

## ФОРМИРОВАНИЕ АНОДНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Тихонов И.А., Коренькова С.Ю.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
г. Минск, Республика Беларусь

Чубенко Е.Б. – канд. техн. наук, доцент

В данной работе представлены результаты исследования процесса формирования плёнок наноструктурированного анодного диоксида титана, изучена его структура и морфология, а также поэтапно рассмотрена предполагаемая кинетика роста синтезируемых наноструктур.

Исследования самоорганизованных наноструктурированных плёнок диоксида титана крайне актуальны, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, внимание к нанотрубчатым анодным оксидам титана обусловлено их возможным применением в газовых сенсорах, катализаторах, солнечных элементах, биосовместимых материалах. Использование безводных фторсодержащих электролитов, таких как, глицерин или этиленгликоль с добавлением  $\text{NH}_4\text{F}$ , позволило получить нанотрубчатые анодные оксидные покрытия на титане толщиной до нескольких сотен нм [1].

Для формирования анодного наноструктурированного диоксида титана пластины металлического титана толщиной 100 мкм предварительно полировались пастой ГОИ, после чего очищались в ацетоне. Анодирование пластин производилось в потенциостатическом режиме при помощи платинового катода в электролите, который представлял собой безводный 0,5 % раствор фторида аммония в этиленгликоле. Спектры рамановского рассеяния были получены при помощи 3D сканирующего лазерного Рамановского микроскопа SOL Instruments Confotec NR 500. Электронные фотографии образцов получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии нанотрубчатого  $\text{TiO}_2$  полученного при 50 В в течение 30 мин. На поперечном срезе хорошо видны боковые поверхности нанотрубок, а также их идеальная цилиндрическая форма. Это означает, что размеры трубок по мере роста толщины плёнки не изменяются в процессе их формирования. Также важно отметить равномерность толщины плёнки, о чём свидетельствует неизменная высота нанотрубок на всей площади образца.

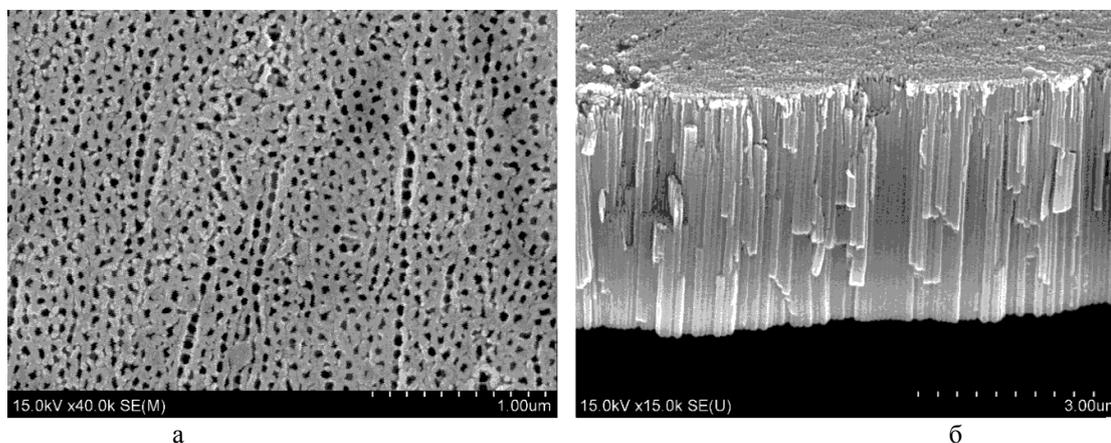


Рисунок 1 – Полученные с помощью РЭМ изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) нанотрубчатого диоксида титана, синтезированного методом анодирования в течение 30 мин при 50 В

Микрофотография поверхности показывает, что сформированные нанотрубки неравномерно распределены по площади образца и в некоторых участках образовали линейные кластеры, связанные с дефектами исходной титановой подложки. При анодировании неполированного титана плёнка неравномерна по толщине и её поверхность имеет грубый рельеф, некоторые группы нанотрубок сростаются друг с другом. При изменении напряжения обработки титановых пластин от 40 до 60 В средний внутренний диаметр нанотрубок увеличивается от 33 до 51 нм.

При отжиге образцов при температуре 500 °С в течение двух часов, морфология плёнки сохраняется, как и распределение пор по внутреннему диаметру. Однако если до отжига плёнка наноструктурированного материала по данным рамановской спектроскопии представляла собой аморфный диоксид титана (рисунок 2), то в процессе отжига она приобретает кристаллическую структуру типа анатаза. Об этом свидетельствуют характерные для данной модификации кристаллической решётки пики на спектре, расположенные в точках с волновыми числами 395, 515 и 640  $\text{cm}^{-1}$  (см. рисунок 2). Анатаз имеет наилучшие фотокаталитические свойства среди других модификаций кристаллической решётки диоксида титана.

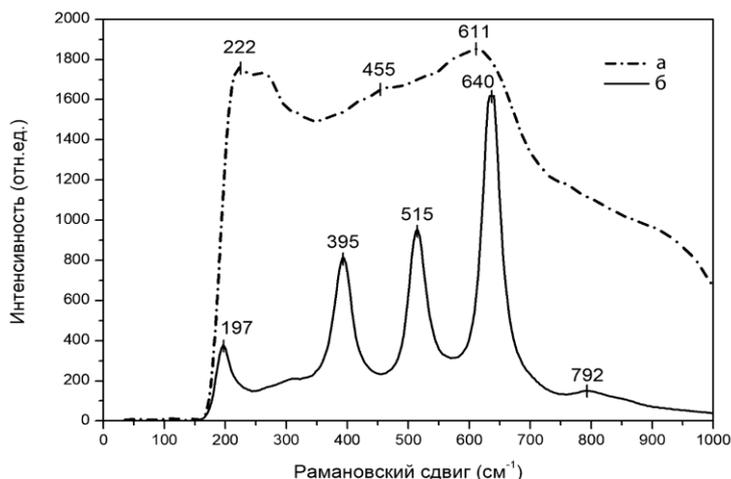


Рисунок 2 – Спектры комбинационного рассеяния нанотрубчатого диоксида титана до (а) и после (б) отжига при температуре 500 °С в течение 2 ч

Согласно источникам [2], рассмотрим возможную кинетику роста нанотрубчатого анодного диоксида титана. На рисунке 3 представлены предполагаемые этапы формирования наноструктурированной плёнки. В начале анодирования образец представляет собой пластину металлического титана с естественным слоем оксида (а), в котором начинают протравливаться небольшие углубления (б). Далее эти углубления начинают расти в полноценные поры до тех пор, пока они не приблизятся к границе раздела металл/оксид (в). По достижению этой границы происходит мгновенная репассивация дна пор (г) и рост структуры продолжается. По мере роста, концентрация ионов  $O^{2-}$  между пор уменьшается вследствие падения напряжённости электрического поля. В результате образуется оксид титана со степенью окисления меньше, чем +4, который легче растворяется в электролите. Травление данных оксидных фаз приводит к появлению пустот между отдельными порами (д), отчего структура становится трубчатой (е). В процессе роста каналов структуры в ширину, на дне трубок начинается образование новых пор (ж, з). Для того, чтобы этого избежать необходимо тщательно подбирать режим анодирования.

Данная работа выполнена в рамках задания 2.21 ГПНИ Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» и гранта БРФФИ X18М-107. Авторы также выражают благодарность Д.В. Жигулину за проведения растровой электронной микроскопии образцов.

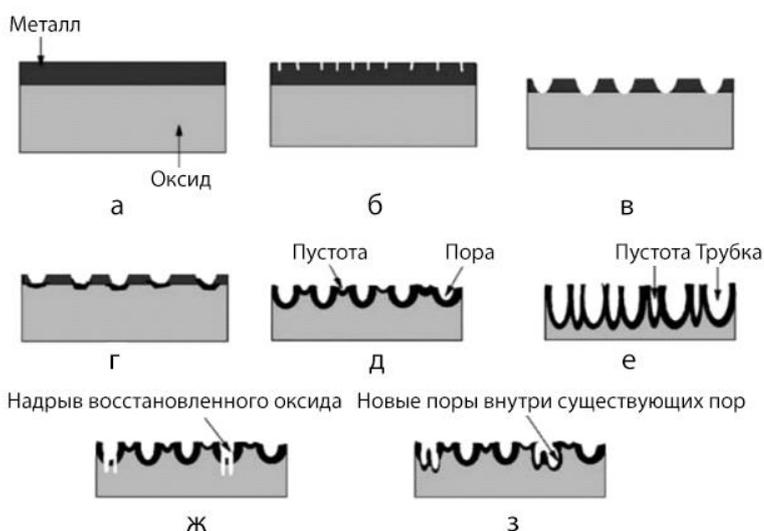


Рисунок 3 – Предполагаемые этапы формирования наноструктурированной плёнки диоксида титана [2]

**Список использованных источников:**

1. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана / Савченко О. И., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 14. – С. 243-249.
2. Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation / Zhao J., Wang X., Chen R., Li L. // Solid State Commun. – 2005. – Vol. 134. – P. 705-710.