

有序 TiO₂ 纳米管阵列结构的可控生长 及其物相研究*

王成伟^{1)†} 马保宏¹⁾ 李 燕¹⁾ 陈建彪¹⁾ 王 建¹⁾ 刘维民²⁾

1) 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2) 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

(2008 年 1 月 15 日收到, 2008 年 2 月 17 日收到修改稿)

分别在 HF 水溶液、含 NH₄F 和 H₂O 的乙二醇有机溶液中对 Ti 箔进行阳极氧化, 得到 TiO₂ 纳米管阵列结构. 该结构高度有序、分布均匀、垂直取向, 且通过阳极氧化工艺条件(如阳极氧化电压、电解液的选择与配比以及氧化时间等)可实现对其结构参数(如管径、管壁厚度、管密度、管长等)的有效控制. 利用 XRD 研究了 TiO₂ 纳米管阵列的物相结构. 结果表明, 退火前的 TiO₂ 纳米管阵列为无定形结构; 分别在真空和氧气气氛中 500℃ 退火后, HF 水溶液中制备的样品出现单一锐钛矿相, 而在含 NH₄F 和 H₂O 的乙二醇有机溶液中氧化得到的样品则出现锐钛矿和金红石的混合相. 前者在氧气气氛中退火后锐钛矿晶化程度较高, 后者在真空中退火后混合相的晶化程度也较高. 初步分析了 TiO₂ 纳米管阵列的形成机理. 这些结果对基于 TiO₂ 纳米管阵列的传感器及有机-无机异质结太阳能电池的应用研究是非常有益的.

关键词: TiO₂ 纳米管阵列, 阳极氧化, 可控生长

PACC: 6146, 8280F, 8140G

1. 引 言

众所周知, TiO₂ 不仅具有优异的气敏、湿敏、光催化、光电转化及强紫外吸收特性^[1,2], 而且具有成本低、化学惰性以及光稳定性等优点, 在有机-无机异质结太阳能电池^[3-9]、光催化^[10]以及敏感器件^[11,12]等方面显示出诱人的应用前景.

TiO₂ 纳米管阵列的特殊结构使其具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 进而表现出优越的光催化性能和较高的光电转换效率. 目前, TiO₂ 纳米管阵列的制备方法主要包括利用 TiO₂ 粉末在一定浓度的碱性条件下反应的水热合成法^[13]和利用多孔氧化铝(AAO)作为模板的模板合成法^[14]. 水热法制备的纳米管为排列杂乱无序的粉末, 须经后续制膜工序才能作为光电转换器件的光阳极. 模板合成法的优点是通过选用不同结构参数的 AAO 模板, 便可制备出不同管径的 TiO₂ 纳米管, 但 AAO 模板本

身并不是很好的电子传输材料, 且在结构中占据了很大的有效空间. 采用阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列结构能使纳米管高度有序、垂直取向, 且与金属 Ti 基形成良好的欧姆接触, 可直接用于光电转换器件的光阳极, 其优点不言而喻. 自 Grimes 等人^[15]报道了采用阳极氧化工艺在钛箔表面制备 TiO₂ 纳米管阵列结构以来, 许多研究小组相继开展了这一课题的研究, 做了不少有益的工作^[16-18]. 然而, 对 Ti 的阳极氧化毕竟不同于对 Al 的阳极氧化, 其工艺条件对 TiO₂ 纳米管阵列膜的形成及其物相的影响似更复杂些, 尚待做进一步深入细致地研究.

本小组采用激光脉冲沉积(PLD)技术在透明基底上沉积 Ti 膜, 尔后进行阳极氧化, 制备了高度有序、分布均匀的多孔 TiO₂ 薄膜^[19]. 本文在此基础上, 主要研究了 Ti 箔上阳极氧化 TiO₂ 纳米管的形成和可控生长工艺. 分别在 HF 水溶液、含 NH₄F 和 H₂O 的乙二醇有机溶液中对 Ti 箔进行阳极氧化, 考察了两类不同电解液中 TiO₂ 纳米管阵列结构的形成过

* 国家自然科学基金(批准号:10774121)和西北师范大学三期科技创新工程项目(批准号: NWNNU-KJXGCG-03-22)资助的课题.

† E-mail: cwwang@nwnu.edu.cn

程. 研究结果表明:通过调整阳极氧化工艺条件(电解液的选择和配比,氧化电压和氧化时间)可实现对其结构参数(管径、管壁厚度及管长度等)的有效控制. 通过电解液的选择及退火条件可实现对其物相组成及晶化程度的有效控制. 这些结果对基于 TiO₂ 纳米管阵列的传感器及有机-无机异质结太阳能电池的应用研究是非常有益的.

2. 样品的制备及表征

首先,对 Ti 箔进行预处理. 将高纯钛箔(99.99%, 25 mm × 10 mm × 0.3 mm)置入丙酮溶液中进行超声脱脂处理后,放入 V(HF): V(HCl) = 1:8 的混合溶液中化学抛光(1 min),去离子水淋洗, N₂ 气吹干. 然后,对 Ti 箔进行阳极氧化. 选用石墨片作对阴极,阳极电压为 10—70 V,氧化时间为 1—14 h,氧化温度为 0℃. 电解液分别选用 0.25wt% 的 HF 水

溶液和含 0.25wt% NH₄F 及 0.5wt% H₂O 的乙二醇有机溶液.

将上述两种电解液中得到的样品分别置于真空(真空度为 3.0×10^{-4} Pa)和氧气氛(高纯氧, 1.0×10^3 Pa)中进行退火处理,退火温度为 500℃,退火时间为 4 h.

用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6701F)表征薄膜的形貌结构. 用 Philips X'Pert 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_{α1} 辐射 X 射线波长为 0.154056 nm,管电压为 45 kV,管电流为 45 mA)表征薄膜的晶相结构.

3. 结果与讨论

3.1. 形貌结构表征

图 1 和图 2 分别给出了我们按上述工艺在 HF

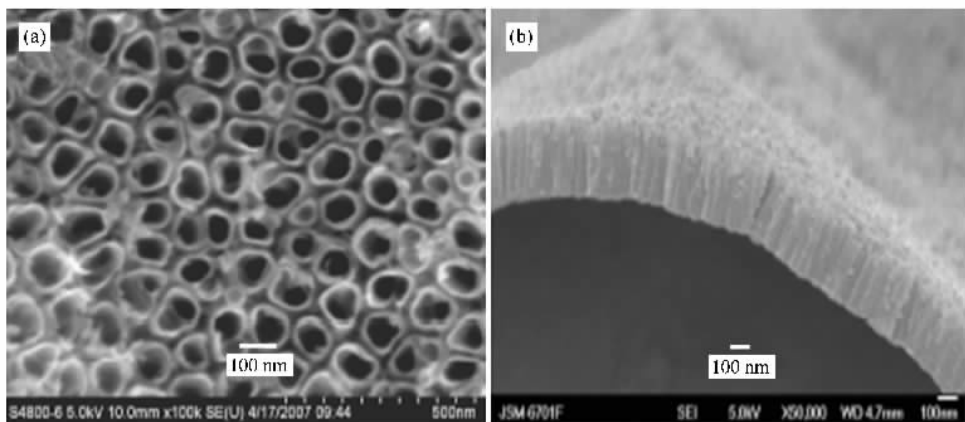


图 1 HF 水溶液中阳极氧化得到的 TiO₂ 纳米管阵列(工艺条件为 0.5wt%, 0℃, 13 V, 2 h)的 FESEM 形貌照片 (a) 表面形貌结构图 (b) 断面形貌结构图

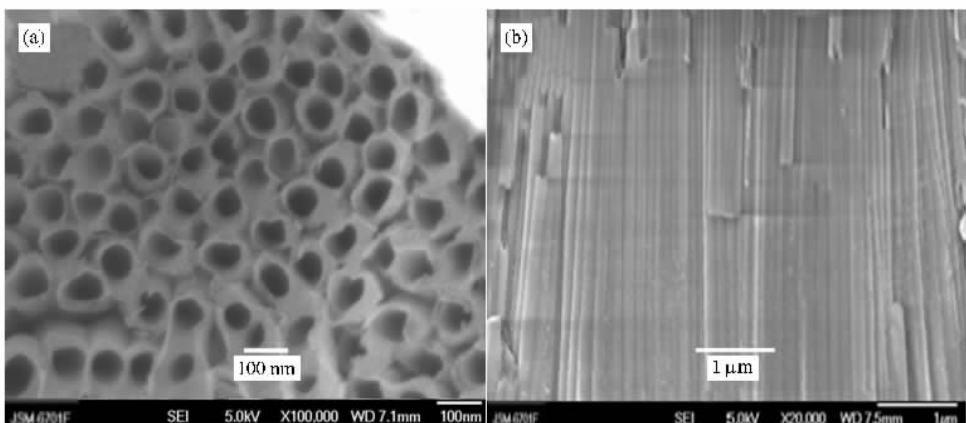


图 2 含 NH₄F 的乙二醇有机溶液中阳极氧化得到的 TiO₂ 纳米管阵列(工艺条件为 0.25wt% NH₄F, 0.5wt% H₂O, 0℃, 45 V, 14 h)的 FESEM 形貌照片 (a) 表面形貌结构 (b) 断面形貌结构图

水溶液(0.5wt% HF)及含有 NH_4F 和 H_2O 的乙二醇有机溶液(0.25wt% NH_4F 0.5wt% H_2O)中制备的样品表面和断面的 FESEM 形貌照片.由图可知,采用

阳极氧化工艺制备的 TiO_2 薄膜呈纳米管阵列结构且高度有序、分布均匀、垂直取向.其结构参数如管径(26—85 nm)、管壁厚度(7—21 nm)、管长

表 1 不同阳极氧化工艺条件下纳米管阵列的结构参数

阳极氧化工艺条件			纳米管阵列的结构参数			
电解液	氧化电压/V	氧化时间/h	内径/nm	管壁厚度/nm	管长/nm	管密度/ cm^{-2}
HF 水溶液	10	1	26.7 ± 3.2	6.9 ± 1.6	205	3.2×10^{10}
	13	2	39.8 ± 5.8	8.2 ± 1.8	353	2.4×10^{10}
	16	6	49.6 ± 6.6	14.6 ± 2.3	476	1.2×10^{10}
	19	8	62.0 ± 7.4	11.4 ± 2.0	510	1.0×10^{10}
$\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	45	14	60.3 ± 6.8	12.0 ± 2.1	6.3×10^3	1.1×10^{10}
	60	6	84.2 ± 8.2	21.0 ± 3.5	4.0×10^3	8.3×10^9

(200 nm—6.3 μm)、管密度(10^9 — 10^{10} cm^{-2})可通过改变阳极氧化工艺条件(如电解液的选择和配比、阳极电压、氧化时间等)进行有效地控制(见表 1).

3.2. 物相表征

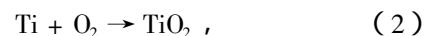
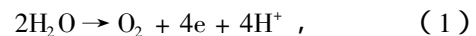
图 3 是 TiO_2 纳米管阵列退火前的 XRD 图谱.图中的两条谱线对应样品的氧化电压分别为 15 V (0.5wt% HF 水溶液)和 45 V (含 0.25wt% NH_4F 和 0.5wt% H_2O 的乙二醇有机溶液).由图可知,两条谱线都只出现了金属 Ti 的衍射峰,说明退火前的 TiO_2 纳米管阵列为无定形结构.

锐钛矿的衍射峰且在氧气氛中退火后其相对峰强较大,即经退火处理后 TiO_2 纳米管阵列为单一锐钛矿相,且在氧气氛中退火的样品晶化程度较高.(b)对应含 0.25wt% NH_4F 和 0.5wt% H_2O 的乙二醇有机溶液中阳极氧化(氧化电压为 45 V)得到的样品.图中的两条谱线均同时出现了锐钛矿和金红石的衍射峰,在真空中退火的样品二者衍射峰的相对峰强较大.这表明在有机溶液中制备的 TiO_2 纳米管阵列经退火处理后为锐钛矿和金红石的混合相,且真空退火后锐钛矿和金红石的晶化程度均较高.

比较图 4(a)和(b)可以发现,不仅可以通过电解液的选择控制 TiO_2 纳米管的物相组成,还可以通过电解液的选择和退火条件控制其晶化程度.

3.3. TiO_2 纳米管阵列的生长机理

TiO_2 纳米管阵列的形成是一个涉及物理、化学和电化学等诸多因素影响的复杂过程.目前一般认为 TiO_2 纳米管阵列的形成过程主要受三个化学反应制约^[20-21].其一是场致氧化(field assisted oxidation),即在电场作用下发生反应



在金属表面形成一层初始氧化层.此后, O^{2-} 向金属/氧化物界面迁移,继续与金属反应生成 TiO_2 , Ti^{4+} 向氧化物/电解液界面迁移.其二是场致溶解(field assisted dissolution),氧化物/电解液界面处的 Ti-O 极化变弱, Ti^{4+} 溶解于电解液中,而 O^{2-} 则向氧化物/金属界面迁移,发生场致氧化反应.其三是氧化物的化学溶解(chemical dissolution),化学反应方程式为

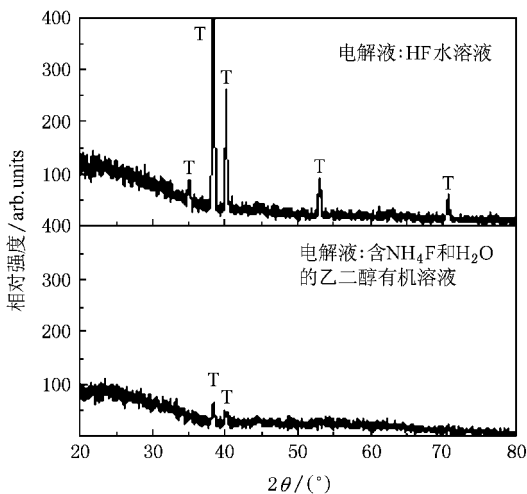


图 3 TiO_2 纳米管阵列退火前的 XRD 谱(T 标示金属 Ti 的衍射峰)

图 4 是 TiO_2 纳米管阵列退火后的 XRD 图谱.其中(a)对应 0.5wt% HF 水溶液中阳极氧化(氧化电压为 15 V)得到的样品.图中的两条谱线均出现了

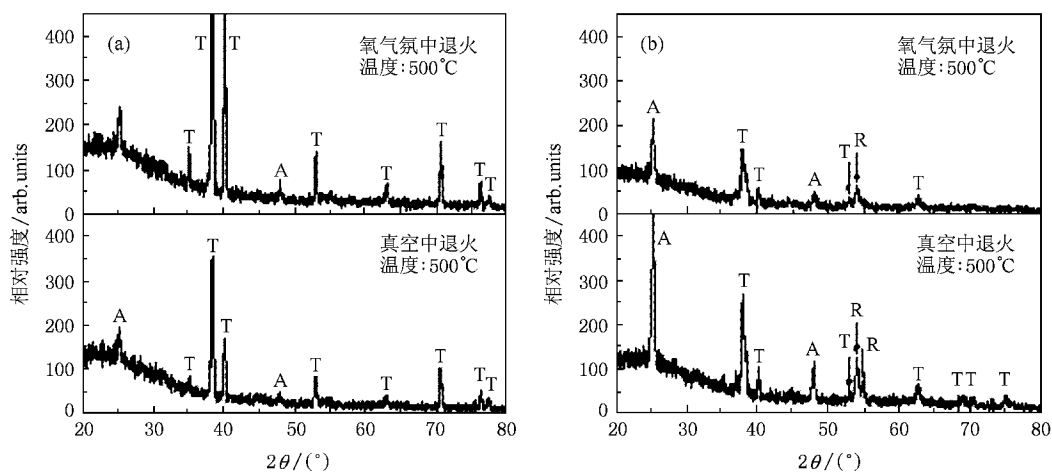


图4 TiO₂ 纳米管阵列退火后的 XRD 图谱(T,A 和 R 分别标示金属 Ti、锐钛矿 TiO₂ 和金红石 TiO₂ 的衍射峰) (a)HF 水溶液中阳极氧化得到的样品(工艺条件为 0.5wt% HF, 0°C, 15 V, 6.5 h) (b)含 NH₄F 和 H₂O 的乙二醇有机溶液中氧化得到的样品(工艺条件为 0.25wt% NH₄F, 0.5wt% H₂O, 0°C, 45 V, 6.5 h)



其中,场致氧化和场致溶解(电化学刻蚀)的速率依赖于氧化电压、阻挡层厚度和电解液的组成,化学溶解的速率由 F⁻ 浓度和溶液 pH 值决定(见(3)式)。场致氧化使氧化层的厚度增加,进而使氧化电流减小;场致溶解和化学溶解使氧化层部分发生溶解,氧化电流增大。

我们分别测试了两种电解液中 Ti 箔阳极氧化过程中的电流-时间(*I-t*)曲线,通过 *I-t* 曲线的分析,探讨了纳米管阵列的生长机理。

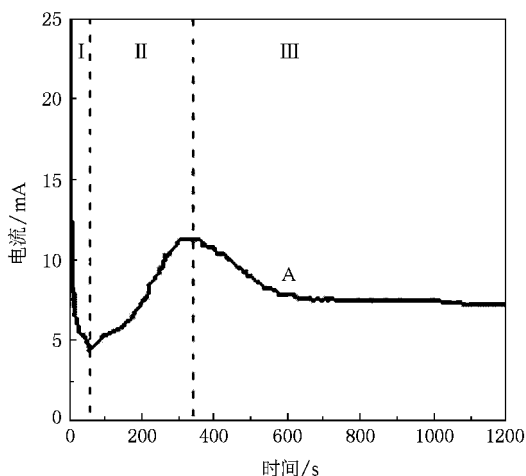


图5 HF 水溶液中钛箔阳极氧化过程中的电流-时间曲线

图5给出了 HF 水溶液中钛箔阳极氧化(氧化电压为 13 V)过程中的 *I-t* 曲线。图中的三个区域分别对应于纳米管阵列形成的三个阶段。第一阶段,即

氧化层的形成阶段。当电压加到电极两端时,电路中电阻很小,电流很大,电化学刻蚀反应为主要反应,此时在阳极钛箔表面生成致密 TiO₂ 薄膜,即阻挡层。随着反应进行,阻挡层厚度增加,致使电流急剧降低,电化学刻蚀速率迅速减小。第二阶段,当阻挡层的厚度达到一临界值后,化学溶解和场致溶解成为主要反应,阻挡层局部被刻蚀出许多微孔,微孔处氧化层厚度的减小以及微孔密度的增加使氧化电流上升,当微孔密度达到饱和时电流达到极大值。第三阶段,即纳米管的形成及稳定生长阶段。微孔的形成将使原来均匀分布的电场集中在孔底部区域,从而使孔底部阻挡层的电化学刻蚀速率大大增加,阻挡层厚度增加,进而使电流减小,电化学刻蚀的速率减小直至与化学溶解达到动态平衡。此时,阻挡层厚度不变,微孔向钛基底进一步生长;随着微孔的加深,孔与孔之间的区域电荷密度增加,该区域电化学刻蚀速率也在增加并与化学溶解相互竞争直至达到动态平衡(对应图中 A 点)。这个过程促进了该区域氧化物的生长与溶解,于是在孔与孔之间形成了小空腔,微孔与空腔的协调生长便形成了纳米管阵列。随着时间的延长,纳米管的管长增加;当管顶部 TiO₂ 溶解的速率和纳米管生成的速率相等时,纳米管的管长将保持不变。

图6是在含 0.25wt% NH₄F 和 0.5wt% H₂O 的乙二醇溶液中钛箔阳极氧化(氧化电压为 45 V)过程中的 *I-t* 曲线。图中的三个区域依次对应于纳米管阵列形成的三个阶段。第一阶段为氧化层的形成阶

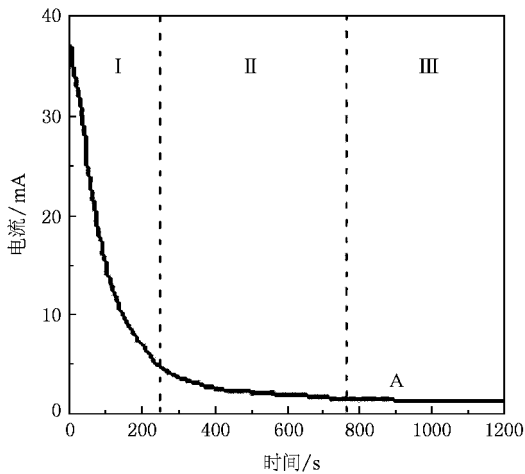


图6 含 NH_4F 和 H_2O 的乙二醇有机溶剂中钛箔阳极氧化过程中的电流-时间曲线

段,主要反应为电化学刻蚀反应.相对于 HF 水溶液,有机电解液中 H_2O 的含量很少,电化学刻蚀反应速率较小(见(1)式和(2)式),因此阻挡层的形成速率比较缓慢,氧化电流较为缓慢地减小.第二阶段为多孔形成的阶段,当阻挡层厚度达到一临界值后,在化学溶解和场致溶解作用下,其局部被刻蚀出许多微孔.由于有机电解液中低的水含量减小了化学溶解的速率(见(1)式和(3)式),因此微孔形成的速率比较缓慢,微孔的形成引起氧化电流微弱地上升.与此同时,在场致氧化作用下阻挡层的厚度在增加,这会导致氧化电流下降.二者的综合效果使氧化电流依然缓慢地减小.第三阶段是纳米管的形成及稳定生长阶段.这一阶段的反应过程与 HF 水溶液中的基本相同.不同的是有机电解液中水含量很小,当

均匀分布的电场集中在孔底部区域以及孔与孔之间区域电荷密度增加时电化学刻蚀速率略有增加,因此阻挡层厚度略有增加,氧化电流略有减小,至 A 点时,整个过程达到平衡,纳米管长度开始增加.相对于 HF 水溶液,该电解液中 H^+ 浓度较低,化学溶解的速率较慢,形成的纳米管较长.

总之, TiO_2 纳米管阵列结构的形成须经历致密氧化层的形成、多孔层的形成和纳米管的形成及稳定生长三个阶段的演化过程,是场致氧化、场致溶解和化学溶解三个反应共同作用并逐步达到动态平衡的结果.达到动态平衡的时间因电解液不同而异.由此,通过氧化时间和电解液的选择可以有效控制纳米管的长度.

4. 结 论

采用阳极氧化方法,通过改变其工艺参数(如阳极电压、电解液种类与配比以及氧化时间等)可制备高度有序、分布均匀、垂直取向的 TiO_2 纳米管阵列结构,其结构参数(如管径、管壁厚度、管密度、管长等)亦能有效控制,通过电解液的选配和退火条件的优化可控制 TiO_2 纳米管的物相组成及其晶化程度.初步研究表明, TiO_2 纳米管阵列的形成须经历致密氧化层的形成、多孔层的形成以及纳米管的形成与稳定生长三个阶段的演化,是场致氧化、场致溶解和化学溶解三个反应共同作用并逐步达到动态平衡的结果.上述研究工作对基于 TiO_2 纳米管阵列的传感器及有机-无机异质结太阳能电池的应用研究是非常有益的.

- [1] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张勇、唐超群、戴君 2005 物理学报 **54** 323]
- [2] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄晖、罗宏杰、姚熹 2002 物理学报 **51** 1881]
- [3] Lancelle-Beltran E, Prené P, Boscher C, Belleville P, Buvat P, Lambert S, Guillet F, Boissière C, Grosso D, Sanchez C 2006 *Chem. Mater.* **18** 6152
- [4] Yang H, Yu C Z, Song Q L, Xia Y Y, Li F Y, Chen Z G, Li X H, Yi T, Huang C H 2006 *Chem. Mater.* **18** 5173
- [5] Waldauf C, Morana M, Denk P, Schilinsky P, Coakley K, Choulis S A, Brabec C J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 233517

- [6] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [7] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang Q X, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元、孔凡太、胡林华、史成武、方琴霞、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [8] Xu W W, Dai S Y, Fang Q X, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方琴霞、胡林华、孔凡太、潘旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [9] Guo L, Liang L Y, Chen C, Wang M T, Kong M G, Wang K J 2007

- Acta Phys. Sin.* **56** 4270 (in Chinese) [郭 力、梁林云、陈冲、王命泰、孔光明、王孔嘉 2007 物理学报 **56** 4270]
- [10] Zhou F ,Liang K M ,Wang G L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2863 (in Chinese) [周 锋、梁开明、王国梁 2005 物理学报 **54** 2863]
- [11] Francioso L ,Presicce D S ,Siciliano P ,Ficarella A 2007 *Sensors and Actuators B* **123** 516
- [12] Su P G ,Huang L N 2007 *Sensors and Actuators B* **123** 501
- [13] Hsin H O ,Shang L L 2007 *Separation and Purification Technology* **58** 179
- [14] Shinsuke Y ,Tsuyoshi H ,Hiroaki M ,Ken K ,Masayoshi U 2004 *Journal of Alloys and Compounds* **373** 312
- [15] Gong D ,Grimes C A ,Varghese O K ,Hu W C ,Singh R S ,Chen Z , Dickey E C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331
- [16] Zhu K ,Neale N R ,Miedaner A ,Frank A J 2007 *NanoLetters* **7** 69
- [17] Quan X ,Yang S G ,Ruan X L ,Zhao H M 2005 *Environ. Sci. Technol.* **39** 3770
- [18] Hiroaki T ,Jan M M ,Andrei G ,Arlindo S R ,Luciano T ,Patrik S 2007 *Corrosion Science* **49** 203
- [19] Ma B H ,Li Y ,Wang C W ,Wang J ,Chen J B ,Liu W M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 586 (in Chinese) [马保宏、李 燕、王成伟、王 建、陈建彪、刘维民 2008 物理学报 **57** 586]
- [20] Mor G K ,Varghese O K ,Paulose M ,Shankar K ,Grimes C A 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. cells* **90** 2011
- [21] Cai Q Y ,Varghese O K ,Grimes C A 2005 *J. Mater. Res.* **20** 230

Investigation of the controllable growth of the TiO₂ nanotube arrays fabricated by anodic oxidation method^{*}

Wang Cheng-Wei^{1,2)†} Ma Bao-Hong¹⁾ Li Yan¹⁾ Chen Jian-Biao¹⁾ Wang Jian¹⁾ Liu Wei-Min²⁾

¹ College of Physics and Electronic Engineering ,Northwest Normal University ,Lanzhou 730070 ,China)

² State Key Laboratory of Solid Lubrication ,Lanzhou Institute of Chemical Physics ,Chinese Academy of Sciences ,Lanzhou 730000 ,China)

(Received 15 January 2008 ; revised manuscript received 17 February 2008)

Abstract

The highly ordered and uniform TiO₂ nanotube arrays were fabricated by anodic oxidation of titanium foil in HF aqueous solution or ethylene glycol containing NH₄F and deionized water. The diameter ,density ,length and wall thickness of nanotube arrays can be controlled effectively by varying the anodization parameters including electrolyte composition ,voltage ,and time. The microstructures of the titania nanotube arrays were characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that the as-anodized titania nanotubes were amorphous. And when annealed in vacuum or in oxygen ambient at 500°C ,the samples prepared in HF aqueous solution showed only anatase phase ,and the samples prepared in ethylene glycol containing NH₄F and deionized water showed both anatase and rutile phases. And the former and the latter batch of samples became better crystallized when annealed in oxygen and in vacuum ,respectively. Furthermore ,the controllable growth mechanism of nanotube arrays is discussed.

Keywords : TiO₂ nanotube arrays , anodic oxidation , controllable growth

PACC : 6146 , 8280F , 8140G

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774121) and the Foundation of Northwest Normal University (Grant No. NWNNU-KJCXGC-03-22).

[†] E-mail : cwwang@nwnu.edu.cn