

TiO₂ 纳米管阵列薄膜制备及生长机理的研究

李洪义¹ 王金淑^{*,1} 陈 欣¹ 周美玲¹ 孙果宋^{1,2} 黄科林^{1,2} 郭秋宁²
(¹ 北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)
(² 广西化工研究院, 南宁 530001)

摘要: 本论文采用阳极氧化的方法, 在 NH₄HF₂+NH₄H₂PO₄ 的混合水溶液中于室温下以金属钛为基体原位合成氧化钛纳米管阵列薄膜。讨论了电解液成分、外加电压、溶液的 pH 值对氧化钛纳米管阵列薄膜微观结构及形貌的影响, 并建立了阳极氧化钛纳米管阵列薄膜的生长模型。氧化钛纳米管的结构与外加电压有很大的关系, 只有电压在 5~35 V 范围内才能制备出二氧化钛纳米管阵列薄膜, 其管径随着电压的升高而增加, 且管径范围为 30~160 nm。而薄膜的厚度与电解液有关, 通过控制电解液的成分及 pH 值, 可获得厚度为 6.5 μm 的氧化钛纳米管阵列薄膜。

关键词: 二氧化钛纳米管; 阳极氧化; 生长机理

中图分类号: O614.41^{·1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0217-06

Preparation of TiO₂ Nanotube Array Thin Films and Their Growth Mechanism

LI Hong-Yi¹ WANG Jin-Shu^{*,1} CHEN Xin¹ ZHOU Mei-Ling¹ SUN Guo-Song^{1,2}
HUANG Ke-Lin^{1,2} GUO Qiu-Ning²

(¹Key Laboratory of Advanced Materials, School of materials and engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)
(²Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001)

Abstract: The aligned TiO₂ nanotube thin films were fabricated on the Ti substrate in NH₄HF₂+NH₄H₂PO₄ aqueous solution via anodic oxidation method at room temperature. The effects of electrolyte solution, outer voltage, and pH value on the morphology and microstructure of TiO₂ nanotube array thin films were discussed in this study. The growth model of TiO₂ nanotube array thin films was created. The results show that the outer voltage has lots of effect on the microstructure of TiO₂ nanotube array thin films, the TiO₂ nanotube array thin films could be formed only with the outer voltage of 3~35 V, and their diameter of TiO₂ nanotube in the range of 30~160 nm increased with the outer voltage. The thickness of thin films was greatly affected by the pH value of the electrolyte solutions. The length of the TiO₂ nanotube could be 6.5 μm by adjusting the anodizing factors.

Key words: TiO₂ nanotubes; anodic oxidation; growth mechanism

0 引 言

20 世纪 70 年代 Fujishima 和 Honda 在 Nature 上发表关于 TiO₂ 电极上光分解水的论文, 标志着光

催化时代的开始^[1], 纳米 TiO₂ 材料已经成为光催化、光电转换及太阳能制氢领域中人们最感兴趣、研究最多的一种半导体材料^[2-5]。

为了提高二氧化钛的光催化特性, 其中提高材

收稿日期: 2009-09-08。收修改稿日期: 2009-11-11。

北京市教育委员会科技发展计划(No.KM200610005010); 北京工业大学青年教师基金(No.97009011200702); 北京市新世纪百万人才工程项目(No.Q1009001200802); 桂回科资助项目(No.0639004)资助。

*通讯联系人。E-mail: wangjsh@bjut.edu.cn

第一作者: 李洪义, 男, 32 岁, 博士; 研究方向: 光催化材料。

料的比表面积是一有效途径,因此,粉末状的 TiO_2 纳米管得到了广泛的关注^[6-8],并研究了其形成机理^[9-10]。但是一般粉末状的 TiO_2 纳米管经过碱处理,引入了碱金属 Na 离子^[11],影响了材料的光敏化性能^[12-14];此外,粉末状的 TiO_2 亦不便于应用^[15]。文献报道通过阳极氧化铝模板成功制备了 TiO_2 的微孔材料^[16-18],但由于此类材料存在于氧化铝的过渡层上,故限制了其应用^[19]。

由于铝、钛、钨、锆、铌等金属均可在表面生成一钝化膜,通过阳极氧化可制备多孔有序的薄膜材料。因此很多学者试图采用阳极氧化法制备氧化钛多孔有序的薄膜材料。Grimes 首次报道了采用阳极氧化法可制备孔径约为 100 nm 左右,厚度为几百个纳米的薄膜材料^[20]。Grimes^[21]与 Macak^[22, 23]等制备出了具有大长径比的薄膜材料,为 TiO_2 纳米管阵列的制备奠定了基础。此类材料解决了粉末状 TiO_2 纳米管难于负载的问题,以自组织的方式可形成不同的微观结构,具有特殊的功能^[15]。虽然国内外同行已对 TiO_2 纳米管的形成机制进行了研究^[23],但至今关于

TiO_2 纳米管的形成机理仍无统一解释。本文通过控制不同的工艺参数对 TiO_2 纳米管薄膜微观结构与形貌的影响,探讨了 TiO_2 纳米管的形成过程与机理,具有一定的理论价值。

1 实验方法

1.1 TiO_2 纳米管阵列的表征

将 10 mm×10 mm×1 mm 钛片(TA1)分别采用 300#、500# 和 1000# 砂纸进行机械预磨,再采用粒度为 1.0 的金刚石抛光膏进行机械抛光,随后采用超声波分别于丙酮、无水乙醇及去离子水中进行清洗和化学抛光(抛光液为体积比为 1:1 的氢氟酸与浓硝酸的混合液),再用去离子水进行漂洗、烘干待用。阳极氧化电源为 SK1761SL3A 型号直流电源,石墨片为阴极材料。本文分别对外加电压、电解质溶液的组成以及氧化时间等工艺条件对阳极氧化钛薄膜的影响加以研究。所采用的工艺参数如表 1 所示。阳极氧化过程均在室温下进行,并强力搅拌,除了特殊说明,电解液的 pH 值依赖于溶液本身,并未进行处理,一般为 3。

表 1 阳极氧化参数

Table 1 Anodizing oxidation parameters

Parameters	
Voltage / V	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
Time	1, 5, 10, 15, 20, 30 min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 24, 48 h
Concentration of NH_4HF_2 / wt%	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0
Concentration of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0

1.2 TiO_2 纳米管阵列的表征

采用场发射扫描电镜 (JSM-6301F)、X 射线衍射仪(D/max-rB)及 X 射线光电子能谱(Kratos XSAM800)对材料微观结构、物相和元素进行分析。

2 分析与讨论

为了研究外加电压、电解液成分以及溶液的 pH 值对阳极氧化钛纳米管阵列薄膜微观形貌的影响,本论文采用不同的工艺参数制备了阳极氧化钛薄膜。结果表明只有在氧化电压为 5~35 V 范围内,才能制备出具有管状结构的氧化钛薄膜,氧化钛纳米管的管径随着氧化电压的升高而增加,如图 1 所示。图 2 为氧化钛纳米管阵列的长度随 NH_4HF_2 浓度变化的曲线,其中采用的氧化电压为 20 V,氧化时间为 1 h。从图 2 中可以看出,随着 NH_4HF_2 浓度的升高,氧化钛纳米管阵列薄膜的厚度逐渐减小。为了提高氧化钛纳米管阵列薄膜的厚度,本文采用外加

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 平衡液,图 3 为氧化钛纳米管阵列的长度随 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度变化的曲线,其中 NH_4HF_2 的浓度为 0.7%,氧化电压为 20 V,氧化时间为 1 h。从图 3 中可以看出,氧化钛纳米管阵列薄膜的厚度随着

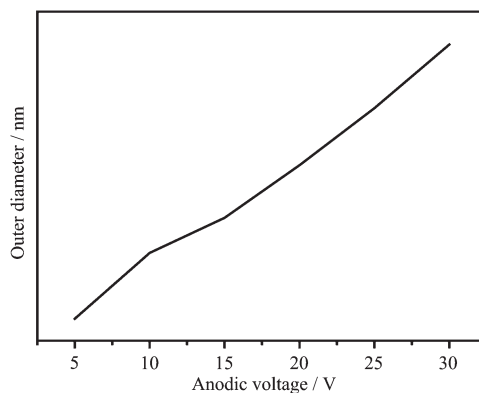


图 1 纳米管外径随电压变化关系曲线

Fig.1 Variations of out diameter of TiO_2 nanotube and anodizing voltage

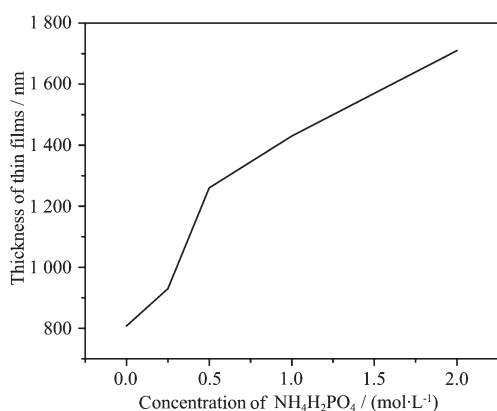


图 2 阳极氧化钛阵列长度与溶液中 NH₄HF₂ 浓度的关系曲线

Fig.2 Variations of TiO₂ nanotube length and concentration of NH₄HF₂ in electrolyte solution

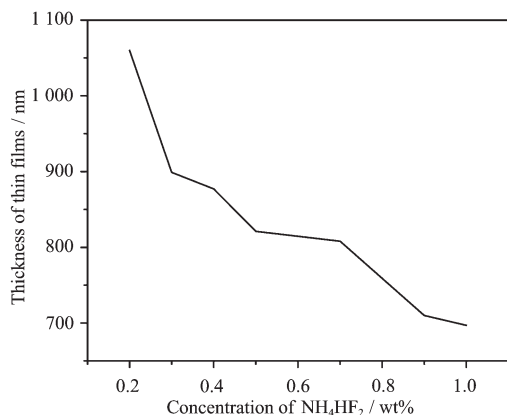
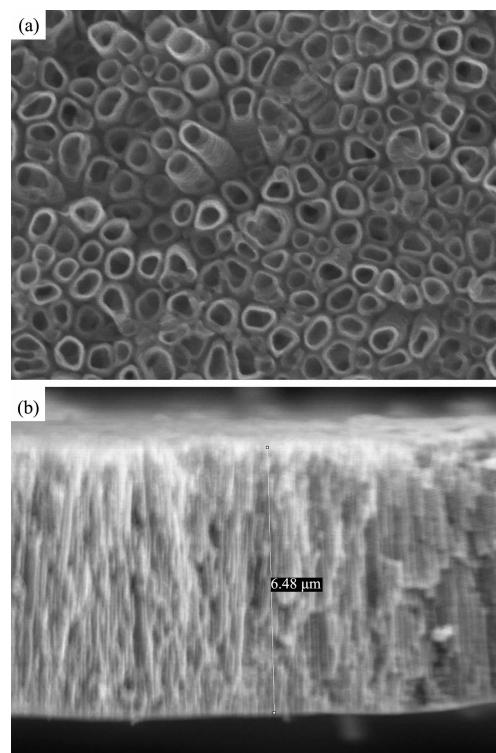


图 3 纳米管长度随 NH₄H₂PO₄ 浓度变化的曲线

Fig.3 Variations of TiO₂ nanotube length and concentration of NH₄H₂PO₄ in electrolyte solution

NH₄H₂PO₄ 浓度的增加而升高。由于钛在水溶液中的溶解与溶液的 pH 值有很大的关系, 因此通过研究 pH 值对钛阳极氧化的影响具有非常重要的意义。图 4 是电解液为 NH₄HF₂ 含量为 2.0%, NH₄H₂PO₄ 的浓度为 2 mol·L⁻¹, 加入一定量的氨水, 调节 pH 值为 6, 氧化时间 12 h, 外加电压 20 V 制备的阳极氧化钛纳米管阵列薄膜的形貌图。从图 4 中可以看出, 氧化钛纳米管阵列薄膜的厚度可达 6.5 μm。产生上述现象的原因是氧化钛纳米管阵列薄膜的生长主要取决于 TiO₂ 的生长与其在电解质溶液中与 F⁻ 配位^[22], 随着电压的增加, 氧化钛生成的速度以及氧化钛与 F⁻ 离子配位的速度均升高, 将导致部分纳米管长大速度快, 另一部分纳米管溶解速度加快, 导致单位面积内纳米管的数目减少, 即纳米管管径增加。溶液 pH 值的升高一方面加快了 TiO₂ 的生长速度, 同时



Electrolyte solution: 2.0% NH₄HF₂, 2 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄, pH=6, anodic oxidation time: 12 h, out voltage: 20 V

(a) top; (b) aligned cross section

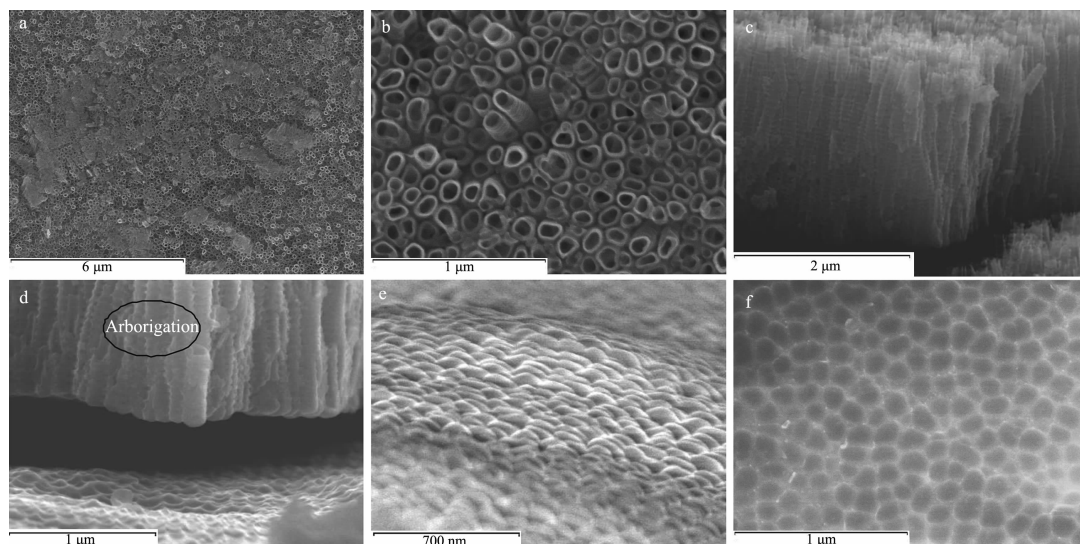
图 4 阳极氧化钛纳米管阵列薄膜的 SEM 形貌图

Fig.4 SEM morphology of anodic titania nanotube array thin films

降低了 TiO₂ 与 F⁻ 的配位, 有利于生成高长径比的 TiO₂ 纳米管阵列。

为了进一步研究氧化钛纳米管阵列薄膜的微观形貌, 本论文对氧化电压为 20 V, 电解质溶液为 0.5% NH₄HF₂, 1 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄, 氧化时间为 2 h 的氧化钛纳米管阵列薄膜的微观形貌进行了 FESEM 分析, 结果见图 5 所示。其中图 5(a)和图 5(b)为表面形貌, 5(c)和图 5(d)为侧面图, 图 5(f)为 TiO₂ 纳米管剥离后钛基体的表面形貌图。

从图 5(f)中可以看出, 氧化钛薄膜脱落的位置, 出现了“脊”与“谷”的结构, 说明钛表面形成了结构起伏。由于图 5(f)中所示为氧化钛薄膜脱落后的微观形貌, 因此可以认为此平面为二氧化钛纳米管阵列生长平面。这与阳极氧化钛的生长模式有关, 意味着在氧化钛生长的过程中, 氧化钛薄膜继续生长面是由“脊”与“谷”构成, 这种结构为氧化钛的定向生长提供了结构起伏, 形成了类似于金属学中的过冷度, 本论文称之为“过势度”, 由氧化钛与金属钛接触面附近的电场强度所致。只有电压值高于某一定数



anodizing voltage: 20 V, electrolyte: 0.5% $\text{NH}_4\text{HF}_2 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ aqueous solution, anodizing time: 12 h
surface (a) and (b); cross section (c) and (d); bottom of TiO_2 nanotube (e), surface of Ti substrate (f) with TiO_2 nanotube deployed

图 5 氧化钛纳米管阵列薄膜的表面形貌侧面以及纳米管底部氧化钛薄膜脱落处钛基体的微观形貌 FESEM 图像

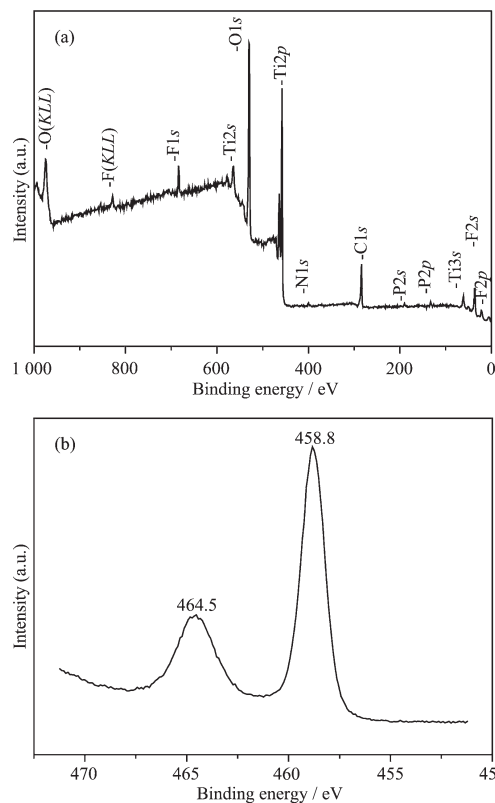
Fig.5 FESEM morphology of TiO_2 nanotube array thin films from

值(类似与金属材料的熔点,只有在温度低于金属的熔点,晶体才能不断长大),氧化钛方能不断生成。钛在表面上形成的“脊”与“谷”结构使得基体表面的电场强度相应的产生强弱起伏,为氧化钛的选择性生长提供了驱动力的条件,从而使氧化钛纳米管外部的形貌如枝状晶。由图 5(e)、(f)可以明显看出,纳米管的排列呈 120° 度角叠加,在晶体学中,晶界为 120° 的三角晶界为最稳定状态。这也是由氧化钛纳米管生长过程中,各纳米管互相抑制对方生长的结果造成的,从而使氧化钛纳米管在生长过程中 3 个方向受阻,氧化钛只能沿着其与钛基底结合面的法线方向向外生长。

图 6 为阳极氧化钛薄膜材料的 XPS 图谱,图 6(a)为薄膜材料的全谱图,图 6(b)为 Ti 元素的窄谱。由图 6(a)可知,薄膜表面除了含有 Ti 及 O 元素之外,还含有少量的 P、F、N 等元素,含量见表 2,这些元素由电解液溶液中的阴阳离子引入。此外还有工作室内 C 的标样峰存在。

由图 6(b)Ti 元素的窄谱分析可知,Ti 的价态为正 4 价。从表 2 可知 O 与 Ti 的比例并非 2:1,这是因为管状的氧化钛阵列薄膜对空气中的氧具有较大的吸附能力所致^[24],同时 PO_4^{3-} 可能进入 TiO_2 纳米管管内。

图 7 为金属基体钛以及阳极氧化钛薄膜材料的 X 射线小角掠射图。从图 7 中可以看出,氧化钛薄膜在 25° 附近有不太明显的非晶胞出现,衍射峰主要为钛基体的衍射峰,说明阳极氧化钛薄膜呈非晶态,



anodizing voltage: 20 V, electrolyte: 0.5% $\text{NH}_4\text{HF}_2 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ aqueous solution, anodizing time: 2 h

(a) full spectrum; (b) specific spectrum of Ti element

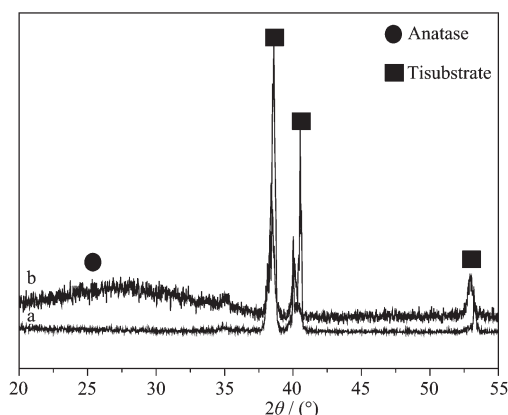
图 6 阳极氧化钛纳米管阵列薄膜表面 XPS 表面元素分析

Fig.6 XPS surface element analysis of anodic titania nanotube array thin films

表 2 XPS 定量分析结果

Table 2 Quantitative results of XPS analysis of TiO₂ nanotube

Element	N	O	F	P	Ti
Atom percent / %	1.64	66.01	6.42	1.5	24.36



anodizing voltage: 20 V, electrolyte: 0.5% NH₄HF₂+1 mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄ aqueous solution, anodizing time: 2 h

(a) Ti substrate; (b) TiO₂ nanotube array thin film

图 7 阳极氧化钛纳米管阵列薄膜 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction of anodic titania array thin films

Ti 元素的价态分析可以确认薄膜表面中的氧化钛为 TiO₂ 非晶态。

3 结 论

通过阳极氧化的方法可以在金属钛基体上原位合成氧化钛纳米管阵列薄膜,氧化钛纳米管阵列薄膜的管径与外加氧化电压有关,在 5~35 V 范围内可以制备出具有管状结构的阳极氧化钛薄膜,随着氧化电压的升高,管径增加。氧化钛纳米管阵列薄膜的生长速度与电解液成分及溶液的 pH 值有关,通过控制工艺参数,可以制备出厚度为 6.5 μm 的氧化钛纳米管阵列薄膜。

薄膜的生长规律类似于金属结晶的过程,刻蚀候试样表面出现“脊”与“谷”的结构起伏。纳米管晶体的生长模式类似于金属的结晶过程。钛在表面上形成的“脊”与“谷”结构使得基体表面的电场强度相应的产生强弱起伏,为氧化钛的选择性生长提供了驱动力的条件,从而使氧化钛纳米管外部的形貌如枝状晶一样的形貌。

参考文献:

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**,**238**:37-38

[2] JIANG Xing-Jun(蒋兴钧), BAI Xin-De(白新德), LING Yun-Han(凌云汉), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2005**,**34**(4):593-596

[3] FAN Cai-Mei(樊彩梅), GUO Xiang-Dan(郭向丹), LIANG Zhen-Hai(梁镇海), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2005**,**34**(3):409-412

[4] Su Y F, Chou T C, Ling T R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(9):A1375-A1382

[5] Grätzel M. *Nature*, **2001**,**144**(15):338-344

[6] LIANG Jian(梁建), MA Shu-Fang(马淑芳), HAN Pei-De(韩培德), et al. *Rare Metal Mater. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2005**,**34**(2):287-290

[7] Chen Q, Zhou Wu Z, Du G H, et al. *Adv. Mater.*, **2002**,**14**(17):1208-1211

[8] Du G H, Chen Q, Che R C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**79**(22):3702-3704

[9] Zhang S, Peng L M, Chen Q, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**,**91**(25):256103

[10] WANG Qin(王芹), TAO Jie(陶杰), WENG Lü-Qian(翁履谦), et al. *J. Nanjing Univ. Aeron. Astron. (Nanjing Hangkong Hangtian Daxue Xuebao)*, **2005**,**37**(1):130-134

[11] CAI Ling-Feng(蔡领峰), HUANG Lei(黄垒), PENG Feng(彭峰), et al. *Sci. Technol. Chem. Ind. (Huagong Keji)*, **2006**,**14**(6):54-57

[12] Paz Y, Luo Z, Ragenberg L, et al. *J. Mater. Res.*, **1995**,**10**(11):2842-2848

[13] Paz Y, Heller A. *J. Mater. Res.*, **1997**,**12**(10):2759-2766

[14] Fretwell R, Douglas P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2001**,**143**:229-240

[15] CHEN Guo-Hua(陈国华), ZHAO Feng-Ming(赵峰鸣). *Prog. Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2009**,**21**(1):121-127

[16] Yamanaka S, Hamaguchi T, Muta H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2004**,**373**(1/2):312-315

[17] Hamaguchi T, Uno M, Kurosaki K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2005**,**386**(1/2):265-269

[18] CUI Yun-Tao(崔云涛), WANG Jin-Shu(王金淑), LI Hong-Yi(李洪义), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(7):1274-1278

[19] JIANG Wu-Feng(蒋武锋), CANG Da-Qiang(苍大强), HAO Qiu-Ju(郝素菊), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2006**,**24**(6):805-807

[20] Gong D, Grimes C A, Varghese O K. *J. Mater. Res.*, **2001**,

- 16**(12):3331-3334
- [21]Ruan C, Paulose M, Varhese K, et al. *J. Phys. Chem. B* **2005**,**109**:15754-15759
- [22]Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:2100-2102
- [23]Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**:505-509
- [24]JIANG Fang (江 芳), ZHENG Zheng (郑 正), ZHENG Shou-Rong (郑寿荣), et al. *Enviroment. Chem. (Huangjin Huaxue)*, **2008**,**27**(6):731-735