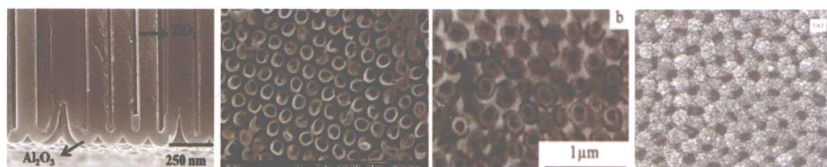


盘荣俊 吴玉程 著

TiO₂ NANIGUAN ZHENLIE DE

CHENJI GAIXING YU WUXING YANJIU

TiO₂ 纳米管阵列的 沉积改性与物性研究



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

TiO₂纳米管阵列的沉积改性与物性研究/盘荣俊,吴玉程著. —合肥:合肥工业大学出版社,2012.4

ISBN 978-7-5650-0708-8

I. ①T… II. ①盘…②吴… III. ①二氧化钛—纳米材料—研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 066493 号

TiO₂纳米管阵列的沉积改性与物性研究

盘荣俊 吴玉程 著

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2012 年 4 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2012 年 4 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1000 毫米 1/16
电 话	总编室:0551—2903038	印 张	9.5
	发行部:0551—2903198	字 数	145 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	安徽省瑞隆印务有限公司
E-mail	hfutpress@163.com	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-0708-8

定价:22.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

1.4.4	窄带半导体改性	(025)
1.4.4.1	CuO/Cu ₂ O 改性	(026)
1.4.4.2	Fe ₂ O ₃ 改性	(026)
1.4.4.3	CdX (X=S、Se、Te) 改性	(027)
1.5	本文研究内容和意义	(031)
第2章 阳极氧化电流密度对 TiO ₂ 纳米管阵列形貌的影响		(034)
2.1	引言	(034)
2.2	实验材料与方法	(035)
2.2.1	实验原料、试剂及仪器	(035)
2.2.2	实验过程和技术路线	(036)
2.2.2.1	TiO ₂ 纳米管阵列膜的制备	(036)
2.2.2.2	TiO ₂ 纳米管阵列表征	(036)
2.3	实验结果与分析	(036)
2.3.1	阳极氧电流密度对 TiO ₂ 纳米管阵列形貌的影响 ...	(036)
2.3.2	TiO ₂ 纳米管阵列的 XRD 分析	(045)
2.4	本章小结	(045)
第3章 CdS、CdSe 在 TiO ₂ 纳米管内的沉积机理与物性		(047)
3.1	引言	(047)
3.2	实验材料与方法	(049)
3.2.1	实验原料、试剂及仪器	(049)
3.2.2	实验过程和技术路线	(050)
3.2.2.1	CdS 在 TiO ₂ 纳米管内沉积改性	(050)
3.2.2.2	CdSe 在 TiO ₂ 纳米管内沉积改性	(050)
3.3	实验结果与分析	(051)
3.3.1	CdS 在 TiO ₂ 纳米管内沉积改性	(051)
3.3.1.1	浸渍时间对 CdS 形貌的影响	(051)
3.3.1.2	先期导入离子浓度对 CdS 形貌的影响	(052)
3.3.1.3	离子导入顺序对 CdS 形貌的影响	(054)
3.3.1.4	洗涤对 CdS 形貌的影响	(056)
3.3.1.5	CdS 形貌对改性纳米阵列的光学性能的影响 ...	(056)
3.3.1.6	CdS 形貌对改性纳米阵列的光电性能的影响 ...	(060)

3.3.2	CdSe 在 TiO_2 纳米管内沉积改性及其性能	(064)
3.3.2.1	Se^{2-} 溶液中浸渍时间对 CdSe 形貌的影响	(064)
3.3.2.2	CdSe 改性纳米管阵列的光学性能	(066)
3.3.2.3	CdSe 改性纳米阵列的光电性能	(069)
3.4	本章小结	(073)
第 4 章	CdS—CdSe 在 TiO_2 纳米管内可控共沉积及物性	(074)
4.1	引言	(074)
4.2	CdSe/CdS/ TiO_2 纳米复合功能材料的构筑	(077)
4.2.1	合成工艺	(077)
4.2.2	参数控制	(077)
4.3	材料表征与性能检测	(078)
4.3.1	改性材料微结构	(078)
4.3.2	改性材料的光学性能	(078)
4.3.3	改性材料的光电性能	(079)
4.4	实验结果与讨论	(079)
4.4.1	改性材料微结构	(079)
4.4.1.1	CdS 改性前后纳米管阵列的微观结构	(079)
4.4.1.2	CdSe 改性后的 CdS/ TiO_2 纳米管微观结构	(080)
4.4.2	改性材料的光学性能	(084)
4.4.2.1	改性材料的 UV-vis 光谱分析	(084)
4.4.2.2	改性材料的光学能带隙	(087)
4.4.3	改性材料的光电性能	(088)
4.4.3.1	改性材料的 $I-V$ 曲线	(088)
4.4.3.2	改性材料的最大光电流与沉积层厚度的关系	(089)
4.4.3.3	改性材料的最大光电流与改性材料内径的关系	(091)
4.5	本章小结	(092)
第 5 章	Pt 在 CdSe/CdS/ TiO_2 复合材料上的沉积及物性	(094)
5.1	引言	(094)
5.2	Pt 改性复合材料制备工艺	(095)
5.2.1	实验原料	(095)
5.2.2	Pt— TiO_2 复合材料中 Pt 含量的设计	(096)

5.2.2.1	沉积电压、时间对沉积过程的影响	(096)
5.2.2.2	Pt - TiO ₂ 体系中 Pt 含量的控制	(097)
5.2.2.3	材料结构表征与性能测试	(097)
5.2.3	Pt - CdSe/CdS/TiO ₂ 复合材料的制备	(098)
5.2.3.1	参数控制	(098)
5.2.3.2	材料结构表征与性能测试	(098)
5.3	实验结果与讨论	(098)
5.3.1	沉积电压、时间对 Pt - TiO ₂ 纳米管阵列性能的影响	(098)
5.3.1.1	Pt - TiO ₂ 纳米管阵列的微观结构	(098)
5.3.1.2	Pt - TiO ₂ 纳米管阵列的光学性能	(101)
5.3.1.3	Pt - TiO ₂ 纳米管阵列的光电性能	(103)
5.3.1.4	不同负载方式对 Pt - TiO ₂ 纳米阵列性能的影响	(105)
5.3.2	Pt - CdSe/CdS/TiO ₂ 纳米管阵列的表征	(106)
5.3.2.1	Pt - CdSe/CdS/TiO ₂ 材料的微观结构	(106)
5.3.2.2	Pt - CdSe/CdS/TiO ₂ 材料的光学性能	(107)
5.4	本章小结	(109)
第 6 章 总结与展望		(110)
6.1	总结	(110)
6.2	创新之处	(111)
6.3	工作展望	(112)
参考文献		(113)

第1章 绪论

本章通过综合大量文献,介绍了 TiO_2 纳米管阵列的特殊性能、应用、制备方法以及各种方法的特点,并基于 TiO_2 纳米管阵列性能的不足导出对其改性的必要性。通过综述当前 TiO_2 纳米管阵列改性的进展,分析了各种改性方法的特点,着重阐述了 CdX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 改性 TiO_2 纳米管阵列的优越性、当前 CdX/TiO_2 纳米管改性阵列的改性方法的不足以及由此导致的改性阵列微观结构缺陷与性能缺陷。在此基础上,提出了本论文的研究内容和选题意义。

1.1 引言

能源和环境是人类赖以生存的两大要素。能源是人类活动的物质基础,从某种意义上说,人类社会的发展离不开优质能源的出现和先进能源技术的使用。当前,利用太阳光能获得电能的光电转换技术及获得氢能的水光解制氢技术等已成为能源领域中极具发展前景的技术。环境是人类生存的载体,人类的发展也是基于环境的发展而实现的,一旦环境恶化,将导致难以估量的灾难。自 20 世纪以来,利用太阳辐射来治理环境污染的光催化技术也成了环境污染控制中备受推崇的技术^[1~2]。而具有优异性能的半导体材料是以太阳光能获得先进能源和实现环境污染控制的核心所在。因此,寻求具有预期性能的半导体材料就显得尤为重要。

国内外就半导体光电转换和光催化降解污染物等问题进行了广泛的研究,包括:半导体材料的筛选、设计、制备及性能优化,半导体光电转换效率的提高,先进半导体材料的应用等。就半导体材料而言, TiO_2 具有化学性质

稳定、电子接受及传导性能好、适用范围广、高效、无毒、生物相容性好等其他半导体材料所不具备的优点；同时，研究表明，TiO₂微纳化后具有更大表面积、更高的量子产率。因此，微纳化的 TiO₂ 材料成了国内外研究的热点。由于 TiO₂ 材料通常都是以薄膜的形式使用的，并且 TiO₂ 薄膜比 TiO₂ 粉体材料具有更好的亲水性——尽管也有研究将 TiO₂ 纳米粉体直接应用光催化，但这也将极大地增加光催化降解的成本并导致二次污染。因此，研究 TiO₂ 纳米薄膜材料的制备、改性及应用便成了一个世界性的课题，当前有关 TiO₂ 纳米薄膜材料的制备、改性及应用等方面的研究文献每年都以成千上万份(篇)递增。

就 TiO₂ 纳米薄膜材料而言，有高度有序的纳米管阵列薄膜和经液相沉积、溶胶-凝胶、化学气相沉积及磁控溅射等各种方法制备的 TiO₂ 纳米薄膜。这两种 TiO₂ 纳米薄膜都具有很高的体积百分数的比表面、低的光生载流子复合率；同时，在应用过程中它们都是以纳米尺度与介质亲密接触，从而更能发挥纳米材料的性能^[3~9]。对于经液相沉积、溶胶-凝胶、化学气相沉积及磁控溅射等各种方法制备的 TiO₂ 纳米薄膜来说，膜层是由许多 10nm~30nm 的 TiO₂ 纳米颗粒构成的，膜层的厚度可以通过制备工艺来控制，而且由纳米颗粒制备的薄膜易于实现离子掺杂。然而，由于纳米颗粒之间不是有序结构而是杂乱分布的，并且在将 TiO₂ 纳米颗粒转化为薄膜时，将不可避免地导致 TiO₂ 纳米材料的表面积和活性中心下降。因此，在光生电子-空穴对的传递过程中，这样的结构无序性将导致更强的电子散射行为发生，从而降低了电子的迁移速率^[3~4]（如图 1-1）；其表面积及活性位的下降也将致使 TiO₂ 纳米材料与介质的接触面积和催化性能下降，因而限制其性能的发挥。而高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜由于它独特的结构——高度有序、机械强度好、与介质接触紧密、具有巨大的与介质接触面积等特点，很好地弥补了上述 TiO₂ 纳米薄膜材料的不足，不仅可以提高光能俘获效率，而且可以有效地促进光生电子-空穴对的产生、分离和传递^[3~8]。研究证明，在以高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜为电极的太阳能电池系统中，其光电转换效率可达 6%，光生载流子的复合率极低^[10~12]。

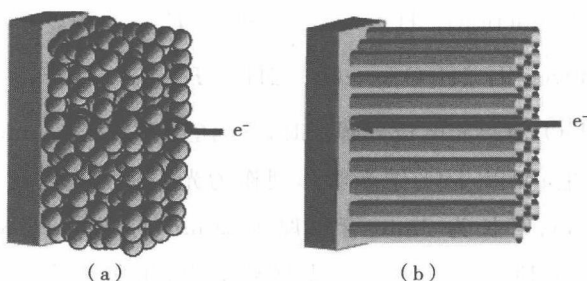


图 1-1 载流子在不同结构 TiO_2 纳米薄膜材料中的迁移示意图^[3~4]

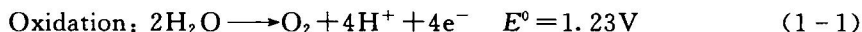
(a) 由 TiO_2 颗粒制备得到的薄膜; (b) 高度有序的薄膜

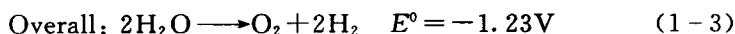
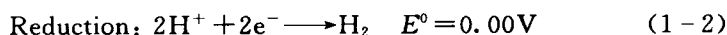
1.2 高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜的应用

TiO_2 纳米管阵列薄膜具有巨大的表面积和高度有序的结构, 这一独特的结构特点使得它具有优异的光能俘获特性、优异的电荷分离和传递特性以及与介质接触亲密的特性。因此, 它在半导体光电解水制氢、传感器、染料敏化电池、光催化还原 CO_2 制碳氢燃料、光催化降解有机污染物、超级电容器及储氢等领域具有极大的潜在用途。此外, 由于其生物相容性好等特点, 也被应用于生物传感器、分子过滤、药物输送以及生物组织工程等方面。

1.2.1 光电解水制氢

氢能是一种可再生清洁能源, 获得并使用氢能长期以来都是人类不懈的追求。制约氢能大规模使用的瓶颈是产氢的效率及成本, 而在所有制氢的方法中, 利用 TiO_2 光电解水制氢是一种极具潜力的方法。自从 Fujishima 和 Honda^[13~15] 发现将 TiO_2 作阴极、钌作阳极放在水中在光照的情况下能够产氢以来, 利用太阳能光解水制氢气与氧气的人工光合作用已经成为人类追逐新能源的探索。当 TiO_2 吸收能量大于其能带宽度的光子时, 光生电子和空穴将分别在导带和价带上产生, 而所产生的电子-空穴对将促使水发生氧化-还原反应^[16~18]:



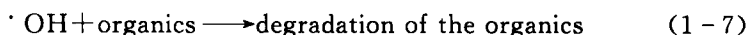
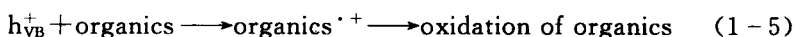
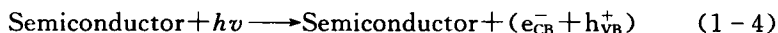


利用传统 TiO₂ 薄膜光电极分解水时,其出氢量约为 390 μmol/hW,光量子效率在 1% 左右;而以 TiO₂ 纳米管阵列作为光阳极光电催化分解水制氢时,管径为 110nm、管长为 6nm、管壁厚为 20nm 的 TiO₂ 纳米管阵列,在 320nm~400nm 波段及 98mW/cm² 光强照射下,出氢量为 3392 μmol/hW (80ml/hW)、光电转化效率提高到 12.25%,明显高于 TiO₂ 薄膜光电极^[19,20],并且其性能稳定。TiO₂ 纳米管阵列具有高效光电催化降解水特性是由于较长的纳米管阵列为光电化学反应提供了巨大的表面积,并且钛基上 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的光生电子能更快地进入钛基体,从而有效地减少光生电子与空穴的复合,提高了光电效率。

TiO₂ 等化学性质稳定的金属氧化物半导体的价带上部能级主要由 O_{2p} 轨道构成,而导带下部则主要由过渡金属的 d 轨道构成。因此,其禁带的电势(~3.0eV)通常都是远高于 H₂O 的氧化电势。因此,对 TiO₂ 实施能带工程以降低其带宽就显得尤为重要。

1.2.2 光催化

随着社会经济的发展,人类日益清楚环境对人类的重要性。因此,处理环境污染也成了各国的战略决策之一。相对于传统的污染治理方式如吸附、电化学氧化、H₂O₂-KMnO₄ 氧化、离子交换、臭氧处理及氯气处理等方法而言,半导体光催化降解具有成本低、应用范围广、降解彻底且产物环境友好等独特优势。半导体材料在一定能量的光照射下,将产生光致激发,随后产生电子-空穴对(见式(1-4))。由于具有高的氧化电势的空穴的存在,使得有机物直接氧化矿化(见式(1-5))或者与介质作用(见式(1-6))形成反应活性中间体,然后进一步反应而实现有机物的矿化(见式(1-7)):



在半导体光催化材料中, TiO_2 由于电子接受及传导性能好而被视为最有效的环境友好光催化剂^[21~31], 而 TiO_2 纳米管阵列较其他 TiO_2 纳米薄膜表现出更强的吸附性能、更高效的载流子分离能力和光催化活性。因此, 目前国内外关于 TiO_2 薄膜光催化降解研究已经转移到 TiO_2 纳米管阵列薄膜上^[15,21,28,30,33,34,40]。对五氯苯酚水溶液的光电催化结果表明, 在相同条件下 TiO_2 纳米管阵列膜对五氯苯酚降解动力学常数比传统 TiO_2 薄膜高出 86.5%, TOC 去除率则高出 20%^[32]; 而以高度有序的 TiO_2 纳米管阵列降解甲基橙时, 纳米管阵列膜比由溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜具有更强的光电流, 且纳米管阵列的结构对其光催化性能影响显著: 纳米管阵列厚度越大, 其光催化性能越好; 当管长一致时, 管阵列结构越规则, 其催化性能越好^[33~34,38,39,40]。此外, 其光催化性能也受材料的表面积、表面活性中心的影响。当用三维 TiO_2 纳米管阵列膜光催化降解甲基蓝时, 其一级反应速率常数为 0.042min^{-1} , 远高于市售催化剂 P25 (0.025min^{-1})^[35]。用 TiO_2 纳米管阵列降解亚甲基蓝的结果表明, 较大孔径的纳米管阵列对亚甲基蓝的光催化脱色率都在 90% 以上。

此外, 研究表明, TiO_2 纳米管阵列的吸收带比 TiO_2 膜有明显蓝移^[31,33,34], 说明 TiO_2 纳米管阵列禁带更宽、电子-空穴对具有更强的氧化-还原能力——这可能是其具有更高的光催化活性的重要原因。

1.2.3 太阳能电池

能源是人类活动的基础, 能源安全是国家的重大战略之一。随着传统能源的过度使用, 能源储量已难以支撑人类的需求; 同时由于过度使用传统能源, 环境问题也日益凸显。相对于传统能源而言, 太阳能是一种资源丰富、无需运输的可再生清洁能源。利用太阳能的方式主要有光热转换和光电转换两种, 其中太阳能光伏发电技术已成为自 20 世纪中期以来人们利用太阳能的发展趋势。2006 年全球太阳能电池安装规模已达到 1744MW, 整个市场产值突破 100 亿美元, 较 2005 年增长 19%; 2007 年则达到 3436MW, 较 2006 年增长了 56%。在不远的将来, 太阳能光伏发电将占据世界能源的重要席位, 并逐步成为世界能源的主体^[41]。

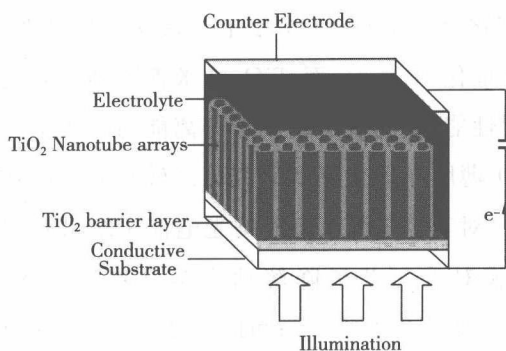


图 1-2 TiO₂ 纳米管阵列太阳能电池结构示意图^[46]

制约太阳能电池的因素主要有成本和效率两方面。纳晶 TiO₂ 为光阳极的太阳能电池系统是新近发展起来的,它具有价廉(成本仅为硅太阳能电池的 1/10~1/5)、制作工艺简单和性能稳定(光电转换效率稳定在 10% 以上,寿命可达 20 年以上)等特点^[41~44]。其缺点是无序性结构和颗粒边界巨大——结构无序性将导致光生载流子在传输过程中强的散射和复合的发生,而巨大的颗粒边界将起到复合中心的作用,导致更高的电子-空穴复合^[7]。TiO₂ 纳米管阵列具有能够与电解质有效接触的巨大表面积、高的载流子分离和传输性能、低的载流子复合率及高的光俘获能力等特点,很好地弥补了纳晶 TiO₂ 作光电极的缺点,因此探索 TiO₂ 纳米管阵列为光阳极的染料敏化太阳能电池的研究方兴未艾^[3~5,7,10~12,18,45~50]。Grimes 等组装的直射式 TiO₂ 纳米管阵列太阳能电池,在 AM(air mass)1.5 时,开路电压为 0.84V,短路电流 J_{sc} 达 10.3mA/cm²,光电转换效率为 4.7%;背光式电池开路电压为 0.82V, J_{sc} 为 10.6mA/cm²,光电转换效率为 4.4%。两种组装类型电池的相关参数都明显高于纳晶太阳能电池^[46]。

1.2.4 传感器

传感器是人类器官的延伸,没有众多优良的传感器,现代化生产也就失去了基础。随着新技术革命的到来,世界开始进入信息化时代,准确、可靠信息的获取是自动检测和自动控制的首要环节,而传感器是获取信息的主要途径。传感器是基于材料的某种特性实现的,因此具有特定功能的材料的获得是传感器的核心所在。

对于气体传感器而言,气体与所使用材料的相互作用是最基本的表面现象。因此,能够提供巨大敏感表面的纳米多孔结构就很好地迎合了气体传感器所需的这一特点^[51~53]。由于 TiO_2 纳米管阵列具有高度有序性及巨大的表面积,在光照下价带中的电子被激发并传递到 TiO_2 的表面。当系统中有氧气存在时,氧分子将俘获光生电子并以 O_2^- 的形式存在,因而 TiO_2 纳米管阵列对氧具有非凡的吸附性能^[30],并且,由于氧的吸附, TiO_2 纳米管阵列的电阻变大^[54,55],因而可用于氧气检测^[53]。若吸附了氧的纳米管阵列暴露在氢气中时,氢气能够与氧作用而去除吸附的氧,因而吸附前后 TiO_2 纳米管阵列的电阻呈指数级变化^[56~58]且反应快速(反应时间小于 0.1 s)。当系统中仅有氢气时, TiO_2 纳米管阵列将直接对氢气进行化学吸附从而导致其电阻显著降低。有研究认为, TiO_2 纳米管阵列的氢敏特性是由于管壁上纳米尺度的表面缺陷提供了高活性的表面态^[46]。因此,纳米管的孔径及管壁对其灵敏度影响很大:孔径越小,灵敏度越高;管壁越薄,灵敏度越高^[46,56~59]。 TiO_2 纳米管阵列氢气传感器还具有自洁净功能:当用紫外线照射被污染的传感器时,它的氢敏特性可以完全恢复^[60]。

此外, TiO_2 纳米管阵列还可以用于 CO 、甲醇、乙醇^[61~64]及湿度^[65]等的检测。

1.2.5 储氢

氢能是一种清洁无污染、燃烧发热值仅次于核燃料的二次能源(参见图 1-3)。随着传统能源危机的日益凸显,氢能有望取代传统能源。至今,对氢能的利用已经有长足的进步:自从 1965 年美国开始研制液氢发动机以来,氢能已经被应用于航空航天、汽车、电池等相关领域,氢能的利用已经占全球能源利用的 2.3%。在实际应用中,氢的存储与运输以及氢的获得等因素制约着氢能的发展。就氢的储存而言,目前分别有金属氢化物储氢、液化储氢、吸附储氢和压缩储氢四种方式。但金属化合物储氢和吸附储氢充放气速度慢、储氢容量小,液化储氢则需要一套庞大的冷却系统和极佳的绝热材料,压缩储氢对器具要求高、储量小。因此,开发能够克服上述缺点的储氢方法及材料就显得尤为重要。

研究发现, TiO₂ 吸氢过程是可逆的, 并且 TiO₂ 纳米管阵列比大块的 TiO₂ 具有更好的储氢性能^[66,67]。在室温、气压为 6MPa 的情况下就可以以吸附的形式储存质量分数为 2% 的氢气, 其中物理吸附约占 75%, 弱的化学吸附占 13%、12% 与 O₂⁻ 键和。当气压下降至常压时, 体系将发生物理解吸作用, 因物理吸附而储存的氢气便可以释放出来; 当温度上升到 70℃ 时, 发生弱的化学吸附所占的 13% 的氢气将以氢气的形式脱附出来。对于多层的 TiO₂ 纳米管阵列膜, 氢气可以进入各层间的管壁上形成 TiO₂ · xH₂O (x ≤ 1.5 并随温度的升高而下降)。

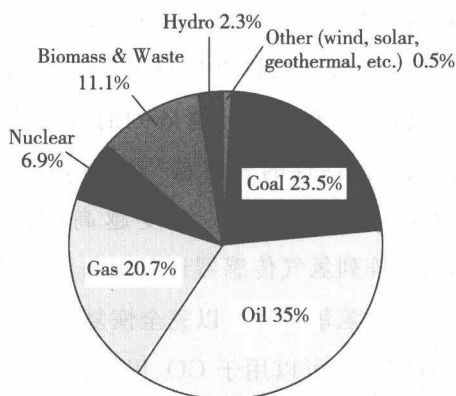


图 1-3 当前全球能源利用情况

1.2.6 生物医学

生物医学是综合工程学、医学和生命科学发展起来的交叉学科, 是关系人类自身健康的重要工程领域。生物医学是生命科学的研究前沿, 在一定程度上代表着生命科学发展的方向和主流, 起着带动性和革命性的重大作用, 并对人类社会发展和科学本身产生革命性影响。新材料、纳米技术等都将对生物医学的发展提供广泛的支持。

由于 TiO₂ 纳米管阵列具有生物相容性, 它被应用于生物传感器^[68,69]、提高成骨功能^[70]、移植^[71,72]、药物输送^[73] 等方面。并且, 由于细胞对 TiO₂ 纳米管阵列的响应^[76], 还可以用于细胞分析^[74]。在使用过程中, 由于 TiO₂ 纳米管阵列的多孔性结构, 可以很好地实现表面功能化, 从而达到更好的生

物相容性^[75~80]。其功能化的效果与纳米管的形貌相关。

1.2.7 其他

在外加电场的作用下,一些材料将发生电化学氧化-还原反应,从而使材料本身的颜色、透明度等参数发生可逆的变化——这就是电致变色。目前,电致变色材料已经被运用在建筑、显示器、汽车等领域。电致变色机理依赖于离子扩散路程和方式。由于 TiO_2 纳米管阵列的特殊结构,其电致变色性能非常出色^[81]。此外,还可以用作模板来制备功能材料,所合成的磁性材料具有良好的磁学性能^[82];也可用于将 CO_2 转化为燃料的催化过程^[83]。

1.3 高度有序的 TiO_2 纳米管阵列薄膜的制备

鉴于以上分析可见,由于 TiO_2 纳米管阵列的独特结构及性能,它具有广泛的潜在应用。因此,近年来,人们对高度有序的 TiO_2 纳米管阵列的制备进行了较深入的研究,制备技术日趋成熟。目前,能够制备 TiO_2 纳米管阵列膜的方法很多,但是能够制备高度有序的 TiO_2 纳米管阵列膜的方法主要有模板法和阳极氧化法。

1.3.1 模板法

随着现代科学技术的发展,人们对具有特定形状材料的制备与研究日益关注。用于制备具有特定形状材料的基质——即模板,通常其本身就具有了制备某一形状功能材料的特性,在合成材料的过程中,模板具有导向性作用,因而可以实现对预期材料的剪裁。因此,近来用有机或者无机模板合成功能性材料也就成为了人们探索的一个方面。就 TiO_2 纳米管阵列而言,模板法具有结构可控、易于掺杂等优点。

1.3.1.1 以氧化铝为模板

氧化铝模板具有相对有序的大面积纳米级孔洞,且孔径、孔长可控,成本低等特点,因此可以用它来实现高度有序的 TiO_2 纳米管阵列膜的制备。

用氧化铝模板合成 TiO₂ 纳米管阵列通常都是由两步组成的。首先,构筑具有预期孔洞的氧化铝模板;然后在此基础上,采用物理或者化学的方法实现 TiO₂ 在模板孔洞中的沉积而获得 TiO₂ 纳米管阵列膜。氧化铝模板是整个制备过程的先决条件,模板的纳米结构直接决定着后续组装体系的结构和性能。因此,构筑具有预期孔洞结构的纳米模板是模板合成法制备先进材料的焦点。在多孔氧化铝模板制备过程中,为了获得孔洞结构更好的模板,通常通过控制阳极氧化条件并采用二次(及以上)阳极氧化来制备模板。

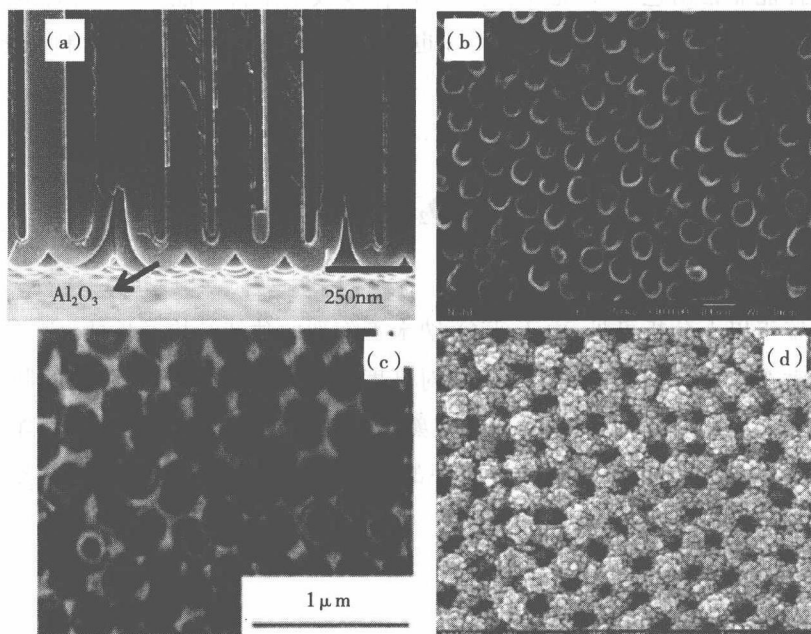


图 1-4 以氧化铝为模板、不同沉积方法制备的 TiO₂ 纳米管阵列膜

(a)原子层沉积^[84]; (b)射频磁控溅射^[85]; (c)原位沉积^[86,87]; (d)水热沉积^[88]

TiO₂ 纳米管阵列的获得可以通过不同的方式在阳极氧化铝模板孔洞中的沉积而实现。若以原子层沉积的方式将 TiO₂ 沉积在模板孔洞内时,由于原子层沉积的自限制特性,通过多次沉积就可以获得厚度可控、均匀一致的 TiO₂ 纳米管阵列膜^[84]。当以射频磁控溅射的方式将 TiO₂ 沉积在模板孔洞中时,虽然成膜速率高、膜的粘附性好且可实现大面积镀膜,但是由于沉积过程中沉积材料的无取向性,TiO₂ 纳米材料的沉积量将随着溅射源的距离

而减少,从而导致溅射源附近处沉积多而远离溅射源时则沉积少——形成了一种不均匀的纳米管阵列膜结构^[85]。如果以含氟的液态钛前驱体进行原位沉积或者水热沉积时,由于氟离子与模板的反应,使得含氟的钛前驱体失去氟而缓慢水解生成所希望的氧化物过饱和溶液,进而氧化物在氧化铝模板上沉积^[86,87,88]。利用氧化铝模板进行合成时,它具有模板孔径、管长可控的优点,但是这样制备的 TiO_2 纳米管阵列有序度不是非常高,并且当去除模板后就没有支撑,相应地,其有序性自然降低。因此,这样的缺点使得其性能得不到很好的发挥。

1.3.1.2 以纳米线为模板

纳米线是当前人们研究较多的一个领域,通常通过气-液-固(VLS)、金属醇盐化学气相沉积(CVD)、激光脉冲沉积、外延电沉积及模板法等方法获得。由于后续的 TiO_2 沉积效果受模板的影响非常大,因此纳米线模板的形貌的调控将决定 TiO_2 纳米管阵列的形貌和相关性能。

以纳米线为模板合成 TiO_2 纳米管阵列时,通常都是采用可以去除的材料作模板,如氧化锌等。其制备过程大致如图 1-5 所示:首先,以电化学沉积、模板法等方法,使有序纳米线模板在基底上形成;然后,以溶胶-凝胶^[89~92]、液相沉积^[93,94]等方式,使 TiO_2 沉积在纳米线上。在沉积过程中,可以通过控制沉积时间实现 TiO_2 膜厚度的调控,从而调控其性能。

然而,由本方法制备的 TiO_2 纳米阵列膜通常都需要去除模板然后才加以利用。模板去除后, TiO_2 纳米管便失去了支撑,这样的阵列极易坍塌,即使经过改进,其有序性仍然很差^[92]。

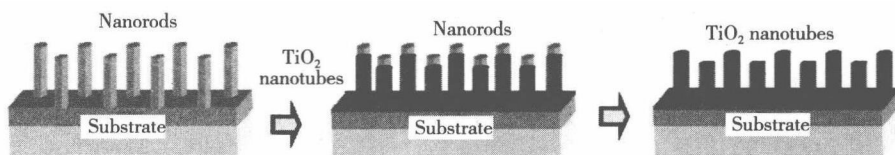


图 1-5 以纳米线为模板合成 TiO_2 纳米管阵列示意图^[92]

1.3.2 阳极氧化法

鉴于以上分析,模板法虽然能够得到 TiO_2 纳米管阵列膜且便于成分掺