

钛箔表面二氧化钛纳米管的可控制备研究

范兴平^{1,2}, 马 兰^{1,2}, 杨 成¹, 范 维¹

(1. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:采用电化学阳极氧化法在金属钛箔表面制得了二氧化钛纳米管, 通过调整阳极氧化电压和时间, 控制纳米管的管径及管壁尺寸, 采用扫描电镜(SEM)观察了不同制备条件下得到 TiO₂ 纳米管阵列的微观形貌, 考察了氧化电压及时间对纳米管 TiO₂ 纳米管阵列形貌的影响; 利用热处理工艺调整二氧化钛纳米管的晶型, 通过 X 射线衍射仪(XRD)对样品晶型进行了表征。结果表明, 以 0.5% 氟化铵的乙二醇水溶液作为电解液, 在 40 V 电压下氧化 30 min, 得到的 TiO₂ 纳米管整齐有序; 经过 450 °C 热处理 2 h, TiO₂ 纳米管晶型由无定形态转变为锐钛矿型 TiO₂, 纳米管出现小部分坍塌。

关键词: TiO₂ 纳米管; 钛箔; 阳极氧化法; 电压; 氧化时间

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)06-0115-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Controllable preparation of titanium dioxide nanotubes on titanium foil

Fan Xingping^{1,2}, Ma Lan^{1,2}, Yang Cheng¹, Fan Wei¹

(1. Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Sichuan Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Titanium dioxide nanotubes were prepared on the surface of titanium foil by electrochemical anodization. The diameter and wall size of the nanotubes were controlled by adjusting the anodizing voltage and time. The morphology of TiO₂ nanotube arrays was observed by scanning electron microscope (SEM) under different preparation conditions. The effects of anodizing voltage and time on the morphology of TiO₂ nanotube arrays were investigated. The crystal of TiO₂ nanotubes was adjusted by heat treatment and characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that the orderly TiO₂ nanotubes were obtained at 40 V for 30 min in glycol aqueous solution containing 0.5% ammonium fluoride as electrolyte. After heat treatment at 450 °C for 2 h, the crystal of TiO₂ nanotubes has changed from amorphous into anatase, and a small part of the nanotubes collapsed.

Key words: titania nanotube, titanium foil, anodic oxidation, voltage, oxidation time

0 引言

TiO₂ 纳米管是一种具备无毒、化学性质稳定、生物相容性好、易制备、光催化性好等特点的半导体材料, 由于其优异的性质而被广泛应用于生物医

学、污水处理、太阳能电池、国防等领域^[1-4]。截止目前, 国内对二氧化钛纳米管研究较多, 主要研究领域涉及种植体表面改性^[5]、染料敏化太阳能电池^[6]、光催化制氢、贵金属催化剂载体等, 但在车用金属

收稿日期: 2021-07-21

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室项目(编号: LYJ2004); 攀枝花学院校级培育项目(编号: 2020ZD007)。

作者简介: 范兴平(1979-), 男, 四川岳池人, 博士生, 长期从事钒钛材料方面的基础研究工作, E-mail: fanxingping123@163.com。

催化剂载体方面的研究较少。林晓霞等进行了电解液温度对纳米管阵列及光电性能影响的研究^[7],主要考察了电解液温度对纳米管内径、管壁和晶型的影响与不同温度下形成的纳米管阵列的光电性能特点。肖同欣采用改进的二次阳极氧化在钛箔表面制备出结构整齐有序的二氧化钛纳米管阵列,与常规的一次阳极氧化相比,改进后制备的纳米管对甲基橙有更好的降解效率^[8]。宁成云^[9]等人研究了电解液浓度、阳极氧化电压及阳极氧化时间等因素对二氧化钛纳米管阵列尺寸及形貌的影响。研究表明,在阳极氧化电压为 20 V, HF 电解液浓度为 0.5% 条件下,能制备出整齐有序的纳米管阵列。

国外在钛片表面阳极氧化制备的二氧化钛纳米阵列,主要用于医学领域、光电制氢、染料敏化太阳能电池。Roman Ioan^[10]等以乙二醇和甘油为原料,在不同基体(钛、Ti6Al4V 和 Ti6Al7Nb 合金)上阳极氧化制备了二氧化钛纳米管,分析了外加电位和加工时间对纳米管直径和长度的影响。Mohamed Ahmed El Ruby 等^[11]人在甘油、乙二醇等不同粘性电解液中阳极氧化制备纳米二氧化钛,研究了阳极氧化电压、氧化时间、电解液的化学成分及酸碱度对阳极氧化的影响。试验表明,在甘油电解质中,5% 或更高的水含量是制备纳米管的关键;pH 值为 6 时,有利于制备高度有序、连续的纳米管阵列,其长度可达 900 nm。Xiao Peng 等^[12]人用钛箔在不同电解质中阳极氧化法制备出二氧化钛纳米管(TNT)阵列,并在不同温度下用干燥氮气煅烧,研究了煅烧前后纳米管阵列的电导率及电容。一般而言,采用阳极氧化制得的 TiO₂ 纳米管为无定型态,经过热处理可使其转变为锐钛矿或金红石。但若热处理温度过高,又将导致 TiO₂ 纳米管坍塌。然而,在众多潜在应用领域中,既需要一定管径的 TiO₂ 纳米管保持完整的形貌,又要求有特定的晶型。迄今为止,系统地针对钛箔表面 TiO₂ 纳米晶型及形貌控制的研究几乎没有。除此之外,目前众多关于 TiO₂ 纳米管研究大多停留在实验室基础研究阶段,鲜有在实际生产生活大范围的应用,主要是纳米管的牢固负载问题及后期产品成型问题仍未得到很好的解决。为此,笔者拟通过阳极氧化方法,并改变氧化电压、氧化时间及热处理工艺调整,以期在极易加工成型的钛箔表面制备形貌及晶型可控的 TiO₂ 纳米管,为其在后期的应用中提供相应参考。

1 试验材料及方法

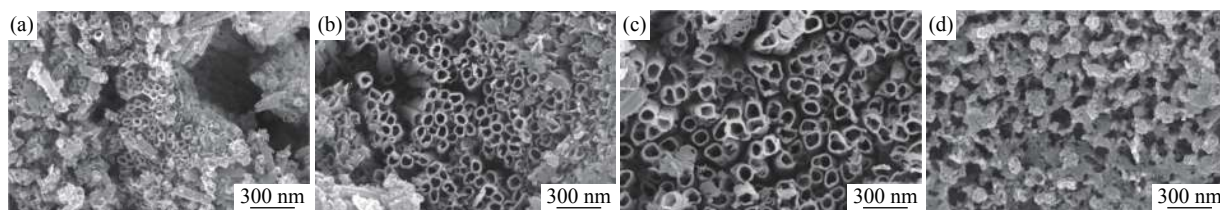
选用纯度为 99.9% 的钛箔(0.05 mm×10 mm×15 mm)依次用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗 10 min,以去除表面污渍。清洗完后将钛片晾干备用。电解时采用 WYK-6005K 型直流电源,以钛箔为阳极,石墨片为阴极,间距约为 30 mm,电解液为含 0.5% 氟化铵的乙二醇水溶液。阳极氧化电压分别为 20、30、40、50 V,氧化时间分别为 0.5、1、2、4 h。反应结束后,立即取出样品,用大量去离子水冲洗,自然风干,待用。再将阳极氧化后的样品在马弗炉中加热至 450 ℃ 保温 2 h,自然冷却至室温,取出待用。

采用 Gemini 型场发射电子扫描电镜(德国 BRUKER 公司)对样品的表面进行形貌和尺寸特征进行分析;用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(德国 BRUKER 公司)对试样物相进行表征。

2 试验结果及讨论

2.1 氧化电压对 TiO₂ 纳米管表面形貌的影响

图 1 为在含 0.5% 氟化铵的乙二醇的水溶液(体积比为 4 : 1)中,以不同氧化电压(20、30、40、50 V)阳极氧化 4 h 后制备的 TiO₂ 纳米管的微观形貌。从图 1 可以看出,在不同电压下氧化 4 h 钛箔表面均生成一层均匀较规则的纳米管,纳米管在钛基体上垂直分布。氧化电压 20 V 条件下钛基底生成的纳米管管径最小(图 1a),约 40 ~ 70 nm,表面覆盖了许多已断的纳米管,可能因为电解时间过长,对凹坑的溶解时间增加,纳米管长度不断增加,由于纳米管管壁太薄,无法支撑一定长度的纳米管而发生偏聚甚至断裂。图 1(b、c)管口有一圈圈环状物,可能是由于 F 浓度较高,在乙二醇有机电解液中扩散较慢,使纳米管微孔中出现 F 扩散不充分,溶解速度不一致,导致管口 TiO₂ 开始溶解,形成环状结构。即在该体系下氧化电压在 20、30、40 V,氧化时间 4 h 时均生成纳米管,随着电压增大,纳米管管径增大,结构排列变得整齐有序。当电压达到 50 V 时(图 1d),观察不到纳米管结构,这是因为纳米管由于电压过大而坍塌,形成海绵状多孔结构。由此说明,在 0.5% 氟化铵的乙二醇水溶液(体积比为 4 : 1)的电解液中,氧化电压的大小直接影响到 TiO₂ 纳米管结构的形成。电压过高,溶解速度加快,形成海绵状结构。



氧化电压: (a) 20 V; (b) 30 V; (c) 40 V; (d) 50 V

图1 不同电压条件下制备样品的 SEM 形貌(氧化时间 4 h)

Fig. 1 SEM of the TiO₂ nanotubes samples under different voltage conditions for 4 h

图2为不同电压(20、30、40 V)下制备的纳米管内径与管壁变化。由图2可以看出,随着电压增大,纳米管管径呈上升趋势,纳米管管壁变化不大。当阳极氧化电压较低时,电解液中的F⁻定向冲击钛表面的作用力很小,只能在钛表面新形成小凹坑,随着氧化时间增加,凹坑逐渐被腐蚀形成纳米管^[9];电压增大后,在电场力作用下,电解液中的F⁻对钛表面冲击形成的凹坑变大,随时间延长形成更大的纳米管。李荐^[13]等人在0.24%HF条件下探索出阳极氧化电压与TiO₂纳米管呈线性关系,拟合后TiO₂孔径(d)与氧化电压(U)的关系如式(1)所示:

$$d = k \times U + b \quad (1)$$

其中,截距 $b=2.2$ nm,斜率 $k=5.2$ nm/V, $0 \leq U \leq 25$ V。

总的来说,氧化电压对纳米管形貌有很大影响。在含0.5%氟化铵的乙二醇的水溶液(体积比为4:1)中,电压为20 V时,生成的纳米管管径最小;当电压为40 V时,生成的纳米管管径最大。

2.2 氧化时间对TiO₂纳米管表面形貌的影响

图3分别为不同氧化时间(0.5、1、2、4 h)在氧化电压40 V下阳极氧化后制备的TiO₂纳米管的微观形貌。由图3可知,不同氧化时间下,均能制备出排列紧凑整齐的纳米管阵列。在0.5 h(图3a)时纳米管管壁较厚,纳米管表面没有断裂的纳米管碎片,

制备出的纳米管阵列相对较好;图3b明显看到纳米管管壁变薄,由于氧化完成后没有用蒸馏水冲洗干净,或是由于时间过长导致TiO₂溶解,纳米管表面有少量片状纳米管碎片,总体而言生成的纳米管形貌较好;图3c能明显看见纳米管发生偏聚,纳米管排列稀疏,且纳米管壁很薄,管口生成环状物,大片断裂的纳米管覆盖在表面,可能因为随氧化时间增加,纳米管长度增加,随着纳米管深度腐蚀,纳米管已不能支撑而发生偏聚甚至断裂;图3d与c相比无较大区别,说明在氧化时间在2 h到4 h时氧化化层的生长速度与溶解速度基本趋于相同。

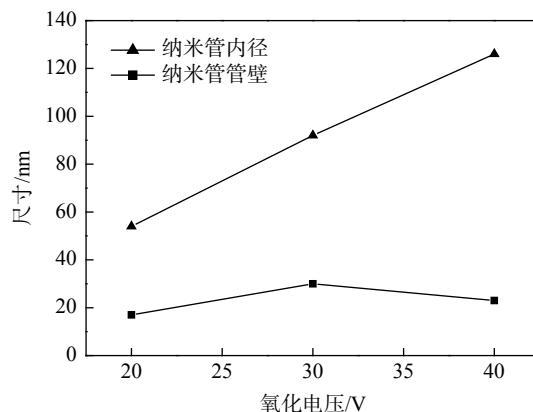
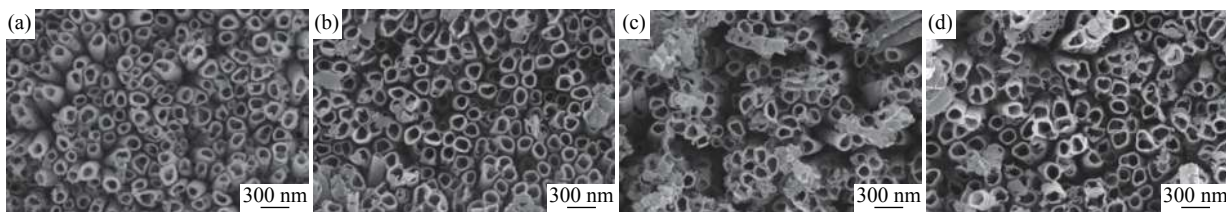


图2 电压对纳米管内径与管壁尺寸的影响

Fig. 2 Effect of voltage on inner diameter and wall size of nanotubes



氧化时间: (a) 0.5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h

图3 不同氧化时间条件下制备样品的 SEM 形貌(氧化电压 40 V)

Fig. 3 SEM of the samples under different oxidation time

图4为40 V条件下氧化不同时间,纳米管内径与纳米管管壁变化。可以看出,随时间的延长,纳米管内径变大,纳米管管壁变薄,但是变化范围不大。

电压对纳米管管径影响较大,时间对纳米管内径的影响较小,主要体现在对纳米管长度及纳米管管壁的影响,与商世广^[14]等得出的规律相同。纳米管初

步形成后,随着时间的延长,纳米管内由于电解液中 F^- 对内管壁的溶解作用,使纳米管内径略微增大,纳米管管壁变薄。图4中,当时间在4 h时,管壁略微增加,可能因为长时间氧化后,纳米管腐蚀残留的 TiO_2 残片或颗粒粘结在管口所致。

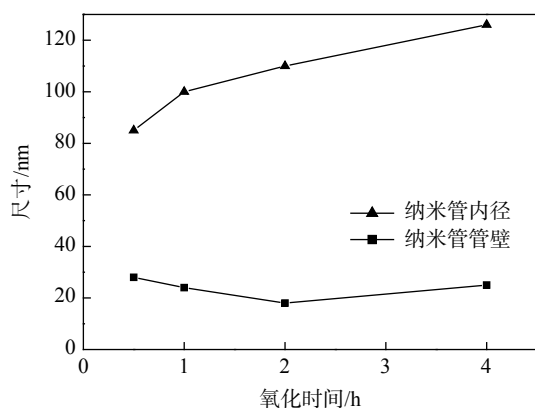
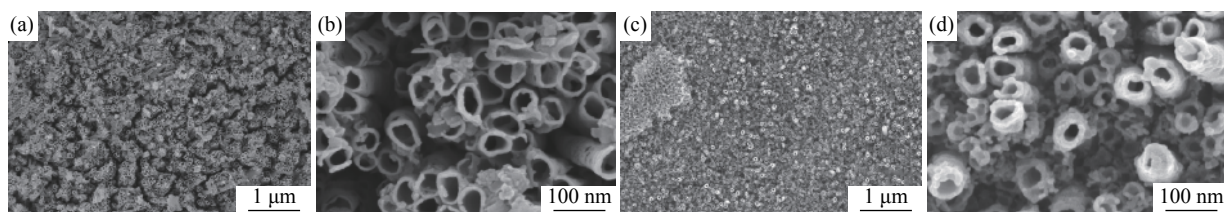


图4 氧化时间对纳米管内径与管壁尺寸的影响

Fig. 4 Effect of oxidation time on inner diameter and wall size of nanotubes



(a)、(b) 未热处理样; (c)、(d) 热处理样

图5 热处理前后纳米管形貌

Fig. 5 Morphology of nanotubes before (a,b) and after (c,d) heat treatment

2.4 热处理对 TiO_2 纳米管物相的影响

图6为二氧化钛纳米管在未热处理与 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结下的XRD谱。可以明显看出,未热处理样品没有锐钛矿与金红石晶型二氧化钛生成,只有纳米管Ti基底的几条峰,因为在常温下阳极氧化后纳米管呈非晶态,所以没有检测出属于二氧化钛的峰。当以 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度在马弗炉中热处理后,与PDF卡片对比可知,出现了锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰(101晶面, $2\theta=25.16^{\circ}$, 200晶面, $2\theta=48.05^{\circ}$, 211晶面, $2\theta=55.06^{\circ}$),除此之外,还出现了很多较强的衍射峰(002晶面, $2\theta=38.46^{\circ}$, 101晶面, $2\theta=40.25^{\circ}$, 102晶面, $2\theta=53.09^{\circ}$)都属于Ti基底,这是由于有些地方氧化膜层较薄,XRD检测深度范围在 $7\sim 35\text{ }\mu\text{m}$,所以钛基底发生了衍射。表明当热处理温度达到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_2 由无定型态部分转变为锐钛矿相。而有研究发现,在相同的热处理参数下,随着氧化电

总的来说,氧化时间对二氧化钛纳米管形貌有一定的影响,但影响不大。不过时间越长,二氧化钛纳米管越易断裂。当氧化时间在30 min时,获得的二氧化钛纳米管排列结构最整齐,基本无纳米管碎裂现象。

2.3 热处理对 TiO_2 纳米管表面形貌的影响

图5为氧化电压40 V、氧化时间0.5 h条件下制备的纳米管热处理($450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温2 h)前后形貌对比。由图5可知,热处理样品管壁平整,未出现大面积坍塌; $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结后的纳米管管壁厚度增加,纳米管壁凹凸不平,形成颗粒状,且有一部分纳米管坍塌,可能是因为氧化时间过长,纳米管长度变长并且管壁变薄,在焙烧时经不住 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度而发生断裂,所以在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结前后,纳米管形貌变化较小。吕武龙^[15]等探讨了热处理对阳极氧化制备的纳米管的影响。研究发现,在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理的纳米管保持结构完整, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理纳米管出现部分坍塌, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理下的纳米管完全坍塌。

压增加,会促使金红石型向锐钛矿型转变^[4]。

总的来说,热处理温度基本不改变纳米管的表面形貌,通过热处理只能改变纳米管晶型, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理能得到锐钛矿型二氧化钛。

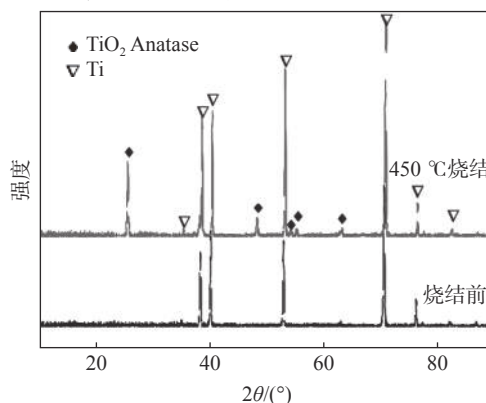


图6 二氧化钛纳米管 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理前后XRD谱

Fig. 6 XRD of titanium dioxide nanotubes before and after heat treatment at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 结论

采用阳极氧化法、结合热处理工艺,可以实现对TiO₂纳米管形貌及晶型的可控制备。阳极氧化电压、氧化时间及热处理工艺对TiO₂纳米管形貌及晶型有重要影响,在相同氧化时间下,纳米管管径随电压增加而增大,纳米管管壁随电压增大而减小;

在相同氧化电压下,纳米管管壁随氧化时间增加而减小,纳米管管径基本不变。当氧化电压20 V氧化时间0.5 h时,纳米管管径最小;当氧化电压40 V氧化时间0.5 h时,纳米管管径最大。热处理后的纳米管产生了一部分坍塌,热处理主要影响纳米管晶体结构,在450 ℃下获得锐钛矿型二氧化钛。

参考文献

- [1] Li Zhi, Ge Shaohua. Research progress on the application of nano-sized dioxide titanium in biomedicine field[J]. Stomatology, 2017, 37(1): 85–88.
(李智, 葛少华. 纳米二氧化钛在生物医学中的应用进展[J]. 口腔医学, 2017, 37(1): 85–88.)
- [2] Tao Ran, Yao Ping. Study on photocatalytic degradation performance of dyeing wastewater by supported titanium dioxide photocatalyst[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2018, 59(6): 7–10.
- [3] Zhang Ping. Preparation and photocatalytic performance of titania nanotubes loaded with Ag nanoparticles[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
(张萍. 负载银二氧化钛纳米管的制备及其催化氧化性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.)
- [4] Shi Mingji, Liu Bin, Wang Jian, *et al.* The preparation of titanium dioxide nanotubes and its application in dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Nanyang Institute of Technology, 2016, 8(6): 72–75.
(石明吉, 刘斌, 王建, 等. TiO₂纳米管的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用[J]. 南阳理工学院学报, 2016, 8(6): 72–75.)
- [5] Fang Siyi. Preparation and biological function of titanium dioxide-nano-Ag composite coating for orthopedic implan[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
(方思懿. 用于骨科植入体的二氧化钛—纳米银复合涂层制备及其生物功能性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.)
- [6] Chai Zhisheng. TiO₂ nanoarrays and their applications in flexible dye sensitized solar cells[D]. Guangzhou: Jinan University, 2016.
(柴志生. 二氧化钛纳米阵列及其在柔性染料敏化太阳能电池中的应用研究[D]. 广州: 暨南大学, 2016.)
- [7] Lin Xiaoxia, Liu Jia, Fu Degang. Effect of electrolyte temperature on the structure and photoelectric performance of TiO₂ nanotube arrays[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(6): 1544–1548.
(林晓霞, 刘佳, 付德刚. 电解液温度对二氧化钛纳米管阵列结构及光电性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(6): 1544–1548.)
- [8] Xiao Tongxin. TiO₂ nanotube arrays with regular structure prepared by improved two-step anodic oxidation[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(12): 93–99.
(肖同欣. 改进的二次阳极氧化法制备表面平整的TiO₂纳米管阵列[J]. 化工新型材料, 2017, 45(12): 93–99.)
- [9] Ning Chengyun, Wang Yuqiang, Zheng Huade, *et al.* Study on preparation of TiO₂ nanutube arrays by anodizing processes[J]. Chemical Research and Application, 2010, 22(1): 14–17.
(宁成云, 王玉强, 郑华德, 等. 阳极氧化法制备二氧化钛纳米管阵列的研究[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(1): 14–17.)
- [10] Roman I, Trusca R D, Soare M, *et al.* Titanium dioxide nanotube films: Preparation, characterization and electrochemical biosensitivity towards alkaline phosphatase[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2014, 37: 374–382.
- [11] Mohamed A, Kasemphaibulsuk N, Rohani S, *et al.* Fabrication of titania nanotube arrays in viscous electrolytes[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(3): 22–28.
- [12] Xiao P, Zhang Y, Garcia B B, *et al.* Nanostructured electrode with titania nanotube arrays: fabrication, electrochemical properties, and applications for biosensing[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009, 9(4): 1–11.
- [13] Li Jian, Luo Jia, Peng Zhenwen, *et al.* Preparation and characterization of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(5): 490–491.
(李荐, 罗佳, 彭振文, 等. 不同阳极氧化条件下TiO₂纳米管阵列的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2010, 25(5): 490–491.)
- [14] Shang Shiguang, Du Dan, Zhao Ping, *et al.* Controllable growth and characterization of titanium dioxide nanotubes[J]. Journal of Xi'an University of Posts and Telecommunications, 2017, 22(1): 83–87.
(商世广, 杜丹, 赵萍, 等. 二氧化钛纳米管的可控生长及表征分析[J]. 西安邮电大学学报, 2017, 22(1): 83–87.)
- [15] Lv Wulong, Liu Hong, Du Guojun, *et al.* Fabrication of TiO₂ nanotubes by anodization and thermal stability of nanotubes[J]. Chinese Journal of Prosthodontics, 2011, 12(2): 111–114.
(吕武龙, 刘宏, 堵国君, 等. 阳极氧化TiO₂纳米管的制备及其热稳定性的研究[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2011, 12(2): 111–114.)