[文章编号] 1003－4684(2026)01-0090-07

甘油电解液阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列研究

蔡 琰[1,2]，吕 行[1,2]，陈琪霖[1,2]，吴 栅[1,2]，谢志雄[1,2]，董仕节[1,2,3]，解剑英[4]

(1 湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430068；2 湖北隆中实验室，湖北 襄阳 441000；
3 武汉轻工大学机械工程学院，湖北 武汉 430023；4 浙江三孚科技有限公司，浙江 台州 317200)

[摘 要] 以 TA1 纯钛为基底，在甘油-NH_4F-水电解液体系中通过阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列，研究甘油含量及阳极氧化工艺参数(氧化电压、氧化时间)对 TiO_2 纳米管阵列微观形貌的影响；采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪及电化学测试技术，分别表征 TiO_2 纳米管的微观形貌、物相结构和耐腐蚀性。结果表明：在甘油体积分数 70%～95%的电解质范围内，通过阳极氧化可稳定制备排列规整的 TiO_2 纳米管阵列；随着氧化电压的升高，纳米管管径不断增加，管长则表现出“先增加后减小”的变化规律；随着氧化时间的延长，纳米管管径与管长均呈单调增加趋势。阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列为无定形结构，经 350℃热处理后可转化出锐钛矿相，550℃热处理后出现金红石相，且随着热处理温度的升高，金红石相的相对含量逐渐增加；TiO_2 纳米管的完整管状结构可稳定保持至 550℃。在甘油体积分数为 90%的电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，其耐腐蚀性显著优于纯钛基底，且对钛基底有着更好的保护作用。

[关键词] TA1 纯钛；阳极氧化；TiO_2 纳米管阵列；甘油-NH_4F-水电解液；耐腐蚀性

[中图分类号] O646；O614.41 [文献标识码] A

钛及钛合金具备优异的耐腐蚀性、较高的机械强度与良好的生物相容性，被广泛应用于航空航天、生物医学、化工等领域，是支撑现代科技发展的关键结构与功能材料[1-4]。在自然环境中，钛表面易与氧气发生反应，形成一层较薄的天然氧化膜(主要成分为 TiO_2)。该氧化膜虽具备一定的稳定性，但耐磨性较差，在外界摩擦、腐蚀介质作用下易被破坏，导致钛基底的耐蚀性能下降[5-6]。为提升钛及钛合金的表面性能，工业上常采用表面改性技术(如电镀、表面喷丸、阳极氧化等)进行处理。其中，阳极氧化工艺因具备操作简单、参数易调控、可大规模工业化应用等优势，成为钛表面改性的主流技术之一[7-10]。已有研究证实[11-14]，通过阳极氧化工艺在钛表面生成 TiO_2 氧化膜，不仅能显著改善钛的耐磨性和耐腐蚀性，还可进一步优化其生物相容性。根据制备方法与微观结构的差异，钛表面 TiO_2 氧化膜可分为致密型阳极氧化钛薄膜与多孔型 TiO_2 纳米管阵列两类。其中，TiO_2 纳米管阵列是典型的三维立体纳米材料，具有比表面积较大、管径可调、结构高度有序等特点，同时兼具良好的生物相容性、化学稳定性与优异的光电化学性能。与其他结构形态的 TiO_2 材料相比，TiO_2 纳米管阵列的光催化活性、污染物降解效率及光电转化效率更优，在光催化降解有机污染物、光催化水解制氢、新型光电传感器等领域展现出广阔的应用前景[12]。

早期采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管时，多以含氢氟酸的水溶液或含氟化盐的中性缓冲溶液作为电解液，但该类体系制备的纳米管存在排列不规整的问题，严重制约了其性能的进一步提升[15]。研究表明[16]，以含氟有机溶液替代传统含氟水溶液作为电解液，可有效减缓氟离子对 TiO_2 纳米管的刻蚀，同时抑制纳米管表面浓度梯度的剧烈波动，实现 TiO_2 纳米管的规整生长、管壁光滑，从而提升材料综合性能。梁建鹤等[17]在甘油-NH_4F-水体系中开展阳极氧化研究，证实宽电压范围内可制备较规整的 TiO_2 纳米管阵列，但未明确该体系中可稳定制备 TiO_2 纳米管的甘油含量区间；宋玲霞等[18]探究了甘油-NH_4F-水体系中甘油含量及热处理对 TiO_2 纳米管阵列形貌与结晶程度的影响，却未系统分析阳极氧化工艺参数(如氧化时间、氧化电压)对纳米管微观形貌的调控规律。针对现有研究的不足，本文以 TA1 纯钛为研究对象，系统探究甘油-NH_4F-水体

[收稿日期] 2024－04－17
[基金项目] 国家自然科学基金(51771071)；湖北省国际科技合作项目(2022EHB020)；湖北隆中实验室自主创新项目(2022ZZ-17)
[第一作者] 蔡 琰(1999－)，女，湖北安陆人，湖北工业大学硕士研究生，研究方向为钛表面处理。
[通信作者] 谢志雄(1976－)，男，湖北咸宁人，湖北工业大学副教授，研究方向为薄壁金属管高频焊接、钛表面处理。

系电解液中的阳极氧化工艺，明确可制备 TiO_2 纳米管的甘油含量范围，分析氧化电压、氧化时间对纳米管形貌的调控机制，研究热处理前后 TiO_2 纳米管阵列的形貌演变与物相结构变化，并评价 TiO_2 纳米管阵列薄膜的耐腐蚀性，旨在为工业化制备高规整度 TiO_2 纳米管阵列提供理论依据与工艺参考。

1　试样制备及试验方法

将尺寸为 30 mm×20 mm×0.3 mm 的钛片依次经过机械抛光、化学抛光处理。其中，化学抛光在体积比为 2∶3∶6 的 HF、HNO_3 和水的混合溶液中开展，抛光后的钛片依次置于无水乙醇、去离子水中进行超声清洗，清洗后用吹风机吹干，放入真空干燥箱中备用。

TiO_2 纳米管阵列的制备装置如图 1 所示，所用型号为固纬电子 PSW 250-9 直流电源，实验采用恒压模式。阳极氧化实验时，以钛片为阳极，以镍片为阴极，阴阳极板面积比为 3∶1，极板之间距离为 5 cm，电解液为含 0.1 mol/L NH_4F 的水-甘油溶液（实验中 NH_4F 浓度均保持 0.1 mol/L），且阳极氧化过程中电解液恒温 20℃。实验通过改变电解液中甘油含量，调整阳极氧化电压与时间，实现不同条件下 TiO_2 纳米管阵列的制备。

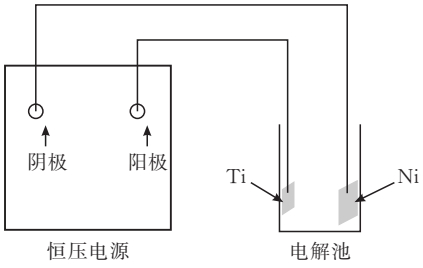


图 1　阳极氧化装置

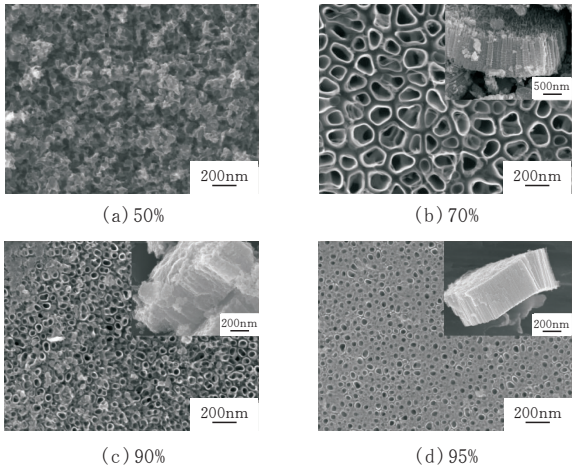
阳极氧化后的试样先置于去离子水中清洗，部分试样经干燥后，在空气气氛下进行热处理：从室温随炉升温，升温速率为 10℃/min，分别升温至 350℃、450℃、550℃、650℃和 750℃，在各目标温度下保温 2 h，后随炉冷却至室温。

采用 TESCAN MIRA3 型扫描电子显微镜（SEM）观察阳极氧化试样的表面形貌，通过“镊子轻划钛表面”的方式获取 TiO_2 纳米管截面，以观察截面形貌及管长。采用 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪（Cu 靶，管压 60 kV，管流 60 mA，扫描范围 5°～90°，扫描速度 5°/min）分析试样物相。采用 CHI600E 电化学工作站来测定阳极氧化钛的电化学极化曲线。测试在标准三电极体系中进行，电解溶液为 50 g/L 的 NaCl 溶液，工件在溶液中的暴露面积控制为 1 cm^2。

2　结果与讨论

2.1　甘油浓度对纳米管的影响

为探究电解液中甘油含量对 TiO_2 氧化膜表面形貌的调控作用，本研究在 40 V 氧化电压、阳极氧化时间 1 h 的工艺参数下，系统分析了不同甘油体积分数（50%、70%、90%、95%）对应的氧化膜表面形貌，结果如图 2 所示。



(a) 50%　(b) 70%　(c) 90%　(d) 95%

图 2　不同甘油体积分数下制备得到氧化膜的微观形貌

当电解液中甘油体积分数为 50%（图 2a）时，阳极氧化制备的 TiO_2 氧化膜呈现海绵状多孔结构。这一现象的产生与电解液特性和电场作用的协同影响相关：50%甘油含量表明电解液中含水量较高，在此环境下，阳极氧化反应生成的 TiO_2 易受到显著的场致溶解作用，从而导致氧化膜的完整结构被破坏；40 V 的电压为阳极氧化反应提供驱动力，在强电场的作用下，氧化膜表面初始形成的纳米孔管壁会受到更强的场致溶解侵蚀，导致管壁易被腐蚀穿孔，最终离散的纳米孔因管壁破损相互联通，形成类似海绵状的连续多孔结构[19-20]。

当电解液中甘油体积分数为 70%、90%、95%时，阳极氧化后均形成 TiO_2 纳米管阵列（图 2b—d）。当甘油体积分数为 70%时，所得纳米管形貌大小不均，且管与管之间的间距较大，纳米管阵列整体的致密性不足。这一现象可归因于 70%甘油含量下电解液粘度仍相对较低，离子迁移速率较快，导致氧化膜不同区域的生长速率存在差异，进而造成纳米管形貌不均。当甘油体积分数提升至 90%时，纳米管排列紧密有序，且纳米管的管径大小均匀一致。这是因为 90%甘油含量使电解液粘度达到了适宜水平，粘度的提升减缓了离子迁移速率，使氧化膜各区域生长速率趋于一致，保障了纳米管形貌的均匀性；甘油体积分数为 95%时，纳米管阵列成形均匀，但在纳米管表面出现了一层明显的絮状物，部分纳

米管的管口被絮状物遮挡。研究表明，随着电解液中甘油含量的增加，TiO_2 纳米管排列更紧密均匀，管径更小，但同时纳米管上层形成一层絮状物，絮状物的出现会遮挡部分纳米管的管口。随着甘油含量增加，电解液粘度加大，容易在氧化膜表层形成一层覆盖层。随氧化时间的增加，该覆盖层最终会通过反应转化为稳定的可溶性络合离子，并进入电解液中[21]。

不同甘油含量下制备的 TiO_2 纳米管平均管径、管长如表 1 所示。当电解液中甘油体积分数由 70%增加至 90%时，纳米管的管径和管长均不断减小。结合图 2 可知，随着甘油含量的增加，纳米管的管径虽不断减小，但其排列更致密，孔隙率和比表面积相应增加。

按照斯托克斯–爱因斯坦方程：

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \tag{1}$$

式中：D 为溶质粒子在溶剂中的扩散系数；K_B 为波尔兹曼常数；T 为热力学温度；η 为溶液的粘度；r 为溶质粒子的半径。

当电解液中甘油体积分数为 70%时，纳米管平均管长为 2000 nm；电解液中甘油体积分数为 90%时，纳米管平均管长为 890 nm。根据斯托克斯–爱因斯坦方程，当电解液中甘油体积分数由 70%增加至 90%时，电解液粘度 η 显著升高，导致 F^- 的扩散系数 D 大幅降低，F^- 在电解液中的迁移速率减慢[22]。但此时的粘度与 F^- 扩散状态，仍使“蚀刻作用”占据相对优势。在高粘度电解液中，F^- 在外加电场的作用下向纳米管底部迁移。由于扩散速率较慢，纳米管管口处 F^- 浓度大于管底 F^- 浓度，高浓度 F^- 会对纳米管管口产生更强的刻蚀作用，加速管口氧化膜的溶解。此时，氧化膜纵向生长速率虽因电解液中离子扩散减慢而有所降低，但管口蚀刻速率的下降幅度小于生长速率的下降幅度，导致刻蚀作用大于纳米管的生长，故甘油含量越高的电解液所形成的纳米管管长越短。

但当电解液中甘油体积分数为 95%时，纳米管平均管长增加，达 1190 nm。这可能是由于随着电解液中甘油含量增加，电解液粘度过高，导致 F^- 蚀刻作用大幅减缓，纳米管刻蚀速率低于生长速率。95%甘油含量时，纳米管表面的絮状覆盖层，也会对 F^- 的蚀刻作用产生辅助抑制：覆盖层会物理阻挡 F^- 与纳米管管口的直接接触，进一步降低管口蚀刻强度，与 F^- 扩散减慢这一现象形成协同作用，共同促进管长增加。

表 1 不同甘油体积分数下阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管平均管径、管长

甘油体积分数/%	平均管径/nm	平均管长/nm
70	175	2000
90	65	890
95	60	1190

2.2 阳极氧化电压对纳米管的影响

为探究电压对 TiO_2 纳米管阵列表面形貌的影响规律，以电解液中甘油体积分数 90%为固定条件，调控阳极氧化电压（30、50、60、70 V），阳极氧化时间为 1 h，氧化结果如图 3 所示。结合图 2c 可知，氧化电压在 30～60 V 时，氧化膜上层虽有纳米状颗粒物存在，但生成的 TiO_2 纳米管均清晰可见，管壁光滑。氧化膜上层的纳米状颗粒物，其本质是阳极氧化反应过程中产生的腐蚀副产物。在阳极氧化过程中，电解液中 F^- 会与生成的 TiO_2 发生刻蚀反应，生成可溶性的 TiF_6^{2-} 络离子。同时，Ti 基体的氧化反应还可能伴随少量杂质离子的溶出。在 30～60 V 电压下，离子迁移速率与反应速率相当，但部分 TiF_6^{2-} 络离子因电解液粘度的阻碍，难以完全扩散至电解液中，或因局部反应浓度过高发生轻微水解，重新生成纳米级的 TiO_2 颗粒。此外，氧化反应溶出的杂质离子也可能在氧化膜表面发生沉淀。

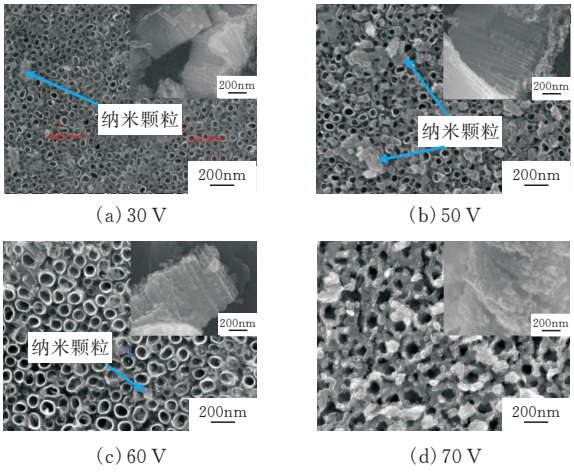


图 3 甘油 90%电解液中制备得到 TiO_2 纳米管阵列微观形貌

氧化电压增加到 70 V，此时由于接近 TiO_2 纳米管击穿电压，导致纳米管管壁变得粗糙。TiO_2 氧化膜具有一定的介电性能，能够承受一定强度的电场作用。当施加的阳极氧化电压较低时，氧化膜处于稳定的介电状态，电场仅用于驱动离子迁移与反应。但当电压升高至接近或达到氧化膜的击穿电压时，电场强度超过了氧化膜的介电极限，会引发氧化膜内部的局部放电或结构重构，导致氧化膜的完整性与稳定性被破坏。同时，强电场会导致纳米管管壁局部区域的氧化反应速率急剧升高，生成的 TiO_2

晶粒因生长过快而出现排列紊乱，部分区域甚至形成无定形的氧化层，破坏了管壁原有的光滑结构。

由表 2 可知，在一定电压范围内，随着氧化电压的增加，纳米管的管径和管长呈逐步增加趋势。这主要是因为当氧化电压升高时，原始纳米孔侧面所受的场致溶解作用会随之增强，导致原始纳米孔孔径扩大，进而使最终形成的纳米管平均内径增大[23]。

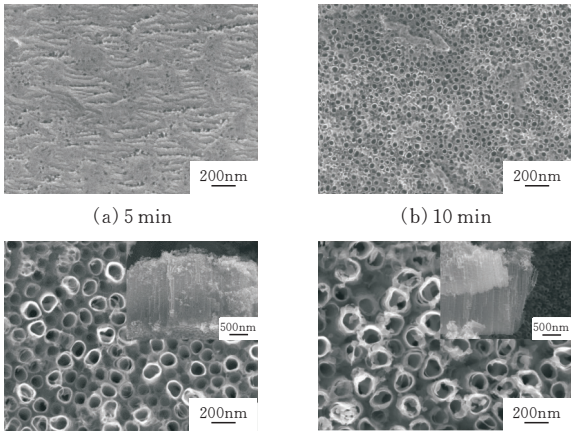
表 2　不同阳极氧化电压下制备的 TiO_2 纳米管平均管径、管长

氧化电压/V	TiO_2 纳米管平均管径/nm	TiO_2 纳米管平均管长/nm
30	57	760
40	65	890
50	76	1500
60	115	1260

2.3　阳极氧化时间对纳米管的影响

当电压升高至 60 V 时，TiO_2 纳米管阵列所受的场致溶解作用显著增强，反而造成纳米管管长减小。进一步增加阳极氧化电压至 70 V 时，该电压已接近此电解液体系的击穿电压阈值，纳米管受到的场致溶解作用进一步加剧，导致纳米管管壁表面变得粗糙且不规则，最终无法准确测量其管长。

图 4 为含 90% 甘油电解液中不同阳极氧化时间条件下制备得到的 TiO_2 氧化膜形貌。



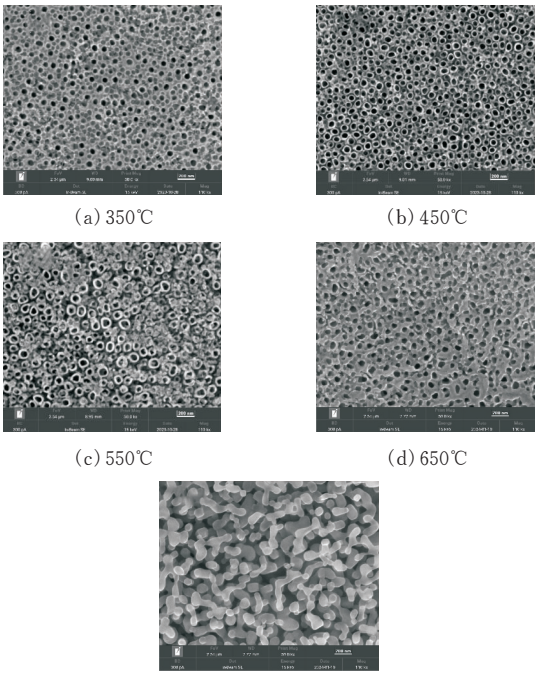
(a) 5 min　(b) 10 min　(c) 12 h　(d) 48 h

图 4　甘油 90% 电解液中阳极氧化 40 V 制备得到氧化膜微观形貌

由图 4a 可知，阳极氧化初期(5 min)氧化膜上不均匀地分布着一些微孔。随着阳极氧化时间增加到10 min(图 4b)，TiO_2 氧化膜上开始出现纳米级孔洞；当阳极氧化时间为 1 h 时，孔洞稳定生长形成具有一定长度的 TiO_2 纳米管(图 2c)。当氧化时间增加至12 h时(图 4c)，TiO_2 纳米管的平均管径增加至 115 nm，平均管长增加至 3460 nm，同时氧化膜上层的覆盖物也随之消失。如图 4d 所示，时间增加至 48 h 时，TiO_2 纳米管的管径和管长进一步增加，此时平均管径为 175 nm，纳米管管长为 3730 nm，但因氧化时间过长，纳米管上层会出现环状脱落现象。

2.4　热处理对纳米管的影响

一般而言，阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管为无定形态，需通过热处理实现结晶化，而热处理温度直接影响其微观形貌与结构稳定性。为了评定 TiO_2 纳米管的热稳定性，对经阳极氧化后的钛片在空气气氛下进行不同温度的热处理。图 5 为不同温度热处理后 TiO_2 纳米管的微观形貌。



(a) 350℃　(b) 450℃　(c) 550℃　(d) 650℃　(e) 750℃

图 5　不同温度热处理后 TiO_2 纳米管的微观形貌

由图 5a－c 可见，当热处理温度为 350℃、450℃和 550℃时，TiO_2 纳米管均未发生结构性坍塌，仍保持完整的管状形态。热处理温度为 350℃(图 5a)和 450℃(图 5b)时，TiO_2 纳米管的形貌与尺寸基本维持未热处理时的状态。但经过 550℃(图 5c)热处理后，纳米管管壁有所增加，平均壁厚为 26 nm，而未热处理时纳米管的平均壁厚为 14 nm。这可能是因为 550℃正好处于锐钛矿和金红石两相的转变温度区间内，在此温度下，部分已结晶的锐钛矿会开始向金红石相转变。当热膨胀时，金红石发生 100% 的体积膨胀，而锐钛矿仅发生约 60% 的膨胀，从而导致纳米管的管壁变大[24]。当热处理温度为 650℃(图 5d)时，纳米管阵列受到轻微影响，但仍保持管状。当热处理温度为 750℃(图 5e)时，TiO_2 纳米管阵列形貌受到破坏，转变为纳米多孔氧化层。750℃已远超锐钛矿－金红石的相变温度，此时无定形 TiO_2 与残留的锐钛矿几乎完全转变为金红石

相。金红石相的 100%体积膨胀在整个管壁内充分释放，进而产生巨大的内应力。巨大的内应力远超管壁的承载能力，导致管壁发生大面积破裂、管状结构的边界消失，TiO_2 颗粒在 750℃的高温下烧结形成纳米多孔氧化层。

图 6 为不同温度热处理后 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱图。由图 6a 可见，TiO_2 纳米管阵列没有经过热处理时为无定形态，图谱中仅出现 Ti 的衍射峰。经过 350℃热处理后，出现锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰（图 6b）；热处理温度为 450℃时，锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰增多（图 6c）；热处理温度为 550℃时，锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰减弱，此时出现较弱的金红石相 TiO_2 的衍射峰（图 6d）。在 TiO_2 纳米管发生锐钛矿相向金红石相转变的过程中，会出现晶粒长大的现象，但由于热处理温度为 550℃时，只有微量金红石相产生，此时锐钛矿向金红石的转变尚未完成，但金红石相的高膨胀率足以推动管壁整体增厚，这与图 5c 中纳米管壁厚略微增加的现象相符合。当热处理温度为 650℃时（图 6e），在 27.415°处出现金红石相峰，表明锐钛矿相向金红石相转变率增加，纳米管形貌发生微量变化，与图 5d 中纳米管受到轻微影响的现象相符。热处理温度为 750℃时，金红石相的衍射峰显著增强（图 6f）。在 750℃高温下 TiO_2 的锐钛矿相大部分转变为金红石相，发生晶型转变，出现晶体崩溃、重组。从图 5e 可看出，此时氧化层不再维持纳米管的形貌，而是重组为纳米多孔氧化层。故纳米管的热稳定性与 TiO_2 的晶型转变温度有关，晶型转变温度是 TiO_2 纳米管在高温下保持管状结构的关键。

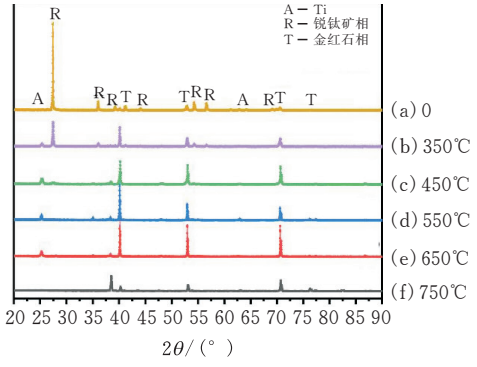


图 6　不同温度热处理后的 TiO_2 纳米管阵列的 XRD 谱

2.5　纳米管的电化学性质

在含 70%甘油＋0.1 mol/L NH_4F＋水和 90%甘油＋0.1 mol/L NH_4F＋水的电解液中，在 40 V 电压下阳极氧化 1 h 制备 TiO_2 纳米管阵列，通过电化学极化曲线对阳极氧化前后钛的耐腐蚀性能进行研究。图 7 为阳极氧化前后钛的极化曲线对比，由 CHI600E 软件解析数据，获得 3 种试样的 E_{corr} 值和 I_{corr} 值（表 3）。

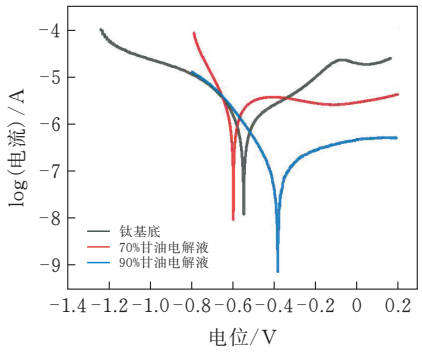


图 7　阳极氧化前后钛的极化曲线对比

与纯钛相比，在甘油体积分数为 70%的电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，其腐蚀电流密度降低，表明其表面氧化膜对钛基底有一定的保护作用，减缓了局部腐蚀速率。但腐蚀电位较纯钛负移，腐蚀电流数值较纯钛高，说明其实际腐蚀速率仍快于纯钛，70%甘油电解液制备的纳米管薄膜的耐腐蚀性低于纯钛。这可能是由于 70%甘油下纳米管阵列松散，导致氧化膜的致密性不足，无法有效阻挡腐蚀介质，对钛基底的保护作用有限。而在甘油体积分数为 90%的电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，其腐蚀电流密度较纯钛大幅度降低，说明此时阳极氧化后的氧化膜腐蚀速率远低于纯钛，且腐蚀电位正移。腐蚀电流数值由纯钛的 1.212 $\mu A/cm^2$ 降低至 0.08127 $\mu A/cm^2$，表明在此电解液中生成的 TiO_2 纳米管阵列薄膜的耐腐蚀性优于纯钛。90%甘油电解液下制备的纳米管排列紧密，管壁光滑，这种致密的氧化结构能有效阻挡腐蚀介质向钛基底渗透，从而显著提升耐腐蚀性。

综上，电解液中甘油含量对 TiO_2 纳米管阵列薄膜的耐腐蚀性影响较大，在适宜的电解液中制备出致密、均匀、结构完整的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，其耐腐蚀性会优于纯钛，且对钛基底会有更好的保护作用。

表 3　阳极氧化前后钛的极化曲线拟合数据

测试样品	E_{corr}/V	I_{corr}/($\mu A \cdot cm^{-2}$)
纯钛片	−0.5433	1.212
TiO_2 纳米管阵列（70%甘油）	−0.6029	2.217
TiO_2 纳米管阵列（90%甘油）	−0.3830	0.08127

3　结论

1）通过调节甘油-NH_4F-水电解液体系中甘油体积分数，可在含 70%～95%甘油、0.1 mol/L NH_4F 与水的电解液中，采用阳极氧化制备得到 TiO_2 纳米管阵列。在含 90%甘油、0.1 mol/L NH_4F 与水的电解液体系中，通过调节阳极氧化电压，能够制备

管径为 57～115 nm、管长为 760～1500 nm 且参数连续可调的 TiO_2 纳米管阵列。其中，纳米管的管径随氧化电压的升高而增大，管长随氧化电压的升高呈现先增加后减小的变化趋势。此外，随着氧化时间的延长，纳米管的管径与管长均会随之增加，但氧化时间过长时，会导致纳米管上层出现环状脱落现象。

2）在甘油基电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列具有较高的热稳定性，其完整的管状结构可保持至 550℃。同时，纳米管的晶型会随热处理温度的升高而发生转变。经阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管阵列为无定形结构，在 350℃下进行热处理后会出现锐钛矿相；当热处理温度达到 550℃时，会进一步出现金红石相，且随着热处理温度的持续升高，金红石相的含量会逐渐增加。

3）电解液中甘油的含量对 TiO_2 纳米管阵列薄膜的耐腐蚀性影响显著。在甘油体积分数为 90% 的电解液中制备的 TiO_2 纳米管阵列薄膜，其耐腐蚀性优于纯钛，且对钛基底能够起到更好的保护作用。

[参 考 文 献]

[1] QIU G Z, GUO Y F. Current situation and development trend of titanium metal industry in China [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(04): 599-610.

[2] CUI Z D, ZHU J M, JIANG H, et al. Research progress of the surface modification of titanium and titanium alloys for biomedical application [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(07): 837-856.

[3] 梁良，黄华亮，姜治康，等. 钛合金表面微细结构在海水中耐蚀性实验设计 [J]. 有色金属工程，2023，13(11)：1-7.

[4] 南榕，蔡建华，杨健，等. 钛及钛合金腐蚀行为研究进展 [J]. 钛工业进展，2023，40(05)：40-48.

[5] 陶冰倩. 高耐腐蚀性钛阳极氧化膜的制备及成膜机理研究 [D].西安：西安理工大学，2023.

[6] ZAMMIT A, ATTARD M, SUBRAMANIYAN P, et al. Enhancing surface integrity of titanium alloy through hybrid surface modification (HSM) treatments [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279: 125768.

[7] 李争显，杜继红，周慧，等. 钛表面处理技术的发展现状 [J]. 钛工业进展，2003(Z1)：41-45.

[8] DANG T D, BUI T T H. The electrowetting and corrosion characterizations of anodized as-prepared titanium dioxide nanotube [J]. Journal of Electronic Materials, 2017, 46(06): 3279-3284.

[9] PRANDO D, BRENNA A, DIAMANTI M, et al. Electrochemical anodizing treatment to improve the corrosion resistance of commercially pure titanium [J]. Metallurgia Italiana, 2016 (12): 5-12.

[10] BAUER S, KLEBER S, SCHMUKI P. TiO_2 nanotubes: Tailoring the geometry in H_3PO_4/HF electrolytes [J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(08): 1321-1325.

[11] 韩萍. 医用钛及钛合金的阳极氧化工艺研究 [D].天津：天津大学，2005.

[12] 刘文凯，罗洁，刘慎. TiO_2 纳米管阵列的制备、改性及应用 [J]. 化工新型材料，2023，51(06)：45-50.

[13] ALIPAL J, LEE T, KOSHY P, et al. Evolution of anodised titanium for implant applications [J]. Heliyon, 2021, 7(07): e07408.

[14] MENG F, YIN Z, REN X, et al. Construction of local drug delivery system on titanium-based implants to improve osseointegration [J]. Pharmaceutics, 2022, 14(05): 1069.

[15] ZWILLING V, DARQUE-CERETTIE E, BOUTRY-FORVEILLE A, et al. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy [J]. Surface and Interface Analysis, 1999, 27(07): 629-637.

[16] MACAK J M, TSUANIYA H, TAVEIRA L, et al. Smooth anodic TiO_2 nanotubes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(45): 7463-7465.

[17] 梁建鹤，肖秀峰，刘榕芳，等. 宽电压范围下阳极氧化制备 TiO_2 纳米管阵列及其热稳定性[J]. 无机化学学报，2010(01)：112-119.

[18] 宋玲霞，王玮，王敏，等. 甘油电解液对阳极氧化 TiO_2 纳米管阵列的形貌及其光电性能的影响[C]. 国家仪表功能材料工程技术研究中心：第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集（第 3 分册），2010.

[19] 李雷，江少群，王刚，等. 阳极氧化工艺及改性对 TiO_2 纳米管阵列薄膜疏水性的影响 [J]. 机械工程材料，2021，45(04)：8-12.

[20] 柳堤，江少群，王刚，等. 阳极氧化制备工艺对 TiO_2 纳米管阵列显微形貌的影响 [J]. 中国表面工程，2017，30：67-74.

[21] 陶金亮. 二氧化钛纳米管阵列的构筑及其机理和改性研究 [D].天津：河北工业大学，2010.

[22] 陶杰，陶海军，包祖国，等. 有机电解液中钛基材表面 TiO_2 纳米管阵列生长机制的研究[J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(06)：967-971.

[23] 陶海军. TiO_2 纳米管阵列的阳极氧化制备及性能研究 [D].南京：南京航空航天大学，2007.

[24] 王玲，王河锦，李婷. 锐钛矿金红石的高温原位 X 射线衍射研究[J]. 物理学报，2013，62(14)：361-369.

Fabrication of TiO_2 Nanotube Arrays by Anodic Oxidation of Glycerol Electrolyte

CAI Yan[1,2], LÜ Xing[1,2], CHEN Qilin[1,2], WU Shan[1,2],
XIE Zhixiong[1,2], DONG Shijie[1,2,3], XIE Jianying[4]
(1 *Hubei Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, Hubei Univ. of Tech., Wuhan* 430068, *China*;
2 *Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang* 441000, *China*;
3 *School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic Univ., Wuhan* 430023, *China*;
4 *Zhejiang Sanfu New Technology Co., Ltd, Taizhou* 317200, *China*)

Abstract: TiO_2 nanotube arrays were prepared by anodic oxidation in a glycerol NH 4 F water electrolysis liquid system using TA1 pure titanium as the substrate. The effects of glycerol content and anodic oxidation process parameters (oxidation voltage, oxidation time) on the microstructure of TiO_2 nanotube arrays were investigated. The microstructure, phase structure and corrosion resistance of TiO_2 nanotubes were characterized respectively by scanning electron microscopy, X ray diffractometer and electrochemical testing techniques. The results show that within the electrolyte range of 70% to 95% glycerol volume fraction, regularly arranged TiO_2 nanotube arrays can be stably prepared through anodic oxidation. With the increase of oxidation voltage, the diameter of the nanotubes keeps increasing, while the length of the nanotubes shows a variation pattern of "first increasing and then decreasing". With the extension of oxidation time, both the diameter and length of the nanotubes show a monotonically increasing trend. The TiO_2 nanotube array prepared by anodic oxidation has an amorphous structure. After heat treatment at 350℃, the anatase phase can be transformed, and the rutile phase appears after heat treatment at 550℃. Moreover, with the increase of heat treatment temperature, the relative content of the rutile phase gradually increases. The complete tubular structure of TiO_2 nanotubes can be stably maintained up to 550℃. The TiO_2 nanotube array films prepared in an electrolyte with a glycerol volume fraction of 90% have significantly better corrosion resistance than pure titanium substrates and provide better protection for titanium substrates.

Keywords: TA1 pure titanium; anodic oxidation; thermal stability; Glycerol-NH_4 F-water electrolyte; Corrosion resistance

[责任编校：张 众]