

含氯离子电解液中二氧化钛纳米管的阳极氧化形成机理及应用

程 伟 徐金叶 胡 静 金学军*

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 采用电化学阳极氧化的方法, 以氯化铵(NH_4Cl)水溶液为电解液, 在纯钛表面制备了二氧化钛(TiO_2)纳米管。考察了制备电压、氧化时间、 Cl^- 浓度和钛基体的退火处理对阳极氧化过程的影响规律, 探讨了在含氯离子电解液中纳米管的形成机理, 并基于上述含氯离子电解液中纳米管形成机制, 通过两步阳极氧化法得到无支撑纳米管薄膜。

关键词: 纳米管; 二氧化钛; 氯离子; 阳极氧化

中图分类号: O614.41⁺1; O613.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0092-07

Mechanism and Application of TiO_2 Nanotubes Formation via Anodization in Chloride Containing Electrolyte

CHENG Wei XU Jin-Ye HU Jing JIN Xue-Jun*

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: TiO_2 nanotubes on titanium substrate were fabricated via electrochemical anodization in NH_4Cl aqueous solution. The influence of anodization voltage, chloride ion concentration and annealing treatment of Ti substrate on titanium oxide nanotubes formation was investigated. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes in chloride containing electrolyte was discussed. Freestanding nanotubes membrane was fabricated via two-step anodization on the basis of the formation mechanism in chloride containing electrolyte.

Key words: nanotube; TiO_2 ; chloride ion; anodization

0 引 言

二氧化钛纳米管由于在太阳能转换、气敏以及生物学方面的应用前景日益受到人们的关注。1999年, Zwillig 等^[1]报道了在含氟电解液中采用电化学阳极氧化的方法制备纳米多孔结构的 TiO_2 。2001年, Grimes 等^[2]又报道了在钛基体上, 利用阳极氧化法在 HF 水溶液中制备 TiO_2 纳米管结构。随后, 人们通过改善含氟离子电解液体系^[3-10]以及制备电压等参数不断地优化 TiO_2 纳米管的长度、直径、壁厚以及形状等形貌特征, 从而满足更高的性能要求。在含氟离子的乙二醇溶液中, Paulose 等^[17]得到长达

1 000 μm 、长径比约 10 000 的 TiO_2 纳米管用于提高光催化性能。在含氟离子溶液中, 使用阳极氧化方法制备自组织的高度有序排列的二氧化钛纳米管的技术已日臻完善。

Nakayama 等^[18]于 2005 年报道了在高氯酸中经过阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管。Richter 等^[19]报道了在含氯离子的酸性溶液中阳极氧化 80 s 得到超高比表面积的 TiO_2 纳米管。随后, 在 HCl ^[20,21]与 NaCl 的水溶液和有机溶液^[22]中人们先后获得 TiO_2 纳米管结构。

到目前为止, 在含氯离子电解液中高效率合成高比表面积纳米管方法的生长机理仍然在讨论之

收稿日期: 2008-08-05。收修改稿日期: 2008-10-24。

国家大学生创新性实验计划项目(No. ITP013) 资助。

*通讯联系人。E-mail: jin@sjtu.edu.cn

第一作者: 程 伟, 23 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的电化学制备。

中。Richter 等^[19]认为 Cl⁻与 F⁻在阳极氧化中的作用相当。Panaitescu 等^[23]则认为,Cl⁻在 TiO₂ 表面生成 Cl₂ 使得 Ti⁴⁺溶解从而刻蚀表面得到纳米管结构。本工作采用阳极氧化法在 NH₄Cl 水溶液中制备了 TiO₂ 纳米管,系统考察了制备参数(电压、氧化时间、Cl⁻浓度和退火处理)对 TiO₂ 纳米管的生长和形貌的影响规律。使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 TiO₂ 纳米管的结构和形貌进行表征,使用电流-时间曲线(即 *i-t* 曲线)研究阳极氧化过程。从而探讨在含氯离子溶液中 TiO₂ 纳米管生成的机理。基于该机理,我们成功地制得无支撑的 TiO₂ 纳米管薄膜。

表 1 在电压、时间、氯离子浓度和退火处理等不同条件下的 4 个系列实验

Table 1 Four sets of the experiments with different voltages, durations, chloride ion concentrations and annealing treatments

Experiment	Voltage / V	Cl ⁻ concentration / (mol · L ⁻¹)	Time duration / s	Annealing treatment
I	20	0.3	1,2,5,10,15,60,120,30 min	No
II	17,20,25,30,35,40	0.3	120	No
III	20	0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6	120	No
IV	20	0.3	120	Air cooling after isothermal treatment at 600 °C for 4 h

1.2 TiO₂ 纳米管表征

应用 FEI SIRION 2000 场发射电子显微镜(FE-SEM)对表 1 所述实验得到的样品形貌进行表征;同时利用电源自带的电流测试功能得到实验系列 II、III 和 IV 的 *i-t* 曲线。

1.3 无支撑 TiO₂ 纳米管薄膜的制备

将钛板(≥99.9%,0.5 mm 厚,轧制)经过 1.1 中的预处理后,将其压在 O 型环(直径为 18 mm)上为电解池阳极,石墨作为阴极(距离阳极 4 cm),以含 0.30wt% 氟化氢(NH₄F)、2vol% 水的乙二醇溶液(分析纯)为电解液,在 60 V 的电压下阳极氧化 17 h。然后,取出样品,将其置于 0.3 mol · L⁻¹ 的氯化铵(NH₄Cl)水溶液中阳极氧化 4 min。一层黄色的薄膜从钛基体上自动脱落。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管的表征

纳米管结构在经过 1.1 中所述的 4 个系列实验的钛片表面都可以被观察到。同时与 Nguyen 等^[22]和 Panaitescu 等^[23]的报道相符,我们也观察到:只有在点蚀坑里才会出现纳米管结构。所以纳米管的生成必然与点蚀相关。为此,本文考察了阳极氧化时间对钛点蚀以及纳米管形成的影响。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管的制备

将钛板(≥99.9%,0.5 mm 厚,轧制)在丙酮中超声清洗除油 5 min,然后置于硝酸和氢氟酸的混合溶液中化学抛光,再用去离子水冲洗,最后冷风吹干。采用恒电压阳极氧化法,将压在 O 型环(直径为 18 mm)上的钛片作为电解池阳极,石墨作为阴极(距离阳极 4 cm),NH₄Cl 水溶液(分析纯)为电解液,通电后钛表面阳极氧化。本工作通过改变不同的制备参数进行了 4 个系列的实验,其实验条件如表 1。

图 1 给出了实验系列 I 得到的钛片表面形貌。从图中可见,阳极氧化 2 s 的钛片表面出现细小分散的刻蚀点;随着时间的延长,点蚀坑不断地增大直至整个表面全部被刻蚀(如图 1g 所示)。同时,在阳极氧化 2 s 的钛片表面的点蚀坑内,观察到可见的纳米管(如图 2a 所示)。而阳极氧化 60 s 后的钛片表面的氧化钛纳米管清晰可见(如图 2b 所示)。图 3 给出了阳极氧化 30 min。之后钛片表面形貌。如图 3b、3c 和 3d 所示,图 3a 中 1、2 和 3 这三个部分纳米管的排列方向和形貌互不相同。结果表明:与常用的含氟离子电解液中纳米管的形成相比,在含氯离子电解液中纳米管生成更快,纳米管形成后表面的形态不稳定。随着时间延长,纳米管伴随着点蚀扩展直到整个钛片表面。

2.2 电压、Cl⁻浓度和退火处理对阳极氧化过程的影响

首先,我们观察到,利用本实验的装置在较低电压(如 13 V)或较低 Cl⁻浓度(如 0.01 mol · L⁻¹)的情况下钛片表面并未发生点蚀,也没有纳米管的生成。其次,本文考察了电压、Cl⁻浓度和退火处理对阳极氧化过程的 *i-t* 曲线。图 4、5 和 6 给出了实验系列 II、III 和 IV 的 *i-t* 曲线。从图中可以看出,*i-t* 曲线大体上存在基本相同的趋势:电流快速上升,随后增加趋于平缓,最后达到一个比较稳定的值(记为平台电流)。

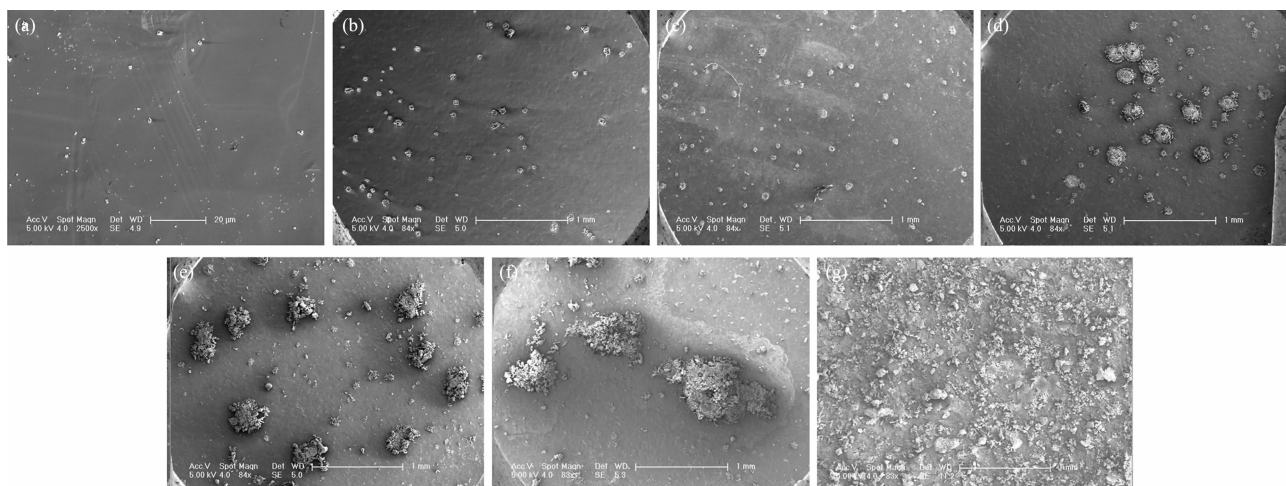


图 1 实验系列 I 中, 阳极氧化时间依次为(a) 2 s、(b) 5 s、(c) 10 s、(d) 15 s、(e) 60 s、(f) 120 s 和 (g) 30 min 的钛片的低倍 SEM 照片

Fig.1 Low magnification SEM images of surface morphology of the samples anodized for (a) 2 s, (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 15 s, (e) 60 s, (f) 120 s and (g) 30 min in Experiment Set I

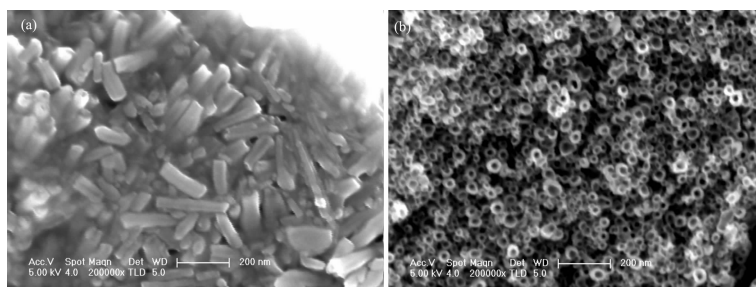
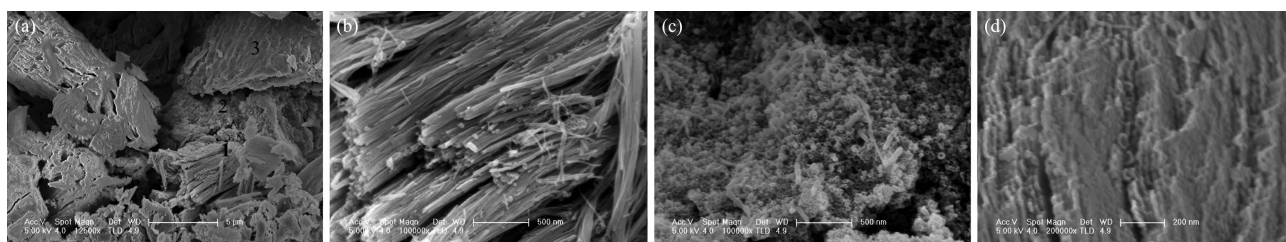


图 2 实验系列 I 中, 阳极氧化(a) 2 s 和(b) 60 s 的钛片的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of morphology of the samples anodized for (a) 2 s and (b) in Experiment Set I



(a) low magnification; (b), (c) and (d) high magnification of Zone 1, 2 and 3 in (a)

图 3 实验系列 I 中, 阳极氧化 30 min 的钛片的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of morphology of the samples anodized for 30 min in Experiment Set I

而电压和 Cl^- 浓度的增加, 对钛片的预先去应力退火处理只是增加了平台电流, 并未改变 $i-t$ 曲线的基本趋势。

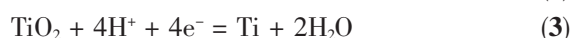
2.3 纳米管形成机理的讨论

因为纳米管的形成仅仅出现在点蚀部分, 所以纳米管的形成机理可能与点蚀的机理相关。因此以下将结合点蚀的发生与纳米管的形成进行讨论。

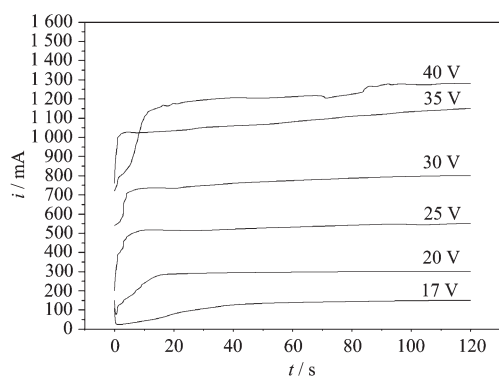
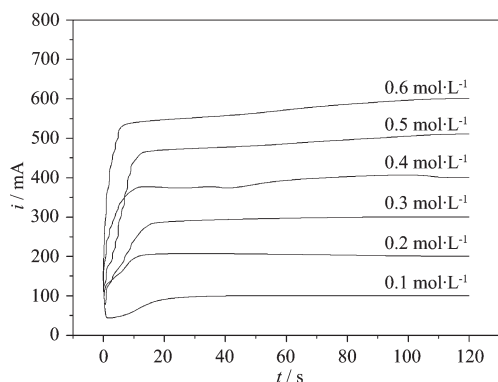
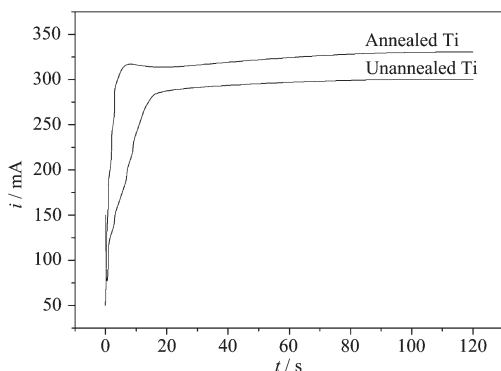
2.3.1 点蚀机理的讨论

在阳极氧化反应中, 纯钛表面不发生刻蚀的情

况, 其表面的化学反应如下:



因为纯钛的易氧化性和电化学反应(3), 所以 Ti 表面在抛光之后会出现一层致密的氧化膜。氧化膜一旦生成, 阳极上就会形成金属钛基体/ TiO_2 氧化膜/电解液结构。在电场的作用下, 在金属钛基体/ TiO_2 氧化膜界面上发生化学反应(1), 产生 Ti^{4+} ; 在

图 4 实验系列 II 中,不同电压时的阳极氧化 $i-t$ 曲线Fig.4 $i-t$ curves of Experiment Set II under different voltage values图 5 实验系列 III 中,不同浓度 NH_4Cl 溶液中的阳极氧化 $i-t$ 曲线Fig.5 $i-t$ curves of Experiment Set III in various chloride ion concentrations图 6 在实验系列 IV 中,经去应力退火(annealed Ti)和未经退火(unannealed Ti)钛阳极氧化 $i-t$ 曲线Fig.6 $i-t$ curves of anodization for stress relief annealing treated Ti (annealed Ti) and unannealed Ti in Experiment Set IV

TiO_2 氧化膜上 Ti^{4+} 和 O^{2-} 分别向 TiO_2 氧化膜/电解液界面和金属钛基体/ TiO_2 氧化膜界面上迁移;在 TiO_2 氧化膜/电解液界面上,在不发生其他反应的情况

下, Ti^{4+} 发生化学反应(2),从而使氧化膜增厚^[24-27]。但是在含 Cl^- 溶液中, Panaitescu 等^[23]认为,由于 Cl_2 与 O_2 的生成反应在阳极表面竞争并占优势,使得 Cl_2 产生的区域由于 Ti^{4+} 溶解而使钛点蚀。

本文认为,钛氧化物薄膜/电解液界面上大量 Cl_2 产生的区域,由于 Cl_2 不会迅速水解或逸出而停留在表面,化学反应(2)被阻止, Ti^{4+} 在电场作用下迁移入溶液。由于搅拌 Ti^{4+} 被带入溶液,发生水解产生白色絮状沉淀。这与 Dugdale 等^[28]认为的钛发生点蚀时以四价离子进入溶液的结论一致。

Arikawa 等^[29]在研究 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ 时发现,随着表面 TiO_2 含量的增加, O_2 形成电势增加,而 Cl_2 的形成无明显变化;随阳极电极电势的增加, i_{Cl_2} 和 i_{O_2} 逐渐增大。这给我们一点提示:在 TiO_2/Ti 电极表面, Cl_2 和 O_2 量随电压的增加而增多。Rojas 等^[30]在研究 $\text{TiO}_2\text{-Pt}/\text{Ti}$ 的 Cl_2 和 O_2 生成反应时,在表面氧化物很薄时,电荷传递由电解液/氧化物界面电子传递动力学控制;表面氧化物较厚时,由氧化物内的电荷传递控制。对于未发生点蚀的 TiO_2/Ti 表面,我们仍然采用这类简单的模型:阳极 Ti 表面的电子传递由电解液/氧化物界面电子传递和氧化物内的电荷传递组成。在表面氧化物很薄时,电解液/氧化物界面电荷传递电阻 $\gg$ 氧化物薄膜电阻,电子传递速度取决于电解液/氧化物界面电荷传递;当表面氧化物增加至某一厚度时,氧化物薄膜电阻增加,使得电子传递速度由氧化物薄膜上电子的传递速度决定。

综上所述,我们将表面点蚀的机制归纳如下:

(a) 阳极氧化反应之初,表面 TiO_2 薄膜很薄,电子传递速度决定于电解液/氧化物界面电荷传递速度。在较低电压和较低 Cl^- 浓度下,钛表面不会产生 Cl_2 ,或者是产生量太少而很快水解,表面不会发生刻蚀。只有在较高的电压和较高的 Cl^- 浓度下,钛表面局部区域才会产生大量 Cl_2 而发生刻蚀。但点蚀最初只在局部区域,并未覆盖整个表面。所以点蚀可能首先主要发生在表面上有利于 Cl_2 产生的活性点上。

(b) 表面上未发生点蚀的部分氧化物薄膜会不断地增厚。薄膜增加加到一定的厚度后,经过该处薄膜的电流很小以至产生的 Cl_2 迅速水解,这使得表面不会产生新的点蚀坑。所以,如图 1 所示,表面上的点蚀坑到某一时刻后数目不再增加。但是发生点蚀的部分由于氧化物减薄,刻蚀会不断进行,而刻蚀的速率决定于氧化物内 O^{2-} 的扩散速率。同时由于刻

蚀的快速进行,先形成的点蚀坑内 Cl_2 不断增加而扩散到周围未被点蚀的区域,导致该区域的点蚀发生。从而使点蚀区域变大直至整个表面都被刻蚀。

2.3.2 纳米管形成机理的讨论

首先,本文根据含 F^- 电解液中纳米管的形成机理^[3],提出在含 Cl^- 电解液中纳米管的形成机理。正如在点蚀机制中所说,表面氧化膜产生(如图 7a)之后,大量的 Cl_2 和 O_2 出现在表面的活性点。 Cl_2 出现的区域发生刻蚀,在表面形成微坑(如图 7b)。产生微坑的

区域,氧化膜减薄使得该部分电流增加,产生氯气的速度变快,微坑的刻蚀进一步加快(如图 7c)。因此, Cl_2 的量急速增加,从而从微坑中溢出扩散到周围的非刻蚀区。导致两个微坑之间的氧化膜受到腐蚀。但是如图 7c 所示,非坑蚀区 A 和 C 部分的氧化膜较 B 部分氧化膜厚,后者较前者离子扩散得更快,刻蚀更快。从而在 B 部分得到小坑(如图 7d)。刻蚀的进一步进行,最终形成纳米管(如图 7e)。

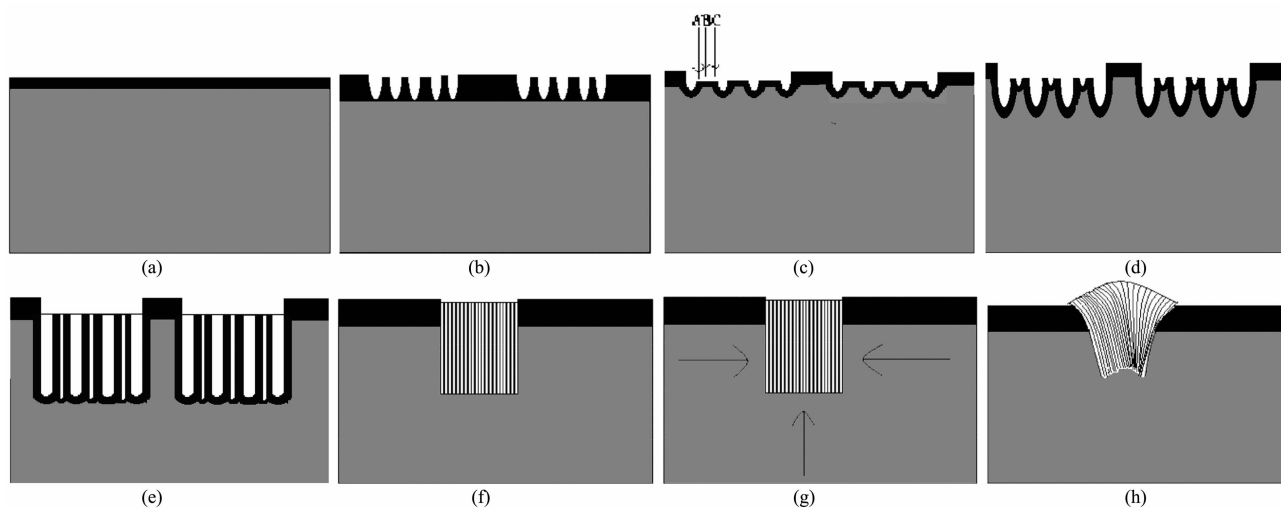


图 7 含氯离子电解液中阳极氧化过程示意图

Fig.7 Schematic representation of the TiO_2 nanotubes formation via anodization in chloride containing electrolyte

纳米管是在点蚀坑内生成(如图 7f),而点蚀坑外是非点蚀区。由于轧制过程造成的应力和钛在点蚀坑内的氧化导致的压应力产生的情况下,点蚀区会受到应力的作用(如图 7g 的箭头方向所示)。在应力的作用下,蚀坑内的纳米管发生变形(如图 7h)。如图 6 所示,本文发现去除轧制过程造成的应力并未造成 $i-t$ 曲线实质性的变化,并且未导致蚀坑形貌明显的变化。由此可见,钛在点蚀坑内的氧化导致的压应力是影响点蚀坑内纳米管形貌变化的主要因素。

同时 Cl_2 从微坑中溢出扩散到周围的非刻蚀区也使得点蚀坑不断地变大。每个点蚀区不断地增加直至相互接触。由于点蚀区内刻蚀的速度很快,应力在阳极氧化的前期表现地并不明显,所以纳米管可以继续生长下去。如果阳极氧化反应停止于图 7e 所示的状态,点蚀坑状态如图 7h 所示,这与实验结果图 8 一致。由于各个点蚀坑内的应力状况差异以及点蚀发生的先后顺序使得最终形成的纳米管的形貌和取向各不相同(如图 3 所示)。

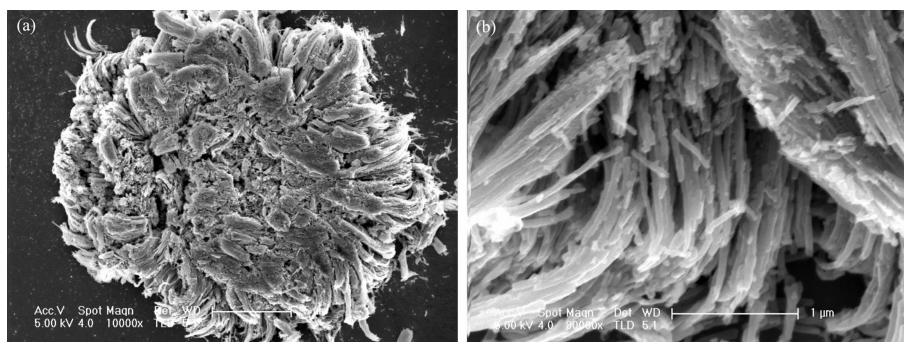


图 8 实验系列 I 中,阳极氧化 10 s 的钛片的低倍(a)和高倍(b)SEM 照片

Fig.8 Low (a) and high (b) magnification SEM images of the samples anodized for 10 s in Experiment Set I

2.4 无支撑 TiO_2 纳米管薄膜的制备

图9给出了从钛基体上分离出的直径约为18 mm的圆形无支撑 TiO_2 纳米管薄膜的数码照片。图10给出了无支撑 TiO_2 纳米管薄膜的顶部、底部以及侧面的SEM照片。在实验1.3所述的过程中,第一步通过在含0.30wt%氟化氢(NH_4F)、2vol%水的乙二醇溶液(分析纯)进行阳极氧化得到厚约为65 μm 、内孔径约为60 nm并与基体钛相连的 TiO_2 纳米管薄膜。第二步,将得到的与基体钛相连的 TiO_2 纳米管薄膜置于0.3 mol·L⁻¹ NH_4Cl 水溶液中阳极氧化,从而将 TiO_2 纳米管薄膜完整地分离。我们在图10d中观察到,在底部胞状单元(如圆圈所示)之间有大量小坑出现(如箭头所示)。而根据相关的报道^[31-33],第一步阳极氧化结束后 TiO_2 纳米管薄膜底部并未出现这种小坑。因此,小坑应该是在第二步阳极氧化时形成的。根据含氯离子电解液中合成

纳米管的形成机理的探讨,本文认为:图10d中箭头所示位置在 NH_4Cl 水溶液中阳极氧化产生小孔径纳米管,这种小孔径纳米管形成导致该区域产生较大应力,使得 TiO_2 纳米管薄膜与基层发生分离。

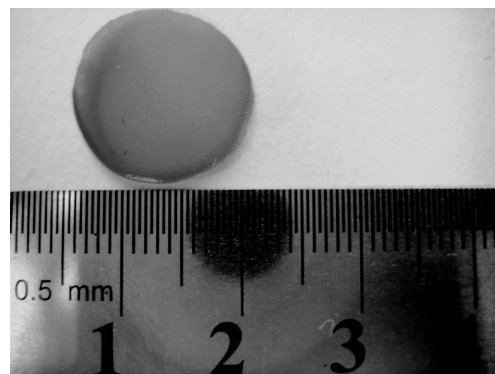
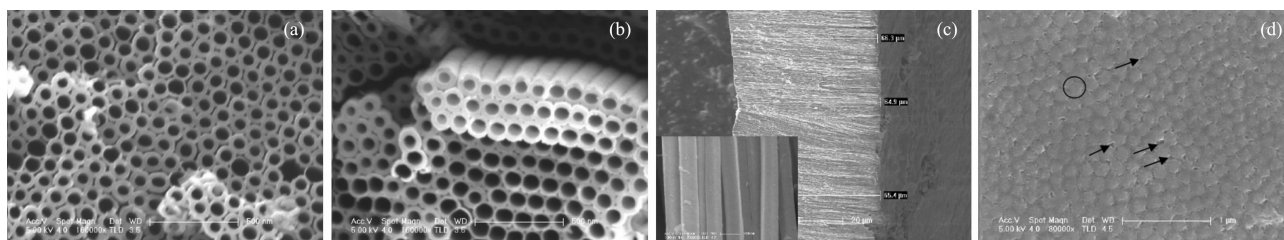


图9 无支撑 TiO_2 纳米管薄膜(黄色)的数码照片
Fig.9 Digital photo of the complete freestanding TiO_2 nanotube membrane in yellow



(a) and (b) top view; (c) cross section; (d) bottom view.

图10 无支撑 TiO_2 纳米管薄膜

Fig.10 SEM images of freestanding TiO_2 nanotube membrane

3 结论

通过考察制备参数对钛片表面的点蚀和纳米管形成过程的影响,探讨了纳米管的形成机制。本文认为,只有适量 Cl_2 的产生才会导致纳米管的形成。同时发现,在含氯离子水溶液中阳极氧化时,表面上各个区域内的点蚀和纳米管并非同时发生。同时纳米管产生导致的应力使得纳米管的形貌和取向有所变化。也正是由于纳米管的形成顺序不同,不同取向的纳米管出现在表面。同时使用两步阳极氧化法,快速制得无支撑的 TiO_2 纳米管薄膜。

参考文献:

- [1] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A. *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*(6):921~929
- [2] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**, *16*(12):3331~3334
- [3] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *J. Mater. Res.*, **2003**, *18*(11):2588~2593
- [4] LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), LIN Chang-Jian(林昌健), et al. *Acta Phy. -Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*(9):1063~1066
- [5] Mor G K, Carvalho M A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2004**, *19*(2):628~634
- [6] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005**, *5*(1):191~195
- [7] Ruan C, Paulose M, Varghese O K, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*:1283~1295
- [8] Zhao J, Wang X, Li L. *Electronics Lett.*, **2005**, *41*(13):771~772
- [9] Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*(8):1321~1325
- [10] Beranek R, Hildebrand H, Schmuki P. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, *6*(3):B12~B14
- [11] Macak J M, Sirotna K, Schmuki P. *Electrochim. Acta*, **2005**, *50*(18):3679~3684
- [12] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*(14):2100~2102

- [13]Ghicov A, Tsuchiay H, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**(5):505~509
- [14]Ghicov A, Tsuchiya H, Hahn R, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**(4):528~532
- [15]Paulose M, Mor G K, Varghese O K, et al. *J. Photochem. and Photobio. A Chem.*, **2006**,**178**(1):8~15
- [16]Albu S P, Ghicov A, Schmuki P, et al. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **2007**,**1**(2):R65~R67
- [17]Paulose M, Prakasam H E, Varghese O K et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(41):14992~14997
- [18]Nakayama K, Kubo T, Tsubokura A, et al. 208th ECS Meeting Los Angeles, October 16~21, California: **2005** M1 Abstract 819.
- [19]Richter C, Wu Z, Panaitescu E, Willey R J, et al. *Adv. Mater.*, **2007**,**19**(7):946~948
- [20]Allam N K, Grimes C A. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(35):13028~13032
- [21]Chen, X, Schriver M, Suen T, et al. *Thin Solid Films*, **2007**, **515**(24):8511~8514
- [22]Nguyen Q A, Bhargava Y V, Devine T M. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**(3):471~475
- [23]Panaitescu E, Richter C, Menon L. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, **155**(1):E7~E13
- [24]Parkhutik V P, Shershulsky V I. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1992**, **25**(8):1258~1263
- [25]Macdonald D D. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**(3):L27~L30
- [26]Siejka J, Ortega C. *Solid State Sci. Technol.*, **1977**,**124**(6):883~891
- [27]Thompson G E. *Thin Solid Films*, **1997**,**297**(1~2):192~201
- [28]Dugdale J, Cotton J B. *Corrosion Science*, **1964**,**4**(1~4):397~411
- [29]Arikawa T, Murakami Y, Takasu Y. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**,**28**(5):511~516
- [30]Rojas M I, Esplandiu M J, Avalle L B, et al. *Electrochim. Acta*, **1998**,**43**(12~13):1785~1794
- [31]Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(33):16179~16184
- [32]Prakasam H E, Shankar K, Paulose M, Varghese O K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(20):7235~7241
- [33]Shankar K, Mor G K, Prakasam H E, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**(6):No.065707