

TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构的生长机理及其吸光特性

赵阳博, 桑丽霞

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

摘 要: 由于电解液成分、氧化条件和所制备纳米管尺寸等因素的影响, TiO₂ 纳米管阵列在阳极氧化过程中容易形成纳米草结构, 而利用两步阳极氧化法可制备出表面整洁的 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构。实验通过控制氧化时间得到了不同生长阶段的 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构, 并对其生长机理及吸光特性展开研究。结果表明, 在第二步阳极氧化过程中, 钛箔表面的周期性六边形纳米洞结构可以使纳米管的生长过程局限于每个纳米洞内部, 从而形成 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构。同时, 存在的纳米环可以为其内部的纳米管提供支撑作用, 防止纳米草结构的形成。TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构的吸收光谱在可见光区域呈现震荡形态, 这是纳米环顶部反射的光与钛基底反射的光相互干涉导致的。根据震荡峰形状与样品厚度的关系, 可以估算出入射光在 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构中的最大穿透深度为 2 μm 左右。

关 键 词: TiO₂; 纳米管; 分层结构; 生长机理; 震荡峰

中图分类号: TK511 **文献标识码:** A

TiO₂ Nanoring/Nanotube Hierarchical Structure Growth Mechanism and Optical Absorption Property

ZHAO Yang-Bo, SANG Li-Xia

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of Ministry of Education, Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: On the top of TiO₂ nanotube arrays, nanograss structure may be generated due to electrolyte composition, the oxidizing condition and the size of nanotube in anodic oxidation process. TiO₂ nanoring/nanotube hierarchical structure with smooth surface was fabricated by two-step anodic oxidation. Growth mechanism and optical absorption properties of the resulting TiO₂ nanoring/nanotube hierarchical structure were investigated by controlling oxidation time of the anodic oxidation. The results show that the growth of nanotubes is limited by regular hexagonal nanocaves on the surface of Ti substrate during the second step of anodization resulting in formation of TiO₂ nanoring/nanotube hierarchical structure. Meanwhile, the nanorings provide the support of their internal nanotubes to avoid formation of nanograss structure. Absorption spectrum of TiO₂ nanoring/nanotube hierarchical structure exhibits oscillating peaks in visible light region, due to the interference between lights reflected from the top of nanorings and the bottom of Ti substrate. Based on the relationship between oscillation peaks shape and film thickness, the maximum optical penetration depth of TiO₂ nanoring/nanotube hierarchical structure is estimated to be ~2 μm.

Key words: TiO₂; nanotube; hierarchical structure; growth mechanism; oscillation peaks

收稿日期: 2017-02-26; 收到修改稿日期: 2017-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(51376013)National Natural Science Foundation of China (51376013)

作者简介: 赵阳博(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: 694055133@qq.com

通讯作者: 桑丽霞, 研究员. E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn

TiO₂ 纳米管阵列以其高度有序的特点以及优异的电子传输特性,被广泛应用于太阳能转化领域^[1]。阳极氧化法是一种简单可控的 TiO₂ 纳米管阵列制备方法,并且根据阳极氧化电解液的不同已发展了三代制备方法^[2],但都容易制备出顶部为无序结构(纳米草、絮状结构等)的 TiO₂ 纳米管阵列^[3-4],不利于其在光电催化等领域的应用。

为了制备高度有序的纳米管阵列, Schmuki 等^[3,5]发现金红石相 TiO₂ 层可以有效抵抗含 F⁻ 电解液的化学溶解作用,并可作为 TiO₂ 纳米管的保护层,防止纳米草结构的形成。与一步阳极氧化法相比,利用两步阳极氧化法制备出的 TiO₂ 纳米环/纳米管(环/管)分层结构不仅具有整洁的表面,而且表现出一系列的优良性能^[6-7],因而受到广泛关注。Meng 等^[4]发现阳极氧化时间较长会导致 TiO₂ 纳米管顶部形成纳米线结构,而利用两步阳极氧化法可制备出高度有序且较长的纳米管阵列,并且存在纳米环还可以增加 TiO₂ 纳米管的活性表面积^[8]。Zhang 等^[9]研究表明在适当条件下制备的 TiO₂ 环/管分层结构的吸收光谱在可见光区域呈现震荡特性,与 Au 纳米颗粒耦合后,可以增强表面等离子激元效应。

本工作利用一步阳极氧化法在不同氧化时间下制备出具有纳米草结构的 TiO₂ 纳米管阵列,分析了纳米草结构形成的原因。为消除纳米草结构,在相同条件下利用两步阳极氧化法制备出表面整洁的 TiO₂ 环/管分层结构,对比 TiO₂ 环/管分层结构在不同生长阶段的形貌,讨论了其生长机理,并研究了 TiO₂ 环/管分层结构的厚度对其可见光区域震荡峰的影响。

1 实验方法

将钛箔(99.5%, 0.25 mm, Alfa Aesar)裁剪为 20 mm×30 mm 的基底,随后对其进行机械抛光,并依次置于丙酮、乙醇和去离子水中进行超声处理,干燥待用。采用两电极体系进行阳极氧化,其中钛箔作为阳极,铂网作为阴极,两电极间距离为 2 cm。阳极氧化电解液为含 0.25wt% NH₄F 和 2vol% 去离子水的乙二醇溶液。

采用一步阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列,氧化电压为 20 V,氧化时间分别为 20、30、60 和 100 min。采用两步阳极氧化法制备 TiO₂ 环/管分层结构,第一步将阳极氧化电压设为 60 V,持续 60 min,制得 TiO₂ 纳米管阵列,随后将样品置于去离子水中并在超声条件下去除纳米管,对去除纳米管后的钛箔进行第二步阳极氧化。第二步阳极氧化过程的氧化条件与一步阳极氧化法相同,制得的样品用大量去离子水冲洗,干燥,并置于管式炉。在流速为

60 mL/min 的空气中以 2℃/min 的升温速率将样品加热到 450℃,恒温 4 h 后自然冷却至室温。

采用日本 Hitachi 公司的 S4800 型场发射扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行观察和分析。采用日本岛津(Shimadzu)公司的 UV-2450 型紫外分光光度计辅以该公司的 UV-2200 型积分球对样品的漫反射吸收光谱进行测试,测试过程中使用硫酸钡作为白板进行调零。

2 结果与讨论

2.1 具有纳米草结构的 TiO₂ 纳米管的形貌

图 1 为不同氧化时间下得到的 TiO₂ 纳米管阵列的形貌,可以看出样品表面的纳米管管壁都遭到破坏。从图 1(a)中可以看出,氧化时间为 20 min 的样品表面已经形成整齐有序的纳米管阵列,但其管口出现明显的缺口;从图 1(b)中可以看出,氧化时间为 30 min 的样品表面的纳米管发生聚集,形成了一种草状结构,并覆盖于整个样品表面。Roy 等^[10]认为这种结构的形成可能与 F⁻ 的分布有关, F⁻ 会优先腐蚀纳米管边界处的几个位置,形成如图 2 所示的纳米草结构,其管壁由于变薄而不能支撑其自重或在干燥时不能承受毛细作用力而崩塌。从图 1(b)截面图也可以明显看出每个纳米管顶部由于腐蚀作用使管壁变薄,从而向内塌缩或部分脱落。当氧化时间增加到 60 min 和 100 min 时(如图 1(c)和 1(d)所示),所形成的纳米草结构开始大面积覆盖并堵塞纳米管。从图 1 截面图可以得出,随着氧化时间的增加,纳米管的管长先增加后减小,分别为 0.65、1.18、1.65 和 1.25 μm,从图 1(c)截面图也可以看出样品表面的纳米管出现大范围的脱落,因而纳米管

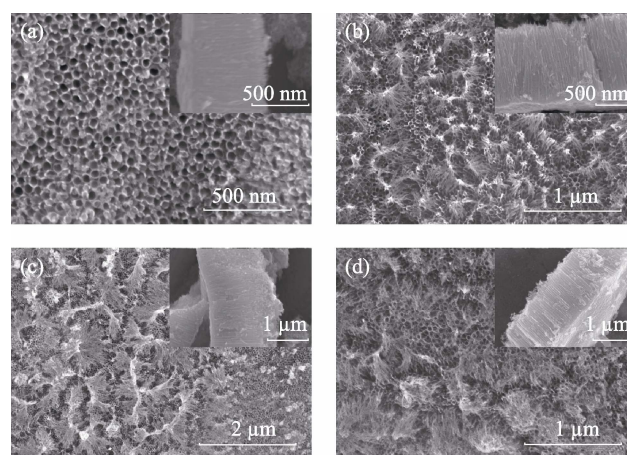


图 1 不同氧化时间得到的 TiO₂ 纳米管阵列的形貌
Fig. 1 Top and cross-sectional (insert) morphologies of TiO₂ nanotube arrays grown for different oxidation time
(a) 20 V-20 min; (b) 20 V-30 min; (c) 20 V-60 min; (d) 20 V-100 min

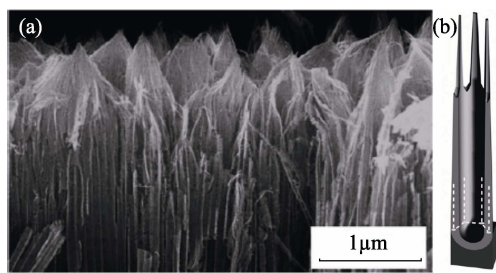
图 2 纳米草结构(a)及其示意图(b)^[10]

Fig. 2 (a) SEM image and (b) schematic diagram of nanogras

管长的减小与纳米管表面纳米草结构的溶解和脱落有关。另外, 研究表明含水量低于 5vol% 的电解液更容易导致纳米管顶端形成纳米草结构^[11], 内径较小的纳米管在制备过程中也容易发生管壁的崩塌, 从而造成纳米管的聚集^[12]。

2.2 TiO_2 纳米环/纳米管分层结构的形貌

为了获得表面整洁的 TiO_2 纳米管阵列, 采用两步阳极氧化法制备出覆盖有纳米环的 TiO_2 纳米管阵列。在制备过程中, 首先需在超声条件下去除第一步阳极氧化所得到的 TiO_2 纳米管阵列, 去除纳米管后的表面形貌如图 3 所示, 可以观察到钛箔表面分布有规则的六边形纳米洞结构, 其直径约为 100 nm, 并以此进行第二步阳极氧化过程。

图 4 为不同氧化时间得到的 TiO_2 环/管分层结构的形貌图, 可以明显看出顶部为环状和底部为管状的分层结构, 其中纳米环的内径均为 100 nm, 与图 3 中去除纳米管后钛箔表面的六边形纳米洞大小相匹配, 因此可以认为此纳米洞在第二步阳极氧化后形成了样品表面的纳米环结构。图 4(a)是氧化时间为 20 min 的样品, 其表面纳米环的环壁存在弧形凹口, 与纳米环内部的纳米管开口相对应, 说明其为纳米管形成过程中的腐蚀痕迹; 在每个纳米环中还随机分布着大小不一的纳米管和纳米孔, 内径从 20 到 40 nm 不等, 因此可以推断, 第二步阳极氧化过程只发生在钛箔表面的纳米洞内, 并且在

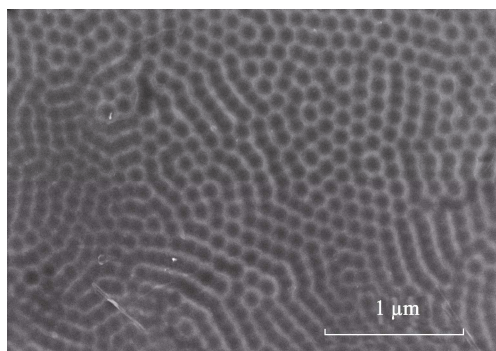
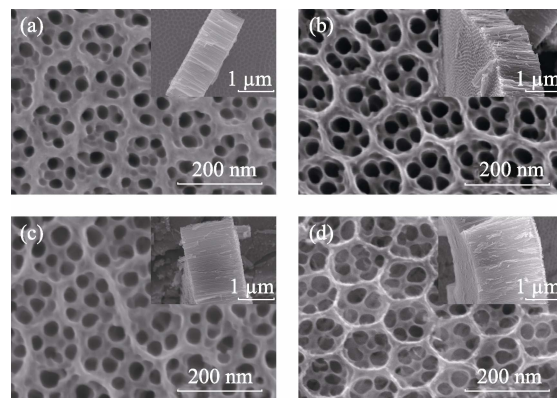


图 3 去除纳米管后钛箔表面的形貌图

Fig. 3 Morphology of the remaining surface after removal of the TiO_2 nanotube array图 4 不同氧化时间下 TiO_2 环/管分层结构的表面和截面形貌图Fig. 4 Top and cross-sectional (insert) morphologies of TiO_2 nanoring/nanotube hierarchical structure grown at different oxidation time in the second step anodization

(a) 60 V-1 h/20 V-20 min; (b) 60 V-1 h/20 V-30 min; (c) 60 V-1 h/20 V-60 min; (d) 60 V-1 h/20 V-100 min

氧化初期先形成一部分内径较大的纳米管, 随后在管间形成内径较小的纳米洞。当氧化时间增加到 30 min, 如图 4(b)所示, 纳米环的壁厚相对减小, 并且纳米环环壁的凹口消失, 成为均匀的六边形结构, 这种现象可能与处于分层结构顶端的纳米环在电解液中的化学溶解有关。并且环内的纳米孔消失, 只存在内径不同的纳米管。氧化 60 min 和 100 min 的样品的表面形貌与氧化 30 min 的样品相似。从图 4 各个样品的截面图中可以得出, TiO_2 环/管分层结构的厚度随氧化时间的延长而增加, 分别为 1、1.15、1.55 和 2 μm 。

与图 1 中表面具有纳米草结构的 TiO_2 纳米管相比, 在相同阳极氧化条件下制得的 TiO_2 环/管分层结构具有均一、整洁的表面, 因此在第二步阳极氧化过程中, 周期性六边形纳米洞结构将钛箔表面分成大量单独的空间, 纳米管的生长被局限在纳米洞内部, 因此纳米洞结构像其生长过程的“模板”, 能够有效引导 TiO_2 环/管分层结构中纳米管的生长过程, 并且在生长过程中存在的纳米环还同时为其内部的纳米管提供支撑作用, 防止由于电解液的腐蚀造成管壁变薄进而塌陷, 因此纳米环可作为底部纳米管的保护层, 在一定程度上防止纳米管在电解液发生化学溶解而形成纳米草结构。

2.3 TiO_2 纳米环/纳米管分层结构的生长机理

基于 TiO_2 纳米管阵列的生长机理^[13-14]以及不同阶段 TiO_2 环/管分层结构的形貌变化, 可以分析 TiO_2 环/管分层结构的形成过程。图 5 为 TiO_2 环/管分层结构在第二步阳极氧化过程中的生长机理示意图, 在第二步阳极氧化初期, 如图 5(a)所示, 在一定电压下, 具有六边形纳米洞的钛箔表面首先被电解

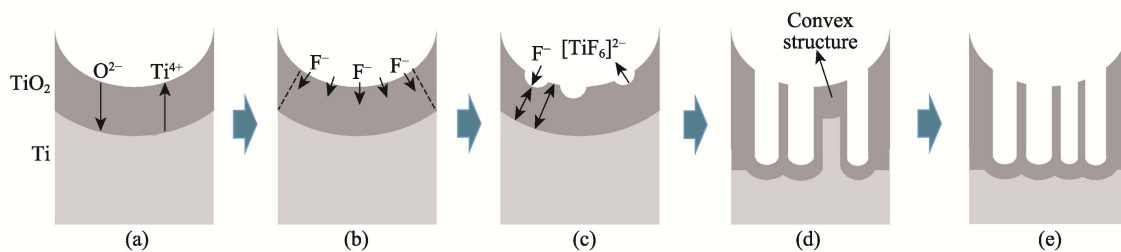


图 5 TiO_2 环/管分层结构在第二步阳极氧化过程中的生长机理示意图
Fig. 5 Growth schematic of TiO_2 nanoring/nanotube hierarchical structure in the second step anodization

液中的 O^{2-} 氧化, 沿纳米洞表面形成一层致密的 TiO_2 阻挡层; 随后 TiO_2 阻挡层的生长主要受到氧化层中场助离子输运的影响, 在电场作用下, 电解液中的 O^{2-} 穿过阻挡层到达金属/氧化层界面, 继续将钛箔氧化成 TiO_2 , Ti^{4+} 同样受电场的作用向氧化层/电解液界面移动, 在 TiO_2 阻挡层的形成过程中, 所施加的电场随着氧化层的增厚而逐渐减小, 氧化速率也因此逐渐受到限制。与此同时, 纳米洞底部氧化层的厚度由于薄于孔边缘部分而承受更高的电场强度, 导致电解液中 F^- 在电场作用下迁移至纳米洞底部阻挡层附近(图 5(b)), 与阻挡层发生反应生成可溶性的 $[\text{TiF}_6]^{2-}$, 并在纳米洞内逐渐形成不规则的纳米孔。由于氧化电压控制着氧化初期 TiO_2 表面腐蚀坑的密度分布, 进而影响纳米管的管径与管壁, 而第二步阳极氧化电压小于第一步阳极氧化的电压, 因此所形成的纳米孔的直径明显小于纳米环的直径(图 5(c))。不规则纳米孔内部的作用机理与纳米洞类似, 纳米孔底部氧化层的厚度同样薄于孔间部分而承受更高的电场强度, 使 O^{2-} 和 F^- 各自以一定速率向氧化层/金属界面移动, 从而加快了孔洞底部阻挡层的形成和溶解过程, 并随着孔洞的深入逐渐形成纳米管。随后, 在纳米管间形成的凸起结构增强了其内部电场, 使其顶部的氧化层开始溶解, 产生对应于图 4(a)中纳米管间的纳米孔, 进而随着氧化时间的增加最终形成独立的纳米管。

因此, 周期性六边形纳米洞将钛箔表面分成了大量单独的空间, 在第二步阳极氧化过程中, 纳米管的生长被局限在每个纳米洞内部, 并且在纳米管的生长过程中, 纳米环同时为其内部的纳米管提供了支撑作用, 防止由于电解液的腐蚀造成管壁变薄进而塌陷。

2.4 吸收光谱

图 6 为不同氧化时间所得 TiO_2 纳米管阵列和 TiO_2 环/管分层结构的吸收光谱, 对于大于 375 nm 的可见光区域, TiO_2 纳米管阵列出现了一定的光吸收现象, 这可能是由于其他元素的掺杂或 TiO_2 材料

内部的缺陷导致的, 在基于乙二醇的阳极氧化电解液中容易制备出含 C、N 等元素且内部具有缺陷的 TiO_2 纳米管阵列, 所引入的局域能级可以使 TiO_2 吸收可见光^[15-17]。与 TiO_2 纳米管阵列相比, TiO_2 环/管分层结构的吸收光谱都呈现震荡形态, 从图 6(b) 中可以看出, 随着样品厚度的增加, 其震荡峰的频率逐渐增大, 振幅不断减小, 这种现象常出现在平板纳米结构和块体薄膜中, 因此可以认为震荡峰是由纳米环顶部反射的光与穿过纳米管到达钛基底后反射的光相互干涉而形成的^[18-19]。这种干涉现象要求材料具有平整的表面、均一的折射率以及内部较弱的光散射作用, 因此震荡峰的出现也说明这种结构表面较光滑, 其内部纳米管也较整齐有序。基于震荡峰形状与样品厚度的关系, 根据吸收光谱中

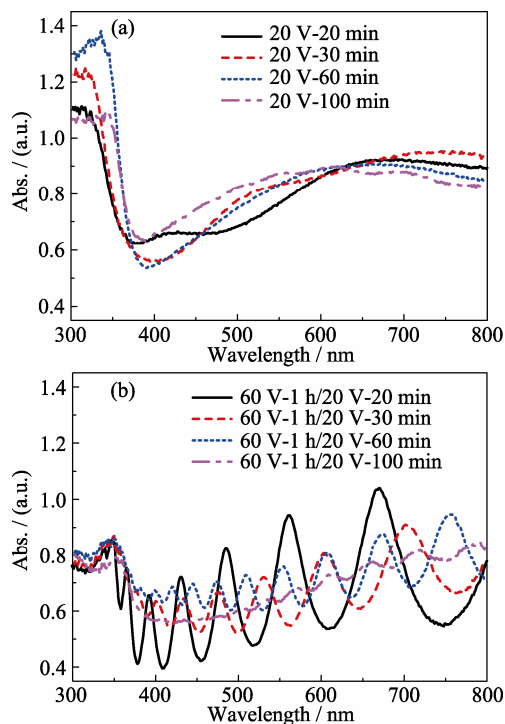


图 6 不同氧化时间所得 TiO_2 纳米管阵列(a)和 TiO_2 环/管分层结构(b)的吸收光谱图
Fig. 6 UV-Vis DRS of (a) TiO_2 nanotube arrays and (b) TiO_2 nanoring/nanotube hierarchical structure grown for different oxidation time

震荡峰的频率和振幅可以估计出样品的厚度, 当氧化时间增加为 100 min 时, 样品厚度达到 2 μm , 而震荡吸收峰几乎消失, 说明由钛基底反射的光已经相当小, 与纳米管顶部反射的光不能形成有效的干涉, 因此, 震荡峰消失时, 薄膜的厚度即为光在样品中的穿透深度, 对于本实验条件下制备出的 TiO₂ 环/管分层结构, 入射光的最大穿透深度为 2 μm 左右。

对于小于 375 nm 的紫外光区域, 由于本征 TiO₂ 的带隙较大, 仅在紫外光下具有光活性^[20], 而相对于 TiO₂ 环/管分层结构, TiO₂ 纳米管阵列的光吸收较强, 这可能是由于其表面的纳米草结构增加了入射光的散射作用^[21], 增强了材料对光的吸收作用。

3 结论

TiO₂ 纳米管阵列的顶部由于电解液成分、氧化条件和所制备纳米管的尺寸等因素的影响容易形成纳米草结构, 而对表面具有周期性六边形纳米洞的钛箔进行阳极氧化, 可以制备出表面整洁的 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构, 钛箔表面存在的纳米洞可以将阳极氧化过程限制在纳米洞底部, 为分层结构的形成提供了“模板”, 同时消除 TiO₂ 纳米管顶部的纳米草结构。由于制备得到的 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构具有平整的表面和均一的折射率, 从纳米环顶部反射的光可以与穿过纳米管到达钛基底后反射的光相互干涉, 使其吸收光谱在可见光区域呈现震荡形态, 因此可以认为光在样品中的穿透深度即为震荡峰消失时薄膜的厚度, 对于本实验条件下制备出的 TiO₂ 纳米环/纳米管分层结构, 入射光的最大穿透深度为 2 μm 左右。

参考文献:

- [1] SANG L X, ZHAO Y X, BURDA C. TiO₂ nanoparticles as functional building blocks. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9283–9318.
- [2] SHANKAR K, MOR G K, FITZGERALD A, *et al.* Cation effect on the electrochemical formation of very high aspect ratio TiO₂ nanotube arrays in formamide-water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**(1): 21–26.
- [3] KIM D, GHICOV A, SCHMUKI P. TiO₂ Nanotube arrays: elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photo-conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(12): 1835–1838.
- [4] MENG X, LEE T Y, CHEN H, *et al.* Fabrication of free standing anodic titanium oxide membranes with clean surface using recycling process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(7): 4259–4265.
- [5] SONG Y Y, LYNCH R, KIM D, *et al.* TiO₂ nanotubes: efficient suppression of top etching during anodic growth key to improved high aspect ratio geometries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(7): C17–C20.
- [6] ZHANG Z, HOSSAIN M F, TAKAHASHI T. Photoelectrochemical water splitting on highly smooth and ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(16): 8528–8535.
- [7] WANG F, LIU Y, DONG W, *et al.* Tuning TiO₂ photoelectrochemical properties by nanoring/nanotube combined structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(30): 14635–14640.
- [8] ANITHA V C, BANERJEE A N, JOO S W, *et al.* Fabrication of hierarchical porous anodized titania nano-network with enhanced active surface area: ruthenium-based dye adsorption studies for dye-sensitized solar cell (DSSC) application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **29**: 227–237.
- [9] ZHANG Z, ZHANG L, HEDHILI M N, *et al.* Plasmonic gold nanocrystals coupled with photonic crystal seamlessly on TiO₂ nanotube photoelectrodes for efficient visible light photoelectrochemical water splitting. *Nano Letters*, 2012, **13**(1): 14–20.
- [10] ROY P, BERGER S, SCHMUKI P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications. *Angewandte Chemie*, 2011, **50**(13): 2904–2939.
- [11] BERGER S, KUNZE J, SCHMUKI P, *et al.* Influence of water content on the growth of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, **157**(1): C18–C23.
- [12] WANG X, ZHANG S, SUN L. A two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(15): 4694–4698.
- [13] 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 and Solar Cells*, 2006, **90**(14): 2011–2075.
- [14] MACAK J M, TSUCHIYA H, GHICOV A, *et al.* TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2007, **11**(1): 3–18.
- [15] ZHAO Z, ZHANG X, ZHANG G, *et al.* Effect of defects on photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanorods. *Nano Research*, 2015, **8**(12): 4061–4071.
- [16] ZUO F, WANG L, WU T, *et al.* Self-doped Ti³⁺ enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**(34): 11856–11857.
- [17] WANG H, YOU T, SHI W, *et al.* Au/TiO₂/Au as a plasmonic coupling photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(10): 6490–6494.
- [18] CHIARELLO G, TEALDI C, MUSTARELLI P, *et al.* Fabrication of Pt/Ti/TiO₂ photoelectrodes by RF-magnetron sputtering for separate hydrogen and oxygen production. *Materials*, 2016, **9**(4): 279.
- [19] MUTITU J G, SHI S, BARNETT A, *et al.* Hybrid dielectric-metallic back reflector for amorphous silicon solar cells. *Energies*, 2010, **3**(12): 1914–1933.
- [20] SANG L X, ZHANG Z Y, MA C F. Photoelectrical and charge transfer properties of hydrogen-evolving TiO₂ nanotube arrays electrodes annealed in different gases. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(8): 4732–4738.
- [21] TSUI L K, ZANGARI G. Titania nanotubes by electrochemical anodization for solar energy conversion. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, **161**(7): D3066–D3077.