

TiO₂ 纳米管阳极氧化制备机理及热处理对其影响

殷广明^{1,2} 刘大锰^{*,1} 陈 伟¹ 阚 伟²

(¹ 中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100084)

(² 齐齐哈尔大学分析测试中心, 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用阳极氧化方法, 在 NH₄F+H₂O 的乙二醇溶液体系下制备了 TiO₂ 纳米管阵列薄膜, 建立了 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的“电场诱导”生长模型。TiO₂ 纳米管的管形结构形成与 TiO₂ 的半导体性质相关。纳米管表面吸附的纳米粒子与管壁间空间有关系。经过退火处理的纳米管管口由 12~14 个直径为 25~35 nm 的纳米颗粒团聚体组成, 600 °C 时, 纳米管结构已被破坏。经过 300~600 °C 之间不同温度处理后的 TiO₂ 纳米管呈现锐钛矿晶态, 比表面积随温度升高呈下降趋势。

关键词: TiO₂ 纳米管; 阳极氧化; 生长机理; 热处理

中图分类号: O614.41^{·1}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1205-05

Anodic Oxidation Mechanism and Annealing Influence of TiO₂ Nanotubes Arrays

YIN Guang-Ming^{1,2} LIU Da-Meng^{*,1} CHEN Wei¹ KAN Wei²

(¹ College of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100084, China)

(² Analysis and Test Center, Qiqihaer University, Qiqihaer, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: In NH₄F+H₂O ethylene glycol solution, the TiO₂ nanotube arrays were fabricated on the Ti substrate via anodic oxidation method at room temperature. The induced electric-field growth model of TiO₂ nanotube arrays was created. The formation of TiO₂ nanotubes' tubular morphology is bound up with TiO₂ semiconductor properties. The results show that there is relationship between nanoparticles on nanotube surface and space between walls. After annealing treatment, nanotube wall was comprised of 12~14 nanoparticles which the diameter of 25~35 nm, and the nanotubes' structure has been destroyed at 600 °C. TiO₂ nanotubes present Anatase after annealing between 300~600 °C. Specific surface area of nanotubes drop with temperature rise.

Key words: TiO₂ nanotubes; anodic oxidation; growth mechanism; annealing

0 引 言

TiO₂ 纳米材料具有优异的光电性能, 为提高其应用, 发展了多种 TiO₂ 纳米材料的制备方法^[1-2], 尤其自 2001 年 Gong 等^[3]发现阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管以来, 人们对这种方法产生极大的研究热情, 选用不同的电解液制备出了具有不同长度的 TiO₂ 纳米管^[4-6], 为 TiO₂ 纳米管的形成机理研究^[7-9]、应用

研究^[10-11]提供了广阔空间, 极大的丰富了 TiO₂ 纳米材料的科学研究。

到目前为止, 人们提出了众多的阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管的理论模型, 主要有电场助溶理论^[12]、临界电流击穿效应理论^[13]、局部酸化理论^[14]和体膨胀应力模型理论^[15], 这些理论都以 (1) $\text{Ti}-4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{4+}$; (2) $\text{Ti}^{4+}+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2+4\text{H}^+$; (3) $\text{TiO}_2+6\text{F}^-+4\text{H}^+ \rightarrow \text{TiF}_6^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ 3 个反应为基础, 分别从场助溶解、临界电流

收稿日期: 2011-10-28。收修改稿日期: 2012-02-17。

国家自然科学基金(No.40972107; 41102099); 国家重点基础研究发展计划课题(No.2009CB219604); 国家科技重大专项(No.2011ZX05034-001; No.2011ZX05062-006); 黑龙江省自然科学基金青年科学基金(No.QC2010121)和黑龙江省教育厅项目(No.12521599)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dmlu@cugb.edu.cn

击穿、 H^+ 的梯度分布和界面应力的不同角度揭示了 TiO_2 纳米管的形成机制,但都无法完美解释管形结构形成原因。本工作采用阳极氧化方法制备了 TiO_2 纳米管阵列薄膜,以 3 个反应为基础从 TiO_2 的半导体性质和感应电场出发探讨了 TiO_2 纳米管阵列薄膜的生长机理,提出了“电场诱导”模型,揭示了管形结构形成的原因;并使用场发射电子扫描电镜和 X-射线衍射仪对经过不同温度处理的 TiO_2 纳米管阵列薄膜进行了表征;通过 N_2 -吸附和脱吸附试验测定了 TiO_2 纳米管阵列薄膜的比表面积。

1 实验方法

钛片(工业级,纯度 99.6%),其它所用试剂均为分析纯。 TiO_2 纳米管的制备过程如下:将 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的钛片依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗后进行化学抛光(抛光液组成: $V_{\text{氢氟酸}}:V_{\text{浓硝酸}}=1:1$),抛光结束后再用去离子水进行清洗,防尘自然干燥后待用。阳极氧化以石墨片为对阴极,电解液组成为含有 0.5% NH_4F 和 3% H_2O 的乙二醇溶液,电源为 WY-2D 型号直流电源,60 V 下阳极氧化 40 h,超声波清洗,淡黄色膜片自然脱落。膜片分别经过 300、400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ 保温退火 2 h 后备用。

采用场发射扫描电镜 (S-4300)、X-射线衍射仪

(D8-FOCUS) 对获得的膜片进行微观结构和晶态分析。 N_2 -吸附和脱吸附 (NOVA-2000e) 试验测定 TiO_2 纳米管的比表面积。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化制备 TiO_2 纳米管机理

文献报道的阳极氧化制备 TiO_2 纳米管材料均以阳极氧化制备氧化铝纳米孔机理为基础^[12-17],忽视了作为氧化膜的 TiO_2 和 Al_2O_3 在电场中不同的行为。作为半导体的 TiO_2 存在电子和空穴,在电场中产生电子和空穴的分离,形成感应电场^[18-19]; Al_2O_3 是电介质,在电场中虽然产生感应电场,但极化电荷是一种束缚电荷,在极化的过程中,并没有发生实质的电荷迁移。两种氧化膜在电场中的不同表现是产生两种形态纳米结构(纳米管和纳米孔洞)的原因。

含 F-为电解液进行阳极氧化制备 TiO_2 纳米管阳极氧化过程纳米管演化示意图和不同氧化时间的 SEM 图如图 1 所示:(1) 阳极氧化初期, Ti 的溶解使电极表面附近 Ti^{4+} 浓度升高, 电极表面 Ti^{4+} 的与 O^{2-} 在电极表面形成均匀致密的无定形 TiO_2 氧化膜 ($Ti \rightarrow Ti^{4+}; Ti^{4+} + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+$); (2) 形成的 TiO_2 氧化膜限制了电极反应中的电荷传递 Ti^{4+} 离子的迁移,同时产生了 TiO_2 氧化膜内的载流子导电(电子

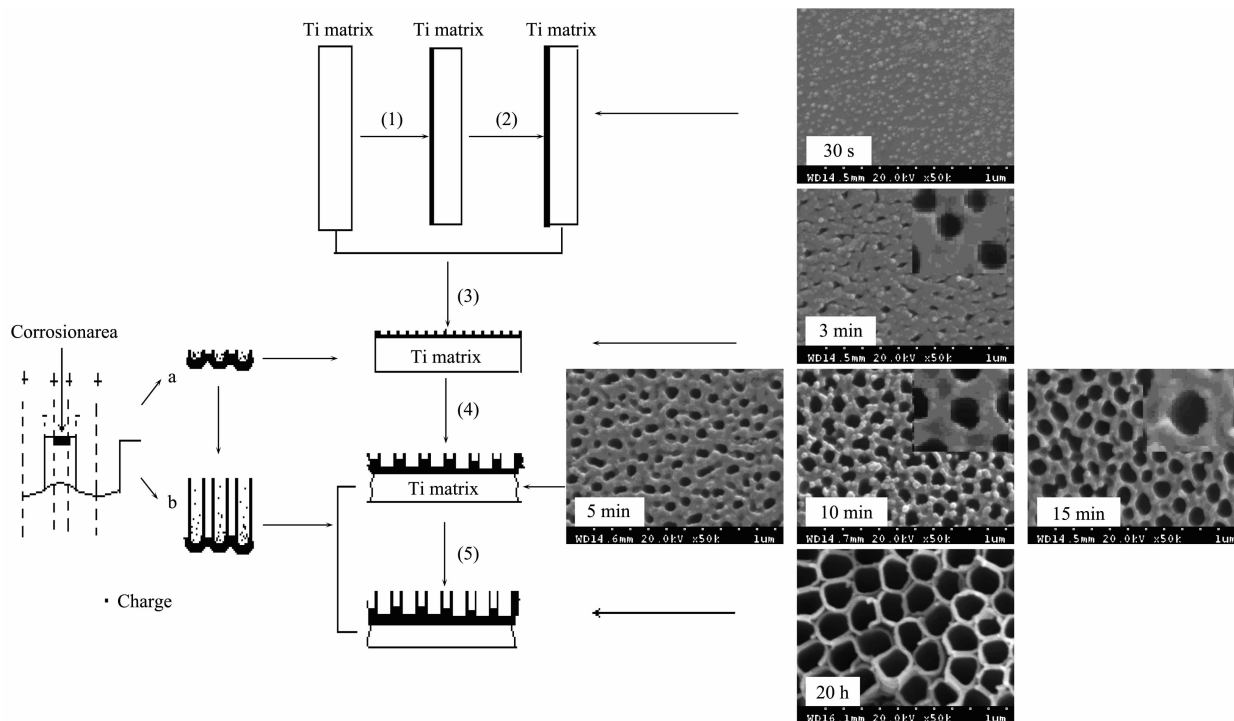


图 1 阳极氧化过程纳米管演化示意图及不同氧化时间的 SEM 图

Fig.1 Evolution of nanotubes during the process of anodic oxidation and top-view SEM images of different oxidation time

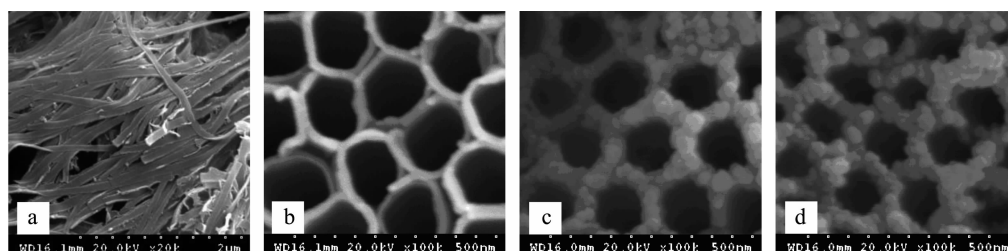
和空穴),随着氧化膜的厚度增加总的电流密度下降^[20-21];(3)当TiO₂氧化膜达到一定厚度时,氧化膜上均匀分布的表面缺陷导致化学溶蚀,形成凹陷(如果是应力导致凹陷,最终产生的纳米管将分布不均),凹陷的产生使氧化层内的均匀电场打破,凹陷内电荷密度增加。(4)随着凹陷内电荷密度增加,凹陷内感应侧电场强度增加,不同凹陷感应侧电场之间的TiO₂氧化膜表面产生易溶蚀区,发生溶蚀,纳米管管口初步形成;电介质Al₂O₃在感应侧电场中不产生电荷分离,带电中心偏移造成介质两端显示带电性,在叠加侧电场作用下,介质内部电荷为0,表面分布电荷,不同凹陷感应侧电场之间的Al₂O₃氧化膜表面不产生易溶蚀区,所以不形成管状结构^[22];(5)随着氧化时间增加,场致溶蚀和化学溶蚀,在纳米管内部形成梯度酸度分布^[14]致使纳米管向深处延伸,管底的TiO₂氧化膜溶蚀速度加快,氧化膜的形成速度也加快;管口电荷密度随着纳米管向深处延伸逐渐减小,感应电场逐渐减弱,保证了管口的完整性;随着电荷密度的向纳米管底部的迁移,感应电场逐渐向深处移动,并且诱导管壁间的氧化膜沿同一方向溶蚀。当管口溶蚀和纳米管的生长速度相等时,纳米管处于动态平衡状态,纳米管长度不再增加。以上机理也能说明为什么在特定条件下(电解液和电极等)只在施加一定范围内电压才能能

够形成TiO₂纳米管结构:低于一定电压,感应侧电场作用诱导不了管壁生成;电压过大,凹陷内电荷密度过大,侧电场场强增大,发生侧向的场致溶蚀,出现纳米条带结构(图2a;100 V,5 h)。

2.2 不同温度处理对TiO₂纳米管的微观形貌的影响

图2中b、c所示为未经退火和400℃退火的TiO₂纳米管的扫描电镜图片。观察可知未经退火的TiO₂纳米管的管口直径约为185~195 nm,管壁厚度为20~30 nm,管口平整光滑;随着退火温度升高,纳米管管口直径收缩,组成管口的纳米团聚颗粒直径增大,管口直径约为120~130 nm,由12~14个直径大小约为25~35 nm的纳米团聚颗粒组成。

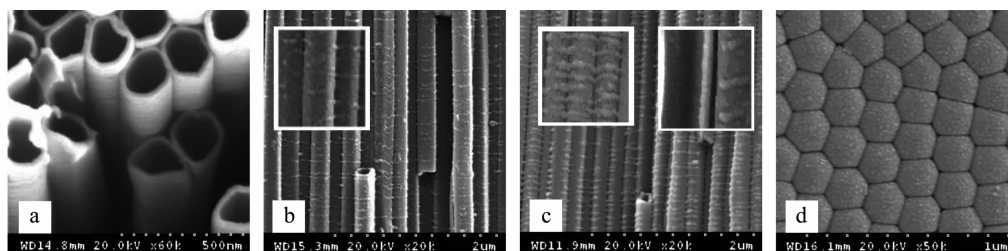
观察未经退火处理的TiO₂纳米管的管表面、管底部的微观形貌图(图3),发现未经退火纳米管表面上部较为光滑,但随着纳米管向底部延伸,管的外表面有规律的出现由微小粒子组成的环状结构,并且环状结构间隙越来越小,观察破裂的纳米管(图3c中放大图),发现管内壁没有环状结构出现,这种有规律环状结构在以前的文献报道中较少提及。形成这种环形结构的原因是随着阳极氧化时间的增长,纳米管深度增加,管壁之间空间限制,溶解的Ti⁴⁺缺乏足够的迁移驱动力,Ti⁴⁺与管隙间的H₂O形成的TiO₂纳米粒子吸附于纳米管表面从而形成环



a: Nanometer strip structure SEM images of TiO₂; b: Top-view SEM images of unannealed nanotubes; c: Top-view SEM images of 400 °C annealed nanotubes; d: Top-view SEM images of 500 °C annealed nanotubes

图2 TiO₂纳米条带结构和纳米管管口SEM图

Fig.2 SEM images of the nanometer strip structure and top of TiO₂ nanotube

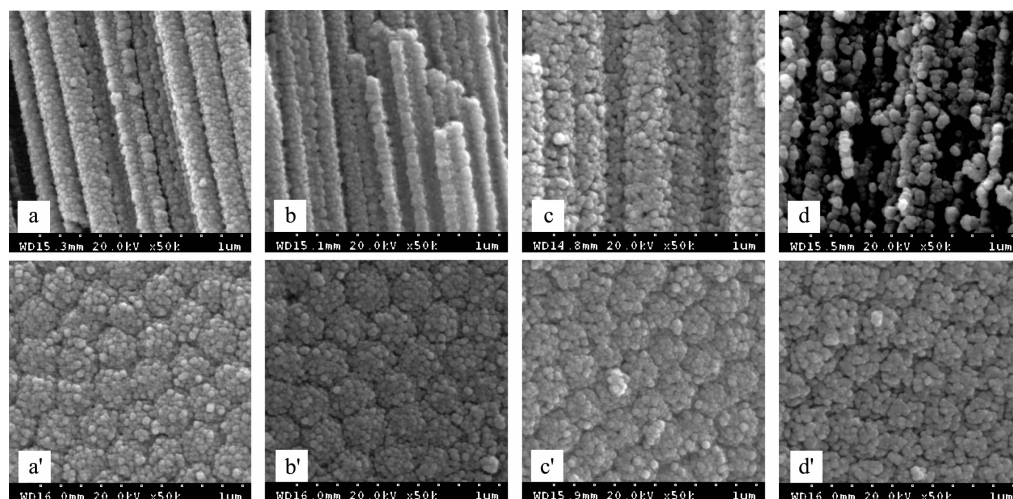


a: Upside; b: Middle; c: Underpart; d: Bottom

图3 未经退火处理的TiO₂纳米管阵列各部SEM图

Fig.3 SEM images of wall and bottom of the unannealed TiO₂ nanotubes arrays

带结构。通过观察纳米管管口与底部 SEM 图,发现管口与底部凸起形状一致,说明在纳米管生长过程中,管内部空腔不断向纵向延伸,同时侧向电场诱导管壁结构沿同一方向生长,保证了管形结构的一致性,纳米管两部分结构形状的一致性也能够说明上面讨论的阳极氧化制备 TiO_2 纳米管机理的正确性,即侧电场诱导形成管型结构。



a, a': 300 °C; b, b': 400 °C; c, c': 500 °C; d, d': 600 °C

图 4 不同温度 TiO_2 纳米管管表面、管底部 SEM 图

Fig.4 SEM images of wall and bottom of TiO_2 nanotubes arrays

2.3 不同温度处理对 TiO_2 纳米管的晶型影响 (XRD)

由于在 600 °C 时 TiO_2 纳米管管状结构已破坏,所以只测试了 600 °C 以下的 TiO_2 纳米管 X-射线衍射图(XRD)。经不同热处理的 XRD 见图 5。在 300~600 °C 之间 TiO_2 纳米管呈现锐钛矿晶态,101 晶面的衍射峰随着温度升高越来越尖锐,表明组成纳米管的纳米颗粒粒径在增加,与扫描电镜图片观察结

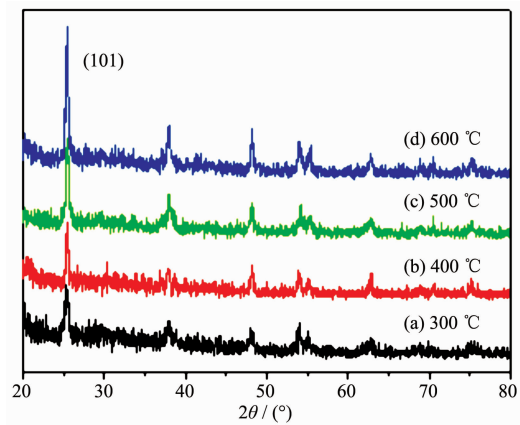


图 5 TiO_2 纳米管的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for TiO_2 nanotubes arrays

果相一致。经过不同温度退火处理的 TiO_2 纳米管的管表面、管内壁、管底部(图 4)均由粒子突起组成,与管口变化一致。这种粒子突起的形成是由于随温度升高, TiO_2 由无定形的小粒子向结晶相的粒子演变,并且粒子相互熔融,粒子直径增大并且发生团聚成为大的多面体颗粒所致。在 600 °C 时已出现颗粒间隙,纳米管变得不完整。

果相一致。

2.4 不同温度处理对 TiO_2 纳米管的 N_2 吸附-脱吸附

典型的样品的氮气吸附-脱附曲线图见图 6。在相对压力($p/p_0=0.5\sim 1.0$),吸附等温线上表现为一个突跃,出现一个迟滞环,属于 H1 类型。H1 型迟滞环

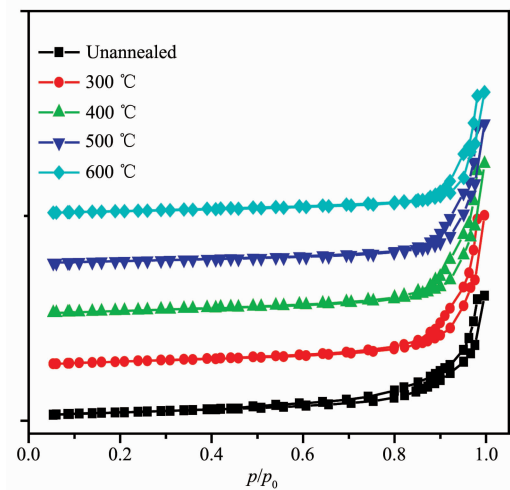


图 6 氮气吸附-脱附曲线图

Fig.6 Graph of nitrogen adsorption and desorption at different temperature

代表独立的圆筒形细长孔道且孔径大小均匀分布较窄和大小均一的球形粒子堆积而成的孔穴^[23]。迟滞环的变化宽度可作为衡量纳米管均一性的根据,急剧的毛细凝聚现象同时也表明样品具有均一分布的纳米管孔道。随着温度的升高,吸附和脱附性先逐渐增强,当达到 400 °C 时达到最大值,随之温度升高后下降。由 BET 法计算结果显示随温度升高 TiO₂ 纳米管的比表面积呈现下降趋势,未经退火的 TiO₂ 纳米管的比表面积最大,为 59.93 m²·g⁻¹,600 °C 退火处理的 TiO₂ 纳米管的比表面积最小,为 34.79 m²·g⁻¹。比表面积的下降是由于随着温度的升高,组成纳米管的纳米颗粒熔融增大,增大的纳米颗粒团聚为更大的聚集体所导致的。

3 结 论

阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管经历了膜的氧化、表面缺陷导致的表面凹陷、表面凹陷内电流密度增加产生感应侧电场导致管口形成、纳米管生长和动态平衡生长几个过程,其中表面缺陷、TiO₂ 的半导体性质和感应侧电场诱导是产生管状结构的重要因素。

未经退火处理的纳米管 TiO₂ 外表面形成的环状结构是溶解的 Ti⁴⁺在有限空间内缺乏足够的迁移驱动力,Ti⁴⁺与管隙间的 H₂O 反应形成的 TiO₂ 纳米粒子吸附于纳米管表面所致。经过退火处理的的纳米管管口由 12~14 个直径为 25~35 nm 的纳米颗粒聚集体组成,纳米管的直径相对于未退火的 TiO₂ 纳米管直径减小,在 600 °C 时 TiO₂ 纳米管管状结构已破坏。XRD 结果显示在 300~600 之间退火处理后 TiO₂ 纳米管为锐钛矿型。TiO₂ 纳米管的 N₂ 吸附-脱附属于属于 H1 类型,迟滞环的狭窄分布表明 TiO₂ 纳米管管径大小均匀分布,随温度升高组成 TiO₂ 纳米管管壁的纳米颗粒增大,其比表面积呈现下降趋势,最大比表面积为 59.93 m²·g⁻¹。

参考文献:

- [1] Chen X B, Mao S S. *J. Chem. Rev.*, **2007**,**107**:2891-2959
- [2] Fujishima A, Zhang X T, Tryk D A. *J. Surf. Sc. Rep.*, **2008**, **63**:515-582
- [3] Gong D, Grimes C A, Varghese O K. *J. Mater. Res.*, **2001**,

- 16**(12):3331-3334
- [4] Ghicov A, Tsuchiya H, Hahn R, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**(4):528-532
- [5] Ruan C, Paulose M, Varghese K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**:15754-15759
- [6] Paulose M, Prakasam H E, Varghese O K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(41):14992-14997
- [7] Ghicov A, Tsuchiya H, Macak J M, et al. *Electrochem Commun.*, **2005**,**7**:505-509
- [8] CHENG Wei(程伟), XU Jin-Ye(徐金叶), HU Jing(胡静), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):92-98
- [9] LI Hong-Yi(李洪义), WANG Jin-Shu(王金淑), CHEN Xin(陈欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):217-222
- [10] Albu S P, Ghicov A, Macak J M, et al. *J. Nano Lett.*, **2007**, **7**(5):1286-1289
- [11] Raja K S. M, Paramguru H, Paramguru K. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(17):2137-2141
- [12] Mor G K, Varghese O K, Grimes C A, et al. *J. Mater. Res.*, **2003**,**18**:2588-2593
- [13] 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**:1063-1066
- [14] Macak J M, Tsuchmuya H, Schmuki P. *J. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**(14):2100-2102
- [15] Taveira L V, Macak J M, Tsuchiya H, et al. *Electrochem Soc.*, **2005**,**152**:B405-B410
- [16] Wang D A, Yu B, Wang C W, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**:1964-1967
- [17] Su Z X, Zhou W Z. *J. Mater. Chem.*, **2009**,**19**:2301-2309
- [18] HE Yu-Liang(何宇亮), CHEN Guang-Hua(陈光华), ZHANG Fang-Qing(张仿清). *Non-crystalline Semiconductor Physics (非晶态半导体物理学)*. Beijing: Higher Education Press, **1989**.
- [19] HAN Ru-Qi(韩汝琦). *Physcis(Wuli)*, **1979**,**8**(2):117-123
- [20] Prakasam H E, Shankar K, Paulose M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(20):7235-7241
- [21] ZHOU Chen-Feng(周成凤), WANG Zhi-Yi(王志义). *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(6):1125-1131
- [22] Masuda H, Fukuda K. *Science*, **1995**,**268**:1466-1468
- [23] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), YU Ji-Hong(于吉红), et al. *Chemistry-Zeolites and Porous Materials(分子筛与多孔材料化学)*. Beijing: Science Press, **2004**.