

Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана

А. И. Михайличенко, А. Н. Морозов

Получены высокоупорядоченные пленки из нанотрубок TiO_2 двухстадийным потенциостатическим анодированием титана. Исследовано влияние потенциала анодирования, температуры анодирования, содержания воды и NH_4F в этиленгликоле на структурные параметры нанотрубок TiO_2 .

Ключевые слова: диоксид титана, нанотрубки, анодирование титана.

Highly ordered TiO_2 nanotube films were obtained by a two-step potentiostatic anodization of titanium. The effect of anodizing potential, anodizing temperature, varying the water contents and NH_4F in ethylene glycol of on the structural parameters of TiO_2 nanotubes were investigated.

Keywords: titanium oxide, nanotube, anodizing titanium.

Введение

Наноструктурированные пленки диоксида титана, полученные анодным окислением металлического титана во фторидсодержащем электролите, являются весьма перспективным материалом как с научной, так и с практической точки зрения. Это связано с тем, что диоксид титана обладает уникальными физическими и химическими свойствами, такими как фотокаталитическая активность, сенсорные и оптические свойства, а также биологическая совместимость. Кроме того, благодаря уникальной микроструктуре, пленки TiO_2 можно использовать в качестве функционального слоя тонкопленочных полупроводниковых преобразователей энергии. Такие пленки состоят из нанотрубок TiO_2 , ориентированных перпендикулярно металлической подложке.

В [1 – 6] рассмотрено получение пористого оксида титана, где указаны условия его создания, приведены данные о кинетике анодирования, а также результаты исследования его структуры, состава и физических свойств. Так, в [3] изложены особенности процесса формирования пористого оксида титана в гальваностатическом режиме, а в [4, 5] — в потенциостатическом режиме.

В настоящее время для получения пористых пленок TiO_2 в качестве электролита для анодирования используют водные растворы плавиковой кислоты HF и фторида аммония NH_4F , фторидсодержащие буферные растворы и неводные электролиты, содержащие соли фтора [5]. В [6] показано, что использование неводных фторидсодержащих растворов позволяет выращивать пористые пленки оксида титана в более широком диапазоне толщин.

В большинстве работ недостаточно отражены сведения о зависимости структурных параметров анодного оксида титана от условий его формирования или содержатся противоречивые данные, кроме того, практически отсутствуют исследования, посвященные изучению условий, способствующих самоорганизации трубок в упорядоченные домены.

Цель работы — исследование особенностей процесса создания высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок TiO_2 методом анодного окисления металлического титана.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала для синтеза пленок диоксида титана методом анодного окисления,

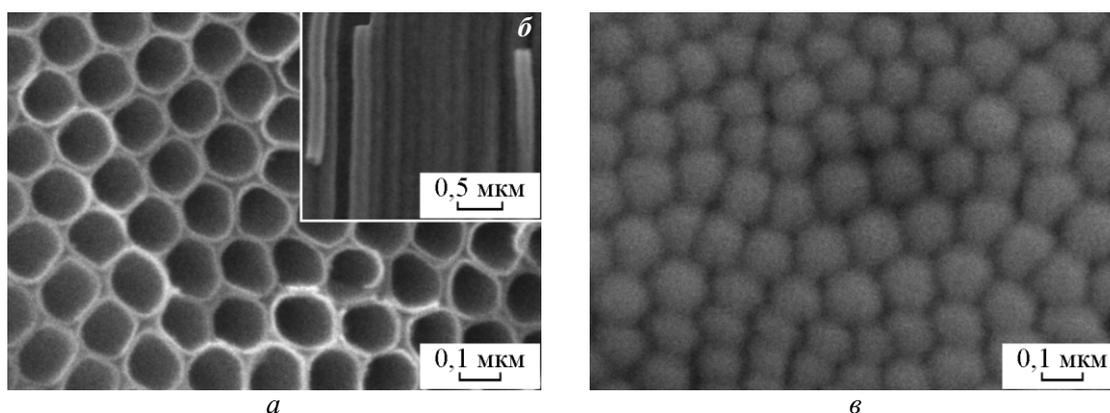


Рис. 1. СЭМ анодного TiO_2 : а – поверхность пленки, б – скол пленки, в – барьерный слой.

был использован технически чистый титан марки ВТ1-0 толщиной 300 мкм. Перед окислением пластинки были отполированы до зеркального блеска различными абразивными материалами для получения качественной пористой структуры, затем обработаны ультразвуком в ацетоне и дистиллированной воде. Образцы анодировали в этиленгликоле, содержащем NH_4F (0,1 – 0,5 масс. %) и H_2O (0 – 6 масс. %). Анодное окисление титана проводили в потенциостатическом режиме, в электрохимической ячейке при постоянной температуре с использованием источника постоянного тока Б5.120/0.75; катодом служила платиновая фольга, анодом — титановая пластинка. Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий — первое анодирование в течение 2 ч с отделением образовавшейся плёнки ультразвуком в 1 М растворе соляной кислоты и повторное окисление предварительно структурированной поверхности титана. После второго анодирования, полученные плёнки промывали водой и сушили в токе азота.

Исследования структуры поверхности и морфологии проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6510 LV (“JEOL”, Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа INCA ENERGY (“Oxford Instruments”, Великобритания).

Результаты и обсуждение

В результате двухстадийного электрохимического окисления металлического титана, при тщательном контроле внешних условий, были получены высокоупорядоченные пористые плёнки TiO_2 . Структура таких плёнок представляет собой плотно упакованные массивы нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке (рис. 1).

Пленки обладают узким распределением нанотрубок по размерам, а нанотрубки ориентированы перпендикулярно плоскости пленки без извилистости (без искривления самих трубок) (рис. 1б). Кроме того, наблюдается ближний порядок расположения пор в гексагональные домены.

Влияние напряжения на структуру

Исследование влияния напряжения на структуру получаемых анодных пленок TiO_2 проводили в диапазоне от 10 до 80 В. Пленки TiO_2 получали анодированием в этиленгликоле, содержащем 0,3 % NH_4F и 2 % H_2O при 20 °С. Продолжительность второй стадии анодирования составляла 2 ч. В результате высокоупорядоченная и открытая пористая структура образовывалась только при напряжении в пределах от 20 до 60 В. При напряжении менее 20 В происходит закрытие пористой структуры, а при напряжениях анодирования более 60 В наблюдается

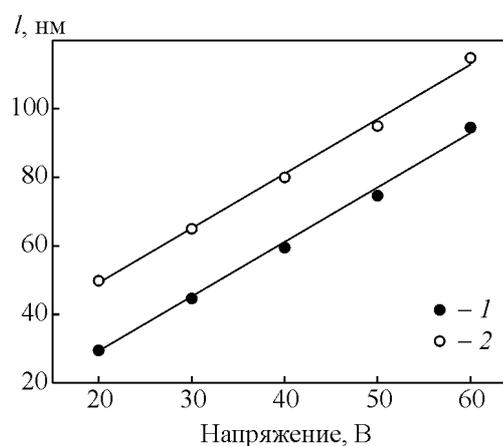


Рис. 2. Зависимость параметров структуры нанотрубчатых пленок TiO_2 от напряжения: 1 – внутренний диаметр нанотрубок, 2 – межтрубчатое расстояние.

коррозия поверхности титана без образования упорядоченной структуры.

Согласно данным СЭМ образцы, окисленные при напряжениях от 20 до 60 В, обладают открытой пористостью, внутренний диаметр пор линейно зависит от напряжения, при котором проводили окисление и изменяется в пределах от 35 (20 В) до 95 (60 В) нм. На рис. 2 приведены зависимости параметров структуры от используемого напряжения. Зависимость расстояния между нанотрубками также описывается линейной функцией.

Влияние состава электролита на структуру

Анодирование проводили при 60 В и 20 °С. В качестве электролита использовали этиленгликоль, который содержал различное количество NH_4F и H_2O , имеющий $\text{pH} = 7$. Такой электролит позволяет выращивать достаточно толстые пленки, благодаря более низкой активности фторид ионов, чем электролит на основе воды [7]. Содержание NH_4F и H_2O варьировали в пределах от 0,1 до 0,5 масс. % и от 2 до 6 масс. %, соответственно.

В табл. 1 показано влияние концентрации NH_4F и H_2O на скорость роста нанотрубчатых плёнок TiO_2 , полученных двухстадийным анодированием при 60 В и 20 °С. Продолжительность второй стадии анодирования 2 ч.

Таблица 1

Влияние концентраций NH_4F и H_2O на толщину пленки TiO_2		
H_2O , масс. %	NH_4F , масс. %	Толщина пленки, мкм
2	0,1	23
	0,3	25
	0,5	18
4	0,1	5
	0,3	15
	0,5	11
6	0,1	3
	0,3	10
	0,5	6

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 1, видно, что для ускорения выращивания высокоупорядоченных нанотрубчатых плёнок TiO_2 подходит электролит, состоящий из 0,3 масс. % NH_4F , 2 масс. % H_2O и 97,7 масс. % $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Однако пленки, полученные в электролите с 2 масс. % H_2O , обладают слабой адгезией к поверхности металлического титана и при сушке образцов наблюдается частичное отслаивание пленки TiO_2 от подложки.

При варьировании содержания воды в электролите в интервале от 2 до 6 масс. % происходит уве-

личение адгезии плёнки TiO_2 к поверхности подложки, а при 4 масс. % H_2O плёнки нанотрубчатого диоксида титана хорошо удерживаются на поверхности и нет отслаивания при сушке. Таким образом, при увеличении содержания воды в электролите адгезия анодных плёнок TiO_2 к поверхности металлического титана увеличивается, но при этом скорость роста пленок уменьшается за счёт более высокой активности фторид ионов.

По данным СЭМ толщина стенок нанотрубок значительно увеличивается с ростом содержания воды в электролите от 10 нм (2 масс. % H_2O) до 40 нм (6 масс. % H_2O). Этот факт можно объяснить тем, что при увеличении содержания воды толщина барьерного слоя возрастает, а толщина стенки равна толщине барьерного слоя. Предполагается, что при более длительном протекании процесса анодирования толщина стенок нанотрубок будет уменьшаться.

Влияние продолжительности окисления на структуру

Для исследования влияния времени анодирования на структуру нанотрубчатых плёнок диоксида титана пластинки металлического титана окисляли в этиленгликоле, содержащем 0,3 масс. % NH_4F и 4 масс. % H_2O с продолжительностью второй стадии от 10 мин до 20 ч. Окисление проводили при 60 В и 20 °С.

На рис. 3 показаны микроструктуры образцов, полученных двухстадийным анодированием металлического титана, при разной продолжительности второй стадии.

Данные СЭМ (рис. 3) подтверждают, что с увеличением толщины плёнки скорость электрохимического окисления снижается быстрее, чем активность фторид ионов и в результате толщина стенок уменьшается с продолжительностью анодирования. При этом за счёт уменьшения толщины стенки увеличивается внутренний диаметр нанотрубок, а расстояние между нанотрубками остаётся постоянным. При непродолжительном окислении наблюдается линейная зависимость толщины пленки от времени, а при увеличении времени окисления происходит отклонение от линейной зависимости, что обусловлено выравниванием скоростей образования и растворения пленки.

Влияние температуры окисления на структуру

Очевидно, что структура пленок зависит от активности двух процессов — электрохимического окисления металлического титана и химического

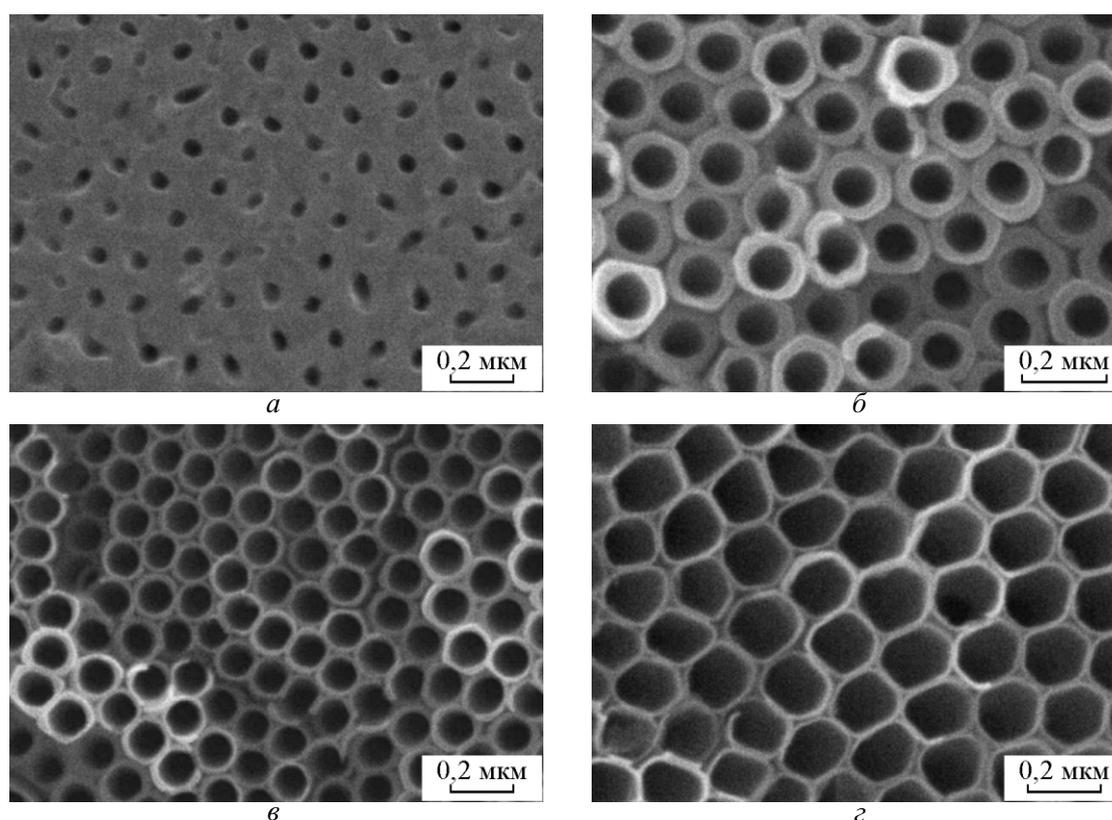


Рис. 3. СЭМ поверхности плёнок, полученных окислением титана с различной продолжительностью процесса, ч: а – 1, б – 2, в – 5, г – 10.

растворения диоксида титана. Одним из ключевых факторов, влияющих на эти два процесса, является температура. Для изучения влияния температуры на структуру нанотрубчатых пленок TiO_2 , металлические пластинки титана анодировали в электролите, состоящем из 0,3 масс. % NH_4F , 4 масс. % H_2O и 95,7 масс. % $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Окисление проводили при 60 В и температурах 10, 20 и 30 °С. Продолжительность второй стадии составляла 2 ч.

По данным СЭМ образец, полученный при 30 °С, не обладает упорядоченной структурой. Этот факт обусловлен большей активностью фторид ионов, что приводит к растравливанию пор сформированной наноструктуры оксида. При температурах от 10 до 20 °С происходит образование нанотрубчатой структуры, при этом толщина стенок нанотрубок увеличивается с уменьшением температуры, что связано с меньшей активностью фторид ионов. Метод двухстадийного анодирования титана во фторидсодержащем электролите позволяет получать нанотрубчатые пленки TiO_2 с высокой степенью самоорганизации и отсутствием побочных продуктов реакции на поверхности титана путем регулирования

таких параметров, как потенциал, температура и продолжительность анодирования, а также состав электролита.

Выводы

Методом двухстадийного анодирования получены пленки, состоящие из прямолинейных нанотрубок TiO_2 , расположенных перпендикулярно металлической поверхности титана.

Установлена взаимосвязь структурных параметров нанотрубок с условиями процесса анодирования и составом электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы”, ГК № 16.552.11.7046, на оборудовании ЦКП “Центр коллективного пользования имени Д.И. Менделеева”.

Литература

1. Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 2001, v. 16, no. 12, p. 3331 – 3334.
2. Quan X., Yang S., Ruan X., Zhao H. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environmental Science and Technology*, 2005, no. 39, p. 3770 – 3775.
3. Taveira L.V., Macak J.M., Sirotna K., Dick L.F.P., Schmuki P. Voltage oscillations and morphology during the galvanostatic formation of self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, v. 153, no. 4, p. 137 – 143.
4. Maggie P., Karthik K., Sorachon Y., Haripriya E., Craig A. Anodic growth of highly ordered TiO₂ nanotube arrays to 134 μm in length. *The Journal of Physical Chemistry*, 2010, v. 110, no. 33, p. 16179 – 16184.
5. Петухов Д.И. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением. *Альтернативная энергетика и экология*, 2007, т. 45, № 1, с. 65 – 69.
6. Chuanmin R., Maggie P., Oomman K., Gopal K., Craig A. fabrication of highly ordered TiO₂ nanotube arrays using an organic electrolyte. *Journal of Physical Chemistry*, 2005, v. 109, no. 10, p. 15754 – 15759.

Статья поступила в редакцию 11.12.2012 г.

***Михайличенко Анатолий Игнатьевич** — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ. Специалист в области химии и технологии неорганических веществ. E-mail: mikhayli7@gmail.com.*

***Морозов Александр Николаевич** — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), аспирант. Специализируется в области наноструктурированных неорганических материалов. E-mail: smallevil.666@mail.ru.*