

温度控制 TiO_2 纳米管及管/线复合阵列的制备

蔡芳共¹ 杨 峰^{*1} 赵 勇^{1,2} 程翠华²

(¹ 西南交通大学超导研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

(² 新南威尔士大学材料科学与工程学院, 悉尼 2052, 澳大利亚)

摘要: 以含有 NH_4F 的乙二醇溶液为电解液, 在宽温度范围内(10~70 °C)对纯 Ti 表面进行阳极氧化, 制得形貌可控的 TiO_2 纳米结构。利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和透射电镜(TEM)对纳米 TiO_2 的形貌进行表征。结果表明, 随着电解液温度的变化, 纳米 TiO_2 的形貌得到控制, 可形成 TiO_2 纳米管阵列及纳米管阵列/纳米线复合结构, 温度 40~50 °C 为转折温区。

关键词: 阳极氧化; TiO_2 纳米管阵列; TiO_2 纳米线; 复合结构

中图分类号: O614.41^{†1} 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)03-0504-05

Preparation of TiO_2 Nanotube and Nanotube/Nanowire Composite Arrays by Temperature Control

CAI Fang-Gong¹ YANG Feng^{*1} ZHAO Yong^{1,2} CHENG Cui-Hua²

(¹Superconductivity R&D Center (SRDC), Key Laboratory of Advanced Technology of Materials

(Ministry of Education of China), Mail Stop 165#, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(²School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052, NSW, Australia)

Abstract: Morphology controllable TiO_2 nanostructures were fabricated on the Ti substrate in an ethylene glycol solution of 0.25wt% NH_4F via anodic oxidation method at different temperatures (10~70 °C). The morphology of TiO_2 films were studied by field emission scanning electron microscope (FESEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the morphology of TiO_2 nanostructures can be synthesized by temperature control, such as the TiO_2 nanotube array or nanotube/nanowire composite film. Temperature between 40 and 50 °C is the turning area of changing nanotube to nanowire.

Key words: anodic oxidation; TiO_2 nanotube arrays; TiO_2 nanowire; composite structures

自 1991 年 Iijima^[1]发现碳纳米管以来, 管状结构纳米材料因其独特的物理化学性能, 在微电子、应用催化和光电转换等领域展现出良好的应用前景。在 Zwillig 等^[2]通过阳极氧化制备 TiO_2 多孔薄膜的基础上, 2001 年 Grimes 等^[3]首次 in 低电压下用含有氢氟酸的电解液成功制备出了分布均匀、排列整齐有序的 TiO_2 纳米管阵列。 TiO_2 纳米管阵列在氢气敏传感器^[4]、光解水制氢^[5]、染料敏化太阳能电池^[6]等方面均具有很好的应用前景, 引起了广泛关注。

利用阳极氧化法可简单有效的制备出高度有序的 TiO_2 纳米管阵列, 目前的研究表明, TiO_2 纳米管的管径(20~150 nm)、管长(0.2~1000 μm)、管壁厚度(10~70 nm)以及管的形态可以通过改变阳极氧化电压、氧化时间、电解液组成、电解液的 pH 值等加以控制^[7-13]。然而电解液温度对纳米管形貌的影响, 目前的研究较少, 且温度调控范围不大^[14-16]。本工作通过较大范围改变电解液的温度(10~70 °C), 发现在 NH_4F -乙二醇体系中, 除了控制氧化时间可以有效

收稿日期: 2010-09-02。收修改稿日期: 2010-11-17。

中央高校基本科研业务费专项资金(No.2009QK46, SWJTU09ZT24); 国家自然科学基金(No.50588201, 50872116)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yf@home.swjtu.edu.cn

的提高 TiO_2 纳米管的长度以外,通过提高电解液的温度,同样能达到显著提高纳米管长度,从 $8\text{ }\mu\text{m}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}$) 增大至 $58\text{ }\mu\text{m}$ ($40\text{ }^\circ\text{C}$),增幅达近 7 倍。随着电解液温度的升高,出现 TiO_2 纳米线覆盖在纳米管阵列表层,形成纳米线/纳米管阵列复合结构。

1 实验部分

采用两电极体系,阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列。 $3\text{ cm}\times 4\text{ cm}\times 0.2\text{ mm}$ 的纯 Ti 箔(纯度 $\geq 99.6\%$)为阳极,同等面积的 Pt 箔为阴极,两电极间距离固定为 3 cm ,电压恒定为 60 V ,电解液为 $0.25\text{ wt}\%$ NH_4F 的乙二醇溶液(80 mL),不另外加水,且所有试剂未经进一步的纯化。实验中通过改变电解液温度,研究 TiO_2 纳米管阵列的形貌变化及形成机理。整个实验过程在磁力搅拌下进行,温度由恒温油浴调控,阳极氧化时间为 6 h 。纳米管阵列微观形貌的表征采用场发射扫描电子显微镜 FESEM (Strata DB235 FIB 型号)和透射电镜 TEM (JEOL 200CX)。其中,进行 TEM 测试前,先将制得的 TiO_2 膜从 Ti 箔上剥离,置于乙醇中超声一段时间,使其分散,再进行 TEM 观察。

2 结果与讨论

图 1(a~g)为不同电解液温度($T=10\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$)下,相同时间($t=6\text{ h}$)制得的 TiO_2 纳米管阵列的形貌

FESEM 图像,其中插图为对应的表面形貌,并在图中用“Ti”标注出相应的 Ti 基底的位置。由此可以看出:随着温度的升高, TiO_2 的形貌先后表现为清晰规整的纳米管阵列结构(图 a~c)、纳米线/纳米管阵列复合结构(图 d~g)。当电解液温度 $T=10\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 1a),制得的 TiO_2 膜呈现为结构完整,排列整齐,管壁光滑的纳米管阵列,膜层厚度(即为纳米管层)约为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 。温度升高至 $20\text{ }^\circ\text{C}$ (图 1b)和 $30\text{ }^\circ\text{C}$ (图 1c), TiO_2 膜仍为清晰完整的纳米管阵列,相比于 $T=10\text{ }^\circ\text{C}$, TiO_2 膜层(纳米管层)明显增厚,分别达到 $17\text{ }\mu\text{m}$ 和 $35\text{ }\mu\text{m}$ 。当温度升高至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 1d),除了观察到 TiO_2 膜层的厚度继续增大达到 $58\text{ }\mu\text{m}$ 外,还可观察到在 TiO_2 纳米管的管口出现少量的纳米线,如图 1d 插图所示。当 $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 1e,双箭头表示管、线分界线),可以观察到 TiO_2 膜层的厚度继续增大达到 $77\text{ }\mu\text{m}$,而且分成 $54\text{ }\mu\text{m}$ 厚的纳米管层和 $23\text{ }\mu\text{m}$ 厚的纳米线层两层,纳米线层完全覆盖在纳米管层表面,形成纳米管/线复合结构,纳米线为纳米管劈裂而成,如图 1e 插图所示。当 $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 1f),与 $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ 时类似,为纳米管/线复合结构, TiO_2 膜层、纳米管和纳米线层的厚度分别为 $56\text{ }\mu\text{m}$ 、 $36\text{ }\mu\text{m}$ 和 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。结合实验过程中的现象,可以发现在阳极氧化过程中,Ti 箔正反两面均被氧化形成 TiO_2 膜,电解液温度 T 介于 $10\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 区间时,均仍有一定厚度的 Ti 箔存在,如图 1a~f 中“Ti”标识的位置。当温度升

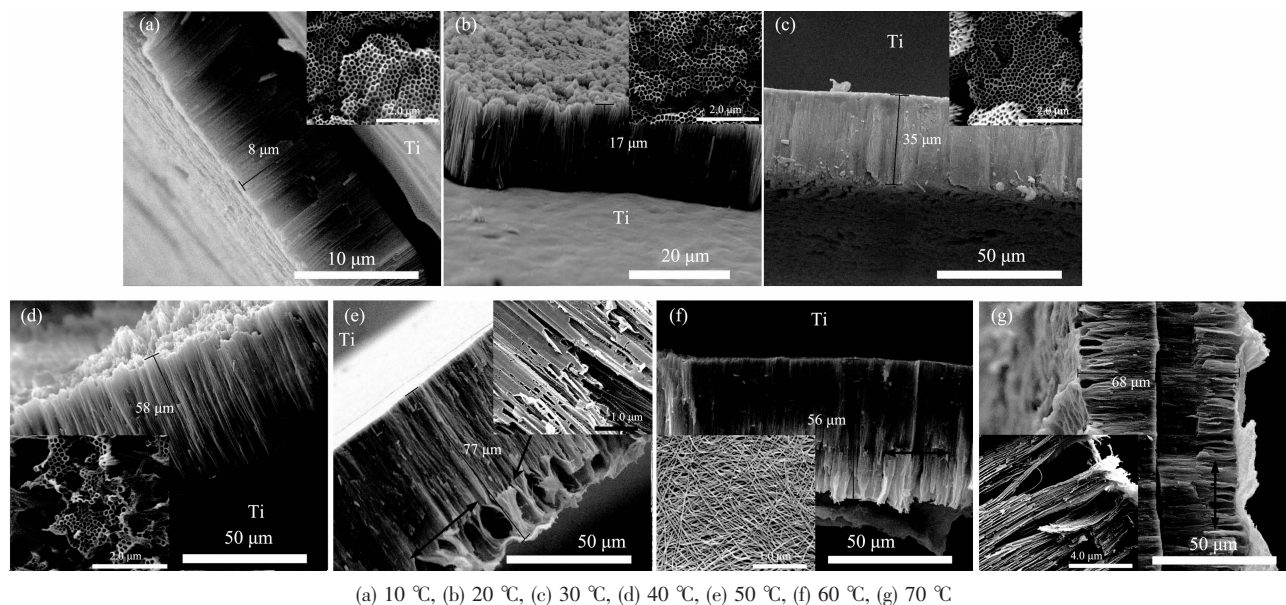
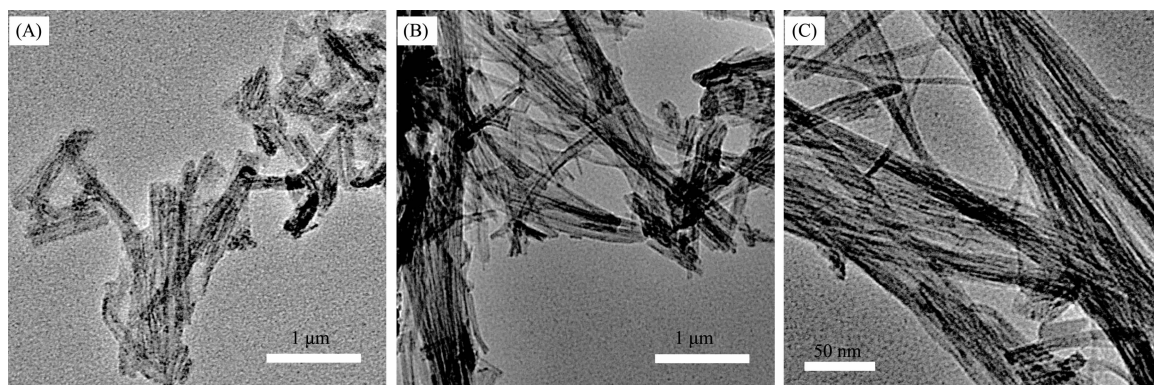


图 1 不同温度下获得的 TiO_2 纳米结构 FESEM 图像,双箭头为管、线分界线
Fig.1 FESEM images of TiO_2 nanostructures obtained at different temperatures;
Double arrows show the boundary of nanotube and nanowire

高至 70 °C 时,我们观察不到 Ti 基底的存在,而是正反两面 Ti 基底经阳极氧化反应得到的 TiO₂ 膜层紧挨在一起,如图 1g,总厚度达 68 μm,单层 TiO₂ 膜层厚度为 34 μm。Prakasam 等^[12]通过不断延长阳极氧化时间,也观察到两面氧化层紧挨的现象。最后,由图 1a~d 中插图(纳米管阵列的正视图)及图 1e,g 中插图(纳米管/线的交界处)可知纳米管内外径随温度变化不大,分别约为 90 和 120 nm,而由纳米管劈裂而成的纳米线直径介于 10~20 nm 之间(图 1f 插图)。



(A) for $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (B, C) for $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 2 典型的纳米管和纳米线的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of typical nanotubes and nanowires

由以上分析,可以得出,电解液温度 T 主要影响阳极氧化制得的 TiO₂ 的形貌(纳米管、纳米线)及膜层厚度。图 3 为根据图 1 FESEM 图像得出的 TiO₂ 膜层、纳米管层及纳米线层的厚度与电解液温度 T 的关系曲线。由图 3 可以明显的看出 TiO₂ 膜层、TiO₂ 纳米管层及 TiO₂ 纳米线层厚度随温度变化均为先增大后减小,TiO₂ 膜层、TiO₂ 纳米线层的厚

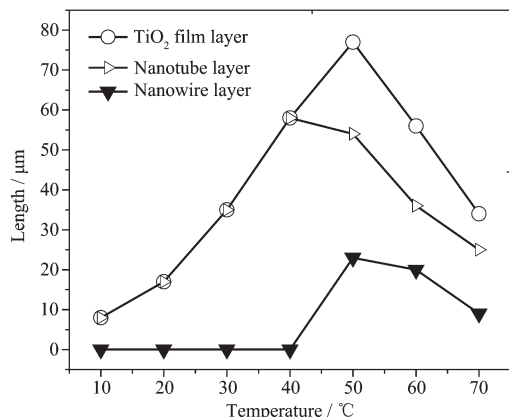


图 3 温度 T -TiO₂ 膜层/纳米管/纳米线长度关系曲线

Fig.3 Thickness of TiO₂ film, nanotube and nanowire layer with different temperature

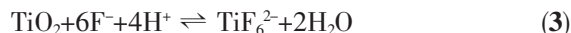
图 2 为典型的纳米管和纳米线的 TEM 照片,A 为阳极氧化温度 $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$,B、C 为 $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由图 2A 可以看出, $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,纳米管的内外径分别约为 90 和 120 nm。 $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,可见明显的纳米管(图 2B)和纳米线(图 2C),纳米管的内外径约为 95 和 120 nm,纳米线的直径约为 10~20 nm,与图 1f 插图结果相近。结合前面的 FESEM 结果,说明在阳极氧化温度 $T=10\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,纳米管的内外径随温度变化不大,与文献^[16]报道的 TiO₂ 纳米管内外径随温度的变化规律一致。

度均在 50°C 达到极值,分别为 77 和 23 μm,TiO₂ 纳米管层的极值(58 μm)出现在 40 °C。

一般认为,利用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列的过程大致经过 3 个阶段^[17]:首先,在 Ti 基底表面形成一层致密的氧化膜(即阻挡层),反应过程为:



接着,在电场和 F⁻ 的作用下,氧化膜转变为均匀的多孔膜结构;最后,随着阻挡层向 Ti 金属界面的推进,以及孔底氧化层的溶解,形成纳米管阵列结构,反应过程可用以下方程式表示:



由以上可知,TiO₂ 纳米管阵列的形成的影响因素主要有电压、F⁻ 离子浓度、pH 值(H⁺ 浓度)和反应时间等,而温度又会对有机电解液的性质、Ti⁴⁺ 离子的水解等产生影响,从而影响 TiO₂ 纳米管阵列的形成。TiO₂ 纳米管的生长速率是阻挡层向 Ti 金属界面的推进速率和氧化层的溶解速率两者综合的结果^[17]。阻挡层的推进占主导地位,使得 TiO₂ 纳米管不断增长;氧化层的溶解占主导地位,会促使纳米

管缩短;两者达到平衡时,纳米管的长度达到极值。根据图1和图3,温度变化引起的纳米管长度和形貌的变化规律如下所述:

(1) 随着电解液温度的升高($T=10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$),其粘度变小,电阻随之变小,从而表现为加载在氧化膜上的电压提高^[6];加速了金属Ti的氧化过程,产生较大浓度的 Ti^{4+} ,管底部由于 Ti^{4+} 水解作用产生的 H^{+} 浓度也随之增大,呈现出比溶液相更低的酸性,从而保持对 TiO_2 较高的溶解速率,管底部的电化学腐蚀与管顶部的化学腐蚀速度差增大,使得 TiO_2 纳米管不断长大。高电压会使Ti-O键的极化作用增强,Ti-O键更容易断裂,导致管底部的电化学氧化及场助溶解速度增加,即阻挡层向Ti基底的推进速度增加,从而使得纳米管的长度增大。这个过程符合氧化膜场致溶解机理^[9]。在小孔的生长初期,小孔底部的氧化层因薄于孔间的氧化层而承受更高强度的电场。强电场使水电离产生的 O^{2-} 快速移向基体进行氧化反应,同时也使氧化物加速溶解,故小孔底部氧化层与孔间氧化层以不同的速率向基体推进,导致原来较为平整的氧化膜/金属界面变得凹凸不平。随着小孔的生长,孔间未被氧化的金属向上凸起,形成峰状,引发电力线集中,增强了电场,使其顶部氧化膜加速溶解,产生小空腔。方程(3)溶解主要作用在于使小空腔逐渐加深,将连续的小孔分离,形成有序独立的纳米管阵列。

(2) 随着电解液温度的继续升高($T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$),纳米管表面逐渐出现纳米线结构,说明方程(3)的溶解作用除了沿垂直于Ti金属基底方向溶解 TiO_2 氧化层形成纳米管外,对纳米管存在一个二次溶解过程。Jae等^[18]利用bamboo-splitting模型来解释 TiO_2 纳米线的形成,认为在高电压下,电解液从纳米管底部扩散到表面,从而在表面产生 H^{+} , H^{+} 在电场作用下迅速迁移到阴极,使得纳米管表面产生表面张力,促进纳米管沿张力方向发生化学溶解,由于纳米管壁光滑,则管的溶解优先在纳米管顶部的缺陷处开始,随后使纳米管劈裂为纳米线。这可由图1e,g中插图(纳米管、线分界处)得到佐证。根据方程(3), TiO_2 的溶解使水含量增加,使得电解液体系的黏度降低,间接提高加载在氧化膜上的电压,促使更快的形成纳米线。

(3) 当电解液温度达到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,继续升高电解液温度至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,出现 TiO_2 膜层厚度继续增大,而纳米管长度却缩短的现象。说明纳米管的腐蚀溶解开

始占据主导地位,纳米线开始出现。

(4) 当温度 $T\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,由于纳米管不断增长,管底的 F^{-} 和 H^{+} 浓度受到一定的限制,使得管底的氧化层化学溶解速率(即阻挡层的推进速率)减小;纳米管管口周围的 H^{+} 浓度增多(管内化学溶解速率减小, H^{+} 消耗减少),加快了管口处的纳米管腐蚀。此时纳米管的腐蚀溶解占主导,纳米管的长度有所缩短。同时由于纳米线的形成,逐渐的覆盖在纳米管阵列表面,管内 H^{+} 的流动受到限制,其浓度相对的更低,导致阻挡层的推进速率更慢,这也造成纳米管的长度逐渐缩短。纳米线的出现导致纳米管的厚度不断减小,同时纳米线也发生溶解,以致当温度升高到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,纳米线的厚度也大幅减小。纳米管/线的形成与方程(3)对 TiO_2 氧化层不同的溶解机制所致,在 $10\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,纳米管的长度不断增长,因此我们认为对 TiO_2 氧化层的溶解主要沿垂直于Ti金属基底方向,一方面使小空腔逐渐加深,将氧化层向基底不断推进,同时将连续的小孔分离,形成有序独立的纳米管阵列,是管形成的诱因; $40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,主要从纳米管口开始对纳米管开始溶解,形成纳米线;随着温度的进一步升高,纳米线也开始被溶解消失。

(5) 阳极氧化过程是从Ti基底的两个表面同时向内进行的,Ti基底的厚度为 $200\text{ }\mu\text{m}$,因此单面 TiO_2 氧化层的理论最大厚度应为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。当温度在 $10\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,阳极氧化6h后还能观察到Ti基底(如图1a~g),说明氧化层还未到极值,温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_2 膜层的厚度为最大值 $77\text{ }\mu\text{m}$ (60V,6h),氧化层已经很接近基底,电解液温度在 $10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,每升高 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧化层厚度分别增加9、18、23和 $19\text{ }\mu\text{m}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时厚度不升反降;温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,Ti基底消失,两片氧化层底部连接在一起,说明钛片已经被氧化完全,单片氧化层厚度为 $34\text{ }\mu\text{m}$,不仅没有达到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $77\text{ }\mu\text{m}$,更远小于氧化层的理论最小厚度 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。结合以上的分析,Ti基底在不同温度下存在不同的阳极氧化过程,在相同阳极氧化电压、时间下,温度较低时($10\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)主要以氧化层向基底不断推进转换为纳米管阵列的过程;温度在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氧化层厚度继续增加,然而管口开始向纳米线转变;温度继续升高($50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),一定厚度的纳米线出现,造成氧化层厚度和纳米管层的厚度减小,温度在 $10\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化层还未贯穿基底;温度达到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧化层已经贯穿基底,厚度却较小,结合 $10\sim$

60 °C 氧化层还存在钛基底未被氧化的情况推测,氧化层在贯穿基底的过程中可能是氧化→形成纳米管→纳米管溶解转化为管/线复合结构→纳米线溶解→氧化层继续向基底推进,阳极氧化就是以上过程的循环。

3 结 论

在 0.25wt% NH_4F -乙二醇体系中, TiO_2 纳米管阵列的形貌可以通过调节电解液的温度实现有效控制,管内径约为 90 nm,管外径为 120 nm 左右,管径变化不大,但管长变化范围较大,从 8 μm 至 58 μm 。随着电解液温度的升高,出现 TiO_2 纳米线覆盖在纳米管阵列表层,形成纳米线/纳米管阵列复合结构, TiO_2 膜层最大可达 77 μm 。电解液温度 $T=10\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$,呈现完整的 TiO_2 纳米管阵列结构; $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ 是纳米管腐蚀形成纳米线的转变温度; $T=50\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 表现为 TiO_2 纳米线/纳米管阵列复合结构。研究表明,可在较短时间内控制纳米管阵列的大范围长度变化;通过调节温度,实现可控合成纳米管及纳米管/线的复合结构。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56-58
- [2] Zwilling V, Darque C E, Boutry F A, et al. *Surf. Interface Anal.*, **1999**,**27**(7):629-637
- [3] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2001**,**16**(12):3331-3334
- [4] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. *Sens. Actuators B*, **2003**,**93**(1/2/3):338-344
- [5] Mor G K, Shankar K, Paulose M, et al. *Nano Lett.*, **2005**,**5**(1):191-195
- [6] Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**,**7**(11):1133-1137
- [7] Zhao J L, Wang X H, Chen R Z, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**134**(10):705-710
- [8] Lai Y K, Sun L, Chen C, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**,**252**(4):1101-1106
- [9] Cai Q Y, Paulose M, Varghese O K, et al. *J. Mater. Res.*, **2005**,**20**(1):230-236
- [10] Paulose M, Shankar K, Yoriya S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(33):16179-16184
- [11] Albu S P, Ghicov A, Macak J M, et al. *Phys. Stat. Sol.*, **2007**,**1**(2):R65-R67
- [12] Prakasam H E, Shankar K, Paulose M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:7235-7241
- [13] Paulose M, Prakasam H E, Varghese O K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:14992-14997
- [14] LAI Yue-Kun(赖跃坤), SUN Lan(孙岚), ZUO Juan(左娟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**(9):1063-1066
- [15] NING Cheng-Yun(宁成云), WANG Yu-Qiang(王玉强), ZHENG Hua-De(郑华德), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2010**,**22**(1):14-17
- [16] LIANG Jian-He(梁建鹤), XIAO Xiu-Feng(肖秀峰), LIU Rong-Fang(刘榕芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(1):112-119
- [17] Mor G K, Varghese O K, Paulose M, et al. *J. Mater. Res.*, **2003**,**18**(11):2588-2593
- [18] Jae H L, Jinsub C. *Small*, **2007**,**3**(9):1504-1507