

两段式阳极氧化法制备大管径 TiO₂ 纳米管

刘达理¹, 冯波¹, 鲁雄¹, 陈建敏²

(1. 西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

(2. 中科院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要:应用电化学阳极氧化方法,在自选的电解液中,通过调节氧化电压和氧化次数制备不同管径的 TiO₂ 纳米管。其管径可分别控制在 50, 100 和 200 nm 左右。其中 50 和 100 nm 范围的纳米管是一次氧化所制得。通过再次氧化突破了一次氧化对尺寸的限制,所制得纳米管的最大管径达到 280 nm。实验证实,在一定的电压范围内,通过调节阳极氧化的电压可以控制 TiO₂ 纳米管的管径大小。但是,在本实验的电解液条件下,在一次氧化过程,通过调节电压制备出的纳米管最大管径只能达到 120 nm。采用两次氧化能将 TiO₂ 纳米管的管径扩大到更大的尺寸,可以扩展 TiO₂ 纳米管的应用范围。

关键词:钛; 电化学阳极氧化; TiO₂ 纳米管; 表面改性

中图分类号: TB383; TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0325-04

近年来,钛及其合金凭借良好的生物相容性和力学性质逐渐成为骨科植入材料的首选,广泛应用于临床硬组织和器官的替换中。为了更好地提高其生物相容性,对于钛及其合金的表面改性的研究也引起了广大研究者的重视。纳米 TiO₂ 具有良好的紫外光吸收性能和催化性能,已开始用于化妆品、废水处理催化剂、特种颜料和抗菌材料等。TiO₂ 纳米管在生物体植入材料方面也有一些研究报道^[1-3]。而通过电化学阳极氧化的方法在钛表面制备一层 TiO₂ 纳米管层是钛表面改性的一种方法^[4,5]。通过电化学阳极氧化法可以制备出不同管径的纳米管,但传统的电化学阳极氧化法所制得的 TiO₂ 纳米管在管径方面具有一定的尺寸限制,其范围主要在 0~120 nm^[6-8],这限制了 TiO₂ 纳米管的应用。本研究改进了原有的阳极氧化工艺,引入两段式氧化方法,将纳米管的管径尺寸扩大到 280 nm,并且有望通过多次氧化进一步扩大 TiO₂ 纳米管的管径,而管径的增加可能扩大其应用范围。

1 实验

将纯钛材(TA1)线切割成厚度为 1.5 mm、直径为 10 mm 的钛片,工作面积 10 mm × 10 mm × π/4。经金相砂纸打磨,丙酮、去离子水超声清洗和 4%HF-40% HNO₃(体积分数)溶液酸洗,再次用丙酮、去离子水超声清洗、烘干保存。

在室温条件下以预处理的钛片为工作电极,石墨为对电极。在 0.15 mol/L HF-2 mol/L H₃PO₄ 水体系中,第一步:两端分别施 10, 20, 25 V 直流电压条件下,控制阳极氧化时间为 1 h。第二步:将 10, 20 V 制得的样品分别在 25 V 条件下再次氧化 1 h。氧化过程保持用磁力搅拌器搅拌液体。在阳极氧化时间达到时,快速取出样品,用去离子水冲洗,烘干存放。

样品表面形貌通过 FEI Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察。

2 实验结果

图 1 是纯钛分别在 10, 20 和 25 V 3 种电压下氧化 1 h 得到的 TiO₂ 纳米管的微观形貌。图 1 d 以 20 V 试样为例,示出 TiO₂ 纳米管的断面形貌。由此可知,通过电化学阳极氧化法可以在纯钛表面制备一层有序排立的、管径分布均匀和具有一定管长的 TiO₂ 纳米管。其中图 1a 的阳极氧化电压为 10 V,其纳米管管径主要分布在 50 nm 左右。图 1b 的氧化电压为 20 V,管径主要分布在 100 nm 左右。图 1c 的氧化电压为 25 V,管径主要分布在 100 nm 左右,也有少数管径达到 120 nm。图 1a 和 1b 说明电化学阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管的管径在 0-100 nm 范围内。此外,在预实验中采用同样电解液以及前期采用其他电解液的研究均表明^[9],在 10 V 以下所获得的纳米管管径更小。而图 1c 说明 25 与

收稿日期: 2009-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(50871093); 教育部全国博士学位论文作者专项资金资助项目(200554)

作者简介: 刘达理,男,1983年生,硕士,西南交通大学材料科学与工程学院,四川 成都 610031,电话: 028-87634154, E-mail: liuliu3229@hotmail.com; 通讯作者: 冯波,教授,博士生导师,电话: 028-87634023

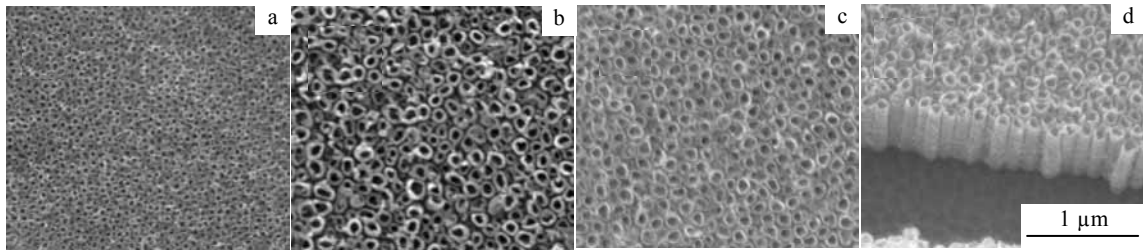


图 1 电化学阳极氧化 1 h TiO₂ 的形貌

Fig.1 SEM images of the anodic TiO₂ nanotubes after 1 h oxidation: (a) at 10 V, (b) at 20 V, (c) at 25 V, and (d) the side view of the oxide TiO₂ nanotubes after 1 h oxidation at 20 V

20 V 时生成的 TiO₂ 纳米管的管径没有太大差别。因此，电化学阳极氧化电压是影响纳米管管径大小的主要因素之一，并且其影响主要表现在 25 V 以下的范围内，超过 25 V 后电压变化对纳米管管径没有明显影响。

图 2 为氧化电压分别为 30 和 40 V 时，纯钛基体经过 1 h 氧化的 SEM 照片，样品表面没有纳米管生成，而是形成纳米颗粒。因此，电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管时，适宜的氧化电压范围在 25 V 以下。当氧化电压大于 25 V 时，在钛表面将很难生成 TiO₂ 纳米管。

图 3 为两段式氧化样品的 SEM 照片。通过两次氧化，TiO₂ 纳米管管径大小发生了改变。图 3a 为两次均为 20 V 阳极氧化的样品。TiO₂ 纳米管管径主要分布在 110 nm 左右，较一次氧化时的管径没有明显变化(图 1b)。当第二次采用 25 V 氧化电压时，如图 3b 和 3c，纳米管管径有明显的扩大，主要分布在 200 nm 左右。图 3b 中管径最大值达到 250 nm 左右，虽然其中也存在少量 100 nm 左右的纳米管。图 3c 中也有同样的情形出现，不过其中 TiO₂ 纳米管的管径最大值达到 280 nm。这说明通过两次氧化可以有效地扩大纳米管的管径，制备出管径较大的 TiO₂ 纳米管。

3 讨论

本研究及课题组前期工作均表明，在 25 V 以下电压范围内电化学阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管时，氧化电压是影响其管径大小的主要因素之一。当氧化电压在 20-25 V 之间时，随电压升高，纳米管的管径没有明显的扩大。当电压超过 30 V 时，电化学阳极氧化法将无法在纯钛基体上制备出 TiO₂ 纳米管，取而代之的是纳米颗粒。结合国内外对纳米管状结构的形成机制的研究^[10-12]，可做出如下推测，在 TiO₂ 纳米管形成前期，纯钛基体表面覆盖的一层 TiO₂ 薄膜将阻挡电解液对

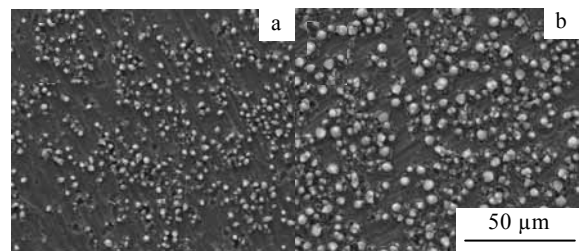


图 2 电化学阳极氧化 1 h 样品的表面形貌

Fig.2 SEM images of the samples after 1 h oxidation: (a) 30 V and (b) 40 V

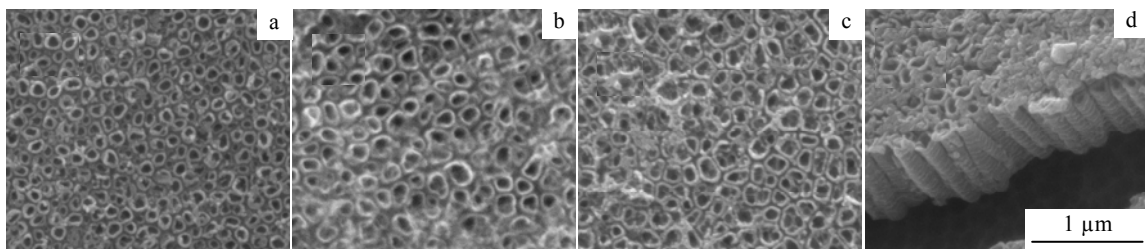


图 3 两段式阳极氧化纳米管形貌(每次氧化均 1 h)

Fig.3 SEM images of the anodic TiO₂ nanotubes by the two-steps anodic oxidation (1 h oxidation per step): (a) 20 V for the first step, 20 V for the second step; (b) 20 V for the first step, 25 V for the second step; (c) 25 V for the first step, 25 V for the second step; and (d) side view of the TiO₂ nanotubes: 20 V for the first step, 25 V for the second step

基体的腐蚀作用。因为 TiO₂ 薄膜成为阻挡层,能阻止基体和电解液之间的电量交换,进而阻碍基体和电解液的反应。当电量储存到一定量时, TiO₂ 半导体阻挡层下将会产生钛离子的跃迁,即会击穿 TiO₂ 阻挡层,使得阻挡层上产生纳米级的微孔,释放电量。这种基体离子的跃迁行为对单个离子来说是随机的,但是由于纯钛基体是一个宏观的尺寸,单个离子的随机现象在电场的作用下将会在宏观尺寸上出现规律性的排布,随着一定量的 TiO₂ 腐蚀和沉积,即在纯钛基底上生长出管径大小均匀、排立有序的纳米管阵列。同时由于离子的跃出击穿了原始的 TiO₂ 阻挡层,将会在以离子跃迁点为原点形成一个圆形的易跃迁范围。跃迁难易程度由圆心沿半径向远离圆心的方向逐步增加。同时,基体上施加的电压将会影响离子跃迁范围。随着电压增大,跃迁的范围也将增大。由此可以解释 10 和 20 V 两种直流电压下产生的纳米管管径的大小差异。但是这个跃迁的范围不是无限增大的,取决于相邻的跃迁离子之间的距离。因为每个跃迁离子的跃迁范围都是以圆形向外扩展,当两个相邻离子的跃迁范围扩大到一定值时将会产生跃迁范围的叠加,这样抑制了处于跃迁范围边缘的离子的跃迁,甚至不能产生离子的跃迁。这可以解释 20 和 25 V 两种直流电压产生的纳米管在管径方面的差异不大的现象,即在叠加状况存在的这个前提下使得 20 和 25 V 两种直流电压下离子的跃迁范围相近,导致纳米管的管径大小近似。而当电压进一步增大,如达到 30 或 40 V,引起的结果是基体与电解液之间的单位面积和单位时间上的电量储存过大,这将显著提高离子的跃迁能力,从而使离子跃迁能力大于阻挡层的约束能力,不再受前述跃迁范围的限制,导致纳米管成形的原始条件消失,即纯钛基体上不能形成纳米管。通过两次或多次氧化将有利于 TiO₂ 纳米管的管径的进一步的扩大,可以将纳米管的尺寸扩大到 280 nm 左右甚至更大。这个现象不同于一次氧化下的成管机制,第二次氧化时纳米管的生长不是按照跃迁范围向上生长的,而是已经成形的 TiO₂ 纳米管之间的腐蚀并管引起的,即在多个纳米管之间的纳米管壁被腐蚀掉,但生成的 TiO₂ 没有沉积在腐蚀处,而是在并管后的大管的端口沉积下来。较长时间的腐蚀和生长促进了纳米管管径的扩大,形成管径在 250 nm 左右的纳米管。由图 3b 和 3c 就可以发现并管现象。但是这种腐蚀是不均匀的、随机的,这种特性将会使产生的纳米管管径大小分布不均匀、出现随机的现象,纳米管的管径尺寸将会在两个或多个尺寸范围交叉分布。因此,两次氧化后纳米管管径的分布呈现出部分不均匀性和随机性。

4 结 论

1) 在直流电压低于 25 V 范围内,通过一次电化学阳极氧化法可以在纯钛表面制备一层有序排立的、管径分布均匀的 TiO₂ 纳米管。

2) 通过调节氧化电压可以制备出不同管径的 TiO₂ 纳米管,不过 TiO₂ 纳米管的管径最大值为 120 nm 左右;再增加氧化电压,电压对 TiO₂ 纳米管的管径的影响将消弱;当电压超过 30 V 后,在纯钛基体出现纳米颗粒。

3) 对 20 和 25 V 直流电压下一次氧化后的样品再次进行 25 V 直流电压下的阳极氧化,可以将 TiO₂ 纳米管的管径增大两倍以上, TiO₂ 纳米管管径的最大值可以达到 280 nm。因此对样品进行两次阳极氧化将成为制备管径超过 200 nm 的 TiO₂ 纳米管的有效方法,有利于扩展 TiO₂ 纳米管的应用范围。

参考文献 References

- [1] Li Dachen(李大成), Zhou Dali(周大利). *Sichuan Nonferrous Metals*(四川有色金属)[J], 2002, 4: 14
- [2] Zhang Lide(张立德), Mu Jimei(牟季美). *Nanostructures and Nanomaterials*(纳米结构与纳米材料)[M]. Beijing: Science Press, 2001
- [3] Zhang Qinghong(张青红), Gao Lian(高 濂), Guo Jinkun(郭景坤). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2000(1): 21
- [4] Amar Kumbhar, George Chumanov. *Journal of Nanoparticles Research*[J], 2005, 7: 489
- [5] Fan Chongzheng(范崇政), Xiao Jianping(肖建平), Ding Jianwei(丁建伟). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2001, 46(4): 256
- [6] Cheng Xiaoling(成晓玲), Hu Shejun(胡社军), Kuang Tongchun(匡同春). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(4): 1
- [7] Gao Lian(高 濂), Zheng Shan(郑 珊), Zhang Qinghong(张青红). *Nano-Titania Photocatalyst and Its Application*(纳米氧化钛光催化材料及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 74
- [8] Liang Jian(梁 建), Ma Shufang(马淑芳), Han Peide(韩培德). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(2): 287
- [9] Chu Xueji(初薛基). *Preparation of TiO₂ Nanotube Layers on Titanium and Their Biological Properties*(钛表面 TiO₂ 纳米管层的制备及其生物性能)[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2007: 21

- [10] Lai Yuekun(赖跃坤), Sun Lan(孙 岚), Lin Changjian(林昌 9
健). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2004, 20: 1063
- [11] Wang Qing(王芹), Tao Jie(陶杰). *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2004, 19(5):
- [12] Cheng Xiaoling(成晓玲), Hu Shejun(胡社军), Kuang Tongchun(匡同春). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2005, 34(4): 1

Preparation of Large-Diameter Titania Nanotubes by Two-Step Anodic Oxidation

Liu Dali¹, Feng Bo¹, Lu Xiong¹, Chen Jianmin²

(1. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Diameters of titania nanotubes could be controlled through changing the oxidation voltages and anodization time. By anodization of one time, the nanotubes with the diameters of 50 nm and 100 nm were fabricated, even of 120 nm for the biggest diameter. By the two-step anodization, however, the diameter of the nanotubes was up to 280 nm, above the limit by one time anodization. It is demonstrated that the increase of voltage in a limited range could increase the diameter of the titania nanotubes, and the diameter of the nanotubes can hardly be expanded beyond 120 nm. In the two-step anodization, the diameter of the nanotubes could be enlarged to a larger range, in which the application of the nanotubes could also be widened.

Key words: titanium; electrochemical anodic oxidation; TiO₂ nanotube; surface modification

Corresponding author: Liu Dali, Master, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87634154, E-mail: liuliu3229@hotmail.com; Feng Bo, Professor, Tel: 0086-28-87634023