

Fabrication of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays in Ethylene Glycol-Based Electrolyte

Hong Xu, Xiaoming Liao*, Guangfu Yin, Xumeng Ye, Yiqiao Liu

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu
Email: *sherman_xm@163.com

Received: Jan. 20th, 2014; revised: Feb. 16th, 2014; accepted: Feb. 23rd, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Single-layer and two-layer TiO₂ nanotube arrays were fabricated by anodization of pure Ti in ethylene glycol-based electrolyte containing 0.3 wt.% NH₄F and 6 vol.% distilled water in potentiostatic and in-situ voltage up mode respectively. The top-view or cross-sectional morphologies were observed by scanning electron microscope. The effects of applied voltage and anodization time on tube diameter and tube length were studied, and their quantitative relationships were preliminarily summarized. The results show that the tube diameter and the length of TiO₂ nanotube arrays increase with the applied voltage, and there is a linear dependence between tube diameter and potential in a certain range. The growth rates of the tube length are different at different voltage. The tube length linearly increases with the anodization time, while the tube diameter is little affected by the anodization time.

Keywords

TiO₂ Nanotube; Anodization; Ethylene Glycol; Quantitative Relationship

乙二醇体系中阳极氧化TiO₂纳米管制备的研究

徐 鸿, 廖晓明*, 尹光福, 叶许梦, 刘一樵

四川大学材料科学与工程学院, 成都
Email: *sherman_xm@163.com

收稿日期: 2014年1月20日; 修回日期: 2014年2月16日; 录用日期: 2014年2月23日

*通讯作者。

摘要

采用恒压和原位升压阳极氧化法在含 0.3 wt.% NH₄F、6 vol.% H₂O 的乙二醇电解液中，在钛表面分别制备出单层和双层的 TiO₂ 纳米管，并通过扫描电子显微镜观察了表面和断面形貌。研究了阳极氧化电压、时间对纳米管管径、管长的影响，初步获得了其相互间的定量关系。结果表明，在实验条件下，纳米管管径和管长随电压增加而增加，在一定电压范围内管径随电压呈线性增长关系，管长在不同电压下表现出不同的增长率；纳米管管长随氧化时间的增加而线性增加，管径则无明显变化。

关键词

TiO₂ 纳米管；阳极氧化；乙二醇；定量关系

1. 引言

TiO₂ 因其在光催化、染料敏化太阳能电池、生物医学等应用领域表现出的优异性能而成为材料科学领域重点研究的化合物之一。与其他纳米结构相比，一维二氧化钛纳米管具有更大的比表面积、表面能和更强的吸附能力，引起各国研究者的广泛关注。自 1999 年，Zwilling 等[1]首次报道了在含有氢氟酸的铬酸电解液中，通过电化学阳极氧化法在金属钛表面自组装形成 TiO₂ 纳米管(Titania nanotube, TNT)阵列后，相关研究快速发展。在 HF 电解液中生长的第一代纳米管，管层厚度不超过 500~600 nm[2]，应用受到限制；使用含 NaF 或 NH₄F 的中性缓冲电解液，纳米管长度可增长至 2~4 μm[3]；最近，在贫水有机电解液体系(如乙二醇)中，成功获得排列高度有序、管壁光滑、管层厚度达几百微米的第三代超长纳米管[4]。除了电解液组成，阳极氧化电压、电解时间等参数的改变也将对纳米管的尺寸及形貌产生重大影响[5]-[8]。一般认为，阳极氧化电压控制二氧化钛纳米管的管径，电解时间则影响管长，而电压与管长间的关系却研究得较少，且相互间的定量关系也少有详细报道。另一方面，双层二氧化钛纳米管因其额外的管层和界面，不仅拥有更大的表面积，还表现出不同于单层纳米管的电子质子吸收性质和独特的尺寸效应，成为近年来一个研究热点[9]-[12]。各种双层 TNT 的制备都是通过调控纳米管生长过程中的阳极氧化参数实现的，因而掌握后者的影响规律非常必要。本文研究了在 0.3 wt.% NH₄F、6 vol.% H₂O 的乙二醇电解液中，阳极氧化电压、时间分别对纳米管管径、管长的影响，并初步总结出定量关系，旨在为单层以及双层 TNT 的可控制备提供一定的理论指导。

2. 材料制备和表征

工业纯钛板 TA1(成都洛克钛业有限公司)经线切割成正方形片(10 × 10 × 1 mm)，分别用 400#、600#、800#、1000#金相砂纸逐级打磨，使样品表面由暗灰色变为有金属光泽的银白色，表面无明显粗磨痕。然后，依次用丙酮、无水乙醇、一次水分别超声清洗 5 min，烘干备用。阳极氧化在自行设计的双阴极体系电解池中进行，阳极为经预处理的钛片，阴极为钛板，电极间距为 3 cm(图 1)。以含 0.3 wt.% NH₄F、6 vol.% H₂O 的乙二醇溶液为电解液，整个电解过程持续磁力搅拌，并保持电解液温度为 25℃。阳极氧化由一台可编程直流电源 KR-30001(上海金壤电子科技有限公司)实现。电源采用恒压模式输出。从 0 V 以 15 V/min 的升压速率升高到预先设定的阳极氧化电压后(10~90 V)，保持一定时间(10 min~4.5 h)。双层 TiO₂ 纳米管通过原位升压阳极氧化法制备，即先将钛片在 20 V 下阳极氧化 3.5 h 后，不中断电解过程，直接将电压以 15 V/min 的速率升高到 50 V，再保持 50 min。阳极氧化结束后，样品用一次水超声清洗并干燥备用。为得到用于观察断面形貌的样品，将刚阳极氧化完的钛片经一次水润洗后，在浓缩的双氧水(50%)中浸泡

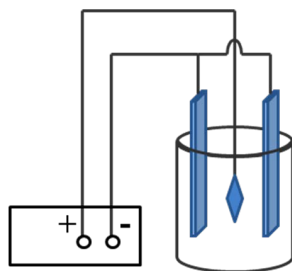


Figure 1. The schematic diagram of the anodizing apparatus
图 1. 阳极氧化装置示意图

5 min 后取出，再用另一粘有导电胶的钛片揭下其表面阳极氧化膜即可。采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM; Hitachi S4800, TM1000)对样品进行表面和断面微观形貌的观察。

3. 结果与讨论

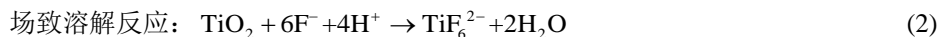
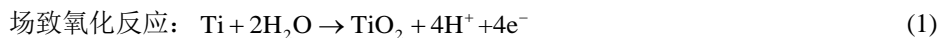
3.1. 阳极氧化电压对 TNT 管径的影响

研究认为：二氧化钛纳米管的生长分为三个阶段[7] [13] [14]。阳极氧化之初极短的时间内，基体钛表面即形成一层致密的 TiO₂ 薄膜；因 F⁻ 的存在，这层 TiO₂ 障碍层发生随机击穿溶解，形成孔核并随时间发展成为蠕虫状的多孔层；第三阶段，在自组装机制作作用下，有序排列的二氧化钛纳米管阵列在多孔层下方形成。阳极氧化早期形成的致密层或多孔层，因暴露在腐蚀性的电解液中，将随着时间推移减薄甚至消失，但在腐蚀效率低的情况下往往会残留在纳米管顶端，干扰对纳米管形貌、尺寸的分析。因此，为分析阳极氧化电压对 TNT 管径的影响，在不同电压下选择不同的阳极氧化时间(表 1)，使得所制备的 TNT 处于有序排列阶段且表面无致密或多孔层残留。

图 2 给出了不同氧化电压下所制备样品的表面 SEM 图。结果表明：阳极氧化电压可在较宽范围内(10~90 V)发挥作用，二氧化钛纳米管直径随施加电压升高而增大，从 10 V 时的 48 nm 增大到 50 V 的 125 nm，90 V 下达到 165 nm。图 2h 反映了纳米管外径是施加电压的函数，在 0~50 V 范围内呈现良好的线性关系，并且可表示为 $D = D_0 + kU_{\text{anod}}$ ， $D_0 = 32.38 \pm 3.56 \text{ nm}$ ， $k = 1.94 \pm 0.12 \text{ nm/V}$ 。该规律与前期文献报道相似[8] [14]，非零的 D_0 表明除了阳极氧化电压，纳米管管径还依赖于电解液组成和浓度， k 值充分体现了电压诱导的纳米管直径增加。在单个纳米管外壁可以完全扩张而不受周围相邻纳米管限制的情况下，后者理论上应为 $k = 2f_{\text{growth}} = 5 \text{ nm/V}$ [15]，显然本研究中相邻管的限制作用不可忽略，导致 k 值降低到约 2 nm/V。另外，高电压区域规律性不明显，可能是因为当电压足够高时，相邻管的限制作用将进一步增大，导致管径与电压增加之间的关系不再表现为线性关系，相关问题有待进一步的研究。

3.2. 阳极氧化电压对 TNT 管长的影响

为研究阳极氧化电压对 TNT 管长的影响，固定阳极氧化时间为 1 h。图 3 是不同阳极氧化电压下，阳极氧化 1 h 所制备样品的断面 SEM 图，图 3f 反映了氧化电压与纳米管管长的关系。从图中可见，纳米管的管长随氧化电压增加而增长。当电压低于 50 V 时，TNT 管长随电压的增长率为 39 nm/V，而当电压高于 50 V 时，该增长率增大为 171.5 nm/V。纳米管的生长主要是如下两个反应竞争平衡的结果[8]：



当阳极氧化电压增加时，电场强度随之增大，两个反应的速率都将增大。然而反应(1)速率增大得更

Table 1. The applied voltage versus the anodization time**表 1.** 阳极氧化电压与对应电解时间

电压(V)	10	15	20	30	35	40	50	60	80	90
时间	7 h	5 h	4 h	1.5 h	1.5 h	1 h	1 h	50 min	40 min	10 min

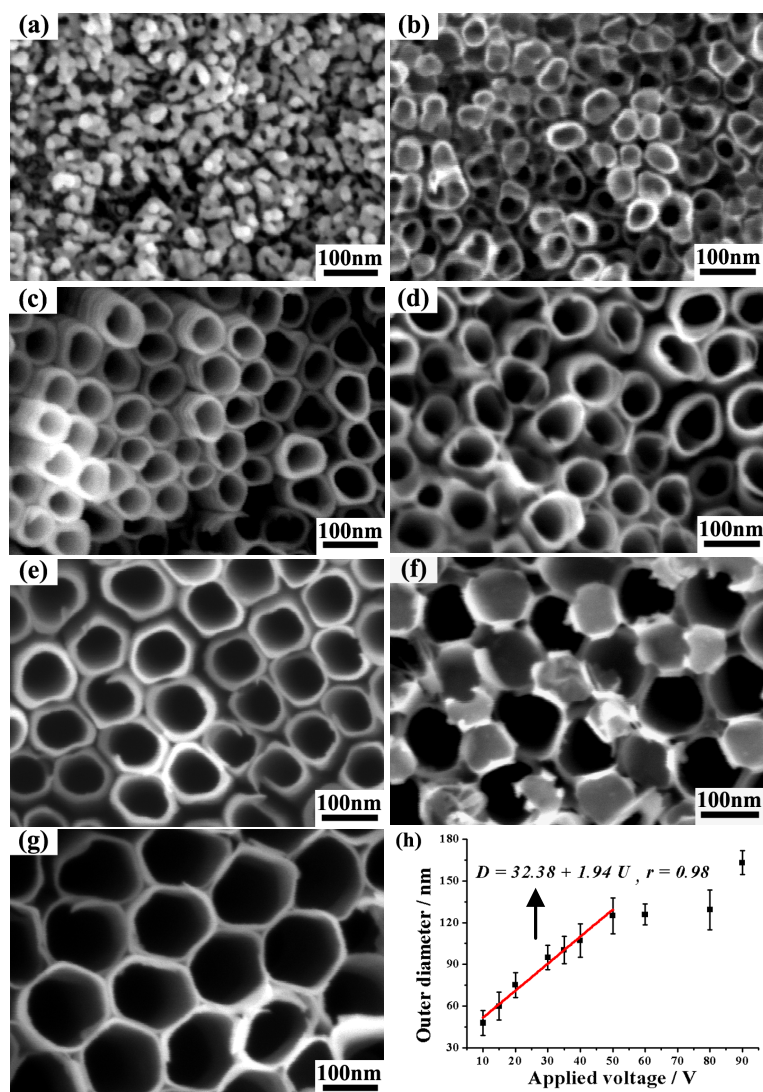


Figure 2. SEM top-view images of the nanotube layers fabricated at different applied voltage: (a) 10 V, (b) 15 V, (c) 20 V, (d) 30 V, (e) 40 V, (f) 50 V, (g) 90 V; (h) the outer diameters of TNT with the applied voltage

图 2. 不同氧化电压下所制备样品的表面 SEM 图: (a) 10 V, (b) 15 V, (c) 20 V, (d) 30 V, (e) 40 V, (f) 50 V, (g) 90 V; (h) TNT 外径随施加电压变化的关系图

快，因此纳米管在高电压区域表现出更大的生长速率。

3.3 阳极氧化时间对 TNT 管径、管长的影响

图 4 是阳极氧化电压为 20 V 时，保持不同阳极氧化时间所制备的 TNT 的断面 SEM 图。电解 2 h 后，纳米管管长达到 475 nm，且顶端还残留一层多孔层(图 4a)；随阳极氧化时间的延长，纳米管向深度方向

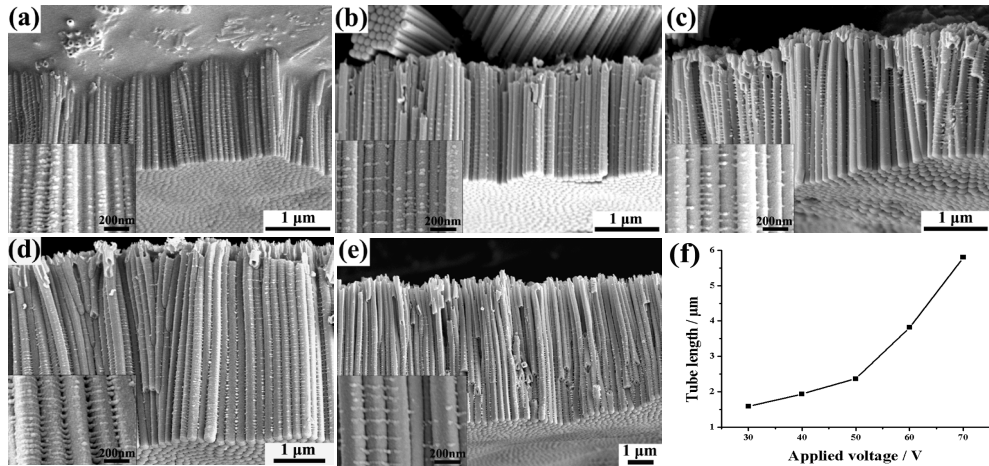


Figure 3. SEM cross-sectional images of the nanotube layers anodized at different applied voltage for 1 hour: (a) 30 V, (b) 40 V, (c) 50 V, (d) 60 V, (e) 70 V; (f) the length of TNT with the applied voltage
图 3. 不同电压下阳极氧化 1 h 所制备样品的断面 SEM 图: (a) 30 V, (b) 40 V, (c) 50 V, (d) 60 V, (e) 70 V; (f) TNT 管长随施加电压变化的关系图

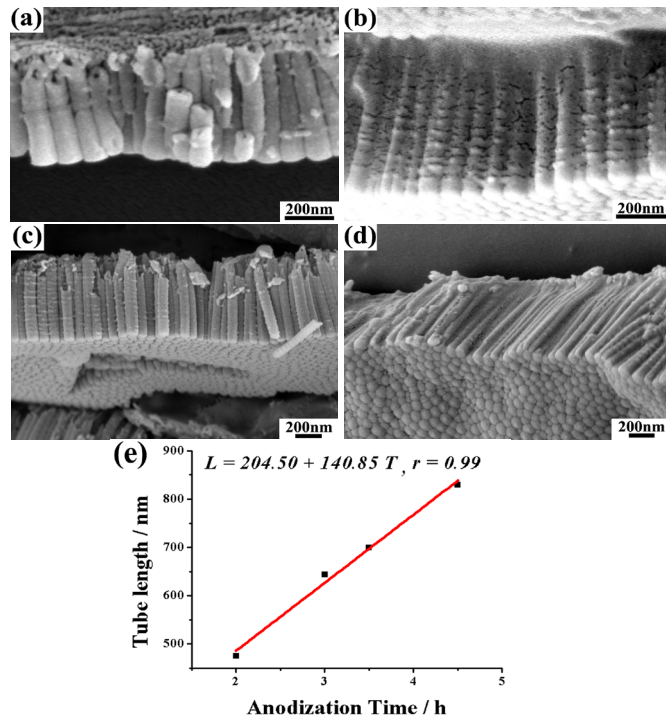


Figure 4. SEM cross-sectional images of the nanotube layers anodized at 20 V for different anodization time: (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 3.5 h, (d) 4.5 h; (e) the length of TNT with the anodization time
图 4. 20 V 下保持不同阳极氧化时间所制备样品的断面 SEM 图: (a) 2 h, (b) 3 h, (c) 3.5 h, (d) 4.5 h; (e) TNT 管长随阳极氧化时间变化的关系图

延伸，管径则无明显变化。图 4e 表示：在实验研究的范围内，TNT 管长与阳极氧化时间之间呈现良好的线性增长关系；并可计算出，在 20 V 氧化电压下，纳米管的生长速率约为 141 nm/h。值得注意的是，阳极氧化时间不可无限延长，因某一临界时间后，场致氧化和场致溶解两个反应将达到平衡，TNT 管长不

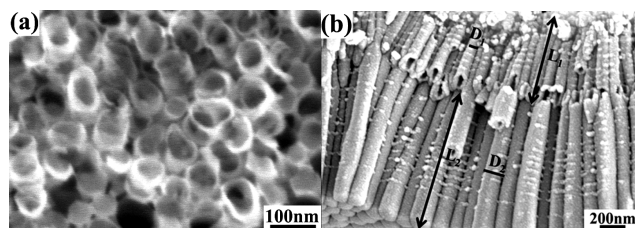


Figure 5. SEM top-view and cross-sectional images of the two-layer TiO₂ nanotube fabricated by an in-situ voltage up anodization method (20 V 3.5 h, 50V 50 min)

图 5. 原位升压阳极氧化法(20 V 3.5 h, 50 V 50 min)制备的双层二氧化钛纳米管的表面和断面 SEM 图

再随时间延长而增加(即管长存在最大值)。另外, 过长时间的阳极氧化还会导致先形成的 TNT 顶部被腐蚀减薄甚至坍塌, 形成不规则的纳米草结构[8], 从而影响样品的性能和应用。

3.4. 阳极氧化电压、时间对双层 TNT 管径、管长的影响

图 5 是通过原位升压阳极氧化法(20 V 3.5 h, 50 V 50min)制备的双层 TiO₂ 纳米管的表面和断面 SEM 图。从图 5a 可以看出, 由于经历了第二阶段高电压下的阳极氧化, 顶端纳米管受到进一步的腐蚀, 纳米管管壁薄于相应的单层管。图 5b 中 D₁ (62 nm)、D₂ (148 nm)和 L₁ (690 nm)、L₂ (1.2 μm)分别表示两层 TNT 的管径和管长。可见第一层纳米管的尺寸基本符合前述阳极氧化电压、时间控制的管径管长规律。而第二层纳米管则管径变大, 管长变短。目前, 关于第二层纳米管的形成机理尚无一个统一的解释, 主要与管底部 F 的局部分布以及所施加的电压有关。纳米管生长过程中, 由于电场作用, F 聚集到纳米管底部尖端处[16]。当第二阶段施加更高电压时, 电场强度和纳米管底部 F 浓度都随之增大, 导致第一层纳米管底部被蚀穿, 第二层纳米管在第一层纳米管的正下方原位生长。因而, 由于第一层纳米管的存在, 使得离子传输的距离显著增大, 导致纳米管生长速率变慢, 得到的第二层纳米管管长短于相同条件下制备的单层纳米管[16,17]。同时, 经过第一阶段的阳极氧化过程, 电解液中[TiF₆]²⁻得到积累, 使得乙二醇电解液的电导率增大, 实际作用到电极的有效电压 $U_{\text{eff}} = U_{\text{anod}} - IR$ 增大, 因此纳米管管径相应地也增大[18,19]。

总之, 阳极氧化电压与时间对纳米管尺寸的控制规律可以应用于调控制备双层二氧化钛纳米管, 但并不是简单的加和关系, 有关问题有待进一步的研究。

4. 结论

本文研究了在含 0.3 wt.% NH₄F、6 vol.% H₂O 的乙二醇电解液中阳极氧化电压、时间对二氧化钛纳米管管径和管长的影响, 并初步总结出了其定量关系。结果表明: 在实验条件下, 1) 氧化电压升高则 TNT 管径增大, 且在较低电压范围内呈线性增长关系。2) 氧化电压升高也使得 TNT 管长增加, 且纳米管在高电压区域表现出更大的生长速率。3) 氧化时间延长导致 TNT 管长线性增加, 同时管径无明显变化。4) 初步表明, 基于单层 TNT 制备的研究可以应用于指导双层 TNT 的制备, 但氧化电压、时间与第二层 TNT 管径和管长的定量关系还有待进一步的研究。

参考文献 (References)

- [1] Zwilling, V., Darque-Ceretti, E., Boutry-Forveille, A., et al. (1999) Structure and Physicochemistry of Anodic Oxide Films on Titanium and TA6V Alloy. *Surface and Interface Analysis*, **27**, 629-637.
- [2] Beranek, R., Hildebrand, H. and Schmuki, P. (2003) Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF

- Electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, B12-B14.
- [3] Macak, J.M., Sirotna, K. and Schmuki, P. (2005) Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in Na₂SO₄/NaF Electrolytes. *Electrochimica Acta*, **50**, 3679-3684.
- [4] Albu, S.P., Ghicov, A., Macak, J.M., et al. (2007) 250 μm Long Anodic TiO₂ Nanotubes with Hexagonal Self-Ordering. *Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, **1**, R65-R67.
- [5] Bauer, S., Kleber, S. and Schmuki, P. (2006) TiO₂ Nanotubes: Tailoring the Geometry in H₃PO₄/HF Electrolytes. *Electrochemistry Communications*, **8**, 1321-1325.
- [6] Macak, J., Hildebrand, H., Marten-Jahns, U., et al. (2008) Mechanistic Aspects and Growth of Large Diameter Self-Organized TiO₂ Nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **621**, 254-266.
- [7] 梁建鹤, 肖秀峰, 刘榕芳等 (2010) 宽电压范围下阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列及其热稳定性. *无机化学学报*, **26**, 112-119.
- [8] Roy, P., Berger, S. and Schmuki, P. (2011) TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 2904-2939.
- [9] Macak, J.M., Albu, S., Kim, D.H., et al. (2007) Multilayer TiO₂ Nanotube Formation by Two-Step Anodization. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, K28.
- [10] Bae, C., Yoon, Y., Yoon, W.-S., et al. (2010) Hierarchical Titania Nanotubes with Self-Branched Crystalline Nanorods. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 1581-1587.
- [11] Song, Y.-Y., Schmidt-Stein, F., Bauer, S., et al. (2009) Amphiphilic TiO₂ Nanotube Arrays: An Actively Controllable Drug Delivery System. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 4230-4232.
- [12] Mohapatra, S., Misra, M., Mahajan, V., et al. (2008) Synthesis of Y-Branched TiO₂ Nanotubes. *Materials Letters*, **62**, 1772-1774.
- [13] Yasuda, K., Macak, J.M., Berger, S., et al. (2007) Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals. *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, C472.
- [14] Butail, G., Ganesan, P.G., Teki, R., et al. (2011) Branched Titania Nanotubes through Anodization Voltage Control. *Thin Solid Films*, **520**, 235-238.
- [15] Berger, S., Kunze, J., Schmuki, P., et al. (2010) Influence of Water Content on the Growth of Anodic TiO₂ Nanotubes in Fluoride-Containing Ethylene Glycol Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, **157**, C18.
- [16] Guan, D. and Wang, Y. (2012) Synthesis and Growth Mechanism of Multilayer TiO₂ Nanotube Arrays. *Nanoscale*, **4**, 2968-2977.
- [17] Li, H., Wang, J., Huang, K., et al. (2011) In-Situ Preparation of Multi-Layer TiO₂ Nanotube Array Thin Films by Anodic Oxidation Method. *Materials Letters*, **65**, 1188-1190.
- [18] Macak, J.M. and Schmuki, P. (2006) Anodic Growth of Self-Organized Anodic TiO₂ Nanotubes in Viscous Electrolytes. *Electrochimica Acta*, **52**, 1258-1264.
- [19] LeClere, D., Velota, A., Skeldon, P., et al. (2008) Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania. *Journal of the Electrochemical Society*, **155**, C487-C494.