

# СИНТЕЗ $TiO_2$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНОДИРОВАНИЯ

А.Н. Темиргалиева<sup>1,2</sup>, М.А. Елеуов<sup>2</sup>, Н.А. Мамытбеков<sup>1</sup>, Б.Т. Лесбаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт Проблем Горения, Богенбай Батыра 172, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup> Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
4 Марта 2019

Принято на печать:  
28 Марта 2019

Доступно онлайн:  
6 Мая 2019

УДК 546.824-31

## АННОТАЦИЯ

Изучен процесс получения диоксида титана  $TiO_2$  методом электрохимического анодирования. Методами электронной микроскопии, Раман-спектроскопии, БЭТ и EDAX анализом изучены кинетика роста, химический состав, структурные характеристики и размерность зерен полученных пленок диоксида титана. Установлено, что с повышением величины напряжения и тока увеличивается скорость роста и соответственно размеры формирующихся зерен диоксида титана. Выявлены условия формирования пленок диоксида титана, состоящих из зерен полиморфной модификации анатаз содержащих избыток кислородных вакансий. Избыток дефектов в виде кислородных вакансий повышает эффективность адсорбции молекул органических соединений на поверхности полученного диоксида титана, что дает возможность их применения в качестве чувствительного элемента в газовых сенсорах.

**Keywords:** диоксид титана, анатаз, метод электрохимического анодирования, кислородная вакансия.

## Введение

На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и катализаторов благодаря высокой коррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности [1]. Диоксид титана  $TiO_2$  полиморфной модификации анатаз в связи с дефектной структурой, обладает повышенной каталитической активностью и электронной проводимостью [2], по сравнению термодинамической фазой рутила. Дефектность оказывает существенное влияние и на количество центров адсорбции молекул газа на поверхности  $TiO_2$  в случае его использования в качестве сенсорного материала. Однако  $TiO_2$  обладает низкой квантовой эффективностью, из-за слабого разделения носителей заряда, но при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электронно-дырочной пары. Также, за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность оксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций происходящих на поверхности [3]. В связи с этим в последнее десятилетие повысился интерес к получению и изучению свойств мелкодисперсных порошков диоксида титана.

Существует большое количество методов получения мелкодисперсных порошков  $TiO_2$  [4-8]. В настоящей работе исследовали возможность получения мелкодисперсных частиц диоксида титана методом электрохимического анодирования при постоянном напряжении.

## Экспериментальная часть

Формирование пленки диоксида титана  $TiO_2$  происходило на поверхности фольги  $Ti$  (99,5%) толщиной 0,025. Перед началом экспериментов проводили предварительную механическую полировку поверхности титановой фольги методом постепенного снижения дисперсности образива в используемой наждачной бумаге, от марки М20 до Н<sub>0</sub>. Для удаления механических примесей отполированную фольгу промывали дистиллированной водой и просушивали в вакуумной сушилке. Подготовленную таким образом титановую фольгу для обезжиривания дополнительно промывали ацетоном и этанолом под воздействием ультразвука в течение 10 мин. Процесс формирования пленки диоксида титана электрохимическим анодированием проводили в двухэлектродной ячейке. Напряжение подавали с источника питания постоянного тока Б5-50, технические характеристики которого позволяют выдавать максимальное выходное напря-

\*Ответственный автор

E-mail: ainura.temirgaliyeva@mail.ru (A.N. Temirgaliyeva).



Рис. 1. Схематическое изображение двухэлектродной ячейки для получения  $\text{TiO}_2$  электрохимическим анодированием.

жение до 300 В при токе нагрузки до 0,3 А. Рабочая площадь титановой фольги выполняющего роль катода составляло  $2,0 \text{ см}^2$ . В качестве анода использовали платиновую подложку площадью  $2,0 \text{ см}^2$ . Расстояние между анодом и катодом регулировали от 1 до 2,5 см. Эксперименты проводились при комнатной температуре ( $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при интенсивном перемешивании с использованием для каждого эксперимента свежеприготовленного электролита. На рисунке 1 показано схематическое изображение двухэлектродной ячейки для получения  $\text{TiO}_2$  электрохимическим анодированием.

Для приготовления электролита изначально готовили 200 г водного раствора 1М сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В приготовленный раствор для при интенсивном перемешивании добавляли 26,4 г порошка  $\text{NH}_4\text{F}$  и получали электролит с 0,5% содержанием фторида аммония. Формирование диоксида титана исследовали при напряжениях 20, 40 и 60 В. В первые несколько секунд процесса электрохимического анодирования наблюдалось резкое повышение тока, затем происходило снижение до определенного стабильного значения. В процессе эксперимента по электрохимическому анодированию цвет поверхности титановой фольги претерпевал изменения от фиолетового к синему, желтому, красному и по окончании эксперимента пленка приобретала светло-красный оттенок. Для всех экспериментов продолжительность экспериментов по осаждению пленок диоксида титана составило 2 ч. Полученные образцы несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали в вакуумном сушильном шкафу в течение 30 мин. Затем высушенные образцы подвергали нагреву при атмосферном давлении со скоростью  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в печи до достижения  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали 1 ч при этой температуре. После проведенных операций на поверхности титановой фольги образуется пленка белого цвета, структуру и свойства

которой исследовали различными физико-химическими методами.

## Результаты и обсуждение

Для выявления структурных характеристик, кинетику роста и размеров, полученных электрохимическим анодированием образцов диоксида титана  $\text{TiO}_2$ , были проведены исследования электронной микроскопией, Раман-спектроскопией БЭТ и EDAX анализом.

На рисунках 2 и 3 представлены микрофотографии образцов диоксида титана полученные при различных условиях экспериментов снятые на растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D.

Анализ электронно-микроскопических снимков показал, что при наложении напряжения в 20 В рост диоксида титана на поверхности титановой фольги практически не наблюдается. На рисунке 2 представлены электронные снимки пленок диоксида титана полученного при напряжении 40 В и токе до 10 мА.

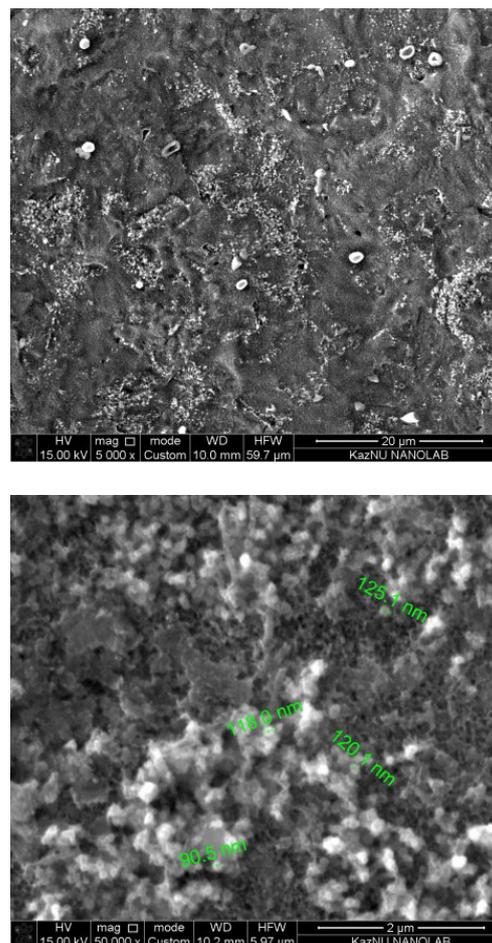


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки пленок диоксида титана полученного при напряжении 40 В и токе до 10 мА.

Анализ снимков показывает, что пленка состоит из отдельных частиц равномерно распределенных по всей поверхности. Частицы диоксида титана имеют небольшой разброс по размерам, размеры зерен колеблются от 100 до 130 нм.

На рисунке 3 представлены результаты электронно-микроскопических исследований пленок диоксида титана полученных при напряжении в 60 В и токе 30 мА.

Анализ электронно-микроскопических исследований показывает, что на поверхности титановой фольги происходит островковый рост частиц диоксида титана в виде конусов с диаметром нижней окружности от 3 до 7 мкм. Также анализ показывает, что образование диоксида титана происходит путем послойного роста. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что размер получаемых частиц диоксида титана зависит от режима синтеза. С уменьшением величины напряжения и тока образуются частицы меньших размеров.

На рисунке 4 показан спектр комбинационного рассеяния (КР) пленок диоксида титана полученных при напряжении 60 В и токе 30 мА.

В Раман-спектрах пленок диоксида титана по-

лученных методом электрохимического анодирования при напряжениях как в 40 В так и 60 В присутствуют 4 пика, 144, 397, 515 и 638  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют кристаллической структуре анатаз. Таким образом, исследования проведенные методом комбинационного рассеивания показывают, что полученные частицы диоксида титана относятся к полиморфной структуре анатаз. Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) была определена площадь удельной поверхности полученных образцов диоксида титана и установлено, что площадь удельной поверхности не превышает 4,528  $\text{м}^2$ .

Для определения химического состава полученные образцы диоксида титана исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDAX), результаты представлены на рисунке 5.

Результаты EDAX анализа позволили оценить отношение концентраций элементов в полученных образцах. Данные измерений показывают, что в полученных пленках отношение  $\text{O}:\text{Ti} = 1.33$ , что характерно для диоксида титана полиморфной модификации анатаз содержащего избыток кислородных вакансий.

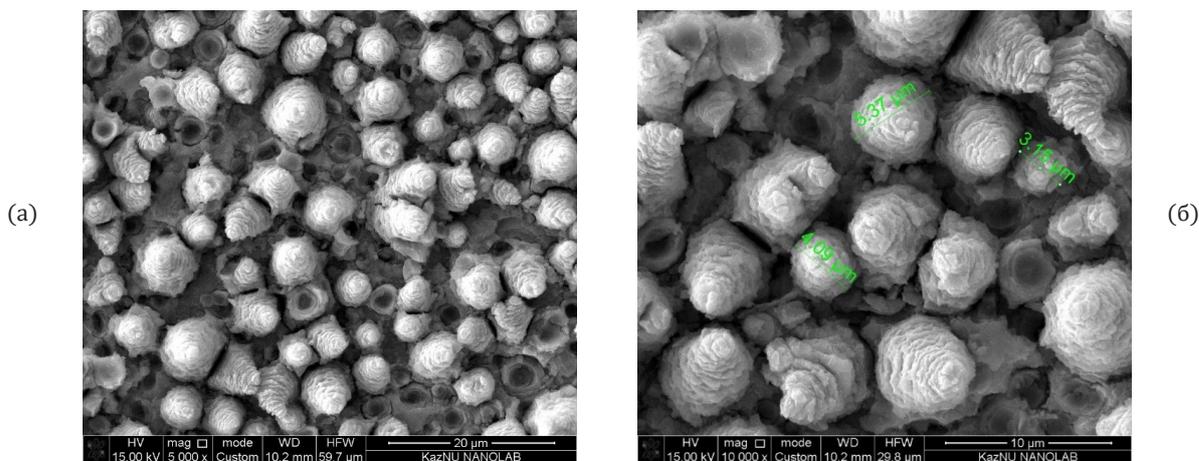


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки пленок диоксида титана полученных при напряжении в 60 В и токе 30 мА.

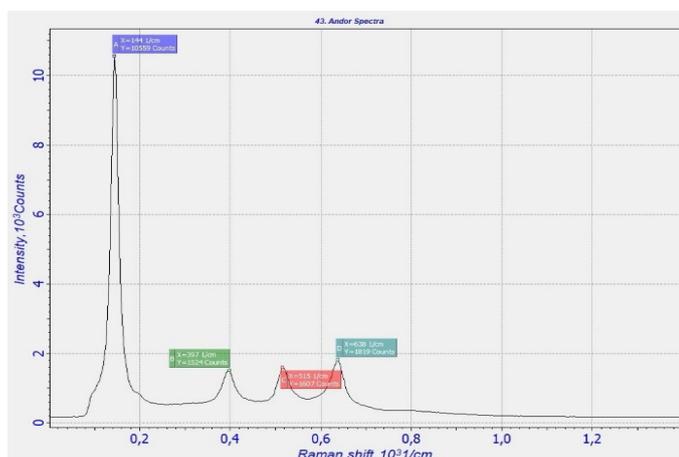


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки пленок диоксида титана полученных при напряжении в 60 В и токе 30 мА.

## Заклучение

Таким образом, изучен процесс получения диоксида титана на поверхности титановой фольги методом электрохимического анодирования. Установлено, что размер зерен образующегося диоксида титана можно регулировать варьированием величины тока и напряжения между электродами. Повышение напряжения и тока приводит к интенсификации скорости роста и увеличению размеров формирующихся зерен диоксида титана. Найдены условия для формирования диоксида титана полиморфной модификации анатаз содержащих избыток кислородных вакансий. Наличие дефектов в виде кислородных вакансий может повысить эффективность адсорбции молекул органических соединений на поверхности полученного диоксида титана, что дает возможность их использования в качестве чувствительного элемента в сенсорах.

## Литература

- [1]. J.C. Yu, J. Yu, W. Ho. Effect of F-doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders // Chemistry of materials. – 2002. – V. 14. – P. 3808-3816.
- [2]. О.В. Смирнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов. Дефектные структуры диоксида титана как каталитические центры // Поверхность. – 2017. 9(24). – С. 44-56
- [3]. A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO<sub>2</sub> surfaces: anatase versus rutile // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2011. – V. 2. – P. 2461-2465.
- [4]. K. Nakaso, K. Okuyama, M. Shimada, S. E. Pratsinis. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO<sub>2</sub> primary particle diameter // Chemical Engineering Science. – 2003. – R 58. – P. 3327-3335.
- [5]. З.Р. Исмагилов, Л.Т. Цикоза, Н.В. Шикина, В.Ф. Зарытова, В.В. Зиновьев, С.Н. Загребельный. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана // Успехи химии. – 2009. – Т 78, №9. – С.942-955.
- [6]. M.A. Rahman, M.A.M. Hossain, B. Das. Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotube by electrochemical anodization of Ti foil in room temperature // Mechanical engineering research journal. – 2016. – Vol.10. – P. 90-93.
- [7]. K. S. Raja, M. Misra, K. Paramguru. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium // Electrochimica Acta. – 2005 – Vol. 51(1), P. 154-165.
- [8]. S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja. A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sono-electro-chemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water // Journal of Catalysis. – 2007. – Vol. 246(2), P. 362-369.

## TiO<sub>2</sub> электрохимиялық анодтау әдісі арқылы синтездеу

А.Н. Темиргалиева<sup>1,2</sup>, М.А. Елеуов<sup>1</sup>, Н.А. Мамытбеков<sup>2</sup>, Б.Т. Лесбаев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, әл-Фараби даңғылы 7, Алматы, Қазақстан

## АНДАТПА

Электрохимиялық анодтау әдісі арқылы TiO<sub>2</sub> титан диоксидін алу процесі зерттелінді. Алынған титан диоксиді жабындыларының химиялық құрылысы, құрылымдық қасиеттері және размері, өсу кинетикасы электрондық микроскоп, раман спектроскопия, БЭТ және EDAX талдауларымен зерттелінді. Кернеу және тоқты арттырған сайын титан диоксидінің өсу жылдамдығы және осыған сәйкес, түзілген дәндердің өлшемі артатыны дәлелденді. Титан диоксидінің, оттекті вакансиялары артық мөлшерде болатын, анатаздың полиморфты модификациясынан тұратын дәндерден құралған жабындыларының түзілу шарты анықталды. Дефектілердің оттекті вакансия түрінде артық болуы, орагнакалық молекулалардың алынған титан диоксиді бетіне адсорбциясының тиімділігін арттырады. Бұл титан диоксидінің газ сенсорының сезімтал элементі ретінде қолданылуына мүмкіндік береді.

*Кілт сөздер:* титан диоксиді, анатаз, электрохимиялық анодтау, оттекті вакансия.

## Synthesis of TiO<sub>2</sub> by Electrochemical Anodizing

A.N. Temirgaliyeva<sup>1,2</sup>, M.A. Eleuov<sup>1</sup>, N.A. Mamytbekov<sup>2</sup>, B.T. Lesbayev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems, Bogenbai batyr st. 172, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, al-Farabi ave. 7, Almaty, Kazakhstan

## ABSTRACT

The process of obtaining titanium dioxide TiO<sub>2</sub> by electrochemical anodizing has been studied. Electron microscopy, Raman spectroscopy, BET, and EDAX analyzes the growth kinetics, chemical composition, structural characteristics, and grain size of the obtained titanium dioxide films. It has been established that with an increase in the magnitude of voltage and current, the growth rate and, accordingly, the size of the formed grains of titanium dioxide increase. The conditions for the formation of titanium dioxide films consisting of grains of polymorphic modification of anatase containing excess oxygen vacancies are revealed. The excess of defects in the form of oxygen vacancies increases the efficiency of adsorption of molecules of organic compounds on the surface of the obtained titanium dioxide, which makes it possible to use them as a sensitive element in gas sensors.

*Keywords:* titanium dioxide, anatase, electrochemical anodizing method, oxygen vacancy.