

文章编号: 1004-0609(2005)03-0490-05

纯钛表面 TiO_2 多孔膜的制备及其晶型研究^①

王 炜, 陶 杰, 章伟伟, 陶海军, 王 玲

(南京航空航天大学 纳米材料研究所, 南京 210016)

摘 要: 以硫酸为电解液, 纯钛(TA1)为阳极, 铜片为阴极, 以恒压和恒流阳极氧化方式在钛表面直接获得锐钛型和金红石型 TiO_2 多孔膜。采用 X 射线衍射仪对覆在钛基体上的阳极氧化膜进行了结构分析, 研究了电压、硫酸浓度、阳极氧化时间和电流密度对 TiO_2 多孔膜晶型的影响, 并讨论了其形成机理。结果表明: 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中, 恒压(≥ 80 V)或恒流(≥ 0.6 A)时出现锐钛相 TiO_2 ; 恒压(≥ 100 V)1 min 时即可出现锐钛相 TiO_2 ; 恒压(≥ 150 V)或恒流(≥ 0.8 A)时出现金红石相 TiO_2 。

关键词: 阳极氧化; TiO_2 多孔膜; 锐钛型; 金红石型

中图分类号: TQ 153.6

文献标识码: A

Preparation of TiO_2 porous film on surface of pure titanium and study on its crystalline phase

WANG Wei, TAO Jie, ZHANG Weiwei, TAO Haijun, WANG Ling

(Research Institute of Nano-Materials, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: The anatase and rutile TiO_2 porous films were prepared directly on the surface of pure titanium by constant voltage and constant current anodic oxidation using sulphuric acid, pure titanium and pure copper as electrolyte, anode and cathode, respectively. The structure of the porous films on the substrate was analyzed by XRD. The effects of the voltage, the concentration of sulphuric acid, the anodization time and the current density on the crystalline phase of TiO_2 porous films were systematically investigated, and the forming mechanism was discussed. The results show that, in 0.5 mol/L sulphuric acid electrolyte, the anatase TiO_2 appears at constant voltage (≥ 80 V) or constant current (≥ 0.6 A) and appears immediately after 1 min anodization at constant voltage (≥ 100 V), while the rutile TiO_2 appears at constant voltage (≥ 150 V) or constant current (≥ 0.8 A).

Key words: anodic oxidation; TiO_2 porous film; anatase; rutile

纳米 TiO_2 薄膜以其廉价无毒、抗光腐蚀好、催化活性高、氧化能力强以及稳定性好而成为光催化领域的研究热点^[1-5]。 TiO_2 纳米薄膜的制备方法很多(如液相沉积法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、化学气相沉积法(CVD)^[8]、热分解法^[9]和磁控溅射法^[10]等),但为了提高 TiO_2 的光催化活性和寿命,其涂敷固定方法的研究也日益成为研究热点^[11, 12]。而在 TiO_2 的锐钛型与金红石型混合物的研究中^[13],

以锐钛型光催化活性较高。Zwilling 等^[14, 15]对在含 HF 的电解液中获得 TiO_2 多孔阳极氧化膜作了比较详细的研究,但由于此多孔膜为非晶态,只有通过对其进行热处理才能在其表面获得结晶态的氧化膜,同时还要考虑多孔膜的热稳定性。本研究以硫酸为电解液,利用阳极氧化的方法直接在钛基体上获得结晶相 TiO_2 多孔膜,解决了 TiO_2 光催化剂的固化问题,同时也避免了热处理带来的一系列问

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004129); 航空科学基金资助项目(04H52059)

收稿日期: 2004-07-21; 修订日期: 2004-12-13

作者简介: 王 炜(1980-),男,硕士研究生。

通讯作者: 陶 杰,男,教授,博士; 电话: 025-84892900; 传真: 025-84892951; E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

题。本文作者主要研究了阳极氧化参数对其晶型结构的影响, 获得了不同晶型结构的形成条件。

1 实验

选择钛板 TA1(纯度 $\geq 99.5\%$) 作为基材, 将加工好的 TA1 试样(40 mm $\times$ 25 mm $\times$ 1 mm)用酒精除油后, 用蒸馏水洗净, 对其进行化学抛光(抛光液为体积比为 1 的 HF 和浓 HNO_3 混合液), 再用蒸馏水水洗烘干以待用。

图 1 所示为阳极氧化实验装置。电源为可控硅整流器(KDA, 50 A, 250 V), 电解质为一定浓度的硫酸溶液, 阴极为铜片, 阳极为 TA1 试样, 两极间的距离始终保持 4 cm。实验过程采用恒压和恒流两种阳极氧化方式。

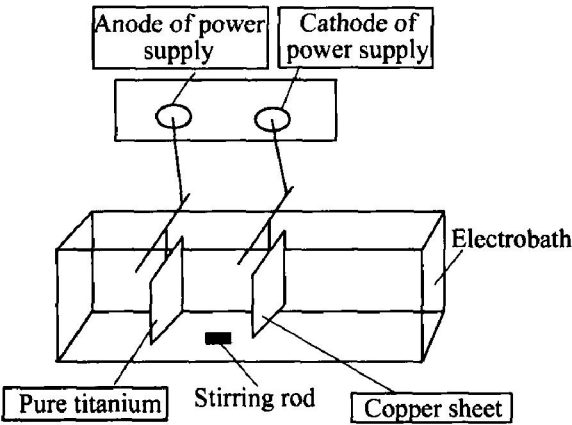


图 1 阳极氧化实验装置

Fig. 1 Experimental device of anodic oxidation

1.1 恒压阳极氧化

加压方式采取直接加压法, 即将两极电压调节到所需值后, 直接将阳极试样放入电解槽中。为了保持整个体系的温度和电解质成分均匀, 促进体系散热, 实验过程中采用磁力搅拌。在阳极极化开始的极短时间内, 电流会陡增陡降, 形成一个很窄的电流峰; 当电流下降到一定数值后, 下降速度会迅速减缓, 在此后的阳极极化时间里, 电流变化很小, 基本保持恒定不变, 且此时的电流峰值以及后来的电流恒定值都会随着阳极氧化电压的增高而增高。

1.2 恒流阳极氧化

将电源调至恒流档, 接通电源后, 将电流调节到所需值保持恒定, 其他实验条件如上所述相同。当电流由零调至指定电流的一瞬间, 电压迅速增加; 当电流恒定时, 电压仍继续增加, 但增加的幅

度没有开始时大, 在一定的时间内电压达到峰值。

2 结果与分析

采用 LEO1530VP 场发射扫描电镜对阳极氧化制得的样品微观形貌进行观测, Bruker D-8 型 X 射线衍射仪对覆在基体上的氧化膜进行结构分析。

2.1 TiO_2 多孔膜形貌的表征

图 2 所示为 TA1 试样在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中, 在不同设定电压条件下进行阳极氧化 10 min 制得的 TiO_2 多孔膜的表面形貌。由图可看出, 在

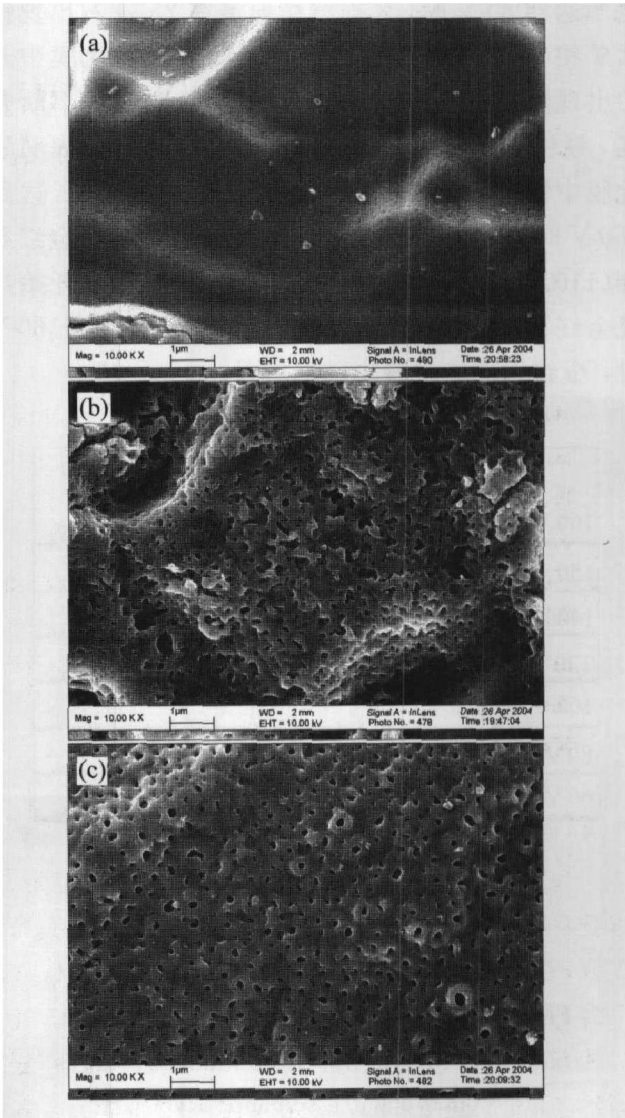


图 2 TA1 试样在不同电压下
阳极氧化 10 min 后氧化膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM photographs of films on
TA1 surfaces by anodic oxidation for
10 min at different voltages
(in 0.5 mol/L sulphuric acid)
(a) —60 V; (b) —80 V; (c) —100 V

此体系中, 在 60 V 电压下, TA 1 试样表面还没有形

成多孔 TiO_2 膜; 而在 80 V 电压下, 在试样表面形成了不是很均匀的多孔 TiO_2 膜; 随着电压升高到 120 V 时, 孔的分布逐渐均匀, 孔径也有所增大, 平均孔径达 140 nm 左右(孔径分布为 100~ 200 nm)。

2.2 阳极氧化电压对 TiO_2 多孔膜晶型的影响

TiO_2 有板钛矿、锐钛矿和金红石 3 种晶型, 由于晶体结构不同, 板钛矿型不稳定, 锐钛矿型光催化活性高, 金红石型光催化活性较低。

图 3 所示为 TA1 试样在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱。由图可看出, 在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中, 当阳极氧化电压达到 80 V 时, X 射线衍射谱在 25° 左右出现锐钛矿相(101)面的特征衍射峰, 即表示氧化膜中开始出现锐钛型 TiO_2 的结晶相; 随着电压的不断升高, 锐钛相的特征衍射峰也不断增强, 这也表明氧化膜中锐钛相含量的增加; 当阳极氧化电压达到 150 V 时, X 射线衍射谱在 27° 左右开始出现金红石相(110)面的特征衍射峰, 即表示氧化膜中开始出现金红石型 TiO_2 的结晶相, 随着电压增加到 160 V 时, 金红石的衍射峰也随之增强。

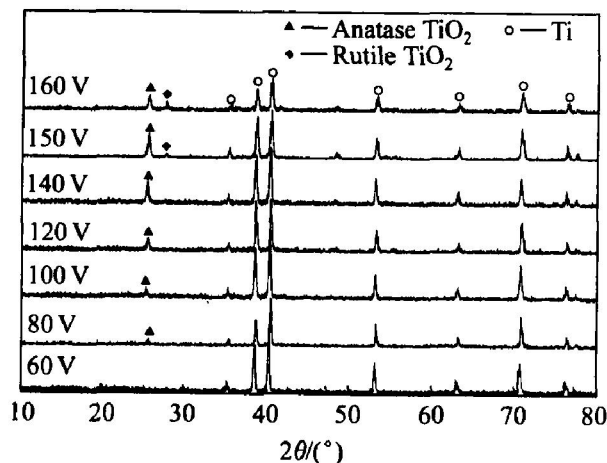


图 3 TA1 试样在 0.5 mol/L 硫酸溶液中恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation for 10 min at constant voltages (in 0.5 mol/L sulphuric acid)

2.3 阳极氧化时间对 TiO_2 多孔膜晶型的影响

图 4 所示为 TA1 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中, 恒压下(100 V) 阳极氧化不同时间的 X 射线衍射谱。从图中可看出, 在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中, 100 V 恒压下阳极氧化 1 min 时, X 射线衍射谱在 25° 左右就出现了锐钛矿相(101)面的特征衍射峰, 即表示氧化膜中开始出现锐钛型 TiO_2 的结晶相,

且随着时间的延长, 锐钛相的衍射峰逐渐增强, 并没有出金钱红石相的衍射峰。

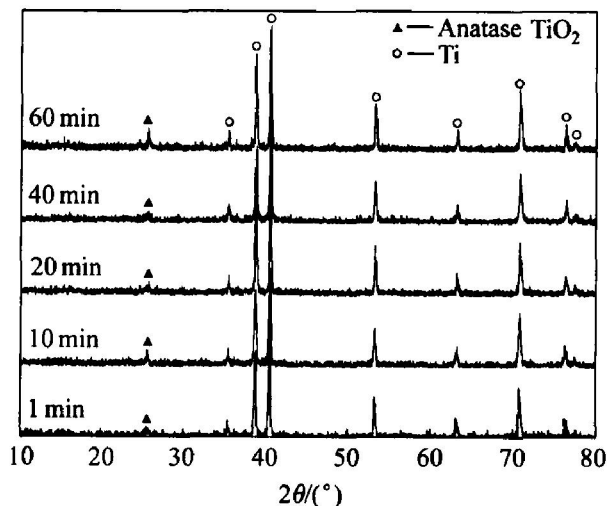


图 4 TA1 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中不同恒压阳极氧化时间的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation for different time at 100 V (in 0.5 mol/L sulphuric acid)

2.4 电解液浓度对 TiO_2 多孔膜晶型的影响

图 5 所示为 TA1 在 100 V 电压下, 不同电解液浓度恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱。从图中可看出, 在 100 V 电压下, 当电解液浓度为 0.1 mol/L 时, 氧化膜的 X 射线衍射谱没有出现锐钛矿相(101)面的特征衍射峰; 当电解液浓度达到

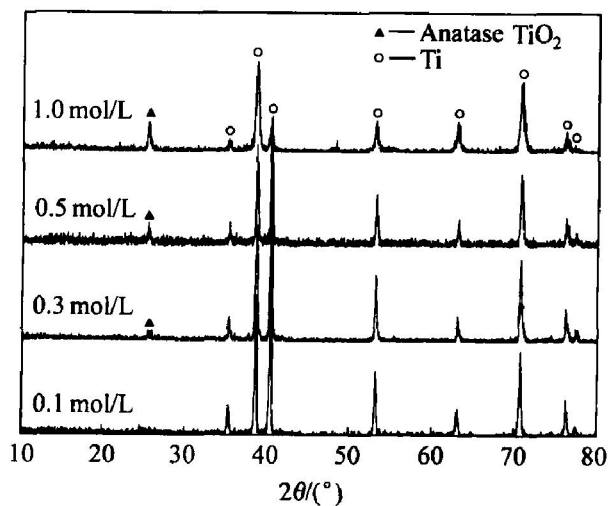


图 5 TA1 在不同电解液浓度恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation in sulphuric acid with different concentrations for 10 min (at 100 V)

0.3 mol/L 时, X 射线衍射谱在 25° 左右即出现锐钛

矿相(101)面的特征衍射峰,即表示氧化膜中开始出现锐钛型 TiO_2 的结晶相;当硫酸浓度增加到 1 mol/L 时,锐钛相的特征衍射峰明显增强,但没有出现金红石的特征衍射峰。

2.5 电流密度对 TiO_2 多孔膜晶型的影响

图 6 所示为 TA1 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中,不同电流下恒流阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱。从图中可看出,在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中,当阳极氧化电流分别为 0.2 和 0.4 A 时,X 射线衍射谱在 25° 左右并没有出现锐钛矿相(101)面的特征衍射峰;当阳极氧化电流为 0.6 A 时,X 射线衍射谱在 25° 左右出现锐钛矿相(101)面的特征衍射峰,即表示氧化膜中开始出现锐钛型 TiO_2 的结晶相;当阳极氧化电流达到 0.8 A 时,X 射线衍射谱在 27° 左右开始出现金红石相(110)面的特征衍射峰,即表示氧化膜中开始出现金红石型 TiO_2 的结晶相;当电流密度升高到 1.0 A 时,金红石相的衍射峰比 0.8 A 时的强,即表示金红石相含量的增加。这说明 TiO_2 的两种结晶相的生成和电流有关,电流越大,产生的热量也就越大,从而促使了两种相的生成。

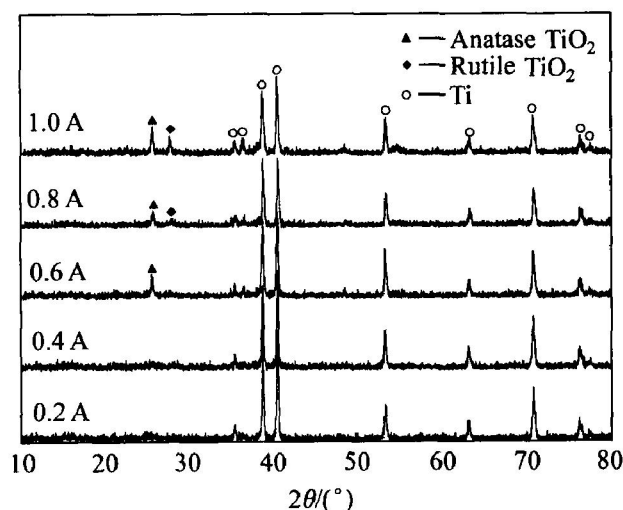


图 6 TA1 在不同电流下恒流阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation for 10 min at different currents (in 0.5 mol/L sulphuric acid)

2.6 分析与讨论

Varghese 等^[16]对于 TiO_2 多孔膜晶型进行研究,利用高纯(99.5%,质量分数)钛箔(0.25 mm)在 0.5% (体积分数) HF 酸中恒压阳极氧化制备了 TiO_2 纳米多孔结构(TiO_2 纳米管阵列),并研究了

其在干燥氧气、干燥和潮湿氩气等不同气氛中的结晶转变温度和高温下纳米管状结构的稳定性。研究结果表明: TiO_2 纳米管阵列的锐钛矿相的结晶转变温度在 280°C 左右,且与所处的气氛无关;而锐钛矿相完全转变为金红石相的温度与所处气氛有关,在干燥环境中为 620°C 左右,在潮湿氩气中为 570°C 左右。

而对于本研究中纯钛基体表面氧化膜不同晶型的直接生成,本文作者认为在硫酸体系下的主要影响因素是电流。随着电压的升高,阳极氧化过程中的峰值电流和稳定电流也随之增加,使得体系的热量增加和试样的表面局部温度很高,从而导致了氧化膜不同晶型的产生。当电压为 60 V 时,氧化膜还没有出现锐钛型结晶相,随着电压升高,体系的热量增加使得锐钛型结晶相产生,锐钛相的含量也进一步随之增加;当电压继续升高到 150 V 时,其热量的进一步增加促进了金红石型结晶相的生成。

从图 4 中可看出,在 1 min 时氧化膜就出现了锐钛型的结晶相,由此可以推测峰值电流对结晶相的生成占据主导地位,而从实验现象也可以发现峰值电流比稳定电流要大得多,也就是产生了大量的热量,促进了氧化膜结晶相的生成。随着时间的延长,并未出现金红石相,虽然时间不同,但其峰值电流和最后的稳定电流是相同的,这进一步说明结晶相的生成和电流有着密切的关系。从图 5 中可看出,当电解液浓度过低(即离子浓度过低)时,其体系中的电流就会变低,较低的热量就不足以产生结晶相;而随着电解液浓度的增加,体系中的电流也随之增大,促进了锐钛型结晶相的生成。但是浓度的进一步增加并未产生金红石相,说明体系的热量还未达到使得锐钛型向金红石型的转变,只是使得锐钛相的衍射峰增强,即锐钛相的含量增加。从图 6 中可看出,在恒流阳极氧化中,电流的增加显然促进了结晶相的生成,虽然其恒定的电流不如恒压阳极氧化中的峰值电流大,但也不像恒压过程中的电流陡增陡降,故恒流阳极氧化体系产生的热量足以促使结晶相的生成。

本文作者还认为电压也对锐钛型和金红石型两种结晶相的生成具有一定的作用。从非晶态到结晶态的转变需要一定能量来克服能垒,在电场的作用下,能垒被降低,那么结晶所需的能量就降低,所以在电场作用下获得锐钛型和金红石型 TiO_2 要比其在开放体系下所需的能量低。

3 结论

1) TA1 在硫酸电解液中, 通过阳极氧化能够在其基体上直接生成锐钛型和金红石型 TiO_2 多孔膜, 为 TiO_2 光催化剂的涂敷固定提供一种新的方法。

2) 在该体系下, 恒压阳极氧化电压分别增加到 80 V 和 150 V 时或恒流阳极氧化电流分别增加到 0.6 A 和 0.8 A 时, 氧化膜中开始产生锐钛相和金红石相。

3) 在该体系下, 电压达到 100 V 时, 短时间内 (1 min) 即可生成锐钛相, 且随着时间的延长, 锐钛相的含量也随之增加。

4) 电流密度在结晶相 TiO_2 的产生过程中占主导作用, 同时阳极氧化电压也有着一定影响。

REFERENCES

- [1] Tsuru T, Kan-No T, Yoshioka T, et al. A photocatalytic membrane reactor for gas-phase reactions using porous titanium oxide membranes[J]. *Catalysis Today*, 2003, 82: 41-48.
- [2] Hagen A, Barkschata A, Dohrmann J K, et al. Imaging UV photoactivity and photocatalysis of TiO_2 -films[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 77: 1-13.
- [3] Fendler J H. 纳米粒子与纳米结构薄膜[M]. 项金钟, 译. 北京: 化学工业出版社, 2003. 120-160.
Fendler J H. Nanoparticles And Nanostructured Thin Films[M]. XIANG Jin-zhong, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 120-160.
- [4] Sobczyk'nski A, Duczmal E, Zmudz'nski W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 213(2): 225-230.
- [5] 邵颖, 薛宽宏, 陈巧玲, 等. TiO_2 纳米管的光催化作用[J]. *应用化学*, 2003, 20(5): 433-436.
SHAO Yin, XUE Kuang-hong, CHEN Qiao-ling, et al. Photocatalytical degradation of TiO_2 nanotubes[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(5): 433-436.
- [6] WANG Xiao-ping, YU Yun, HU Xing-fang, et al. Hydrophilicity of TiO_2 films prepared by liquid phase deposition[J]. *Thin Solid Films*, 371(1-2): 148-152.
- [7] 阎建辉, 黄可龙, 司士辉, 等. 单分散纳米 TiO_2 光催化剂的水解-溶胶制备法[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 788-792.
- YAN Jian-hui, HUANG Ke-long, SI Shi-hui, et al. Preparation of photocatalytic activity nanosized TiO_2 by hydrolysis-sol method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(3): 788-792.
- [8] Mills A, Elliott N, Parkin I P, et al. Novel TiO_2 CVD films for semiconductor photocatalysis[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 151(1-3): 171-179.
- [9] Negishi N, Takeuchi K. Preparation of photocatalytic TiO_2 transparent thin film by thermal decomposition of $\text{Ti}(\text{alkoxide})_4$ with α -terpineol as a solvent[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 392(2): 249-253.
- [10] Yamagishi M, Kuriki S, Song P K, et al. Thin film TiO_2 photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 442(1-2): 227-231.
- [11] Byrne J A, Eggins B R, Brown N M D, et al. Immobilization of TiO_2 powder for the treatment of polluted water[J]. *Catalysis Today*, 1998, 17(1-2): 25-36.
- [12] Rao K V S, Rachel A, Subrahmanyam M, et al. Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46(1): 77-85.
- [13] 施利毅, 李春忠, 房鼎业, 等. TiCl_4 - O_2 体系高温反应制备超细 TiO_2 光催化材料的研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(5): 717-725.
SHI Li-yi, LI Chun-zhong, FANG Ding-ye, et al. Ultrafine titania photocatalytic materials synthesized by high temperature reaction in TiCl_4 - O_2 system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(5): 717-725.
- [14] Zwilling V, Darqueceretti E, Boutry-Forveille A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy[J]. *Surf Interface Anal*, 1999, 27(7): 629-637.
- [15] Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(6): 921-929.
- [16] Varghese O K, Gong D, Paulose M, et al. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(1): 156-165.

(编辑 李艳红)