Е.А. Марьева
О.В. Попова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Инженерно-технологическая академия**

**Е.А. МАРЬЕВА
О.В. ПОПОВА**

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Монография

Таганрог
Издательство Южного федерального университета
2016

УДК 544.653.23
ББК 35.35
М25

Рецензенты:
доктор технических наук, профессор Ивановского государственного химико-технологического университета *Балмасов А.В.*
доктор технических наук, профессор Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина *Соловьева Н.Д.*

Марьева, Е.А.
М25 Электрохимическое модифицирование титана в водно-органических электролитах: монография / Марьева Е.А., Попова О.В.; Южный федеральный университет. – Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2016. – 151 с.
ISBN 978-5-9275-2211-8

В монографии представлен анализ существующих методов и представлений о закономерностях процессов электрохимического модифицирования титана, приводятся результаты исследований процессов синтеза диоксида и нитридов титана в водно-органических электролитах; свойств и характеристик диоксидных и нитридных пленок в зависимости от параметров электрохимических процессов.

Предназначена для специалистов в области синтеза функциональных покрытий, для студентов и аспирантов, изучающих электрохимию, материаловедение.

ISBN 978-5-9275-2211-8 УДК 544.653.23
ББК 35.35

© Южный федеральный университет, 2016
© Марьева Е.А., Попова О.В., 2016

Содержание

Введение.....5
1. Характеристика и способы получения наноразмерных металл-оксидных материалов.....8
1.1. Особенности формирования пористых оксидов металлов методом анодной поляризации.....8
1.2. Структура пористых металл-оксидных наноразмерных материалов.....9
2. Титан и диоксид титана: характеристика, основные свойства, способы получения.....13
2.1. Титан и его сплавы.....13
2.2. Диоксид титана.....18
2.3. Неэлектрохимические методы синтеза диоксида титана.....24
2.3.1. Золь-гель - метод.....24
2.3.2. Гидротермальные методы синтеза.....26
2.3.3. Промышленный синтез диоксида титана.....30
2.3.4. Синтез под действием ультразвука и микроволнового излучения.....35
2.3.5. Методы осаждения из газовой фазы.....35
2.3.6. Пиролиз в газовой фазе.....36
2.3.7. Термическое окисление металлического титана.....39
2.4. Анодное поведение титана в различных электролитах.....39
2.4.1. Окисление титана и титановых сплавов в кислых и нейтральных растворах электролитов.....39
2.4.2. Окисление титана и титановых сплавов в щелочных растворах.....42
2.5. Методы синтеза и механизм формирования пористого анодного оксида титана.....43
2.5.1. Характеристика методов синтеза.....43
2.5.2. Электролиты для синтеза пленок диоксида титана и их влияние на продукт реакции.....48

2.5.3. Формирование массивов нанотрубок анодного оксида титана: механистическая модель.....49
3. Методы синтеза и механизмы формирования пленок нитридов титана.....60
3.1. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридов титана.....63
3.2. Вакуумные методы синтеза нитридов титана.....66
3.3. Современные электрохимические методы синтеза нитрида титана.....69
4. Электрохимический синтез диоксида и нитридов титана в водно-органических электролитах.....71
4.1. Влияние состава электролита на характер продуктов электролиза.....71
4.2. Исследование процессов и продуктов синтеза диоксида титана.....78
4.2.1. Синтез диоксида титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля.....78
4.2.2. Синтез диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицерина.....89
4.3. Синтез нитридов титана методом анодной поляризации.....101
4.3.1. Синтез нитридов титана в электролитах, содержащих фторид аммония.....103
4.3.2. Синтез нитридов титана в электролитах, не содержащих элемент азота.....104
4.4. Электрохимический способ синтеза нитридов титана в водно-органических электролитах как перспективная экологически чистая и безопасная технология.....122
4.5. Технологические рекомендации по электрохимическому модифицированию титана в водно-органических электролитах.....126
Заключение.....131
Библиографический список.....132

Введение

В настоящее время одну из наиболее обширных областей научных и технических знаний представляет собой разработка методов получения и применения наноразмерных материалов в различных приложениях. Общество широко заинтересовано в исследованиях в области создания и изучения свойств и применения наноматериалов. Такие исследования проводятся по всему миру и опираются на финансовую поддержку крупных инвесторов как в лице различных промышленных корпораций, так и в лице государства.

Главное отличие наноматериалов – это размер частиц, который лежит в пределах от 1 до 100 нм по одной из координат, что и определяет их специфические свойства. Наночастицы представляют собой устойчивые и химически стабильные вещества, обособленные от окружающей среды. Размер и форма наночастиц представлены достаточно разнообразно и определяют их физические и химические свойства, которые в большинстве случаев сильно отличаются от свойств «массивных» частиц того же вещества. Поэтому большое количество как фундаментальных исследований, так и исследований, проводимых для решения прикладных задач и создания новых функциональных материалов для технического применения, направлено на возможность управления размерами и формой наночастиц и представляет собой важную научную область.

В результате поиска возможностей синтеза наноразмерных материалов был разработан ряд методов и технологий синтеза, таких как самосборка наночастиц [1], литография [2], методы механохимии [3], золь-гель [4, 5], методы, предполагающие использование шаблонов [6], анодное окисление [7–11].

Указанные выше методы предполагают получение наночастиц с различными параметрами структуры, физико-химических, физико-механических, электронных и оптических свойств, что позволяет использовать синтезированные функциональные материалы в различных технических приложениях и гибко встраивать технологии синтеза в технологические производственные цепочки.

Диоксид титана, в том числе наноразмерной величины, широко используются в медицине, фотоэлектронных преобразователях (ФЭП), как материал для газочувствительных датчиков, катализаторов очистки воды от органических загрязнений, как наполнитель и пигмент для лакокрасочной индустрии и косметологических средств.

ФЭП на основе диоксида титана представляют собой недорогие и достаточно эффективные приборы, с КПД не менее 10 %.

Диоксид титана является биосовместимым материалом, отторжение которого человеческим организмом практически не происходит, поэтому активно ведутся разработки в области создания имплантатов с покрытием из диоксида титана. Наиболее эффективными считаются пористые пленки диоксида титана, с которыми происходит наиболее полное сцепление живых тканей и имплантата. Именно такие покрытия позволяют получать электрохимические методы синтеза.

Использование пористых материалов на основе диоксида титана в качестве катализатора процессов очистки воды представляет достаточно перспективную задачу, так как данный процесс протекает при воздействии солнечного света, а следовательно такие системы для очистки могут быть совершенно автономны.

Пленки нитридов титана хорошо известны в качестве декоративных покрытий, покрытий трущихся поверхностей, функциональных слоев в микроэлектронике. Такие пленки позволяют создать поверхностные слои с ценным комплексом эксплуатационных характеристик по коэффициенту трения, износостойкости, контактной выносливости, усталостной прочности, соответственно надежности и долговечности. Соединения Ti_xN_y обладают хорошей проводимостью, химической, температурной устойчивостью, не подвержены процессам старения, поэтому могут с успехом использоваться как для слаботочных систем, так и для контактов сильнотоковой электрической аппаратуры. Контакты с такими покрытиями будут обладать повышенной стабильностью переходного сопротивления, низким трением и износом. Отметим, что покрытия на основе

соединений Ti_xN_y имеют микротвёрдость до 30-37 ГПа, температуру эксплуатации до 600 °С.

Таким образом, исследования в области разработки эффективных методов и технологий модифицирования поверхности титана и синтеза пленок диоксида и нитридов титана на поверхности различных материалов не теряют актуальности.

1. Характеристика и способы получения наноразмерных металл-оксидных материалов

1.1. Особенности формирования пористых оксидов металлов методом анодной поляризации

Одним из наиболее перспективных и востребованных направлений в современной технологии создании функциональных материалов является синтез пористых структур [12]. К ним, например, относятся пористый кремний [13] и пористые анодные оксиды металлов [14].

Функциональные материалы на основе пористых анодных оксидов металлов получили широкое применение в разнообразных высокотехнологичных приложениях, таких как солнечные элементы, сенсебилизированные красителем (СЭСК) [15], сенсоры и датчики для воздушной и водной сред [16, 17], катализаторов электролиза воды [18] и других областях оптики и электроники. Методами анодного окисления металлов можно добиться высокоразвитой пористой структуры с высокими характеристиками полученного материала. Процесс анодного окисления позволяет контролировать геометрические размеры пор (такие как диаметр поры, толщину стенок, длину трубок и др.), получить хорошую равномерность и упорядоченность массивов нанотрубок, наностержней или пор на больших площадях поверхности.

Наиболее широко известен пористый анодный оксид алюминия (АОА) [19], часто его используют в качестве шаблона для синтеза различных наночастиц, наностержней или нанотрубок. Также пористые анодные оксиды были получены для вентильных (пассивирующихся) металлов, например, титана [20], циркония [21], тантала [22], вольфрама [23], гафния [24], ванадия [25]. Впервые сведения о синтезе пористых анодных оксидов указанных выше металлов появились в 1990-х – 2000-х годах. После этого технологии создания упорядоченных пористых структур быстро приобрели широкий исследовательский интерес в среде ученых всего мира

благодаря уникальным физико-химическим, физико-механическим, микроструктурным и оптическим свойствам материалов, получаемых в результате применения этих технологий [140].

1.2. Структура пористых металл-оксидных наноразмерных материалов

Все пористые анодные оксиды металлов имеют схожую структуру. В металл-оксидной структуре пленки можно выделить следующие составляющие: слой пористого анодного оксида, барьерный оксид и металлическая подложка (рис. 1).

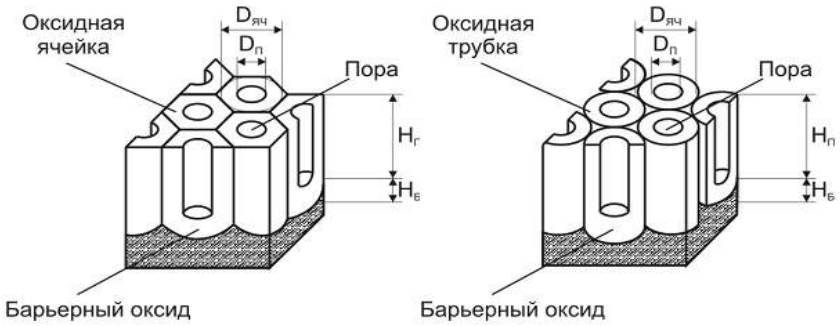


Рис. 1. Схема строения пористых анодных оксидов металлов: а - элементарная ячейка структуры – нанопора; б – элементарная ячейка структуры – нанотрубка; $D_{яч}$ – диаметр элементарной ячейки; $D_п$ – внутренний диаметр поры; $H_п$ – высота поры; $H_б$ – толщина барьерного слоя

Пленка пористого оксида представляет собой массив плотноупакованных нанотрубок либо пор, расположенных упорядоченно в массе сплошного оксида, чаще всего ориентированных перпендикулярно подложке. В сечении нанотрубки и поры могут быть круглыми или гексагональными. Вершины пор

могут быть либо открытыми, либо закрытыми и частично открытыми, что зависит от параметров проведения процесса синтеза оксида.

Барьерный слой представляет собой плотную однородную тонкую пленку оксида металла, который отделяет массив нанотрубок от металлической подложки.

Особенности структуры оксидных материалов обусловлены процессами, протекающими в электрохимической ячейке в ходе анодной поляризации металлов, и зависят от множества факторов.

В процессе формирования пористых оксидов металлов методом анодной поляризации обычно выделяют три этапа. На первом этапе синтеза (I) происходит формирование пленки однородного плотного оксида. Для этого этапа на графике, характеризующем протекание процесса в гальваностатическом режиме, наблюдается рост потенциала (рис. 2, а), на графике, соответствующем протеканию процесса в потенциостатическом режиме, наблюдается уменьшение плотности тока (рис. 2, б).

Для второго этапа формирования анодных оксидов металлов характерно локальное травление образовавшегося оксида, т. е. происходит зарождение пор. Этот процесс (II) сопровождается падением значения потенциала в гальваностатическом режиме и возрастанием плотности тока в потенциостатическом.

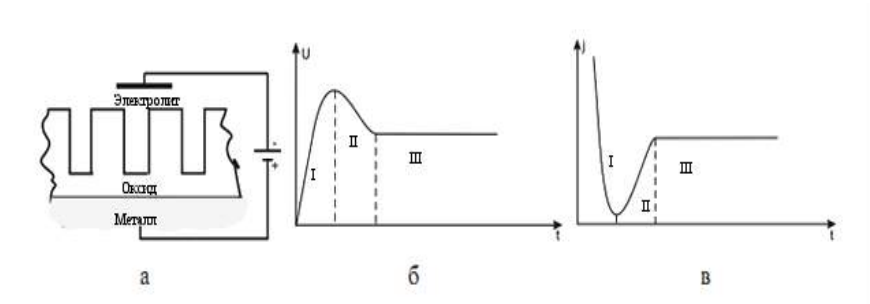


Рис. 2: а – схема электрохимической ячейки; б – кривая изменения потенциала в гальваностатическом режиме; в – кривая изменения плотности тока в потенциостатическом режиме

Таблица 1

Составы растворов электролитов, применяемых при синтезе анодных пористых оксидов

Раствор электролита	Примеры растворов электролитов
Водные растворы кислот	0,5–1% водные растворы H_2SO_4 (HF, HCl и др.)
Водные растворы щелочей	0,5–1% водные растворы KOH (NaOH)
Водные растворы солей	0,5–1% водные растворы NH_4F (KF)
Растворы на основе полярных органических растворителей (этиленгликоль, глицерин и др.) с добавлением солей и кислот	Растворитель + NH_4F Растворитель + HF
Растворы на основе полярных органических растворителей (этиленгликоль, глицерин и др.) с добавлением солей, кислот и воды	Растворитель + NH_4F + H_2O Растворитель + HF + H_2O

Третий этап (III) – формирование пористой структуры и продвижение границы раздела фаз металл/оксид вглубь окисляемой подложки. На данном этапе в реакционной среде происходит упорядочивание структуры и рост толщины пленки.

Таким образом, можно осуществить подбор определенных условий проведения процесса, например, электрофизические параметры окисления, природа электролита, концентрации компонентов электролита (табл. 1), температура реактора, параметры перемешивания и др., которые будут особым образом влиять на геометрические параметры полученного пористого материала, что в

свою очередь приведет к возможности варьирования физико-химических, физико-механичеких, оптических, защитных и электрических свойств оксида. В структуре пористого оксида можно выделить следующие значимые параметры:

– пористость структуры синтезированного оксида;
– внутренние и внешние диаметры поры;
– толщина стенки нанотрубки;
– толщина синтезированного пористого слоя или длина нанотрубки;
– толщина барьерного оксида;
– упорядоченность структуры.

Однако если для пористого анодного оксида алюминия (АОА), одного из первых пористых оксидов, полученных методом анодного окисления и поэтому наиболее изученного, известны эмпирические соотношения условий синтеза и параметры сформированного в этих условиях материалов, то для вентильных металлов нет достаточно четких правил и корреляций между условиями синтеза и параметрами оксидов.

Из многообразия оксидов тугоплавких металлов наибольший интерес вызывает пористый анодный оксид титана. Соответственно в мировой научной литературе имеется достаточно большое число сообщений о проводимых исследованиях процессов электрохимического формирования оксида титана и свойствах полученного пористого материала [7-10, 20] и создания на его основе различных устройств радио-, микро-, нано- и оптоэлектроники.

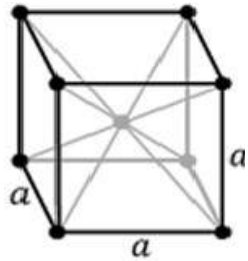
О методах синтеза пористого анодного оксида титана (АОТ), особенностях анодного поведения титана и физико-химических характеристиках АОТ, а также возможных приложениях речь пойдет в следующих разделах данной работы [140].

2. Титан и диоксид титана: характеристика, основные свойства, способы получения

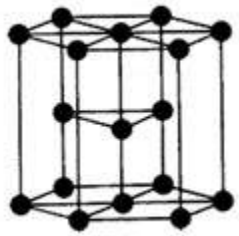
2.1. Титан и его сплавы

Титан – один из наиболее распространённых элементов, его содержание в земной коре занимает четвертое место после алюминия, железа и магния. Титан характеризуется высокой температурой плавления – 1668° С, плотность данного металла составляет 4510 кг/м^3. Титан имеет две полиморфные модификации – низкотемпературную (рис. 3, а) и высокотемпературную (рис. 3, б) [26]. Низкотемпературная, до 882° С, модификация Ti_{α} имеет гексагональную плотноупакованную решетку с периодами а = = 0,296 нм, с = 0,472 нм. Высокотемпературная модификация, или Ti_{β}, характеризуется объемно-центрированной кубической решеткой с периодом а = 0,332 нм.

Наиболее популярный способ получения титана магниетермический. Производство титана включает в себя несколько стадий. Первая стадия – это обогащение титановых руд, выплавка из полученных руд титанового шлака и последующее получение из шлака четыреххлористого титана. Последний восстанавливают до металлического состояния с использованием магния [27].



а



б

Рис. 3: а – прямая решётка β-титана (ОЦК параметр а=3,28Å); б – прямая решётка α-титана (ГПУ параметры а=2,951Å; с=4,691 Å)

Основным сырьем для получения титана являются титано-магнетитовые руды. Из них выделяют ильменитовый концентрат, в котором содержится около 40-45 % диоксида титана и около 50 % оксида железа, остальное – пустая порода. Одним из промежуточных продуктов на приведённой выше технологической схеме является титановый шлак, который содержит от 80 до 90 % оксида титана и небольшое количество примесей других оксидов. Побочным продуктом данной технологии является чугун, который используется в металлургическом производстве. Принципиальная схема производства титана из ильменитовой руды представлена на рис. 4.

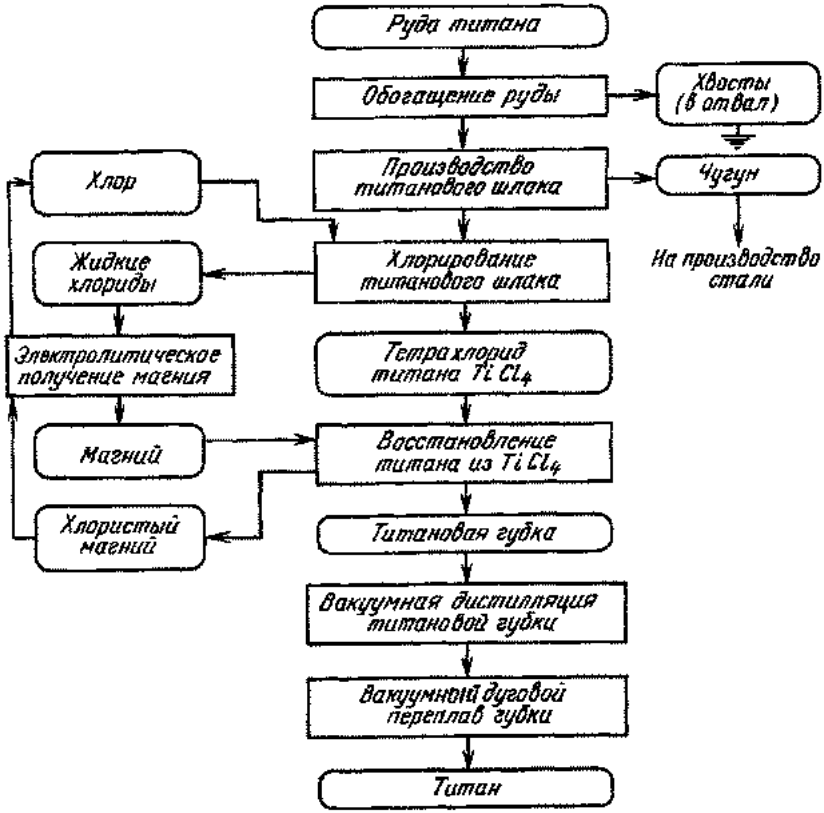


Рис. 4. Принципиальная схема производства титана

Титановый шлак хлорируют в специальных печах при температуре 800-250° С и полученный таким образом четыреххлористый титан отделяется от остальных компонентов смеси благодаря разнице температуры кипения хлоридов.

Металлический титан восстанавливают из четыреххлористого титана в реакторах при температуре 950-1000 °С. Для этого в реактор вводят магний, с помощью которого происходит восстановление с образованием хлорида магния и металлического титана.

Чаще всего полученные твердые частицы полученного титана спекаются, а жидкий хлорид магния выводят из реактора. Полученный титановый материал называют титановой губкой. Для удаления примесей из титановой губки пористый материал нагревают до температуры 950° С в вакууме для предотвращения перехода титана в оксиды. Полученный таким образом титан имеет множественные дефекты, поэтому его вторично переплавляют. После переплавки чистота полученного титана приближается к 99,7 % [27].

Металлический титан получают как в виде чистого металла (99,99 %), так и в виде технического титана. Технический титан подвергают маркировке в зависимости от количества содержащихся в нем примесей. Так, марка титана ВТ1-00 содержит менее 0,10 % примесей, марка титана ВТ1-0 – менее 0,30 %.

Технический титан достаточно хорошо обрабатывается давлением. Сварку можно осуществлять методом точечной или аргонодуговой сварки. Механическую обработку титана осуществляют инструментами из твердых сплавов при малых скоростях резания и применением интенсивного охлаждения.

Для улучшения свойств титана часто вводят легирующие добавки, которые по характеру влияния на полиморфные модификации титана подразделяют на α-стабилизаторы, β-стабилизаторы и нейтральные элементы.

К α-стабилизаторам относят элементы, повышающие температуру полиморфного α-β – перехода и, соответственно, расширяющие область твердых растворов на основе титана α-формы. К ним относятся Al, O, N. При этом на практике чаще всего

используют в качестве легирующего агента Al, так как введение кислорода и азота приводит к повышению хрупкости титана. Наличие алюминия в титановом сплаве приводит к уменьшению плотности, водородной хрупкости, увеличивает модуль упругости и предел прочности материала при повышенных и обычных температурах.

Введение в титан β-стабилизаторов, таких элементов, как Mo, Cr, V, Mn, приводит к расширению области твердых растворов на основе титана в β-форме, так как снижают температуру полиморфного α-β – перехода. Указанные легирующие добавки обычно приводят к повышению прочности и жаропрочности полученных сплавов, увеличивают термическую стабильность, хотя снижают пластичность. При этом при проведении термической обработки сплавов происходит упрочнение материалов.

Нейтральные легирующие элементы оказывают малое воздействие на температуру полиморфного α-β – перехода и не изменяют фазового состава сплавов на основе титана. Введение таких добавок целесообразно при необходимости влияния на свойства титана без влияния на фазовый состав сплава, путем изменения свойств α- и β- фаз, с которыми они и образуют твердые растворы. Наиболее часто в качестве таких легирующих добавок используют Sn, Zr, Hf, Th. Из приведенного ряда элементов наибольшей популярностью пользуются сплавы с добавками олова и циркония.

Как указывалось выше, на свойства титановых сплавов, влияют примеси, способные образовывать с титаном твердые растворы внедрения и устойчивые химические соединения. К таким примесным элементам относятся кислород, азот, углерод, водород. При наличии указанных элементов в составе сплава повышается твердость материала, пределы прочности и текучести увеличиваются, однако значительно уменьшается пластичность, ухудшаются свариваемость и штампуемость, снижается коррозионная стойкость. Поэтому содержание этих примесей в титане стараются ограничить сотыми, а иногда тысячными долями процента.

В меньшей степени, но сходным образом, на свойства титановых сплавов влияют железо и кремний, образующие с титаном твердые растворы замещения.

Сплавы на основе титана подвергают различным процедурам, призванным улучшить качество получаемого материала. Так, например, используют операции отжига, старения, закалки, а также различные способы химико-термической обработки.

Для повышения срока службы изделий из титана и его сплавов и самого материала и их износостойкости часто проводят процедуру азотирования. Азотирование проводят в среде сухого, очищенного от кислорода азота. Данный метод применяют, так как азотирование титана в аммиаке способствует наводораживанию материала, что увеличивает хрупкость материала. Процесс азотирования проводят при температуре 850-950° С, длительность процесса составляет от 10 до 50 часов. Поверхностный слой нитрида титана, образующийся в ходе азотирования, представляет собой нитрид титана и обогащенный азотом твердый раствор. Толщины слоев нитрида титана в данном случае могут варьироваться в достаточно широких пределах от 0,06 до 0,2 мм, твердость такого покрытия – 1200 HV. Глубина слоя обогащенного азотом твердого раствора составляет 0,1-0,15 мм, твердость таких слоев лежит в пределах 500-800 HV. Часто поверхностный слой нитрида титана удаляют путем отжига полученного материала в вакууме при температурах 800-900 °С.

Для того чтобы повысить жаропрочность сплавов из титана, наиболее часто проводят силицирование.

В промышленности наибольшее применение имеет титановый сплав ВТ15. Форма его выпуска варьируется от прутков до листов. Наиболее часто этот титановый сплав применяют для создания деталей, работа которых проходит при температурах около 350° С.

Титановые сплавы часто применяют в литейном производстве, так как они обладают высокими литейными свойствами. Высокая плотность отливки и жидкотекучесть обусловлена небольшим температурным интервалом кристаллизации материала. Также

отливки из титановых сплавов редко образуют горячие трещины, характеризуются небольшим количеством крупных дефектов.

К недостаткам сплавов на основе титана можно отнести высокую склонность к поглощению газов и взаимодействие с материалом форм для отливки.

Одним из наиболее распространённых сплавов на основе титана является сплав титана и интерметаллидов. Указанные сплавы подразделяются на жаропрочные сплавы и сплавы, обладающие памятью формы. Жаропрочные сплавы относятся к системе титан-алюминий.

Для сплавов, обладающих памятью формы, основой являются никелиды титана. Такие сплавы чаще всего используются в космической технике, например, для создания самораспаковывающихся антенн [27].

2.2. Диоксид титана

В промышленности и технологиях достаточно часто применяется диоксид титана (TiO_2). Диоксид титана является амфотерным оксидом с более ярко выраженным основным характером. Известно три полиморфные кристаллические модификации диоксида титана – анатаз, рутил и брукит. Все указанные полиморфные модификации встречаются в природе в виде соответствующих минералов. Чаще всего в природе диоксид титана находится в загрязненном состоянии, при этом наблюдается окраска минерала в зависимости от загрязняющих элементов, чаще всего это железо.

Синтетический или очищенный диоксид титана представляет собой белый порошок, при нагревании материал приобретает желтоватую окраску.

При нагревании порошка диоксида титана происходит переход вещества из аморфного состояния в кристаллическое, при этом наблюдается выделение большого количества теплоты.

Получение титана можно проводить в системе титан – кислород. На практике получить двуокись титана можно при горении тонко измельченного титана в избытке чистого кислорода или же при горении расплавленного титана в избытке чистого кислорода. Этот процесс может быть описан следующей реакцией:

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 + 225{,}5 \text{ ккал.}$$

Также синтез диоксида титана можно осуществлять при нагревании на воздухе моноокиси титана или полуторроокиси титана. В этом случае процесс характеризуется следующими уравнениями реакций:

$$2TiO + O_2 \rightarrow 2TiO_2 + 223{,}2 \text{ ккал,}$$

$$2Ti_2O_3 + O_2 \rightarrow 2TiO_2 + 176{,}2 \text{ ккал.}$$

Получение двуокиси титана можно проводить путем взаимодействия титана, чаще всего в виде порошка, и оксидами различных металлов, основным условием является небольшая теплота образования этих оксидов. Примером таких реакций могут быть следующие уравнения:

$$3Ti + 2Fe_2O_3 \rightarrow 3TiO_2 + 4\,Fe + 283{,}9 \text{ ккал;}$$

$$2Ti + 2Fe_3O_4 \rightarrow 2TiO_2 + 3\,Fe + 183{,}5 \text{ ккал;}$$

$$Ti + 2CuO \rightarrow TiO_2 + 2Cu + 150{,}5 \text{ ккал.}$$

Не менее популярны способы получения оксида титана из других его солей под действием кислорода. Например, при нагревании в атмосфере кислорода различных галогенидов титана получают диоксид титана:

$2TiCl_2 + O_2 \rightarrow 2TiO_2 + TiCl_4 + 167{,}3$ ккал;

$TiI_2 + O_2 \rightarrow TiO_2 + I_2 + 161{,}8$ ккал;

$4TiCl_3 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 3TiCl_4 + 85{,}3$ ккал;

$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + Cl_2 + 42{,}5$ ккал;

$2TiI_3 + 2O_2 \rightarrow 2TiO_2 + 3I_2 + 288{,}2$ ккал.

Также получение диоксида титана возможно при обжиге сульфидов титана:

$TiS + 2O_2 \rightarrow TiO_2 + SO_2$;

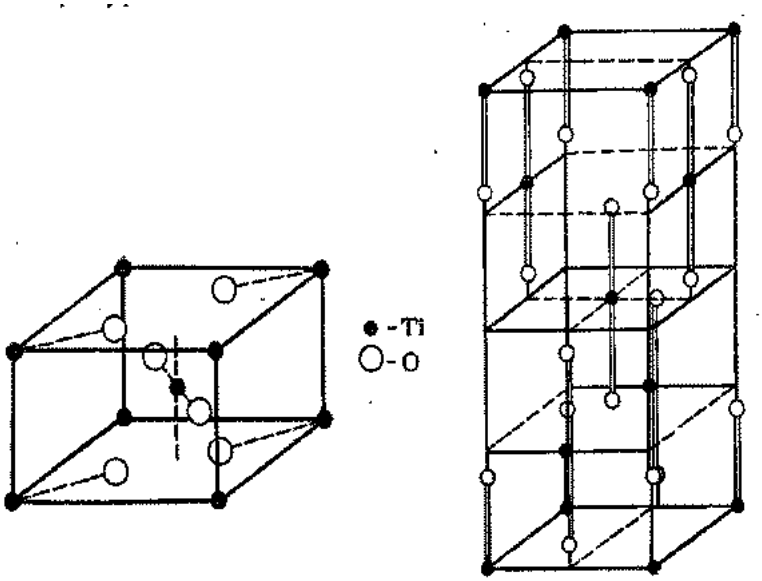
$Ti_2S_3 + 5O_2 \rightarrow 2TiO_2 + 3SO_2$;

$TiS_2 + 3O_2 \rightarrow TiO_2 + 2SO_2$.

Как отмечалось выше, диоксид титана способен существовать в трех полиморфных кристаллических модификациях: рутил имеет игольчатые кристаллы тетрагональной сингонии, анатаз – пирамидальные кристаллы тетрагональной сингонии и брукит – орторомбической сингонии.

Анатаз и рутил являются устойчивыми формами диоксида титана, брукит неустойчивой. Синтетический диоксид титана обычно получают в форме анатаза или рутила. Брукит существует только в природной форме. Термодинамически устойчивой формой считается рутил.

На рис. 5 представлены кристаллические решетки диоксида титана в формах анатаз и рутил.



а б

Рис. 5. Кристаллическая решетка диоксида титана:
а – рутил; б – анатаз

Форма, в которой находится диоксид титана, сильно влияет на его физико-химические свойства. Так например, плотность полученного диоксида титана может составлять от 4,190 до 4,215 г/см^3 и зависит от температуры, при которой проходил синтез оксида: чем выше температура синтеза, тем больше будет плотность.

Температура плавления титана составляет 1842 ± 6 °С, теплота плавления 194 кал/г. Электропроводность диоксида титана чаще всего определяется стехиометрическом составом оксида. Удельная электропроводность образцов диоксида титана, близкого по составу к TiO_2 при температуре 20 °С, составляет 10^{-11}См/м. При повышении температуры удельная электропроводность диоксида титана увеличивается так же, как и с увеличением содержания кислорода в образцах. Однако под давлением кислорода электропроводность диоксида титана уменьшается. Данная зависимость указывает на то, что тип проводимости диоксида титана является электронным.

Диоксид титана сильно преломляет и рассеивает свет.

Как отмечалось ранее, диоксид титана является амфотерным оксидом, для него преобладают основные свойства. Однако они выражены достаточно слабо. Двуокись титана практически не растворима в воде. С учетом слабых основных и кислотных свойств диоксида титана и малой растворимости данный материал считается достаточно инертным.

Однако диоксид титана способен взаимодействовать с простыми веществами. Диоксид титана способен восстанавливаться под воздействием водорода и металлов, причем условия восстановления сильно влияют на результат синтеза. Так возможно восстановление титана до двух или трех валентного состояния. Например при взаимодействии диоксида титана с водородом при температура около 1000 °С образуется полутораокись титана при проведении той же реакции под давлением и при температурах до 2000 °С диоксид титана восстанавливается до моноокиси титана. Описанные процессы представлены следующими реакциями:

$$2TiO_2 + H_2 \rightarrow Ti_2O_3 + H_2O - 30{,}4 \text{ ккал};$$

$$TiO + H_2 \rightarrow TiO + H_2O - 43{,}8 \text{ ккал}.$$

При восстановлении диоксида титана парами натрия получается смесь двух- и трехвалентных оксидов титана, а также титанат натрия:

$$4TiO_2 + 4Na \rightarrow Ti_2O_3 + TiO + Na_4TiO_4.$$

Восстановление диоксида титана алюминием может проходить вплоть до элементарного титана, возможные процессы представлены реакциями ниже:

$$6TiO_2 + 2Al \rightarrow 3Ti_2O_3 + Al_2O_3;$$

$3TiO_2 + 2Al \rightarrow 3TiO + Al_2O_3$;

$3TiO_2 + 4Al \rightarrow 3Ti + 2Al_2O_3$;

Также восстановление диоксида титана можно осуществлять и металлическим титаном:

$3TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_2O_3$,

$TiO_2 + Ti \rightarrow TiO$.

При взаимодействии неметаллов с диоксидом титана можно отметить следующие реакции: это реакции диоксида титана со смесью водорода и азота, в результате которых получается нитрид титана, также реакция со фтором, в результате которой получается тетрафторид титана, реакция диоксида титана хлором, в результате которой получается хлорид титана и выделяется кислород, при взаимодействии угля происходит восстановление диоксида монооксида титана. Данные процессы могут быть описаны следующими уравнениями реакции:

$TiO_2 + 2H_2 + N_2 \rightarrow TiN_2 + 2H_2O$;

$TiO_2 + 2F_2 \rightarrow TiF_4 + O_2$;

$TiO_2 + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + O_2$;

$TiO_2 + C \rightarrow TiO + CO$.

Диоксид титана способен взаимодействовать с неорганическими соединениями. Так, возможны реакции диоксида титана фтороводородом и хлороводородом. При стандартных

условиях взаимодействие диоксида титана с хлороводородом может быть описано реакцией

$$TiO_2 + 2HCl \rightarrow H_2[TiO_2Cl_2].$$

При температуре 800°С и в присутствии угля реакция протекает по следующей схеме:

$$TiO_2 + 2C + 4HCl \rightarrow TiCl_4 + 2CO + 2\ H_2.$$

В разбавленных растворах минеральных кислот диоксид титана не растворим. Исключение составляет только разбавленная плавиковая кислота.

В концентрированных растворах едких щелочей происходит медленное растворение диоксида титана.

С солями диоксид титана может реагировать только при высоких температурах или при сплавлении.

При взаимодействии с гидридами металлов происходит восстановление диоксида титана.

С органическими соединениями диоксид титана реагирует только при нагревании, поэтому его можно считать инертным по отношению к большинству органических веществ. При этом диоксид титана является хорошим адсорбентом многих органических веществ, особенно в аморфном состоянии.

2.3. Неэлектрохимические методы синтеза диоксида титана

2.3.1. Золь-гель-метод

Одним из самых распространенных и простых методов синтеза диоксида титана является золь-гель-метод. Важнейшей стадией процесса является реакция полимеризации золя или геля в результате гидролиза соединения предшественника (прекурсора). В качестве

предшественника обычно выступают различные соединения, например, неорганические соли металлов, металлоорганические соединения. Согласно данной технологии возможно образование как твердых гелей, после полной поляризации коллоида и испарения растворителя, так и аэрогелей, которые получаются при удалении растворителя в сверхкритических условиях с образованием материала с высокой пористостью и низкой плотностью вещества.

Диоксид титана чаще всего получают, используя в качестве прекурсора соли четырехвалентного титана, например, тетрахлорид титана. Данный метод синтеза диоксида титана основан на способности солей титана подвергаться гидролизу и склонности продуктов гидролиза к полимеризации и образованию коллоидов. При окончательной полимеризации гидратированного вещества происходит потеря молекул растворителя (дегидратация) и формирование частиц диоксида титана.

Данный метод синтеза является достаточно простым, не требует сложного оборудования и дорогостоящих реактивов, в качестве растворителя используется вода, температуры синтеза лежат в диапазоне 0-100° С. Золь-гель-метод позволяет получить диоксид титана с различной морфологией, физико-химическими свойствами и дисперсностью частиц.

Применение в ходе синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет регулировать морфологию частиц, то есть получать частицы с различной ограненной формой: например, частицы диоксида титана, полученные авторами [27] и приведенные на рис 6.

Помимо традиционного золь-гель-метода, где в качестве растворителя выступает вода, при синтезе диоксида титана используют золь-метод. В данном случае реакции проводят в безводной среде. В качестве прекурсоров используют тетрагалогениды титана, которые способны вступать в обменные реакции с кислородсодержащими молекулами. Данный метод синтеза позволяет получать диоксид титана с высокой дисперсностью частиц размером до 50 нм. Управлять размером частиц можно при введении в реакционную смесь различных ПАВ [29-31]. На рис. 7 приведены

примеры частиц диоксида титана, полученных с применением золь-гель-метода.

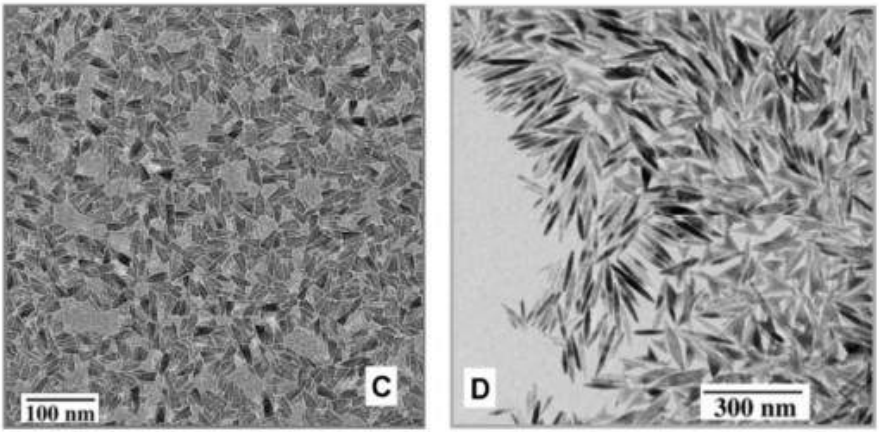


Рис. 6. Наноразмерный TiO_2, полученный при использовании золь-гель-метода; прекурсор – алкоголяты титана в присутствии гидроксида тетраметиламмония [27]

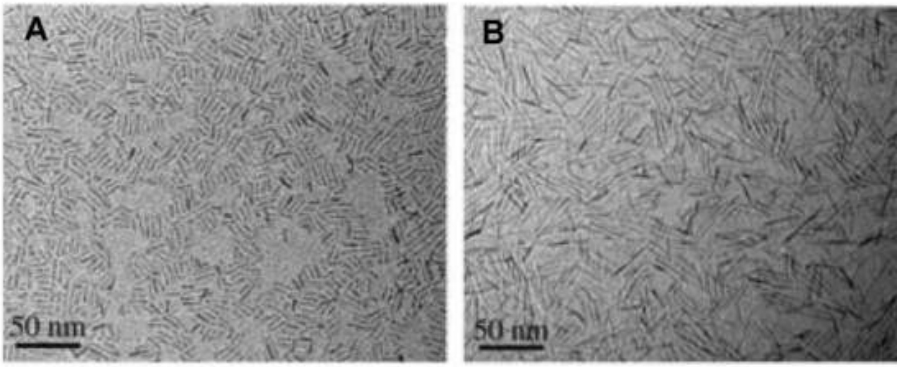


Рис. 7. Наноразмерный диоксид титана, полученный при использовании золь-гель-метода [30]

2.3.2. Гидротермальные методы синтеза

Для проведения гидротермального синтеза оксида титана используют различные автоклавы с покрытиями, например,

тефлоновым, при высоких температурах в водных растворах и высоких давлениях. Температура внутри автоклава может превышать температуру кипения воды, это достигается путем повышения давления насыщенных паров над раствором. Регулировка давления внутри автоклава происходит за счёт количества вводимой в автоклав реакционной смеси и температуры протекания реакции.

Гидротермальный метод часто используют для получения частицы диоксида титана в керамической промышленности. Метод позволяет получить частицы различной дисперсности, в том числе и наноразмерные частицы [32, 33].

Наноразмерный диоксид титана получают путем гидротермальной обработки активированных осадков прекурсоров титана с водой. Полученные осаждением активированные осадки активизируют при повышенных температурах с добавлением различных пептизаторов. Синтезированные таким образом оксид титана фильтруют, обрабатывают при повышенных температурах и подвергают окончательной сушке. Управлять размером и морфологией частиц возможно несколькими путями: варьируя температуру, исходные компоненты реакционной смеси и их концентрацию или природу пептизатора.

Использование гидротермального метода синтеза диоксида титана позволяет получать частицы кристаллов с небольшим распределением по размерам (рис. 8) [32].

Также форма диоксида титана может принимать вид нитей (рис. 9). Данный метод синтеза был предложен авторами в статье [33].

В работах [34-37] показано, что использование гидротермального метода в сочетании с щелочными растворами позволяет получить необычные структуры диоксида титана. Такие формы нанотрубок диоксида титана получили название «свиток», «луковица» или «окружность», в зависимости от формы и структуры трубок. Примеры всех трех структур приведены на рис. 10.

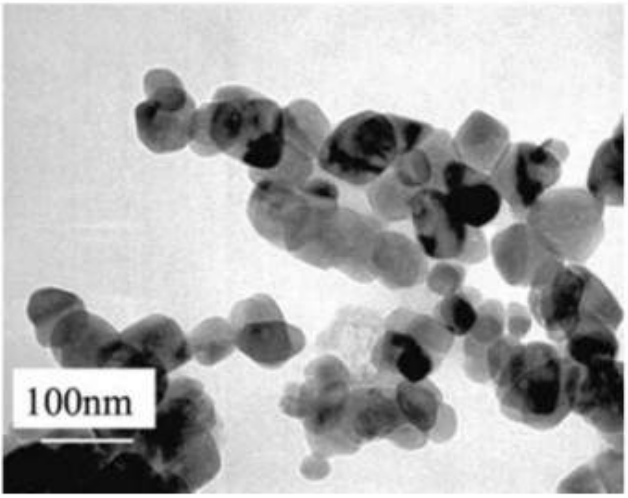


Рис. 8. Кристаллы диоксида титана с небольшим распределением по размерам частиц [32]

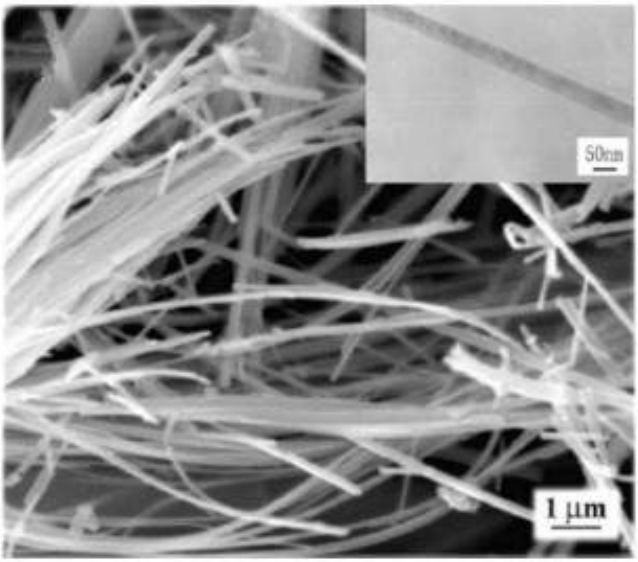


Рис. 9. Синтезированный диоксид титана в виде нитей [33]

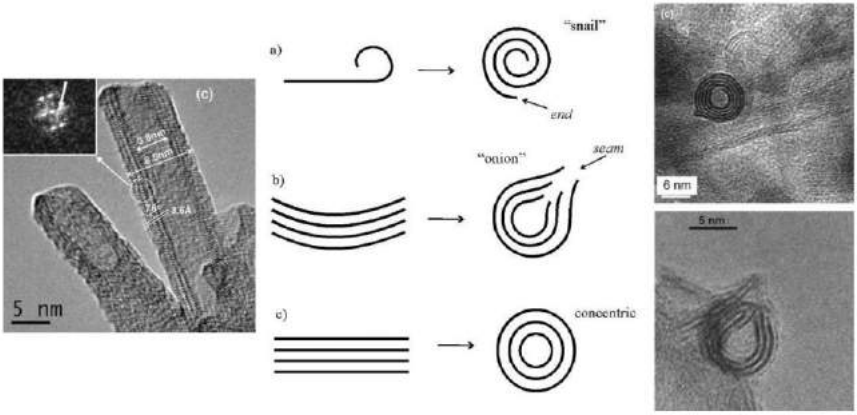


Рис. 10. Образцы сформированных в структурах свиток, луковица и круг нанотрубок диоксида титана

При синтезе диоксида титана используют также сольватотермический метод. Данный метод синтеза аналогичен гидротермальному способу изготовления диоксида титана, однако в качестве растворителя используются неводные жидкости. В данном случае температуры, при которых проводится синтез, могут быть существенно выше 100 градусов. Это достигается путем использования органических растворителей с высокой температурой кипения.

Данный метод синтеза позволяет точно контролировать размер и кристалличность диоксида титана, форму частиц по сравнению с гидротермальным синтезом. Важная роль в формировании морфологии кристаллов диоксида титана играет природа растворителя, наличие ПАВ, а также концентрации компоненты реакционной смеси.

Предполагается, что формирование подобных структур происходит за счёт образования титаната натрия, который обладает слоистой структурой и потом расслаивается на отдельные кристаллические слои, которые сворачиваются в свитки, луковицы или циклические структуры.

После синтеза происходит обработка полученного материала растворами кислот, что позволяет удалить из структуры катионы натрия и сформировать конечный продукт – диоксид титана. При этом структура сформированных нанотрубок остается неизменной. Данные покрытия могут быть получены на различных подложках.

2.3.3. Промышленный синтез диоксида титана

В промышленности диоксид титана получают, используя два основных метода: сульфатный и хлоридный. Сущность этих методов одинакова. В обоих случаях в качестве сырья для производства диоксида титана используют либо природный минерал рутил, либо ильменитовый концентрат.

Впервые сульфатный способ был применён в 1931 году для производства синтетического анатаза. В 1941 году метод был преобразован для получения диоксида титана в модификации рутила.

Первой стадией синтеза является перевод руды в раствор с использованием концентрированной серной кислоты, далее раствор охлаждают и разбавляют до необходимой концентрации. После этого производят очистку полученного раствора от различных примесей, в частности от катионов железа. Для этого трехвалентное железо восстанавливает до двухвалентного состояния и далее центрифугированием отделяют в виде кристаллов сульфата железа.

Очищенный от примесей, полученный на предыдущей стадии, раствор сульфат титанила ($TiOSO_4$) подвергают гидролизу путем воздействия гидроксида натрия. В результате процесса гидратации получают хлопьевидный гидратированный диоксид титана, который очищают от поверхностных примесных соединений, сушат и отжигают при температуре 200...900 °C во вращающихся барабанных печах. Для формирования необходимой модификации диоксида титана при отжиге добавляют зародыши TiO_2 в соответствующей модификации.

Данный метод промышленного синтеза диоксида титана имеет ряд недостатков, важнейшим из которых является большое

количество отходов, а также сложность очистки синтезированного диоксида титана от различных примесей металлов, которые не позволяют получить пигмент с высокой степенью белизны.

Так как данный метод синтеза диоксида титана является одним из основных методов синтеза в промышленности, рассмотрим его подробно [38].

Сульфатный метод синтеза диоксида титана является достаточно сложным и трудоемким процессом, технологическую схему которого можно видеть на рис. 11.

Первым этапом технологии сульфатного синтеза диоксида титана является разложение титансодержащего концентрата. Для этого концентрат только измельчают, разлагают концентрированной серной кислотой (85-95 %) в реакторах периодического действия. Реакционную смесь нагревают при помощи пара и одновременно перемешивают с сжатым воздухом. Реакция взаимодействия серной кислоты с титансодержащей рудой является экзотермической. Процесс начинают при температурах около 120° С. Однако в процессе синтеза происходит разогрев смеси до 200° С. Нередко в процессе синтеза из-за повышенной температуры наблюдаются выбросы реакционной массы. После охлаждения масса затвердевает и выход ильменитового концентрата составляет не менее 95 %.

После полного охлаждения смеси при температуре 55-65° С происходит выщелачивание водой в течение нескольких часов. В результате получается кислый раствор, который представляет собой сложный коллоидно-химический состав. Параметры данного состава зависят от содержания в нём кислоты, температуры и времени выдержки. Полученная смесь содержит в своем составе диоксид титана, сульфат железа и другие сульфаты, серную кислоту. Кроме этого, в смеси содержится некоторое количество неразложившегося ильменита, кремнезёма и других нерастворимых загрязнителей, находящихся в виде коллоидной суспензии.

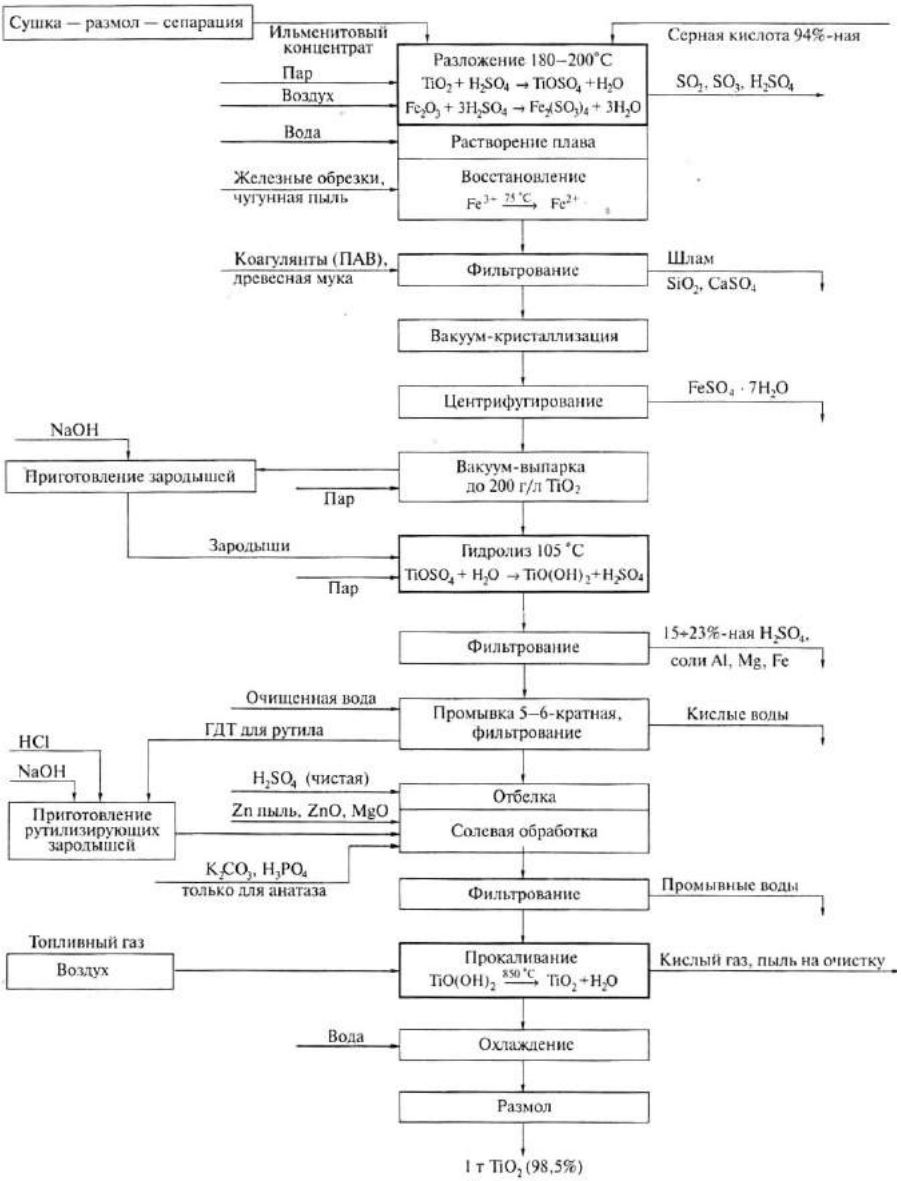


Рис. 11. Технологическая схема синтеза диоксида титана методом сульфатного синтеза

Вторым этапом является очистка полученных на первом этапе сульфатных растворов. Главным недостатком на данном этапе является наличие сульфатов железа в двух- и трехвалентном состоянии. Для предотвращения гидролиза и совместного с гидроксидом титана осаждения трехвалентных солей железа происходит восстановление катиона железа (III) до катиона железа (II). Для этого в раствор вводят железный скрап, конец реакции перехода железа (III) в железо (II) определяет наличие фиолетового окрашивания раствора, который создают катионы трехвалентного титана, при этом катион Ti^{3+} является сильным восстановителем, что предотвращает обратный переход катиона железа в трехвалентное состояние.

Полученный таким образом раствор отмывают на намывных фильтрах шлама и осветляют, проводя коагуляцию коллоидных частиц с помощью ПАВ или ВМС.

Осветленный раствор очищают от сульфата железа, охлаждая его до -2° С, в результате чего сульфат железа кристаллизуется и выпадает в осадок. Осадок соли отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием. Выявлено, что наилучшим для дальнейшего синтеза является раствор, содержащий до 200 г/л TiO_2, поэтому очищенный раствор упаривают до указанной концентрации, после чего он подвергается гидролизу.

Следующая стадия синтеза диоксида титана представляет собой гидролиз растворов титанила сульфата. Для сокращения времени гидролиза в предгидролизный раствор вводят зародыши гидроксида титана. Эта процедура также позволяет получать частицы гидроксида титана заданного размера. Гидролиз обычно проводят в специализированных реакторах, которые снабжены мешалками, системами обогрева и охлаждения. Помещенный в реактор раствор нагревают, добавляют в него заготовленные заранее зародыши и гидролизуют при температуре кипения раствора (105-110 °С) до превращения 96-97 % титанила сульфата в гидроксид титана. Полученный осадок отфильтровывают и подвергают многократной

промывке на вакуумфильтрах, после чего производят удаление адсорбированных на поверхности ионов железа. Для этого применяют смесь порошка металлического цинка и химически чистой серной кислоты. Следующей стадией является перевод полученного гидроксида титана в нужную модификацию посредством введения дополнительных компонентов. Например, оксид цинка – для получения рутильной формы диоксида титана и для получения анатазной формы – K_2CO_3.

После этого прокаливают полученный гидроксид титана в трубчатых печах при температурах 800-900° С в течение 8 ч с получением диоксида титана.

Далее полученный диоксид титана охлаждают, измельчают в шаровых мельницах методом мокрого размола. Вытекающую из мельницы пульпу направляют в гидроциклоны или центрифуги для разделения частиц по размерам. В зависимости от дальнейшего применения диоксида титана проводят его поверхностную обработку различными модификаторами и сушат.

Хлоридный метод синтеза диоксида титана был разработан в пятидесятых годах 20 века. Он выгодно отличается от сульфатного метода низким количеством отходов производства, а также высоким качеством получаемого продукта.

Первой стадией процесса синтеза диоксида титана хлоридным методом является хлорирование титановой руды в присутствии кокса или угля. Продуктом данного процесса является газообразный тетрахлорид титана. Полученный тетрахлорид титана очищают от примесей перегонкой. Далее газообразный тетрахлорид титана поступает в печи, где его сжигают в токе чистого кислорода при температурах 400-1000° С, в результате чего образуется диоксид титана и хлор, который направляют на повторное использование для хлорирования руды. Хлоридный метод синтеза диоксида титана позволяет напрямую регулировать фазовый состав получаемого продукта изменением температуры проведения процесса. В результате получают высокодисперсный диоксид титана, который подвергают очистке от адсорбированного на его поверхности хлора. Дальнейшую

обработку диоксида титана проводят в зависимости от области его применения [38].

2.3.4. Синтез под действием ультразвука и микроволнового излучения

Для синтеза диоксида титана с различной морфологией были разработаны методы, в ходе которых происходит воздействие на реакционную среду микроволнового излучения или ультразвука. Применение звуковых волн или микроволнового излучения позволяет создавать в реакционной среде очаги с высокой температурой и высоким давлением, что существенно ускоряет протекание химических реакций и способствует качественному перемешиванию реагентов.

При синтезе диоксида титана сонохимическими (под воздействием ультразвука) методами были получены наночастицы, нанотрубки и наностержни.

В результате микроволнового синтеза был получены нанотрубки диоксида титана. Основным преимуществом данного метода является короткое время синтеза, что обусловлено равномерным нагревом всех областей реакционной среды путем поглощения микроволнового излучения [39, 40].

2.3.5. Методы осаждения из газовой фазы

Синтез диоксида титана из газовой фазы осуществляется химическим или физическим методами [41, 42].

Методы различают по критерию протекания при осаждении каких-либо химических процессов, например процесс образования диоксида титана или их отсутствию.

Примером химического осаждения диоксида титана из газовой фазы может служить получение нанокристаллических пленок диоксида титана пиролизом тетраизопропоксида титана ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) в газовой среде кислорода и гелия. Также в качестве прекурсоров для

синтеза оксида титана из газовой фазы могут являться различные металлоорганические соединения титана.

Физическим методом синтеза диоксида титана можно назвать метод осаждения металлического титана в вакууме на различные подложки с последующим окислением полученных слоев газообразным кислородом. В ходе такого синтеза диоксид титана получают в виде кристаллов, нитей и стержней.

Недостатками данных методов синтеза оксида титана являются сложное оборудование, необходимость использования чистых газовых сред, высоких температур синтеза, сложность управления фазовым составом.

2.3.6. Пиролиз в газовой фазе

Порошкообразный диоксид титана можно синтезировать в газовой фазе методом пиролиза различных соединений титана. Пиролиз классифицируют согласно характеру процессов. Так выделяют высокотемпературное окисление и высокотемпературное разложение газообразных прекурсоров диоксида титана, газофазный гидролиз и процессы с участием аэрозолей.

Для получения диоксида титана методом высокотемпературного разложения в качестве прекурсоров используют алкоголяты титана или галогениды титана. Эти вещества способны достаточно легко испаряться при повышенной температуре либо обладают хорошей летучестью. Процессы синтеза в данном случае проводят с применением различных газовых горелок, лазеров или индукционных печей.

Присутствие паров воды при низких, по сравнению с температурами разложения, температурах газообразные прекурсоры диоксида титана могут подвергаться гидролизу, в результате чего происходит образование высокодисперсных частиц диоксида титана.

Кристаллы диоксида титана при проведении синтезов с применением указанных методов формируются путем слипания молекул кластеров, образующихся в ходе протекающих реакций.

Пример частиц, получаемых в результате данного синтеза, изображен на рис. 12. Данные частицы синтезированы авторами [43] при высокотемпературном окислении паров тетрахлорида титана.

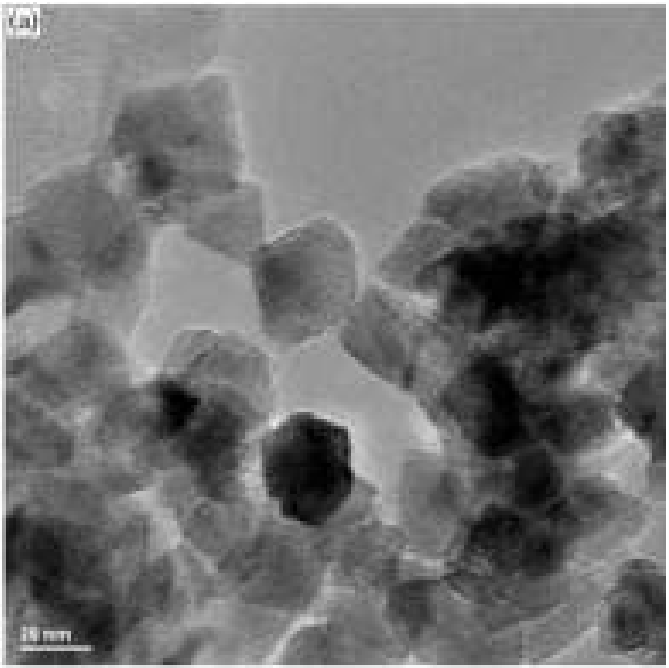


Рис. 12. Наночастицы диоксида титана (анатаз), синтезированные методом высокотемпературного окисления

Один из наиболее современных методов синтеза диоксида титана – это метод пиролиза аэрозолей, получивший широкое распространение в последние десятилетия. Основным отличием данного метода от других методов газофазного синтеза является то, что прекурсоры диоксида титана находятся в каплях аэрозоля, вводимого в зону реакции. При попадании в реактор в каплях аэрозоля при высокой температуре происходит процесс гидролиза, соединение прекурсоров и образование гидратированного диоксида титана. После удаления растворителя, полученный диоксид кристаллизуется.

Данный метод интересен тем, что позволяет получить оксид титана в виде микро- или наносфер. Это происходит благодаря тому, что капля аэрозоля имеет сферическую форму и таким образом ограничивает область формирования диоксида титана. Задавая дисперсность капель аэрозоля, можно формировать частицы диоксида титана заданного размера. Пример микросфер диоксида титана, полученных авторами [44] с применением метода пиролиза аэрозолей, представлен на рис. 13.

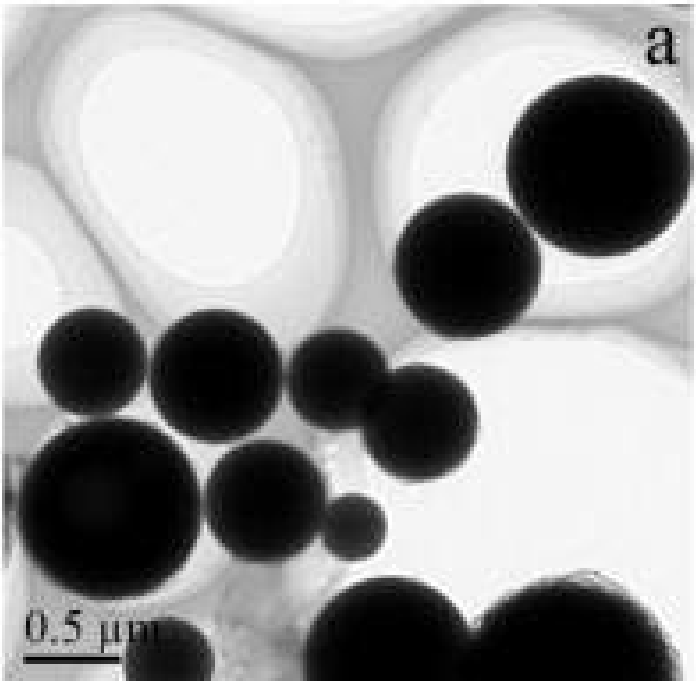


Рис. 13. Пример микросфер диоксида титана, синтезированных методом пиролиза аэрозоля [44]

2.3.7. Термическое окисление металлического титана

Синтез диоксида титана проводят не только с использованием в качестве прекурсоров солей титана. Оксид титана может быть получен путем прямого окисления металлического титана в отсутствии различных окислителей. Авторами работы [45] был предложен способ синтеза оксида титана окислением металлических форм, полученных из титановой фольги. Согласно их методике синтез проводят в содержащей кислород атмосфере, при температуре 875 °С. Зачастую синтез достаточно длителен, и занимает несколько часов. Преимуществом представленной авторами методики является возможность получения в процессе окисления монолитного кристаллического объекта за счёт того, что в процессе окисления титана из фольги происходит точечная кристаллическая сварка частей объекта.

Авторами работы [46] предложен метод формирования на поверхности металлического титана нитевидных кристаллов в результате окисления поверхности в парах ацетона при температуре 850 °С в течение полутора часов.

2.4. Анодное поведение титана в различных электролитах

2.4.1. Окисление титана и титановых сплавов в кислых и нейтральных растворах электролитов

Большое влияние на коррозионные и электрохимические свойства, проявляемые титаном в анодных процессах, оказывают условия поляризации. В частности, на процесс пассивации титанового электрода влияет состав электролита, особенно сильно такое влияние способны оказывать анионы.

Наиболее полно анодное поведение титана в различных электролитах описано в работах российских авторов в [47-61].

Рост пленки и скорость окисления титана и его сплавов определяет поступление ионов через пленку оксида в зону реакции, то

есть к поверхности раздела фаз электролит/электрод. Основным фактором, определяющим рост пленки оксида при анодной поляризации титана и его сплавов, является падение напряжения на единицу толщины пленки, характеризующее генерацию подвижных ионов в электролите и скорость их миграции к зоне реакции.

При проведении анодной поляризации титана и его сплавов в нейтральных растворах (например, если в качестве токопроводящей добавки используется Na_2SO_4, в концентрации около 1 Н) отмечается образование пленки оксида, при этом отсутствует химическое растворение окисла [62]. Величина приложенного анодного потенциала влияет на скорость окисления поверхности титанового электрода.

В процессе поляризации можно выделить два этапа – быстрое снижение плотности тока в начальный период времени и выход на стационарность при достижении определенного значения плотности тока, зависящее от величины приложенного потенциала (чем больше значение приложенного потенциала, тем выше значение плотности тока). При проведении окисления в нейтральных растворах получают пленки оксида с очень малыми толщинами.

При окислении в кислых растворах (например, 1 Н H_2SO_4) в области потенциалов около 1-1,4 В отмечается, что скорость окисления поверхности титана и его сплавов намного превышает теоретически рассчитанную по току. Предполагается, что причиной превышения рассчитанного значения скорости электрохимической реакции является химическое окисление титана, наряду с электрохимическим [63, 64, 140].

Увеличении потенциала поляризации во время синтеза до величин 1,5-1,7 В приводит к тому, что на поверхности титанового образца происходит выделение кислорода одновременно с процессами образования и растворения оксидной пленки.

При расчете по току скорости растворения оксидной пленки и исследовании данного процесса экспериментально, показано, что растворение оксида происходит медленнее, чем рассчитано.

Возможно, коррозия пленки оксида в данных условиях проведения поляризации происходит в основном за счет процесса химического растворения [65, 66].

При дальнейшем увеличении потенциала выше 2,3-2,8 В для 1 Н H_2SO_4 растворов характерно возрастание плотности тока, связанное с интенсификакацией процесса выделения кислорода на аноде, при этом количество электричества, затрачиваемое на процессы окисления металла и растворения образовавшегося оксида, остается неизменным.

При проведении окисления титана и его сплавов методом анодной поляризации в растворах серной кислоты с концентрацией H_2SO_4 от 0,1 Н до 10,5 Н в диапазоне потенциалов окисления от 2,5 В до 20 В образуется пленка диоксида титана (TiO_2), преимущественно состоящая из фазы анатаза с небольшими примесями рутила.

При проведении анодной поляризации титана и его сплавов в электролитах на основе хлоридов протекают процессы, аналогичные рассмотренным выше для серной кислоты и сульфидов. Образование оксидного слоя на поверхности титана при анодной поляризации титана в электролитах, содержащих в качестве электропроводящих добавок NaCl, $NaClO_3$, сопровождается быстрым падением плотности тока до достижения низких значений, близких к значениям тока утечки [140].

На рис. 14 представлен ряд кривых, которые характеризуют снижение плотности тока при анодной поляризации титана в растворах NaCl 300 г/л и $NaClO_3$ 300 г/л при потенциале окисления 1,85 В. Параллельно с процессом окисления титана наблюдается протекание процесса выделения молекулярного хлора. При поляризации электрода в условиях проведения синтеза при постоянной плотности тока можно наблюдать увеличение величины потенциала, что характерно и для других кислых электролитов.

Отмечено, что при анодной поляризации титана и его сплавов в хлорсодержащих электролитах на аноде происходит выделение в основном хлора, в сернокислых электролитах – кислорода.

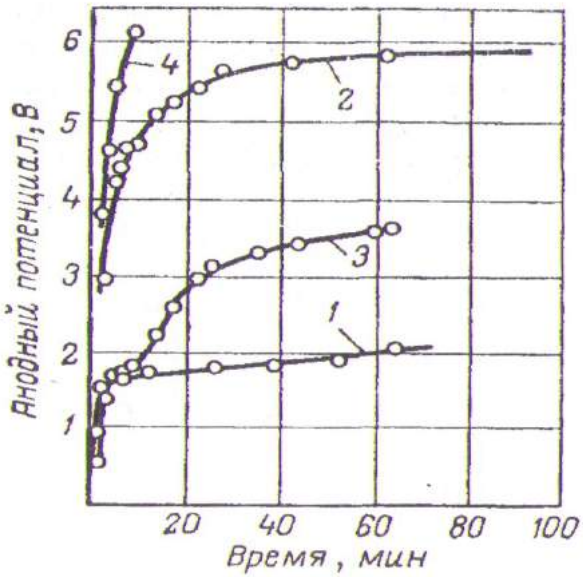


Рис. 14. Зависимость анодного потенциала титанового электрода от продолжительности электролиза при 80 °С: 1 – 300 г/л NaCl, при плотности тока 1,25 А/м²; 2 – 300 г/л NaCl, при плотности тока 10 А/м²; 3 – 300 г/л $NaClO_3$, при плотности тока 1,25 А/м²; 4 – 300 г/л $NaClO_3$, при плотности тока 10 А/м²

2.4.2. Окисление титана и титановых сплавов в щелочных растворах

Для растворов щелочей с широким диапазоном концентраций в пределах от 0,1 до 10 моль/л NaOH электрохимические свойства титана и его оксидной пленки изучены достаточно широко. [67, 68]. В щелочных растворах поверхность титана покрывается слоем оксида нестехиометрического состава, близкого к TiO_2 [68].

Процесс окисления титана в щелочных электролитах можно описать следующими электродными реакциями [68]:

$$Ti + 4OH^- \rightarrow TiO_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (1)$$

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \quad (2)$$

Скорость реакции (1) практически не зависит от величины потенциала окисления, так как она лимитируется диффузией компонентов сквозь слой пленки оксида.

Одновременно с процессом окисления, согласно реакции (3), протекает процесс растворения окисленной пленки:

$$TiO_2 + OH^- \rightarrow HTiO_3 + 2H_2O \rightarrow Ti(OH)_4 + OH^- \quad (3)$$

С возрастанием температуры реакционной среды и концентрации щелочи в электролите скорость растворения образованного оксида увеличивается. Образовавшийся в ходе реакции (3) гидроксид титана может осаждаться на поверхности титанового электрода, что приводит к замедлению процесса растворения пленки оксида [140].

2.5. Методы синтеза и механизм формирования пористого анодного оксида титана

2.5.1. Характеристика методов синтеза

В химической технологии существует ряд различных методов, при помощи которых возможно получение пленок пористого оксида титана, например при использовании метода гидротермального синтеза [24, 25], золь-гель технологий с использованием органических матриц в виде глеевых структур [4, 69], методов химического осаждения [70].

Однако в последние годы все больше внимания со стороны ученых во всем мире привлекают электрохимические методы синтеза оксидов титана с пористой структурой для применения в различных научных и технических приложениях. Примеры приложений и методы

синтеза, а также основные характеристики описаны в большом количестве работ, посвященных исследованию процессов анодного окисления титана [71-90].

Впервые о формировании при помощи метода анодной поляризации титана пленок оксида титана с пористой поверхностью сообщили Звилинг (Zwilling) и коллеги. Они проводили синтезы во фторидном электролите. В 2001 г. Граймс (Grimes) и сотрудники впервые опубликовали материал, в котором было сообщено о возможности формировании однородных массивов нанотрубок оксида титана [72]. Синтезы проводили с использованием анодной поляризации титановой фольги во фтороводородном (HF) электролите.

Для анодного окисления титановой фольги при комнатной температуре и потенциалах, лежащих в пределах от 3В до 20В, в электролитах на основе фтороводородной кислоты (водный раствор 0,5 масс. % HF) [72, 91-93] было обнаружено, что при низких потенциалах окисления пористая пленка аналогична пористым слоям Al_2O_3 [94, 140].

При увеличении значений потенциала окисления, при которых проводился синтез, до 10 В и выше получали трубчатые структуры, с толщинами слоев диоксида титана, не превышающих 500-600 нм. Позже варьируя кислотность и концентрацию электролита, при использовании фторидных растворов со значением pH 5,5, эта же группа ученых смогла синтезировать массивы нанотрубок длиной до 6,4 мкм [73]. Также авторы впервые пришли к выводу, что определяющим фактором как скорости формирования массивов наноразмерных трубок АОТ, так и скорости растворения полученного оксида, является состав электролита, в котором проводят синтез. По мнению авторов [73], главную роль в формировании массивов наноразмерных трубок имеют фторид-ионы, находящиеся в составе фторидных электролитов. [140]

Шмуки (Schmuki), Мейсак (Macak) и коллеги [74, 75] впервые сообщили о формировании электролитов длинных наноразмерных

трубок АОТ в процессе анодной поляризации титана в нейтральных фторидсодержащих растворах.

Авторы провели ряд экспериментов с использованием нейтральных буферных водных электролитов на основе KF (или NaF) и электролитов с переменным pH, в которых были получены массивы нанотрубок с улучшенной структурой. В сильнокислых растворах электролитов (pH < 1) массивы нанотрубок были получены при анодной поляризации титана при потенциалах более 25 В. При проведении синтезов в указанных электролитах определяющим условием формирования массивов нанотрубок АОТ является pH.

Другая группа ученых во главе с Мейсаком работала с безводными органическими электролитами. В этих электролитах они получили нанотрубки длиной 7 мкм, отличающиеся очень гладкими стенками трубок [95] (рис. 15).

После этого в 2006 г. группа исследователей во главе с Граймсом сообщили о возможности использования в качестве основы для электролита полярных органических растворителей, таких как этиленгликоль (ЭГ), формамид и N-метилформамид, диметилсульфоксид (ДМСО) и др. Авторы сообщили, что в таких электролитах возможно достижение длины нанотрубок до нескольких сотен микрометров [96]. Впоследствии этой же группой были получены массивы нанотрубок, длина которых достигала 1005 мкм [97].

Паулос и коллеги [98] исследовали электролиты на основе этиленгликоля с добавлением в качестве электропроводящей добавки 0,3 % NH_4F и добавки 2 об. % воды. Процесс окисления проводился при потенциале 60 В, время синтеза составило 72 часа, что считалось сильно завышенным для разработки оптимальных условий с получением оптимальных параметров массивов нанотрубок. [140]»

Сформированные в таких условиях нанотрубки АОТ имели внутренний диаметр пор около 90 нм, толщины стенок около 50 нм, расстояние между порами составляло 150-200 нм. Структура

нанотрубок, полученных Шанкаром и коллегами в 2007 г. представлена на рис. 16.

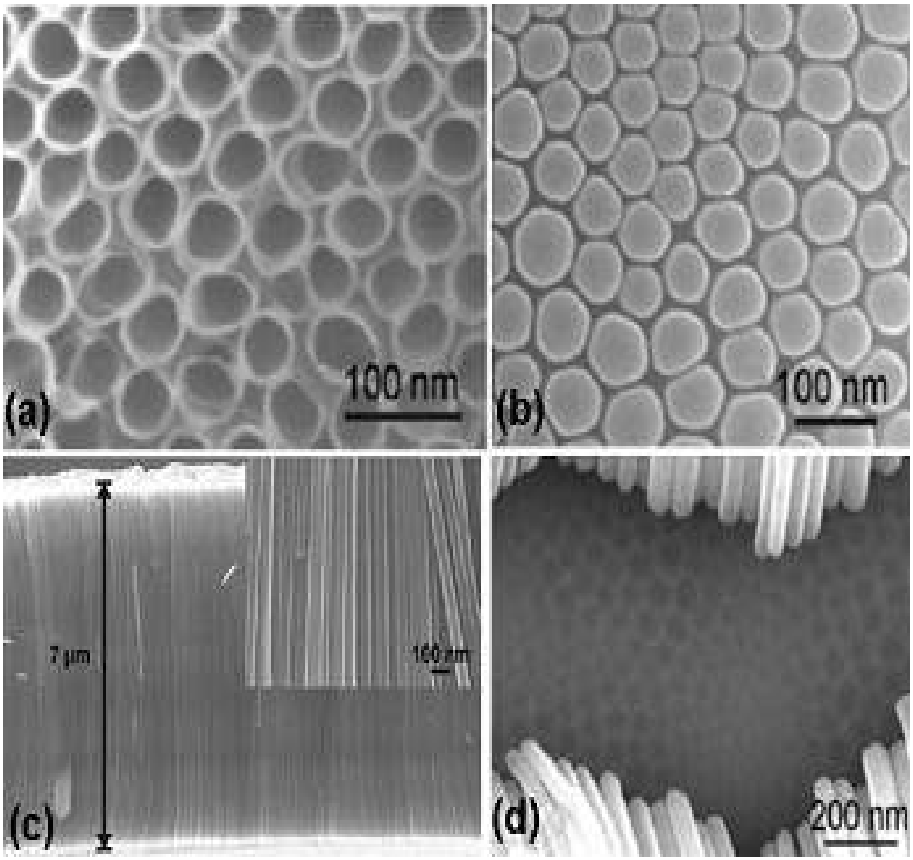


Рис. 15. Наноразмерные массивы трубкок АОТ, Мейсак и коллеги (2005 г.) [79]

Однако, несмотря на обилие исследований процессов формирования пористого АОТ, открытыми остаются вопросы о механизмах синтеза данных структур и возможностях управления этим синтезом.

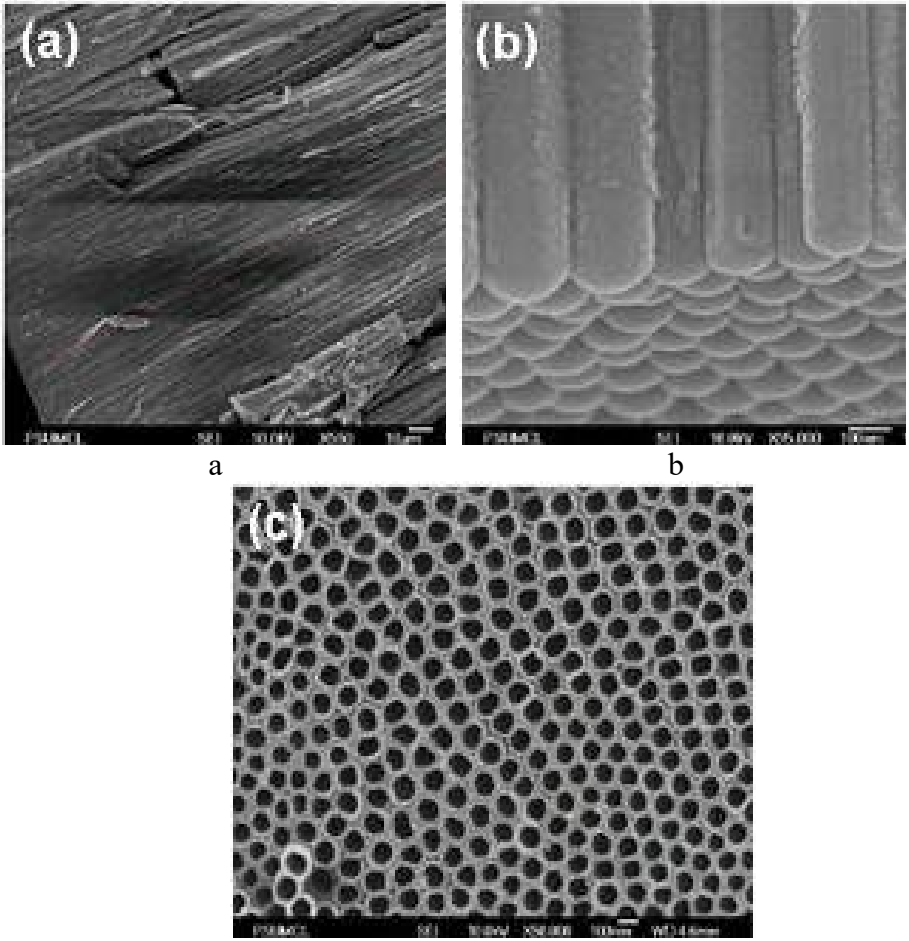


Рис. 16. Наноразмерные трубки АОТ: Шанкар и коллеги (2007): a – вид сбоку; b – вид снизу отделенных от подложки массивов нанотрубок АОТ, c – вид сверху [78]

2.5.2. Электролиты для синтеза пленок диоксида титана и их влияние на продукт реакции

В общем виде процесс, который протекает при формировании пленок оксидов в ходе анодной поляризации металлов можно описать следующей электрохимической реакцией:

$$aMet + bH_2O = Met_aO_b + 2bH^+ + 2be^- , \qquad (4)$$

где Met – любой тугоплавкий металл (Ti, W, Ta, Zr, Hf.).

Физико-химические свойства, структура и геометрические параметры сформированных в результате протекания реакции (4) зависят от ряда параметров, важнейшим из которых является состав электролита. В зависимости от свойств продукта реакции и особенностей протекания процесса, выделяют три группы электролитов.

Электролиты, в которых практически не происходит растворение образующегося оксида, выделены в первую группу. К ним относятся электролиты на основе растворов лимонной, борной кислот, нитратов, фосфатов, бикарбонатов. Проведение процессов формирования АОТ в этих электролитах приводит к образованию плотных слоев оксида, данные пленки обычно называют барьерными оксидами.

Вторая группа включает в себя электролиты со слабой способностью растворять оксид. Например, электролиты, основу которых составляют растворы серной, щавелевой, фосфорной, сульфосалициловой и др. кислот. Толщина пленок, сформированных в таких электролитах, достаточно велика. В полученных пленках можно выделить два слоя отличающихся по строению и составу. Первый слой подобен барьерному оксиду, является плотным, и его толщина составляет несколько долей микрон. Второй слой отличается пористым строением и содержит в себе большое количество анионов, входящих в состав электролита.

Электролиты, активно растворяющие пленку оксида, относятся к третьей группе. В нее входят электролиты на основе

растворов соляной кислоты, хлоридов и едких щелочей. Анодная пленка, сформированная в таких электролитах, имеет сильно разрыхленную структуру или же не образуется вовсе [140]».

2.5.3. Формирование массивов нанотрубок анодного оксида титана: механистическая модель

Существует ряд процессов, ответственных за формирование нанопористой структуры АОТ [77-94, 140]. Можно выделить несколько основных стадий процесса.

1. Рост оксида на поверхности металла, который происходит в результате взаимодействия металла с O^{2-} или OH^{-} ионами [96]. После того, как происходит образование первоначального слоя оксида, эти ионы диффундируют вглубь через слой оксида к границе раздела металл/оксид, где и вступают в реакцию с металлом.

2. Катион металла (Ti^{4+}) мигрирует из объема металла к границе раздела металл/оксид. Под действием приложенного электрического поля катионы Ti^{4+} могут быть извлечены из металла и способны мигрировать через толщу оксида к границе раздела фаз оксид/электролит.

3. Происходит растворение оксида на границе оксид/электролит, обусловленное приложением электрического поля к системе [99-101]. Из-за воздействия приложенного электрического поля связи Ti-O подвергаются поляризации и ослабляются, это содействует растворению оксида с высвобождением катиона титана. Катион Ti^{4+} остается в электролите и мигрирует к катоду, а свободные анионы O^{2-} и OH^{-} диффундируют к границе раздела металл/оксид, где вступают во взаимодействие с металлом [102-103, 140]».

4. Химическое растворение оксида или металла во время процесса анодной поляризации под действием компонентов, входящих в состав электролита. Химическое растворение оксида во фторид-содержащих электролитах играет ключевую роль в формировании нанотрубок оксида титана. При этом возможно два варианта – образование пористой структуры и образование трубчатой

структуры сформированного оксида. Предполагается, что при проведении процесса окисления при высоких потенциалах в сильнокислых электролитах образуются нанотрубки АОТ, а при низких потенциалах окисления – нанопористый АОТ.

Рассмотрим процесс формирования нанотрубок АОТ. Вначале процесса анодной поляризации происходит формирование начального слоя оксида титана [102] за счет взаимодействия на поверхности металла катионов TiO^{2+} с ионами кислорода (O^{2-}). Окисление происходит на всей поверхности металла, погруженной в объем электролита. В общем реакции анодного окисления титана можно представить как:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4e^- + 4H^+, \quad (5)$$

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2 \ . \quad (6)$$

На начальной стадии процесса анодного окисления доминирующим процессом является процесс химического растворения оксида из-за относительно большого воздействия электрического поля через тонкий слой оксида. [102]. В связи с локальным травлением оксида, отраженным в реакции (7), происходит образование небольших впадин, которые могут выступать в качестве порообразующих центров:

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O. \quad (7)$$

Затем эти впадины преобразовываются в более крупные и глубокие поры, которые равномерно распределяются по поверхности. Рост пор происходит за счет движения оксидного барьерного слоя на дно пор за счет процессов, характеризующихся реакциями (5) и (6) [102, 104]. Катионы Ti^{4+} мигрируют из объема металла на границу оксид/электролит, растворяясь в электролите [102, 103]. Скорость роста оксида на границе раздела металл/оксид и скорость растворения оксида на границе дно поры/электролит в конечном счете должны

стать равны, после чего толщина барьерного слоя остается постоянной. При этом происходит продвижение барьерного слоя оксида вглубь металла и увеличение длины поры. Также в ходе окисления возможно образование небольших впадин в пространстве между порами, дальнейшее растворение оксида в котором, в конечном счете, приводит к образованию углублений и разделению пор на трубки. Рост толщины трубчатой структуры прекращается, когда скорость растворения вершин трубок становится равной скорости движения внутрь металла границы основания трубки металл/оксид.

На рис 17. представлена принципиальная схема образования трубчатой структуры АОТ. С началом процесса анодного окисления образуется тонкий слой оксида титана на поверхности металла (рис. 17, а).

В электролите присутствует растворенный азот. В местах его локализации происходит травление оксидного слоя из-за неравномерной напряженности электрического поля, что приводит к появлению на поверхности оксида впадин (рис. 17, б). В таких впадинах слой оксида за счет растворения более тонок и напряженность электрического поля в таких локальных точках возрастает, что приводит к дальнейшему разрастанию поры за счет ускорения растворения оксида, вызванного разрывом ослабленных полем связей Ti–O. Вход поры не зависит от состояния напряженности поля и, следовательно, остается достаточно узким, в то время как распределение электрического поля внутри поры вызывает ее расширение и углубление. В результате образуются поры с частично закрытыми входами (рис. 17, в) [104, 105]. Постепенно этот слой верхнего оксида стравливается. А поскольку в промежутках между порами возможно нахождение не прореагировавшего металла, то в пространстве между порами возможно образование углублений (рис. 17, г). Рост этих впадин вглубь происходит в соответствии с механизмом характерным для образования пор. Этот процесс приводит к разделению пористой структуры на отдельные трубки (рис. 17, д).

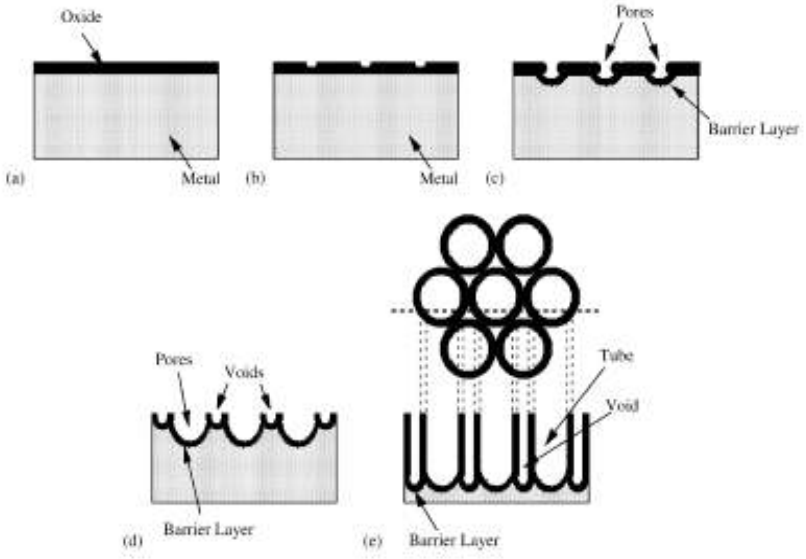


Рис. 17. Принципиальная схема эволюции массива нанотрубок при постоянном напряжении анодирования: а – образование оксидного слоя; б – образование впадин на поверхности оксидного слоя; в – рост впадин, образование поры; г – металлический слой между порами подвергается окислению и происходит порообразование; д – полностью сформированный массив нанотрубок и соответствующий вид сверху

Рост толщины слоя, как указывалось выше, зависит от соотношения скорости растворения оксида на границе оксид/электролит и роста и передвижения основания поры вглубь на границе раздела оксид/металл. После того как эти скорости сравняются, увеличение толщины слоя оксида не будет зависеть от времени процесса анодной поляризации в отдельном электролите при определенном потенциале.

Скорость химического растворения оксида определяется концентрацией F^- и pH раствора электролита (7). С увеличением концентрации F^- и H^+ увеличивается скорость химического растворения оксида.

Исследования показали, что только в определенном диапазоне концентраций F^- и кислых электролитах могут быть получены массивы нанотрубок АОТ. Для электролитов на основе разных растворителей этот диапазон концентраций колеблется.

Потенциал анодного окисления титана, при котором возможно формирование массивов нанотрубок АОТ, также связан с концентрацией F^-. При этом, более высокие потенциалы окисления требуют более высокой концентрации фторид-иона.

Образование пористой структуры оксида титана методом анодной поляризации происходит по сходной схеме, исключая стадию травления пространств между порами.

Несмотря на достаточно большое количество исследований, проводящихся во всем мире, механизмы образования пористого АОТ еще не до конца установлены, что является существенным препятствием на пути развития эффективных методов формирования пористого АОТ. Это приводит к тому, что синтез пористого диоксида титана сопряжен с высоким количеством отходов ценных ресурсов, загрязнению окружающей среды, необоснованным экономическим расходам. Поэтому одной из главных целей при исследовании процессов формирования АОТ является уточнение механизма и оптимизация процесса электрохимического окисления титана [140].

2.5.4. Физико-химические свойства пористого анодного оксида титана

Для атомов титана, рассчитанные на основании данных о изменении свободной энергии процесса, стандартные электродные потенциалы ионизации для электродных реакций [106] составляют:

$$Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e^- ; \qquad E= -1,63В; \qquad (8)$$

$$Ti \rightarrow Ti^{3+} + 3e^- ; \qquad E= -1,23В; \qquad (9)$$

$$Ti + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^-; \qquad E= -0,88В. \qquad (10)$$

Титан отличается низкой термодинамической стабильностью, значения потенциалов ионизации атомов титана более отрицательны, чем стандартный потенциал водородного электрода, следовательно, титан должен вытеснять водород из воды. Однако титан склонен к самопассивации и проявляет устойчивость не только в воде, но и в разбавленных растворах кислот.

Потенциалы образования оксидных пленок титана составляют [107]:

$$Ti + H_2O \rightarrow TiO + 2H^+ + 2e^-; \qquad E=-1{,}306В; \qquad (11)$$

$$2Ti + 3H_2O \rightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + 6e^-; \qquad E=-1{,}27В; \qquad (12)$$

$$3Ti + 5H_2O \rightarrow Ti_3O_5 + 10H^+ + 10e^-; \qquad E=-1{,}17В; \qquad (13)$$

$$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-; \qquad E=-1{,}00В. \qquad (14)$$

При электрохимическом окислении титана, как правило, образуется пленка диоксида титана, имеющая структуру анатаза с малыми количествами примеси рутила.

Свойства диоксида титана зависят от степени кристалличности и фазового состава. Так, например, для разделения носителей заряда, для таких устройств как СЭСК, более предпочтительной является структура анатаза, в то время как для газовых датчиков чаще всего используется структура рутила [108].

Диоксид титана способен существовать в трех кристаллографических модификациях: рутил, анатаз (тетрагональная решетка) и брукит (ромбическая решетка). Однако в синтетических образцах TiO_2 брукит не обнаруживается. Диоксид титана обладает амфотерными свойствами, химически очень устойчив.

Диоксид титана сохраняет свою структуру в диапазоне $TiO_{1,3}$ – $TiO_{2,0}$. Диоксид титана обладает проводимостью n-типа, является

широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,3 эВ [108].

По сравнению с другими кристаллическими модификациями наименьшей энергией обладает рутил, вследствие чего является наиболее устойчивым. Анатаз необратимо переходит в рутил, при этом скорость и температура перехода зависят от нескольких факторов, в том числе наличия примесей, присутствующих в анатазе, первичный размер частиц, текстуры, деформации в конструкции. В процессе нагревания диоксида титана при температуре около 600 °С происходит медленный переход анатаза в рутил. При повышении температуры до 800 °С и продолжительном нагревании весь анатаз переходит в рутил.

Пористый АОТ является аморфным и кристаллизуется при отжиге. В зависимости от потенциального использования полученного материала в тех или иных приложениях возможно формирование кристаллической фазы в соответствии с физико-химическими требованиями. Так для получения материала, в состав которого входит преимущественно анатаз, отжиг необходимо проводить при температуре 250-300 °С.

Благодаря своим особенным свойствам пористый АОТ на сегодняшний день является одним из наиболее перспективных материалов для использования его в различных технических приложениях.

2.5.5. Применение диоксида титана в промышленности и технологиях

В настоящее время по объемам производства диоксид титана занимает первое место в мире среди всех пигментов. Мировое производство диоксида титана превышает 5 млн тонн в год [109]. Основные сферы применения диоксида титана – это использование его в качестве белого пигмента при производстве различных красок, пластика и бумаги.

Основной причиной широкого распространения диоксида титана в промышленном производстве является его относительно низкая стоимость, нетоксичный для живых организмов и природы, а также его химическая стабильность.

Помимо использования в качестве пигмента, диоксид титана в различном виде применяют в медицине в качестве антибактериальных биосовместимых покрытий, для создания газовых сенсоров, в качестве катализаторов различных процессов окисления и восстановления, а также в качестве матрицы-носителя для катализаторов, для создания фотоэлектронных преобразователей.

Диоксид титана также широко используется в пищевой промышленности в качестве безвредного для человека белого красителя, а также в косметической промышленности в наполнителях при производстве солнцезащитных кремов для поглощения ультрафиолетового диапазона солнечного спектра.

Использование диоксида титана для высокотехнологичных отраслей промышленности началось с работы [110], в которой была показана возможность получения водорода методом электрохимического фотолиза воды с использованием полупроводникового электрода с покрытием из диоксида титана.

Следующие высокотехнологичные разработки, в которых использовался диоксид титана, были направлены на технологии промышленной очистки воды и воздуха от различных загрязнений с использованием солнечного излучения.

В основе данной технологии лежит способность диоксида титана окислять органические соединения под воздействием света.

Процесс каталитического окисления органических соединений на поверхности титана под действием ультрафиолетового излучения описан авторами работы [111]. Стоит отметить, что диоксид титана является полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,2 эВ. При поглощении этим материалом фотона с энергией, превышающий ширину запрещенной зоны, происходит возбуждение электрона валентной зоны и его переход в зону проводимости и, соответственно, образование в валентной зоне положительного заряда – дырки. В

случае диоксида титана длина волны света должна быть не менее 390 нм.

Индуцированные под воздействием света носители заряда способны мигрировать в теле полупроводника и либо рекомбинировать на дефектах кристаллической решетки, либо дрейфовать к поверхности и инициировать окислительно-восстановительные реакции адсорбированных на поверхности полупроводника молекул и ионов.

Одним из наиболее интересных приложений для использования диоксида титана является создание на его основе фото-электронных преобразователей.

В работе [112] продемонстрирована возможность эффективной электрохимической солнечной ячейки с кпд более 7 % на основе нанокристаллического оксида титана TiO_2, металлокомплексного красителя на основе рутения и йодного электролита. СФЭ такого типа получили название ячеек, сенсибилизированных органическим красителем (DSSC), или ячеек Гретцеля (рис. 18). В ячейке свет поглощается молекулами красителя, закрепленными на поверхности наночастиц TiO_2. Поглотившие фотон молекулы инжектируют электроны в наночастицы, которые затем передаются во внешнюю электрическую цепь. Электролит с ионами йода восстанавливает окисленные молекулы красителя. В настоящее время кпд СФЭ такого типа превышает 11 %.

Одним из недостатков такого электрохимического фотоэлемента является жидкий электролит, который подвержен испарению, что ухудшает их работу, поэтому в современных СЭСК используют также твердые электролиты и эвтектических расплавов [113].

Вторым недостатком СЭСК можно считать использование в качестве прозрачных электродов токопроводящие стекла. Использование таких стекол приводит к хрупкости элемента и существенному удорожанию производства. Также к недостаткам можно отнести использование дорогих «черных» красителей, в состав которых входит комплекс рутений. Поэтому являются

перспективными разработки с применением и поиском иных «черных» красителей органической природы.

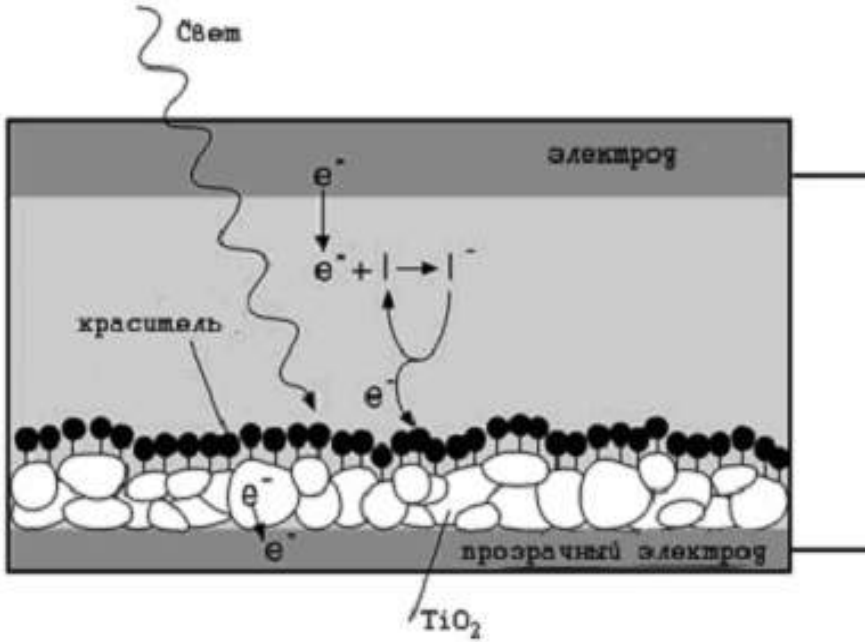


Рис. 18. Электрохимическая ячейка Гретцеля

В современных СЭСК возможно использование трех типов электролита: жидкие электролиты, твердые и эвтектические расплавы. Самый распространённый тип электролита – органический растворитель, который содержит редокс-пары йодида и трийодида I^-/I_3^-. Работа электролита в СЭ осуществляется по следующей схеме.

Перенос заряда в зону проводимости полупроводника происходит путём диффузии электронов к фронтальному электроду. Окисленные молекулы красителя восстанавливаются путём перехода электронов из электролита. Реакция происходит вблизи противоэлектрода, покрытого слоем катализатора (Pt, графит), на котором через внешнюю нагрузку замыкается цепь, куда переходит электрон с фронтального электрода. Разность потенциалов, которая

генерируется при освещении, равна разнице между уровнем Ферми нанодисперсного оксида и редокс-потенциалом электролита.

Таким образом, рабочий цикл СКСЭ происходит без каких-либо необратимых химических реакций и может быть описан следующими уравнениями:

$$ПП\,|\,D + h\nu \rightarrow ПП\,|\,D^{*},$$

$$ПП\,|\,D^{*} \rightarrow ПП\,|\,D^{+} + e_{ПП},$$

$$ПП\,|\,D^{+} + \frac{3}{2}I^{-} \rightarrow ПП\,|\,D + \frac{1}{2}I_3^{-},$$

$$\frac{1}{2}I_3^{-} + e_{Pt} \rightarrow \frac{3}{2}I^{-},$$

где ПП | D, ПП | D^* и ПП | D^+ обозначены адсорбированные на поверхности полупроводника молекулы красителя, соответственно, в основном, возбуждённом и окисленном состояниях; $e_{ПП}$ и e_{Pt} обозначены электроны проводимости плёнки TiO_2, и катализатора – противоэлектрода. Концентрационное равновесие ионов I_3^-/I_3^- восстанавливается диффузионным путём – отрицательный заряд I^- мигрирует от катализатора к фронтальному электроду и восстанавливает молекулы красителя D^+, замыкая электрическую цепь.

Физико-химические свойства диоксида титана, такие как его химическая инертность и стабильность, а также широкий спектр методов синтеза, позволяющих получить материал с развитой поверхностью и ее большой удельной площадью, открывают возможности для использования диоксида титана в качестве материала для жидкостной хроматографии в качестве неподвижной фазы [114].

Таким образом, можно сказать, что диоксид титана является одним из наиболее перспективных материалов для создания новых технологий и поиска новых приложений его использования.

3. Методы синтеза и механизмы формирования пленок нитридов титана

Тонкие пленки нитридов титана обладают высокой твердостью и широко используются в мировой промышленности в качестве упрочняющих и защитных декоративных покрытий. Наиболее известно применение нитрида титана для получения износостойких покрытий режущего инструмента, покрытий трущихся поверхностей [115-117]. Кроме того, нитрид титана имеет высокую электрическую проводимость и обладает относительно высокой химической устойчивостью, поэтому перспективен в качестве функциональных материалов в медицине [118, 119], в микроэлектронике [120, 121], материала для суперконденсаторов и литиевых источников тока [122-125].

Современные методы синтеза нитридов титана предполагают получение в результате проведения процесса продукта в виде двух возможных форм – порошкообразной (в том числе наноразмерные частицы) и пленки. В зависимости от сферы применения продукта выбирают метод синтеза нитрида титана и, соответственно, форму, в которой его получают. Немаловажными критериями также являются простота метода, его экологичность и экономическая выгодность.

Пленки нитридов титана традиционно получают различными вакуумными методами (газофазное осаждение, вакуумно-дуговое испарение, ионно-плазменное осаждение, активированное реакционное испарение и плазмо-магнетронное осаждение) [115-125]. Чаще всего для получения нитрида титана применяют методы ионно-плазменного осаждения [114-119] магнетронного распыления [120-122, 125-129]. Характеристики нитридов титана, полученных методом магнетронного распыления, являются, наиболее изученными [119-121, 124, 126-129].

Об электрохимическом получении нитридов титана сообщают авторы публикации [124]. Другой пример применения электрохимического метода в процессе получения нитрида титана –

анодное окисление титановой фольги с последующим отжигом в атмосфере аммиака [125].

Рассмотрим более подробно физико-химические свойства нитридов титана, а также методы его синтеза.

Титан достаточно интенсивно реагирует с азотом при высоких температурах. Титан является одним из немногих металлов, способных гореть в азоте, особенно бурно происходит реакция азота с расплавленным титаном. В результате такого взаимодействия образуется целый ряд твердых растворов и нитриды титана, в основном мононитрид.

Мононитрид титана чаще всего представляет собой порошок бронзового или золотистого цвета. Нитрид титана может быть получен путем непосредственного взаимодействия титана и азота при температурах, превышающих 800 °С. Этот процесс может быть описан следующим уравнением реакции:

$$2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN. \quad (15)$$

Нитрид титана представляет собой устойчивое соединение в широком интервале составов с содержанием азота в соединение от 0,87 до 1,16.

Получить нитрид титана можно также при нагревании диоксида титана в токе азота в присутствие углерода. Данный процесс описывается следующим уравнением:

$$2TiO_2 + 4C + N_2 \rightarrow 2TiN + 4CO. \quad (16)$$

Также нитрид титана можно синтезировать при взаимодействии раскалённого диоксида титана или полутораокиси титана с сухим аммиаком по следующим уравнениям реакции:

$$6TiO_2 + 8NH_3 \rightarrow 6TiN + 12H_2O + N_2; \quad (17)$$

$$Ti_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2TiN + 3H_2O. \quad (18)$$

Пленку нитрида титана можно получить на поверхности раскаленного металла при взаимодействии смеси водорода и азота тетрахлорид титана:

$$2TiCl_4 + N_2 + 4H_2 \rightarrow 2TiN + 8\ HCl. \quad (19)$$

Нитрид титана имеет кристаллическую решетку типа NaCl, плотность нитрида при температуре 25 °С при стандартных условиях составляет 5,21 г/см^3. Температура плавления нитрида титана составляет 2930° С.

Нитрид титана электропроводен. Его электропроводность уменьшается с повышением температуры, это указывает на металлический характер данного соединения. Тонкие слои нитрида титана, нанесенные на поверхность диэлектриков, ведут себя как полупроводники.

При обычных температурах нитрид титана проявляет высокую химическую устойчивость. При нагревании до температуры 1200° С и более в кислороде нитрид сгорает, реакция протекает с очень высокой скоростью. Данный процесс можно представить следующим уравнением реакции:

$$2TiN + 2O_2 \rightarrow 2TiO_2 + N_2. \quad (20)$$

Нитрид титана способен реагировать с фтором даже на холоде, с хлором при нагревании. В обоих случаях образуются соли четырехвалентного титана и молекулярный азот. В общем виде реакцию можно представить следующим образом (Hal = F, Cl):

$$2TiN + 4Hal_2 \rightarrow 2TiHal_4 + N_2. \quad (21)$$

Нитрид титана не растворим в воде, однако при взаимодействии с горячим перегретым паром происходит его

разрушение с образованием диоксида титана и выделением аммиаки и водорода:

$$2TiN + 4\ H_2O \rightarrow 2TiO_2 + 2NH_3 + H_2. \quad (22)$$

Горячие растворы щелочей взаимодействуют с нитридом титана с выделением аммиака и водорода:

$$2TiN + 8KOH \rightarrow 2K_4TiO_4 + 2NH_3 + H_2. \quad (23)$$

Нитрид титана устойчив к воздействию разбавленных минеральных кислот (кроме азотной). В присутствии сильных окислителей растворяется в плавиковой кислоте. При нагревании до 1300° С взаимодействует с хлороводородом, при этом происходит образование хлоридов титана.

С оксидами азота нитрид титана реагирует при нагревании, с оксидом углерода (II) не реагирует, с диоксидом углерода реакция протекает достаточно медленно с образованием диоксида титана:

$$2TiN + 4CO_2 \rightarrow 2TiO_2 + N_2 + 4CO. \quad (24)$$

3.1. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитридов титана

Для получения порошка нитрида титана используют метод сжигания порошка в различных условиях. Данный метод носит название синтез сжиганием или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [130, 131]. Метод был открыт в СССР, в 1967 г. профессором Мержановым и далее развивался не только в СССР, но и в Японии и США.

Метод основан на использовании прямого синтеза неорганических соединений вентильных металлов и интерметаллидов

в реакциях с выделением теплоты (экзотермических) с образованием керамических материалов.

При проведении синтеза методом СВС используют формованную из порошков соединений, участвующих в реакции, смесь (шихту), которую поджигают с одной из сторон. Следствием этого является инициация химической реакции и возникновение направленной волны горения исходных материалов. В ходе синтеза в объеме материала волна горения распространяется самопроизвольно, без воздействия извне.

СВС процессы применяются в основном для создания керамических материалов и характеризуются высокими скоростями нагрева компонентов реагирующей системы и высокими скоростями реакций, что является большими плюсами, наряду с высокой экономичностью, простотой технологии и оборудования, скоростью получения конечного результата. Однако большим минусом является сложность управления процессами синтеза.

При проведении синтеза методом СВС необходимо создание предположительного механизма протекания процесса и составление набора реакций, описывающих протекающие в реакционном объеме взаимодействий. При этом необходимо учитывать, что такие взаимодействия компонентов реакционной среды протекают в различных фазах – жидком, твердом и газообразном состоянии [140].

При синтезе керамик на основе нитрида титана используют несколько возможных процессов [132-133]. Один из них проводят по схеме реакции газ – твердое тело. В данном случае синтез проводят в соответствии с реакцией:

$$Ti\ (тв) + 0{,}5\ N_2\ (г) \rightarrow TiN\ (тв). \qquad (25)$$

Стандартная энтальпия образования для этой реакции равна 336 кДж/моль, адиабатическая температура горения (теоретическое значение) составляет 5140 К, что выше температуры плавления TiN – продукта синтеза [130]. В данном случае продукт синтеза представляет собой материал, сформированный в виде комков

неправильной формы с неравномерным распределением азота в теле образца.

Для предотвращения подобных результатов используют методы уменьшения температуры горения. Для указанных случаев синтез нитрида титана проводят по реакции

$$0{,}5\ Ti\ (тв) + 0{,}5\ TiN\ (тв) + 0{,}5\ N_2\ (г) \rightarrow TiN\ (тв). \qquad (26)$$

При этом 0,5 Ti (тв) + 0,5 TiN (тв) – состав шихты. В данном случае происходит снижение адиабатической температуры горения до 3200 К, в результате синтеза получают порошок нитрида титана с практически стехиометрическим составом, соответствующим формуле TiN.

Также для синтеза нитрида титана используют схемы, которые характеризуют следующее уравнение реакции:

$$TiH_2\ (тв) + 0{,}5\ N_2\ (г) \rightarrow TiN\ (тв) + H_2\ (г). \qquad (27)$$

В данном случае за счет поглощения теплоты выделяющимся в ходе реакции водородом происходит снижение температуры горения, что позволяет получить порошки нитрида титана высокой степени дисперсности.

$$3\ Ti\ (тв) + NaN_3\ (тв) \rightarrow 3\ TiN\ (тв) + Na\ (тв), \qquad (28)$$

$$4\ Ti\ (тв) + NH_4N_3\ (тв) \rightarrow 4\ TiN\ (тв) + 2\ H_2\ (тв), \qquad (29)$$

$$(NH_4)_2TiF_6 + 6\ NaN_3 \rightarrow TiN + 6\ NaF + 4\ H_2\uparrow + 9{,}5\ N_2\uparrow\ [89]. \qquad (30)$$

Синтез нитрида титана методом СВС является перспективным, однако сложным в подготовке и предполагающим получение либо массивных образцов, либо порошков, поэтому не слишком распространен в промышленности.

3.2. Вакуумные методы синтеза нитридов титана

Для синтеза пленок нитрида титана или порошков различной степени дисперсности часто используются методы вакуумного напыления [131, 133-135]. Методы вакуумного напыления позволяют получить пленки с заданным составом, геометрией и толщиной, при этом отличаются высокой степенью воспроизводимости результатов.

Суть метода вакуумного напыления состоит в том, что в процессе синтеза в камере с испарителем в условиях глубокого вакуума происходит испарение вещества с его последующей конденсацией на подложке.

Простейшим методом вакуумного напыления материалов является метод термического вакуумного напыления с использованием джоулевых испарителей. Схема конструкции стандартного термического испарителя представлена на рис. 19 Испарителями обычно служат изготовленные из фольги или проволоки из тугоплавких металлов (молибден, вольфрам) лодочки. На испаритель равномерно наносят небольшое количество испаряемого вещества и производят нагрев. После расплавления испаряемого вещества оно распределяется по поверхности испарителя. Для титана, температура плавления которого достаточно велика, чаще всего применяются испарители из вольфрама [90].

Существует несколько способов испарения материала – метод медленного испарения и метод взрыва, когда вещество подвергается быстрому нагреву и под действием паров испаряется не равномерно, а взрывообразно.

Так как для термического испарения тугоплавких метолов, например, титана, существует ряд ограничений, таких как высокие температуры плавления и испарения, возможность расплавления материала испарителя и загрязнение им напыляемого материала и, как следствие, пленок, низкая летучесть материала, для напыления тугоплавких материалов используют методы вакуумного напыления с электронно-лучевым испарением. Испарение напыляемого материала

происходит за счет фокусировки на его поверхности пучка ускоренных электронов. За счет этого в точке фокусировки пучка происходит разогрев и испарение материала. Для равномерного нанесения и роста пленки электронный пучок «сканирует» мишень.

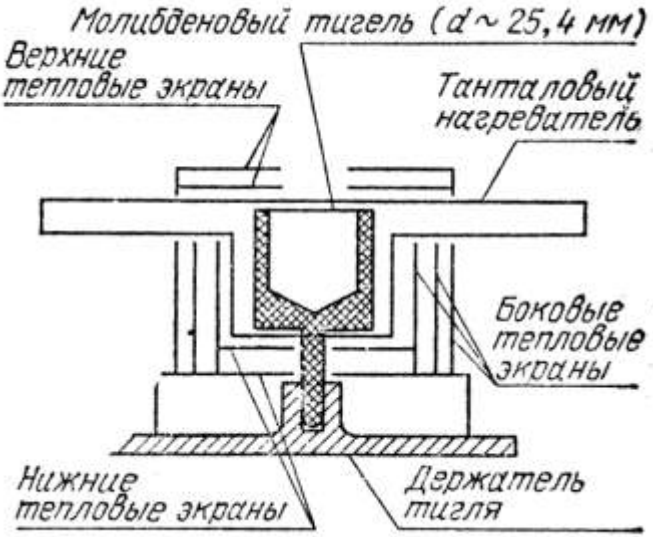


Рис. 19. Схема конструкции стандартного термического испарителя установки для вакуумного термического напыления

При использовании электронно-лучевого испарения материала требуется создание в камере испарителя глубокого вакуума для предотвращения ионизации остаточных газов и образования проводящей плазмы с пробоем между частями приборов, находящихся под высоким напряжением. В качестве испарителя при использовании технологии электронно-лучевого испарения напыляемого вещества используются охлаждаемые испарители, чаще всего в таких испарителях охлаждающей жидкостью является вода. Схема испарителя представлена на рис. 20.

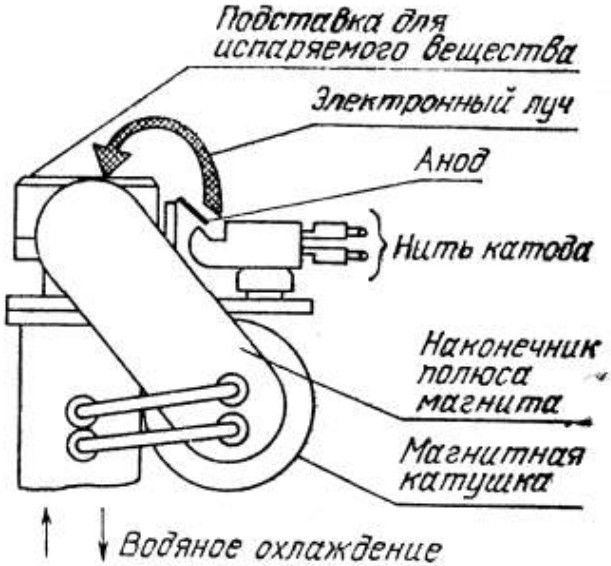


Рис. 20. Схема конструкции стандартного испарителя установки для электронно-лучевого испарения металлов

Одним из методов вакуумного синтеза нитридов титана является метод магнетронного распыления. Данный метод позволяет поучить покрытия с высокими характеристиками материала, при этом исключается возможность образования капельных фракций, которые неизбежно возникают при иных методах испарения материала мишени. Метод магнетронного напыления также исключает воздействие температур на подложку, что является одним из достоинств.

Распыление материала мишени при магнетронном напылении происходит в реакционной камере за счет бомбардировки ее поверхности ионами рабочего газа, которые образуются в плазме тлеющего разряда. При помощи замкнутого по контуру туннелеобразного магнитного поля плазму локализуют вблизи поверхности мишени, что приводит к увеличению плотности ионного тока в этой области.

Основными компонентами установки магнетронного напыления являются катод (мишень), анод и магнитная система.

Еще одним популярным методом вакуумного напыления нитридов титана является метод вакуумно-дугового испарения. Особенность этого метода состоит в том, что испарение материала происходит из катодного пятна вакуумной дуги на катоде. Далее материал конденсируется на подложке. В катодном пятне при возникновении дугового разряда достигаются большие температуры и плотности тока, за счет которых и происходит генерация потока материала мишени.

3.3. Современные электрохимические методы синтеза нитрида титана

Известны способы получения покрытий на основе нитрида титана с применением технологии микродугового оксидирования. В данном случае используются устройства, в состав которых входит электрод и пористый экран, через который с определенной скоростью истечения подается жидкий электролит. Между участком поверхности, на который происходит нанесение покрытия и пористым экраном, через который подается электролит прикладывают напряжение. Величина прикладываемого напряжения обычно составляет несколько сотен вольт, при силе тока около 5 А/дм^2 [133, 136].

Недостатком метода является то, что пористый экран для нанесения покрытия имеет переменную толщину и, соответственно, разную степень прилегания к поверхности электрода. В свою очередь поверхность электрода имеет неравномерный профиль и большую степень шероховатости. В итоге полученное данным методом покрытие отличается неравномерностью нанесения слоя и его физико-химические характеристики достаточно низки.

Некоторые исследователи для решения указанных недостатков вышеизложенного метода предлагают проводить окисление при возвратно-поступательном и/или вращательном движении с некоторым линейным давлением устройства в зоне контакта. В данном случае происходит сглаживание вершин шероховатостей поверхности, однако остаются нетронутыми впадины [137].

О возможности формирования нитридов титана электрохимическими методами, сообщается в работах [137-139], предложенные процессы проводятся при высоких температурах.

Очевидно, что данные методы электрохимического синтеза нитрида титана не являются оптимальными и не позволяют получать качественные покрытия, при этом сам процесс предполагает наличие сложного оборудования и больших затрат реактивов и энергии [140].

В результате анализа литературных данных по электрохимическому модифицированию титана выявлено, что области применения диоксида титана обширны: катализ, солнечная энергетика, производство химических и биологических сенсоров. Синтез анодного диоксида титана для солнечных элементов, сенсибилизированных красителем, является одним из перспективных приложений. Синтез нитридов титана востребован в области технологий получения защитно-декоративных покрытий, обладающих высокой химической стойкостью, твердостью и износостойкостью, декоративными свойствами.

Сделан вывод о том, что протекающие в ходе анодного окисления титана электрохимические процессы мало изучены. Сведения о возможности электрохимического синтеза нитрида титана практически отсутствуют.

На основании выше сказанного исследование процессов электрохимического синтеза диоксида и нитридов титана при невысоких значениях потенциалов, а также исследование физико-химических и физико-механических характеристик полученных продуктов актуально [140].

4. Электрохимический синтез диоксида и нитридов титана в водно-органических электролитах

4.1. Влияние состава электролита на характер продуктов электролиза

Научные публикации по модифицированию титана методами электрохимии в основном связаны с синтезом и исследованием структур диоксида титана. Пленки диоксида титана получают двумя способами – термическим окислением титана и электрохимическим методом. Электрохимический способ окисления целесообразен для получения материалов небольшого размера, как, например, в электронике. Электрохимические синтезы проводят при достаточно высоких значениях «напряжений» (как правило, начиная от 15 В) в водно-органических электролитах или электролитах на основе плавиковой кислоты [9, 74, 94, 95]. Электропроводящей добавкой довольно часто является фторид аммония.

Для исследования «процессов модифицирования титана в водно-органических электролитах в области потенциалов 2-14 В титан (99,99 %) напыляли термическим методом на различные подложки (толщина слоя Ti ~20 мкм) и проводили его окисление слоя при температуре окружающей среды (не более 22° С) в электролитах на основе этиленгликоля (ЭГ), глицерина (Г), изопропанола в присутствии различных электропроводящих добавок в количестве не более 1 %, в том числе, фторида аммония [140]. Площадь поверхности титанового электрода составляла ~0,5 см^2, масса напыленного титана – ~0,45 мг. В качестве вспомогательного электрода применяли титановую пластину или графит с площадью погруженной поверхности 3 см^2. Перед началом синтеза проводили очистку поверхности анода методом катодно-анодной поляризации. Процессы синтеза контролировали методом хроноамперометрии. Синтез останавливали, когда значение тока достигало нуля. Электрохимический анализ методом циклической

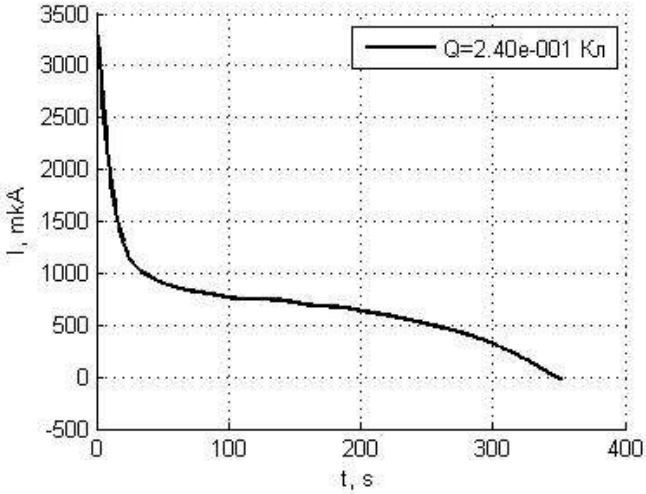
вольтамперометрии проводили на точечном титановом электроде с рабочей поверхностью 0,01 см^2 относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Удельную электропроводность электролитов определяли на кондуктометре Агат-2» [140].

В результате проведенных экспериментов было установлено, что продукты (химические соединения), получаемые при электрохимической модификации, значительно зависят от состава электролита.

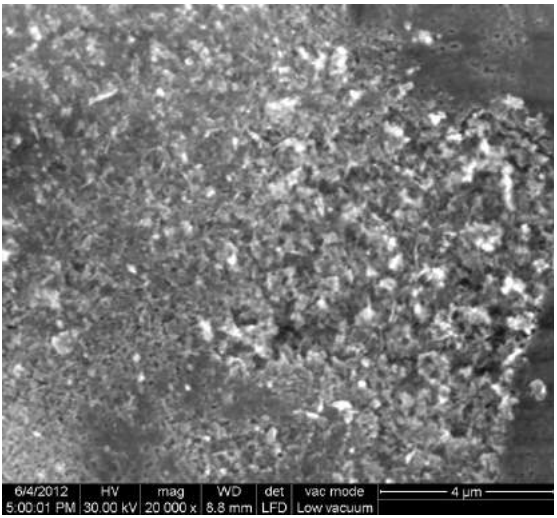
Модифицирование поверхности титана проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. В режиме постоянного тока было установлено нестабильное протекание процессов, которое проявлялось, прежде всего, в резких неконтролируемых скачках потенциалов. Поэтому приведенные далее результаты исследований были получены в потенциостатическом режиме электролиза.

В соответствии с результатами [141, 142] в зависимости от условий проведения электрохимических синтезов процессы окисления титана заканчивались формированием пленок оксида титана, нитрида титана, либо оксида титана, допированного азотом. Образование нитрида титана в результате электрохимического окисления титана было также отмечено авторами работы [143].

Хроноамперограмма, приведенная на рис. 21, а, полученная в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O в соотношении 89,5-0,5-10 масс.% для процесса окисления титана может быть разбита на два участка, каждый из которых характеризует соответствующие стадии процесса окисления [83, 86]. Сначала наблюдаем быстрое снижение тока окисления (первая стадия), что, предположительно, отражает формирование на поверхности титана оксидной пленки и зарождение пор. Затем плавное снижение тока (вторая стадия) характеризует рост оксидной пленки.



а



б

Рис. 21. Окисление титана в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,5-10 масс.%): а – хроноамперограмма при потенциале 9 В; б – микрофотография поверхности слоя TiO_2 (×20000).

На циклических вольтамперограммах (ЦВА), полученных в электролите состава ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,75-10 масс. %) (рис. 22), во всей области рассматриваемых анодных потенциалов наблюдается интенсивные окислительные процессы, что связано, вероятно, с высоким содержанием фторида аммония (0,75 %) и участием катиона аммония (аммиака) в процессах окисления [144]. Далее при потенциалах выше 1,5 В может происходить, кроме того, окисление продуктов окисления NH_4^+ (NH_3).

Следует отметить, что при низкой концентрации NH_4F (0,25 %) окислительные процессы на аноде гораздо менее заметны. Четко проявляется пик окисления в области потенциалов 0,4-0,5 В. Этот же пик на циклической вольтамперограмме становится более выраженным в электролите состава ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,5-10 масс. %), т.е. при концентрации фторида аммония 0,5 % (рис. 23). При потенциале ~1,5 В наблюдается пик окисления молекул воды, содержащихся в электролите.

Согласно справочной литературе [144], потенциал 0,275 В (отн. н. в. э.) соответствует процессу окисления катиона аммония:

$$2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^-, \qquad (31)$$

а потенциал 0,057 В (отн. н. в. э.) – процессу окисления аммиака:

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 6H^+ + 6e^-. \qquad (32)$$

Продуктом обеих реакций является молекулярный азот. Реакция окисления аммиака наиболее вероятна, поскольку катион аммония является очень стабильной частицей и, как известно, в водном растворе гидролизуется с образованием аммиака:

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+, \qquad (33)$$

Справедливость наших предположений подтверждается выявленным при проведении процессов окисления титана смещением pH в сторону увеличения кислотности среды.

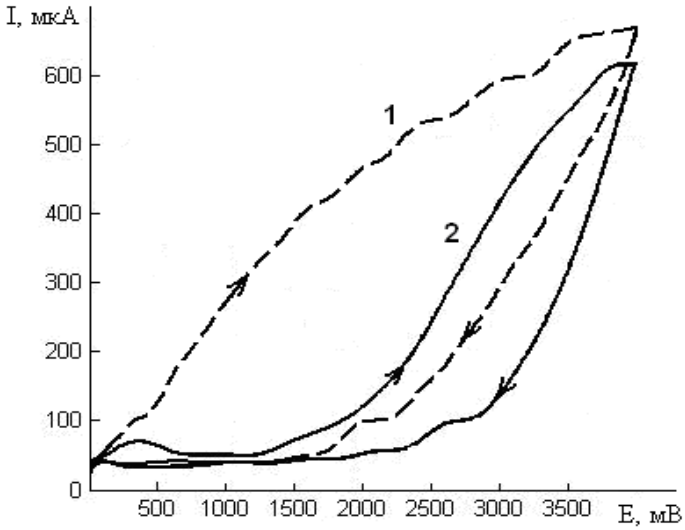


Рис. 22. Циклические вольтамперограммы, полученные в электролитах: 1 – ЭГ + 0,75 % NH_4F + 10% H_2O, 2 – ЭГ + 0,25 % NH_4F + 10 % H_2O. Скорость развертки потенциала 0,5 В/с

Микрофотографии поверхности синтезированных образцов диоксида титана свидетельствуют о формировании пористой структуры (рис. 21, б), что, предположительно, происходит благодаря образованию на аноде газообразных продуктов в результате окисления аммиака, которые адсорбируются на поверхности и в толще пленки образующегося оксида, разрыхляя его, и способствуя процессу окисления титана и образованию пор, за счет локального изменения напряженности электрического поля в местах адсорбции.

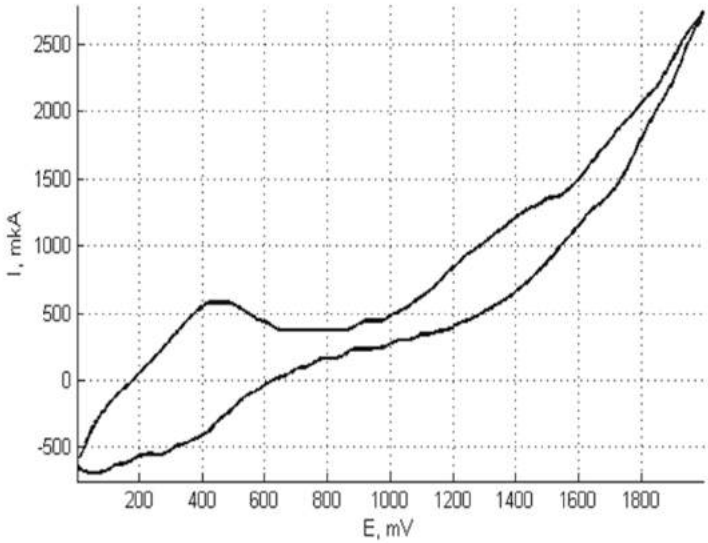
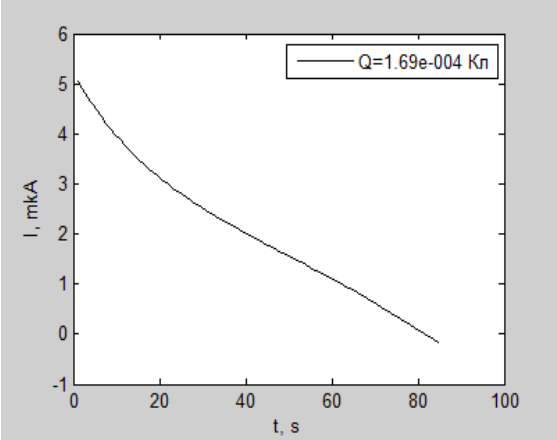


Рис. 23. Циклическая вольтамперограмма. Электролит: ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,5-10 масс. %). Скорость развертки потенциала 0,5 В/с

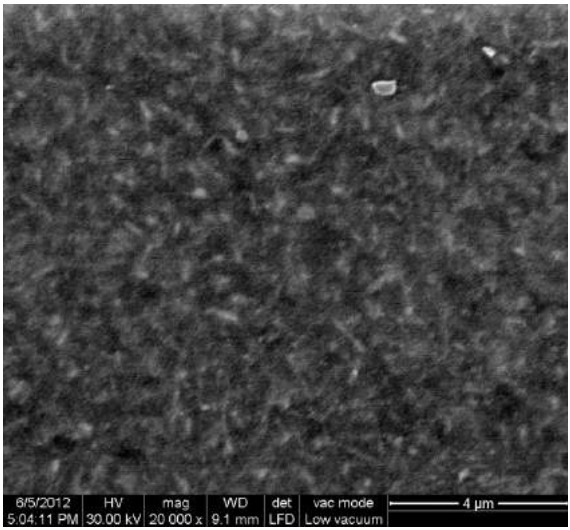
На хроноамперометрических кривых для процессов окисления титана в электролитах с минимальной концентрацией фторида аммония (состава ЭГ-NH_4F-H_2O в соотношении 89,75-0,25-10 масс. %) (рис. 24, а) стадии процесса, рассмотренные выше (рис. 21, а), не выражены. Через непродолжительное время окисления наблюдалась пассивация электрода, после чего синтез заканчивался.

Микрофотографии образцов, полученных в электролитах с дефицитом фторида аммония (рис. 24, б), подтверждают отсутствие пористой структуры поверхности, что может быть связано с недостатком газообразных продуктов окисления катиона аммония (аммиака) и, как следствие, с невозможностью разрыхления структуры образующегося оксидного слоя. В данном случае, вероятно, происходит формирование плотных слоев диоксида титана, допированных азотом. Уменьшение концентрации NH_4^+ в электролите приводит к получению гладкой структуры покрытий, при этом, как

будет обосновано и доказано в разд. 4.4 и 4.5, формируется нитрид титана.



а



б

Рис. 24. Окисление титана в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O (89,75-0,25-10 масс. %): а – хроноамперограмма; б – микрофотография поверхности слоя TiO_2

Далее, в последующих разделах, приводятся более подробные сведения о влиянии составов растворов электролитов и условий электролиза на продукты синтезов.

4.2. Исследование процессов и продуктов синтеза диоксида титана

Электрохимический синтез диоксида титана, в процессе которого на аноде формируется пористая структура, согласно общепринятому механизмом происходит в соответствии с реакциями:

$$Ti + 1/2O_2 = TiO; \quad (34)$$

$$2TiO + 1/2O_2 = Ti_2O_3; \quad (35)$$

$$Ti_2O_3 + 1/2O_2 = 2TiO_2. \quad (36)$$

4.2.1. Синтез диоксида титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля

Процесс анодного окисления титана в электролите на основе этиленгликоля с добавлением воды и 0,25-0,75 % фторида аммония в качестве электропроводящей добавки в области окислительных потенциалов 2,0-4,5 В (отн. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) сопровождается образованием пленок диоксида титана. Если концентрация NH_4F в электролите была менее, чем 0,25 %, а также при замене фторида аммония на другие электролитные добавки (фториды калия, натрия, лития, перхлорат лития и др.), формирование диоксида титана не наблюдали.

В пределах концентраций NH_4F 0,25-0,40 % получали, как правило, плотные слои TiO_2, при концентрациях фторида аммония 0,6-0,75 % результаты синтеза были нестабильны.

Относительно равномерные пористые пленки диоксида титана были синтезированы при концентрациях 0,40-0,60 %. Удельная электропроводность электролита ЭГ-NH_4F-H_2O при этом составляла $0{,}8\times10^{-3} \div 2{,}1\ 10^{-3}$ См/см.

Концентрация NH_4F, масс. %	Электропроводность, См
0	$32{,}5\cdot10^{-6}$
0,01	$182\cdot10^{-6}$
0,05	$350\cdot10^{-6}$
0,1	$0{,}68\cdot10^{-3}$
0,3	$2{,}0\cdot10^{-3}$
0,5	$2{,}1\cdot10^{-3}$
1	$2{,}0\cdot10^{-3}$

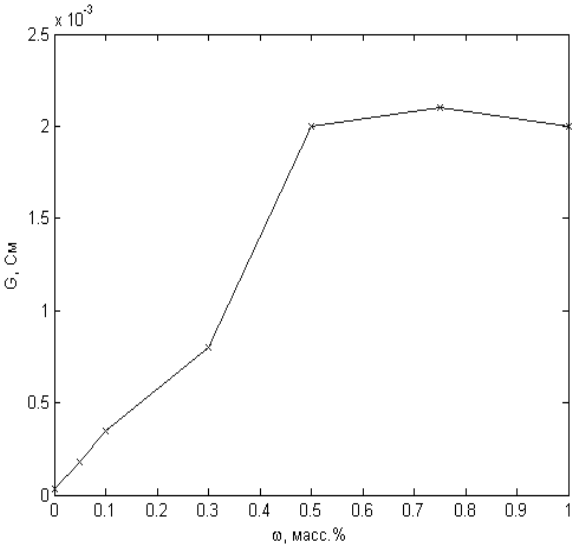


Рис. 25. Зависимость электропроводности раствора электролита состава ЭГ- NH_4F-H_2O от концентрации NH_4F

Согласно полученным данным (рис. 25) электропроводность растворов электролитов ЭГ-NH_4F-H_2O линейно растет до достижения

концентрации добавки фторида аммония 0,5 %, далее практически не изменяется.

Таблица 2

Параметры электрохимических процессов синтеза диоксида титана

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

В табл. 2 приведены данные по исследованию процессов окисления титана в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O в соотношении концентраций 98,5-0,5-10 масс. % в зависимости от заданной величины потенциала окисления. Следует отметить, что в пределах значений потенциалов 2-4 В наблюдалось достаточно стабильное протекание процесса синтеза диоксида титана. Значение тока во всех

рассмотренных процессах уменьшалось. Зависимость величины плотности тока от величины потенциала неоднозначна.

В соответствии с общепринятым механизмом для формирования диоксида титана сначала на аноде при потенциале ~1,5 В (отн. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) должен образоваться кислород (0,3 мг для окисления 0,45 мг титана). Количество электричества, необходимое для этого и рассчитанное по закону Фарадея, составляет 1,8 Кл.

Заметное растворение титана в электролитах, содержащих ионы фтора, является известным фактом [145]. По нашим данным теоретически рассчитанное количество электричества для анодного процесса синтеза TiO_2 существенно выше реально затраченного. Для завершения окисления титана при потенциалах 2-4 В необходимо было 40-55 % от рассчитанного количества электричества. При потенциалах 4,5-9 В процесс синтеза заканчивался при пропускании 25-35 % от теоретически рассчитанного значения, при потенциалах 10-14 В и 1,5-2,0 В требовалось менее 25 %.

В исследованной области потенциалов по нашим данным наибольший выход TiO_2 по веществу получается при значениях потенциалов от 2 до 4 В.

В процессах синтеза значительная доля титана растворяется в электролите и затем в виде рыхлого темного слоя осаждается на катоде. Был проведен качественный анализ данного слоя [146]. При растворении его в 3 %-ной соляной кислоте наблюдали окрашивание раствора в фиолетовый цвет, что свидетельствовало о наличии катионов титана (III). При добавлении гидроксида калия к полученному раствору выпадал бурый аморфный осадок, характерный для гидроксида титана (III). Кроме того, в разбавленной соляной кислоте очень малые количества катодного слоя и получали почти бесцветный раствор, далее добавляли раствор перекиси водорода и наблюдали слабое желтое окрашивание, что подтверждало наличие катионов Ti^{4+}. Таким образом, установили, что аморфный осадок на катоде образован соединениями титана.

Анодные процессы в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля исследовали методом циклической вольтамперометрии,

при этом варьировали скорость развертки потенциалов (0,01-0,5 В/с) и концентрации фторида аммония (0,05-1 %).

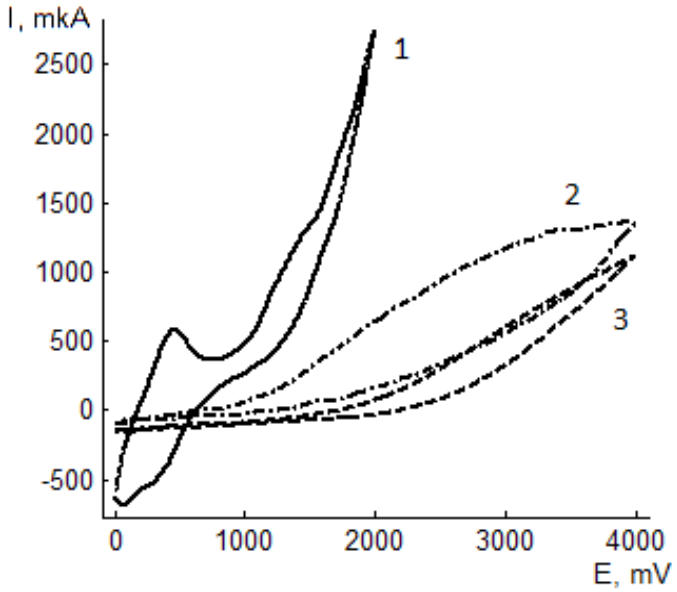


Рис. 26. Циклические вольтамперограммы в электролитах на основе ЭГ+ 10% H_2O с добавками: 1 – 0,5% NH_4F; 2 – 0,25% NH_4F; 3 – 0,5% KF. Скорость развертки потенциала 0,5 В/с

Как уже отмечалось в разд. 4.1, в электролите, содержащем 0,5 % NH_4F, на ЦВА наблюдаются четкие пики окисления в области потенциалов 0,4-0,6 В (отн. $Ag/AgCl,Kcl_{(нас.)}$). Эти пики отсутствуют, если концентрация фторида аммония меньше 0,25 % и также при использовании в качестве электролитной добавки фторида калия в диапазоне концентраций 0,01-1 % (рис. 26, кривые 2,3). При потенциале ~ 0,5 В (отн. $Ag/AgCl_{(нас.)}$) на кривой 1 можно видеть окисление катионов аммония (молекул аммиака) до азота по реакции (32).

Данный электродный процесс окисления катионов аммония (молекул аммиака) исследовали на обратимость-необратимость. В частности, рассмотрели поведение функции

$$I / v^{0,5} = f(v). \quad (1)$$

На основании полученной зависимости величины тока анодного пика (I_a, мкА) от скорости развертки потенциала v (В/с) (рис. 27) (т. е. выражение (1) соблюдается) был сделан вывод о квазиобратимости процесса электрохимического окисления катиона аммония (аммиака). В соответствии с [147, 148] для необратимых и обратимых процессов справедливым является выражение (2):

$$I / v^{0,5} \neq f(v). \quad (2)$$

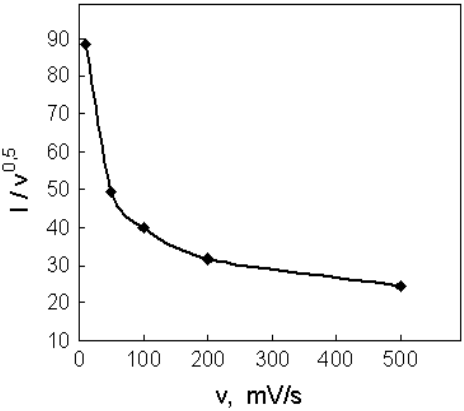


Рис. 27. Зависимость $I / v^{0,5}$ – v в электролите ЭГ + 10 % H_2O + 0,5 %NH_4F

Наличие зависимости отношения I/c от концентрации указывает на адсорбцию на аноде катионов аммония (молекул аммиака) и продуктов их окисления. Однако значение найденного графически критерия Семерано (3), показало, что адсорбционные явления, происходящие на аноде, не лимитируют электродный процесс.

$$X_v = \Delta lgI_a / \Delta lgv = 0{,}19 \quad (3)$$

Рассчитанное значение критерия Семерано ($X_v < 0{,}5$) позволяет предположить, что процесс контролируется кинетикой электродного процесса [147].

С ростом скорости развертки потенциала наблюдается увеличение отношения I_k / I_a (рис. 28), которое свидетельствует о том, что образующиеся при электрохимическом окислении катионов аммония (молекул аммиака) продукты далее не вступают в последующие электрохимические реакции [149].

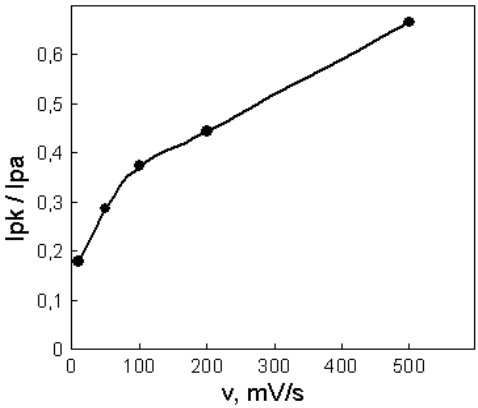


Рис. 28. Зависимость I_k / I_a – v в электролите ЭГ + 10 % H_2O + 0,5 % NH_4F

Скорость электродной реакции окисления катиона аммония (молекулы аммиака) до азота рассчитали по уравнению Николсона-Шайна для необратимых и квазиобратимых процессов (4) [147,148].

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)\cdot n_\alpha \cdot F}\cdot\left(0{,}78 + 0{,}5\ln\frac{F}{R\cdot T}\cdot(1-\alpha)\cdot n_\alpha \cdot D\cdot v - \ln k_s\right), \quad (4)$$

где E_{pa} – потенциал анодного пика, В;

E^0 – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, Дж / моль · К;

T – абсолютная температура, К;

$(1-\alpha)$ – коэффициент переноса анодного процесса;

n_α – число электронов, переносимых на лимитирующей стадии;

F – постоянная Фарадея;

D – коэффициент диффузии электроактивных частиц, $см^2/с$;

v – скорость развертки потенциала, В/с;

k_s – гетерогенная константа скорости реакции, см/с.

Число электронов n_α рассчитываем по уравнению (5):

$$n_\alpha = \frac{2{,}23 \cdot R \cdot T}{F \cdot (E_{pa} - E_{pk})}, \qquad (5)$$

где E_{pk} – потенциал катодного пика, В.

Величину $(1-\alpha) \cdot n_\alpha$ определили по тангенсу угла наклона прямой E_{pa} – lg v [148].

Коэффициент диффузии D нашли по уравнению для пика тока для необратимых и квазиобратимых процессов (по уравнению Делахея) [148]. Исследования проводили при температуре 15° С. Подставляя значение температуры, получаем уравнение следующего вида (6):

$$I_{pa} = 3{,}04 \cdot 10^5 \cdot n_\alpha \cdot ((1-\alpha)n_\alpha)^{0,5} \cdot A \cdot D_0^{0,5} \cdot v^{0,5} \cdot c_0 \ . \qquad (6)$$

Тогда коэффициент диффузии рассчитывается по ниже приведенной формуле

$$D_0 = \left(\frac{I_{pa}}{3{,}04 \cdot 10^5 \cdot n_\alpha \cdot ((1-\alpha)n_\alpha)^{0,5} \cdot A \cdot v^{0,5} \cdot c_0} \right)^2, \qquad (7)$$

где I_{pa} – ток пика анодного, А

А – площадь электрода, см^2;

c_0 – концентрация F-ионов в растворе, моль/л.

Подставив значение коэффициента диффузии в уравнение Николсона-Шайна (4) рассчитываем константу скорости электродного процесса окисления катионов аммония (молекул аммиака) до азота (k_S), которая составляет 2×10^{-6} см/с.

Данные, использованные и полученные при вышеприведенных расчетах, отражены в табл. 3. Можно видеть, что значение рассчитанных констант скоростей электродного процесса лежит в пределах граничных критериев $0{,}3nv^{0,5}$ и $0{,}00002nv^{0,5}$ [148], что дополнительно подтверждает квазиобратимость электродного процесса окисления катионов аммония (молекул аммиака). Однако следует отметить, что характер электродного процесса значительно смещен в сторону необратимости (табл. 3).

В электролите на основе этиленгликоля с добавлением10 масс. % воды и 0,5 масс. % NH_4F исследовали хроноамперограммы процессов окисления титана в зависимости от заданного потенциала окисления в пределах от 2 до 14 В (рис. 29 и 30). Согласно полученным результатам хроноамперные зависимости отличаются наличием ступеней. Для низких потенциалов окисления (до 7 В) ступенчатая форма кривой для зависимостей плотности тока от времени более характерна (рис. 29), чем для зависимостей, характеризующих окисление при потенциалах более 7 В (рис. 30).

Для процессов окисления при потенциалах до 7 В первая ступень наблюдается в диапазоне токов 0,4-0,8 мА (рис. 29, а-д). Можно предположить, что такой характер кривой обусловлен достигаемым равновесием между анодным процессом формирования оксида титана и процессом химического растворения оксида. «При этом на аноде продолжают генерироваться OH^--ионы, и после достижения определенной их концентрации на поверхности анода равновесие смещается в сторону образования оксида титана, что сопровождается снижением плотности тока. Далее описанный процесс установления равновесия в системе повторяется» [140].

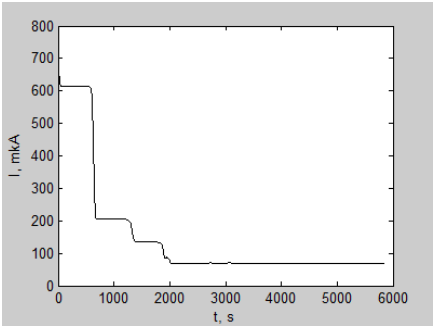
Таблица 3

Кинетические параметры электродного процесса окисления катиона аммония (аммиака) до азота в электролите ЭГ- NH_4F -H_2O (89,5-0,5-10 масс. %)

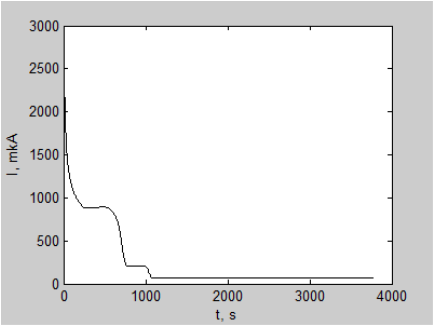
v, В/с	0,01	0,05	0,10	0,20	0,50
ln(v)	-4,61	-3,00	-2,30	-1,61	-0,69
I_{pa}, А	0,000280	0,000350	0,000400	0,000450	0,000600
lg(I_{pa})	-3,55	-3,46	-3,40	-3,35	-3,22
I_{pk}, А	0,000050	0,000100	0,00015	0,000200	0,000400
E_{pa}, В	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450
E_{pk}, В	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400
I_{pk}/I_{pa}	018	0,29	0,38	0,44	0,67
E_{pa}-E_{pk}, В	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
n✓	1,125	1,125	1,125	1,125	1,125
D, $см^2$/с	1,9E-11	6,1E-12	4,0E-12	2,5E-12	1,8E-12
K_s, см/с	1,7E-0,6	1,9E-0,6	2,0E-0,6	2,0E-0,6	2,4E-0,6
$0,3 \cdot nv^{0,5}$	3,2E-0,2	7,1E-0,2	1,0E-0,1	1,4E-0,1	2,3E-0,1
$0,00002 \cdot nv^{0,5}$	2,1E-0,6	4,7E-0,6	6,7E-0,6	9,5E-0,6	1,5E-0,5

В диапазоне анодных потенциалов от 8 до 14 В на кривых зависимостей плотности тока от времени появление ступеней нехарактерно, таким образом, окисление поверхности титана происходит более равномерно по сравнению с областью потенциалов от 4 до 7 В.

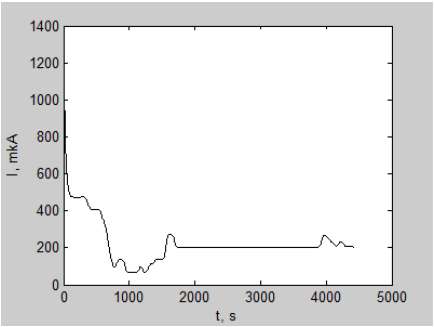
Анодные слои TiO_2, синтезированные в области потенциалов от 2 до 3 В, были очень тонкими с пористой структурой и с выраженными участками травления из-за процессов интенсивного растворения титана при низких потенциалах.



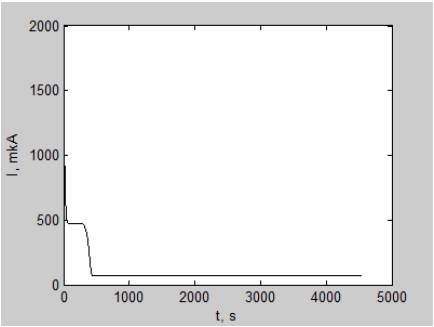
а



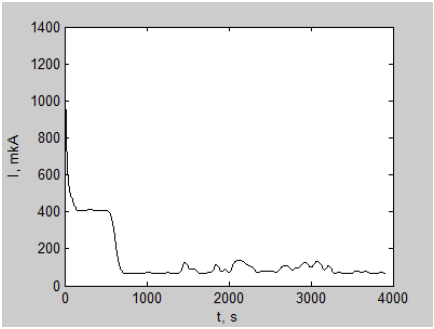
б



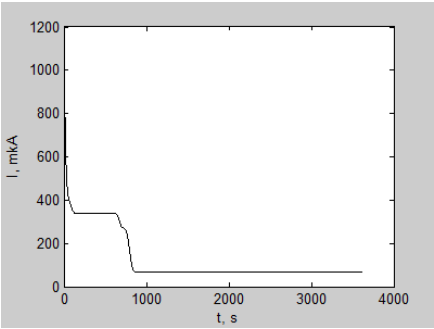
в



г

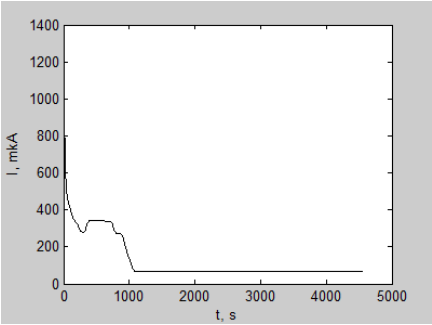


д

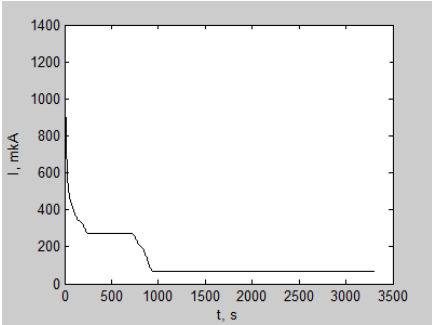


е

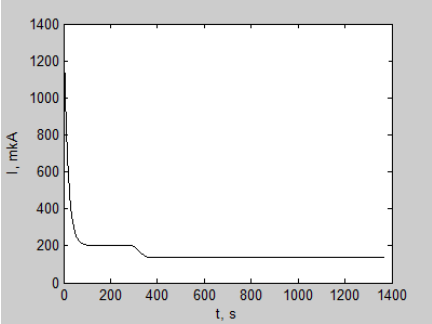
Рис. 29. Хроноамперограммы процессов окисления Ti в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,5-10 масс. %) при значениях потенциалов: а – 2 В; б – 3 В; в – 4 В; г – 5 В; д – 6 В; е – 7 В



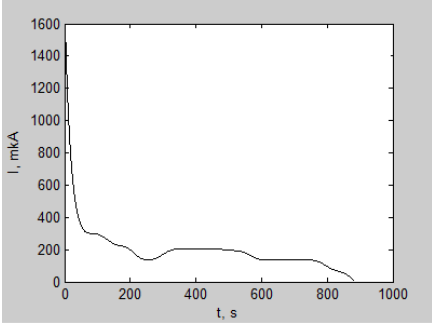
а



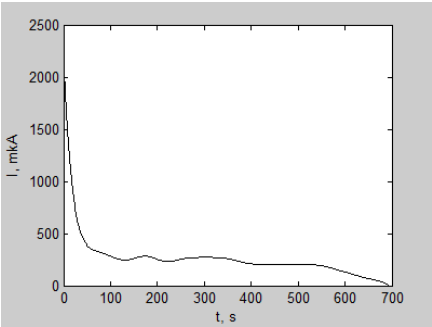
б



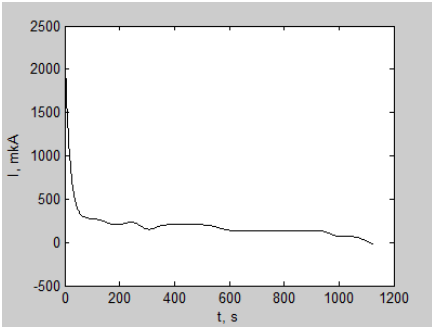
в



г



д



е

Рис. 30. Хроноамперограммы процессов окисления Ti в электролите ЭГ-NH_4F-H_2O (89,5-0,5-10 масс. %), при значениях потенциалов: а – 8 В; б – 9 В; в – 10 В; г – 11 В; д – 13 В; е – 14 В

4.2.2. Синтез диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицерина

Исследования процессов окисления проводили в электролитах состава глицерин-NH_4F-H_2O. Содержание воды в электролитах составляла 5...15 масс. % в одной серии опытов и 45…55 масс. % – в другой. Количество добавки фторида аммония изменяли в пределах 0,25…1 масс. %. Анодами служили титановые платины или пленки титана, нанесенные на различные подложки (см. разд. 4.1). Значения потенциалов контролировали относительно электрода сравнения Ag/AgCl, $KCl_{нас}$.

Концентрация NH_4F, масс. %	Электропроводность, См/см
0	$47,\cdot10^{-6}$
0,01	$217\cdot10^{-6}$
0,05	$382\cdot10^{-6}$
0,1	$0,74\cdot10^{-3}$
0,3	$2,2\cdot10^{-3}$
0,5	$2,1\cdot10^{-3}$
1	$2,3\cdot10^{-3}$

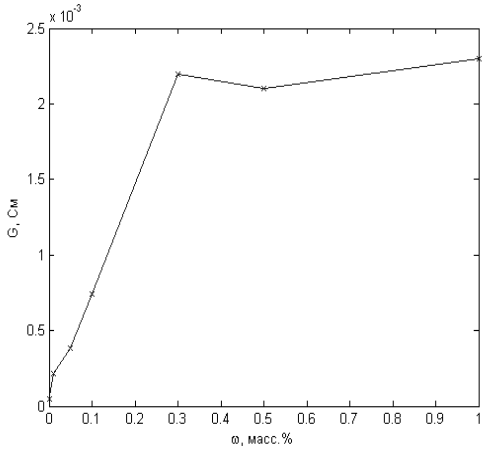


Рис. 31. Зависимость электропроводности электролита состава Г-NH_4F-50 масс. % H_2O от концентрации NH_4F

Электропроводность электролитов на основе глицерина с содержанием воды 50 масс. % увеличивается до достижении концентрации фторида аммония 0,3 %, после чего практически не изменяется (рис. 31). Значения электропроводность электролитов с содержанием воды 10 масс. %, когда мы имеем более вязкий раствор, увеличивается линейно с увеличением концентрации электропроводящей добавки (рис. 32).

Концентрация NH_4F, масс. %	Электропроводность, См/см
0	$17{,}1\cdot10^{-6}$
0,01	$63{,}9\cdot10^{-6}$
0,05	$136\cdot10^{-6}$
0,1	$196{,}8\cdot10^{-6}$
0,3	$386\cdot10^{-6}$
0,5	$0{,}9\cdot10^{-3}$
1	$1{,}7\cdot10^{-3}$

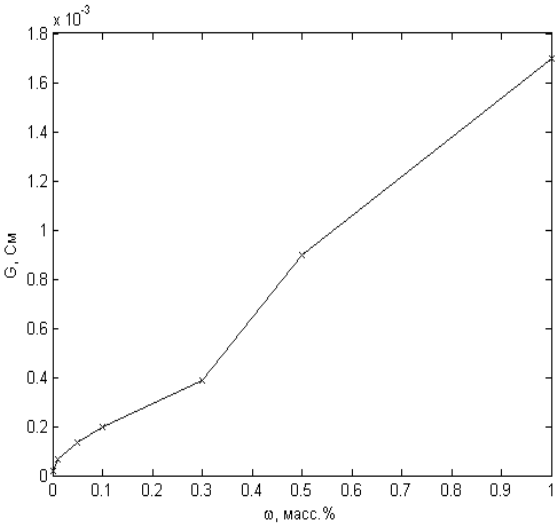


Рис. 32. Зависимость электропроводности электролита состава Г-NH_4F-10 масс. % H_2O от концентрации NH_4F

На циклических вольтамперограммах, полученных при исследовании процессов на титановом аноде в электролитах на основе глицерина в интервале потенциалов – 2…+ 3 В (рис. 33) при потенциале – 1,5…– 1,4 В (Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) на кривых наблюдается перегиб, который, вероятно, соответствует окислению титана:

$$Ti \rightarrow Ti^{2+} + 2e, (E^o = -1{,}63\ В)\ [104]. \quad (37)$$

Пики в области потенциалов – 0,2…– 0,3 В (отн. Ag/AgCl, $Kcl_{(нас.)}$) могут соответствовать анодным процессам образования оксидов титана по следующим реакциям:

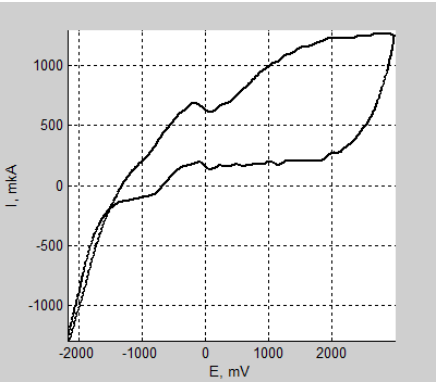
$$Ti^{2+} + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 2e^-, (E^o = -0{,}502\ В), \quad (38)$$

$$2Ti^{2+} + 3H_2O \rightarrow Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e^-, (E^o = -0{,}478\ В)\ [146]. \quad (39)$$

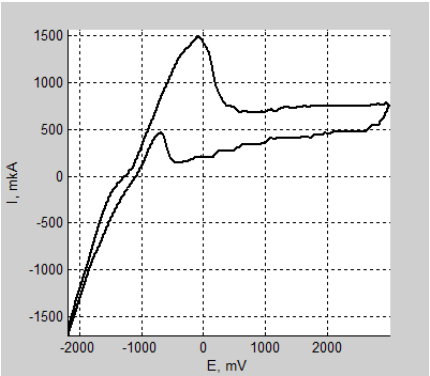
При скорости развертки потенциалов v = 1000 мВ/см «величина пика невелика по сравнению с величиной пика, полученной при более медленных скоростях развертки потенциалов 100 и 200 мВ/см [150]. В первом случае (рис. 33, а) оксидный слой не успевает сформироваться, и поверхность титана остается открытой для реакций окисления компонентов электролита в области потенциалов + 0…+ 2 В».

Как уже упоминалось в разд. 4.1. в данной области потенциалов, т. е. при потенциале 0,057 В (отн. н. в. э.) имеют место реакции окисления молекул аммиака.

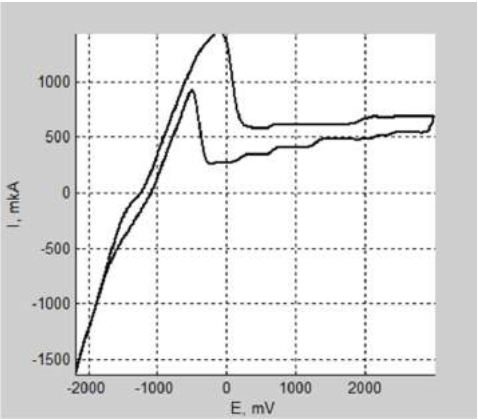
В двух других случаях, при скоростях развертки потенциалов 100 и 200 мВ/см (рис. 33, б, в) на поверхности титана, по-видимому, формируется оксидный слой, который пассивирует поверхность, и реакция образования кислорода на аноде (~1,5 В отн. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) не происходит. Таким образом, формирование пористого TiO_2 наблюдается при значениях потенциалов, которые обеспечивают достаточно высокую скорость электрохимического процесса, т. е. высокую плотность тока.



а



б



в

Рис. 33. Циклические вольт-амперные кривые в электролите (Г + 55 % H_2O + 0,75 % NH_4F): а – ν = 1000 мВ/см; б – ν = 200 мВ/см; в – ν = 100 мВ/см

Более качественные слои TiO_2, как и в электролитах на основе этиленгликоля, формируются при рабочих потенциалах от 10 В. При анодном потенциале 13 В процесс в электролите состава глицерин + 55 % H_2O + 0,5 % NH_4F заканчивается образованием диоксида титана, что ниже будет подтверждено результатами рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии (РФЭС).

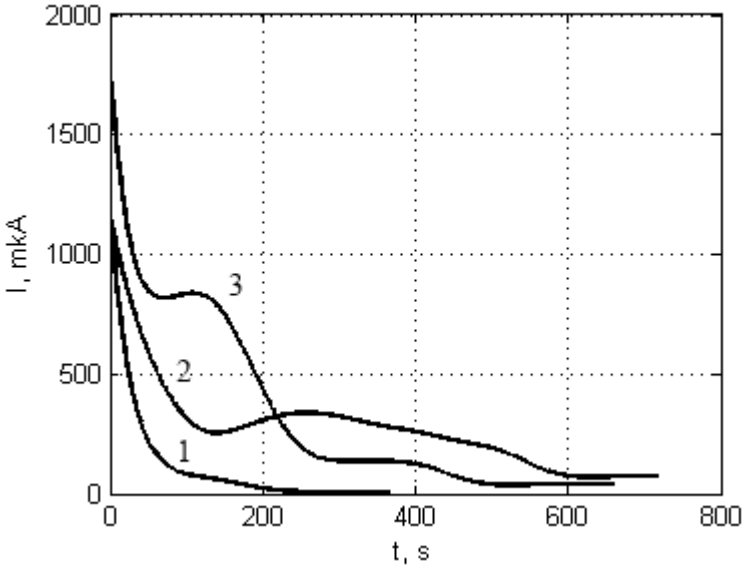


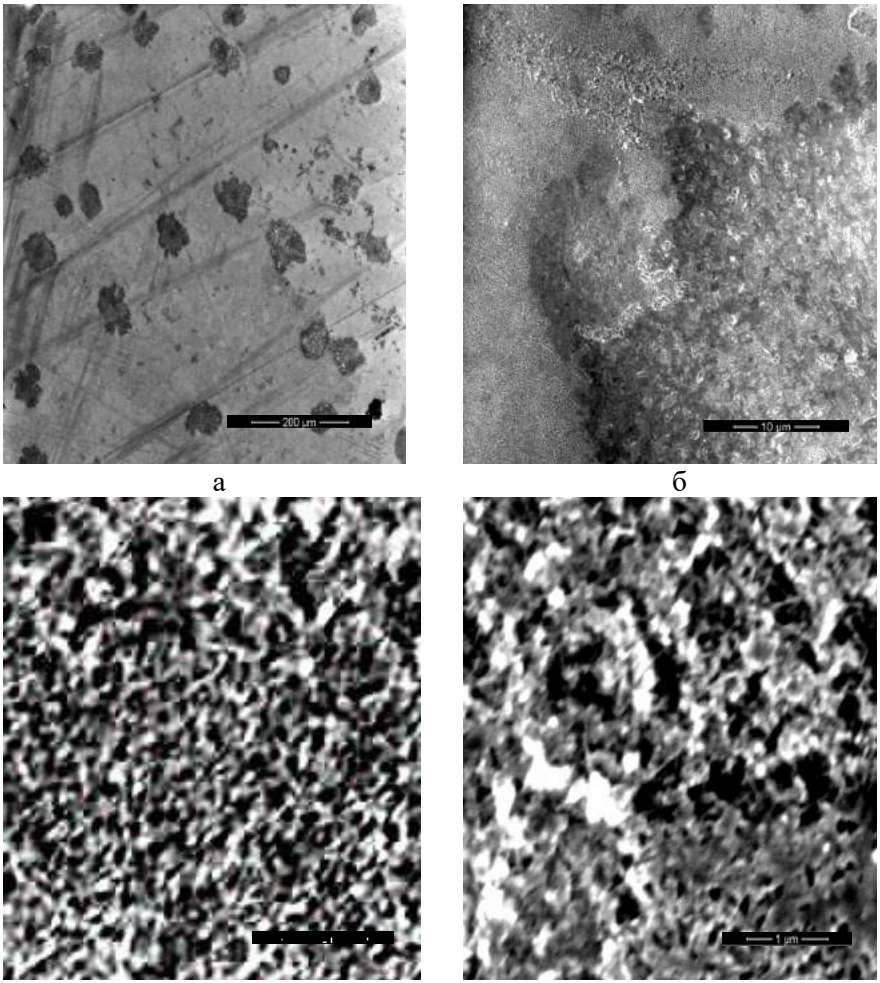
Рис. 34. Хроноамперограммы процессов окисления титана в электролите (глицерин + 55 % H_2O + 0,5 % NH_4F) при потенциалах: 1 – 6 В, 2 – 10 В, 3 – 13 В

Хроноамперограммы (рис. 34) процессов окисления титана в глицерине также, как и в этиленгликоле, имеют двухстадийный характер, о котором мы уже упоминали в разд. 4.1.

Микрофотографии образца, синтезированного при 10 В (рис. 35) подтверждают формирование пористых слоев диоксида титана.

На поверхности образца (рис. 35, а) видны темные участки, которые при большем увеличении представляются как участки с различной плотностью пор (рис. 35, б, в, г). Темные полосы на микрофотографии (рис. 35, а) отражают неровности поверхности подложки. Неоднородность поверхности, вероятно, связана с особенностями термического напыления, в частности, с невозможностью получать равномерные слои титана, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на качестве синтезируемых пленок диоксида титана.

Упорядоченность расположения пор в пленках TiO_2 достаточно низкая, поры имеют различную форму и размеры. Аналогичная текстура поверхности была получена авторами публикации [151] в результате анодного окисления титановых образцов в водном 0,5 % растворе плавиковой кислоты при потенциале 30 В.



а б

в г

Рис. 35. Микрофотографии TiO_2 при увеличении: а – ×304; б – ×5000; в, г – ×50000

В соответствии с результатами, полученными при исследовании процессов синтеза пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина, окисление титана в области потенциалов 2-8 В протекает нестабильно и не всегда приводит к формированию слоев диоксида титана. Вероятно, это связано низкой скоростью анодных процессов и доминирующими в данных условиях процессами пассивации титана или химического растворения титана и оксидной пленки. При потенциалах более 8 и до 14 В, «когда значения плотностей тока выше и соответственно выше скорости процессов, процессы формирования диоксида титана более стабильны. Лучшие образцы пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина были получены при потенциалах 11…14 В [150]. Содержание фторида аммония в интервале 0,35…0,75 % заметно не влияет на процесс формирования TiO_2, так как электропроводности растворов электролитов на основе глицерина и воды (1:1) в заданном интервале практически не изменяются» (рис. 31).

В электролитах на основе глицерина существенное влияние на процесс формирования диоксида титана оказывает содержание в электролите воды. Глицерин по сравнению с этиленгликолем является более вязкой жидкостью, и при его разбавлении увеличивается подвижность электропроводящих ионов. Однако содержание воды более 60 масс. % в электролитах на основе глицерина нецелесообразно, так как происходит заметное снижение выхода продукта по веществу из-за ускорения процессов химического растворения титана и оксида титана вследствие повышения активности ионов в растворе. «Количество пропущенного электричества во всех рассмотренных случаях не превышает 25 % от теоретически рассчитанного. То есть, химическое растворение титана происходит наряду с электрохимическим синтезом диоксида титана [150]. Удельное количество электричества, необходимое для получения диоксида титана в исследованных электролитах на основе глицерина, составляет 4-10 мА ч/г, удельный расход электроэнергии – 35-145 Вт ч/кг».

Пленки диоксида титана, синтезированные при потенциалах 13 В на кремниевых подложках в электролите состава Г + 55 % H_2O + + 0,5 % NH_4F (образец №1) и 10 В (образец №2) были исследованы методом РФЭС. Снятие обзорных спектров с поверхностей образцов №1 (рис. 36, а) и №2 (рис. 36, б) показало в основном линии элементов: дублета титана Ti2p, интенсивных пиков углерода C1s и кислорода O1s. Кроме того, на поверхности образца №2 обнаружено заметное содержание атомов фтора и кремния. Второй из названных компонентов вероятнее всего принадлежит материалу подложки пленочной системы. Также на спектрах достаточно четко проявляются оже-пики углерода (C KLL), кислорода (O KLL) и титана (Ti LMM).

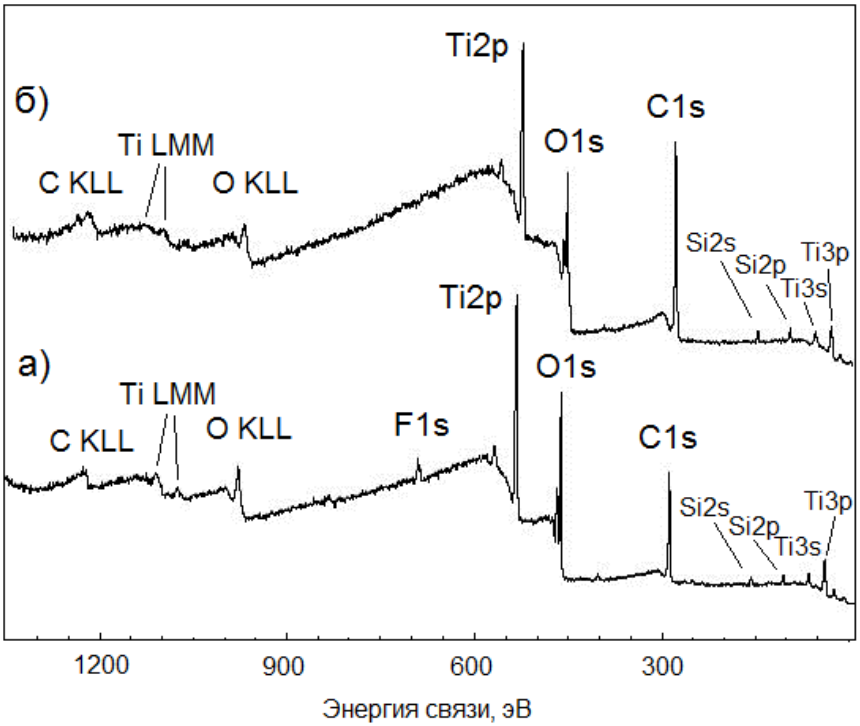


Рис. 36. Обзорные спектры поверхностей пленок №1(а) и №2(б)

Анализ спектров высокого разрешения дублета Ti2p позволил выявить фазовую структуру поверхности материала исследуемых пленок (рис. 37). Атомы титана на поверхности первого образца находятся в соединении TiO_2, на что указывает положение линии Ti2p3/2 (458,5 эВ) с полушириной на полувысоте (ПШПВ), равной 1,38 эВ [152, 153]. Более сложный состав наблюдается на спектре второго образца – здесь кроме основного максимума с энергией 458,47 эВ, соответствующего оксиду титана (TiO_2), заметна особенность в области 454,7 эВ, которая может быть связана с наличием незначительного количества металлического титана на поверхности пленки №2 [154]. Существование указанных соединений подтверждается значениями оже-параметра, вычисленными с использованием оже-линий Ti LMM как сумма энергии связи пика фотоэлектронной линии Ti2p3/2 и кинетической энергии, соответствующей максимуму указанной оже-линии. В частности, на рис. 37, на оже-спектрах исследуемых образцов видно наличие пика с значением кинетической энергии 414,5 эВ, соответствующей оксиду титана (TiO_2). На спектре оже-линии Ti LMM образца №2, кроме указанного максимума, наблюдается также особенность в области энергии 419,5 эВ, что совпадает с оже-линией титана Ti LMV в металлическом виде [155]. Вычисленные значения оже-параметров образцов 1 и 2, равные 873 эВ и 872,97 эВ, соответствуют TiO_2 и небольшой пик на 874,2 эВ на поверхности второго образца – содержанию металлического титана (Ti^0), что хорошо согласуется с известными данными по значениям оже-параметров [153, 155].

Химические состояния атомов кислорода были идентифицированы при анализе спектров высокого разрешения фотоэлектронной линии O1s разложением спектров на гауссовые составляющие. Фоновая составляющая вычиталась методом Ширли. Спектры линии O1s, с разложением на составляющие по химическим состояниям, представлены на рис. 38.

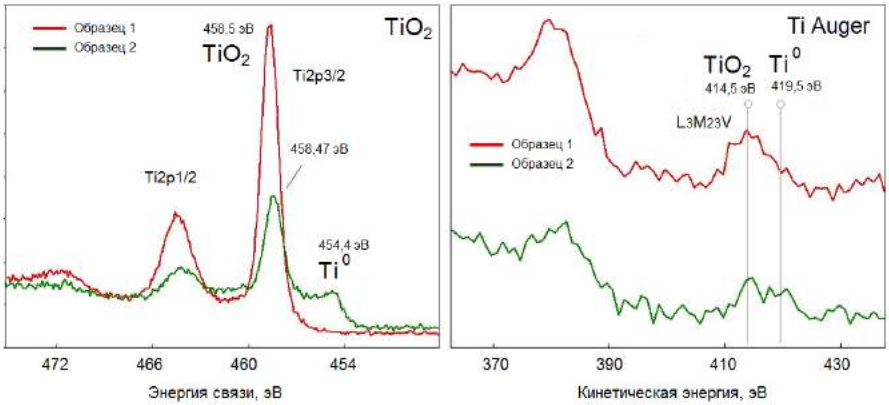


Рис. 37. Спектры линий дублета титана Ti2p и оже-линии Ti LMV образцов №1 и №2

Из анализа спектра высокого разрешения линии O1s видно, что основная часть атомов кислорода представляет собой решеточный кислород, входящий в соединение O-Ti-O (~530 эВ, [156]). Для пленки №1 (рис. 38, а) доля решеточного кислорода составляет около 66 %, а для пленки №2 (рис. 38, б) – около 44,8 %. Остальная часть кислорода входит в состав гидроксидов Ti-OH на поверхности пленок (~532 эВ, [*156*]).

Линии C1s разлагаются на стандартные пики, соответствующие связям C-C (~284,7 эВ), C-O-C (~286 эВ) и O-C=O (288,5 эВ) [154]. По-видимому, часть углерода попадает на поверхность образцов из окружающей среды. Кроме того, наличие сигналов углерода, а также кислорода и фтора, объясняется недостаточным удалением с поверхности пленок молекул растворителя (глицерина) и электролитной добавки (фторида аммония).

Таким образом, наиболее качественные пленки TiO_2 были синтезированы при потенциалах анода 11-14 В, когда обеспечивалась высокая плотность тока и соответственно высокая скорость электрохимических процессов.

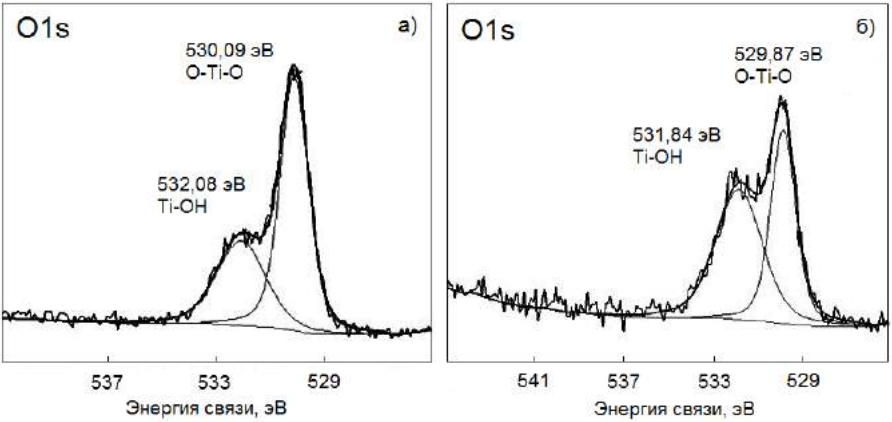


Рис. 38. Компоненты линий O1s образцов пленок №1 (а) и №2 (б)

Результаты микроструктурного анализа подтверждают формирование пористых пленок диоксида титана. Исследования пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывают, что титан на поверхности образцов в основном находится в состоянии диоксида титана. Поверхность образца №2, синтезированного при потенциале 10 В, более неоднородна по своему составу в сравнении с поверхностью образца №1, полученного при потенциале 13 В, – в окисленном слое образца №2 присутствует металлический титан, что связано с неполным протеканием реакции вследствие более низкой скорости процесса.

3.2.3. Предполагаемый механизм окисления титана и формирования пористого диоксида титана

Формирования пористого диоксида титана в исследованных электролитах на основе этиленгликоля и глицерина в присутствии фторида аммония, по нашему мнению, сопровождается следующими реакциями:

1. Окисление на аноде аммиака по реакции (40); окисление воды – по реакции (41):

$$2NH_3 \rightarrow N_2 + 6H^+ + 6e^-; \quad (40)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-; \quad (41)$$

2. Окисление титана кислородом протекает согласно реакциям (24-26) с формированием слоя диоксида титана.

3. Образование и рост пористой пленки с участием образующихя на аноде газообразных продуктов (азот, кислород, фтор).

Возможность получения более качественных пленок, наблюдаемая по мере увеличения потенциала, можно объяснить также тем, что при потенциале 2,87 В (отн. н.в.э.) на аноде возможно окисление фторид-ионов до молекулярного фтора, который в водно-органическом электролите вступает в реакции химического окисления. При окислении воды образуются перекись водорода и озон, которые, в свою очередь, являются сильнейшими окислителями и значительно ускоряют процесс окисления поверхности титана, не давая ему растворяться. С участием газообразных продуктов, образующихся в окислительной системе становится возможным формирование качественных слоев диоксида титана.

4.3. Синтез нитридов титана методом анодной поляризации

В данном разделе обосновывается возможность формирования нитридов титана методом анодной поляризации в водно-органических электролитах при малых концентрациях NH_4F или в присутствии фоновых добавок KF, KOH, $LiClO_4$ и др. Приводятся результаты исследований свойств синтезированных пленок.

Нитриды титана были получены в растворах электролитов на основе этиленгликоля, глицерина и изопропанола. Характерные хроноамперные зависимости для процессов синтеза нитридов титана в

водно-органических электролитах с содержанием KF 0,5 масс. % и воды 10 масс. % (для изопропанола и этиленгликоля) и 50 масс. % (для глицерина) приведены на рис. 39.

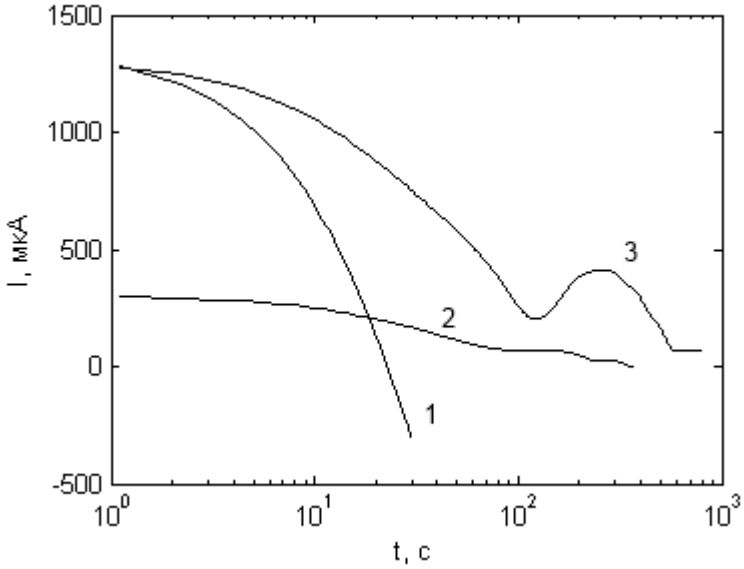


Рис. 39. Хроноамперограммы процессов синтеза TiN в электролитах на основе: 1 – изопропанол, 2 – ЭГ, 3 – Г. Потенциал окисления – 8 В. Фоновая добавка – KF. Масштаб логарифмический.

Учитывая относительно высокую летучесть изопропанола и, в связи с этим, необходимость работать в условиях включенной вытяжной вентиляции, от применения изопропанола отказались и электролиты готовили в основном с использованием этиленгликоля и глицерина.

4.3.1. Синтез нитридов титана в электролитах, содержащих фторид аммония

В растворах этиленгликоля при концентрации NH_4F 0,05-0,25 масс. % и соответственно значениях электропроводности электролита $0{,}2 \cdot 10^{-3} \div 0{,}7\ 10^{-3}$ См/см во всех случаях в области потенциалов 2-14 В наблюдали образование нитридов титана. При концентрации NH_4F в электролитах менее 0,05 % проведение синтезов Ti_xN_y нецелесообразно из-за низкой скорости процессов.

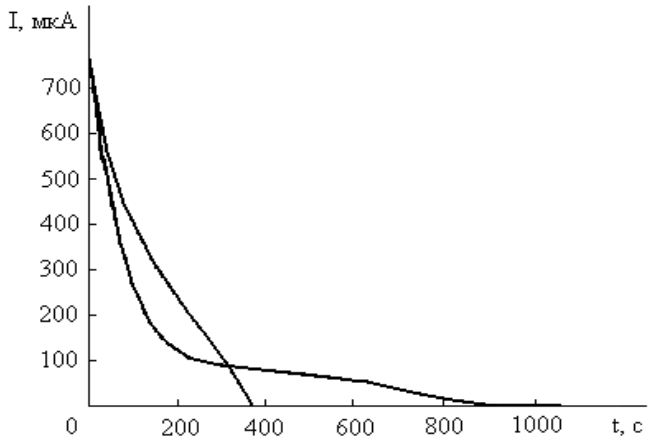


Рис. 40. Зависимости I-t в электролите состава (глицерин + 0,25 % NH_4F + 45 % H_2O) при потенциалах: а – 6 В; б – 14 В.

При замене этиленгликоля на глицерин характер продукта синтеза при концентрации NH_4F 0,25 масс. % зависел также от других параметров синтеза, например, от величины потенциала окисления [148]. Так, в электролите глицерин + 0,25 масс. % NH_4F + 45 масс. % H_2O при потенциале 6 В наблюдали формирование пленки TiO_2, а при потенциале 14 В – пленки нитрида титана. Электропроводность электролита при этом составляла $0{,}8\ 10^{-3}$ См/см (при таком значении электропроводности в этиленгликоле формировался диоксид титана).

На рис. 40 приведены хроноамперные зависимости, соответствующие данным процессам. Очевидно, что процесс синтеза нитрида титана протекает с большей скоростью, чем диоксида титана.

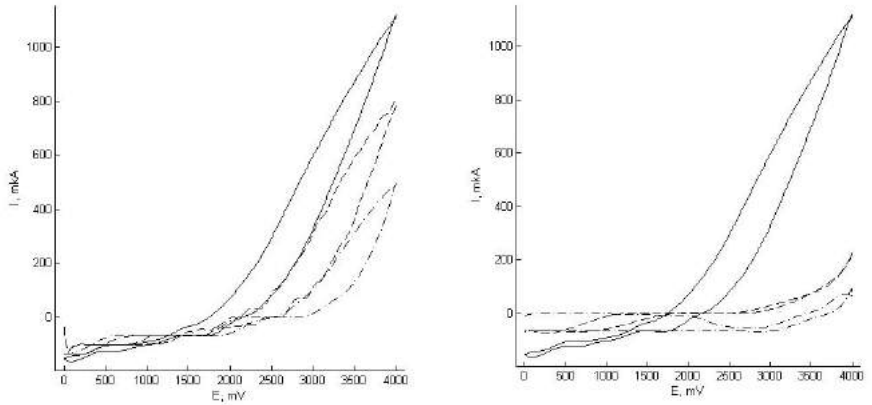
4.3.2. Синтез нитридов титана в электролитах, не содержащих элемент азота

Синтезы проводили в электролитах на основе этиленгликоля и глицерина с добавлением воды. Электропроводящими добавками являлись соединения KF, NaF, LiF, $LiClO_4$, KOH и другие. Анодами являлись слои термическим методом напыленного Ti (99,99 %) на подложках из ситалла, поликора, окисленного или неокисленного кремния толщиной 10...20 мкм. Кроме того, анодной поляризации подвергали пластины металлического Ti (99,99%) и сплавы ВТ-1, ВТ-4. Вспомогательным электродом служила, как правило, титановая пластина. Время окончания синтеза определяли по зависимости I – t, когда ток становился равным нулю. Процессы окисления исследовали методом потенциодинамических кривых на точечном титановом аноде с рабочей поверхностью 0,01 $см^2$. Значение бестокового потенциала электрода из титановой фольги в этом электролите составило –1,18 В (отн. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$), для пленки титана, напыленной на ситалл, бестоковый потенциал равнялся 0,75 В. Для приведения системы к единому электрическому состоянию и очистки электрода применяли метод катодно-анодной поляризации. Электропроводность растворов электролитов определяли на кондуктометре ОК-102/1 (Radelkis). Исследование состава полученных продуктов и дифракционный анализ проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-4-07 и D2 PHASER (Bruker). Микрофотографии получали на сканирующем электронно-зондовом микроскопе Quanta 200. Элементный состав исследовали на оптико-эмиссионном спектрометре Q4 TASMAN (Bruker Elemental).

Методом циклической вольтамперометрии в зависимости от скорости развертки потенциалов были исследованы анодные процессы, протекающие в электролитах на основе этиленгликоля с

фоновыми добавками KF. Процессы исследовали в диапазоне потенциалов от 0 В до 4 В при скорости развертки от 1 В/с до 0,05 В/с на точечном титановом электроде относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода. Вспомогательным электродом служила титановая пластина с площадью рабочей поверхности 3 см^2.

На циклической вольтамперограмме, полученной в электролите состава ЭГ-KF-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс. %) (рис. 41) можно видеть, что в области потенциала окисления воды +1,5 В (отн. Ag/AgCl, $KCl_{(нас.)}$) ток пика практически не наблюдается и с увеличением скорости развертки потенциалов не увеличивается, т. е. процессы окисления титана незаметны.



а б

Рис. 41. Циклические вольт-амперные зависимости для электролита ЭГ-KF-H_2O (89,5– 0,5 – 10 масс. %), анод – пленка Ti, подложка – ситалл, скорости развертки потенциала:
а – «— » 1 В/с; «– –» 0,5 В/с; «– · –» 0,2 В/с;
б – «— » 1 В/с; «– –» 0,1 В/с; «– · –» 0,05 В/с.

Характер поведения кривых во всем диапазоне скоростей развертки потенциала одинаков, однако при снижении скорости развертки потенциала уменьшается величина достигаемой плотности

тока, что свидетельствует об уменьшении перенапряжения электродного процесса.

Обследование под оптическим микроскопом точечных титановых электродов, на которых были получены вольтамперные кривые, показало, что при скорости развертки потенциалов в диапазоне 0,2…1 В/с электрод приобрел желтоватую окраску, косвенно свидетельствующую об образовании нитрида титана. При скоростях развертки 0,1 В/с и 0,05 В/с следы желтого окрашивания на титановых электродах отсутствовали или не были заметны.

Для выявления закономерностей протекания процесса образования нитрида титана провели серию экспериментов в электролите состава ЭГ + 10%H_2O + 0,172 моль/л (1 масс. %) KF в диапазоне потенциалов 1-10 В с шагом 1 В. Продолжительность азотирования задавали, равной 180 с. Анодной поляризации подвергали электроды из напыленного на ситалл титана. Синтезы проводили при перемешивании (100 об/мин).

При потенциалах анодной поляризации 1 В и 2 В синтез нитрида титана не происходил. Начальные токи синтезов были невелики (76 и 210 мкА соответственно), а постепенное их снижение можно объяснить поляризацией электрода и его пассивацией. При потенциалах окисления, лежащих в пределах 3…10 В исследование электродов показало наличие нитрида титана, что косвенно можно было определить по окрашиванию пленок в желтые цвета. При этом с повышением потенциала окисления увеличивалась интенсивность окраски пленок от светло-желтых до желто-коричневых тонов.

Следует отметить, что хроноамперограммы при величинах анодных потенциалов в диапазоне 3…6 В отличаются от хроноамперограмм при 7…10 В. Так, кривые при потенциалах 3…6 В (рис. 42, б-г) практически без перегибов, плотность тока снижается равномерно и выходит на постоянное значение при достижении определенного минимума.

Хроноамперограммы процессов, протекающих при потенциалах 7…10 В (рис. 42, д-е) имеют выраженные перегибы.

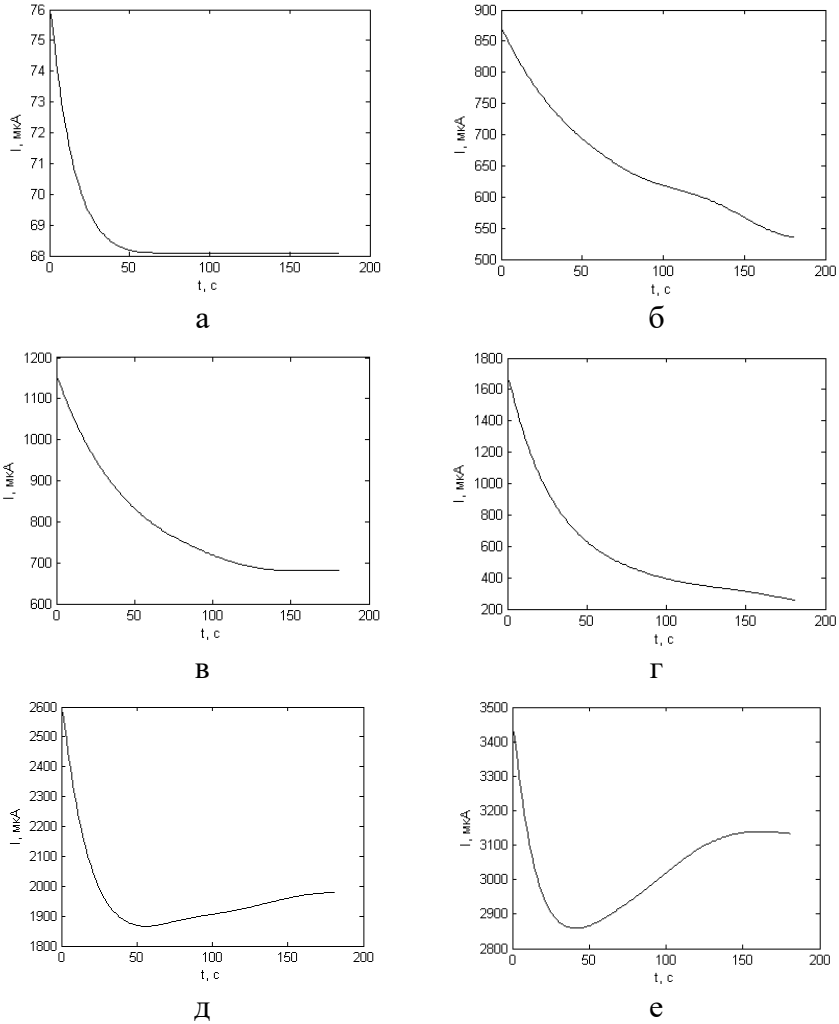


Рис. 42. Хроноамперограммы процессов азотирования титана в электролите состава ЭГ-KF-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс. %) при потенциалах окисления: а – 1 В; б – 3 В; в – 5 В; г – 6 В; д – 7 В; е – 9 В

Сначала плотность тока синтеза снижается до достижения величины примерно равной 2-3 мА (и времени проведения процесса

50-70 с), а затем начинает расти. Возможно, при высоких потенциалах синтеза (соответственно более высоких начальных токах процесса) при продолжительной поляризации сформированный слой нитрида титана начинает разрушаться. Теоретически вероятно при этом протекание реакции окисления до оксида титана:

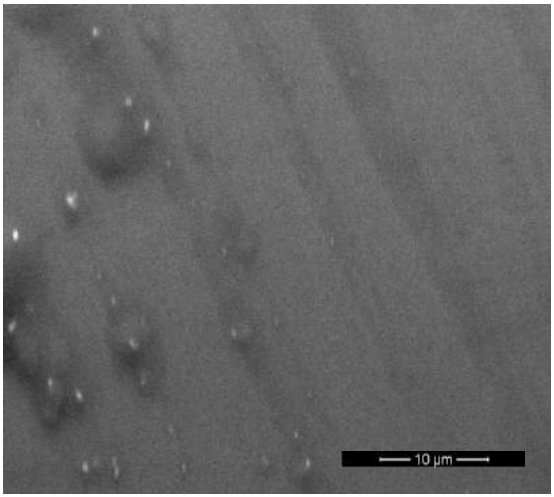
$$TiN + O_2 = TiO_2 + 1/2N_2 , \qquad (42)$$

рассчитанное изменение энергии Гиббса для которой составляет – 582,2 кДж/моль.

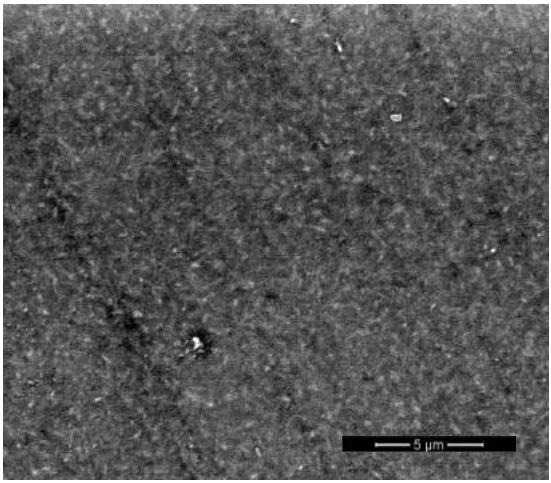
Аналогичные результаты были получены в электролитах, содержащих в качестве электропроводящей добавки KF в диапазоне концентраций 0,25 – 1 масс. % (0,043 – 0,172 моль/л), а также в электролитах, содержащих LiF. То есть при потенциалах проведения синтеза более 7-8 В и начальных токах процессов более 2 мА в электролитах с добавкой KF и более 1,5 мА в электролитах с добавкой LiF процесс синтеза нитрида титана сопровождался характерным перегибом на хроноамперной кривой. В электролитах без фторид-ионов подобные перегибы не наблюдали.

На микрофотографии (рис. 43, а) представлен слой нитрида титана, полученный в электролите, содержащем KF, при потенциале 3 В. Видны неровности ситалловой подложки и дефекты термического напыления титана.

Слой образует зеркальную поверхность желтого цвета. Нитрид титана, сформированный в электролите LiF при потенциале 10 В (рис. 43, б) значительно отличается. Этот нитрид титана содержит наноразмерные включения величиной ~ 250 нм. Слой имеет интенсивную фиолетовую окраску. (Подобные фиолетовые пленки были получены в электролитах, содержащих NH_4F.) По результатам элементного анализа такие слои содержат мононитриды титана. Фиолетовый слой на поверхности титана авторами публикации [157] также был идентифицирован как нитрид титана формулы TiN в соответствии с данными РФА.



а



б

Рис. 43. Микрофотографии нитридов титана, полученных в электролите составом ЭГ-KF-H_2O (89,5–0,27 моль/л–10 масс. %) при потенциалах окисления: а – 3 В; б – 9 В, увеличение: а – ×5000; б – ×10000.

При исследовании процессов анодной поляризации титана в электролитах составом ЭГ-$LiClO_4$-H_2O наблюдали закономерности, характерные для процессов в электролитах с добавкой KF.

Установлено, что диапазон потенциалов, при которых возможно образование нитридов титана, шире, чем в аналогичных электролитах, содержащих KF [140]. Так, образование нитрида титана в электролите ЭГ + H_2O + 0,047 моль/л (0,5 масс.%) $LiClO_4$ происходит уже при значении потенциала 1 В. Хроноамперограммы в области потенциалов 7…10 В не имеют перегибов.

Синтезы завершаются снижением тока до нуля. Хроноамперограмма для процесса синтеза в электролите ЭГ + H_2O + 0,135 моль/л $LiClO_4$ при потенциале 10 В представлена на рис. 44 (кривая 1).

В электролитах с составом ЭГ-$LiClO_4$-H_2O изучили влияние содержания воды в электролите на процесс протекания модификации титана и характер синтезируемого продукта (рис. 44). При потенциале окисления 5 В получены зависимости плотности тока от времени для процессов с добавкой перхлората лития, равной 0,5 масс. % и добавками воды, варьируемыми в диапазоне 1…15 масс. % с шагом 1 масс. %. Во всех случаях проведения эксперимента получены пленки нитрида титана, ярко окрашенные в желтые и золотые тона.

В электролите с содержанием воды 15 масс. % при значении тока 1,45–1,5 мА на хроноамперограмме наблюдали перегиб, нехарактерный для процесса формирования нитрида титана (рис. 44, г). Возможно, из-за большего количества воды в электролите продукт ее анодного окисления – кислород – взаимодействует с анодом с образованием оксидов титана, т. е. имеет место протекание двух процессов: образование диоксида титана и нитрида титана.

При увеличении массовой доли воды в составе электролита наблюдается увеличение начального значения плотности тока, что связано с увеличением электропроводности электролита, подвижности ионов.

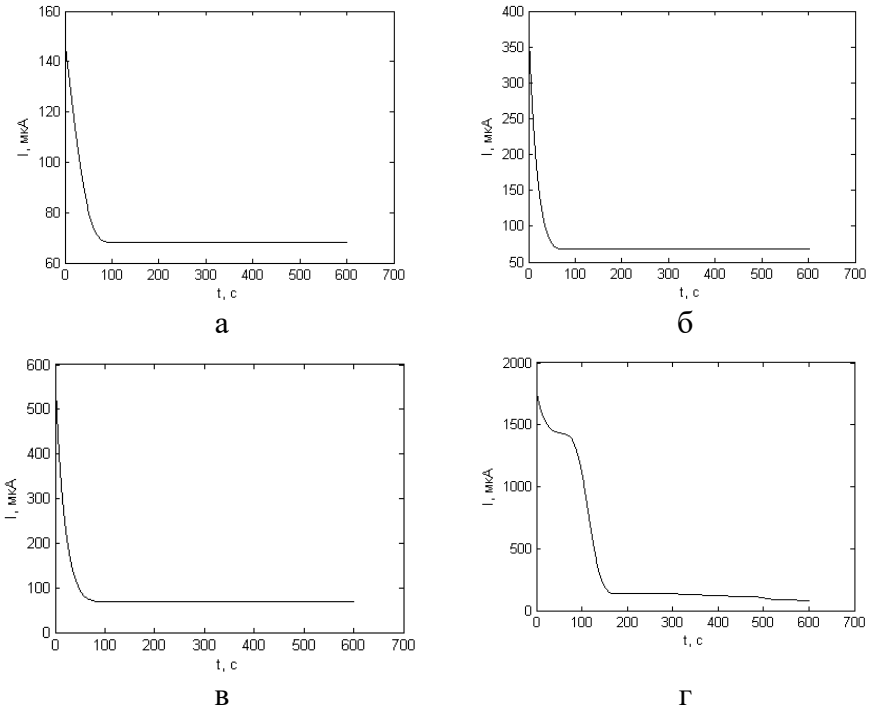


Рис. 44. Хроноамперограммы процесса анодной поляризации пленки титана при потенциале окисленив 5 В в электролите ЭГ-$LiClO_4$-H_2O состава: а – (98,5 – 0,5 – 1 масс. %); б – (94,5 – 0,5 – 5 масс. %); в – (89,5 – 0,5 – 10 масс. %); г – (84,5 – 0,5 – 15 масс. %)

Процессы формирования нитридов титана были также исследованы в водосодержащем этиленгликоле с другими электропроводящими добавками при концентрации добавок 0,135 моль/л. Хроноамперные зависимости некоторых из этих процессов при потенциале 10 В представлены на рис. 43.

Нитриды титана были получены во всех приведенных электролитах. Измеренные электропроводности растворов электролитов сведены в табл. 4.

В статье [158] было отмечено, что нитриды титана в электролитах на основе этиленгликоля в присутствии катиона аммония получаются при электропроводности растворов электролитов не более $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ См. Результаты синтезов в электролитах, не содержащих фторид аммония, свидетельствуют о широком диапазоне значений электропроводностей, при которых могут формироваться нитриды титана (табл. 4).

Синтезы нитрида титана на титановой фольге были исследованы в электролитах с добавками KF и $LiClO_4$. Хроноамперограмма, полученная при потенциале 10 В в растворе электролита ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л $LiClO_4$, представлена на рис. 45 (кривая 4).

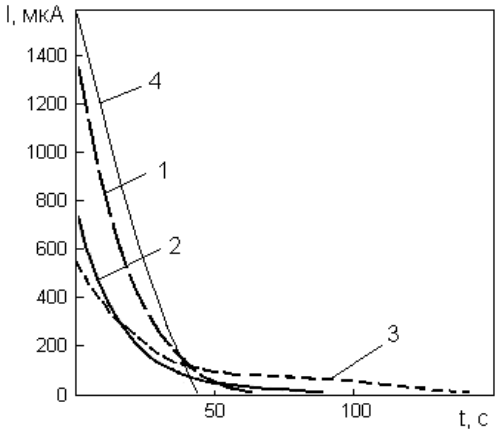


Рис. 45. Хроноамперные зависимости, полученные при потенциале 10 В в электролитах: 1 – ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л $LiClO_4$; 2 – ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л KOH; 3 – ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л NH_4SCN; 4 – ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л $LiClO_4$; Аноды: 1–3 – слой Ti на ситалле; 4 – Ti

Таблица 4

Электропроводность растворов электролитов в зависимости от природы электропроводящей добавки

Электропроводящая добавка, концентрация 0,135 моль/л	Электропроводность электролита, 10^3 См
$NaNO_3$	15,8
$LiClO_4$	15,4
KOH	12,5
KF	10,1
NH_4SCN	10,0
LiF	9,5

Процесс анодной поляризации титановой фольги в электролите с добавкой KF показан на рис. 46. В данном опыте синтез не был остановлен при достижении нулевого значения тока, а был продолжен при отрицательных значениях тока (в области предполагаемого разрушения покрытия) с целью исследования состояния нитрид-титанового покрытия.

Микрофотография (рис. 47) отражает шероховатую поверхность титановой фольги с равномерным покрытием нитрида титана. Видимые признаки разрушения слоя нитрида титана при этом отсутствуют.

Отметим, что процессы азотирования титана на подложках из ситалла, кремния и др. (когда масса титана ограничена) отличаются от процессов синтеза нитрида титана на пластинах титана и его сплавах (в частности, ВТ-1, ВТ-4). При этом при потенциалах 10 В и более (до 14 В) во фторид-содержащих электролитах (исключение – NH_4F) формирование оксида титана не наблюдали. Синтезы всегда завершались образованием нитрида титана, возможно, из-за относительной неограниченности слоя титана по толщине и протекания более глубокого процесса диффузии азота.

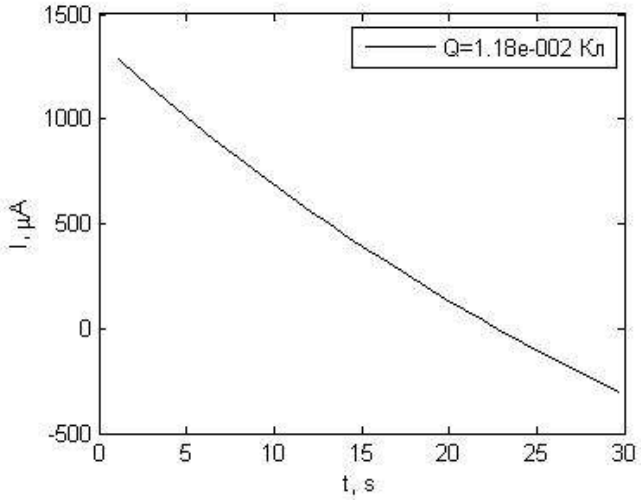


Рис. 46. Хроноамперограмма азотирования титана в электролите ЭГ-KF-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс. %) при потенциале 10 В

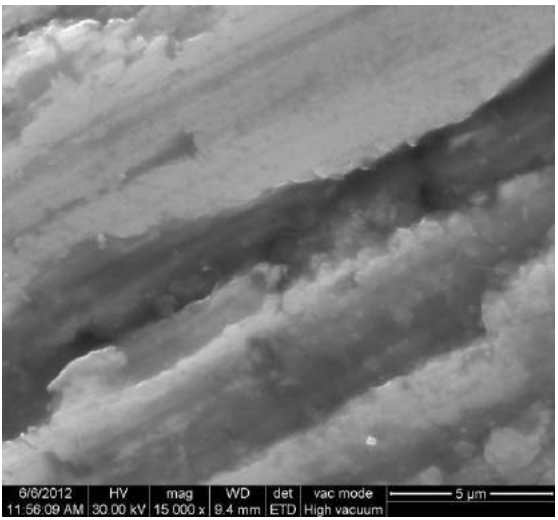


Рис. 47. Микрофотография нитрида титана, полученного методом анодной поляризации на фольге Ti (99,99), ×15000

В электролитах, содержащих NH_4F, в которых на аноде протекает реакция окисления катиона аммония с образованием N_2, состав полученных нитридов описывался формулами $TiN_{0,88}$ – $TiN_{1,18}$ [158]. При использовании электропроводящих добавок без катиона аммония источником азота является азот воздуха, растворенный в растворах электролитов. Количество его ограничено, учитывая также то, что реакция азотирования протекает быстро и электролит не успевает насыщаться следующей партией азота. Поэтому для получения слоев нитрида титана с большим содержанием азота следует учитывать соотношение площадь анода/объем электролита. По нашим экспериментальным данным оно должно быть примерно 1 $см^2$/30-60 $см^3$ (1/30 – 1/60).

В этом случае реакция азотирования титана приводит к образованию мононитридов титана.

При подготовке образцов для дифракционного анализа мы использовали аноды с площадью напыленного титана ~3 $см^2$ (соотношение площадь анода/объем электролита – 1/10). Результаты дифракционного анализа – в подразд. 4.2.4.

В растворах электролитов с фоновыми добавками, не содержащими элемент N, по всей видимости, источником атомарного азота является растворенный в электролите молекулярный азот.

Отметим, что катион аммония, вводимый в электролите в составе электропроводящей добавки, не во всех случаях является источником азота для образования нитридов титана. Методом потенциодинамического анализа были исследованы процессы модифицирования титана в растворе электролита, содержащем NH_4SCN. Окисление молекулы аммиака при потенциале 0,4...0,5 В (Ag/AgCl, $KCl_{нас}$) в соответствии с реакцией, как наблюдали в электролите с добавкой NH_4F [158], не происходит (рис. 48).

При меньших скоростях развертки потенциалов (0,05 – 0,2 В/с) при значении потенциала ~1,1 В (Ag/AgCl, $KCl_{нас}$) наблюдали окисление анионов SCN^-, которое по данным [159] сопровождается образованием димеров $(SCN)_2$ и их адсорбцией. Указанный процесс,

однако, не мешает процессу формирования нитрида титана. Источником азота в этом случае также, вероятно, является азот, растворенный в электролите.

В предложенных электролитах возможно многократное проведение азотирования, поскольку единственным компонентом электролита, который расходуется, является молекулярный азот. Содержание азота в электролите восстанавливается через 10–12 часов при перемешивании или при барботировании воздуха (азота) через электролит. Удельный расход электроэнергии для рассмотренных процессов не превышает 1-20 Вт·ч/кг продукта.

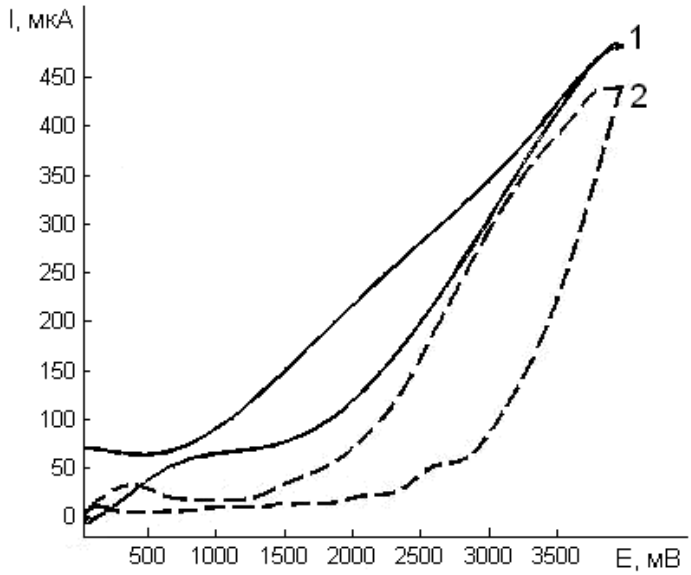


Рис. 48. Циклические вольтамперограммы при скорости развертки потенциалов 0,5 В/с в электролитах:
1 – (ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л NH_4SCN),
2 – (ЭГ + 10 % H_2O + 0,135 моль/л NH_4F)

Таким образом, установлено, что синтез нитридов титана происходит в широком интервале концентраций электропроводящих добавок (LiF, KF, $LiClO_4$, KOH, $NaNO_3$, NH_4SCN) и значений электропроводностей электролитов [160]. Подтверждена гипотеза об участии растворенного молекулярного азота в процессе формирования нитридных пленок на поверхности титана, в соответствии с которой в электролите, вероятно, происходит электрохимическое инициирование реакции одноэлектронного окисления молекулы азота с образованием радикальной частицы, которая взаимодействует с титаном с последующими процессами диффузии и абсорбции.

4.3.3. Предполагаемый механизм формирования нитридов титана методом анодной поляризации

Процесс формирования пленок нитрида титана в электролитах с электропроводящей добавкой NH_4F описывается общим уравнением

$$Ti + NH_4^+ \rightarrow TiN + 4H^+ + 3e^-, (\Delta G = -214{,}9 \text{ кДж/моль}), \qquad (43)$$

В данном случае источником азота являются молекулы аммиака, и на титановом аноде реализуется следующий одноэлектронный процесс:

$$NH_3 - e \rightarrow NH_{2\,(радикал)} + H^+, \qquad (44)$$

после чего радикальные частицы NH_2 вступают в реакцию с атомами титана. Последующие реакции приводят к накоплению азота и формированию слоя нитрида титана:

$$NH_{2\,(радикал)} + Ti \rightarrow TiNH + H_{(радикал)}; \qquad (45)$$

$$TiNH - e \rightarrow TiN_{(радикал)} + H^+ \quad \text{и т.д.} \qquad (46)$$

В растворах электролитов с фоновыми добавками, не содержащими элемент N, источником атомарного азота является растворенный в электролите молекулярный азот [140]. В этом случае процесс азотирования титана начинается с электрохимического инициирования разрыва одной из трех связей в молекуле азота с образованием радикальной частицы:

$$N_2 - e \rightarrow N{=}N_{(радикал)}. \quad (47)$$

Далее следует радикальный процесс внедрения азота в структуру титана:

$$xTi + yN \rightarrow Ti_xN_y, \quad (48)$$

до тех пор, пока содержание азота в электролите не будет исчерпано.

4.3.4. Структура и свойства нитридов титана

Данными рентгеноструктурного анализа подтверждена структура нитрида титана. Дифрактограмма пленки нитрида тината, полученного в электролите ЭГ-$LiClO_4$-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс. %), представлена на рис. 49.

Достаточно узкие пики свидетельствуют о наличии мелкокристаллической структуры.

По результатам анализа состав нитридов титана, полученных в электролите в присутствии добавки $LiClO_4$, описывается формулами $TiN_{0,26}$, TiN, $TiN_{0,61}$. Кроме того, в анализируемых слоях обнаружен Ti гексагональной модификации и непрореагировавший Ti кубической модификации (рис. 50). Ti гексагональный, вероятно, является переходной формой, предшествующей образованию нитридов. Установленные в составе модифицированного слоя нитриды титана имеют различные кристаллические решетки: $TiN_{0,26}$ – гексагональную, Ti_2N и $TiN_{0,61}$ – тетрагональную.

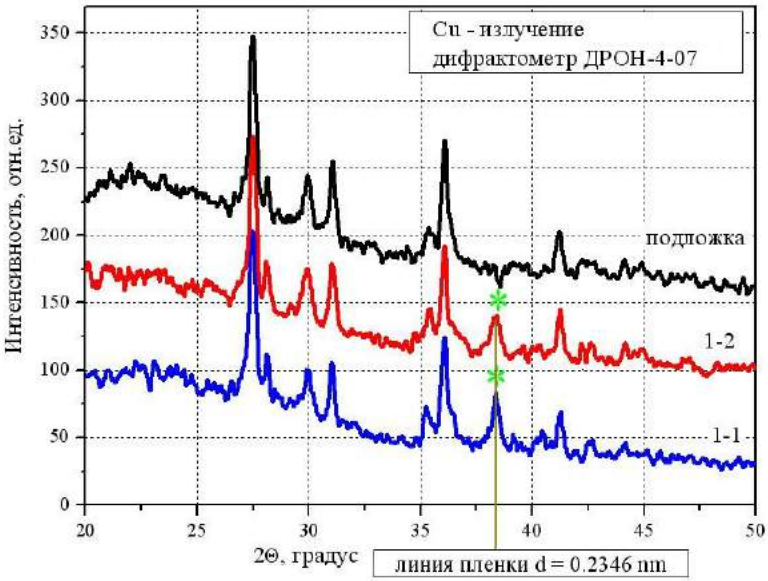


Рис. 49. Дифрактограммы пленки нитридов титана (1, 2), электролит ЭГ-$LiClO_4$-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс. %)

Методом стеклометрии качественно оценена адгезия пленки нитрида к подложкам ситалла, кремния и ITO-стекла. Адгезию к ситаллу и кремнию можно охарактеризовать как высокую, так как при сколе части пленки и подложки не произошло отслаивания пленки, также как и при царапании пленки при проведении стеклометрического анализа. Пленка нитрида, синтезированная на пленочном титановом электроде на подложке ITO-стекла, показала низкую адгезию к подложке. Пленка легко сцарапывается, в местах скола отслаивается от подложки.

Синтезированные пленки нитридов титана проявляют полную химическую стойкость к разбавленным и концентрированным растворам соляной, азотной и серной кислот, к холодной разбавленной и концентрированной плавиковой кислоте и к холодному раствору гидроксида калия. В растворе

концентрированной HF с добавлением в качестве окислителя перекиси водорода и в горячем KOH наблюдали медленное разрушение пленок [161].

Полученные методом анодной поляризации нитриды титана являются термически стабильными при нагревании до 600° С, имеют высокую адгезию к подложкам: при малых нагрузках на слой отслоение материала не происходило, при больших нагрузках наблюдалось незначительное отслоение слоя нитрида титана от подложек с малой твердостью (отожженная медь).

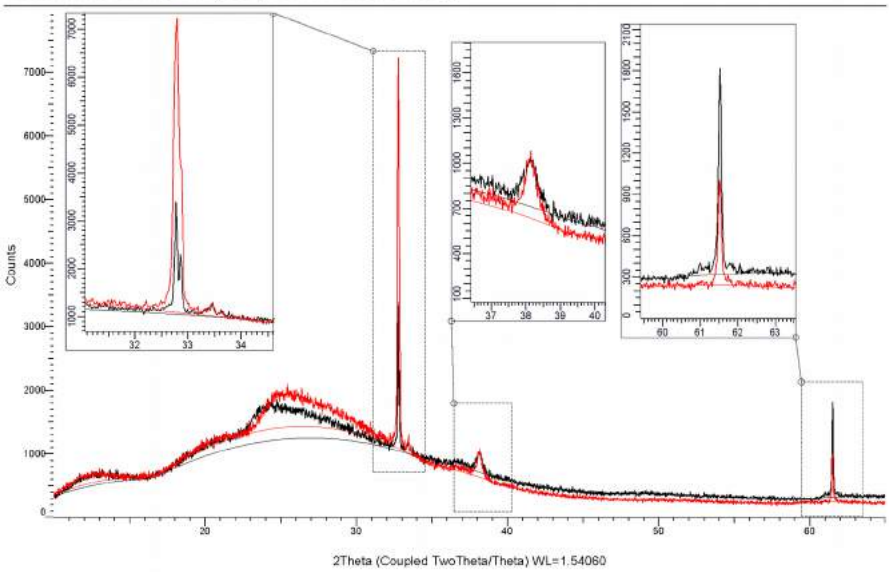
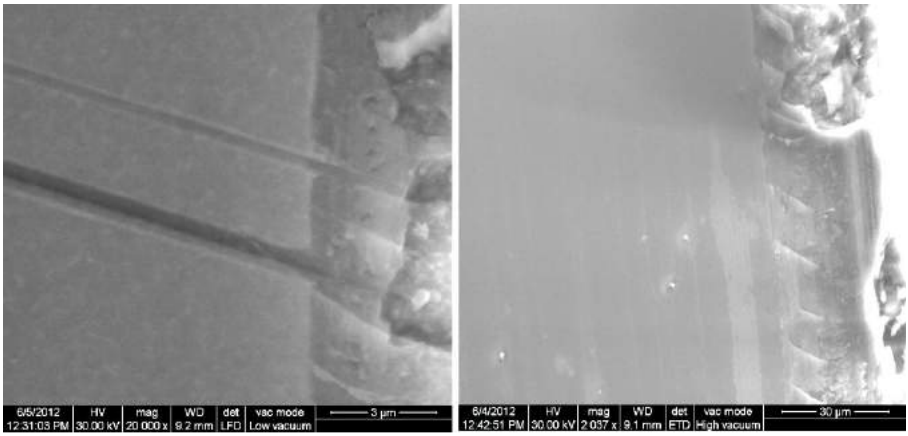
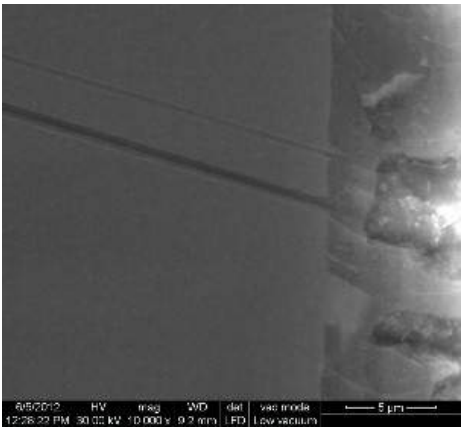


Рис. 50. Дифракционный анализ слоя нитрида титана на подложке из окисленного кремния

Удельное сопротивление пленок нитридов титана на разных подложках не превышало 2 Ом·см, что предполагает возможность использования полученного материала в качестве топологического подзатворного слоя в приборах электроники [162].



а б



в

Рис. 51. Микрофотографии нитрида титана, полученного методом анодной поляризации на ситалловой подложке в электролите ЭГ-$LiClO_4$-H_2O: а – ×20000; б –×2037; в – ×10000

Образцы нитридов титана, полученные в ходе синтезов, имели интенсивную окраску от светло-желтых до желто-коричневых тонов (рис. 51). В некоторых случаях (во фторид-содержащих электролитах) получали пленки голубых оттенков [160].

По результатам дифракционного анализа составы нитридов титана, полученных в электролитах в присутствии фоновых добавок, описываются формулами $TiN_{0,26}$, Ti_2N, $TiN_{0,61}$, и в незначительной степени TiN. Ввиду того, что кубическая модификация TiN в условиях малоэнергоемкого синтеза почти не формируется, микротвердость синтезированных нитридов титана относительно невысока – 946 HV 0,1.

4.4. Электрохимический способ синтеза нитридов титана в водно-органических электролитах как перспективная экологически чистая и безопасная технология

Создание экологически чистых технологий относится к числу приоритетных направлений в области обеспечения экологической безопасности.

Согласно Н.Ф. Реймерсу, экологизация технологий (производств) – это комплекс мероприятий по предотвращению отрицательного воздействия производственных процессов на природную среду, которые осуществляются путем разработок малоотходных технологий или технологических цепей, дающих на выходе минимум вредных выбросов [163]. «Экологичная технология – это предупредительная стратегия, призванная не допускать появления загрязняющих веществ уже на самом этапе производства и экономно применять сырьевые материалы, включая энергию и воду» [164]. Существует также понятие безотходной технологии, однако следует отметить, что полностью безотходная технология – это идеальная система, которая в целом недостижима, но к которой должен приближаться любой технологический процесс. Наиболее достижимой является так называемая малоотходная технология, под которой понимают такой способ производства продукции, при котором вредное воздействие на окружающую среду не превышает нормативные показатели [165]. В других странах «используется также

понятие «чистая технология» – метод создания продукции, при котором энергия и сырье употребляются настолько рационально, что объемы выбрасываемых в окружающую среду загрязняющих веществ и отходов сведены к минимуму». По своей сути принципы чистых технологий существенно отличаются от принципов традиционных технологий и приближаются к безотходным [166].

Технологии получения тонких пленок принято считать ресурсосберегающими. Это относится, в том числе, к технологиям получения нитридов титана вакуумными методами [167]. Однако, как было отмечено вначале, энергозатраты на реализацию данных технологий высоки. Устройства для вакуумного получения тонких пленок работают при напряжении более 1000 В, что, в свою очередь, приводит к нежелательному тепловому загрязнению окружающей среды, которое исключается в случае реализации электрохимического метода.

С точки зрения вопросов безопасности труда вакуумные устройства для получения тонких пленок и, конкретно, устройства магнетронного распыления являются опасными для работающего персонала. Необходимо соблюдать правила техники безопасности работы с электроустановками напряжением более 1000 В, а также правила техники безопасности работы с газами, работающими под высоким давлением [168].

Сравним энергозатраты в процессе работы устройства магнетронного распыления [168] и электролизера, используемых для получения нитридов титана (табл. 5), так как именно эти затраты будут существенно снижены за счет предлагаемого способа формирования нитридов титана.

Несоизмеримо более низкое энергопотребление при электрохимическом методе получения нитрида титана объясняется радикальным механизмом формирования нитрида титана, электрический ток выполняет инициирующую функцию.

Таблица 5

Параметры процессов синтеза нитридов титана и стоимость электроэнергии

Рабочие параметры и характеристики процессов формирования покрытий (максимальные значения)	Метод магнетронного распыления	Предлагаемый метод (электрохимический)
Напряжение устройства, В	300–400 (70–1000 – при ионном нагреве)	15
Рабочий ток, А	до 2*	0,02**
Потребляемая мощность, Вт	до 1300 (в режиме распыления)	0,3
Средняя стоимость электроэнергии, руб/год (252 дня по 8 часов)	13104	3,02

* Для метода магнетроного распыления – это ток, при котором работает устройство и формируются покрытия;
** Для электрохимического метода – ток в начальный момент электролиза (режим потенциостатический), затем ток падает до 0 (рис. 45). Средние значения токов рассчитываются через величину количества пропущенного электричества.

Сравнительные расчеты экономического эффекта синтеза продукта в расчете на единицу продукции – сложная задача ввиду значительно различающихся методов и технических характеристик рабочих устройств. Скорость получения покрытия методом магнетронного распыления в среднем составляет 1–10 нм/с [169]; покрытия получаются плотные с высоким содержанием азота, формируется кубическая модификация нитрида титана. При

электрохимическом методе покрытие толщиной до 20 мкм формируется в течение 200 с, но плотность покрытий и содержание азота в них значительно ниже.

Применительно к нашей разработке с точки зрения сбережения сырья можем утверждать следующее: в предложенных электролитах возможно многократное проведение азотирования, поскольку единственным компонентом электролита, который расходуется для получения продукта, является азот, введенный в составе катиона аммония или растворенный в водно-органическом электролите молекулярный азот. В последнем случае содержание азота в электролите быстро восстанавливается и поддерживается при перемешивании или при барботировании воздуха (азота) через электролит (происходит авторегенерация электролита).

Загрязнение окружающей среды при реализации данного способа синтеза минимальное и сводится в основном к небольшому количеству сбрасываемой воды после промывки образцов от водно-органического электролита. В присутствии некоторых электропроводящих добавок, например, фторида аммония, предпочтительны электролиты на основе глицерина, поэтому нет необходимости использовать этиленгликоль, что делает предлагаемый способ синтеза еще более безопасным для окружающей среды.

Таким образом, предложенный способ, на наш взгляд, «перспективен для улучшения ряда физико-механических и физико-химических характеристик титановых слоев и придания им декоративных свойств [170]. Способ характеризуется малой энергоёмкостью и не требует специального дорогостоящего оборудования. Возможность многократного синтеза нитрид-титановых покрытий в одном электролите без его замены или регенерации повышает эффективность метода. Данный способ синтеза нитрида титана в случае его производственного применения может стать основой для экологически чистой и безопасной технологии» .

4.5. Технологические рекомендации по электрохимическому модифицированию титана в водно-органических электролитах

Разработана технологическая схема для синтеза диоксида титана и нитридов титана в растворах водосодержащих электролитов на основе ЭГ с различными добавками в качестве токопроводящих и фоновых в потенциостатическом и гальваностатическом режимах для титановых электродов на металлической титановой подложке и пленочных электродов на керамических, стеклянных и кремниевых подложках [171, 172].

Далее приводятся технологические рекомендации по проведению электрохимических синтезов.

Рекомендации по синтезу TiO_2:

– режим электролиза – потенциостатический;

– электролизер – с неразделенными катодным и анодным пространствами;

– катод – напыленный на подложку титан,

– анод – титановая пластина;

– площадь анода/объем электролита 1 см^2/30–60 мл;

– температура электролита – 18–25° С;

– удельная электропроводность электролита – $0{,}8\cdot10^{-3} \div 1{,}1\cdot10^{-3}$ См/см.

В электролитах (ЭГ–NH_4F–H_2O):

– потенциал анода – 2–4 В;

– концентрация NH_4F – 0,40–0,60%,

– концентрация H_2O – 7,5–10 %;

– удельное количество электричества – 13–16 мА·ч/г;

– удельный расход электроэнергии – 30–70 Вт·ч/кг.

В электролитах (глицерин–NH_4F–H_2O):

– потенциал анода – 8–14 В;

– концентрация NH_4F – 0,40–0,60 %,

– концентрация H_2O – 50–60%,

– удельное количество электричества – 4–10 мА·ч/г;

– удельный расход электроэнергии – 35–145 Вт·ч/кг.

Рекомендации по синтезу Ti_xN_y:

– режим электролиза – потенциостатический;

– потенциал анода – 2–7 В;

– электролизер – с неразделенными катодным и анодным пространствами;

– катод – напыленный на подложку титан,

– анод – титановая пластина;

– площадь анода/объем электролита – 1 $см^2$/30–60 мл;

– температура электролита – 18–25° С;

– удельная электропроводность электролита $10^{-6} \div 10^{-3}$ См/см;

– удельное количество электричества – 0,5–3 мА·ч/г;

–удельный расход электроэнергии – 1–20 Вт·ч/кг;

В электролитах составом (ЭГ – NH_4F – 10 % H_2O) и (глицерин – NH_4F – 50–60 % H_2O): концентрация NH_4F – 0,01–0,25%.

В электролитах состава (ЭГ (глицерин) – фоновая добавка – 10 % H_2O): концентрация фоновой добавки – 0,01–1%.

2.5.3. Технологическая схема синтеза диоксида и нитридов титана

На рис. 52 приведена технологическая схема синтеза оксидов и нитридов титана. Следует отметить, что в случаях синтеза нитридов титана при использовании электролитов, не содержащих элемент азота в составе электропроводящих добавок, регенерация растворов

электролитов сводится к их насыщению азотсодержащим газом. При этом растворы электролитов используются многократно.

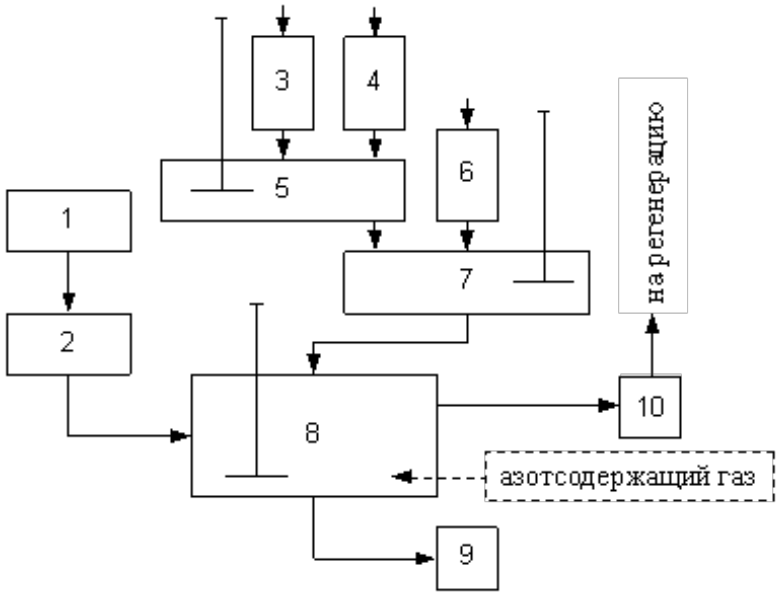


Рис. 52. Принципиальная технологическая схема синтеза оксидов и нитридов титана: 1 – изготовление электродов; 2 – очистка электродов и подготовка к работе; 3,4,6 – мерники для компонентов электролита; 5,7 – емкости для смешивания электролита; 8 – электролизер; 9 – камера отжига полученных пленок; 10 – емкость для отработанного электролита.

Разработана схема технологического процесса для синтеза пленок нитридов титана в растворах водосодержащих электролитов на основе ЭГ с добавками $LiClO_4$ (0,3–1 масс. %) в качестве фоновой добавки и воды (10 масс. %) в потенциостатическом и гальваностатическом режимах для титановых электродов на металлической титановой подложке и пленочных электродов на керамических, стеклянных и кремниевых подложках.

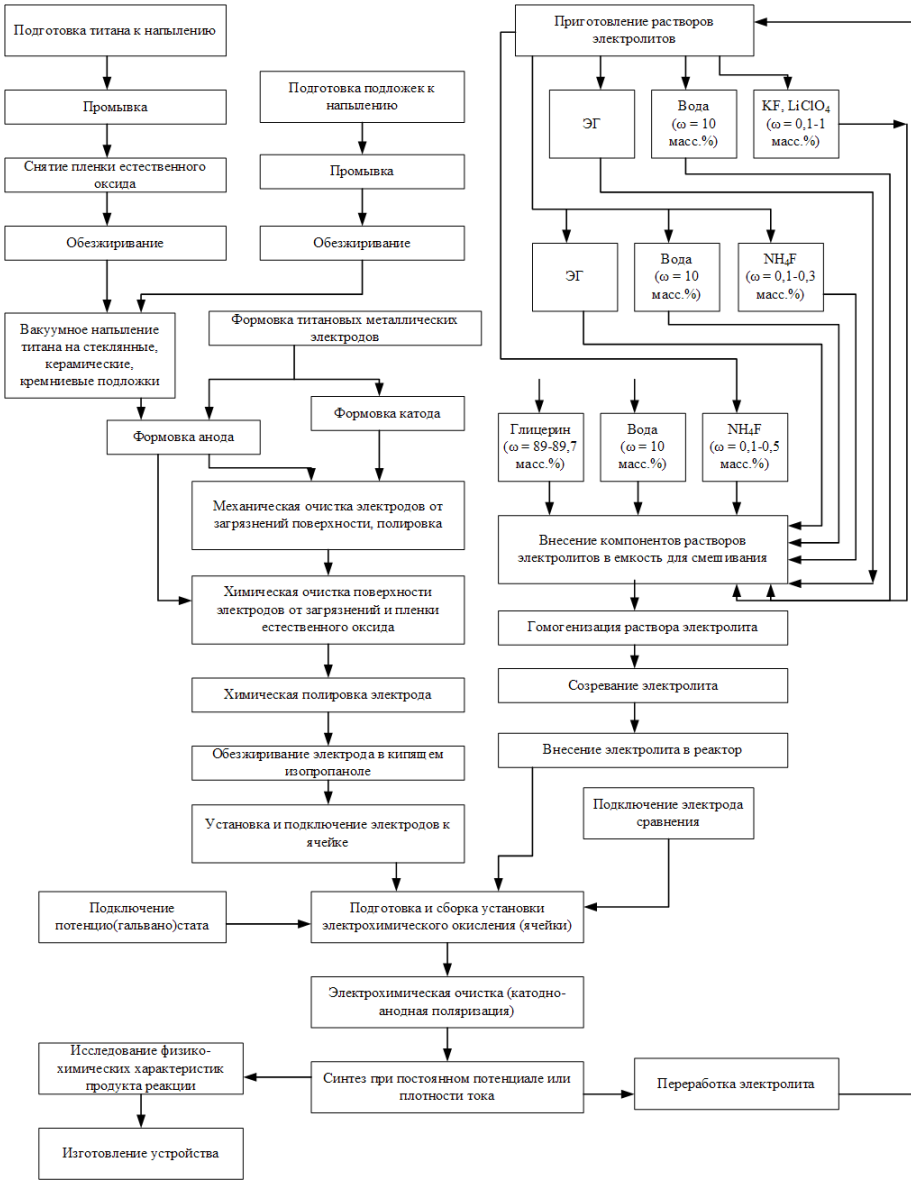


Рис. 53. Схема технологического процесса электрохимического синтеза нитридов титана

На основе синтезированных согласно приведенной схеме технологического процесса (рис 53) синтезированы прочные износостойкие пленки на основе нитридов титана для различных приложений в технике и технологии [172]. Способы электрохимического синтеза нитридов титана подтверждены патентами РФ [173, 174].

Заключение

В результате проведенных аналитических исследований в монографии представлен обзор современных методов создания наноразмерных материалов, в том числе, пористых анодных оксидов, современных методов получения титана, диоксида титана и нитридов титана. Широко освещены методы электрохимического синтеза диоксида титана, выявлены достоинства и недостатки данного направления исследований. Рассмотрены методы синтеза нитридов титана, показаны закономерности и особенности данных методов.

Результатом экспериментальной работы, представленной в монографии, является исследование процессов электрохимического модифицирования поверхности титана в водно-органических электролитах при значениях потенциалов менее 15 В с получением в качестве продуктов диоксида титана и нитридов титана. Изучены кинетические закономерности процессов синтезов, описаны предполагаемые механизмы протекающих при этом реакций. В ходе исследований разработан метод синтеза нитридов титана посредством анодной поляризации титана и пленок титана на различных подложках в водосодержащих электролитах на основе этиленгликоля и глицерина при низких потенциалах окисления и температуре окружающей среды. Исследованы физико-химические, физико-механические свойства, структура синтезированных образцов.

Разработаны и предложены технологические схемы процессов синтеза диоксида титана и нитридов титана в водно-органических электролитах.

Библиографический список

1. Fendler J.H. Self-assembled nanostructured materials // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P.1616–1624.
2. Xia Y., Rogers J.A., Paul K.E. and Whitesides G.M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures // Chem. Rev. – 1999. – Vol. 99. – P. 1823–1848.
3. Fernandez-Bertran J.F. Mechanochemistry: an overview // Pure Appl. Chem. – 1999. – Vol. 71. – P. 581–586.
4. Yao B.D., Chan Y.F., Zhang X.Y., Zhang W.F., Yang Z.Y. and Wang N. Formation mechanism of TiO_2 nanotubes // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 281.
5. Зима Т.М. Синтез и физико-химические свойства золя гидратированного диоксида титана / Т.М. Зима, Л.Г. Каракчиев, Н.З. Ляхов // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 4. – С. 471–475.
6. Martin C.R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 1739–1746.
7. Yuekun Lai, Huifang Zhuanga, Lan Suna, Zhong Chenb, Changjian Lina. Self-organized TiO_2 nanotubes in mixed organic–inorganic electrolytes and their photoelectrochemical performance // Electrochimica Acta. – 2009. – V.54. – P.6536-6542.
8. Kaneco S., Chen Y., Westerhoff P. and Crittenden J.C. Fabrication of uniform size titanium oxide nanotubes: Impact of current density and solution conditions // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 56 – P. 373–376.
9. Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. Особенности электрохимического формирования слоев пористого оксида титана // Известия вузов. Электроника. – 2009. – № 1 (75). – С. 16–21.
10. Li D., Pan N., Liao J., Xiankun Cao, Shiwei Lin. Effects of Surface Modification of TiO_2 Nanotube Arrays on the

Performance of CdS Quantum-dot-sensitized Solar Cells // International Journal of Photoenergy. – 2013.
11. Prakasam H.E, Shankar K., Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A. A New Benchmark for TiO_2 Nanotube Array Growth by Anodization // J. Physical Chemistry. – 2007. – Vol. 111 – P. 7235–7241.
12. Lu G.Q., Zhao, X.S. Nanoporous Materials Science and Engineering // Imperical College Press. – 2004. – 900 p.
13. Юзова В.А., Левицкий А.А., Харлашин П.А. Развитие технологии получения и исследования пористого кремния // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2011. – № 4. – С. 92–112.
14. Su Z., Zhou W. Porous Anodic Metal Oxides // Science Foundation in China. – 2008. – Vol. 16. – № 1. – P. 1–162.
15. Hagfeldt A. and Gratzel M. Light–induced redox reaktions in nanocrystalline systems // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95. – P. 49.
16. Varghese O.K., Mor G.K., Grimes C.A., Paulose M., Mukherjee N. A Titania Nanotube-Array Room-Temperature Sensor for Selective Detection of Hydrogen at Low Concentrations // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2004. – Vol. 4 – P. 733–737.
17. Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K., Grimes C.A., Ong K.G. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17. – P. 398–402.
18. Chu S.Z., Inoue S., Wada K., Li D., Haneda H., Awatsu S. Highly porous (TiO_2-SiO_2-TeO_2) / Al_2O_3 / TiO_2 composite nanostructures on glass with enhanced photocatalysis fabricated by anodization and sol-gel process // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 6586–6589.
19. Li A.P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 84. – № 11. – P. 6023–6026.

20. Ong K.G., Varghese O.K., Mor G.K., Shankar K., Grimes C.A. Application of Finite Difference Time Domain to Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Nanotube-array Negative Electrode Dimensions on Light Absorption // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – Vol.91. – P. 250-257.
21. Tsuchiya H., Macak J.M., Sieber I. and Schmuki P. Electrochemical Formation of Self-Organized High Aspect Ratio Porous Zirconium Oxide // Small 1 (2005) 722.
22. Macak J.M., Albu S., Kim D.H., Paramasivam I., Aldabergerova S. and Schmuki P. Multilayer TiO2–Nanotube Formation by Two-Step Anodization // Electrochem. Solid-State. Lett. – 2007. – Vol. 10. – K28–K31.
23. Sieber I.V., Kannan B. and Schmuki P. // Electrochem. Solid-State. Lett. – 2005. – Vol. 8. – P. 10.
24. Mukherjee N., Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K. and Grimes C.A. Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization // J. Mater. Res. – 2003. – Vol. 18. – P. 2296–2299.
25. Tsuchiya H. and Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7. – P. 49–52.
26. Чжан Ф.Ф., Ши К.Ш., Син С.С., Ерофеева Г.В. Титан в микро- и нано структурах // Международный студенческий научный вестник. – 2014. – № 4.
27. Дальский А.М. Технология конструкционных материалов. – М.: Машиностроение, 2004, – 512 с.
28. Chemseddine A., Moritz T. Nanostructuring Titania: Control over Nanocrystal Structure, Size,Shape, and Organization // Eur. J. Inorg. Chem. – 1999. – Vol. 19, № 2. – P. 235–245.
29. Jun Y. et al. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a tals // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125, № 51. – P. 15981–15985.

30. Zhang Z. et al. Aminolysis Route to Monodisperse Titania Nanorods with Tunable Aspect Ratio // Angew. Chemie Int. Ed. – 2005 . –Vol. 44, № 22. – P. 3466–3470.
31. Buonsanti R. et al. Seeded Growth of Asymmetric Binary Nanocrystals Made of a Semiconductor TiO_2 Rodlike Section and a Magnetic γ-Fe_2O_3 Spherical Domain // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128, № 51. – P. 16953–16970.
32. Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO_2 nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // Mater. Sci. Eng. C. – 2001. – Vol. 15, № 1-2. – P. 183–185.
33. Zhang Y.X. et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO2 nanowires // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 365, № 3–4. – P. 300–304.
34. Kasuga T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube // Langmuir. – 1998. – Vol. 14, № 12. – P. 3160–3163.
35. Bavykin D.V. et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14, № 22. – P. 3370.
36. Kukovecz Á. et al. Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 411, № 4-6. – P. 445–449.
37. Ma R. et al. Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 13. – P. 6210–6214.
38. Шабанова Н.А., Ионов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
39. Zhu Y. et al. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chem. Commun. – 2001. – № 24. – P. 2616–2617.
40. Wu X. et al. Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation // Solid State Commun. – 2005. – Vol. 136, № 9–10. –P. 513–517.

41. Wu J.-M. et al. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO2 nanowires // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 281, № 2–4. – P. 384–390.
42. Xiang B. et al. Field-emission properties of TiO_2 nanowire arrays // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 38, № 8. – P. 1152–1155.
43. Alexandrescu R. et al. TiO_2 nanosized powders by $TiCl_4$ laser pyrolysis // Nanotechnology. – 2004. – Vol. 15, № 5. – P. 537–545.
44. Ding X. et al. Efficient visible light driven photocatalytic removal of NO with aerosol flow synthesized B, N-codoped TiO_2 hollow spheres // J. Hazard. Mater. – 2011. – Vol. 190, № 1-3. – P. 604–612.
45. Виноградов Д.Н. и др. Рентгенографическое исследование фазовых изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики // Перспективные материалы. – 2010. – Vol. 5. – P. 57–62.
46. Peng X., Chen A. Aligned TiO_2 nanorod arrays synthesized by oxidizing titanium with acetone // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 14, № 16. – P. 2542.
47. Перменова Е.П., Низова Г.В., Саркисов О.М., Надточенко В.А. Мезопористые пленки из нанокристаллов диоксида титана для применения в фотокатализе // Современная химическая физика, XIX Симпозиум. – Туапсе, 2007. – С. 134.
48. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Оше Е.К. Коррозия и анодное поведение титана в этанольных растворах HCl, содержащих фтороводород // Защита металлов. – 1986. – Т.22. – №5. – С.778–780.
49. Цыганкова JI.E., Вигдорович В.И., Оше Е.К., Семерикова И.А. Анодное поведение титана в водных хлоридных растворах, содержащих HF // Электрохимия. – 1987. – Т.23, №11. – С. 1498–1502.

50. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Оше Е.К. Пассивация титана перхлорат-ионами в этиленгликолевых и этанольных растворах HCl // ЖПХ. – 1988. – №5. – С. 1001–1006.
51. Цинман А.И., Ковсман Е.П., Кузуб В.С. Анодное поведение титана и устойчивость платино-титанового анода в водно-метанольных растворах, содержащих ионы хлора // Укр. хим. журн. – 1965. – Т.31. – №9. – С. 923–926.
52. Цинман А.И., Кузуб В.С., Катревич А.Н. Влияние воды и природы электролита на анодное активирование титана в метанольных растворах // Электрохимия. – 1966. – Т.2, №5. – С. 557–562.
53. Цинман А.И., Писчик Л.М. Пассивация и устойчивость пассивного состояния металлов в неводных средах // Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических и органических средах. – Ростов-на-Дону, 1977. – С. 159–161.
54. Цинман А.И., Писчик Л.М. Анодное поведение титана в безводных уксуснокислых растворах электролитов // Электрохимия. – 1976. – Т. 12. – №11. – С.1705–1709.
55. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М., Владимиров В.В. Исследование коррозии титана и его сплавов в растворах брома в метиловом спирте // Коррозия и защита конструкционных материалов. М., 1961. – С. 164–170.
56. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Коррозия титана в солянокислых этиленгликолевых растворах // Хим. и нефт. Машиностроение. – 1975. – № 2. – С. 2426.
57. Коссый Г.Г., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. Самопроизвольная пассивация титана в кислых водно-спиртовых растворах. // Защита металлов. – 1974. – Т. 10. – №6. – С. 706–711.
58. Цинман А.И. и др. Влияние воды на питтингообразование и коррозионную стойкость титана в уксусно-кислых средах, содержащих бромид натрия // Защита металлов. – 1976. – Т.12. – №2. – С.174–177.

59. Комарова Л.И., Максимкина Л.М. Коррозия титана в этиленхлоргид-риновых растворах хлористого водорода // Защита металлов. – 1978. – Т.11. – №2. – С. 82–183.
60. Мещерякова И.Д., Кащеева Т.П., Рутковский М.Л. Поведение титана в этанольно-водных растворах хлористого водорода // Защита металлов. – 1970. – Т.6. – №3. – С.286–289.
61. Цинман А.И. и др. Влияние воды и окислителей на электрохимическое и коррозионное поведение титана в уксуснокислых средах // Защита металлов. – 1972. – Т.8. – №5. – С.567–569.
62. Колотыркин Я.М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения металлов в растворах электролитов // Защита металлов. –1967. – Т.3. – №2. – С. 131–144.
63. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1992. – Vol. 25 – P. 1258.
64. Пат. 2078857 Россия. МКИ C25D11/02. Способ нанесения защитных покрытий на металлы / Г.А. Марков. Опубл. 10.05.1997.
65. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. 1962. Т. 31. №3. С. 323-335.
66. Цветкова Р.В., Красильщиков А.И. О пассивности титана в серной кислоте // ЖФХ. – 1965. – Т. 39, №2. – С. 207–211.
67. Палеолог Е.Н., Кузнецов А.М., Федотова А.З. Кинетика анодного окисления титана в растворе сульфита натрия // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, №5. – С. 751–755.
68. Попова С.С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. – Саратов: Металлургия, 1984. – 152 с.
69. Jung J.H., Kobayashi H., Bommel K.J.C., Shinkai S. and Shimizu T. Creation of Novel Helical Ribbon and Double-Layered Nanotube TiO_2 Structures Using an Organogel Template // Chem. Mater. – 2002. – V.14. – P. 1445–1447.

70. Kobayashi S., Hamasaki N., Suzuki M., Kimura M., Shirai H. and Hanabusa K. Preparation of Helical Transition-Metal Oxide Tubes Using Organogelators as Structure-Directing Agents // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P.6550–6551.
71. Boehme M., Fu G., Lonescu E. and Ensinger W. Fabrication of anatase titanium dioxide nanotubes by electroless deposition using polycarbonate for separate casting method // Nano-Micro Lett. – 2010. – Vol. 2. – P. 26–30
72. Gong D., Grimes C.A., Varghese O.K., Hu W, Singh R S, Chen Z and Dickey E C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16. – P. 3331–3334.
73. Cai Q., Paulose M., Varghese O.K. and Grimes C.A. The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation // J. Mater. Res. – 2005. – Vol. 20 – P. 230–236.
74. Ruan C., Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K. and Grimes C.A. Fabrication of Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays Using an Organic Electrolyte // J. Phys. Chem. – 2005. – Vol. 109 – P. 15754–15759.
75. Macak J.M., Tsuchiya H. and Schmuki P. High-Aspect-Ratio TiO_2 Nanotubes by Anodization of Titanium // Angew. Chem. Int. Edn. – 2005. – Vol. 44. – P. 2100–2102.
76. Vasilev K., Poh Z., Kant K., Chan J., Michelmore A., Losic D. Tailoring the surface functionalities of titania nanotube arrays // Biomaterials. – 2010. – Vol. 31, №3. – P. 532–540.
77. Sorachon Yoriya, Ningzhong Bao and Craig A. Grimes. Titania nanoporous/tubular structures via electrochemical anodization of titanium: effect of electrolyte conductivity and anodization voltage on structural order and porosity // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 13909–13912.
78. Cardoso J.C., Grimes C.A., Feng X., Zhang X., Komarneni S., Zanoni M.V.B. and Bao N. Fabrication of coaxial TiO_2/Sb_2S_3

nanowire hybrids for efficient nanostructured organic–inorganic thin film photovoltaics // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 2818–2820.

79. Sharma S., Varghese O.K., Mor G.K., LaTempa T.J., Allam N.K. and Grimes C.A. Ethanol vapor processing of titania nanotube array films: enhanced crystallization and photoelectrochemical performance // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – P. 3895–3898.

80. Feng X., Sloppy J.D., LaTempa T.J., Paulose M., Komarneni S., Bao N. and Grimes C.A. Synthesis and deposition of ultrafine Pt nanoparticles within high aspect ratio TiO_2 nanotube arrays: application to the photocatalytic reduction of carbon dioxide // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 13429–13433.

81. Yoriya S. and Grimes C.A. Self-assembled anodic TiO_2 nanotube arrays: electrolyte properties and their effect on resulting morphologies // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol.21. – P. 102–108.

82. LaTempa T.J., Rani S., Bao N. and Grimes C.A. Generation of fuel from CO_2 saturated liquids using a p-Si nanowire ‖ n-TiO_2 nanotube array photoelectrochemical cell // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 2245–2250.

83. Ziółek M., Cohen B., Yang X., Sun L., Paulose M., Varghese O.K., Grimes C.A. and Douhal A. Femtosecond to millisecond studies of electron transfer processes in a donor–(π-spacer)–acceptor series of organic dyes for solar cells interacting with titania nanoparticles and ordered nanotube array films // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 2816–2831.

84. Sheng P., Li W., Cai J., Wang X., Tong X., Cai Q. and Grimes C.A. A novel method for the preparation of a photocorrosion stable core/shell CdTe/CdS quantum dot TiO_2 nanotube array photoelectrode demonstrating an AM 1.5G photoconversion efficiency of 6.12% // J. Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1. – P. 7806–7815.

85. Grimes A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO_2 nanotubes // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 1451–1457.
86. Yoriya S, Mor G.K., Sharma S. and Grimes C.A. Synthesis of ordered arrays of discrete, partially crystalline titania nanotubes by Ti anodization using diethylene glycol electrolytes // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 3332–3336.
87. Nageh K. Allam, Karthik Shankar and Craig A. Grimes. Photoelectrochemical and water photoelectrolysis properties of ordered TiO2 nanotubes fabricated by Ti anodization in fluoride-free HCl electrolytes // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 2341–2348.
88. Yoriya S. and Grimes C.A. Self-assembled anodic TiO_2 nanotube arrays: electrolyte properties and their effect on resulting morphologies // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 102–108.
89. Yoriya S., Bao N. and Grimes C.A. Titania nanoporous/tubular structures via electrochemical anodization of titanium: effect of electrolyte conductivity and anodization voltage on structural order and porosity // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 13909–13912.
90. Rani S., Roy S.C., Paulose M., Varghese O.K., Mor G.K., Kim S., Yoriya S., LaTempa T.J. and Grimes C.A. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 2780–2800.
91. Macak J.M., Tsuchiya H., Taveira L., Aldabergerova S. and Schmuki P. Smooth Anodic TiO_2 Nanotubes // Angew. Chem. Int. Edn. – 2005. – Vol. 44 – P.7463–7465.
92. Patermarakis G. and Moussoutzanis K. Mathematical Models for the Anodization Conditions and Structural Features of Porous Anodic Al_2O_3 Films on Aluminum// J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 737–743.

93. Zwilling V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A., David D., Perrin M.Y. and Aucouturier M. Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy // Surface and Interface Analysis. – 1999. – Vol. 27. – P. 629–637.
94. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H_2SO_4/HF electrolytes // Electrochem. Solid-State Lett. – 2003. – Vol. 6. – B12-B14.
95. Tsuchiya H., Macak J.M., Taveira L., Balaur E., Ghicov A. and Sirotna K. Self-organized TiO_2 nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes // Electrochem. Commun. – 2005. – Vol. 7 – P. 576-580.
96. Paulose M., Shankar K.,Yoriya S., Prakasam H.E., Varghese O.K., Mor G. K., Latempa T.A., Fitzgerald A., Grimes C.A. Anodic Growth of Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays to 134 μm in Length // J. Phys. Chem. – 2006. – Vol. 110. – P. 179–184.
97. Paulose M., Prakasam H.E., Varghese O.K., Peng L., Popat K.C., Mor G.K., Desai T.A. and Grimes C.A. TiO_2 Nanotube Arrays of 1000 μm Length by Anodization of Titanium Foil: Phenol Red Diffusion // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111. – P. 14992–14997.
98. Paulose M., Peng L., Popat K.C., Varghese O.K., Latempa T.J., Bao N.Z., Desai T.A. and Grimes C.A. Fabrication of mechanically robust, large area, polycrystalline nanotubular/porous TiO_2 membranes // J. Membr. Sci. – 2008. – Vol. 319. – P. 199–205.
99. Shankar K., Mor G.K., Fitzgerald A., Grimes C.A. Cation Effect on the Electrochemical Formation of Very High Aspect Ratio TiO_2 Nanotubes In Formamide-Water Mixtures // J. Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 11. – P. 21–26.
100. Цинман А.И., Писчик Л.М. Исследование электрохимического поведения и коррозионной стойкости титана в уксусно-кислых средах // Тез. докл. VIII Перм. конф. по защите металлов от коррозии. – Пермь, 1974. – С. 38–39.

101. Thompson G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – P. 192–201.
102. Siejka J., Ortega C. An O^{18} study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum // J. Electrochem. Soc.: Solid State Sci. Technol. – 1977. – Vol. 124. – P. 883–891
103. Pakes A., Thompson G.E., Skeldon P., Morgan P.C. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte // Corros. Sci. – 2003. – Vol. 45. – P. 1275–1287.
104. Thompson G.E., Furneaux R.C., Wood G.C., Richardson J.A. and Goode J.S. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium // Nature. – 1978. – Vol. 272. – P. 433–435.
105. Sul Y.-T., Johansson C.B., Jeong Y., Albrektsson T. T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes // Med. Eng. Phys. – 2001. – Vol. 23. – P. 329–346.
106. Chen S., Paulose M., Ruan C., Mor G.K., Varghese O.K., Kouzoudis D., Grimes C.A.. Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO_2 nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2006. – Vol. 77. – P. 177–184.
107. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах: пер. с англ. / под ред. Н.В. Астахова. – М.: Издатинлит, 1954. – 399 с.
108. Дудин В.Н., Колотыркин Я.М. // Защита металлов. – 1969. – Т. 5. – № 4. – С. 388.
109. Gázquez M.J. et al. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment // Mater. Sci. Appl. – 2014. – Vol. 5, № 7. – P. 441–458.
110. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. – 1972. – Vol. 238, № 5358. – P. 37–38.

111. Frank S.N., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder // J. Am. Chem. Soc. – 1977. –Vol. 99, № 1. – P. 303–304.
112. M. Gratzel .// J. Photochem. Photobiol., A – 2004. – Vol. 164, № 1–3, P. 3–14.
113. Bai Y., Cao Y., Zhang J., Wang M., Li R., Wang P., Zakeeruddin S.M., Gratzel M. // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7, № 8. – P. 626–630.
114. Randon J., Guerrin J.-F., Rocca J.-L. Synthesis of titania monoliths for chromatographicseparations // J. Chromatogr. A. – 2008. – Vol. 1214, № 1-2. – P. 183–186.
115. Kremnev L.S., Vinogradova L.A., Onegina A.K., Sapronov I.Yu. Special features of the composition, structure and properties of high-speed steels for cutting tools with ion-plasma coatings based on titanium nitride // Metal Science and Heat Treatment. – 2012. – Vol. 54, Issue 1–2. – P. 3–7.
116. Arzamasov B.N., Kirichenko L.G., Kuznetsov A.N., Solov'eva T.V. Corrosion resistance of aluminum alloys with a titanium nitride coating // Metal and Heat Treatment. – September 1998. – Vol. 40, Issue 9. – P. 378–380.
117. Табаков В.П. Формирование ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.
118. Andreev E.S., Vasilenko Yu.S., Zverev A.A., et al. Development and Introduction into Clinical Practice of Nanostructured Titanium Nitride Coating for Endocardial Electrode Poles // Biomedical Engineering. – October 2010. – Vol. 44, Issue 3. – P. 90–91.
119. Meijs Suzan, Fjorback Morten, Rijkhoff Nico J.M. Chronic Electrochemical Investigation of Titanium Nitride Stimulation Electrodesin vivo Converging Clinical and Engineering Research on Neurorehabilitation // Biosystems & Biorobotics. – 2013. – Vol. 1. – P. 421–425.
120. Nishat Arshi, Junqing Lu, Yun Kon Joo, et al. Influence of nitrogen gas flow rate on the structural, morphological and electrical

properties of sputtered TiN films // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – April 2013. – Vol. 24, Issue 4. – P. 1194–1202.

121. Merie Violeta, Pustan Marius, Negrea Gavril, Bîrleanu Corina. Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS applications // Applied Surface Science Available online. 15 July 2015.
122. K.H. Thulasi Raman, Tirupathi Rao Penki, N. Munichandraiah, G. Mohan Rao, et al. Titanium nitride thin film anode: chemical and microstructural evaluation during electrochemical studies // Electrochimica Acta. – Vol. 125. – 10 April 2014. – P. 282–287.
123. YanHua Yue, PengXian Han, ShanMu Dong, et al. Nanostructured transition metal nitride composites as energy storage material // Chinese Science Bulletin. – November 2012, – Vol. 57, Issue 32. – P. 4111–4118.
124. Chi Xia, Yibing Xie, Yong Wang, et al. Preparation and capacitance performance of polyaniline/titanium nitride nanotube hybrid // Journal of Applied Electrochemistry. – December 2013. – Vol. 43, Issue 12. – P. 1225–1233.
125. Nishat Arshi, Junqing Lu, Yun Kon Joo, et al. Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow // Materials Chemistry and Physics. – Vol. 134, Issues 2–3. – 15 June 2012. – P. 839–844.
126. Adam Tarniowy, Ryszard Mania, Mieczyslaw Rekas. The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films // Thin Solid Films. – Vol. 311, Issues 1–2. – 31 December 1997. – P. 93–100.
127. Radecka M., Pamula E., Trenczek-Zajac A., et al. Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiNxOy thin films // Solid State Ionics. – Vol. 192, Issue 1. – 16 June 2011. – P. 693–698.
128. Padmavathy P., Ananthakumar R., Subramanian B., et al. Structural and electrochemical impedance spectroscopic studies on reactive

magnetron sputtered titanium oxynitride (TiON) thin films // Journal of Applied Electrochemistry. – June 2011. – Vol. 41, Issue 6. – P. 751–756.
129. Schreckenbach J., Schlottig F., Dietrich D., et al. Synthesis of cubic titanium nitride phases by anodization // Journal of Materials Science Letters. – 1 October 1995. – Vol . 14, Issue 19 – P. 1344–1345.
130. Химия синтеза сжиганием: пер. с яп. / ред. М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с.
131. Амосов А.П., Бичуров Г.В., Титова Ю.В., Шиганова Л.А. Механизм образования нанструктурированного порошка нитрида титана в режиме СВС в системе «гексафтортитанат аммония – азид натрия» // Известия Самарского научного центра РАН. – 2009. – Т. 11. – №3. – С. 111–116.
132. Технология тонких пленок (справочник) / Майссел Л., Глэнг Р. Нью-Йорк, 1970: пер. с англ. / под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.2. – М.: Сов. радио, 1977. – 68 с.
133. Пат. 2061107. Россия. МПК C25D11/06. Способ микродугового получения защитных пленок на поверхности металлов и их сплавов / В.С. Руднев, П.С. Гордиенко, А.Г. Курносова, Т.И. Орлова. Опубл. 25.05.96. Минайчев Е.В. Вакуумное оборудование для нанесения пленок. – М.: Машиностроение, 1978 – 60 с.
134. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме / А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.Н. Кабанченко и др. – М.: Машиностроение, 1991. – 176 с.
135. Технология тонких пленок (справочник) / Майссел Л., Глэнг Р. Нью-Йорк, 1970: пер. с англ. / под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.1. – М.: Сов. радио, 1977. – 664 с.
136. Пат. 2078857 Россия. МКИ C25D11/02. Способ нанесения защитных покрытий на металлы / Г.А. Марков. Опубл. 10.05.1997.

137. Pat. 6436268 US. МКИ C25D 11/02; H01G 009/145. Non-aqueous electrolytes for anodizing / Melody, et al. Заявл.2.08.2000; Опубл. 20.08.2002.
138. Pat. 6755959 US. МКИ C25D 11/02; C25D 011/02. Non-aqueous electrolytes and method for anodizing / Melody, et al. Заявл. 28.07.2002; Опубл. 29.07.2004.
139. Pat. 6896782 US. МКИ C25D 11/02; H01G 009/145. Capacitor prepared from a non-aqueous electrolyte / Melody, et al. Заявл. 20.02.2004; Опубл. 24.05.2005.
140. Марьева Е.А. Электрохимический синтез диоксида и нитридов титана в водосодержащих органических электролитах / дисс. … канд. техн. наук. – Саратов, 2013.
141. Марьева Е.А., Попова О.В. Электрохимическое окисление титана в полярных органических водосодержащих электролитах // Современная химическая физика: сб. тезисов по материалам XXIV конференции. – Туапсе, 20 сентября – 1 октября 2012 г. – Туапсе, 2012. – С. 89
142. Марьева Е.А. Электрохимический синтез пористых слоев диоксида титана для приборов микроэлектроники / Е.А. Марьева, О.В. Попова // Новината за напредиали наука: материалы 9-й научно-практической конференции: Т. 51. Химия и химически технологии. – София, 17–25 мая 2013 г. – София: «Бял ГРАД-БГ» ООД, 2013. – С. 31–33.
143. Schreckenbach J., Schlottig F., Dietrich D., et al. Synthesis of cubic titanium nitride phases by anodization // Journal of Materials Science Letters. – 1 October 1995. – Vol. 14, Issue 19. – P. 1344–1345.
144. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. – М.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1008 с.
145. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
146. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 472 с.
147. Ёсида К. Электроокисление в органической химии. – М.: Мир, 1987. – 334 с.

148. Гороховская В.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. – М.: Высш. шк., 1983. – 192 с.
149. Феттер К. Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
150. Попова О.В., Марьева Е.А., Калажоков З.Х. и др. Синтез и исследование тонких пленок диоксида титана // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 11. – С. 57–61.
151. Dikova T. Surface morphologie of pure titanium after anodization // Machines, technologies, materials. – 2014. – №12. – P. 3–7.
152. Vincent Crist. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. B. Native Oxides. – 1999. – Vol. 2.
153. González-Elipe A.R., Yubero F. Spectroscopic characterization of oxide-oxide interfaces. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. – 2001. – Vol. 2, Ch. 4. – P. 147–194.
154. Powell C.J. Recommended Auger-electron kinetic energies for 42 elemental solids // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2010. – Vol. 82, Is.1–2. – P. 1–84.
155. Haimei Liu, Yoshihiro Nakato. The Improved Photocatalytic Activity of Semiconductor Photocatalysts TiO_2 and $BiVO_4$ Prepared by a New Photoassisted Sol-gel Method // New J. Chem. – 2002. – Vol. 26. – P. 975–977.
156. Виноградов Д.Н., Зуфман В.Ю., Шашкеев К.А. и др. Исследование фазовых изменений массивных титановых преформ в процессах окислительного конструирования // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 59–64.
157. Попова О.В., Марьева Е.А., Чернобровкина Д.И. Синтез нитрида титана методом анодной поляризации титана // ЖПХ. – 2013. – Т. 86, №11. – С. 1761–1764
158. Мельников Н.Н., Скляренко С.И., Черкасова Е.М. // Журнал общей химии. – 1939. – Т. 9, №19. – С. 1819–1824.

159. Попова О.В., Марьева Е.А. Синтез нитрида титана методом анодной поляризации титана в электролитах на основе этиленгликоля // ЖПХ. – 2014. – Т. 87, №8. – С. 1064–1068.
160. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1966. Т. 2.
161. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И.. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлекрических пленок: получение, свойства и применение. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
162. Реймерс Н.Ф. Природопользование: Словарь-справочник. – М.: Мысль, 1990. – 637 с.
163. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванического производства // Экология и промышленность России. – 1997, ноябрь. – С. 44–47.
164. Богдановский Г.А. Химическая экология. – М.: МГУ, 1994. – 237 с.
165. Милешко Л.П., Попова О.В., Марьева Е.А. Методология обеспечения экологической безопасности: учебное пособие. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015. – 92 с.
166. Фортуна С.В. Микроструктура покрытий на основе нитрида титана, полученных вакуумными методами: автореф. дис. …. канд. техн. наук. – Томск, 2006. – 18 с.
167. Устройство магнетронного распыления. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ООО «Авакс», Санкт-Петербург, 2011. URL: http://avacuum.ru/illustr/AB5100_5200_r.pdf
168. Комарова Д.А., Бадараев А.Д., Баженов А.Ю., Егорова М.С. Экономические преимущества инновационных методов магнетронного распыления // Молодой ученый. – 2015. – №10. – С. 228–231.
169. Марьева Е.А., Попова О.В., Сунгатуллина А.А., Тарасенко К.С. Способ синтеза нитридов титана в аспекте воздействия на окружающую среду // Безопасность труда в промышленности. – 2016. – № 7. – С. 48–53.

170. Мухленов И.П. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1984. Т. 1.
171. Мухленов И.П. Общая химическая технология. – М.: Высшая школа, 1977. Т. 2.
172. Пат. 2496924. Россия. МПК C25D 9/06 C25D 11/26. Способ модифицирования поверхности титана и его сплавов / О.В. Попова, Е.А. Марьева, В.Г. Клиндухов, М.Ю. Сербиновский. Заявл. 26.06.2012; Опубл. 27.10.13 // БИ. – 2013.– №30.
173. Пат. 2516142. Россия. МПК C25D 9/06 C25D 11/26. Способ модифицирования поверхности титана / О.В. Попова, Е.А. Марьева, В.Г. Клиндухов, В.В. Петров. Заявл. 15.08.2012; Опубл. 20.05.14 // БИ. – 2014. – №14.

Научное издание

Марьева Екатерина Александровна
Попова Ольга Васильевна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ответственный за выпуск Марьева Е.А.
Редактор Надточий З.И., Чиканенко Л.В.
Корректор Селезнева Н.И.

Подписано к печати 5.12.2016
Заказ № 204 Тираж 50 экз.
Формат 60×84 1/16
Печ. л. – 9,2 Уч.-изд. л. – 9,0

Издательство Южного федерального университета
344091, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1
Тел. (863)2478051.
Отпечатано в Отделе полиграфической, корпоративной и сувенирной продукции
ИПК КИБИ МЕДИА ЦЕНТРА ЮФУ.
ГСП 17А, Таганрог, 28, Энгельса, 1