

钛基材上制备 TiO₂ 纳米管阵列电极的电化学性能

田西林, 陶 杰, 陶海军, 包祖国, 汤育欣

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 在 0.5%(质量分数)NH₄F/甘油电解液中通过恒压阳极氧化法在钛基体上制备 TiO₂ 纳米管阵列。采用循环伏安法、紫外-可见吸收光谱、顺磁共振波谱仪和傅立叶红外谱对 TiO₂ 纳米管阵列的表面性能进行了表征。结果表明: TiO₂ 纳米管阵列电极可发生两个光化学过程, 测得的电化学激发能 $\Delta E_{\text{OH}^{\cdot}/\text{OH}}$ > 1.643 V, 对应的吸收光波长 $\lambda < 853 \text{ nm}$; TiO₂ 纳米管阵列电极光化学性能变化是由于在电极表面发生 Ti³⁺与 Ti⁴⁺转化的过程中形成了·OH。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列电极; 阳极氧化; 循环伏安法

中图分类号: 0649

文献标识码: A

Electrochemical properties of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodic oxidation on titanium substrate

TIAN Xi-lin, TAO Jie, TAO Hai-jun, BAO Zu-guo, TANG Yu-xin

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: The self-organized TiO₂ nanotube arrays were prepared in 0.5% (mass fraction) NH₄F/glycerol by method of anodic oxidation of a pure titanium sheet at a constant potential. The electrodes of TiO₂ nanotube arrays were characterized by means of cyclic voltammetry (CV), FTIR, SEM, electron paramagnetic resonance spectrometer (EPR) and UV-vis spectroscopy measurement. The results show that two photoelectrochemical processes can be observed in the TiO₂ nanotube arrays electrode. The minimum electrochemical excitation energy of TiO₂ electrodes calculated is $\Delta E_{\text{OH}^{\cdot}/\text{OH}}$ > 1.643 V, the corresponding excitation irradiance wavelength $\lambda < 853 \text{ nm}$. Based on the experiment, the mechanism was proposed on the base of these two photoelectrochemical processes. The results show that the changes of photoelectrochemical properties are related with the appearance of surface free hydroxyl when titanium ion produces on the film.

Key words: TiO₂ nanotube arrays electrodes; anodic oxidation; cyclic voltammetry (CV)

由于具有较高的光催化降解有机物活性、光学特性和电容器等独特性质, 近年来, TiO₂ 纳米阵列薄膜引起了人们的广泛关注^[1-4]。BRIAN 等^[5]在太阳能电池研究方面取得重大突破后, 纳米多孔膜电极制备更加引起人们的兴趣。但有序的阵列结构不但能提高纳米薄膜的表面积, 而且又是电子的迅速传输的重要通

道。自 2001 年以来, 国内外许多人研究了利用阳极氧化在钛片表面合成 TiO₂ 纳米管阵列的方法以阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米阵列就成为当今研究的热点^[6-9]。通过恒压阳极氧化法在 0.5%(质量分数)NH₄F/甘油电解液中在钛基体上制备了高度有序 TiO₂ 纳米管阵列。通过循环伏安法及线性电位扫描法, 郝彦忠等^[9]

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

收稿日期: 2008-09-18; 修订日期: 2009-02-20

通讯作者: 陶 杰, 教授, 博士; 电话: 025-52112900; 传真: 025-52112626; E-mail: taojie@nuaa.edu.cn

认为纳米溶胶凝胶发制备的 TiO₂ 薄膜电极具有独特的电荷传输特性和表面状态。另外, 吸附在其表面的 O₂ 和 H₂O 分子接受电子-空穴对产生 HO₂⁺ 和 ·OH 强活性基团使纳米 TiO₂ 具有较强催化活性, 但这些机理却很少得到实验的直接证实^[10]。将研究 TiO₂ 纳米晶电极中表面态的电化学性能提高对敏化纳米晶电极的光电转换效率影响的研究较少^[11-14]。且有关 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的表面组成和微观结构等方面的研究工作的文献报道不多。为了进一步改善 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的光电性能和光催化性能, 加深对阳极氧化方法制备 TiO₂ 纳米管阵列的理解和认识, 本文作者采用阳极氧化方法在钛基材上制备出 TiO₂ 纳米管阵列, 研究此电极的电化学性能、表面电子结构和光吸收性能。

1 实验

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备及晶化处理

实验所采用的钛箔纯度为 99.6%, 试样尺寸为 25 mm×30 mm×0.1 mm。试样片先进行丙酮超声化学除油, 再用 V(HF):V(HNO₃):V(H₂O)=1:4:5 的抛光液抛光, 经处理后的试样采用二次蒸馏水冲洗吹干, 备用。

实验选用恒压直流阳极氧化法, 试样片为阳极, 与试样片等面积的 Pt 为阴极, 两电极间距 5 cm。整个实验过程在室温(20 °C左右)下进行, 并采用磁力搅拌以保持电解质成分的均匀。采用 0.5%的 NH₄F/甘油为电解液, 试样氧化时间 20 h。实验中为了防止电解液对装置的腐蚀, 使用有机玻璃制作实验装置。

经阳极氧化后的试样放于马弗炉中, 以 3 °C/min 速度升温, 达到 450 °C 保温 3 h, 最后随炉冷却至室温, 取出备用。

1.2 试样表征及电化学性能测试

TiO₂ 纳米管阵列形貌的表征采用 LEO-1530VP 场发射扫描电镜。晶型结构的表征采用 BrukerD-8 型 XRD。稳态循环伏安曲线选用 CHI600C 型电化学工作站进行测试, 采用传统的三电极体系: Pt(辅助电极)/3.5%NaCl 溶液/TiO₂ 纳米管阵列电极(质量分数), 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 本实验中所测得的电位均相对于此参比电极。试样采用 UV 2501PC 型紫外-可见吸收光谱、EMX-10/12 型顺磁共振波谱仪和 Nicolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱等方法研究了 TiO₂ 纳米管阵列电极表面的电化学性能。

2 结果与分析

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的形貌

图 1 所示为在 0.5%NH₄F/甘油电解液体系中, 氧化电压 20 V, 氧化时间 20 h 下形成的 TiO₂ 纳米管阵列的 FESEM 像。由图 1 可见, TiO₂ 纳米管分布整齐, 管径大约 60 nm(见图 1(a)); TiO₂ 纳米管阵列长度可达约 2 000~3 000 nm, 管一端开口另一端封闭, 且管长和管径均匀, 管壁光滑平整(见图 1(b))。长时间的化学反应和粘度大的甘油使得氧化钛阻挡层和氧化钛的化学溶解速率都降低, 这两个反应达到平衡长时间变长, 从而有利纳米管更长的生长。此体系中粘度大的甘油降低了反应中产生的氢离子迁移速率, 在管的末端及管与管间被溶解的区域始终保持了较大的酸度, 因而制得的纳米管阵列间无交联, 管壁平滑整齐^[15]。

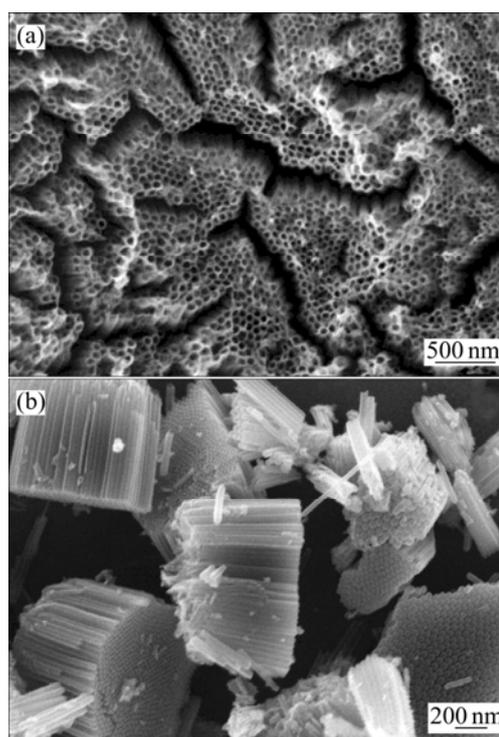


图 1 NH₄F/甘油电解液中 TiO₂ 纳米管阵列的 FESEM 像
Fig.1 FESEM images of TiO₂ nanotubes by anodic oxidation in 0.5% NH₄F glycerin at 20 V for 20 h: (a) Top; (b) Cross-section

2.2 晶型结构分析

TiO₂ 纳米阵列电极经 450 °C 空气热处理后的组织形貌如图 2 所示。

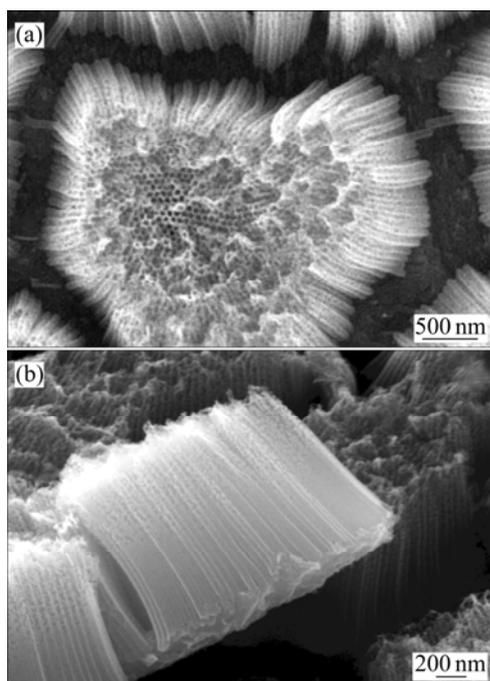


图2 450 °C热处理后 TiO₂ 纳米管阵列的形貌

Fig.2 Morphologies of surface(a) and cross-section(b) of tube arrays after heat treatment at 450 °C

由图2可看出,经450 °C空气热处理后,纳米管仍保持整齐的阵列形状,纳米管的平均孔径也无变化,且管壁仍然光滑平整,仍为一端开口一端封闭的整齐的阵列管。管状形态的保持使得染料的吸附和光电子的传输更加便利。

图3所示为TiO₂纳米管阵列的XRD谱,主要衍射峰分别对应于锐钛矿型TiO₂晶型和金红石型TiO₂晶型。由图3可见,所得纳米管显现出锐钛矿和金红石相混的良好“混晶效应”^[16],经本课题组研究得出280 °C出现锐钛矿相(101晶面);当温度提高到400 °C左右时,出现金红石相(110晶面);当温度提高到680 °C时,TiO₂全部转变为晶体结构更加稳定的金红石相。由实验结果看出,经450 °C热处理的纳米管阵列在出现了锐钛相和金红石相的混晶结构^[17]。混晶结构能有效促进电子-空穴对分离,提高光电化学活性。这主要是由于金红石型TiO₂的禁带宽度($E_g=3.0$ eV)小于锐钛矿型TiO₂($E_g=3.2$ eV),能提高光的利用率。混晶结构可能形成类似复合半导体结构,使光生载流子在不同能级半导体之间传输,延长其寿命,从而提高量子效应^[18]。

2.3 紫外-可见光吸收测试

图4所示为TiO₂纳米管阵列电极在200~800 nm范围的紫外-可见吸收光谱。

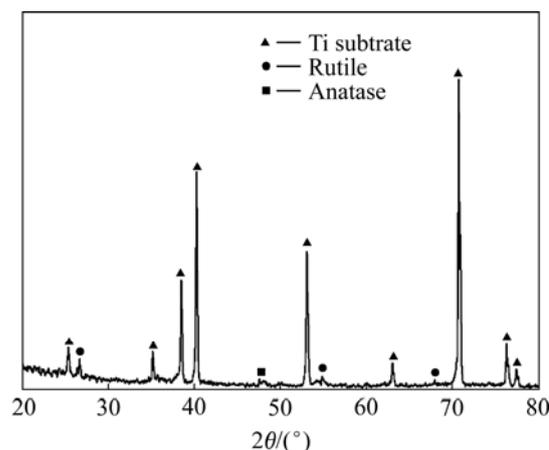


图3 经450 °C热处理后 TiO₂ 纳米管阵列的XRD谱

Fig.3 XRD pattern of TiO₂ nanotube arrays annealed at 450 °C

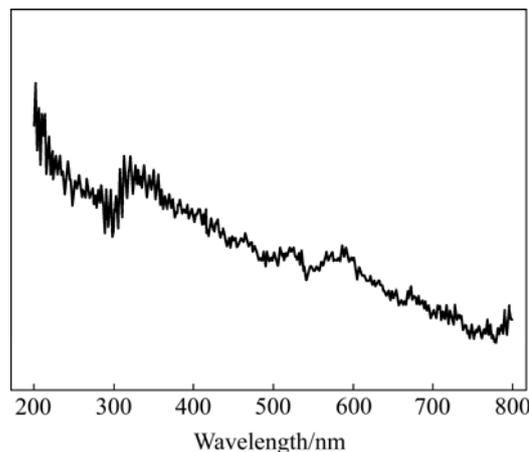


图4 TiO₂ 纳米管阵列的紫外-可见吸收光谱

Fig.4 UV-vis pattern of TiO₂ nanotube arrays

由图4可见,TiO₂纳米管阵列电极不但在紫外光范围内(200~400 nm)有很强的吸收响应,电极在可见和红外光区范围内也有明显的吸收响应,这是本文作者通过大量的重复实验得出的结论,纳米管阵列在450 °C热处理时出现金红石相,金红石型TiO₂的带隙宽度(3.0 eV)比锐钛矿型(3.2 eV)的窄,形成了金红石和锐钛矿晶型的掺杂半导体,光谱的吸收带边将发生红移,这均有利于光吸收和空穴和电子的产生^[19]。

2.4 TiO₂ 纳米管阵列电极的电化学性能测试

2.4.1 循环伏安曲线

为了研究TiO₂纳米管阵列电极表面的电化学反应,采用循环伏安法测试,电位扫描范围为-1.9~4.0 V;扫描速率为5 mV/s。图5所示为TiO₂纳米管阵列电极循环伏安测试曲线。

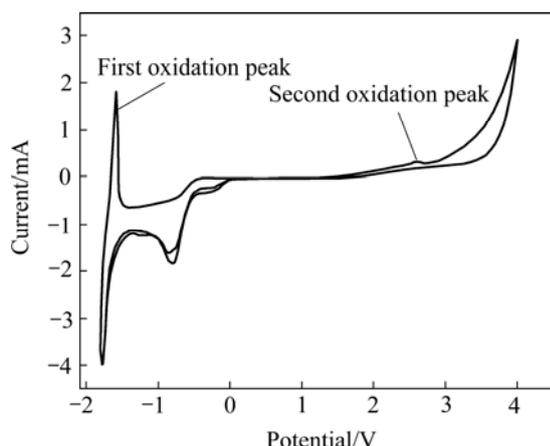


图 5 TiO₂ 纳米管阵列电极循环伏安测试曲线

Fig.5 Cyclic voltammetric curves of TiO₂ nanotube arrays electrode in 3.5% NaCl solution (Scanning rate 5 mV/s)

从图 5 中可以看出, 在 -1.765 V 出现了第一个氧化峰, 峰值为 1.807 mA; 随后电流下降, 但又迅速上升并达到稳定, 保持在 0.3 mA 左右。从 1.504 V 开始电流逐渐增大, 第二个氧化峰逐渐出现; 在 2.568 V 处出现了 0.334 4 mA 的峰值电流。在反向扫描中, 电流一直趋于平稳, 但从 -0.368 8 V 开始出现明显阴极电流, 且在 -0.796 V 处出现一个还原峰, 其峰值电流为 -0.186 3 mA。

根据 Ti³⁺ 化合物转化成 Ti⁴⁺ 的氧化物的氧化反应的平衡电极电位, 可以确认第一个氧化峰 (-1.9~-1.460 8 V 电位范围) 产生的主要反应为 Ti³⁺ → Ti⁴⁺ 的反应峰; 由于第二个氧化峰 (1.504~4.0 V 电位范围) 的电位范围内不存在低价钛向高价钛的氧化反应, 可能发生的氧化反应为 OH⁻ + h⁺ → ·OH, E_{OH⁻/·OH} = 3.0 V, 此反应开始发生时需要的最小电位 ΔE_{OH⁻/·OH} = 1.504 - (-0.139) = 1.643 V (式中 -0.139 V 为体系开路电位), 该氧化反应进行的极化电位必须满足 ΔE_{OH⁻/·OH} > 1.643 V。

体系未采用光照, 却能在 TiO₂ 纳米管阵列电极的表面发生反应, 可以认为这是由于随着极化电位的增加, 纳米 TiO₂ 半导体的电子由价带受激发跃迁至导带。同时极化电位的增加也促进了电子空穴对的分离, 纳米管状结构使得空穴更容易迁移至电极表面。电极表面的空穴与空气中的水分子结合, 进而在电极表面形成羟基自由基, 因此, 就可以根据自由羟基的存在来证明此反应的发生。根据极化电位与光能之间的关系, 将极化电位转化为光能进行计算分析, 得该电化学激发能 (ΔE_{OH⁻/·OH} > 1.643 V) 所对应的激发光满足波长 λ < 853 nm, 该光波范围包括了紫外光、可见光

和近红外光等光源。这点与薄膜的紫外可见漫反射吸收光谱的结果一致。

这些都充分说明, 该 TiO₂ 纳米管阵列电极对吸收的紫外光、可见光以及近红外光都可以加以利用, 可作为激发产生羟基自由基氧化反应的化学能。可能是由于低价钛化合物形成了靠近导带的浅能级能带, 受到一定能量的激发, 如 ΔE > 1.643 V 的电化学极化激发能量或者在波长 λ < 853 nm 光的照射下, 在半导体内便发生电子跃迁, 又由于 TiO₂ 处在纳米级状态以及电极电位的增加, 使电子空穴的分离效率提高, 使光激发产生的空穴有可能迁移到材料表面, 继而发生 ·OH 自由基的界面反应。

2.4.2 电子顺磁共振波谱仪测试

图 6 所示为避光和在 355 nm 的紫外光照射 20 min 后的 ·OH 的 EPR 曲线。曲线 1 (避光条件下) 信号的强度约为 -1 500~1 700。这说明 TiO₂ 纳米管阵列电极在避光的条件下也能产生 ·OH, 由于制备的纳米管阵列具有很强的活性, 其表面存在少量的空穴, 而这些空穴与空气中的水分子结合产生了少量的 ·OH。由曲线 2 (紫外线照射 20 min 条件下) 可见, TiO₂ 纳米管阵列的 ·OH 信号强度约为 -1 950~1 900。TiO₂ 纳米管阵列电极在小于 380 nm 的光照射下, TiO₂ 价带的电子被激发到了导带, 电子和空穴向二氧化钛表面迁移, 在表面形成电子空穴对, 电子与钛离子结合, 空穴则同 TiO₂ 纳米管阵列表面的桥氧离子反应生成氧空位^[20]。此时, 空气中的水分子解离吸附在氧空位中, 成为化学吸附水 (表面羟基)。这种结合很强烈, 因而在紫外光下 ·OH 的信号峰进一步加强。

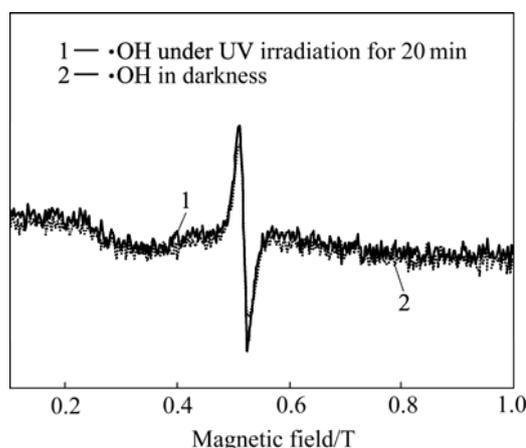


图 6 TiO₂ 纳米管阵列的 EPR 谱

Fig.6 EPR patterns of TiO₂ nanotube arrays

2.4.3 傅立叶红外测试

图 7 所示为 TiO₂ 纳米管阵列电极的傅立叶红外光

谱曲线。由图7可看出,在 $3\ 500\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 出现了 OH^- 和水分子吸附所引起较宽的振动峰, $\cdot\text{OH}$ 的存在更有利于水分子的吸附,进而形成亲水区域,因此出现了水的振动峰;而在 $1\ 500\sim 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了两个由 $\cdot\text{OH}$ 振动引起的小振动峰,该羟基吸收峰属于 TiO_2 纳米管阵列电极表面键合的 $\cdot\text{OH}$ 。HENDERSON等^[21]研究表明 H_2O 在 TiO_2 纳米管阵列电极上易发生解离吸附,解离吸附水在表面形成两种羟基,一种是连接在 TiO_2 表面的酸性位上(如在五配位 Ti^{4+})上的端羟基;另一种是与 O^{2-} (碱性位)连接的桥羟基。在 $520\ \text{cm}^{-1}$ 出现了 $\text{Ti}-\text{O}$ 八面体伸缩振动的吸收带,说明已经形成了 TiO_2 晶体。

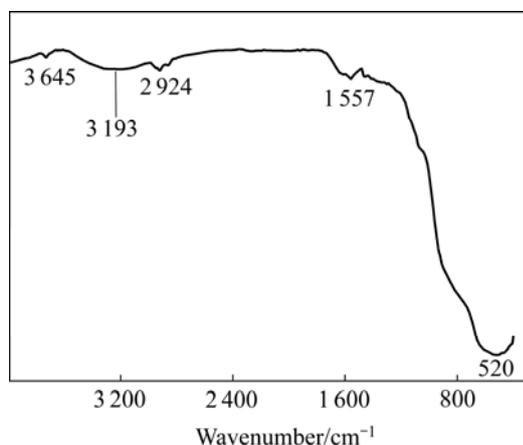


图7 TiO_2 管阵列电极的傅立叶红外吸收谱

Fig.7 FTIR spectrum of TiO_2 nanotube arrays

3 结论

1) 在 $0.5\%\text{NH}_4\text{F}$ /甘油电解液中制得规整的上端开口下端封闭的 TiO_2 纳米管阵列,管径大约 $60\ \text{nm}$ 管阵长可达约 $2\ 000\sim 3\ 000\ \text{nm}$,经 $450\ ^\circ\text{C}$ 热处理转化为锐钛矿和金红石型混晶结构。

2) TiO_2 纳米管阵列电极发生 Ti^{3+} 转化为 Ti^{4+} 的氧化反应和其表面产生 $\cdot\text{OH}$ 的氧化反应。同时可计算出 TiO_2 纳米管阵列电极能产生 $\cdot\text{OH}$ 的最小激化电位为 $\Delta E_{\text{OH}^-/\cdot\text{OH}} > 1.643\ \text{V}$,所对应的激发光波长为 $\lambda < 853\ \text{nm}$,且经紫外光($335\ \text{nm}$)照射,其表面更易形成 $\cdot\text{OH}$ 。

REFERENCES

[1] TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Tao, WANG Ling, QIN Liang, XU Lu-lu. Fabrication of self-organized TiO_2 nanotubes by anodic oxidation and their photocatalysis[J]. Trans Nonferrous

Met Soc China, 2005, 15(3): 462-466.

- [2] WANG W, TAO J, WANG T, WANG L. Photocatalytic activity of porous TiO_2 films prepared by anodic oxidation[J]. Rare Metals, 2007, 26(2): 136-141.
- [3] BISQUERT J, DAVID C. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate mesoporous dye sensitized solar cells[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(24): 8106-8118.
- [4] SODERGREN S, HAGFELDF A, DSSON J. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells[J]. Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(21): 5552-5556.
- [5] BRIAN O, MACAK J M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991, 353(4): 737-740.
- [6] MOR G K, SHANKAR K, PAULOSE M, VARGHESE O K, GRIMES C A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO_2 nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(14): 2011-2075.
- [7] 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.
- [8] 葛晨, 刘于民, 任敏, 殷恒波, 王爱丽, 柳春艳, 张东芝, 陈俊辉, 姚恒平. 金红石二氧化钛表面二氧化硅纳米膜成膜机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1110-1116.
- GE Chen, LIU Yu-min, REN Min, YIN Heng-bo, WANG Ai-li, LIU Chun-yan, ZHANG Dong-zhi, CHEN Jun-hui, YAO Heng-ping. Formation mechanism of nanosilica film on rutile TiO_2 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1110-1116.
- [9] 孙岚, 左娟, 赖跃坤, 聂茶庚, 林昌健. 单根一维 TiO_2 纳米线的电子输运性能[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10): 1603-1607.
- SUN Lan, ZUO Juan, LAI Yue-kun, NIE Cha-geng, LIN Chang-jian. Electrical transport properties of individual TiO_2 nanowire in one dimension[J]. Acta Phys Chim Sin, 2007, 23(10): 1603-1607.
- [10] AMAO Y, YAMADA Y, AOKI K. Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO_2 film electrode[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 164(1/3): 47-53.
- [11] 许珂敬, 尚超峰, 李芳. S掺杂纳米 TiO_2 的可见光响应机制[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 884-889.
- XU Ke-jing, SHANG Chao-feng, LI Fang. Mechanism of

- sulfur-doping on TiO₂ photo-response under visible light[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 884–889.
- [12] QIAN X M, QIN D Q, SONG Q. Surface Photovoltage spectra and photoelectrochemical properties of semiconductor sensitized nanostructured TiO₂ electrodes[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 385(1/2): 152–161.
- [13] 郝彦忠, 王利刚. TiO₂ 纳米线的制备及光电化学研究[J]. *化学学报*, 2007, 23(12): 757–762.
- HAO Yan-zhong, WANG Li-gang. Preparation and photoelectrochemical study of TiO₂ nanotubes and nanowires[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007, 23(12): 757–762.
- [14] BICKLEY R I, GONZALEZ-CARRENO T, LEES S. A Structural investigation of titanium dioxide photocatalysts[J]. *J Solid State Chem*, 1991, 92(1): 178–190.
- [15] MACAK J M, TSUCHIYA H, SCHMUKI P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium[J]. *Angew Chem Int ed*, 2005, 44(14): 2100–2102.
- [16] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, SHANKAR K, GRIMES C A. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, 90(14): 2011–2075.
- [17] 陶海军. TiO₂ 纳米管阵列的阳极制备及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007.
- TAO Hai-Jun. Fabrication and properties of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodic oxidation[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007.
- [18] ALDABERGENOVA S B, GHICOVA A, ALBUA S, MACAK J M, SCHMUKIA P. Smooth titania nanotubes: Self-organization and stabilization of anatase phase[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 351(14): 1451–1474.
- [19] MACAK J M, TSUCHIYA H, BERGER S, FUJIMOTO S, SCHMUKI P. On wafer TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 428(4/6): 421–425.
- [20] 李 贺, 姚素薇, 张卫国, 王宏智, 贲宇恒. 阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列及其光电性能研究[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(2): 349–353.
- LI He, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo, WANG Hong-zhi, BEN Yu-heng. TiO₂ nanotube arrays electrode prepared by anodic oxidation and its photoelectrochemical properties[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, 22(2): 349–353.
- [21] HENDERSON M A. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO₂ single-crystal surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(21): 5093–5098.

(编辑 李艳红)