

揭秘钛神奇 ——科普多功能彩色钛制品膜层

霍胜娟*, 张晓艳, 李香衡, 李湘宁, 陈天放, 沈余婷

上海大学理学院化学系, 上海 200444

摘要: 以“揭开钛神奇面纱”为主线, 首先采用电化学阳极氧化法制备多彩钛膜, 并通过调控电压、电解质、阳极氧化时间实现膜层颜色的可控制备, 展现出化学的视觉魅力。随后, 通过X射线光电子能谱揭示这层神奇面纱为纯净无毒的二氧化钛, 并展示阳极氧化膜质量提升和绿色循环工艺。另外, 将钛阳极氧化膜用于染料废水处理, 解释钛阳极氧化膜降解、抑菌、耐蚀功能的本质和多功能化特点, 传达了化学的应用之美。与此同时, 设计多角度的科普互动方案, 针对不同知识背景的受众传授知识, 让参与者消除对钛彩色膜层的安全性担忧, 真切感受到化学的神奇。

关键词: 二氧化钛; 阳极氧化; 多彩; 多功能化

中图分类号: G64; O6

Unveiling the Marvels of Titanium: Popularizing Multifunctional Colored Titanium Product Films

Shengjuan Huo*, Xiaoyan Zhang, Xiangheng Li, Xiangning Li, Tianfang Chen, Yuting Shen

Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China.

Abstract: Centered on “unveiling the magical potential of titanium”, this experiment commenced by employing electrochemical anodization to craft vibrant titanium oxide (TiO₂) films. By meticulously adjusting applied voltages, electrolytes, and anodization durations, we achieved precise control over the coloration of these films, showcasing the captivating visual allure of chemistry. Subsequent X-ray photoelectron spectroscopy elucidated the composition of these intriguing layers, confirming their pure and non-toxic nature as titanium dioxide. Detailed discussions ensued regarding the refinement of oxide film quality processes and the adoption of environmentally friendly cycling techniques. Furthermore, we explored the application of anodized TiO₂ films in dye wastewater treatment and NaCl corrosion resistance tests, unveiling their multifaceted capabilities encompassing degradation, antibacterial properties, and corrosion resistance. This endeavor underscores the beauty of applied chemistry. Finally, we devised a multifaceted science popularization plan aimed at disseminating knowledge to audiences of diverse backgrounds, dispelling concerns regarding the safety of titanium-colored film layers, and enabling participants to fully appreciate the enchantment of chemistry.

Key Words: Titanium oxide; Anodization; Colorful; Multifunction

收稿: 2023-10-31; 录用: 2024-02-04; 网络发表: 2024-03-19

*通讯作者, Email: huoshengjuan@shu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(51972318)

钛，与其英文名字含义一样，被赋予了神奇的色彩，拥有地球上金属中最高的强度重量比，它坚如钢铁，却轻其一半。它能上天入地，使用在多类航天飞行器以及潜艇上。因其良好的弹性和生物相容性，它也作为主要医用材料被用作人工关节、瓣膜等植入材料。还因其天然防腐性能，依赖其表面薄层氧化膜保护其免受任何类型腐蚀，连王水都惧其三分。此外，像化妆品、颜料、体育器材、家用器具等都涉及到钛基物质，钛与我们的生活紧密相连。

揭开钛的神秘面纱，天然氧化钛(TiO_2)膜层是其光学美观、耐蚀性、生物相容性、抑菌性的主要载体。作为一种多功能膜，其在空气净化、自清洁涂层等基础研究领域取得较好成果^[1]，但是在民生应用领域，公众对于钛彩色膜层的来源和功能认知较少。

钛材料采用热处理工艺加热到200–1000 °C，表面形成氧化物膜层，显示出斑斓色彩^[2]。但是，相比高温氧化处理，电化学方法更符合绿色环保理念。受限于制备工艺专利技术，普通受众无法知道其神奇本质。

针对公众对彩色膜层来源和安全性的担心，本文设计并科普了一种工艺简单、贴近生活、便于推广的钛表面电化学阳极氧化方法，探究了对色彩及质量的影响因素，如电压、电解液、氧化时间、后处理等条件，利用实验技术验明膜的彩色来源及属性。此外，本文阐明了彩色钛阳极氧化膜降解、抑菌、耐蚀等多功能的本质，普及多功能彩膜钛器具，多维度向公众推广绿色生活理念。

1 实验部分

1.1 揭开钛神奇面纱(实验原理)

1.1.1 钛的电化学阳极氧化原理

电化学阳极氧化法是将钛基体作为阳极，使其表面氧化形成氧化膜(图1a)。阴极材料可以选用不锈钢、钛片、铂金等金属，表面多发生析氢反应。依照电化学成膜原理，膜层的形成同时受生成和溶解两个方面的影响^[3]。

1.1.2 钛阳极氧化显色原理

钛氧化膜显色属于薄膜干涉型显色。由于表面氧化膜厚度较小，折光率高，能够强烈地反射和折射光线。当光照到钛表面上时，从氧化钛薄膜表面反射回来的光线就会与透过氧化钛薄膜到达基体钛表面再反射出来的光线发生干涉作用，不同波长的光混合叠加，使得金属钛表面显现各种干涉色彩(图1b)^[4]。氧化膜厚度不同，氧化膜的光通量和对光的折射率、反射率均发生改变，因而产生不同的光干涉效应。

1.1.3 钛氧化膜光催化原理

TiO_2 是一种无毒稳定的半导体，当受到能量大于其价带(VB)与导带(CB)能量差(3.2 eV)的光子照射后，处在价带的电子吸收光子的能量跃迁至导带，产生还原性的电子 e^- ，同时在价带生成氧化性的空穴 h^+ ，生成的电子和空穴分别迁移至颗粒表面，与其表面的物种发生还原氧化反应。光生空穴的电势很高，具有很强的氧化性，能够与 TiO_2 表面的 H_2O 和 OH^- 反应生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。光生电子能够与 O_2 反应生成超氧阴离子自由基等。这些自由基能够将有机物降解成水、二氧化碳或其他无毒害的小分子物质。光催化机理如图1c所示^[5]。

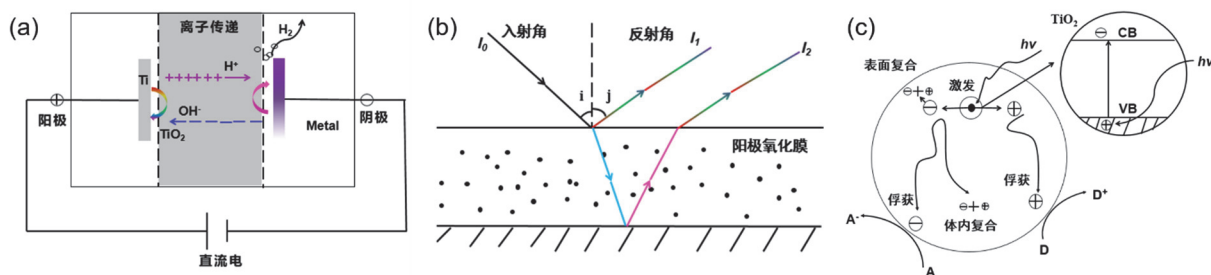


图1 (a) 钛阳极氧化机理；(b) 钛阳极氧化膜干涉显色原理；(c) 钛阳极氧化膜光催化降解原理示意图

1.2 试剂或仪器

该实验所用主要试剂或仪器见表1。

表1 实验试剂或仪器

试剂	规格	生产厂商	仪器	型号	生产厂商
磷酸	AR, $\geq 85.0\%$	上海国药集团化学试剂有限公司	直流电源	MP2003D	东莞迈盛电源科技有限公司
硝酸	AR, 65.0%–68.0%	上海国药集团化学试剂有限公司	超声波清洗机	E60H	德国Elma
氢氟酸	AR, 40%	上海麦克林生化科技股份有限公司	电子天平	EL104	上海梅特勒-托利多仪器有限公司
硫酸	GR, 95.0–98.0%	上海国药集团化学试剂有限公司	加热板	ER-30F	上海慧泰仪器
氯化钠	AR, $\geq 99.0\%$	上海国药集团化学试剂有限公司	紫外可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用仪器有限责任公司
硫酸铵	GR, $\geq 99.5\%$	上海国药集团化学试剂有限公司	镀槽	7 cm \times 5 cm \times 6 cm (长宽高)	亚克力板自制
亚甲基蓝	$\geq 98.5\%$	上海豪申化学试剂有限公司	紫外灯	30 W, 220 V	广州星创电子有限公司
甲基橙	$\geq 80\%$	上海盈元化工有限公司	石英槽		自制
钛片	99.9%	东莞阿尔斯金属科技有限公司	扫描电子显微镜	Sigma 300	德国ZEISS
钛圈	钛合金	广州YORA	X射线光电子能谱	PHI5300	美国PE公司
氩气	99.99%	液化空气(昆山气体有限公司)	电化学工作站	CHI660	上海辰华

1.3 彩色外衣的工艺制作流程

多彩镀膜工艺流程(图2)主要包括前处理和阳极氧化工艺,热水封闭(可选择步骤)可以使外观更神奇。

钛片前处理:在70℃脱脂剂热水溶液中刷洗钛片,冲净后放入酸洗液中超声1 min,褪去表面不均匀天然钝化膜。酸洗液由氢氟酸、硝酸、水组成,其体积比为1:4:30,氢氟酸起到表面抛光作用,硝酸同步形成阻挡层,防止氢氟酸过多进入刻蚀。最后用去离子水冲洗并用惰性气体吹干待用。

阳极氧化工艺:将处理好的钛片放入装有电解液的电解槽中,选择直流电源,调节好电压、温度。钛片为阳极,钛片或不锈钢等金属材料为阴极,连接电路,通电。电解液可选1%质量比磷酸、0.5 mol·L⁻¹硫酸、0.1 mol·L⁻¹家用食用碱、可乐、0.1%氢氟酸等常见电解质。

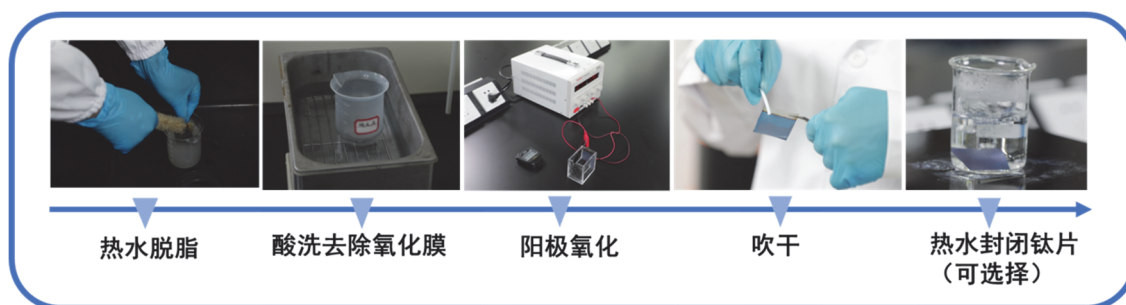


图2 多彩钛氧化膜的工艺流程

2 实验讨论

2.1 身份证明

图3是钛阳极氧化膜的X射线光电子能谱(XPS)，测试选用Mg靶，在250 W、14 kV下测量。Ti 2*p*窄谱中位于464.4和458.8 eV结合能处的峰，分别对应于Ti 2*p*_{1/2}和Ti 2*p*_{3/2}，完全区别金属Ti (460.1和454.0 eV)；O窄谱扫描中位于531.3 eV处的单峰，对应于氧化物O 1*s*。以上结合能对应于标准TiO₂中Ti和O，验证了彩色膜主要成分是TiO₂。

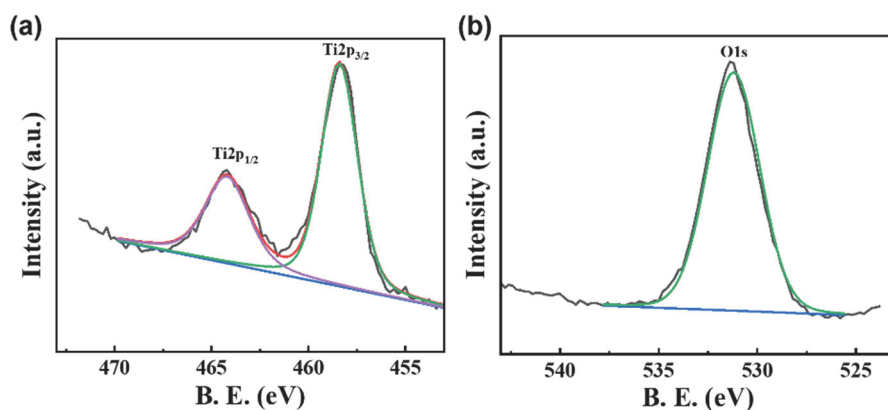


图3 彩色膜的XPS图

(a) Ti 2*p*; (b) O 1*s*

2.2 神奇外衣颜色的影响因素

2.2.1 氧化电压

膜层颜色主要取决于膜层厚度，通常通过调节电压就可以得到需要的膜层颜色。由图4a可以看出，电镀电压不同，所得膜的颜色显著不同。在1%磷酸电解液中，10–200 V电压得到彩虹色彩。大约每改变10 V的电压，膜层颜色就有一个明显变化。图4d–g显示了磷酸电解液50、100、150、200 V电压下氧化膜的表面形貌，较低电压下形貌相似，高电压表面趋于平整且多孔，证明电压是改变膜层颜色的主要因素，这也是阳极氧化着色方便、快捷、广泛应用的重要原因。

2.2.2 氧化时间

图4b为磷酸介质中60 V电压下氧化不同时间的膜层颜色变化。30 s以内反应颜色变化较大，说明膜层厚度不够，仍有继续生长的趋势，60 s趋于稳定，仍属于同一色系。说明时间对受生成和溶解控制的膜层显色影响较小。

2.2.3 电解液温度

图4c显示了磷酸电解液60 V下，不同温度(25、40、60 °C)对膜层颜色的影响。较高的温度会使颜色变深，均匀性较差，手触结合力下降。究其原因，温度升高，离子导电能力增强，加速了阳极氧化过程，导致出现表面涂层不均匀现象。

2.2.4 电解质种类影响

如图4a所示，在磷酸、硫酸、可乐电解质中20 V电压下氧化后得到的膜层都呈紫色系，但有细微区别。SEM图表明不同电介质得到的膜层表面形貌完全不同(图4h–j)：磷酸镀液中呈山峰状、硫酸镀液中呈多孔状，而氢氟酸中呈颗粒状。这和不同介质中膜层生长和溶解趋势不同有紧密关系。由EDS能谱图(图4k)可以看出除了钛和氧元素外，无其他杂质元素，证明了膜层的安全性。

综上，外加电压是影响膜层颜色的主要因素，而氧化时间、电解质种类、氧化温度略微改变色系的深浅。

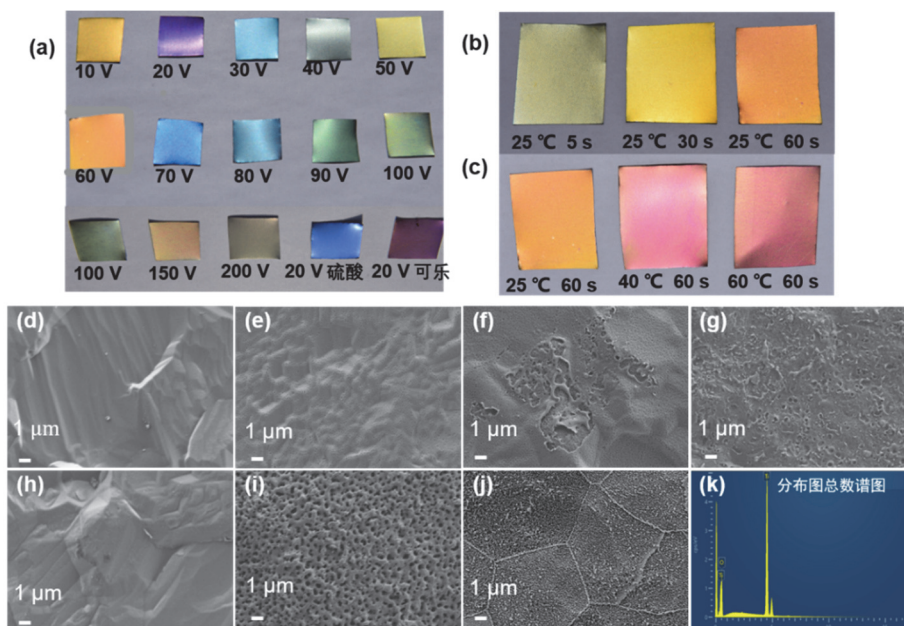


图4 (a) 不同电压和电解液条件下的阳极氧化膜；(b) 氧化时间影响；(c) 电解液温度影响；
(d)–(g) 磷酸电解液下50、100、150、200 V电压下氧化的表面形貌；
(h)–(j) 磷酸、硫酸、氢氟酸氧化膜层的SEM图；(k) 图(h)区域样品EDS能谱图

2.3 膜层质量提升

可以选择封闭工艺对样品进行表面处理。将处理好的钛片放入90 °C热水中加热30 min，再用惰性气体吹干保存。如图5a所示，封闭过程可以使膜层色泽更明亮，实际结合力、耐摩擦性、耐指纹效果更好。比较表面形貌图可以看出，膜层处理前后的表面形貌相差不多，但处理后平整度较好(图5b和5c)。

2.4 基底绿色循环

将阳极氧化后的钛片再次放入上述酸洗液中退镀，超声30 s左右，可再生利用钛片(图5d)。SEM结果显示退镀前后表面形貌基本一致(图5e和5f)。这种处理方法绿色环保，酸洗液可循环使用。

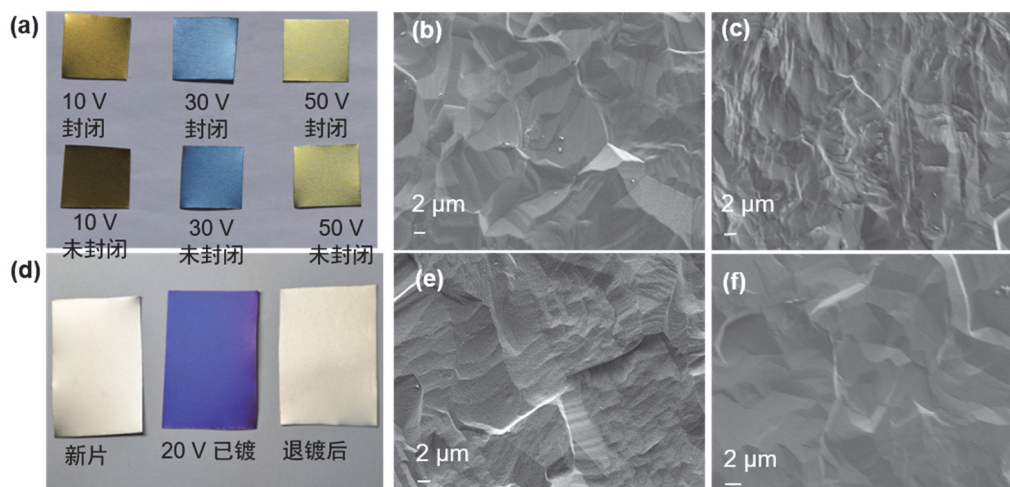


图5 (a) 膜层封闭前后效果图；(b)与(c) 50 V阳极氧化样品封闭前后SEM图；
(d) 退镀前后效果图；(e)和(f) 20 V退镀前后SEM图

2.5 挖掘彩色膜层多功能化

2.5.1 降解抗菌功能

钛阳极氧化膜可用于染料废水处理。甲基橙和亚甲基蓝是典型的染料之一，我们探究了钛阳极氧化膜对甲基橙和亚甲基蓝的光催化降解性能。具体操作为：将特定电压和电解液条件下处理后的钛片放入事先加入甲基橙或亚甲基蓝溶液的石英反应器皿中，暗处用紫外灯照射3 h，间隔30 min取样测其紫外吸收光谱，反应结束后，处理所得数据，展现其光催化降解性能。

甲基橙和亚甲基蓝分别在470 nm和660 nm左右有很强的吸收(图6a, 图7a)，通过测定不同浓度甲基橙和亚甲基蓝的紫外可见吸收光谱，我们绘制了甲基橙和亚甲基蓝的标准曲线(图6b, 图7b)。在后续光催化降解实验中，甲基橙和亚甲基蓝的浓度都通过此标准曲线获得。图6c为不同条件下得到的钛阳极氧化膜对甲基橙的光催化降解情况，从中可以看出，得到的所有钛阳极氧化膜均对甲基橙有很好的降解效果。光照3 h后，甲基橙的降解率可达100%，基本降解完全(图6d)。此外，钛阳极氧化膜其对亚甲基蓝也有很好的降解效果(图7c)。结合图1c可知，钛阳极氧化膜在紫外光照下可以产生具有强氧化能力的活性物质，使得染料分子降解。同样，这些活性物质还能与细菌内的有机物反应生成CO₂和H₂O，最终杀灭细菌。因此，钛阳极氧化膜具有抗菌、抑菌作用，可起到清洁防污涂层作用。

2.5.2 耐蚀功能

钛阳极氧化膜还可以增加基底的耐蚀性。图8是清洗后的钛片在磷酸溶液中50 V阳极氧化前后的极化曲线。首先在质量分数5%的NaCl中进行开路电位测定20 min，设定稳定的开路电位±200 mV为扫描区间，较负电位作为起始电位，扫速为10 mV·s⁻¹。可以看出，钛片阳极氧化后的腐蚀电流显著降低，腐蚀电位明显正移。氧化膜层的表面阻挡作用大大提高了钛片在氯离子介质中的耐蚀性，赋予了新的防腐功能。

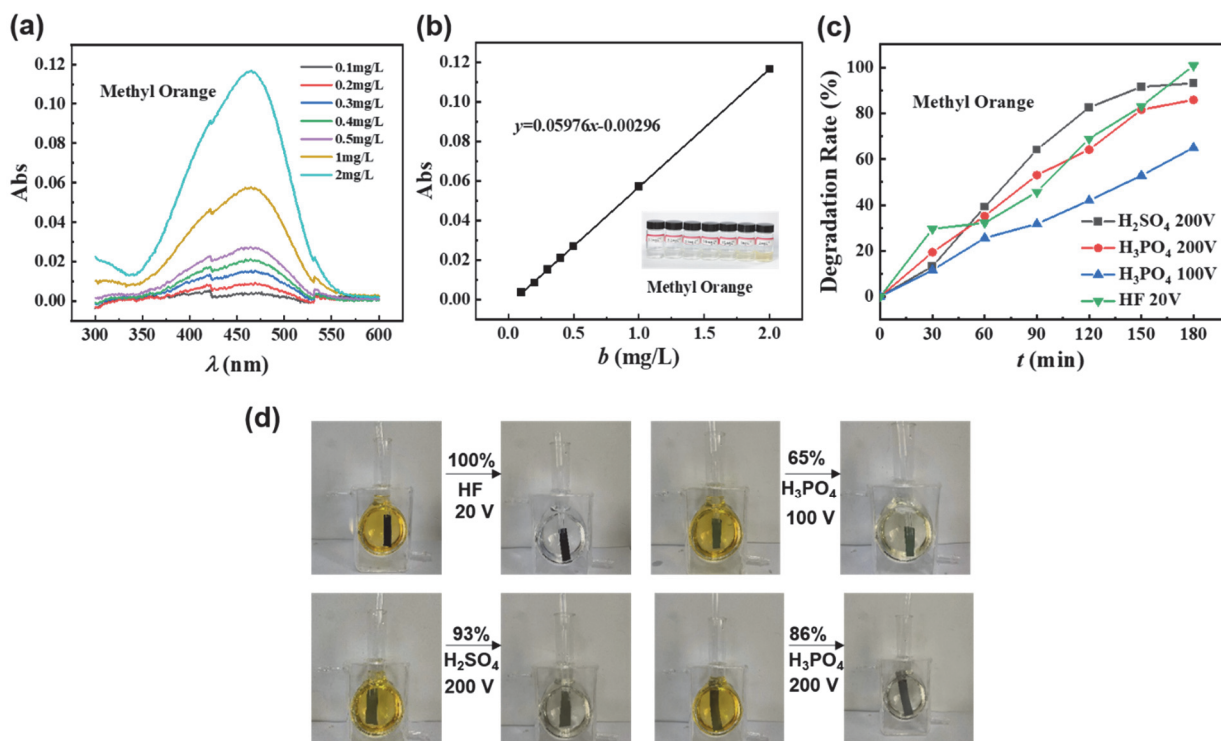


图6 (a) 不同标准浓度甲基橙溶液的紫外-可见吸收光谱图；(b) 甲基橙标准曲线；不同处理条件得到的钛阳极氧化膜的甲基橙降解曲线图(c)和降解效果图(d)

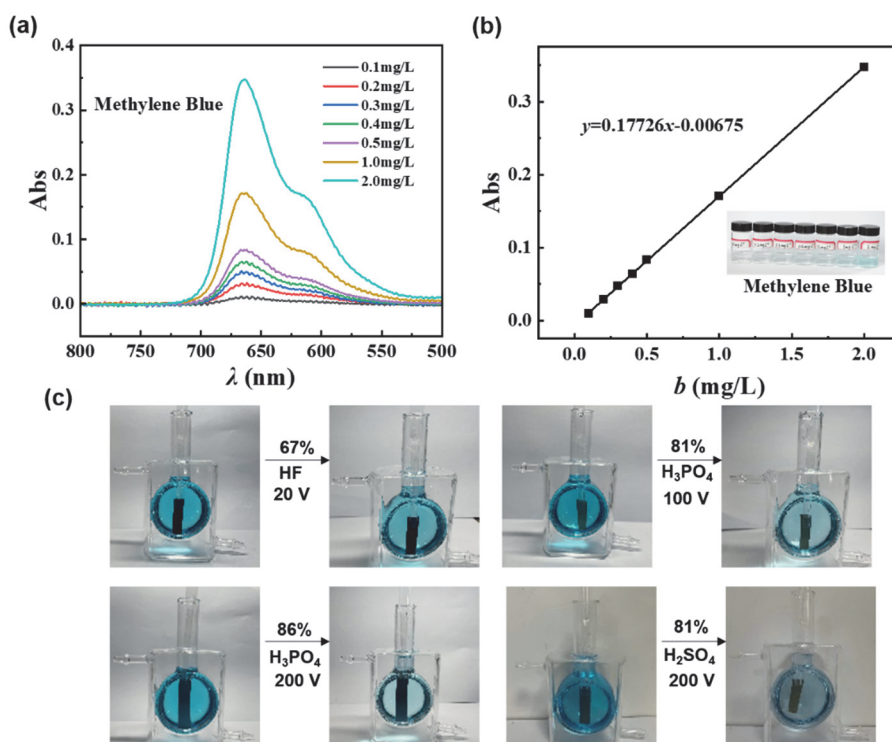


图7 (a) 不同标准浓度亚甲基蓝溶液的紫外-可见吸收光谱图; (b) 亚甲基蓝标准曲线; (c) 不同处理条件得到的钛阳极氧化膜对亚甲基蓝的降解效果图

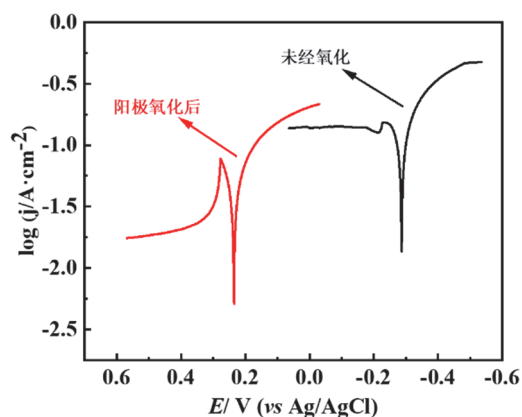


图8 钛片阳极氧化前后在5%NaCl中极化曲线图

2.6 家居校园便捷体验

我们还可以把制备工艺搬到家庭、中学课堂，普及生活中的化学。购买工作电源或用多节松下9 V电池组串联，准备适量导线，电解液选用可乐或家用食用碱溶液，阴极材料选取不锈钢勺子等金属材料，电解容器可以选择合适的家用器具如一次性杯子、方形药盒等(图9a)，清洗钛制品，就可以简单得到几种颜色变化趋势，感受化学带来的美感和神奇。

2.7 趣味提升文化内涵

除了实验钛片，很多生活物品表面也可进行阳极氧化，如钛餐具、钛合金饰品等，可以增加趣味性。图9b, 9c是购买纯钛茶具进行阳极氧化所得的蓝色钛碗和紫色钛杯(1% H_3PO_4 电解液20 V和30 V电压)。彩色多功能钛制品器具可以避免不锈钢等材料金属铁锈味，可以很好体验出饮品的本身

味道。图10a为钛圈在不同电压条件下氧化得到的蓝、黄、黑、绿、红颜色，组合出漂亮奥运五环图案。其中蓝、黄、绿、红分别在1% H_3PO_4 电解液，40、57.6、92、71.7 V电压氧化15 s得到。为了达到更好黑色效果，选择在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 MnSO_4 $7.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合液中，30 V电压氧化10 min得到。若调控电位梯度，可以得到彩色环，钛圈的细节Titanium清晰可见(图10b)，大大提高了科普实验的参与感和趣味性，让受众体会化学的神奇。



图9 (a) 家居化实验器材图；(b) 自制蓝色钛碗；(c) 自制紫色钛杯



图10 (a) 不同阳极氧化颜色的钛圈组成的五环图案；(b) 钛圈细节展示

3 科普展示和互动方案

3.1 科普展示

本次科普实验适合在少年宫、中学教室和科技馆、公园、社区等场所进行，面向小学生(工艺和色彩)、中学生(原理和实验)、无化学背景的大学生(工艺、原理、实验、应用)、社会公众(色彩、应用、器具)。展示内容主要包括钛阳极氧化工艺，多功能钛产品抗菌降解、耐蚀及其科学原理，推广环保彩色镀层产品，引导绿色生活等。展示场景如图11所示。

3.2 梯度互动方案

我们采用以下方式：

1) 产品展示：展示不同钛基材阳极氧化膜，让观众直观地了解其色彩来源；对比其他材质功能，展示多彩美观的同时，消除大家对钛器具彩色镀层来源的担忧。

2) 视频演示：制作短视频，展示实验过程和结果，让观众更加直观地了解实验工艺、产品样貌以及设计实验的思路。

3) 社交互动：建立微信群聊，发放问卷调查，收集调查者身边的功能化钛产品涂层使用情况的信息，揭开其神秘面纱，走近大众生活。

除此之外，为了增加互动性和实操性，我们设置了如下环节：

1) 实验演示：现场进行钛阳极氧化工艺，让观众实时观察氧化膜层产生动态过程和效果。

2) 问答环节：设置问答环节，观众与科普人员进行互动交流，增加参与感和学习效果。

3) DIY环节：参与者亲试钛的阳极氧化工艺，增强实操性和互动性。为保证安全性，尤其是低龄儿童，选择实验演示、低电压尝试、设置专人指导，并提前做好安全防护措施。

4) 渗透科普绿色生活理念：通过实验互动，普及多功能 TiO_2 膜层的绿色生活理念、基底绿色循环、光降解环境保护等理念。



图11 少年宫、中学课堂、公园、社区等公益科普展示现场照片

4 结语

我们科普了一种钛的阳极氧化工艺及形成多彩氧化膜的影响因素，挖掘了多彩膜层的形成本质和多功能化(抑菌降解和耐蚀性)。此外，展示了钛基材阳极氧化后质量提升和绿色循环工艺。还提供了家居校园便捷体验感的实验操作方案，趣味五环彩镀工艺增强了文化内涵。通过多种形式的展示和互动环节，向观众生动地普及钛阳极氧化工艺，并提高了公众对钛氧化膜材料的认识，展示化学的神奇魅力。

该科普实验具有绿色、趣味、易操作、易推广等特点。家居化实验材料和各类趣味文化方案，拉近了生活与科学的距离。自主开发的多彩功能膜层的工艺流程及功能验证，凸显了电化学、光化学神奇，推广了新一代钛制品多功能膜层及健康生活理念。我们相信，在未来的科普教育中，钛及制品将褪去其神秘面纱，为大众所熟知。

参 考 文 献

- [1] Froes, F. H. S.; Qian, M.; Niinomi, M. *Elsevier* 2019, 1.
- [2] Delplancke, J. L.; Degrez, M.; Fontana, A.; Winand, R. *Technology* 1982, 16 (2), 153.
- [3] Hebert, K. R.; Albu, S. P.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. *Nat. Mater.* 2012, 11 (2), 162.
- [4] 闰召民, 郭天文, 余建军, 潘会波. 实用口腔医学杂志, 2001, 17 (6), 530.
- [5] Kisch, H.; Macyk, W. *ChemPhysChem* 2002, 3 (5), 399.