

Исследование поверхностных свойств пленок TiO_2 — NTs при изменении условий анодирования

Сериков Т.М. *, Ибраев Н.Х.,
Ильина Л.Ф., Смагулов Ж.Х.

Институт молекулярной нанофотоники,
Карагандинский государственный
университет имени Е.А. Букетова,
г. Караганда, Казахстан
*E-mail: serikov-timur@mail.ru

Электрохимическим анодированием металлического титана во фторсодержащем электролите синтезированы нанотрубки диоксида титана. Сканирующей электронной микроскопией изучена морфология поверхности пленок. Установлено, что с увеличением напряжения анодирования растут внутренний диаметр, скорость роста и межпоровое расстояние нанотрубок. Методом адсорбции и десорбции азота исследовано влияние условий анодирования на удельную поверхность пленок, распределение и объем пор.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование; нанотрубка; диоксид титана; удельная поверхность; объем пор; изотерма адсорбции.

Анодтау шарттарын өзгерту кезінде TiO_2 — NTs қабыршақтарының беттік қасиеттерін зерттеу

Серіков Т.М. *, Ибраев Н.Х.,
Ильина Л.Ф., Смағұлов Ж.Қ.

Молекулалық нанофотоника институты,
Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды
мемлекеттік университеті,
Қарағанды қ., Қазақстан
*E-mail: serikov-timur@mail.ru

Құрамында фторы бар электролитте титан қабыршағын электрохимиялық анодтау әдісімен титан диоксидінің нанотүтікшелері синтезделді. Электронды микроскопия әдісімен қабыршақтардың беттік морфологиясы зерттелді. Анодтау кезінде кернеуді жоғарлатқан сайын нанотүтікшелердің ішкі диаметрі және олардың өсу қарқындылығы жоғарылайды, өзара ара қашықтықтары өзгертіні анықталды. Азот газының адсорбциясы және десорбциясы әдісімен анодтау шарттарының синтезделген қабыршақтардың беттік ауданына, олардың көлеміне және барлық қабыршақ бойымен қандай мөлшерде таралатыны анықталды.

Түйін сөздер: электрохимиялық анодтау; нанотүтікше; титан диоксиді; беттік аудан; кеуек көлемі; адсорбция изотермасы.

Study of surface properties of TiO_2 — NTs films at different anodizing conditions

Serikov T.M. *, Ibrayev N.Kh.,
Ilna L.F., Smagulov Zh.Kh.

Institute of Molecular Nanophotonics,
Academician Y.A. Buketov Karaganda State
University, Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: serikov-timur@mail.ru

Electrochemical anodizing titanium metal in the fluorine-containing electrolyte to produce nanotubes of titanium dioxide. The surface morphology of the films was investigated by scanning electron microscopy. It was found that with increasing anodizing voltage increasing inner diameter growth rate and distance interporous nanotubes. The method of adsorption and desorption of nitrogen studied the distribution of pore volume. Measured by a specific surface area of titanium dioxide films for determine the conditions of anodizing on their changes.

Keywords: anodizing; nanotube; titanium dioxide; specific surface area; pore volume; adsorption isotherm.



Исследование поверхностных свойств пленок TiO_2 — NTs при изменении условия анодирования

Сериков Т.М.*, Ибраев Н.Х., Ильина Л.Ф., Смагулов Ж.Х.

Институт молекулярной нанофотоники,

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

*E-mail: serikov-timur@mail.ru

1. Введение

В настоящее время диоксид титана является одним из основных полупроводниковых материалов в сенсibilизированных красителями солнечных ячейках (DSSC). Для таких солнечных ячеек, изготовленных на основе наночастиц TiO_2 , достигнутые значения КПД лучших лабораторных образцов составляют ~12-13% [1]. Одним из путей увеличения эффективности DSSC-ячеек может стать использование нанотрубок вместо наночастиц. Это связано с тем, что в пленках TiO_2 , изготовленных из наночастиц, осуществляется 3-х мерный электронный транспорт. При этом связь между наночастицами, образующаяся при термическом отжиге, влияет на возможность перехода электрона с наночастицы на наночастицу. Несформировавшиеся химические связи приведут к понижению эффективности транспорта электрона. При использовании нанотрубок будет наблюдаться одномерный транспорт электронов вдоль стенок. Это уменьшит время переноса электронов от центров генерации заряда к электродам, а также, при правильном конструировании электродов, будет меньше количество дефектов, препятствующих транспорту электронов [2].

Количество поглощенного света фотовольтаической ячейкой напрямую зависит от числа молекул красителя, адсорбированного поверхностью полупроводника. Увеличение удельной поверхности полупроводникового оксидного слоя позволит адсорбировать большее количество молекул красителя и приведет к росту поглощения солнечного света и увеличению концентрации носителей заряда в полупроводниковом слое.

В последние годы для получения наноструктур на основе оксида титана используют такие методы, как гидротермальный [3], сольвотермический [4], золь-гель [5], методы прямого окисления [6], химическое осаждение из

паровой фазы [7], сонохимический [8] и микроволновой [9] методы, в результате которых получают структуры различной морфологии. В основном это наночастицы, нанотрубки, нанопровода и наностержни. В работах [10-13] различными методами были синтезированы нанотрубки диоксида титана, удельная поверхность которых превышает сотни метров на единицу площади. В [14] путем легирования наночастицами TiO_2 нанотрубок диоксида титана, синтезированных методом электрохимического анодирования, увеличили удельную поверхность до $116 \text{ м}^2/\text{г}$.

Пленки TiO_2 с вертикально ориентированными и высокоупорядоченными массивами нанотрубок методом электрохимического анодирования титановой фольги во фторосодержащем электролите впервые были получены Д. Гонгом (D. Gong) с соавт. [15]. С тех пор многие работы были посвящены исследованию механизма роста и образования нанотрубок TiO_2 [16-19].

Нанотрубки, синтезированные вышеуказанными методами, характеризуются как с положительной стороны, так и наличием недостатков, таких как отсутствие строгой упорядоченной пространственной ориентации, сложностью контроля основных параметров синтезируемых пленок и др.

Новизной нашей работы является то, что впервые были получены результаты исследования влияния условий электрохимического анодирования на удельную поверхность пленок оксида титана, объем пор и на геометрические характеристики нанотрубок TiO_2 .

2. Эксперимент

Титановая фольга толщиной 60 мкм подвергалась химической полировке в растворе, состоящем из H_2SO_4 – 60%, HF – 25%, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ – 15%. Процесс полировки происходит при напряжении 20 В с интенсивным перемешиванием

раствора в течение 10 мин. После окончания полировки, образец промывался дистиллированной водой, сушился, а затем из него вырезались пластинки требуемых размеров. Перед анодированием образец обрабатывался ультразвуком в 2 М растворе HCl, затем в ацетоне в течение 10 мин для удаления загрязнений и обезжиривания поверхности.

В качестве основы электролита использовался $C_2H_6O_2$, с содержанием NH_4F 0,5 мас. % и H_2O 3 мас. %. Анодное окисление титана проводилось в электрохимической ячейке в потенциостатическом режиме при температуре 5-7°C. Катодом служила платиновая фольга. Расстояние между катодом и анодом составляло 3 см.

Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий. Первая – анодирование в течение 2 часов. Отделение образовавшейся пленки при первой стадии осуществлялось в ультразвуковой ванне в 1 М растворе соляной кислоты. После этого образец промывался большим количеством деионизированной воды и сушился при температуре 80°C. Длительность второй стадии анодирования составляла 24 ч. Напряжение анодирования варьировалось от 20 В до 70 В.

После второй стадии анодирования, полученные нанотрубки TiO_2 обрабатывались ультразвуком для удаления побочных продуктов и поверхностного оксидного слоя. Затем промывались большим количеством дистиллированной воды и сушились в токе азота. Кристаллизацию аморфной фазы TiO_2 проводили путем термической обработки образцов в муфельной печи при температуре 450°C в течение 3 ч с увеличением температуры на 5°C в мин.

Для измерения удельной поверхности пленки с нанотрубками были отделены от титановой фольги с помощью H_2O_2 (37%) и помещены в адсорбер. Измерение удельной поверхности проводили методом БЭТ, распределение размера пор, зависимость объема пор от их диаметра были получены из изотермы адсорбции и десорбции азота в измерительном комплексе Sorbi-MS (Россия). Термотренировку образцов проводили при температуре 100°C в течение 180 мин в блоке подготовки «SorbiPrep».

Изображения поверхности образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе MIRA 3LMU (Tescan, Чехия).

3. Результаты и обсуждение

Морфология поверхности пористых пленок диоксида титана, полученная на сканирующем электронном микроскопе, представлена на рисунке 1. Все образцы были анодированы в электролите: этиленгликоль + NH_4F 0,5 мас. % + H_2O 3 мас. % при варьировании напряжении анодирования от 20 В до 70 В.

На снимках видно, что на поверхности титановой фольги образуются высокоупорядоченные нанотрубки диоксида титана, расположенные перпендикулярно к плоскости фольги. В таблице 1 представлены некоторые геометрические характеристики нанотрубок, полученных при продолжительности анодирования 24 ч.

Из данных таблицы 1 видно, что при увеличении напряжения анодирования увеличивается среднее межпоровое расстояние, внутренний диаметр и скорость роста длины нанотрубок.

В таблице 2 приведены результаты измерений удельной поверхности пленок и полного объема пор нанотрубок диоксида титана. Полный объем пор и распределение пор по объему были получены по изотерме адсорбции и десорбции азота.

Из табличных данных видно, что при увеличении напряжения анодирования удельная поверхность и объем пор пленок уменьшаются. Это связано с тем, что количество нанотрубок, приходящихся на 1 cm^2 , будет уменьшаться из-за увеличения внутреннего диаметра нанотрубок.

На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции азота. По классификации ИЮПАК, полученные изотермы относятся ко II типу адсорбции, который соответствует полимолекулярной адсорбции [20]. При увеличении давления изотерма асимптотически приближается к прямой $P/P_0=1$. В начальной части изотерма имеет выпуклую форму, что свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Кроме того, изотермы адсорбции для всех образцов имеют одинаковый вид, что говорит об идентичности пористой структуры пленок, отличающихся друг от друга объемом адсорбированного газа.

На рисунке 3 приведены результаты распределения диаметра пор относительно их общего объема.

Таблица 1 – Геометрические характеристики нанотрубок TiO_2

№	Напряжение, В	Длина нанотрубок, мкм	Средний внутренний диаметр нанотрубок, нм	Среднее межпоровое расстояние, нм
1	20	17,1	55	60
2	30	22,0	70	75
3	40	27,0	90	86
4	50	36,0	110	139
5	60	37,0	140	150
6	70	40,0	150	170

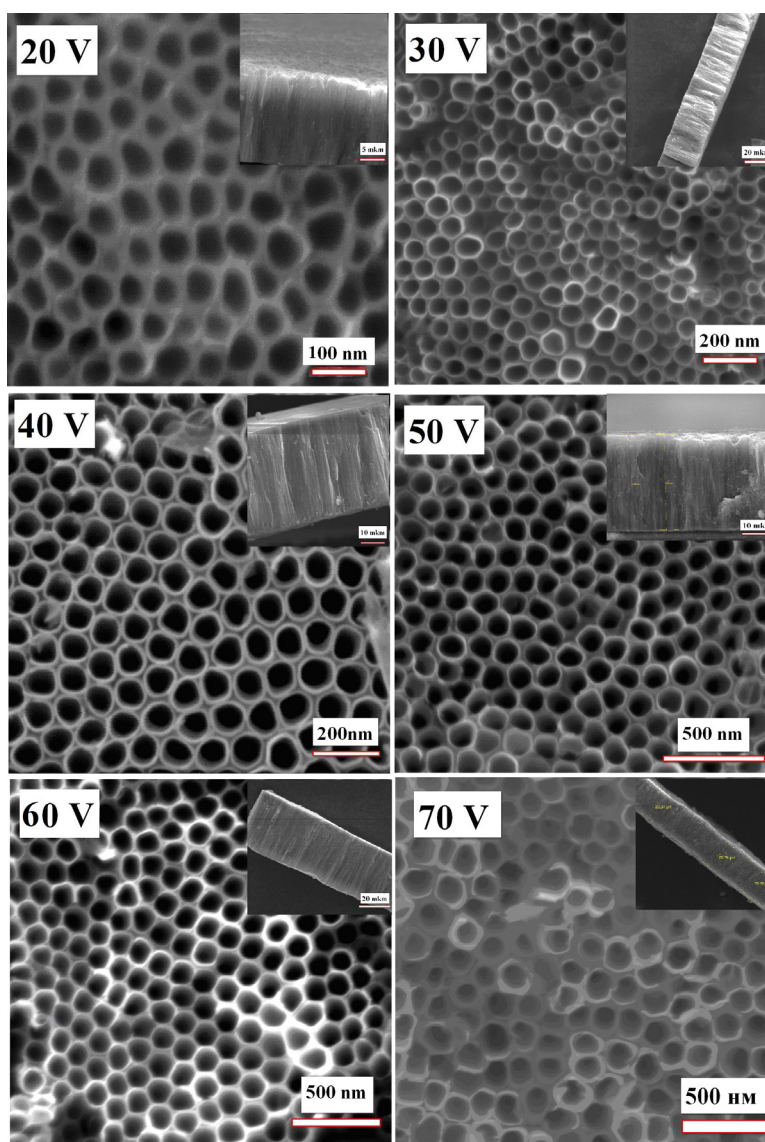


Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности и поперечный срез пленок диоксида титана

Таблица 2 – Удельная поверхность и полный объем пор пленок TiO_2

Напряжение, В	Удельная поверхность S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	Удельная поверхность на 1 мкм S_{BET} , $\text{m}^2/\text{г}$	Полный объем пор V_p , $\text{cm}^3/\text{г}$
20	$71,3 \pm 0,8$	4,20	0,200
30	$67,8 \pm 1,0$	3,08	0,155
40	$61,3 \pm 0,9$	2,30	0,128
50	$65,4 \pm 0,8$	1,80	0,112
60	$62,4 \pm 0,8$	1,70	0,106
70	$59,3 \pm 0,9$	1,50	0,102
80	$57,0 \pm 1,0$	1,30	0,098

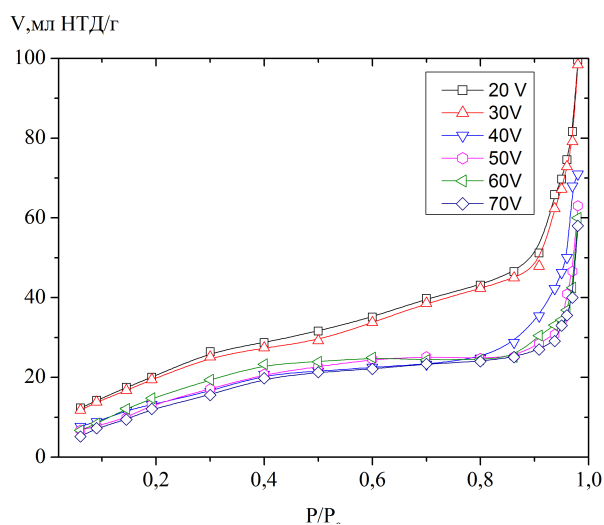


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции пленок диоксида титана, полученных при разных напряжениях анодирования

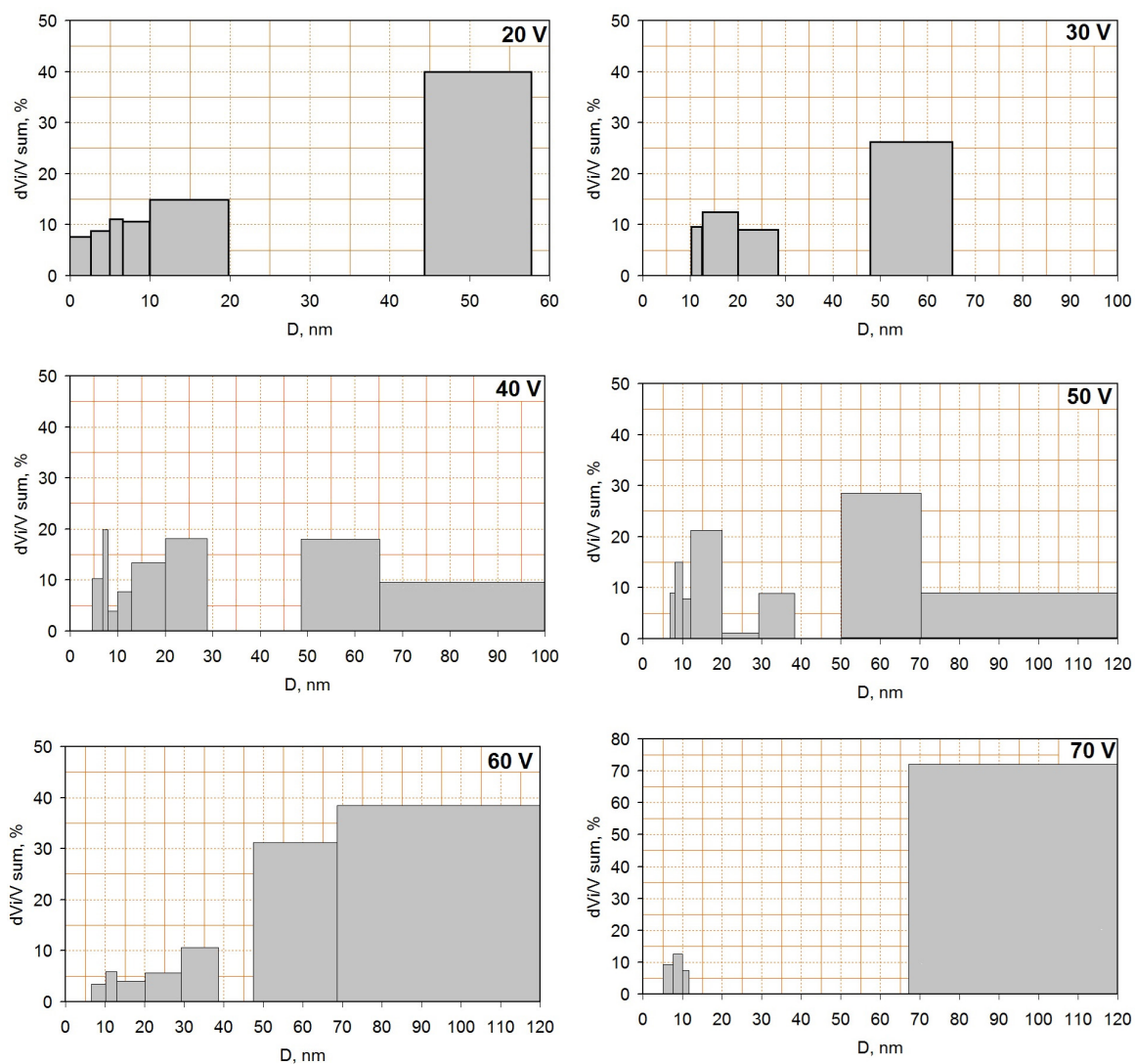


Рисунок 3 – Распределение пор относительно их общего объема

Согласно классификации пористых систем по рекомендации ИЮПАК [20], образцы имеют мезопористую и макропористую структуру. Однако с увеличением напряжения анодирования наличие мезопор снижается. Наличие пор диаметром меньше 50 нм, очевидно связано с тем, что между окружностями нанотрубок диоксида титана образуются узкие каналы, которые фиксирует прибор. Из представленных данных, полученных при помощи СЭМ (см. рисунок 1), видно, что при напряжении анодирования более 50 В на поверхности присутствуют поры с внутренним диаметром более 120 нм, что согласуется с полученными результатами из изотерм адсорбции и десорбции.

4. Заключение

Таким образом, в результате двухстадийного электрохимического анодирования на поверхности титановой фольги образуются высокоупорядоченные нанотрубки диоксида титана, расположенные перпендикулярно к титановой фольге. Установлено, что с увеличением напряжения анодирования растут внутренний диаметр, скорость роста и межпоровое расстояние нанотрубок. При этом удельная поверхность и полный объем пор начинают уменьшаться из-за падения числа нанотрубок, приходящихся на единицу площади.

Список литературы

- 1 O'Regan B., Gratzel M. A low-cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*. – 1991. – Vol.353. – P.737-740.
- 2 Mukul D., Hongshan H. Scanning electron microscopy. Morphological and photovoltaic studies of TiO₂ NTs for high efficiency solar cells. – Rijeka: InTech, 2012. – P.537-556.
- 3 Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // *Materials Science and Engineering: C*. – 2001. – Vol.15, Is.1-2. – P.183-185.
- 4 Yan X.-M., Kang J., Gao L., Xiong L., Mei P. Solvothermal synthesis of carbon coated N-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light catalytic activity // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol.265. – P. 778-783.
- 5 Sahil Sahni S., Bhaskar Reddy B.S. Murty Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol.452. – P.758-762.
- 6 Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): principles, technology and application. – New York: William Andrew Publishing, 1992. – P.235.
- 7 Nam S.H., Hyun J.-S., Boo J.-H. Synthesis of TiO₂ thin films using single molecular precursors by MOCVD method for dye-sensitized solar cells 148 application and study on film growth mechanism // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol.47, Is.10. – P.2717-2721.
- 8 Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoheh Y.R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // *Chemical Communications*. – 2001. – Is.24. – P.2616-2617.
- 9 Wu X., Jiang Q.Z., Ma Z.F., Fu M., Shangguan W.F. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation // *Solid State Communications*. – 2005. – Vol.136, Is.9. – P.513-517.
- 10 Nogueira A.F., Freitas J., Freitas J.N., Winnischofer H. Dye sensitized solar cells based on titania nanotubes and a solid-state electrolyte // *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. – 2006. – Vol.189, Is.2-3. – P.153-160.
- 11 Abidaa B., Chirchia L., Barantonb S., Ghorbela A. Preparation and characterization of Pt/TiO₂ nanotubes catalyst for methanolelectro-oxidation // *Applied Catalysis B*. – 2011. – Vol.106. – P.609-615.
- 12 Wen L., Gao J., Zhang F., Zhang G. Preparation of TiO₂ nanotubes and their photocatalytic properties in degradation methylcyclohexane // *Materials Transactions*. – 2007. – Vol.48, Is.9. – P.2464-2466
- 13 Wang H., Li H., Wang J., Wu J., Li D., Liu M., Su P. Nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles better TiO₂ nanotube array photo-anodes for dye sensitized solar cells // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol.137. – P.744-750.
- 14 Pugazhenthirana N., Murugesana S., Anandan S. High surface area Ag-TiO₂ nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol.263. – P.541-549.
- 15 Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W., Singh R.S., Chen Z., Dickey E.C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // *Journal of Materials Research*. – 2001. – Vol.16. – P.3331-3334.
- 16 Macak J.M., Zlamal M., Krysa J., Schmuki P. Self-organized TiO₂ nanotube layers as highly efficient photocatalysts // *Small*. – 2007. – Vol.3. – P.300-304.
- 17 Varghese O.K., Gong D., Paulose M., Grimes C.A., Dickey E.C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays // *Journal of Materials Research*. – 2003. – Vol.18, Is.1. – P.156-165.
- 18 Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach // *Electrochimica Acta*. – 1999. – Vol.456. – P.921-929.
- 19 Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. On a theory of the van der waals adsorption of gases // *Journal of the American Chemical Society*. – 1940. – Vol.62, Is.7. – P.1723-1732.
- 20 IUPAC Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry // *Pure Applied Chemistry*. – 1972. – Vol.31. – P.578.

References

- 1 O'Regan B, Gratzel M (1991) *Nature* 353:737-740. <http://dx.doi.org/10.1038/353737a0>
- 2 Mukul D, Hongshan H (2012) Scanning electron microscopy. Morphological and photovoltaic studies of TiO₂ NTs for high efficiency solar cells. InTech, Rijeka, Croatia. P.537-556. <http://dx.doi.org/10.5772/36332>
- 3 Yang J, Mei S, Ferreira JMF (2001) *Mater Sci Eng C* 15:183-185. [http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00274-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00274-0)
- 4 Yan XM, Kang J, Gao L, Xiong L, Mei P (2013) *Appl Surf Sci* 265:778-783. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.111>
- 5 Sahil Sahni S, Bhaskar Reddy BS (2007) *Mat Sci Eng A-Struct* 452: 758-762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.005>
- 6 Pierson HO (1992) *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): principles, technology and application*. William Andrew Publishing, New York, USA. P.235. ISBN 978-0-8155-1432-9
- 7 Nam SH, Hyun JS, Boo JH (2012) *Mater Res Bull* 47:2717-2721. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.039>
- 8 Zhu Y, Li H, Koltypin Y, Hacohen YR, Gedanken A (2001) *Chem Commun* 24:2616-2617. <http://dx.doi.org/10.1039/B108968B>
- 9 Wu X, Jiang Q Z, Ma ZF, Fu M, Shangguan WF (2005) *Solid State Commun* 136:513-517. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2005.09.023>
- 10 Nogueira AF, Freitas J, Freitas JN, Winnischofer H (2006) *J Photoch Photobio A* 189:153-160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.01.023>
- 11 Abidaa B, Chirchia L, Barantonb S, Ghorbela A (2011) *Appl Catal B-Environ* 106:609-615. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.022>
- 12 Wen L, Gao J, Zhang F, Zhang G (2007) *Mater Trans* 48:2464-2466. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007616>
- 13 Wang H, Li H, Wang J, Wu J, Li D, Liu M, Su P (2014) *Electrochim Acta* 137:744-750. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.112>
- 14 Pugazhentirana N, Murugesana S, Anandan S (2013) *J Hazard Mater* 263:541-549. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.011>
- 15 Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC (2001) *J Mater Res* 16:3331-3334. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>
- 16 Macak JM, Zlamal M, Krysa J, Schmuki P (2007) *Small* 3:300-304. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200600426>
- 17 Varghese OK, Gong D, Paulose M, Grimes CA, Dickey EC (2003) *J Mater Res* 18:156-165. <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0022>
- 18 Zwilling V, Aucouturier M, Darque-Ceretti E (1999) *Electrochim Acta* 456:921-929. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00283-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00283-2)
- 19 Brunauer S, Deming LS, Deming WS, Teller E (1940) *J Am Chem Soc* 62:1723-1732. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01864a025>
- 20 (1972) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry *Pure Appl Chem*. 31:578.