

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

© 2016 Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, Е. А. Чупахина, К. В. Степанова,
А. Н. Яковлев, С. Г. Васильев, А. М. Шульга

*Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, 185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: nmyakov@petrsu.ru*

Поступила в редакцию 08.02.2016 г.

Обзор часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах

Аннотация. Статья посвящена проблеме наноструктурирования поверхности Ti и сплава Ti-40вес.%Al при электрохимическом оксидировании (анодировании) во фторсодержащих электролитах. Представлен краткий обзор современного состояния исследований, посвященных особенностям получения и структуре самоорганизованных нанотрубчатых анодных пленок TiO₂. В статье также обобщаются результаты исследования: (а) закономерностей формирования самоорганизованных нанотрубчатых и нанопористых анодно-оксидных пленок на Ti и сплаве Ti-40вес.%Al; (б) структурных превращений при отжиге на воздухе и в вакууме.

Ключевые слова: самоорганизованный, анодирование, оксид алюминия, оксид титана, нанопористый, нанотрубчатый, структура, морфология.

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизованные оксидные пленки двух типов: пористые и трубчатые с различными морфологическими характеристиками могут быть созданы на поверхности целого ряда металлов (Ta, Nb, Al, Ti, W, Zr, Hf и др.) и их сплавов электрохимическим анодированием в растворах электролитов [1—3]. Считается, что причиной формирования таких структур является синергия процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля. Однако завершена теория, объясняющая механизм самоорганизованного роста анодных оксидных пленок, еще не создана. В связи с этим их исследование является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Такие оксидные пленки состоят из тонкого барьерного слоя, прилегающего к металлу, и толстого пористого, представляющего совокупность гексагонально упакованных пор/трубок, перпендикулярных металлической подложке. Для описания самоорганизованного строения нанопористых и нанотрубчатых

анодных оксидных пленок (АОП), целесообразно использовать наряду с атомной структурой, описывающей взаимное расположение атомов, ионов или молекул, обусловленное их химической природой и характером сил взаимодействия между ними, понятие мезоскопической структуры (или мезоструктуры), характеризующей взаимное расположение ячеек/пор/трубок на поверхности оксида [4, 5].

Наиболее изученным объектом из класса этих уникальных структур является нанопористый анодный оксид алюминия, первые сведения о строении которого были опубликованы Келлером (F. Keller) с соавторами более 60 лет назад [6]. Исследование высокоупорядоченных нанопористых оксидов, полученных анодированием алюминия, стимулировало поиск условий самоорганизованного роста анодных оксидов на других металлах.

В 1999 г. Цвиллинг В. с соавторами (Zwilling V., et al) впервые сообщил о возможности формирования самоорганизованных пористых диоксидов титана при электрохимическом анодировании титана и титанового сплава (TA6V) в хромовокислом

электролите с добавкой HF [7]. В 2001 г. Гонг Д. с соавторами (Gong D., et al), используя водный раствор плавиковой кислоты, получил достаточно однородные, самоорганизованные массивы нанотрубок TiO_2 [8].

К настоящему моменту проблемам получения, исследования и применения нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ) посвящено огромное число научных публикаций, выделим лишь несколько обзорных статей [3, 9, 10]. Установлено, что при определенных условиях анодирования Ti в водных и безводных электролитах, содержащих ионы фтора, может происходить формирование оксидных пленок с образованием самоорганизованной нанотрубчатой структуры [11, 12].

В течение 15 лет многочисленные исследователи апробировали электрохимическое анодирование титана в различных фторсодержащих электролитах, последовательно добиваясь создания нанотрубчатых массивов все большей толщины и расширяя размерный ряд нанотрубок [13]. Были использованы несколько групп фторсодержащих электролитов: (а) водные растворы плавиковой кислоты; (б) водные растворы кислот (серной, ортофосфорной) с добавкой фторсодержащей компоненты; (в) органические электролиты (этиленгликоль, глицерин, их сложные композиции) с добавкой плавиковой кислоты или других соединений фтора, чаще всего NH_4F . В настоящее время принято выделять несколько поколений нанотрубчатых анодных оксидов титана (НТАОТ), сформированных в различных электролитах [13].

Первое поколение НТАОТ было получено в водных электролитах (чаще всего растворах кислот, например, 10 % H_2SO_4), содержащих незначительные концентрации HF и NH_4F . Основным преимуществом использования таких электролитов является анодирование при низких потенциалах 10—20 В, при этом диаметр трубок ограничивается диапазоном от 30 до 70 нм. В этом случае оксидная пленка полностью покрывает металл, нанотрубки ориентированы перпендикулярно металлической подложке и обычно полностью открыты. Сформированная в таких условиях АОП имеет достаточно хорошую адгезию к металлической подложке. Показано [8], что химический состав НТАОТ, сформированных во фторсодержащих водных электролитах, отвечает диоксиду титана, TiO_2 , дополнительно обнаружены лишь следы фтора. Ограниченная длина нанотрубок первого поколения (не более 500 нм), обусловленная высокой растворяющей способностью применяемых фторсодержащих рас-

творов, стимулировала поиск новых составов электролитов.

Использование буферных нейтральных растворов, содержащих NaOH с NaF или NH_4F , позволило увеличить толщину АОП до 2—4 мкм, а диаметр до 100 нм [14]. В дальнейшем, применяя другие фторсодержащие водные растворы, уменьшающие скорость растворения оксида, например, раствор Na_2SO_4 с добавками NaF или KF [15], удалось сформировать НТАОТ толщиной до 7 мкм, которые отнесли ко второму поколению нанотрубчатых оксидов.

Третье поколение НТАОТ было создано за счет использования безводных (или с небольшим содержанием воды) органических жидкостей, таких как глицерин, этиленгликоль, формамид, диметилсульфоксид и др. В этих условиях были получены НТАОТ толщиной до 1000 мкм и диаметром трубок $d=(20—200)$ нм. Нанотрубчатые TiO_2 , полученные в безводных фторсодержащих электролитах, более упорядочены, состоят из массивов нанотрубок с гладкими стенками [16]. Поскольку в органических электролитах реакция высвобождения кислорода происходит медленнее, чем в водных, это уменьшает скорость роста оксида по сравнению с водными растворами. Кроме того, в вязком электролите снижается подвижность ионов фтора, что вызывает снижение скорости химического растворения формирующегося оксида. Добавление незначительного количества воды (1—3 %) также способствует уменьшению растворяющей способности электролита и делает возможным получение нанотрубчатого слоя большей толщины, вплоть до 1000 мкм [16—18], с хорошей адгезией к подложке. Итак, использование фторсодержащих безводных или с небольшим (1—3 %) содержанием воды органических электролитов позволяет сформировать на титане нанотрубчатую анодную оксидную пленку (АОП) толщиной в несколько сотен микрометров. К тому же, безводные электролиты позволяют проводить анодирование титана в диапазоне напряжений от 10 до 60 В, а водные лишь от 10 до 30 В, что расширяет размерный ряд диаметров нанотрубок [16—20].

В работах немецкой школы Шмуки П. [3, 21] методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии была установлена двухслойность стенок нанотрубок TiO_2 , сформированных во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля. Ими был экспериментально обнаружен на границе барьерного слоя оксида и металлической подложки обогащенный фтором слой

толщиной несколько нанометров. По мнению авторов, он присутствует также и в стенках трубок, и именно фторсодержащий слой ответственен за разделение ячеек с образованием трубок. Впоследствии данный факт лег в основу модельных представлений о причинах формирования нанотрубчатой мезоструктуры НТАОТ, развиваемых немецкой школой Шмуки П. [3, 9—11, 22]. При этом выделяют три процесса, приводящих к разделению нанотрубок: 1) движение ионов, приводящее к формированию фторсодержащего слоя на границе металл/оксид; 2) перемещение этого слоя к границам ячеек в соответствии с механизмом пластического течения; 3) химическое растворение фторсодержащего слоя и образование нанотрубчатой мезоструктуры. Согласно развиваемой на основе этих данных модели [21, 23] предполагается, что присутствие обогащенного фтором слоя характерно для всех упорядоченных наноструктурированных оксидов, сформированных анодированием во фторсодержащих электролитах не только Ti, но так же и Zr, Hf, Ta. Высказывается предположение [21], что если образуемое фторсодержащее соединение, располагающееся вдоль стенок ячеек, будет растворимо в анодирующем растворе, то формируется нанотрубчатая оксидная пленка, в противном случае — нанопористая. Авторы подчеркивают, что сложности с регистрацией этого слоя методом ПЭМ вызваны быстрым распадом слоя под действием электронного пучка. Отмечается также, что при продолжительном анодировании, промывании и отжиге, содержания фтора в пленках практически не обнаруживается [23].

В работе [24] было предложено использовать для формирования высокоупорядоченных анодных оксидов Ti с пористой мезоструктурой методику двухступенчатого вольтстатического анодирования в электролите на основе этиленгликоля с добавлением 0.25 % NH_4F и 1 % H_2O . Длительность анодирования на каждой ступени составляла 24 часа. Объяснения преобразования нанотрубчатой мезоструктуры в нанопористую после 2-й ступени предложено не было. В работе [25] получение нанопористой АОП было осуществлено также двухступенчатым анодированием Ti, но с использованием органических электролитов разного состава: этиленгликоля с добавкой 0.5 % NH_4F и 0.2 % H_2O на 1-й стадии и глицерина + 0.5 % NH_4F + 0.2 % H_2O — на второй. Общая продолжительность процесса составляла 27 часов. По мнению авторов, формирование АОП с нанопористой мезоструктурой обусловлено увеличением вязкости электро-

лита на 2-й ступени, снижающей диффузию H^+ вдоль границ ячеек. При этом фторсодержащий слой будет защищен от растворения, что и приводит к росту нанопористой оксидной пленки.

Несколько лет назад для получения НТАОТ были предложены новые классы электролитов: водные растворы, в которых присутствуют ионы хлора [26—29], а также электролиты с нитратсодержащей добавкой [30, 31]. По мнению [13], именно они образовали следующее, четвертое, поколение НТАОТ. Возможность получения самоорганизованных структур при таких условиях опровергает распространенную гипотезу о необходимом присутствии именно ионов фтора в электролитах. Как нитратные электролиты, так и электролиты с ионами хлора, являются не только более экологически безопасными по сравнению с фторсодержащими, но и обеспечивают скорость роста АОП в 1000 раз большую, чем в органических фторсодержащих электролитах [26—34]. Основным недостатком НТАОТ, полученных в электролитах с добавкой 4 % NH_4Cl , является то, что формирование трубчатого слоя происходит не по всей поверхности образца, как во фторсодержащих электролитах, а только на отдельных участках наподобие «заплаток» [26]. В последних работах [28—29] предложен механизм роста нанотрубок TiO_2 при анодировании титана в хлорсодержащих электролитах. По мнению авторов, в определенной степени он подобен механизму образования НТАОТ в электролите с F^- — ионами, развиваемому немецкой школой [3], однако активное травление с первых секунд анодирования подложки ионами хлора, вызывающее, в частности, появление и развитие ямок и трещин, приводит к тому, что формирование оксидного слоя происходит только внутри их, а не по всей поверхности.

Как правило, в исходном состоянии нанотрубчатые анодно-оксидные пленки на титане являются рентгеноаморфными [3, 35]. При термическом воздействии на аморфные НТАОТ происходит их кристаллизация с образованием в зависимости от условий отжига кристаллических модификаций TiO_2 : анатаза (далее — а- TiO_2) или рутила (далее — р- TiO_2), или их смеси [13, 36]. Согласно литературным данным [37] появление а- TiO_2 обнаруживается после отжига при температурах в диапазоне от 503 до 553 К. Преобразование а- TiO_2 в р- TiO_2 происходит в широком интервале от 673 до 1273 К. На ход структурного превращения влияют время термообработки, форма и размер частиц анатаза, площадь поверхности, объем образца, присутствие

примесей, а также условия отжига (атмосфера, скорость нагрева) [36, 38, 39]. Согласно [40, 41] состав электролита в особенности присутствие таких ионов как F^- , Cl^- и SO_4^{2-} , могут также оказывать воздействие на скорость преобразования. В некоторых работах [36, 42, 43] представлены объяснения закономерностей термической кристаллизации НТАОТ, сопровождаемые моделями структурных превращений. Так, в работе [36], посвященной исследованию термических превращений НТАОТ, сформированных в этиленгликоле и глицерине с добавками NH_4F и воды, предложена модель фазового перехода $\alpha-TiO_2$ в $p-TiO_2$, базирующаяся на результатах рентгенографической оценки размеров кристаллитов анатаза и рутила. Следует отметить, что на настоящий момент термически активированные превращения (чаще всего, на воздухе) в анодном нанотрубчатом TiO_2 исследованы достаточно широко, но полученные результаты не систематизированы.

Необходимо подчеркнуть, что нанотрубчатый анодный оксид титана вызывает большой интерес не только благодаря его уникальной самоорганизованной мезоструктуре с потенциальной возможностью управления ее размерными параметрами, но и широкому спектру применений, в частности, в газовых сенсорах, солнечных элементах, фотокаталитических устройствах, биосовместимых покрытиях [11]. TiO_2 является полупроводником n -типа, у которого ширина запрещенной зоны E_g определяется кристаллической структурой. Так у $\alpha-TiO_2$ — $E_g \cong 3.2$ эВ, у $p-TiO_2$ — $E_g \cong 3.0$ эВ, а у TiO_2 с аморфной атомной структурой — $E_g \cong 3.2—3.5$ эВ. НТАОТ имеют высокие значения удельной поверхности и являются каталитически и фотокаталитически активными [3, 44, 45]. Их преимущество по сравнению с нанокристаллической пленкой TiO_2 , получаемой с помощью золь-гель технологии [9], заключается в том, что они образуются непосредственно на поверхности металла.

Установлено [23], что аморфные НТАОТ имеют плохой фотоотклик и низкий КПД преобразования солнечной энергии в электрическую, поскольку большинство электронов не достигают подложки, рекомбинируя с дырками на дефектах внутри трубок. По мнению авторов, преобразование аморфных анодных оксидов титана в $\alpha-TiO_2$ при сохранении нанотрубчатого строения должно привести к увеличению фотоотклика, а также и расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности. Именно по этой причине, важным направлением исследований последних лет является

изучение термически активированных структурных изменений в нанотрубчатых оксидных пленках титана [36, 42, 43].

В последнее время появился ряд работ [46—50], в которых рассматривается получение так называемых «черных» оксидов титана, обладающих расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения света [45]. Для получения «черных» форм, в частности, предложен технологически достаточно сложный метод гидрогенизации, который, как правило, заключается в выдержке образцов НТАОТ в атмосфере ультрачистого водорода при $T=473—823$ К в течение 30 минут [46]. Показано, что нагревание в таких условиях приводит к уходу кислорода и преобразованию TiO_2 в нестехиометрические оксиды Ti_3O_5 , а затем Ti_2O_3 и TiO , которые имеют черный (темно-фиолетовый, темно-синий) цвет, а значит, обладают лучшей фотокаталитической активностью по сравнению с анатазом [51].

Практическое использование нанотрубчатых анодных пленок оксида титана, к достоинствам которых следует отнести достаточно узкое распределение трубок по размерам и высокую удельную поверхность, сдерживается их малой механической прочностью. Согласно [24, 25, 52, 53] для получения интегрированного регулярно пористого массива диоксида титана необходимо использовать специальные методики анодирования, требующие больших временных затрат. В то же время анодирование алюминия позволяет сформировать высокоупорядоченные пористые оксидные пленки с заданным диаметром пор и толщиной, а также отличной адгезией с металлической подложкой [1, 54, 55]. Самоорганизованный нанопористый анодный оксид алюминия образуется в условиях синергии процессов роста и растворения оксидной пленки, что реализуется при анодировании Al в большом числе слабо растворяющих оксид электролитах [1, 56, 57]. Анализ литературных данных показывает, что формирование оксидных нанотрубок во фторсодержащих электролитах на Ti, также является результатом одновременно происходящих процессов роста и растворения оксида, причем последний обусловлен агрессивным воздействием фтор-ионов. Отсюда следует возможность создания нанопористого оксидного покрытия при анодировании двухкомпонентного сплава Ti-Al.

В работах [58, 59] приводятся результаты исследований формирования оксидных пленок при анодировании в водном растворе 10 % H_2SO_4 с до-

бавкой 0.15 %HF интерметаллидных соединений системы Ti-Al: TiAl, TiAl₃, Ti₃Al. Показано, что для исследованных соединений формирование самоорганизованных оксидных слоев происходит в достаточно широком диапазоне значений напряжения анодирования U_a . Причем, в зависимости от величины U_a и состава сплава, возможно получение оксидов как с нанопористой, так и с нанотрубчатой структурой. Авторами [58] установлено, что для формирования пористого оксидного слоя следует использовать сплавы с содержанием Al не менее 30 ат.%. Согласно диаграмме состояния системы Ti-Al [60] в концентрационной области от 33 до 46 вес. % Al присутствует лишь гомогенная γ -фаза TiAl, имеющая гранецентрированную решетку типа CuAu. Таким образом, согласно [58], при анодировании γ -TiAl во фторсодержащих электролитах возможно формирование на поверхности алюминиды титана самоорганизованных пористых анодно-оксидных пленок. Следует отметить, что информации об исследованиях анодирования сплавов системы Ti-Al во фторсодержащих органических электролитах в научной литературе не было обнаружено.

Весьма актуально изучение анодирования образцов из спеченного порошка сплава Ti-Al, имеющих достаточно высокую удельную поверхность. В этом случае при формировании нанопористой анодной оксидной пленки на поверхности частиц порошка происходит заметное увеличение удельной поверхности образца и, соответственно, рост химической активности [61]. Отсюда следует, что анодирование порошкового жаропрочного сплава Ti-Al во фторсодержащих электролитах позволит решить проблему создания устойчивого наноструктурированного оксидного покрытия, проявляющего, в частности, каталитические свойства. Работы по получению наноструктурированных анодно-оксидных пленок на поверхности образцов из спеченного порошка сплава Ti-Al ранее не проводились.

Таким образом, многочисленные исследования самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых АОП на Ti и его сплавах в основном посвящены установлению корреляции между параметрами процесса анодирования и морфологическими особенностями синтезируемого оксидного слоя. Как следует из вышеизложенного, на современном этапе накоплен большой объем экспериментальных данных, касающихся особенностей роста и строения нанотрубчатых АОП, но еще не выявлено единых соотношений размерных параметров с усло-

виями анодирования, не до конца объяснена роль электролита и влияние электрофизических факторов процесса, не говоря уже о создании теоретически обоснованной концепции (механизме) их формирования.

Очевидна перспективность применения самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок на титане и его сплавах с высокой удельной поверхностью для создания новых каталитически активных наноматериалов. Дальнейшие исследования анодирования Ti, Nb, Al, а также сплавов систем Ti-Al, Ti-Al-Nb могут открыть перспективы разработки фотокаталитически активных тонкопленочных покрытий с характеристиками, превосходящими существующие аналоги, например, диоксид титана, полученный золь-гель методом и проявляющий активность лишь при облучении УФ-излучением.

Анализ современного состояния исследований самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых анодно-оксидных тонкопленочных покрытий на титане и его сплавах показывает, что необходимы дальнейшие экспериментальные исследования и теоретические обоснования процессов формирования и самоорганизации нанопористой и нанотрубчатой структуры оксидов, а также исследования, направленные на поиск способов модификации самоорганизованных тонкопленочных покрытий для расширения их функциональных свойств.

Данная статья посвящена изучению наноструктурирования поверхности титана и его сплавов при электрохимическом анодировании. В ней обобщаются результаты исследований: (а) закономерностей формирования самоорганизованных нанотрубчатых и нанопористых анодно-оксидных пленок на Ti и сплаве Ti-Al; (б) структурных превращений в самоорганизованных анодных оксидных пленках при отжиге на воздухе и вакууме.

МЕТОДИКА

Объектами исследования являлись нанопористые и нанотрубчатые анодно-оксидные пленки, отделенные и неотделенные от металлической подложки, сформированные анодированием Ti и сплава Ti — 40 вес.% Al во фторсодержащем водном растворе 10 % H₂SO₄+0.15 % HF и в безводных органических электролитах с добавкой фтористого аммония на основе этиленгликоля (C₂H₆O₂ + 0.25 % NH₄F) и глицерина (C₃H₈O₃ + 0.25 % NH₄F). Анодирование проводилось с использованием образцов, изготовленных из титановой фольги и жести (ВТ 1—00), а также из прессованного порошка

сплава Ti- 40 вес.%Al. В последнем случае объектами исследования являлись цилиндрические образцы с удельной поверхностью $S_{уд} \approx 1600 \text{ см}^2/\text{г}$.

Перед анодированием образцы химически очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и спирте, затем тщательно промывались в дистиллированной воде и сушились. Как правило, стадия электрохимической полировки исключалась. Анодирование осуществлялось при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки с танталовым катодом и платиновым противэлектродом в гальваностатическом (при постоянной плотности тока) и в вольтстатическом (при постоянном напряжении) режимах. В процессе роста оксидной пленки с помощью электронных самописцев REGIGRAPH Ф1771-АД и ЭРБИЙ-7115, связанных с компьютером, регистрировались зависимости напряжения $U_a(t)$ и плотности тока $j_a(t)$ от времени.

Для изучения влияния отжига на атомную и мезоскопическую структуру АОП проводилась термообработка анодированных образцов на воздухе при различных температурах в диапазоне $T=(553—873) \text{ К}$ в течение 3 ч. Дополнительно был выполнен отжиг на воздухе и в вакууме ($10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) при $T=1093 \text{ К}$ в течение 30 мин. Все образцы нагревались и охлаждались вместе с печью.

Структура и морфология объектов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6480LV, FEI Nova NanoLab 600) и дифракции рентгеновских лучей (ДРОН-4.07, ARL X'TRA, CuK_α излучение). Особенности методики эксперимента и обработки данных описаны в работах [4, 53, 62—64].

Компьютерный анализ электронно-микроскопических изображений (ЭМИ) проводился с помощью авторских программ структурно-морфологического анализа неоднородностей OSA, Spot Calculator, а также с использованием среды MatLab [4, 65], позволяющих получить информацию о размерах ячеек/пор/трубок, а также порядке в их расположении на основе анализа морфологических функций радиального распределения (МФРП) [4].

При рентгенографировании образцов регистрировались распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(2\theta)$ в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{-}100^\circ$ с шагом $\Delta\theta = 0.5^\circ$ (для исходных аморфных АОП) и $2\theta = 15^\circ\text{-}90^\circ$ с шагом $\Delta\theta = 0.05^\circ$ (для отожженных пленок). Обработка результатов рентгенографирования осуществлялась с помощью программного обеспечения дифрактометров и авторских пакетов прикладных программ ANALIZ

и Rev-X [66]. Расчет характеристик ближнего порядка в аморфных пленках TiO_2 (радиусов координационных сфер (КС) r_{ij} , координационных чисел (КЧ) N_{ij} и величин σ_{ij} , определяющих размытия КС в аморфном материале), был осуществлен для шести координационных сфер методом функций парного взаимодействия атомов [67]. Идентификация фазового состава отожженных АОП осуществлялась путем сравнения совокупности полученных из эксперимента значений межплоскостных расстояний с литературными данными [68—75]. Оценка соотношения кристаллических фаз TiO_2 (рутила и анатаза) выполнялась по формуле, предложенной в работе [76]. Определение величины областей когерентного рассеяния (ОКР), качественно соответствующих размеру кристаллитов в оксидных пленках TiO_2 после отжига, была сделана в соответствии с формулой Шеррера [77]. Химический состав образцов анализировался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Сбор данных проводился для нескольких участков размером $(100 \times 150) \text{ нм}$, выбранных по предварительно полученным СЭМ-изображениям поверхности с последующим количественным анализом элементного состава. Толщина оксидных пленок определялась по электронно-микроскопическим изображениям сломов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ НАНОТРУБЧАТЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ТИТАНЕ

Исследование влияния условий анодирования титана в одном из традиционных фторсодержащих электролитов, водном растворе $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$, на кинетику роста и структуру АОП показало, что в широком диапазоне условий процесса [53] происходит формирование рентгеноаморфных оксидов TiO_2 со слабоупорядоченной нанотрубчатой мезоструктурой с толщиной, не превышающей $\delta=(400\pm 50) \text{ нм}$. Трубчатый массив оксида крайне неоднороден, диаметр трубок меняется в диапазоне от 50 до 130 нм. Тем не менее такие НТАОТ имеют достаточно хорошую адгезию к металлической подложке открытых нанотрубок.

Поскольку получение АОП большей толщины достигается использованием органических фторсодержащих электролитов [3, 13, 17, 18], то основное внимание было уделено исследованию роста НТАОТ в безводных электролитах с добавкой

фтористого аммония как на основе этиленгликоля ($C_2H_6O_2 + 0.25\% NH_4F$) так и глицерина ($C_3H_8O_3 + 0.25\% NH_4F$). Было показано, что в таких электролитах возможно проведение длительного вольтстатического анодирования (более 24 часов) при комнатной температуре [53], поскольку разогрева электролита не происходит. Как правило, на зависимостях плотности тока $j_a(t)$ от времени выделяются три характерных участка (рис. 1): спада (А), подъема тока (В) и выхода в стационарный режим роста (С), соответствующих различным стадиям формирования пленки: А — образованию барьерного слоя, В — зарождению и самоорганизации пор и С — стационарному росту массива пор или трубок. Такой ход $j_a(t)$ характерен для роста самоорганизованных оксидных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок, формируемых на поверхности Al, Ti, Nb и ряда других металлов [11, 23, 35, 78, 79].

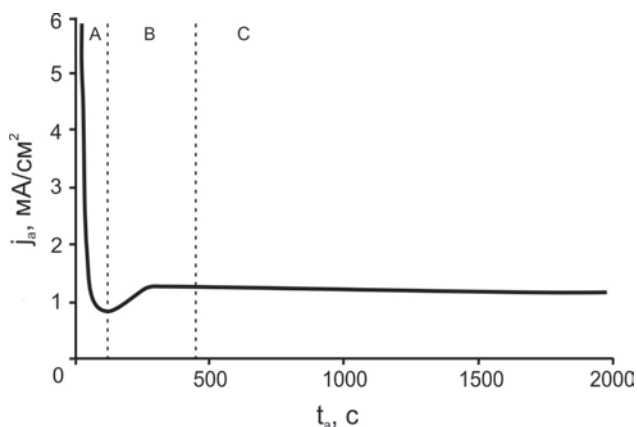


Рис. 1. Изменение плотности тока со временем $j_a(t)$ при анодировании титана в $C_2H_6O_2 + 0.25\% NH_4F$ при напряжении 60 В и комнатной температуре в течение 23 часов. А, В, С — стадии формирования нанотрубчатой структуры. Показан начальный участок зависимости

На СЭМ-изображениях поверхности исследованных оксидов, сформированных в электролите на основе этиленгликоля (рис. 2) хорошо видно, что со стороны металла (поверхность барьерного слоя) пленка имеет ячеистую структуру (рис. 2а), а на поверхности пористого слоя наблюдаются выходы нанотрубок (рис. 2б–г). Оценка толщины оксидных пленок по изображениям поперечного среза (рис. 2д) дает значение $\delta \approx (40 \pm 5)$ мкм. На поверхности трубок обнаружен «дефектный» нанопористый слой толщиной от 80 до 100 нм, со слабой адгезией к основному массиву трубок (рис. 2б, е). Характер рельефа поверхности этого нанослоя соответствует виду барьерного слоя АОП

на стадии зарождения трубок. В процессе формирования регулярной тубулярной структуры оксида на границе металл/оксид этот слой «выносятся» на поверхность. Трубки характеризуются гладкой поверхностью и слабоупорядоченным расположением, т. е. аморфной мезоструктурой (рис. 2б, в). Средние значения внешнего и внутреннего диаметра трубок $\langle d_T^{внеш} \rangle = (150 \pm 30)$ нм, $\langle d_T^{внут} \rangle = (90 \pm 20)$ нм коррелируют с данными для аналогичных НТАОТ [23, 78].

Поверхность барьерного слоя (рис. 2а) демонстрирует доменную или «поликристаллическую» мезоструктуру с линейными размерами доменов в диапазоне от 0.5 до 2 мкм. Оценка эффективного диаметра ячеек, принадлежащих различным доменам, показала, что их значения изменяются в диапазоне от $D_{я}^{мин} \approx 170$ нм до $D_{я}^{макс} \approx 220$ нм. Т. е., имеет место отличие значений размера ячеек от домена к домену. Построение распределений ячеек по размерам (рис. 3а) показало, что значение среднего эффективного диаметра ячеек (т. е. диаметра круга, площадь которого равна площади объекта) барьерного слоя НТАОТ составляет $\langle D_{я} \rangle = (200 \pm 40)$ нм. На гистограммах морфологических функций радиального распределения (МФРП) ячеек, как правило, наблюдаются 2 четко выраженных максимума, соответствующих расстояниям между ячейками $r_1 \sim 200$, $r_2 \sim 400$ нм (рис. 3б). Отсюда следует, что дальность корреляции в расположении ячеек барьерного слоя НТАОТ лежит в диапазоне от 500 до 600 нм. Расчет распределения по координации ближайших ячеек показал, что большая часть имеет 6 ближайших соседей (~80%), 5-координированные ячейки составляют ~15%, также присутствует незначительное количество 4- и 7-координированных ячеек [64].

Таким образом, применение методики 24-часового анодирования Ti в органическом электролите $C_2H_6O_2 + 0.25\% NH_4F$ позволяет сформировать нанотрубчатое оксидное покрытие толщиной 40 мкм со средними эффективными диаметрами ячеек $D_{я} \sim 200$ нм и трубок $d_T \sim 90$ нм. Однако адгезия покрытия оказалась слабой, выращенный оксид достаточно легко отделялся от металлической подложки. Кроме того, вид СЭМ-изображений поверхности нанотрубчатого слоя (рис. 2г) свидетельствует об отсутствии интеграции массива нанотрубок.

Установлено [53], что в широком диапазоне условий анодирования титана во фторсодержащем электролите на основе глицерина $C_3H_8O_3 + 0.5\% NH_4F$ в широком диапазоне условий формируются АОП с «дефектным» нанопористым поверхност-

ным слоем толщиной от 500 до 700 нм, полностью закрывающим трубчатый массив оксида. По всей видимости, значительная толщина и сплошность этого слоя обусловлена высокой вязкостью глицеринового электролита. В соответствии с этим, для

дальнейших исследований были выбраны НТАОТ, формируемые во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля, имеющие достаточно большую толщину и преимущественно открытые нанотрубки.

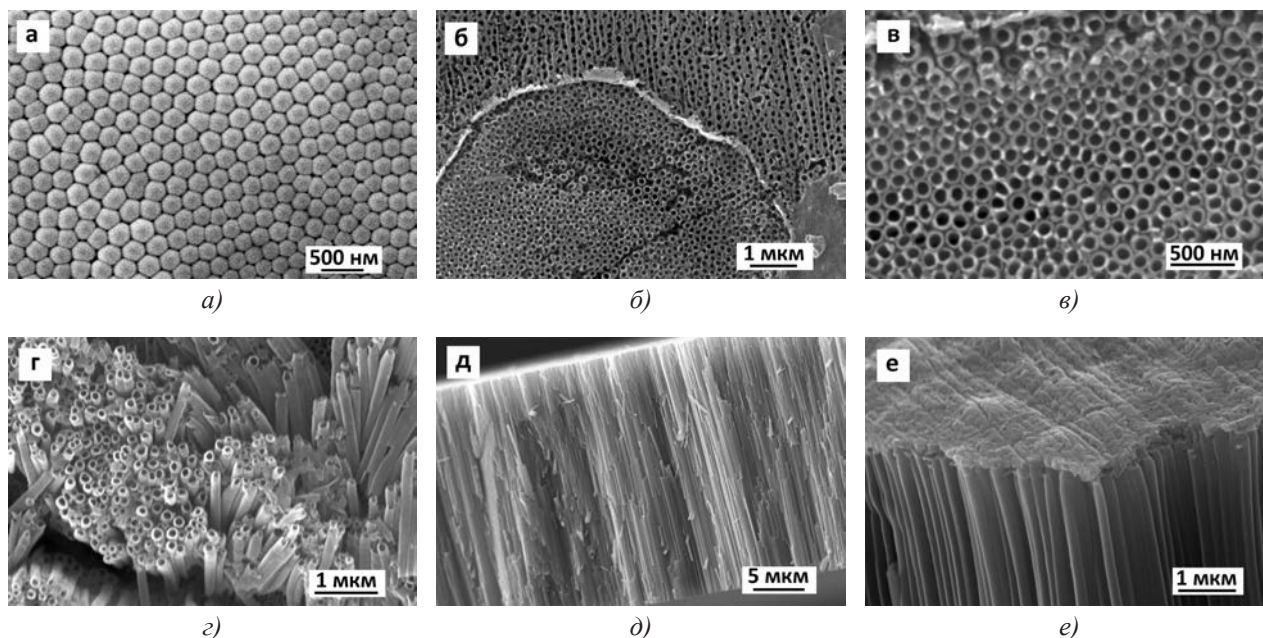


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности барьерного (а), трубчатого (б, в, з) слоев, а также поперечного сечения (д, е) свободной АОП, полученной долговременным (23 часа) анодированием Ti в электролите $C_2H_6O_2 + 0.25\% NH_4F$ при $U_a=60$ В

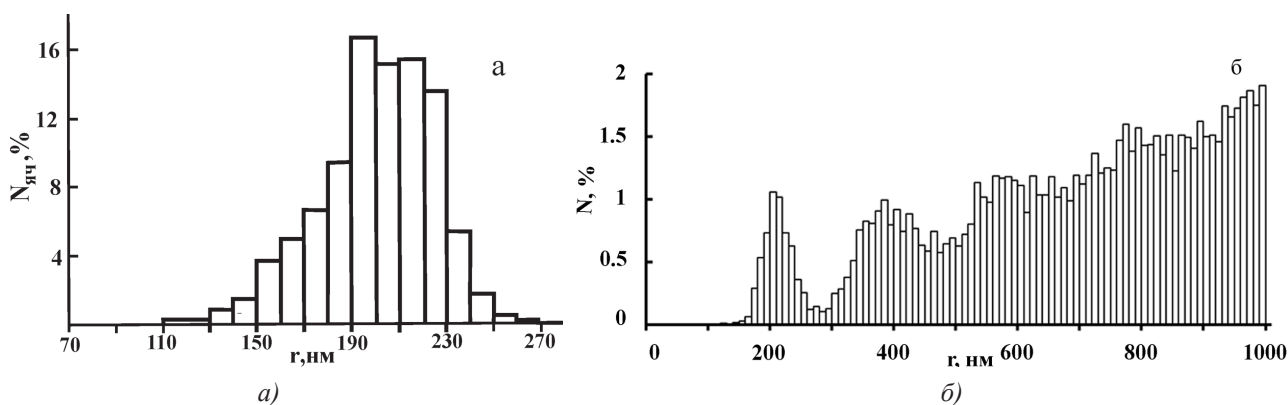


Рис. 3. Распределение по размерам (а) и морфологическая функция радиального распределения (МФРР) ячеек (б), рассчитанные в результате компьютерного анализа СЭМ-изображения поверхности барьерного слоя НТАОТ (рис. 2а)

НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ТИТАНЕ

Для увеличения степени порядка в расположении трубок АОП была применена методика вольт-статического двухступенчатого анодирования (ВСП-ДСА) титана [53]. Продолжительность ано-

дирования на каждой ступени составляла 23 часа. На второй ступени время выхода в стационарный режим меньше чем на первой, что, скорее всего, обусловлено влиянием упорядоченного рельефа металла, созданного в результате 1-й ступени анодирования. СЭМ-изображения АОП (рис. 4) свидетельствуют о том, что оксидная пленка, форми-

руемая после 2-й ступени, является пористой и имеет доменную («поликристаллическую») мезоструктуру поверхности барьерного и пористого слоев со средним размером домена $\sim 2\text{--}3$ мкм.

Путем статистического анализа было установлено, что средняя величина эффективного диаметра ячеек и пор составляет $\langle D_{\text{я}} \rangle = (260 \pm 30)$ нм, $\langle d_{\text{п}} \rangle = (110 \pm 30)$ нм, соответственно. Анализ морфоло-

гических функций радиального распределения пор и ячеек показал, что дальность корреляции в их расположении порядка 1000 нм [64]. Следует отметить определенное увеличение размеров ячеек и пор АОП после 2-й ступени, что может быть обусловлено локально неоднородным характером растворения при формировании пленки на структурированной поверхности металла.

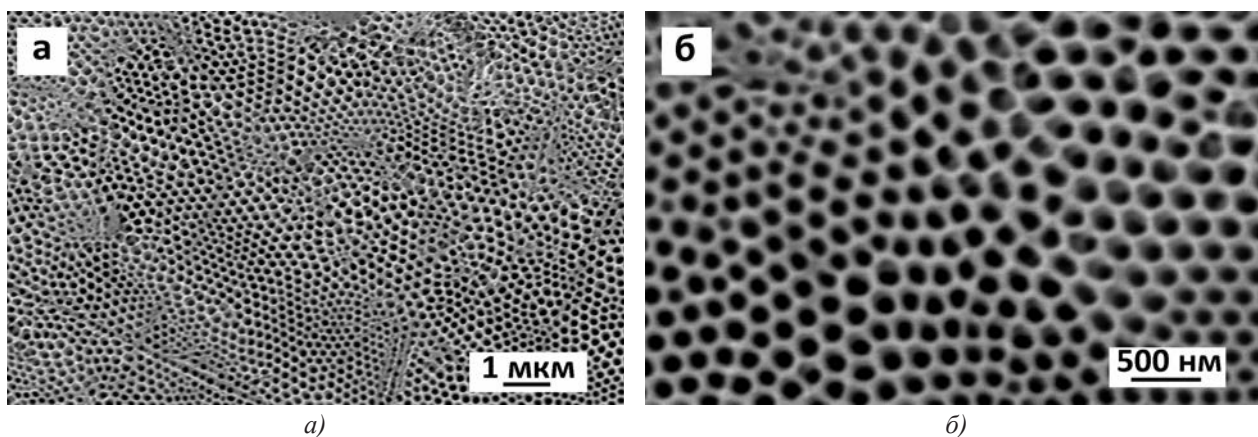


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности пористого слоя оксида, сформированного на поверхности Ti в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0.25\% \text{NH}_4\text{F}$ долговременным (23 часа) двухступенчатым анодированием при $U_{\text{a}} = 60$ В, полученные при разных увеличениях

Таким образом, двухступенчатый режим анодирования титана обеспечивает образование на его поверхности устойчивой АОП с самоорганизованной пористой мезоструктурой, но требует значительных временных затрат.

Необходимо отметить, что в отличие от высокоупорядоченного нанопористого анодного оксида алюминия (НПАОА), получаемого по аналогичной методике [5], для доменной мезоструктуры нанопористого анодного оксида титана (НПАОТ) характерны различия в размерах пор в разных доменах, что может быть связано с особенностями механизма растворения оксидной пленки при анодировании титана. Оба оксида образуются в условиях синергии процессов роста и растворения оксидной пленки. При росте НПАОА образование зародышей пор начинается после формирования барьерного слоя оксида за счет его растворения ионами H^+ электролита [23]. При росте АОП на поверхности титана во фторсодержащих электролитах ионы F^- участвуют в процессе растворения с самого начала процесса. В таком случае, различие размеров пор/ячеек от домена к домену вполне может быть обусловлено неоднородностью растворения F^- ионами поверхности металла подложки на начальной стадии формирования пленки.

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В НАНОТРУБЧАТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДАХ ТИТАНА

Рентгенографическое изучение [64] нанотрубчатых анодных оксидов титана (как отделенных, так и неотделенных от металлической подложки), свидетельствует о том, что все исследованные НТАОТ толщиной 40 мкм, сформированные в электролите $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 0.25\% \text{NH}_4\text{F}$, являются рентгеноаморфными с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм.

Расчет структурных характеристик [62] (радиусов координационных сфер (КС) r_{ij} , координационных чисел N_{ij} и величин σ_{ij} , определяющих замыкания КС в аморфном материале), впервые выполненный для шести КС (Ti-O_I , O-O_I , Ti-Ti_I , O-O_{II} , Ti-Ti_{II} , Ti-O_{II}), позволяет утверждать, что расположение атомов в области ближнего порядка в исследованных аморфных НТАОТ соответствует реализуемому в кристаллической структуре $\alpha\text{-TiO}_2$.

ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОТРУБЧАТЫХ АНОДНЫХ ОКСИДАХ ТИТАНА

В данном разделе обсуждаются результаты изучения влияния термообработки на воздухе и в ва-

куме на атомную и мезоскопическую структуру аморфных НТАОТ, сформированных во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля. Сначала рассмотрим результаты структурных изменений в НТАОТ после отжига на воздухе при температурах от 553 до 873 К в течение 3 часов.

Дифрактограммы исследованных образцов, представляющих собой неотделенные от титановой

подложки НТАОТ, до и после термической обработки на воздухе приведены на рис. 5. На распределении интенсивности рассеяния рентгеновских лучей НТАОТ в исходном состоянии (рис. 5а) наряду с отражениями от титановой подложки присутствуют лишь диффузные максимумы в области $2\theta_{Cu} \sim 20\text{—}35^\circ$ и $2\theta_{Cu} \sim 45\text{—}65^\circ$ от аморфного оксидного слоя.

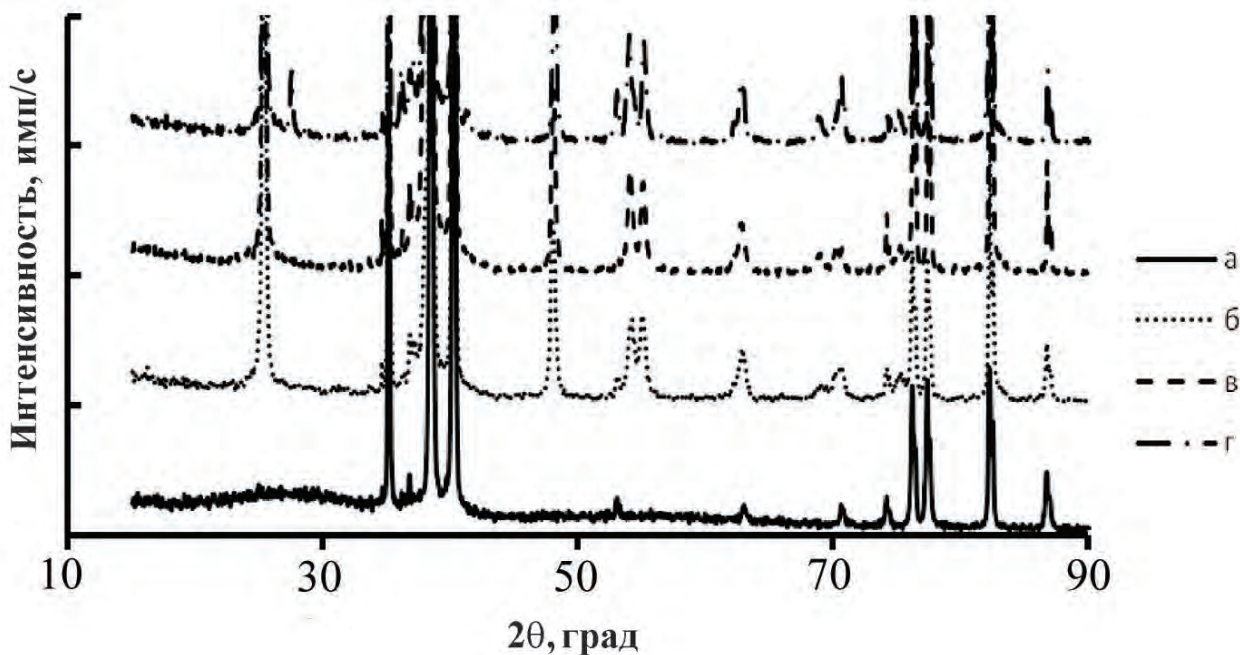


Рис. 5. Распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей НТАОТ, неотделенных от металлической подложки, до (а) и после термической обработки (б — 553 К, в — 753 К, г — 873 К) на воздухе в течение 3 часов

Показано [64], что фазовый состав АОП, отожженных при $T=553$ и 753 К, соответствует анатазу (рис. 5б, в), а в пленках, подвергнутых термообработке при $T=873$ К (рис. 5г), появляется наряду с анатазом незначительное количество рутила (~10%). Методом СЭМ установлено, что трубчатое строение оксида сохраняется при отжиге на воздухе вплоть до $T=873$ К (рис. 6), несмотря на прошедшую кристаллизацию. Изменения мезоскопической структуры поверхности трубчатого слоя исследованных НТАОТ при отжиге на воздухе в диапазоне температур $T=553\text{—}873$ К (рис. 6) проявляются, во-первых, в определенном уплотнении дефектного пористого слоя и возникновении в нем трещин, во-вторых, появлении гофрированности нанотрубок, состоящих из более мелких наноразмерных образований. Применение метода высоко-разрешающей СЭМ позволило обнаружить, что стенки трубок и поверхностный слой НТАОТ, отожженных при $T=873$ К, представлены совокуп-

ностью наночастиц размером от 10 до 40 нм (рис. 6е). Таким образом, отжиг НТАОТ на воздухе при $T \leq 873$ К, обеспечивая сохранение трубчатого строения, приводит к кристаллизации оксида с образованием нанокристаллитов анатаза.

В соответствии с [36, 37] выдвинуто предположение, что после отжига на воздухе при $T=873$ К кристаллиты рутила образуются в области границы металл/оксид окислением титана за счет поступления кислорода извне, а фазовый состав нанокристаллитов в стенках трубок и поверхностном слое отвечает анатазу. Последний факт подтверждается и результатами оценки размеров ОКР для анатаза из данных рентгеноструктурного анализа [64].

Далее было выполнено сравнительное исследование влияния отжига в воздухе и в вакууме (до 10^{-4} мм рт. ст.) при $T=1093$ К в течение 30 мин на мезоструктуру и фазовый состав НТАОТ. Обнаружено, что в результате термообработки при

данной температуре образцы, отоженные на воздухе, меняют цвет от светло-коричневого на голубовато-серый. Образцы, отоженные при той же температуре в вакууме, приобретают черный цвет.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после отжига на воздухе наблюда-

ется переход от нанотрубчатой мезоструктуры поверхности к микрокристаллической, состоящей из совокупности хаотически расположенных частиц с линейными размерами 1—3 мкм (рис. 7а), форма которых характерна для кристаллитов рутила [37].

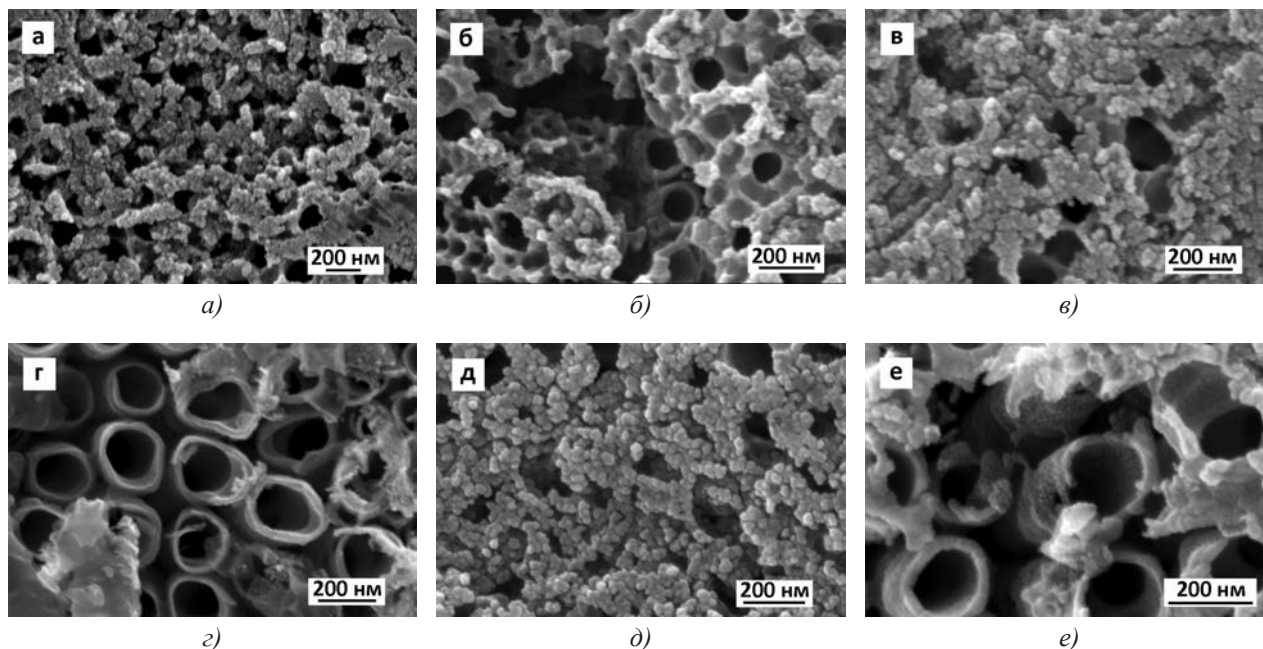


Рис. 6. СЭМ-изображения различных участков поверхности трубчатого слоя НТАОТ после отжига в течение 3 часов на воздухе при температурах 553 (а, б), 753 (в, г) и 873 К (д, е)

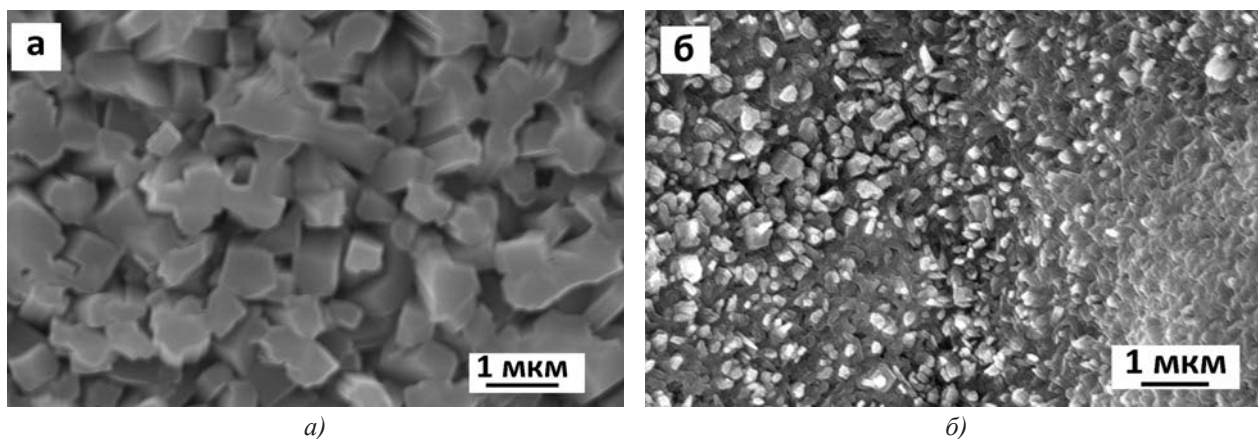


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности трубчатого слоя НТАОТ после отжига при $T=1093$ К в течение 30 мин на воздухе (а) и в вакууме (б)

Поверхность НТАОТ после вакуумного отжига при той же температуре (рис. 7б) становится неоднородной, наблюдаются как области скопления частиц «зерненной» формы длиной 400—900 нм, так и области с пористым рельефом, включающие отдельные частицы той же формы.

Рентгенографически установлено, что в результате отжига на воздухе происходит кристаллизация НТАОТ с образованием микрокристаллического рутила (рис. 8а). Фазовый состав АОП, термообработанных в вакууме при тех же условиях, соответствует совокупности анатаза и нестехиометрических оксидных фаз: Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO (рис. 8б).

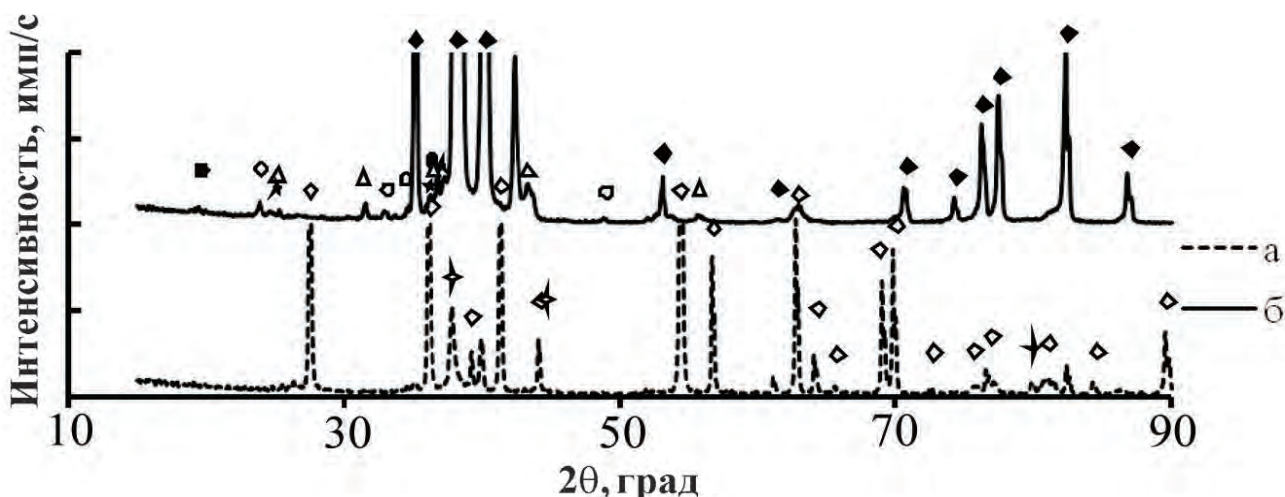


Рис. 8. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для НТАОТ после отжига при 1093 К в течение 30 минут на воздухе (а) и в вакууме (б):

◇ — p-TiO₂; ◆ — Ti; ○ — Ti₂O₃; ● — TiO; △ — Ti₃O₅; ★ — a-TiO₂; † — Au

Оценка толщины (δ) оксидов показывает, что если для отожженных в вакууме АОП ее значение составляет $\delta \sim 45$ мкм, т. е. практически не меняется по сравнению с исходным значением, то в результате отжига на воздухе имеет место значительное увеличение толщины: $\delta \sim 73$ мкм, которое, по-видимому, связано с окислением титана на границе металл/оксид за счет поступления кислорода извне [36, 37].

Таким образом, вакуумный отжиг НТАОТ при $T=1093$ К в течение 30 мин, вызывает кристаллизацию оксида с образованием анатаза и «черных» форм нестехиометрических оксидов титана, которые согласно литературным данным [80] обладают расширенным до видимого света диапазоном спектрального поглощения, а значит и улучшенными фотокаталитическими свойствами. В соответствии с этим, метод вакуумного отжига может явиться достаточно перспективным для получения «черных» форм оксидов титана с высокой фотокаталитической активностью.

НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЛАВЕ ТИТАН-АЛЮМИНИЙ

Как уже указывалось выше, при анодировании в водном растворе 10 %H₂SO₄ + 0.15 %HF сплава системы Ti-Al с содержанием алюминия от 33 до 46 вес.% возможно формирование на его поверхности самоорганизованных пористых АОП. По этой причине актуальность изучения формирования оксидных плёнок при анодировании жаропрочного сплава Ti-40 вес.%Al во фторсодержа-

щих электролитах не подлежит сомнению, поскольку это может решить проблему создания устойчивого наноструктурированного оксидного покрытия, столь необходимого для реализации многих применений самоорганизованного оксида титана.

Особый интерес представляет изучение анодирования образцов из спеченного порошка сплава Ti-40 вес.%Al, исходно имеющего высокую удельную поверхность ($S_{уд} = 1600$ см²/г). В этом случае формирование нанопористой АОП на поверхности частиц порошка вызовет заметное увеличение удельной поверхности образца и, соответственно, рост химической активности [61].

На первом этапе экспериментально выяснялась возможность формирования самоорганизованной нанопористой АОП при анодировании плоских образцов сплава как в водном растворе 10 %H₂SO₄ + 0.15 %HF, так и безводном органическом электролите C₂O₂H₆ + 0.25 % NH₄F. С этой целью было выполнено исследование влияния параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей $U_a(t)$ и $j_a(t)$.

Было установлено, что анодирование в водном электролите 10 %H₂SO₄+0.15 %HF при напряжении $U_a=20$ В, а в органическом электролите C₂O₂H₆ + 0.25 % NH₄F при $U_a=28$ В, позволяет получить кинетические зависимости $j_a(t)$ и $U_a(t)$, типичные для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок. Рентгенографически была подтверждена рентгеноаморфность формируемых АОП.

Электронно-микроскопические исследования поверхности оксидов, результат которых проиллюстрирован на рис. 9, показали, что при установленных условиях процесса происходит формирование нанопористой АОП как в водном (рис. 9а, б), так и безводном (рис. 9в, г) электролитах. Следует отметить, что при анодировании во фторсодержащем органическом электролите на отдельных участках поверх-

ности пористого массива присутствует дефектный нанопористый слой, который ранее был выявлен при анодировании титана в том же электролите.

Показано, что самоорганизованный пористый оксид имеет аморфную мезоструктуру (рис. 9в, г) со средним эффективным диаметром пор $\langle d_n \rangle = (65 \pm 15)$ нм. После анодирования в течение 6 часов толщина оксидного слоя составляла около 20 мкм.

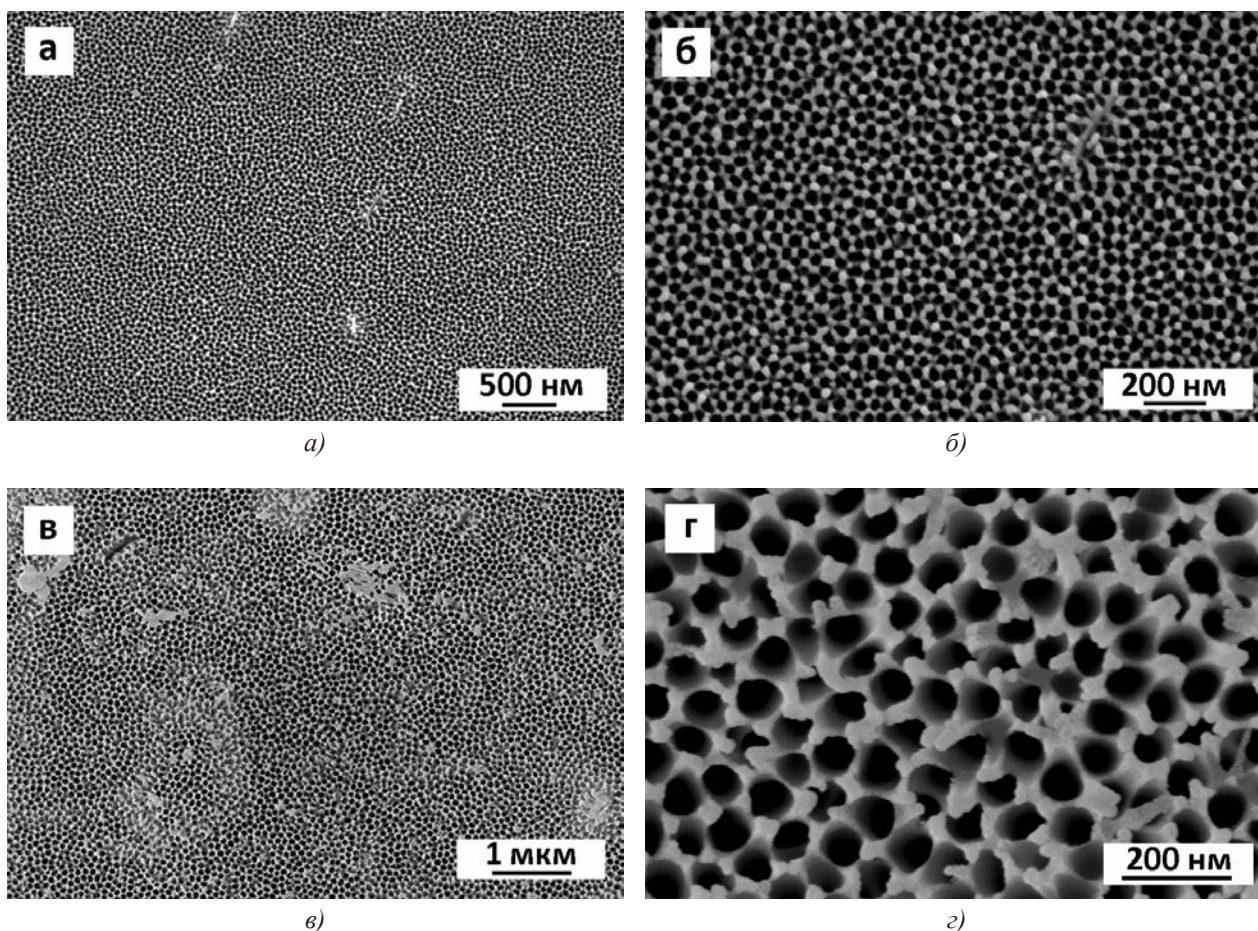


Рис. 9. СЭМ — изображения поверхности сплава Ti-40вес.%Al после анодирования в электролите 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF при $U_a=20\text{В}$ в течение 20 минут (а, б) и в $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$ + 0.25 % NH_4F при $U_a=28\text{В}$ в течение 6 часов (в, г)

При оптимальных условиях в водном электролите 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF также образуется нанопористая АОП толщиной $\delta \sim 500$ нм ($t_a = 20$ мин) с открытыми порами со средним диаметром $\langle d_n \rangle \cong (50 \pm 10)$ нм (рис. 9а, б). Присутствия дефектного поверхностного слоя не обнаруживается. Согласно данным ЭДС анализа химический состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, а структура АОП соответствует совокупности TiO_2 и Al_2O_3 в примерно равном соотношении, что согласуется с данными [58, 59]. Для пленок, формируемых в органическом электролите, в поверхностном слое отмечается присутствие фтора.

Таким образом, анодирование сплава Ti — 40 вес.% Al во фторсодержащих электролитах при оптимальных условиях приводит к формированию самоорганизованного нанопористого оксидного слоя с высокой механической прочностью и отличной адгезией к металлической подложке. Более технологичным является анодирование в водном электролите, поскольку оно позволяет в течение малого промежутка времени создать на поверхности сплава рентгеноаморфную АОП с открытыми наноразмерными порами.

На втором этапе было впервые исследовано анодирование образцов из спеченного порошка

сплава Ti-40 вес.%Al во фторсодержащем водном растворе 10 % $H_2SO_4 + 0.15\% HF$. Показано [63], что при оптимальных условиях (ГСР, $j_a = 0.2 \text{ мА/см}^2$, $t_a = 85$ мин) как на торцах, так и сломах образцов формируется нанопористая оксидная пленка толщиной $\delta \approx 300\text{—}350$ нм (рис. 10). Статистический анализ дает величину эффективного диаметра пор $\langle d_n \rangle = (70 \pm 10)$ нм. С помощью ЭДС-анализа установлено, что химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, присутствия F не обнаружено, а ее структура соответствует совокупности TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении, близком 1 : 1, что согласуется с результатами, полученными при анодировании плоских образцов сплава. Следует

отметить, что уровень формирования самоорганизованной структуры оксида на разных микрочастицах порошка неодинаков. Так, на поверхности некоторых частиц анодированного порошка наблюдается присутствие остатков дефектного слоя, тогда как на большинстве он отсутствует. Этот факт может быть объяснен различной скоростью формирования оксидного слоя на отдельных микрочастицах порошка. Оценка, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя, показывает, что в результате анодирования во фторсодержащем электролите происходит увеличение площади поверхности образцов порошкового сплава Ti-40 %Al примерно в 20 раз.

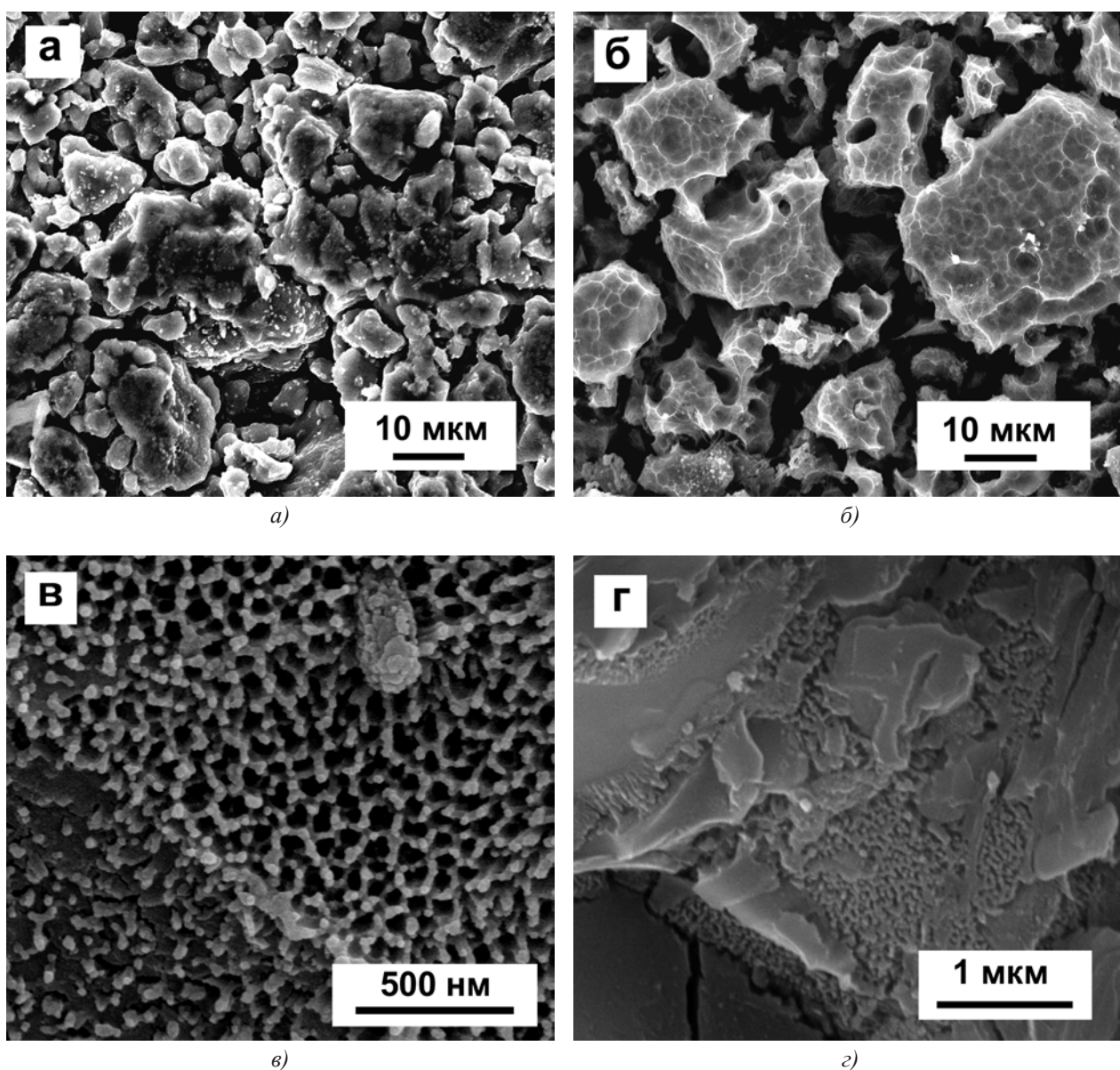


Рис. 10. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40 %Al до (а) и после гальваностатического анодирования в 10 % $H_2SO_4 + 0.15\% HF$ при $T_a = 293 \text{ К}$, $j_a = 0.2 \text{ мА/см}^2$, $t_a = 85$ мин: торец (б, в) и слом (г)

После анодирования образцы подвергались термическому воздействию при $T=1093$ К в течение 30 мин. на воздухе и в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.). Выбор условий отжига был обусловлен тем, что при этой температуре происходит кристаллизация аморфного оксида алюминия, также входящего в состав АОП, сформированной на сплаве [81]. Согласно ЭДС-анализу после отжига химический состав АОП практически не меняется [82]. Следует лишь отметить отсутствие следов серы, незначительное количество которой присутствует в исходном оксиде [63], что может быть связано с преобразованием анион — содержащей компоненты нанопористых АОП алюминия при нагреве.

После термического воздействия на воздухе и в вакууме наблюдалось изменение цвета образцов (как торцов, так и сломов): от серого до серо-коричневого (в первом случае) и до черного с темно-фиолетовым оттенком (во втором).

СЭМ — изображения как торцов, так и сломов образцов свидетельствуют о сохранении регулярного пористого строения оксида с размерами пор $d_p \sim 40$ —80 нм и целостности образцов, несмотря на появление незначительного числа микротрещин

Как следует из результатов рентгеноструктурного анализа, после отжига при $T=1093$ К как на воздухе, так и в вакууме происходит переход от аморфного состояния оксидной пленки к многофазному поликристаллическому (табл. 1).

Таблица 1. Фазовый состав образцов порошкового сплава Ti-Al на разных стадиях обработки [82]

Состояние объекта	Фазовый состав
До анодирования	γ TiAl, следы TiAl ₃
После анодирования	γ TiAl, следы TiAl ₃ , рентгеноаморфный оксид
Отжиг в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.), 1093 К, 30 мин	TiAl+ Al ₂ O ₃ (α , γ), TiO ₂ (анатаз), Ti ₂ O ₃ , TiO
Отжиг на воздухе, 1093 К, 30 мин	TiAl+ Al ₂ O ₃ (α , γ), TiO ₂ (анатаз и рутил), Ti ₂ O ₃ , Al ₂ TiO ₅

После отжига на воздухе фазовый состав АОП отвечает смеси α -TiO₂ и ρ -TiO₂ (в примерно равном соотношении), а также α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃, присутствуют Ti₂O₃ и Al₂TiO₅. Обнаружение в составе отожженных при $T=1093$ К образцов как высокотемпературной фазы α -Al₂O₃, так и оксидной керамики Al₂TiO₅ обычно характерно для термического окисления сплавов системы Ti-Al [83].

Фазовый состав АОП, отожженных в вакууме образцов, соответствует совокупности α -TiO₂, α - и γ -Al₂O₃, присутствия ρ -TiO₂ и Al₂TiO₅ не выявлено (табл. 1). Обнаружены также следы фаз Ti₂O₃ и TiO. Образование нестехиометрических оксидных фаз Ti₂O₃ и TiO может происходить в случае диффузного ухода кислорода из диоксида титана в процессе вакуумного отжига.

Таким образом, получены новые данные о термически активированных структурных превращениях в нанопористых оксидных пленках, сформированных анодированием жаропрочного порошкового сплава Ti-40 %Al. Результаты работы свидетельствуют о перспективности применения анодного наноструктурирования порошков Ti-40 %Al для получения фотокаталитически активных материалов с расширенным до видимого света спек-

тральным диапазоном поглощения, обусловленного присутствием «черных форм» оксидов титана.

В заключение отметим, что применение самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок с высокой удельной поверхностью весьма перспективно для создания новых каталитически активных наноматериалов. Исследование анодного наноструктурирования порошков сплавов систем Ti-Al может открыть перспективы разработки фотокаталитически активных тонкопленочных покрытий с характеристиками, превосходящими существующие аналоги, например, диоксид титана, полученный золь-гель методом и проявляющий активность лишь при облучении УФ-излучением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимическое оксидирование (анодирование) металлов и сплавов широко используется для получения пленок и покрытий различной функциональности. В настоящее время известны методики анодирования Al, Ti, Zr, Nb и ряда других металлов и сплавов, приводящие к формированию на их поверхности оксидных пленок с самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой структурой, благодаря которой они имеют огром-

ный спектр применений. Варьируя условия анодирования можно добиться формирования самоорганизованных пленок с заданным диаметром трубок/пор и толщиной. Изучение наноструктурированных анодно-оксидных пленок целесообразно проводить на разных уровнях масштаба, в частности, атомном — исследуя взаимное расположение атомов, и так называемом «мезоскопическом», характеризующим взаимное расположение отдельных структурных элементов (пор, трубок или ячеек).

Образование оксидных пленок с самоорганизованной «нанотрубчатой» мезоструктурой имеет место при анодировании титана в электролитах, содержащих ионы фтора и хлора. В таких растворах реализуется синергия процессов роста и растворения формируемой оксидной пленки, приводящая к зарождению и развитию нанотрубок.

Необходимо отметить, что НТАОТ вызывает большой интерес не только благодаря его уникальной самоорганизованной мезоструктуре, но и широкому спектру современных применений, например, в газовых сенсорах, солнечных элементах, фотокаталитических устройствах, биосовместимых покрытиях.

На современном этапе изучения нанотрубчатых анодных оксидов титана, продолжающихся уже около 20 лет, накоплен большой объем экспериментальных данных об особенностях их роста, структуре и свойствах. Многочисленные исследования посвящены в основном установлению корреляции между параметрами процесса анодирования и морфологическими особенностями синтезируемого оксидного слоя. Предлагаемые модели формирования НТАОТ во многом являются обобщением экспериментальных данных и не предлагают теоретического обоснования выдвинутому механизму.

Нанотрубчатые анодные оксиды титана, как правило, являются рентгеноаморфными. Последующий отжиг приводит к кристаллизации пленок с образованием, в зависимости от условий отжига, кристаллических модификаций TiO_2 : анатаза, рутила, или их смеси. Важным направлением исследований последних лет является изучение термически активированных структурных изменений, что обусловлено поиском путей преобразования аморфных АОП в кристаллические, которые бы смогли расширить спектральный диапазон фотокаталитической активности анодных TiO_2 от ультрафиолетового до видимого и даже инфракрасного диапазона электромагнитного излучения.

Приоритетным является выявление способов, во-первых, стабилизации структуры нанокристаллического анатаза, во-вторых, получения «черных» форм оксидов титана. С этой целью предлагаются дорогостоящие технологии: модификация благородными металлами (Ag, Au), легирование азотом, гидрогенизация. В соответствии с этим, поиск более простых способов усиления фотокаталитической активности самоорганизованных анодных оксидов титана представляется важным, как с научной, так и прикладной точек зрения.

В данной работе представлено обобщение результатов комплексного изучения термически активированных структурных превращений в НТАОТ, которые показывают, что кратковременный вакуумный отжиг вызывает кристаллизацию оксида с образованием нанокристаллического анатаза и «черных» форм нестехиометрических оксидов титана. В соответствии с этим, метод вакуумного отжига может явиться многообещающим для получения черных форм оксидов титана с высокой фотокаталитической активностью, по сравнению, например, с технологией гидрогенизации TiO_2 .

Широкому применению самоорганизованных нанотрубчатых анодных пленок TiO_2 , к достоинствам которых следует отнести малый разброс трубок по размерам и высокую удельную поверхность, а также технологически простой и малоэнергоёмкий способ получения, в определенной степени препятствует низкая механическая прочность нанотрубчатого массива. В то же время, было установлено, что анодирование жаропрочного сплава Ti — 40 вес.% Al во фторсодержащих электролитах может приводить к формированию самоорганизованного нанопористого оксидного слоя с высокой механической прочностью и отличной адгезией к металлической подложке. Весьма перспективно использование анодирования спеченных порошков данного сплава, исходно имеющих достаточно высокую удельную поверхность. Так, показано, что при оптимальных условиях анодирования на поверхности микрочастиц порошкового сплава Ti-40 вес.%Al формируется рентгеноаморфная нанопористая оксидная пленка, представленная совокупностью TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении, близком 1 : 1. Последующим отжигом обеспечивается переход от аморфного состояния к многофазному поликристаллическому при сохранении нанопористого строения оксидной пленки. Причем, в составе отожженных на воздухе образцов наряду с кристаллическими оксидами титана (α - TiO_2 , ρ - TiO_2 , Ti_2O_3) и оксидами алюминия (α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3),

обнаруживается присутствие оксидной керамики Al_2TiO_5 . Тогда как в результате вакуумного отжига при той же температуре атомная структура оксида соответствует совокупности α - TiO_2 , α - и γ - Al_2O_3 , установлено присутствие фаз Ti_2O_3 и TiO . Образование нестехиометрических оксидных фаз Ti_2O_3 и TiO может происходить в случае диффузного ухода кислорода из диоксида титана в процессе вакуумного отжига. Таким образом, полученные новые данные о термически активированных структурных превращениях в нанопористых оксидных пленках, сформированных анодированием жаропрочного порошкового сплава Ti-40 \%Al , свидетельствуют о перспективности применения анодного наноструктурирования порошков Ti-40 \%Al для получения фотокаталитически активных материалов с расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения, обусловленного присутствием «черных форм» оксидов титана наряду с нанокристаллическим анатазом.

Таким образом, анализ и обобщение результатов изучения закономерностей формирования, структуры и свойств самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых анодно-оксидных тонкопленочных покрытий на титане и его сплавах, доказывают необходимость дальнейших экспериментальных исследований и, в особенности теоретических обоснований принципов структурообразования, а также поиска новых подходов к их модификации с целью расширения их функциональных свойств.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзаказа на выполнение НИР по теме «Исследование процесса структурообразования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок алюминия и титана», № 01201154064, 2008—2013 гг., а также Программы стратегического развития ПетрГУ по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012—2016 г. Авторы выражают искреннюю благодарность профессору университета г. Хольмштад (Швеция) Хокану Петтерссону за возможность проведения электронно-микроскопических исследований структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sulka G. D. // *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, pp. 1—116.
2. Lee W., Park S.-J. // *Chem. Rev.*, 2014, vol. 15, pp. 1487—1556.
3. Lee K., Mazare A., Schmuki P. // *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 9385—9454.
4. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Гафиятуллин М. М., Денисов А. И. // *Зав. лаборатория. Диагностика материалов*, 2009, т. 75, № 2, с. 21—26.
5. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Васильев С. Г., Шульга А. М. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 2, с. 137—152.
6. Keller F., Hunter M. S. and Robinson D. L. // *J. Electrochem. Soc.*, 1953, vol. 100, № 9, pp. 411—419.
7. Zwilling V, Aucouturier M., Darque-Ceretti E. // *Electrochim. Acta.*, 1999, vol. 45, pp. 921—929.
8. Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K., Hu W., Singh R. S., Chen Z., Dickey E. C. // *J. Mater. Res.*, 2001, vol. 16, № 12, pp. 3331—3334.
9. Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. // *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, pp. 1—18.
10. Zhou X., Nguyen N. T., Özkan S., Schmuki P. // *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 46, pp. 157—162.
11. Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. // *Solid State and Materials Science*, 2007, vol. 11, pp. 3—18.
12. Macak J. M., Zlamal M., Krysa J., Schmuki P. // *Small.*, 2007, vol. 3, pp. 300—304.
13. Regonini D., Bowen C. R., Jaroenworarluck A., Stevens R. // *Materials Science and Engineering R.*, 2013, vol. 74, pp. 377—406.
14. Macak J. M., Sirotna K., Schmuki P. // *Electrochim. Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 3679—684.
15. Taveira L. V., Macak J. M., Tsuchiya H., Dick L. F. P., Schmuki P. // *J. of The Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, № 10, pp. B405—B410.
16. Prakasam H. E., Shankar K., Paulose M., Grimes C. A. // *J. Phys Chem C.*, 2007, vol. 111, pp. 7235—7241.
17. Sun L., Zhang S., Sun X. W., He X. // *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 637, pp. 6—12.
18. Lee B.-G., Choi J.-W., Lee S.-E., Jeong Y.-S., Oh H.-J., Chi C.-S. // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, iss. 4, pp. 842—845.
19. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O. K., Mor G. K., Latempa T. A., Fitzgerald A., Grimes C. A. // *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, № 33, pp. 16179—16184.
20. Macak J. M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. // *J. of Electroanalytical Chem.*, 2008, vol. 621, pp. 254—266.
21. Berger S., Albu S. P., Schmidt-Stein F., Hildebrand H., Schmuki P., Hammond J. S., Paul D. F., Reichmaier S. // *Surface Science*, 2011, vol. 605, pp. L57—L60.
22. Valota A., LeClere D.J., Skeldon P., Curioni M., Hashimoto T., Berger S., Kunze J., Schmuki P., Thompson G. E. // *Electrochim. Acta.*, 2009, vol. 54, pp. 4321—4327.
23. Ghicov A., Schmuki P. // *Chem. Commun.*, 2009, pp. 2791—2808.

24. Li S., Zhang G., Guo D., Yu L., Zhang W. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 12759—12765.
25. Ali G., Chen C., Yoo S. H., Kum J. M., Cho S. Oh. // *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, pp. 1—10.
26. Richter C., Panaitescu E., Willey R., Menon L. // *J. Mater. Res.*, 2007, vol. 22, pp. 1624—1631.
27. Richter C., Wu Z., Panaitescu E., Willey R. J., Menon L. // *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 946—948.
28. Ng S. W., Yam F. K., Beh K. P., Hassan Z. // *Sains Malaysiana*, 2014, vol. 43 (6), pp. 947—951.
29. Cheong Y. L., Yam F. K., Ng S. W., Hassan Z., Ng S. S., Low I. M. // *J. Porous Mater.*, 2015, vol. 22, iss. 6, pp. 1437—1444.
30. Kirchgeorg R., Wei W., Lee K., So S., Schmuki P. // *Chemistry Open*, 2012, vol. 1, pp. 21—25.
31. Wei W., Kirchgeorg R., Lee K., So S., Schmuki P. // *Phys. Status Solidi RRL*, 2011, pp. 1—3.
32. AbdElmoula M. Diss. Dr. Philosophy. Boston, 2011, 275 p.
33. Allam N. K., Grimes, C.A. // *J. of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, pp. 13028—13032.
34. Allam N. K., Shankar K., Grimes C. A. // *J. of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, pp. 2341—2348.
35. Grimes C. A., Mor K. G. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. Springer, 2009, 358 p.
36. Jarosz M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Mech J., Małek K., Hnida K., Łojewski T., Jaskała M., Sulka G. D. // *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119 (42), pp. 24182—24191.
37. Varghese O. K., Gong D., Paulose M., Grimes C. A., Dickey E. C. // *J. Mater. Res.*, 2003, vol. 18 (01), pp. 156—165.
38. Shannon R. D. // *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35 (11), pp. 3414—3416.
39. Hanaor D. A.H.; Sorrell, C. C. // *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46 (4), pp. 855—874.
40. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127 (24), pp. 8659—8666.
41. Yu J. C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. // *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 3808—3816.
42. Alivov Y., Fan Z. Y. // *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, pp. 1—6.
43. Alivov Y., Fan Z. Y. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 12954—12957.
44. Paramasivam I., Jha H., Liu N., Schmuki P. // *Small*, 2012, vol. 8, № 20, pp. 3073—3103.
45. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., etc. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 125, pp. 331—349.
46. Wang G., Wang H, Ling Y, Tang Y, Yang X., Fitzmorris R. C., Wang C., Zhang J. Z., Li Y. // *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 3026—3033.
47. Chen X., Liu L., Liu Z., Marcus M. A., Wang W. — C., Oyler N. A., Grass M. E., Mao B., Glans P.-A., Yu P. Y., Guo J., Mao S. S. // *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, № 1510, pp. 1—7.
48. Ishida Y., Doshin W., Tsukamoto H., Yonezawa T. // *Chem. Lett.*, 2015, vol. 44, pp. 1327—1329.
49. Teng F., Li M., Gao C., Zhang G., Zhang P., Wang Y., Chen L., Xie E. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 148—149, pp. 339—343.
50. Liu N., Schneider C., Freitag D., Hartmann M., Venkatesan U., Müller J., Spiecker E., Schmuki P. // *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 3309—3313.
51. Perera S., Zelenski N., Gillan E. G. // *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2381—2388.
52. Булдаков Д. А., Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. В., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д. // *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, № 5—6, с. 58—53.
53. Кокатев А. Н. Дисс. ... канд. техн. наук. Петро- заводск, 2013, 170 с.
54. Choi J., Wehrspohn R., Gosele U. // *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 2591—2595.
55. Nielsh K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gösele U. // *Nanolett.*, 2002, vol. 2, № 7, pp. 676—680.
56. Ono S., Saito M., Asoh H. // *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 51, pp. 827—833.
57. Thompson G. E. // *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192—201.
58. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. // *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3245—3247.
59. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. // *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 2397—2402.
60. Лякишев Н. П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник*. В 3-х т. Москва, Машиностроение, 1996, т. 1, с. 225—227.
61. Крылов О. В. *Гетерогенный катализ*. Новосибирск, 2002, 234 с.
62. Савченко О. И., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 243—249.
63. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Уч. зап. ПетрГУ*, 2015, т. 147, № 2, с. 81—86.
64. Савченко О. И. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2013. 139 с.
65. Гафиятуллин М. М. Яковлева Н. М. Свидетельство о госрегистрации, № 2009615323, 2009.
66. Яковлева Н. М., Ляпин В. С., Савченко О. И. Чу- пахина Е. А., Яковлев А. Н. Свидетельство о госре- страции программы для ЭВМ, № 201460739, 2014.
67. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhi- na E. A. // *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 37—42.
68. Howard C. J., Sabine T. M., Dickson F. // *Acta Cryst.*, 1991, vol. B47, pp. 462—468.
69. Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P. // *Z. Kristallogr.*, 1972, vol. 136, pp. 273—281.
70. Baur W. H. // *Acta Cryst.*, 1961, vol. 14, pp. 214—216.
71. Meagher E. P., Lager G. A. // *Can. Mineral.*, 1979, vol. 1, pp. 77—85.

72. Sugiyama K., Takeuchi Y. // *Z. Kristallogr.*, 1991, vol. 194, pp. 305—313.
73. *TiO₂ Group*. Режим доступа: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. (дата обращения: 20.01.16).
74. Миркин Л. И. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. Москва, Физматлит, 1961, 863 с.
75. *Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. WWW-МИНКРИСТ*. Режим доступа: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/> (дата обращения: 20.01.2016).
76. Liang H., Li X. // *J. Hazard. Mater.* 2009. vol. 162, pp. 1415—1422.
77. Кузьмичева Г. М. *Рентгенография наноразмерных объектов. Учебное пособие*. Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2010, ч. 1, 80 с.
78. Roy P., Berger S., Schmuki P. // *Angew. Chem.*, 2011, vol. 50, № 13, pp. 2904—2939.
79. Park S., Eom S., Dong H., Shul Y. // *Res. Chem. Intermed.*, 2010, vol. 36, pp. 77—82.
80. Despic A., Parkhutik V. // *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1989, vol. 20, pp. 401—503.
81. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 1, с. 69—77.
82. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, в печати.
83. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 532 p.

SURFACE NANOSTRUCTURING OF METALS AND ALLOYS

©2016 N. M. Yakovleva, A. N. Kokatev, E. A. Chupakhina,
K. V. Stepanova, A. N. Yakovlev, S. G. Vasil'ev, A. M. Shul'ga

Petrozavodsk State University, Lenin ave., 33, 185910 Petrozavodsk, Russia
e-mail: nmyakov@petrsu.ru

Received 08.02.2016

Part 2. Nanostructured anodic oxide films on Ti and Ti alloys

Abstract: The paper is devoted to investigation of nanostructuring the surface of Ti and Ti — 40 wt.% Al by means of electrochemical anodizing in fluorine containing electrolytes. Similar to porous anodic alumina self-ordered nanotubular titania can be fabricated by anodization of titanium in fluoride containing electrolyte. Nanotubular anodic titania is a very promising material for applications in many scientific and technological areas. A brief review of the current state of research on the characteristics of fabrication, the atomic and mesoscopic structure of self-organized nanotubular anode films of titanium dioxide is presented. In the present paper we summarize our data on (i) fabrication of self-organized porous oxide films via anodizing of Ti and Ti-40 wt.%Al alloy; (ii) thermally activated structural transformations of these films. The investigation of anodic oxide films (AOF) on Ti and Ti-40wt%Al alloy obtained via anodization in 1M H₂SO₄ containing 0.15 wt% HF and water-free electrolytes on the base of ethylene glycol added NH₄F was carried out. In order to investigate the effect of heat treatment on the atomic and mesoscopic structures the as-grown AOF were annealed in either air or air-free (10—2 Pa) at T=280—820 °C.

X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the structure of these films on two scales: atomic (mutual atom arrangement) and mesoscopic (mutual pore/tube arrangement). To obtain the qualitative data concerning the size, form and mutual arrangement of the pores/cells observed on the oxide surfaces the computer procession of SEM-images was developed.

Keywords: self-organized, anodization, alumina, titania, nanoporous, nanotubular, structure, morphology.

REFERENCES

1. Sulka G. D. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, pp. 1—116. DOI: 10.1002/9783527621507.ch1
2. Lee W., Park S.-J. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 15, pp. 1487—1556. DOI: 10.1021/cm0528328
3. Lee K., Mazare A., Schmuki P. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, pp. 9385—9454. DOI: 10.1021/cr500061m
4. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Gafiyatul-lin M. M., Denisov A. I. *Zav. laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2009, vol. 75, no. 2, pp. 21—26.
5. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Chupakhina E. A., Stepanova K. V., Yakovlev A. N., Vasil'ev S.G., Shul'ga A. M. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015, vol. 17, no. 2, pp. 137—152. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_2_2015_002.pdf
6. Keller F., Hunter M. S. and Robinson D. L. *J. Electrochem. Soc.*, 1953, vol. 100, no. 9, pp. 411—419.
7. Zwilling V, Aucouturier M., Darque-Ceretti E. *Electrochim. Acta.*, 1999, vol. 45, pp. 921—929.
8. Gong D., Grimes C. A., Varghese O. K., Hu W., Singh R. S., Chen Z., Dickey E. C. *J. Mater. Res.*, 2001, vol. 16, no. 12, pp. 3331—3334. DOI: 10.1557/JMR.2001.0457
9. Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, pp. 1—18. DOI: 10.1088/0957—4484/26/6/062002
10. Zhou X., Nguyen N. T., Özkan S., Schmuki P. *Electrochemistry Communications*, 2014, vol. 46, pp. 157—162. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.06.021
11. Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. *Solid State and Materials Science*, 2007, vol. 11, pp. 3—18. DOI:10.1016/j.cossms.2007.08.004
12. Macak J. M., Zlamal M., Krysa J., Schmuki P. *Small.*, 2007, vol. 3, pp. 300—304. DOI:10.1002/smll.200600426
13. Regonini D., Bowen C. R., Jaroenworarluck A., Stevens R. *Materials Science and Engineering R.*, 2013, vol. 74, pp. 377—406. DOI: org/10.1016/j.mser.2013.10.001
14. Macak J. M., Sirotna K., Schmuki P. *Electrochim. Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 3679—684. DOI:10.1016/j.electacta.2005.01.014
15. Taveira L. V., Macak J. M., Tsuchiya H., Dick L. F. P., Schmuki P. *J. of The Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, no. 10, pp. B405—B410. DOI: 10.1149/1.2008980
16. Prakasam H. E., Shankar K., Paulose M., Grimes C. A. *J. Phys Chem C.*, 2007, vol. 111, pp. 7235—7241. DOI: 10.1021/jp070273h
17. Sun L., Zhang S., Sun X. W., He X. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 637, pp. 6—12. DOI:10.1016/j.jelechem.2009.09.023
18. Lee B.-G., Choi J.-W., Lee S.-E., Jeong Y.-S., Oh H.-J., Chi C.-S. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, iss. 4, pp. 842—845. DOI:org/10.1016/S1003—6326(08)60361—1
19. Paulose M., Shankar K., Yoriya S., Prakasam H. E., Varghese O. K., Mor G. K., Latempa T. A., Fitzgerald A., Grimes C. A. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, no. 33, pp. 16179—16184. DOI: 10.1021/jp064020k
20. Macak J. M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. *J. of Electroanalytical Chem.*, 2008, vol. 621, pp. 254—266. DOI:10.1016/j.jelechem.2008.01.005
21. Berger S., Albu S. P., Schmidt-Stein F., Hildebrand H., Schmuki P., Hammond J. S., Paul D. F., Reichmaier S. *Surface Science*, 2011, vol. 605, pp. L57—L60. DOI:10.1016/j.susc.2011.06.019
22. Valota A., LeClere D.J., Skeldon P., Curioni M., Hashimoto T., Berger S., Kunze J., Schmuki P., Thompson G. E. *Electrochim. Acta.*, 2009, vol. 54, pp. 4321—4327. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.02.098
23. Ghicov A., Schmuki P. *Chem. Commun.*, 2009, pp. 2791—2808. DOI: 10.1039/B822726H
24. Li S., Zhang G., Guo D., Yu L., Zhang W. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 113, pp. 12759—12765. DOI: 10.1021/jp903037f
25. Ali G., Chen C., Yoo S. H., Kum J. M., Cho S. Oh. *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, pp. 1—10. DOI:10.1186/1556—276X-6—332
26. Richter C., Panaitescu E., Willey R., Menon L. *J. Mater. Res.*, 2007, vol. 22, pp. 1624—1631. DOI: <http://dx.DOI: org/10.1557/JMR.2007.0203>
27. Richter C., Wu Z., Panaitescu E., Willey R. J., Menon L. *Adv. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 946—948. DOI: 10.1002/adma.200602389
28. Ng S. W., Yam F. K., Beh K. P., Hassan Z. *Sains Malaysiana*, 2014, vol. 43 (6), pp. 947—951.
29. Cheong Y. L., Yam F. K., Ng S. W., Hassan Z., Ng S. S., Low I. M. *J Porous Mater.*, 2015, vol. 22, iss. 6, pp. 1437—1444. DOI:10.1007/s10934—15—0024—8
30. Kirchgeorg R., Wei W., Lee K., So S., Schmuki P. *Chemistry Open*, 2012, vol. 1, pp. 21—25. DOI: 10.1002/open.201100012
31. Wei W., Kirchgeorg R., Lee K., So S., Schmuki P. *Phys. Status Solidi RRL.*, 2011, pp. 1—3. DOI: 10.1002/psr.201105377
32. AbdElmoula M. Diss. Dr. Philosophy. Boston, 2011, 275 p.
33. Allam N. K., Grimes, C.A. *J. of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, pp. 13028—13032. DOI: 10.1021/jp073924i
34. Allam N. K., Shankar K., Grimes C. A. *J. of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, pp. 2341—2348. DOI: 10.1039/B718580D35.
35. Grimes C. A., Mor K. G. *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*. Springer, 2009, 358 p.
36. Jarosz M., Syrek K., Kapusta-Kołodziej J., Mech J., Małek K., Hnida K., Łojewski T., Jaskała M., Sulka G. D. *J. Phys. Chem. C.*, 2015, vol. 119 (42), pp. 24182—24191. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b08403

37. Varghese O. K., Gong D., Paulose M., Grimes C. A., Dickey E. C. *J. Mater. Res.*, 2003, vol. 18 (01), pp. 156—165. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0022>
38. Shannon R. D. *J. Appl. Phys.*, 1964, vol. 35 (11), pp. 3414—3416. DOI: 10.1063/1.1713231
39. Hanaor D. A.H.; Sorrell, C. C. *J. Mater. Sci.*, 2011, vol. 46 (4), pp. 855—874. DOI:10.1007/s10853—010—5113—0
40. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127 (24), pp. 8659—8666. DOI: 10.1021/ja050517g
41. Yu J. C., Yu J., Ho W., Jiang Z., Zhang L. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 3808—3816. DOI: 10.1021/cm020027c
42. Alivov Y., Fan Z. Y. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, pp. 1—6. DOI: 10.1088/0957—4484/20/40/405610
43. Alivov Y., Fan Z. Y. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 12954—12957. DOI: 10.1021/jp905174x
44. Paramasivam I., Jha H., Liu N., Schmuki P. *Small.*, 2012, vol. 8, no. 20, pp. 3073—3103. DOI: 10.1002/smll.201200564
45. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 125, pp. 331—349. DOI:10.1016/j.apcatb.2012.05.036
46. Wang G., Wang H, Ling Y, Tang Y, Yang X., Fitzmorris R. C., Wang C., Zhang J. Z., Li Y. *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, pp. 3026—3033. DOI: 10.1021/nl201766h
47. Chen X., Liu L., Liu Z., Marcus M. A., Wang W.-C., Oyler N. A., Grass M. E., Mao B., Glans P.-A., Yu P. Y., Guo J., Mao S. S. *Scientific Reports*, 2013, vol. 3, no. 1510, pp. 1—7. DOI: 10.1038/srep01510
48. Ishida Y., Doshin W., Tsukamoto H., Yonezawa T. *Chem. Lett.*, 2015, vol. 44, pp. 1327—1329. DOI:10.1246/cl.150531
49. Teng F., Li M., Gao C., Zhang G., Zhang P., Wang Y., Chen L., Xie E. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 148—149, pp. 339—343. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.11.015
50. Liu N., Schneider C., Freitag D., Hartmann M., Venkatesan U., Müller J., Spiecker E., Schmuki P. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 3309—3313. DOI: 10.1021/nl500710j
51. Perera S., Zelenski N., Gillan E. G. *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2381—2388. DOI: 10.1021/cm0528328
52. Buldakov D. A., Petukhov D. I., Kolesnik I. V., Eliseev A. V., Lukashin A. V., Tret'yakov Yu.D. Rossiiskie nanotekhnologii, 2009, vol. 4, no. 5—6, pp. 58—53.
53. Kokatev A. N. Diss. kand. tekhn. nauk. Petrozavodsk Publ., 2013, 170 p.
54. Choi J., Wehrspohn R., Gosele U. *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 50, pp. 2591—2595. DOI:10.1016/j.electacta.2004.11.004
55. Nielsh K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gösele U. *Nanolett.*, 2002, vol. 2, no. 7, pp. 676—680. DOI: 10.1021/nl025537k
56. Ono S., Saito M., Asoh H. *Electrochimica Acta.*, 2005, vol. 51, pp. 827—833. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.058
57. Thompson G. E. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 297, pp. 192—201. DOI: 10.1016/S0040—6090(96)09440—0
58. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. *Chem. Mater.*, 2008, vol. 20, pp. 3245—3247. DOI: 10.1021/cm8004024
59. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 2397—2402. DOI:10.1016/j.elecom.2007.07.013
60. Lyakishev N. P. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik*. V 3-kh vol [The diagrams of binary metallic systems: Handbook]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. vol. 1, pp. 225—227.
61. Krylov O. V. *Geterogenyyi kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Novosibirsk Publ., 2002, 234 p.
62. Savchenko O. I., Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 2, pp. 243—249. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_2_2012_018.pdf
63. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Uch.zap. PetrGU*, 2015, vol. 147, № 2, pp. 81—86.
64. Savchenko O. I. Diss. ... kand. fiz.-mat. nauk. Petrozavodsk, 2013. 139 p.
65. Gafiyatullin M. M. Yakovleva N. M. Svidetel'stvo o gosregistratsii, no. 2009615323, 2009.
66. Yakovleva N. M., Lyapin V. S., Savchenko O. I. Chupakhina E. A., Yakovlev A. N. Svidetel'stvo o gosregistratsii programmy dlya EVM, no. 201460739, 2014.
67. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 366, pp. 37—42. DOI:10.1016/S0040—6090(00)00886—5
68. Howard C. J., Sabine T. M., Dickson F. *Acta Cryst.*, 1991, vol. B47, pp. 462—468. DOI:10.1107/S010876819100335X
69. Horn M., Schwerdtfeger C. F., Meagher E. P. *Z. Kristallogr.*, 1972, vol. 136, pp. 273—281. DOI: 10.1524/zkri.1972.136.3—4.273
70. Baur W. H. *Acta Cryst.*, 1961, vol. 14, pp. 214—216. DOI:10.1107/S0365110X61000747
71. Meagher E. P., Lager G. A. *Can. Mineral.*, 1979, vol. 1, pp. 77—85.
72. Sugiyama K., Takeuchi Y. *Z. Kristallogr.*, 1991, vol. 194, pp. 305—313. DOI: 10.1524/zkri.1991.194.3—4.305
73. *TiO₂ Group*. Available at: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>. (accessed 20 January 2016).
74. Mirkin L. I. *Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov* [X-ray analysis of polycrystalline. Handbook]. Moscow, Fizmatlit Publ., 1961, 863 p.
75. *Kristallograficheskaya i kristallograficheskaya Baza dannykh dlya mineralov i ikh strukturnykh analogov. WWW-MINKRIST*. Available at: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/> (accessed 20 January 2016).

76. Liang H., Li X. *J. Hazard. Mater.*, 2009. vol. 162, pp. 1415—1422. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.06.033
77. Kuz'micheva G. M. *Rentgenografiya nanorazmernykh ob'ektov. Uchebnoe posobie* [Radiography of nanoscale objects. Textbook]. Moscow, MITKhT im. M. V. Lomonosova Publ., 2010, pt. 1. 80 p.
78. Roy P., Berger S., Schmuki P. *Angew. Chem.*, 2011, vol. 50, no. 13, pp. 2904—2939. DOI: 10.1002/anie.201001374
79. Park S., Eom S., Dong H., Shul Y. *Res. Chem. Intermed.*, 2010, vol. 36, pp. 77—82. DOI: 10.1007/s11164—010—0116—7
80. Despic A., Parkhutik V. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1989, vol. 20, pp. 401—503.
81. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2006, vol. 8, no. 1, pp. 69—77. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_015.pdf
82. Stepanova K. V., Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Pettersson Kh. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya, v pechati*.
83. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 532 p. DOI: 10.1002/3527602119

Яковлева Наталья Михайловна — д. ф.-м. н., профессор, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4001116, e-mail: nmyakov@petsru.ru, nmyakov@gmail.com

Yakovleva Natalia M. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4001116, e-mail: nmyakov@petsru.ru, nmyakov@gmail.com

Кокатев Александр Николаевич — к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4051341

Kokatev Alexander N. — Cand. Sci. (Eng.), Engineer, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4051341

Чупахина Елена Ананьевна — к. ф.-м. н., доцент, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(921) 5266221

Chupakhina Elena A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(921) 5266221

Степанова Кристина Вячеславовна — аспирант, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4291145

Stepanova Kristina V. — postgraduate student, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4291145

Яковлев Александр Николаевич — к. ф.-м. н., доцент, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(911) 4172944

Yakovlev Alexander N. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Petrozavodsk State University; ph.: +7(911) 4172944

Васильев Степан Геннадьевич — аспирант, Петрозаводский государственный университет; +7(911) 4271420

Vasil'ev Stepan G — postgraduate student, Petrozavodsk State University, ph.: +7(911) 4271420

Шульга Алиса Михайловна — аспирант, Петрозаводский государственный университет; тел.: +7(953) 5307507

Shul'ga Alisa — postgraduate student, Petrozavodsk State University, ph.: +7(953) 5307507