

## Механизм формирования трубчатого оксида титана электрохимическим анодированием

© С.К. Лазарук, О.В. Купреева, Д.А. Циркунов, Д.А. Сасинович, В.В. Дудич, Г.Г. Рабатуев

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь  
e-mail: olga\_kupreeva@tut.by

Поступило в Редакцию 28 мая 2019 г.

В окончательной редакции 28 мая 2019 г.

Принято к публикации 18 ноября 2019 г.

Проведено исследование условий формирования анодного оксида титана с трубчатой структурой. Предложен механизм образования трубчатого оксида титана, основанный на локализации электрохимического окисления титана в местах барьерного слоя у дна пор, где повышена плотность протекающего анодного тока, вследствие чего повышается температура этих областей. При увеличении температуры барьерного слоя, выше порогового значения, имеет место переход от традиционной пористой структуры типа „пчелиных сот“ к трубчатой структуре. Предложенный механизм подтвержден экспериментальными результатами проведенных исследований.

**Ключевые слова:** электрохимическое анодное оксидирование, пористые наноструктуры, трубчатый анодный оксид титана, джоулево тепло.

DOI: 10.21883/JTF.2020.05.49174.218-19

### Введение

Трубчатый оксид титана, формируемый электрохимическим анодным окислением титана, интенсивно исследуется последние годы из-за широких возможностей его применения при фотокатализе, в биомедицине, в качестве формозадающих матриц при синтезе композитных наноструктурированных материалов, в электронно-оптических приборах [1–6].

Особое внимание уделяется изучению механизма формирования трубчатого оксида титана в процессе анодного окисления, поскольку это позволяет создавать наноструктуры с заданными размерами и свойствами [1,7,8].

В ранее проведенных исследованиях предлагались различные механизмы формирования трубчатого оксида титана. Так, в работе [9] основную роль в формировании трубок отводят пузырькам кислорода, которые появляются в процессе анодирования на границах гексагональных ячеек и способствуют разделению оксида на отдельные трубки. Авторы работ [10,11] связывают образование трубчатой структуры с более высокой скоростью травления оксида титана ионами фтора на границах гексагональных ячеек. Однако предложенные механизмы не объясняют появления всего многообразия трубчатых структур, в частности, возникновения трубок, соединенных между собой в горизонтальной плоскости так называемыми „ребрами“.

Известно, что повышение температуры барьерного слоя при анодировании вентильных металлов может составлять, в зависимости от типа металлов и условий анодного роста, до сотен градусов [12–14]. Большинство таких исследований было выполнено для процесса электрохимического анодирования алюминия, а для оксида

титана подобные исследования отсутствуют. При этом в случае анодного окисления титана следует принимать в расчет, что теплопроводность самого титана и его оксидов на порядок меньше теплопроводности алюминия и соответствующего оксида. Кроме того, при формировании трубчатого оксида титана используются электролиты с высокой вязкостью, что, в свою очередь, способствует разогреву барьерного слоя формируемого оксида.

Все вышеотмеченное свидетельствует о важности изучения влияния вязкости электролита и электрических режимов анодирования на процесс формирования трубчатого оксида титана с учетом температуры барьерного слоя.

В настоящей работе показано влияние тепловых процессов в барьерном слое диоксида титана, формируемого электрохимическим анодным окислением титана, на структуру всего оксидного слоя, которая в зависимости от электрических режимов анодирования и параметров электролита может изменяться от традиционной пористой до трубчатой. Особое внимание при этом уделено как изменению структурных параметров, так и физическим процессам, протекающим внутри барьерного слоя при формировании оксида титана с трубчатой структурой.

### Методика эксперимента

В качестве исходных образцов для получения наноструктурированных пористых анодных пленок оксида титана использовали фольгу технического титана (99.5%) толщиной 50 мкм.

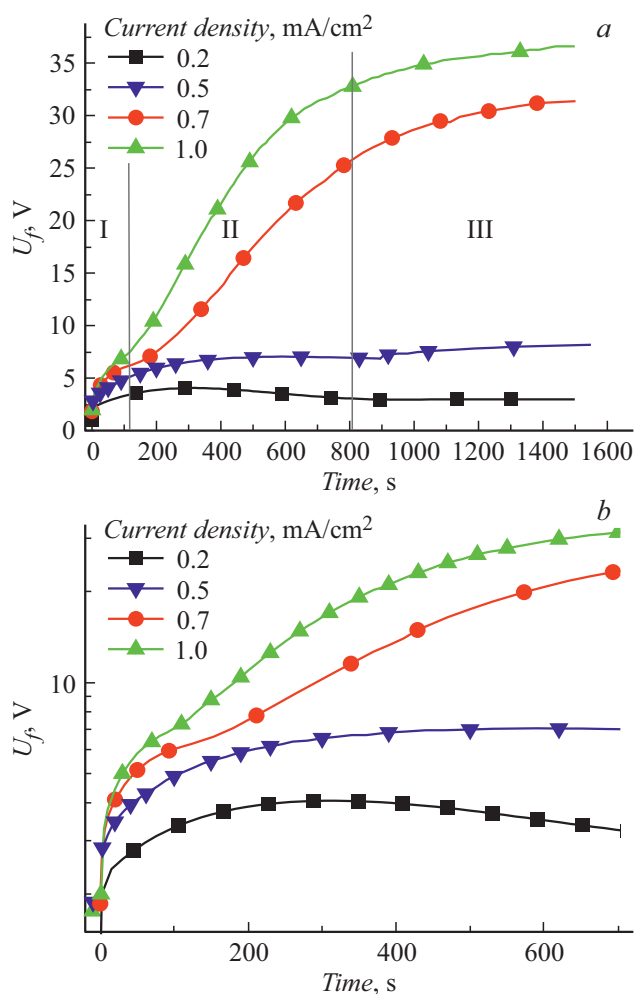
Поверхность титановой фольги была обезжирена, промыта дистиллированной водой и высушена на воздухе. Формирование пленок анодного оксида титана проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовали 0.3% раствор фторида аммония в этиленгликоле с добавлением 2 vol.% воды. Процесс анодирования проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока в диапазоне 0.2–1 mA/cm<sup>2</sup>. Температуру электролита в процессе анодирования поддерживали постоянной 20°C или постепенно понижали от 20 до 3°C непосредственно в процессе роста оксидной пленки. Локальное анодирование титана проводили с использованием маскирующего покрытия из ниобиевой пленки, формируемой магнетронным распылением и стандартными операциями фотолитографии.

В процессе анодирования регистрировали вольт-амперные и вольт-временные характеристики при помощи цифровых мультиметров UT71D и MS8250D. Структуру сформированных анодных пленок исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что оксид титана, формируемый электрохимическим анодным окислением, может быть плотным (беспористым), пористым со структурой типа „пчелиных сот“ и трубчатым [1]. При использовании органических электролитов, содержащих ионы фтора, формируются пленки с пористой либо трубчатой структурой. Для исследования механизма формирования анодного оксида с трубчатой структурой были определены режимы формовки анодного оксида титана, обеспечивающие переход от пористой структуры к трубчатой. На рис. 1 представлены вольт-временные характеристики процесса электрохимического анодного окисления титана при различных плотностях анодного тока. Их можно условно разделить на два типа. Первый тип характеристик — это кривые, которые после прохождения точки перегиба на начальном участке (участок I) либо сохраняют достигнутое значение напряжения, либо демонстрируют его уменьшение. Второй тип кривых отличается от первого типа тем, что после прохождения точки перегиба фиксируется рост анодного напряжения (участок II) с выходом в дальнейшем на участок насыщения (участок III). Более наглядно различие двух типов кривых представлено на рис. 1, *b*, где начальные участки вольт-временных характеристик изображены в логарифмическом масштабе.

На рис. 2 представлены СЭМ-фотографии сформированных оксидных пленок. Оксиды, полученные в режимах, соответствующих вольт-временным характеристикам первого типа, имеют пористую структуру типа „пчелиных сот“, в то время как оксиды, полученные в режимах, соответствующих вольт-временным характеристикам второго типа, имеют трубчатую структуру.

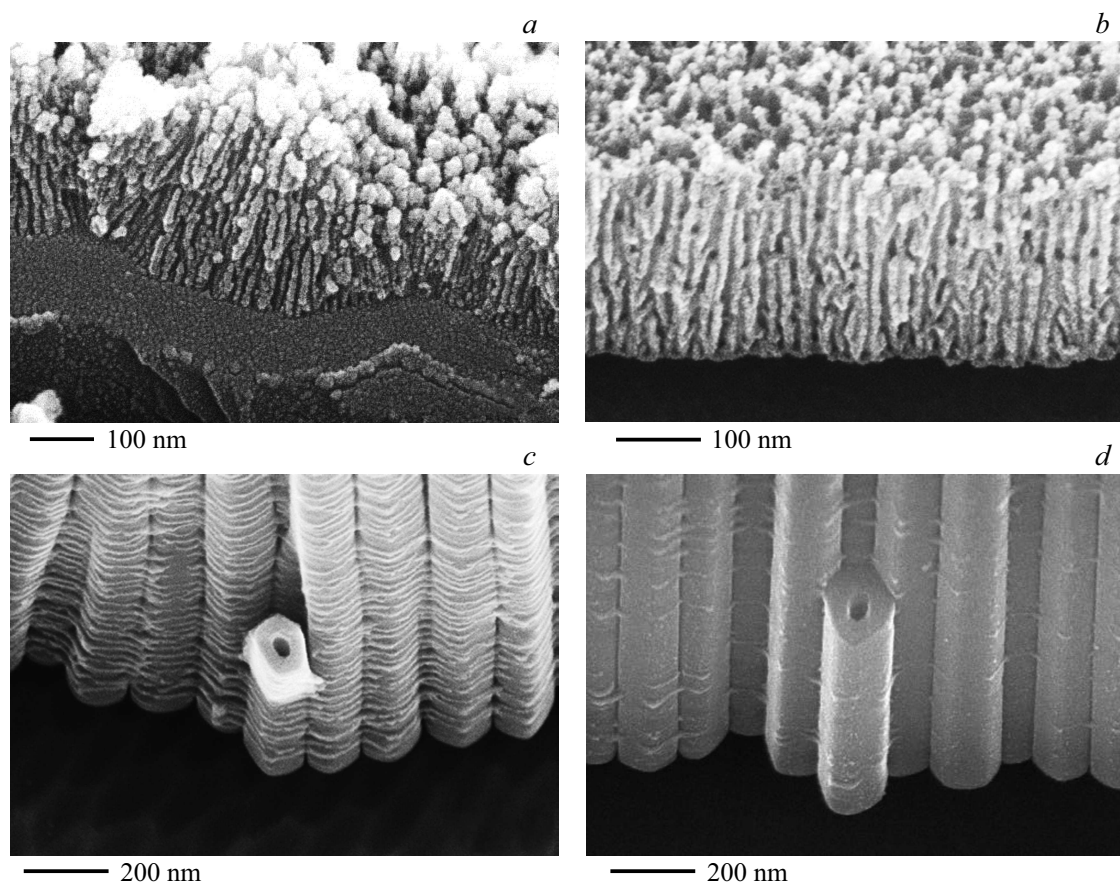


**Рис. 1.** Вольт-временные характеристики процесса электрохимического анодного окисления титана в электролите на основе фторида аммония в этиленгликоле: *a* — линейная шкала напряжения формовки (анодирования), *b* — начальный участок характеристик с логарифмической шкалой напряжения формовки (анодирования).

Главным отличием сотовой структуры от трубчатой является то, что при разламывании в первой группе образцов скол проходит через центры пор, а для трубчатой структуры поперечный разлом проходит через границы гексагональных ячеек.

Как видно из СЭМ-фотографий (рис. 2, *c, d*), пленки второго типа состоят из гексагональных призм с цилиндрической порой в центре. Однако после раскалывания пленок вдоль граней гексагональных призм, призмы трансформируются в трубки за счет упругой деформации. Поэтому такие структуры называют трубчатыми, несмотря на то, что они имеют форму гексагональных призм.

Еще одной особенностью трубчатых структур является наличие так называемых горизонтальных „ребер“, расположенных на внешних стенках гексагональных ячеек. Ребра соединяют соседние трубки между собой.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения оксида титана с пористой (*a, b*) и трубчатой (*c, d*) структурами, полученного электрохимическим анодированием титана в электролите на основе фторида аммония в этиленгликоле при плотностях анодного тока 0.2 (*a*), 0.5 (*b*), 0.7 (*c*) и 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (*d*).

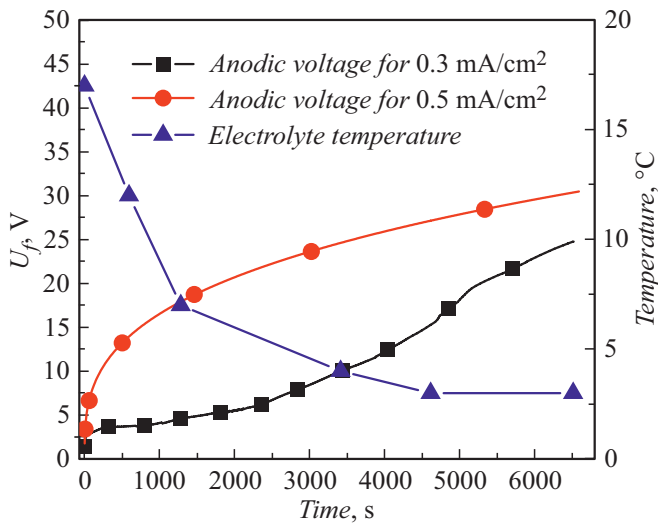
Если сечение трубчатой структуры провести через ребра перпендикулярно центральной оси гексагональных ячеек, то такое сечение будет соответствовать сечению ранее рассмотренных пористых структур, т.е. в процессе формирования трубчатой структуры имеет место „переключение“ на механизм роста пористых структур, что и вызывает появление горизонтальных ребер. Отметим, что при увеличении плотности анодного тока количество таких ребер в формируемых структурах уменьшается (рис. 2, *c, d*).

На основании отмеченных закономерностей можно сделать вывод о том, что увеличение плотности анодного тока способствует формированию оксида титана с трубчатой структурой [7]. При этом следует отметить, что повышение плотности тока приводит к увеличению разницы температур между разогреваемым барьерным слоем и электролитом из-за увеличения мощности выделяемого джоулева тепла.

При анализе условий образования трубок при электрохимическом анодном окислении алюминия нами было установлено, что необходимым условием формирования оксида алюминия с трубчатой структурой является достижение определенной разницы температур барьерного слоя формируемого оксида и электролита [12].

В частности, для вязких электролитов (более  $10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ ) разность температур должна быть более  $10^\circ$ . При анодном окислении титана мы в качестве растворителя использовали этиленгликоль, вязкость которого выше. Это позволяет предположить, что и при формировании трубчатого оксида титана необходимым условием является преодоление определенной пороговой разницы температур между барьерным слоем и электролитом. Для проверки этого предположения нами был проведен эксперимент, в котором на начальной стадии электрохимического окисления титана использовали режимы анодной обработки, соответствующие условиям образования оксида пористого типа: начальная температура электролита составляла  $20^\circ\text{C}$ , плотность тока формовки — 0.3 либо  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; в процессе анодного роста оксида электролит принудительно охлаждали до  $3^\circ\text{C}$ . При этом вязкость этиленгликоля повышается примерно с  $19 \cdot 10^6$  до  $68 \cdot 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ , что значительно уменьшает отвод джоулева тепла от границы барьерный слой/электролит, увеличивая разницу температур между оксидом и электролитом.

На рис. 3 представлены кривые изменения температуры электролита и анодного напряжения в процессе анодирования титана при постоянной плотности анод-



**Рис. 3.** Изменение температуры электролита и соответствующий отклик анодного напряжения в процессе анодирования титана при постоянной плотности анодного тока 0.3 и 0.5 mA/cm<sup>2</sup>.

ного тока 0.3 и 0.5 mA/cm<sup>2</sup>. На начальном участке вид вольт-временной характеристики типичен для условий формирования пористой пленки, но после охлаждения электролита до 5°C начинается заметный рост анодного напряжения, что свидетельствует об изменении механизма роста анодного оксида и о переходе к росту оксида с трубчатой структурой.

СЭМ-фотографии сформированных оксидных пленок, сформированных в условиях понижения температуры электролита, представлены на рис. 4. Они подтверждают предположение о переходе от пористой структуры (верхний слой) к трубчатой (нижний слой). При этом вследствие плавного изменения температуры электролита между пористым и трубчатым слоями наблюдается переходный слой, где имеют место фрагменты как пористой, так и трубчатой структур (рис. 4, с).

При анодировании алюминия переход от пористой структуры к трубчатой происходит при удельной мощности джоулеа тепла 100 мВт/см<sup>2</sup> и выше [12]. При таких значениях теплового потока разница температур между оксидом и электролитом составляет более 10°, что было подтверждено как экспериментально, так и расчетным путем [12]. При анодировании титана переход от пористой структуры к трубчатой в электролитах на основе этиленгликоля, содержащих ионы фтора, имеет место при удельной мощности джоулеа тепла 3 мВт/см<sup>2</sup> и выше. Следовательно, перепад температур для этой мощности должен быть меньше, чем при анодировании алюминия.

Экспериментально определить локальный разогрев барьерного слоя не представляется возможным. Поэтому нами проведена оценка разницы температур между барьерным слоем оксида титана и электролитом в процессе анодирования расчетным методом. Расчеты осно-

ваны на теории подобия [15], позволяющей определить коэффициент теплопередачи в системе оксидная пленка/электролит с учетом теплопроводности и конвекции в этих материалах. Для этиленгликоля использовали параметры, приведенные в табл. 1 [15].

Коэффициент теплопередачи (КТП) в исследуемой системе определили по формуле

$$h = Nu \cdot Km/L, \tag{1}$$

где  $Nu$  — число Нуссельта (соотношение между интенсивностями теплообмена за счет конвекции и теплопроводности в условиях неподвижной среды);  $Km$  — коэффициент теплопроводности жидкости [W/(m · K)];  $L$  — характерный размер поверхности теплообмена, определяемый как отношение площади к периметру.

Число Нуссельта для размещенной вертикально поверхности теплообмена определяется следующими соотношениями:

$$Nu = 0.68 + 0.67 \cdot (Gr \cdot Pr)^{1/4} \times \left[ 1 + (0.492/Pr)^{9/16} \right]^{-4/9}, \tag{2}$$

где  $Gr$  — число Грасгофа (соотношения архимедовой выталкивающей силы и силами вязкости), а  $Pr$  — число Прандтля (влияние физических свойств теплоносителя на теплоотдачу).

$$Gr = g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot (T_c - T_0)/\nu^2, \tag{3}$$

где  $g$  — ускорение свободного падения на поверхности Земли (9.81 м/с<sup>2</sup>);  $L$  — характерный линейный размер поверхности теплообмена [m];  $\beta$  — температурный коэффициент объемного расширения теплоносителя [K<sup>-1</sup>];  $T_c$  — температура разогрева поверхности оксида титана,  $T_0$  — температура электролита,  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости [m<sup>2</sup>/s]

$$Pr = \nu/\delta, \tag{4}$$

где  $\delta$  — коэффициент температуропроводности [m<sup>2</sup>/s].

Температурный коэффициент объемного расширения теплоносителя  $\beta$  определяли по формуле

$$\beta = (\rho_c - \rho_0)/(\rho \cdot (T_c - T_0)), \tag{5}$$

где  $\rho_c, \rho_0$  — плотность электролита при температурах разогревой поверхности и объема электролита соответственно [kg/m<sup>3</sup>].

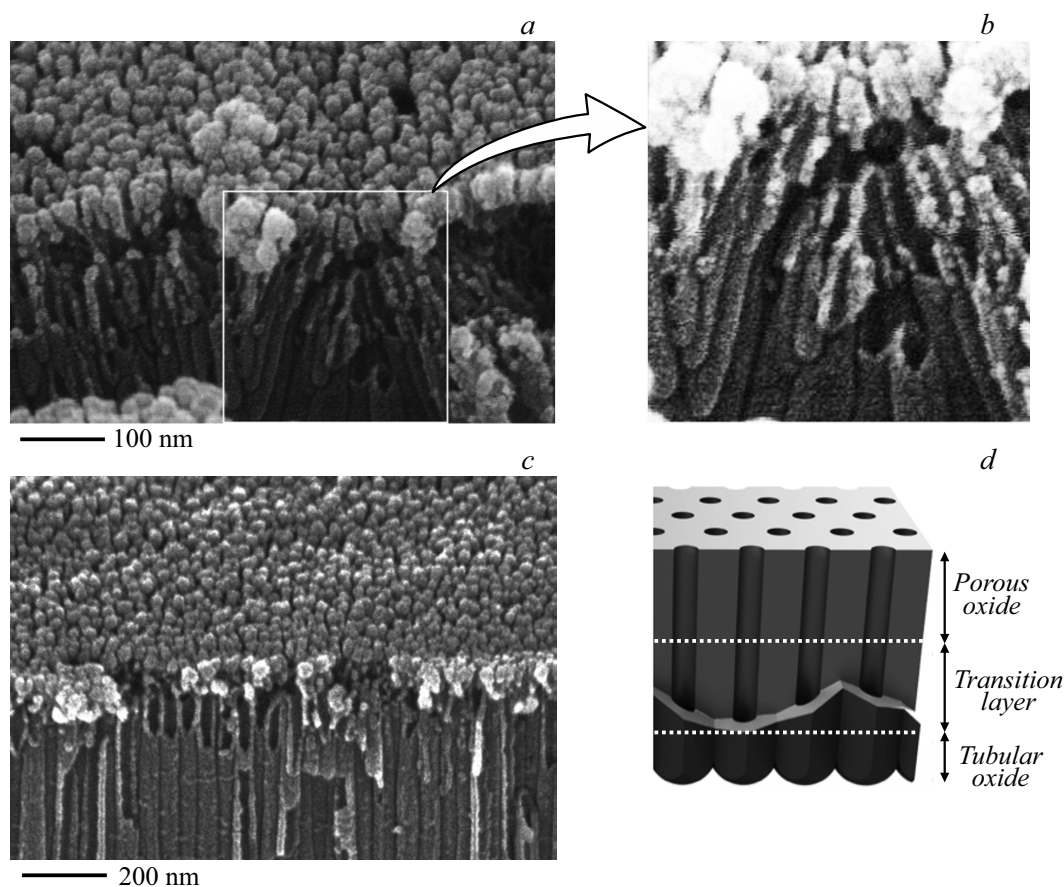
Коэффициент температуропроводности рассчитывался как

$$\delta = \chi(C_p \cdot \rho), \tag{6}$$

где  $\chi$  — теплопроводность [W/(m · K)];  $C_p$  — удельная теплоемкость [J/(kg · K)].

Перепад температур между электролитом и нагретой поверхностью рассчитывали как

$$\Delta T = T_c - T_0 = P_s/h, \tag{7}$$



**Рис. 4.** СЭМ-изображения пленок анодного оксида титана, полученных в процессе постепенного понижения температуры электролита во время анодирования титана: *a, b* — при плотности тока  $0.3 \text{ mA/cm}^2$ , *c* —  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ , *d* — схематическое изображение сформированных структур.

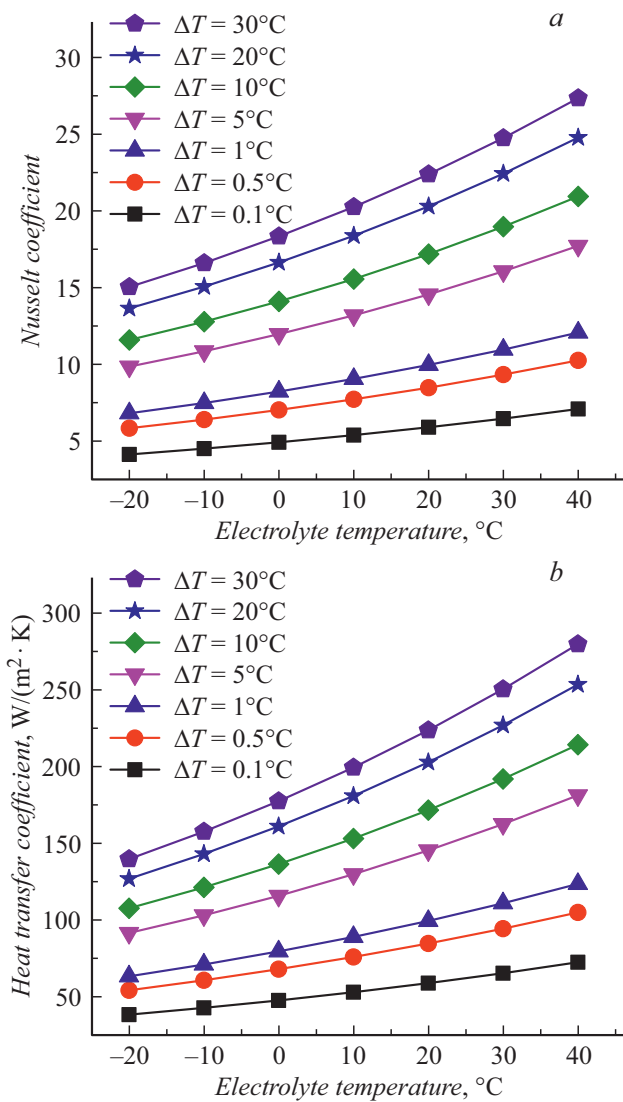
**Таблица 1.** Физические параметры этиленгликоля при различных температурах

Температура теплоносителя	Плотность	Кинематическая вязкость	Удельная теплоемкость	Теплопроводность	Температуропроводность	Температурный коэффициент расширения	Число Прандтля
$T$	$\rho$	$\nu$	$C_p$	$\chi$	$\delta$	$\beta$	$Pr$
°C	$\text{kg/m}^3$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$10^{-3} \text{ K}^{-1}$	—
-10	1137.03	93.50	2249.30	0.24	92.80	0.62	1007.24
0	1130.00	61.50	2294.00	0.24	93.40	0.62	658.77
10	1122.97	40.40	2338.70	0.25	93.70	0.63	431.61
20	1115.94	26.60	2383.40	0.25	93.90	0.63	283.25
30	1108.91	17.50	2428.10	0.25	94.00	0.63	186.18
40	1101.88	11.50	2472.80	0.26	93.90	0.64	122.56
50	1094.85	7.57	2517.50	0.26	93.70	0.64	80.80
60	1087.82	4.98	2562.20	0.26	93.30	0.65	53.35
70	1080.79	3.27	2606.90	0.26	92.80	0.65	35.27
80	1073.76	2.15	2651.60	0.26	92.20	0.65	23.35
90	1066.73	1.42	2696.30	0.26	91.50	0.66	15.48
100	1059.70	0.93	2 741.00	0.26	90.60	0.66	10.28

где  $P_s$  — удельная мощность выделяемого джоулева тепла.

При этом следует различать удельную мощность, усредненную по всей обрабатываемой площади, и удель-





**Рис. 5.** Зависимости числа Нуссельта и коэффициента теплопередачи от температуры электролита. Во вставках приведены значения разницы температур между электролитом и нагретой поверхностью. Все расчеты проведены для поверхности теплообмена в виде круга диаметром 10 см.

ную мощность джоулеа тепла на дне поры. Значение усредненной мощности определяется следующей формулой:

$$P_s = j_a \cdot U_a, \tag{8}$$

где  $j_a$  — плотность анодного тока,  $U_a$  — анодное напряжение.

Кроме этого, на дне поры имеет место локализация анодного тока, что приводит к возрастанию удельной мощности выделяемого джоулеа тепла в этой части барьерного слоя. Значение удельной мощности на дне поры определяется формулой

$$P_s^{p.b.} = \frac{j_a \cdot U_a}{p}, \tag{9}$$

где  $p$  — пористость формируемой структуры.

Результаты расчета числа Нуссельта и коэффициента теплопередачи в зависимости от температуры электролита для поверхности титана диаметром 10 см представлены на рис. 5.

При уменьшении температуры электролита происходит значительное уменьшение числа Нуссельта за счет увеличения вязкости этиленгликоля, что, в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента теплопередачи. Именно этот параметр определяет перепад температуры при конвекционной теплопередаче от нагретой поверхности в электролит. Следовательно, для одного и того же эксперимента и одинаковых электрических режимов анодного окисления изменение температуры электролита от комнатной до отрицательных значений обеспечивает уменьшение коэффициента теплопередачи, что, в свою очередь, приводит к увеличению разницы температур между разогретым барьерным слоем и охлаждающим барьерный слой электролитом.

В табл. 2 приведены результаты расчета разогрева барьерного слоя оксида титана для различных условий анодирования. Исходные данные для расчета взяты из экспериментов, режимы проведения которых представлены на рис. 1 и 3.

Результаты расчетов для сплошного барьерного слоя показали, что при одной и той же плотности анодного тока уменьшение температуры электролита приводит к увеличению перепада температуры между барьерным слоем и электролитом за счет увеличения его вязкости. Если при комнатной температуре электролита разогрев барьерного слоя не превышает  $0.3^\circ C$ , то при пониженных температурах электролита этот разогрев составляет более  $0.5^\circ C$ . Полученные значения являются усредненными по всему барьерному слою. При учете локальности протекания анодного тока в реальных условиях и соответствующем повышенном локальном выделении тепла в пористой структуре разогрев барьерного слоя оказывается выше.

Повышенная напряженность электрического поля и соответственно плотность тока имеют место в области барьерного слоя, контактирующей с дном пор. Количество это повышение определяется пористостью формируемых пленок. При уменьшении пористости локальная плотность тока через барьерный слой под порами увеличивается, вызывая увеличение локального разогрева на дне пор. Принимая во внимание факт, что пористость пленок с традиционной пористой структурой составляет 10–30%, а аналогичный параметр для трубчатых структур составляет 1–5%, мы оценили локальный разогрев барьерного слоя на дне пор для ячеек обоих типов структур. Так, разогрев в первом случае составил менее  $1.5^\circ C$ , в то время как аналогичная величина в трубчатых структурах составила более  $10^\circ C$ .

Таким образом, показано, что при переходе от формирования оксида титана с пористой структурой типа пчелиных сот к формированию оксида титана с трубчатой структурой имеет место увеличение температуры

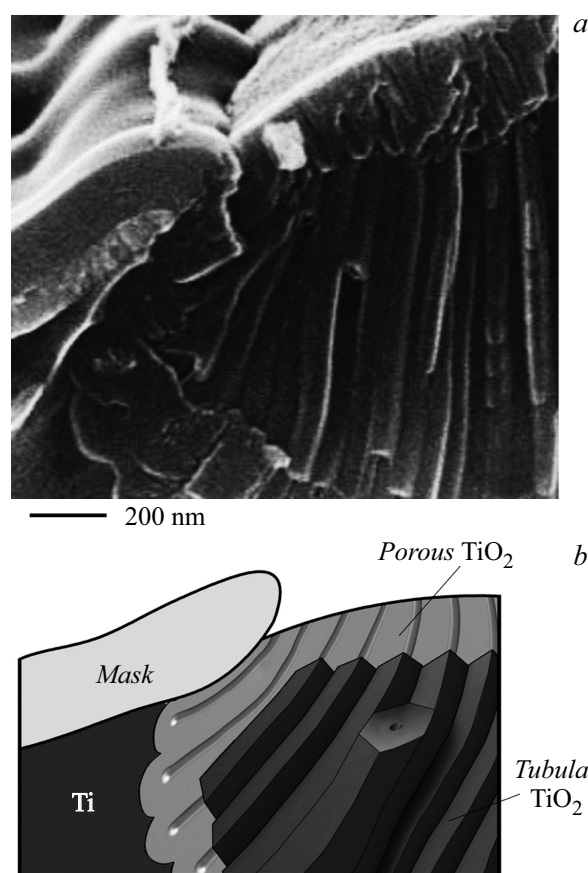
**Таблица 2.** Результаты расчета разогрева сплошного барьерного слоя оксида титана для различных условий анодирования

Температура электролита, °С	Анодное напряжение, V	Плотность анодного тока, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Тип формируемой структуры и ее средняя пористость, %	Увеличение температуры барьерного слоя (усредненное значение), °С	Увеличение температуры барьерного слоя в месте, контактирующем с дном поры, °С
20	< 3	0.3	Пористая, 20	< 0.2	< 0.5
4	> 10	0.3	Трубчатая, 5	> 0.5	> 10
20	< 5	0.5	Пористая, 20	< 0.3	< 1.5
10	> 10	0.5	Трубчатая, 3	> 0.7	> 20
20	> 10	0.7	Трубчатая, 4	> 0.6	> 15

барьерного слоя формируемого оксида. С учетом локализации джоулева разогрева внутри формируемых пленок увеличение температуры составляет как минимум несколько градусов. В связи с этим при электрохимическом окислении металлов в органических электролитах с высокой вязкостью (более  $10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ ) необходимо учитывать коэффициент теплопередачи (коэффициент Нуссельта) для данного электролита, позволяющий оценить разность температур между электролитом и барьерным слоем растущего оксида. Локальное увеличение температуры внутри барьерного слоя анодного оксида титана способно приводить к изменению механизма его формирования, что отражается на структуре формирующегося оксида.

Отмеченные выше закономерности подтверждаются результатами, полученными нами при исследовании электрохимического окисления титана в областях, ограниченных поверхностной маской. Установлено (рис. 6), что структура формируемого оксида зависит от его расположения относительно края маски. В то время как традиционная структура типа пчелиных сот находится в верхней части оксида и в области, контактирующей с маской и титановой пленкой под маской, трубчатая структура оксида наблюдается в оставшихся областях, а именно в нижней части формируемой пленки и в областях, отдаленных от маскирующего покрытия. Следует отметить, что формирование обеих типов структур оксида титана происходит при одном и том же анодном напряжении и в одном и том же электролите. Из всех параметров анодного процесса отличаться может лишь температура барьерного слоя. Как было показано ранее в [16], температура барьерного слоя в областях, находящихся вдали от краев маски, может значительно превышать температуру барьерного слоя ячеек, у края маски или находящихся под маской. Эта разница имеет место из-за дополнительного горизонтального отвода джоулева тепла через маску и титановую пленку, находящуюся под маской.

Выделение сформировавшихся гексагональных ячеек из диоксида титана в трубки целесообразно связать с упругими напряжениями, возникающими в слое анодного оксида [7,17]. Причиной возникновения этих напря-



**Рис. 6.** СЭМ-фотография поперечного сечения пористого оксида титана, сформированного локальным анодированием при плотности анодного тока  $0.7 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (a) и ее схематическое изображение (b).

жений является высокий коэффициент объемного роста (более 2), связанный с высокой плотностью тока и соответственно температурой барьерного слоя. В частности, при высоких значениях коэффициента объемного роста между соседними гексагональными ячейками появляются механические напряжения, способные сдвинуть одну ячейку относительно других в вертикальном направлении. Это, по нашему мнению, и является

причиной разделения оксида на отдельные ячейки при вертикальном сколе. Такие ячейки после отделения друг от друга превращаются из гексагональных призм в трубки. Предложенный механизм позволяет объяснить образование „ребер“ в трубчатых структурах.

В процессе анодирования имеет место изменение условий анодного роста, к которому можно отнести локальное (в области пузырька) уменьшение плотности тока из-за появления пузырьков газа на обрабатываемой поверхности, вследствие чего происходит локальное уменьшение температуры барьерного слоя, что приводит к изменению механизма роста с трубчатого на традиционный пористый. Далее при отрыве такого газового пузырька от обрабатываемой поверхности локальная плотность анодного тока возвращается к прежнему значению, обеспечивая требуемый локальный разогрев, следствием чего является возвращение к образованию трубок. При этом процесс разогрева джоулевым теплом обладает определенной инерцией, что требует некоторых временных затрат. Количество (плотность) горизонтальных ребер уменьшается при увеличении плотности анодного тока, либо при уменьшении температуры электролита за счет увеличения разогрева барьерного слоя джоулевым теплом, что, в конечном счете, обуславливает тепловой баланс, обеспечивающий нужную температуру для образования трубчатой структуры.

Предложенный механизм формирования трубчатых структур с горизонтальными ребрами подтверждается результатами других авторов [18,19], получающих „бамбукообразные“ трубчатые структуры, где горизонтальные ребра формируются за счет временных остановок процесса анодирования, который при непрерывном протекании обеспечивает формирование трубок с гладкими (безреберными) стенками. Режимы анодирования (состав электролита и его температура, анодное напряжение, плотность тока) в обоих случаях поддерживались одними и теми же. Таким образом, формирование горизонтальных ребер объясняется временным охлаждением барьерного слоя при периодических остановках процесса анодирования. После возобновления анодного процесса для нагрева барьерного слоя требуется определенное время, до достижения требуемой температуры анодный процесс идет по механизму образования традиционной пористой структуры, формируя так называемые горизонтальные ребра, что и обеспечивает получение „бамбукообразной“ структуры оксида.

## Заключение

Таким образом, в едином цикле электрохимического анодного окисления титана благодаря понижению температуры фторсодержащего электролита удалось получить оксид титана со структурой, изменяющейся от ячеистой пористой на поверхности до трубчатой в глубине и вплоть до границы с подложкой. Предложен механизм образования трубчатого оксида титана, основанный на

локализации электрохимического окисления титана в местах барьерного слоя у дна пор, где повышена плотность протекающего анодного тока, вследствие чего повышается температура этих областей. Связанное с этим локальное увеличение коэффициента объемного роста формируемого оксида приводит к разделению образовавшихся из него гексагональных ячеек на отдельные трубки, что согласуется с закономерностями образования трубчатого оксида алюминия при высоких плотностях анодного тока и в электролитах с высокой вязкостью.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., профессору В.Е. Борисенко за обсуждение, критические замечания, а также активную поддержку работы.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Roy P., Berger S., Schmuki P. // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 2011. Vol. 50. P. 2904–2939.
- [2] Liang K., Tay B.K., Kupreeva O.V., Orekhovskaya T.I., Lazarouk S.K., Borisenko V.E. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. Vol. 2. P. 991–995.
- [3] Vyjayanthi J.P., Sekar K., Thiagarajan M. // *Int. J. Renewable Energy Technol.* 2015. Vol. 6. P. 35–28.
- [4] Lazarouk S.K., Kupreeva O.V., Dudich O.N., Krasilnikova V.L., Bahayeu S.I. / Eds. V. Borisenko, S. Gaponenko, V. Gurin, C. Kam. // *World Scientific, Singapore.* 2017. P. 433.
- [5] Касюк Ю.В., Максименко А.А., Федотова Ю.А., Marszatek M., Лазарук С.К., Купреева О.В. // *ФТТ.* 2016. Т. 58. Вып. 11. С. 2229–2236.
- [6] Lazarouk S., Muravski A., Sasinovich D., Chigrinov V., Kwok H. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 46. P. 6889–6892.
- [7] Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Kupreeva O.V., Orekhovskaya T.I., Rochdi N., Arnaud d'Avitaya F., Borisenko V.E. // *Thin Solid Films.* 2012. Vol. 526. P. 41–46.
- [8] Shah U.H., Rahman Z., Deen K.M., Asgar H., Shabib I. // *J. Appl. Electrochem.* 2017. Vol. 47. P. 1147–1159.
- [9] Mei Y.F., Wu X.L., Shao X.F., Huang G.S., Siu G.G. // *Phys. Lett.* 2003. Vol. 309A. P. 109–113.
- [10] Lee K., Mazare A., Schmuki P. // *J. Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 9385–9454.
- [11] Poulomi R., Berger S., Schmuki P. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. Vol. 50. P. 2904–2939.
- [12] Лазарук С.К., Циркунов Д.А., Купреева О.В., Сасинович Д.А., Рабатуев Г.Г. // *Доклады БГУИР.* 2017. № 8. С. 5–12.
- [13] Lazarouk S.K., Sasinovich D.A., Borisenko V.E., Muravski A., Chigrinov V., Kwok H.S. // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 52–57.



- [14] *Vrublevsky I., Ispas A., Chernyakova K., Bund A.* // J. Solid State Electrochem. 2016. Vol. 20. P. 2765.
- [15] *Мухеев М.А., Мухеева И.М.* Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1977. 344 с.
- [16] *Leshok A.A., Katsuba P.S., Vysotski V.B.* / Eds *V. Borisenko, S. Gaponenko, V. Gurin, C. Kam.* // World Scientific. Singapore. 2011. P. 475.
- [17] *Berger S., Kunze J., Schmuki P., LeClere D., Valota A., Skeldon P., Thompson G.* // J. Electrochem. Acta. 2009. Vol. 54. P. 5942–5948.
- [18] *Guan D., Wang Y.* // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 2968–2977.
- [19] *Kapusta-Kolodziej J., Syrek K., Sulka G.D.* // J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165. P. 838–844.