

学校编码: 10384

学号: 33520131152461

分类号____密级____

UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

黑二氧化钛纳米管的制备及其红外辐射特性研究

Fabrication of Black TiO₂ Nanotube and Its Infrared Radiation Properties

陈然斌

指导教师姓名: 伞海生教授

专 业 名 称: 微电子学与固体电子学

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

随着纳米科技的兴起，科学技术研究进入一个崭新的阶段。在纳米尺度下，由于纳米材料展现出许多奇特的物理和化学性质，使得纳米材料及其应用成为当前科学研究最为丰富和活跃的领域。基于电化学阳极氧化的二氧化钛(TiO_2)纳米管阵列属于宽禁带 N 型半导体，具有稳定的化学性质，由于其无毒、自洁、催化活性高等特点，在光催化、太阳能电池、以及能源、生物和环保等领域被广泛应用。目前纳米结构 TiO_2 材料的应用研究主要集中于可见光到紫外光范围，尚未见到其在红外光范围的应用研究报道。定向有序排列的 TiO_2 纳米管阵列，具有较大的比表面积和载流子定向传输特性等特点，因此很适合用于制造基于电阻加热效应的红外辐射光源。黑色 TiO_2 纳米管阵列不但具有黑体辐射效果，同时还具有大的辐射表面积，能大幅提高单位面积红外辐射强度。

本文主要对黑色 TiO_2 纳米管及其红外辐射特性开展了相关研究。首先，采用电化学阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列，之后通过对其改性制备出蓝黑色以及黑色的 TiO_2 纳米管阵列，并对其形貌和性能进行表征和测试，结果表明黑色 TiO_2 具有很宽的光谱吸收特性。其次，针对不同工艺制备的 TiO_2 纳米管阵列的红外发射特性开展研究。利用发射率测试系统对 TiO_2 纳米管阵列的红外发射进行测试，结果显示普通的 TiO_2 纳米管阵列在波长大于 $10\ \mu\text{m}$ 的远红外波段显示了黑体辐射特性（发射率为 1），并且在 $10\sim 12.5\ \mu\text{m}$ 波段发射率甚至超过 1。相比之下，黑色 TiO_2 纳米管阵列展现了比普通 TiO_2 纳米管更宽的黑体辐射特性，波长覆盖到中远红外波段 ($>5\ \mu\text{m}$)，并且在 $5\sim 12.5\ \mu\text{m}$ 波段发射率超过 1，实现了中远红外的超辐射特性。最后，基于基尔霍夫定律采用时域差分法对 TiO_2 纳米管结构的窄带红外辐射进行了理论研究。结果显示在金环/ TiO_2 纳米管的复合结构表面能够激发出金属表面等离子体极化激元，可实现峰值波长在 $1.5\ \mu\text{m}$ 和 $3.5\ \mu\text{m}$ 的双窄带的增强发射，半峰宽约为 $0.3\ \mu\text{m}$ ，波峰随着纳米管的周期的增大而发生蓝移。

关键字： 黑二氧化钛、红外辐射、窄带效应

Abstract

With the rise of nanotechnology, the science and technology enter into a new filed. Since nanomaterials exhibit many unique physical and chemical properties in the nanometer scale, such nanomaterials and their applications become the most abundant and active scientific research fields. Titanium dioxide (TiO_2) nanotube arrays fabricated by electrochemical anodic oxidation belong Wide Bandgap N-type semiconductor, which have stable chemical properties and are widely used in photocatalysis, solar cells, and energy, biological and environmental protection and other fields due to its non-toxic, self-cleaning, and high catalytic activity. Currently, the application and research of nanostructure TiO_2 materials are mainly focused on the visible to ultraviolet range, yet to see the report in its application of the infrared light range. TiO_2 nanotube arrays directional ordered arrangement, which have a large specific surface area and the carrier directional transmission characteristics and other characteristics, so that it is suitable for manufacturing infrared emission source that is based on resistive heating effect. Black TiO_2 nanotube array not only has the effect of blackbody radiation, and also has a large radiation surface area, which can significantly increase the intensity of infrared radiation.

This paper mainly focuses on the fabrication of black TiO_2 nanotubes and its infrared radiation characteristics. Firstly, the TiO_2 nanotube arrays are prepared by electrochemical anodic oxidation. Then blue-black and black TiO_2 nanotube arrays are fabricated by modification, and characterization and testing of its morphology and performance, the results show that black TiO_2 has a very wide spectral absorption characteristics. Secondly, the infrared emission characteristics of the different processes for the preparation of TiO_2 nanotube arrays are researched. The TiO_2 nanotube arrays are measured by using the infrared emissivity measurement system, and the results show that ordinary TiO_2 nanotube array in the far-infrared wavelengths longer than $10\ \mu\text{m}$ shows blackbody radiation characteristics (emission rate of 1), and in $10\sim 12.5\ \mu\text{m}$ band emissivity even greater than 1. By contrast, black TiO_2 nanotube

arrays show the greater blackbody radiation characteristics than ordinary TiO₂ nanotubes and its wavelength range coverage to the far infrared band (>5 μm), especially in 5~12.5 μm band the emissivity is greater than 1, which achieve the ultra-far infrared radiation characteristics. Finally, based on the use of Kirchhoff's laws, the narrowband infrared radiation TiO₂ nanotube structure is studied theoretically with the difference time-domain. The results show that the surface of the composite structure of the TiO₂ nanotubes covered with gold ring can inspire a metal surface plasmon polaritons, so that it can realize the dual narrowband emission characteristics and peak wavelength range in 1.5 μm and 3.5 μm, the half-peak width of about 0.3 μm. And the narrowband peak occur blue shift phenomenon with the increase of period of the nanotube.

Keyword: Black titanium dioxide ; Infrared radiation; Narrowband

目录

第一章 绪论	1
1.1 课题背景	1
1.1.1 纳米材料简介	1
1.1.2 纳米半导体材料特性	2
1.2 TiO₂ 纳米管概述	4
1.2.1 TiO ₂ 纳米管的制备	5
1.2.2 TiO ₂ 纳米管的研究进展	6
1.3 黑 TiO₂ 概述	8
1.3.1 TiO ₂ 的改性	8
1.3.2 黑 TiO ₂ 的研究进展	10
1.4 纳米结构辐射特性简介	13
1.5 研究内容及意义	15
第二章 黑 TiO₂ 纳米管的制备及性能表征	17
2.1 引言	17
2.2 TiO₂ 纳米管形成机理	17
2.2.1 TiO ₂ 纳米管的生长过程	17
2.2.2 TiO ₂ 纳米管机理的理论仿真	19
2.3 TiO₂ 纳米管的制备及表征	22
2.3.1 TiO ₂ 纳米管的制备	22
2.3.2 TiO ₂ 纳米管的表征	24
2.4 黑 TiO₂ 纳米管的制备及表征	29
2.4.1 黑 TiO ₂ 纳米管的制备	29
2.4.2 黑 TiO ₂ 纳米管的性能表征	31
2.5 本章小结	38
第三章 黑 TiO₂ 纳米管的红外辐射特性测试	39
3.1 引言	39
3.2 黑体辐射理论	39

3.3 红外发射率测试系统	42
3.3.1 发射率测试原理及方法	42
3.3.2 傅里叶光谱仪的基本结构和原理	46
3.3.3 发射率测试系统搭建	47
3.4 发射率测试实验及结果分析	50
3.4.1 TiO ₂ 纳米管的测试结果	50
3.4.2 黑色 TiO ₂ 纳米管发射率测试	53
3.5 本章小结	54
第四章 Au/TiO₂ 纳米管发射特性的探究	55
4.1 引言	55
4.2 表面等离子体理论	55
4.2.1 金属 Drude 模型	56
4.2.2 表面等离子体激元的色散特性	58
4.3 时域有限差分法	60
4.3.1 FDTD 简介	60
4.3.2 FDTD 理论	61
4.3.3 时域差分法的应用	68
4.4 Au/TiO ₂ 纳米管的建模及仿真	68
4.5 本章小结	77
第五章 总结与展望	78
5.1 全文总结	78
5.2 展望	79
参考文献	80
致谢	91
硕士期间的研究成果	92

Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background of project	1
1.1.1 Introduction of nano materials	1
1.1.1 Introduction of nano materials	2
1.2 Introduction of TiO₂ nanotube	4
1.2.1 The fabrication of TiO ₂ nanotube	5
1.2.2 Deveopment of TiO ₂ nanotube	6
1.3 Introduction of black TiO₂	8
1.3.1 Modification of TiO ₂	8
1.3.2 Deveopment of black TiO ₂	10
1.4 Radiation characteristics of nanostructures	13
1.5 The research content and significance of the project	15
Chapter 2 The fabrication and characterizations of black TiO₂ nanotube	17
2.1 Introduction	17
2.2 Formation mechanism of TiO₂ nanotube	17
2.2.1 The growth of the formation mechanism	17
2.2.1 The simulation of the formation mechanism.....	19
2.3 The fabrication and characterization of TiO₂ nanotube	22
2.3.1 The fabrication of TiO ₂ nanotube	22
2.3.2 The characterization of TiO ₂ nanotube.....	24
2.4 The fabrication and characterization of black TiO₂ nanotube	29
2.4.1 The fabrication of black TiO ₂ nanotube	29
2.4.2 The characterization of black TiO ₂ nanotube	31
2.5 Chapter summary	38
Chapter 3 The research of the radiation performance of TiO₂ nanotube	39

3.1 Introduction	39
3.2 Blackbody radiation theory	39
3.3 The measurement of the infrared emissivity	42
3.3.1 The measurement theory and method of the emissivity	42
3.3.2 The basic structure and principles of Fourier Spectrometer	46
3.3.3 Establishing the emissivity measurement system	47
3.4 The experiment and analysis of the emissivity measurement	50
3.4.1 The emissivity measurement of TiO ₂ nanotube.....	50
3.4.2 The emissivity measurement of black TiO ₂ nanotube.....	53
3.4 Chapter summary	54
Chapter 4 Research the emission characteristics of Au/TiO₂ nanotube	55
4.1 Introduction	55
4.2 The fundamental theory of surface plasmons	55
4.2.1 The Drude model of metal.....	56
4.2.2 The dispersion of surface plasmons	58
4.3 The fundamental theory of FDTD	60
4.3.1 Introduction of FDTD	60
4.3.1 The theory of FDTD.....	61
4.3.3 The applications of FDTD.....	68
4.4 The modeling and simulation of Au/TiO ₂ nanotube.....	68
4.5 Chapter summary	77
Chapter 5 Summary and Outlook	78
5.1 Full summary	78
5.2 Outlook	79
References	80
Acknowledgements	91
Publication	92

第一章 绪论

1.1 课题背景

1.1.1 纳米材料简介^[1,2,3,4]

在 20 世纪末，随着纳米科技这一交叉学科的兴起，科学研究进入一个全新的微观领域，这也成为科学技术发展到一个崭新阶段的标志。纳米材料是当前科学技术研究领域中的一个研究热点，纳米材料的定义通常是指在三维空间尺度上，该材料由纳米量级的单元构成或至少有一维处于纳米量级。通常按照维度分类，将其划分成下面几类：1、零维，是指该材料的三维尺度在空间中均为纳米量级（指 1nm 至数百纳米），零维纳米材料如纳米尺度下的原子团簇及颗粒等，这类基本单元也被称为量子点；2、一维，是指纳米材料有两维尺度在空间中处于纳米量级，两维纳米材料有纳米级别的棒、管和丝等，也被称为量子线；3、二维，是指纳米材料在三维空间中仅有一维处于纳米量级的范围内，二维纳米材料如纳米薄膜、多层膜和超晶格等，它们也被称为量子阱。在自然界中也有许多纳米结构形成的独特现象如图 1.1 所示，如（a）图中荷叶表面的自清洁效应是由于表面形成凸起的纳米颗粒，（b）图中是壁虎脚掌上的纳米纤维，（c）图中是蝴蝶翅膀上的二维光子纳米结构，因此蝴蝶翅膀色彩斑斓；（d），（e）和（f）中分别为人工制造的金纳米颗粒，氧化锌纳米线及二维纳米结构的石墨烯材料。

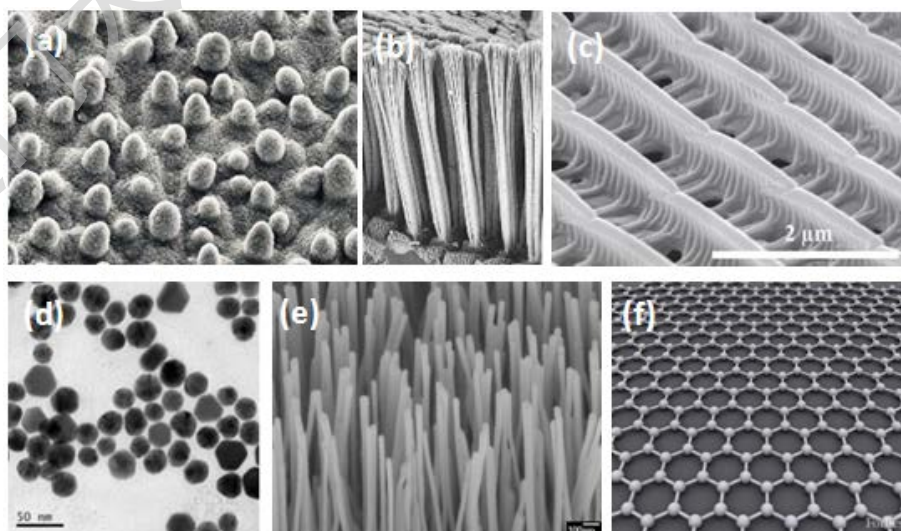


图 1.1 自然界中的纳米结构与人造纳米结构

纳米材料的发展经历了早期实验室探索及采用各种手段制备, 研究评估表征方法的阶段, 探索其特殊性能的阶段。随后根据纳米材料特有的性能开发设计出纳米复合材料成为了纳米材料研究的主流。随着对纳米材料的深入研究, 更多的研究者希望将纳米材料推广到实际应用, 尤其是纳米自组装体系受到诸多学者的关注。纳米自组装体系就是将零维(如纳米颗粒)、一维(如纳米纤维、纳米管等)以及二维(如纳米薄膜等)的纳米材料作为基本单元, 再在一维、二维或三维方向按照一定的规律将其在空间中组装起来, 形成具有特定形状的纳米结构。纳米自组装体系包括纳米结构自组装体系以及人工纳米结构组装体系两种, 其中人工纳米组装体系是人工的将纳米材料组装成一定形状的纳米结构, 而自组装体系是通过弱小的化学键, 如离子键、范德华键及氢键, 以及它们直接协同作用, 让原子和分子在适当的条件下自发的形成有序排列, 构成一定形状特征的纳米结构。如图 1.2 所示, 从左往右分别是, 纳米颗粒、纳米线的自组装生长以及二维纳米结构的自组装生长;

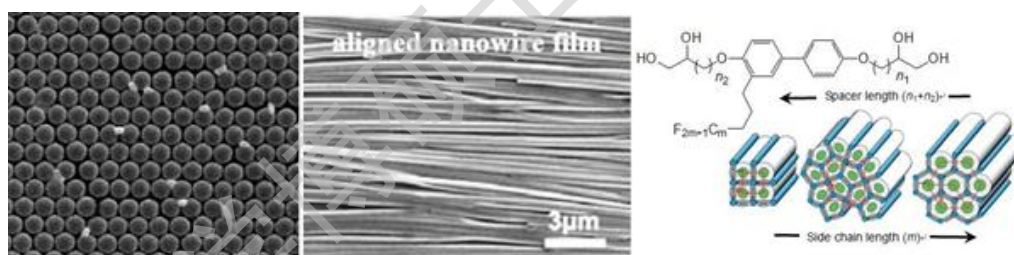


图 1.2 自组装的纳米结构

由于纳米结构的尺寸小, 它具有纳米材料的微粒特性, 也具有诸如表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子尺寸效应等, 同时纳米结构也能引起新的效应, 如协同效应和量子耦合效应等^[1,3]。因此纳米体系能够容易受到电场, 磁场, 光等外界条件来实现控制。近年来, 由于纳米结构的不断深入研究, 量子效应的新型器件取得了极大的研究进展, 细胞纳米机器概念的提出, 都使得纳米结构成为纳米科技当前开展研究的前沿^[3,4]。

1.1.2 纳米半导体材料特性

纳米半导体材料是纳米材料中的一个重要部分, 它的物理和化学性质展现出诸多的特异现象, 是应用于传感器中最具潜力的材料。纳米半导体材料是纳米尺

度的原子核、分子的集合体，其电子的平均自由程比传统固体短，因此亚微米的半导体 PN 结理论对尺寸小于 10 纳米的微粒失效。在半导体纳米材料的研究中，主要在半导体纳米材料的制备、微纳结构的性质、微纳结构的半导体复合材料及半导体的光电转换特性等方面开展了大量的研究。纳米半导体材料具有许多特异的性能，如（1）光学性能：由于纳米半导体尺寸小，具有光致发光的特性，以及超快速的光学响应特性，同时随着粒径的减小，使得半导体的有效带隙增加从而在能带中形成一系列分立的能级^[3]。此外，纳米尺寸的半导体纳米材料具有尺寸分布效应和界面效应，使得纳米颗粒的悬挂键及缺陷较多，同时其键长的分布造成带隙分布，因此导致其红外吸收谱宽化，图 1.3 为采用纳米级氮化硅薄膜制备的红外探测器，左图是该纳米级器件的结构原理图，右图是人体靠近时器件

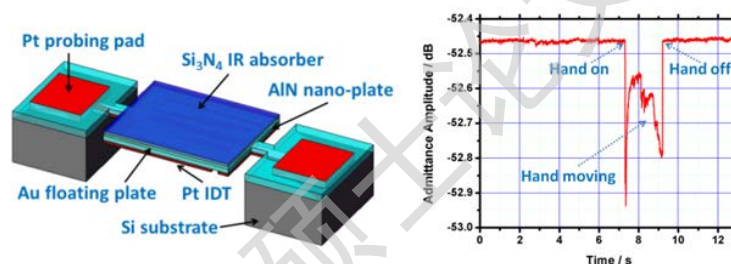


图 1.3 氮化铝制备的高性能纳米级红外探测器

的响应特性；（2）光电转换特性：纳米半导体材料具有优异的光电转换特性，常被应用在太阳能电池领域中。如采用 TiO_2 多孔纳米结构制备的染料敏化电池，该种纳米结构的比表面积大，能使大量染料分子尽可能充分吸附在表面，因此在光照射后能够产生大量的光生载流子，并能使载流子在界面快速传输，这使得染料敏化电池具有较好的光电转换效率。 TiO_2 半导体纳米材料在太阳能以及光催化领域中的应用，如图 1.4 所示，(a) 为 TiO_2 纳米材料应用于太阳能电池中的原理图，在 TiO_2 表面能够产生较多的光生电子空穴对，(b) 为 TiO_2 纳米材料在光催化中的应用，在其表面产生的电子和空穴使得其具有氧化还原特性，能够与表面的有机物发生反应；（3）电学特性：纳米半导体材料同时具有压电、介电的特性，介电特性随着测量频率的减小而明显上升，而常规半导体材料的上升趋势则明显弱于纳米半导体。在频率较低的范围，此时纳米粒径通常较小，其介电常数由于小尺寸效应随粒径增加，而先增加后减小，最后在某一临界尺寸呈极大值。

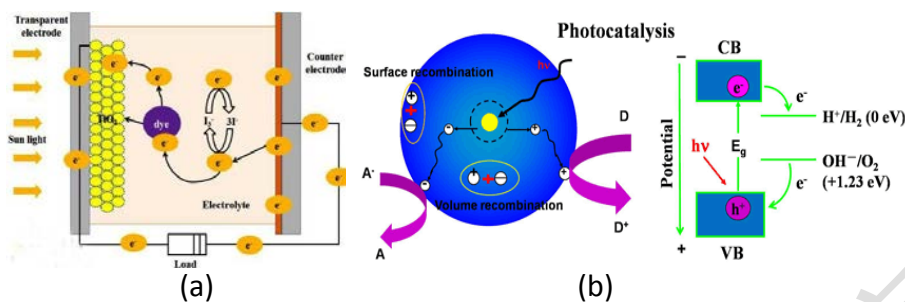


图 1.4 TiO₂ 应用于太阳能电池与光催化中的原理图

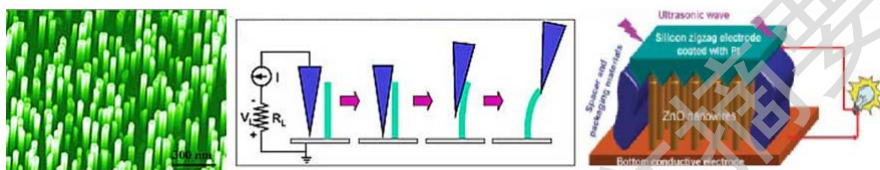


图 1.5 氧化锌纳米线制备的纳米发电机

此外，由于纳米半导体界面存在大量的悬键，使界面电荷分布变化而形成局部的电偶极矩；如果有外力引起局部的偶极矩发生变化，即产生电荷积累并产生强压电效应，当晶粒达到微米量级的半导体材料，在界面处的悬键减小，从而导致压电效应消失^[2,3]。如，部分学者根据纳米半导体的压电特性，采用阵列排列的氧化锌纳米线制备出微型的纳米发电机，如图 1.5 所示。除此之外，纳米半导体材料仍表现出许多其它的性质，如超顺磁性，高磁化率以及低居里温度等。

1.2 TiO₂ 纳米管概述

TiO₂ 是一种金属氧化物半导体，也是一种重要的无机功能材料，从晶型角度分为板钛矿、锐钛矿和金红石三种，由于板钛矿在性质上不稳定，实用价值不高，因此常使用其余两种晶型的 TiO₂ 材料^[6]。TiO₂ 的三种晶型如图 1.6 所示，从晶型上看都属于 Ti-O 的八面体结构，但其晶胞的堆积方式不同，造成它们的物理和化学性质的差异。通常锐钛矿的的烧结温度为 300-400℃，而锐钛矿转变成金红石晶型的温度约为 500-700℃，锐钛矿的烧结温度比金红石低，其晶粒也较小，具有较好的光催化特性。也有研究指出锐钛矿和金红石按一定比例相互混合后，其光催化性能明显的优于单一的锐钛矿或金红石型 TiO₂，如目前已经产品化的

P25（含有 80% 的锐钛矿，20% 的金红石），这主要是两种晶粒之间由于费米能级不同，并在界面处形成肖特基势垒，促进空穴、电子转移、分离及迁移到其表面，因而促进了光催化反应^[5]。

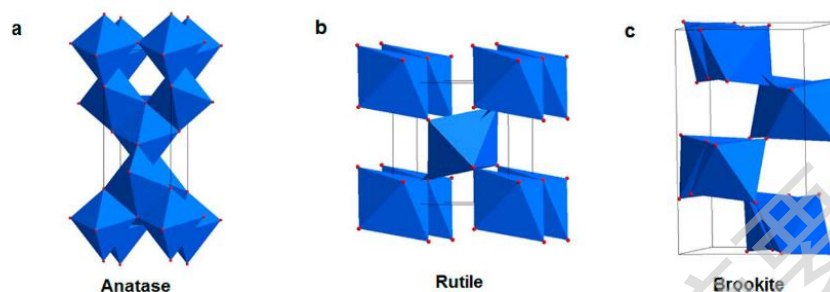


图 1.6 TiO₂ 三种晶型的分子图及晶型图^[6]

TiO₂ 属于 N 型的半导体，其能带由导带、价带及介于两者之间的禁带组成，其禁带宽度大。其中金红石型的 TiO₂ 电子带隙约为 3.0 eV，锐钛矿型的 TiO₂ 约为 3.2 eV。锐钛矿型的 TiO₂ 电子带隙大，具有较强的光吸收能力，因此其产生光生电子更加活跃，在光催化中具有重要的应用前景。金红石型 TiO₂ 的密度和折射率较大，化学性质稳定，无毒无害，常被用来作为涂层及紫外吸收剂。

将 TiO₂ 制备成纳米材料，其展现了优良的光电、光敏、气敏等特性，在光催化、光水解制备氢、太阳能、生物及环保领域都有重要的应用前景，同时纳米尺度的 TiO₂ 也受到广泛的学者关注和研究。TiO₂ 纳米材料包括，零维的纳米颗粒以及一维的纳米线、纳米棒、纳米管等。由于 TiO₂ 纳米管排列整齐规则，具有更大的比表面积，光电转化效率突出及光生载流子传输性能优越等特点，其在光催化，气敏传感，太阳能和生物等领域展现出巨大的潜力和应用前景，因此成为了研究热点^[6]。

1.2.1 TiO₂ 纳米管的制备

TiO₂ 纳米管是一种功能纳米材料，目前常采用的方法有阳极氧化法、水热法和模板法。其中，模板法是一种重要的纳米材料合成方法，模板法包含硬模板法及软模板法^[7,8,9]。模板合成法就是将形貌可控，容易制备的材料制备成模板，然后再利用物理或化学方法，将所需制备的材料沉积或注入到模板中，使之按照之前提供的模板形成一定的形貌和排列特征，再将模板去除，最后得到具有一定形

貌特征的纳米材料。硬模版法通常指采用的模板结构具有较好的稳定性，结构相对较硬，一般为固体材料，如阳极氧化的氧化铝多孔结构、二氧化硅及具有一定结构的高分子聚合物等。氧化铝多孔纳米结构是迄今应用最为广泛的模板，采用阳极氧化的方法，分两步对金属铝进行氧化处理即可得到氧化铝多孔纳米结构，其中该结构的孔深可以调节，并具有性能稳定，强度高，耐高温等特点^[7,10-12]。软模板合成法通常是以表面活性剂为结构成型剂，并通过自组装的方式形成一定结构的纳米功能模板，自组装使得材料在合成过程中的设计性和可控性增强^[13-17]。

水热法通过形成高温、高压的环境，使得反应物质开始溶解重新结晶^[18-20]。其基本原理是通过将实验条件改变为高温高压的状态来加速化学反应的进行。可以通过改变反应条件，直接得到不同管径及长度的纳米管。有学者使用水热合成法制备出形貌完整的 TiO_2 纳米管结构，并通过调节反应溶液的 PH 来影响生成的 TiO_2 纳米管^[21,22]。

阳极氧化法是一种基于电化学的合成方法，一般采用金属作为腐蚀源，将其浸入到特定的电解质溶液或者熔融电解质中作为阳极。电解质中的离子在外界的电压作用下，定向的向着两侧的电极移动，并在电极与电解质接触的界面开始化学反应，并在阳极形成金属氧化物薄膜。 TiO_2 纳米管的制备体系，是从溶液粘度低的无机溶液到粘度高的有机溶液发展而不断完善的，通过改变溶液的 PH，电压、溶液成分的浓度比例、温度等参数可以控制 TiO_2 纳米管的形貌生长^[23-25]。其中，阳极氧化法具有实验简单，试验参数可控，成本低廉的特点受到众多研究人员的关注。

1.2.2 TiO_2 纳米管的研究进展

纳米尺度下的 TiO_2 具有良好的光电转换特性，具有较高的比表面积，展现出了优异的光电、光敏、气敏等特性，关于 TiO_2 的研究成果不断地涌现。而 TiO_2 纳米管是一种排列规则的具有一定形貌的无机功能材料，其比表面积更大，且具有很好的电子传输单向性和量子效应，在制备生长过程中，其尺寸可控且高度有序，广泛应用于光催化、太阳能电池、传感器等方面，也成为了近年来的研究热点^[26,27,28]。

TiO_2 纳米管是一种宽带隙的半导体纳米功能材料。其吸收波长阈值与带隙有

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.