

Л. П. ТОМАШЕВИЧ, А. В. ШЕВЕРДЕНКО, Г. Д. АРТЮШКЕВИЧ, В. В. ДУДИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ТРУБЧАТОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ АНОДИРОВАНИЕМ В ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Оксид титана используется при фотокатализе, а также при изготовлении различных электронно-оптических устройств. Исследовано формирование методом локального электрохимического анодирования анодного оксида титана с трубчатой структурой в хлорсодержащем электролите. Анализ данной структуры с помощью растрового электронного микроскопа показал, что она состоит из трубок диаметром от 30 нм до 50 нм. Исследование состава формируемых пленок при помощи энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа показало, что анодные пленки состоят из оксида титана с примесью атомов углерода, натрия и хлора. Данные покрытия могут широко применяться в производстве антиотражающих и фотокаталитических покрытий для различных электронных и биомедицинских изделий.

Титан является одним из самых привлекательных материалов для широкого спектра применений благодаря следующим свойствам:

- 1) на 40 % легче стали, из-за чего является идеальным для изготовления легких конструкций;
- 2) не реагирует с большинством химических веществ, что дает ему преимущество при использовании в условиях, где необходима высокая устойчивость к коррозии;
- 3) имеет высокую прочность на растяжение и стойкость к различным типам коррозии, что делает его надежным и долговечным материалом.

Трубчатый оксид титана, формируемый электрохимическим анодным окислением титана, интенсивно исследуется последние годы из-за широких возможностей его применения при фотокатализе [1], в биомедицине [2], в качестве формозадающих матриц при синтезе композитных наноструктурированных материалов [3–6], в электронно-оптических приборах [7]. Особое внимание уделяется изучению механизма формирования трубчатого оксида титана в процессе анодного окисления, поскольку это позволяет создавать наноструктуры с заданными размерами и свойствами [8–9].

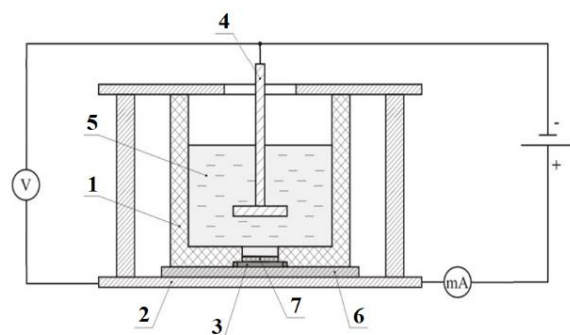
В качестве исходных образцов для получения наноструктурированных пористых анодных пленок оксида титана использовали фольгу технического титана (99,5 %) толщиной 100 мкм и пленки титана, осажденные при магнетронном распылении титановой мишени на кремниевые подложки. Толщина осажденных пленок составила 200–240 нм.

Поверхность экспериментальных образцов была обезжирена и промыта дистиллированной водой. Формирование пленок анодного оксида титана проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме при плотности тока в диапазоне 20–200 мА/см². В качестве электролита использовали 0,1 % и 1 % водный раствор хлорида натрия. Температуру электролита в процессе анодирования поддерживали постоянной 20 °С.

На рисунке 1 представлены схематические изображения установок, с помощью которых проводили процесс локального электрохимического анодирования титановой фольги и пленок. Преимуществом локального анодирования является эффективный теплоотвод выделяемого тепла [10–12]. Время проведения процесса составило 30 минут.

В процессе анодирования регистрировали изменение напряжения и тока во времени при помощи цифровых мультиметров Mastech MS8250D. Экспериментально установлено, что формирование трубчатой структуры оксида титана имеет место при плотности тока более 5 мА/см², напряжении формовки более 14 В. Вольт-временные и ампер-временные характеристики данного процесса представлены на рисунке 2. Структуру сформированных анодных пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа.

На рисунке 3 представлены фотографии полученных структур, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Анализ полученных снимков показал, что образцы имеют трубчатую структуру. Диаметр трубок варьируется от 30 нм до 50 нм.



1 – фторопластовый цилиндр; 2 – алюминиевый контакт-держатель; 3 – резиновый уплотнитель; 4 – титановый катод; 5 – электролит; 6 – титановая фольга; 7 – формируемый оксид титана

Рисунок 1 – Схематическое изображение установок для проведения экспериментов локального электрохимического анодирования фольги (а) и проволоки (б)

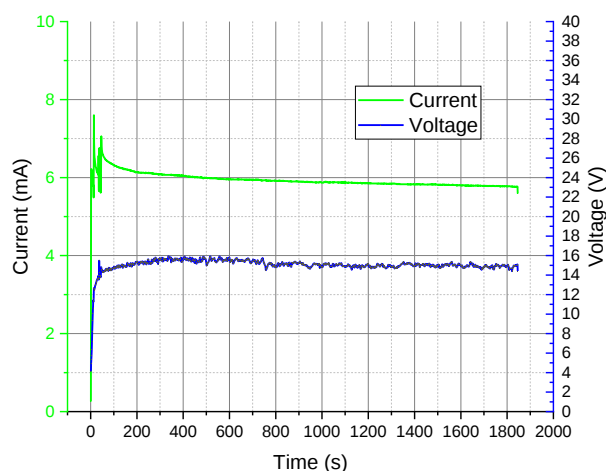
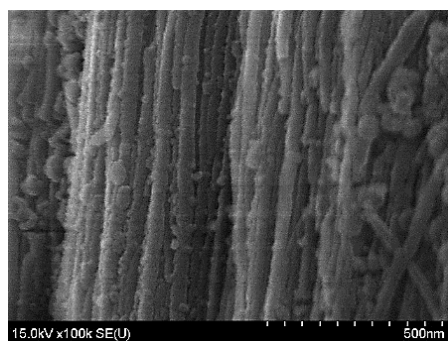
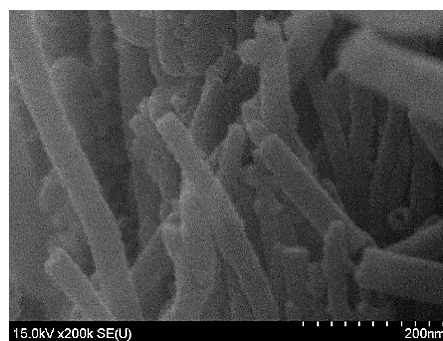


Рисунок 2 – Вольт-временные и ампер-временные характеристики



а)



б)

Рисунок 3 – РЭМ фотографии образцов трубчатого пористого оксида титана, полученных методом локального электрохимического анодирования при плотности тока 20 мА/см² (а) и 100 мА/см² (б)

Также данные образцы были исследованы с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), результаты которой представлены на рисунке 4.

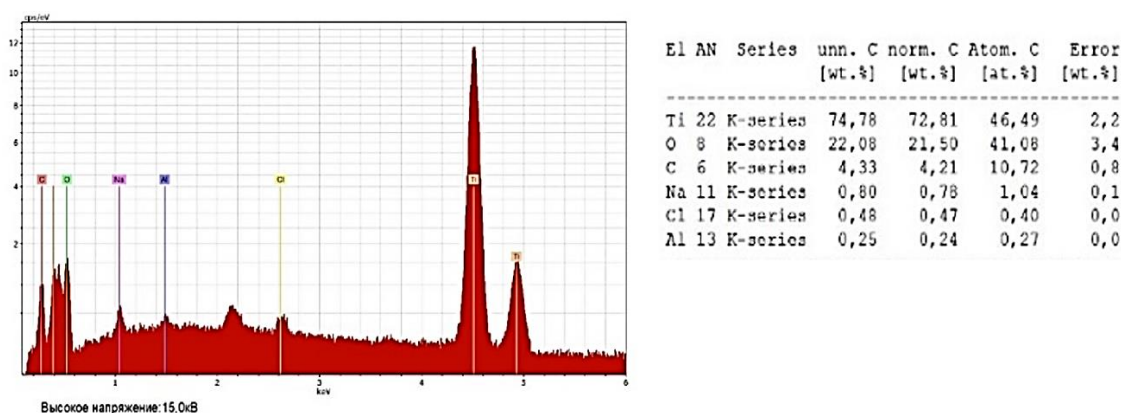


Рисунок 4 – EDX-анализ полученных образцов

Из рисунка 4 видно, что в результате был получен оксид титана нестехиометрического состава с примесью атомов углерода, а также натрия и хлора из электролита.

Исследование электретных свойств анодных пленок показало, сразу после окончания анодирования пленки имеют положительный электрический потенциал равный примерно 250 мВ относительно контрольных металлических электродов. Далее с течением времени наблюдается постепенное изменение этого потенциала с переходом в отрицательную область [2].

Таким образом, в результате исследования было установлено, что в хлорсодержащем электролите возможно получать пленки трубчатого оксида титана. Анализ данных пленок показал, что они имеют высокоразвитую поверхность, что позволяет использовать их в качестве антиотражающих и фотокаталитических покрытий [13; 14].

Список литературы

1. Photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide / O. V. Kupreeva [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 79, № 6. – P. 1010–1013.
2. Oxide films with built-in electric charge for regulation of hemostasis processes / S. K. Lazarouk [et al.] // Doklady BGUIR. – 2025. – Vol. 23, № 1. – P. 7–13.
3. Influence of interfacial magnetic ordering and field-cooling effect on perpendicular exchange bias and magnetoresistance in nanoporous IrMn/[Co/Pd] films / W. Wu [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 127. – P. 1–15.
4. Structure and magnetic properties of Co/Pd multilayers prepared on porous nanotubular TiO₂ substrate / A. Maximenko [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 434. – P. 157–163.
5. Enhanced perpendicular exchange bias in Co/Pd antidot arrays / T. N. Anh Nguyen [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48, № 3. – P. 1492–1497.
6. Effect of the morphology on the mechanisms of the magnetization reversal of multilayered thin Co/Pd films / J. V. Kasiuk [et al.] // Physics of the Solid State. – 2016. – Vol. 58. – P. 2312–2319.
7. Anodic nanoporous titania for electro-optical devices / S. Lazarouk [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46, № 7A. – P. 4390–4394.
8. Effect of the electrolyte temperature on the formation and structure of porous anodic titania film / S. K. Lazarouk [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 526. – P. 41–46.
9. Mechanism of anodic growth of tubular titania / S. K. Lazarouk [et al.] // Technical Physics. – 2020. – Vol. 65. – P. 715–722.
10. High field porous anodization of aluminium films with a photolithographic mask / S. K. Lazarouk // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. – 2013. – P. 355–358.
11. Formation of alumina nanotubes and jet effect during high-voltage local anodization of aluminum / S. K. Lazarouk [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2022. – Vol. 24, № 1. – P. 2100691.
12. Visible electroluminescence from Al-porous silicon reverse bias diodes formed on the base of degenerate n-type silicon / S. Lazarouk [et al.] // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1994. – Vol. 358. – P. 659–664.
13. Fabrication of double-walled titania nanotubes and their photocatalytic activity / K. Liang [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – Vol. 2. – P. 991–995.
14. Porous and pillar structures formed by anodization for vertical alignment of nematic liquid crystal / S. Lazarouk [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – Vol. 46 (10R). – P. 6889.

Titanium oxide is used in photocatalysis, as well as in the manufacture of various electron-optical devices. The formation of anodic titanium oxide with a tubular structure in a chlorine-containing electrolyte by local electrochemical anodization was studied. Analysis of this structure using a scanning electron microscope showed that it consists of tubes with a diameter of 30 nm to 50 nm. A study of the composition of the formed films using energy-dispersive X-ray spectral analysis showed that the anodic films consist

of titanium oxide with an admixture of carbon, sodium and chlorine atoms. These coatings can be widely used in the production of antireflective and photocatalytic coatings for various electronic and biomedical products.

Томашевич Леонид Павлович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, lenya.tomashevich.forps@mail.ru.

Шеверденко Алексей Викторович, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, 375257699525@inbox.ru.

Артюшкевич Глеб Дмитриевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, glebarf61@gmail.com.

Дудич Владислав Валерьевич, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, dudich@bsuir.by.

Научный руководитель – *Лазарук Сергей Константинович*, доктор физико-математических наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, г. Минск, Республика Беларусь, serg@nano.bsuir.edu.by.