

## Раздел VI. Естественные науки

УДК 541.135: 546.82

Е.А. Марьева, О.В. Попова

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА

*Исследованы возможность получения диоксида титана и влияние состава электролита на процесс анодного окисления титана при потенциалах менее 10 В в водосодержащих растворах этиленгликоля в присутствии фторида аммония. Установлены и обоснованы нижние пределы содержания фторида аммония и воды для получения пористой структуры фторида аммония. Методом растровой электронной микроскопии показана пористость структуры диоксида титана. Сделано предположение о механизме процесса порообразования в предложенных условиях проведения электролиза. Методом циклической вольтамперометрии исследована кинетика реакции окисления катиона аммония до азота. Рассчитано значение константы скорости реакции.*

*Титан; диоксид титана; электрохимическое окисление; этиленгликоль; фторид аммония; порообразование.*

E.A. Maryeva, O.V. Popova

### THE EFFECT OF ELECTROLYTE COMPOSITION ON ELECTROCHEMICAL TITANIUM OXIDATION PROCESS

*Possibility of titanium dioxide synthesis was investigated. An effect of electrolyte composition on the process of anode titanium oxidation with potentials of less than 10 V in hydrous solutions of ethylene glycol in presence of ammonium fluoride was researched. Lower boundaries of ammonium fluoride and water proportions for porous titanium dioxide synthesis were detected and stated. Porousness of titanium dioxide structure was demonstrated with REM method. Hypothesis about pore formation mechanism with proposed conditions of electrolyze was formulated. Kinetics of ammonium cation oxidation to nitrogen was investigated using method of cyclic voltammetry. Constant of reaction speed was calculated.*

*Titanium; titanium dioxide; electrochemical oxidation; ethylene glycol; ammonium fluoride; pore formation.*

**Введение.** В настоящее время электрохимическое окисление титана привлекает значительное внимание ученых [1–5]. Области применения диоксида титана обширны: катализ, солнечная энергетика, производство химических и биологических сенсоров. Синтез анодного оксида титана для солнечных элементов, сенситизированных красителем, является одним из перспективных приложений.

Электрохимический синтез пористого оксида титана проводят во фторидных полярных органических электролитах [1], а также в водных растворах плавиковой кислоты [2] в потенциостатическом [3] и гальваностатическом режимах [4]. Окисление титана в приведенных электролитах проводится при напряжениях 70–100 В [2]. В качестве токопроводящей добавки применяют, как правило, HF или NH<sub>4</sub>F. Установлено, что добавление небольших количеств воды в электролит ускоряет процесс окисления и позволяет получать более длинные трубки оксида титана и, соответственно, достигать большей толщины оксидного слоя [5].

В результате проведенного анализа литературных источников сделан вывод о том, что протекающие в ходе анодного окисления титана электрохимические процессы практически не изучены. Кроме того, проведение электрохимических процессов при выше указанных значениях напряжений вряд ли можно считать целесообразным, особенно, когда речь идет о получении материала для экологически чистого источника энергии. Поэтому исследование возможности электрохимического синтеза диоксида титана при невысоких значениях потенциалов актуально.

В данной публикации представлено исследование влияния состава электролита на процесс синтеза диоксида титана при потенциалах менее 10 В в водосодержащих растворах этиленгликоля в присутствии фторида аммония.

**Методика эксперимента.** Электрохимические синтезы проводили в трех-электродной стеклянной ячейке с использованием потенциостата Р-30I в потенциостатическом режиме при значениях потенциалов от 6 В до 10 В, в этиленгликоле (ЭГ) с добавлением воды (5–10 %) и электропроводящей добавки – фторида аммония (0,25–1 %), при температуре окружающей среды (17–19° С).

В качестве анода использовали напыленный на ситалл Ti (99,99 %) толщиной 7 мкм и площадью 1 см<sup>2</sup>, в качестве катода – титановую фольгу площадью 3 см<sup>2</sup>. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl<sub>(нас.)</sub>). Очистку анода проводили в кипящем изопропиловом спирте и электрохимически, непосредственно перед окислением.

Полученные образцы исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

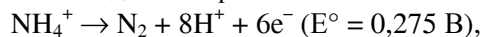
**Обсуждение результатов.** При исследовании процессов окисления в электролите состава ЭГ-NH<sub>4</sub>F-H<sub>2</sub>O в соотношении 89,5–1,0–10 масс.%, на циклических вольтамперограммах (ЦВА) наблюдается поляризация электрода во всей области рассматриваемых анодных потенциалов, что можно объяснить высоким содержанием NH<sub>4</sub>F (1%).

В области потенциалов от 0 до 1,5 В происходит окисление NH<sub>4</sub><sup>+</sup> до N<sub>2</sub> и до NO, а также до других продуктов [6], при потенциале 1,5 В – окисление воды. При потенциале 1,9 В возможно окисление титана и при потенциале 2,3 В – фторид-иона до F<sub>2</sub>O. Кроме того, при потенциалах более 1,5 В может происходить дальнейшее окисление продуктов превращения NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

При уменьшении концентрации NH<sub>4</sub>F, то есть в электролите состава ЭГ-NH<sub>4</sub>F-H<sub>2</sub>O в соотношении 89,5–0,5–10 масс. %, циклические вольтамперограммы становятся более выраженными.

В анодной области видны пики окисления при потенциалах 0,4–0,5 В (отн. Ag/AgCl<sub>(нас.)</sub>) и при потенциале ~1,5 В – окисления молекул воды.

По нашему мнению, при потенциале ~0,5 В (отн. Ag/AgCl<sub>(нас.)</sub>) происходит окисление катионов аммония до газообразного азота:



что косвенно подтверждается выявленным в отработанных электролитах смещением pH в сторону более кислой среды.

При исследовании данного процесса в зависимости от скорости развертки потенциалов установлено, что процесс окисления NH<sub>4</sub><sup>+</sup> является квазиобратимым и контролируется кинетикой электрохимической реакции [7]. По уравнению Николсона-Шайна для необратимых и квазиобратимых процессов рассчитана константа скорости электродной реакции –  $k_s = 2 \cdot 10^{-6}$  см/с.

При малых скоростях развертки потенциала на ЦВА наблюдается усиление интенсивности пиков в диапазоне потенциалов 0,5–1,5 В, что можно связать с адсорбцией азота на поверхности анода.

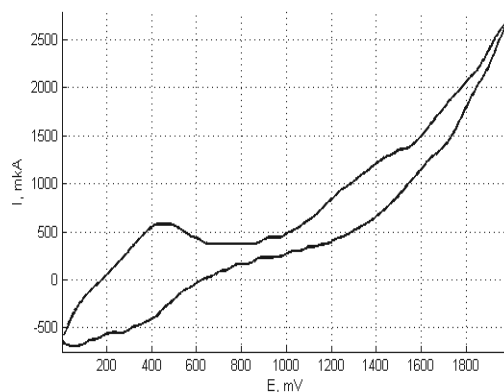
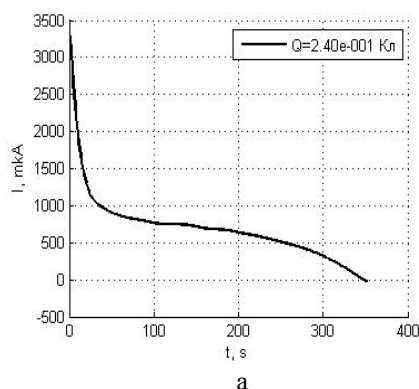


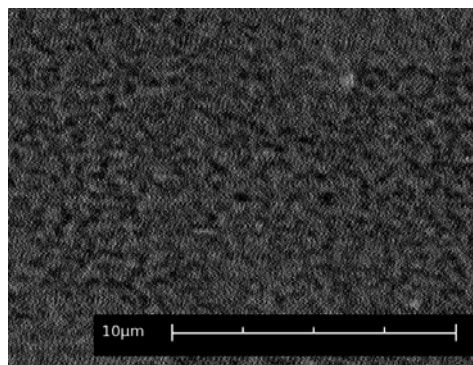
Рис. 1. ЦВА. Электролит: 89,5 % ЭГ + 0,5 %  $\text{NH}_4\text{F}$  + 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Скорость развертки потенциала 0,5 В/с

Кривая зависимости  $I(t)$  в этом же электролите (рис. 2,а) для процесса окисления титана может быть разбита на два участка, характеризующих соответствующие стадии процесса. Первая стадия – быстрое снижение значения тока, предположительно, характеризующее образование на поверхности титана оксидной пленки и зарождение пор. Вторая стадия – плавное снижение тока – рост оксидной пленки и порообразование.

По нашему мнению, рост пористой структуры происходит за счет наличия в электролите молекулярного азота и его оксидов, которые адсорбируются на поверхности и в толще пленки образующегося оксида, разрыхляя его и способствуя процессу окисления титана и образованию пор. Микрофотографии полученных образцов подтверждают пористую структуру синтезированного оксида титана.



а



б

Рис. 2. Электролит: 89,5 % ЭГ + 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ : а – кривая зависимости  $I$  от  $t$  при потенциале 9 В; б – РЭМ поверхности слоя  $\text{TiO}_2$

При исследовании процессов окисления в электролите с минимальным количеством  $\text{NH}_4\text{F}$  (состава ЭГ- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 89,75–0,25–10 масс. %) на циклических вольтамперограммах до величины потенциала 1,5 В явные пики окисления не наблюдаются, т.е. окисление катионов аммония, в соответствии с нашим предположением, до азота не происходит (рис. 3).

На графиках зависимостей  $I(t)$ , полученных в электролите с дефицитом электропроводящей добавки, нельзя выделить стадии процесса, рассмотренные выше. Через непродолжительное время окисления происходила пассивация электрода, после чего синтез заканчивался.

Микрофотографии полученных образцов (рис. 4) подтвердили отсутствие пористой структуры. Причиной отсутствия пористой структуры полученного материала, по нашему мнению, является недостаток продуктов окисления катиона аммония, что приводит к невозможности разрыхления структуры оксидного слоя.

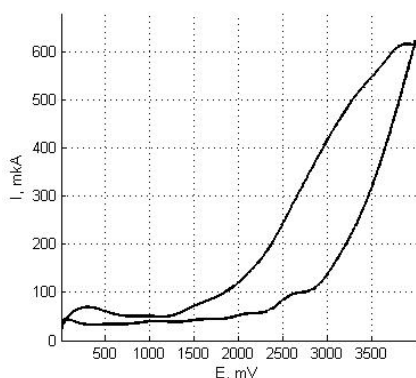


Рис. 3. ЦВА. Электролит: 89,75 % ЭГ + 0,25 %  $\text{NH}_4\text{F}$  + 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Скорость развертки потенциала 0,5 В/с

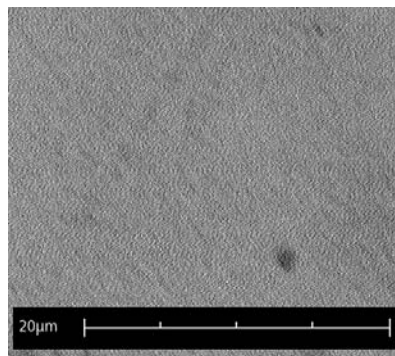


Рис. 4. РЭМ поверхности слоя  $\text{TiO}_2$ . Электролит: 89,5 % ЭГ + 0,25 %  $\text{NH}_4\text{F}$  + 10 %  $\text{H}_2\text{O}$

При исследовании процессов окисления в электролите с минимальным количеством воды состава ЭГ- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  в соотношении 94,5–0,5–5 масс. % на ЦВА наблюдаются пики поляризации электрода на всей области исследуемых потенциалов. В диапазоне потенциалов от 0 В до 1,5 В происходит окисление катиона аммония, при 1,5 В – воды, при более высоких потенциалах возможны процессы, описанные выше.

Характер зависимостей  $I(t)$  (рис. 5), полученных в электролите с минимальным количеством воды (5 %), можно объяснить поочередным протеканием двух процессов, во-первых, образования кислорода и окисления титана, во-вторых, образования азота (оксидов азота) и разрыхления структуры оксида титана. В условиях недостатка кислорода доминирует второй процесс, реакция идет скачкообразно, и слой диоксида титана получается неравномерным.

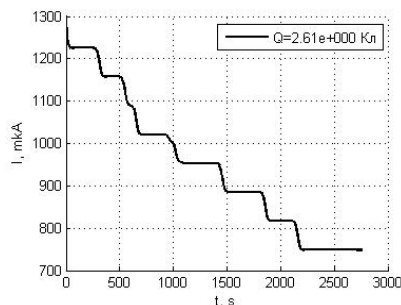


Рис. 5. Кривая зависимости  $I$  от  $t$  при потенциале 6 В. Электролит: 89,5 % ЭГ + 0,5 %  $\text{NH}_4\text{F}$  + 5 %  $\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, при содержании фторида аммония 0,5 % для образования необходимого количества кислорода на аноде и последующей его реакции с титаном содержание воды должно быть не менее 5 %.

**Выводы:**

1. Показано значительное влияние состава электролита, в частности содержания фторида аммония и воды, на процесс электрохимического окисления титана при потенциалах менее 10 В. Пористый диоксид титана образуется в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  при его концентрации более чем 0,25 масс. %.

2. Обосновано, что при выбранных условиях электролиза доминирующими на аноде являются реакции образования азота и кислорода. Выделение азота, вероятно, обеспечивает порообразование, что способствует процессу окисления титана кислородом в глубоких слоях.

3. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что процесс окисления  $\text{NH}_4^+$  до  $\text{N}_2$  является квазиобратимым, контролируется кинетикой электрохимической реакции и сопровождается адсорбцией. Рассчитана константа скорости данной электродной реакции.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ruan C., Paulose M., Varghese O.K. et al. Fabrication of highly ordered  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays using an organic electrolyte // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 15754-15759.
2. Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. Особенности электрохимического формирования слоев пористого оксида титана // Известия вузов. Электроника. – 2009. – № 1 (75). – С. 16-21.
3. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  electrolytes // Electrochem. and sol.-st. lett. – 2003. – Vol. 6, № 3. – P. B12-B14.
4. Taveira L.V., Macak J.M., Sirotna K. et al. Voltage oscillations and morphology during the galvanostatic formation of self-organized  $\text{TiO}_2$  nanotubes // J. Electrochem. Soc. – 2006. – Vol. 153, № 4. – P. B137-B143.
5. Alivov Y., Fan Z. Y. A  $\text{TiO}_2$  nanostructure transformation: from ordered nanotubes to nanoparticles // Nanotechnology. – 2009. – 20, 4056010.
6. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. – М.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1008 с.
7. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высш. шк., 1983. – 192 с.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор М.Ю. Сербиновский.

**Марьева Екатерина Александровна** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: ekaterina\_maryeva@mail.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89281885950; кафедра химии и экологии; аспирантка.

**Попова Ольга Васильевна** – e-mail: ovp2808@rambler.ru; тел.: 8928169062; кафедра химии и экологии; д.т.н.; профессор.

**Maryeva Ekaterina Alexandrovna** – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”; e-mail: ekaterina\_maryeva@mail.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +79281885950; the department of chemistry and ecology; postgraduate student.

**Popova Olga Vasil'evna** – e-mail: ovp2808@rambler.ru; phone: +79281690625; the department of chemistry and ecology; dr. of eng. sc.; professor.