

AAO 模板对液相沉积 TiO_2 纳米阵列结构的影响

崔云涛 王金淑* 李洪义 王珍珍

(北京工业大学材料科学与工程学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要: 采用液相沉积法(LPD), 在不同的阳极氧化铝(AAO)模板上原位合成高度有序的 TiO_2 纳米阵列。实验结果表明, 经过 400 °C 热处理后, 制备出的薄膜是锐钛矿相的 TiO_2 纳米阵列, 草酸 AAO 模板中 Al_2O_3 的体积分数大于 0.71, 薄膜由 TiO_2 纳米棒组成, 外径约为 100 nm 左右; 而磷酸 AAO 模板中 Al_2O_3 的体积分数小于 0.71, 液相沉积后获得 TiO_2 纳米管, 管外径达 200 nm 左右, 内径约为 100 nm 左右。

关键词: AAO 模板; 液相沉积; TiO_2 ; 纳米阵列

中图分类号: O614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1274-05

Effects of AAO Template on the Surface Microstructure of TiO_2 Nanoarray Films Fabricated by Liquid Phase Deposition

CUI Yun-Tao WANG Jin-Shu* LI Hong-Yi WANG Zhen-Zhen

(Key Laboratory of New Functional Materials, College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: In this study, based on different anodized aluminium(AAO) templates obtained, the high ordered aligned titania nanoarray thin films have been fabricated via liquid phase deposition(LPD) method. The results show that the crystal structure of the titanium oxide nanoarray thus obtained was anatase after heat-treating at 400 °C for 4 h. The volume fraction of Al_2O_3 on the template prepared in oxalic acid template more than 0.71, the ordered aligned titania nanorods are synthesized, characterized with the outer diameter of 100 nm. The volume fraction of Al_2O_3 on the template prepared in phosphoric acid template less than 0.71, the ordered aligned titania nanotubes are synthesized, characterized with the outer diameter of 200 nm and the inner diameter of 100 nm.

Key words: AAO template; liquid phase deposition; TiO_2 nanotubes; nanoarray

1972 年 Fujishima 和 Honda 在 Nature 杂志上发表的关于 TiO_2 电极上分解水的文章^[1], 被看作是多相光催化新时代开始的标志, 由此吸引了来自环境、能源、材料、化学、物理等方面的科研工作者涉足这个领域^[2,3]。

在众多半导体光催化材料中, TiO_2 以其无毒、稳定性好、催化活性高、氧化能力强、易得等特点而被

大家广泛关注, 成为了最为理想的光催化材料之一。众所周知, 纳米管的结构与其性能密切相关, 因此如何获得比表面积大、管径均匀及连续性较好的 TiO_2 一维纳米结构成为当今研究的热点。 TiO_2 纳米管的制备得到了广泛的关注, 目前一维 TiO_2 纳米管的制备方法主要有模板法^[4]、阳极氧化法^[5]和水热法^[6]。

1994 年 Martin 首先提出了在纳米孔洞阵列模

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-04-10。

教育部新世纪优秀人才支持计划; 北京市教育委员会科技发展计划(KM200610005010); 北京工业大学青年教师基金(97009011200702); 北京工业大学博士启动基金(52009011200702); 北京新世纪百千万人才工程资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn; 会员登记号: E321110009M。

第一作者: 崔云涛, 男, 25 岁, 博士研究生; 研究方向: 光催化材料。

板内合成材料的“模板合成”概念^[7-9]。由于阳极氧化铝(AAO)模板具有均匀分布的垂直于表面且相互平行的纳米孔,且其孔径、孔间距、膜厚可以通过电化学手段加以控制等优点^[10,11],在纳米材料的合成中得到了广泛的应用。从金属、半导体、导电高分子到其他材料组成的纳米管和纳米线^[12-14],几乎都可以用氧化铝模板来制备。Shinsuke^[15,16]等以 AAO 模板为前驱物,采用液相沉积法在模板上原位制备了 TiO_2 纳米管阵列薄膜。

纳米管的形貌与其性能密切相关,因此如何获得大比表面积、管径均匀及连续性较好的 TiO_2 一维纳米结构成为当今研究的热点。本文在不同的 AAO 模板上制备出不同形貌的 TiO_2 纳米阵列,提出了 AAO 模板液相沉积 TiO_2 纳米管生长模型。并首次研究了模板中 Al_2O_3 体积分数对 TiO_2 纳米阵列表面形貌的影响,以期对 TiO_2 的形貌控制奠定基础。

1 实验方法

1.1 AAO 模板的制备

将尺寸为 10 mm×10 mm 高纯铝片(99.999%),按照在去离子水-丙酮-乙醇-去离子水的次序逐次清洗,以去掉表面油渍和表面氧化物,将经过表面处理过的铝片在真空中 500 ℃下退火 4 h 以消除晶界,去除内应力,使晶粒长大。经过表面处理和退火处理的铝片分别在草酸、磷酸中进行阳极氧化,实验条件见表 1。为了获得光洁平整的表面及高度有序的 AAO 薄膜,本试验采用二次阳极氧化法。即一次阳极氧化结束后,将其在浓度为 1.8% H_2CrO_4 :6% H_3PO_4 =1:1、温度为 60 ℃的混和溶液中浸泡 6 h,以脱除表面氧化膜。然后进行二次阳极氧化,氧化条件与第一次氧化相同。制备完毕的 AAO 模板在 30 ℃、浓度 0.5%的磷酸溶液中扩孔 30 min。

表 1 两种不同 AAO 模板的工艺参数

Table 1 Processing parameters of two different AAO templates

No.	Electrolyte solution	Concentration / (mol·L ⁻¹)	Applied voltage / V	Time / h
a	Phosphoric acid	0.5	50	4
b	Oxalic acid	1.0	100	4

1.2 TiO_2 纳米阵列薄膜的制备

将制备好的 AAO 模板浸渍在 1 L 浓度为 0.1 mol·L⁻¹(NH_4)₂TiF₆ 溶液中,在 40 ℃下恒温沉积,沉积时间分别 5 min 和 10 min。溶液随着孔道进入

模板中, TiO_2 纳米阵列在 AAO 模板孔道中原位生长。将沉积了 TiO_2 的阳极氧化铝(AAO)模板置于空气中干燥 30 min 后,在 400 ℃下热处理 4 h。

采用场发射扫描电子显微镜(日立 S-4800)进行微观形貌观察,X 射线衍射仪(岛津 7000)和 XPS (PHI)对薄膜的物相和化学组成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 化学元素与物相分析

为了确定薄膜的物质组成,对薄膜做 XPS 分析,分析结果如图 1 所示。从 XPS 测试结果可以看出在 558.5 eV 和 564.2 eV 处出现了 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}2p_{1/2}$,在 532 eV 处出现了 $\text{O}1s$,与 TiO_2 的中 Ti、O 的峰位相符,由此可知薄膜中有 TiO_2 生成。在 XPS 图中还存在峰位为 399 eV 的 $\text{N}1s$ 和 584.9 eV 的 $\text{F}1s$ 的峰,这是由于薄膜是在(NH_4)₂TiF₆ 中溶液中制备的, N、F 两种元素吸附在薄膜表面造成的。

将薄膜进行热处理,图 2 为热处理后样品的 XRD 图。从谱线中可以看出薄膜中有锐钛矿相出

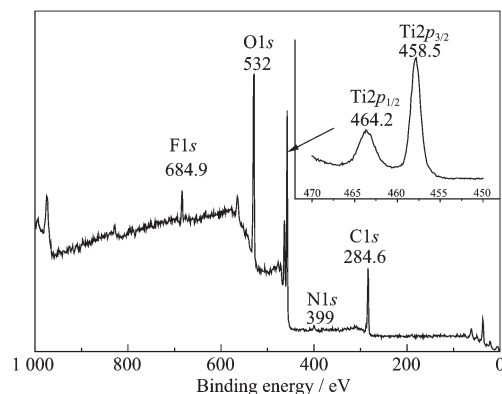


图 1 TiO_2 薄膜的光电子能谱图

Fig.1 XPS patterns of TiO_2 films

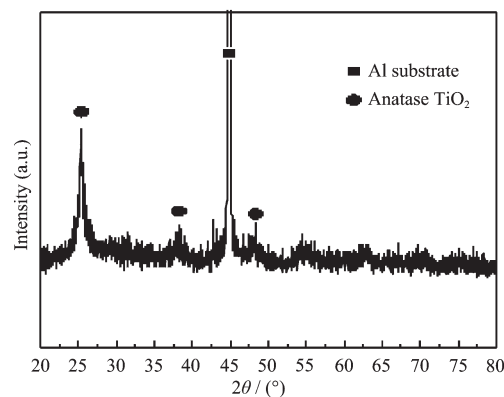


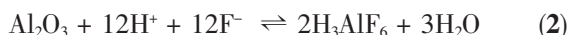
图 2 TiO_2 薄膜的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of TiO_2 films

现, 由于 TiO_2 纳米阵列结构包含在无定型的 AAO 模板中, 且含量很少, 因此除主峰(101)外, 其余的衍射峰并不明显。

2.2 TiO_2 纳米阵列的生长原理

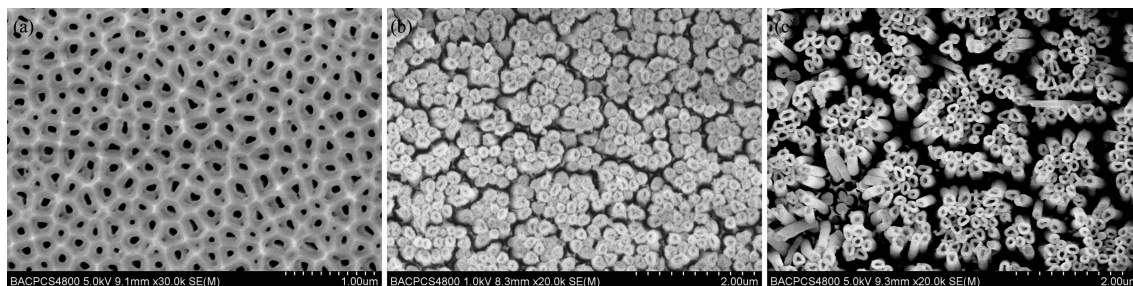
参考文献中的平衡反应^[15,17-19], 本论文提出了如下的反应方程式:



由式(2)可知, AAO 模板中的 Al_2O_3 为氟离子捕获剂, 消耗了非配位的 F^- , 同时还消耗溶液中的 H^+ 并生成了 H_2O , 推动(1)式向右进行。由于 Al_2O_3 反应后生成了水溶性的 H_3AlF_6 , 另外实验是在 40°C 、搅拌和超声波的状态下进行, 溶液中离子的扩散速度快, 所以 Al_2O_3 不断以 H_3AlF_6 的形式消耗、迁移。由于水溶液中物质迁移的平均自由程很短, 析出稳定

的配合物在 AAO 模板上原位沉积下来^[9]。薄膜经过热处理, $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 脱水后形成 TiO_2 纳米阵列薄膜。图 3a 为磷酸电解液中制备的 AAO 模板, 由图 3b 和 3c 所示的液相沉积 5 min 和 10 min 后的薄膜形貌图可以看出, 随着反应的进行, 模板 Al_2O_3 不断被消耗, 逐渐形成排列有序的 TiO_2 纳米阵列薄膜。

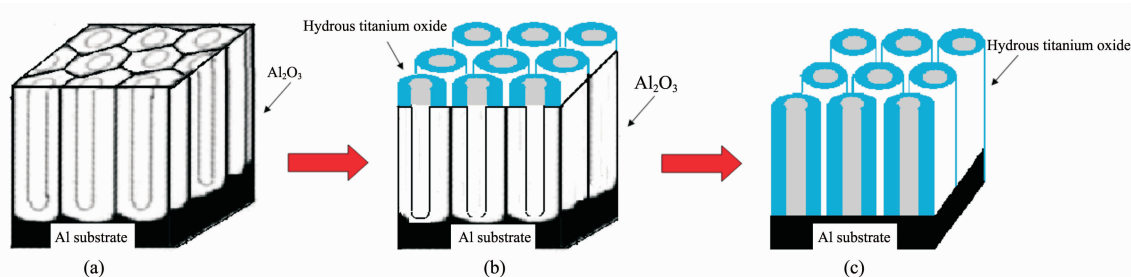
图 4 为模板法液相沉积制备 TiO_2 纳米管阵列薄膜的反应进程模型。当铝基 AAO 模板(图 4a)浸入到 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 溶液中时, $[\text{TiF}_6]^{2-}$ 的水解反应(1)和驱动反应(2)首先在表面发生, 配合物 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ 在 AAO 模板上原位沉积下来的同时, AAO 模板不断地被消耗(图 4b)。随着时间的延长, 反应由表面延伸到薄膜内部(图 4c), 形成配合物 $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$, 样品经过脱水后, 最终形成 TiO_2 纳米管。



(a) AAO template; (b) surface morphology prepared for 5 min; (c) surface morphology prepared for 10 min

图 3 不同沉积时间下得 TiO_2 纳米管阵列表面形貌

Fig.3 FE-SEM of titanium oxide nanotubes array films prepared for different time



(a) before deposition; (b) during deposition; (c) after deposition

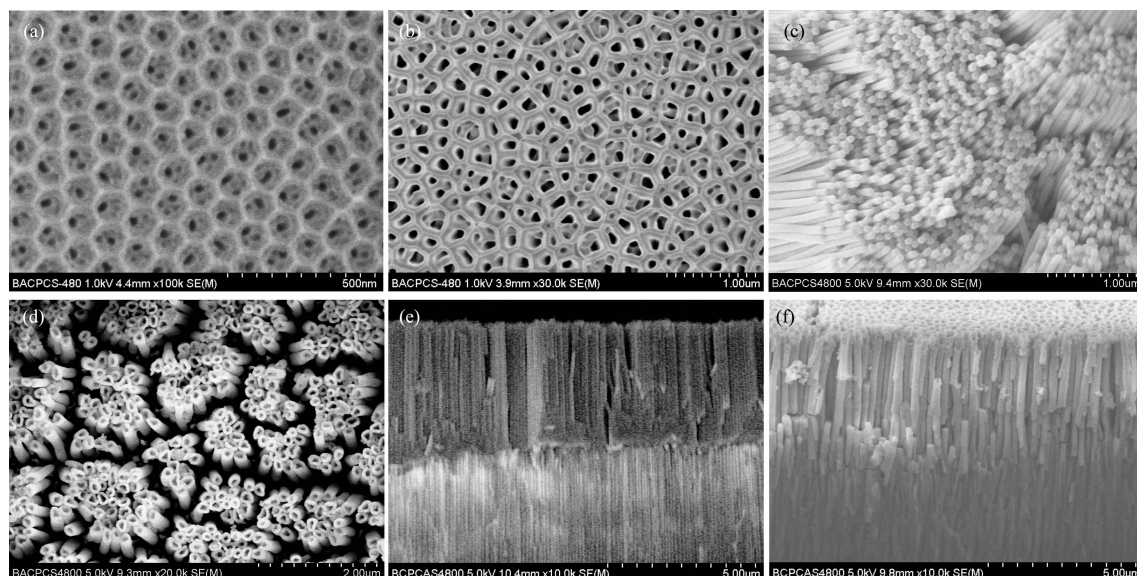
图 4 TiO_2 纳米管阵列薄膜生长模型

Fig.4 Model of the formation of titanium oxide nanotubes array films

2.3 模板对 TiO_2 纳米管表面形貌的影响

图 5a 和 5b 是分别在草酸和磷酸电解液中制备、再经过磷酸扩孔后的 AAO 模板形貌图。从图中可以看出, 草酸中制备的模板的孔径较小, 外径约 100 nm, 内径约 25 nm; 而在磷酸中制备的模板孔径较大, 模板外径及内径分别达 250 nm 及 150 nm。在 AAO 模板的基础上获得的 TiO_2 纳米管阵列薄膜形

貌如图 5c、5d 所示。从图中可看出薄膜由大小均匀一致、排列有序的纳米管/棒状阵列组成的。在草酸模板上制备的是 TiO_2 纳米棒, 纳米棒的直径约为 100 nm, 与草酸 AAO 模板的外径相当(图 5c)。而在磷酸 AAO 模板上液相沉积后形成的是 TiO_2 纳米管, 管外径约为 200 nm, 内径约为 100 nm。图 5d 中 TiO_2 纳米管的外径与内径均比 AAO 模板的尺寸小,



(a) AAO membrane(oxalic acid);
(b) AAO membrane(phosphoric acid);
(c) Surface morphology of titanium oxide nanotubes array films(oxalic acid);
(d) Surface morphology of titanium oxide nanotubes array films(phosphoric acid);
(e) Cross-section of titanium oxide nanotubes array films(oxalic acid);
(f) Cross-section of titanium oxide nanotubes array films(phosphoric acid)

图 5 不同模板制备的 TiO_2 纳米阵列

Fig.5 FE-SEM of titanium oxide nanotubes array films

这是由于在沉积过程中一部分 TiO_2 进入了溶液或沉积在容器壁上导致的。从侧视图 5e、5f 可以看出,在 AAO 模板上原位沉积的 TiO_2 纳米管从表面向内部逐次生长。纳米阵列的长度分别达到 $4\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 左右。

由(1)、(2)反应式可以看出,生成 $2\ \text{mol}\ \text{TiO}_2$ 就需要消耗 AAO 模板内 $1\ \text{mol}$ 的 Al_2O_3 。AAO 模板中 Al_2O_3 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (密度为 $3.5\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[2021],由此可以计算出 $1\ \text{mol}\ \text{Al}_2\text{O}_3$ 的体积 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 $29.14\ \text{cm}^3$ 。从 XRD 图中可以看出薄膜中 TiO_2 是锐钛矿相(密度为 $3.84\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[22],从而计算可得 $2\ \text{mol}$ 锐钛矿相 TiO_2 的体积 V_{TiO_2} 为 $41.67\ \text{cm}^3$ 。也就是说消耗 $1\ \text{mol}$ 、体积为 $29.14\ \text{cm}^3$ 的 Al_2O_3 能够生成 $2\ \text{mol}$ 、体积为 $41.67\ \text{cm}^3$ 的 TiO_2 ,其比值为 $29.14/41.67=0.71$ 。假设 AAO 模板中 Al_2O_3 的体积与 AAO 模板的体积之比等于 0.71 时,液相沉积后的 TiO_2 体积刚好充满整个模板。

图 6 为不同 AAO 模板的示意图。我们将模板视为由很多个正六边形的单元胞组成,根据图 5a、5b 的观察结果,绘出了草酸 AAO 模板和磷酸 AAO 模板的示意图,见图 6a、6b 所示。由图中可以计算出草酸模板和磷酸模板中 Al_2O_3 的体积与总体积之比分别为 0.94 和 0.64 。由于草酸 AAO 模板中 Al_2O_3 体积分数大于 0.71 ,所以生成的 TiO_2 体积超过模板总体

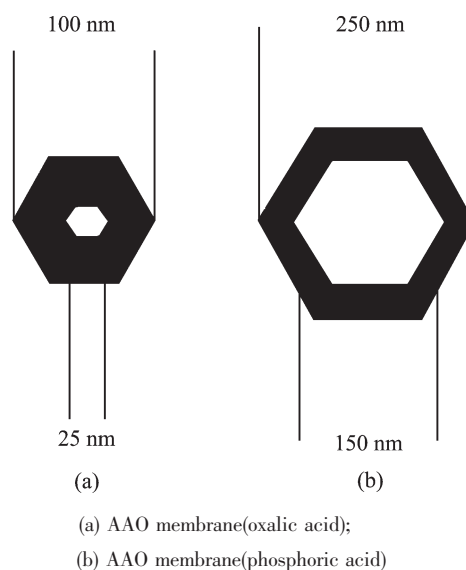


图 6 AAO 模板示意图

Fig.6 Schematic diagram of AAO membrane

积,生成的 TiO_2 纳米阵列是纳米棒,而多余的 TiO_2 会进入溶液当中,或沉积在容器壁上。磷酸 AAO 模板中 Al_2O_3 体积分数小于 0.71 ,沉积的 TiO_2 不能全部占满 AAO 模板,生成的 TiO_2 纳米阵列为纳米管。

通过模板对纳米阵列表面形貌的影响的研究可知,可以通过调整模板的扩孔工艺来控制模板的形貌,并以此对氧化钛纳米阵列的形貌进行调控。

3 结 论

(1) TiO_2 纳米阵列在 AAO 模板上原位沉积, 从表面向内部逐次生长。

(2) 在草酸模板上制备出的是 TiO_2 纳米棒, 直径约为 100 nm, 而在磷酸模板上制备的是 TiO_2 纳米管, 外径达 200 nm, 内径约为 100 nm。

(3) 模板中 Al_2O_3 体积分数大于 0.71 时, 生成 TiO_2 纳米棒, 当模板中 Al_2O_3 体积分数小于 0.71, 则生成 TiO_2 纳米管。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**:37~38
- [2] Rosenberg I, Brock J R, Heller A. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 3423~3428
- [3] Jimmy C Y, Lin J, Raymund W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**:5094~5098
- [4] Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**(2):281~283
- [5] LI Hong-Yi(李洪义), BAI Xin-De(白新德), LING Yun-Han(凌云汉). et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(7):1257~1259
- [6] LIANG Jian(梁建), MA Shu-Fang(马淑芳), HAN Pei-De(韩培德). *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2004**, **34**(2):287~290
- [7] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, **71**(19):2770~2772
- [8] Masuda H, Hasegawa F, Ono S. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(5):L127~L130
- [9] Martin C R. *Science*, **1994**, **263**(23):1961~1966
- [10] Masuda H, Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, **35** (1B):126~129
- [11] Cepak V M, Martin C R. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**:9985~9990
- [12] Sauer G, Brehm G, Schneider S. et al. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **91**:3243~3247
- [13] Zheng M J, Zhang L D, Li G H. et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **363**(122):123~128
- [14] WANG Zhen(王臻), LI Hu-Lin(力虎林). *Chem. J. Chinese Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**, **23** (4):721~723
- [15] Shinsuke Y, Tsuyoshi H, Hiroaki M. et al. *J. Alloys. Compd.*, **2004**, **373**(1~2):312~315
- [16] Hiroaki I, Yuko T, Kazuhiko S. et al. *J. Mater. Chem.*, **1999**, **9**(12):2971~2972
- [17] Masuda Y, Saito N, Hoffmann R. et al. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **2003**, **4**(5):461~467
- [18] Zhang J D, Yang C Z, Chang G. et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **88**(2~3):398~403
- [19] Hamaguchi T, Uno M, Yamanaka S. *J. Photochem. Photobio. A:Chem.*, **2005**, **173**(1):99~105
- [20] ZHU Zu-Fang(朱祖方). *Anodic Oxidation of Aluminum Alloy and Their Surface Treatment Technology*(铝合金阳极氧化与表面处理技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**. 112
- [21] DING Gu-Qiao(丁古巧). *Thesis for the Doctorate of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学博士论文). **2007**.
- [22] GAO Lian(高濂), ZHENG Shan(郑珊), ZHANG Qing-Hong(张青红). *Nano-Titania Photocatalysis Material and Their Application*(纳米氧化钛光催化材料及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**. 26