溶胶的拉曼光谱。从图3-4可看到，a、b的Raman谱峰形一致，其出峰位置都相同，这些峰分别位于 149cm^{-1} 、 398cm^{-1} 、 398cm^{-1} 、 515cm^{-1} 和 639cm^{-1} ，与锐钛矿 TiO_2 的晶格振动模式相对应。图中没有发现其它的Raman散射峰，说明样品为单一的锐钛矿 TiO_2 ，没有其它晶相存在，结晶度较好，与XRD分析结果一致。曲线a、b对应的最强特征峰均为 149cm^{-1} ，与标准的块体锐钛矿相 TiO_2 拉曼峰的 144cm^{-1} 相比，峰位都红移了约 5cm^{-1} 。这也说明锐钛矿相二氧化钛的晶粒尺寸小于10nm，与XRD分析结果基本一致^[23]。

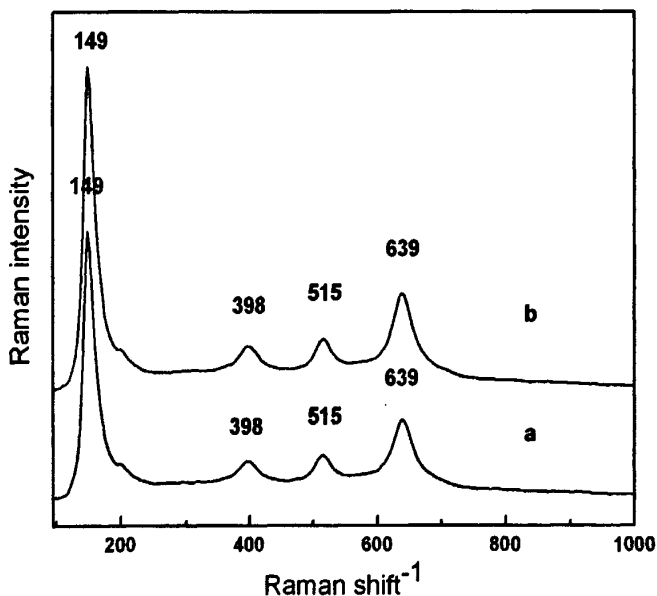


图3-6 二氧化钛溶胶的拉曼光谱

Fig.3-6 FT-Raman spectra of the the titania sol by the hydrothermal treatment of PTA at 120°C for (a) 4h and (b) 24 h.

3.3.3 UV-vis 分析

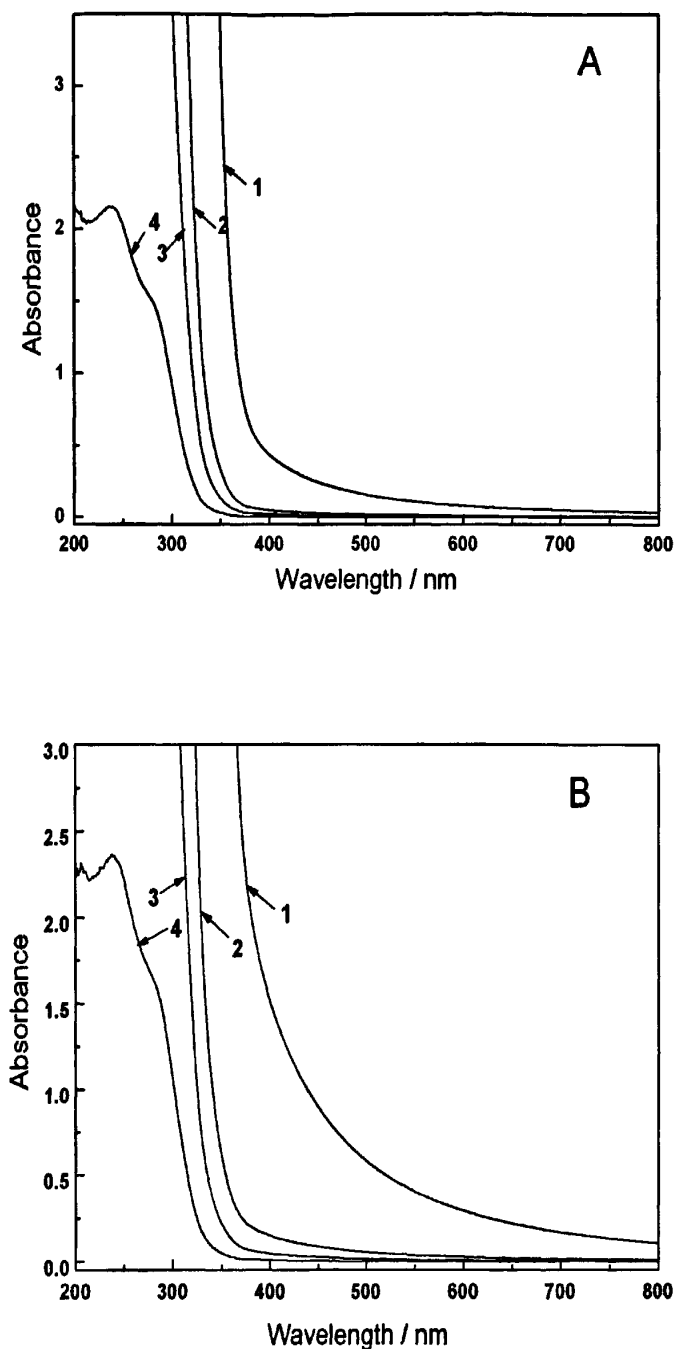


图 3-7 锐钛矿相二氧化钛溶胶的紫外-可见吸收光谱

Fig.3-7 UV-vis absorption spectra of the TiO_2 sol samples upon the varying dilution, (A) at $120\text{ }^\circ\text{C}$ for 4h, (B) at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 4h; the concentration of TiO_2 in the sol is: (1) 3%, (2) 0.3%, (3) 0.15%, (4) 0.03%.

从图 3-3 中可以看到，不通水热条件下制得的溶胶外观呈现很浅的淡蓝色。从图 3-5a 的 XRD 衍射峰可以看出，PTA 在 120°C 下水热 4h 就可以完整结晶。将 120°C 水热 4h 及 150°C 水热 4h 的溶胶分别稀释至 10 倍、25 倍和 100 倍进行紫外-可见吸收光谱测定。图 3-7 给出了锐钛矿相二氧化钛溶胶经不同比例稀释后的紫外-可见吸收光谱图。由图 3-7A 可看出 120°C 水热 4h 的溶胶曲线 1 为未稀释的二氧化钛溶胶，可以看到在波长 $\lambda > 385\text{nm}$ 处，吸光度值并不为零，这主要是胶体中二氧化钛对可见光的 Rayleigh 散射引起的。随着稀释比例的增大，曲线 2、3 和 4 吸收边有些不同。曲线 2 对应的吸收带边界的起始点约为 365nm，明显小于曲线 1 对应的起始点 385nm。这可用量子尺寸效应来解释：即半导体的能隙随晶粒尺寸的减小增大，相应地，吸收带边界的起始点出现蓝移现象。利用曲线 2 或 3 的数据采用间接能隙半导体的吸收光谱计算公式^[24]，可计算出溶胶中二氧化钛晶粒的带隙为 3.40eV。但实际上，二氧化钛的量子尺寸效应一直有争议^[25]。要较准确的计算溶胶中二氧化钛晶粒的带隙，需要制备高品质的二氧化钛溶胶。所谓的高品质是指在较高的浓度下，二氧化钛的晶粒高度分散，在波长 $\lambda > 380\text{nm}$ 的可见光域内基本上没有散射^[2,26]。图 3-7B 中所示，150°C 水热 4h 的溶胶在波长 $\lambda > 385\text{nm}$ 处，有强烈的吸收和散射。随着稀释比例的增大，吸收带边界的起始点出现蓝移现象。由图 3-7A、B 可看出，TiO₂ 晶粒在可见光区的散射强度随浓度的降低而减弱，当浓度小于或等于 0.03wt% 时，TiO₂ 溶胶对光的散射可忽略（稀释后浓度由表 3-3 换算得出）。用这种方法制备的 TiO₂ 溶胶，具有良好透明性和稳定性，不添加任何稳定剂可在空气中稳定放置一个月左右。尽管其 pH 值靠近二氧化钛的等电点，但可能表面仍有少量的过氧离子并能稳定胶体。

3.3.4 ICP-AES 分析

表 3-3 ICP-AES 分析数据表

Table3-3 Datasheet of ICP-AES analyse

试样编号	制备条件	浓度(ug/ml)	二氧化钛浓度 (g/ml)
1#	120°C 水热 4h	18.43	0.307
2#	150°C 水热 4h	18.70	0.312
3#	120°C 水热 24h	17.92	0.229

表 3-3 PTA 在 120°C 水热 4h、150°C 水热 4h 和 120°C 水热 24h 条件下制得

的溶胶的 ICP-AES 分析数据，数据显示三个样品中的二氧化钛浓度浓度均在 0.3g/mL 左右。图 3-7 紫外-可见光谱中，A、B 不同比例稀释后溶胶样品的二氧化钛的含量基本相同。

3.3.5 发光性能分析

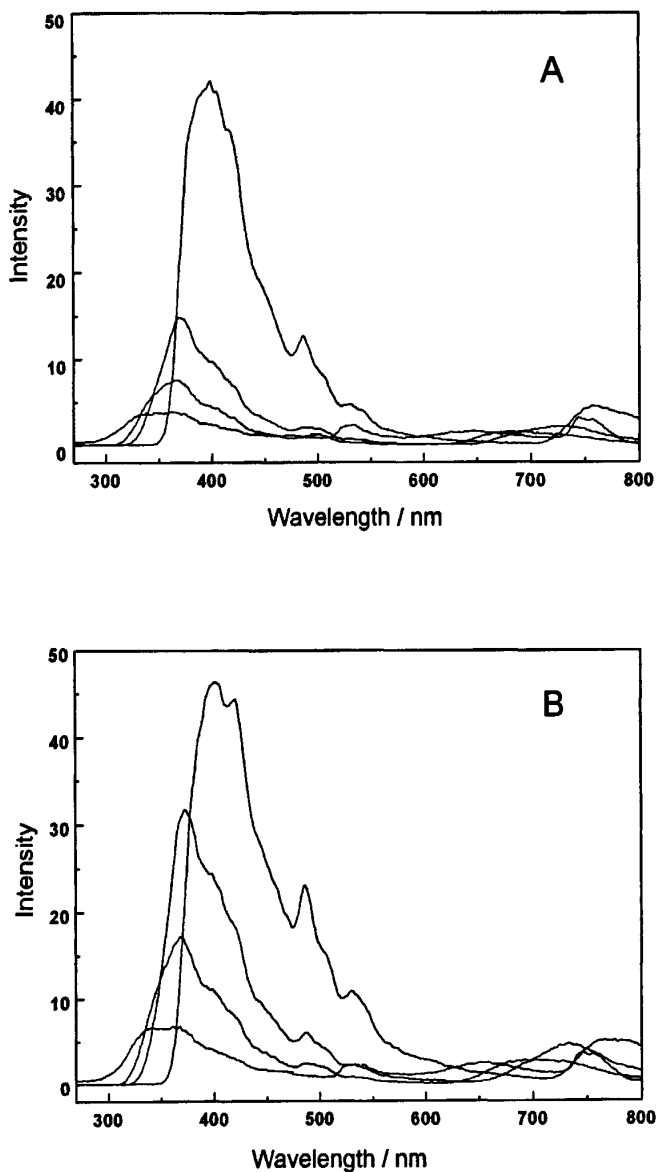


图 3-8 锐钛矿相二氧化钛溶胶的发射光谱

Fig.3-8 Emission spectra of titania sols samples in the anatase phase, (A) at 120 °C for 4h, (B) at 150 °C for 4h; the sols upon the varying dilution, emission spectra of the sol A and B at same concentration, the concentration of TiO₂ in the sol is: (1) 3‰, (2) 0.3‰, (3) 0.15‰, (4) 0.03‰.

将 120°C 水热 4h 及 150°C 水热 4h 的溶胶分别稀释至 10 倍、25 倍和 100 倍进行发射光谱测定, 观察 PTA 在 120°C 和 150°C 下水热处理 4h 二氧化钛胶体的发光性能。图 3-8 为样品 A、B 荧光发射光谱, 从中可看出荧光光谱发射峰的位置受胶体的浓度的影响。从图 3-8A 可观察到在相同的激发条件下($\lambda_{ex}=250\text{nm}$), 曲线 1、2、3 和 4 的发射峰位置分别在 399nm、368nm、366nm 和 361nm。TiO₂ 溶胶发射峰值随着其浓度的降低, 发射峰位置发生蓝移, 吸收强度也随之降低。

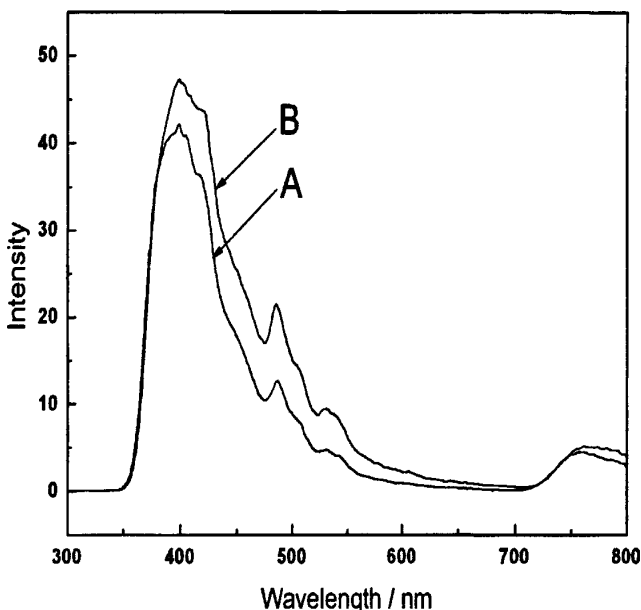


图 3-9 锐钛矿相二氧化钛溶胶的发射光谱

Fig.3-9 Emission spectra of titania sols in the anatase phase, (A) at 120°C for 4h, (B) at 150°C for 4h.

这一现象可解释为: 从图 3-8A、B 吸收光谱的曲线 1 可发现浓度为 0.3wt% 的溶胶对波长 380nm 以上的光也有一定的散射, 对 380nm 以下的光有强烈吸收和散射。这样, 当二氧化钛浓度较大时, 即使一薄层溶胶也会吸收大量的紫外光。在荧光实验的实际测定中, 使用了波长为 250nm 的光来激发, 较高浓度的溶胶中只有靠近比色皿的浅表面溶胶中的二氧化钛才能吸收光并有效激发, 这就不难解释荧光强度并没有随浓度线性下降。对于浓度较高的溶胶, 由于其对波长 380nm 以下的光的吸收和散射更强烈, 即使发出了 380nm 以下的光, 也只有较少的荧光可通过比色皿被检测到, 这可简单归结为溶胶对荧光的内滤光现象。Claus^[2]

等人也曾观察到 TiO_2 胶体荧光发射峰位置在 383nm，但没有研究稀释对荧光峰位置的影响，甚至也没有提到溶胶中二氧化钛的浓度和结晶度情况。本文首次观察到了晶粒直径为 7nm 左右的二氧化钛溶胶也能显示出带隙发光，并较确定的测得其发光峰约在 368nm。在图 3-9 中可看出，在相同水热时间下，150°C 水热 4h 的溶胶比将 120°C 水热 4h 的溶胶吸收峰的强度稍高一些，可归结为溶胶 TiO_2 的晶化程度，还可能与溶胶中形成更长的纳米棒有关。

3.3.6 形貌分析

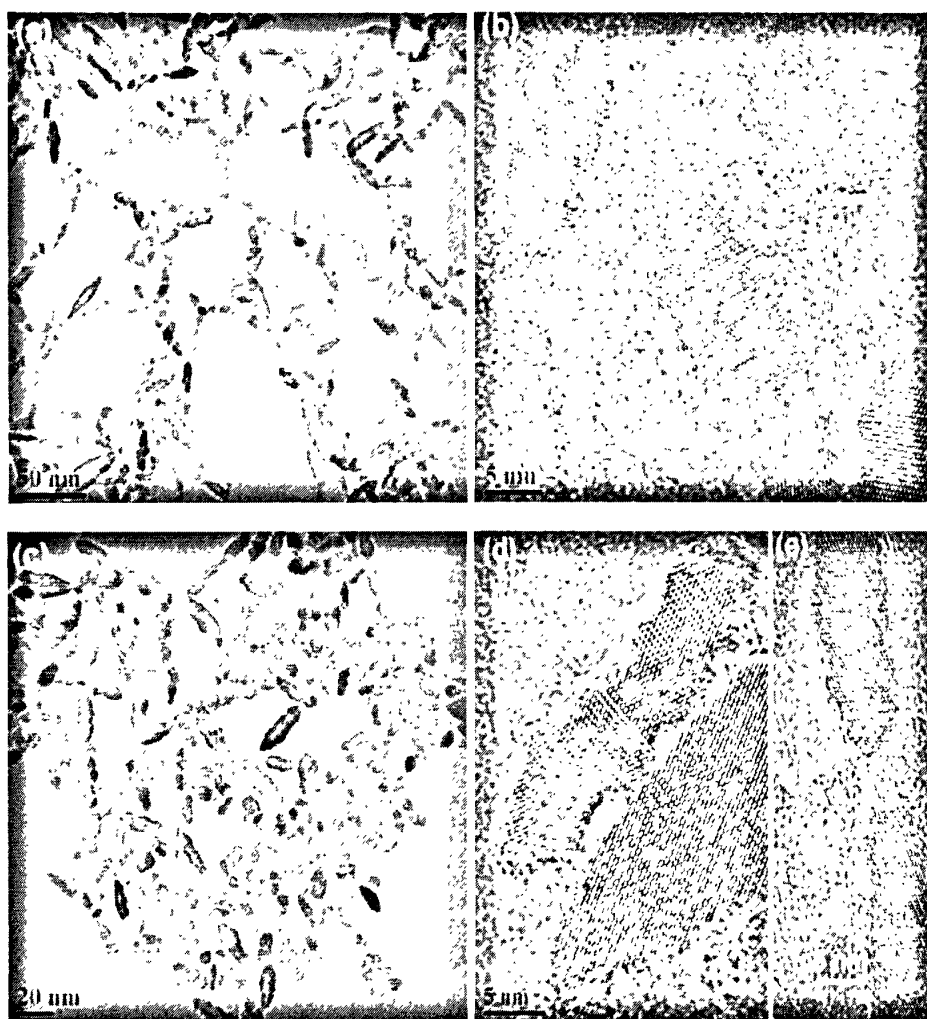


图 3-10 二氧化钛溶胶的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.3-10 TEM and HRTEM images of the titania sol. (a) and (b) TEM and HRTEM images of the sol prepared at 120 °C for 4h, the crystallites grew along c-axis with exposed (002) plane and (101) plane, (c), (d) and (e)TEM and HRTEM images of the sol prepared at 120 °C for 24h, respectively.

从图 3-10 中可以看出，水热时间对 TiO_2 溶胶的形貌都有一定的影响。如图

3-10a 所示, PTA 经 120°C 水热 4h 制备的溶胶为梭状, 分散均匀, 基本上没有团聚。图 3-10b 为 TiO₂ 溶胶的 HRTEM 照片, 直径大约为 6-7nm, 平均长度大约为 30nm, 其直径与 XRD 结果估算的晶粒尺寸基本符合。其直径明显小于此前的报道^[16,18], 估计本文采用了水热促进 PTA 了快速形核有关。所有的晶粒均观察到清晰的晶格条纹, 其中晶面间距 $d=0.48\text{nm}$ 与锐钛矿相(002)晶面吻合, (002)晶面与(004)晶面平行, 表明该晶粒沿 c 轴方向择优取向生长, 在 XRD 的结果中也观察到的(004)晶面的衍射强度明显高于标准谱图。也还可观察到晶面间距 $d=0.35\text{nm}$, 这与锐钛矿相(101)晶面相吻合。图 9c 为 PTA 经 120°C 水热 24h 制备的溶胶, 可以看出粒子外形也为梭状, 形成了很多棒状晶粒。从图 3-10d HRTEM 照片, 直径大约为 7-10nm, 长度大约为 30nm。晶格条纹清晰, 能观察到晶面间距 $d=0.48\text{nm}$ 和 $d=0.35\text{nm}$, 分别归属为锐钛矿相(002)和(101)晶面。图 3-10e 清楚地给出了梭形二氧化钛纳米晶通过“定向附着”生长得到了长度约 50nm, 直径约为 6nm 的锐钛矿相二氧化钛纳米棒, 连接处仅为 2nm, 晶格条纹清晰。通过“定向附着”生长的纳米棒类似“花生”状, 是“定向附着”生长的特征之一。

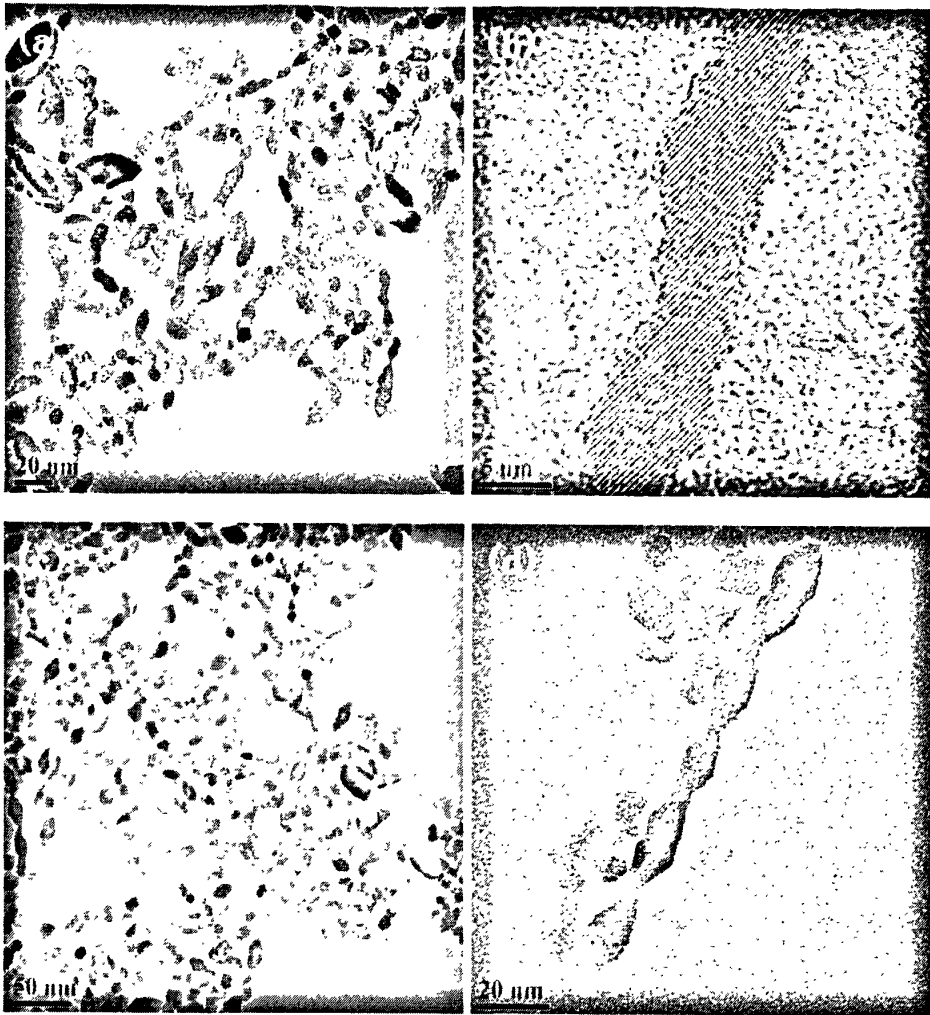


图 3-11 二氧化钛溶胶的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.3-11 TEM and HRTEM images of the titania sol. (a) and (b) TEM and HRTEM images of the sol prepared at 150 °C for 4h, respectively. (c) and (d) TEM images of the sol prepared at 150°C for 24h.

从图 3-11 中可以看出，水热温度对 TiO_2 溶胶的形貌都有一定的影响。如图 3-11a 所示，PTA 经 150°C 水热 4h 制备的溶胶为棒状，分散均匀，基本上没有团聚。图 3-11b 为 TiO_2 溶胶的 HRTEM 照片，直径大约为 7-8nm，具有较高的长径比，长径比明显高于图 3-10a 所示，其直径与 XRD 结果估算的晶粒尺寸基本符合。这说明升高水热温度更有利于促进 PTA 了快速形核并聚集生长。所有的晶粒均观察到清晰的晶格条纹，表明该晶粒沿 c 轴方向择优取向生长，在 XRD 的结果中也观察到的 (004) 晶面的衍射强度明显高于标准谱图。图 3-11c 为 PTA 经 150°C 水热 24h 制备的溶胶，可以看出形成了很多棒状晶粒，聚集更较紧密。

图 3-11d 照片清楚地给出了二氧化钛纳米晶通过“定向附着”生长得到了长度约 100nm，直径约为 10nm 的锐钛矿相二氧化钛纳米棒，证明了延长水热时间有利于二氧化钛纳米棒的进一步生长。

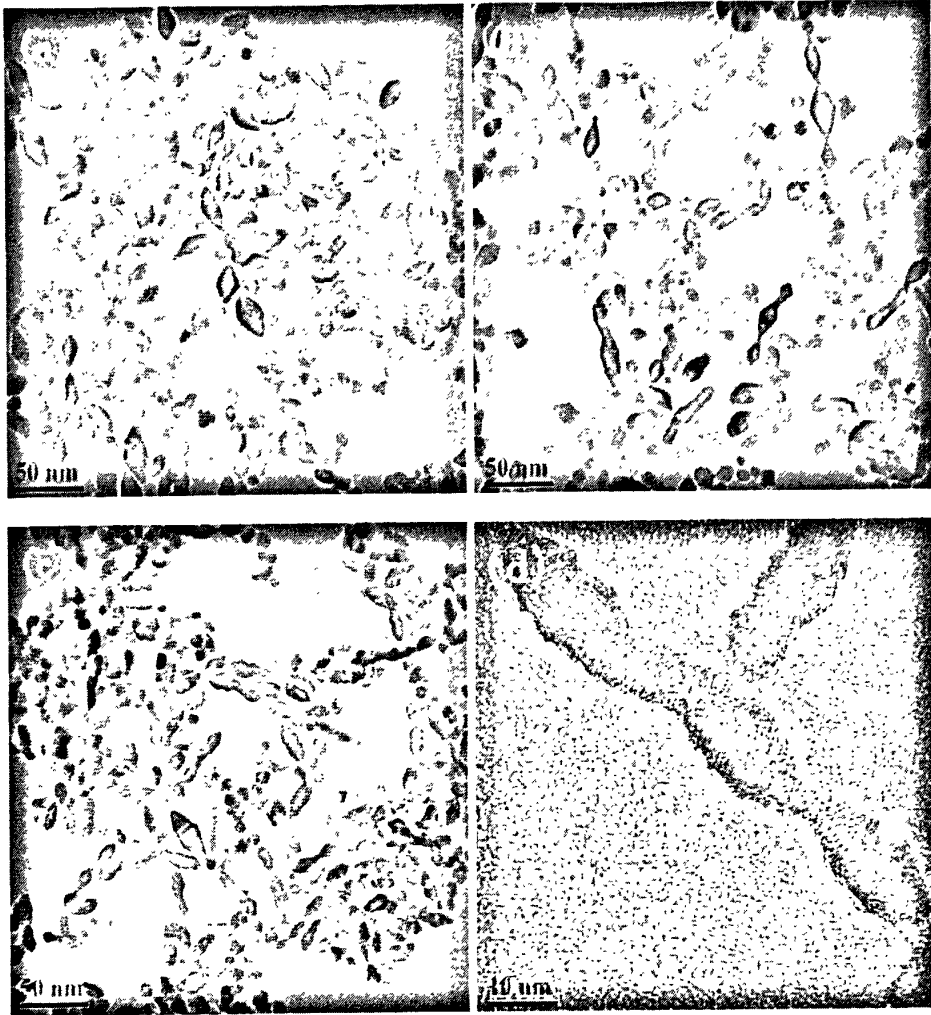


图 3-12 二氧化钛溶胶的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.3-12 TEM and HRTEM images of the titania sols. (a) TEM image of the sol prepared at 180°C for 2h and at 150°C for at 24h again, (b) TEM image of the sol was prepared at 180°C for 1h and at 150°C for at 24h again, (c) and (d)TEM and HRTEM images of the sol was prepared at 180°C for 2h and at 120°C for at 24h again, respectively.

从以上图示可以看出，PTA 在 120°C 水热 4h 就可以形成锐钛矿相二氧化钛溶胶，水热温度及水热时间都对 TiO₂ 纳米颗粒形貌有一定的影响（如图 3-10 和图 3-11）。图 3-12 为升高水热温度并延长水热时间制备的溶胶 TEM 和 HRTEM 图。图 3-12a、b、c 所示溶胶为棒状，具有较高的长径比。图 3-12d 为 TiO₂ 溶胶

的 HRTEM 照片，直径大约为 10nm，这说明了升高水热温度并延长水热时间更有利于进一步快速形核并聚集生长。

3.3.7 比表面 (BET) 分析

表 3-4 不同水热条件下制得二氧化钛溶胶粉体的比表面

Table3-4 Specific surface area of the TiO₂ dried sols powder by the different hydrothermal treatment.

Sample	T, °C	t, h	S _{bet} , m ² g ⁻¹
A	120	4	127
B	120	24	133
C	150	4	154
D	150	24	118

将制备的二氧化钛纳米棒溶胶在真空条件下干燥，得到的粉体进行比表面测定。表 2-4 的比表面数据显示：在不同温度下，PTA 随着水热处理时间的增加，生成二氧化钛纳米棒溶胶的比表面积逐渐下降。

3.4 二氧化钛溶胶形成过程及机理

Ti(SO₄)₂ 在 NH₃·H₂O 滴定过程中发生剧烈水解反应，生成大量的白色沉淀，沉淀与 H₂O₂ 混合后生成过氧钛酸水溶液(PTA)，PTA 是由二核络合物离子 Ti₂O₅(OH)_x^{(x-2)⁻} (x=1~6) 和过氧钛酸的多聚体分子构成的^[18]。H₂O₂ 在这个过程中起到很关键性作用，溶液中除 O₂²⁻外，还含有大量 OOH⁻，OH⁻，H₂O 等^[16]。



在水热环境的温度和压力下，小体积的 OH⁻进攻络合物中的中心离子 Ti⁴⁺从而使过氧钛酸的多聚体分子链被打开，Ti⁴⁺浓度增加，Ti⁴⁺逐渐羟基化并进一步水解形成水合钛离子。

Ti⁴⁺在水溶液中以各种配位单聚或多聚体的形式存在，这些聚集体是钛离子在水溶液中水解和聚合反应的结果。根据 Henry 等人^[27]建立的配分电荷模型 (partial charge model)，本文对水合钛离子 (可表示为[Ti(OH₂)₆]⁴⁺) 在不同酸碱度条件下的水解率进行了计算,推导出水解率计算式如下：

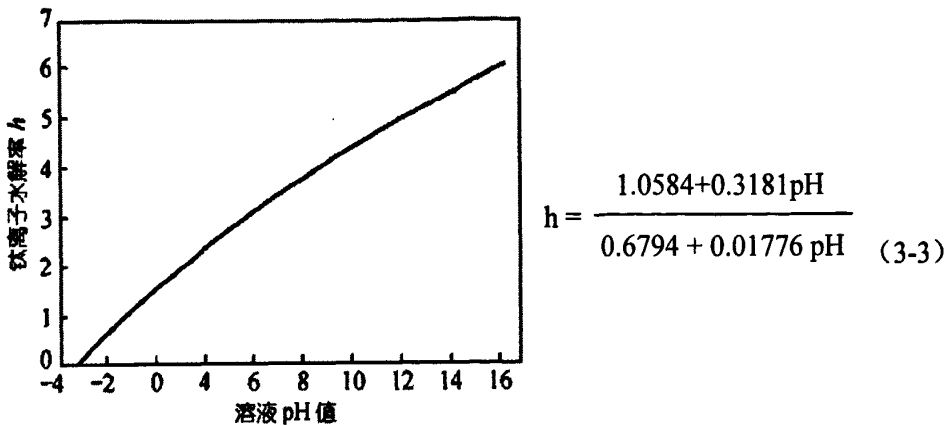


图 3-13 四价钛离子的水解率与溶液 pH 的关系曲线^[28]

Fig.3-13 The curve for hydrolyzation rate of Ti^{4+} and PH of solution^[28].

其中，水解率为 h ，水解产物为 $[Ti(OH)_h(OH^2)_{6-h}]^{(4-h)+}$ ，由此式得到的 h 与 pH 的关系曲线^[28]如图 3-12 所示。从图 3-12 可看到： pH 值越大， h 值越高。当 $pH=1$ 时，水解率接近于 2，水解产物是 $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ 和 $[TiO(OH_2)_5]^{2+}$ ；当 $pH=3$ 时，水解率为 2.75，水解产物主要为 $[Ti(OH)_3(OH_2)_3]^+$ ，还可能有少量的 $[Ti(OH)_2(OH_2)_4]^{2+}$ ；当 pH 为 5~7 时，水解率接近于 4，水解产物主要为 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ ，当 $pH=8$ 时，水解率增加到大于 4，水解产物是 $[Ti(OH)_5(OH_2)]^-$ 和 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ 。

在本实验中，PTA 溶液的 pH 值为 6 水解产物主要为 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ ，即 Ti^{4+} 逐渐羟基化并进一步水解形成水合钛离子形成 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ 生长基元，随着水解过程的不断进行， $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ 八面体数目的增加增大了相互联结的概率，两个 $[Ti(OH)_4(OH_2)_2]^0$ 八面体可经羟聚作用以棱相连而形成二聚体，二聚体可以进一步羟聚形成螺旋状多聚体长链，多个链通过“氧桥合”作用而形成锐钛矿变的晶核。在这种呈中性环境下，水热处理 PTA 获得锐钛矿相生长基元的稳定能最高，形成锐钛矿晶粒生成的机率也最高^[29]。当体系中形成大量晶核后，晶核不停的作布朗运动，未反应的过氧钛酸络合离子也会在晶粒吸附并使晶粒生长。随着水热时间的延长 PTA 逐渐被消耗，形成了大量的锐钛矿相二氧化钛晶粒，这与 XRD 和 Raman 分析结果一致。当二氧化钛晶粒表面络合有较多的 O_2^{2-} 等基团时，对定向附着不利，但随着水热时间延长， O_2^{2-} 等基团被不断的消耗，减少了晶粒相互定向附着的阻力，有利其沿一定方向聚集生长。 TiO_2 溶胶的 TEM 和 HRTEM 照片中也证实二氧化钛纳米晶粒“定向附着”这一生长特征（如图

3-13)。

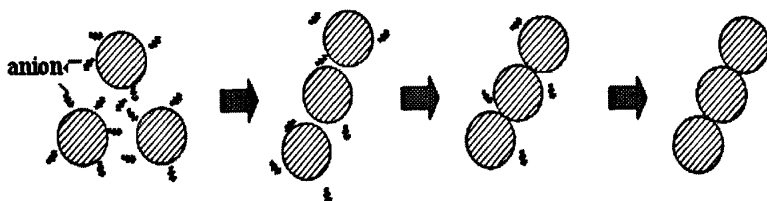


图 3-14 PTA 水热过程中“定向附着”生长示意图

Fig.3-14 The chart of crystallites growth via the “oriented attachment”.

3.5 本章小结

本章以硫酸钛水解得到的水合二氧化钛沉淀为主要原料，用双氧水溶解为水溶性的过氧钛酸，经不同温度（如：120°C、150°C、180°C）及不同时间（4h、24h）水热处理，制备出具有较高的长径比二氧化钛纳米棒为锐钛矿晶相，直径小于 10nm。主要沿 c 轴方向生长棒状结构。实验证实：升高水热温度及延长水热时间都会使二氧化钛纳米晶生成更长的纳米棒，长度最长为 100nm 左右。

二氧化钛溶胶形成过程及机理是通过晶粒之间晶面匹配、定向聚集生长而成。所制备溶胶在可见光区对光有一些散射效应，经稀释后在可见光区域基本没有散射。升高水热温度可以使其溶胶的发光性能有所增强。这种具有高长径比的二氧化钛纳米棒具有较高的比表面积，更有利于染料分子的吸附和反应。另外，此制备方法采用纯无机钛盐及无机酸制备而成，这种方法不需要添加表面活性剂，所制备的二氧化钛纳米棒表面没有有机物包裹，这样更有利于提高其光催化效果，也不产生污染物，是一种“绿色”合成路线。

参考文献

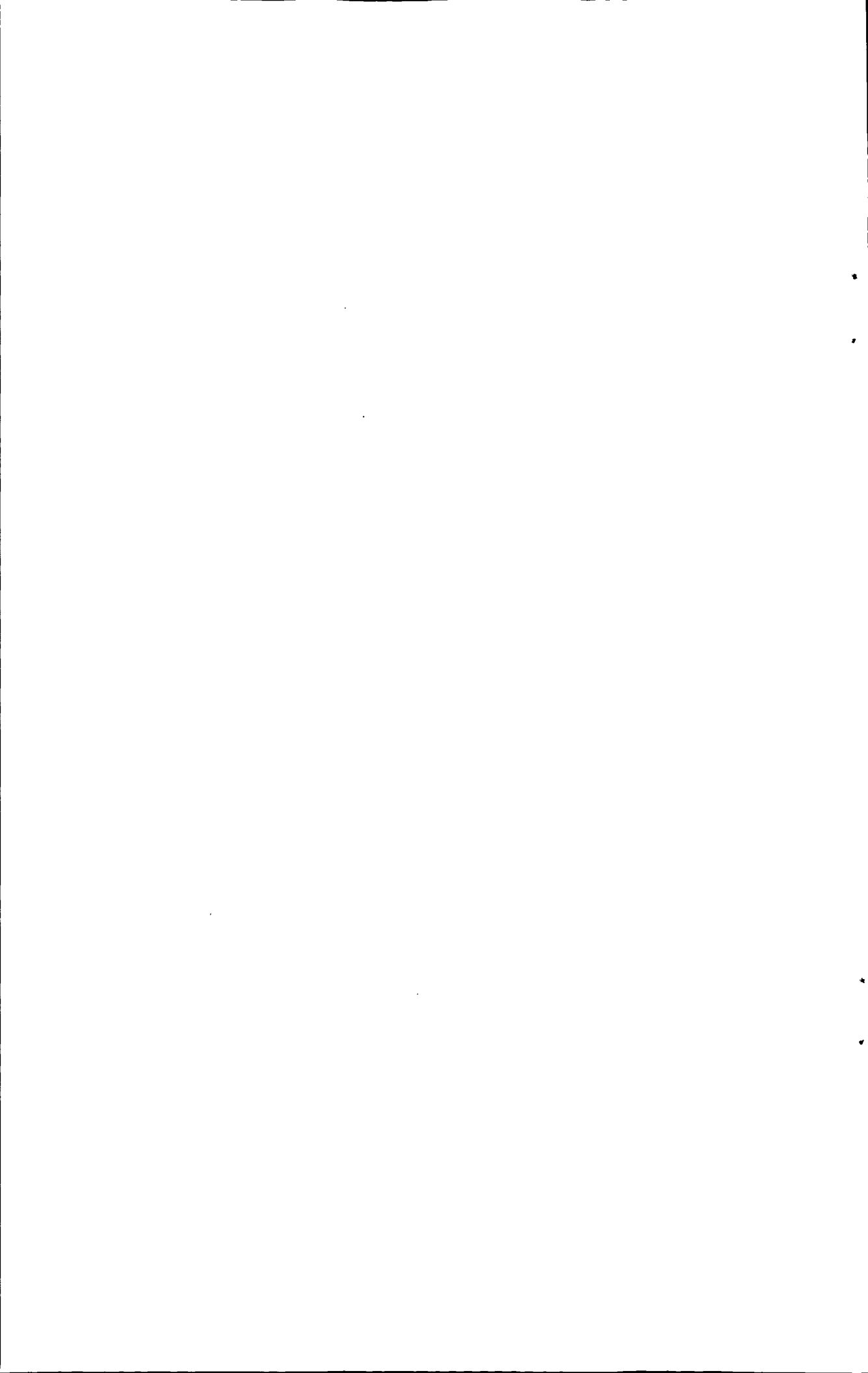
1. Wilson G J, Will G D, Frost R L, et al. Efficient microwave hydrothermal preparation of nanocrystalline anatase TiO₂ colloids, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12(6): 1787-1791.
2. Liu Y J, Claus R O. Blue light emitting nanosized TiO₂ colloids, *J. Am. Chem.*

- Soc., 1997, 119(22): 5273-5274.
- Jiu J, Isoda S, Wang F, Adachi M. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110(5): 2087-2092.
 - Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, 2007, 107(7): 2891-2959.
 - Lee J H, Kang M, Chong S J, et al. The preparation of TiO₂ nanometer photocatalyst film by a hydrothermal method and its sterilization performance for *Giardia lamblia*, *Water Res.*, 2004, 38(3): 713-719.
 - Xie Y B; Yuan C W. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation, *Appl. Catal. B.*, 2003, 46(2): 251-259.
 - 熊国兴, 张玉红, 姚楠, 等. 中国发明专利: 1323743.
 - 高濂, 张青红, 孙静, 等. 中国发明专利, 1295977.
 - 黄冬根, 廖世军, 党志, 氟掺杂锐钛型 TiO₂ 溶胶的制备、表征及催化性能, *化学学报*, 2006, 64(17): 1805-1811.
 - Zeng T Y, Qiu Y, Chen L S, et al. Microstructure and phase evolution of TiO₂ precursors prepared by peptization-hydrolysis method using polycarboxylic acid as peptizing agent, *Mater. Chem. Phys.*, 1998, 56(2): 163-170.
 - 孙静, 高濂, TiCl₄ 水解条件对相转变的影响, *无机材料学报*, 2003, 18(2): 505-508.
 - Zhang R B, Gao L. Effect of peptization on phase transformation of TiO₂ nanoparticles *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36(11): 1957-1965.
 - Wang C C, Ying J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals, *J. Chem. Mater.*, 1999, 11(11): 3113-3120.
 - Vargas S, Arroyo R, Haro E, et al. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations, *J. Mater. Res.*, 1997, 12(2): 439-442.
 - Seok S I, Kim M S, Suh T S. Photoluminescence probing of the formation of titanium dioxide sols from a titanium peroxide solution, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(7): 1888-1890.

16. Zhang Y, Wu L Z, Zeng Q H, et al. An approach for controllable synthesis of different-phase titanium dioxide nanocomposites with peroxotitanium complex as precursor, *J. Phys. Chem.C.*, 2008, 112(42): 16457-16462.
17. Icinose H, Terasaki M, Katsuki H. Synthesis of peroxo-modified anatase sol from peroxo-titanic acid solution, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, 104(6):715-718.
18. Icinose H, Terasaki M, Katsuki H. Properties of peroxotitanium acid solution and peroxo-modified anatase sol derived from peroxotitanium hydrate, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2001, 22(1-2): 33-40.
19. Gao Y F, Masuda Y, Peng Z F, et al. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(3): 608-613.
20. Bao X W, Yan S S, Chen F, et al. Preparation of TiO₂ photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel, *Mater. Lett.*, 2005, 59(4): 412-415.
21. Ge L, Xu M X, Sun M, et al. Low-temperature synthesis of photocatalytic TiO₂ thin film from aqueous anatase, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, 38(1): 47-53.
22. 王中美, 纳米材料表征, 北京: 化学工业出版社, 2005: 10-29.
23. Bersani D, Lottici P -P, Ding X -Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(1): 72-75.
24. Moticone S, Tufeu R, Kanaev A V, et al. Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles: does it exist?, *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 162-163: 565-570.
25. Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles-size quantization of direct transitions this indirect semiconductor, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(45): 16646-16654.
26. Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(47): 14539-14548.
27. Henry M, Jolivet J P, Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation, and complexation, *Structure and Bonding*, 1992, 77: 155~206.
28. 郑燕青, 施尔畏, 李汶军等, 水热条件下二氧化钛晶体同质变体的形成, 中

国科学(E辑), 2001, 31(3): 204-212.

29. 吴孟强, 陈艾, 周旺等, 水热晶化法合成 TiO_2 晶须, 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 587-591.



第四章 锐钛矿相二氧化钛纳米棒的染料吸附性能

4.1 引言

纳米晶二氧化钛染料敏化太阳能电池(DSSCs)与目前广泛使用光伏电池均为多晶或单晶硅系电池相比,优点在于它成本低廉和工艺简单,但 DSSCs 的光电性能和稳定尚有待提高。为此,人们一直不断在工艺、材料工艺和表面界面修饰等方面进行探索,这些工作也受到受到国内外科学家的高度重视。

纳米晶染料敏化太阳能电池光电转换效率的高低与敏化剂的种类、电解质的种类、阳极材料的微结构(晶粒、比表面积、晶粒形状等)和捕光率多种因素密切相关。而其中纳米半导体薄膜其主要作用是利用其巨大的表面积来吸附单分子层染料,同时也是电荷分离和传输的载体。1985年随着瑞士科学家 Grätzel 首次使用高表面积半导体电极(如二氧化钛纳米晶电极)进行敏化作用研究^[1]。纳米晶半导体的多孔性使得它的总表面积远远大于其几何表面积。例如 10 μm 厚的二氧化钛膜(构成膜的粒子直径为 15~20nm),其总表面积可以增大约 1000 倍^[2]。二氧化钛经染料敏化后一方面不仅二氧化钛薄膜表面吸附单层敏化剂分子,海绵状二氧化钛薄膜内部也能吸附更多的敏化剂分子,因此太阳光在粗糙表面内多次反射,可被敏化剂分子反复吸收,提高了太阳光的利用率。其中一个重要方法就是将光敏材料(即有色的有机或无机化合物)经化学吸附或物理吸附在高比表面的二氧化钛半导体上使宽能隙的二氧化钛半导体表面敏化。另一方面敏化作用能增加光激发过程的效率,扩展激发波长至可见光区域,达到提高光电转换效率的目的。所以染料敏化纳米晶半导体电极既可保证高的光电转化量子效率又可保证高的光捕获效率,从这个角度看,二氧化钛纳米晶电极的应用使得染料敏化太阳能电池的研究进入了一个全新的时代,大大推动了光电转化研究的发展。

染料吸附特性也是染料敏化太阳能电池构造的一个关键指标,其性能好坏主要强烈依赖于二氧化钛纳米晶本身结构与性能。影响二氧化钛表面吸附染料敏化剂分子性能的原因很复杂,纳米晶的尺寸、比表面积、结晶度、颗粒的形貌等结构特点都影响到二氧化钛的染料吸附性能,如:比表面积高,发生吸附反应的接触面积大,可以提高其吸附性能。大量研究结果显示高比表面积及高结晶度的二氧化钛具有较好的光电活性为了研究形貌对锐钛矿相二氧化钛纳米晶的吸附性能^[3-5]。本章我们将不同解胶剂胶溶、水热晶化制得的溶胶、凝胶粉体进行 N719

染料吸附实验，比较不同形貌的锐钛矿相二氧化钛的纳米晶的吸附性能。

4.2 吸附实验制备及表征

4.2.1 实验原料及仪器

实验用原料及使用的仪器见表 4-1 及 4-2:

表 4-1 实验原料

Table4-1 Experiment Materials

药品名称	分子式	规格	厂家
硫酸钛	Ti(SO ₄) ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	NH ₃ ·H ₂ O	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
双氧水	H ₂ O ₂	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸	HNO ₃	分析纯	上海试剂四厂昆山分厂
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	上海正创实业有限公司
N719 染料		—	瑞士 Solaronix 公司
分子筛	硅铝酸盐	4A	国药集团化学试剂有限公司

表 4-2 实验仪器

Table4-2 Experiment instruments

仪器名称	型号	厂家
电阻炉	KSG0-6.3-16C	上海意丰电阻炉有限公司
紫外可见光分光光度计 (UV-Vis)	Lambda 35	美国 Perkin Elmer 公司

4.2.2 实验过程

染料吸附实验的制备过程:

(一) 二氧化钛溶胶、凝胶的制备:

根据前两章实验数据所示，选择优化的条件制备溶胶、凝胶。

1) 采用硝酸解胶，150°C 水热 24h 制备二氧化钛一步凝胶和两步凝胶（具体过程同 2.2.2）。

2) 采用双氧水解胶，150°C 水热 24h 制备二氧化钛的溶胶（具体过程同 3.2.2）。

(二) N719 染料吸附实验:

将上述已制备的样品经真空干燥、研磨得到粉体，在 450°C 下煅烧 30min，冷却至室温之后得到粉体。将已制备好的分别称取 5 份等量 (0.02mg) 上述 3 个样品粉体，倒入 5 个干净的离心管中。称取一定量的分子筛，经高温活化放置于无水乙醇 24h，再将无水乙醇过滤。将一定量 N719 染料溶解在已过滤无水乙醇中，得到浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的溶液。量取 5 份一定量染料溶液分别稀释至 10ml，其浓度分别为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ [5]。将 5 份等量二氧化钛粉末倒入 5 份不同浓度的 N719 染料溶液中，在室温下避光静置 72h 敏化二氧化钛粉体。72h 吸附后，离心分离试样，取一定量上层澄清液稀释 50 倍后进行紫外-可见光测定。

4.2.3 表征手段

4.2.3.1 紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)

溶液的紫外-可见吸收光谱是在美国 Perkin Emler 公司的 Lambda 20 分光光度计上进行的。采集步长为 0.5nm，采集速度为 100nm/min，波长范围为 800~200nm。

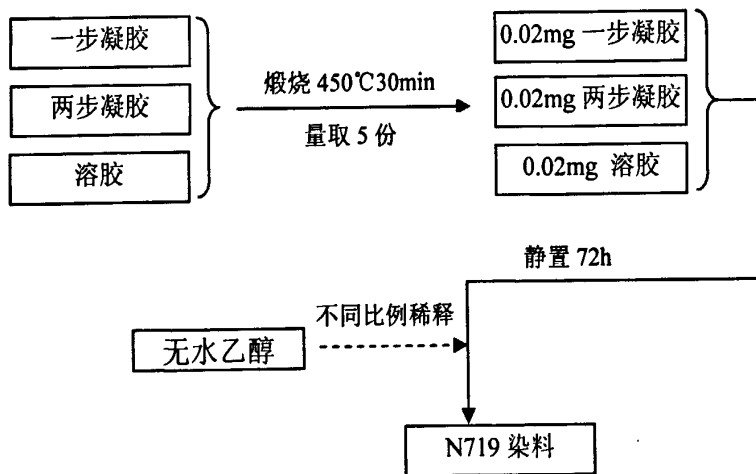


图 4-1 N719 染料吸附实验示意图

Fig.4-1 Flow chart for dye adsorption experiment

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 UV-vis 分析

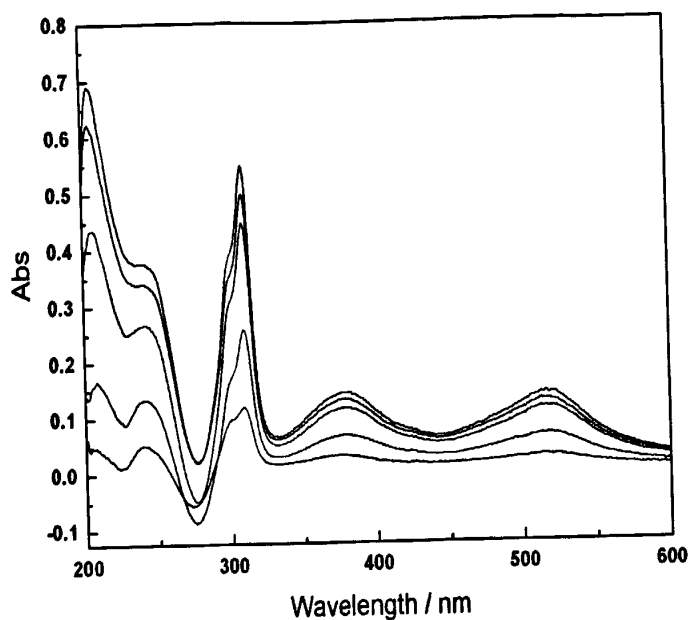


图 4-2 初始浓度不同的染料溶液 72h 吸附后溶液中 N719 染料紫外-可见吸收光谱

Fig.4-2 UV-vis absorption spectra of the N719 dye after 72h adsorption experiment. The primary concentration of dye before adsorption from down to up: 2.0×10^{-4} mol/L, 4.0×10^{-4} mol/L, 6.0×10^{-4} mol/L, 8.0×10^{-4} mol/L and 1.0×10^{-3} mol/L.

图4-1为PTA在150°C水热24h制备的二氧化钛粉体经72小时吸附N719染料后,离心分离弃去固体,取一定量上层澄清液定量稀释后进行紫外-可见光测定。如图4-1所示,经过72小时吸附后不同浓度的N719染料的曲线基本一致,一步水热凝胶及两步水热凝胶粉体72小时吸附后N719染料紫外-可见吸收曲线与图4-1所示曲线图形类似。这说明在吸附实验过程中,染料分子结构没有变化。将3个样品吸附后N719染料,剩余溶液经过50倍稀释后进行紫外-可见光测定。

表 4-3 二氧化钛溶胶、凝胶粉体的比表面

Table4-3 Specific surface area of the TiO₂ dried sol and gels powder by the different hydrothermal treatment.

Sample	Sample	T, °C	t, h	S _{bet} , m ² ·g ⁻¹
a	溶胶	150	24	118
b	一步凝胶	150	24	115
c	两步凝胶	150*2	24*2	108

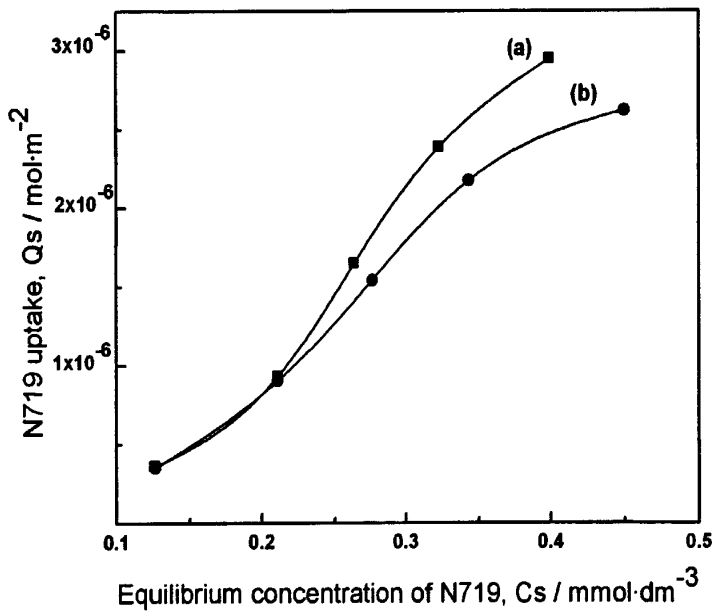


图 4-4 染料吸附等温曲线

Fig.4-4 Isotherms for N719 dye adsorption on (a) one-step hydrothermal TiO₂ powder and (b) two-step hydrothermal TiO₂ powder.

染料吸附数据满足Langmuir等温线，吸附满足Langmuir单分子吸附模型^[1]。

Langmuir等式为：

$$C_s/Q_s = 1/(Q_m b) + C_s/Q_m \tag{4-1}$$

式中， Q_s 为 N719 上染率 (mol m^{-2})， C_s 为 N719 平衡浓度 (mol dm^{-3})， Q_m 最大吸附值 (mol m^{-2})， b 吸附常数 ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)。根据染料吸附等式计算溶胶、凝胶粉体的吸附染料性能曲线（如图 4-2、图 4-3）。图 4-2 为一步水热凝胶及两

一步水热凝胶的染料吸附等温曲线图。如图所示，等量的两份凝胶样品在低浓度染料下，一步水热凝胶与两步水热凝胶的染料吸附量都很大，都表现出良好的染料吸附性能。随着染料浓度逐步升高，一步水热处理的凝胶的染料吸附量稍高于两步水热凝胶。在图 4-2 中可以看到，当染料浓度为 $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时，吸附 72h 后，基于等量等面积吸附曲线 b 略低于曲线 a（样品比表面积分别如表 4-3 所示），这说明一步水热凝胶的吸附性能略高于两步水热凝胶的吸附性能。但是，两步水热凝胶内部有更多的连通结构，这样更有利于在 DSSCs 中光生电子的收集和转移。由图 4-2 估算，在 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 染料溶液中，两步水热的吸附能力可达 $0.50 \text{ molecule/nm}^2$ 。图 4-3 为 PTA 水热处理得到的溶胶的吸附等温曲线，从图中所示，N719 吸附率水热染料的浓度增加而逐渐增加，并且可以从图中估算出在 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 染料溶液中的吸附能力也可达 $0.50 \text{ molecule/nm}^2$ 。我们制备的溶胶、一步凝胶及两步凝胶的吸附能力染料吸附能力均可达 $0.50 \text{ molecule/nm}^2$ ，与 Adachi^[3]等人报道的通过定向聚集形成网络结构 TiO_2 纳米线，吸附染料的能力为 $0.63 \text{ molecule/nm}^2$ 相接近。与 Ishihara ST-01（锐钛矿相 TiO_2 ，BET 为 $349 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ）为 $0.24 \text{ molecule/nm}^2$ 相比，三个样品的吸附能力是其两倍多。

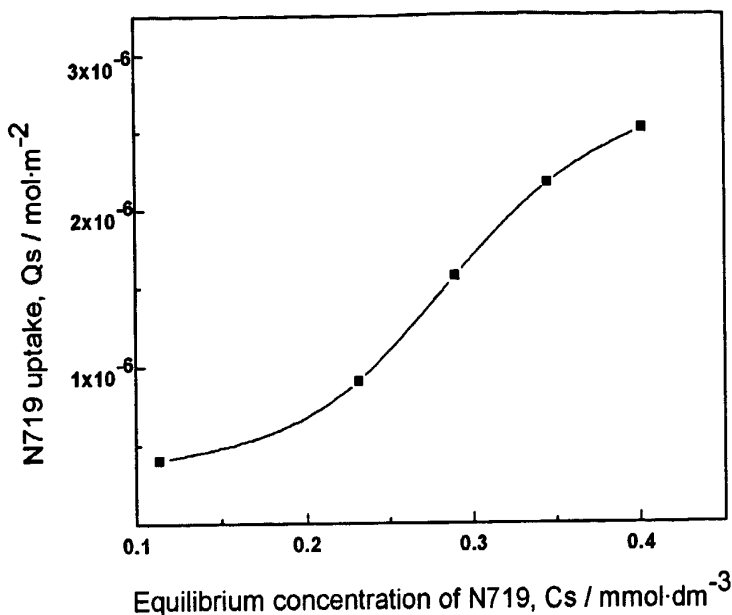


图 4-4 二氧化钛溶胶的染料吸附等温曲线

Fig.4-4 Isotherms for N719 dye adsorption on TiO_2 sol.

4.4 本章小结

本章通过优化条件下制备的二氧化钛纳米棒，并对其进行 N719 染料吸附实验。实验结果证实：这种高长径比、锐钛矿相纳米棒具有较大的比表面积及高结晶度，在 $3.0 \times 10^{-4} \text{M}$ 染料 N719 溶液中，二氧化钛纳米棒的吸附能力均可达 $0.50 \text{ molecule}/\text{nm}^2$ ，对染料敏化太阳能电池专用敏化剂 N719 染料具有良好的吸附性能，具有可以提高染料敏化太阳能电池的光电转换效率的潜质。

参考文献

- 1 Desilvestro J, Grätzel M, Kaven L, et al. Highly efficient sensitization of titanium dioxide, *J Am Chem Soc.*, 1985, 107(10): 2988-2990.
- 2 O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloid TiO_2 films, *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- 3 Adachi M, Murata Y, Takao J, et al. Highly efficient dye sensitized solar cells with

- a titania thin-film electrode composed of a network structure of single-crystal-like TiO_2 nanowires made by the “oriented attachment” mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(45): 14943-14949.
- 4 Tsai C C, Teng H. Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO_2 with different post-treatments, *Chem. Mater.* 2006, 18(2): 367-373.
 - 5 Nazeeruddin Md K, Humphry-Baker R, Grätzel M, et al. Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell, *J. Phys.Chem. B.*, 2003, 107(34): 8981-8987.
 - 6 Wen P H, Tang W P, Feng Q. Single nanocrystals of anatase-type TiO_2 prepared from layered titanate nanosheets: formation mechanism and characterization of surface properties, *Langmuir*, 2007, 23(23): 11782-11790.

第五章 全文总结

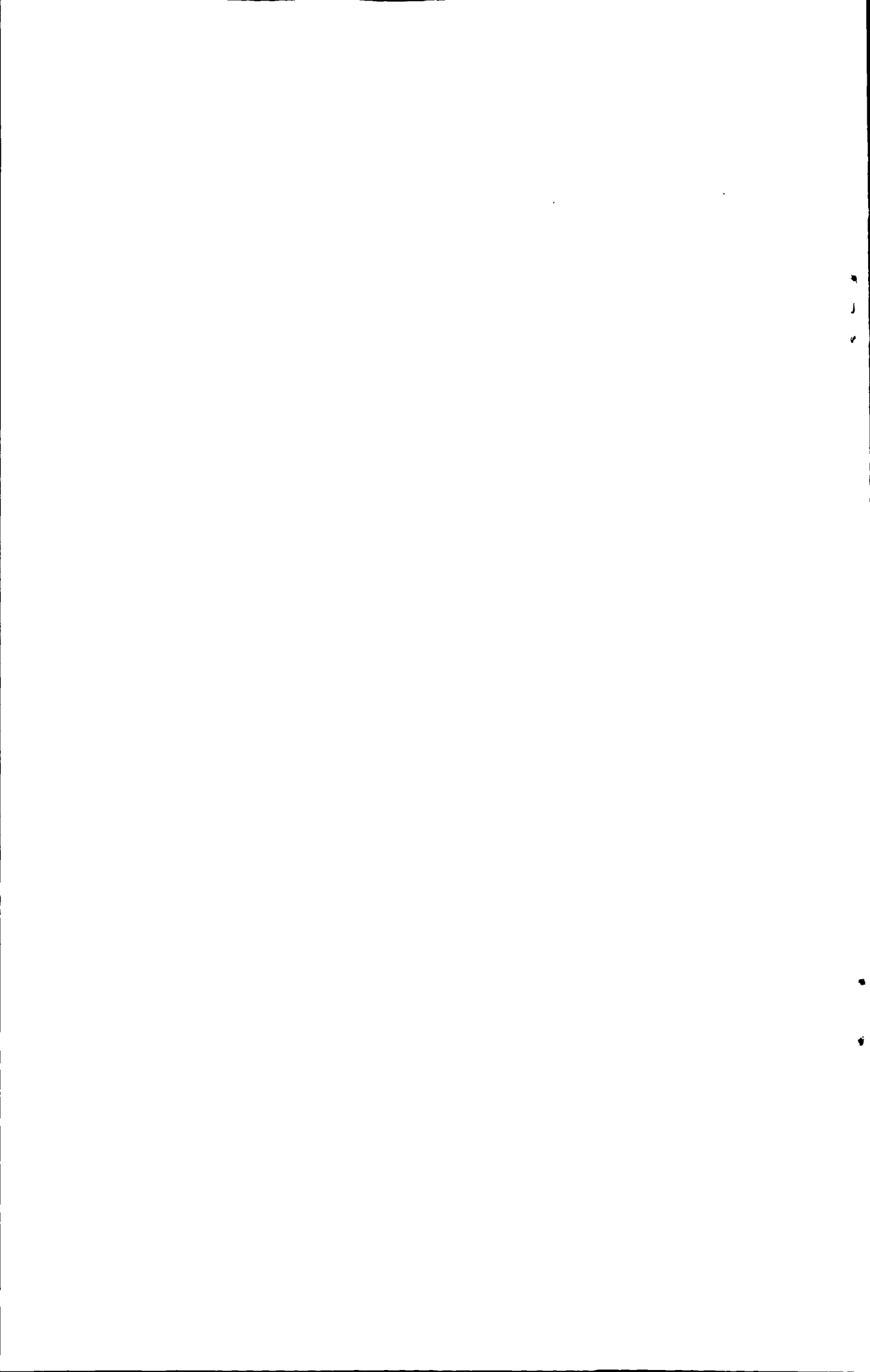
本论文以无机钛盐热水解得到的水合二氧化钛为主要原料,采用无机酸、双氧水作为解胶剂,在不同的水热条件下合成了锐钛矿相二氧化钛纳米棒。研究了控制锐钛矿相二氧化钛纳米棒的形貌的制备工艺,并研究了胶体的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱。分析了水热过程中影响二氧化钛纳米棒生长的因素,阐述了形成纳米棒的机理。得到以下主要结论:

(1) 以无机钛盐热水解得到的水合二氧化钛沉淀为主要原料,采用无机酸作为解胶剂,经 150°C 一步水热处理及两步水热均可得到具有较高长径比的锐钛矿相二氧化钛纳米棒凝胶。其直径小于 10nm,主要沿 c 轴方向生长棒状结构。延长水热时间会形成更长的纳米棒,并且部分为连接更复杂的结构如环状结构等。

(2) 以无机钛盐热水解得到的水合二氧化钛沉淀为主要原料,沉淀经双氧水溶解为水溶性的过氧钛酸,经 120°C 至 180°C 水热处理可制备出具有较高长径比的锐钛矿相二氧化钛纳米棒,其直径小于 10nm。主要沿 c 轴方向生长棒状结构。实验证实:升高水热温度及延长水热时间都会使二氧化钛纳米晶生成更长的纳米棒,长度最长可达 100nm 左右。二氧化钛纳米棒的胶体呈现带隙发光,升高水热温度可以使其胶体的发光性能有所增强。

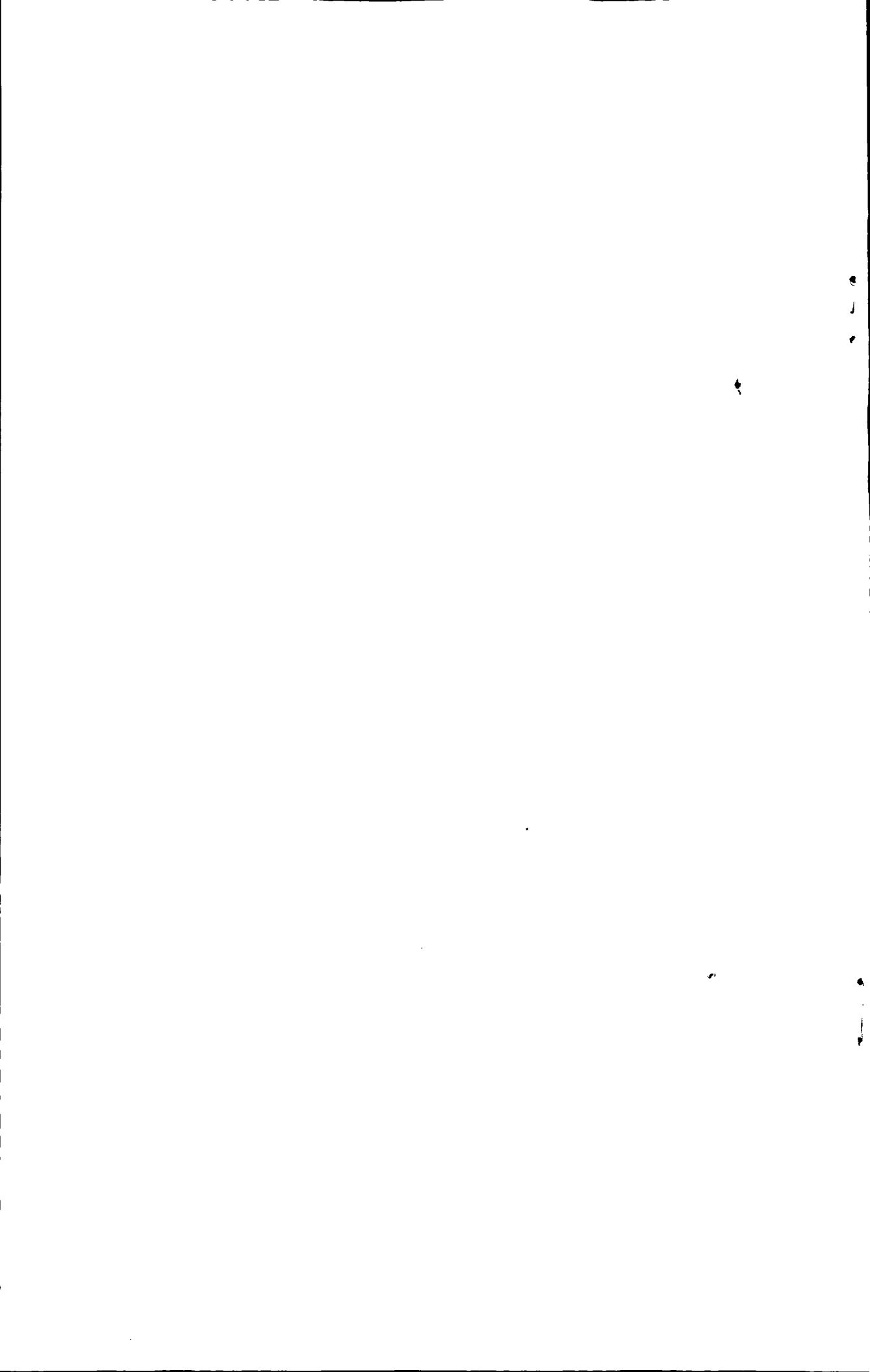
(3) 研究不同解胶剂、水热温度及水热时间对二氧化钛纳米颗粒的晶粒尺寸、晶型、形貌的影响;借此分析二氧化钛纳米棒的形成机理。

(4) 制备二氧化钛纳米棒具有较大的比表面积,对染料敏化太阳能电池专用 N719 染料吸附实验结果显示:制备二氧化钛纳米晶表现出良好的染料吸附特性。证明此方法制备的二氧化钛纳米晶具有在染料敏化太阳能电池上广阔的应用前景。



硕士期间发表的论文及申请的专利

1. 李爽, 张青红, 王宏志, 李耀刚, “过氧钛酸水热合成锐钛矿相二氧化钛纳米棒溶胶”, 无机材料学报 (已录用)
2. 张青红, 李爽, 王宏志, 李耀刚, “锐钛矿相二氧化钛溶胶的制备方法”, 中国发明专利, 申请号: 200810200700.X
3. 李耀刚, 张琪, 李爽, 王宏志, 张青红, 朱美芳, “一种纳米铟锡氧化物/多壁碳纳米管复合材料的制备方法”, 中国发明专利, 申请号: 200810036781.4



致谢

本课题在选题及研究过程中得到导师张青红教授的悉心指导。张老师多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励。张老师一丝不苟的作风，严谨求实的态度，踏踏实实的精神，对科学事业执着的追求给我留下了深刻的印象，读研期间张老师不仅授我以文，而且教我做人，虽历时两载，却让我终生受益。在此，谨向张老师表示最衷心的感谢。

特别感谢李耀刚教授、王宏志教授对我的教育培养。他们细心指导我的学习与研究，课题实施过程中很多有益的想法都得益于两位老师的点拨与指正。尤其是李耀刚教授，您的严谨细致、一丝不苟的作风深深感触了我，将是我以后学习、工作的榜样，在此，谨向您敬以崇高的谢意。在此，我要向两位老师深深地鞠上一躬。

课题实施过程中的材料测试与表征得到了东华大学测试分析中心和材料学院中心实验室和重点实验室的诸位老师指导和帮助，论文中包含了他们的辛勤劳动。感谢分析测试中心朱育平老师、阎捷老师等，重点实验室刘桂清老师、吴文华老师、袁雨萍老师等，以及化工学院石国英老师对我提供的支持和帮助。感谢国家自然科学基金委对本文研究工作的资助（项目编号 NO. 50772127）。

在此，我还要感谢在一起愉快的度过研究生生活的材料楼C232的各位同门对我的帮助和支持，同窗之情，永记心头。在这里请接受我诚挚的谢意！

最后，谨以此文献给我挚爱的父母，感谢他们始终如一给我的鼓励和支持。祝福你们健康快乐、青春永驻！

