柔性不锈钢基底上一维 TiO_2 纳米线薄膜的制备及表征

吴涛 陶杰* 邓杰 汤育欣 朱宏 高朋

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 采用直流磁控溅射的方法在柔性不锈钢基底(50 μm)上沉积纯钛薄膜, 后在 NaOH 碱溶液中经水热法制备了非钛基大长径比的一维 TiO_2 纳米线薄膜, 并通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)以及光电化学的方法对不锈钢基一维 TiO_2 纳米线薄膜进行了表征. 结果表明, 纯钛薄膜的致密度、结晶性能以及与基底的结合强度均随衬底温度的升高而加强; 在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 浓度下, 生长一维 TiO_2 纳米线结构的适宜温度为 $130\text{--}150^\circ\text{C}$; TiO_2 纳米线长度达到几个微米, 直径在 $10\text{--}30 \text{ nm}$ 之间, 并且相互交叉生长, 构成一个三维网络结构. 此外, 在 Na_2SO_4 溶液中对 TiO_2 纳米线薄膜进行了线性扫描和瞬态光电流测试, 结果表明, 一维 TiO_2 纳米线薄膜电极较 TiO_2 纳米颗粒电极表现出更优异的光电化学性能. 这种磁控溅射与水热反应相结合的方法, 为非钛异质基底上制备一维 TiO_2 纳米线薄膜提供了新的思路.

关键词: 直流磁控溅射; 钛薄膜; 二氧化钛; 纳米线; 水热法

中图分类号: O643

Preparation and Characterization of One-Dimensional TiO_2 Nanowire Films on a Flexible Stainless Steel Substrate

WU Tao TAO Jie* DENG Jie TANG Yu-Xin ZHU Hong GAO Peng

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China)

Abstract: We synthesized a one dimensional (1D) TiO_2 nanowire with a large aspect ratio on non-Ti substrate in NaOH aqueous solution by the hydrothermal treatment of pure titanium films deposited by direct current magnetron sputtering on a flexible stainless steel substrate (50 μm). The samples were characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and photoelectrochemical methods. Results show that the density and crystallinity of the titanium film as well as the binding strength between the Ti film and the stainless steel substrate increased with an increase in substrate temperature. The optimum hydrothermal temperature for the formation of the 1D TiO_2 nanowire was $130\text{--}150^\circ\text{C}$ when the concentration of NaOH was kept at $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. TiO_2 nanowires with diameters of $10\text{--}30 \text{ nm}$ and lengths of up to several microns grow in a crosswise manner and form a 3D network structure. Moreover, linear sweep voltammetry and transient photocurrent response curves indicated that the 1D TiO_2 nanowire film electrode had better photoelectrochemical performance than the TiO_2 nanoparticle electrode. This technique provides a new method for the fabrication of 1D TiO_2 nanowire films on different non-Ti heterogeneous substrates.

Key Words: Direct current magnetron sputtering; Titanium thin film; TiO_2 ; Nanowire; Hydrothermal method

TiO_2 由于具有无毒、光催化效率高和化学性能稳定等优点, 在光解水、光催化、传感器及太阳能电

池等领域有广泛的应用前景^[1-6], 而一维纳米 TiO_2 材料(纳米管、纳米线、纳米棒等)由于具有更大的比表

Received: April 15, 2010; Revised: July 21, 2010; Published on Web: September 8, 2010.

*Corresponding author. Email: taojie@nuaa.edu.cn; Tel: +86-25-52112900.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (BK2004129), Aeronautical Science Foundation of China (04H5209) and Nanjing University of Aeronautics and Astronautics Research Funding, China (NS2010153).

江苏省自然科学基金(BK2004129)、航空基金(04H5209)及南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目(NS2010153)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

面积和优异的电子传输能力,成为研究工作的一个热点.目前,一维纳米 TiO_2 材料的制备方法主要有水热法、阳极氧化法和模板法.其中,水热法由于成本低,操作简便成为制备纳米 TiO_2 材料的首选方法.1998年, Kasuga 等^[7]首次报导了采用水热法在 NaOH 溶液中合成了纳米管状的 TiO_2 .之后,该方法被广泛地用于制备 TiO_2 纳米材料^[8-11].但是,制备得到的 TiO_2 均为粉体形态.而在实际应用中,纳米 TiO_2 薄膜具有更好更广泛的应用前景.2003年, Tian 等^[12]将 P25 粉末涂在金属钛片上,然后再与 NaOH 溶液进行水热反应,成功地直接得到了以钛片为基底的纳米管 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 薄膜,但是薄膜的稳定性不够,有时会从钛基体上脱落.2005年, Peng 等^[13]直接将金属钛片与 NaOH 溶液进行水热反应,经酸泡及热处理后,得到了纳米片、纳米线阵列的 TiO_2 薄膜.最近, Bo 等^[14]和 Guo 课题组^[15-18]相继报导了采用钛片直接与 NaOH 溶液反应的方法,得到了纳米管状的钛酸盐(二氧化钛)薄膜, Guo 等还提出了钛酸盐纳米管的形成机理.虽然上述研究小组均成功制得了一维纳米结构的钛酸盐(二氧化钛)薄膜,但是其所有薄膜均以钛片为基体,这会限制该种材料的应用范围^[19].所以,需要寻求一种可以在不同基底上生长一维 TiO_2 纳米材料的新方法.

本研究以柔性不锈钢为基底,先用直流溅射在表面沉积一层钛薄膜,然后将其直接与 NaOH 溶液进行水热反应来制备一维 TiO_2 纳米线薄膜.另外,还研究了水热反应参数对在钛薄膜上生长 TiO_2 的影响规律,确定出钛薄膜上制备一维 TiO_2 纳米线适宜的水热温度和时间,并对此一维 TiO_2 纳米线薄膜的光电化学性能进行了评价.

1 实验部分

采用直流磁控溅射法在柔性不锈钢基底上沉积纯钛薄膜.沉积实验在 JPG500 型超高真空磁控溅射设备(中科院沈阳科仪公司)上进行,实验靶材为金属钛靶(99.9%,深圳天源表面技术有限公司),规格为 $60\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,基底为 304 不锈钢(深圳市兴永和金科技有限公司),厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$,靶材与基底的距离为 60 mm .实验前,靶材与不锈钢基底分别经丙酮(上海中试化工总公司,分析纯)、无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)和去离子水各超声清洗 20 min .当溅射室本底真空度小于 $7 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 时,通入高纯氩气(99.999%),并调节流量计

使氩气流量稳定在 $10.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,之后调节功率控制仪选择合适的溅射功率.沉积纯钛薄膜前,先对钛靶进行预溅射($10\text{--}15\text{ min}$)以除去表面的氧化层及其它杂质,然后旋转挡板开始溅射沉积钛薄膜.溅射参数为:溅射功率 96 W ,工作压力 0.7 Pa ,溅射时间 2 h ,衬底温度分别为室温(RT)、 300 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$.

将溅射得到的钛薄膜置于 30 mL 规格的聚四氟乙烯罐(江苏省滨海县正红塑料厂)中,再加入一定量的浓度为 $10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (上海试剂有限公司,分析纯)溶液,整个置于一不锈钢罐中,在一定温度下恒温反应一段时间后自然冷却.反应釜冷却到室温后,开釜取出钛膜,先用无水乙醇轻轻冲洗样品去除表面的 NaOH 溶液,室温环境下缓慢干燥后,将其放在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的盐酸(质量分数 37% ,上海试剂有限公司,分析纯)溶液中浸泡 24 h ,取出后用去离子水清洗数次.室温下晾干后,再在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 120 min 制得一维 TiO_2 纳米线薄膜.

样品的形貌和结构表征与分析分别采用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜(德国 LEO 公司),FEI Tecnai G2 型高分辨透射电镜(荷兰 FEI 公司)和 BRUKER D8 Advance 多晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.1540598\text{ nm}$).薄膜的光电化学性能测试则在石英烧杯的经典三电极体系中进行, TiO_2 薄膜电极作为工作电极,辅助电极为 Pt 电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,文中所述电位均相对于参比电极.以 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液为电解液,采用 CHI660a 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)进行测试.外照光源为低压汞灯(254 nm , $\sim 8\text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$).

2 结果与讨论

2.1 柔性不锈钢基底上沉积纯钛薄膜

不锈钢基底上生长钛薄膜实际上是钛原子(原子团)在基片上的沉积过程,包括气相原子的沉积或吸附,表面扩散和体扩散三个过程,这些过程受到溅射功率,溅射压强和衬底温度等工艺参数的影响^[20-21],最终影响到钛膜的结构、致密度以及薄膜与基底的结合强度.图 1 为不同溅射参数条件下在柔性不锈钢基底上沉积的钛薄膜的场发射扫描电镜图.由图可以看出,在未加衬底温度时钛膜表面较疏松,致密度不高,并无明显的钛晶粒出现,结晶性能不高(图 1(a)),从截面图可知,钛膜厚度约为 $4.4\text{ }\mu\text{m}$.当衬底温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,钛膜表面较粗糙,出现了较为明显的类似鱼鳞片状的钛晶粒,结晶性能有所提

高(图 1(b)). 在衬底温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钛膜表面出现很多尖锥状的钛晶粒, 表现出很好的结晶性能, 同时薄膜致密度明显提高(图 1(c)). 图 1(d) 为不同衬底温度下钛膜的 X 射线衍射谱图. 由图可知, 衬底温度为室温(RT)时, 谱图上只出现一个对应于金属钛(002)晶面的特征衍射峰($2\theta=38.4^\circ$), 说明在该溅射条件下, 钛晶粒在(002)晶面择优生长. 衬底温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钛(002)晶面的衍射峰强度有所减弱, 但在两边出现了很弱的(100)晶面衍射峰($2\theta=35.0^\circ$)和(101)晶面衍射峰($2\theta=39.9^\circ$); 当衬底温度达到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (100)和(101)衍射峰的强度均明显增强, 而(002)衍射峰则变得较弱, 同时还出现了钛的其他晶面的特征衍射峰, 说明此时钛晶粒呈各向异性生长. 另外, 还可以发现不同衬底温度下, 钛薄膜的(002)衍射峰位置有所变化, 这可能是由钛膜中的内应力造成的^[2].

为了使钛膜经水热处理后能得到结合较好的一维纳米 TiO_2 薄膜, 需要考虑钛膜结构、厚度、致密度以及与基底的结合强度等因素, 选择合适的溅射参数. 对基底施加一定的衬底温度, 可以使沉积在基底表面的钛原子获得额外的能量, 提高原子在基底表

面的迁移和扩散能力, 形成的钛膜致密度高, 结晶性能好, 并且与基底有很强的结合强度. 作者在试验中发现, 室温沉积的钛膜经水热反应后容易起皱开裂, 从不锈钢基底上脱落下来, 而在衬底温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积的钛膜则不会. 所以, 我们选择衬底温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下沉积的钛膜作为后续水热反应的对象.

2.2 一维 TiO_2 纳米线/不锈钢薄膜的制备与表征

图 2 为钛膜在不同水热温度下恒温反应 24 h 后的 FESEM 图片. 由图可知, 水热温度对一维 TiO_2 纳米线结构的形成有着很大的影响. 当水热温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 2(a)), 薄膜表面由许多很薄的绒状纳米片(纳米带)组成, 只出现很少的且还未从绒状纳米片带上完全分裂下来的一维纳米线结构. 当水热温度提高到 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 2(b)), 薄膜表面出现了大量相互交叉生长的一维纳米线结构, 各纳米线的直径大小略有差异, 在 $10\text{--}30\text{ nm}$ 之间波动, 单根纳米线长度达到几个微米, 但是仍然有一些还未完全分裂开来的纳米线束; 而水热温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 2(c-d)), 薄膜表面变得非常干净平整, 并没发现未分裂的纳米线束, 表面全部由结构归整的一维纳米线组成, 并

图 1 不同衬底温度下钛薄膜的 FESEM 图片(a-c)和 XRD 谱(d)

Fig.1 FESEM images (a-c) and XRD patterns (d) of the titanium films prepared at different substrate temperatures

(a) room temperature (RT), (b) $300\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $600\text{ }^\circ\text{C}$

图 2 不同水热温度下反应 24 h 后的 TiO_2 薄膜的 FESEM 图片

Fig.2 FESEM images of TiO_2 thin films prepared at different hydrothermal temperatures for 24 h

$T/^\circ\text{C}$: (a) 110, (b) 130, (c)–(d) 140, (e)–(f) 150

且纳米线的尺寸很均一, 直径约为 20 nm. 继续升高温度, 当水热温度为 150 $^\circ\text{C}$ 时(图 2(e–f)), 纳米线结构消失, 薄膜表面出现大小不一的由断裂的纳米线聚集而成的带状物. 图 3 为钛薄膜在水热温度 150 $^\circ\text{C}$ 时不同水热时间下的 FESEM 图片. 从图可以看出, 钛薄膜与 NaOH 溶液反应 3 h 后, 薄膜表面的钛晶粒全部消失, 表面变得粗糙不平, 由局部放大图可知, 表面由很多大小不一的纳米片组成(图 3(a)). 延长反应时间至 6 h 后(图 3(b)), 薄膜表面更加疏松, 整体呈现波纹状样结构; 此外, 可以发现薄膜表面有许多大小不一的未分裂下来的纳米线束(带)聚集体, 形状类似展开的花朵. 当反应时间为 12 h 时(图 3(c)), 薄膜表面突然变得很光滑, 表面全部由形貌规整且尺寸均一的一维 TiO_2 纳米线组成; 纳米线之间已完全分裂开来并且相互交叉生长, 形成了一个三维网络结构, 这也是薄膜表面出现很多大小孔洞的原因. 继续增加反应时间至 24 h(图 3(d)), 一维纳米线结构破裂, 表面出现由断裂纳米线聚集而成的带状物. 其原因是在较高的水热温度下, 延长反应时间会使纳米线发生径向溶解, 从而导致纳米线的断裂和聚集. 从上述结果可以知道, 钛膜/不锈钢上生长一维 TiO_2 纳米线的适宜温度为 130–150 $^\circ\text{C}$, 适宜的反应时间为 12–24 h.

从图 3 一维纳米线的形成过程来看, 先后经历了纳米片、纳米带、纳米线束、纳米线的过程, 这和已报道的钛片基底上的生长过程相一致^[23]. 但是要在不锈钢基底上获得结构较优并且结合较好的 TiO_2 薄膜, 选择好适宜的钛薄膜(溅射工艺)是关键. 除了选择较高的衬底温度来沉积结合牢固的钛薄膜外, 钛膜的厚度也是关键因素. 我们在实验中发现, 若沉积的钛薄膜较薄, 经水热处理后钛膜已全部溶解, 不锈钢表面并没有任何钛酸盐生成. 相反, 如果沉积的钛薄膜过厚, 一方面浪费时间, 增加实验成本, 另一方面钛薄膜过厚会增加薄膜的内应力, 容易使生成的 TiO_2 层从基底上脱落下来. 适宜的钛薄膜厚度为 3–5 μm . 控制水热反应参数(130–150 $^\circ\text{C}$, 24–12 h), 使大部分钛膜转换为 TiO_2 纳米线, 剩余的较薄的钛层在 TiO_2 与不锈钢之间充当过渡层, 即 TiO_2 纳米线/Ti 膜/不锈钢三层结构. 剩余的钛层因是在高衬底温度下沉积的与不锈钢有着很强的结合, 而 TiO_2 层则是在钛膜表面直接水热生成的, 与中间钛层同样有着较好的结合. 不锈钢则起到柔性载体的作用. 所以, 这种 TiO_2 纳米线/Ti 膜/不锈钢三层结构与 TiO_2 纳米线/钛片结构有着同样的作用与优点.

图 4 为钛膜在 140 $^\circ\text{C}$ 下水热反应 24 h 后的薄膜样品的 XRD 谱图和 EDX 能谱图. 从图 4(a)的 XRD

图 3 水热温度 150 °C 时不同反应时间下的 TiO₂ 薄膜的 FESEM 图片
Fig.3 FESEM images of TiO₂ thin films prepared at 150 °C for different time
t/h: (a) 3, (b) 6, (c) 12, (d) 24

图可以看出, 在 2θ 为 25.4° 和 48.1° 处均出现了对应于锐钛矿 TiO₂ 的特征衍射峰, 分别为锐钛矿 TiO₂ 的(101)和(200)晶面, 并且没有出现对应于钛酸或钛

酸钠盐的特征衍射峰, 这说明薄膜经 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液浸泡及热处理后, 钛酸盐已全部转变成了锐钛矿 TiO₂. 在 35° 和 40° 处, 出现了较为明显的对应

图 4 钛膜 140 °C 下水热反应 24 后薄膜的 XRD 谱图(a)及钛膜(b), 样品酸处理前(c)后(d)的 EDX 能谱图
Fig.4 XRD pattern of the TiO₂ nanowire film prepared at 140 °C for 24 h (a) and EDX spectra of Ti film (b), the sample before (c) and after (d) the acid soaking

于金属钛的特征衍射峰,说明薄膜经 24 h 水热反应后,金属钛并没有全部反应完,仍然有部分剩余. 剩余的金属钛层在不锈钢基底与 TiO_2 之间能作为过渡层,这对 TiO_2 薄膜的固定起着重要作用,如前面所述. 从能谱图可知(图 4(b-d)),薄膜在酸处理后并没有出现 Na 元素,说明 Na^+ 已经成功被 H^+ 交换出来了,进而保证热处理后的产物全部为 TiO_2 ,这和 XRD 的结果相一致. 图 5 为钛膜在水热温度 140°C 下反应 24 h 后经酸洗和 450°C 烧结后的 TEM 照片. 由图可知,该条件下制备得到的薄膜主要由纳米线组成,并且纳米线之间相互缠绕交叉在一起,单根纳米线的直径在 10–30 nm 之间,与 FESEM 结果相一致. 在观察 TEM 的过程中发现,薄膜中还含有少量的纳米管状和带状结构,这和已报道的研究结果^[23]相一致.

2.3 一维 TiO_2 纳米线/不锈钢薄膜的光电化学性能测试

图 6 为不同水热条件下制得的 TiO_2 薄膜的瞬态光电流谱图. 由图 6 可知,各薄膜电极在暗态下 (UV off), 电流均很小,而当施加紫外光照后 (UV on), 电流明显上升. 这是因为 TiO_2 薄膜电极在受紫

图 5 140°C 下水热反应 24 h 经酸洗和烧结后的 TiO_2 纳米线薄膜的 TEM 图片

Fig.5 TEM images of TiO_2 nanowire film prepared at 140°C for 24 h after acid soaking and calcination process

图 6 不同水热温度下反应 24 h 制得的薄膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中 0 V 偏压电位下的瞬态光电流谱图

Fig.6 Transient photocurrent curves of film electrodes prepared at different hydrothermal temperatures for 24 h in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution at a bias potential of 0 V

$T/^\circ\text{C}$: (a) 110, (b) 130, (c) 140, (d) 150

外光照后, TiO_2 半导体中的电子被激发,从价带跃迁到导带,并产生光生载流子;光生电子经 TiO_2 层传递到导电的基底而形成回路,进而产生光电流. 对比电极在光照和暗态下的电流大小可以看出,光照条件下 TiO_2 薄膜电极的回路电流主要来自于光电流,电化学电流的贡献很小. 通过对比各电极紫外光照时的光电流大小,可以知道水热温度 140°C 下制得的 TiO_2 薄膜的光响应电流最大,表现出较优的光电化学性能. 图 7 为紫外光照时不同水热温度下制得的薄膜电极的交流阻抗谱图. 由图可知,水热温度 140°C 下所制得的 TiO_2 薄膜电极阻抗圆环要小于其它各电极,说明该电极产生的法拉第电流的阻抗值

图 7 紫外光照下不同水热温度下反应 24 h 制得的薄膜电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中的交流阻抗谱图

Fig.7 EIS of film electrodes prepared at different hydrothermal temperatures for 24 h in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solution under UV illumination

较小,电极反应所需克服的能垒也较小,因此在电极上进行的反应较易发生,电极反应速率较快^[21]. 140 ℃水热条件下制得的 TiO₂ 薄膜表现出了更优异的光电化学性能,其原因是高长径比的一维 TiO₂ 纳米线具有优异的电子传输通道,能提高电子的迁移距离,从而降低光生载流子的复合几率.

此外,还对比了一维 TiO₂ 纳米线与 TiO₂ 纳米颗粒薄膜的光电化学性能. TiO₂ 纳米颗粒薄膜的制备过程如下:先将传统商业 TiO₂ 粉末(P25, 德固赛公司)溶于无水乙醇,搅拌超声均匀后,采用刮刀法将 TiO₂ 胶料涂覆在柔性不锈钢基底上,薄膜厚度用美国 3M 公司的魔法胶带来控制,与 TiO₂ 纳米线薄膜的厚度相接近(2–3 μm),然后在 450 ℃下烧结 120 min. 图 8 为 TiO₂ 纳米线薄膜(NW-film)和纳米颗粒薄膜(NP-film)电极的光电流–电位曲线和瞬态光电流谱图. 由图可知, NW-film 和 NP-film 电极的光响应电流均随极化电位的升高而增大,这是因为增大

极化电位,一方面加大了带弯,促进电子和空穴的分离;另一方面减小了电子与溶液之间的复合反应. 另外,在 0 到 1.0 V 的偏压电位范围内, NW-film 的光响应电流均要明显地大于 NP-film,表现出更高的光电化学性能. 其原因如上所述,一维 TiO₂ 纳米线较纳米颗粒薄膜能为光生载流子提供优异的定向传输通道,有效分离电子-空穴对,降低复合几率. 此外,纳米线构成的三维网络结构能提高入射光的利用率,有利于更多光生载流子的产生^[23].

3 结 论

(1) 在柔性不锈钢基体上(50 μm)沉积了一层纯钛薄膜,薄膜致密度及与基底的结合强度随衬底温度的升高而加强. 将溅射功率 96 W,工作气压 0.7 Pa,衬底温度 600 ℃,溅射时间 2 h 工艺条件下沉积的钛薄膜进行水热反应,成功地在不锈钢异质基底上合成了锐钛矿型的一维 TiO₂ 纳米线薄膜. 单根纳米线长度达到几个微米,直径在 10–30 nm 之间. 纳米线之间相互交叉生长,形成一个三维网络结构.

(2) 在 10 mol·L⁻¹ NaOH 浓度下,生长一维 TiO₂ 纳米线薄膜的适宜温度为 130–150 ℃,反应时间为 12–24 h. 大长径比的一维 TiO₂ 纳米线薄膜能为光生载流子提供优异的定向传输通道,降低复合几率,表现出了优异的光电化学性能.

(3) 这种磁控溅射与水热反应相结合的技术方法,可以为非钛异质基底上一维 TiO₂ 纳米线薄膜的制备提供新的思路.

图 8 NW-film 和 NP-film 电极在 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液中 0 到 1.0 V 偏压下的光电流–电位曲线(A)和不同偏压电位下的瞬态光电流谱图(B)

Fig.8 Photocurrent response curves (A) of NW-film and NP-film electrodes with potential from 0 to 1.0 V bias potential and transient photocurrent curves (B) at different bias potentials in 0.5 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ solution
(a) NP-film, 0 V; (b) NW-film, 0 V; (c) NP-film, 1 V; (d) NW-film, 1 V

References

- 1 Fujishima, A.; Honda, K. *Nature*, **1972**, *238*: 37
- 2 Chen, X. Q.; Liu, H. B.; Gu, G. B. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**, *91*: 317
- 3 Ao, Y. H.; Xu, J. J.; Fu, D. G.; Yuan, C. W. *Applied Surface Science*, **2008**, *255*: 3137
- 4 Mor, G. K.; Carvalho, M. A.; Varghese, O. K.; Pishko, M. V.; Grimes, C. A. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*(2): 628
- 5 Kang, M. G.; Park, N. G.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kim, K. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*: 574
- 6 O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature*, **1991**, *353*: 737
- 7 Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Adv. Mater.*, **1999**, *15*(11): 1307
- 8 Zhao, Y.; Lee, U.; Suh, M.; Kwon, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2004**, *25*: 1341
- 9 Wang, Y. F.; Wu, M. Y.; Zhang, W. F. *Electrochimica Acta*, **2008**, *53*: 7863
- 10 Seo, H. K.; Kim, G. S.; Ansari, S. G.; Kim, Y. S.; Shin, H. S.; Shim,

- K. H.; Suh, E. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2008**, **92**: 1533
- 11 Costa, L. L.; Prado, A. G. S. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **2009**, **201**: 45
- 12 Tian, Z. R.; James, A. V.; Liu, J.; Bonnie, M.; Xu, H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(41): 12384
- 13 Peng, X. S.; Chen, A. C. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**: 1355
- 14 Bo, C.; Erick, S. V.; Tetsuro, J. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, **7**: 668
- 15 Guo, Y. P.; Lee, N. H.; Oh, H. J.; Yoon, C. R.; Park, K. S.; Lee, H. G.; Lee, K. S.; Kim, S. J. *Nanotechnology*, **2007**, **18**: 295608
- 16 Guo, Y. P.; Lee, N. H.; Oh, H. J.; Yoon, C. R.; Park, K. S.; Lee, W. H.; Li, Y. Z.; Lee, H. G.; Lee, K. S.; Kim, S. J. *Thin Solid Films*, **2008**, **516**: 8363
- 17 Guo, Y. P.; Lee, N. H.; Oh, H. J.; Park, K. S.; Jung, S. C.; Kim, S. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2008**, **8**: 5316
- 18 Guo, Y. P.; Lee, N. H.; Oh, H. J.; Yoon, C. R.; Park, K. S.; Jung, S. C.; Kim, S. J. *Surface & Coatings Technology*, **2008**, **202**: 5431
- 19 Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**: 1291
- 20 Tang, Y. X.; Tao, J.; Tao, H. J.; Zhang, Y. Y.; Li, Z. L.; Tian, X. L. *Rare Metal Materials and Engineering*, **2008**, **37**(12): 2186 [汤育欣, 陶杰, 陶海军, 张焱焱, 李转利, 田西林. 稀有金属材料与工程, **2008**, **37**(12): 2186]
- 21 Tang, Y. X.; Tao, J.; Zhang, Y. Y.; Wu, T.; Tao, H. J.; Bao, Z. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(12): 2191 [汤育欣, 陶杰, 张焱焱, 吴涛, 陶海军, 包祖国. 物理化学学报, **2008**, **24**(12): 2191]
- 22 Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Press, 1978: 447
- 23 Dong, X.; Tao, J.; Li, Y. Y.; Wang, T.; Zhu, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(9): 1874 [董祥, 陶杰, 李莹滢, 汪涛, 朱宏. 物理化学学报, **2009**, **25**(9): 1874]