

TiO₂ 纳米管阵列生长进程及微观结构的研究

张 舒, 陶 杰, 王 玲, 陶海军

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘 要: 采用高纯度的 Ti 箔作为阳极, 以 Pt 片为阴极, 在 0.1%~1.0%HF 水溶液中, 电压 0.4~14.5 V, 温度 5~40 °C 范围内进行恒压阳极氧化制备 TiO₂ 膜。使用电化学工作站测试了线性扫描阳极极化曲线及阳极氧化过程中的电流密度-时间曲线; 并使用扫描电子显微镜对氧化膜的平衡形貌进行观察; 研究了阳极氧化时间、电压、电解液浓度以及温度对平衡生长氧化膜结构的影响。结果表明: 阳极氧化工艺参数对氧化膜的形成速度、纳米孔孔径、纳米管阵列长度有显著影响。增大电解液浓度以及升高电解液温度, 均有利于加快形成结构稳定的氧化膜, 表现在到达氧化膜稳定生长的时间缩短, 且平衡时纳米管的平均长度缩短。随电压增大, 氧化膜生长加速, 但获得平衡生长的时间相对延长; 纳米孔孔径及纳米管的长度都随之增大。

关键词: TiO₂; 生长速度; 阳极氧化; 管长

中图分类号: TG146.2; TQ153.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0029-05

TiO₂ 纳米管因其具有优异的光电、催化、传感学性能, 已在气敏传感器^[1]、光催化^[2]、染料敏化太阳能电池^[3]等很多领域获得了广泛应用。目前, TiO₂ 纳米管的制备方法主要包括模板合成法^[4,5]、水热合成法^[6]及阳极氧化法^[7-9]。其中, 阳极氧化法简便易行、成本低廉, 且获得的 TiO₂ 纳米管结构更为规整。

以往阳极氧化的研究^[3,10,11]主要基于调节电压、电解液成分、温度、pH 值等参数, 在大量试验研究和形貌观察的基础上得出 TiO₂ 纳米管阵列的生长机理。而从电化学测试出发, 开展 TiO₂ 纳米管的生长进程研究才刚刚起步^[12]。本研究通过测定阳极氧化过程中的电流密度-时间(*I-t*)曲线, 在不同(电压、电解液浓度、温度等)工艺参数下获得的 *I-t* 曲线与阳极氧化进程之间的联系, 并研究了各种工艺参数对平衡生长结构的影响, 这将为 TiO₂ 纳米管阵列的生长机理研究提供一定的理论依据。

1 实 验

采用高纯度(99.6%)钛箔尺寸为 25 mm×20 mm×0.14 mm, 圆形工作面积 1 cm², 其余部分用电镀遮蔽胶带(mY38F-G, 南京冠佳)封装。试样片经丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声清洗 10 min, 随后用为 5%HF、15%HNO₃(体积分数)混合溶液化学抛光, 使基体完全裸露, 去离子水冲洗后经冷风吹干备用。以 0.1%~1.0

%HF(质量分数)水溶液为电解液, 经预处理的 Ti 箔作为研究电极尺寸为 20 mm×20 mm×0.5 mm, 铂电极为对电极, 两电极距离保持在 5 cm。将甘汞电极(232型, 上海雷磁)插入鲁金毛细管中作为参比电极, 毛细管尖端充满 KCl 盐桥上部充满饱和 KCl 溶液, 且毛细管外部尖端与工作面保持 0.5~1 mm 间距。将整个装置固定于恒温水浴中, 进行阳极氧化试验, 时间 5 min。

主要测试仪器: LEO 1550 型场发射扫描电子显微镜(SEM); Solartron 1287 电化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 Ti 的线性扫描阳极极化分析

图 1 为在 0.5% HF 水溶液中, 扫描速度为 100 mV/s, 起始电位为开路电位条件下, Ti 基体的线性扫描阳极极化曲线。图示电位值为相对于参比电极的电位。由图 1 可知, 在相对甘汞电极-0.655 V 处左右有氧化峰, 而随着电位的继续增大没有显著的氧化峰出现, 说明在峰值处发生了电极反应的缘故。其反应式为:



对应与反应(1)的平衡电位为-0.660 V, 可见生成新物质的电位与 TiO²⁺的平衡电位偏离不大。故可以认为此反应极化很小。而 TiO²⁺很容易和阳极产生的初生态的氧 [O] 结合形成 TiO₂, 其反应式为:



收稿日期: 2008-01-26

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: 张 舒, 女, 1984 年生, 硕士生, E-mail: shuzhang1984@yahoo.com.cn; 通讯作者: 陶杰, 教授, 南京航空航天大学材料学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-52112900, E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

当电位增至 -0.36 V 之后，电流值的波动不大，可能是由于电极表面被反应产物 TiO_2 膜覆盖，而对反应(1)的继续进行产生了阻滞作用。

2.2 阳极氧化工艺对氧化膜生长进程的影响

2.2.1 电压的影响

图 2 为在不同电压下的 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\%\text{HF}$ 水溶液中，阳极氧化 $I-t$ 曲线。可见，电流密度的大小，与阳极氧化膜的生成速度及膜的结构变化有密切关系。根据法拉第定律，若电流密度在一定范围内提高，表明阳极氧化膜生长加速。即在一定电流密度范围内，电流效率近似相等，膜的生长速度正比于电流密度。但若电流密度过大，则阳极氧化的电流效率降低，同时焦耳效应等损耗易发生过热，进而导致氧化膜溶解加快或膜层的击穿。由图 2 可以看出，随着阳极氧化电压的增大，对应氧化膜生长进程中各时间点对应的电流密度相应增大。这是由于电压增大的同时，电解质溶液中自由活动的电子所受的电场力增大，导致相应的氧化膜生长速率提高，体现为法拉第电流增大，进而宏观电流密度有所提高。电压的增大使得氧化膜生成速度的提高程度大于溶解速度；而且由于随着时间的推移，氧化膜的生长速率逐渐减缓，因此，若使得氧化膜的生长速率与溶解速率匹配，则必须在高电压下延长时间才能到达稳定生长的状态。

2.2.2 电解液浓度的影响

图 3 为不同 HF 浓度下，阳极氧化过程中的 $I-t$ 曲线。由图 3 可以看出，随 HF 浓度增大，同一时间阳极氧化电流相应增大。氧化膜的生长以离子导电为主，而多孔型阳极氧化膜在形成过程中，氧化膜的溶解电流占据相当大的比例。当 HF 的浓度增大时，离子电流即氧化膜的生成电流及溶解电流同时增大。还可看出，随着 HF 浓度的增加，电流大小达到恒定的时间缩短，这可能是由于浓度的升高，氧化膜生成速度的提高程度低于溶解速度，当二者匹配时，达到平衡生长的时间缩短。

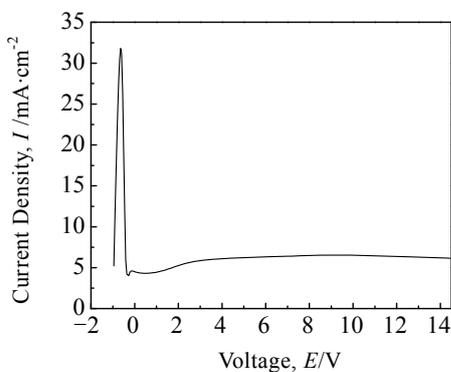


图 1 Ti 基体的线性扫描阳极极化曲线

Fig.1 Polarization curve recorded at a sweep rate of 100 mV/s

2.2.3 温度的影响

图 4 为在不同温度下 $0.5\%\text{HF}$ 水溶液中相对开路电位 14.5 V 时，阳极氧化过程的 $I-t$ 曲线。从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的曲线可以看出，随着时间的延长，电流很难恒定在一个相对稳定的数值，可能与氧化膜的内部的无规击穿有关。在 $5\sim 28\text{ }^\circ\text{C}$ 时获得的 $I-t$ 曲线的基本趋势一致：电解液温度升高，有利于降低电解液电阻，加快界面反应速度，同一时间电流密度相应增大。而初期随电解液温度的升高，阻挡层形成的电流密度增大，阻挡层形成时间缩短。由此表明，温度升高有利于加速阳极氧化多孔膜的形成，这是由于温度的升高对于氧化膜溶解速率的提高对整个氧化膜的形成过程的影响起到了主导作用。

2.3 工艺参数对氧化膜形貌分析

2.3.1 时间的影响

图 5 为图 3 D 点以及阳极氧化 2 h 对应氧化膜的 SEM 照片。其中右上图片为截面 SEM 照片。可明显看出 $I-t$ 曲线的拐点与氧化初期的结构变化有近似一

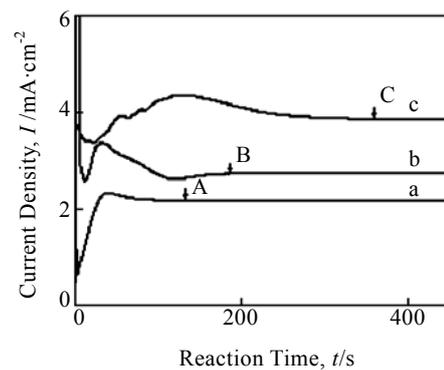


图 2 不同电压下阳极氧化过程中 $I-t$ 曲线

Fig.2 Current density-time curves at different voltages: (a) 2.5 V , (b) 12 V , and (c) 14.5 V

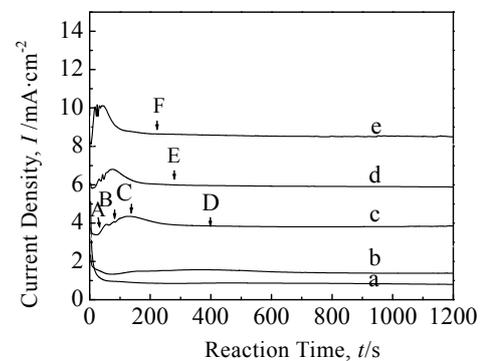


图 3 不同 HF 浓度的电解液中阳极氧化中的 $I-t$ 曲线

Fig.3 Current density-time curves with different HF concentrations: (a) 0.1% , (b) 0.2% , (c) 0.5% , (d) 0.6% , and (e) 1%

一对应关系, 相关分析在撰写的其他论文中将有详尽阐述。从 D 时间点延长至 2 h (如图 5), 管径、管长均未发生明显变化, 说明达到电流的平衡点 D 点之后, 纳米管进入稳定生长阶段, 即氧化膜的生成速率与溶解速率匹配。

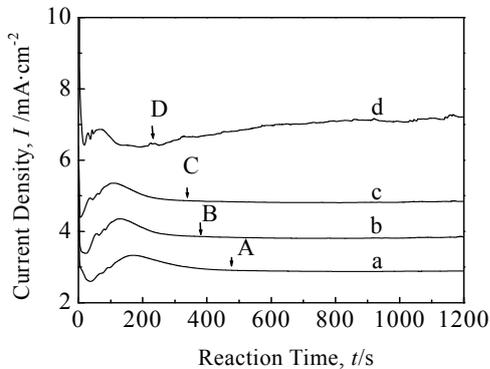


图 4 不同温度下阳极氧化过程 $I-t$ 曲线

Fig.4 Current density-time curves at different temperatures: (a) 5 °C, (b) 20 °C, (c) 28 °C, and (d) 40 °C

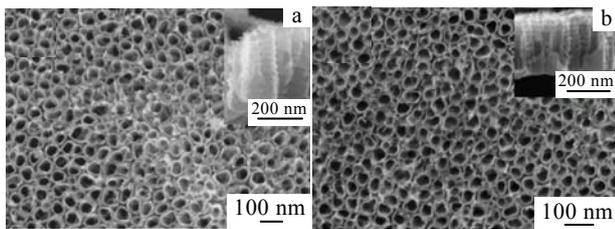


图 5 图 3 中 D 点以及反应 2 h 对应的氧化膜 SEM 照片

Fig.5 SEM images of oxidized film taken at D point in Fig.3 (a) and 2 h (b)

2.3.2 电压的影响

图 6 为不同阳极氧化电压 (相对开路电压) 下, 氧化膜表面的 SEM 照片。图 6a 选择 0.4 V 是由于图 1 中所示氧化峰位于相对开路电压约为 0.4 V 的位置。在 0.4 V 时进行氧化 100 s, 基体表面存在凹凸不平的结构。如图 6b 所示, 由氧化膜的局部撕裂现象可见氧化膜为多孔而非管状结构。由图 6c 表明, 12 V 的电压下, 出现了带有明显管壁的氧化膜结构。随电压增大 (2.5 V 增大至 14.5 V), 孔径或管内径从平均 15 nm 增大至 70 nm 左右。孔径在电压提高时持续增大, 是由于电压升高导致电流增大, 界面产生的焦耳热相应增大, 进而加快了阻挡层的溶解速度, 形成的微裂纹更长, 微裂纹愈合形成纳米孔时只有大直径才能使自组装成近乎圆形的应力最低状态。电场力提高使电解液的电学溶解作用发生式(3)的反应而显著增强。其

反应为:



氧化电压不同, 则氧化膜在表观颜色上有显著差异, 由低电压下生成的紫色膜逐渐向高电压下的红色膜过渡。阳极氧化使金属在阳极氧化膜的微孔中析出, 金属微粒子分散在透明的氧化膜中, 因此造成了入射光的干涉效应, 呈现出独特颜色。氧化膜的颜色由短波长的紫光向长波长的红光转变正是氧化膜的厚度逐渐增大的宏观体现。通过 SEM 观察纳米管的截面形貌, 获得了不同电压对平衡时间纳米管平均长度的影响 (如图 7a 所示), 验证了宏观观察对于氧化膜厚度变化趋势的推测。当电压从 5 增至 14.5 V, 纳米管的平均长度增长了 150% 以上。电压增大, 无论是对初生孔洞沿径向的腐蚀还是对孔洞向基体纵深方向的腐蚀, 都有显著的加剧作用, 因此对于形成大孔径、大管长 TiO₂ 膜结构有利。

2.3.3 电解液浓度的影响

图 7b 为根据 SEM 观察图 3 中对应的不同 HF 浓度平衡点时间的纳米管长变化。可以看出, 不同 HF 浓度对应平衡点时间均形成纳米管阵列结构, 形成的纳米管平均内外径分别为 70、90 nm 左右, 无显著区别。电解液浓度在一定范围内增大, 有利于在较短时间内形成纳米管阵列, 而在高浓度下形成的纳米管阵列更为洁净, 可能是由于电解液中离解的 H⁺ 浓度增大, 抑制了 Ti⁴⁺ 的水解。另外, 随着 HF 浓度增大, 平衡时间的纳米管长度相应缩短, 即当 HF 浓度从 0.4 % 提高至 1.0 %, 纳米管的平均管长由 340 nm 左右缩短到 270 nm 左右。初始氧化膜的电学形成速率必须

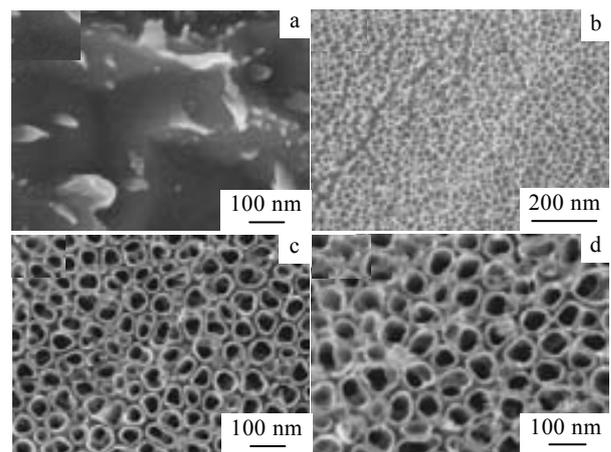


图 6 电压 0.4 V 氧化 100 s 及图 2 各点对应的阳极氧化膜的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of oxidized film taken for 100 s with (a) 0.4 V and points (b)A, (c) B, (d)C in Fig.2

大于膜的溶解速率;同时一定的溶解速率也是必要的,由于 TiO_2 常温下为绝缘体,为发生隧道效应,参与该事件的电子所在能级位置的表面位垒厚度必须小于 3×10^{-9} m,否则将阻碍阳极反应的继续进行。电解液浓度决定了对管阵列的溶解能力,当电解液浓度增大时溶解能力增强。若电解液浓度过大,即使形成初始的阻挡层,也会因腐蚀倾向增大而难以获得有序的纳米管阵列。随电解液浓度的增大,管径变化不大,而管长明显变化,说明化学溶解的作用在纵向更加明显;而在电场力的作用下, F^- 沿管径向的扩散受到阻滞。

2.3.4 电解液温度的影响

图 7c 为根据 SEM 观察获得的图 4 中不同反应温度对平衡时间对应平均纳米管长度的变化关系。D 时间点对应管长与在 40°C 电解液中阳极氧化 20 min 的

纳米管长度观察结果近似相等。不同电解液温度对应平衡点时间均形成纳米管阵列结构,形成的纳米管平均内外径分别为 70、90 nm 左右,没有显著区别。由图 7c 可知,电解液温度在一定范围内的增大,有利于在较短的时间内形成纳米管阵列结构。此外,电解液温度降低,有助于形成较长的纳米管。当电解液温度从 5 提高到 40°C ,纳米管的平均管由 400 nm 左右缩短到 300 nm 左右。温度升高,有利于降低电解液电阻。在电压及电解液浓度恒定的情况下,温度升高,界面反应速度加快,阻挡层形成速度加快,氧化膜表面氧原子挤入引起的晶格畸变加剧;与此同时,电解液对氧化膜即管口处的溶解能力增强,应力腐蚀作用下的局部击穿更易在短时间内发生。

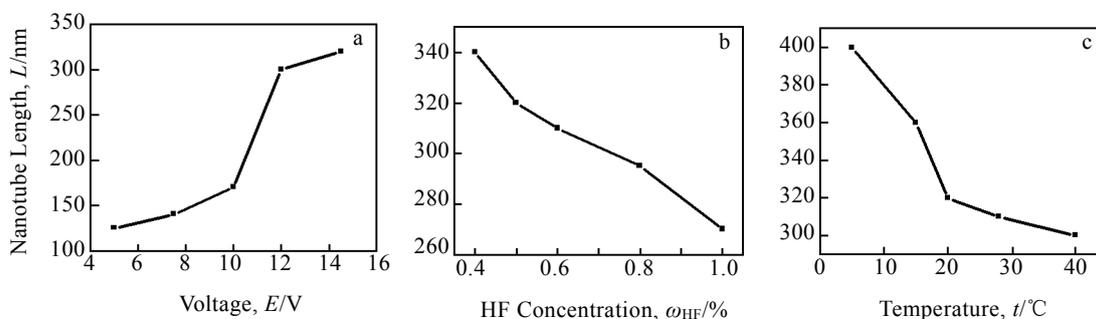


图 7 不同工艺参数对平衡时间纳米管平均长度的影响

Fig.7 Average length of nanotubes taken at equilibrium time in different reaction conditions: (a) voltages, (b) ω_{HF} , and (c) temperatures

3 结论

1) 在一定范围内降低电压、提高电解液浓度以及升高电解液温度,均有利于加快形成结构稳定的氧化膜,表现在到达氧化膜稳定生长的时间缩短。

2) 提高电压对于在平衡生长状态下获得大尺寸管径、管长的纳米管有效。

3) 降低 HF 浓度或反应温度,对管径的影响不明显,但将在平衡生长态获得明显伸长的纳米管。

参考文献 References

- [1] Varghese O K, Gong D W, Paulose M *et al.* *Sensors and Actuators B* [J], 2003, 93: 338
- [2] Sivalingam G, Nagaveni K, Hegde M S *et al.* *Applied Catalysis: Environmental*[J], 2003, 45(1): 23
- [3] Mor G K, Varghese O K, Paulose M *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells* [J], 2006, 90: 2011
- [4] Hiroaki I, Manabu M, Kazuhiko S *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2000, 10: 2005
- [5] Hoyer P. *Langmuir* [J], 1996, 12(6): 1411
- [6] Tomoko K *et al.* *Langmuir* [J], 1998, 14(12): 3160
- [7] Tao Jie(陶杰), Wang Wei(王伟), Tao Haijun(陶海军) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报) [J], 2005, 15 (4): 578
- [8] Zhang Yuanyuan (章媛媛), Tao Jie(陶杰), Pang Yingchun(庞迎春) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 459
- [9] Wang W, Tao J, Zhang W W *et al.* *Rare Metals* [J], 2007, 26(2): 136
- [10] Zhao J L, Wang X H, Chen R Z *et al.* *Solid State Communications*[J], 2005, 134: 705
- [11] Macak J M, Taveira L V, Tsuchiya H *et al.* *J Electroceram*[J], 2006, 16: 29
- [12] Mor G K, Varghese O K, Paulose M *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2005, 15: 1291

Formation Process and Microstructure of TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Anodization

Zhang Shu, Tao Jie, Wang Ling, Tao Haijun

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

Abstract: In order to control the morphologies of TiO₂ nanotube arrays, it is significant to investigate the effects of anodization parameters on the formation process and the microstructure of nanotube arrays. Titanium (99.6%) was anodized in 0.1 ~ 1.0 wt% HF solutions by using Pt as cathode in this work. Anodization process was carried out at voltage range from 0.4 V to 14.5 V and solution temperature from 5 °C to 40 °C. The linear sweep anodic polarization curve and current density-time curves were obtained by means of electrochemical workstation. The morphology of the oxide films was observed with SEM. The effects of time, anodizing voltage, solution temperature on the formation process and the microstructure of titania arrays were studied, respectively. The results show that the growth rate, the nano-pore diameter and the thickness of titania film are obviously affected by anodic oxidation condition, which increased with increasing voltage. But the higher, the voltage, the longer, the time, to achieve balanced growth. It is also found that a higher solution temperature or a higher HF concentration is beneficial to improve the growth rate, shorten the time to equilibrium and reduce the steady nanotube length at equilibrium stage.

Key words : TiO₂; growth rate; anodic oxidation; nanotube length

Biography: Zhang Shu, Candidate for Master, E-mail: shuzhang1984@yahoo.com.cn; Corresponding Author: Tao Jie, Professor, School 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