

На правах рукописи

**Марьева Екатерина Александровна**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА И НИТРИДОВ  
ТИТАНА В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

02.00.05 – электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата технических наук**

Саратов 2013

Работа выполнена в Инженерно-технологической академии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
**Попова Ольга Васильевна**

Официальные оппоненты: **Балакай Владимир Ильич**,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Южно-Российский  
государственный политехнический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)  
им. М.И. Платова», заведующий  
кафедрой «Стандартизация,  
сертификация и аналитическая химия»

**Бурашникова Марина Михайловна**  
кандидат химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный  
университет им. Н.Г. Чернышевского»,  
доцент кафедры физической химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Защита состоится «27» декабря 2013 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.» по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, корпус 1, аудитория 414.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»

Автореферат разослан « 22 » ноября 2013 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В. Ефанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время в технике и технологии находят широкое применение пленочные материалы. Такие материалы востребованы в электронике, радиотехнике, медицине, машиностроении, авиа- и судостроении, в качестве катодного материала перспективных пленочных источников тока, в солнечной энергетике и пр. Представителями таких материалов являются пленочные структуры диоксида титана, нитридов титана, а также оксидные пленки, допированные атомами азота и другими элементами.

Большинство известных и используемых в настоящее время способов формирования пленок оксидов и нитридов металлов, в том числе, вентильных, дорогостоящи, энергозатратны, технологически сложны, предполагают использование сложного и дорогого оборудования. Так, для синтеза пленок нитридов титана наиболее часто используют вакуумное напыление, которое характеризуется высокой энергоемкостью и сложностью контроля самого процесса и характеристик получаемых плёнок.

В последнее десятилетие отмечается возросший интерес к исследованию и разработке электрохимических методов модифицирования поверхности вентильных металлов, в том числе, получению пленок диоксида титана. Однако электрохимический синтез пористого диоксида титана осуществляют во фторидных полярных органических электролитах или в водных растворах плавиковой кислоты при высоких потенциалах, как правило, при напряжениях 70-100 В. Основные работы посвящены формированию нанотрубчатых структур диоксида титана для использования в перспективных фотоэлементах. Однако механизмы и закономерности получения поверхностных оксидных слоев титана изучены недостаточно, что затрудняет создание на основе разработанных методик промышленных технологий и замедляет процесс внедрения указанных материалов в технологические процессы. Кроме того, проведение электрохимических процессов при выше указанных значениях напряжений вряд ли можно считать экономически целесообразным, учитывая повышенный расход электроэнергии. Необходимо отметить, что о формировании пленок нитридов титана методом анодной поляризации до настоящего времени практически ничего неизвестно, несмотря на достаточно широкое использование нитридных пленок, полученных энергозатратным напылением.

В связи с выше изложенным **актуальным** является исследование механизмов и процессов формирования пленок диоксида и нитридов титана методом анодной поляризации в водосодержащих органических электролитах при относительно малых значениях потенциалов, закономерностей таких процессов и разработка методов электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана на различных подложках для фотопреобразователей и электронных приборов, преобразователей энергии, медицинских и иных устройств, а также в качестве защитных и износостойких покрытий.

## **Цель работы**

Разработка электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана на основании результатов электрохимических, физико-химических, микроструктурных и физико-механических исследований.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- анализ существующих методов и представлений о закономерностях процессов электрохимического получения диоксида и нитридов титана;
- исследование возможности формирования пленок диоксида и нитридов титана на различных подложках в диапазоне потенциалов 2-14 В;
- установление закономерностей электрохимических синтезов диоксида и нитридов титана в растворах электролитов различного состава;
- исследование механизмов процессов формирования диоксида и нитридов титана;
- исследование свойств и характеристик диоксидных и нитридных пленок и влияние на них параметров электрохимического синтеза;
- разработка составов электролитов и способов электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана заданного состава и свойств.

## **Научная новизна**

Научная новизна диссертации состоит в том, что:

- впервые получены пленки диоксида и нитридов титана на подложках из металлического титана, технического титана (сплавов типа ВТ), на подложках напыленного титана, керамических и кремниевых подложках в области потенциалов 2-14 В;
- впервые разработаны методики и установлены закономерности процесса электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана в водосодержащих электролитах на основе этиленгликоля, глицерина, изопропанола;
- получены данные о механизме процессов формирования слоев диоксида и нитридов титана на различных подложках из водосодержащих электролитов на основе глицерина и этиленгликоля в диапазоне потенциалов 2-14 В и плотностях тока 0,05-0,75 А/см<sup>2</sup>;
- установлено влияние содержания фторида аммония и состава электролита на состав и свойства полученных пленок;
- получены новые данные о структуре, физико-химических и физико-механических свойствах электрохимически синтезированных пленок диоксида и нитридов титана;
- выдвинута и подтверждена гипотеза об участии растворенного молекулярного азота в процессе формирования нитридных пленок на поверхности титана.

## **Практическая значимость**

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- разработаны новые способы получения пленок нитридов титана на различных подложках, новизна которых подтверждена двумя патентами на изобретения, разработаны малоэнергоёмкие и малоотходные способы получения нитридов и диоксида титана;
- предложены технологические схемы электрохимического получения пленок диоксида и нитридов титана;

- разработаны составы электролитов, обеспечивающие получение пленок диоксида и нитридов титана с заданными свойствами;
- установлены диапазоны технологических параметров процессов электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- разработанные методики и установленные закономерности процессов электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана в водосодержащих электролитах на основе этиленгликоля, глицерина, изопропанола;
- полученные данные о механизме и кинетике процессов формирования слоев диоксида и нитридов титана на различных подложках из водосодержащих электролитов на основе этиленгликоля и глицерина в диапазоне потенциалов 2-14 В;
- установленные закономерности влияния содержания фторида аммония и состава электролита на состав и свойства полученных диоксидных и нитридных пленок;
- данные о структуре, физико-химических и физико-механических свойствах электрохимически синтезированных пленок диоксида и нитридов титана;
- представления об участии растворенного молекулярного азота в процессе формирования нитридных пленок на поверхности титана;
- разработанные технологические схемы, новые составы электролитов и способы электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана с заданными свойствами на различных подложках, новизна которых подтверждена двумя патентами на изобретения;
- установленные диапазоны технологических параметров процессов электрохимического синтеза пленок диоксида и нитридов титана.

**Методы исследования**

Потенциостатический и гальваностатический методы синтеза; циклический потенциодинамический, гальваностатический методы анализа; методы математического планирования экспериментов и статистической обработки их результатов (аппроксимация данных методом полиномиальной аппроксимации скользящим методом наименьших квадратов); методы анализа продуктов синтезов (РЭМ, СЭМ, РСА, элементный и др.).

**Достоверность результатов**

Достоверность полученных результатов основана на большом объеме экспериментальных данных, согласующихся с теоретическими расчетами и прогнозами, подтверждена результатами анализа продуктов синтеза, статистической обработкой результатов и проверкой адекватности полученных моделей, использованием взаимодополняющих методов исследования, метрологической состоятельностью экспериментов.

**Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались на конференциях:

- Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», (Новосибирск, 2011 г);

- III Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», (Тамбов, 2011 г);
- VII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН (Ростов-на-Дону, 2011 г);
- VIII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН, (Ростов-на-Дону, 2012 г);
- XXIV конференция «Современная химическая физика», (Туапсе, 2012 г);
- XI Международная научно-практическая конференция «Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике» (Новочеркасск, 2012 г.);
- 9-я научно-практическая конференция «Новината за напредиаали наука», (София, 2013 г.).

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы докладывались на конференциях различного ранга и представлены в 12 публикациях, из которых 3 статьи – в журналах, рекомендованных ВАК, 2 патента.

**Личный вклад автора** заключается в постановке и решении основных задач исследования по разработке методов синтеза оксида и нитрида титана, по исследованию процессов и продуктов синтеза, обработке и интерпретации экспериментальных результатов.

**Объем и структура работы.** Материалы диссертации изложены на 125 страницах, включают введение, 3 главы, выводы, список использованной литературы из 132 наименований, содержат 8 таблиц, 38 рисунков.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен анализ результатов исследований электрохимического синтеза пористых анодных материалов, в том числе процессов синтеза пористого анодного оксида титана (АОТ). Приведены и систематизированы сведения о проведении процессов синтеза АОТ, предполагаемом механизме образования пористой структуры, анодном поведении титана в различных растворах электролитов. Рассмотрены способы синтеза нитрида титана (вакуумные методы и методы микродугового оксидирования).

Из анализа литературных источников следует, что закономерности протекания процессов электрохимического анодного окисления титана в диапазоне потенциалов 2-14 В мало изучены, сведения об электрохимическом синтезе нитридов титана отсутствуют.

**Во второй главе** описаны методология, объекты исследования, применяемые реагенты и оборудование.

Объектами исследования являлись: 1) пленки титана на металлической титановой подложке; 2) пленки технического титана (сплавов ВТ1-00, ВТ1-0, ВТ-4); 3) пленки титана на керамических, стеклянных и кремниевых подложках; 4) массивные образцы (авиационные детали) технического титана (ВТ-4).

Приведена и описана схема экспериментальной установки, представлены методики изготовления титановых электродов, их подготовки к процессу окисления, методики приготовления растворов электролитов на основе этиленгликоля (ЭГ), глицерина и изопропанола для процессов окисления с различными токопроводящими (фоновыми) добавками.

Описаны методики электрохимических синтезов получения оксидов и нитридов титана, методы электрохимического анализа процессов.

Микроструктурный анализ продуктов синтеза проводили на растровом электронном микроскопе Phenom, на сканирующем электронно-зондовом микроскопе Quanta 200, структуру образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием Си-излучения, микротвердость образцов определяли по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3. Удельную электропроводность электролитов измеряли на кондуктометре ОК-102/1. Элементный состав нитридов титана устанавливали на оптико-эмиссионном спектрометре Q4 TASMAR (Bruker Elemental).

Для математического описания процессов электрохимического модифицирования титана использовали расширенные матрицы планирования полного трехфакторного эксперимента.

**В третьей главе** в первом разделе представлены экспериментальные результаты исследования электрохимического синтеза анодных пористых оксидов титана в водосодержащих электролитах на основе ЭГ и глицерина с добавками фторида аммония с концентрацией 0,3 - 1 масс. %.

В электролите ЭГ–NH<sub>4</sub>F–H<sub>2</sub>O (98,5-0,5-10 масс. %) исследована зависимость параметров электрохимического процесса от величины заданного потенциала (табл. 1). Достаточно стабильное протекание процесса синтеза диоксида титана наблюдается при потенциалах 2-4 В. Значение тока во всех рассмотренных процессах электролиза падает. В таблице приведены диапазоны плотностей тока начала и конца процессов при различных потенциалах.

Таблица 1

Параметры электрохимических процессов синтеза диоксида титана

Анодный потенциал, В	Диапазон плотностей тока, мА/см <sup>2</sup>	Кол-во пропущенного электричества, Кл	Напряжение на клеммах электролизера, В
1,5	0,45-0	0,17	1,8
1,75	0,47-0,07	0,15	2,3
2,0	0,63-0	0,8	2,4
2,5	0,65-0	0,73	3,0
3,0	1,50-0,07	0,81	3,5
3,5	2,14-0,07	1,01	4,0
4,0	3,27-0,20	1,01	4,5
4,5	1,77-0,07	0,56	5,0
6	2,54-0,07	0,56	6,5
8	2,93-0	0,58	8,5
10	5,31-0,14	0,23	10,4
12	5,99-0	0,18	12,5
14	6,33-0	0,18	14,4

Синтез  $\text{TiO}_2$  происходит следующим образом:



То есть для формирования  $\text{TiO}_2$  сначала на аноде при потенциале  $\sim 1,5$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) должен образоваться кислород (0,0003 г для окисления 0,00045 г титана). Рассчитанное по закону Фарадея необходимое для этого количество электричества составляет 1,8 Кл. Процесс окисления титана при потенциалах 2-4 В заканчивался после пропускания 40-55% от рассчитанного количества электричества. При потенциалах 4,5-9 В для завершения синтеза достаточно было 25-35% от теоретически рассчитанного количества электричества, при потенциалах 10-14 В и 1,5-2,0 В – менее 25%. Мы считаем, что электрохимический синтез сопровождается химическим окислением титана. Значительная часть титана переходит в раствор электролита и осажается на катоде в виде рыхлого темного осадка. На основании полученных данных синтез диоксида титана целесообразно проводить при потенциалах от 2 до 4 В, когда  $\text{TiO}_2$  получается с наибольшим выходом по веществу.

Анодные процессы исследовали в водосодержащем этиленгликоле методом циклической вольтамперометрии в зависимости от скорости развертки потенциалов (в пределах 0,01-0,5 В/с) и от концентрации фторида аммония (в пределах 0,05-1%). На циклических вольтамперограммах (ЦВА), полученных в электролитах, содержащих 0,3-1%  $\text{NH}_4\text{F}$ , в области потенциалов 0-1,5 В наблюдаются пики окисления, которые усиливаются и охватывают более широкую область потенциалов с увеличением концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  и соответствуют окислению  $\text{NH}_4^+$ . По нашему предположению, при потенциале  $\sim 0,5$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) происходит окисление катионов аммония до газообразного азота по реакции:



в области потенциалов  $\sim 1,5$  В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) – окисление воды (рис. 1, кривая 1).

В электролите, содержащем 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$  получены достаточно отчетливые пики окисления при потенциалах 0,4-0,6 В (отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ), которые отсутствуют в случае электролитной добавки 0,25%  $\text{NH}_4\text{F}$  или 0,5%  $\text{KF}$  (рис. 1, кривая 2 и 3).

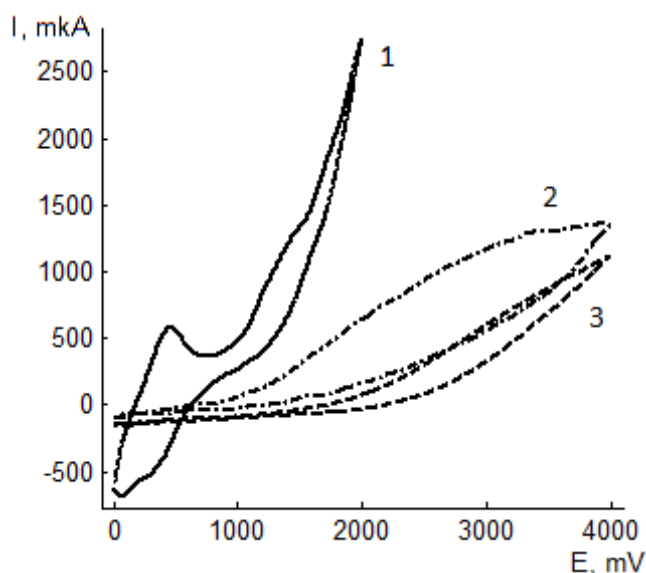


Рис. 1 ЦВА в электролитах ( $\text{ЭГ} + 10\% \text{H}_2\text{O}$ ) с добавками: 1 – 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 2 – 0,25%  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 3 – 0,5%  $\text{KF}$ . Скорость развертки потенциала 0,5 В/с



С целью оценки электрохимического процесса на обратимость-необратимость рассматривали зависимость тока анодного пика ( $I_a$ , мкА) от скорости развертки потенциала  $v$  (В/с), в частности, функцию  $I/v^{0,5} = f(v)$ .

Так как  $I/v^{0,5}$  зависит от  $v$  только в случае квазиобратимости процесса (для обратимого и необратимого процессов  $I/v^{0,5} \neq f(v)$ ), на основании полученного графика (рис. 2) сделан вывод о квазиобратимости процесса окисления.

Наличие зависимости отношения  $I/c$  от концентрации свидетельствует об адсорбции катионов аммония на аноде. Однако адсорбционные явления не осложняют электродный процесс, что следует из найденного графически значения критерия Семерано  $X_v = \Delta \lg I_a / \Delta \lg v = 0,19$  (если значение  $X_v < 0,5$ , процесс контролируется кинетикой электродного процесса)

Кривая зависимости  $I(t)$  в этом же электролите (рис. 3, 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.

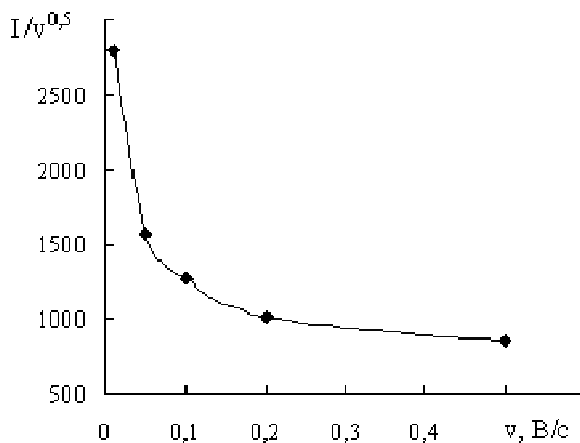
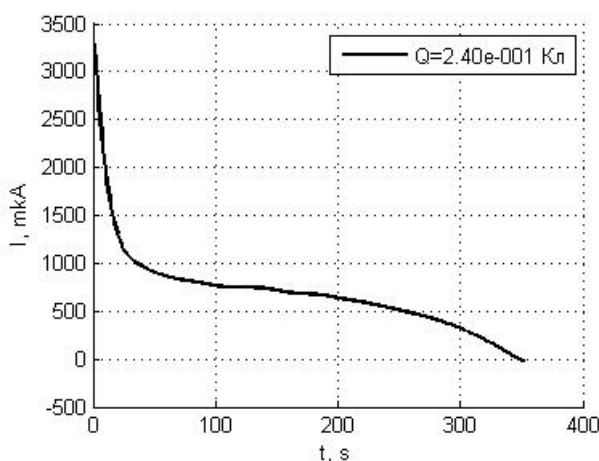
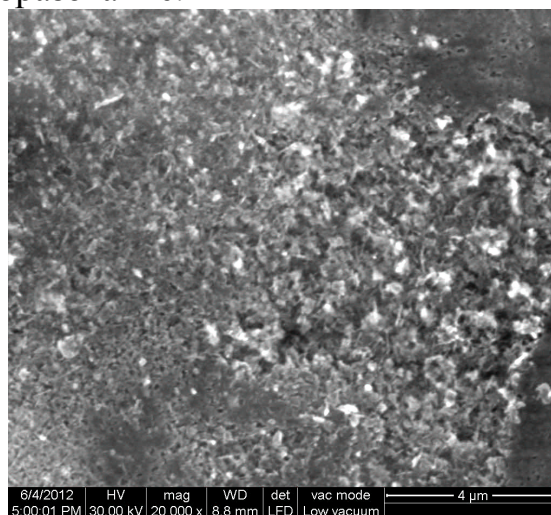


Рис. 2. Зависимость  $I/v^{0,5} - v$  (электролит: этиленгликоль + 10%  $H_2O$  + 0,5%  $NH_4F$ )



а



б

Рис. 3. а – Кривая зависимости  $I$  от  $t$  при потенциале 9 В в электролите ЭГ- $NH_4F$ - $H_2O$  (89,5-0,5-10 масс.%); б – СЭМ поверхности слоя  $TiO_2$  ( $\times 20\ 000$ )

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. Мы предполагаем следующий механизм формирования пористого оксида титана:

1. окисление на аноде катионов аммония по реакции (4); окисление воды:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  (5)
2. окисление титана кислородом согласно реакциям (1-3) с формированием слоя диоксида титана с накопленным в структуре азотом;
3. образование и рост пористой пленки за счет разрыхления ее газообразным азотом.

Микрофотографии полученных образцов подтверждают пористую структуру синтезированного оксида титана (рис. 3, б).

Характер зависимостей  $I(t)$  (рис. 4), полученных в электролите с минимальным количеством воды (5%), можно объяснить поочередным протеканием двух процессов, во-первых, окисления воды и окисления титана, во-вторых, окисления катионов аммония и разрыхления структуры оксида титана. В условиях недостатка кислорода доминирует второй процесс, реакция идет скачкообразно, и слой диоксида титана получается неравномерным.

Результаты дифракционного анализа (рис. 5) подтверждают, что полученные пленки соответствуют диоксиду титана.

Для оценки влияния условий электролиза на процесс синтеза диоксида титана в электролите (глицерин +  $\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{NH}_4\text{F}$ ) с целью математического описания этого процесса использовали расширенные матрицы планирования полного трехфакторного эксперимента.

Постоянными условиями эксперимента являлись: объем электролита – 30 мл; температура  $17 \div 19^\circ \text{C}$ ; анод – Ti площадью  $0,5 \text{ см}^2$ ; катод – Ti площадью  $2 \text{ см}^2$ . Факторами варьирования были выбраны:  $X_1$  – концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$ , %;  $X_2$  –

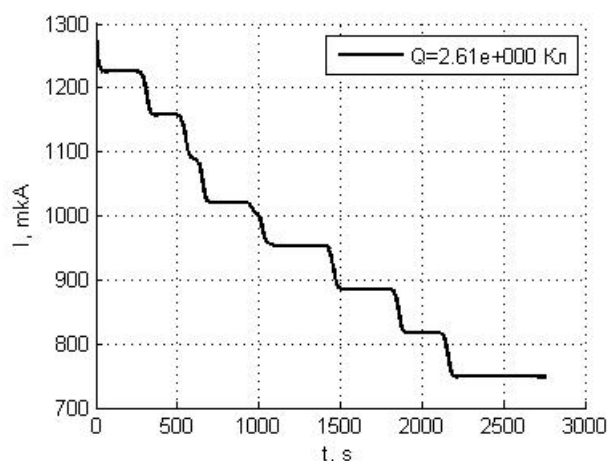


Рис. 4. Кривая зависимости  $I$  от  $t$  при потенциале 6 В. Электролит: 89,5% ЭГ + 0,5%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 5%  $\text{H}_2\text{O}$

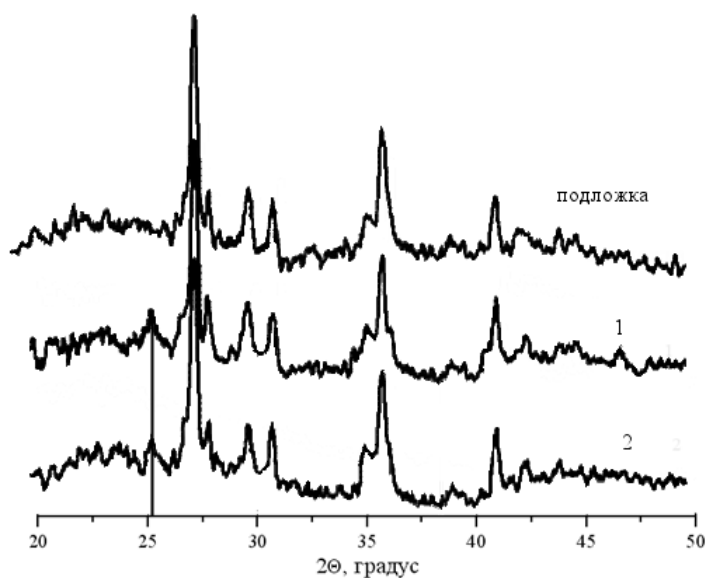


Рис. 5. РСА пленки  $\text{TiO}_2$  на ситалловой подложке. Электролит: ЭГ- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (89,5 – 0,5 – 10 масс.%), температура отжига –  $300^\circ \text{C}$ , время отжига 60 мин., излучение Cu

концентрация  $H_2O$ , %;  $X_3$  – значение потенциала, В. Функции отклика:  $Y$  – количество пропущенного электричества, Кл;  $Z$  – средняя плотность тока,  $mA/cm^2$ .

Исследовали процессы синтезов в двух областях потенциалов: от 2 до 8 В и от 8 до 14 В, соответственно, были составлены два плана экспериментов, которые приведены в таблице №2.

Условия проведения экспериментов в соответствии с матрицей полного 3-х факторного эксперимента и средние значения функций отклика – в таблице №2 (опыты 1-8 относятся к области потенциалов 2-8 В, опыты 5-12 – к области потенциалов 8-14 В).

После обработки результатов экспериментов получены адекватные уравнения регрессии для описания процессов в области потенциалов 8-14 В:

$$Y^* = 0,25 + 0,13X_2 + 0,17X_3 + 0,12X_2X_3 ;$$

$$Z^* = 0,27 + 0,11X_2 + 0,09X_1X_3 + 0,14X_2X_3 .$$

Доверительные интервалы соответствовали уровню значимости 0,05, значимость коэффициентов уравнений регрессии оценивали по критерию Стьюдента, адекватность уравнений проверяли с помощью критерия Фишера (F). Для функции  $Y^*$  значение  $F = 2,07 < F_{0,95} (5; 8) = 3,7$ ; для функции  $Z^*$  значение  $F = 3,66 < F_{0,95} (5; 8) = 3,7$ , то есть представленные уравнения регрессии адекватно описывают процесс.

Процессы электрохимического модифицирования титана в исследованных электролитах в области потенциалов 2-8 В протекают нестабильно и не всегда сопровождаются формированием диоксида титана. Полученные уравнения регрессии неадекватны.

Таблица 2

Матрица эксперимента, значения функции отклика

№ оп	$X_1$ , %	$X_2$ , %	$X_3$ , В	$Y_{\text{ср.эксп.}}$ , Кл	$Y_{\text{расч.}}$ , Кл	$Y_{\text{расч.}^*}$ , Кл	$Z_{\text{ср.эксп.}}$ , mA	$Z_{\text{расч.}}$ , mA	$Z_{\text{расч.}^*}$ , mA
1	0,25	45	2	0,198	0,014		0,36	0,34	
2	0,75	45	2	0,020	0,033		0,08	0,08	
3	0,25	55	2	0,038	0,042		0,08	0,11	
4	0,75	55	2	0,073	0,062		0,21	0,19	
5	0,25	45	8	0,076	0,088	0,075	0,38	0,39	0,40
6	0,75	45	8	0,074	0,069	0,075	0,14	0,13	0,21
7	0,25	55	8	0,094	0,059	0,089	0,18	0,15	0,34
8	0,75	55	8	0,083	0,040	0,089	0,22	0,24	0,15
9	0,25	45	14	0,080		0,159	0,02		0,07
10	0,75	45	14	0,237		0,159	0,12		0,12
11	0,25	55	14	0,511		0,671	0,33		0,42
12	0,75	55	14	0,830		0,671	0,78		0,61

Примечание:  $Y_{\text{ср.эксп.}}$ ,  $Z_{\text{ср.эксп.}}$  – средние экспериментальные значения;  $Y_{\text{расч.}}$ ,  $Z_{\text{расч.}}$  и  $Y_{\text{расч.}^*}$ ,  $Z_{\text{расч.}^*}$  – расчетные значения, соответственно, для областей потенциалов 2-8 В и 8-14 В.

В соответствии с полученным уравнением регрессии для функции  $Y^*$  увеличение потенциала проведения процесса электролиза и содержания воды

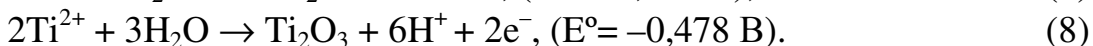
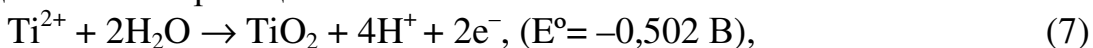
в электролите способствует увеличению количества пропущенного электричества, то есть выход диоксида титана по веществу увеличивается, что подтверждается увеличением толщины слоев диоксида титана.

Функция  $Z$  соответствует средней плотности тока и отражает скорость электрохимического процесса. Увеличение содержания воды ( $X_2$ ) оказывает заметное влияние на скорость процесса ( $Z^*$ ). Однако, по нашим данным, введение более 60 масс. % воды в электролиты на основе глицерина нецелесообразно, так как наблюдается ускорение процессов растворения титана и оксида титана вследствие повышения активности ионов в растворе.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы процессы в электролите на основе глицерина, происходящие на титановом аноде в интервале потенциалов  $-2...3$  В. В области потенциалов  $-1,5...-1,4$  В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) на кривых наблюдается перегиб, который, вероятно, соответствует окислению титана:



При потенциалах  $-0,2...-0,3$  В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) наблюдаются пики, которые мы объясняем электрохимическими реакциями образования пленок оксида титана по реакциям:



При скорости развертки потенциалов  $\nu = 1000$  мВ/с величина пика невелика по сравнению с величиной пика, полученной при более медленной скорости развертки потенциалов  $\nu = 100$  мВ/с. В первом случае оксидный слой не успевает сформироваться (рис. 6, а), и поверхность титана остается открытой для реакций окисления катионов аммония и воды в области потенциалов  $+0...+2$  В. Во втором случае (рис. 6, б) на поверхности титана формируется оксидный слой, который пассивирует поверхность, и реакция образования кислорода на аноде ( $\sim 1,5$  В отн.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) становится невозможной.

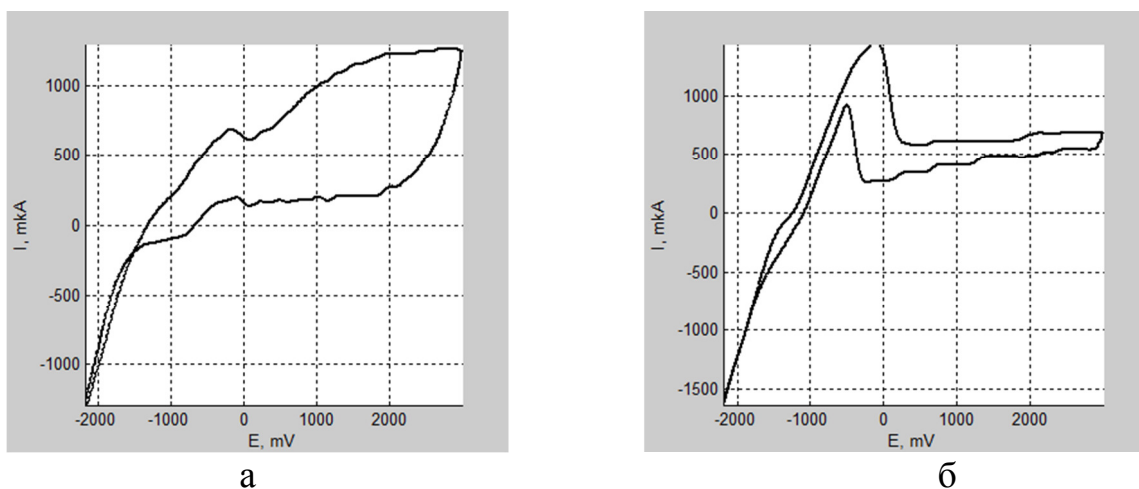


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые в электролите (глицерин + 55%  $\text{H}_2\text{O}$  + 0,75%  $\text{NH}_4\text{F}$ ): а –  $\nu = 1000$  мВ/с; б –  $\nu = 100$  мВ/с

По данным микроструктурного анализа на аноде происходит формирование пористых слоев диоксида титана. Упорядоченность структуры расположения пор достаточно низкая, размеры пор варьируются в пределах 0,1-1 мкм в зависимости от состава электролита.

Во втором разделе 3 главы представлены результаты синтеза нитридов титана.

В процессе электрохимической обработки слоев титана в электролитах содержащих этиленгликоль (ЭГ) или глицерин с добавлением 1-10 масс.% воды и 0,05-0,25 масс.%  $\text{NH}_4\text{F}$  формируются электропроводящие пленки от светло-желтого до бронзового цвета. По результатам дифракционного анализа (рис. 7) полученные пленки соответствуют нитриду титана.

По данным элементного анализа состав полученных образцов описывается формулами  $\text{TiN}_{0,88}$  -  $\text{TiN}_{1,18}$ , то есть в процессе анодной поляризации синтезируется мононитрид титана. Выявлена полная химическая стойкость полученных пленок к концентрированным и разбавленным растворам соляной, азотной и серной кислот, холодной концентрированной и разбавленной плавиковой кислоте и к холодному раствору гидроксида калия. Установлена термическая стабильность образцов при нагревании до 500 °С (при более высоких температурах исследования не проводились). Удельное сопротивление слоев не превышало 2 Ом·см. Сделан вывод о хорошей адгезии слоев к подложке: при малых и средних нагрузках на слой отслоение материала не происходило.

На микрофотографиях на рис. 8 можно наблюдать мелкокристаллический слой нитрида титана, справа – скол ситалловой подложки со сформированным нитридом титана, прямые линии на микрофотографии 8, а – дефекты ситалловой подложки; на микрофотографии 8, б видны дефекты термического напыления титана. Нитрид титана образует ровный слой с зеркальной поверхностью, практически без дефектов. Образец на рис. 8, а соответствует формуле  $\text{TiN}_{1,12}$ , его твердость – 946 HV 0,1.

В электролите состава ЭГ- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (89,5-0,5-10 масс.%) на циклических вольтамперограммах наблюдается окисление компонентов электролита во всей области рассматриваемых анодных потенциалов. При уменьшении концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  до 0,25 масс.% характер кривых не меняется, но уменьшается величина пиков окисления из-за снижения электропроводности электролита.

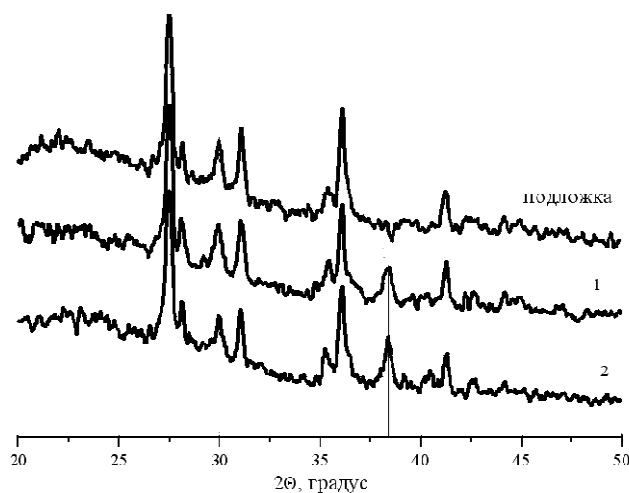


Рис. 7. РСА пленки  $\text{TiN}$  на ситалловой подложке. Электролит: ЭГ- $\text{LiClO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  (89,5 – 0,5 – 10 масс.%), излучение  $\text{Cu}$

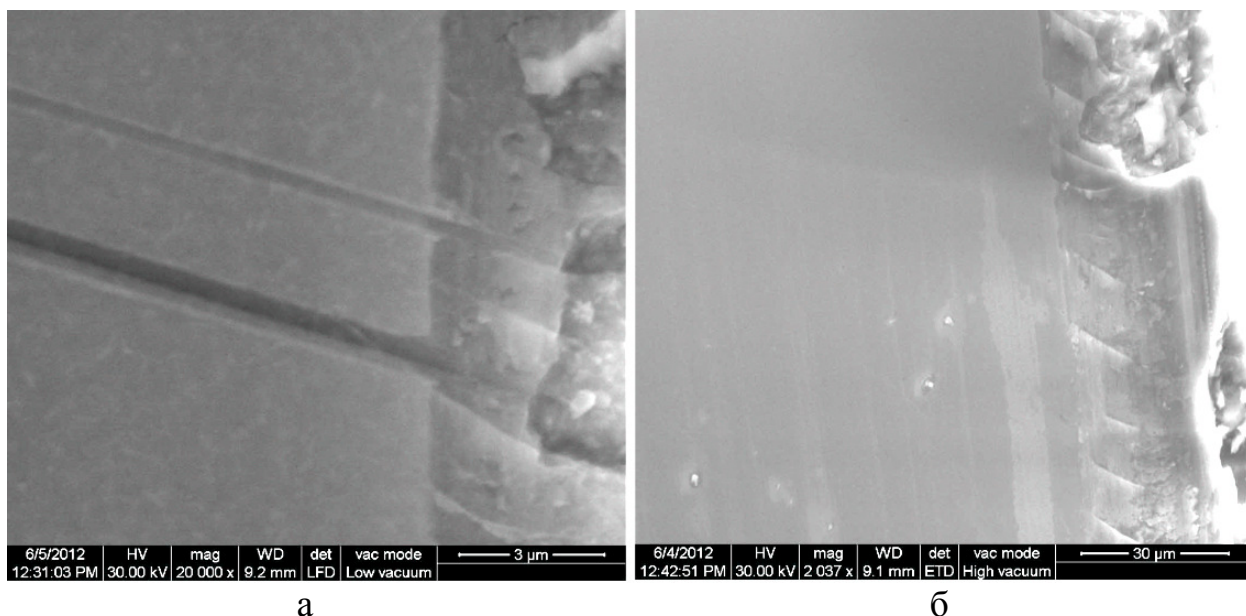


Рис. 8. Микрофотографии нитрида титана, полученного методом анодной поляризации на ситалловой подложке: а –  $\times 20000$ ; б –  $\times 2037$

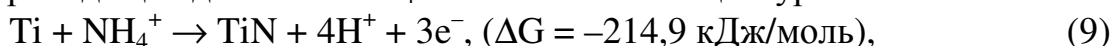
В этиленгликоле при концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  0,25 масс.% и менее во всех случаях наблюдали образование нитрида титана. Однако при замене этиленгликоля на глицерин характер продукта окисления титана при той же концентрации фторида аммония (0,25 масс. %) зависел также от других параметров синтеза, например, от величины потенциала окисления. Так, в электролите глицерин- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (54,75 - 0,25 - 45 масс.%) при потенциале 6 В наблюдали образование  $\text{TiO}_2$ , а при потенциале 14 В формировался слой нитрида титана.

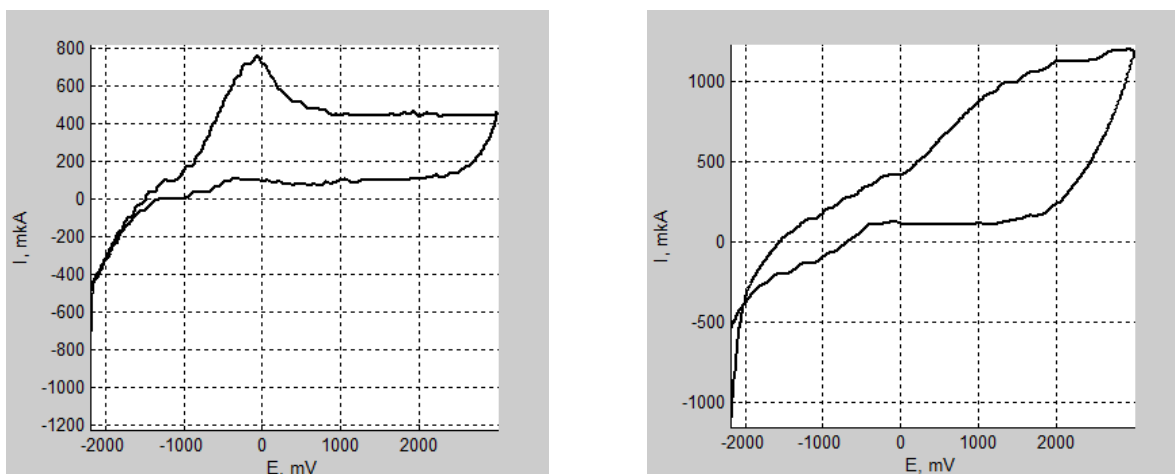
На циклических вольтамперограммах, полученных в электролите глицерин- $\text{NH}_4\text{F}$ - $\text{H}_2\text{O}$  (54,75 - 0,25 - 45 масс.%) в области потенциалов  $-2 \dots -3$  В при различных скоростях развертки (рис. 9), перегиб на кривых в области потенциалов  $-1,5 \dots -1,4$  В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) соответствует окислению титана по реакции (6). Пик при потенциале  $-0,2 \dots -0,3$  В ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{(\text{нас.})}$ ) наблюдается только при скорости развертки потенциала  $\nu = 0,2$  В/с (рис. 9, а) и отвечает электрохимическим реакциям образования оксида титана по реакциям (7) и (8).

При более высокой скорости развертки потенциала  $\nu = 1$  В/с диоксид титана не успевает формироваться (рис. 9, б), поверхность титана остается свободной, и на ней в интервале потенциалов  $+0 \dots +2$  В могут происходить реакции окисления катионов аммония и воды.

Мы предполагаем, что при малой концентрации фторида аммония и, соответственно, меньшей электропроводности электролита выделение газообразного азота происходит не столь интенсивно, разрыхление поверхностного слоя титана не происходит, и основной реакцией на аноде становится реакция формирования нитрида титана.

Процесс формирования пленок нитрида титана в электролитах с электропроводящей добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$  описывается общим уравнением:





а

б

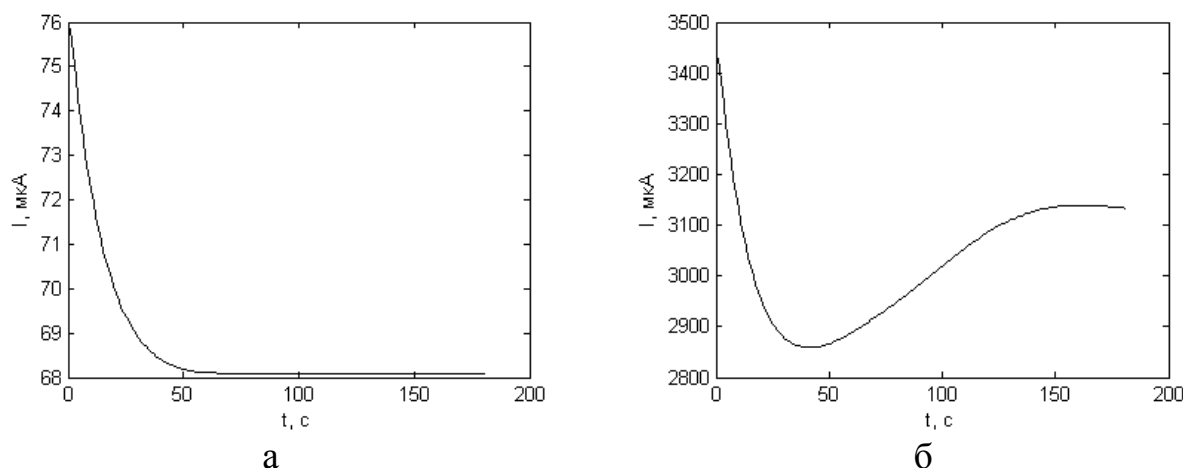
Рис. 9. Циклические вольтамперограммы в электролите (глицерин + 0,25%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 45%  $\text{H}_2\text{O}$ ) при скорости развертки потенциала: а – 0,2 В/с; б – 1 В/с

и состоит из следующих стадий:

1. окисление катионов аммония по уравнению (4) до азота;
2. анодный процесс диссоциации  $\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_{(\text{ат})}$ ; (10)
3.  $x\text{Ti} + y\text{N}_{(\text{ат})} \rightarrow \text{Ti}_x\text{N}_y$ . (11)

В растворах электролитов с фоновыми добавками, не содержащими элемент N, источником атомарного азота является растворенный в электролите молекулярный азот. В этом случае механизм процесса включает только вторую и третью стадии.

Для процессов синтеза нитрида титана в растворах таких электролитов получены хроноамперные зависимости, подтверждающие, что нитрид титана стабильно формируется при потенциалах менее 7 В (рис. 10, а).

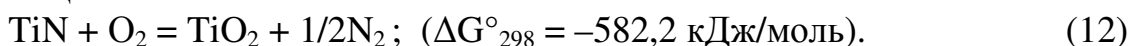


а

б

Рис. 10. Хроноамперограммы процесса синтеза нитрида титана в электролите состава ЭГ-КF- $\text{H}_2\text{O}$  (89,5 – 0,5 – 10 масс.%) при потенциалах окисления а) 2 В; б) 9 В

При потенциалах более 7 В (рис. 10, б) сформированный слой нитрида титана быстро разрушается, вероятно, в процессе окисления до оксида титана по реакции:



Далее приводятся технологические рекомендации по проведению электрохимических синтезов.

*Синтез пленок  $TiO_2$ :*

режим электролиза – потенциостатический; электролизер – с неразделенными катодным и анодным пространствами; катод – напыленный на подложку титан, анод – титановая пластина; площадь анода/объем электролита  $1 \text{ см}^2/30\text{-}60 \text{ мл}$ ; температура электролита –  $18\text{-}25^\circ \text{ C}$ ; удельная электропроводность электролита  $0,8 \cdot 10^{-3} \div 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ ;

в электролитах (ЭГ– $NH_4F$ – $H_2O$ ): потенциал анода – 2-4 В; концентрация  $NH_4F$  – 0,40-0,60%, концентрация  $H_2O$  – 7,5-10%; удельное количество электричества – 13-16  $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$ ; удельный расход электроэнергии – 30-70  $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ;

в электролитах (глицерин– $NH_4F$ – $H_2O$ ): потенциал анода – 8-14 В; концентрация  $NH_4F$  – 0,40-0,60%, концентрация  $H_2O$  – 50-60%, удельное количество электричества – 4-10  $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$ ; удельный расход электроэнергии – 35-145  $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$ .

*Синтез пленок  $Ti_xN_y$ :*

режим электролиза – потенциостатический; потенциал анода – 2-7 В; электролизер – с неразделенными катодным и анодным пространствами; катод – напыленный на подложку титан, анод – титановая пластина; площадь анода/объем электролита  $1 \text{ см}^2/30\text{-}60 \text{ мл}$ ; температура электролита –  $18\text{-}25^\circ \text{ C}$ ; удельная электропроводность электролита  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ См/см}$ ; удельное количество электричества – 0,5-3  $\text{мА}\cdot\text{ч/г}$ ; удельный расход электроэнергии – 1-20  $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ;

в электролитах (ЭГ– $NH_4F$ – 7,5-10% $H_2O$ ) и (глицерин– $NH_4F$ – 50-60% $H_2O$ ):

концентрация  $NH_4F$  – 0,01-0,25%;

в электролитах (ЭГ (глицерин) – фоновая добавка – 7,5-10% $H_2O$ ): концентрация фоновой добавки – 0,01-1%.

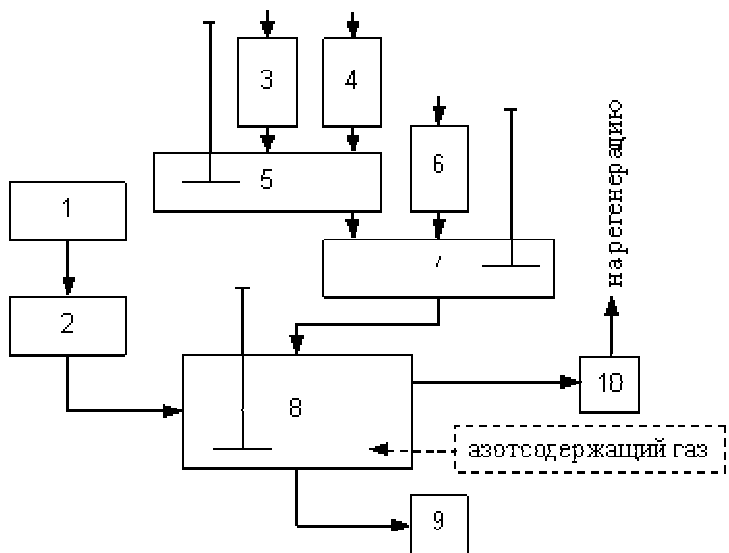


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема синтеза оксидов и нитридов титана: 1 – изготовление электродов, 2 – очистка электродов и подготовка к работе, 3,4,6 – мерники для компонентов электролита, 5,7 – емкости для смешивания электролита, 8 – электролизер, 9 – камера отжига полученных пленок, 10 – емкость для отработанного электролита

На рис. 11 приведена технологическая схема синтеза оксидов и нитридов титана. Следует отметить, что в случаях синтеза нитридов титана при использовании электролитов, не содержащих элемент азота в составе электропроводящих добавок, регенерация растворов электролитов сводится к их насыщению азотсодержащим газом. При этом растворы электролитов используются многократно.



## ВЫВОДЫ

1. Впервые получены пленки диоксида и нитридов титана на подложках из металлического титана, технического титана (сплавов типа ВТ), на подложках напыленного титана, керамических и кремниевых подложках в водосодержащих электролитах на основе этиленгликоля, глицерина, изопропанола. в диапазоне потенциалов 2-14 В.

2. Установлено, что электрохимическое модифицирование титана в водосодержащих органических электролитах при потенциалах 2-14 В сопровождается образованием двух различных продуктов – диоксида титана или нитрида титана, что определяется, главным образом, концентрацией  $\text{NH}_4\text{F}$  и, соответственно, электропроводностью раствора электролита:

– в этиленгликоле, содержащем 1-10% воды и в глицерине, содержащем 50-60% воды при концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  0,3-0,75% формируется диоксид титана, при концентрации 0,05-0,25% – нитрид титана;

– в глицерине, содержащем 1-10% воды при концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$  0,55-0,75% формируется диоксид титана, при концентрации 0,05-0,5% – нитрид титана.

3. Определены кинетические закономерности процессов формирования пленок диоксида и нитридов титана. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что процесс окисления  $\text{NH}_4^+$  до  $\text{N}_2$  (N) является квазиобратимым, контролируется кинетикой электрохимической реакции и сопровождается адсорбцией. Рассчитана константа скорости данной электродной реакции.

4. Подтверждена гипотеза об участии растворенного молекулярного азота в процессе формирования нитридных пленок на поверхности титана, доказано, что формирование  $\text{Ti}_x\text{N}_y$  в электролитах на основе этиленгликоля, глицерина, изопропанола происходит также в присутствии фоновых добавок, не содержащих элемент N, таких как KF,  $\text{LiClO}_4$  и др. Источником азота для образования пленок  $\text{Ti}_x\text{N}_y$  при этом является молекулярный азот, растворенный в воде.

5. Исследован и теоретически обоснован механизм процессов формирования диоксида и нитридов титана. В электролитах, содержащих  $\text{NH}_4^+$ , доминирующими на аноде являются реакции окисления катионов аммония до азота и окисления воды. Выделение азота, вероятно, обеспечивает порообразование, что способствует процессу окисления титана кислородом в глубоких слоях, что приводит к синтезу пористого диоксида титана. Процесс формирования нитрида титана становится возможным при малых концентрациях  $\text{N}_2$  в электролите благодаря анодной реакции образования атомарного азота, который взаимодействует с поверхностью титана с последующими процессами диффузии и абсорбции.

6. Получены новые данные о структуре, физико-химических и физико-механических свойствах электрохимически синтезированных пленок диоксида и нитридов титана:

– нитрид титана имеет микрокристаллическую структуру, состав описывается формулами  $\text{TiN}_{0,88}$  -  $\text{TiN}_{1,18}$ ; удельное сопротивление слоев 1,8-2 Ом·см, твердость – 946 HV 0,1, толщина 5-10 мкм;

– кристаллическая структура диоксид титана соответствует анатазу, величина пор в диапазоне 50-300 нм, толщина слоев 3-5 мкм.

7. Разработаны новые малоэнергоёмкие и малоотходные способы получения нитридов титана, новизна которых подтверждена двумя патентами на изобретения. Предложены технологические схемы, новые способы и составы электролитов для получения пленок диоксида и нитридов титана на различных подложках.

### **Список публикаций по теме диссертации:**

#### *Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Марьева, Е.А. Влияние состава электролита на процесс электрохимического окисления титана / Е.А. Марьева, О.В. Попова // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – №1. – С.173-177.

2. Марьева, Е.А. Электрохимическое окисление титана в электролитах на основе глицерина с высоким содержанием воды / О.В. Попова, Е.А. Марьева, А.И. Михралиева // Инженерный вестник Дона (электронный научный журнал). – 2013. – Т. 24. – №1. – С.105-110.

3. Марьева, Е.А. Роль катиона аммония в процессе электрохимического синтеза диоксида титана / О.В. Попова, Е.А. Марьева // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86. – № 4. – С. 640-642.

#### *Публикации в других изданиях*

4. Марьева, Е.А. Особенности формирования диоксида титана для СЭСК методом анодного окисления // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLIX международной научной студенческой конференции: физика. – Новосибирск, 16-20 апреля 2011 г. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2011. – С.318.

5. Марьева, Е.А. Формирование нанопористого оксида титана для СЭСК методом анодного окисления // VII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН: тезисы докладов. – Ростов-на-Дону, 11-15 апреля 2011 г. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2011. – С.180.

6. Марьева, Е.А. Формирование диоксида титана для солнечных элементов, сенсibilизированных красителем, методом анодного окисления / Е.А. Марьева, Л.А. Светличная, А.Н. Королев // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы III Международной научно-инновационной молодежной конференции. – Тамбов, 2011 г. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2011. – С. 222-224.

7. Марьева, Е.А. Роль электропроводящей добавки в электрохимическом процессе окисления титана / VIII Ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН: тезисы докладов. – Ростов-на-Дону, 11-26 апреля 2012 г. – Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2012. – С.198-199.

8. Марьева, Е.А. Электрохимическое окисление титана в полярных органических водосодержащих электролитах / Е.А. Марьева, О.В. Попова // Современная химическая физика: сб. тезисов по материалам XXIV конференции. – Туапсе, 20 сентября-1 октября 2012 г. – Туапсе, 2012.– С. 89

9. Марьева, Е.А. Электрохимическое формирование покрытий из нитрида титана / Е.А. Марьева, О.В. Попова, М.Ю. Сербиновский // Проблемы синергетики в трибологии, трибоэлектрохимии, материаловедении и мехатронике: материалы XI Международной научно-практической конференции. – Новочеркасск, 19 ноября 2012 г. – Новочеркасск: ЛИК, 2012. – С.42-44.

10. Марьева, Е.А. Электрохимический синтез пористых слоев диоксида титана для приборов микроэлектроники / Е.А. Марьева, О.В. Попова // Новината за напреднали наука: материалы 9-й научно-практической конференции: Т. 51. Химия и химически технологии. – София, 17-25 мая 2013 г. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. – С. 31-33.

#### *Патенты*

11. Пат. 2496924 RU. МПК C25D 9/06 C25D 11/26. Способ модифицирования поверхности титана и его сплавов / О.В. Попова, Е.А. Марьева, В.Г. Клиндухов, М.Ю. Сербиновский. Заявл. 26.06.2012; Опубл. 27.10.13. Бюл. №30.

12. Пол. решение от 02.07.2013 г. по з-ке №2012135014. МПК C25D 9/06 C25D 11/26. Способ модифицирования поверхности титана / О.В. Попова, Е.А. Марьева, В.Г. Клиндухов, В.В. Петров / Заявл. 15.08.2012.

Марьева Екатерина Александровна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИОКСИДА И НИТРИДОВ  
ТИТАНА В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Автореферат

Подписано в печать 20.11.2013

Формат 60x84 1/16

Бум. офсет. Усл. печ. л. 1,0

Уч.-изд. л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 155

Бесплатно

Саратовский государственный университет  
410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в Издательстве СГТУ, 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Тел.: 24-95-70; 99-87-39, e-mail: izdat@sstu.ru