

宽带隙半导体 TiO_2 纳米溶胶原位 变温的 X 射线小角散射研究*

洪新国^{1;1)} 都鲁超² 叶满萍² 翁羽翔² 李明²

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

2 (中国科学院物理研究所软物质实验室 北京 100080)

摘要 对宽带隙半导体 TiO_2 纳米粒子水溶液,开展了原位变温 SAXS 研究. 采用 Shull-Roess 方法,我们确定了 TiO_2 纳米粒子在水溶液中的回转半径的尺寸分布, $M(R_g)$. 结果表明,在常温 25°C 下, $M(R_g)$ 的极大峰位于 2.3nm, 对应于 5.9nm 的球形粒子直径, 在 80°C 时增加到 3.2nm, 对应于 8.2nm 的球形粒子直径. 这些结果有利于理解染料敏化 TiO_2 纳米太阳能电池的光-电子特性及其转换效率随温度的变化规律.

关键词 TiO_2 纳米粒子 小角 X 射线散射 胶体

1 引言

纳米尺度粒子(直径 1—50 nm)的物理特性是明显地不同于微观粒子(1—500 μm)或相同化学成分的结晶材料^[1—5]. 二氧化钛纳米粒子具有众多的实际应用,包括光电的,电致变色的,光致变色的,电致发光和催化反应装置和传感器^[6,7]. 其中最具有前途的是染料敏化 TiO_2 纳米太阳能电池,即 Gratzel 电池,它具有转换效率高和成本低的极大优势^[8,9],引起了人们强烈的兴趣.

两方面的结构知识,即纳米粒子大小和表面特性,对实际应用十分地重要. 在大多数应用情况下,要求半导体纳米粒子具有特定的大小^[10],具有特定的表面和吸附界面层^[11—13]. 界面的电子传输过程是众多应用的基础,例如太阳能变换^[8], 废水处理^[14], 和纳米电装置^[15]. 然而,困难的是 TiO_2 纳米粒子的结构大小和特征与纳米材料的制备方法及随后的处理过程密切相关. 在 1990 年, Grätzel 及合作者在染料敏化电池效率取得了显著的进展^[8]. 他们采用特定的 TiO_2 纳米晶层,结合有机电解质(氰化甲烷和碳酸乙烯)和钉复合体作为单层电荷-转换敏化物以便进行光捕获. 染料敏化电池不同于常规

半导体装置,它将光吸收与电荷传输功能分开. 单层电荷转换染料吸附在 TiO_2 纳米粒子表面,它的光激发导致注射一个电子到氧化物的导带. 在这里一个重要的要求是钉的复合物也要用羧基粘附到 TiO_2 表面^[16].

最早的染料——敏化纳米太阳能电池的转换效率是 7.1%,目前的效率已经超过 10%. 这类染料敏化纳米太阳能电池引人瞩目的主要原因是其成本只有目前光电池的 10%—20%. 然而,其长期稳定性一直是这一类装置实际应用的“瓶颈”^[17]. 研究表明如果半导体表面上主要是化学吸附,染料的转换效率会得到提高^[18,19]. TiO_2 纳米粒子的尺寸愈小,化学吸附度愈高. 可以利用尺度不同的多散粒子以提供充分的界面^[20]. 显然,研究 TiO_2 纳米粒子的尺寸分布和界面特性及温度效应对旨在提高转换效率和稳定性的分子工程是十分地重要^[9,21,22].

溶液的同步辐射 X 射线散射^[23]是表征纳米尺度结构的有效工具,可获得溶液中散射粒子的结构细节如尺寸分布,表面和界面特性,低分辨率形状和分形维数,以及粒子上的吸附层特性. 对这些基础结构知识的追求,促使我们在 BSRF 对 TiO_2 胶体进行 X 射线散射实验,以便更好地理解染料敏化太

* 国家自然科学基金(10375075),国家重点基础研究和发计划(G1998010102)

1) E-mail: hongxj@mail. ihp. ac. cn

太阳能电池的光电转换机制及其随温度的稳定性. 就我们所知, 对 TiO_2 纳米粒子溶胶的详细 SAXS 研究迄今未见报道, 本文给出初步的变温小角 X 射线散射实验结果.

2 实验

实验完成于 BSRF 的 4B9A 束线上的小角散射实验站^[24]. 从弯曲磁铁出射的 X 射线首先被镀铂的环形镜在水平和垂直方向聚焦, 随后用 Si(111) 双晶单色器单色化. X 射线的能量范围是 3keV 到 12keV, 分辨率是 3×10^{-4} ^[24]. 实验时, 入射 X 射线的波长是 0.154nm, 贮存环运行在 2.2 GeV, 平均环流是 80 mA. 散射矢量可表示为 $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 这里 2θ 是散射角. SAXS 的数据收集是富士公司的 BAS-2500 成像板 (IP) 系统, 其有效范围是 400mm \times 200mm, 最小像素大小是 50 μm . 样品到探测器的距离是 1553mm, 散射矢可覆盖 $0.01 < h < 0.025\text{nm}^{-1}$. 样品注入透光面由两平行金刚石窗片做成的样品池, 典型的数据收集时间为 5—10 分钟, 取决于同步辐射光的散射强度. 从总散射强度中扣除背底散射并对样品的吸收进行校正. SAXS 数据分析程序代码是自行发展的, 采用 Visual-Fortran 编写. 实验用 TiO_2 纳米颗粒是通过在低温酸性条件下水解异丙醇氧钛 ($\text{Ti}(\text{iso-propoxide})_4$) 制得^[25], TiO_2 的浓度为 2.0g/L. 微甲酸 All-trans-retinoic acid (Aldrich)、异丙醇氧钛 titanium (IV) 2-propoxide (Alfa, 98%) 和胡萝卜醛 (8-Apo-8' carotenal (Aldrich)) 为市售纯度, 未作进一步的提纯. 微甲酸敏化的 TiO_2 纳米溶胶在测量前用高纯氮鼓泡至少半小时除氧. 粉末 TiO_2 由在低温条件下通过旋转蒸发仪蒸发溶剂制得.

3 结果和讨论

图 1 表示 TiO_2 水溶液样品利用成像板记录的散射强度. 散射曲线被进一步的转变为散射矢量, $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 的函数, 如图 1 的插图所示.

TiO_2 纳米粒子在水溶液中的回转半径可通过下式计算^[27],

$$I(h) = I_e N n^2 \exp[-h^2 R_g^2/3], \quad (1)$$

这里 I_e 是每个电子的散射强度, N 是散射粒子数, n 是总电子数. 通常对方程(1)进行线性化, 即 $\ln(I(h))$ 对 h^2 作 Guinier 图. 简单的线性拟合就可以给

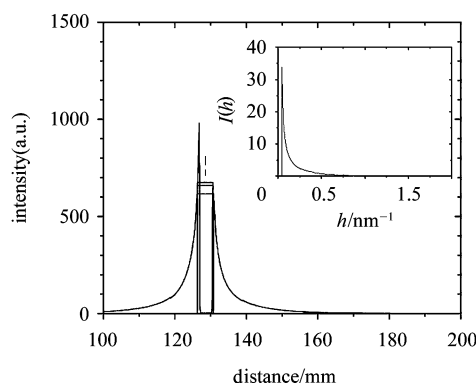


图 1 用成像板记录的 TiO_2 纳米水溶液的小角散射

插图表示散射强度与散射矢量的关系.

出散射粒子的回转半径. 然而, 从图 2 中可以看出, 散射强度没有表现出直线关系, 因而散射粒子的 Guinier 回转半径是不易计算的. 这一偏离是由于溶液中多散系统的结构单元存在一定的尺寸分布所导致. 可以看出, 80 $^{\circ}\text{C}$ 的散射曲线的上凹弯曲程度要大于常温 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的值, 也就是说在高温下散射曲线切线斜率要大一些, 即回转半径要大一些.

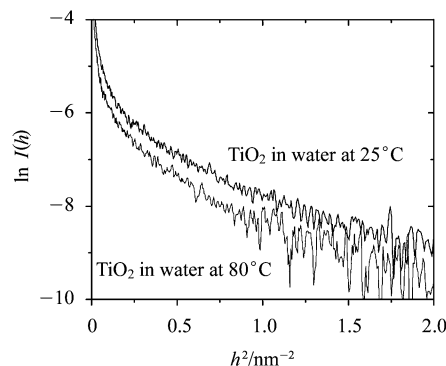


图 2 TiO_2 纳米水溶液在不同温度下的散射曲线的 Guinier 作图

方程(1)中的 Guinier 近似对单散任何各向异性的形状有效^[26,27]. 如果这一假定被满足, 对数强度 $\ln I(h)$ vs. h^2 在低散射矢处是线性的. 但是在图 2 中没有一个样品呈直线关系, 表明散射粒子尺寸不能用单一的回转半径描述. 在低散射矢处对 Guinier 定律的偏离是由于多散系统的尺寸分布所致. 进一步的分布规律可以通过 Shull 和 Roess 方法计算得到^[28], 在这一方法中, 在 Guinier 区间散射曲线可以通过不同尺寸分布函数来描述. 假定粒子的分布是 Maxwellian 类型的分布, 散射曲线可以变

成直线通过拟合移动($3/r_0^2$) 依照方程 (3),

$$\log I = c_2 - \frac{(n+4)}{2} \log(h^2 + 3/r_0^2), \quad (3)$$

这里 c_2 是常数, n 和 r_0 是在方程(4)中的 Maxwellian 分布函数的参数,

$$M(R_g) = \frac{2}{r_0^{n+1} \Gamma((n+1)/2)} r^n \exp(-R_g^2/r_0^2), \quad (4)$$

$\Gamma((n+1)/2)$ 是伽马函数. $M(R_g)$ 被归一化到的总的散射粒子数. 散射单元的特征大小是从对数强度与对数 h^2 关系得到(图 3).

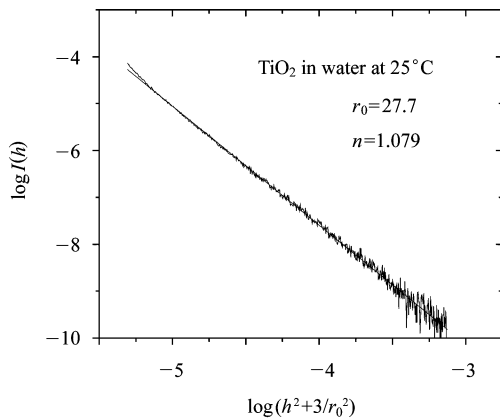


图 3 Shull-Roess 方法中的对 $\log I - \log(h^2 + 3/r_0^2)$ 进行线性合作

假定溶液中 TiO₂ 纳米粒子服从 Maxwellian 类型分布,用 Shull 和 Roess 方法来计算可以获得 TiO₂ 纳米粒子回转半径分布,如图 4 所示. 在 25°C 时, $M(R_g)$ 的峰位是 2.3 nm, 假定粒子是球型粒子, 特征直径计算为 $2R = 2(5/3)^{1/2} R_g$, 则对应于 5.9 nm 的球形直径. 有趣的是, 在 80°C 的较高温度下, $M(R_g)$ 的峰位增加到 3.2 nm 对应于 8.2 nm 球形直径. 这一结果说明, 在 80°C 的较高温度下, 太阳能电池中 TiO₂ 纳米粒子的结构发生了显著的变化, 是旨在提高电池稳定性的分子工程所必须考虑的现象. 此

外, 这一粒经长大现象, 通过电镜对在 80°C 回流干燥后的粉末样品可以观察到. 但是对溶液样品的原位观察, 却是首次, 说明 SAXS 是十分有效的结构分析手段. 最近, 我们研究了温度效应对 TiO₂ 纳米粒子在 ATRA 染料中对粒子尺寸分布的影响, 实验结果将另文报道.

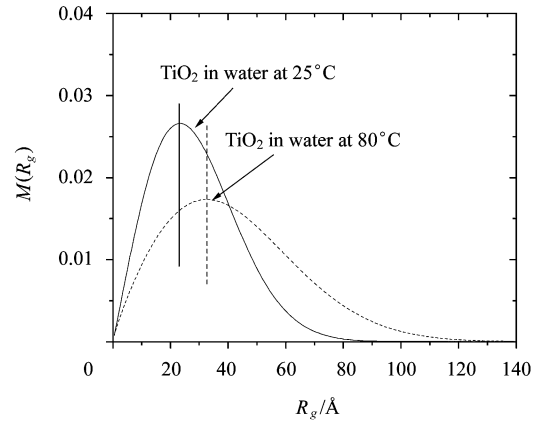


图 4 用 Maxwellian 类型分布计算 TiO₂ 纳米水溶液中的回转半径分布图

4 结论

利用同步辐射小角散射方法, 我们研究了水溶液中的宽带隙半导体 TiO₂ 纳米粒子的尺寸分布及原位变温情况下的结构变化. 采用 Shull-Roess 方法, 我们确定了 TiO₂ 纳米粒子在水溶液中的回转半径的尺寸分布, $M(R_g)$. 结果表明, 在常温 25°C 下, $M(R_g)$ 的极大峰是位于 2.3 nm, 对应于 5.9 nm 的球形粒子直径, 与电镜观察结果一致. 在 SAXS 变温实验中, 我们发现在 80°C 水溶液中 TiO₂ 纳米粒子的 $M(R_g)$ 峰位从 2.3 nm 增加到 3.2 nm.

作者感谢表振洪教授和胡天斗研究员对本研究的支持. 感谢董宝中研究员, 吴忠华博士, 陈中军在实验方面的帮助. 感谢高能所创新基金对小角散射的部分支持.

参考文献 (References)

- 1 Enea O, Bard A J. J. Phys. Chem., 1998, **90**:301—306
- 2 Lianos P, Thomas J H. Chem. Phys. Lett., 1986, **125**(3):299—302
- 3 Kortan A R, Hull R, Opila R L et al. J. Am. Chem. Soc., 1990, **112**:1327—1332
- 4 Resch G, Eychmüller A, Haase et al. Langmuir, 1992, **8**:2215—2218
- 5 Chemseddine A, Weller H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993, **97**:636—637
- 6 Brinker C J, Scherrer G. W. Sol Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol - Gel Processing Academic, San Diego, 1990
- 7 Gerfin T, Grätzel M, Walder L. In: Gerfin T, Grätzel M and Walder L. Editors, Molecular and Supramolecular Surface Modification of Nanocrystalline TiO₂ Films: Charge-Separating and Charge-Injecting Devices **44** Wiley, New York, 1997
- 8 O' Regan B, Grätzel M. Nature (London), 1991, **353**:737—740
- 9 Hagfeldt A, Grätzel M. Acc. Chem. Res., 2000, **33**:269—277
- 10 Hagfeldt A, Grätzel M. Chem. Rev 1995, **95**/1: 49
- 11 Miller R J D, McLendon G L, Nozik A J et al. Surface electron-transfer processes; VCH Publishers, Inc.: New York, 1995
- 12 Kamat P V, Meisel D. Semiconductor Nanoclusters-Physical, Chemical, and Catalytic Aspects; Elsevier: Amsterdam, 1997, **103**
- 13 Nozik A J, Memming R. J. Phys. Chem., 1996, **100**:13061
- 14 Serpone N. Res. Chem. Intermed., 1994, **20**:953—992
- 15 Alivisatos A P. J. Phys. Chem., 1996, **100**:13226—13239
- 16 Dare-Edwards M P, Goodenough J B, Andrew A et al. Faraday Discuss., 1981, **70**:285
- 17 Greunwald R, Tributsh H. J. Phys. Chem., 1997, **B101**:2564
- 18 Dare-Edwards M P, Goodenough J B, Hammett A et al. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1980, **70**:285
- 19 Tsubomura H, Matsumura M, Noyamura Y, et al. Nature, 1976, **261**:402
- 20 Duonghong D, Serpone N, Grätzel M. Helv. Chim. Acta., 1984, **67**:1012—1018
- 21 Bach U, Lupo D, Comte P et al. Nature, 1998, **395**:583
- 22 Kubo W, Murakoshi K, Kitamura T et al. Chem. Lett., 1998, 1241
- 23 Svergun D I, Stuhrmann H B. Acta Cryst., 1991, **A47**:736—744
- 24 DONG B Z, Sheng W J, YANG H L et al. J. Appl. Crystallogr., 1997, **30**:877
- 25 WANG Z S. Ph. D thesis, College of Chemistry and Molecular Engineering, 2001
- 26 Guinier A, Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays, John Wiley & Sons: London, 1955
- 27 Kakudo M, Kasai N. X-ray Diffraction by Polymers, Kodashe LTD: Tokyo, 1992
- 28 Shull C G, Roess L C. J. Appl. Phys., 1947, **18**:295—307

In Situ Synchrotron Small Angle X-Ray Scattering Studies of TiO₂ Colloid at Elevated Temperature *

HONG Xin-Guo^{1;1)} DU Lu-Chao² YE Man-Ping² WENG Yu-Xiang² LI Ming²

1 (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

2 (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The suspension colloids of the wide-gap semiconductor TiO₂ nano-particles in aqueous solution at elevated temperature have been studied by in situ small angle X-ray scattering using synchrotron radiation. It is found that the Guinier plot of the scattering intensity shows an upward concave behaviour at lower scattering vectors, being representative of a polydisperse system. The size distribution of gyration radius of TiO₂ nano-particles in aqueous solution, $M(R_g)$, has been successfully determined by Shull-Roess method. The main peak of $M(R_g)$ at 25 °C is located at 2.3 nm, corresponding to a spherical diameter of 5.9 nm, while it increases to 3.2 nm at 80 °C, corresponding to a spherical diameter of 8.2 nm. This size distribution of TiO₂ nanoparticle in solution is useful to understand the photo-electron properties and the stabilities of the dye sensitised TiO₂ nanoparticle solar cell.

Key words TiO₂ nano-particles, small angle X-ray scattering, colloid

* Supported by National Natural Science Foundation of China(10375075), Major State Basic Research Development Program(G1998010102)

1) E-mail: hongxg@mail.ihp.ac.cn