

阳极氧化制备 10 μm 长高比表面积的 TiO₂ 纳米管

万 斌¹, 肖 璇², 杨 琪³

(1. 上海民航职业技术学院, 上海 200232)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(3. 上海工程技术大学, 上海 201620)

摘 要: 为制备更长的 TiO₂ 纳米管, 在 0.5% NaF (质量分数)+甘油溶液中, 20 V 直流电压下, 分别在 0, 20 和 40 °C 的温度下对 Ti 片进行阳极氧化 7 h。SEM 观察结果表明: 得到的 TiO₂ 纳米管长度分别为 1034、2601 和 5152 nm; pH 值测试结果表明: 温度升高, 溶液扩散系数增大, 试样附近 H⁺ 扩散加快, 试样附近 pH 值减小速度慢。在 40 °C 的 0.5% NaF+甘油溶液中对 Ti 片进行阳极氧化 12 h, TiO₂ 纳米管长度超过了 10 μm。

关键词: TiO₂ 纳米管; 阳极氧化; 0.5% NaF+甘油溶液; pH 值测试; 比表面积

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2318-04

自从 C 纳米管发现以来, 由于 C 纳米管优异的电子和机械性能, 得到越来越多的关注^[1]。因此引起科学家更多的兴趣去开发纳米管材料, 不仅仅是 C 纳米管, 还包括 SiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, MoO₃ 和 TiO₂。TiO₂ 因为在气敏^[2]、光催化^[3-7]、光解水制氢^[8,9]和光伏电池^[10]的应用尤为突出而备受关注。

课题组以前的工作^[11-16]表明: 阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管的长度是电化学形成 TiO₂ 纳米管和溶液中 F⁻ 溶解 TiO₂ 纳米管之间达到平衡状态决定的。当电化学形成 TiO₂ 纳米管的速度大于溶液中 F⁻ 溶解 TiO₂ 纳米管时, TiO₂ 纳米管不断生长。这个是和电解质体系在反应过程中电流密度变化和 pH 值变化有关, 一定范围内电流密度的增加会提高电化学形成 TiO₂ 纳米管的速度; pH 值的增加会降低 F⁻ 溶解 TiO₂ 纳米管的速度。

TiO₂ 纳米管长度不同, 会导致纳米管中物质的传输距离和光线传播距离存在差异, 从而影响其光催化性能。在一定长度以下纳米管光催化效率很低, 达到一定阈值 (150~200 nm) 后, 光催化效率突然提高, 长度越大光催化性能越好。而目前国内阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管长度最长的一般也就在 2~3 μm, 这极大地影响了 TiO₂ 纳米管的光催化效率, 限制了 TiO₂ 纳米管光催化的应用。

TiO₂ 纳米管表面面积的增大, 有助于光生载流子的生成和反应物在表面的吸附, 也有利于光的吸收, 从而提高光催化能力, TiO₂ 纳米管的比表面积与光催化能力成粗略的正比关系。

为了得到长度更长、大比表面积的 TiO₂ 纳米管阵列, 提高 TiO₂ 纳米管的光催化效率, 本工作采用甘油+0.5% NaF (质量分数) 体系阳极氧化制备 TiO₂ 纳米管阵列。

1 实 验

实验原料为工业纯钛箔 (100 μm 厚; 杂质元素含量: N≤0.012%, C≤0.02%, Si<0.04%, Fe≤0.06%)。氟化钠 (NaF, 分析纯), 甘油 (C₃H₈O₃, 分析纯), 丙酮 (CH₃COCH₃, 分析纯)。

阳极氧化实验连接如图 1 所示, 包括直流稳压电源提供阳极氧化电压、电磁搅拌器和恒温水浴槽。

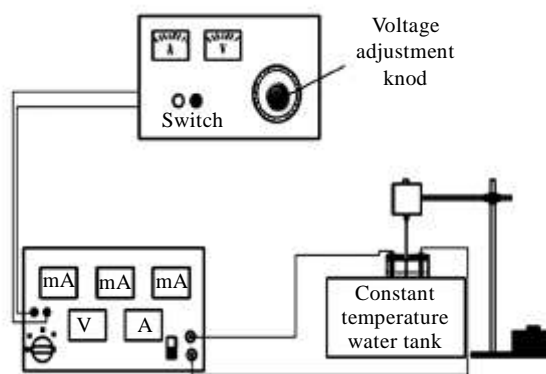


图 1 阳极氧化装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of anodic oxidation unit

收稿日期: 2016-08-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51161020)

作者简介: 万 斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 上海民航职业技术学院航空制造系, 上海 200232, E-mail: wbwb_2002@sina.com.cn

工业纯钛箔剪成 3 cm \times 6 cm 试样, 分别用 350#、800#和 1000#的金相砂纸逐级打磨纯 Ti 表面, 直到表面看不到划痕, 用去离子水冲洗, 然后用丙酮超声清洗除油, 再用去离子水清洗, 电风吹干, 备用。

室温下, 在聚四氟乙烯的容器中加入一定体积的甘油+0.5%NaF 溶液, 采用两电极体系进行阳极氧化, 其中钛片为阳极, 纯铂片为阴极, 20 V 直流电压下分别在 0, 20 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 7 h 制备 TiO_2 纳米管, 用去离子水清洗、干燥并使用日本电子生产的 JSM-6700F 型场发射电子扫描显微镜 (FE-SEM) 观察; 确定较好反应温度后, 20 V 的直流电压下, 改变反应时间来制备 TiO_2 纳米管, 然后用去离子水清洗、干燥。

实验过程中施加搅拌, 主要目的是减少在 Ti/电解液界面间双电层的厚度, 和保证在 Ti 电极表面各处的电流密度和温度保持一致。

为进一步研究 pH 值的影响, 在甘油+0.5%NaF 溶液进行阳极氧化的过程中, 测量了溶液及试样附近的 pH 值变化, 实验中采用的是美国 Extech 公司生产的笔式 pH 计 pH100。

用小刀将纳米管和纳米薄膜从钛基体上刮下, 碾碎。采用 3H-2000III 型全自动氮吸附 BET 比表面测试仪, 测量条件为: 吸附气体为 N_2 , 吸附温度为 77 K。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对 TiO_2 纳米管长度的影响

图2是甘油+0.5%NaF 溶液中 0, 20 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 7 h 得到 TiO_2 纳米管的 SEM 照片, 其中图 2a, 2b 和 2c 分别是 0, 20 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下反应制备的 TiO_2 纳米管的 SEM 照片。

由图 2 可见, 0 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的 TiO_2 纳米管长度为 1034 nm, 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的 TiO_2 纳米管长度约为 2601 nm, 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备的 TiO_2 纳米管长度

约为 5152 nm, 随着反应温度的升高, 所生成的 TiO_2 纳米管长度不断增加。这是因为: 阳极氧化时, 电解液的温度对纳米管的形成过程以及膜的晶型有很大的影响; 温度升高, 电解液的导电性增强, 纳米管形成电压降低, 电流密度增大, 纳米管增长速率增大。这和文献[17]的结果相吻合。

2.2 阳极氧化过程中试样附近 pH 值的变化

为进一步研究 pH 值的影响, 在 0.5%NaF+甘油溶液中进行阳极氧化的过程中, 测量了溶液及试样附近的 pH 值变化。在没有反应之前, 3 个温度下的溶液均为中性, pH 值大约为 7; 但反应 7 h 之后, 试样附近 pH 值就分别降到 0 $^{\circ}\text{C}$ 的 2 左右、20 $^{\circ}\text{C}$ 的 2.5 左右和 40 $^{\circ}\text{C}$ 的 3.5 左右。

这是因为电解产物 H^+ 的形成, 使得试样附近 pH 值降低, 并且在试样附近形成了一个相对酸性的环境; 而电解的过程是受扩散控制的过程, 随着溶液温度的增加, 溶液扩散系数增大, 试样附近 H^+ 扩散的速度增加, 导致 40 $^{\circ}\text{C}$ 的溶液 pH 值最大; 同时, 温度升高也会使得电流密度增加, 所以 40 $^{\circ}\text{C}$ 的溶液中纳米管生长速度最大。

pH 值的减小, 加快了 F^- 离子反应引起的化学溶解速度, 使得 TiO_2 纳米管长度增长开始放慢。所以反应后温度高的溶液 pH 值比温度低的溶液 pH 值大, TiO_2 纳米管长度还可以再生长。

2.3 反应 12 h 后 TiO_2 纳米管的 SEM

图3是在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.5%NaF+甘油溶液中 Ti 片进行阳极氧化反应 12 h 后的 SEM 形貌, 由图可见, TiO_2 纳米管最大长度超过了 10.11 μm , 见图 3a, 图 3b 是图 3a 的局部放大图, TiO_2 纳米管的结构清晰可见。

2.4 反应 12 h 后 TiO_2 纳米管的比表面积

将反应 12 h 后 TiO_2 纳米管用小刀刮下, 碾碎, 测量它的比表面积, 并与前期其它溶液体系制备的 TiO_2 纳米管和 TiO_2 纳米薄膜的比表面积^[16]进行对比。结果见表 1。

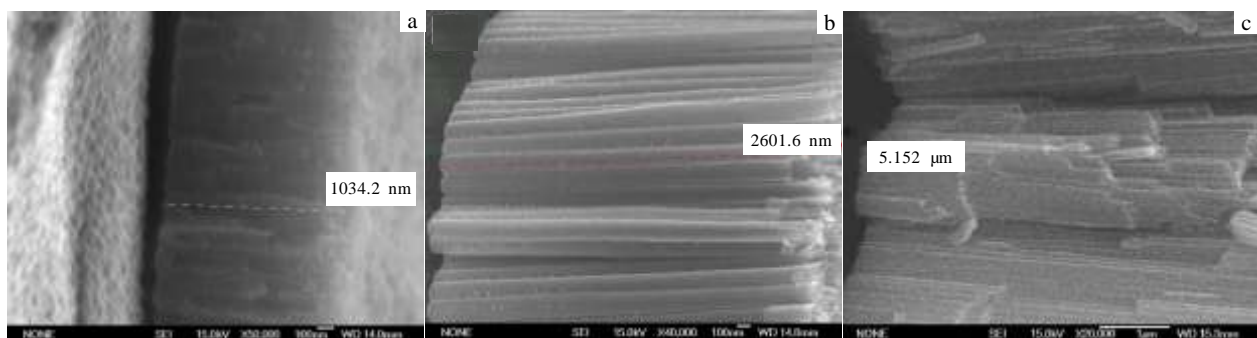


图 2 在不同温度下反应 7 h 后 TiO_2 纳米管的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of TiO_2 nano-tube anodized at different temperatures for 7 h: (a) 0 $^{\circ}\text{C}$, (b) 20 $^{\circ}\text{C}$, and (c) 40 $^{\circ}\text{C}$

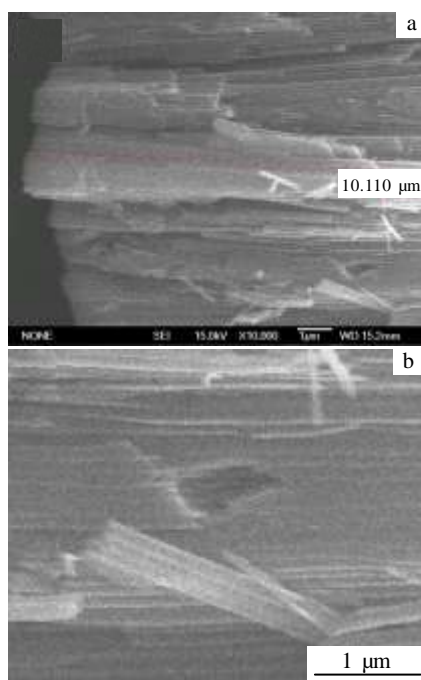


图 3 反应 12 h 后 TiO₂ 纳米管的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of TiO₂ nanotubes after reaction for 12 h

表 1 不同溶液中 TiO₂ 纳米管及纳米薄膜的比表面积

Table 1 Specific surface area of TiO₂ nanotubes and thin films in different solutions (m² g⁻¹)

Solution	TiO ₂ nanotube	TiO ₂ thin film
1.0 mol/L H ₂ SO ₄ +0.5% HF	197 (500 nm)	50
HF+NH ₄ H ₂ PO ₄	215 (2.2 μm)	-
NaF+Na ₂ SO ₄	206 (2.2 μm)	-
NaF+glycerin	208 (10 μm)	-

由表 1 可见，阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管的比表面积比用阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米薄膜的比表面积都要大。

这说明在 NaF+glycerin 体系中阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管阵列不仅长度比以往体系制备的长度长，而且比表面积也比薄膜态的高。有利于光催化反应的进行。

3 结 论

1) 在 0、20 和 40 °C 的 0.5%NaF+甘油溶液中对 Ti 片进行阳极氧化 7 h，得到的 TiO₂ 纳米管长度分别为 1034、2601 和 5152 nm。

2) 40 °C 的 0.5% NaF+甘油溶液中对 Ti 片进行阳极氧化 12 h，TiO₂ 纳米管最大长度超过 10 μm，且比表面积达到 208 m² g⁻¹。这是因为溶液温度升高使得溶液的电流密度增大；同时使得溶液扩散系数增大，试样附近 H⁺ 扩散加快，试样附近 pH 值减小速度慢。2 个结果共同促进了 40 °C 下 TiO₂ 纳米管的生长。

致谢：感谢上海大学分析测试中心褚玉良老师在 TiO₂ 纳米管 SEM 形貌检测及比表面积测量过程中提供的帮助！

参考文献 References

[1] Iijima S. *Nature*[J], 1991, 354: 56

[2] Varghese O K, Gong D W, Paulose M. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2003, 93(1-3): 338

[3] Du Jingjing(杜晶晶), Xi Yingmin(息英民), Zhao Junwei(赵军伟) et al. *New Chemical Materials*(化工新型材料)[J], 2016, 44(4): 146

[4] Zhou G H, Ding H Y, Zhu Y F et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1117

[5] Xi Jinfang(席金芳), Lu Shuangwei(鲁双伟), Yang Feng(杨峰) et al. *Semiconductor Optoelectronics*(半导体光电)[J], 2016, 37(1): 50

[6] Lin Longli(林龙利), Liu Guoguang(刘国光), Yang Minjian(杨敏建) et al. *Chinese Journal of Environmental Engineering* (环境工程学报)[J], 2016, 10(5): 2201

[7] Xing Jinjuan(邢锦娟), Ran Lintao(冉林涛), Liu Jiao(刘 娇) et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报)[J], 2016, 36(5): 1704

[8] Gopal K M, Karthik S, Maggie P. *Nano Letters*[J], 2005, 5(1): 191

[9] Jan M M, Hiroaki T, Andrej G et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2005, 7: 1133

[10] Xue C, Narushima T, Ishide Y et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(22): 19 924

[11] Wan Bin(万 斌), Shen Jianian(沈嘉年), Chen Mingbo(陈鸣波) et al. *Acta Chimica Sinica*(化学学报)[J], 2008, 66(11): 1301

[12] Wan Bin(万 斌), Shen Jianian(沈嘉年), Chen Mingbo(陈鸣波) et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2008, 25(6): 665

[13] Wan Bin(万 斌), Chen Mingbo(陈鸣波), Zhou Xiyong(周细应) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2012

[14] Wan Bin(万 斌), Chen Mingbo(陈鸣波), Zhou Xiyong(周细应) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(3): 285

[15] Zhou X Y, Shao J J, Wan B. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(6): 335

[16] Wan Bin(万 斌). *Dissertation for Doctorate*(博士学位)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2008

[17] Macak J M, Schmuki P. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 52(3): 1258

Anodic Oxidation Preparation of TiO_2 Nano-tube with 10 μm in Length and High Specific Surface Area

Wan Bin¹, Xiao Xuan², Yang Qi³

(1. Shanghai Civil Aviation College, Shanghai 200232, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(3. Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to prepare longer TiO_2 nano-tube with high specific surface area, Ti sheet was anodic oxidized under direct voltage of 20 V in solution of 0.5 wt% NaF+glycerin for 7 h at 0, 20 and 40 $^{\circ}\text{C}$. Results show that the length of the TiO_2 nano-tube is 1034, 2601 and 5152 nm for oxidation at 0, 20 and 40 $^{\circ}\text{C}$, respectively. With temperature increasing, the diffusion coefficient of the solution increases, diffusion of H^+ speeds up near the Ti sheet, and thus the rate of pH reduction slows down; as a result, the TiO_2 nano-tube growth is promoted at 40 $^{\circ}\text{C}$. In the solution of 0.5 wt% NaF+glycerin at 40 $^{\circ}\text{C}$ for 12 h, TiO_2 nano-tube can grow to above 10 μm long, and the specific surface area achieves 208 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Key words: TiO_2 nano-tube; anodic oxidation; solution of 0.5 wt% NaF+glycerin; pH test; specific surface area

Corresponding author: Wan Bin, Ph. D., Associate Professor, Shanghai Civil Aviation College, Shanghai 200232, P. R. China, E-mail: wbwb_2002@sina.com.cn