

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2

РЕФЕРАТ

работы на премию им. Н. Н. Олейникова

Работу выполнил:
студент 4 курса ФНМ
Петухов Д. И.

Научные руководители:
асп. ФНМ Колесник И. В.
к. х. н. Елисеев А.А.

Москва, 2007 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Интерес, проявляемый к исследованию пористых пленок на основе диоксида титана, связан с их необычными физическими и химическими свойствами, такими как уникальные свойства поверхности, сенсорные и оптические свойства, биологическая совместимость, каталитическая активность. В настоящее время для получения таких пленок используются различные методы: нанесение из растворов (dip-coating и spin-coating), электрофорез, распыление. Однако наиболее интересной микроструктурой обладают пленки пористого оксида титана полученные методом анодного окисления металлического титана во фторсодержащем электролите. Такие пленки состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. При этом внутренний и внешний диаметр нанотрубок можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от условий окисления. Несомненными достоинствами данного типа структур являются открытая пористость и достаточно узкое распределение пор по размерам. Кроме того, при определенных условиях анодирования можно добиться формирования высокоупорядоченной плотной упаковки нанотрубок с достаточно большой толщиной пленки (>10 мкм), что позволит использовать пленки пористого TiO_2 в качестве газоселективных мембран и носителей для катализаторов.

Впервые упорядоченный массив нанотрубок оксида титана был получен методом анодного окисления в 1999 году профессором Звилингом [1]. Несмотря на то, что на сегодняшний день опубликовано большое число работ, посвященных анодированному оксиду титана, его свойства изучены недостаточно хорошо. Например, не исследованы условия способствующие самоорганизации нанотрубок в гексагонально упорядоченные домены – явление характерное для анодированного оксида алюминия. Практически отсутствуют исследования посвященные изучению влияния параметров, при которых производилось окисление на микроструктуру пленок. Кроме того, основным методом характеристики микроструктуры синтезированных образцов является электронная микроскопия, которая позволяет получить сведения только о локальном участке образца и не позволяет охарактеризовать образец в целом. В данной работе мы впервые предлагаем использовать метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для исследования пленок пористого оксида титана. Данный метод обладает рядом преимуществ: высокая проникающая способность, возможность исследования объектов с большими структурными параметрами (до 200 нм) и возможность характеристики в целом большой площади образца (до 6 см^2). По данным МУРН можно определить не только структурные параметры, но и локальное упорядочение нанотрубок в пленки пористого TiO_2

Цель данной работы – синтез пленок пористого оксида титана методом анодного окисления, исследование зависимости микроструктуры синтезированных пленок от условий анодирования и дальнейшей модификации и оптимизация их функциональных свойств для применения в качестве газоселективных мембран и газовых сенсоров.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве исходного материала для синтеза пленок пористого оксида титана была использована техническая титановая фольга (толщина 0,25 мм, 99%) и высокочистый титан (Goodfellow, 99,99%). Перед окислением металлические пластинки были отполированы до зеркального блеска. На первом этапе работы синтез анодированного оксида титана осуществляли по методике описанной в работе [2]. Анодное окисление проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50, вспомогательным электродом служила платиновая проволока, а рабочим электродом титановая пластинка. Окисление проводили в 0,5% (по массе) растворе NH_4F (х. ч.) в глицерине (х. ч.) при 0°C с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке, и в 0,5% растворе NH_4F в глицерине, содержащем 0,5% додецилсульфата натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$, х. ч.). Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий: линейный рост напряжения со скоростью 0,2 В/с до постоянного значения и окисление в течении требуемого времени при постоянном напряжении.

Пленки пористого оксида титана, синтезированные в глицериновом электролите, были исследованы методом МУРН. По данным этого метода удалось определить локальное упорядочение нанотрубок и среднее расстояние между их центрами (параметр

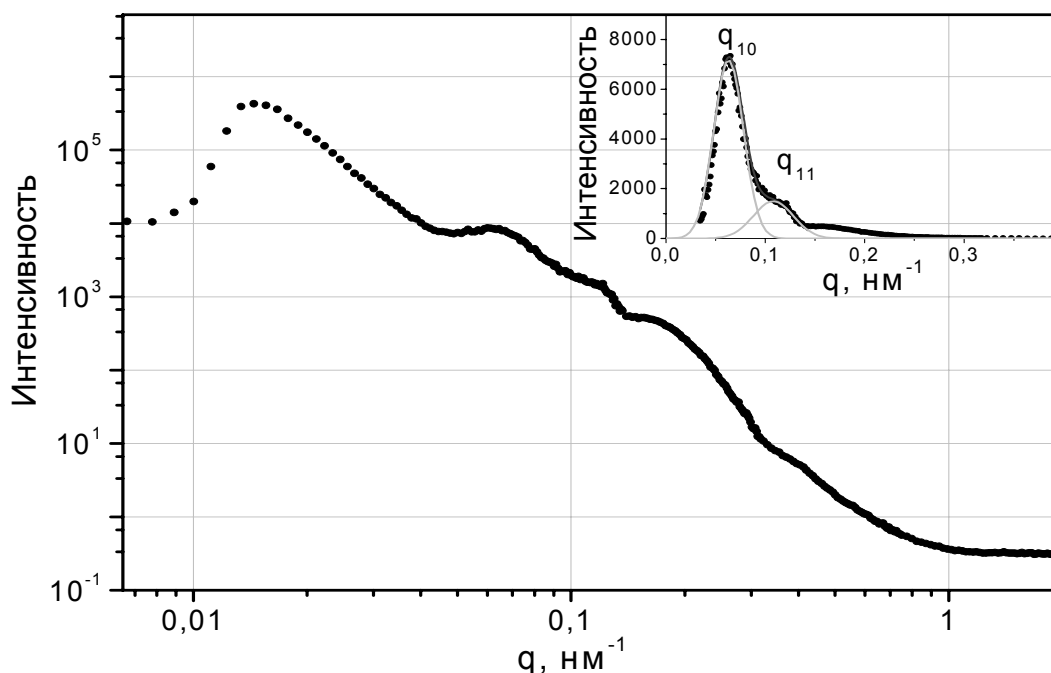


Рис. 1. Типичный вид спектра рассеяния нейтронов на пленки пористого TiO_2 , синтезированных в глицериновом электролите.

d). На рис. 1 приведен типичный спектр рассеяния нейтронов - зависимости интенсивности рассеяния нейтронов от q (q – модуль вектора рассеяния; интенсивность и q приведены в логарифмической шкале). На вставке к рис. 1 приведен спектр рассеяния после вычета фона (интенсивность и q приведены в линейной шкале). Для аппроксимации спектра рассеяния была использована сумма функций малоуглового диффузного рассеяния ($\sim 1/(q^2 - \zeta^2)^2$) и функции Гаусса. По данным малоуглового рассеяния нейтронов, синтезированные образцы, обладают некоторой степенью пространственного упорядочения нанотрубок. Вывод о пространственном упорядочении был сделан на основании того, что в спектре рассеяния нейтронов наблюдается два пика, предположительно они соответствуют параметрам d_{10} и d_{11} двумерной структуры.

Параметр d рассчитан из данных МУРН по формуле: $d = \frac{2\pi}{q}$. Кроме того, в таблице

Таблица 1. Параметры структуры синтезированных пленок.

Образец	d_{10} , нм	d_{11} , нм	$\frac{d_{10}}{d_{11}}$	Локальное упорядочение нанотрубок	a , нм
TiO ₂ _ls_20B	100±3	58±3	1,7	Гексагональное	115±6
TiO ₂ _30B	101±4	60±3	1,7	Гексагональное	116±6
TiO ₂ _25B	89±4	55±2	1,6	Гексагональное	102±6
TiO ₂ _20B	77±5	53±3	1,5	Тетрагональное	77±3
TiO ₂ _15B	65±4	43±3	1,5	Тетрагональное	65±3
TiO ₂ _10B	-	-		-	-

приведены соотношения между параметрами d_{10} и d_{11} . На основании соотношения

$\frac{d_{10}}{d_{11}}$ был сделан вывод о локальном упорядочении нанотрубок (таблица 1). Образцы с

потенциалом окисления ниже 20В обладают локальным тетрагональным упорядочением

нанотрубок, так как соотношение рефлексов: $\frac{d_{10}}{d_{11}} \approx 1.5$ (близко к $\sqrt{2}$), что характерно для

тетрагональной структуры. Факт тетрагонального упорядочения можно объяснить тем,

что при низких потенциалах окисления высока дисперсия среднего радиуса пор. В

результате плотная гексагональная упаковка реализуется труднее, и более

предпочтительной становится гексагональная упаковка нанотрубок. Образцы,

окисленные при напряжении выше 20В, и образец, окисленный при напряжении 20В с

добавлением додецилсульфата натрия в качестве ПАВ (TiO₂_ls_20B), обладают

локальным гексагональным упорядочением нанотрубок.

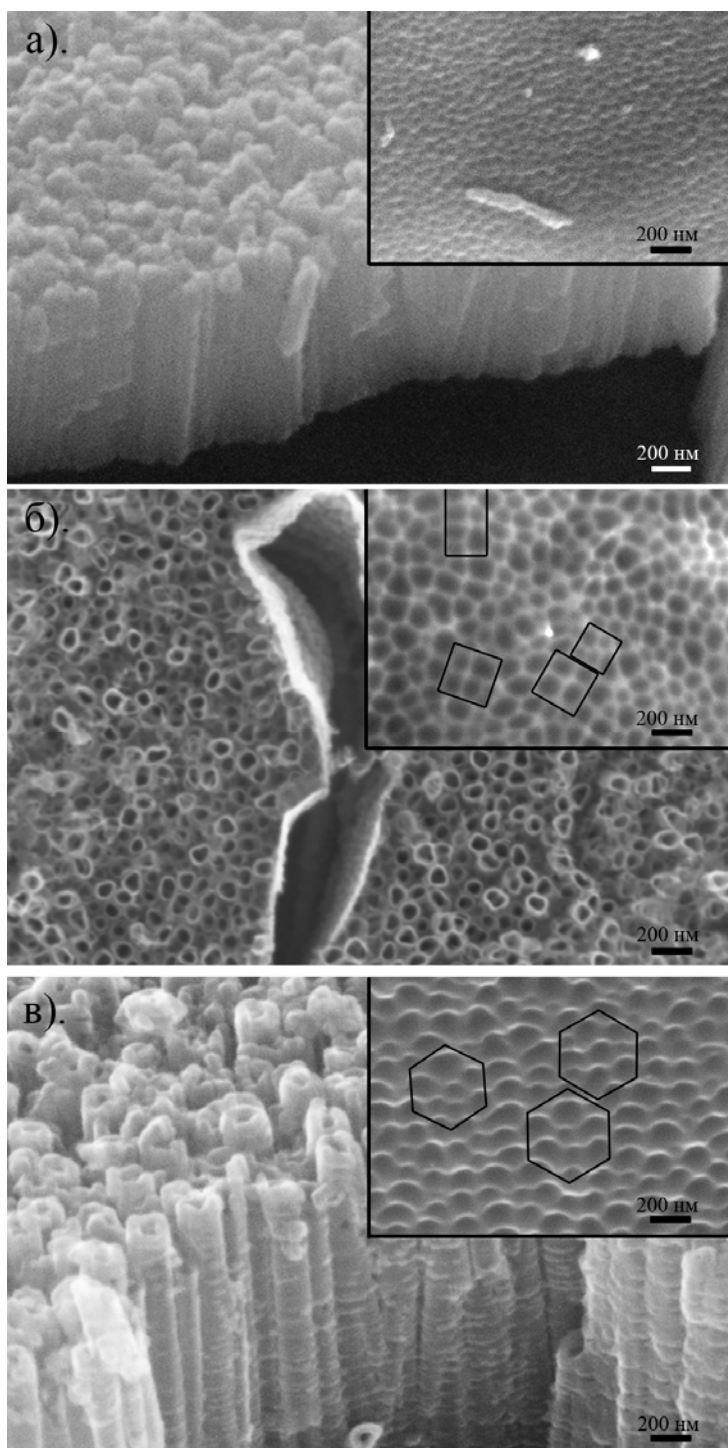


Рис. 2. Микрофотография образцов синтезированных при напряжении 10В (а), 20В (б) и 30В (в). На вставках микрофотографии поверхности металлической подложки после удаления оксидной пленки

между центрами пор, рассчитанные по данным РЭМ, хорошо согласуются с данными, полученными методом МУРН. Из данных РЭМ не удалось вычислить внутренний диаметр для пленок, полученных при напряжениях менее 20В. На микрофотографии (рис 2а) хорошо видно, что нанотрубки закрыты сверху. Это связано с тем, что в электролите

Использование метода МУРН не позволило определить параметры структуры для образца, окисленного при напряжении 10В, это связано с тем, что данный образец обладает малой толщиной и, следовательно, интенсивность брегговского рассеяния лежит в пределах ошибки.

Синтезированные пленки пористого оксида титана также были охарактеризованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РЭМ толщина синтезированных пленок слабо зависит от времени, в течение которого проводилось окисление, но сильно зависит от напряжения, при котором проводилось окисление (таблица 2). Данный факт связан с высокой скоростью растворения оксида титана в плавиковой кислоте, которая образуется в результате электролиза.

Кроме того, обобщение данных РЭМ было использовано для расчета внутреннего диаметра и расстояния между центрами пор пористого оксида титана, которые приведены в таблице 2. Расстояние

Таблица 2. Структурные параметры пленок TiO_2 полученные методом РЭМ.

Образец	Диаметр пор, нм	Параметр a , нм.	Толщина оксидной пленки, мкмк
TiO_2 _ls_20V	50 ± 3	111 ± 3	1.8
TiO_2 _30B	70 ± 2	117 ± 6	2.3
TiO_2 _25V	59 ± 3	106 ± 3	2.1
TiO_2 _20V	49 ± 4	82 ± 10	2.3
TiO_2 _15V	-	66 ± 5	1.7
TiO_2 _10V	-	47 ± 2	1.0

есть равновесие растворение-осаждение оксида титана, а в поре наблюдается градиент pH: чем ближе к барьерному слою, тем pH меньше. Таким образом, за счет локального изменения pH комплекс $[\text{TiF}_6]^{2-}$, образованный на нижней поверхности поры может распадаться при выходе из поры с осаждением аморфного гидратированного оксида титана. Так же за счет того, что оксид титана имеет большую атомную плотность, чем металлический титан, в пленке возникают механические напряжения. При малых радиусах пор механические напряжения могут привести к сжатию трубки и закрытию одного из её концов. При высоких напряжениях скорость генерации H^+ достаточно высокая, и, следовательно, ионы достаточно быстро покидают пору и по всей длине поры

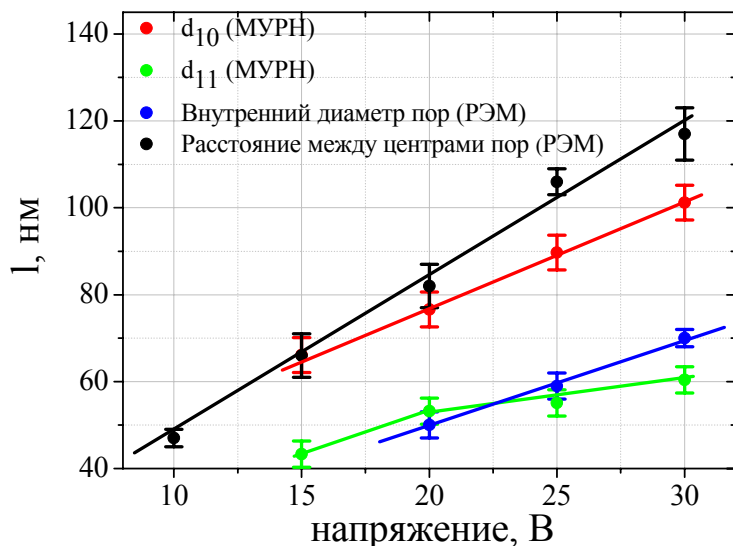


Рис. 3. Зависимость параметров структуры пленок пористого TiO_2 от используемого напряжения.

МУРН наблюдается линейная зависимость внутреннего и внешнего диаметра от используемого напряжения ($k_{\text{in}}=4,2$ нм/В, $k_{\text{in}}=2,3$ нм/В), ранее обнаруженная для анодированного оксида алюминия [3,4,5].

pH является достаточно низким, таким образом, при выходе из поры комплекс не разрушается.

На рис. 3. приведены зависимости параметров структуры от используемого напряжения. Нелинейная зависимость d_{11} от используемого напряжения объясняется изменением локальной симметрии нанотрубок. По данным РЭМ и

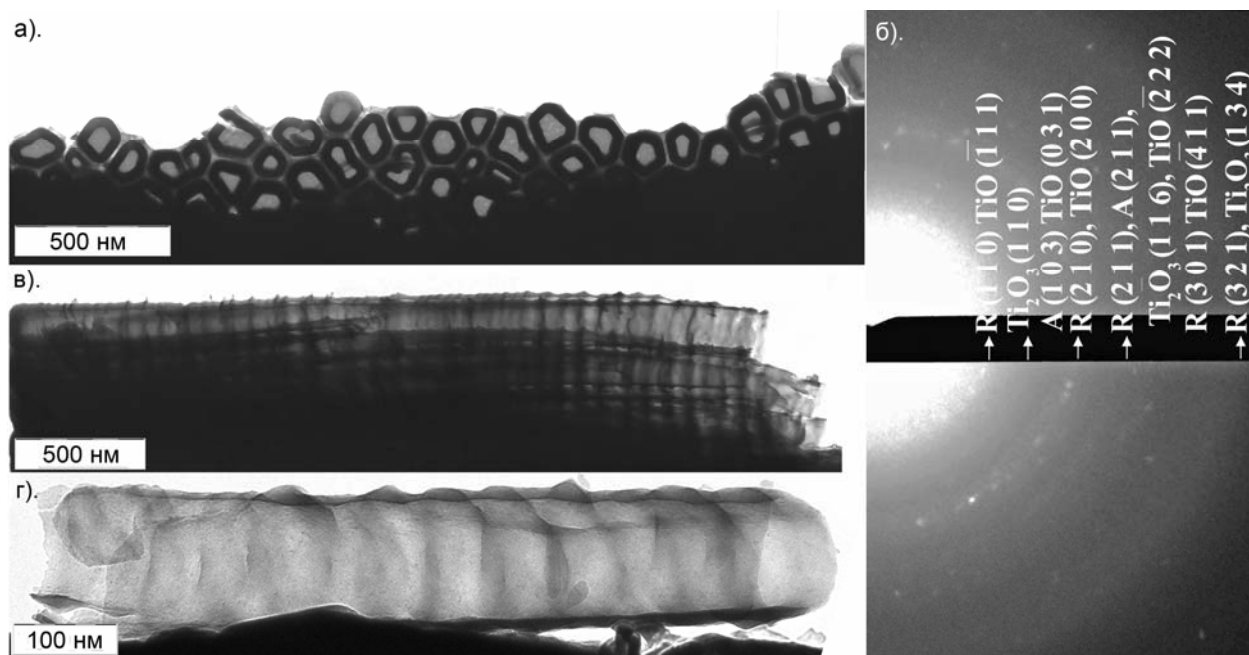
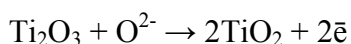
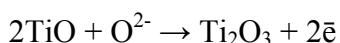
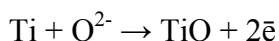


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия с образца TiO_2 _30В. микрофотография верхней поверхности нанотрубок (а), скола пленки (в), одиночной нанотрубки (г) и картина электронной дифракции (б), на картине электронной дифракции R – рутил, А - анатаз.

Данные просвечивающей электронной микроскопии хорошо согласуются с данными РЭМ и МУРН. На рис. 4.приведены микрофотографии нанотрубок, синтезированных при напряжении 30В, внешний диаметр которых составляет около 120нм, внутренний около 70 нм. Нанотрубки имеют гофрированные стенки и закрыты с одной стороны (барьерный слой). Картина электронной дифракции носит кольцевой характер, что соответствует нанокристаллическому строению стенок нанотрубок. Данные электронной дифракции свидетельствуют о наличии фаз анатаза и рутила в стенках нанотрубок, а также о наличии оксидных фаз с формальной степенью окисления титана меньше +4, таких как TiO и Ti_2O_3 , в то время как по данным РФА пористая пленка является аморфной. Ранее присутствие нанокристаллических было обнаружено в анодированном оксиде алюминия [6]. Наличие данных фаз позволяет предположить, что процесс образования нанотрубок включает несколько стадий, с последовательным окислением металлического титана до TiO_2 через промежуточные оксидные фазы:



Данное предположение позволяет объяснить образование структуры состоящей из нанотрубок TiO_2 , а не образование плотной пленки с порами (структуры характерной для анодированного оксида алюминия). При анодировании концентрация ионов O^{2-} падает от

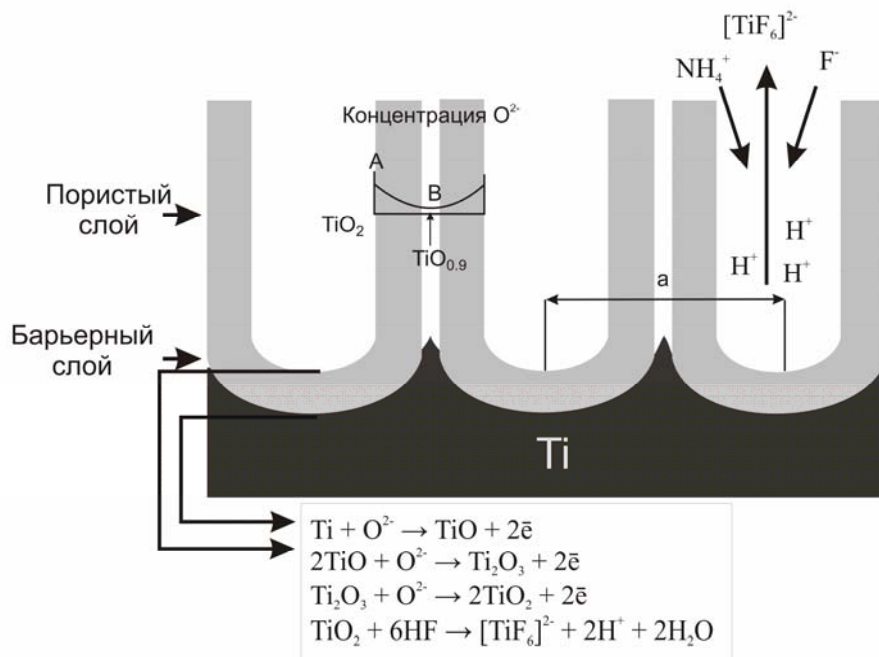


Рис. 5. Схематическое изображение процессов, происходящих при анодном окислении Ti во фторсодержащем электролите

точки А к точке В (рис. 5) вследствие уменьшения напряженности электрического поля. Таким образом, в точке В вследствие недостатка ионов O^{2-} образуется оксид титана со степенью окисления меньше, чем +4, который легче растворяется в электролите. Растворение данных оксидных фаз между стенками трубок и приводит к формированию структуры состоящей из нанотрубок.

Так как структура синтезированных пленок содержит достаточно большое количество дефектов, мы предположили, что образцы будут обладать достаточно хорошими сенсорными свойствами. Однако, для того, чтобы образцы обладали хорошими сенсорными свойствами необходимо провести их термическую модификацию.

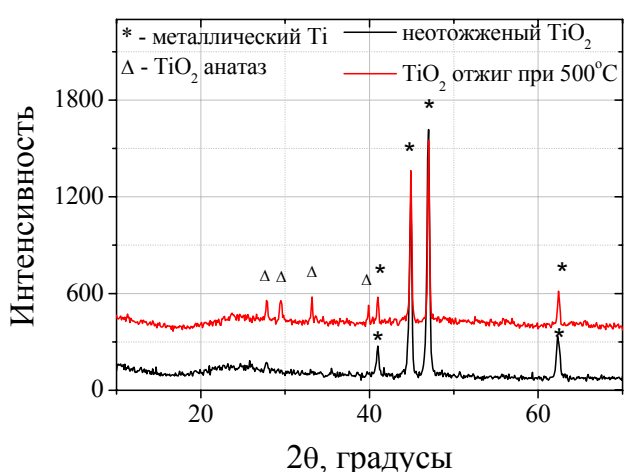


Рис. 6. Данные рентгенофазового анализа образцов

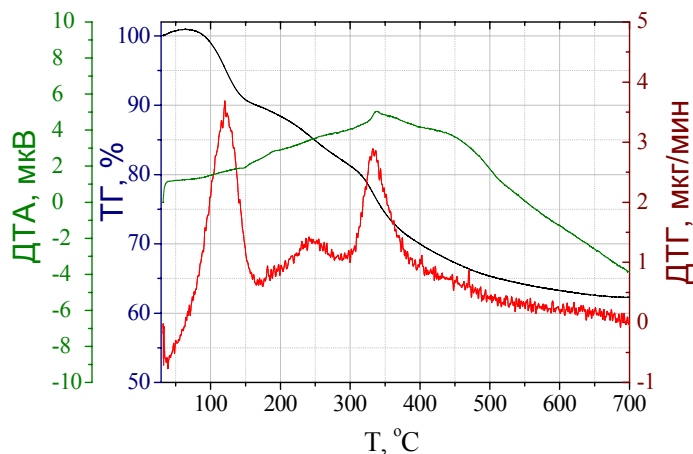


Рис. 7. Данные термогравиметрического анализа образцов

Синтезированные неотожженные образцы не будут обладать сенсорными свойствами вследствие того, что содержат в своей структуре достаточно большое количество связанной воды и размер кристаллитов анатаза достаточно мал. Для измерения сенсорных

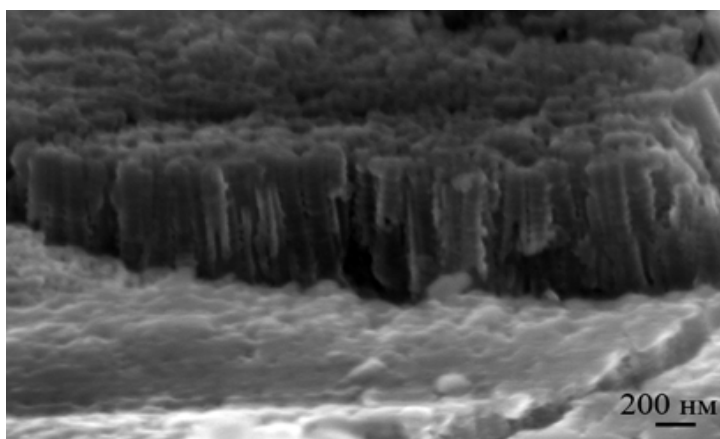


Рис. 8. Микрофотография образца $\text{TiO}_2_{20\text{B}}$ отожженного при 500°C

соответствующие кристаллической модификации анатаза, хотя неотожженные пленки являются рентгеноаморфными. (рис. 6). По данным ТГА (рис. 7) при отжиге синтезированного образца на первой стадии происходит удаление из структуры химически связанной воды, затем, предположительно, разрушение титановых кислот, и после этого происходит кристаллизация оксида титана в форме анатаза при 350°C . По данным растровой электронной микроскопии при отжиге не происходит разрушения упорядоченной пористой структуры (рис. 8).

Принцип действия сенсоров на основе полупроводников n-типа, к которым относятся и TiO_2 , основан на изменении электропроводности оксидных пленок в

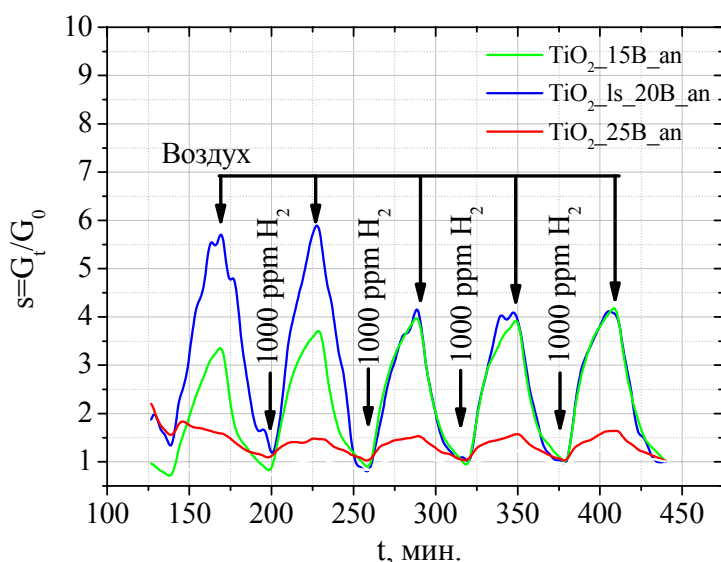


Рис. 9. Измерение сенсорного отклика для различных образцов пористого TiO_2

свойств был проведен отжиг образцов на воздухе при температуре 500°C в течение 3 часов (отожженные образцы были названы $\text{TiO}_2_{\text{xB_an}}$, где x – напряжение при котором проводилось окисление). На рентгенограмме образца отожженного при 500°C на воздухе появляются рефлексы

результате каталитических реакций на поверхности пленки с донорными газами $\text{D}(\text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4)$ при температурах $500\text{--}700\text{K}$. Увеличение электропроводности в полупроводниковых сенсорах происходит за счет уменьшения толщины обедненного электронами приповерхностного запирающего слоя вследствие уменьшения величины поверхностного потенциала ϕ_s .

Поверхностный барьер (ϕ_s) в оксидных полупроводниках n-типа обусловлен отрицательным зарядением поверхности пленки хемосорбированным кислородом в форм O_2^- и O^- . Уменьшение ϕ_s происходит в результате осуществления на поверхности пленки

каталитических реакций типа: $D + O^- \rightarrow DO + e^-$, где DO – продукт каталитической реакции. [7].

В качестве модельной среды для измерения сенсорных свойств отожженных образцов была использована смесь воздуха с водородом (содержание водорода 1000ppm) при 300°C. На рис. 9 приведена зависимость приведенной проводимости для образцов от времени. По данным проведенных измерений величина отклика зависит от толщины пленки, наилучшими сенсорными свойствами обладает пленка TiO₂_ls_20B с толщиной 1.5 мкм. Однако, после двух циклов смены газовой среды сенсорный отклик падает, это может быть объяснено неполной десорбцией водорода из пор.

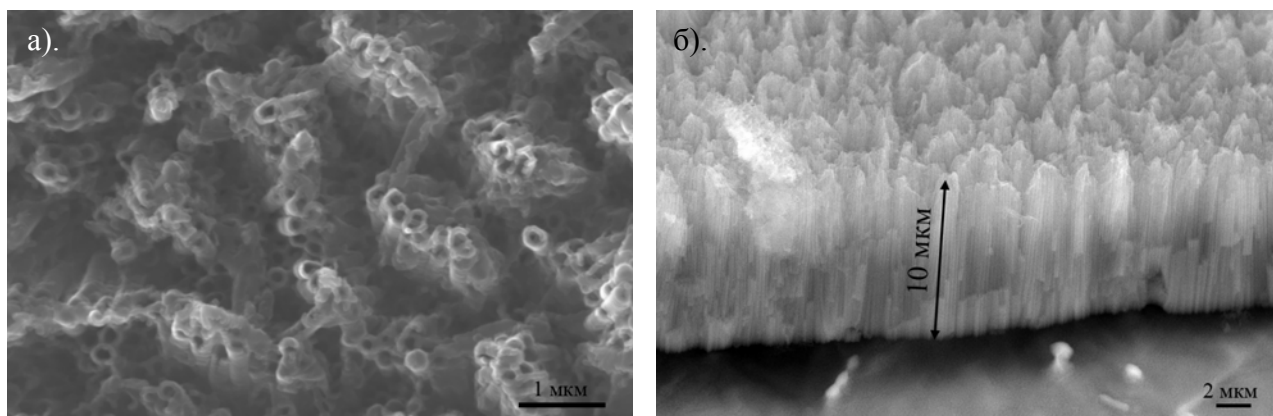


Рис. 10. Образец TiO₂_60B, синтезированный в этиленгликольном электролите, верхняя сторона пленки (а), скол пленки (б).

На втором этапе работы нами была предпринята попытка увеличить толщину пленок пористого TiO₂. Пленки, синтезированные в глицериновом электролите, не подходят для создания газоселективных мембран, так как имеют малую толщину (до 3мкм). Для того чтобы увеличить толщину пленок, в качестве электролита был использован раствор NH₄F (0.25%) в этиленгликоле при 20°C с постоянным перемешиванием на магнитной мешалке.

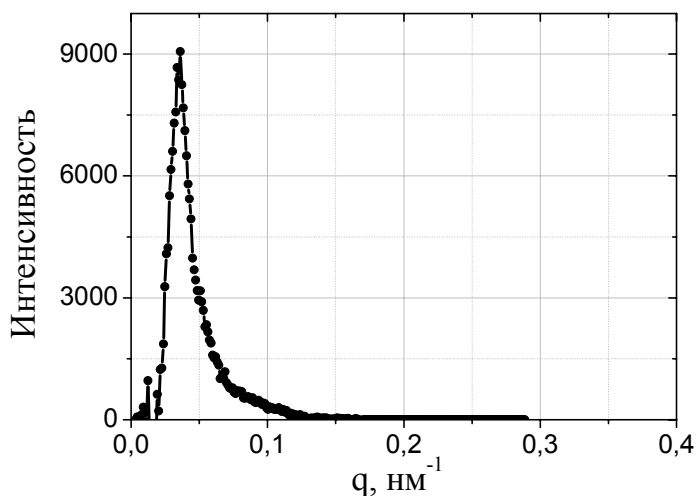


Рис. 11. Спектр рассеяния нейтронов на пленке TiO₂_60B, синтезированной в этиленгликольном электролите (спектр приведен с вычетом фона).

Процесс электрохимического окисления состоял из двух стадий: линейный рост напряжения со скоростью 1 В/с до постоянного значения и окисление в течении определенного времени при постоянном напряжении.

По данным РЭМ (рис. 10) образец, окисленный при напряжении 60В в течение 15 часов, обладает толщиной около 10 мкм. Образец обладает открытой

пористостью, хотя верхние концы нанотрубок слипаются и структура является неупорядоченной, что подтверждается данными МУРН (рис. 11). В спектре рассеяния нейтронов присутствует только один пик соответствующий тому, что среднее расстояние между центрами пор одинаково, а дальний порядок в системе отсутствует. Предположительно неупорядоченность структуры связана с тем, что для синтеза был использован технический титан.

Для увеличения упорядоченность структуры и увеличения однородность распределения пор по размерам было решено использовать высокочистый титан и метод

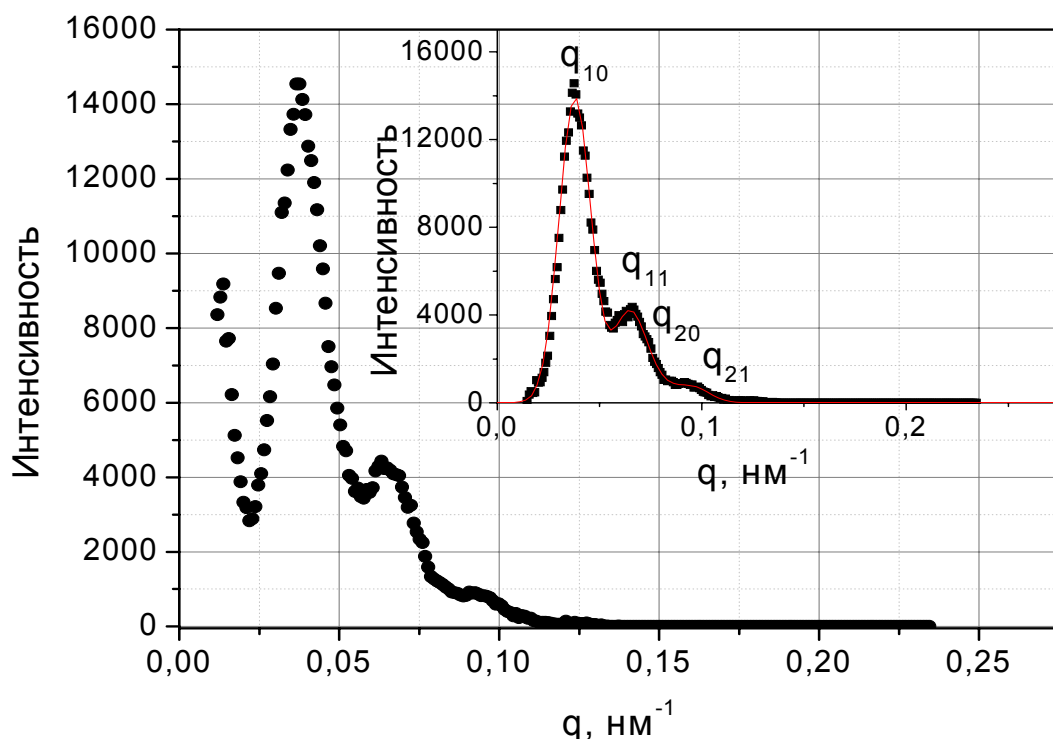


Рис. 12. Типичный вид спектра рассеяния нейтронов на пленки пористого TiO_2 , синтезированных в этиленгликольном электролите.

двухстадийного окисления. Суть данного метода заключается в том, что в результате первого окисления на границе раздела оксид/металл формируется упорядоченная структура углублений, затем оксидный слой растворяется и структурированная металлическая поверхность окисляется еще раз. Для того, чтобы отделить оксидную пленку от металлического титана после первого окисления была использована ультразвуковая обработка в водном растворе 0,3 М щавелевой кислоты.

По данным МУРН синтезированные образцы обладают гексагонально упорядоченной системой пор. Вывод о наличие гексагонального упорядочения был сделан на основании того, что в спектре рассеяния (рис. 12) наблюдаются 4 пика, при этом соотношения между их положениями: $d_{10} / d_{11} = 1.7$; $d_{10} / d_{20} = 2$; $d_{10} / d_{21} = 2.6$ (параметр d

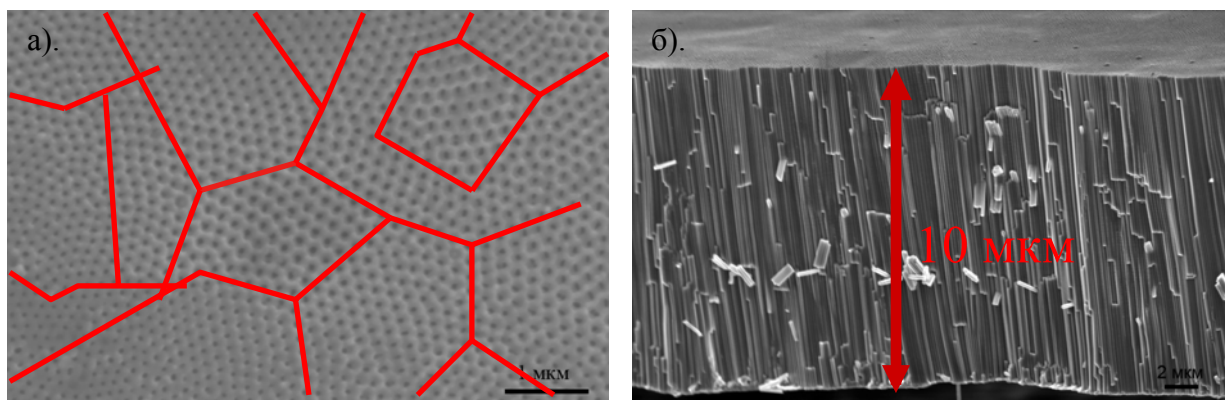


Рис. 13. Образец $\text{TiO}_2_{60\text{В}}$, синтезированный в этиленгликольном электролите методом двухстадийного окисления, верхняя сторона пленки (а), скол пленки (б).

рассчитан из данных МУРН по формуле: $d = \frac{2\pi}{q}$). соответствуют двумерной

гексагональной структуре. Данные о наличии гексагонального упорядочения в пленках подтверждаются методом растровой электронной микроскопии, на микрофотографии верхней стороны пленки видно, что образец обладает доменной структурой с гексагональным упорядочением пор. Ранее, подобная доменная структура была обнаружена на пленках анодированного оксида алюминия, однако размер доменов в пленках оксида алюминия большей, чем в пленках оксида титана.

В работе также была исследована зависимость параметров структуры синтезированных пленок от используемого напряжения (рис. 14). По данным МУРН и РЭМ внутренний диаметр и расстояние между центрами пор линейно зависят от используемого напряжения ($k_{\text{in}} = 1 \text{ nm/V}$; $k_{\text{ext}} = 2,2 \text{ nm/V}$).

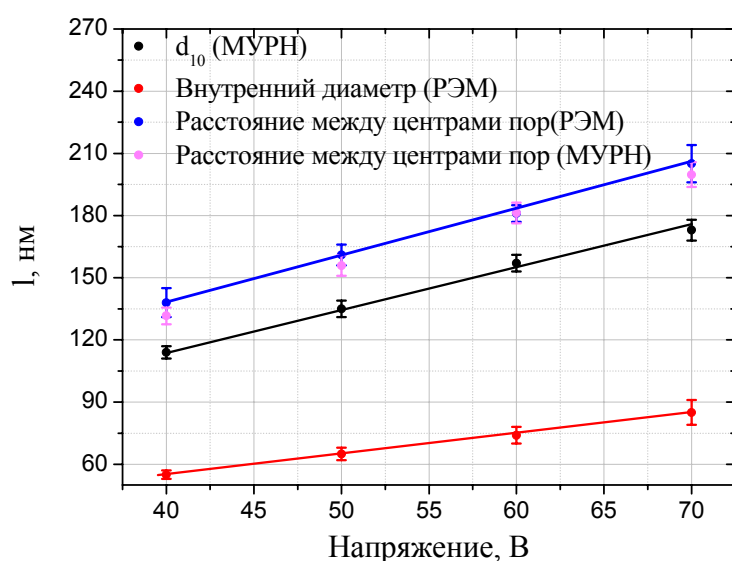


Рис. 14 Зависимость параметров структуры пленок пористого TiO_2 от используемого напряжения.

Образование гладкой пленки можно объяснить тем, что при ультразвуковой обработке в щавелевой кислоте происходит предокисление металлического титана, с образованием тонкого слоя плотной оксидной пленки. Данная оксидная пленка предохраняет от быстрого растворения оксидные фазы с формальной степенью окисления титана меньше, чем

+4, что приводит к образованию структуры похожей на анодированный оксид алюминия (плотная пленка с порами), а не образованию структуры состоящей из нанотрубок. Данный тип структуры позволяет создать на основе пленок пористого оксида титана газоселективных мембран.

ВЫВОДЫ

1. Использование метода МУРН для исследования пленок позволило установить параметры структуры и локальное упорядочение нанотрубок в пленках.
2. По данным методов МУРН и РЭМ внутренний диаметр пор линейно зависит от напряжения $k=2,3$ нм/В (электролит – глицерин) $k=1$ нм/В (электролит – этиленгликоль), внешний диаметр пор также линейно зависит от напряжения $k=4,2$ нм/В и $k=2.2$ нм/В (для этиленгликоля и глицерина соответственно).
3. По данным электронной дифракции синтезированный неотожженный образец пористого TiO_2 содержит нанокристаллические фазы анатаза и рутила, а также фазы со степенью окисления титана меньше, чем +4, такие как Ti_2O_3 и TiO (по данным РФА образец является рентгеноаморфным). После отжига при 500°C на рентгенограмме появляются рефлексы, соответствующие анатазу.
4. После отжига при 500°C образцы обладают сенсорными свойствами на H_2 при этом величина отклика зависит от толщины пленки, лучшими сенсорными свойствами обладает образец $\text{TiO}_2\text{_{ls_20V_an}}$ с толщиной 1.5 мкм.
5. Установлено, что использование высокочистого титана и метода двухстадийного окисления позволяет получить пленки оксида титана с гексагональным упорядочением пор. При этом толщина этих пленок (10-20 мкм) достаточна для создания на основе этих пленок газоселективных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 921.
 2. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveria et al. *Angew. Chem. Int.* 44 (2005) 7463–7465.
 3. Shingubara S. *Journal of Nanoparticle Research*. 5 (2003) 17–30.
 4. Masuda H., Hasegwa F., Ono S. *Journal of the Electrochemical Society*. 144 (1997) L 127–L 130.
 5. Masuda H., Yada K., Osaka A. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*. 37 (1998) L1340–L1342.
 6. J.P. O’Sullivan, G.C. Wood, *Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences*, 317 (1970) 511–543.
 7. Электронный журнал «Исследовано в России», <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2004/179.html>