

文章编号: 1004 - 0609(2005)04 - 0578 - 06

电解液对纯钛表面 TiO_2 多孔膜形态及晶型的影响^①

陶 杰, 王 炜, 陶海军, 王 玲

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 以硫酸和氢氟酸为电解液, 采用恒压阳极氧化方式, 在 TA1 表面获得多孔 TiO_2 膜, 并研究了电解液对 TA1 表面 TiO_2 多孔膜形态和晶型的影响规律。利用场发射扫描电镜和 X 射线衍射仪观察了多孔膜的形貌和结构, 并对不同晶型多孔 TiO_2 膜的形貌和晶型进行了初步的探讨。结果表明: 在硫酸电解液中, 通过阳极氧化能够在 TA1 表面直接形成锐钛型和金红石型 TiO_2 多孔膜, 且孔径为 100~200 nm; 在氢氟酸电解液中, TA1 表面获得了大面积的非晶纳米多孔 TiO_2 结构, 孔径为 10~50 nm。

关键词: 阳极氧化; TiO_2 多孔膜; 电解液

中图分类号: TQ 153.6

文献标识码: A

Effect of electrolyte on morphology and crystallization of TiO_2 porous film on pure titanium

TAO Jie, WANG Wei, TAO Haijun, WANG Ling

(College of Materials Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The TiO_2 porous film was prepared by constant voltage anodic oxidation on the surface of pure titanium using sulphuric acid and hydrofluoric acid as electrolytes. The effects of the electrolytes on the morphologies and crystallization of the TiO_2 porous film were studied, and the forming mechanism of TiO_2 porous film and its crystallization were discussed. The morphologies and the crystallization of the film were analyzed with field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffractometer (XRD). The results show that the anatase and rutile TiO_2 porous films form directly on the surface of pure titanium in the sulphuric acid, and the aperture size is 100 - 200 nm. While the mass amorphous nanos porous TiO_2 films are gained in the hydrofluoric acid, and the aperture size is 10 - 50 nm.

Key words: anodic oxidation; TiO_2 porous film; electrolyte

阳极氧化法作为一种多孔膜的制备方法, 早已运用于 Al_2O_3 多孔膜的制备研究当中。而 Al_2O_3 多孔膜的研究已经有几十年的历史, 在 Al_2O_3 多孔膜的形貌和晶型^[1, 2]、结构^[3, 4]、制备工艺^[5, 6]和应用^[7, 8]等方面都取得了丰硕的研究成果。李芳柏等^[9, 10]在国内首先通过电解金属钛网的方法制备了多孔 Ti/TiO₂ 电极。而 Zwillig 等^[11, 12]对 TiO_2 纳米多孔膜进行了较深入的研究, 对钛和钛合金在含

HF 的电解液中获得的多孔阳极氧化膜的结构和物理化学性能都做了较为详尽的研究, 但此多孔膜为非晶态的。Varghese 等^[13, 14]利用高纯(质量分数, 99.5%)钛箔(0.25 mm)在 0.5% HF 酸(体积分数)中恒压阳极氧化制备了 TiO_2 纳米多孔膜(TiO_2 纳米管阵列), 并测量了其在干燥氧气, 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。虽然采用后续热处理方式可实现

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 - 11 - 08; 修订日期: 2005 - 01 - 05

作者简介: 陶 杰 (1963 -), 男, 教授。

通讯作者: 陶 杰, 教授; 电话: 025 - 84892900; 传真: 025 - 84895378; E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

纳米 TiO₂ 薄膜的非晶向晶体转变, 但这种工艺至少增加了工序, 提高了能耗, 同时也会由此产生不利的影响。本文作者以硫酸为电解液, 经恒压阳极氧化后可在 TA1 表面直接获得锐钛型或金红石型的多孔 TiO₂ 膜。为进一步研究 TiO₂ 薄膜的形貌和晶型特征, 比较了以氢氟酸为电解液时恒压阳极氧化制取纳米 TiO₂ 多孔膜的情况, 并探索电解液对 TiO₂ 多孔膜的形态和晶型的影响规律。

1 实验

1.1 试样的制备

本实验所采用的基材为工业纯钛 TA1(冷轧态), 其厚度为 1 mm, 试样片的尺寸均为 40 mm × 25 mm。表 1 所示为试样的主要的化学成分。

表 1 TA1 基材的化学成分

Table 1 Chemical compositions of TA1 (mass fraction, %)

Element	Content
Ti	Rest
O	0.100
N	0.030
C	0.050
H	< 0.015
Fe	< 0.150
Si	< 0.100

试样先经丙酮超声清洗除油后, 经过 600# 砂纸打磨(缩短抛光时间并减少产生点蚀和其它优先腐蚀的可能性)后, 用体积比为 1:1 的 HF 和 HNO₃ 的混合溶液抛光(抛光采用浸蚀的方法, 并剧烈搅拌^[15])。经过处理的试样用蒸馏水冲洗干净, 冷风吹干后放入干燥器中备用。

为了充分研究电解液成分对纳米多孔 TiO₂ 膜的影响, 本文实验采用了多组电解液, 其组成如表 2 和 3 所示。

表 2 氢氟酸电解液成分

Table 2 Component of hydrofluoric acid electrolyte(in 300 mL solution)

Electrolyte	Mass of CrO ₃ /g	Mass of HF/g
F ₁	15	0.33
F ₂	0	0.33
F ₃	0	0.57

表 3 硫酸电解液成分

Table 3 Component of sulphuric acid electrolyte(in 300 mL solution)

Electrolyte	Concentration of 98% H ₂ SO ₄ /(mol · L ⁻¹)
S ₁	0.1
S ₂	0.5
S ₃	0.7

1.2 实验方法

氢氟酸电解液中的阳极氧化采用恒压直流阳极氧化法, 以镀钉金属钛网为阴极, 两极间的距离始终保持 4 cm。加压方式采取直接加压法, 即直接将两极电压调节到所需值后带电放入试样片。整个实验过程都在 20 °C 左右下进行, 并磁力搅拌以保持整个体系的温度和电解液成分均匀。

硫酸电解液中的阳极氧化以铜片为阴极, 其它实验装置及过程同氢氟酸电解液中的阳极氧化。

2 结果与分析

2.1 电解液对纳米多孔 TiO₂ 膜形态的影响

图 1 所示为阳极氧化电压为 100 V 时 TA1 试样在 3 种不同浓度硫酸中所得多孔 TiO₂ 膜的形貌。由图 1 可见, 当硫酸浓度只有 0.1 mol/L 时, TA1 试样表面局部刚开始形成较浅的 TiO₂ 孔; 当硫酸浓度增加到 0.5 mol/L, 试样表面已经形成排列比较均匀的多孔膜, 且孔径为 100~200 nm; 当硫酸浓度继续增加到 0.7 mol/L 时, 孔径并没有明显增大。

图 2 所示为 TA1 在不同 HF 电解液中于 3 V 和 15 V 恒压下阳极氧化 10 min 的氧化膜 SEM 像。由图 2 可见: 在相同的电压下, 随着电解液中 HF 浓度的增加, 纳米孔的平均孔径逐步增大。这一现象在较高电压下尤其显著且能观察到纳米管状结构(如图 2(d))。

图 3 所示为 TA1 在 HF 电解液中不同电压下阳极氧化 10 min 氧化膜的 SEM 像。比较图 2 和 3 可发现: 在加有 CrO₃ 电解液中形成的氧化膜表面的阻挡层的残留物要比未加 CrO₃ 的电解液要少, 即加有 CrO₃ 的电解液中形成的多孔氧化膜的表面形貌较好, 这可能与 CrO₃ 水溶液的强氧化性有关。

2.2 电解液对多孔 TiO₂ 膜晶型的影响

TiO₂ 有 3 种晶型: 板钛矿、锐钛矿、金红石。

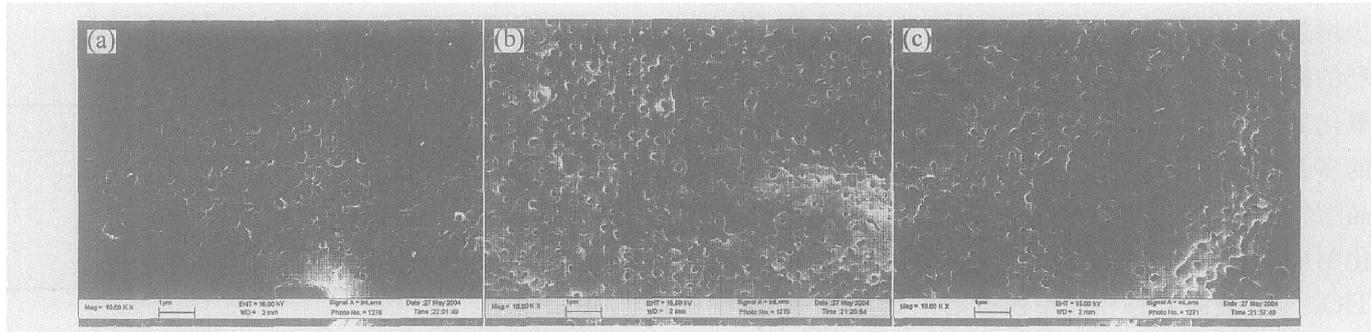


图 1 TA1 试样在 100 V 电压下不同浓度的硫酸中恒压阳极氧化 10 min 所得氧化膜的 SEM 像

Fig. 1 SEM photographs of films on TA1 surfaces by anodic oxidation at 100 V for 10 min in different sulphuric acid concentrations
(a) —Electrolyte S₁; (b) —Electrolyte S₂; (c) —Electrolyte S₃

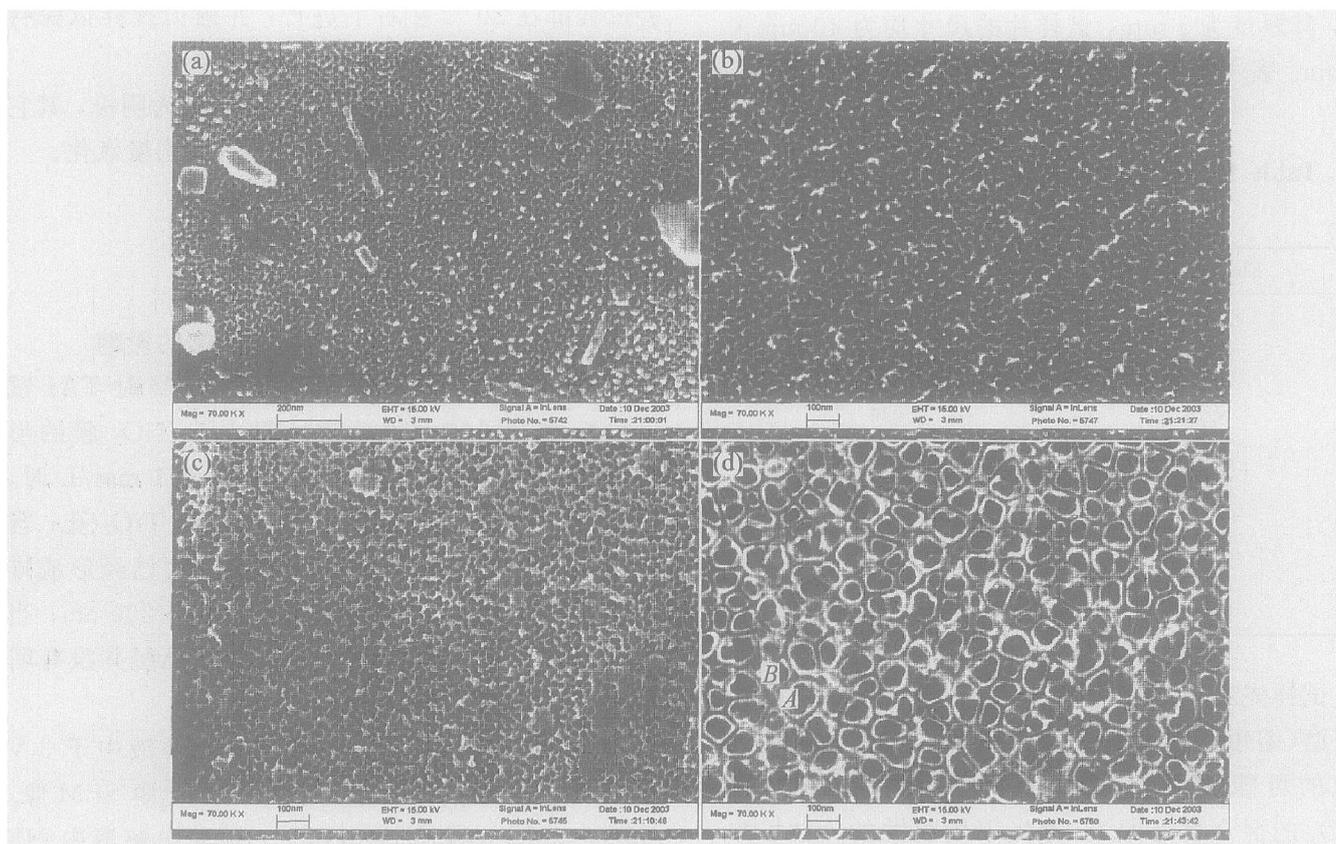


图 2 TA1 在不同 HF 电解液中恒压阳极氧化 10 min 所得氧化膜的 SEM 像

Fig. 2 SEM photographs of films on TA1 surfaces by anodic oxidation for 10 min in different hydrofluoric acid electrolytes
(a) —In electrolyte F₂, at 3 V; (b) —In electrolyte F₃, at 3 V;
(c) —In electrolyte F₂, at 15 V; (d) —In electrolyte F₃, at 15 V

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。用 Bruker D-8 型 X 射线衍射仪对实验所获得的各种 TiO₂ 膜进行了结构分析，结果如图 4 和 5 所示。在电解液 F₃ 中，阳极氧化电压从 50 V 增加到 200 V 时，所得到的 TiO₂ 膜未出现 3 种晶体的衍射峰，只出现基体的纯 Ti 峰(见图 4)，由于 TiO₂ 膜比较薄，所以 X 射线衍射谱未出

现典型的非晶态散射特征。在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中，当阳极氧化电压达到 80 V 时，所得到的 TiO₂ 膜的 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 TiO₂ 的结晶相；当阳极氧化电压达到 150 V 时，X 射线衍射谱在 27° 左右出现金红石相 (110) 面的特征衍射峰，即表示氧化膜中存在金红石型

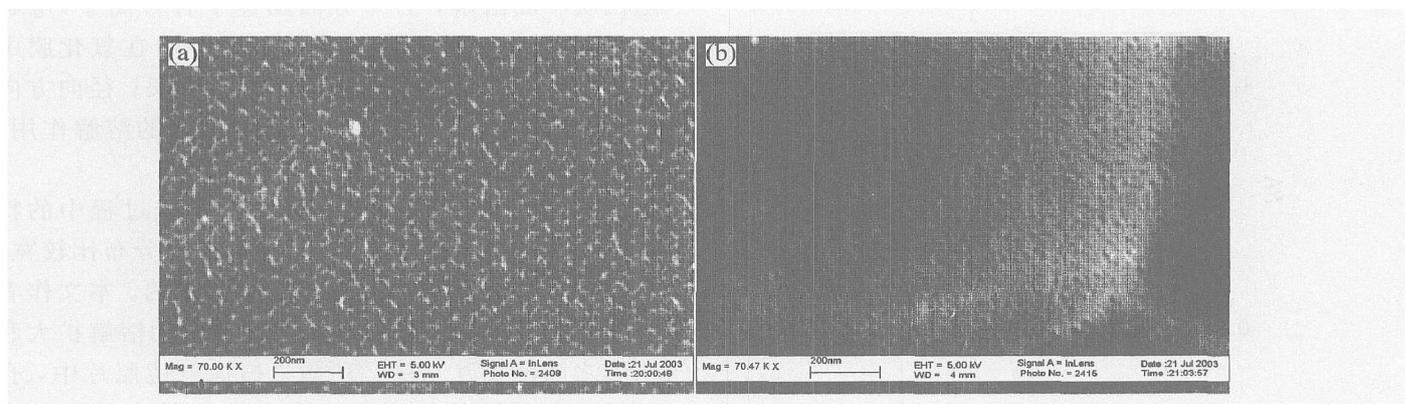


图 3 TA1 在电解液 F₁ 中不同电压下阳极氧化 10 min 所得氧化膜的 SEM 像

Fig. 3 SEM photographs of films on TA1 surfaces by anodic oxidation for 10 min at different voltages in electrolyte F₁

(a) -3 V; (b) -15 V

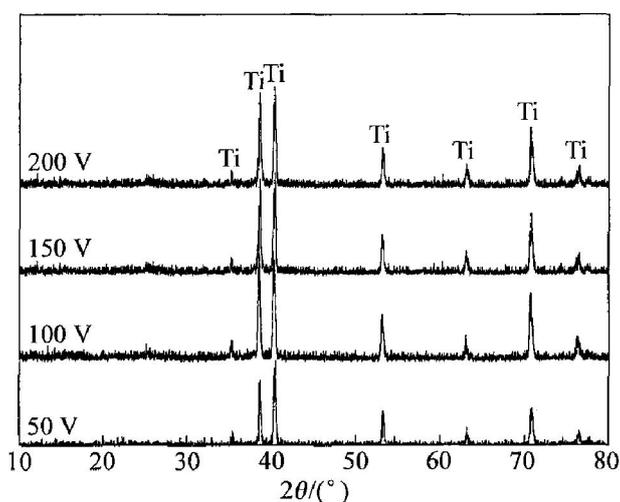


图 4 TA1 在电解液 F₃ 中恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation for 10 min at different voltages in electrolyte F₃

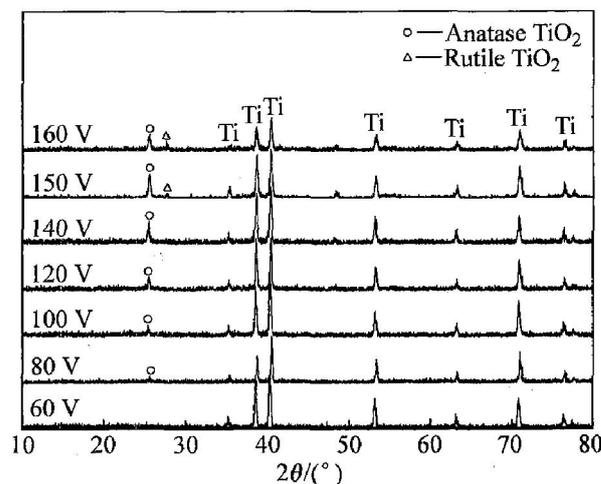


图 5 TA1 试样在电解液 S₂ 中恒压阳极氧化 10 min 的 X 射线衍射谱
Fig. 5 XRD patterns of TA1 by anodic oxidation for 10 min at different voltages in electrolyte S₂

TiO₂ 的结晶相(见图 5)。

3 分析与讨论

3.1 多孔 TiO₂ 膜的形成

在氢氟酸体系中, 当阳极氧化电压达到 3 V 时, 即可在 TA1 试样形成 TiO₂ 多孔膜, 孔径为 10~ 50 nm, 孔密度也比在硫酸体系下的要大; 而在硫酸体系中, 当阳极氧化电压达到 80 V 时, 在 TA1 试样表面才能形成 TiO₂ 多孔膜^[16], 孔径要比氢氟酸体系的大。由于氢氟酸对 TiO₂ 有极好的溶解能力 ($\text{TiO}_2 + 6\text{HF} = [\text{TiF}_6]^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$),

所以在比较低的电压下, 氧化膜表面的凹陷处能得到溶解, 进而在氧化膜上产生了最初的孔。而 0.5 mol/L 的硫酸对二氧化钛几乎没有溶解作用, 只有热硫酸对 TiO₂ 有一定的溶解能力。实验表明, 在较高的电压下, 硫酸体系中的峰值电流和稳定电流都比较大, 在阳极氧化过程中产生大量的热, 使整个体系的温度升高(尤其是初始阶段), 硫酸对 TiO₂ 的溶解能力增强, 同时在电场的作用下, 在氧化膜上形成了多孔结构。

阳极氧化过程按电流随氧化时间的变化趋势可分为 3 个阶段(见图 6): 1) *ab* 段, 阻挡层的形成。电流在瞬间(几秒钟)达到峰值(即峰值电流)后又迅速下降, 短时间内大量电荷通过阳极表面。由法拉

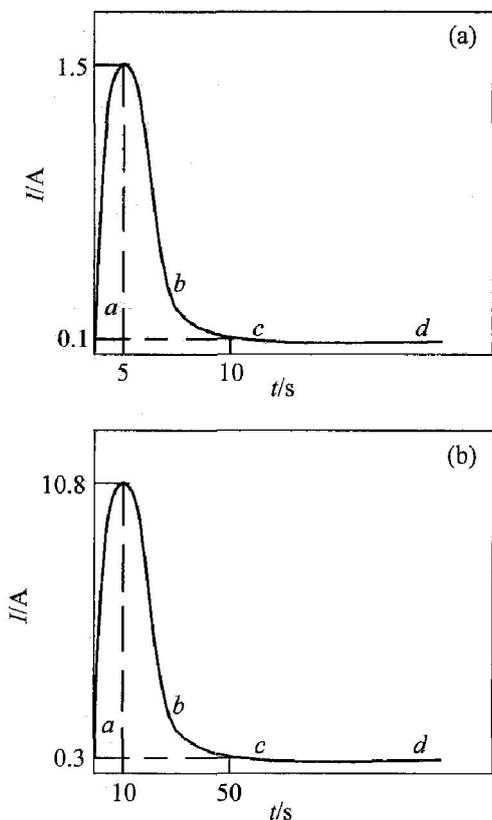


图 6 阳极氧化电流随氧化时间的变化曲线

Fig. 6 Change curves of anodic oxidation current with time

- (a) —Anodic oxidation in electrolyte F₃ at 3 V;
- (b) —Anodic oxidation in electrolyte S₂ at 100 V

第定律可知,在这一时间内有大量的致密型氧化膜生成,由于致密型氧化膜电阻很高,从而导致电流在极短时间内急剧下降; 2) *bc* 段,纳米孔的形成。纳米孔的出现为电流的通过提供了通道,从而使阳极氧化过程得以继续; 3) *cd* 段,多孔层的生长阶段。在腐蚀介质(电解液)和电场的共同作用下,孔道底部不断向基体延伸,多孔氧化膜不断增厚,同时,孔的外表面不断溶解,多孔层不断减薄。当这两个过程达到平衡时,氧化膜的厚度就会趋向一个稳定值(最大厚度)。*ab* 段生成大量致密氧化物,体积比金属钛要大许多,体积膨胀产生的内应力使阻挡层的表面出现微观起伏。这些微观起伏使原先在基体表面均匀分布的电场强度重新分布,在微观起伏的凹陷处,电场强度增加,增大了电解液对凹陷处氧化膜的溶解,产生了原始的纳米孔胚胎。这些原始的胚胎在电解液的进一步溶解作用下,不断生长直至形成纳米多孔结构。显然电场强度的分布在这一过程中起着十分重要作用。

电场强度在孔道内的分布可分为孔道的轴向和径向:轴向方向的电场强度一方面促使孔道底部的

阻挡层不断溶解,另一方面加速了各种离子(电解液中的 O^{2-}/OH^- 和基体中的 Ti^{4+} 等)在氧化膜中的迁移速度,从而促进了氧化膜的生长;径向方向的电场强度促进电解液对孔道内孔壁的溶解作用,使孔径不断增大。

实验发现,由于多孔 TiO_2 膜形成过程中的特殊生长机制,从而多孔 TiO_2 膜孔径的分布比较宽,但每个试样中孔径最小值几乎是一样的。本文作者认为,平均孔径的增长是由于单一孔的溶解扩大和小孔之间的相互“吞并”所致。扫描电镜照片中,孔壁的不完整性是相邻的两个小孔开始合并的前奏(如图 2(d)中标注 B);而大孔套小孔的现象表明相邻的两个小孔在合并过程中,中间的孔壁物质还未完全溶解(如图 2(d)中标注 A);最终两个小孔合并成一个大孔。这一系列的“吞并”过程,存在着不均匀性,从而导致小孔依然存在,大孔不均匀分布。由于“吞并”过程起始于小孔间孔壁物质的溶解,那么“吞并”过程的不均匀性即来自于孔壁物质不同的溶解速度。溶解速度与孔壁本身物质的耐蚀性(成分、结构的不均匀导致耐蚀性不均匀)、场致溶解的能力有关(电场分布的不均匀和电解液成分的不均匀导致溶解速度的不均匀)。

综上所述,多孔 TiO_2 膜的生长过程,可分为单个孔道在场致溶解作用下的均匀生长过程和多个孔道在场致溶解作用下的不均匀的竞争生长过程(“吞并”过程),前者有利于获得规则的多孔 TiO_2 膜,因此,在实验中要尽量避免后者的出现。

3.2 不同晶型 TiO_2 多孔膜的形成

Varghese 等^[13]指出: TiO_2 纳米管阵列的锐钛矿相的结晶转变温度在 280 °C 左右,且与所处气氛无关;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。

钛基体表面氧化膜不同晶型的直接生成的主要影响因素为电流。从实验过程来看,无论是硫酸体系下的峰值电流,还是稳定电流都比氢氟酸体系下的要大得多,从而硫酸体系产生的热量也就比氢氟酸体系大,有利于氧化膜结晶相的生成。同时在硫酸体系下,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,使得体系的热量也随之增加,试样表面的局部温度很高,从而导致了不同晶型 TiO_2 膜的形成。

同时,还可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

态的转变总是需要一定的能量来克服能垒。在阳极氧化条件下, 由液相中生成晶态 TiO₂ 的能垒比在固相体系下由非晶态转变为晶态 TiO₂ 的能垒低, 因而在电场作用下获得锐钛型和金红石型 TiO₂ 比其在开放体系下所需的能量要低。

4 结论

1) 在硫酸电解液中, 通过阳极氧化能够在 TA1 基体上直接形成锐钛型和金红石型 TiO₂ 多孔膜, 孔径为 100~200 nm。

2) 在含有 HF 酸的电解液体系中, TA1 经过恒压阳极氧化处理, 其表面可以获得大面积的纳米多孔 TiO₂ 结构, 孔径为 10~50 nm。且随着电解液中 HF 酸含量的增加, 纳米孔的平均孔径值增大, 并在一定的电压下会出现纳米管状结构。

3) 纳米多孔 TiO₂ 膜的生长过程, 可分为单个孔道在场致溶解作用下的均匀生长过程和多个孔道在场致溶解作用下的不均匀的竞争生长过程(“吞并”过程)。在整个阳极氧化过程中, 电解液不同的场致溶解能力起着关键性作用。

4) 电流的增加有利于氧化膜结晶相的产生, 电场也对结晶相的产生起着促进作用。

REFERENCES

- [1] Girginov A A, Zahariev A S, Machkova M S. Kinetics of formation of complex anodic oxide films on aluminium[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 76(3): 274 - 278.
- [2] Patermarakis G. Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution inside the pores during the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium by a transport phenomenon analysis[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 447(1-2): 25 - 41.
- [3] Yakovleva N M, Anicai L, Yakovlev A N, et al. Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 416(1-2): 16 - 23.
- [4] Sui Y C, Cui B Z, Martínez L, et al. Pore structure, barrier layer topography and matrix alumina structure of porous anodic alumina film[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 406(1-2): 64 - 69.
- [5] ZHAO Yan-chun, CHEN Miao, LIU Wei-min, et al. Preparation and self-lubrication treatment of ordered porous anodic alumina film[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82(2): 370 - 374.
- [6] Shawaqfeh A T, Baltus R E. Fabrication and characterization of single layer and multilayer anodic alumina membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1999, 157(2): 147 - 158.
- [7] XU Dong-sheng, YU Yur-xiang, ZHENG Miao, et al. Electrochemical fabrication of one-dimensional silica nanostructures[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(8): 673 - 676.
- [8] ZHENG Mao-jun, ZHANG Li-de, ZHANG Xi-rui, et al. Fabrication and optical absorption of ordered indium oxide nanowire arrays embedded in anodic alumina membranes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 334(4-6): 298 - 302.
- [9] 李芳柏, 王良焱, 李新军, 等. 新型 Ti/TiO₂ 电极的制备及其光电催化氧化活性[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(6): 977 - 981.
- LI Fang-bai, WANG Liang-yan, LI Xi-rui, et al. Preparation and properties of innovative Ti/TiO₂ mesh photoelectrode for methyl orange photoelectrocatalytic[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(6): 977 - 981.
- [10] FAN Cai-mei, SUN Yan-ping, MIN Yan-qin, et al. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution using TiO₂/Ti thin film photocatalyst[J]. *Transactions Nonferrous Met Soc China*, 2003, 13(4): 1008 - 1012.
- [11] 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.
- [12] Zwilling V, Darque-Ceretti 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.
- [13] Varghese O K, Gong D W, Paulose M, et al. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays[J]. *J Mater Res*, 2003, 18(1): 156 - 165.
- [14] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(12): 3331 - 3334.
- [15] 唐汝钧. 机械工程材料测试手册(物理金相卷)[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999. 11.
- TANG Ru-jun. *The Handbook of Mechanical Engineering Material Test*[M]. Shenyang: Liaoning Science Technology Press, 1999. 11.
- [16] 王 炜, 陶 杰, 陶海军, 等. 阳极氧化制备 TiO₂ 纳米多孔膜[J]. *功能材料(增刊)*, 2004, 35: 2958 - 2961.
- WANG Wei, TAO Jie, TAO Hai-jun, et al. Preparation of nanoporous TiO₂ film by anodic oxidation[J]. *Functional Materials(S)*, 2004, 35: 1958 - 2961.

(编辑 李艳红)