

• 研究论文 •

TiO₂ 微粒功能化多孔 Al₂O₃ 膜的光电化学研究

郝彦忠^{*a} 蔡生民^b

(^a 河北科技大学理学院 石家庄 050018)

(^b 北京大学化学学院 北京 100871)

摘要 用恒电位法制备了多孔 Al₂O₃ 薄膜, 通过在 Al₂O₃ 薄膜孔内水蒸汽水解钛酸异丙酯生成了锐钛矿型 TiO₂ 微粒, 制备出了 Al₂O₃ 与 TiO₂ 微粒的复合薄膜. 用 XRD, SEM, 光电化学方法进行了研究. 实验表明: 该复合薄膜具有光电转换特性, 在光催化、光电化学太阳能转换中具有应用价值.

关键词 多孔 Al₂O₃ 薄膜; 复合 Al₂O₃ (T)/TiO₂ (n) 膜电极; 光电化学

A Photoelectrochemical Study of Porous Alumina Membrane Functionalized with TiO₂ Particles

HAO, Yan-Zhong^{*a} CAI, Sheng-Min^b

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

(^b College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The porous alumina membrane was made by anodizing pure Al in 0.4 mol/L H₃PO₄ solution. The anatase TiO₂ particles were prepared by hydrolyzing titanium isopropylate with water vapour in the pores of alumina membrane, thus the Al₂O₃/TiO₂ composite membrane was fabricated and characterized with SEM and XRD. The photoelectro-chemical study showed that the Al₂O₃/TiO₂ composite membrane was photoactive.

Keywords alumina membrane; Al₂O₃/TiO₂ composite membrane electrode; photo-electrochemistry

多孔 Al₂O₃ 薄膜由于在工业上广泛的应用引起了众多的研究^[1-3], 将其做为载体和对 Al₂O₃ 薄膜进行功能化是近几年来研究者很感兴趣的课题^[4,5]. 用 TiO₂ 微粒对多孔 Al₂O₃ 薄膜进行功能化, 目前在国际上尚很少见报道. 本工作在 Al₂O₃ 薄膜孔洞内用水蒸汽水解钛醇盐法制备了 TiO₂ 微粒与 Al₂O₃ 复合薄膜, 用 XRD, SEM 进行了表征并进行了光电化学研究.

1 实验部分

1.1 多孔 Al₂O₃ 薄膜的制备

多孔 Al₂O₃ 薄膜的制备参见文献[1]. 用圆柱体纯铝

(99.99%)做为阳极, 0.4 mol/L H₃PO₄ 溶液为电解液, 在 160 V 电压下进行阳极极化, 控制极化时间可得到不同膜厚的多孔 Al₂O₃ 薄膜.

1.2 TiO₂ 微粒与 Al₂O₃ 复合薄膜的制备

将制得的 Al₂O₃ 多孔膜在 0.1 mol/L H₃PO₄ 溶液中浸泡 2 h, 使 Al₂O₃ 膜与基底铝接触面溶解, 使得 Al₂O₃ 膜内的孔洞穿透整个 Al₂O₃ 薄膜以便气体或者液体可透过 Al₂O₃ 多孔膜. 取一片用 0.1 mol/L H₃PO₄ 溶液处理过的 Al₂O₃ 多孔膜在 20 mL 钛酸异丙酯(Titanium isopropylate)中浸泡 1 h, 使钛酸异丙酯渗透入 Al₂O₃ 膜孔内, 将其转移到可通过气体的圆柱反应容器中, 在流动湿氮气氛围下, 将该反应器(其中含 Al₂O₃ 多孔膜)在 150 °C 温度下

* E-mail: yzhao@hebest.edu.cn

Received June 15, 2004; revised January 26, 2005; accepted March 4, 2005.

国家自然科学基金(No. 20203008)、河北省自然科学基金(No. 202351)、河北省教育厅博士基金(No. 110611)资助项目.

加热 2.5 h. 在水蒸汽作用下, Al_2O_3 膜孔内的钛酸异丙酯发生水解, 最后在马弗炉中加热到 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 加热 15 h. 重复上述实验, 可制得用钛酸异丙酯处理不同次数的 Al_2O_3 膜, 文中用 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 表示复合薄膜, 其中 T 表示 Al_2O_3 膜的厚度, n 表示用钛酸异丙酯处理的次数.

取 0.5 cm^2 的复合薄膜, 用银导电胶将铜导线粘结在复合膜的一面, 用环氧树脂将此面全部密封, 即制得 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜电极.

1.3 仪器与试剂

用扫描电镜(XL-30-SFEG, SEM)观察了多孔 Al_2O_3 膜的表面形貌和测定了 Al_2O_3 膜截面厚度, 用 BDX3400 (北京大学青鸟仪器厂)X 射线衍射仪(Cu 靶, Ni 滤波, 电压 36 kV , 电流 20 mA , 扫速为 $4\text{ }^\circ/\text{min}$)进行物相分析. 光电化学实验采用带石英窗口的三室电解池, 工作电极为 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜电极, 对电极为铂丝电极, 饱和甘汞电极(SCE)作参比电极. 用恒电位仪(EG&G PARC Model 173)和函数发生器(EG&G PARC Model 175)将工作电极控制在恒电位下或电势扫描下进行电化学测试, 以 200 W 氙灯作为光源, 入射光经斩光器(EG&G PARC Model 194, 频率为 29.7 Hz)调制后通过单色仪(WDG-30, 北京光学仪器厂)照射在工作电极上, 用锁定放大器(EG&G PARC Model 5206)测定光电流作用谱, 由计算机采样处理, 光电流作用谱用标定后的光强进行归一化处理.

所用试剂均为分析纯, 电解液为 $\text{pH}=3.13$ $0.1\text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ 溶液, 实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

图 1 为制得的 Al_2O_3 膜的表面与截面的扫描电镜(SEM)图. 由图 1 (a)可看出, 在 Al_2O_3 膜上分布着均匀的孔洞, 孔的直径为 $200\sim 300\text{ nm}$. 由图 1 (b)可看出, 孔穿透了整个 Al_2O_3 膜, 膜的厚度可由 SEM 图上测定出来, 本片 Al_2O_3 膜的厚度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 表明制得的 Al_2O_3 膜为多孔 Al_2O_3 薄膜.

图 2 为 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜的 XRD 图. 由图 2 可看出, 在多孔 Al_2O_3 薄膜上生成的 TiO_2 晶型为锐钛矿型, 随着制备次数的增多, 当 $n=3$ 时, TiO_2 锐钛矿型的特征峰明显增强. 图 3 为 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜的 SEM 图. 由图 3 (a), (b), (c)可看出, 在 Al_2O_3 薄膜表面上形成了片状的 TiO_2 微粒, 随着制备次数的增多, TiO_2 微粒的厚度在增加, TiO_2 微粒之间通过煅烧而互相粘结形成了欧姆接触. 图 4 为 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜的截面 SEM 图, 由图 4 (a), (b), (c)可清楚地看到, TiO_2 微粒在 Al_2O_3 膜的孔洞内形成, TiO_2 微粒之间通过煅烧

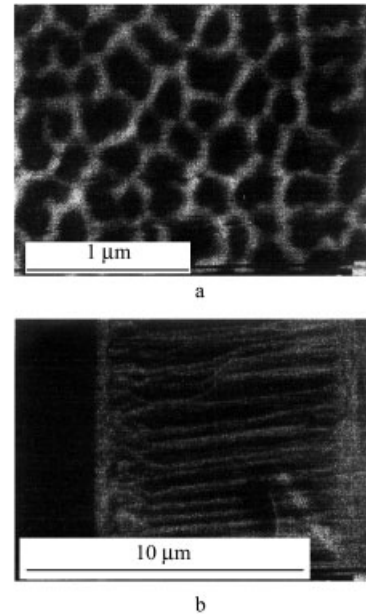


图 1 Al_2O_3 膜的表面(a)与截面(b)的扫描电镜(SEM)图
Figure 1 SEM for a piece of aluminum membrane surface (a) and cross-section (b)

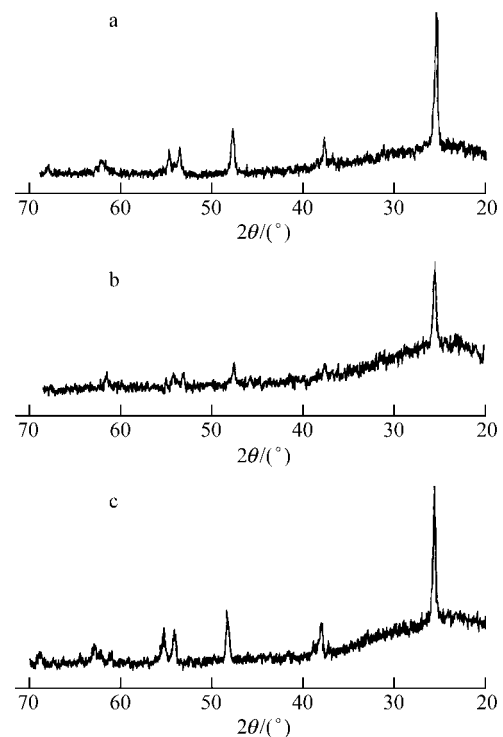


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$ 复合薄膜的 XRD 图
Figure 2 XRD patterns obtained on the surface of $\text{Al}_2\text{O}_3(T)/\text{TiO}_2(n)$

$T=27\text{ }\mu\text{m}$; (a) $n=1$, (b) $n=2$, (c) $n=3$

而互相粘结, 并烧结在 Al_2O_3 的柱壁上.

图 5 为 $\text{Al}_2\text{O}_3(27)/\text{TiO}_2(3)$ 复合膜电极在极化电位为 -0.2 V (vs. SCE) 下测得的光电流作用谱. 在电位较负的情况下, 复合膜电极检测到了明显的阳极光电流, 由

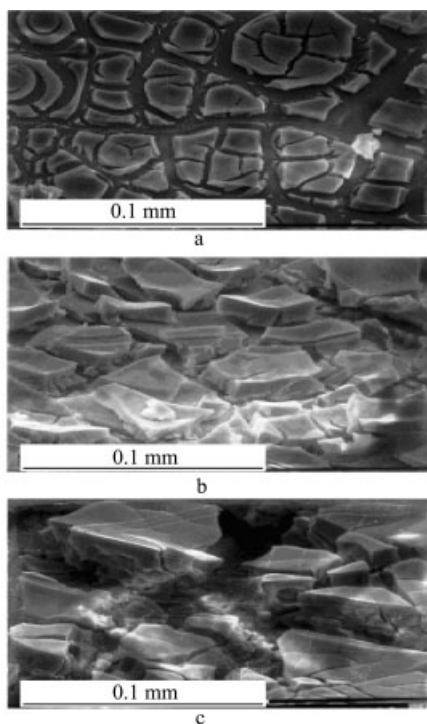


图3 Al₂O₃(T)/TiO₂(n)复合薄膜表面的扫描电镜图
Figure 3 SEM for the surface of Al₂O₃(T)/TiO₂(n)
T=27 μm; (a) n=1, (b) n=2, (c) n=3

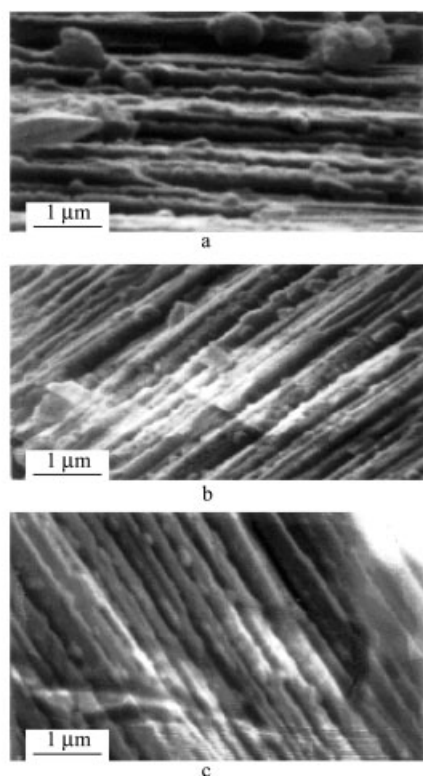


图4 Al₂O₃(T)/TiO₂(n)复合薄膜的截面扫描电镜图
Figure 4 SEM with higher magnification for the cross-section of Al₂O₃(T)/TiO₂(n)
T=27 μm; (a) n=1, (b) n=2, (c) n=3

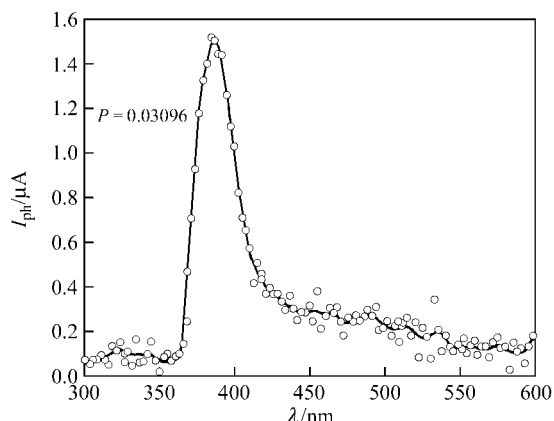


图5 Al₂O₃(27)/TiO₂(3)复合膜电极光电流作用谱
极化电位: -0.2 V (vs. SCE)

Figure 5 Photocurrent spectra obtained with a Al₂O₃(27)/TiO₂(3) electrode in 0.1 mol/L K₂SO₄ solution
pH=3.13. E=-0.2V (vs. SCE)

于 Al₂O₃ 膜几乎为绝缘体, 而且只有在电极电位很负的情况下才可检测到由于光生电子隧穿所产生的阴极光电流^[3], 因此图中所测的光电流为 Al₂O₃(27)/TiO₂(3)复合膜中锐钛矿 TiO₂ 电极产生的光电流, 这表明通过文中方法制得的多孔 Al₂O₃/TiO₂ 复合膜具有光电活性, 光电活性来源于 Al₂O₃ 膜上的 TiO₂ 颗粒, 这在光催化及光电转换领域具有重要的应用价值. 图 6 为 Al₂O₃(27)/TiO₂(3)复合膜电极的循环伏安图, 在 -0.6~0 V 之间没有还原峰产生, 表明 Al₂O₃/TiO₂ 复合膜电极比较稳定, 可产生比较稳定的光响应, 同时再次证明了 Al₂O₃/TiO₂ 复合膜电极上的光电流来源于 TiO₂ 颗粒.

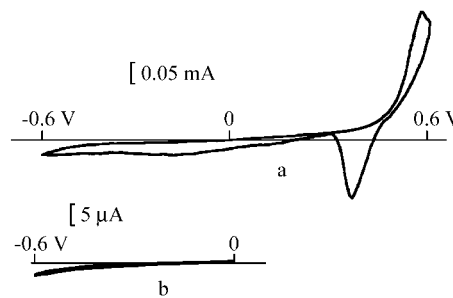


图6 Al₂O₃(27)/TiO₂(3)复合膜电极的循环伏安图
Figure 6 Cyclic voltammogram obtained with a Al₂O₃(27)/TiO₂(3) electrode in 0.1 mol/L K₂SO₄, pH=3.13 solution
scanning speed: 10 mV/s; (a) -0.6~+0.6 V (SCE), (b) -0.6~0 V

图7为 Al₂O₃(27)/TiO₂(3)电极的 $(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线, 由图中可确定出复合膜的禁带宽度为 3.4 eV, 这与 TiO₂ 的第一允许的垂直跃迁能量一致^[6], 同时表明所测得的光电流的确是 Al₂O₃/TiO₂ 复合膜电极中 TiO₂ 微粒产生的.

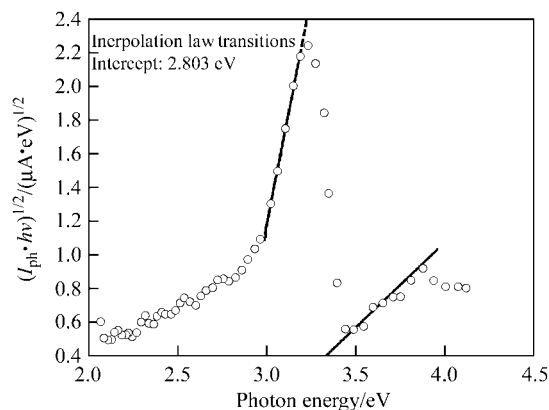


图7 Al_2O_3 (27)/ TiO_2 (3)电极的 $(I_{\text{ph}} \cdot hv)^{1/2} \sim hv$ 关系曲线
Figure 7 $(I_{\text{ph}} \cdot hv)^{1/2} \sim hv$ relation for Al_2O_3 (27)/ TiO_2 (3) electrode derived from Figure 5
 $E = -0.2 \text{ V (vs. SCE)}$

3 结论

在多孔 Al_2O_3 薄膜内采用水蒸汽水解钛酸异丙酯的方法制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜, TiO_2 颗粒为锐钛矿型, 不仅在多孔 Al_2O_3 薄膜的表面上生成, 而且在 Al_2O_3

薄膜的孔内生成. 光电化学研究表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜具有光电活性, 检测到了明显的阳极光电流, 阳极光电流来源于复合薄膜的 TiO_2 颗粒.

致谢 作者感谢意大利巴勒莫大学化工系 Prof. F. Di Quarto, Prof. L. Palmisano, Prof. C. Sunseri 提供了制备多孔 Al_2O_3 薄膜的方法及有益的讨论.

References

- 1 Furneaux, R. C.; Rigby, W. R.; Davidson, A. P. *Nature* **1989**, *337*, 147.
- 2 Yamada, M.; Itabashi, K. *Nature* **1990**, *343*, 547.
- 3 Piazza, S.; Splendore, A.; Dipaola, A.; Sunseri, C.; Di Quarto, F. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 3146.
- 4 Shikanai, M.; Sakari, M.; Takahashi, H.; Seo, M.; Takahiro, K.; Nagata, S.; Yamaguchi, S. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 2756.
- 5 Xu, D.-S.; Xu, Y.-J.; Chen, D.-P.; Guo, G.-L.; Gui, L.-L.; Tang, Y.-Q. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 340.
- 6 Serpone, N.; Lawless, D.; Khairutdinov, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16646.

(A0406158 QIN, X. Q.; ZHENG, G. C.)