

有机电解液中钛基材表面 TiO_2 纳米管阵列生长机制的研究

陶 杰, 陶海军, 包祖国, 王 玲

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘 要: 采用恒压阳极氧化法在有机电解液 (NH_4F /甘油、 NH_4F /乙二醇) 中制备 TiO_2 纳米管阵列, 研究了阳极氧化电压、时间、电解液成分对纳米管阵列形貌、生长过程的影响, 并提出了有机电解液中 TiO_2 纳米管阵列的生长机制。研究表明: 有机电解液中, 获得纳米管阵列的电压范围更为宽泛, 纳米管的生长时间也更长; 在不同含水量的有机电解液中, 可以制备出形貌不同的纳米管阵列; 有机溶剂的高粘度、低含氧量提高了纳米管生长速度的同时控制着纳米管的腐蚀速度, 因此在有机电解液中可以制备更大长径比的 TiO_2 纳米管阵列; 乙二醇电解液中纳米管的生长速度大于甘油电解液, 并可制备出 $64\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管阵列。

关键词: 阳极氧化; TiO_2 纳米管阵列; 生长机制

中图法分类号: TG146; TQ153.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-0967-05

1999 年 Zwilling 等人^[1]报道了金属钛片在含氟电解液中通过阳极氧化制备 TiO_2 多孔薄膜的工作, 2001 年美国宾夕法尼亚州立大学 Grimes 教授领导的科研小组首次的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^[2]。自此以后, 用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列的工作引起了广泛的关注, 并在水基电解液、阳极氧化工艺参数、不同气氛热处理对 TiO_2 纳米管阵列形貌和性能的影响等方面开展了许多研究工作^[3~6]。近年来, 在非水基电解液中阳极氧化制备 TiO_2 纳米管阵列也取得了一定的进展, 如 Paulose 等人^[7]在 NH_4F /乙二醇电解液中制备出 $134\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管阵列; Shankar 等人^[8]在同样的电解液体系中制备出 $220\ \mu\text{m}$ 纳米管阵列; Albu 等人^[9]在 HF /乙二醇电解液中制备出 $250\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 纳米管阵列。由此可以看出, 研究主要集中在大长径比 TiO_2 纳米管阵列的制备, 而对非水基电解液中纳米管阵列的生长机理及氧化工艺对纳米管形貌影响的研究较少^[10,11]。本实验在前人工作的基础上, 系统研究了 NH_4F /甘油、 NH_4F /乙二醇电解液中 TiO_2 纳米管阵列的生长行为, 并提出了有机电解液中 TiO_2 纳米管阵列的生长机理。

1 实 验

高纯钛箔 (纯度 99.6%, 厚度 0.25 mm) 购于宝鸡

九鼎钛制品厂、铂片 (纯度 99.99%, 尺寸 $20\ \text{mm} \times 30\ \text{mm} \times 0.2\ \text{mm}$) 购于北京有色金属研究总院, 其它试剂均为国产分析纯试剂。

钛箔试样片的前处理流程为: 表面封装→丙酮、无水乙醇超声清洗→蒸馏水清洗晾干→化学抛光→蒸馏水清洗→冷风吹干后备用。化学抛光在体积比为 1:1:2 的 HF 、 HNO_3 和蒸馏水的混合溶液中进行。抛光采用浸渍法, 过程中伴随强烈搅拌。

TiO_2 纳米管阵列的制备在自制的阳极氧化装置 (如图 1) 中进行, 电源采用 WYK-1502 型直流稳压稳流电源 (扬州爱克赛电子有限公司), 钛箔试样片为阳极, 铂片为阴极, 两极间距离为 4 cm, 试验在室温 ($20\ ^\circ\text{C}$) 下进行。电解液分别采用含有 0.5% NH_4F (质量分数, 下同) 的甘油溶液和 0.25% NH_4F /乙二醇溶液。

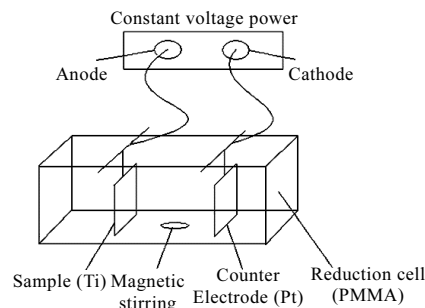


图 1 阳极氧化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of anodic oxidation reactor

收稿日期: 2008-06-27

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004129); 航空基金资助项目(04H52059)

作者简介: 陶 杰, 男, 1963 年生, 教授, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-52112900, E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

氧化膜表面、截面形貌的表征采用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜。试样在不同电解液中的电化学特性由上海辰华仪器有限公司的电化学工作站 CHI660B 及 Sloartron 的 1287、1260 电化学测试系统表征。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化电压对纳米管的影响

图 2 显示了 NH_4F /甘油电解液体系中, 阳极氧化电压在 10~60 V 的范围内钛基材表面获得的 TiO_2 纳米管阵列形貌。可见, 在有机溶剂为主体的电解液体系中获得纳米管阵列的电压范围更广, 并向高压区域延伸。

表 1 是氧化电压对纳米管结构参数的影响。由表 1 可知, 纳米管的结构参数随氧化电压的变化规律与水基电解液体系类似。即氧化电压提高, 纳米管的平均管内径明显增大; 纳米管的长度先增加后减小。此外, 氧化电压对纳米管阵列的表面形貌也有很大影响。在 10、20 V 时, 一束束向内倾斜的纳米管组成一个个独立的“灌木丛”状结构; 30 V 时, 紧密排列的纳米管阵列表面存在一个多孔的网结构; 60 V 时, 纳米管分布均匀, 彼此间距增大。

图 3 为 NH_4F /乙二醇电解液中不同电压下氧化的纳米管阵列表、截面 SEM 形貌。图 3 表明, 随着氧化电压的提高, NH_4F /乙二醇电解液中获得的氧化膜的形

表 1 电解液中氧化电压对纳米管结构参数的影响
Table 1 Effect of anodic voltage on inner diameter (D) and length (L) of nanotube in NH_4F / ethylene glycol electrolyte

Voltage/V	10	20	30	60
D/nm	35	60	75	185
L/nm	1365	3450	2000	1562

貌有两个方面的显著改变。①表面形貌: 电压较低(图 3a, 3b)时, 纳米管阵列表面存在一层薄薄的“烟雾”状物质^[12]; 电压较高(图 3c)时, “烟雾”状物质更加清晰、浓密, 已经转变成倒伏的“稻草”状。②氧化膜厚度: 随着氧化电压的提高, 膜厚度明显增大(20 V 时为 14 μm , 40 V 时为 28.5 μm , 60 V 时为 64 μm)。

2.2 阳极氧化时间对纳米管的影响

图 4 为不同时间氧化形成的纳米管阵列的表、截面形貌。在 NH_4F /甘油电解液中, 钛氧化初期其氧化膜呈现纳米多孔结构, 当氧化进行到 15 min 时, 氧化膜表层仍然是纳米多孔结构(图 4a), 下部出现了结构完整的纳米管阵列; 进一步延长氧化时间, 表层的纳米多孔结构开始明显变薄(图 4b)。图 4c 中可以依稀辨出多孔膜下管阵列的存在。氧化时间达到 40 h 时, 表面氧化膜完全消失(图 4d)。这说明, 该氧化膜随着氧化过程的进行被电解液逐步腐蚀。在 NH_4F /乙二

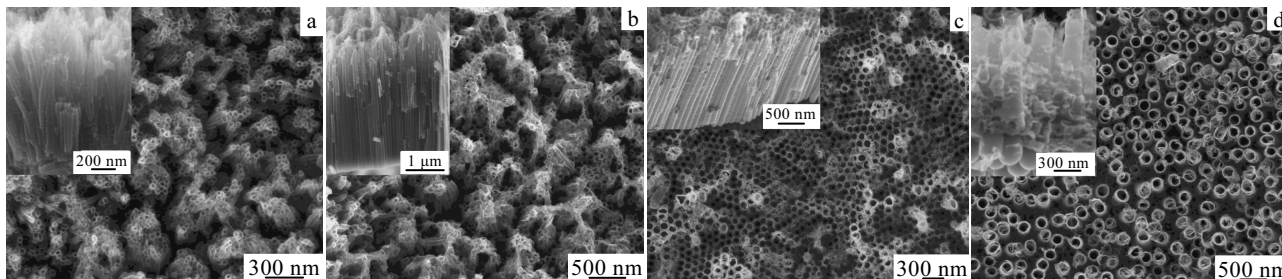


图 2 NH_4F /甘油电解液中不同电压下氧化 20 h 形成的纳米管阵列的表面、截面形貌

Fig.2 FE-SEM top and cross-sectional images of nanotube arrays for 20 h under different voltages in NH_4F /glycerol electrolyte: (c) 10 V, (b) 20 V, (c) 30 V, and (d) 60 V

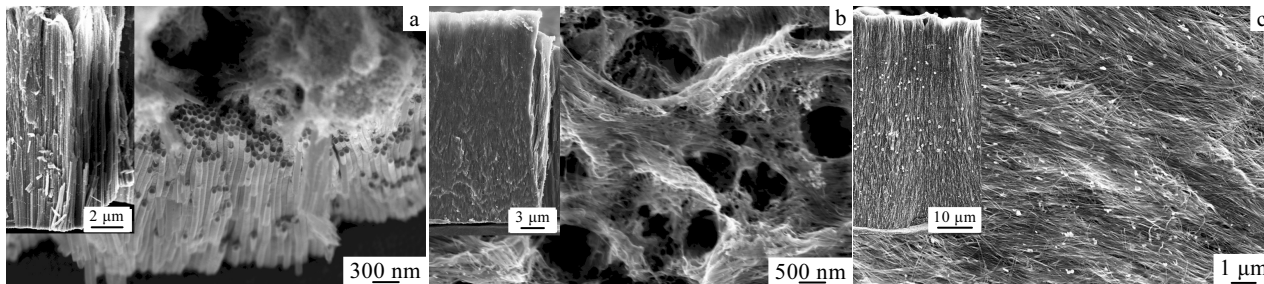


图 3 NH_4F /乙二醇电解液中不同电压下氧化 15 h 形成的纳米管阵列的表面、截面形貌

Fig.3 FE-SEM top and cross-sectional images of nanotube arrays for 15h under different voltages in NH_4F / ethylene glycol electrolyte: (a) 20 V, (b) 40 V, and (c) 60 V

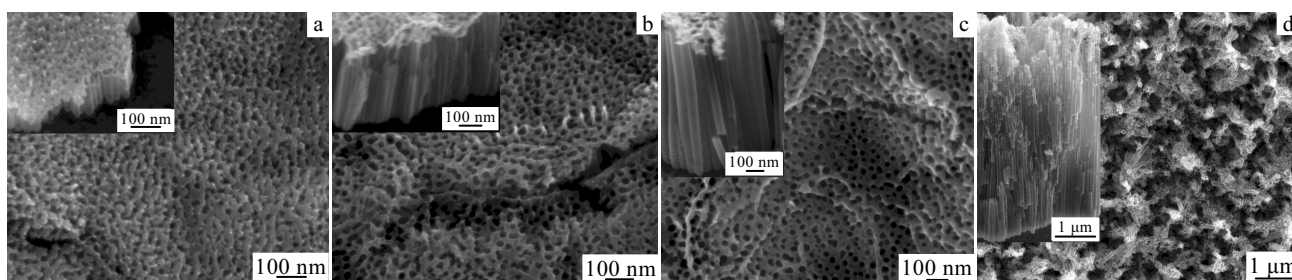


图4 NH₄F/甘油电解液中 20 V 电压下不同时间氧化形成的纳米管阵列的表面、截面形貌

Fig.4 FE-SEM top and cross-sectional images of nanotube arrays under 20 V for different times in NH₄F/glycerol electrolyte: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 2 h, and (d) 40 h

醇电解液中, 纳米管阵列的形成同样经历了纳米多孔膜到纳米管阵列的转变过程。

图 5 列出了 NH₄F/乙二醇电解液中氧化时间对氧化膜厚度的影响。60 V 电压下氧化膜在 5 h 内可以达到 26.8 μm, 氧化时间延长至 15 h 时, 氧化膜的厚度达到了 64 μm。但是进一步延长氧化时间, 氧化膜的厚度反而下降, 这与 Shankar 等人^[8]在 DMSO 电解液体系中的发现完全一致。研究认为这是因为长时间的氧化过程中, 大量的水气溶入有机电解液中导致氧化膜厚度减小。而钛基材在 NH₄F/甘油电解液中阳极氧化 40 h 仅能获得大约 4.6 μm 长的纳米管阵列。显然, 在有机电解液中, TiO₂ 纳米管的生长与溶解的速度达到平衡所需时间远比水基电解液中的长。

对于在 NH₄F/甘油电解液中获得的此种上层纳米多孔膜、下层纳米管阵列的复合结构, Tsuchiya 等人^[13]在研究 Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4.6}Zr 合金表面获得的纳米管阵列结构时也有类似发现。他们认为, 基体成分不同产生的热力学差异和纳米管底部化学成分不同产生的动力学差异是产生此种结构的主要原因。本试验中, 基体采

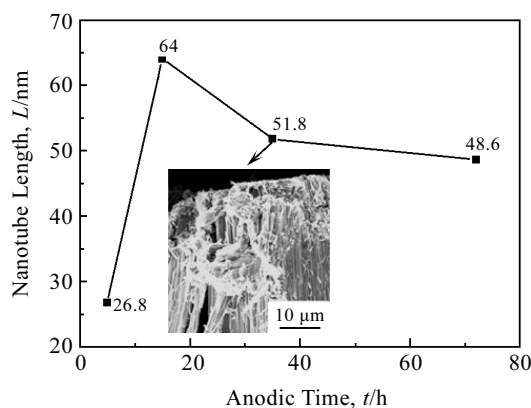


图5 NH₄F/乙二醇电解液中氧化时间对氧化膜厚度的影响

Fig.5 Effect of anodic time on length of nanotube in NH₄F/ethylene glycol electrolyte (60 V)

用的是高纯钛箔, 不存在钛的成分差异。

图 6 为 2 种 NH₄F/乙二醇电解液中不同含水量的纳米管表面形貌。在 0.25%NH₄F/乙二醇电解液中, 分别添加体积分数为 1%和 5%的去离子水后, 纳米管阵列具有不同的表面形貌。Paulose 等人^[7]在无水的 0.25% NH₄F/乙二醇电解液中制备的 TiO₂ 纳米管阵列表面并未发现任何特殊的结构, 而在相同的电解液中, 当含有 1%水(图 6a)时, 纳米管阵列表面会出现纳米线状结构; 当含有 5%水(图 6b)时, 纳米管阵列表面仅出现纳米多孔膜结构。这就表明, 此种上层纳米多孔膜、下层纳米管阵列的复合结构出现的原因是电解液中一定的含水量对阳极氧化行为的影响。实际氧化过程中, 电解液中的水有 3 个来源: ①氟化氨中所带的结晶水; ②空气中的湿气; ③甘油中含有的水。

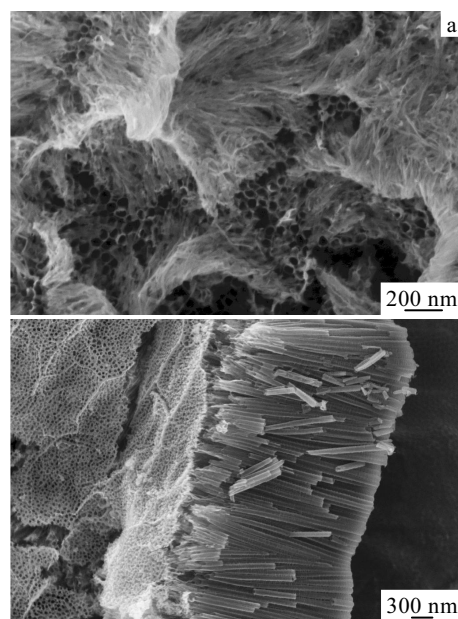


图6 2 种含水量 NH₄F/乙二醇电解液中的纳米管表面形貌

Fig.6 Effect of water content in NH₄F/ethylene glycol electrolyte on surface morphologies of nanotube arrays (20 V, 2 h): (a) 1% and (b) 5%

2.3 电解液对 TiO₂ 纳米管生长的影响

NH₄F/甘油、NH₄F/乙二醇、水基电解液在 20 °C 时, 各自的动态粘度分别为 1.5、0.022、0.001 Pa·s)。由斯托克斯-爱因斯坦方程 ($D=K_B T/6\pi\eta r$, K_B 为波尔兹曼常数; r 为溶质粒子的半径) 可知, 溶质粒子在溶剂中的扩散系数 D 同溶剂的粘度 η 成反比。阳极氧化是由扩散控制的化学反应过程, 因此在高粘度的有机电解液中, 各步化学反应 (主要有纳米管的生长和溶解反应) 的速率较之水基电解液体系中的要明显减小, 因此在有机电解液中纳米管长度达到极限值需要更长时间。此外, 在高粘度电解液中, TiO₂ 纳米管底部产生的 H⁺ 传输到纳米管开口处的几率和速度将大大降低, 这可能就是有机电解液中能够获得大长径比纳米管阵列的原因之一。

图 7 为 NH₄F/甘油、NH₄F/乙二醇电解液的电流-时间曲线。由图 7 看出, 在 NH₄F/乙二醇电解液中, 无论是纳米管形成的初期还是在纳米管稳定生长的后期 (在纳米管阵列的稳定生长期, NH₄F/甘油、NH₄F/乙二醇电解液中, 阳极氧化电流分别为 5.18×10^{-5} 、 11.65×10^{-5} A), 其体系中电化学反应的电流都要大于 NH₄F/甘油电解液中的电流。因此, NH₄F/乙二醇电解液中单位时间内参加反应的电荷数目较多, 如果两体系中的电化学反应具有相同的电流效率, 那么由法拉第电解第一定律可知, 同等时间内 NH₄F/乙二醇电解液中产生的反应产物 TiO₂ 的量也就越多。这就说明, 在相同的阳极氧化工艺下, NH₄F/乙二醇电解液中纳米管的形成速度更快。

2.4 TiO₂ 纳米管生长机理的讨论

氧化的初期, 钛在电解液中快速阳极溶解产生大量的 Ti⁴⁺ 离子。Ti⁴⁺ 离子与介质中含氧离子快速相互作用, 在钛基体表面形成一层致密的 TiO₂ 薄膜。同时, 钛向 TiO₂ 的转变伴随着体积的变化, 从而导致氧化膜内应力的产生。此应力在氧化膜中的不均匀分布导致电解液对致密氧化膜的不均匀腐蚀, 从而在 TiO₂ 膜表面产生一些微小的凹陷 (如图 8b), 这些小的凹陷将作为孔的形成中心。在钛的恒压阳极氧化过程中, 电解液对氧化膜的腐蚀是在电场支持下的溶解过程, 因此电场强度和电解液的腐蚀能力对氧化膜的腐蚀过程有很大影响。当 TiO₂ 膜为一均匀的薄层时, 氧化膜各部分的电场强度一致。而当氧化膜表面出现凹陷时, 凹陷处底部的电场强度增大, 氧化膜的腐蚀速度加快, 又因为凹陷处底部是弯曲的, 导致凹陷变得更宽更深, 从而产生原始的扇形纳米孔洞 (如图 8c)。在纳米孔向钛基体生长的初期, 未被阳极氧化的金属能够稳定存在纳米孔道之间, 这是因为 Ti—O 键的键能高(323

kJ/mol), 就 TiO₂ 而言, 有理由推断由于相对低的离子移动和在电解液中相对高的氧化物化学溶解, 只能形成薄壁的纳米孔。但是随着孔的加深, 电场强度在这些突出的金属区域内增加, 从而增强了电场支持下的氧化物的生长和溶解。同时, 由于纳米孔与孔之间氧化膜的应力腐蚀, 在孔与孔之间的交界处产生了间隙 (如图 8d)。孔的生长是其底部的阻挡层不断向钛基体推进的结果, 当阻挡层/金属界面推进速度与孔底部氧化层的溶解速度相等时, 阻挡层的厚度将不再随孔的加深而变化。孔与孔交界处的间隙也如同纳米孔道的生长过程, 不断向钛基体延伸, 最后形成管壁 (如图 8e)。当纳米管开口端氧化物的溶解速度与纳米管的生长速度相等时, 纳米管生长就进入平衡阶段, 而这种平衡很大程度上取决于阳极氧化工艺和电解液体系^[14,15]。

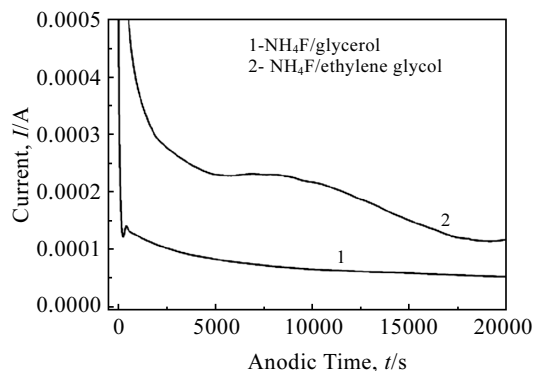


图 7 NH₄F/甘油、NH₄F/乙二醇电解液在 10 V 电压下电流-时间曲线

Fig.7 $I-t$ curve under 10 V in NH₄F/glycerol and NH₄F/ethylene glycol electrolyte

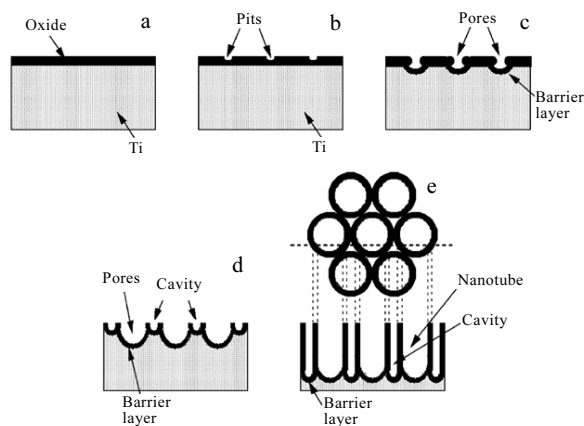


图 8 TiO₂ 纳米管阵列形成机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the evolution of TiO₂ nanotube arrays^[14]

对于非水基电解液体系, 纳米管阵列的形成及生长过程有其特别之处。在氧化初期(图 8a), 由于有机电解质中的含氧离子少, 导致形成的纳米管的阻挡层较薄, 在相同的电压下, Ti⁴⁺和含氧离子通过氧化膜/基体界面的速度更大, 即 TiO₂ 的生长速度较水基电解液中的更快; 在纳米管的生长过程中(图 8e), 非水基电解液中可获得纳米管阵列的电压更高, 进一步提高了 Ti⁴⁺和含氧离子通过氧化膜/基体界面的速度; 同时由于有机物的高粘度, 纳米管底部生成的 H⁺扩散至纳米管开口端的速度极慢, 大大降低了电场支持下电解液对已形成纳米管阵列的腐蚀。综上所述, 非水基电解液体系中获得大长径比纳米管阵列的原因在于控制纳米管腐蚀速度的同时提高了纳米管的生长速度。

3 结 论

1) 在 NH₄F/甘油、NH₄F/乙二醇电解液中, TiO₂ 纳米管阵列可以在更大的电压范围(10~60 V)内获得。与水基电解液体系相比, 非水基电解液体系获得纳米管的最高电压值更大。更高的氧化电压, 可获得更强的电场, 并促进了电场支持的纳米管底部氧化膜的溶解和生成过程。

2) 以 NH₄F/甘油为电解液时, 在 40 h 的氧化过程中, 纳米管的长度随时间的延长不断增大; 以 NH₄F/乙二醇为电解液时, 纳米管的长度随时间的延长先增大后减小。长时间的氧化, 纳米管长度反而下降的原

因是少量水分进入有机电解液。

3) NH₄F/乙二醇电解液中电化学反应速率较大, 导致其中可制备纳米管长度达到约 64 μm, 而在 NH₄F/甘油电解液中可制备的纳米管长度只有约 4.6 μm。

4) 非水基电解液中制备的纳米管长远大于水基电解液, 这是因为有机溶剂的高粘度、低含氧量, 在提高 TiO₂ 纳米管生长速度的同时控制了其腐蚀速度。

参考文献 References

- [1] Zwilling V *et al. Surf Interface Anal*[J], 1999, 27(7): 629
- [2] Gong D *et al. J Mater Res*[J], 2001, 16(12): 3331
- [3] Zhao J L *et al. Solid State Commu*[J], 2005, 134(10): 705
- [4] Lai Y K *et al. Applied Surface Sci*[J], 2005, 252(4): 1101
- [5] Cai Q Y *et al. J Mater Res*[J], 2005, 20(1): 230
- [6] Varghese O K *et al. J Mater Res*[J], 2003, 18(1): 156
- [7] Paulose M *et al. J Phys Chem B*[J], 2006, 110(33): 16 179
- [8] Shankar K *et al. Nanotechnology*[J], 2007, 18(6): 065 707
- [9] Albu S P *et al. Phys Stat Sol*[J], 2007, 1(2): R65
- [10] Ruan C M *et al. J Phys Chem B*[J], 2005, 109(33): 15 754
- [11] Macak J M *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2005, 44(45): 7463
- [12] Macak J M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 52(3): 1258
- [13] Tsuchiya H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2006, 52(1): 94
- [14] Mor G K *et al. J Mater Res*[J], 2003, 18(11): 2588
- [15] Kar A *et al. Surf Coat Techno*[J], 2006, 201(6): 3723

Growth Mechanism of TiO₂ Nanotube Arrays on Titanium Substrate in Organic Electrolyte

Tao Jie, Tao Haijun, Bao Zuguo, Wang Ling

(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: TiO₂ nanotube arrays were prepared by anodic oxidation at a constant potential in organic electrolytes (NH₄F/glycerol, NH₄F/ethylene glycol). The effects of anodic potential, anodic time and electrolyte composition on the nanotube morphology were investigated. A growth mechanism of TiO₂ nanotube arrays in organic electrolytes was proposed. The results indicated that a much wider range of anodic voltage and longer anodic time for the preparation of TiO₂ nanotube arrays were required in organic electrolytes. Furthermore, TiO₂ nanotube arrays with different morphologies could be fabricated in organic electrolytes with different water contents. The large coefficient of viscosity and the low oxygen content of the organic electrolytes improved the growth velocity of the nanotubes, at the same time controlled their corrosion velocity, resulting in forming longer nanotubes in the electrolytes. Since the growing velocity of nanotube arrays in NH₄F/ethylene glycol was bigger than that in NH₄F/glycerol, longer nanotubes (64 μm) could be obtained in NH₄F/ethylene glycol.

Key words: anodic oxidation; TiO₂ nanotube arrays; growth mechanism

Biography: Tao Jie, Professor, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-52112900, E-mail: taojie@nuaa.edu.cn