

不同阳极氧化条件下 TiO_2 纳米管阵列的制备及表征

李 荐, 罗 佳, 彭振文, 郭 欣

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 分别在三种不同的电解液中, 以钛为基体采用阳极氧化的方法制备了 TiO_2 纳米管阵列薄膜, 用 SEM 观察纳米管阵列薄膜的形貌、测量纳米管管径大小; 用 XRD、拉曼光谱检测 TiO_2 纳米管阵列薄膜热处理前后的晶型。结果表明: 不同的电解液体系和氧化电压下得到的纳米管形貌各不相同。在 0.24wt% HF 水溶液得到的 TiO_2 纳米管排列整齐, 管径为 110nm; 在 0.5 wt% NaF + 2.7wt% Na_2SO_4 水溶液和 0.88wt% NH_4F 的丙三醇-水(体积比 1:1)混合溶液中得到的纳米管排列不规整, 管径为 100nm; 在 0.24wt% HF 条件下生成的 TiO_2 纳米管管径与氧化电压成线性关系: $d = k \times U + b$, 其中, 系数 $k = 5.2\text{nm/V}$, $b = 2.2\text{nm}$, $0 \leq U \leq 25\text{V}$ 。经 450°C 热处理 2h 后 TiO_2 纳米管结构由无定形态转变为锐钛矿。

关 键 词: 阳极氧化; TiO_2 纳米管阵列; 制备; 热处理

中图分类号: O646

文献标识码: A

Preparation and Characterization of TiO_2 Nanotube Arrays by Anodic Oxidation Method

LI Jian, LUO Jia, PENG Zhen-Wen, GUO Xin

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Thin films of TiO_2 nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation method in different electrolyte solution. The morphology of the film and the diameter of the nanotubes were observed by scanning electronic microscope (SEM). The crystal type of the film before and after heat-treatment were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Laser Raman. The results show that the electrolyte solution and applied voltage have great effect on microstructure of the films. High order-aligned TiO_2 nanotube arrays of 110nm in outer diameter are prepared at 20V in the 0.24wt% HF aqueous solution. Films of nanotube arrays of 100nm in outer diameter are prepared at 20V in 0.5wt% NaF + 2.7wt% Na_2SO_4 aqueous solution and 0.88wt% NH_4F glycerol-water (vol ratio 1:1) mixture solution. The outer diameter (d) of nanotubes increase linearly with applied voltage (U) in the range of 0 – 25V which can be described as $d = k \times U + b$ with $k = 5.2\text{nm/V}$ and $b = 2.2\text{nm}$. TiO_2 nanotube arrays with amorphous structure is transformed to anatase after annealed at 450°C for 2h.

Key words: anodic oxidation; aligned TiO_2 nanotubes; preparation; anneal

阳极氧化法是指在电解质溶液中, 将具有导电表面的材料置于阳极, 在外电流的作用下, 材料表面形成氧化膜的过程。1996 年, Masuda 等^[1]报道了两步阳极氧化法制备多孔氧化铝, 由于阳极氧化法成本低、工艺简单、易操作和控制, 效率高, 制备出来的膜层孔隙率高, 因而受到了研究者的青睐。迄今为止, 人们已经在 Ti、Zr、Nb、W、Ta 等^[2]金属材料上用阳极氧化的方法成功地制备出自组织多孔膜层。

2001 年, Grimes 等^[3]首次在低电压下用含有氢氟酸的电解质成功制备出了分布均匀、排列整齐有序的 TiO_2 纳米管阵列。后来, Grimes、Paulose 等^[4-10]又进一步研究了各种电解条件下制备出来的 TiO_2 纳米管的结构和性能。相比 TiO_2 纳米晶, TiO_2 纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 表现出更高的光催化性能和光电转化效率, 在光催化剂、太阳能电池、气敏传感材料以及生物医学^[6-7, 10]等领域有着

重要的发展前景. 研究表明^[11], 氧化电压、电解液浓度和反应时间都是 TiO₂ 纳米管阵列形成的重要影响因素, 如方东等^[12]在 40V 电压下 NH₄F、乙二醇的混合溶液中分别阳极氧化 5 和 10h 形成的 TiO₂ 纳米管的长度为 6.54 和 11.37μm. 另外, Grimes 等^[4]所作研究还表明阴极材料对 TiO₂ 纳米管的管径、长度、形貌也会产生影响. 但至今关于在不同电解液条件下生成的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜表面形貌的差异却鲜有报道, 并且阳极氧化电压与 TiO₂ 纳米管管径的定量关系式也没有确定.

本研究以钛箔为基体, 在不同的阳极氧化条件下制备高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列, 对比分析了不同电解液条件对 TiO₂ 纳米管阵列表面形貌的影响; 得到了阳极氧化电压与 TiO₂ 纳米管管径的定量关系式; 探明了热处理前后 TiO₂ 纳米管阵列的晶型转变.

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管的制备

实验采用的钛箔(厚度为0.1mm)纯度为99.7%, 裁剪成 20mm × 15mm, 依次经机械抛光, 丙酮超声化学除油, 化学抛光, 去离子水冲洗待用. 用钛做对电极, 室温下, 分别采用 0.24wt% HF 水溶液, 含 0.5wt% NaF、2.7wt% Na₂SO₄ 的水溶液和 0.88wt% NH₄F 的丙三醇-水(体积比 1:1)混合溶液, 三种不同的电解液体系对钛箔进行阳极氧化, 氧化过程中用磁力搅拌器进行搅拌, 阳极氧化结束后用蒸馏水冲洗浸泡样品, 干燥后在 450℃ 下热处理 2h.

1.2 样品的表征

采用日本理学株式会社 D/MAX-2500VB 型 X 射线衍射仪(CuKα₁, λ = 0.15406) 和法国 LabRAM HR 激光拉曼仪进行物相表征; 采用 sirion200 型场发射扫描电镜(SEM)对热处理前后的样品表面进行微观形貌观察以及尺寸测量.

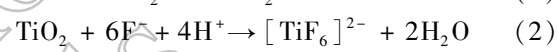
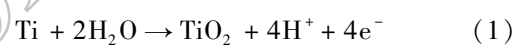
2 结果与讨论

2.1 电解液对 TiO₂ 纳米管的影响

图 1 为钛箔在 a、b、c 三种不同的电解液中, 20V 电压下阳极氧化 2h 形成的 TiO₂ 纳米管阵列 SEM 照片, 插图为侧面形貌照片. 图 1(a) 电解液为 0.24wt% HF 水溶液; 图 1(b) 电解液为 0.5wt% NaF、2.7wt% Na₂SO₄ 的水溶液; 图 1(c)、(d) 电解液为 0.88wt% NH₄F 的丙三醇-水(体积比 1:1)混合溶液, a、b、c 三种溶液中的 F⁻ 质量浓度比约为 1:1:2. 从图 1 可见, 不同的电解液条件下生成的纳米管管径大小、长度、表面形貌以及排列方式均有所不同. 图 1(a) 中, 以 0.24wt% HF 为电解液生成的纳米管

平均直径 110nm、长 500nm 左右, 膜层表面平整, 呈有序阵列结构的管状形貌; 图 1(b) 中, 以 0.5wt% NaF + 2.7wt% Na₂SO₄ 为电解液生成的纳米管直径 100nm、长 2μm 左右, 纳米管管壁较厚, 膜层表面有覆盖物, 有的纳米管被堵塞; 图 1(c) 中, 以 0.88wt% NH₄F 醇水混合溶液为电解液长成的纳米管平均直径 100nm、长 1.5μm 左右, 纳米管管壁较薄, 部分被溶解, 呈不连续的疏松弹簧环带状, 膜层表面不平整, 纳米管排列不规则, 并且出现团簇. 在低倍率下得到的照片可以观察到明显的团簇现象, 团簇分布均匀、间隔基本保持一致, 如图 1(d) 所示. 而在得到的侧面照片中, 三种电解液下生成的 TiO₂ 纳米管阵列底部均为闭口, 纳米管与钛基体结合紧密, 整个长度范围内管径较为一致, 并呈竹节状形貌, 这可能与 TiO₂ 纳米管的形成机制有关^[13].

一般认为, 在含 F⁻ 的电解液中, 钛箔阳极氧化生成 TiO₂ 纳米管阵列的过程中主要发生以下两个化学反应^[2]:



其中, 反应式(1)为在电场作用下 TiO₂ 的形成反应式; 反应式(2)为 TiO₂ 化学腐蚀反应式. 在 HF 溶液中, 电解液 pH 值较低, 溶液中有大量的 H⁺ 参与 TiO₂ 腐蚀反应, 因而 TiO₂ 的溶解速率较快, 生成的纳米管阵列孔径大, 长度较短. 在含 NaF、Na₂SO₄ 的中性溶液中, H⁺ 浓度低, 发生反应(2)的速率较慢, 并且, 由于 SO₄²⁻ 的加入, 会在 TiO₂ 纳米管的表面形成吸附层, 也会阻碍 H⁺ 和 F⁻ 吸附及与 TiO₂ 反应的过程^[14], 所以在图 1(b) 中能观察到尚未被溶解的钛的氧化物或氢氧化物沉淀覆盖物, 且纳米管管壁较厚. 在 0.88wt% NH₄F 的丙三醇-水(体积比 1:1)混合溶液中, 丙三醇的加入使电解液粘度增大, 溶液中离子的扩散速度变慢, 纳米管溶解速率减小, 因而长成较长的纳米管阵列. 但相比前两种电解液, F⁻ 浓度较高, 溶液中离子的扩散速率较低, 可能会使纳米管微孔中的溶液出现浓度差而引起 F⁻ 扩散不均匀, 溶解速度不一致, 因而长成的纳米管管壁部分被溶解, 呈疏松的弹簧环带状. 团簇现象是由于纳米管较长、且管壁疏松、较薄, 纳米管底部固定在基体上, 因而使得纳米管上端发生纳米材料的团聚现象, 向中间靠拢, 簇拥成团, 簇与簇之间出现间隔. 综上所述, 电解液体系不同, 纳米管的生长形貌也会出现差异, 因而电解液是影响 TiO₂ 纳米管生长形貌的一个重要因素.

2.2 氧化电压对 TiO₂ 纳米管的影响

图 2 为 0.24wt% HF 溶液中控制不同的电压阳极氧化 2h 形成的多孔 TiO₂ 膜结构的 SEM 照片, 从图 2 中可见, 未进行阳极氧化的钛箔表面平整, 无孔结构. 在 5V 氧化电压下钛箔表面出现孔结构, 形成

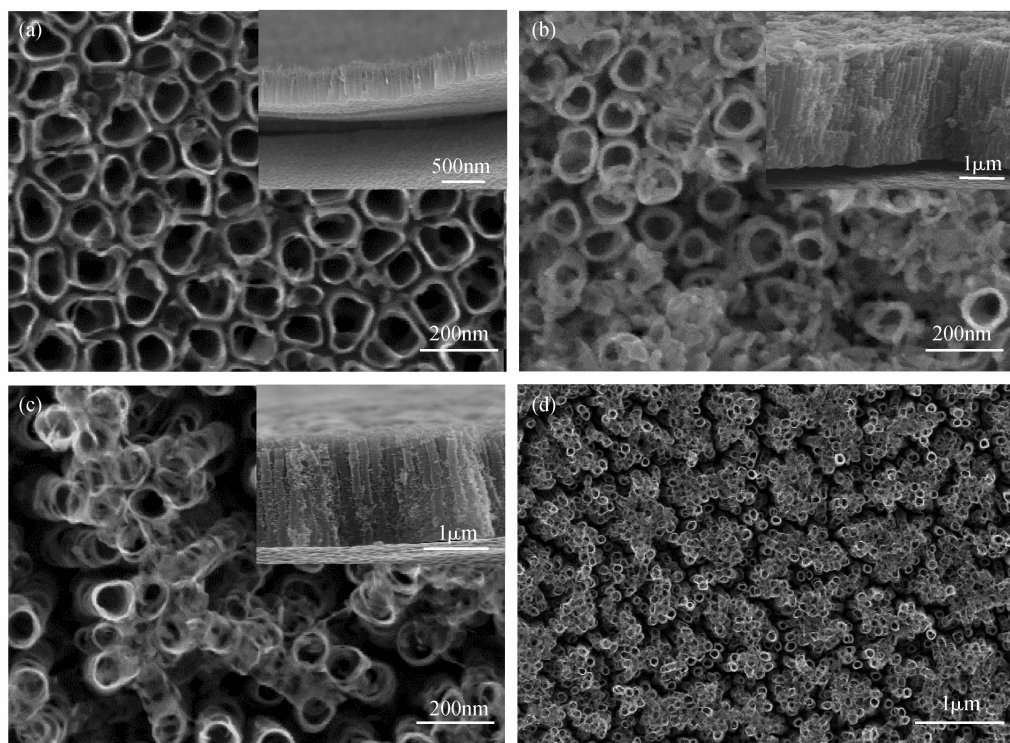


图1 钛在不同电解液体系中 20V 恒压下阳极氧化 2h 所得 TiO_2 纳米管阵列 SEM 照片

Fig. 1 SEM morphologies of anodized TiO_2 nanotube arrays formed at 20V for 2h in different electrolytes

(a) 0.24wt% HF aqueous solution, (b) 0.5 wt% NaF + 2.7wt% Na_2SO_4 aqueous solution and (c), (d) 0.88wt% NH_4F glycerol-water (vol ratio 1:1) solution electrolyte

TiO_2 膜层, 此时的膜层为不规则的多孔结构, 孔径为 30 ~ 40nm. 随着氧化电压的升高, 孔径增大, 在电压达到 10V 时, 孔径增大到 50 ~ 60nm. 在氧化电压为 15V 时, TiO_2 多孔膜表面的孔与孔之间出现间隙, 变得不再连续, 形成彼此独立的管状阵列结构, 孔径约为 75 ~ 85nm. 氧化电压为 20V 时 TiO_2 膜仍然保持着柱状、中空的结构, 参看图 1(a), 孔径达到 100 ~ 110nm. 氧化电压增加到 25V 时, TiO_2 纳米管管壁基本溶解, 只剩下底部, 表面呈现模糊的管状阵列形貌, 孔径达到 125 ~ 135nm. 氧化电压继续升高到 30V, 管状阵列结构基本消失, 取而代之的是一种海绵状的无规则多孔结构, 这与 Bauer 等^[15]报道的结果是一致的. 由上可见, 阳极氧化电压是影响 TiO_2 纳米管阵列形成和生长过程的另一个极为重要的因素.

根据 SEM 照片测得的 TiO_2 纳米管管径尺寸, 可以得到如图 3 所示的 TiO_2 纳米管管径与阳极氧化电压的关系曲线, 很明显, 阳极氧化电压与 TiO_2 纳米管管径成线性关系. 拟合后得到如下所示的 TiO_2 孔径(d)随阳极氧化电压(U)变化的关系式:

$$d = k \times U + b \quad (3)$$

其中, 截距 $b = 2.2\text{nm}$, 斜率 $k = 5.2\text{nm/V}$, $0 \leq U \leq 25\text{V}$, 拟合直线的相关系数 $R^2 = 0.9982$. 即在所研究范围内(0.24wt% HF 电解液, 阳极氧化电压小于 25V), 纳米管管径随阳极氧化电压的增大而线性增大. 因而, 可以根据式(3)调节电压参数实现对 TiO_2 纳米

管尺寸和形貌的可控制备.

阳极氧化电压较小时, 电场强度也较小, 电化学刻蚀 Ti 金属基底的速率与 TiO_2 在含氟电解液体系中化学溶解的速率相当, TiO_2 尚未长成纳米管结构就已经被溶解, 因而出现图 2(b)、(c)所示的 TiO_2 微孔结构. 阳极电压增大, 在金属基底/溶液界面间电场强度也增大, 在电场协助下 Ti^{4+} 、 O^{2-} 和 OH^- 离子的迁移速率加快, 靠近金属基底一侧 TiO_2 的生成速率和靠近溶液一侧 TiO_2 的溶解速率都加快, 而 TiO_2 单纯的化学溶解速率与前两者比较相对较慢, 因而 TiO_2 面向 Ti 金属基底方向推进, 管状结构形成, 出现图 2(d)所示的结果. 阳极电压越大, 电场协助下 Ti 金属的氧化和 TiO_2 的溶解速率也越快, 可制得更长和管径更大的 TiO_2 纳米管, 因此 20V 阳极氧化电压下得到的纳米管管径大于 15V 电压所得到的. 但是当阳极电压高于某一个值(在 0.24wt% HF 溶液中为 20V), 电场强度在管径方向上的分布足够大, 以致纳米 TiO_2 管壁的溶解, 管状结构则消失, 出现图 2(e)所示的只剩底部的结果. 再继续增大, 氧化层在较大的电场强度下随机击穿, 形成不规整的海绵状结构, 如图 2(f)所示.

2.3 热处理前后 TiO_2 纳米管的表征

图 4 为 20V 恒压下, 0.88wt% NH_4F 的丙三醇-水混合溶液体系中阳极氧化 2h 制备的样品在 450℃ 下热处理 2h 后的 SEM 照片, 从图中可以看出, 经

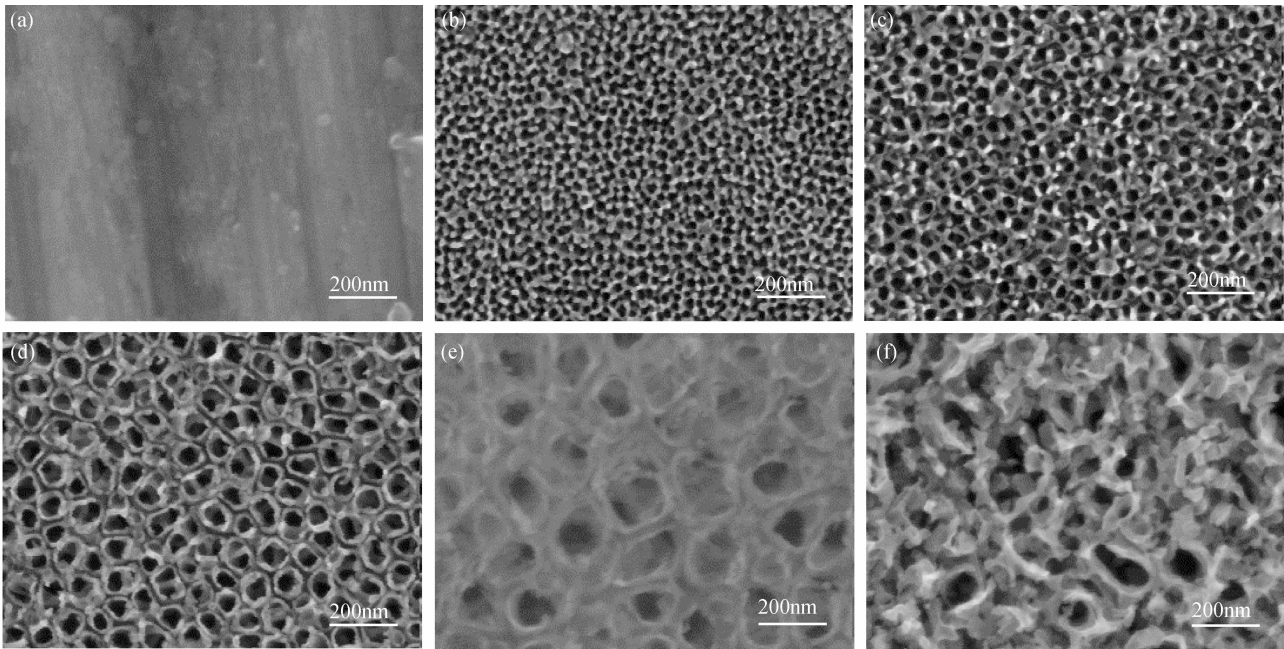


图 2 钛在 0.24wt% HF 溶液中不同氧化电压下所得的 TiO₂ 纳米管阵列 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of anodized TiO₂ nanotube arrays formed at different voltages anodization for 2h in 0.24wt% HF aqueous solution (a) 0; (b) 5V; (c) 10V; (d) 15V; (e) 25V; (f) 30V

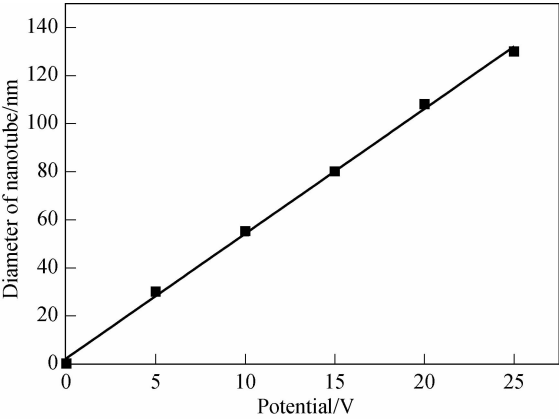


图 3 0.24wt% HF 溶液中阳极氧化电压与 TiO₂ 纳米管孔径的关系

Fig. 3 The diameter of anodized TiO₂ nanotube arrays formed in 0.24wt% HF aqueous solution as a function of the anodization voltage

450℃ 热处理后, 样品能够很好地保持纳米管阵列的结构, 与图 1(c) 对比, 并无明显差别, 说明该纳米管阵列结构的稳定性很好.

图 5 为该样品热处理前后的 XRD 图谱, 从图可见, TiO₂ 纳米管在热处理前的 XRD 图中只有 Ti 的特征峰, 且在 10° ~ 30° 范围内有轻微的“鼓包”出现, 如图 5(a) 中标示部分, 符合无定形结构的衍射图谱特征. 热处理后的 TiO₂ 纳米管除 Ti 峰外, 还出现了 TiO₂ 锐钛矿相 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(215)、(301) 晶面的特征峰, 根据谢乐公式可求得锐钛矿相 TiO₂ 晶粒尺寸约为 27nm. 由此表明, 热处理后的 TiO₂ 由无定形结构转变为锐钛矿晶型.

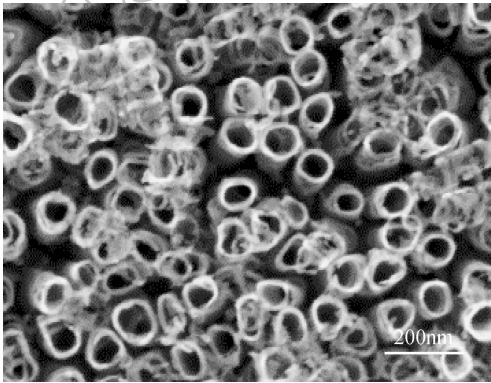


图 4 0.88wt% NH₄F 的丙三醇-水 (体积比 1:1) 体系中所得到 TiO₂ 纳米管阵列 450℃ 热处理 2h 后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of anodized TiO₂ nanotube arrays formed at 20V for 2h in 0.88wt% NH₄F glycerol-water (vol. ratio 1:1) mixture solution and annealed at 450℃ for 2h

图 6 为上述样品热处理前后测得的 Raman 图谱, 可以看出, 未经热处理的样品有三个较宽的振动带, 分别为 Ti—O 带 (200 和 450cm⁻¹ 附近) 和 Ti—O 延伸振动带 (610cm⁻¹ 附近), 这些宽振动带多出现在无定形态的 TiO₂ 中; 而经 450℃ 热处理 2h 后的样品拉曼光谱中出现预期的锐钛矿结构振动模式, 这与图 5 的 XRD 结果一致. 一般锐钛矿结构的 TiO₂ 会出现 6 个拉曼活性振动模式: 如图 6 所示, 在 144、197、639cm⁻¹ 处的 3 个 E_g 模式, 399、519cm⁻¹ 处的 2 个 B_{1g} 模式和 513cm⁻¹ 处的 1 个 A_{1g} 模式^[16]. 另外, 在 0.24wt% HF 和 0.5wt% NaF + 2.7wt% Na₂SO₄ 的中性缓冲电解体系下得到的 TiO₂ 纳米管 XRD 图谱和 Raman 图结果与在 0.88wt% NH₄F 的丙三醇-水混合

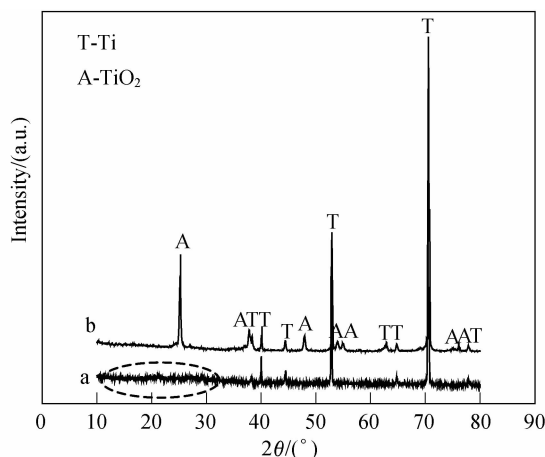


图5 阳极氧化法制备的TiO₂纳米管阵列热处理前后的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of the TiO₂ nanotube arrays
(a) As-grown; (b) After annealed at 450°C for 2h

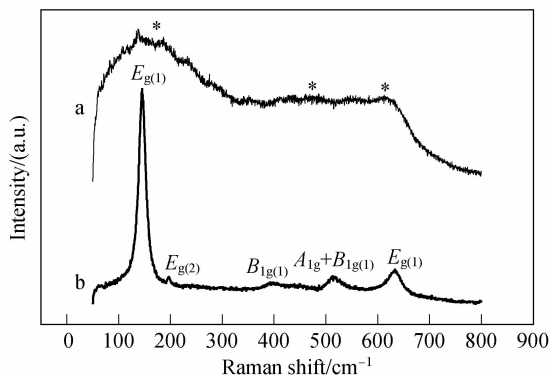


图6 阳极氧化法制备的TiO₂纳米管阵列热处理前后的Raman图谱

Fig. 6 Raman spectra of the TiO₂ nanotube arrays
(a) As-grown; (b) After annealed at 450°C for 2h

溶液电解体系中得到的结果一致. 这充分说明经过450°C热处理2h后,TiO₂纳米管的晶型由无定形结构转变为锐钛矿晶型.

3 结论

1) 在三种不同的电解液体系下采用阳极氧化法在钛箔上制备了一层TiO₂纳米管阵列薄膜. 其中, 0.24wt% HF 电解液中制备的纳米管排列规整, 管径大, 平均管径110nm、长500nm左右; 0.5wt% NaF、2.7wt% Na₂SO₄ 电解液中得到的纳米管薄膜表面有覆盖物, 管壁较厚, 平均管径100nm、长2μm左右; 0.88wt% NH₄F 的丙三醇、水混合溶液得到的纳米管膜层表面不平整, 纳米管呈疏松弹簧环带状, 平均管径100nm、长1.5μm左右.

2) 在0.24wt% HF 电解液中不同的电压条件下制备的TiO₂纳米管孔径 d 与阳极氧化电压 U 成线性关系: $d=k \times U+b$, 其中, 截距 $b=2.2\text{nm}$, 斜率 $k=$

5.2nm/V, $5\text{V} \leq U \leq 25\text{V}$.

3) 阳极氧化生成的TiO₂纳米管热处理前为无定形结构, 经过450°C热处理2h后由无定形结构转变为锐钛矿结构.

参考文献:

- [1] Masuda H, Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996, **35**(1B): L126-L129.
- [2] Macak J M, Tsuchiya H, Ghicov A, *et al.* TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and application. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, **11**(1/2): 3-18.
- [3] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 2001, **16**(12): 3331-3334.
- [4] Allam Nageh K, Grimes C A. Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, **92**(11): 1468-1475.
- [5] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, *et al.* Enhanced photoelectrochemical-response in highly ordered TiO₂ nanotube-arrays anodized in boric acid containing electrolyte. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(9): 1283-1295.
- [6] Paulose M, Mor G K, Varghese O K, *et al.* Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2006, **178**(1): 8-15.
- [7] Popat K C, Leoni L, Grimes C A, *et al.* Influence of engineered titania nanotubular surfaces on bone cells. *Biomaterials*, 2007, **28**(21): 3188-3197.
- [8] Paulose M, Peng L, Popat K C, *et al.* Fabrication of mechanically robust, large area, polycrystalline nanotubular/porous TiO₂ membranes. *Journal of Membrane Science*, 2008, **319**(1/2): 199-205.
- [9] Shankar K, Mor G K, Paulose M, *et al.* Effect of device geometry on the performance of TiO₂ nanotube array-organic semiconductor double heterojunction solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(19-25): 2767-2771.
- [10] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, *et al.* A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, **90**(14): 2011-2075.
- [11] 李贺, 姚素薇, 张卫国, 等(LI He, *et al.*). 阳极氧化法制备TiO₂纳米管阵列及其光电性能研究. *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(2): 349-352.
- [12] 方东, 刘素琴, 陈若媛, 等(FANG Dong, *et al.*). 高度有序钛基体阳极氧化钛纳米管阵列的制备与表征. *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(4): 647-651.
- [13] 李洪义, 白新德, 凌云汉, 等(LI Hong-Yi, *et al.*). 外加电压对阳极氧化钛纳米阵列结构的影响. *稀有金属材料与工程* (Rare Metal Mat. Eng.), 2007, **36**(7): 1257-1259.
- [14] 阴育新, 靳正国, 谭欣, 等(YIN Yu-Xin, *et al.*). 甘油基电解液中阴离子对阳极氧化TiO₂纳米管生长的影响. *物理化学学报* (Acta Physico-Chimica Sinica), 2008, **24**(11): 2133-2138.
- [15] Zhao J, Wang X, Li L. Electrochemical fabrication of well-ordered titania nanotubes in H₃PO₄/HF electrolytes sinica, *Electronics Letters*, 2005, **41**(13): 771-772.
- [16] Stergiopoulos T, Ghicov A, Likodimos V, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on thick highly ordered TiO₂ nanotubes produced by controlled anodic oxidation in non-aqueous electrolytic media. *Nanotechnology*, 2008, **19**(23): 235602-1-7.