

泡沫钛生长二氧化钛纳米管的制备

崔 光, 孙进兴, 刘培生

(北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

摘 要: 研究了泡沫钛孔隙表面生长二氧化钛纳米管的制备方法及二氧化钛纳米管的生长机理。利用与制备多孔陶瓷类似的方式, 采用高温真空烧结法制备了多孔泡沫钛镍合金。对该泡沫合金进行了表面改性, 通过阳极氧化法在多孔泡沫钛镍合金的孔隙表面生成了二氧化钛纳米管结构。借助于扫描电镜的观测和分析, 对该二氧化钛纳米管的生长机理进行了表征和研究, 同时考察了阳极氧化电压和时间对二氧化钛纳米管结构形貌的影响。结果发现, 电压不变而延长氧化时间, 纳米管层的厚度增大; 氧化时间不变而提高电压, 纳米管之间的分界越明显。

关键词: 多孔材料; 泡沫钛; 二氧化钛; 纳米管

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0847-06

TiO₂ 无毒、成本低廉、稳定性高、催化活性高, 容易制备成纳米粒子、纳米线、纳米棒等纳米结构, 目前作为宽禁带光阳极广泛运用于染料敏化太阳能电池中(DSSCs)^[1,2]。宽禁带半导体氧化物 TiO₂ 纳米结构成为“三明治”结构 DSSCs 中的关键部分^[3]。由于 TiO₂ 具有较宽的带隙, 对太阳光的利用率较低, 通常采用适量金属阳离子对 TiO₂ 进行掺杂改性来提高它的光活性^[4]。与纳米颗粒相比, TiO₂ 纳米管具有比表面积更大、吸附性能更好、催化活性更高等优点。因此, TiO₂ 纳米管成为近年来研究的热点^[5]。但是以颗粒形式存在的 TiO₂ 纳米管使用后较难回收, 通常将 TiO₂ 纳米管固定在某种基底上^[6]。本实验是以多孔钛镍合金为基底生长 TiO₂ 纳米管。TiO₂ 纳米管的制备方法主要有模板合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法和阳极氧化法等^[7-9], 其中阳极氧化法由于其可控性、重复性好以及过程简单等优点而受到广泛关注^[10]。

本研究通过挂浆法制备多孔钛镍合金的基础上, 根据多孔钛镍合金本身的特性对其进行了表面改性, 利用阳极氧化法在其表面生长出了纳米结构的二氧化钛空心管阵列。

1 多孔钛镍合金的制备

实验通过挂浆法和高温真空烧结法制备了 Ti 和 Ni 原子比为 95:5 的多孔钛镍合金。通过高温真空烧结法, 可以获得三维网状结构的多孔泡沫钛镍合金, 如图 1 所示。通过基体孔径规格的选取以及挂浆厚度的

调节, 本研究最终得到的泡沫钛镍合金制品的孔隙直径在 1~3 mm 之间, 相对密度相应地在 0.27~0.725 g/cm³ 之间。当然也可以改变初始工艺条件而得到不在上述范围内的制品参数。

所得多孔钛镍合金的 XRD 图谱如图 2 所示。其中曲线 a 为烧结前 Ti 粉末和 Ni 粉末机械混合物的 XRD 曲线。从中可以看出存在明显的 Ti 金属单质和 Ni 金属单质的衍射峰。曲线 b 为真空烧结后多孔钛镍合金的 XRD 图谱。与标准卡片对比后可知, 曲线 b 中含有多个明显的金属 Ti 衍射峰, 说明经过真空烧结后, 泡沫合金的主晶相为纯钛相。经进一步分析后得知, 烧结后多孔钛镍合金中还存在少量的 NiTi₂ 合金相, 但并未发现金属 Ni 衍射峰, 说明经过烧结过程后, 金属 Ni 的存在形式由单质转变为 NiTi₂ 合金相。

2 多孔钛孔隙表面二氧化钛纳米管的制备

已有许多学者在制备二氧化钛纳米管方面做了大量的研究^[2,6,10-13], 其中包括模板法、水热法、溶胶-凝胶法和阳极氧化法等。阳极氧化法通过钛片在含 F⁻ 溶液中的电化学反应获得纳米管结构, 该方法可以获得排列规律的二氧化钛纳米管。由于本研究制备的多孔钛镍合金也是一种类似于钛片的大块导电材料。因此, 选用阳极氧化法在多孔钛镍合金表面制备二氧化钛纳米管结构。

试验采用多孔钛镍合金为阳极, 铂电极为阴极, 溶液组成为(体积比)乙二醇:氟化氢:去离子水=

收稿日期: 2016-03-18

基金项目: 北京市凝聚态物理重点学科共建项目(XK100270454); 北师大测试基金(C15)资助

作者简介: 崔 光, 男, 1983 年生, 博士生, 北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875, E-mail: liup@bnu.edu.cn

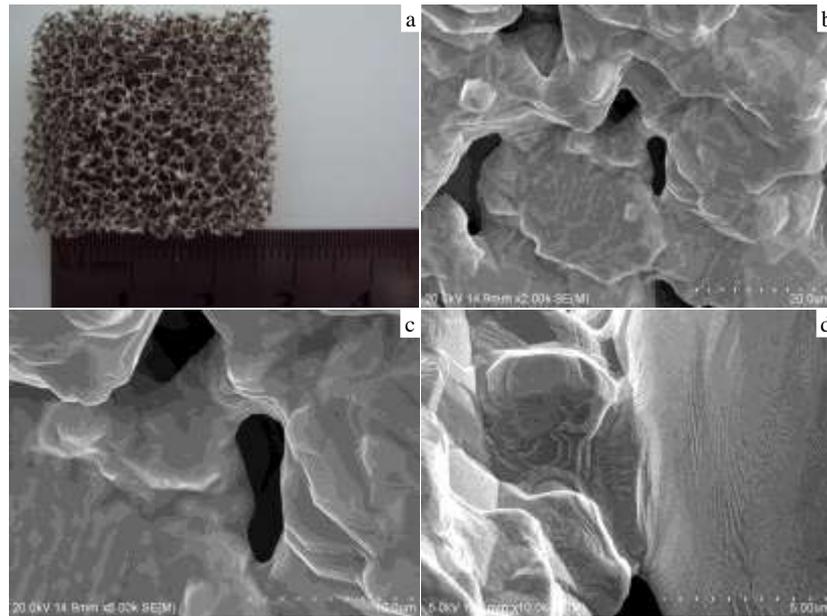


图 1 多孔泡沫合金形貌

Fig.1 Morphologies of the porous alloy foam: (a) macroscopic image and (b, c, d) microscopic images with different magnifications for the pore-strut surface

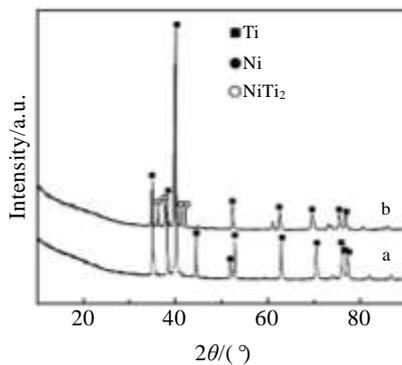


图 2 钛镍合金烧结前后 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Ti-Ni alloy before (a) and after (b) sintering

100:1:3。阳极氧化过程中，为了保证溶液的均一性，需采用磁力缓慢搅拌。阳极氧化电压为 40~60 V，阳极氧化时间为 1~6 h。阳极氧化前使用抛光液对多孔钛镍合金进行抛光，抛光液组成为（体积比） $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=2:1:3$ 。研究了不同阳极氧化电压和氧化时间下二氧化钛纳米管的生长情况。电压 50 V，阳极氧化 1 h 后二氧化钛纳米管的 SEM 照片如下图 3 所示。

由阳极氧化时间为 1 h 的 SEM 照片 3a 可知，在多孔钛镍合金表面，只有局部范围内出现了纳米管结构。由图 3c 可知，纳米管长度约为 1.5 μm ，管壁较薄，约为 20 nm。由高放大倍数照片 3d 可以看出，二氧化

钛纳米管成竹节状结构，这可能是在生长过程中，溶液中 F 离子的溶蚀作用和电压源的波动所造成的^[14]。由图 3b 可以看出，二氧化钛纳米管顶端有大量的纤维状结构。在阳极氧化中，表面纤维束的形成很难避免，这可能是纳米管顶部逐渐溶解到电解液中所造成的，该纤维结构可以在纳米管生长结束后，采用 HF 溶液清洗的方法给予去除。

随着阳极氧化时间增加至 2 h，纳米管在多孔钛镍合金表面的生长范围逐渐增加，但仍没有覆盖全部的钛镍合金表面（图 4a）。钛镍合金表面这种不均匀的阳极氧化情况可能是由于其表面的不均匀造成的。由于钛镍合金表面凹凸不平，表面凸起的部分在通电状态下具有较高的电场强度，因此有利于 F 离子在其周围聚集，从而使得在凸起部分首先生长出二氧化钛纳米管。随着二氧化钛纳米管在凸起部分不断生长，其电场强度逐渐降低，继而其他位置的二氧化钛纳米管也开始生长。

多孔钛镍合金阳极氧化 6 h 后的 SEM 照片如下图 5 所示。由图 5c 可以看出，纳米管顶部出现了明显的破损现象，纳米管的长度也减小到 300 nm 左右。这是由于在阳极氧化反应中，纳米管的生长和溶解是一个动态过程，当反应时间过长时，纳米管溶解现象明显，管长度减小。从不同阳极氧化时间下二氧化钛纳米管的 SEM 照片还可以看出，在阳极氧化时间为 1 h 时，可以在单根纳米管上观察到明显的竹节状结构（图

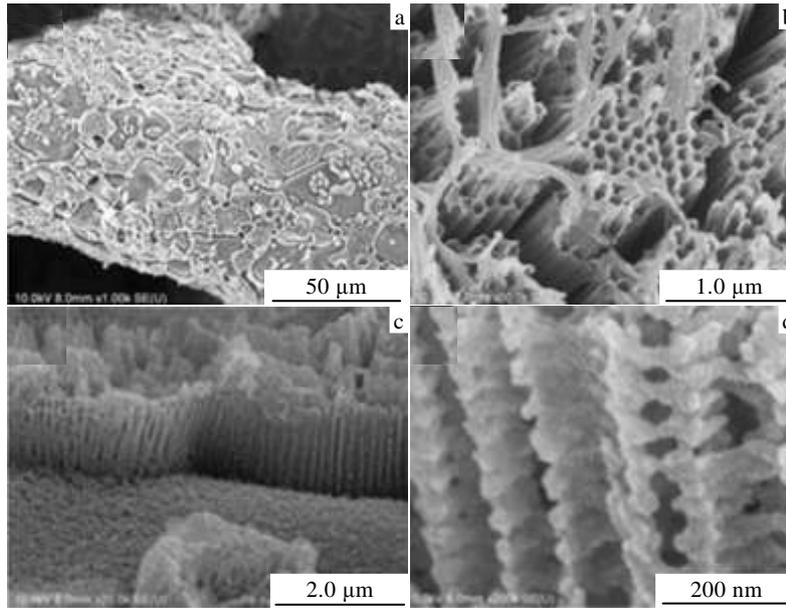


图 3 阳极氧化 1 h 后多孔钛镍合金表面 SEM 照片

Fig.3 SEM morphologies of the surface of porous Ti-Ni alloy after anodic oxidation for 1 h

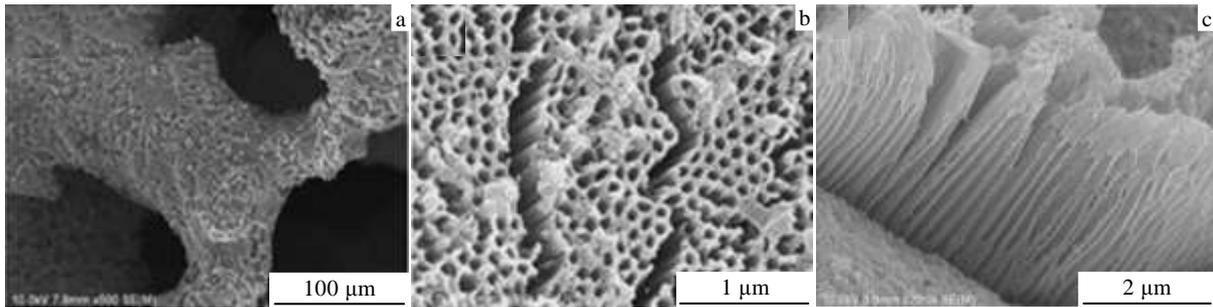


图 4 阳极氧化 2 h 后多孔钛镍合金表面 SEM 照片

Fig.4 SEM morphologies of the surface of porous Ti-Ni alloy after anodic oxidation for 2 h

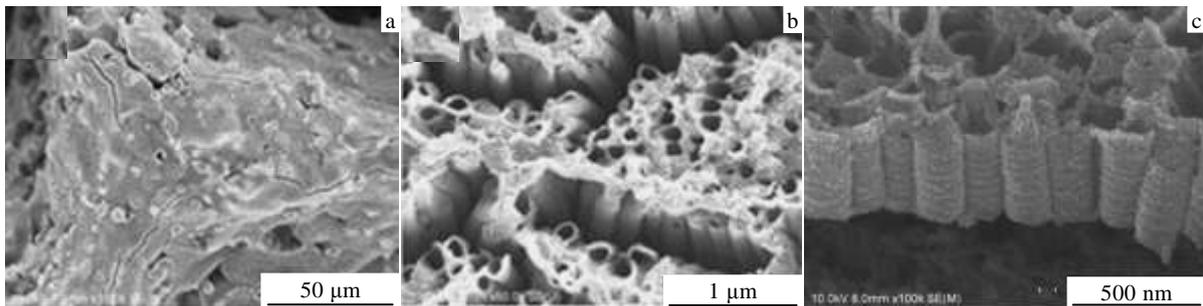


图 5 阳极氧化 6 h 后多孔钛镍合金表面 SEM 照片

Fig.5 SEM morphologies of the surface of porous Ti-Ni alloy after anodic oxidation for 6 h

3d), 说明在该阳极氧化时间下, 纳米管的管壁较薄, 主要沿轴向方向生长。随着阳极氧化时间增加至 2 h, 已经不能在纳米管上观察到明显的竹节状结构 (图 4c), 说明随着阳极氧化时间的增加, 纳米管的厚度逐

渐增加。阳极氧化 6 h 后多孔钛镍合金表面 SEM 照片如图 5 所示。

由图 5a 可看出, 经 6 h 阳极氧化后, 钛镍合金的表面基本被纳米管所覆盖。由高放大倍数照片图 5c

可以看出，纳米管表面被大量的颗粒物所覆盖，纳米管厚度也相应的增加至 40 nm 左右。纳米管厚度增加的原因可能是：在溶液中 F⁻ 离子的腐蚀作用下，二氧化钛纳米管大量溶解到溶液中，从而造成了溶液中 Ti⁴⁺ 离子浓度逐渐增加。随着阳极氧化时间的增加，纳米管顶端的须状物也在溶蚀作用下逐渐减少（图 5b）。

以往关于阳极氧化法制备二氧化钛纳米管的研究中，多使用钛金属片作为阳极，阳极氧化电压一般只需 5 V 左右^[15,16]，而对于多孔钛镍合金来说，阳极氧化电压需增大 10 倍左右。多孔钛镍合金阳极氧化电压增加的原因可能是：一方面，对于多孔钛镍合金来说，其孔隙结构比较复杂，在一定程度上给离子的扩散增加了阻力，并且改变了 F⁻ 离子和 Ti⁴⁺ 离子在金属表面的分布情况。另一方面，相比较纯钛片电极，多孔钛镍合金电极的电阻较大，因此需要更高的电压来生成二氧化钛纳米管。

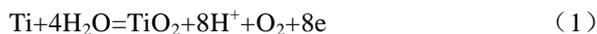
不同阳极氧化电压下纳米管的生长情况如图 6 所示，阳极氧化时间皆为 2 h。如图 6a 所示，在阳极氧化电压为 40 V 时，在多孔钛镍合金表面形成的是一种多孔结构，类似于模板法制备纳米线时使用的模板材料，孔洞直径约为 50 nm。其断面的 SEM 照片如图 6b 所示。从中可以看出，在这种多孔结构下面已经生长出大量的纳米管结构，但是由于阳极氧化电压过低，使得表面的多孔结构很难溶解，从而使得纳米管难以暴露出来。

50 V 阳极氧化电压下，二氧化钛纳米管的 SEM 照片如图 6c 所示。从中也可以观察到覆盖在纳米管表面的多孔结构。由于阳极氧化电压的升高，该多孔覆盖层已部分溶解，从而暴露出下层的纳米管结构，如图 6d 所示，纳米管直径为 60~80 nm。

60 V 阳极氧化电压下，纳米管的 SEM 照片如图 6e, 6f 所示。从图中可以看出，在 60 V 阳极氧化电压下，表面的多孔结构已基本不存在，只残留有少量的絮状物。纳米管直径约为 100 nm，单根纳米管的独立性较好，与其周围的纳米管存在明显的界线。

3 二氧化钛纳米管生长机理

对阳极氧化法制备二氧化钛纳米管的生长机理进行的研究没有给出明确的结果，这是由于其反应机理复杂，其中包含大量的化学反应和电场作用，因此较难获得统一的认识^[17,18]。现在公认的比较合理的解释是：二氧化钛纳米管是由二氧化钛的生长和溶液中 F⁻ 离子对二氧化钛溶蚀这 2 个竞争过程形成的，如以下方程所示^[17,18]：



本实验中，除了纳米管的生成外，在阳极氧化的开始阶段，还在纳米管顶端产生了大量的多孔层。因此，在本实验中，多孔钛镍合金表面二氧化钛纳米管的生长是在表层的多孔层下进行的^[19]，其生长机理如

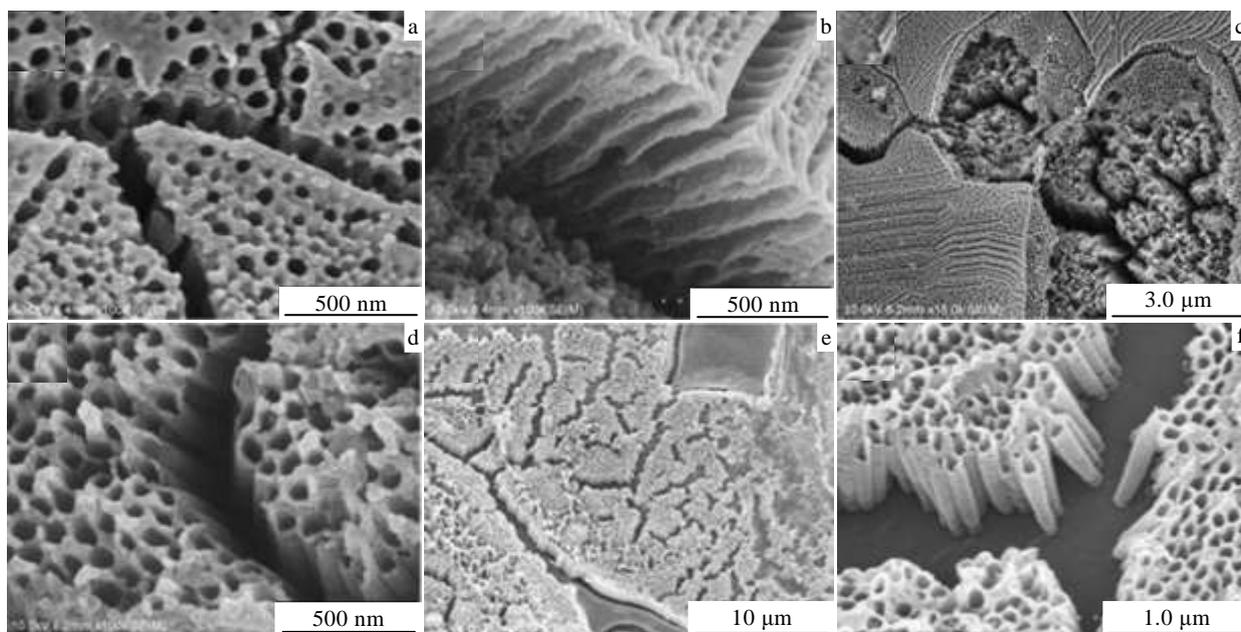


图 6 不同阳极氧化电压下多孔钛镍合金表面纳米管的形貌

Fig.6 SEM morphologies of the surface of porous Ti-Ni alloy at different anodic oxidation voltages:

(a, b) 40 V, (c, d) 50 V, and (e, f) 60 V

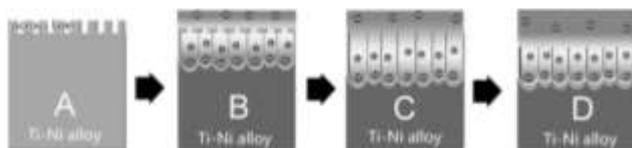


图7 二氧化钛纳米管生长机理

Fig.7 Growth mechanism of TiO₂ nanotubes

图7所示,其中负离子代表F⁻与OH⁻,正离子代表H⁺。

在阳极氧化的开始阶段,在乙二醇中少量水分子的作用下,多孔钛镍合金表面生成了一层致密的二氧化钛阻挡层。但很快在F⁻的作用下,表面的二氧化钛层发生溶蚀,在多孔金属表面生成了一层多孔氧化层(图7中A)。随着阳极氧化电压的增大或者阳极氧化时间的增加,纳米多孔层结构在上述方程(1)和(2)的竞争作用下,不断的向金属内部生长,从而生成了纳米管(图7中B)。

纳米管的生成,使得管底部电场强度相对较高,从而使得F⁻离子在底部聚集,从而进一步的使得纳米管向金属内延伸。但由于此时OH⁻也在电场的作用下向管底部聚集,因此在管底部又产生了F⁻离子腐蚀和TiO₂生长这2个相互竞争的过程,使得纳米管的长度不断增加。同时在电场作用下,管内的H⁺因为阳极电场的斥力作用而向管顶部扩散,使得在管内部形成了一种类似于双电层的结构(图7中B)。底部F⁻含量较大,从而不断的促进氧化层的溶蚀,产生纳米管,而顶部的H⁺含量较高,与溶液中的F⁻共同作用促进了顶层多孔层的溶蚀,顶部多孔结构逐渐消失(图7中C),并且纳米管的管径在该溶蚀作用下也逐渐变大。当顶部多孔结构溶蚀殆尽后,H⁺离子聚集区域逐渐下移,纳米管在该溶蚀作用下逐渐变短(图7中D)。

4 结论

1) 采用阳极氧化法在多孔钛镍合金表面生长的二氧化钛纳米管结构具有规则的排列:在保持电压不变的情况下,纳米管的厚度随着氧化时间的增加而逐渐增大。

2) 在本实验研究参数范围内,在保持氧化时间不变的情况下,多孔钛镍合金表面的多孔结构随着电压的升高而逐渐消失,单根纳米管的独立性越来越好,与周围的纳米管的界线越来越明显。

参考文献 References

[1] Chen Guanyu(陈冠雨), Zheng Kaibo(郑凯波), Mo Xiaoliang

(莫晓亮) *et al. Chin J Vac Sci Technol*(真空科学与技术学报)[J], 2010, 30(6): 621

[2] Li Guangzhong(李广忠), Zhang Wenyan(张文彦), Zhang Jiang(张健) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(9): 1510

[3] Ding Yutian(丁雨田), Zhang Zengming(张增明), Hu Yong(胡勇) *et al. J Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2014, 43(3): 592

[4] Chen Guihua(陈桂华), Liang Huading(梁华定), Ge Changhua(葛昌华) *et al. J Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2010, 39(5): 1243

[5] Tsai C C, Nian J N, Teng H S. *Appl Surf Sci*[J], 2006, 253(4): 1898

[6] Liu Haijin(刘海津), Liu Guoguang(刘国光), Hou Zehua(侯泽华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 723

[7] Chen X Q, Zhang X W, Lei L C. *Chin J Nonfer Met*[J], 2010, 20(9): 1725

[8] Zhang Q H, Gao L, Zheng S *et al. Acta Chim Sin*[J], 2002, 60(8): 1439

[9] Zwilling V, Darque-Ceretti E, Boutry-Forveille A *et al. Surf Interface Ana*[J], 1999, 27(7): 629

[10] Yu Qingqing(余青青), Chu Chenglin(储成林), Lin Pinghua(林萍华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 201

[11] Prakasam H E, Shankar K, Paulose M *et al. J Phy Chem C*[J], 2007, 111(20): 7235

[12] Paulose M, Shankar K, Yoriya S *et al. J Phy Chem*[J], 2006, 110: 221

[13] Kuang D, Brilllet J, Chen P *et al. J Am Chem Soc*[J], 2008, 2(6): 1113

[14] Kim D, Ghicov A, Albu S P *et al. J Am Chem Soc*[J], 2008, 130: 16 454

[15] Stergiopoulos T, Ghicov A, Likodimos V *et al. Nanotechnology*[J], 2008, 19(23): 235 602

[16] Shankar K, Bandara J, Paulose M *et al. Nano Letters*[J], 2008, 8(6): 146

[17] Yoriya S, Paulose M, Varghese O K *et al. J Phy Chem C*[J], 2007, 111(37): 13 770

[18] Wang D, Liu Y, Yu B *et al. Chem Mater*[J], 2009, 21(7): 1198

[19] Tsuchiya H, Macaka J M, Ghicov A *et al. Electrochim Acta* [J], 2006, 52(1): 94

Preparation of TiO₂ Nanotubes on Foamed Titanium

Cui Guang, Sun Jinxing, Liu Peisheng

(Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education,
Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The preparation method and the growth mechanism were studied for TiO₂ nanotubes on the surface of foamed titanium. Porous foamed Ti-Ni alloy was prepared by the vacuum sintering at high temperature. The surface of the porous alloy was then modified and a layer of TiO₂ nanotubes was generated on the surface of the porous foamed Ti-Ni alloy by an anodic oxidation method. The growth mechanism of TiO₂ nanotubes was characterized by SEM, and the influences of the anode voltage and the oxidation time on the structure of TiO₂ nanotubes were also investigated. The results show that the nanotube layer thickness increases when prolonging the oxidation time at the same voltage, while the boundary among the nanotubes becomes obvious when increasing the voltage with the same oxidation time.

Key words: porous materials; foamed Ti; TiO₂; nanotube

Corresponding author: Liu Peisheng, Ph. D., Professor, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China, Tel: 0086-10-62206024, E-mail: liu996@263.net