

有序介孔氧化硅薄膜制备及其 TiO₂ 组装

王孝利, 周斌, 徐展, 徐翔, 张志华, 沈军

(同济大学波耳固体物理研究所, 上海 200092)

摘要:采用正硅酸乙酯 (TEOS) 作硅源, 分别以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和两性三嵌段共聚物 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) 为模板剂, 盐酸为催化剂, 利用溶胶-凝胶工艺 (sol-gel), 通过提拉法在常压下制备介孔氧化硅薄膜。XRD 和 TEM 测试结果表明, 介孔氧化硅薄膜具有高度有序性。分别以这两种薄膜为模板, 通过向模板内压入 TiCl₄ 液体, 并用水解、高温热处理等方法, 合成了直径为 50~300 nm 的纳米 TiO₂ 纤维, 并用 SEM 对其进行了表征。纳米 TiO₂ 纤维并不能形成于未去除模板剂的薄膜或未镀膜的基底上。纳米 TiO₂ 纤维的形貌可通过调节介孔氧化硅薄膜的孔径大小来控制。经 200~600 °C 高温热处理后, 纳米 TiO₂ 纤维呈锐钛矿结构。随着热处理温度升高, 纳米 TiO₂ 纤维的晶化程度增加。

关键词:介孔氧化硅薄膜; 模板; 纳米 TiO₂ 纤维

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2006)S0-0055-06

Preparation and TiO₂ Assembly of Highly Ordered Mesoporous Silica Films

WANG Xiao-li, ZHOU Bin, XU Zhan, XU Xiang, ZHANG Zhi-hua, SHEN Jun

(Pohi Institute of Solid State Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The research concerns in the preparation and TiO₂ assembly of mesoporous silica films at ambient pressure by sol-gel technique. First, the silicate sol was prepared with the precursor acitetraehoxysilane (TEOS) and cationic surfactant hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) or amphiphilic triblock copolymer (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) as template dissolved in ethanol and catalyzed by hydrochloric acid. Then the film was obtained by dip coating, and both XRD patterns and TEM image indicate that the films are highly ordered. Finally, the TiO₂ nanofiber was prepared by impregnating a mesoporous silica film with TiCl₄ followed by hydrolysis in air and calcination at high temperature in the oven. The prepared TiO₂ nanofiber diameter is in the range of 50~300 nm and it was characterized by SEM. TiO₂ nanofibers can't be formed on film containing template or bare substrate. TiO₂ nanofiber morphology can be varied by controlling the pore size of the mesoporous silica film. TiO₂ nanofiber has anatase phase after heating at 200~600 °C and its crystallization increases with calcination temperature increasing.

Key words: mesoporous silica film; template; nano TiO₂ fiber

纳米结构的 TiO_2 薄膜在染色激活太阳能电池^[1]、光催化^[2]、各种净化器件^[3]以及防雾窗^[4-6]等方面的广泛应用引起了人们的关注。制备 TiO_2 薄膜的方法有蒸发法^[7]、溅射法^[8]、溶胶-凝胶法(sol-gel)^[9]、化学气相沉积法(CVD)^[10,11]、等离子化学气相沉积^[12]、脉冲激光沉积^[13]等。最近,有人用金属-有机化学气相沉积(MOCVD)合成了 TiO_2 纳米棒^[14],以丙酮为氧源通过氧化金属钛合成了金红石 TiO_2 纳米棒阵列^[15];利用 PS-b-P4VP 两嵌段共聚物为模板,在嵌有 TiO_2 籽晶的硅基底上制备出针状金红石 TiO_2 纳米结构^[16]。据文献^[17]报道,利用水热法以及在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对薄膜进行氢气处理,制备出了 TiO_2 纳米管和纤维, Miao等^[18]以阳极氧化铝为模板,采用阴极诱导溶胶-凝胶法合成了锐钛矿 TiO_2 纳米线。然而,只有氧化铝模板的腐蚀和溶解才能获得形成于孔道内的纳米线。介孔氧化硅具有高度均一、有序的孔道结构以及可调的孔径($2\sim 30\text{ nm}$),它可作为合成均一、有序纳米结构的理想模板^[19]。已有许多关于利用介孔氧化硅薄膜和粉末作为模板并在其孔洞内生长纳米尺度金属和金属氧化物的报道^[20]。在以上所涉及的方法中,获得纳米尺度金属或金属氧化物需要溶解氧化硅模板,而在模板溶解过程中,腐蚀液易损坏孔道内的纳米结构产物。

本工作研究利用蒸发诱导自组装法(EISA),以两种不同的表面活性剂为模板剂合成高度有序的介孔氧化硅薄膜,并对薄膜结构进行分析和讨论,测量薄膜的其他性能参数。以此两种薄膜为模板,通过向模板孔道内压入 TiCl_4 液体,利用空气中的水蒸气使 TiCl_4 水解,再经高温热处理,最终在薄膜孔道外部得到直径为 $50\sim 300\text{ nm}$ 的纳米 TiO_2 纤维。采用这种办法可避免模板溶解而引起的纳米结构产物的损坏。在未去除模板剂的薄膜和未镀膜的基底上不能生长出 TiO_2 纤维。本工作分析和讨论薄膜孔径大小对 TiO_2 纤维形貌的影响以及温度对 TiO_2 纤维晶态的影响。

1 实验部分

1.1 介孔氧化硅薄膜的制备

1.1.1 试剂和原料 十六烷基三甲基溴化铵

(CTAB,中国医药上海化学试剂公司),正硅酸乙酯(TEOS,中国医药上海化学试剂公司),盐酸、无水乙醇(中国医药上海化学试剂公司),去离子水,三嵌段共聚物($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, Aldrich)、 TiCl_4 (中国医药上海化学试剂公司)。

1.1.2 以 CTAB 为模板剂的制备 将 TEOS、无水乙醇和水($\text{pH}=1.25$)以摩尔比 $1:5:3.8$ 混合,室温搅拌数小时后得到透明的前驱体溶胶;将 CTAB 乙醇溶液加入到前驱体溶胶(体积比为 $2:1$)中,继续搅拌 $3\sim 4\text{ h}$ 后进行镀膜,镀膜前,将硅片或载波片放入乙醇溶液中超声振荡数小时,用棉花球反复擦洗硅片或载波片后,再放入丙酮和乙醇的混合溶液中继续超声振荡数小时,直至硅片或载波片表面被溶液完全润湿;用氮气将硅片或载波片吹干,室温下,在相对湿度低于 50% 的洁净室内采用提拉法镀膜,提拉速度控制为 2.5 mm/s ;将镀好的薄膜于室温下挥发溶剂 1 d 而形成凝胶;将干凝胶膜放入马弗炉中,以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$,并保持 4 h ,以去除模板剂。将以 CTAB 为模板剂制备的介孔氧化硅薄膜称为薄膜 A。

1.1.3 以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 为模板剂的制备 以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 为模板剂的介孔氧化硅薄膜制备方法基于参考文献^[19]的方法,并作了一定修改。制备过程如下:将 TEOS、无水乙醇 ETOH、水和盐酸按摩尔比 $22:2:8.9:0.27$ 混合,于室温下搅拌 2 h 后得到透明前驱体溶胶;将 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 的乙醇溶液加到前驱体溶胶中,继续于室温下搅拌 0.5 h 后进行镀膜,最终各物质的摩尔比为 $n(\text{TEOS}):n(\text{ETOH}):n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{HCl}):n(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})=44:2:8.9:0.27:0.034$ 。基片的清洗、薄膜的制备与后处理方式以及外界条件控制均与 1.1.2 节中的方法基本相同。将经过热处理去除模板剂的薄膜和未去除模板剂的薄膜分别称为薄膜 B 和 C。

1.2 纳米 TiO_2 纤维制备

向高压釜中注入 4 mL TiCl_4 液体,将介孔氧化硅薄膜置于距离 TiCl_4 液体上方几厘米处的不锈钢网上,于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热高压釜 1 d 左右。取出薄膜,并于室温环境下水解约 10 min ,

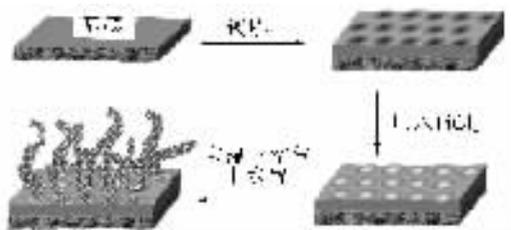


图1 纳米 TiO₂ 纤维合成示意图

Fig.1 Scheme for formation of TiO₂ nanofibers from mesoporous silica films

再于 400 °C 下焙烧数小时后制得纳米 TiO₂ 纤维薄膜。

1.3 介孔氧化硅薄膜和纳米 TiO₂ 纤维的表征

采用 Rigaku D/max 2550V 型 X 射线衍射仪测试介孔氧化硅薄膜的小角 XRD, 辐射源为 Cu K_α 辐射, 测量角度 2θ 范围为 0.5°~5°, 管压和管流分别为 40 kV 和 100 mA。介孔氧化硅薄膜的透射电镜(TEM)照片、选区电子衍射(SAED)照片由荷兰飞利浦 CM200FEG 型场发射透射电子显微镜获得, 加速电压为 200 kV, 样品采用微筛进行制备。介孔氧化硅薄膜的折射率和厚度采用 EIJJ-P-A 型高精度波长和入射角双扫描椭圆偏振光谱仪测量; 纳米 TiO₂ 纤维的 SEM 照片由 FEI 公司 Sirion 200 型和 Philips 公司 XL30FEG 型场发射扫描电镜(FESEM)获得。

2 结果与讨论

2.1 介孔氧化硅薄膜 XRD 图谱分析

图 2a、b 所示分别为以 CTAB 和 EO₂₀PO₇₀EO₂₀ 为模板剂所合成的介孔氧化硅

薄膜小角 X 射线衍射图谱。在图 2a 中, 在 2θ=1°~4°间有一强衍射峰, 且峰的半高宽很小, 具有类似于 MCM-41 典型一维六方相结构特征。该峰是有序介孔氧化硅材料的特征衍射峰^[21], 对应于 MCM-41 材料(100)面, 表明薄膜孔洞呈高度有序排列状态。XRD 图谱中无(110)面和(210)面的衍射小峰, 这说明介孔氧化硅薄膜的孔洞几乎全都平行于基底排列, 这是因 CTAB 胶束六方孔道轴向具有与基片表面相平行的择优取向所致^[22]。在图 2b 中, 在 2θ=1°~4°间有一较强衍射峰, 表明该薄膜具有较高的有序性。根据 Zhao 等^[19]的研究, 此峰对应于(100)面的衍射峰, 薄膜具有两维六方相(p6mm)孔道结构, 沿平行于基底方向排列。

2.2 介孔氧化硅薄膜 TEM 分析

图 3a 所示为介孔氧化硅薄膜 A 的高分辨透射电镜(HRTEM), 图中六方相的孔道结构清晰可见, 孔尺寸分布均匀, 且均处于(100)方向, 孔径约为 3.0 nm。孔壁厚度大约是 1.6 nm。图 3b 较清晰显示出衍射环和衍射点, 说明介孔氧化硅薄膜 A 具有多晶结构。

2.3 介孔氧化硅薄膜的某些性能参数

利用椭偏仪测量介孔氧化硅薄膜的厚度以及消光系数, 通过拟合得到了薄膜的折射率。利用经验公式^[23]计算介孔氧化硅薄膜的密度、孔隙率与介电常数。结果列于表 1。对 SiO₂ 薄膜, 密度 ρ 与折射率 n 的关系为:

$$\rho = (n - 1) / 0.202 \quad (1)$$

孔隙率 π 为:

$$\pi = 1 - \rho / \rho_{th} \quad (2)$$

式中: ρ_{th} 为致密 SiO₂ 密度, ρ_{th} = 2.27 g/cm³。

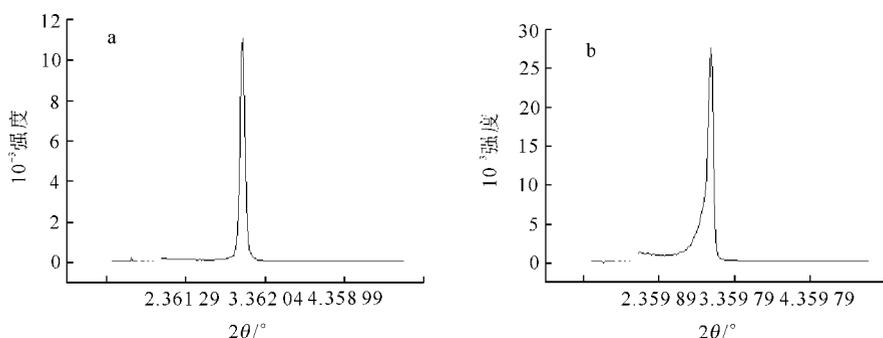


图 2 介孔氧化硅薄膜小角 X 射线衍射图谱

Fig.2 Small-angle XRD patterns of mesoporous silica films

a——薄膜 A; b——薄膜 B

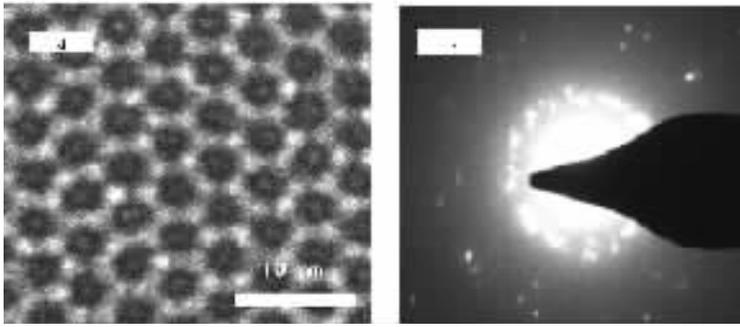


图3 介孔氧化硅薄膜 A 的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig. 3 TEM image and normal SAED pattern of mesoporous silica film A

a——TEM 照片;b——选区电子衍射花样

表1 介孔氧化硅薄膜的某些性能参数

Table 1 Some parameters for mesoporous silica film

薄膜类别	厚度/nm	折射率	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	孔洞率/%	介电常数
A	411.06	1.183 52	0.908 5	59.98	2.16
B	312.6	1.202 13	1.0	55.92	2.28

介电常数 k 为:

$$k = 1 + 6.33(n - 1) \quad (3)$$

由表1可看出,介孔氧化硅薄膜具有较低折射率、较低密度、较高孔洞率及较低介电常数。在诸如光学、电学等领域,介孔氧化硅薄膜具有广阔应用前景。

2.4 纳米 TiO_2 纤维表征

2.4.1 纳米 TiO_2 纤维 SEM 照片 图4a和4c所示分别为以镀在硅片上的介孔氧化硅薄膜A和B为模板合成出的纳米 TiO_2 纤维。图4a中的 TiO_2 纤维呈带状,其直径约为50 nm,纤维直径远大于介孔氧化硅模板孔洞直径。这说明, TiCl_4 被压入模板后,并非在介孔氧化硅孔洞内水解,而是扩散到表面水解成核。随着 TiCl_4 不断逸出水解,纤维不断长大,从而形成直径约50 nm的较粗纤维,并最终覆盖在模板表面。随着 TiCl_4 逸出量的增大,纳米 TiO_2 纤维在模板表面堆积,堆积厚度约为1 μm (图4b)。以 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 为模板剂合成的介孔氧化硅薄膜的孔径约为7 nm^[19]。由图4c可见, TiO_2 纤维直径约为300 nm,远大于薄膜B的孔径。此外,还可看出,每根 TiO_2 纤维皆由多根纳米 TiO_2 纤维融合而成。图4d所示为以未去

除模板剂的薄膜C为模板合成纳米的 TiO_2 纤维 SEM 照片。由图4d可看到类似于棉花团状的 TiO_2 。含有模板剂的薄膜只能有部分孔洞被压入 TiCl_4 ,大部分的 TiCl_4 被吸附并堆积在基底表面或缺陷处,由此形成图4d所示形貌。图4e所示为未镀膜的基底采用同于以薄膜A、B和C为模板生长 TiO_2 纤维的方法进行处理所得样品的 SEM 照片。可以看出,基底上未长出 TiO_2 纤维。图4d和4e显示出了介孔氧化硅薄膜中的孔洞在生长 TiO_2 纤维中的模板作用。比较图4a和4c可以看出,图4a中的 TiO_2 纤维直径小于图4c中的 TiO_2 纤维直径。薄膜A的孔道直径约为3 nm,薄膜B的孔道直径约为7 nm。这说明,薄膜的孔道直径大小影响着 TiO_2 纤维的直径,较大的薄膜孔径将生长出较粗的 TiO_2 纤维。所以,可通过孔道直径调节来控制 TiO_2 纤维的表面形貌。

2.4.2 纳米 TiO_2 纤维的 XRD 分析 图5所示为长在薄膜B上的纳米 TiO_2 纤维分别在200、400和600 $^\circ\text{C}$ 下热处理后所得样品的 XRD 谱图。由图5可以看到 TiO_2 锐钛矿相的结构特征衍射峰,且峰的强度随着热处理温度的升高而增强,表明样品的晶化程度随之增加。

3 结论

分别利用阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和两亲性三嵌段共聚物($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)为模板剂合成了高度有序呈

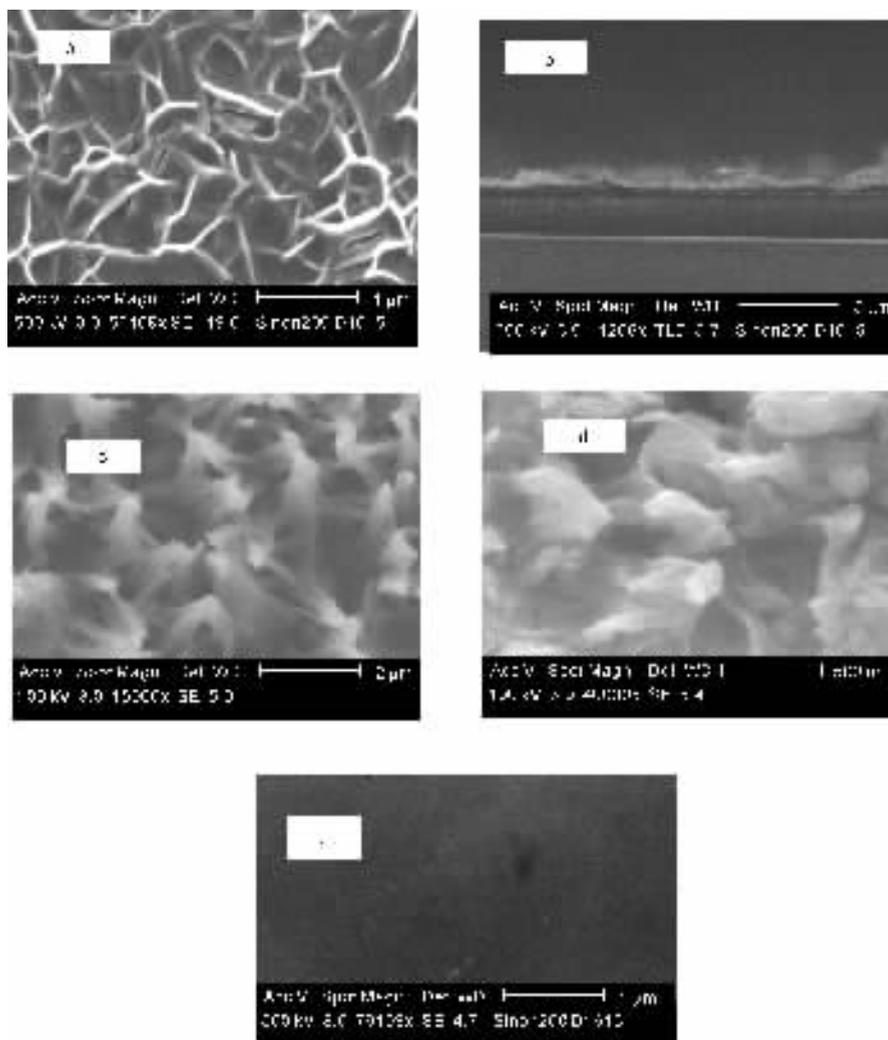


图 4 长有纳米 TiO₂ 纤维并经 400 °C 高温热处理的介孔氧化硅薄膜 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of TiO₂ nano fibers from mesoporous silica films after heating at 400 °C

a——薄膜 A; b——薄膜 A 剖面图; c——薄膜 B; d——薄膜 C; e——未镀膜的基底

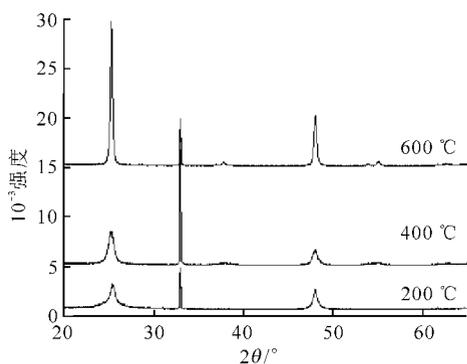


图 5 不同热处理温度下长在薄膜 B 上的纳米 TiO₂ 纤维的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ nanofibers growing on film B after heating at 200, 400, 600 °C

六方相结构的介孔氧化硅薄膜。高强度的 XRD 衍射峰和 TEM 照片表明,薄膜孔洞呈现高度有序排列。以此两种介孔氧化硅薄膜为模板,合成了直径为 50~300 nm 的 TiO₂ 纤维。纳米 TiO₂ 纤维的直径远大于介孔氧化硅薄膜孔洞的直径,这是由 TiCl₄ 逸出模板孔洞进行水解成核造成的。在未去除模板剂的薄膜和未镀膜的基底上不能长出 TiO₂ 纤维,说明介孔氧化硅薄膜在纳米 TiO₂ 纤维合成中的模板作用。改变孔道直径大小可调节 TiO₂ 纤维的表面形貌。经 200~600 °C 高温热处理后,纳米 TiO₂ 纤维呈锐钛矿结构。随着热处理温度升高,纳米 TiO₂ 纤维的晶化程度增加。

参考文献:

- [1] NAZEERUDDIN M K, KAY A, RODICIO I, et al. Conversion of light to electricity by cis- X_2 bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium charge-transfer sensitizers ($X = Cl^-$, Br^- , I^- , CN^- and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 6 382-6 390.
- [2] SIVALINGAM G, NAGAVEJI K, HEGDE M S, et al. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO_2 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 45(1): 23-38.
- [3] JOANNOPOULOS J D, VILLENEUVE P R, FAN S. Photonic crystals: putting a new twist on light[J]. *Nature*, 1997, 386(6 621): 143-149.
- [4] SUNADA K, KIKUCHI Y, HASHIMOTO K, et al. Bactericidal and detoxification effects of TiO_2 thin film photocatalysts[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32(5): 726-728.
- [5] CAI R, KUBOTA Y, SHUIN T, et al. Induction of cytotoxicity by photoexcited titanium dioxide particles[J]. *Canc Res*, 1992, 52: 2 346-2 348.
- [6] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-induced amphiphilic surface [J]. *Nature*, 1997, 388(6 640): 431-432.
- [7] BROWN W D, GRANDEMANN W W. C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors [J]. *Solid-State Electron*, 1978, 21: 837-846.
- [8] SCHILLER S, BEISTER G, SIEBER W, et al. Influence of deposition on the optical and structural properties of TiO_2 films produced by reactive dc plasmatron sputtering [J]. *Thin Solid Film*, 1981, 83: 239-245.
- [9] YOKO T, YUASA A, KAMIYA K, et al. Sol-gel-derived TiO_2 film semiconductor electrode for photocleavage of water [J]. *Electrochem Soc*, 1991, 138: 2 279-2 285.
- [10] YEUNG K S, LAM Y W. A simple chemical vapor deposition method for depositing thin titanium dioxide films [J]. *Thin Solid Films*, 1983, 109: 169-178.
- [11] FRENCK H J, WULISCH W, KUHR M, et al. Deposition of titanium dioxide thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraisopropyl titanate [J]. *Thin Solid Films*, 1991, 201(2): 327-335.
- [12] HUANG S S, CHEN J S. Comparison on the characteristics of TiO_2 films prepared by low pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2002, 13: 77-81.
- [13] USUI H, MIYAMOTO O, NOMIYAMA T. Photo-rechargeability of $TiO_2/LiMn_2O_4$ bi-layer film electrodes prepared by pulsed laser deposition [J]. *Energy Mater Sol Cells*, 2005, 86: 123-134.
- [14] WU J J, YU C C. Aligned TiO_2 nanorods and nanowalls [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 3 377-3 379.
- [15] PENG X, CHEN A. Aligned TiO_2 nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone [J]. *J Mater Chem*, 2004, 14 (16): 2 542-2 548.
- [16] WENG C, CHSU K F, WEI K H. Synthesis of arrayed, TiO_2 needlelike nanostructures via a polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) diblock copolymer template [J]. *Chem Mater*, 2004, 16: 4 080-4 086.
- [17] YOO S, AKBAR S A, SANDHAGE K H. Oriented single crystal titania nanofibers via nanocarving with hydrogen-bearing gas [J]. *Adv Mater*, 2004, 16(3): 260-264.
- [18] MIAO Z, XU D, OUYANG J, et al. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO_2 nanowires [J]. *Nano Lett*, 2002, 2 (7): 717-720.
- [19] ZHAO D, YANG P, MELOSH N, et al. Continuous mesoporous silica films with highly ordered large pore structures [J]. *Adv Mater*, 1998, 10: 1 380-1 385.
- [20] HAN Y J, KIM J M, STUCKY G D. Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15 [J]. *Chem Mater*, 2000, 12 (8): 2 068-2 069.
- [21] KRESGE C T, LEONOWIEZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [22] DOSHI D A, NICOLA K, MENGCHENG H LU, et al. Optically defined multifunctional patterning of photosensitive thin-film silica mesophasns [J]. *Science*, 2000, 290: 107-111.
- [23] JO M H, PARK H H, KIM D J, et al. SiO_2 aerogel film as a novel intermetal dielectric [J]. *J App Phys*, 1997, 82(3): 1 299-1 304.