

SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜的制备及其光电性能研究

李旭云 任俊锋 苏 娜 宋祖伟*

(青岛农业大学化学与药学院, 青岛 266109)

摘 要 采用电化学-水热技术,以 Sr(OH)₂ 为锶源, TiO₂ 纳米管阵列为钛源,制备了 SrTiO₃/TiO₂ 阵列复合薄膜,考察了水热时间对薄膜的组成、结构和光电性能的影响。结果表明,水热 2h 可以得到结晶度高、具有良好光吸收性能和光电转换性能的 SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜,其光电流密度高达 55 μA/cm²,是纯 TiO₂ 纳米管阵列膜的 2.5 倍。

关键词 钛酸锶,复合薄膜,电化学-水热法,制备

Research of preparation and photoelectric performance of SrTiO₃/TiO₂ composite film

Li Xuyun Ren Junfeng Su Na Song Zuwei

(College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University,
Qingdao 266109)

Abstract SrTiO₃/TiO₂ composite films were prepared by anodic oxidation combined with hydrothermal technique, using Sr(OH)₂ and TiO₂ nanotube arrays as raw materials. The influences of hydrothermal time on the composition, structure and photoelectric properties of films were researched. The results showed that the optimal time was 2h and the obtained composite films exhibited high crystallinity, good optical absorption and photoelectric conversion performance. A high photocurrent density of 55 μA·cm⁻² can be achieved, two times than that of pure TNAs nanotube films.

Key words SrTiO₃/TiO₂, composite film, electrochemical-hydrothermal method, preparation

钛酸锶(SrTiO₃)是一种具有钙钛矿型结构的半导体材料,其禁带宽度为 3.2 eV,可以应用于光催化分解水制氢^[1-2]、光催化降解有机污染物^[3-4]、光化学电池^[5-6]和光电化学防腐^[7-8]等领域。与典型的光催化剂 TiO₂ 相比,二者禁带宽度相同,但是由于 SrTiO₃ 内部存在极化电场,能够抑制载流子复合,加速载流子向表面迁移,进而提高量子效率的特性^[9],因此其光电性能要优于 TiO₂。当前 SrTiO₃ 和 TiO₂ 的研究多集中在单一粉体、复合粉体以及单一组分薄膜材料的制备及应用等方面^[10-12],关于复合薄膜的制备研究相关报道较少。

本研究通过阳极氧化结合水热技术,在自制电化学-水热釜内制备出以 SrTiO₃/TiO₂ 复合物为基础的薄膜光电极,研究了水热时间对薄膜的晶相组成、形貌、光吸收性能和光电流密度的影响。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备

在自制的电化学-水热釜内,以高纯石墨片为阴极,钛片为阳极,采用阳极氧化法制备非晶态 TiO₂ 薄膜。将 44 mL 乙二醇和 0.25 g 氟化铵和 2.5 mL 去离子水溶液混合并搅拌 30 min,之后将混合溶液转移到 60 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,恒电位(60 V)氧化 2 h。然后将电解液更换为水,于 160℃ 对非晶态 TiO₂ 薄膜进行水热晶化处理 1 h,得到 TiO₂ 纳米管阵列膜。

1.2 SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜的制备

称取 0.28 g Sr(OH)₂ 溶解于 45 mL 去离子水,然后转移入反应釜中,将负载有 TiO₂ 纳米管阵列膜的钛片电极浸入溶液中,于 180℃ 水热处理 0.5~

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2016DM21);应用型人才培养特色名校建设工程大学生科技创新项目(200610435034)

作者简介:李旭云(1969-),女,工程师,主要从事微/纳米功能材料制备及性能研究。

联系人:宋祖伟,博士,副教授,硕士研究生导师。

4h, 得到 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜。

1.3 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 Bruker 公司)、扫描电镜 (JEOL7500F, 日本 JEOL 公司)、紫外-可见吸收光谱仪 (TU-1901, 北京普析通用仪器有限责任公司) 分别对 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的物相、表面形貌、显微结构和光吸收性能进行测试; 采用三电极体系, 以 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜为光阳极, 置于空穴捕获剂溶液 ($0.2\text{mol/L NaOH} + 0.1\text{mol/L Na}_2\text{S}$) 中, 以氙灯 (PLX-300) 为光源, 通过电化学工作站 (CHI 660 D, 上海辰华仪器有限公司) 测试光照/闭光条件下的电流强度, 获得电流密度数据, 评价薄膜样品的光电性能。

2 结果与讨论

2.1 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的结构分析

图 1 是 180°C 下, 不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 XRD 谱图。由图可以看出, 曲线 (a) 仅显示出锐钛矿 TiO_2 (JCPDS No. 21-1272) 和 Ti 基底的衍射峰。曲线 (b) 表明水热反应 0.5h 后, 所得薄膜开始出现钙钛矿结构的 SrTiO_3 (JCPDS No. 35-0734), 图中 32.6° 、 46.7° 、 57.9° 的衍射峰分别对应其 (110)、(200) 和 (211) 晶面特征峰。随着水热时间由 0.5h 延长到 1h [曲线 (c)]、2h [曲线 (d)], TiO_2 的衍射峰强度逐渐降低, SrTiO_3 的衍射峰强度逐渐增强, 表明随着水热反应的进行, SrTiO_3 的生成量不断增加并且在电极表面堆积。曲线 (e) 表明进一步增加水热时间至 4h, SrTiO_3 的衍射峰强度不再显著增加, 推测 TiO_2 纳米管阵列可能被 SrTiO_3 覆盖, TiO_2 前驱体不再提供足够的钛源。

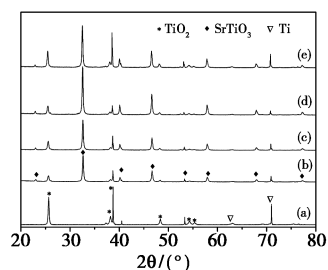


图 1 不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 XRD 谱图
[(a) 0; (b) 0.5h; (c) 1h; (d) 2h; (e) 4h]

2.2 形貌分析

图 2 为不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 SEM 图。由图可知, 阳极氧化法所得 TiO_2 阵列膜 [图 2(a)] 中的纳米管孔径比较均匀, 约为

100~120nm, 壁厚约为 10~20nm。水热处理 0.5h 后, 开始有约为 30~50nm 的 SrTiO_3 颗粒覆盖在 TiO_2 膜表面 [图 2(b)]; 随着水热时间增加到 1h [图 2(c)]、2h [图 2(d)], TiO_2 膜表面覆盖的 SrTiO_3 颗粒数量逐渐增加, 并逐渐形成聚集体; 图 2(e) 表明水热 4h 时所得 TiO_2 纳米管的表面大部分被 SrTiO_3 所覆盖, 出现了大量的棒状堆积体。由图 2(f) 所示的侧面图可以看出, 除了 TiO_2 纳米管表面, 在管内、管与管之间也有 SrTiO_3 生成。

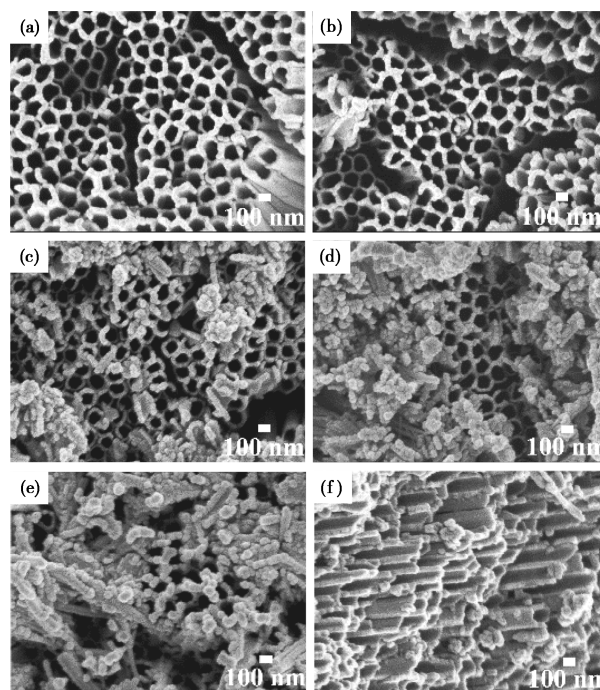


图 2 不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的 SEM 图

[(a) 0h; (b) 0.5h; (c) 1h; (d) 2h; (e) 4h; (f) 为 (d) 的侧面图]

2.3 光吸收性能分析

图 3 为不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的紫外-可见漫反射吸收光谱图。由图可知, TiO_2 阵列膜的光吸收范围主要在紫外光区, 吸收边在 380nm 左右, $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合膜在紫外光区和

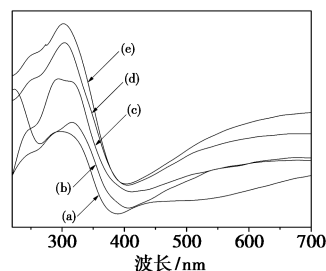


图 3 不同水热时间所得 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合薄膜的紫外-可见漫反射吸收光谱图
[(a) 0h; (b) 0.5h; (c) 1h; (d) 2h; (e) 4h]

可见光区均有一定程度的吸收。随着水热时间由 0.5h 延长到 1h、2h、4h, 其吸收强度明显高于 TiO₂ 纳米管阵列膜, 并且吸收边逐渐红移, 表明 SrTiO₃ 与 TiO₂ 的复合可以扩大薄膜光吸收范围, 显著提高其在紫外-可见光区的光吸收能力。

2.4 光电流密度分析

图 4 是不同水热时间所得 SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜的光电流密度-时间曲线图。由图可知, 所有样品在光照条件下均能够产生电流, 使得电流密度迅速上升, 由于空穴捕获剂的存在, 缓慢达到平衡而显示为电流密度的逐渐下降并达到稳定值; 在光照停止后, 由于光电转化停止, 光电流迅速下降到零。由图可知, 所得纯 TiO₂ 阵列膜的电流密度为 22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; 当水热时间分别增加到 0.5h、1h 时, 样品的光电流密度逐渐增大, 说明随着 SrTiO₃ 生成量的增加, 复合薄膜中形成一定数量的异质结, 异质结的存在延缓了电子-空穴对的复合^[13], 从而能够使更多的光生电子与空穴分离, 达到更高的光电转换效率; 水热 2h 所得 SrTiO₃/TiO₂ 复合膜的光电流密度可达到 55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 远远大于纯 TiO₂ 阵列膜。然而, 由于其相对较弱的导电性能, 当水热时间达到 4h 后生成的电子迁移能力随 SrTiO₃ 量的增加反而减小, 电极的光电转化性能减弱, 光生电流密度随之减小。

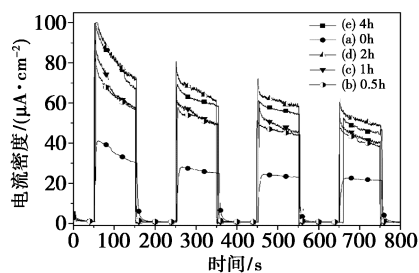


图 4 不同水热时间所得 SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜的电流密度-时间曲线图
[(a)0h; (b)0.5h; (c)1h; (d)2h; (e)4h]

3 结论

(1) 利用阳极氧化结合水热技术制备了 SrTiO₃/TiO₂ 薄膜光电极, 研究表明水热时间对薄膜的微结构、光学和光电化学性能有重要影响。

(2) 水热温度 180℃、水热时间为 2h, 可以得到结晶度高、具有良好光电转换性能的 SrTiO₃/TiO₂ 复合薄膜, 其光电流密度为 55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 高于纯

TiO₂ 纳米管阵列膜的光电流密度。

参考文献

- [1] He Gangling, Zhong Yanhao, Jie Ming, et al. One-pot hydrothermal synthesis of SrTiO₃-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity for hydrogen production[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 423: 70-76.
- [2] 辛钢, 郭威, 马廷丽. 熔盐法制备钛酸锶的光解水研究[J]. 大连理工大学学报, 2011, 51(1): 20-24.
- [3] Yang Dong, Sun Yuanyuan, Tong Zhenwei, et al. Fabrication of bimodal-pore SrTiO₃ microspheres with excellent photocatalytic performance for Cr(VI) reduction under simulated sunlight[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 312: 45-54.
- [4] 刘剑. SrTiO₃ 薄膜液相沉积技术制备及光催化性能表征[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(5): 1229-1233.
- [5] Okamoto Yuji, Fukui Ryuta, Fukazawa Motoharu, et al. SrTiO₃/TiO₂ composite electron transport layer for perovskite solar cells[J]. Materials Letters, 2017, 187: 111-113.
- [6] Shen Xuesong, Kazunari Sasaki. Robust SOFC anode materials with La-doped SrTiO₃ backbone structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(38): 17044-17052.
- [7] 补钰煜, 李卫兵, 于建强, 等. 纳米钛酸锶薄膜电极的组装及其对不锈钢的光电化学缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(10): 2393-2399.
- [8] 刘依, 李红, 钱翌, 等. 纳米管阵列对不锈钢的阴极保护效果[J]. 材料保护, 2014, 47(6): 1-4.
- [9] Liu Yang, Xie Lei, Li Yan, et al. Synthesis and high photocatalytic hydrogen production of SrTiO₃ nanoparticles from water splitting under UV irradiation[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(2): 701-707.
- [10] Wei Xiao, Xu Gang, Ren Zhaohui, et al. Controlled synthesis of various morphologies SrTiO₃ nanostructures via aPVA-assisted hydrothermal route[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2010, 12(6): 549-553.
- [11] Wang Hongxing, Zhao Wei, Zhang Yubo, et al. A facile in-situ hydrothermal synthesis of SrTiO₃/TiO₂ microsphere composite[J]. Solid State Communications, 2016, 236: 27-31.
- [12] 慕伟意, 孙嘉懋, 付涛. 镍钛合金表面钛酸锶生物薄膜的水热合成[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 175-180.
- [13] 陈雷明, 李广成, 陈鹏, 等. Sr 掺杂对 La_{1-x}Sr_xCuO₄/Nb: SrTiO₃ 超导能隙的影响[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6): 1075-1079.

收稿日期: 2016-12-13