

电解液性质对 TiO_2 纳米管阵列形貌及生长机理的影响

周成凤, 王志义

(青岛科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要: 采用电化学阳极氧化法在纯钛片表面制备出了结构整齐有序的 TiO_2 纳米管阵列, 主要研究了电解液的性质、浓度以及氧化时间对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响, 并对不同电解液中 TiO_2 纳米管阵列的形成机理进行了初步探讨。结果表明: 在不同浓度的 HF 酸电解液中均可制备出规则、均匀的 TiO_2 纳米管阵列, 管径均匀, 表面平整, 但是纳米管的长度均较短, 约为 300~350nm。在高浓度 HF 电解液中, 同时获得了规则的纳米管阵列和纳米棒阵列。在 0.5wt% NaF 和 1mol/L Na_2SO_4 中性电解液中也可以制备出表面光洁、排列整齐有序的 TiO_2 纳米管阵列, 纳米管长度明显长于 HF 酸电解液中获得的纳米管阵列, 达到了 700nm, 但是阵列的表面平整度较差。在乙二醇+0.6wt% NH_4F +2vol% H_2O 有机电解液体系中可以制得超长的 TiO_2 纳米管阵列, 管径在 150nm 左右, 管长可达 6 μm 。

关键词: TiO_2 纳米管阵列; 阳极氧化; 形貌; 电解液性质

中图分类号: O782; O614

文献标识码: A

Influences of Electrolyte Characteristic on Morphology and Growth Mechanisms of TiO_2 Nanotube Arrays

ZHOU Cheng-Feng, WANG Zhi-Yi

(College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The highly ordered TiO_2 nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation of titanium foil. The influences of electrolyte characteristic and concentration as well as anodization time on the morphology of TiO_2 nanotube arrays were studied, and the growth mechanisms were analyzed. Results show that regular ordered TiO_2 nanotube arrays can be prepared in hydrofluoric acidic solution, the pipe diameters are uniform and the surfaces are smooth, but the lengths are limited in the range from 300nm to 350nm. TiO_2 nanotube arrays and nanorod arrays can be obtained in high concentrate hydrofluoric acidic solution. TiO_2 nanotube arrays with high slenderness ratios and rough surfaces are prepared in sodium fluoride and sodium sulfate electrolyte with lengths of 700nm which are longer than those prepared in hydrofluoric acidic electrolyte. TiO_2 nanotube arrays with pipe diameters of about 150nm can also be prepared in glycol, ammonium fluoride and water ethyleneglycol electrolyte, the lengths of which can reach up to 6 μm .

Key words: TiO_2 nanotube arrays; anodic oxidation; morphology; electrolyte characteristic

TiO_2 是一种重要的无机功能材料^[1], 在环境光催化领域受到广泛重视, 在太阳能电池^[2]、光催化降解污染物^[3]、氢传感器^[4]和骨骼生长^[5]等技术领域也具有重要的应用前景, 已成为国内外研究的热点^[6-9]。 TiO_2 纳米管阵列比 TiO_2 纳米粉体、纳米膜具有更大的比表面积, 有望进一步提高 TiO_2 的光电转化效率和其它领域的应用性能^[10]。电化学阳极氧化

法是一种成本低廉的 TiO_2 纳米管阵列的制备方法。2001 年美国科学家 Grimes 利用电化学阳极氧化的方法制备了 TiO_2 纳米阵列材料^[11], 引起了人们的极大关注。采用阳极氧化技术制备的 TiO_2 纳米管分布均匀, 以非常整齐的阵列形式均匀排列, 纳米管与金属钛导电基底之间结合牢固, 不易被冲刷脱落。该材料具有极高的有序结构和极低的团聚程度, 同时又有

很高的量子效应. 随后又相继报道了以 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ ^[12] 混合溶液为电解质, 含氟离子的有机溶剂, 如丙三醇(甘油)^[13], CH_3COOH ^[14], 乙二醇^[15] 为电解质, 阳极氧化制备比表面积更大的 TiO_2 纳米管阵列.

本工作采用阳极氧化法在纯钛表面制备结构规整有序的 TiO_2 纳米管阵列膜层, 重点考察了电解质种类、浓度以及氧化时间对 TiO_2 纳米管阵列尺寸和形貌的影响, 并初步探讨了 TiO_2 纳米管阵列的形成机理.

1 实验部分

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

1.1.1 钛片预处理

将工业纯钛片(纯度 >99%)用水磨砂纸逐级打磨至表面无划痕, 然后依次用丙酮、无水乙醇、蒸馏水超声清洗. 接着进行化学抛光, 抛光液组成为一定浓度的 NH_4F 、 H_2O_2 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 HNO_3 的混合溶液, 时间为 3min. 处理后的钛片表面清洁光滑.

1.1.2 阳极氧化

室温下以预处理的钛片为阳极, 石墨为对电极, 电极间距保持在 5cm. 在磁力搅拌下以 QJ3005X-II 型稳压稳流直流电源提供直流电, 控制不同的氧化工艺参数于室温下进行电化学阳极氧化. 阳极氧化结束后, 立即取出样品用蒸馏水超声清洗并在 50℃ 的干燥箱中干燥.

实验中使用的电解质体系有三种: 1) HF 的酸性水溶液; 2) 含 0.5wt% NaF 和 1mol/L Na_2SO_4 的中性溶液; 3) 乙二醇 + 0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 有机电解液.

1.1.3 热处理

将烘干后的钛片在箱式电阻炉中进行热处理, 升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 450°C 下保温 2h 后随炉自然冷却.

1.2 TiO_2 纳米管阵列的表征

采用日本电子公司的 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对样品进行形貌观察, 加速电压为 5kV, 放大倍数在 5000 ~ 50000 倍之间. 采用日本理学株式会社的 D/max-II A 型 X-ray 分析仪对样品组成进行测试, 实验条件为: 室温, X 射线波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$, Cu 靶 K_α 线, 石墨单色器, 管压 40kV, 管流 70mA, 步长 0.02° , 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 以 HF 为电解液制备 TiO_2 纳米管阵列

2.1.1 电解液浓度对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响

文献[16]研究表明, 对单一 HF 酸介质, 阳极氧

化的电压可采用 10 ~ 25V; 电压过大, 易形成像海绵状的随机多孔结构; 电压过小, 无法形成纳米管结构. 本实验采用 20V 的氧化电压.

强力搅拌下, 在浓度分别为 0.3wt%、0.5wt%、1.0wt% 的 HF 酸电解液中阳极氧化 60min 后制备的 TiO_2 纳米阵列结构如图 1 和图 2 所示. 在 0.3wt% HF 电解液中, TiO_2 膜层呈现较典型的纳米管阵列排布(图 1(a)), 纳米管管径在 70 ~ 90nm 左右; 结合其侧面图可以看出, TiO_2 纳米管管长约为 300nm. 当 HF 浓度提高到 0.5wt% 时, 纳米管阵列清晰、平整, 管壁减薄, 管径略有增大, 结合其侧面图可以看出, TiO_2 纳米管管长约为 350nm(图 1(b)). 可是当 HF 浓度提高到 1.0wt% 时纳米管结构全部消失, 形成了规则的纳米棒阵列结构.

2.1.2 阳极氧化时间对 TiO_2 纳米管阵列形貌的影响

钛片在 1wt% HF 电解质体系中施加 20V 氧化电压, 经不同的氧化时间得到了不同形貌的 TiO_2 纳米阵列结构, 结果见图 2 所示. 氧化 20min 的时候, 钛片表面生成了一层 TiO_2 颗粒膜(图 2(a)), 即氧化层.

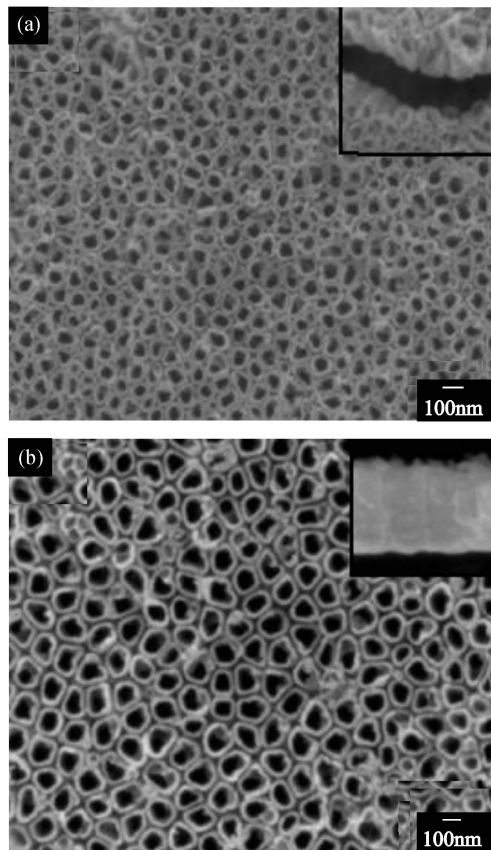


图1 在不同浓度的 HF 电解液中 20V 电压阳极氧化 60min 制得的 TiO_2 纳米阵列结构的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of samples anodized at 20V for 60min in HF solution with different concentrations

(a) 0.3wt% HF ; (b) 0.5wt% HF

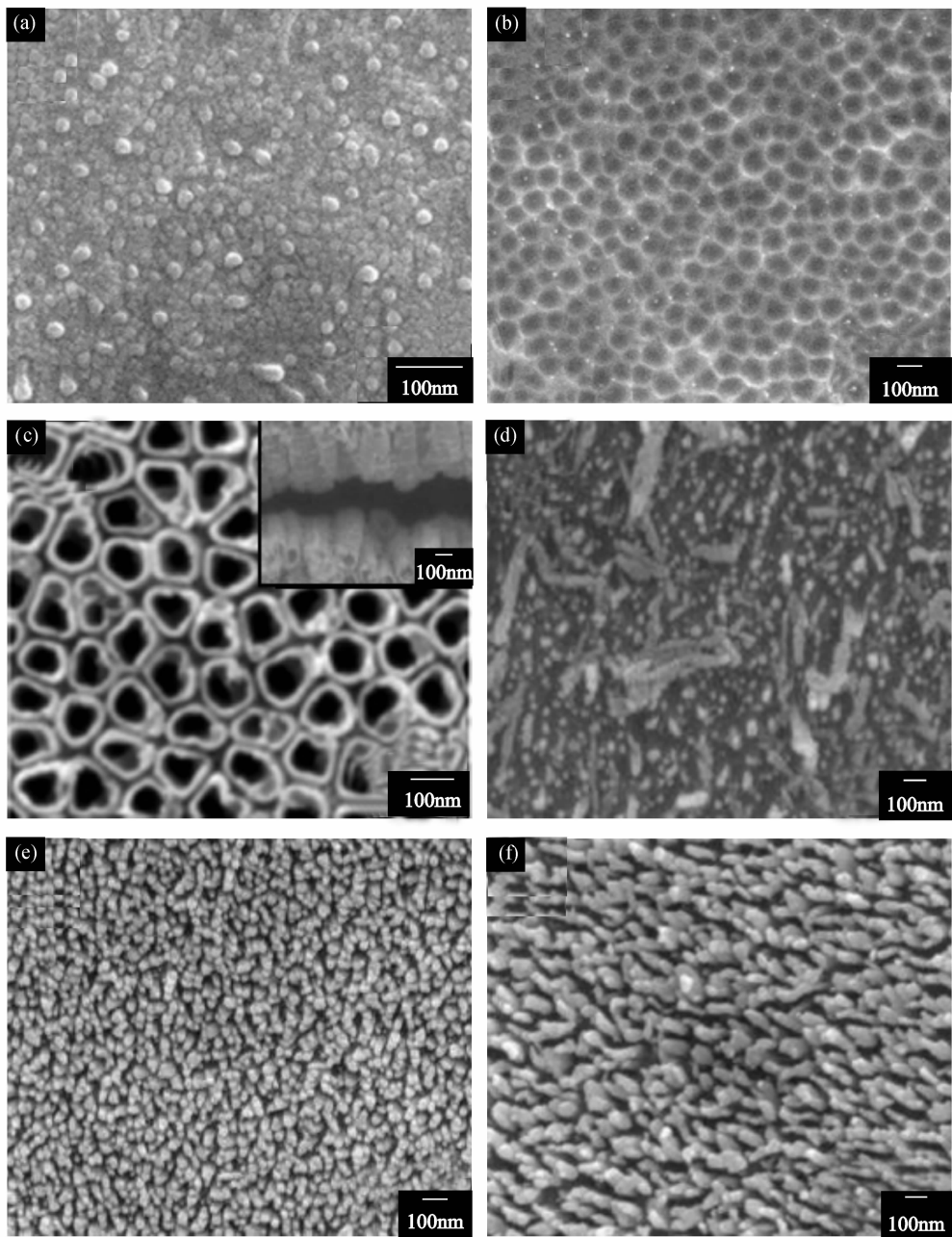


图 2 在 1wt% HF 电解质溶液中 20V 电压阳极氧化不同时间制得的 TiO₂ 纳米管阵列结构的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of samples anodized at 20V in 1wt% HF solution for different times
(a) 20min; (b) 30min; (c) 40min; (d) 50min; (e) 60min; (f) 80min
The inset is the corresponding side view

氧化 30min 时, 膜层表面变为规则分布、尺寸均匀的小蚀坑(图 2(b)). 当氧化时间进一步延长到 40min 时, 生成了排列整齐的 TiO₂ 纳米管阵列结构, 结合其侧面图可以看出, 生成的 TiO₂ 纳米管管径均匀, 大致为 100nm 左右, 管长为 250nm(图 2(c)). 氧化时间为 50min 时, 纳米管阵列被破坏, 有的纳米管被全部溶掉, 有的纳米管被整体溶倒, 同时在氧化层上产生了较均匀分布的纳米点结构(图 2(d)). 氧化时间为 60min 时, 形成了规则有序的纳米棒阵列, 棒径均匀, 约 40 ~ 50nm; 这些纳米棒的生长都是沿着电场方向的, 即垂直于膜层的表面(图 2(e)). 氧化时

间延长至 80min 时, 纳米棒阵列变得稀疏和不规则, 总体直径略有增大(图 2(f)).

2.2 以 0.5wt% NaF 和 1mol/L Na₂SO₄ 为电解质制备 TiO₂ 纳米管阵列

强力搅拌下, 在含有 0.5wt% NaF 和 1mol/L Na₂SO₄ 的中性电解液中, 施加 20V 电压, 经过不同的氧化时间制备 TiO₂ 纳米管阵列, 在中性电解液中形成的纳米管阵列的一个显著特征是表面不平整, 参差不齐. 其形貌如图 3 所示. 阳极氧化 1h 后, 钛片表面为一层分布有较均匀小孔的氧化物膜, 部分区域的氧化物膜层破裂, 从破裂处可以看到纳米管

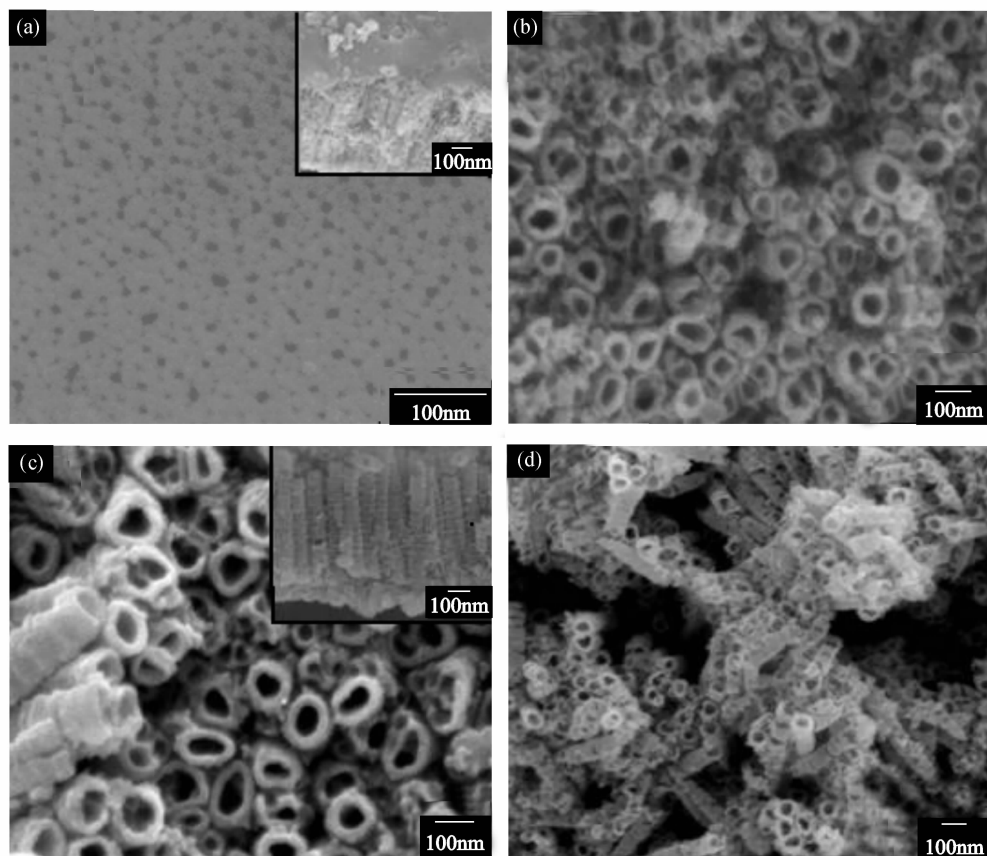


图3 在0.5wt% NaF和1mol/L Na_2SO_4 电解质溶液中20V电压阳极氧化不同时间制得的 TiO_2 纳米管阵列的SEM照片

Fig.3 SEM images of samples anodized at 20V in 1mol/L Na_2SO_4 + 0.5% NaF solution for different times

(a) 1h; (b) 2h; (c) 3h; (d) 4h

The inset is the corresponding side view

结构已在氧化膜下初步生成(图3(a)). 氧化2h时, TiO_2 纳米管阵列形貌基本形成,管径不太均匀,管口形状亦各异,甚至还有坍塌现象(图3(b)). 阳极氧化3h后, TiO_2 纳米管阵列结构已清晰可见,管口形状主要是圆形和椭圆形,壁厚均匀,但是纳米管阵列的表面参差不齐,不平整;结合其侧面图可以看出,纳米管成节状,管径均匀,约50nm左右,上端开口,底部封闭,长度达到了700nm(图3(c)). 氧化时间延长至4h,生成的 TiO_2 纳米管成团簇状,平行度显著变差(图3(d)).

为考察实验条件的影响,分别在强力搅拌和静止条件下制备了 TiO_2 纳米管阵列,结果如图4所示. 溶液静止时所得的膜层(图4(b))表面相对更平整,纳米管结构更清晰,排列更有序,而且管径更均匀,约为50nm左右. 由此可见, TiO_2 纳米管阵列的生长过程与界面两相间的传输过程密切相关.

2.3 以乙二醇+0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 为电解液制备 TiO_2 纳米管阵列

强力搅拌下,在乙二醇+0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 电解液中施加56V电压,经过不同的氧化时间制备了 TiO_2 纳米管阵列,结构形貌图如图5所示. 阳极

氧化6~24h形成的纳米管结构基本相同. 从断裂处(插图)可以看出,形成的纳米管管壁光滑,管径均匀,约在100nm左右,但纳米管长度随氧化时间的增加而显著增长,即由氧化时间为6h时的3 μm 增长到氧化时间为24h时的6 μm . 这是由于有机溶剂乙二醇的存在,增大了溶液的粘度,进一步降低了氟离子的扩散速度,从而制备出规则、均匀、平滑、高长径比的 TiO_2 纳米管阵列. 另外,由于钛的局部扩散作用和纳米管太长,纳米管顶端络到了一起,越靠近底端排列越整齐.

2.3.1 TiO_2 纳米管阵列的相组成分析

在乙二醇+0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 电解液中施加56V电压,氧化24h制备的 TiO_2 纳米管阵列的XRD图谱如图6所示. 由图6的XRD图谱可知,未煅烧时样品的衍射峰并不突出,说明未煅烧的 TiO_2 纳米管阵列为非晶结构(图6a). 将样品在450 $^\circ\text{C}$ 下保温2h后随炉自然冷却,得到的样品的衍射峰都很突出,说明结晶性较好,其 d 值与标准粉末衍射卡(PDF21-1272)一致,几乎无杂质峰,物相分析表明其成分主要为 TiO_2 ,纯度高,晶型为锐钛矿型(图6b).

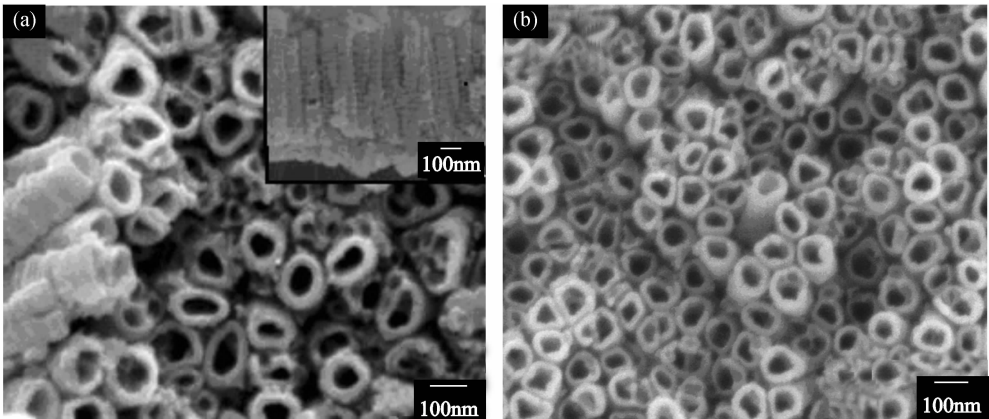


图 4 在 0.5wt% NaF 和 1mol/L Na₂SO₄ 电解质溶液中 20V 电压阳极氧化 3h 制得的 TiO₂ 纳米管阵列的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of samples anodized at 20V for 3h in 1mol/L Na₂SO₄ + 0.5% NaF solution
(a) Stirring; (b) Stillness.
The inset is the corresponding side view

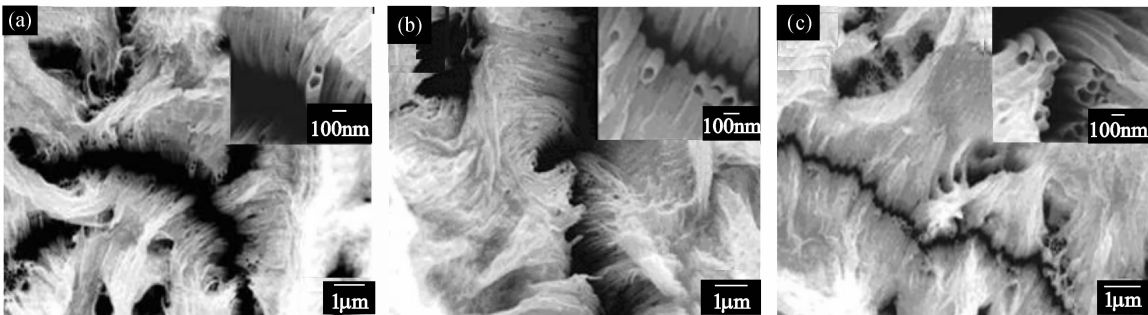


图 5 在乙二醇 + 0.6wt% NH₄F + 2vol% H₂O 电解质溶液中 56V 电压阳极氧化不同时间制得的 TiO₂ 纳米管阵列的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of samples anodized at 56V for different times in glycol + 0.6wt% NH₄F + 2vol% H₂O electrolyte
(a) 6h; (b) 12h; (c) 24h
The inset is the correspondind side view

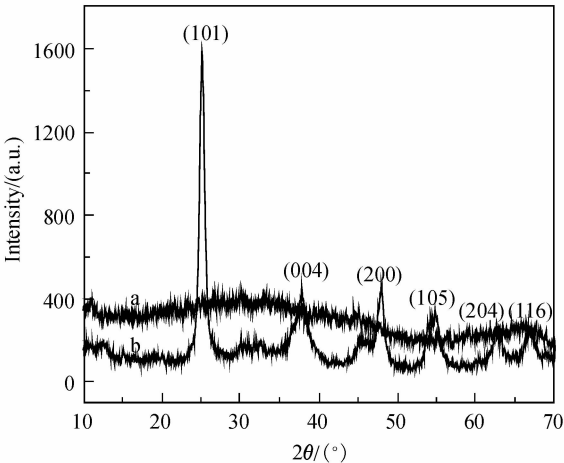


图 6 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD patterns of TiO₂ nanotube arrays
(a) Uncalcined; (b) Calcined

3 不同电解质溶液对 TiO₂ 纳米管阵列形成机理的影响

TiO₂ 纳米管阵列的形成是一个涉及物理、化学和电化学等诸多因素影响的复杂过程. 本实验测定了不同电解质中钛片阳极氧化过程中的电流-时间 ($I-t$) 曲线. 通过 $I-t$ 曲线的分析, 可以探讨不同电解质中纳米管阵列的生长机理.

图 7 是 1.0wt% HF 电解质中钛片阳极氧化 (氧化电压为 20V) 过程中的 $I-t$ 曲线. 图中的五个区域分别对应于纳米管和纳米棒阵列形成的不同阶段.

第一阶段, 氧化层 (纳米 TiO₂ 颗粒膜) 的形成阶段, 见图 2(a) 所示. 在此阶段场致氧化反应为主要反应, 随氧化层厚度增加, 电流急剧降低. 第二阶

段,当氧化层的厚度达到一临界值后,电流达到最小值,化学溶解成为主要反应,氧化层中的纳米 TiO_2 颗粒被溶解掉,产生了凹坑,见图 2(b)所示. 凹坑处氧化层厚度的减小以及凹坑密度的增加使氧化电流上升,当凹坑密度达到饱和时电流达到一个峰值. 第三阶段,纳米管的形成及稳定生长阶段. 当凹坑底部金属钛的场致氧化速率与化学溶解速率达到动态平衡时,电流处于稳定状态. 此时,氧化层厚度不变,凹坑向钛基底持续稳定生长,形成纳米孔. 随着纳米孔的加深,孔与孔之间的区域电荷密度增加,促使孔与孔之间形成了小空腔. 纳米孔与空腔的协调稳定生长便形成了纳米管阵列. 第四阶段,纳米管的溶解与自组装阶段. 本阶段现象只在高浓度 HF 电解液(1.0wt%)中发现,见图 2(d)所示. 随着氧化时间的延长,高浓度 HF 电解液的强溶蚀能力表现出来,纳米管阵列的壁厚持续减小,有的纳米管被全部溶掉,有的纳米管被整体溶倒. 纳米管凹坑底部氧化层/电解液界面处高浓度的 Ti^{4+} 和电场作用下产生的 O^{2-} 重新结合,形成无定形纳米 TiO_2 ,并以纳米管底部氧化层凹坑为中心,自组装形成纳米点阵列. 由于 TiO_2 纳米管的溶解和纳米点阵列的产生,电流密度呈现周期性的起伏变化. 第五阶段,即纳米柱的稳定生长和再溶蚀阶段,见图 2(e)、2(f)所示. 此阶段电流比较平稳. 在电场作用下, TiO_2 纳米点逐步组装生成规则的纳米柱阵列. 随着时间的延长,电解质溶液的溶蚀作用再次显现出来,在化学溶解和自组装的双重作用下,纳米柱变得稀疏,形状不规则,同时直径变大.

图 8 为钛片在乙二醇 + 0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 电解液中阳极氧化(氧化电压为 56V)过程中的 $I-t$

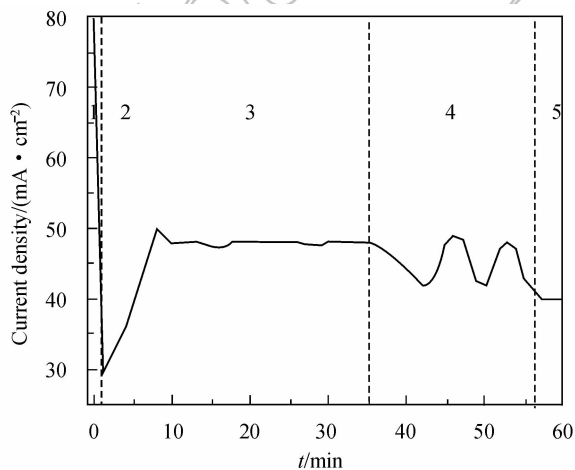


图 7 1.0wt% HF 电解液中钛片阳极氧化过程中的电流-时间曲线

Fig. 7 Current vs time during the anodic oxidation in 1.0wt% HF acid electrolyte

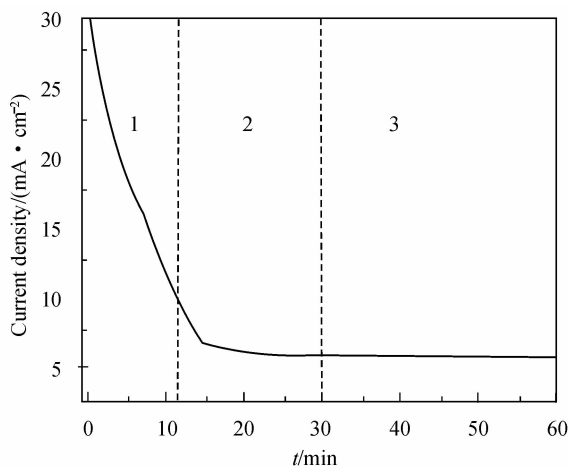


图 8 乙二醇 + 0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O 电解液中钛片阳极氧化过程中的电流-时间曲线

Fig. 8 Current vs time during the anodic oxidation in glycol + 0.6wt% NH_4F + 2vol% H_2O electrolyte

曲线. 图中的三个区域依次对应于纳米管阵列形成的三个阶段.

第一阶段为氧化层 (TiO_2 纳米颗粒膜) 形成阶段. 相对于 HF 电解液, 由于有机电解液中 H_2O 的含量很少, 场致氧化反应速率较小, 因此氧化层的形成速率比较缓慢, 氧化电流较为缓慢地减小. 第二阶段为微孔形成阶段. 在化学溶解和场致溶解作用下, 氧化层局部被溶蚀出许多微孔. 由于有机电解液中低的水含量削弱了化学溶解的速率, 因此微孔形成的速率比较缓慢, 微孔的形成引起氧化电流微弱地上升. 与此同时, 氧化层厚度的增加导致氧化电流下降. 二者的综合效果使氧化电流依然缓慢地减小. 第三阶段是纳米管的形成及稳定生长阶段. 这一阶段的反应过程与 HF 电解液中的基本相同. 不同的是有机电解液中水含量很小, 降低了纳米管阵列的形成速率, 减小了化学溶解效应, 而且乙二醇与形成的纳米管管口形成氢键结合, 又避免了化学溶解对管口的溶蚀作用, 因此, 在该电解质体系中制得的 TiO_2 纳米管阵列管长超长, 接近 $10\mu\text{m}$.

总之, TiO_2 纳米管阵列结构的形成须经历氧化层的形成、纳米微孔的形成、纳米管的形成及稳定生长三个阶段的演化过程, 是场致氧化、场致溶解和化学溶解三种反应共同作用并逐步达到动态平衡的结果. 纳米管阵列的形成过程、形貌和管长因电解液体系的性质不同而异. 因此, 可以通过电解液体系的设计和选择来获得所需要的 TiO_2 纳米管阵列结构.

4 结论

1) 在不同浓度的 HF 酸电解液中均可制备出规

则、均匀的 TiO₂ 纳米管阵列, 管长约为 300 ~ 350 nm. 在高浓度 HF 电解液中, 同时获得了规则的纳米管阵列和纳米棒阵列.

2) 在 0.5 wt% NaF 和 1 mol/L Na₂SO₄ 中性电解液中制备的 TiO₂ 纳米管阵列长度较长, 达到了 700 nm; 但是阵列的表面平整度较差.

3) 在乙二醇 + 0.6 wt% NH₄F + 2 vol% H₂O 有机电解液体系中制备出了超长的 TiO₂ 纳米管阵列, 管长可达 6 μm. 但是由于钛的局部扩散作用和纳米管过长, 纳米管阵列的顶端络到了一起, 越靠近底端排列越整齐.

4) TiO₂ 纳米管阵列结构的形成经历了氧化层(颗粒膜层)的形成、纳米微孔(或凹坑)的形成、纳米管的形成及稳定生长三个阶段的演化过程, 是场致氧化、场致溶解和化学溶解三种反应共同作用并逐步达到动态平衡的结果.

参考文献:

[1] 杨娟, 戴俊, 缪娟. 化工时刊, 2008, **22**(9): 65-66.

[2] Raja K S, Mahajan V K, Misra M. *J. Power Sources*, 2006, **159**(2): 1258-1265.

[3] 胡晓云, 樊君. 化学工程, 2006, **34**(5): 41-44.

[4] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, *et al. Thin Solid Films*, 2006, **28**(15): 42-48.

[5] Seung han Oh, Chiara Daraio, Chen Lihua, *et al. J. Biomedical Mater. Res. A*, 2006, **78**(1): 97-103.

[6] Gong D. *Sensors and Actuators*, 2001, **8**(1): 32-41.

[7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al. Science*, 2001, **3**(293): 269-271.

[8] Varghese O K, Paulose M A. *J. Mater. Res.*, 2004, **19**(2): 417-422.

[9] 高恩勤, 张莉, 杨迈之, 等. 物理化学学报, 2001, **17**(2): 177-180.

[10] 王保玉, 张景会. 精细化工, 2003, **20**(6): 333-336.

[11] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, *et al. J. Mater. Res.*, 2001, **16**(12): 3331-3334.

[12] Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P, *et al. Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, **3**(6): B12-B14.

[13] Macak J M, Tsuchiya H, Taveira L, *et al. Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **45**(44): 7463-7465.

[14] Tsuchiya H, Macak J M, Taveira L, *et al. Electrochemistry Communication*, 2005, **7**(6): 576-580.

[15] Albu S P, Ghicov A, Macak J M, *et al. Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 2007, **2**(1): R65-R67.

[16] LAI Yue-kun, SUN Lan, ZUO Juan, *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*, 2004, **20**(9): 1063-1066.