

文章编号: 1000-324X(2008)04-0647-05

高度有序钛基体阳极氧化钛纳米管阵列的制备与表征

方 东¹, 刘素琴¹, 陈若媛¹, 黄可龙¹, 李倦生², 余 超¹, 覃定员¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 长沙环保职业技术学院, 长沙 410004)

摘 要: 室温下在 NH_4F 、乙二醇的混合溶液中采用阳极氧化法在纯 Ti 片表面组装一层结构高度有序且表面光滑的 TiO_2 纳米管阵列. 对 TiO_2 纳米管阵列进行扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 检测; 且检测了 TiO_2 纳米管 (锐钛矿型) 在锂离子电池和光催化降解甲基橙等应用性能. 结果表明, 制备得到了高密度排列的 TiO_2 纳米管阵列; TiO_2 纳米管在锂离子的脱嵌过程中表现出较好的可逆性质. 溶液中加入 H_2O_2 可以提高 TiO_2 纳米管光降解催化活性.

关 键 词: TiO_2 纳米管; 阳极氧化; 乙二醇

中图分类号: O646 **文献标识码:** A

Fabrication and Characterization of Highly Ordered Porous Anodic Titania on Titanium Substrate

FANG Dong¹, LIU Su-Qin¹, CHEN Ruo-Yuan¹, HUANG Ke-Long¹,LI Juan-Sheng², YU Chao¹, QIN Ding-Yuan¹

(1. College of Chemical & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Changsha Environmental Protection Vocational College, Changsha 410004, China)

Abstract: Anodization of Ti using ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F as electrolyte resulted in ordered arrays of TiO_2 nanotube with a smooth surface. Electrochemical anodization was carried out at room temperature. The microstructures and morphologies of the TiO_2 nanotube were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). A series of studies were carried out to investigate the properties of TiO_2 nanotubes (anatase) for lithium anode materials and for the materials of photocatalyzing degradation of aqueous methyl orange. The results show that high density, well ordered and uniform TiO_2 nanotube arrays are fabricated. TiO_2 nanotube shows a comparatively reversible reaction when it is used for lithium ion battery by CV measurement. Adding H_2O_2 into the solution can improve the photocatalysis of TiO_2 nanotube.

Key words: TiO_2 nanotubes; anodization; ethylene glycol

1 引言

氧化钛是一种重要的材料, 在太阳能电池、光催化降解有机物、光解水制备氢气、锂离子电池等方面都有很好的应用, 所以氧化钛的制备倍受关注. 制备方法主要有溶胶-凝胶法^[1]、电沉积法^[2]、阳极氧化法^[3]等, 其中阳极氧化法是一种简单快速制备氧化钛纳米管的方法. TiO_2 纳米管具有较

大的比表面积进而提高它在光电、电磁以及其他方面的性能. Grimes 等^[4-6]做了大量的应用方面的尝试, 如 TiO_2 纳米管作为太阳能电池材料^[4], 生物过滤材料^[5]和传感材料^[6]等. 最近, Plaulose^[7]等以 0.25wt% NH_4F + 乙二醇为电解液, 通过阳极氧化法在钛片表面制备出了管长为 $134\mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管阵列. 这种 TiO_2 纳米管具有更高的比表面积,

收稿日期: 2007-08-16, 收到修改稿日期: 2007-10-21

基金项目: 国家自然科学基金 (20376086); 湖南环保基金 (2005211); 中南大学本科创新基金 (LC06171, LA07015)

作者简介: 方 东 (1982-), 男, 硕士研究生. E-mail: csufangdong@gmail.com

通讯联系人: 黄可龙, 教授. E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

有望进一步提高 TiO_2 的物化性能. 但对该种方法制备纳米管的影响因素、机理、性能还需要进一步研究.

本工作以 NH_4F 和乙二醇为电解液, 在工业纯 Ti 片表面制备 TiO_2 直纳米管阵列, 且与在水溶液中制备的纳米管作形貌比较, 并检测了直 TiO_2 纳米管阵列在锂离子电池和光催化降解方面的性能.

2 实验部分

2.1 二氧化钛纳米管的制备

选用工业纯钛片 (纯度 $\geq 99.5\%$), 用金相砂纸 (4 号) 磨抛表面, 用去离子水超声清洗, 再分别用丙酮、异丙醇、甲醇超声清洗表面, 每次 10min, 去除油脂. 室温下用石墨作对电极, 采用两种电解液进行阳极氧化: 其一, 在一定浓度的 $\text{NaF}(0.5\text{wt}\%)+\text{Na}_2\text{SO}_4(1\text{mol/L})+\text{H}_2\text{SO}_4$ (调节 $\text{pH}=4.0$) 电解液中采用逐步升压法 (0.1V/s), 升压到 20V 后恒压阳极氧化; 其二, 在一定浓度的 $\text{NH}_4\text{F}(0.5\text{wt}\%)+$ 乙二醇 $+\text{H}_2\text{O}(0.5\text{wt}\%)$ 中采用逐步升压法 (0.1V/s), 升压到 40V 后恒压阳极氧化. 阳极氧化过程始终施加磁力搅拌. 阳极氧化结束后分别用去离子水冲洗样品, 用高纯氮气吹干表面, 再用去离子水超声清洗, 干燥.

2.2 样品的表征

物相分析采用 Rigaku D/max 2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda=0.15406\text{nm}$), 其管电压为 40kV, 管电流 300mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4.0^\circ/\text{min}$; 采用 JSM-6360 LV 扫描电子显微镜 (SEM) 对干燥后的样品表面进行微观形貌分析; 荧光测试仪 (PL)(F-2500) 检测试样. 电池组装在充满氩气的 MBRAUN 手套箱中进行, H_2O 和 O_2 体积分数均小于 10^{-6} . 以锂片作为负极, 电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1), 组装成模拟电池. 用武汉金世科技有限公司产电化

学工作站 (型号: CS300UA) 进行循环伏安测试. 采用两电极体系, 工作电极为在空气中煅烧 2h 的 TiO_2 纳米管, 对电极和参比电极均为锂片. 准确移取一定量 (20mL) 的甲基橙溶液和带有 Ti 基的纳米管 (1cm^2) 放入 25mL 试管中, 静置 10min, 用 GGZ-250W 紫外灯 (365nm) 照射, 同时磁力搅拌溶液, 每隔 10min 用 UV-2450 紫外-可见分光光度计测量甲基橙的浓度.

3 结果和讨论

3.1 形貌与晶型分析

图 1 为工业纯钛在 NH_4F 、乙二醇的混合溶液中在 40V 电压下分别阳极氧化 5、10h 形成的 TiO_2 多孔膜结构经超声清洗后的 SEM 图像. 从图可见, 纳米管的孔径约为 95nm, 氧化 5h 长度约为 $6.54\mu\text{m}$; 氧化 10h 纳米管的表面形貌基本没有变化, 但纳米管的长度变为 $11.37\mu\text{m}$.

图 2 为工业纯钛在 NaF 、 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 的混合溶液中在 20V 电压下阳极氧化 3h 形成的 TiO_2 多孔膜结构的 SEM 图像. 从图可见, 孔径大小约为 80nm, 纳米管的长度约为 $1.68\mu\text{m}$. 比较图 1 与图 2 可以得到在乙二醇与 NH_4F 混合溶液中制备的纳米管是长直管, 管的长度随阳极氧化时间增加而变大, 管壁上没有台阶环, 与在水溶液条件下制备得到的纳米管有明显的不同. 得到不同的结果可能与溶液的电导率或粘度有关. 同时在 $\text{NH}_4\text{F}(0.5\text{wt}\%)$ 的乙二醇 (100g) 中分别加入 10、20、30g 的蒸馏水, 发现制备的纳米管与在水溶液中制备得到的结果相似, 即制备得到的纳米管上有台阶环.

图 3 为工业纯钛在乙二醇与 NH_4F 溶液中 40V 电压下阳极氧化 5h 形成的 TiO_2 纳米管 (没有去除基底), 在空气中 450°C 条件下煅烧 2h 的 XRD 图谱. 从图可见, 阳极氧化形成的纳米管除 Ti 峰外

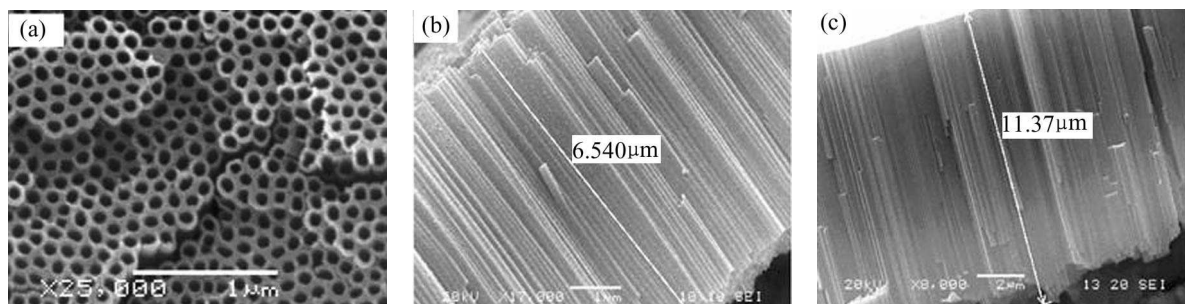


图 1 乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of TiO_2 nanotube layer formed on Ti substrate anodized at 40V in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F

(a) Top-view; (b) Cross-section (anodization for 5h); (c) Cross-section (anodization for 10h)

还出现锐钛矿型的 TiO_2 特征峰. TiO_2 纳米管在煅烧前的 XRD 图中只有 Ti 的特征峰, 表明 TiO_2 为无定形结构. 与在水溶液体系下制备的纳米管的晶型转变相似.

为了了解阳极氧化过程中形成 TiO_2 纳米管的机理, 测量了在 NH_4F 与乙二醇溶液中 40V 电压下阳极氧化过程中电流 - 时间曲线 (图 4). 从图 4 可以看出, 整个氧化过程大致可分为以下三个阶段: 第一阶段: 在反应开始时电流迅速下降, 并且看到在电极表面有少量的气泡, 对应形成氧化物薄膜, 即阻挡层的形成阶段. 第二阶段: 氧化物的表面出现微孔^[8], 微孔的孔径逐渐变大, 对应氧化物薄膜上形成纳米孔阶段. 第三阶段: 随着微孔不断加深, 除了阻挡层由于离子导电机理控制之外, 还有微孔中的溶液浓差引起的扩散作用, 对应稳定生成纳米管阶段.

实验发现工业纯钛在 NH_4F 、乙二醇的混合溶

液中发生阳极氧化时, 当电流达到稳定后没有再发生周期性的波动, 有别于在水溶液体系下阳极氧化电流具有周期性的变化. 这与管的形貌相对应.

3.2 性能检测

文献报道在锂离子电池和光催化应用方面, 锐钛矿型的 TiO_2 具有较好的性能, 下面的检测均为 40V 电压下, 在 NH_4F 、乙二醇的混合溶液中阳极氧化 10h 形成的 TiO_2 多孔膜, 在空气中煅烧 2h 后样品的结果.

3.2.1 电化学性能

为研究 TiO_2 的充放电循环的可逆性能, 将模拟电池在室温下作慢速 CV 扫描, 扫描速度为 $5\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $1.6\sim 2.0\text{V}(\text{vs NHE})$, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 在扫描范围内, 在 1.76V 和 1.92V 存在一对氧化还原峰. Li^+ 在 TiO_2 中的嵌脱过程为: 放电时, Li^+ 嵌入晶体; 充电时, Li^+

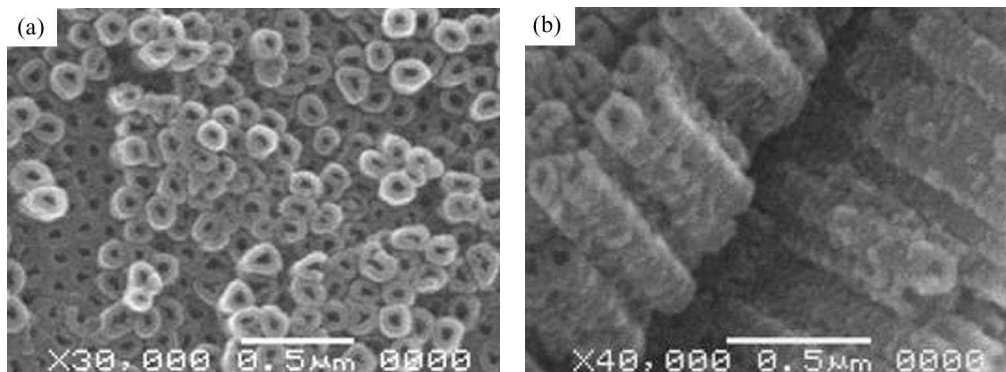


图 2 水溶液体系下制备的 TiO_2 纳米管的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of TiO_2 nanotube layer formed on Ti substrate anodized at 20V in aqueous electrolyte containing 0.5wt% NaF for 3h

(a) Top-view; (b) Cross-section

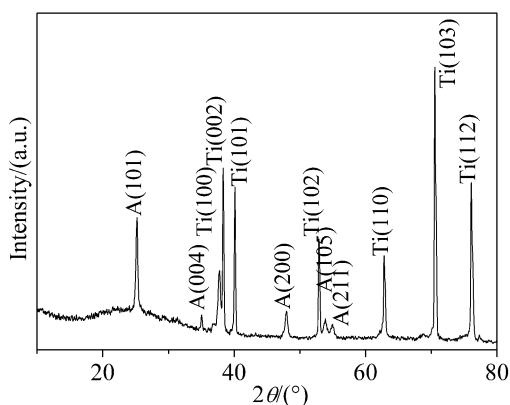


图 3 乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern for TiO_2 nanotube arrays formed on Ti substrate anodized at 40V in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F for 5h

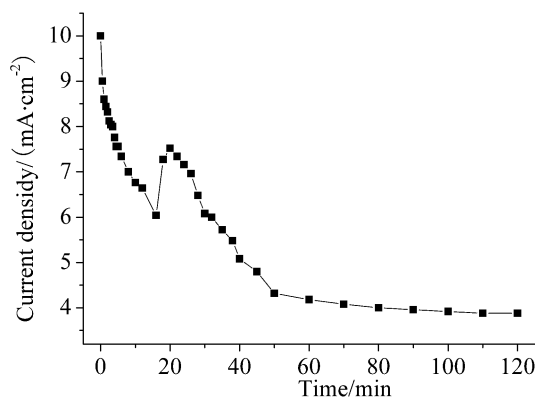


图 4 乙二醇体系下制备 TiO_2 纳米管电流与时间关系曲线

Fig. 4 Real time observation of the anodization behavior of a Ti foil anodized at 40V in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F

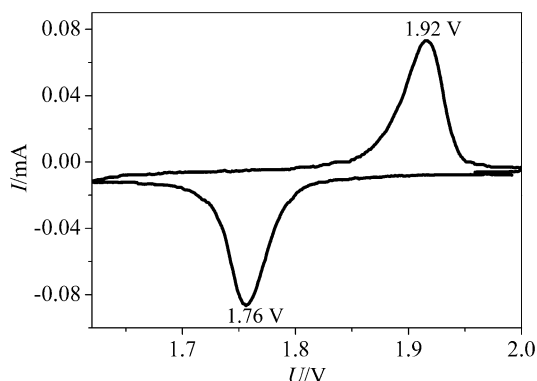


图 5 乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管电极慢扫描循环伏安图

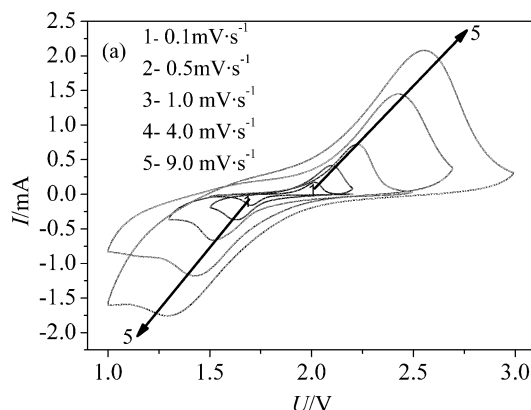
Fig. 5 Slow scanning rate cyclic voltammetry (SSCV) curves for TiO_2 electrode (formed in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F)
Scanning rate $5\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$

脱嵌过程则正好相反. 测试结果表明在低电流密度下, 氧化钛纳米管的电化学可逆性较好, 但也存在一定的极化.

图 6(a) 是氧化钛在不同扫描速度下的 CV 曲线, 随着扫描速度的不同, 电流峰形的变化情况, 扫描速度越大, 峰电流越大. 氧化峰和还原峰分别向正负方向偏移, 其间距 ΔE 增大, 这是因为 Li^+ 在 TiO_2 中的扩散速度较小, 在扫描速率较快时, 电极表面的 Li^+ 来不及扩散, 促使极化增大而造成的 (图 6(a) 箭头所示). 对于扩散控制的电极反应, 有如下关系式成立:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^*$$

其中 A 为电极面积, D 为 Li^+ 的固相扩散系数, C^* 为反应物本体浓度, n 为反应得失电子数. 从图 6(b) 可知, 随着扫描速度的增大, 峰电流值 I_p 和扫描速度 $v^{1/2}$ 成线性关系, 表明 Li^+ 在氧

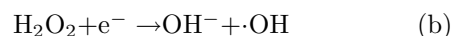
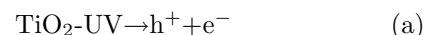


化钛中的扩散是整个电池反应的控制步骤.

3.2.2 光催化降解性能

加入不同量的 H_2O_2 (30%) 时, 催化剂对初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液的光催化降解结果如图 7 所示. 由图可见, 溶液中不加入 H_2O_2 时氧化钛纳米管对甲基橙降解的速度较慢, 且发现随 H_2O_2 加入量的增加, 在相同时间内溶液中残留的甲基橙的量减少. 同时做了纳米管对甲基橙的吸附实验, 60min 后初始浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液的浓度变为 $19.74\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 说明纳米管对甲基橙的吸附作用很小.

要解释上述光催化剂活性的显著差别, 首先需要了解 TiO_2 的光催化机理. 当受到波长低于 387.5nm 的紫外光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 形成电子 / 空穴对, 所产生的 $h\nu_{\text{vb}}$ 将吸附在 TiO_2 表面的 OH^- 和 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 而 $\cdot\text{OH}$ 为强氧化剂, 可以氧化相邻的有机物, 也可以扩散到液相中氧化有机物. 但光照产生的电子 / 空穴对也会发生复合, 降低了 TiO_2 的催化效率. 加入 H_2O_2 可以捕获光照 TiO_2 产生的电子, 降低了电子 / 空穴对复合, 进而提高降解活性^[9].



为了表征光照产生的电子 / 空穴对, 对制备的氧化钛纳米管做了荧光检测. 图 8 为纳米管在不同激发波长下形成的发射光谱图. 从图可见, 在 300、310、320nm 光的激发下峰的位置没有发生改变. 第一个峰的位置为 383nm, 能量与带隙 (3.2eV) 相对应, 我们认为该峰是由导带上的电子与价带上的空穴复合而产生的. 第二个峰的位置为 465nm.

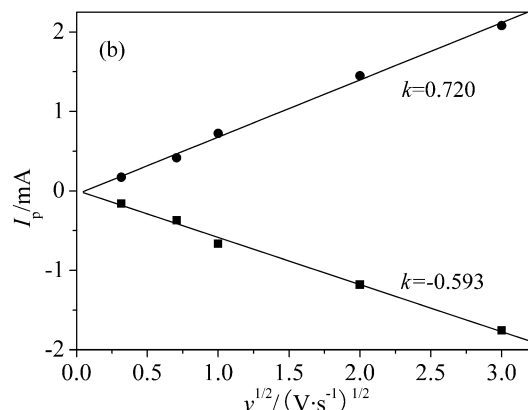


图 6 乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管电极在不同扫描速率下的循环伏安图 (a) 及峰值电流与扫描速率的平方根关系 (b)

Fig. 6 Cyclic voltammograms of TiO_2 electrode (formed in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F) (a) at various scanning rates and (b) plot of peak current (i_p) vs $v^{1/2}$

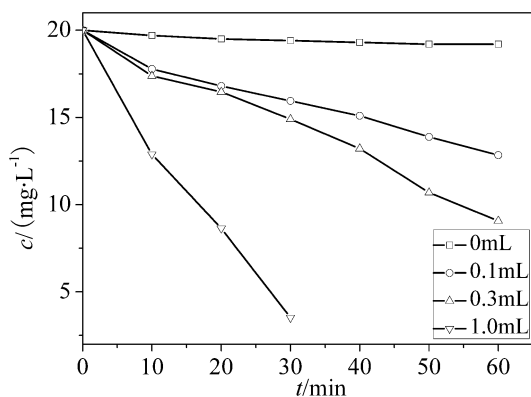


图 7 溶液中加入不同量的 H_2O_2 对乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管光催化降解甲基橙催化活性的影响
Fig. 7 Degradation of methyl orange over TiO_2 photocatalysts (formed in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F) for adding different volumes of H_2O_2

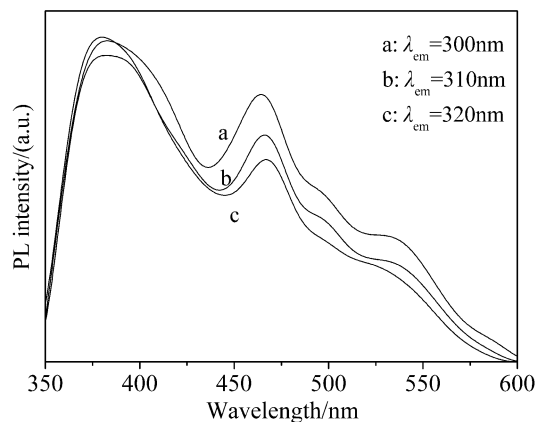


图 8 乙二醇体系下制备的 TiO_2 纳米管在不同激发光下的荧光光谱图

Fig. 8 PL spectra of TiO_2/Ti film (formed in ethylene glycol containing 0.5wt% NH_4F) excited by the lasers with different wavelengths

Li 等^[10]报道了 TiO_2 球状粉体材料氧缺陷能级为 2.7eV($\lambda=465\text{nm}$), Serpone 等^[11]认为峰的位置在 465~520nm 范围内都属于氧空位产生的, 由此推断 465nm 处是由氧缺陷产生的. 同时也可以看出制备得到的纳米管在 500~575nm 之间存在峰, 可能是由氧化钛中其他形式的缺陷引起的. 具体的原因还需要进一步研究.

4 结论

在 NH_4F 、乙二醇的混合溶液中采用阳极氧化法可在工业纯钛表面制备排列有序、上端开口下端封闭的氧化钛纳米管膜层. 与在 NaF 、 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 的混合溶液中阳极氧化得到的纳米管相比, 在 NH_4F 、乙二醇的混合溶液中制备纳米管的效率更高. 经在空气中 450°C 下煅烧 2h 得到的氧化钛纳米管在 Li^+ 的脱嵌过程中表现出较好的可逆性质, 且整个电化学反应过程受扩散控制. 溶液中加入 H_2O_2 可以提高 TiO_2 纳米管在光降解方面的催化活性.

参考文献

- [1] Lakshmi B B, Patrissi C J, Martin C R. *Chem. Mater.*, 1997, **9** (3): 2544-2550.
- [2] Liu S Q, Huang K L. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2005, **85** (1): 125-131.
- [3] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K. *J. Mater. Res.*, 2001, **16** (12): 3331-3334.
- [4] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, 2006, **6** (2): 215-218.
- [5] Gong D W, Yadavalli V, Paulose M, et al. *Biomed. Microdevices*, 2003, **5** (1): 75-80.
- [6] Varghese O K, Gong D W, Dreschel W R, et al. *Sens. Actuators B*, 2003, **94** (1): 27-35.
- [7] Paulose M, Shanka K, Yoriya S, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110** (33): 16179-16184.
- [8] Lee W J, Alhoshan M, Smyrl W H. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153** (11): B499-B505.
- [9] Coleman H M, Vimonses V, Leslie G, et al. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **146** (3): 496-501.
- [10] Li D, Ohashi N, Hishita S, et al. *H. J. Solid State Chem.*, 2005, **178** (11): 3293-3302.
- [11] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (45): 16646-16654.