



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.216.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана

Н. М. Яковлева^{1✉}, А. М. Шульга¹, И. В. Лукиянчук², К. В. Степанова¹, А. Н. Кокатев¹,
Е. С. Чубиева¹

¹Петрозаводский государственный университет,
пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

²Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Российская Федерация

Аннотация

Нанотрубки TiO_2 , полученные электрохимическим анодированием Ti (титановой фольги), как правило, рентгеноаморфны. Для улучшения функциональных свойств их обычно преобразуют в кристаллические отжигом при $T \approx 400\text{--}500$ °С. Кроме того, при определенных условиях анодирования во фторсодержащих электролитах на титановой фольге могут быть сформированы оксидные пленки с иерархической микронаноструктурой, в состав которых входят наноструктурированные микроконусы с атомной структурой, соответствующей анатазу ($\alpha\text{-TiO}_2$). Представляет интерес установление возможности формирования анодных оксидных покрытий с иерархической микронаноструктурой на поверхности спеченных порошков губчатого титана, что должно привести к заметному увеличению удельной поверхности и расширению спектра применений. Целью статьи является изучение процесса анодирования пористых образцов из спеченных порошков губчатого титана в водном электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$.

Объектами исследования являлись спеченные порошки титана в виде образцов пористых порошковых материалов с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$. Анодирование проводилось в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ при различных значениях плотности тока (j_m). Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методами сканирующей электронной микроскопии и атомной силовой микроскопии. Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей.

Было изучено влияние условий гальваностатического анодирования образцов пористых порошковых материалов из губчатого титана на рост, морфологию и атомную структуру анодных оксидных покрытий. Впервые показано, что анодирование при больших значениях плотности тока $j_m = (230 \div 1890) \text{ мА/г}$ вызывает появление наноструктурированных микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ (с диаметрами оснований и высотой до 4 мкм) в аморфной нанопористой/нанотрубчатой оксидной матрице (с эффективным диаметром пор/трубок порядка 50 нм). Такие покрытия, обладающие высокой удельной поверхностью и иерархической микронаноструктурой, перспективны для применения в дизайне устройств фотокаталитической очистки окружающей среды и для получения супергидрофобных поверхностей.

Ключевые слова: спеченные порошки, пористые порошковые материалы, губчатый титан, анодные оксидные покрытия, иерархия структуры, микроконусы, кристаллический, наноструктурированный диоксид титана, сканирующая электронная микроскопия, атомная силовая микроскопия

Источник финансирования: исследование выполнено в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КТРК-21/Н2-05 от 30.03.2022 г.), и частично из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2022-0001).

✉ Яковлева Наталья Михайловна, e-mail: nmyakov@gmail.com

© Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Чубиева Е. С., 2022



Благодарности: исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Центров коллективного пользования КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) и Института химии ДВО РАН (г. Владивосток) соответственно.

Для цитирования: Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Чубиева Е. С. Анодно-оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022; 24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

For citation: Yakovleva N. M., Shulga A. M., Lukianchuk I. V., Stepanova K. V., Kokatev A. N., Chubieva E. S. Anodic oxide coatings with a hierarchical micronanostructure on sintered titanium powders. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 572–583. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10561>

1. Введение

Электрохимическое анодирование позволяет формировать пленки TiO_2 непосредственно на титановых подложках. В зависимости от параметров процесса, таких как состав и концентрация электролита, напряжение/ток, а также продолжительность анодирования, можно создавать анодные оксидные покрытия (АОП) с разной морфологией и атомной структурой.

При анодировании Ti во фторсодержащих электролитах происходит формирование самоорганизованных нанотрубчатых или нанопористых АОП, содержащих регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (трубки или поры) [1–7]. Нанотрубки TiO_2 , полученные электрохимическим анодированием, обычно рентгеноаморфны. Во многих случаях аморфные нанотрубчатые АОП преобразуют в кристаллические отжигом при $T \approx 400\text{--}500$ °C для улучшения их функциональных свойств (каталитической активности, электронной проводимости или механической прочности), расширяя спектр их применения [1, 2, 6]. В связи с этим актуально формирование анодных нанотрубок TiO_2 с кристаллической структурой без использования дополнительной термообработки. Был предложен ряд методик анодирования Ti , позволяющих получить при комнатной температуре нанотрубки TiO_2 с кристаллической компонентой в виде анатаза (далее, $\alpha\text{-TiO}_2$) и полностью кристаллические нанотрубки $\alpha\text{-TiO}_2$ при $T = 60$ °C [3, 8, 9]. В частности, сообщалось об одностадийном синтезе массивов кристаллических нанотрубок $\alpha\text{-TiO}_2$ при комнатной температуре анодированием с использованием полиолов [10]. Несмотря на определенные технологические сложности, активно развивается и способ преобразования аморфных нанотрубок TiO_2 в кристаллические со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$ с помощью обработки водой или водяным паром [11–13].

За последние 10 лет в ряде работ [14–20] было показано, что при определенных условиях анодирования титановой фольги во фторсодержа-

щих водных электролитах могут быть сформированы оксидные покрытия, в аморфной матрице которых присутствуют микроконусные образования $\alpha\text{-TiO}_2$. Так, в 2011 году в работе Вон С. (Wang C.) с соавторами [14] сообщалось о методике анодирования фольги Ti (99.6 %) в водных растворах NH_4F при комнатной температуре с формированием АОП, на поверхности которых присутствуют однородно распределенные конусовидные образования микронных размеров со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$. По мнению авторов форма кристаллических образований подобна цветку (flower-like), хотя целесообразнее было бы называть их «микроконусами», учитывая геометрическую форму и размерные параметры. Каждый микроконус в свою очередь является наноструктурированным, представляя собой совокупность слоев толщиной порядка 20 нм. Необходимо отметить, что подобные структуры $\alpha\text{-TiO}_2$ также были обнаружены при изучении формирования АОП на титановой фольге в водных растворах кислот (серной, ортофосфорной) без добавления фтора [21–25].

Позднее сообщалось о получении аналогичных оксидных пленок на Ti в водных растворах кислот (H_3PO_4 , H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) с добавкой HF [17–20]. Было установлено, что критическими параметрами, влияющими на появление микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ в аморфной оксидной матрице, являются величина приложенного потенциала и концентрация фторсодержащей добавки (NH_4F [14–16] или HF [17–20]). Высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая структура делают иерархические микронаноструктуры $\alpha\text{-TiO}_2$, получаемые непосредственно на титановой подложке при комнатной температуре, привлекательными для различных применений. Так, они перспективны для фотоэлектролиза воды, преобразования солнечной энергии [14], а также для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов [20, 26, 27]. В настоящее время выдвинуты только первые предположения о механизме образования микроконусов анатаза при аноди-

ровании титановой фольги в водных растворах с добавкой ионов фтора, что диктует необходимость продолжения исследований.

Пористые порошковые материалы (ППМ), получаемые методами обработки давлением и спеканием порошков губчатого Ti, характеризуются комплексом уникальных физико-химических свойств, среди которых бактерицидный эффект, ускоренная остеоинтеграция с костной тканью и другие [28, 29]. Формирование наноструктурированных АОП на поверхности частиц спеченных порошков должно приводить к заметному увеличению удельной поверхности образца и расширению спектра функциональных применений. В работе [7] впервые было показано, что при определенных условиях анодирования образцов ППМ из губчатого титана (далее, ППМ ГТ) в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF на поверхности микрочастиц спеченного порошка образуется рентгеноаморфная пленка TiO_2 толщиной порядка 300 нм, характеризующаяся присутствием регулярно расположенных открытых пор/трубок с эффективными диаметрами от 30 до 70 нм. Причем на микроненормированной поверхности анодированных образцов наряду с участками, характеризуемыми наличием пор, обнаружены и области, имеющие трубчатое строение. Информации о формировании анодных оксидных покрытий (АОП) с иерархической микронаноструктурой на поверхности спеченных порошков губчатого титана, не обнаружено, поэтому установление возможности получения покрытий такого типа является актуальной задачей. С этой целью в данной работе был изучен процесс анодирования пористых материалов из спеченных порошков губчатого Ti в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись спеченные порошки титана в виде образцов пористых порошковых материалов (ППМ). Образцы ППМ были изготовлены из губчатого порошка технически чистого титана фракции 0.63–1.0 мм пресованием при давлениях 100–120 МПа с последующим спеканием в вакууме при температуре 1090 °С в течение 70 минут. В результате получали образцы в форме дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 3 мм с удельной поверхностью $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ [7, 28, 30].

Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ван-

не, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Анодирование проводилось в трехэлектродных электрохимических ячейках с танталовым катодом и платиновым противоэлектродом в водном электролите 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF при комнатной температуре в гальваностатическом режиме (ГСР). При гальваностатическом анодировании спеченных порошков для определения тока на ячейке необходимо знать площадь поверхности образца, которая может быть найдена, если известна величина удельной поверхности, $S_{уд}$. Так, проведение анодирования при значении плотности тока $j_a = 0.15 \text{ мА}/\text{см}^2$ образца ППМ ГТ массой $m = 1 \text{ г}$ с $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ требует установки тока на ячейке величиной $I_a \approx 202 \text{ мА}$. При анодировании образцов спеченных порошков различного размера (массы) в гальваностатических условиях процесса целесообразно проводить сравнение зависимостей напряжения на электролитической ячейке от времени, $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца $j_m = I_a/m$ (мА/г) [31].

В данной работе анодирование проводилось при значениях $j_m = 202, 230, 405$ и $1890 \text{ мА}/\text{г}$. Как правило, продолжительность процесса составляла $t_a = 1$ час. При $j_m = 1890 \text{ мА}/\text{г}$ было изучено анодирование в течение $t_a = 45, 60$ и 90 мин. Зависимости напряжения от времени, $U_a(t)$, регистрировались в процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИИ-7115, связанного с компьютером. Подробно методика анодирования описана в работах [7, 31–33].

Для исследования морфологии, элементного состава и атомной структуры образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгенографии. Морфология поверхности до и после анодирования исследовалась методом СЭМ на высокоразрешающих микроскопах Mira (Tescan, Чехия) и S-55009 (Hitachi, Япония). Элементный состав оценивался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью приставки Thermo Scientific (США). Сбор данных проводился для 5–10 участков как микроскопических размеров (до $50 \times 50 \text{ мкм}^2$), так «точек» – $50 \times 50 \text{ нм}^2$ и $10 \times 10 \text{ нм}^2$. Участки выбирались по предварительно полученным СЭМ-изображениям поверхности с последующим количественным анализом элементного состава.

Исследования методом АСМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Сол-

вер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Использовались высококоразрезающие алмазоподобные кантилеверы (NSG01) длиной 125 мкм, резонансной частотой 87–230 кГц и радиусом кривизны иглы 10 нм. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 25 мкм². Сканировалось от 2 до 5 участков поверхности. Толщина оксидных пленок оценивалась по АСМ-изображениям образцов [7]. Последовательность обработки АСМ-изображений описана в работе [32].

Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографирование образцов до и после анодирования проводилось на автоматическом дифрактометре *D8 ADVANCE* (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов $2\theta = (10-90)^\circ$ с шагом 0.02° . Идентификация фазового состава АОП выполнялась путем сравнения совокупности межплоскостных расстояний, рассчитанных из экспериментальных данных, с соответствующими значениями для Ti и кристаллических модификаций оксидов титана.

3. Результаты и их обсуждение

На первом этапе изучения процесса гальваностатического анодирования пористых образцов из спеченных порошков губчатого Ti в водном электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ исследовалась кинетика роста анодно-оксидных покрытий (АОП) при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца, j_m , равных $j_m = 202, 230, 405$ и 1890 mA/g . На рис. 1 представлены зарегистрированные в процессе роста АОП зависимости напряжения на электролитической ячейке от времени, $U_a(t)$. Видно, что с ростом величины тока вид $U_a(t)$ заметно меняется.

При значениях $j_m = 202$ и 230 mA/g ход кинетических зависимостей (рис. 1, кривые 1 и 2) в течение первых 30 минут процесса хорошо соответствует росту самоорганизованных пористых/трубчатых АОП [2,7,32], характеризуясь значениями стационарного напряжения от 5 до 9 В. На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, обычно интерпретируемые как соответствующие различным стадиям формирования самоорганизованных оксидных пленок: росту барьерного слоя, зарождению и самоорганизации пор, стационарному росту пористого/трубчатого слоя. Однако в дальнейшем начинается рост напряжения, достигая значений по-

рядка 20 В ($j_m = 202 \text{ mA/g}$) и 30 В ($j_m = 230 \text{ mA/g}$) в конце процесса ($t_a = 1 \text{ ч}$).

Ход зависимостей $U_a(t)$ (рис. 1, кривые 3–6), зарегистрированных при больших значениях тока $j_m = 405 \text{ mA/g}$ и $j_m = 1890 \text{ mA/g}$, также близок к типичным кривым гальваностатического роста самоорганизованных пористых/трубчатых АОП. Однако величина стационарного напряжения в таких условиях заметно выше и близка к значению $U_a^{\text{стац}} \sim (25-27) \text{ В}$. Также, если при $j_m = 405 \text{ mA/g}$ (рис. 1, кривая 3) для выхода на стадию стационарного роста необходимо 60 мин анодирования, то при $j_m = 1890 \text{ mA/g}$ для этого достаточно 40 мин (рис. 1, кривые 4–6). Видно, что при $j_m = 1890 \text{ mA/g}$ варьирование времени анодирования от 45 до 90 мин практически не вызывает изменения хода $U_a(t)$. Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученных как при $j_m = 405 \text{ mA/g}$ так и $j_m = 1890 \text{ mA/g}$, характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии самоорганизации и стационарного роста пор (рис. 1, кривые 3 и 4). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено многократным локальным пробоем барьерного слоя [21, 34, 35]. Анализ начальных участков зависимостей $U_a(t)$ для всех использованных значений j_m , за исключением $j_m = 202 \text{ mA/g}$ показал [31], что на начальных участках, спустя несколько секунд после начала анодирования, наблюдается изменение наклона $U_a(t)$, что обычно связывают с появлением кристаллической компоненты $\alpha\text{-TiO}_2$ в составе аморфного оксидного слоя [34].

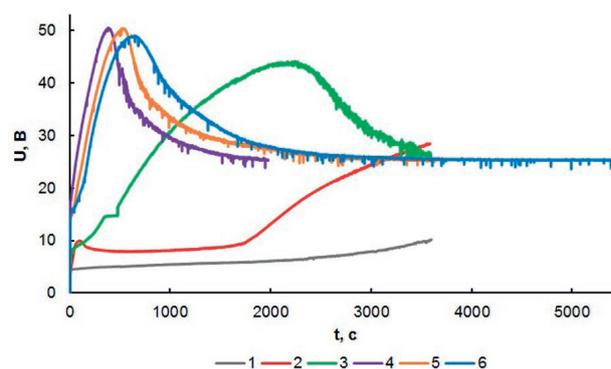


Рис. 1. Зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$ при различных значениях тока j_m : 202 mA/g (кривая 1, $t_a = 60$ мин); 230 mA/g (кривая 2, $t_a = 60$ мин); 405 mA/g (кривая 3, $t_a = 60$ мин); 1890 mA/g (кривые 4–6, $t_a = 45, 60, 90$ мин)

На следующем этапе было выполнено микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов до и после анодирования методом СЭМ. Согласно данным [7], рельеф поверхности образца до анодирования свидетельствует о достаточно развитой структуре, характерной для титановой губки [28, 36]. Анализ элементного состава образцов до анодирования показал, что основным элементом является Ti ($C_{Ti} \approx 90\text{--}100$ мас.%), установлено также наличие C от 5.5 до 9 мас.%. На некоторых участках были замечены отдельные дефекты – включения микронных размеров, в составе которых присутствуют Si, Ca, Al, а также O (до 20 мас.%), что соответствует ГОСТу 17746-96 Титан губчатый.

Из рис. 2 следует, что на поверхности образцов ППМ ГТ после анодирования при $j_m = 202$ мА/г присутствует самоорганизованная АОП с открытыми порами с эффективными диаметрами от 40 до 60 нм, что хорошо соответствует результатам [7]. Оценка, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя [7], показывает, что в результате анодирования при таких условиях будет происходить увеличение площади поверхности образцов ППМ ГТ примерно в 10 раз.

При изучении морфологии АОП после анодирования при $j_m = 230$ мА/г ($t_a = 1$ ч) были выявлены в основном области с регулярно-пористым рельефом, аналогичным показанному на рис. 2. Также обнаружены отдельные участки, содержащие совокупность округлых образований размером от 0.2 до 2.0 мкм (рис. 3 а,б), ко-

торые согласно результатам [3,34,35] могут быть интерпретированы как зародыши кристаллических образований со структурой $\alpha\text{-TiO}_2$ (анатаза).

После анодирования при $j_m = 405$ мА/г на поверхности всех исследованных участков пористого оксидного слоя наблюдаются неравномерно распределенные округлые образования «шишкоподобной» морфологии (рис. 4). По форме они близки к коническим, оценка диаметров оснований дает значения от 0.7 до 3.5 мкм, а высоты – от 0.3 до 3.0 мкм (рис. 4 б,в), что позволяет назвать их микроконусами (МКК). Каждое образование, в свою очередь, представляет собой совокупность неоднородных слоев толщиной порядка 20–35 нм (рис. 4в), т. е. является наноструктурированным. Вокруг «шишкоподобных» МКК присутствуют трещины, отмечается наличие отдельных углублений – «кратеров» (рис. 4б). Можно предположить, что в кратерах ранее располагались МКК. Т. е., если после анодирования в течение $t_a = 60$ мин при $j_m = 230$ мА/г многослойные образования только начинают появляться на поверхности пористой/трубчатой оксидной пленки, то при $j_m = 405$ мА/г наблюдается увеличение их числа и размера.

На заключительном этапе выполнялось исследование поверхности АОП, полученных при $j_m = 1890$ мА/г. Несмотря на использование перемешивания электролита барботированием, к концу процесса анодирования имело место увеличение температуры вблизи поверхности образца на 15–20 °С. В результате анодирования при $j_m = 1890$ мА/г в течение 45 мин (рис. 5а) на

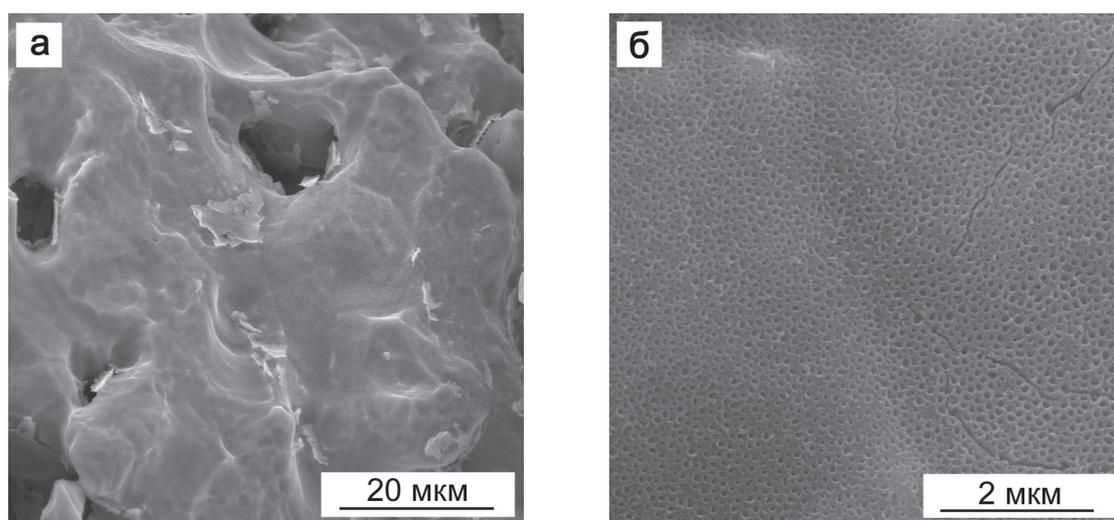


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF в течение 1 часа при значении тока $j_m \approx 202$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б)

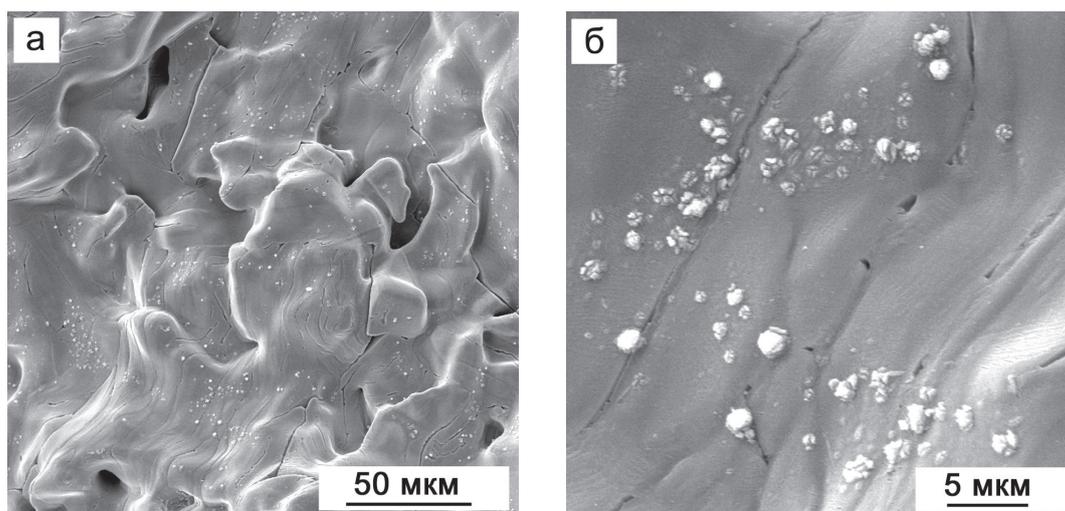


Рис. 3. СЭМ-изображения участков поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 230$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б)

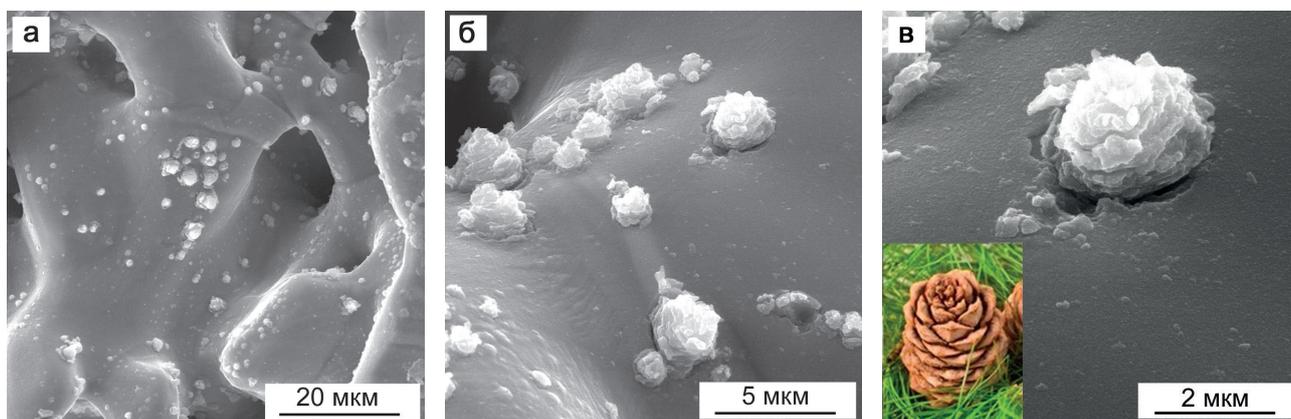


Рис. 4. СЭМ-изображения участка поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 405$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б, в)

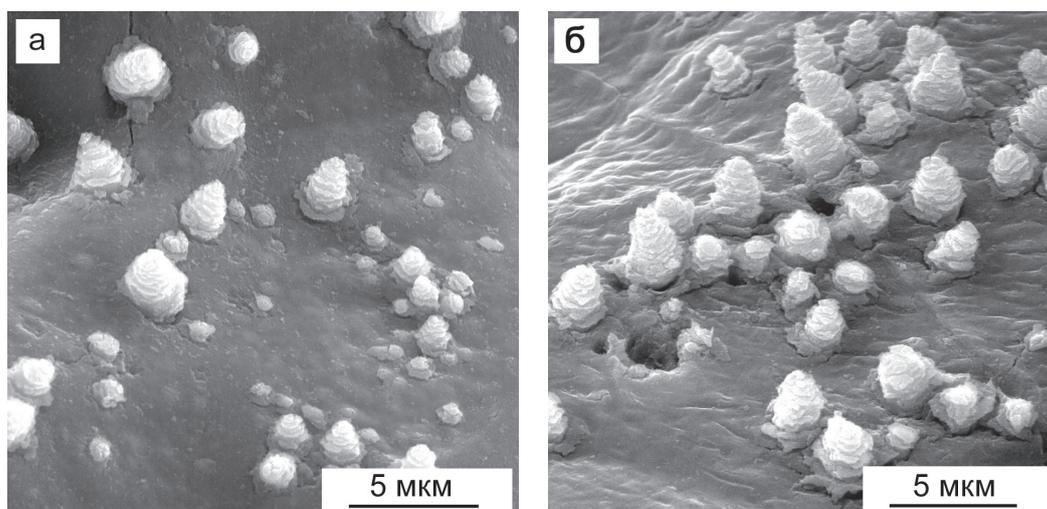


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности образцов пористых порошковых материалов из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 45 (а) и 60 мин (б) при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г

поверхности образцов на фоне пористой/трубчатой АОП наблюдаются неравномерно распределенные по поверхности АОП многослойные конические образования различных размеров. Значения диаметров оснований варьируются от 0.8 до 3.0 мкм, а высота – от 0.8 до 4.0 мкм. Толщина слоев порядка 30 нм. По сравнению с МКК, формируемыми в результате анодирования при $j_m = 405$ мА/г (рис. 4), МКК становятся более вытянутыми, высота в большинстве случаев превосходит диаметр основания. Анализ СЭМ-изображений, полученных при большем увеличении, позволяет предполагать, что сами слои МКК являются нанопористыми, что согласуется с данными работы [26]. На всех исследованных участках для большинства МКК характерно наличие трещин вокруг оснований шириной ~90–150 нм, появляются трещины и в областях между МКК, а также увеличивается число кратеров с диаметрами от 1.0 до 2.5 мкм. Увеличение времени анодирования до $t_a = 60$ мин не приводит к заметному изменению вида поверхности АОП. Многослойные МКК неравномерно распределены по поверхности АОП и имеют диаметры оснований в диапазоне от 0.8 до 3.0 мкм и высоту – от 1.9 до 4.1 мкм (рис. 5б), увеличивается количество кратеров, трещин между микроконусными образованиями. Методом АСМ были изучены детали рельефа поверхности участков АОП между крупными микроконусными образованиями. Видно (рис. 6а, б), что наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор/трубок ($d_p \sim 20\text{--}30$ нм), присутствуют неравномерно расположенные конусовидные образования с диаметрами оснований в ин-

тервале от 50 до 200 нм и высотой, не превышающей 200 нм. Отсюда следует, что после анодирования при значении тока $j_m = 1890$ мА/г в течение $t_a = 60$ мин на микрочастицах пористых порошковых образцов формируется нанопористое/нанотрубчатое оксидное покрытие, включающее многослойные образования конической формы с диаметрами оснований и высотами, изменяющимися в широком диапазоне.

После $t_a = 90$ мин на исследованных участках поверхности АОП присутствуют многослойные МКК, имеющие диаметры оснований от 0.6 до 3.9 мкм и высоты от 1.7 до 4.5 мкм, обнаруживается резкое возрастание числа кратеров, оценка диаметров которых дает значения от 0.3 до 3.0 мкм (рис. 7). Для различных областей АОП, сформированных в течение $t_a = 90$ мин, был изучен элементный состав: I – в пределах микроконусов, II – между кратерами/микроконусами, III – в области сопряжения кратеров и поверхности АОП, а также IV – на дне кратеров (табл. 1). Из полученных данных следует, что в состав МКК входят Ti и O. Значения массовых долей элементов $C_{Ti} \approx 60$ мас.%, $C_O \approx 40$ мас.%, что достаточно хорошо соответствует TiO_2 . Дополнительно в некоторых микроконусах обнаружено незначительное количество F (до 4 мас.%). Элементный состав АОП вне конусов и кратеров также соответствует TiO_2 , отмечаются следы серы S (менее 0.2 мас.%). Наличие S может быть обусловлено включением анионов SO_4^{2-} в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста [36]. Для всех исследованных участков поверхности отмечается наличие от 2 до 10 мас.% углерода. Обнаружено, что на дне кратеров присутствует только титан.

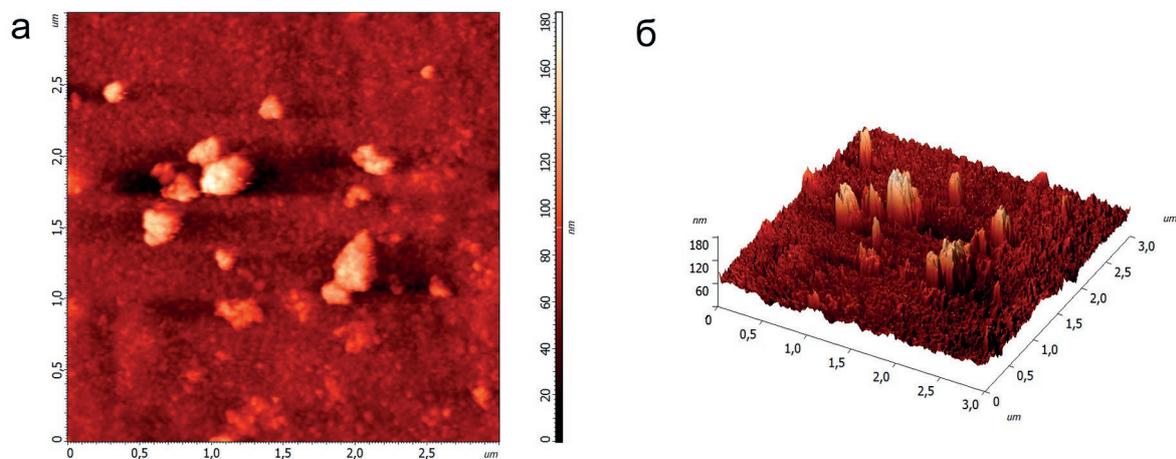


Рис. 6. АСМ-изображения (2Д – а, 3Д – б) поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 0.15 мас.% HF в течение 60 мин при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г

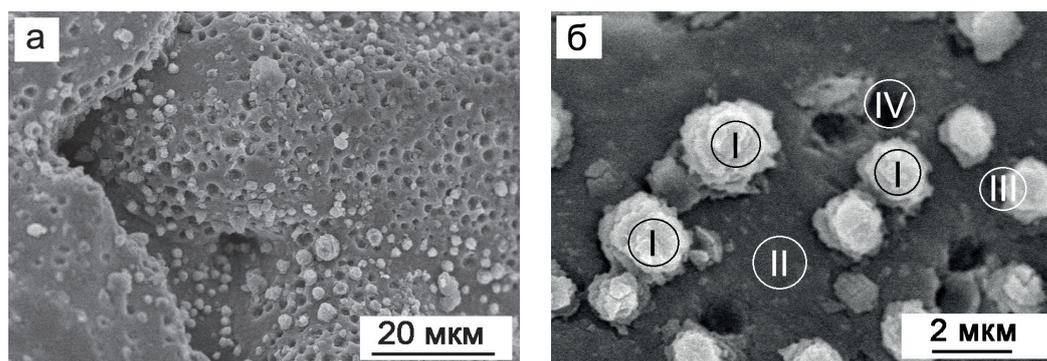


Рис. 7. СЭМ-изображения участка поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 90 мин при значении тока $j_m \cong 1890$ мА/г. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях (а, б). Результаты ЭДС анализа элементного состава участков I–IV (б) представлены в табл. 1

Таблица 1. Основной элементный состав областей I–IV (рис. 7б) поверхности образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас. % HF в течение 90 мин при значении тока $j_m = 1890$ мА/г

Элемент	Массовая доля элемента, С, мас.%			
	I	II	III	IV
C	10.0±1.9	5.3±1.3	6.9±1.8	–
O	35.2±3.2	41.4±2.9	33.5±3.3	–
Ti	54.8±1.8	53.2±0.3	59.6±3.5	100.0±1.8

Далее было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов до и после анодирования при $j_m = 1890$ мА/г в течение 60 и 90 мин. На рентгенограммах исследованных образцов после анодирования помимо отражений от титановой подложки появляется несколько дополнительных линий малой интенсивности. На рис. 8 представлена типичная рентгенограмма образца после анодирования в 1 М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF при значении тока $j_m = 1890$ мА/г в течение $t_a = 90$ мин. Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах порошковых образцов представляет весьма сложную задачу, во-первых, из-за малой интенсивности, а во-вторых, совпадающего положения ряда брэгговских пиков. Отсюда следует необходимость многократного рентгенографирования образцов, соблюдения строгих требований к точности юстировки исследуемого объекта. В результате, были выявлены отдельно стоящие линии, соответствующие брэгговским пикам (101) и (200) для α -TiO₂ с межплоскостными расстояниями: $d_1 = 0.351$ нм (101), $d_2 = 0.189$ нм (200). Кроме того, асимметрия линии (002) Ti ($d = 0.234$ нм) может свидетельствовать [17] о присутствии отражения, соответствующего отражению (004) для α -TiO₂ с $d_3 = 0.239$ нм. Данный

факт позволяет предположить, что фазовый состав микроконусных образований, входящих в рентгеноаморфную нанопористую/нанотрубчатую титаноксидную матрицу, соответствует кристаллической модификации TiO₂ – анатазу. Следует также подчеркнуть, что результаты качественного фазового анализа коррелируют с данными работ [16–18], посвященных комплексному исследованию атомной структуры микроконусных образований в АОП на титановой фольге с применением рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Как уже указывалось выше, к настоящему моменту предложены лишь качественные модели образования таких микроструктур. Так, обсуждая причины образования микроконусов анатаза при анодировании компактного титана в водных растворах кислот с добавкой ионов фтора, авторы [14] выдвигают в соответствии [21–23] механизм роста микрокристаллитов анатаза за счет развития наноразмерных кристаллических зародышей, образующихся в дефектных местах на границе металл/оксид под действием высокой локальной плотности тока, не описывая влияние ионов фтора. Считается [22,23], что рост кристаллической компоненты обусловлен, во-первых, локальным нагревом, во-вторых, существовани-

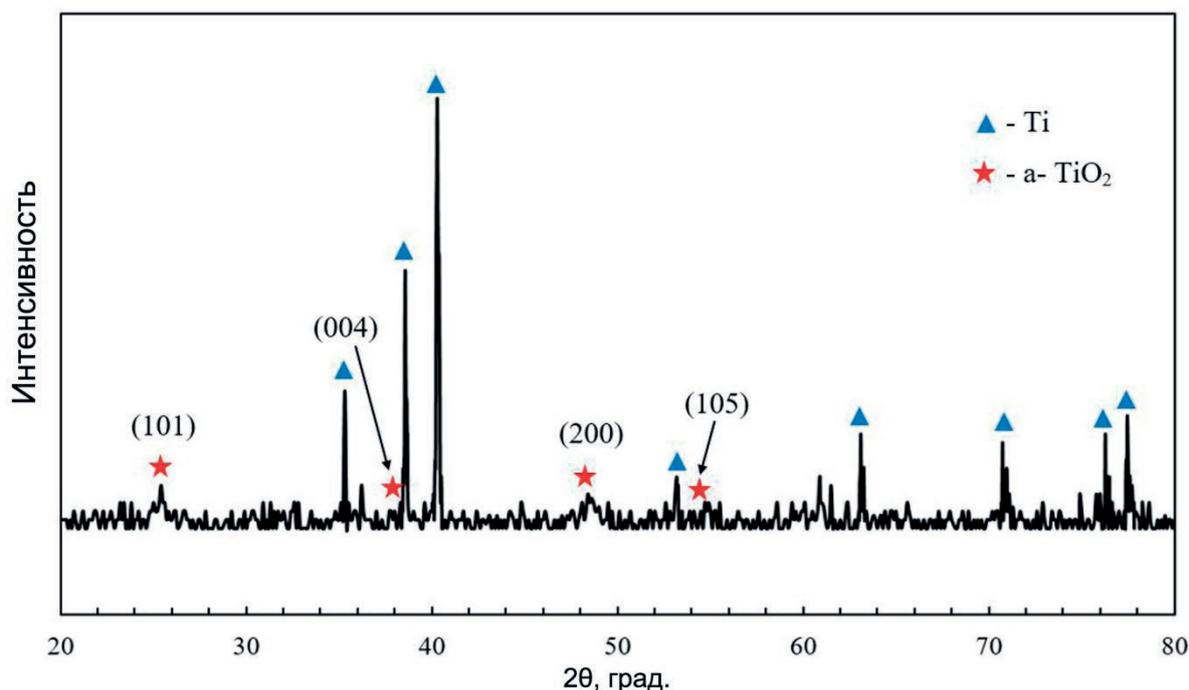


Рис. 8. Рентгенограмма образца пористого порошкового материала из губчатого Ti после анодирования в $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\text{ мас.}\% \text{ HF}$ при значении тока $j_m = 1890\text{ mA/g}$, $t_a = 90\text{ мин}$

ем сжимающих напряжений на границе раздела металл/оксид. Указывается также, что одной из причин «цветочноподобной» формы микроконусов анатаза может быть и реакция выделения кислорода [38, 39]. При объяснении образования МКК анодированием титановой фольги в электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ об.}\% \text{ HF}$ авторами [18] представлена модель, в которой определяющим фактором считается существование внутренних сжимающих напряжений, приводящих к отслоению оксидной пленки и появлению полых микроконусных образований. Однако достоверного обоснования модели авторами не было дано.

С учетом имеющихся сведений о росте микроконусных образований анатаза при анодировании компактного титана [14, 18, 21, 23] можно предположить, что на формирование иерархических микроструктур $\alpha\text{-TiO}_2$ на поверхности ППМ ГТ также оказывает влияние неоднородный рельеф поверхности губчатого титана и кислородсодержащих включений. Причем их воздействие на процесс кристаллизации должно возрастать с увеличением плотности тока гальваностатического процесса, что хорошо коррелирует с результатами исследования атомной структуры и морфологии.

Таким образом, в результате изучения роста, морфологии и атомной структуры установлено,

что предлагаемые условия обработки пористых материалов из спеченных порошков губчатого Ti позволяют сформировать иерархически микроструктурированные анодно-оксидные покрытия, характеризующиеся нанопористой аморфной матрицей, содержащей наноструктурированные микроконусы анатаза.

4. Заключение

Изучение влияния условий гальваностатического процесса на рост анодно-оксидных покрытий на образцах пористых порошковых материалов из губчатого титана в электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.15\text{ мас.}\% \text{ HF}$ показало, что анодирование при плотности тока $j_m \approx 202\text{ mA/g}$ приводит к формированию рентгеноаморфного слоя TiO_2 толщиной порядка $250\text{--}350\text{ нм}$ с регулярно расположенными порами/трубками с эффективным диаметром $(50 \pm 20)\text{ нм}$. Анодирование при больших значениях тока j_m в диапазоне от 230 до 1890 mA/g вызывает появление наноструктурированных микроконусов $\alpha\text{-TiO}_2$ с диаметрами оснований и высотой до $4\text{--}4.5\text{ мкм}$, неравномерно располагающиеся в рентгеноаморфной оксидной матрице. Полученные покрытия на поверхности пористых материалов из спеченных порошков губчатого титана с высокой удельной поверхностью и иерархической микро/на-

ноструктурой перспективны для целого спектра применений, в частности, в дизайне устройств фотокаталитической очистки окружающей среды и для получения супергидрофобных поверхностей, что может явиться направлением дальнейших исследований.

Заявленный вклад авторов

Яковлева Н. М. – научное руководство, концепция исследования, написание текста, итоговые выводы. Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н. – проведение исследования кинетики роста, морфологии методом атомной силовой микроскопии, обобщение результатов, написание текста. Лукиянчук И. В. – проведение исследований морфологии, элементного состава, атомной структуры, научное редактирование текста. Чубиева Е. С. – обработка микроскопических изображений, подготовка рисунков.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Riboni F., Nguyen N. T., So S., Schmuki P. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties. *Nanoscale Horizons*. 2016;1: 445–466. <https://doi.org/10.1039/C6NH00054A>
- Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 6–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25946608>
- Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chemical Reviews*. 2014;114(1): 9385–9454. <https://doi.org/10.1021/cr500061m>
- Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2007;11: 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004>
- Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. Titanium nanostructures for biomedical applications. *Nanotechnology*. 2015;26: 1–18. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>
- Kowalski D., Kim D., Schmuki P. TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nano Today*. 2013;8(3): 235–264. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.04.010>
- Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлева Н. М., Толстик В. Е., Шелухина А. И., Шульга А. М. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании. *Журнал технической физики*. 2018;88(9): 1377–1383. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46424.25-18>
- Yoriya S., Mor G. K., Sharma S., Grimes C. A. Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(28): 3332–3336. <https://doi.org/10.1039/B802463D>
- Xiao X. F., Ouyang K. G., Liu R. F., Liang J. H. Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing. *Applied Surface Science*. 2008;255(6): 3659–3663. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.014>
- Allam N. K., Grimes C. A. Room temperature one-step polyol synthesis of anatase TiO₂ nanotube arrays: photoelectrochemical properties. *Langmuir*. 2009;25(13): 7234–7240. <https://doi.org/10.1021/la9012747>
- Liao Y., Wang X., Ma Y., Li J., Wen T., Jia L., Zhong Z., Wang L., Zhang D. New mechanistic insight of low temperature crystallization of anodic TiO₂ nanotube array in water. *Crystal Growth & Design*. 2016;16(4): 1786–1791. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01234>
- Lamberti A., Chiodoni A., Shahzad N., Bianco S., Quaglio M., Pirri C. F. Ultrafast room-temperature crystallization of TiO₂ nanotubes exploiting water-vapor treatment. *Scientific Reports*. 2015;5(1): 7808–7013. <https://doi.org/10.1038/srep07808>
- Wang X., Zhang D., Xiang Q., Zhong Z., Liao Y. Review of water-assisted crystallization for TiO₂ nanotubes. *Nano-Micro Letters*. 2018;10(4): 77–105. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0230-4>
- Wang C., Wang M., Xie K., Wu Q., Sun L., Lin Z., Lin C. Room temperature one-step synthesis of microarrays of N-doped flower-like anatase TiO₂ composed of well-defined multilayer nanoflakes by Ti anodization. *Nanotechnology*. 2011;22(30): 305607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/30/305607>
- Huang J., Lai Y., Wang L., Li S., Ge M., Zhang K., Fuchs H., Chi L. Controllable wettability and adhesion on bioinspired multifunctional TiO₂ nanostructure surfaces for liquid manipulation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(43): 8531–18538. <https://doi.org/10.1039/C4TA04090B>

16. Li S., Li Y., Wang J., Nan Y., Ma B., Liu Z., Gu J. Fabrication of pinecone-like structure superhydrophobic surface on titanium substrate and its self-cleaning property. *Chemical Engineering Journal*. 2016;290: 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.014>
17. Rhee O., Lee G., Choi J. Highly ordered TiO₂ microcones with high rate performance for enhanced lithium-ion storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016;8(23): 14558–14563. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03099>
18. Park J., Lee G., Choi J. Key anodization factors for determining the formation of TiO₂ microcones vs nanotubes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017;164(9): D640–D644. <https://doi.org/10.1149/2.1601709jes>
19. Park J., Choi J. Formation of well dispersed TiO₂ microcones; the 20% surface occupation. *Applied Surface Science*. 2018;448: 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.033>
20. Park J., Kim S., Lee G., Choi J. RGO-coated TiO₂ microcones for high-rate lithium-ion batteries. *ACS Omega*. 2018;3(8): 10205–10210. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00926>
21. Xing J., Xia Z., Hu J., Zhang Y., Zhong L. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode. *Corrosion Science*. 2013;75: 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.06.004>
22. Xing J., Li H., Xia Z., Hu J., Zhang Y., Zhong L. Formation and crystallization of anodic oxide films on sputter-deposited titanium in potentiostatic and potential-sweep modes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(10): C503–C510. <https://doi.org/10.1149/2.066310jes>
23. Xing J.-H. Xia Z.-B., Hu J.-F., Zhang Y.-H., Zhong L. Growth and crystallization of titanium oxide films at different anodization modes. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013;160(6): 239–246. <https://doi.org/10.1149/2.070306jes>
24. Palma D. P. da S., Nakazato R. Z., Codaro E. N., Acciari H. A. Morphological and structural variations in anodic films grown on polished and electropolished titanium substrates. *Materials Research*. 2019;22: 1–98. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0362>
25. Zhang L., Duan Y., Gao R., Yang J., Wei K., Tang D., Fu T. The effect of potential on surface characteristic and corrosion resistance of anodic oxide film formed on commercial pure titanium at the potentiodynamic-aging mode. *Materials*. 2019;12(3): 370. <https://doi.org/10.3390/ma12030370>
26. Yoo H., Lee G., Choi J. Binder-free SnO₂-TiO₂ composite anode with high durability for lithium-ion batteries. *RSC Advances*. 2019;9: 6589–6595. <https://doi.org/10.1039/C8RA10358E>
27. Kim Y.-T., Youk J. H., Choi J. Inverse-direction growth of TiO₂ microcones by subsequent anodization in HClO₄ for increased performance of lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*. 2020;7(5): 1057–1285. <https://doi.org/10.1002/celec.202000114>
28. Савич В. В., Бобровская А. И., Тарайкович А. М., Беденко С. А. Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них. *Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-12): труды международной научно-технической конференции, 27–29 июня 2012, Санкт-Петербург*. СПб.: Издательство Политехнического университета; 2012. с. 523–529.
29. Савич В. В. Методы регулирования пористой структуры спеченных материалов из губчатых порошков титана. *Порошковая металлургия*. 2016; 70–76. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=37590838>
30. Шелухина А. И., Степанова К. В., Кокачев А. Н., Толстик В. Е. Модификация поверхности пористых материалов из губчатого порошка титана методом анодного оксидирования. *Порошковая металлургия*. 2015;38: 180–184.
31. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н. Рост и кристаллизация анодно-оксидных пленок на спеченных порошках титана. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. Сборник докладов 12-го Международного симпозиума, 7–9 апреля. Минск, 2021. В 2 ч. Ч. 2*. Минск: Издательство Белорусская наука; 2021. с. 421–429.
32. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Куравый В. Г. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1):124–134. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>
33. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокачев А. Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti–Al. *Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Серия Естественные и технические науки*. 2015;147(2): 81–86. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23306599>
34. Habazaki H., Uozumi M., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. *Corrosion Science*. 2003;45: 2063–2073. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00040-4)
35. Habazaki H., Uozumi H., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E., Wood G. C. Breakdown of anodic films on titanium and its suppression by alloying. *Journal of Corrosion Science and Engineering*. 2003;6: 107. Available at: <https://www.jcse.org/view-Paper/ID/206/fajeUDexa2dF4qbiP7Hh6yvJ8mTNE>

36. Nagesh Ch. R. V. S., Ramachandran C. S., Subramanyam R. B. Methods of titanium sponge production. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2008;61(5): 341–348. <https://doi.org/10.1007/s12666-008-0065-7>

37. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003;6(3): 12–14. <https://doi.org/10.1149/1.1545192>

38. Mazzarolo A., Curioni M., Vicenzo A., Skeldon P., Thompson G. E. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochimica Acta*. 2012;75: 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.114>

39. Liu Z. J., Zhong X., Walton J., Thompson G. E. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. *Journal of The Electrochemical Society*. 2016;163(3): E75–E82. <https://doi.org/10.1149/2.0181603jes>

Информация об авторах

Яковлева Наталья Михайловна, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>
nmyakov@petrsu.ru, nmyakov@gmail.com

Шульга Алиса Михайловна, инженер, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3844-7110>
shulga.alisa@gmail.com

Лукиянчук Ирина Викторовна, к. х. н., с. н. с., Институт химии ДВО РАН (Владивосток, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>
lukiyanchuk@ich.dvo.ru

Степанова Кристина Вячеславовна, к. т. н., доцент, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>
lady.cristin4ik@yandex.ru

Кокатев Александр Николаевич, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>
nelan-oxid@bk.ru

Чубиева Елена Сергеевна, инженер, Петрозаводский государственный университет, (Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>
echubieva07@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022; одобрена после рецензирования 20.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.