



阳极氧化 Ti_3SiC_2 制备纳米孔阵列

尹洪峰, 何 晨, 侯 琴, 袁蝴蝶

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院, 西安 710055)

摘 要: 以 NH_4F 和乙二醇为电解液, 采用阳极氧化法在 Ti_3SiC_2 表面制备纳米多孔结构, 研究阳极氧化电压、电解液浓度和氧化时间对纳米多孔结构形成的影响。利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)对纳米多孔结构进行表征。结果表明: 孔径随着氧化电压的升高而增大, 且延长氧化时间有利于制备孔径均匀的纳米孔; Ti_3SiC_2 试样经阳极氧化后除含有 Ti、Si、C 元素外, 还含有 O 元素, 且以 TiO_2 的形态存在。

关键词: Ti_3SiC_2 ; 阳极氧化; 纳米孔; 电解液; 氧化电压

中图分类号: O646

文献标志码: A

阳极氧化法作为一种简单快速制备纳米材料的方法成为国内外的研究热点。1999 年, ZWILLING 等^[1]报道在含氟电解液中阳极氧化钛箔制得 TiO_2 多孔膜。2001 年, GONG 等^[2]在钛基体上利用阳极氧化法在 HF 水溶液中制备 TiO_2 纳米管。随后, 国内外对 TiO_2 纳米管的制备做了大量的研究工作^[3-12], 为了改善纳米 TiO_2 的催化性能, 不少学者在阳极氧化的基础上对其进行掺杂或包覆改性, 如 TOKUDOME 等^[13]制得 N- TiO_2 纳米管, 并以异丙醇为降解物测试其光催化活性, 与未掺杂的 TiO_2 纳米管相比较, 其光催化活性得到了提高; 赵鹏等^[14]在 NaHCO_3 存在下对 TiO_2 纳米管热处理得到 C- TiO_2 纳米管, 发现 C- TiO_2 电极在紫外-可见光和可见光区域都有较大吸收, 从 TiO_2 电极的 360 nm 红移到 C- TiO_2 的 380 nm; 孔峻涵等^[15]对阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管进行 C 包覆改性后, 发现包覆改性后的 TiO_2 纳米管对可见光的吸收明显增强, 对亚甲基蓝的光降解率高达 92.7%, 相较于改性前 TiO_2 纳米管的光降解率提高 7.9%。

采用阳极氧化法可在金属或合金表面原位生成规则的纳米结构, 是一种简单快速制备纳米材料的方法。胡飞等^[16]采用阳极氧化法在合金 TiNb 上制备出复合纳米多孔氧化膜, 氧化膜的表面孔径为 10~30nm, 膜背面的孔径为 20~60 nm, 且纳米孔的孔间距随着 Nb 含量和硝酸浓度的增加而增大。严继康等^[17]阳极氧化 Ti-6Al-4V 制备出 TiO_2 膜层, 氧化膜层呈非晶态 TiO_2 ,

膜层表面的微纳米结构和大量的羟基(—OH)有利于提高 TiO_2 膜层的生物活性和骨生长特性。除了钛及其合金外, 人们还开展了在其他阀金属(如 Zr、Hf、Nb、Ta 等)表面阳极氧化制备纳米薄膜的工作, 近年来, 出现了采用阳极氧化法制备氧化锆纳米管阵列的报道^[18]。

三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 除具有陶瓷的高熔点、高化学稳定性和抗热震性等性能外, 还具有金属的良好导电性和导热性^[19]。本文作者采用阳极氧化法, 用 Ti_3SiC_2 替代金属 Ti 作为阳极, 石墨作为阴极, NH_4F 和乙二醇为电解液进行氧化, 在 Ti_3SiC_2 表面制备出纳米多孔结构, 探讨了阳极氧化电压、电解液浓度和氧化时间对 Ti_3SiC_2 表面纳米孔形貌、尺寸以及组成的影响, 并用 SEM、XRD 和 XPS 对其进行了表征。

1 实验

1.1 试样的制备与处理

制备 Ti_3SiC_2 的原料为以下 3 种: TiC 粉(粒度 $\leq 2.6 \mu\text{m}$, 纯度 99.9%, 北京兴荣源科技有限公司生产), Ti 粉(粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%, 宝鸡市赛特钛业有限公司生产), Si 粉(粒度 $\leq 45 \mu\text{m}$, 纯度 99.5%, 中钢集团洛阳耐火材料研究院生产)。将原料按摩尔比 $n(\text{TiC}):n(\text{Si}):n(\text{Ti})=2:1.2:1$ 进行配料, 并以无水乙醇为分散介质, 在行星式球磨机中湿混 3 h, 共磨粉干燥后

置于石墨模具内,在热压炉内真空条件下,压力为 25 MPa,升温速率为 10 °C/min,温度为 1500 °C,保温时间为 3 h 热压烧结制备 Ti_3SiC_2 。

将制备的 Ti_3SiC_2 切割成面积为 2 cm² 的片状,进行打磨、抛光后,先后放入无水乙醇和去离子水中超声清洗,烘干待用。

1.2 纳米多孔阵列的制备

用艾德克斯电源(型号 IT6833)作为恒压直流电源, Ti_3SiC_2 作为阳极,石墨作为阴极,不同质量分数的 NH_4F 和 5% H_2O (体积分数)的乙二醇溶液为电解液,电解时始终施加磁力搅拌,使电解液浓度均匀。通过改变外加电压、电解液浓度以及电解时间进行阳极氧化实验。反应完毕后,依次用无水乙醇和去离子水超声清洗,然后烘干待检测。

1.3 试样表征

采用日立公司的场发射扫描电子显微镜(SU8010)对电解前后试样的形貌和尺寸进行表征;采用日本理学生产的 X 射线衍射仪(DMAX-2400)对电解前后试样的物相组成进行表征;采用 X 射线光电子能谱仪(AxisUltra DLD)对电解后试样的元素组成和氧元素的存在形态进行表征。

2 结果与讨论

2.1 氧化电压对表面形貌的影响

图 1 所示为温度 22 °C、 NH_4F 浓度 1.5%(质量分数)及不同电压条件下 Ti_3SiC_2 阳极氧化 12 h 形成的纳米孔的形貌特征。由图 1 可看出,当电压为 20 V 时,试样表面为小尺寸的多孔结构,且排列密集。随着外加电压的升高,孔径增大,当电压为 30 V 时,形成彼此独立的多孔结构,孔径约为 80 nm。电压继续升高到 40 V 时,纳米孔呈现出有序且规整的形貌(见图 1(c)),同时,孔径增大为 100 nm。图 1(d)所示为区域 A 的 EDS 谱,可见,阳极氧化后试样表面除有 Ti、Si、C 元素外,还有 O 元素,要了解 O 元素的存在形态还需进一步的表征。实验结果表明,氧化电压是影响纳米孔形成的重要因素,随着电压的升高,孔径逐渐增大,故通过调节氧化电压可实现对纳米孔尺寸的调控。

2.2 电解液浓度对表面形貌的影响

图 2 所示为温度 22 °C、氧化电压 30 V、 NH_4F 浓度分别为 1.0%、1.5%和 2.0%(质量分数)条件下通过阳极氧化 12 h 形成的纳米孔的形貌特征。由图 2 可看出,

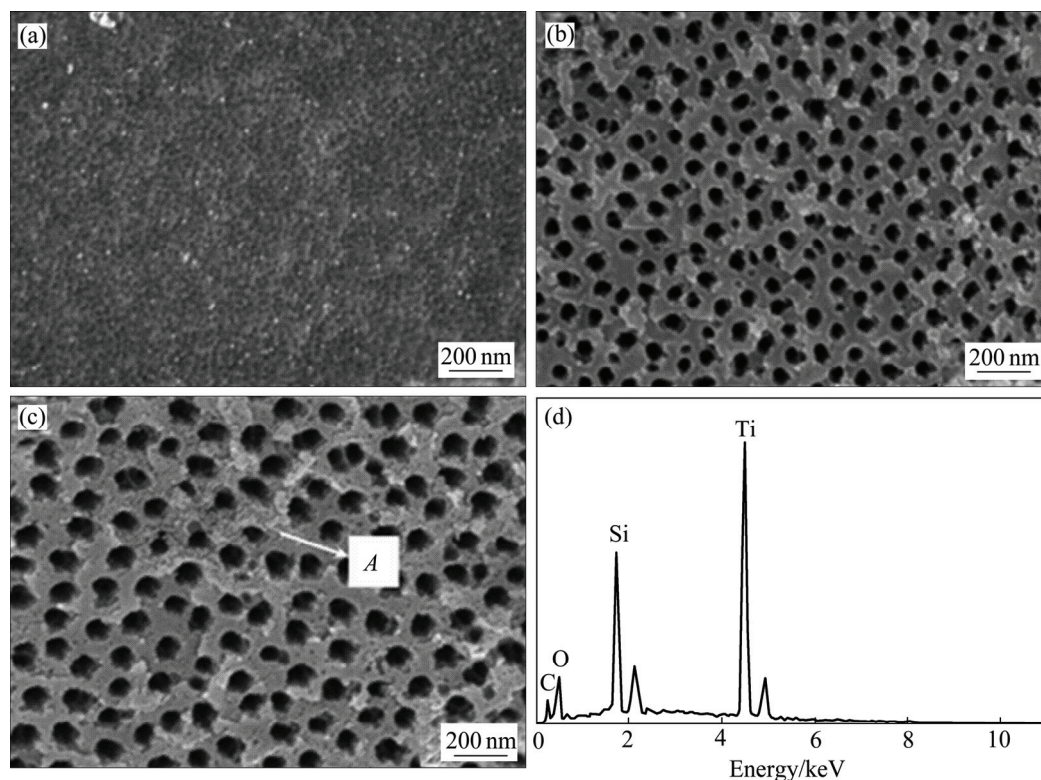


图 1 不同电压下氧化后 Ti_3SiC_2 中纳米孔的 SEM 像及 EDS 谱

Fig.1 SEM images and EDS pattern of nanopore arrays in Ti_3SiC_2 by anodic oxidation at different voltages: (a) 20 V; (b) 30 V; (c) 40 V; (d) EDS pattern of point A

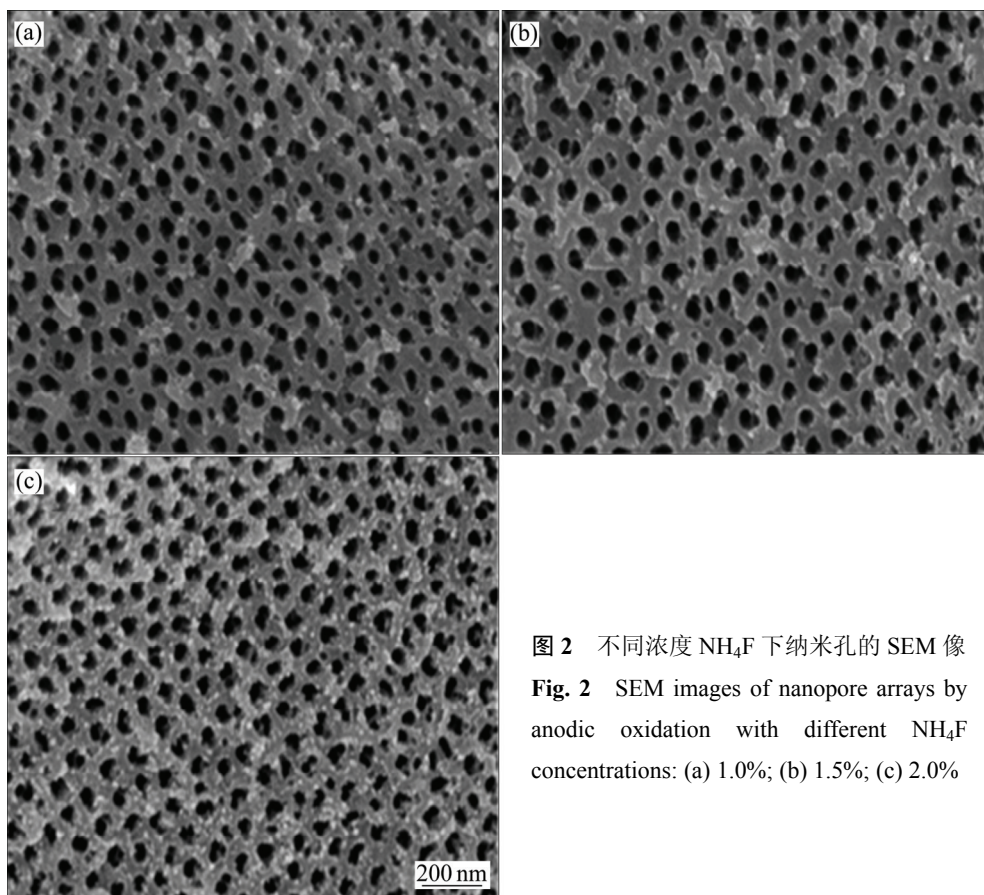


图 2 不同浓度 NH_4F 下纳米孔的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of nanopore arrays by anodic oxidation with different NH_4F concentrations: (a) 1.0%; (b) 1.5%; (c) 2.0%

当 NH_4F 浓度为 1.0% 和 1.5% 时, 纳米孔的孔径相差不大, 约为 80 nm; 当 NH_4F 浓度为 2.0% 时, 孔径略有增大, 约为 90 nm。实验结果表明, 随着 NH_4F 浓度从 1.0% 增大至 2.0%, 纳米孔的径向尺寸略有增大, 但并不明显。

2.3 氧化时间对表面形貌的影响

图 3(a) 所示为阳极氧化前试样在低倍扫描电镜下的断口形貌。由图 3(a) 可知, 热压烧结的试样致密, 主晶相为层状结构的 Ti_3SiC_2 晶粒, 晶粒与晶粒之间结合紧密。图 3(b)、(c)、(d)、(e) 所示为通过阳极氧化法在温度 22 °C、 NH_4F 浓度 1.5%、电压 30 V、不同反应时间条件下形成的纳米孔的形貌特征。

从图 3(b) 和 (c) 可以看出, 在氧化初期的 1 和 2 h, 在试样表面形成很多微孔, 孔径约为 30 nm。随着反应时间的增加, Ti_3SiC_2 会继续溶解, 纳米孔的孔径会增大, 当反应时间延长至 8 h 时, Ti_3SiC_2 表面出现了排列有序、孔径均匀、且有一定深度的多孔结构。

2.4 阳极氧化前后物相组成对比分析

为了解氧化前后试样的物相组成变化, 故用 X 射

线衍射仪对其进行表征。图 4(a) 所示为氧化前试样的 XRD 谱, 由图 4(a) 可知, 主晶相为 Ti_3SiC_2 , 同时, 含有少量的 TiC 。图 4(b)~(d) 所示为选取不同氧化电压、不同电解液浓度下阳极氧化结束后试样的 XRD 谱。由图 4(b)~(d) 可知, 晶相组成依然是 Ti_3SiC_2 和 TiC , 阳极氧化后并未见氧化物的衍射峰, 原因可能如下: 1) 氧化产物体积分数较低。由 ALEXANDER 等^[20]导出的 N 相中第 J 相的衍射强度公式为 $I_J = K_J \Phi_J / \mu$ (其中 I_J 为试样的 J 相衍射峰的积分强度; K_J 为与试样的种类、数量均无关的常数项; Φ_J 为试样中 J 相所占的体积分数; μ 为试样的平均吸收系数), 由关系式可知, 某物相的衍射峰的衍射强度与物相在样品中的体积分数成正比; 2) 衍射产物为无定形态, 没有尖锐的衍射峰。故要揭示阳极氧化后表面产物中元素的结合状态需借助其他表征手段。

2.5 X 射线光电子能谱结果分析

图 5 所示为 NH_4F 浓度为 1.5%、电压为 30 V、氧化 12 h 后试样的 X 射线光电子能谱。由图 5(a) 可知, 电解后的试样主要含 C、O、Ti、Si、F 和 N 元素, 其中 F 元素和 N 元素是电解时由电解液 NH_4F 引入的。

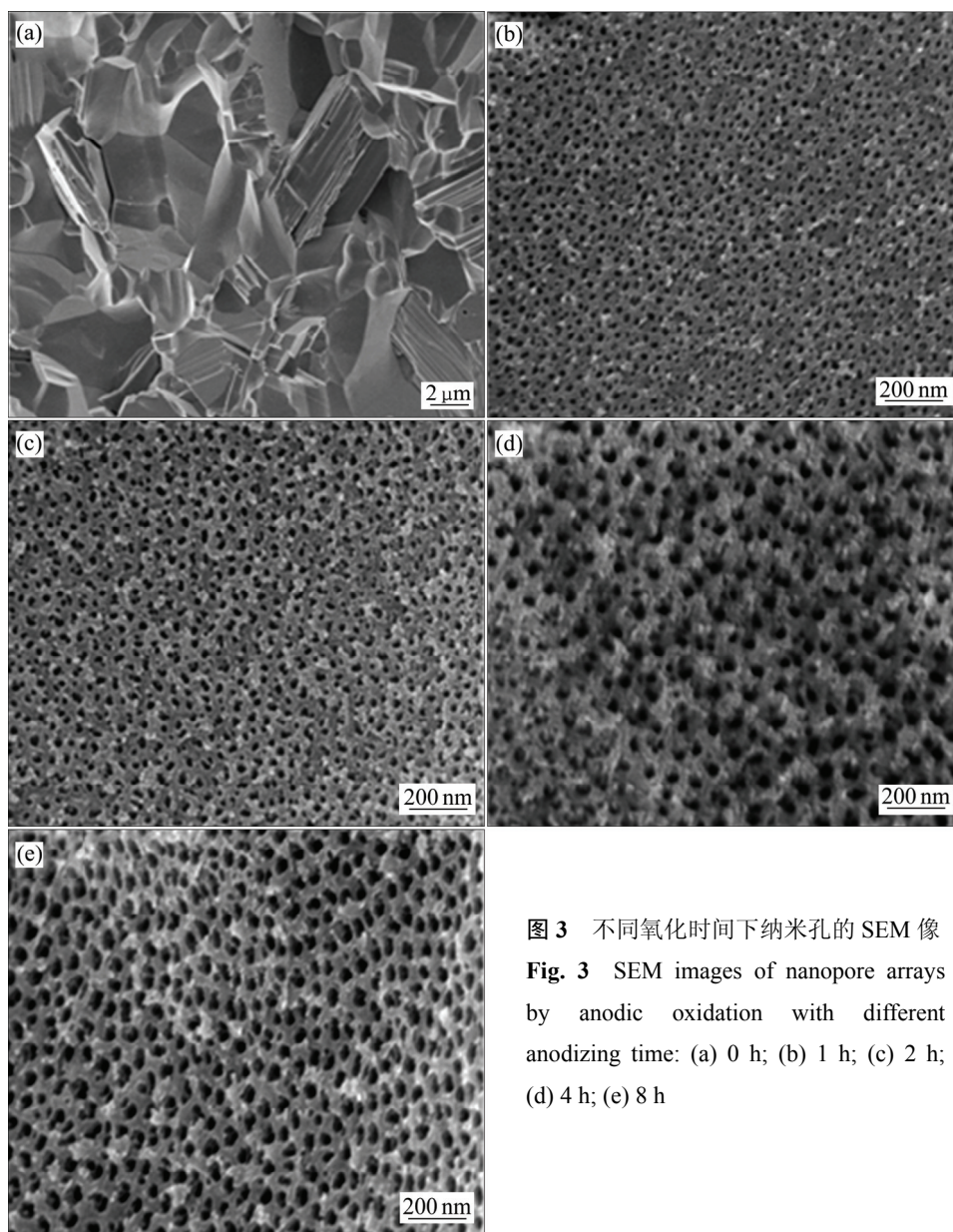


图3 不同氧化时间下纳米孔的SEM像

Fig. 3 SEM images of nanopore arrays by anodic oxidation with different anodizing time: (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 4 h; (e) 8 h

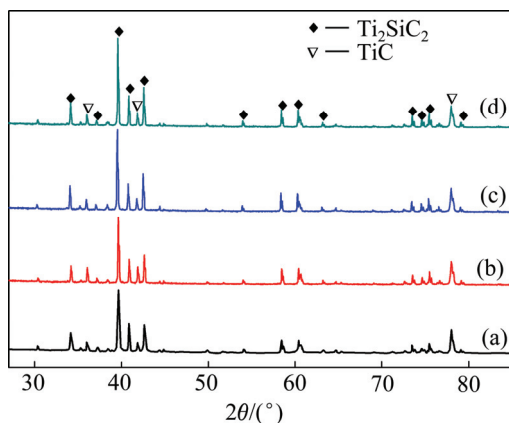


图4 阳极氧化后试样的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of samples before and after anodic oxidation: (a) Before anodic oxidation; (b) 40 V, 2.0%; (c) 40 V, 1.5%; (d) 30 V, 1.5%

图 5(b)所示为试样的 O 1s 能级的 XPS 谱, 通过 Gaussian 函数对其进行分峰、拟合后得到两个峰: 531.47 eV 和 530.22 eV。试样中有一定量的 C 元素, 531.47 eV 处的峰是 C—O 谱峰。Ti 2p 峰由于自旋耦合分裂成 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ (见图 5(c)), 对 Ti $2p_{3/2}$ 峰进行拟合后发现其包含两个峰, 454.24 eV 对应 Ti—C 峰, 而 455.56 eV 处则是 Ti—O 键的谱峰。这说明在阳极氧化时, Ti_3SiC_2 中部分钛与氧结合生成 TiO_2 , 但含量较少。图 5(d)所示为 Si 2p 的谱线, Si 的含量较少, 噪音较大, 且可以清楚看到 Si 2p 峰呈不对称分布, 说明其存在形态并不单一, Si 2p 峰由 99.13 eV 和 102.42 eV 两个峰拟合而成, 分别对应 Si—F 键和 Si—N 键, 这是阳极氧化时 Ti_3SiC_2 中少量硅与电解液 NH_4F 中 F 元素和 N 元素结合的结果。

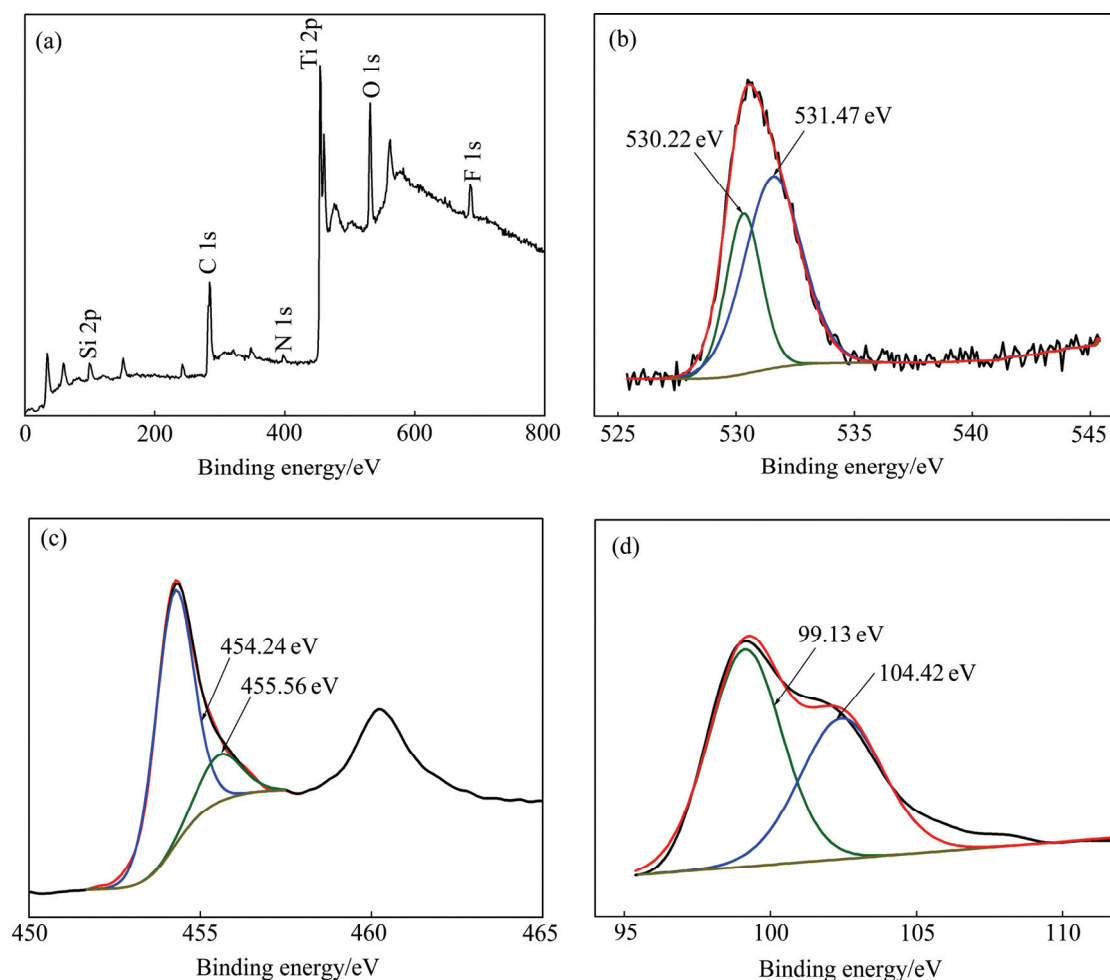


图 5 阳极氧化后试样的 XPS 谱

Fig. 5 XPS spectra of samples after anodic oxidation: (a) Survey spectrum; (b) O 1s; (c) Ti $2p_{3/2}$; (d) Si 2p

采用阳极氧化法, 以 NH_4F /乙二醇为电解液, 在三元层状碳化物 Ti_3SiC_2 表面制备出纳米多孔结构, 由 XRD 结果可知, 在 Ti_3SiC_2 试样中 Ti 元素的存在形态不单一(Ti_3SiC_2 和 TiC), 当电场和氟离子同时作用时, Ti_3SiC_2 试样表面发生溶解, 其中一部分 Ti 元素与电解液中的氟离子反应, 生成了钛的络合物, 使得电解液从阳极氧化前的无色变成了黄色; 另一部分的 Ti 元素与水电解生成的 O_2 结合, 生成了 TiO_2 , 最终在 Ti_3SiC_2 表面留下了一个个独立有序的纳米孔, 从而形成了纳米多孔阵列。

3 结论

1) 阳极电压是影响 Ti_3SiC_2 中纳米孔形成的重要因素, 随着电压的升高, 孔径逐渐增大。

2) 随着 NH_4F 浓度从 1.0% 增大至 2.0%, Ti_3SiC_2

中纳米孔的径向尺寸略有增大, 但并不明显。

3) 阳极氧化初期, 在试样表面形成很多微孔, 随着反应时间的增加, Ti_3SiC_2 会继续氧化并溶解, 纳米孔的孔径会逐渐增大。可见, 随着氧化时间的延长, 更有利于制备出排列有序、孔径均匀、且有一定深度的多孔结构。

4) Ti_3SiC_2 试样经阳极氧化后除含有 Ti、Si、C 元素外, 还含有 O 元素, 且其以 TiO_2 的形态存在。

REFERENCES

- [1] ZWILLING V, AUCOUTURIER M, DARQUE-CERETTI E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(6): 921–929.
- [2] GONG D, GRIMES C, VARGHESE O. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. *Journal of Material Research*, 2001, 16(12): 3331–3334.

- [3] ONODA K, YOSHIKAWA S. Effect of electrolysis conditions on photocatalytic activities of the anodized TiO_2 films[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(12): 3425–3433.
- [4] 陶海军, 秦亮, 王玲, 陶杰. TiO_2 纳米管阵列的制备、热处理及光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 693–698.
TAO Hai-jun, QIN Liang, WANG Ling, TAO Jie. Fabrication, anneal and photocatalysis applications of self-organized TiO_2 nanotubes[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 693–698.
- [5] 方东, 刘素琴, 陈若媛, 黄可龙, 李倦生, 余超, 覃定员. 高度有序钛基阳极氧化钛纳米管阵列的制备与表征[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 647–651.
FANG Dong, LIU Su-qin, CHEN Ruo-yuan, HUANG Ke-long, LI Juan-Sheng, YU Chao, QIN Ding-yuan. Fabrication and characterization of highly ordered porous anodic titania on titanium substrate[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 647–651.
- [6] 田西林, 陶杰, 陶海军, 包祖国, 汤育欣. 钛基材料上制备 TiO_2 纳米管阵列电极的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(5): 905–909.
TIAN Xi-lin, TAO Jie, TAO Hai-jun, BAO Zu-guo, TANG Yu-xin. Electrochemical properties of TiO_2 nanotube arrays prepared by anodic oxidation on titanium substrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(5): 905–909.
- [7] 李洪义, 王金淑, 陈欣, 周美玲, 孙果宋, 黄科林, 郭秋宁. TiO_2 纳米管阵列薄膜制备及生长机理的研究[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(2): 217–222.
LI Hong-yi, WANG Jin-shu, CHEN Xin, ZHOU Mei-ling, SUN Guo-song, HUANG Ke-lin, GUO Qiu-ning. Preparation of TiO_2 nanotube array thin films and their growth mechanism[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(2): 217–222.
- [8] 马清, 陈建军, 符冬菊, 李冬霜, 叶利强, 张维丽, 刘绍军. 阳极氧化制备 TiO_2 纳米管阵列的可控相转变及表征[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 430–439.
MA Qing, CHEN Jian-jun, FU Dong-ju, LI Dong-shuang, YE Li-qiang, ZHANG Wei-li, LIU Shao-jun. Controllable phase transformation of anodic TiO_2 nanotube arrays and its characterization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 430–439.
- [9] OH H J, KIM I K, JANG K W, LEE J H, LEE S, CHI C S. Influence of electrolyte and anodic potentials on morphology of titania nanotubes[J]. *Metals and Materials International*, 2012, 18(4): 673–677.
- [10] ACEVEDO-PENˆA P, LARTUNDO-ROJAS L, GONZÁLEZ I. Effect of water and fluoride content on morphology and barrier layer properties of TiO_2 nanotubes grown in ethylene glycol-based electrolytes[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(11): 2939–2947.
- [11] LIU Y, YU D, SONG Y, LI D. Effect of water content on ionic current, electronic current, and nanotube morphology in Ti anodizing process[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(5): 1403–1409.
- [12] ATYAOUI A, CACHET H, SUTTER E M M, BOUSSELM L. Effect of the anodization voltage on the dimensions and photoactivity of titania nanotubes arrays[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2013, 45(11/12): 1751–1759.
- [13] TOKUDOME H, MIYAUEHI M. N-doped TiO_2 nanotube with visible light activity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 33(9): 1108–1109.
- [14] 赵鹏, 李忠, 崔晓莉. 碳掺杂 TiO_2 纳米管电极的简易制备及其光电化学性能[J]. *无机材料学报*, 2015(6): 599–604.
ZHAO Peng, LI Zhong, CUI Xiao-li. Facile preparation carbon-doped TiO_2 nanotube electrodes and its enhanced photoelectrochemical response[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2015(6): 599–604.
- [15] 孔峻涵, 王永钱, 李印昌, 贾汉祥, 于梅花. 阳极氧化工艺制备 TiO_2 纳米管阵列及其碳包覆改性[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(7): 1812–1819.
KONG Jun-han, WANG Yong-qian, LI Yin-chang, JIA Han-xiang, YU Mei-hua. Anodic oxidation preparation and carbon-coated modification of TiO_2 nanotube arrays[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(7): 1812–1819.
- [16] 胡飞, 赵翀, 文思逸, 熊伟. 超快阳极氧化 TiNb 合金制备复合纳米多孔氧化膜的研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(8): 8013–8017.
HU Fei, ZHAO Chong, WEN Si-yi, XIONG Wei. Investigation on the formation of nanoporous layers on TiNb alloys by ultrafast anodization[J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(8): 8013–8017.
- [17] 严继康, 杨钢, 唐婉霞, 吴云峰, 方树铭, 施哲. 阳极氧化电压对钛合金 TC4 阳极氧化 TiO_2 膜层表面的影响[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(12): 895–903.
YAN Ji-kang, YANG Gang, TANG Wan-xia, WU Yun-feng, FANG Shu-ming, SHI Zhe. Effect of Applied voltage on performance anodic oxidation films of TiO_2 on TC4 alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(12): 895–903.
- [18] ZHAO Jian-ling, XU Rong-qing, WANG Xi-xin, LI Yang-xian. In situ synthesis of zirconia nanotube crystallines by direct anodization[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1593–1597.
- [19] 陈金学, 尹洪峰, 帅航, 田养利, 袁蝴蝶. 添加 Al_2O_3 对 Ti_3SiC_2 复合材料性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 997–1004.
CHEN Jin-xue, YIN Hong-feng, SHUAI Hang, TIAN Yang-li, YUAN Hu-die. Effect of Al_2O_3 addition on properties of Ti_3SiC_2 composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015,

25(4): 997–1004.

in quantitative diffraction analysis of powder mixtures[J].

[20] ALEXANDER L, KLUG H P. Basic aspects of X-ray absorption

Analytical Chemistry, 1948, 29(10): 886–889.

Fabrication of nanopore arrays on Ti_3SiC_2 by anodic oxidation

YIN Hong-feng, HE Chen, HOU Qin, YUAN Hu-die

(College of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Nanopore arrays were fabricated on the surface of Ti_3SiC_2 in ethylene glycol and NH_4F electrolyte by anodic oxidation. The influences of anodizing potential, concentration of the electrolyte and anodizing time on the micrograph of the nanopore arrays were investigated. The morphology, size and composition of nanopore arrays were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffractometry (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the average hole diameter increases with the increase of anodizing voltage and the deviation of the hole diameter reduces with extending anodizing time. In addition to containing Ti, Si, C element, Ti_3SiC_2 sample contains O element that exists in the form of TiO_2 .

Key words: Ti_3SiC_2 ; anodic oxidation; nanopore; electrolyte; anodizing potential

Received date: 2015-10-23; **Accepted date:** 2016-03-17

Corresponding author: YIN Hong-feng; Tel: +86-13909185139; E-mail: yinhf01@163.com

(编辑 龙怀中)