

低温制备二氧化钛光催化剂薄膜的研究进展

李明伟, 崔忠, 黄娟茹, 韩丽, 魏艳艳

(天津大学化学系, 天津 300072)

摘要: 详细介绍了化学浴、连续离子层吸附反应、液相沉积法、溶胶-凝胶法、粘结剂法和溅射法等低温制备 TiO₂ 薄膜的常用方法, 概述了其制膜原理和薄膜性能, 指出低温制备 TiO₂ 晶态薄膜技术目前存在的问题及未来的发展方向。

关键词: 二氧化钛; 光催化剂; 薄膜; 低温制备

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0026-04

Progress in photocatalytic titania thin film prepared at low temperature

LI Ming-wei, CUI Zhong, HUANG Juan-ru, HAN Li, WEI Yan-yan

(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Some low-temperature syntheses for TiO₂ film including chemical bath deposition, liquid phase deposition, successive ionic layer adsorption and reaction, sol-gel, mixed paste, and sputtering, are introduced in detail in this paper. The mechanism and the properties of TiO₂ film prepared are reviewed, and the problems in low-temperature syntheses for TiO₂ film and their development trends are pointed out.

Key words: TiO₂; photocatalyst; thin film; low-temperature preparation

1972 年 Fujishima 等^[1]报道 TiO₂ 在氙灯照射下能产生电动势, 使水电解产生氢气。这样利用 TiO₂ 就能实现光电能量转化, 电能进而被转化为储存于氢气中的化学能。大量研究表明, TiO₂ 具有的较高光催化活性、量子效应和能量转化率, 性质稳定, 无毒, 原料丰富, 在太阳能利用和光催化分解有机物等领域具有重要应用前景。但是有 2 个问题制约 TiO₂ 光催化剂的应用: ① TiO₂ 禁带宽度较大, 只能利用短波长紫外光, 不能充分利用波长较长的可见光能量; ② TiO₂ 纳米微晶常被用于光催化分解污水中的有机物, 具有表面积大、活性高等特点, 但纳米粉末难以从水中分离, 也易发生团聚等。对第一个问题, 采用掺杂等手段适当缩小 TiO₂ 禁带宽度或形成多级禁带^[2-3], 使其能够吸收利用可见光。对第 2 个问题, 若将 TiO₂ 制成薄膜, 具有较大表面积和较高的光催化活性, 同时也解决纳米粉末回收难题。

TiO₂ 薄膜具有许多重要用途, 例如制造光电池^[4]、超亲水自洁和防雾玻璃^[5]、紫外线保护膜^[6]、气体传感膜^[7]等。TiO₂ 薄膜传统制备方法主要有气相沉积法、溶胶-凝胶法等, 制备出的 TiO₂ 薄膜一般是非晶态的, 光催化性能差。非晶薄膜常需要高温热处理, 除去膜中残留有机物, 促进 TiO₂ 晶粒形成

并长大, 形成晶态薄膜。但高温热处理容易导致薄膜破裂, 机械性能下降, 也限制了不耐热基材(如玻璃)的使用。

通过技术改进, 可以在低温下 (< 200℃) 制备 TiO₂ 晶态薄膜, 这些薄膜多由微小锐钛矿相 TiO₂ 晶粒组成, 具有良好的光催化性能等。本文评述目前常见的低温制备 TiO₂ 薄膜方法, 探讨其制备机理和薄膜性能。

1 化学浴沉积法

化学浴沉积(CBD)法很早就被用于合成 PbS 薄膜^[8]。CBD 法是将基材浸入溶液, 通过调节溶液 pH、浓度和温度等形成沉淀或胶体颗粒, 然后沉积或被吸附到基材上形成薄膜。CBD 法简单、方便、成本低, 能制备大面积薄膜, 操作温度低, 但是薄膜结晶度常不理想。CBD 法被广泛应用于合成金属硫化物薄膜。

Pathan 等^[9]在室温下利用 CBD 法以 TiCl₃ 为原料, 利用氨水调节 TiCl₃ 溶液的 pH 到 1~2, 在玻璃上沉积得到 TiO₂ 薄膜, 该薄膜由粒径约为 2 nm 的 TiO₂ 微晶组成。Mane 等^[10]采用 CBD 法在室温下利用氨水调节 TiCl₃ 溶液 pH 到 3.0~3.5, 在覆盖氧化

铟锡(ITO)导电膜的玻璃上沉积 TiO₂ 薄膜,其表面呈微球结构;该薄膜在 90℃ 下经沉积 ZnO 膜等进一步处理,得到 TiO₂/ZnO 复合薄膜,具有较大颗粒结构。二者的表面性质明显不同,TiO₂ 膜具有超亲水性,水的接触角约为 7.46°,TiO₂/ZnO 膜的接触角为 74.95°,这表明通过制备复合薄膜可以改变薄膜的润湿性能。

微波能够穿透玻璃等介质,加热含水物质,常压下加热温度不超过 100℃,因此适用于低温制备 TiO₂ 薄膜^[11]。Vigil 等^[11]采用微波加热含 TiO₂ 前驱体的溶液,在浸入溶液的 ITO 导电膜上形成锐钛矿相 TiO₂ 薄膜,薄膜均匀、附着性好。通过控制微波功率、加热时间和前驱物种类可得到不同厚度的薄膜。

2 连续离子层吸附反应法

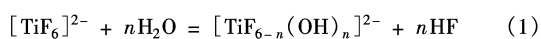
用 CBD 法制备薄膜时,溶液中常形成沉淀,影响薄膜性能,造成原料浪费。连续离子层吸附反应(SILAR)法利用循环的 4 步工序制备薄膜:①基材浸入阴离子溶液,表面形成吸附层;②用水清洗基材,基材表面存留近似单分子层的阴离子溶液;③基材浸入阳离子溶液,阴、阳离子反应,便可在基材表面形成沉淀;④用水清洗基材,基材上存留膜层。经多次循环操作,在基材上形成一定厚度的薄膜。

SILAR 法简单方便,采用分开的阴离子和阳离子溶液,避免生成沉淀,可以节约化学原料,薄膜性能稳定。利用 SILAR 法在常温下能在多种基材表面沉积出大面积薄膜,通过控制离子溶液浓度、种类、pH 以及各工序时间等可得到高质量薄膜^[12-13]。该方法缺点是常需要多次循环制膜,才能得到一定厚度的产品。例如 Johnson 等^[14]利用 SILAR 法经 480 次循环制膜后得到 TiO₂ 非晶态薄膜,经 120℃ 热水退火处理后,得到约 10 nm 厚的锐钛矿相 TiO₂ 晶态薄膜,晶体形态较好。

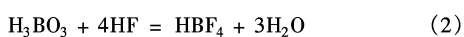
3 液相沉积法

Nagayama 等^[15]于 1988 年发现液相沉积(LPD)薄膜制备方法。Deki 等^[16]利用 LPD 法在 25℃ 下制备 TiO₂ 薄膜,他们利用氟钛酸铵[(NH₄)₂TiF₆]和硼酸为主要原料制得透明 TiO₂ 薄膜,主要反应是:

[TiF₆]²⁻ 水解反应



H₃BO₃ 俘获 F⁻



反应(2)消耗 F⁻,加速反应(1)的进行。[TiF₆]²⁻的最终水解产物[Ti(OH)₆]²⁻相互之间或与基材表面—OH 基进行脱水缩合反应,沉积形成 TiO₂ 薄膜。

与 CBD 法不同,LPD 法通过添加水、硼酸等来控制金属氟化物[MF_n]^{m-n}的缓慢水解,通过硼酸等俘获 F⁻促使氧化物沉淀形成,比 CBD 法更容易控制水解反应和溶液的过饱和度。LPD 法几乎专门用于制备氧化物薄膜,在较强的酸性溶液中成膜;而 CBD 法通常在碱性或弱酸性条件下成膜^[17]。LPD 法也能在形状复杂和大面积基材上成膜,设备简单、操作方便,但原料成本较高。在较低温度下采用 LPD 法,沉积成膜时间较长(如 24 h),容易形成非晶薄膜。通过提高沉积液温度、采用不同 F⁻俘获剂、加入结晶诱导剂等方法,能加快薄膜沉积速度,提高其结晶程度。

Gutiérrez-Tauste 等^[18]采用 LPD 法在 80℃ 下分别采用不同的 F⁻俘获剂(硝酸铝、氯化铁或硼酸),经沉积可得部分晶化的 TiO₂ 薄膜。研究发现,采用硝酸铝作为 F⁻俘获剂时,薄膜沉积速度比以硼酸作为 F⁻俘获剂时提高近 1 倍,形成的晶核密度也大得多。赵文宽等^[19]在(NH₄)₂TiF₆溶液中加入少量锐钛矿相 TiO₂ 纳米微晶作诱导剂,在 35~65℃ 下可获得透明锐钛矿相 TiO₂ 薄膜,具有光催化活性。

4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法常被用于制备纳米颗粒或薄膜^[20],其基本步骤是:将前驱物溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成溶液,溶质与溶剂发生水解或醇解反应产生纳米颗粒并形成溶胶,溶胶经干燥转变为凝胶。制备薄膜时,将溶胶涂覆到基材上,形成湿膜,在一定温度下干燥,溶胶转变为凝胶薄膜。该方法较成熟,设备简单,易操作,溶胶合成温度低,容易掺杂处理。但是制备 TiO₂ 薄膜时溶胶-凝胶法所用原料成本较高,得到的凝胶薄膜一般是非晶态的,需对其进行 300℃ 以上热处理,使其转变成光催化性能好的 TiO₂ 晶态薄膜^[21]。如果实现低温下制备晶态 TiO₂ 薄膜,需要改进传统的溶胶-凝胶工艺,目前的改进方法集中在对溶胶进行结晶处理或对凝胶薄膜进行低温结晶处理。

4.1 对溶胶进行结晶处理

采取适当方法让溶胶中先形成 TiO₂ 晶态颗粒,可以避免涂膜后的高温热处理。在一定温度下对

溶胶进行低温回流处理可促进 TiO_2 结晶。Yun 等^[22]用异丙醇钛水解形成溶胶,将溶胶在 80°C 下回流 8 h 后,在玻璃上涂膜,室温干燥,然后在 115°C 下加热 15 min,获得由锐钛矿相晶粒(粒径约 20 nm)组成的 TiO_2 薄膜,均匀性好,具有较高的光催化活性。

在对溶胶回流处理的同时,控制溶胶制备工艺条件如 pH 等,也能促进 TiO_2 晶粒的形成。Hu 等^[23]利用钛酸丁酯水解制备溶胶,得到锐钛矿相 TiO_2 薄膜,研究发现,当溶胶 pH 降低时,容易制备出由粒径小、分散性好的 TiO_2 晶粒组成的薄膜。

利用微波代替进行热处理容易得到晶粒小、表面均匀的 TiO_2 薄膜。Peiró 等^[24]将溶胶在微波照射下回流,利用该溶胶在 60°C 下制备出锐钛矿 TiO_2 薄膜。光催化分解水杨酸实验表明,该薄膜与经过 400°C 热处理的 TiO_2 薄膜的催化效果相当。Phani 等^[25]利用微波加热干凝胶,得到锐钛矿相 TiO_2 薄膜。在溶胶中加入某些试剂可以降低结晶温度。Cannon 等^[26]在溶胶中加入苯三酸,在 130°C 下制备出粒径 5 ~ 10 nm 的 TiO_2 薄膜。

4.2 改进的凝胶薄膜热处理工艺

凝胶薄膜热处理的目的是将其转变为晶态膜,但高温热处理常导致薄膜产生裂纹,对凝胶薄膜进行低温水煮或低温蒸汽热处理,能促进 TiO_2 微晶的形成。Imai 等^[27-28]利用蒸汽在 $60 \sim 180^\circ\text{C}$ 下加热凝胶薄膜 12 h,发现 TiO_2 薄膜在 80°C 热处理时就形成锐钛矿晶相,而用干热空气加热需要 400°C 以上才能形成锐钛矿晶相。Matsuda 等^[29-30]在常压下使用低于 100°C 的热水加热凝胶薄膜,能获得锐钛矿相 TiO_2 晶态薄膜。Liau 等^[31]对干燥后的凝胶薄膜分别进行空气加热处理(200°C , 30 min)、水煮处理(97°C , 5 min)、蒸汽处理(90°C , 5 min),发现蒸汽处理后的 TiO_2 薄膜光催化效果最佳。

5 粘结剂法

粘结剂法是利用 TiO_2 微晶与粘结剂混合,然后喷涂于基材表面于低温或室温下固化成膜。该法容易操作,它将 TiO_2 结晶与成膜过程分开,避免基底受高温热处理。如果在一定温度下将薄膜加热处理除去粘结剂,容易形成多孔 TiO_2 膜,可用于光电电池的电极材料,但加热温度需要在 650°C 以上^[32]。

为降低除去粘结剂时的加热温度,可采用钛的醇盐替代传统粘结剂,能低温制备出 TiO_2 多孔薄膜。Zhang 等^[33-34]将商品化的 TiO_2 产品 Degussa

P25 与钛盐(TiCl_4 、 TiOSO_4 或钛酸四异丙酯溶液等)混合,涂在透明 ITO 导电玻璃或塑料基底上制成薄膜,在高压釜中用 100°C 蒸汽处理,钛盐水解,形成锐钛矿相或金红石相微晶,将 TiO_2 颗粒相互连接起来,形成机械性能较好的多孔薄膜。

Gutiérrez-Tauste 等^[35]将 P25 与水溶性 TiO_2 前驱体混合,在基材表面涂膜、室温干燥后用汞灯照射, TiO_2 在汞灯照射下能将涂膜有机物分解,避免进行高温热处理去除粘合剂的操作,在低于 80°C 下可制备出机械性能良好的 TiO_2 薄膜。

6 溅射法

与上述湿法制膜方法不同,溅射法是一种干法制膜方法,它是通过电场加速带电粒子(如离子、电子等)入射到靶材表面,使靶材表面原子或分子被轰击逸出,在基材上沉积形成薄膜。2001 年,Asahi 等^[36]利用 TiO_2 作靶材、以 O_2 (体积分数 20%)/Ar 混合气为介质,溅射制膜,在 550°C 氧气中退火 4 h,得到均匀锐钛矿相 TiO_2 薄膜。如果用 TiO_2 作靶材、以 N_2 (体积分数 40%)/Ar 混合气为介质溅射制膜,在 550°C 氮气中退火 4 h,能得到由锐钛矿相和金红石相混合的 TiO_2-xN_x 膜,可以吸收利用波长低于 500 nm 的可见光,该研究报道引发利用掺杂增强 TiO_2 可见光吸收能力的研究热潮。

通过磁场控制粒子运动,能加速溅射制膜的速度,改善薄膜质量。Wu 等^[37]采用直流磁控溅射技术在 ITO 玻璃上得到 TiO_2 薄膜,X 射线衍射(XRD)分析表明,其具有多晶结构。溅射法制膜时,通过控制基材的温度,能低温制膜,并容易合成掺杂 TiO_2 薄膜。溅射法需要在真空条件下成膜,设备复杂、昂贵,易得到多晶薄膜。

笔者所在课题组也试制出 TiO_2 薄膜,实验证实该产品在室温下固化成膜后,能在日光灯照射下显著降解水溶液中的亚甲基蓝等。根据笔者经验,用粘结剂法制膜,简单方便,成本低,但要注意以下实际问题:① TiO_2 微晶大小、质量等对产品性能影响很大;② 粘结剂覆盖在 TiO_2 表面,常会影响光催化效果;③ 欲使 TiO_2 微晶在粘结剂中分散均匀,形成胶体,不团聚,有时需加入合适的分散剂;④ 常需加入无毒或低毒抑菌剂,防止粘结剂发霉;⑤ 在强光照射以及 TiO_2 光催化作用下粘结剂薄膜有可能变色,会影响墙面外观等。

7 结语

为充分利用太阳能,国内外对以 TiO_2 为代表的

光催化剂进行了大量研究。低温制备 TiO₂ 晶态薄膜技术具有重要应用方向,已经发展出多种制膜方法。目前市场上有很多采用粘结剂法成膜的 TiO₂ 光催化产品(常称“光触媒”),该法是将 TiO₂ 纳米微晶和粘结剂混合液喷涂于墙面,成膜后形成自洁净墙面,或用于消除甲醛等污染。

目前低温制膜方法仍然存在 TiO₂ 薄膜晶态化不理想、成本高等问题,需进一步改进。另外,通过 TiO₂ 改性使其吸收利用可见光,是光催化领域的研究热点,而如何应用现有薄膜制备技术制备掺杂 TiO₂ 薄膜将是一项重要课题。据报道^[36],利用溅射法制备出的掺杂氮 TiO₂ 薄膜可以吸收利用可见光,但是该技术尚需要降低成本,改善产品光催化效率和重现性能等。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238:37-38.
- [2] 彭峰,黄垒,陈水辉.非金属掺杂的第二代二氧化钛光催化剂研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(2):18-22.
- [3] Yu K M, Walukiewicz W, Wu J, *et al.* Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(24):246403-246406.
- [4] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ film[J]. *Nature*, 1991, 353:737-740.
- [5] Mills A, Lepre A, Elliott N, *et al.* Characterisation of the photocatalysis Pilkington Activ™: A reference film photocatalyst[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2003, 160:213-224.
- [6] Baskaran S, Song L, Liu J, *et al.* Titanium oxide thin films on organic interfaces through biomimetic processing[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(2):401-408.
- [7] Ferroni M, Carotta M C, Guidi V, *et al.* Preparation and characterization of nanosized titania sensing film[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77:163-166.
- [8] Mane R S, Lokhande C D. Chemical bath deposition for metal chalcogenide thin films[J]. *Mater Chem Phys*, 2000, 65:1-31.
- [9] Pathan H M, Kim W Y, Jung K D, *et al.* A chemical route to room-temperature synthesis of nanocrystalline TiO₂ thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 246:72-76.
- [10] Mane R S, Lee W J, Pathan H M, *et al.* Nanocrystalline TiO₂-ZnO thin films: Fabrication and application to dye-sensitized solar cells[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109:24254-24259.
- [11] Vigil E, Ayllón J A, Peiró A M, *et al.* TiO₂ layers grown from flowing precursor solutions using microwave heating[J]. *Langmuir*, 2001, 17:891-896.
- [12] Pathan H M, Lokhande C D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method[J]. *Bull Mater Sci*, 2004, 27(2):85-111.
- [13] Park S, Clark B L, Keszler D A, *et al.* Low-temperature thin-film deposition and crystallization[J]. *Science*, 2002, 297:65.
- [14] Johnson S E, Burgoon M W P, Wang Q, *et al.* Low-temperature preparation of anatase thin films on tantalum[J]. *Langmuir*, 2006, 22:6570-6577.
- [15] Nagayama H, Honda H, Kawahara H. A new process for silica coating[J]. *J Electrochem Soc*, 1988, 135:2013-2016.
- [16] Deki S, Aoi Y, Hiroi O, *et al.* Titanium(IV) oxide thin films prepared from aqueous solution[J]. *Chem Lett*, 1996, 25(6):433-434.
- [17] Niesen T P, De Guire M R. Review: Deposition of ceramic thin films at low temperatures from aqueous solutions[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 151:61-68.
- [18] Gutiérrez-Tauste D, Domènech X, Hernández-Fenollosa M A, *et al.* Alternative fluoride scavengers to produce TiO₂ films by the liquid phase deposition (LPD) technique[J]. *J Mater Chem*, 2006, 16:2249-2255.
- [19] 赵文宽,周磊,刘昌,等.液相沉积法制备光催化活性 TiO₂ 薄膜和纳米粉体[J]. *化学学报*, 2003, 61(5):699-704.
- [20] Willard M A, Kurihara L K, Carpenter E E, *et al.* Chemically prepared magnetic nanoparticles[J]. *Inter Mater Rev*, 2004, 49:125-170.
- [21] Verma A, Basu A, Bakhshi A K, *et al.* Structural, optical and electrochemical properties of sol-gel derived TiO₂ films: Annealing effect[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176:2285-2295.
- [22] Yun Y J, Chung J S, Kim S, *et al.* Low-temperature coating of sol-gel anatase thin films[J]. *Mater Lett*, 2004, 58:3703-3706.
- [23] Hu Y, Yuan C. Low-temperature preparation of photocatalytic TiO₂ thin films from anatase sols[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 274:563-568.
- [24] Peiró A M, Peral J, Domingo C, *et al.* Low-temperature deposition of TiO₂ thin films with photocatalytic activity from colloidal anatase aqueous solutions[J]. *Chem Mater*, 2001, 13:2567-2573.
- [25] Phani A R, Santucci S. Microwave irradiation as an alternative source for conventional annealing: A study of pure TiO₂, NiTiO₃, CdTiO₃ thin films by a sol-gel process for electronic applications[J]. *J Phys: Condens Mater*, 2006, 18:6965-6978.
- [26] Cannon A S, Morelli A, Pressler W, *et al.* The low temperature processing of titanium dioxide films by the addition of trimesic acid[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2005, 36:157-162.
- [27] Imai H, Morimoto H, Tominaga A, *et al.* Structural changes in sol-gel derived SiO₂ and TiO₂ films by exposure to water vapor[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1997, 10:45-54.
- [28] Imai H, Hirashima H. Preparation of porous anatase coating from sol-gel derived titanium dioxide and titanium dioxide-silica by water-vapor exposure[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(9):2301-2304.
- [29] Matsuda A, Kotani Y, Kogure T, *et al.* Transparent anatase nanocomposite films by the sol-gel process at low temperatures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(1):229-231.
- [30] Matsuda A, Matoda T, Tadanaga K, *et al.* Lowering of preparation temperatures of anatase nanocrystals-dispersed coatings via sol-gel process with hot water treatment[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(6):1421-1426.
- [31] Liao L C K, Chang H, Yang T C K, *et al.* Kinetic investigation of photocatalytic TiO₂ films prepared by the sol-gel method and low temperature treatments[J]. *J Chem Eng Jpn*, 2005, 38(10):813-817.

1 实验部分

1.1 掺杂态聚苯胺的合成及原位包覆硫的制备

将一定质量的单质硫装入 250 mL 的三口烧瓶中,再投入一定量的盐酸,超声波震荡 1 h 后,加入一定比例的溶有苯胺单体的盐酸水溶液,磁力搅拌,在 N_2 气保护下用滴液漏斗以一定的速度滴加过硫酸胺溶液作为氧化剂,使反应进行 6 h 后停止搅拌,在整个过程中,反应温度在室温下进行。反应结束,将产物进行离心分离,并在超声波作用下用去离子水洗涤产物,直到洗液无色,最终产物在 80℃ 真空干燥 24 h 后即得到聚苯胺和单质硫的复合材料(简称为 PANi/S)。

1.2 电极制备和模拟电池的装配

以乙醇为溶剂,依次加入 LA132 粘合剂、乙炔黑、PANi/S, 比例为 $m(\text{LA132}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{PANi/S}) = 10 : 10 : 80$ 。浆料充分搅拌 3 h 后静置一段时间,然后把浆料均匀地涂敷在 Al 箔基体上。将湿电极片在 80℃ 的烘箱中烘干以后在双轴滚压机上碾压至一定厚度,然后在 85℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h 以上,待冷却后取出,经剪裁、称重、计算,制成直径 1.3 cm 的圆片电极待用。

模拟电池的装配在干燥的空气手套箱(湿度小于 10%)中完成。采用自制的两电极体系模具,对电极为金属锂,电解质选用 PVDF-PEO 微孔聚合物浸泡在液体电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC})$ (体积比 1:1) 中 30 min 后形成的凝胶聚合物电解质(GPE)。模拟电池装配完成后静置 24 h, 然后进行测试。

1.3 性能测试

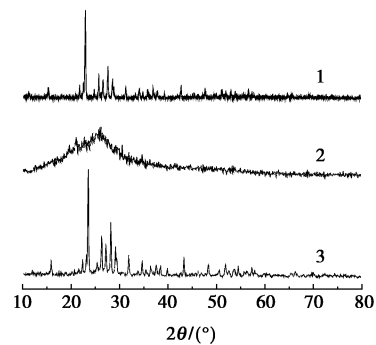
采用日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行样品形貌测试,在丹东奥龙 Y-2000 型 X 射线衍射仪上完成样品的结构表征。模拟电池的恒电流充放电及循环性能测试,在广州蓝奇 BK-6016AR/2 充放电源

池测试系统上完成。电池的交流阻抗测试在 IMe6 电化学工作站上完成,交流阻抗测试频率为 0.1 ~ 10 MHz,扰动信号是 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图 1 是 3 种物质的 X 射线谱图,单质硫的衍射峰主要分布在 $2\theta = 22.9^\circ$ 和 27.4° ,属于斜方晶型衍射峰;聚苯胺在 $2\theta = 26.0^\circ$ 出现宽衍射峰,表示盐酸掺杂的聚苯胺为无定型结构;而复合材料可分辨出明显的单质硫特征峰,除了单质硫与聚苯胺的衍射峰,未发现其他杂质峰,这说明 PANi 包覆单质硫,只是物理包覆,未影响硫的斜方晶体结构。



1—单质硫;2—聚苯胺;3—聚苯胺/硫复合材料

图 1 3 种样品的 X 射线衍射图

图 2(a)扫描电镜形貌图也可证明这点,室温下的单质硫为斜方硫,其表面光滑,没有其他异相粒子存在。图 2(b)中盐酸掺杂的产物聚苯胺的形貌呈颗粒状,一次颗粒的粒径基本上在 $1 \mu\text{m}$ 以下,其二次颗粒则由多个一次颗粒集结而成。进一步观察可以发现,它的一次颗粒由多个微小薄片叠合而成,具有多层次结构,因而具有较大的比表面积。

图 2(c)是聚苯胺/硫复合物的扫描电镜形貌图,单质硫表面变得粗糙,均匀黏附着聚苯胺,普遍认为溶解在盐酸中的苯胺单体所聚合的苯胺阳离子

(上接第 29 页)

[32] Carotta M C, Ferroni M, Guidi V, *et al.* Preparation and characterization of nanostructured titania thick films[J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 943 - 946.

[33] Zhang D, Yoshida T, Minoura H. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid-gas interfacial[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 814 - 817.

[34] Zhang D, Yoshida T, Oekermann T, *et al.* Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate TiO_2 films for flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1228 - 1234.

[35] Gutiérrez-Tauste D, Zumeta I, Vigil E, *et al.* New low-temperature preparation method of the TiO_2 porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 175: 165 - 171.

[36] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.

[37] Wu K R, Ting C H, Liu W C, *et al.* Successive deposition of layered titanium oxide/indium tin oxide films on unheated substrates by twin direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500: 110 - 116. ■