

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.67.Rb, 81.07.De, 81.65.Mq, 82.45.Aa, 82.45.Cc, 82.45.Yz

Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах — задачи и возможности

И. А. Токарева¹, Б. И. Байрачный²

¹*Харьковский национальный университет
Воздушных Сил имени Ивана Кожедуба,
ул. Сумская, 77/79,
61023 Харьков, Украина*

²*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичёва, 2,
61002 Харьков, Украина*

Представлена общая характеристика достижений и тенденций в области электрохимического формирования наноструктурированных оксидных покрытий на вентильных металлах (Al, Ti, Nb). Обобщены теоретические представления о механизмах образования пористого анодного оксидного слоя. Систематизированы режимы электролиза и составы электролитов электрохимического формирования пористых анодных покрытий. Проанализированы экспериментальные данные исследований морфологических особенностей и физико-химических характеристик наноструктурированных оксидных покрытий на вентильных металлах, а также рассмотрены возможности их практического использования.

Наведено загальну характеристику досягнень і тенденцій у області електрохімічного формування наноструктурованих оксидних покриттів на вентильних металах (Al, Ti, Nb). Узагальнено теоретичні уявлення щодо механізму утворення пористого анодного оксидного шару. Систематизовано режими електролізу та складі електролітів електрохімічного формування пористих анодних покриттів. Проаналізовано експериментальні дані досліджень морфологічних особливостей і фізико-хімічних характеристик наноструктурованих оксидних покриттів на вентильних металах, а також розглянуто можливості практичного використання їх.

The general characteristics of achievements and trends in the field of electrochemical formation of nanostructured oxide coatings on valve metals (Al, Ti, Nb) are presented. The theoretical concepts of mechanisms of

formation of a porous anodic oxide layer are generalized. The electrolysis regimes and electrolyte compositions of the electrochemical formation of porous anodic coatings are systematized. The experimental-investigation data of morphological features and physicochemical characteristics of nanostructured oxide coatings on valve metals are analysed, and the possibilities of their practical use are considered.

Ключевые слова: пористая анодная оксидная плёнка, анодное окисление, наноструктурированное оксидное покрытие, вентильный металл.

Ключові слова: пориста анодна оксидна плівка, анодне окиснення, наноструктуроване оксидне покриття, вентильний метал.

Keywords: porous anodic oxide film, anodic oxidation, nanostructured oxide coating, valve metal.

(Получено 17 июля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития науки и техники предопределяют потребность в получении и исследовании материалов с новыми характеристиками. При поиске новых материалов, отвечающих запросам практики, особого внимания заслуживают наноматериалы и наносистемы [1, 2].

Один из перспективных объектов — наноструктурированные оксидные покрытия на вентильных металлах. Известно, что оксиды металлов в системе металл–оксид–электролит в той или иной степени проявляют асимметрию проводимости, т.е. обладают вентильными свойствами. Тем не менее, исторически вентильными называют металлы и полупроводники, на которых образуются покрытия с хорошими диэлектрическими свойствами (электрическое сопротивление $\geq 10^{14}$ Ом·м, электрическая прочность $\geq 10^8$ В·м⁻¹, ширина запрещённой зоны > 3 эВ). Типичными представителями группы вентильных металлов являются: Al, Ti, Ta, Nb, Zr, W [3, 4].

Метод анодного окисления (анодирование) вентильных металлов — эффективный и технологически простой способ, позволяющий формировать оксидные плёнки с контролируемыми параметрами и, следовательно, с определёнными прогнозируемыми свойствами. Первоначально основной целью анодирования было повышение коррозионной стойкости металла, однако, в дальнейшем цели анодирования значительно расширились. Характер электролита, в котором производится анодирование, определяет тип покрытия. Беспористые или барьерные плёнки образуются в электролитах, которые не растворяют оксид. Пористые оксидные

плёнки формируются в электролитах частично (слабо) растворяющихся оксид [4]. Именно покрытия второго типа зачастую имеют наноструктурированную морфологию и являются перспективным функциональным материалом.

Среди вентильных металлов наибольшее внимание исследователей привлекают пористые анодные оксидные покрытия (АОП) на алюминии, титане и ниобии. В первую очередь это связано с широким спектром их практического использования в качестве фильтрующих мембран [5, 6], изделий микро- и оптоэлектроники [7, 8], покрытий для модификации поверхности дентальных имплантатов [9–12], матриц для синтеза металлических и оксидных структур [13, 14], в газовых сенсорах [15–17], катализаторах [18, 19], солнечных батареях [20, 21], тонкоплёночных литиевых аккумуляторах [22].

Настоящий обзор посвящён анализу достижений и нерешённых проблем в области пористых анодных оксидных покрытий на вентильных металлах, в частности: теоретическим вопросам описания процессов, протекающих на электродах при формировании пористого покрытия, систематизации технологических режимов анодирования вентильных металлов, рассмотрению основных физико-химических свойств АОП, перспективам практического использования оксидных наноматериалов.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ

Многостадийность и многофакторность анодного окисления вентильных металлов вызывает существование различных гипотез, моделей и теорий, которые позволяют объяснить тот или иной аспект данного процесса.

Одной из наиболее ранних моделей, описывающих формирование оксидного слоя на алюминии, является физико-геометрическая модель Келлера [23]. Можно выделить следующие основные положения данной модели:

- 1) пористая АОП алюминия — это плотноупакованные оксидные ячейки в форме гексагональных призм;
- 2) ячейки ориентированы нормально к поверхности металла;
- 3) в центре каждой ячейки находится одна пора-канал, диаметр которого определяется природой электролита;
- 4) основанием ячеек служит беспористый барьерный слой, также имеющий ячеистую структуру, причём размеры ячеек совпадают;
- 5) формирование ячеек начинается с образования барьерного слоя, который затем переходит в пористый слой.

В процессе анодирования поры удлиняются, так как дно пор (наружная поверхность барьерного слоя) подтравливается электролитом.

Применение новых методов анализа позволило выявить сложность строения анодного оксида. С учётом этих данных была разработана коллоидно-электрохимическая теория (полимерная теория Богоявленского), которая рассматривает фазовые (толщиной более 1 мкм) анодные оксиды как коллоидные образования специфической (ориентированной) структуры и свойств, а также показывает влияние на них анионов электролита [24–26]. Согласно этой теории анодный оксид алюминия представляет собой ориентированный электрическим полем гель оксида металла. Частицы геля расположены перпендикулярно к поверхности металла. Поры располагаются между волокнистыми частицами и заполнены электролитом. В результате электрохимических реакций окисления на аноде возникают зародышевые частицы оксида алюминия, названные мононами. Процесс формирования анодного оксида протекает следующим образом. Если естественная оксидная плёнка на металле недостаточно устойчива, то она после некоторого уплотнения за счёт гидратации подвергается стравливанию или пептизации. Пептизация может происходить за счёт адсорбции частицами гидратированных анионов электролита (сульфат-ионы, оксалат-ионы) и вывода ими частиц оксида в раствор. Большое влияние на этот процесс оказывает напряжённость электрического поля, так как только под его воздействием может происходить интенсивное внедрение анионов в естественную оксидную плёнку [27].

Согласно плазменной теории окисления барьерный слой постоянного типа не существует. Этот слой полимеризуется лишь в момент отключения тока из непосредственно примыкающего к аноду очень тонкого слоя холодной двумерной плазмы, находящейся в состоянии непрерывного бурления и обновления [23].

Одной из современных теорий, объясняющих формирование гексагональной упорядоченной структуры пор при длительном анодировании алюминия, является модель механических напряжений [28]. Основные положения, которые рассматриваются в данной теории, заключаются в следующем:

- 1) окисление происходит на границе раздела металл/оксид главным образом за счёт миграции кислородсодержащих ионов (O^{2-} или OH^-) из электролита;

- 2) растворение (уменьшение толщины) оксидного слоя происходит в основном ввиду гидратации формирующегося оксида алюминия;

- 3) в случае роста оксидной плёнки барьерного типа (без образования пор) все ионы Al^{3+} достигают границы раздела оксид-

электролит и вносят вклад в рост оксида; напротив, при образовании пористого оксида алюминия часть ионов Al^{3+} , диффундирующих через оксидный слой, переходит в раствор, не внося вклад в рост оксидной плёнки;

4) в результате равновесия между растворением оксида на границе раздела оксид/электролит и образованием оксида на границе металл/оксид происходит рост пор перпендикулярно поверхности металла;

5) окисление металлического алюминия до оксида приводит к увеличению объёма элементарной ячейки (в расчёте на один атом Al) приблизительно в два раза;

6) объёмное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид/металл приводит к возникновению сжимающих напряжений в плоскости плёнки, которые и являются движущей силой упорядочения пор. Расширение в вертикальном направлении способствует росту стенок пор вверх.

Существуют и другие точки зрения на механизм формирования пористой АОП на вентильных металлах. Например, авторы работ [29–31] предполагают, что растворение оксида в процессе роста пористой АОП на титане является доминирующим фактором по сравнению с влиянием электрического поля, способствующего перемещению ионов. Так как скорость растворения оксида титана в значительной степени зависит от локальной кислотности во фторсодержащем электролите, рост пор происходит на дне поры, где кислотность выше, чем у отверстия поры. Но эта модель не может объяснить правильную форму и упорядочение пор на ранней стадии, а также образование зазора между нанотрубками.

Необходимо отметить, что поскольку становление метода анодирования начиналось с изучения АОП на алюминии, то и развитие первых модельных представлений связано с анодированием, в первую очередь, алюминия. Дальнейшие исследования электрохимического формирования пористых оксидных покрытий способствовали созданию унифицированных теорий и моделей для описания процессов, протекающие на вентильных металлах.

Одной из современных моделей, которая успешно описывает рост и пробой пассивных плёнок, образующихся на поверхностях химически активных металлов, контактирующих с агрессивными конденсированными средами, является модель точечных дефектов [32–35]. Эта модель прошла три этапа в своём развитии. Модель точечных дефектов третьего поколения рассматривает формирование АОП на вентильных металлах (табл. 1). В соответствии с этой моделью росту плёнки способствует перемещение кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$). Атомы металла (Al_m , Ti_m , Nb_m) движутся в плёнку, образуя кислородные вакансии, которые мигрируют к границе оксид/раствор, где они взаимодействуют с

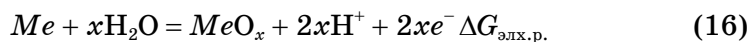
ТАБЛИЦА 1. Физико-химические процессы формирования пористых АОП.¹

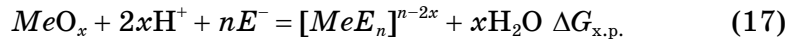
Металл	Граница металл/оксид	Граница оксид/раствор
Al	$2Al_m \rightarrow 2Al_{Al} + 3V_o^{\bullet\bullet} + 6e$ (1)	$V_o^{\bullet\bullet} + H_2O \rightarrow O_o + 2H^+$ (3)
	$Al_m + V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow Al_{Al} + 3e$ (2)	$Al_{Al} \rightarrow V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet} + Al^{3+}$ (4)
		$Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2O$ (5)
Ti		$V_o^{\bullet\bullet} + H_2O \rightarrow O_o + 2H^+$ (8)
	$Ti_m \rightarrow Ti_{Ti} + 2V_o^{\bullet\bullet} + 4e$ (6)	$Ti_{Ti} \rightarrow V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + Ti^{4+}$ (9)
	$Ti_m + V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet} \rightarrow Ti_{Ti} + 4e$ (7)	$TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O$ (10)
		$V_o^{\bullet\bullet} + H_2O \rightarrow O_o + 2H^+$ (13)
Nb	$2Nb_m \rightarrow 2Nb_{Nb} + 5V_o^{\bullet\bullet} + 10e$ (11)	$Nb_{Nb} + 7F^- \rightarrow V_{Nb}^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} + NbF_7^-$ (14)
	$Nb_m + V_{Nb}^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet} \rightarrow Nb_{Nb} + 5e$ (12)	$Nb_2O_5 + 14HF \rightarrow 2[NbF_7]^{2-} + 5H_2O + 4H^+$ (15)

молекулами воды с образованием оксидного иона в анионной решётке (O_o). Растворение оксидного слоя протекает по реакциям 5, 10, 15. С другой стороны, растворение металла через плёнку происходит за счёт переноса катионных вакансий. Металл (Al_{Al} , Ti_{Ti} , Nb_{Nb}) на границе оксид/раствор растворяется, образуя вакансии металла ($V_{Al}^{\bullet\bullet\bullet}$, $V_{Ti}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, $V_{Nb}^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$), которые в свою очередь, мигрируют к границе металл/оксид, где они участвуют в реакциях 2, 7, 12. Главным отличием при росте пористой оксидной плёнки на титане и ниобии в описанном процессе переноса ионного заряда является участие фторид-ионов (F^-).

Авторы статьи [36] предлагают единую теорию, описывающую правила, которые регулируют формирование различных оксидных наноструктур при электрохимическом анодировании металлов. Образование оксидного слоя при анодном окислении металлов в работе рассматривают на основании термодинамических и электрохимических принципов этого процесса.

Основным критерием формирования пористой структуры оксида является одновременное протекание в процессе анодирования двух реакций: электрохимического формирования анодного оксидного слоя на границе раздела металл/оксид (реакция 16) и химического растворения того же оксида в том же электролите на границе раздела оксид/электролит (реакция 17):





В системе реакции (16) и (17) могут образовывать три возможных комбинации в зависимости от изменения их свободной энергии Гиббса (ΔG) (рис. 1).

В первом случае, как показано на рис. 1, а, $\Delta G_{x.p.} > 0$ и всегда больше, чем $\Delta G_{эл.р.}(U)$, следовательно, в этом случае химическая реакция (17) не протекает, а имеет место только электрохимическая реакция (16), что в свою очередь приводит к образованию оксида барьерного типа. Беспористая оксидная плёнка является стабильной в электролите при условии $U > U_o$ (точнее, $E > E_o$), где U_o является критическим приложенным напряжением, при котором $\Delta G_{эл.р.}(E) = 0$, или при превышении которого формируется оксид металла по реакции (16), т.е. $\Delta G_{эл.р.} < 0$.

Второй случай, как показано на рис. 1, б, представляет ситуацию, когда $\Delta G_{x.p.}$ всегда меньше $\Delta G_{эл.р.}$. В этом случае оксид металла образуется по реакции (16) и мгновенно растворяется в электролите по реакции (17). Этот процесс обычно называют

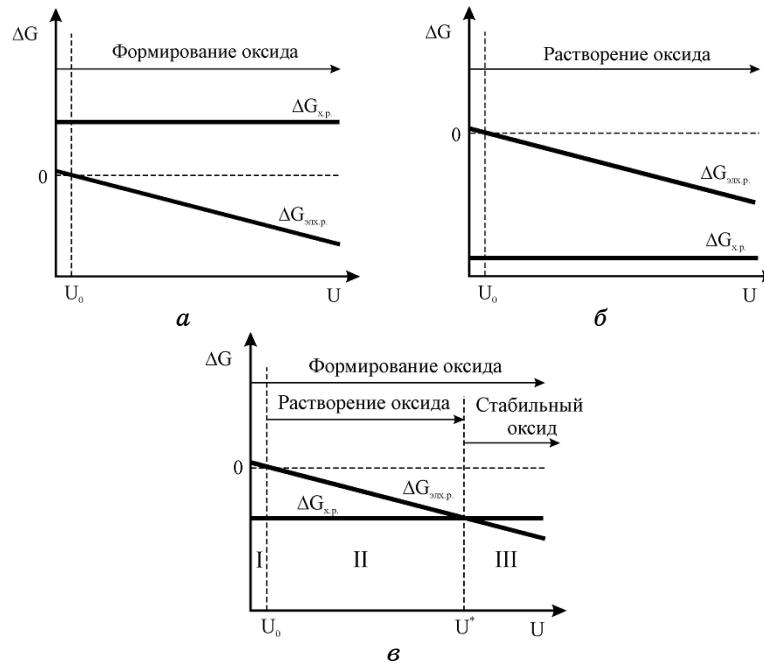


Рис. 1. Схематические иллюстрации термодинамического анализа изменения энергии Гиббса при формировании анодного оксида ($\Delta G_{эл.хим}$) и химического растворения оксида ($\Delta G_{x.p.}$) в зависимости от напряжения: а) формируется беспористый оксид; б) оксид не образуется; в) формируется пористый оксид.²

анодным растворением.

Третья возможная ситуация представлена на рис. 1, в, где $\Delta G_{\text{х.р.}} < 0$ и $\Delta G_{\text{элх.р.}} < 0$, а их значения пересекаются в определённой точке. В этом случае ось приложенного напряжения может быть разделена на три области с двумя критическими значениями, где U_0 — напряжение, при котором $\Delta G_{\text{х.р.}} = 0$; U^* — напряжение, при котором $\Delta G_{\text{х.р.}} = \Delta G_{\text{элх.р.}}$. Рассмотрим более детально каждый из выделенных участков.

1) В области I, где $U < U_0$, при анодировании металла оксид не формируется, потому что $\Delta G_{\text{элх.р.}} > 0$, следовательно, протекание такого процесса термодинамически невозможно. Ранее существовавший на поверхности металла естественный оксид будет растворяться, т.к. $\Delta G_{\text{х.р.}} < 0$; металл также растворяется в электролите непосредственно при анодировании.

2) В области II, где $U_0 \leq U < U^*$, оксид металла образуется, но он неустойчив из-за преимущества реакции (17), то есть оксид будет одновременно растворяться.

3) В области III, где $U \geq U^*$, анодный оксид металла образуется и стабильно существует в электролите, т.е. оксид защищён анодным напряжением от реакции (17), при этом происходит его частичное растворение, т.к. протекание реакции химического взаимодействия оксида с электролитом по реакции (17) термодинамически возможно.

Таким образом, процесс анодирования вентиляльных металлов, связанный с образованием структуры пористого оксида является многостадийным и его механизм однозначно не установлен. Многообразие разработанных моделей, теорий и механизмов все же не позволяют создать единую концепцию, объединяющую все аспекты процесса анодирования вентиляльных металлов. Большинство учёных придерживается мнения, что основой образования как пористого, так и беспористого оксидного слоя является реакция взаимодействия металла с водой, протекающая в сильных полях. Механизм образования обоих типов плёнок одинаков, а пористые АОП образуются только в особых случаях, когда происходит локальное растворение оксида под влиянием электрического поля [4, 37–40].

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ

3.1. Алюминий

Анодное окисление алюминия в электролитах, частично растворяющих оксид, приводит к формированию покрытий с уникальной пористой структурой. Структурно-морфологическим особен-

ностям таких материалов посвящён ряд работ [41–44]. Уникальность структуры пористой АООП на алюминии заключается в том, что при определённых технологических условиях анодирования можно получить слой оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор (рис. 2, 3). Установлено, что анодный оксид состоит из гексагональных ячеек. В центре каждой из них находится пора-канал нанометрового размера, расположенная перпендикулярно к поверхности подложки и отделённая от металла барьерным слоем (рис. 2, 3) [45–47].

Для достижения максимальной упорядоченности структуры

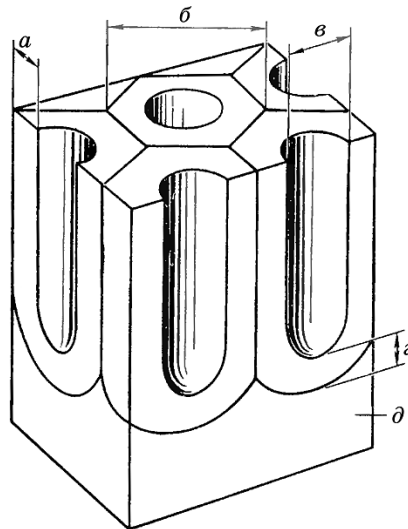


Рис. 2. Схематическое изображение пористой структуры анодного оксида алюминия: a — толщина стенки ячейки; b — размер ячейки; c — диаметр поры; z — толщина барьерного слоя; d — алюминий.³

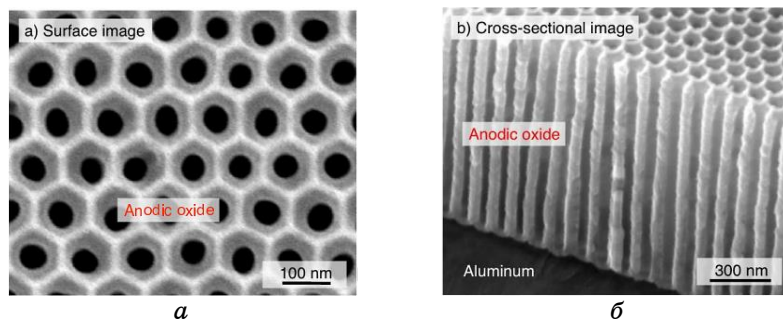


Рис. 3. СЭМ поверхности (a) и поперечного сечения (b) высокоупорядоченного пористого анодного оксида алюминия [47].⁴

разработан и активно применяется метод двухстадийного анодирования [47–49]. Суть такого приёма заключается в следующем. На первом этапе формируется пористая АОП. Затем с помощью химического травления её удаляют с поверхности алюминия. В результате на поверхности остаются сферические углубления, оставшиеся от формировавшихся пор. После этого процесс анодирования повторяется (может быть использован другой электролит и другие параметры электролиза). В итоге формируется АОП с низкой дисперсией пор по размеру, высокой степенью упорядоченности и практически идеальной плотной упаковкой.

К основным электролитам пористого анодирования алюминия можно отнести щавелевокислый, сернокислый и фосфорнокислый (табл. 2) [50].

Общей отличительной чертой указанных электролитов является возможность сохранять относительно высокую концентрацию алюминия в растворе. Это важно, так как большая часть алюминия, который подвергается окислению, не остаётся в плёнке и переходит в раствор. Например, при анодировании в серной кислоте около 60% окислённого алюминия остаётся в плёнке, а остальное переходит в раствор [62]. Электролиты на основе различных кислот обладают различной проводимостью и способностью их анионов встраиваться в анодную плёнку. Например, среди рассмотренных электролитов эта способность возрастает в следующем ряду: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. В связи с этим для формирования пористых АОП используют разные напряжения анодиро-

ТАБЛИЦА 2. Условия анодирования и характеристика пористых плёнок, полученных на алюминии.⁵

Состав раствора	Параметры электролиза	Характеристики плёнки	Источник информации
(COOH) ₂	$U = 40 \text{ В}, T = 3^\circ\text{C}$	$d_n = 40 \text{ нм}$	51
	$U = 40 \text{ В}, T = 15^\circ\text{C}$	$d_n = 30\text{--}90 \text{ нм},$ $\delta = 0,1\text{--}0,5 \text{ мкм}$	52
	$U = 40 \text{ В}, T = 17^\circ\text{C}$	$d_n = 100 \text{ нм}, \delta > 20 \text{ мкм}$	53
	$U = 20\text{--}60 \text{ В}, T = 17^\circ\text{C}$	$d_n = 40\text{--}80 \text{ нм}$	54
H ₃ PO ₄	$I = 13 \text{ мА}, T = 20^\circ\text{C}$	$d_n = 80 \text{ нм}, \delta = 0,8 \text{ мкм}$	55
	$U = 195 \text{ В}$	$d_n = 300 \text{ нм}, \delta > 18 \text{ мкм}$	56
	$I = 9,6 \text{ мА}$	$d_n = 80 \text{ нм}$	57
	$U = 195 \text{ В}, T = 2\text{--}4^\circ\text{C}$	$d_n = 160 \text{ нм}$	58
H ₂ SO ₄	$U = 25 \text{ В}, T = 2\text{--}4^\circ\text{C}$	$d_n = 20 \text{ нм}$	58
	$U = 18 \text{ В}$	$d_n = 70 \text{ нм}$	59
	$U = 15\text{--}25 \text{ В}$	$d_n = 13\text{--}27 \text{ нм}$	60
	$U = 12\text{--}40 \text{ В}$	$d_n = 25\text{--}100 \text{ нм}$	61

вания. Для того чтобы получить покрытие с заданными параметрами необходимо для определённого напряжения подбирать тип и концентрацию электролита. Оптимальным напряжением анодирования алюминия в сернокислом электролите является напряжение 15–40 В. В щавелевокислом электролите его значение варьируется в диапазоне от 20 до 70 В, а в фосфорнокислом электролите составляет от 150 до 200 В. Это ограничение связано с электропроводностью электролита: чем она выше, тем ниже используемое напряжение.

Помимо рассмотренных электролитов для анодирования алюминия также используют ряд других органических и неорганических кислот, например, малоновую ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) [63, 64], винную ($\text{HOOC(CHOH)}_2\text{COOH}$) [63], хромовую (H_2CrO_4) [65], лимонную ($\text{HOOC-CH}_2\text{-C(OH)(COOH)-CH}_2\text{-COOH}$) [66], селеновую H_2SeO_4 [47]. Однако следует отметить, что процесс самоорганизации при формировании наноструктурированного покрытия на алюминии наиболее чётко выражен в растворах H_2SO_4 , H_3PO_4 и $(\text{COOH})_2$.

3.2. Титан

Разработка технологических режимов и изучение особенностей электрохимического формирования пористых АОП на титане привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет. В зависимости от типа и состава используемого электролита выделяют четыре поколения пористых плёнок анодного оксида титана (АОТ):

- первое поколение — покрытия, синтезированные в водных фторидсодержащих электролитах;
- второе поколение — покрытия, синтезированные в водные фторидсодержащих электролитах с добавлением буфера (буферные электролиты);
- третье поколение — покрытия, синтезированные в неводных электролитах (органические растворы);
- четвёртое поколение — покрытия, синтезированные в электролитах, которые не содержат фторид-ионов.

Плёнки пористого АОТ первого поколения были получены электрохимическим окислением металлического титана в водном растворе, содержащем 1,5% HF. Толщина таких покрытий не превышала 500 нм, что объясняется высокой скоростью растворения оксида титана в плавиковой кислоте [67, 68].

Пористые АОП титана второго поколения были синтезированы с учётом контроля pH в течение всего времени окисления, для чего в электролит был добавлен компонент, поддерживающий фиксированное значение pH (сульфатный или фосфатный буфер-

ный раствор), а в качестве источника фторид-ионов использовали соли NH_4F или NaF . Контроль pH позволил снизить скорость растворения оксида, в результате толщина полученных плёнок существенно увеличилась и достигала 1–1,5 мкм [67, 69].

Третье поколение пористых АОП на титане было синтезировано в вязких электролитах, таких как глицерин, с добавлением фторидсодержащих солей. Вязкий электролит применялся для того, чтобы значительно снизить локальные флуктуации концентраций фторид-ионов и pH в течение процесса анодирования [30]. В результате снижения локальных флуктуаций pH удалось синтезировать плёнки толщиной до 7 мкм, состоящие из трубок с гладкими стенками.

Следующим этапом модернизации электролитов третьего поко-

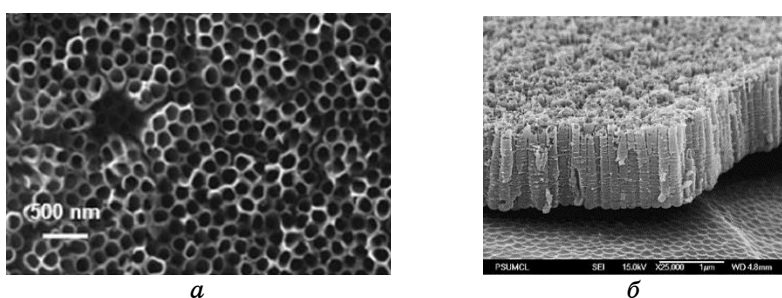


Рис. 4. СЭМ поверхности (а) [74] и поперечного сечения (б) [75] пористого анодного оксида титана.⁶

ТАБЛИЦА 3. Условия анодирования и характеристика пористых плёнок, полученных на титане.⁷

Состав раствора	Параметры электролиза	Характеристики плёнки	Источник информации
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$	$U = 20 \text{ В}$	$d_n = 50\text{--}100 \text{ нм}$	76
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaF}$		$d_n = 100 \text{ нм}$	77
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$		$d_n = 400 \text{ нм}$	78
$\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$		$d_n = 60 \text{ нм}$	78
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$ /лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)		$d_n = 35\text{--}70 \text{ нм}$	79
глицерин/ NH_4F	$U = 30 \text{ В}$	$d_n = 50\text{--}130 \text{ нм}$	80
этиленгликоль/ HF	$U = 120 \text{ В}$	$d_n = 70 \text{ нм}$	81
диметилсульфоксид/ HF	$U = 60 \text{ В}$	$d_n = 150 \text{ нм};$ $\delta = 101 \text{ мкм}$	82
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$ /щавелевая кислота	$U = 13\text{--}18 \text{ В}$	$\delta = 5\text{--}50 \text{ мкм}$	83

ления было уменьшение количества воды в растворе до 5%, что позволило снизить скорость растворения образующегося оксида титана и, следовательно, сформировать более толстые покрытия. В качестве органических электролитов использовали диметилсульфоксид, формамид, этиленгликоль, N-метилформамид; в качестве фторсодержащих добавок выступали NaF, KF или HF [70].

Высокая токсичность фторидсодержащих растворов послужила причиной для разработки плёнок пористого АОТ четвёртого поколения. Такие покрытия были синтезированы в хлоридсодержащих электролитах, которые являются более безопасными. Известны как органические, так и неорганические электролиты этого типа. В качестве источника хлорид-ионов применяют NH_4Cl , HCl [71–73].

Примеры морфологии наноструктурированных АОП титана приведены на рис. 4.

Оксидные покрытия, синтезированные методом электрохимического окисления титана, зачастую обладают рентгеноаморфной структурой. Однако для практического использования чаще всего необходима кристаллическая структура оксида титана. Кристаллизацию покрытий проводят путём термообработки при температурах выше 300°C . В свою очередь, благодаря тому, что структура нанотрубок аморфная, возможно контролировать кристаллическую структуру посредством условий термообработки [70].

Основные составы электролитов и параметры электролиза, используемые для формирования наноструктурированных АОП на титане, обобщены в табл. 3.

3.3. Ниобий

Возможность формирования пористых АОП на ниобии с наноструктурированной морфологией (рис. 5), параметры которой можно задавать, варьируя условиями электролиза, впервые была

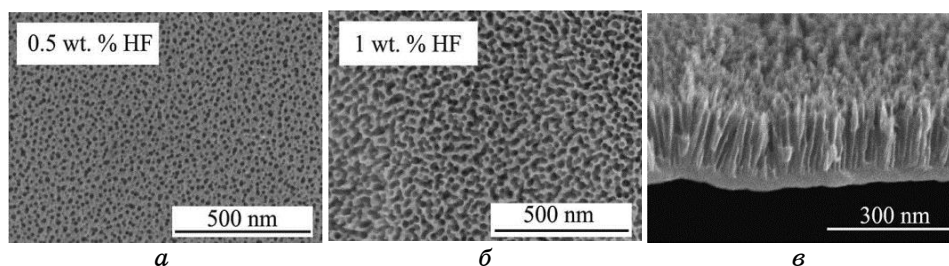


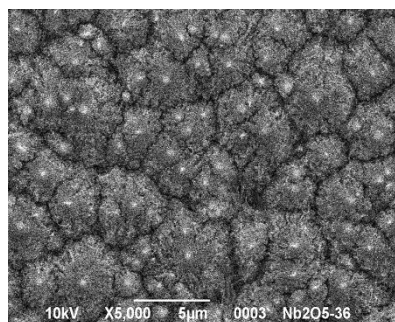
Рис. 5. СЭМ поверхности (а, б) и поперечного сечения пористого анодного оксида ниобия [84].⁸

продемонстрирована в работе [84].

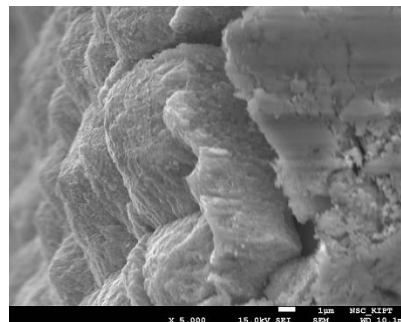
На основании результатов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) экспериментально подтверждено, что АОП ниобия также как и АОП алюминия и титана являются двухслойными. Во внутренней части (рядом с металлическим ниобием), слой оксида плотный (толщина 40–50 нм). Внешний слой оксида имеет пористую структуру, представляющую собой массив нанопорканалов, расположенных перпендикулярно к поверхности металла. Толщина и морфология этого слоя сильно зависят от концентрации фторид-ионов в растворе и времени анодирования. Тот

ТАБЛИЦА 4. Условия анодирования и характеристика пористых плёнок, полученных на ниобии.⁹

Состав раствора	Параметры электролиза	Характеристики плёнки	Источник информации
H ₂ SO ₄ /HF	$U = 20$ В	$\delta = 500$ нм	84
H ₃ PO ₄ /HF	$U = 2,5$ В	$\delta = 180$ нм	86
H ₃ PO ₄ /HF/ПАВ	$U = 2,5$ В, $T = 5^\circ\text{C}$	$\delta = 520$ нм	87
H ₃ PO ₄ /HF	$U = 5-30$ В, $T = 5^\circ\text{C}$	$\delta = 110-2000$ нм	88
H ₂ SO ₄ /NaF	$U = 60-65$ В, $T = 20-25^\circ\text{C}$	$\delta = 3-4$ мкм	89
глицерин/ K ₂ HPO ₄ /K ₃ PO ₄	$U = 10$ В, $j = 250$ А/м ² , $T = 433$ К		90
глицерин/NH ₄ F	$U = 20$ В	$\delta = 1-3$ мкм	91
этиленгликоль/ NH ₄ NO ₃	$U = 40$ В	$\delta = 4$ мкм	92
этиленгликоль/NH ₄ F	$U = 5-20$ В	$\delta = 1,5-6$ мкм	93



a



б

Рис. 6. СЭМ поверхности (*a*, *б*) и поперечного сечения пористого анодного оксида ниобия кристаллической структуры [94].¹⁰

факт, что плотный слой всегда присутствует у основания поры, находится в соответствии с предположениями, что поры растут под действием постоянного высокого поля.

Развитие технологии пористого анодирования ниобия привело к появлению различных электролитов. Среди них можно выделить два основных типа: неорганические водные фторидсодержащие растворы и растворы на основе органических соединений с добавлением неорганических солей (табл. 4) [85].

Отличительной особенностью пористых АОП на ниобии является образование при определённых условиях анодирования покрытий с кристаллической структурой (рис. 6). Морфология поверхности таких плёнок значительно отличается от рентгеноаморфных покрытий, показанных на рис. 5.

Авторы работы [95] предполагают, что формирование оксидного слоя кристаллического типа в виде микроконусов происходит в результате преимущественно химического растворения первоначально образованного аморфного нанопористого слоя оксида ниобия. Кристаллический оксид зарождается при анодировании в течение 500–750 секунд, именно в этот период возрастает ток. Ток растёт с повышением температуры процесса, способствуя увеличению скорости роста кристаллического оксида. Тем не менее, аналогичная морфология микроконусов при всех исследованных температурах показывает, что плотность зарождения микроконусов мало зависит от температуры анодирования. Установлено, что микроконусы появляются на поверхности после определённого времени анодирования. Таким образом, первоначально образуется аморфная оксидная плёнка, а кристаллический оксид зарождается в процессе анодирования. Кристаллизация ускоряется за счёт увеличения напряжения формирования и температуры раствора.

3.4. Влияние условий электролиза на параметры оксидных покрытий

Для исследования веществ и материалов зачастую применяется классическая схема состав → структура → свойства. При изучении наноматериалов, прежде всего, особое внимание уделяется структуре, так как при достижении наноразмеров именно геометрические параметры, определяют функциональные свойства наноструктур.

Несмотря на сходство процессов, протекающих при анодировании вентильных металлов, морфология полученных оксидов сильно отличается. Например, при анодировании алюминия образуется мезопористая оксидная плёнка, а при анодировании ти-

тана возможно получение как мезопористой, так и нанотрубчатой структуры. На ниобии в зависимости от условий анодирования формируется рентгеноаморфное покрытие с открытыми нанопорами или оксидный слой кристаллической структуры с развитой морфологией поверхности.

Пористые АОП характеризуются рядом параметров, совокупность которых дает полное представление о функциональных свойствах материала. К этим параметрам относятся: толщина покрытия, пористость, вид пористости (открытая, закрытая, полуоткрытая, тупиковая), форма пор, распределение пор по размерам (средние и максимальные размеры пор), удельная площадь поверхности, физико-механические свойства пористого материала.

Анализ литературы показывает, что параметрами пористых анодных оксидных плёнок можно управлять. Для этого необходимо варьировать составом электролита и условиями электролиза. Основными факторами, определяющими свойства оксидного слоя, являются: тип электролита, напряжение анодирования, концентрация активатора, рН среды, длительность электролиза, температура раствора.

Для процесса анодного окисления алюминия установлено, что влияние температуры и концентрации электролита на диаметр пор может быть различным для потенциостатического и гальваностатического режимов анодирования. Например, в режиме потенциостатического анодирования диаметр пор увеличивается при повышении концентрации электролита, напряжения и времени анодирования, а также с понижением рН раствора. В то время как в гальваностатическом режиме диаметр пор уменьшается с увеличением концентрации электролита [96].

Влияние перемешивания раствора на диаметр пор оксидных покрытий, полученных анодированием алюминия можно описать следующей причинно-следственной цепочкой [96]: уменьшение скорости перемешивания → повышение локальной температуры → увеличение скорости растворения оксида → увеличение скорости формирования оксида → повышение плотности тока → уменьшение диаметра пор.

Влияние условий анодного окисления титана на основные параметры пористого АОП (толщину плёнки, диаметр пор, наличие побочных продуктов) рассмотрены в работе [97]. Анализ рисунка 7 подтверждает многофакторность и взаимосвязанность параметров электрохимического формирования АОП. Например, изменение напряжения анодирования влияет не только на толщину оксидного слоя, но и на диаметр пор и наличие побочных продуктов на поверхности оксидного слоя.

Влияние рН электролита на процесс электрохимического фор-

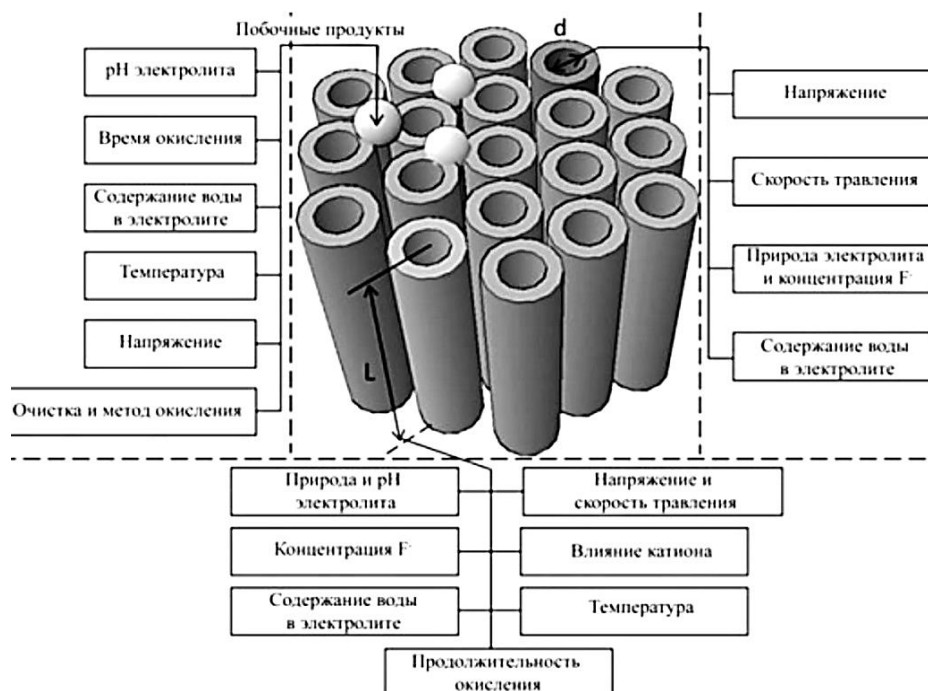


Рис. 7. Влияние условий электролиза на основные параметры пористого АОП на титане [97].¹¹

мирования АОП на титане проанализировано в работах [99, 100]. Экспериментально установлено, что время необходимое для формирования нанотрубки увеличивается с повышением pH. Для получения толстых плёнок, состоящих из гладких нанотрубок необходима слабокислая среда.

Скорость роста оксида металла при анодировании находится под сильным влиянием температуры. Так, например, во время анодирования алюминия температура должна быть ниже комнатной, чтобы обеспечить селективность растворения оксидного покрытия [51–54]. При анодировании ниобия толщина пористого оксидного слоя возрастает при повышении температуры. То есть, чем выше температура, тем быстрее скорость роста пористого оксида. Тем не менее, скорость растворения также увеличивается с температурой, это приводит к образованию сквозных пор более чем при 30°C, что обусловлено химическим растворением оксида [86].

При анодировании вентильных металлов в органических электролитах важным фактором является содержание воды. Результаты работы [98] показали, что уменьшение количества воды в электролите анодирования ниобия увеличивает размер образу-

щихся микроконусов. В работах [70, 101] установлено, что длина нанотрубки TiO_2 уменьшается при добавлении воды в органический электролит.

Следует отметить, что поскольку для формирования пористых АОП на титане и ниобии используют электролиты, содержащие активатор (фторид-ионы), варьирование его концентрацией исследовано многими учёными [84, 102, 103]. Повышение концентрации фторид-ионов приводит к увеличению скорости растворения оксидного слоя, что в свою очередь ведёт к росту диаметра пор, однако это способствует уменьшению толщины стенок пор и повышению хрупкости оксида.

Для получения высоких эксплуатационных характеристик оксидных наноструктурированных материалов на основе вентильных металлов актуальной задачей является усовершенствование технологических режимов с целью повышения упорядоченности АОП.

Таким образом, можем сделать вывод о том, что изменение одного из параметров анодирования влечёт за собой изменение других факторов. Оптимизация факторов, определяющих структурно-морфологические характеристики АОП на вентильных металлах, является важной задачей при исследовании электрохимического формирования оксидного покрытия. Поэтому для конкретного металла и электролита необходимо отдельно получать зависимости влияния параметров процесса на геометрические характеристики оксидного покрытия. Недостаточность знаний о физико-химических процессах, протекающих как в объеме, так и на фазовых границах при анодном оксидировании вентильных металлов затрудняет возможность управления этими процессами, а, следовательно, и получение АОП с необходимыми функциональными характеристиками.

4. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пористые АОП на вентильных металлах характеризуются высокой химической стойкостью и инертностью, устойчивостью к температурным и механическим воздействиям, каталитическими свойствами, особенностями строения их поверхности и др. В настоящее время ассортимент многофункциональных оксидных материалов на основе вентильных металлов и областей их использования постоянно расширяется (табл. 5).

Пористые АОП являются перспективными материалами как для самостоятельного применения, так и для синтеза на их основе наноструктур. Проводятся исследования по использованию АОП для получения наноразмерных нитей, точечных и столбико-

ТАБЛИЦА 5. Ключевые области использования пористых АОП на вентиляльных металлах.¹²

АОП алюминия	АОП титана	АОП ниобия
Матрицы для синтеза нанонитей, нанотрубок, нанокомпозитов [13, 14, 104–108]		
Катализ [110–113]		
Медицинские имплантаты [9–11, 45]		
Солнечные батареи [20, 114–116]		
Мембраны [5, 6, 117]	Газовые сенсоры [118–123]	
	Фотокатализ [124–127]	Аккумуляторы [88]

вых структур. Заполнение пор выполняют методом вакуумного или электрохимического осаждения металлов (Fe, Ni, Co, Ag, Cu, Pt, Pt, Au) или их оксидов, а также выращиванием в порах плёнок анодного оксида другого металла, являющегося подслоем. Делаются шаги по использованию таких структур для разработки новых классов электронных устройств-носителей сверхплотной магнитной записи, вакуумных приборов с автоэмиссионными эмиттерами, светоизлучающих диодов, поляризаторов для оптоэлектроники, дисплеев с полевой эмиссией и др. [13, 14, 104–108].

В работе [109] пористые матрицы анодного оксида алюминия использованы для формирования массивов полевых эмиссионных катодов. Исследования автоэмиссионных свойств показали, что эмиссия электронов из полученных структур равномерна по поверхности массивов, протекает в соответствии с теорией Фаулера–Нордгейма, а разработанная конструкция позволяет полностью устранить эффект экранирования, вызванного близким расположением нанотрубок, синтезированных в пористой матрице оксида алюминия.

АОП могут использоваться в качестве промоторов и носителей катализаторов. Нанотрубчатый TiO₂ является наиболее подходящей основой для катализаторов Pt/Ru, которые используют в процессе электроокисления метанола [110]. Например, Nb₂O₅, применяемый в качестве носителя родиевых катализаторов синтеза высших углеводородов из CO и H₂, оказывает сильное влияние на активность и селективность процесса. Так, при 220°C конверсия CO на Rh/Nb₂O₅ достигает 76%, в то время как на Rh/Al₂O₃ только 1,4% [111]. Сильное промотирующее влияние Nb₂O₅ обнаружено в ряде реакций. Например, катализатор Pt/Nb₂O₅/SiO₂, в котором покрытие Nb₂O₅ не превышало монослойного, был в 40 раз активнее Pt/SiO₂ в реакции гидрирования этилена [112]. В работе [113] АОП алюминия предложено исполь-

зовать при изготовлении активных каталитических микрореакторов для разложения аммиака на водород и азот.

Согласно исследованиям авторов [9–11, 45] плёнки Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 имеют хорошую биологическую совместимость и пригодны для модификации поверхности имплантатов. Отмечено, что оксид ниобия способен самовосстанавливаться при повреждении или увеличивать собственную толщину при повышении реактивности окружающей среды, что особенно актуально для биокоррозионных процессов, когда свойства среды в процессе жизнедеятельности организма могут меняться [11].

Актуальным направлением являются работы по созданию солнечных фотопреобразователей с использованием широкозонных оксидных полупроводников и органических красителей. Пористые АОП титана и ниобия считаются перспективным материалом, который целесообразно применять для увеличения эффективности сенсibilизированных красителем солнечных элементов (батарей) [20, 114, 115]. С точки зрения создания фотоэлектрических преобразователей возможность управления морфологией АОП на нанометровом уровне определяет перспективу развития промышленного выпуска солнечных батарей на красителях и более стабильных твердотельных структур со сверхтонким поглощающим слоем, которые обладают более широким рабочим диапазоном температур. Большая площадь поверхности позволяет снизить толщину поглощающего слоя до величины, соизмеримой с диффузионной длиной фотогенерируемых носителей заряда [116]. В процессе поиска лучшего решения для разработки высокоэффективных солнечных батарей, Nb_2O_5 может быть более подходящим, чем TiO_2 и другие полупроводники в связи с его более широкой запрещённой зоной и верхним краем зоны проводимости, а также лучшей химической стабильностью.

Пористые плёнки оксида алюминия применяют в качестве мембран [5, 6]. Так, например, установлено, что анодный оксид алюминия может быть применён для разделения белков с близкими молекулярными массами, но разными точками нулевого заряда [116].

По данным работ [118–120] оксид ниобия и титана может применяться как чувствительный электрод в сенсорах на газы. В статье [121] были исследованы свойства детектирования водорода АОП ниобия в сочетании с благородным металлическим электродом ($M/\text{Nb}_2\text{O}_5$, где M — Au, Pt или Pd) при различных условиях эксплуатации. Среди рассмотренных датчиков, высокие показатели обнаружения H_2 наблюдались при использовании электрода $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Высокая чувствительность плёнок TiO_2 к таким газам как CO, H_2 и NO_x экспериментально подтверждена многими учёными [122, 123].

Предметом повышенного интереса являются фотокаталитические свойства TiO_2 . К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых экспериментально подтверждено, что нанотрубчатый слой оксида титана является более эффективным фотокатализатором, чем слой наночастиц оксида титана [124]. Использование пористого АОТ повышает эффективность технологических процессов фотокаталитической очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей. Наноструктурированный оксид титана используют в процессе фотолиза воды для синтеза водорода, а также фотокаталитического восстановления CO_2 до метана и его гомологов [125–127].

Ещё одним потенциальным направлением применения АОП на вентильных металлах являются химические источники тока (ХИТ). Например, в работе [88] показано использование анодной пористой плёнки оксида ниобия в качестве катода для литий-ионных аккумуляторов в интервале потенциалов от 1,2 до 3,0 В при плотности тока $7,28 \cdot 10^{-6}$ мА/см².

Для дальнейшего использования наноструктурированных АОП на вентильных металлах необходимо установление чёткой корреляции между режимами электрохимического формирования, физико-химическими характеристиками и свойствами полученных оксидных материалов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В изложенном материале на примере Al, Ti и Nb отражены достигнутые к настоящему времени успехи и нерешённые задачи в области наноструктурированных АОП на вентильных металлах. Показано, что в последние годы заметное развитие получили теоретические представления о механизме электрохимического формирования таких покрытий. Отмечено, что, пористые оксидные покрытия на основе вентильных металлов — перспективный функциональный материал, имеющий широкий спектр разнообразных физико-химических свойств. В целом анализ результатов исследований пористых АОП на вентильных металлах позволяет в ближайшие годы ожидать дальнейших успехов в данном направлении.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. S. Shirinyan and V. A. Makara, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 2: 223 (2010) (in Ukrainian); А. С. Шірінян, В. А. Макара, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **8**, вип. 2: 223 (2010).
2. D. Sengupta, P. Das, B. Mondal, and K. Mukherjee, *Renewable*

- and Sustainable Energy Reviews*, **60**: 356 (2016).
3. L. L. Odyinets, *Anodnyye Oksidnyye Plyonki* (Leningrad: Nauka: 1990) (in Russian); Л. Л. Одынец, *Анодные оксидные плёнки* (Ленинград: Наука: 1990).
 4. B. I. Bayrachnyi and F. K. Andryuschenko, *Ehlektrokhimiya Ventilnykh Metallov* (Kharkov: Vyshcha Shkola: 1985) (in Russian); Б. И. Байрачный, Ф. К. Андриященко, *Электрохимия вентиляных металлов* (Харьков: Вища школа: 1985).
 5. H. D. L. Lira and R. Paterson, *Journal of Membrane Science*, **206**: 375 (2002).
 6. M. Kaneko and I. Okuro, *Photocatalysis* (Kodansha: Springer: 2002).
 7. I. L. Bataronov, A. L. Gusev, Yu. V. Litvinov, E. L. Kharchenko, and Yu. N. Shalimov, *Mezhdunarodnyy Nauchnyy Zhurnal 'Alternativnaya Energetika i Ehkologiya'*, **11**, No. 55: 118 (2007) (in Russian); И. Л. Батаронов, А. Л. Гусев, Ю. В. Литвинов, Е. Л. Харченко, Ю. Н. Шалимов, *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, **11**, № 55: 118 (2007).
 8. V. Sorganov and A. Mozalev, *Microelectronic Engineering*, **37/38**: 329 (1997).
 9. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller, R. Thull, and J. Breme, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **79**, No. 1: 166 (2006).
 10. S. A. Pauline and N. Rajendran, *Applied Surface Science*, **290**: 448 (2014).
 11. X. J. Wang, Y. C. Li, J. G. Lin, Y. Yamada, P. D. Hodgson, and C. E. Wen, *Acta Biomaterialia*, **4**, No. 5: 1530 (2008).
 12. S. L. Starikova, *Vykorystannya Tantalu i Niobiyu z Modyfikovanoyu Poverkhneyu dlya Dentalnoi Implantatsii* (Thesis of Dissert. for Ph.D. Med. Sci.) (Odesa: 2006) (in Ukrainian); С. Л. Старикова, *Використання танталу і ніобію з модифікованою поверхнею для дентальної імплантації* (Автореф. дис. на здобуття ступеня канд. мед. наук) (Одеса: 2003).
 13. S. A. Ulasevich, A. I. Kulak, O. N. Musskaya, S. K. Poznyak, and E. V. Skorb, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 1: 181 (2014) (in Russian); С. А. Уласевич, А. И. Кулак, О. Н. Мусская, С. К. Позняк, Е. В. Скорб, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **12**, вып. 1: 181 (2014).
 14. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Advanced Materials*, **15**: 353 (2003).
 15. M. I. Baraton, *Sensors for Environment, Health and Security* (Netherlands: Springer: 2009).
 16. I. D. Voytovich, T. S. Lebedeva, P. B. Shpilevoy, and N. V. Bednov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **12**, No. 1: 169 (2014) (in Russian); И. Д. Войтович, Т. С. Лебедева, П. Б. Шпилевой, Н. В. Беднов, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **12**, вып. 1: 169 (2014).
 17. G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **19**: 628 (2004).
 18. X. Xu, B. Z. Tian, J. L. Kong, S. Zhang, B. H. Liu, and D. Y. Zhao, *Advanced Materials*, **15**: 1932 (2003).
 19. S. V. Volkov, L. S. Lyisyuk, V. S. Vorobets, G. Ya. Kolbasov, and

- V. M. Ogenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, No. 4: 963 (2010) (in Russian); С. В. Волков, Л. С. Лысюк, В. С. Воробец, Г. Я. Колбасов, В. М. Огенко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, No. 4: 963 (2010).
20. J. Z. Ou, R. A. Rani, Moon-Ho Ham, M. R. Field, Y. Zhang, H. Zheng, P. Reece, S. Zhuiykov, S. Sriram, M. Bhaskaran, R. B. Kaner, and K. Kalantarzadeh, *Acnsano*, **6**, No. 5: 4045 (2012).
 21. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Nano Lett.*, **6**, No. 2: 215 (2006).
 22. J. E. Yoo, J. Park, G. Cha, and J. Choi, *Thin Solid Films*, **531**: 583 (2013).
 23. A. F. Bogoyavlenskiy, *Anodnaya Zashchita Metallov* (Moscow: Mashinostroenie: 1964) (in Russian); А. Ф. Богоявленский, *Анодная защита металлов* (Москва: Машиностроение: 1964).
 24. I. V. Suminov, P. N. Belkin, A. V. Epelfeld, V. B. Lyudin, B. L. Krit, and A. M. Borisov, *Plazmenno-Ehlektroliticheskoye Modifitsirovanie Poverkhnosti Metallov i Splavov* (Moscow: Tekhnosfera: 2011) (in Russian); И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов, *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов* (Москва: Техносфера: 2011).
 25. A. F. Bogoyavlenskiy, *Zhurnal Prikladnoy Khimii*, **45**, No. 3: 682 (1972) (in Russian); А. Ф. Богоявленский, *ЖПХ*, **45**, вып. 3: 682 (1972).
 26. A. F. Bogoyavlenskiy, *Izv. Vuzov. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **14**, No. 5: 712 (1971) (in Russian); А. Ф. Богоявленский, *Иzv. Вузов. Хим. и хим. Технология*, **14**, вып. 5: 712 (1971).
 27. E. E. Averyanov, *Spravochnik po Anodirovaniyu* (Moscow: Mashinostroenie: 1988) (in Russian); Е. Е. Аверьянов, *Справочник по анодированию* (Москва: Машиностроение: 1988).
 28. O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Applied Physics Letters*, **72**: 1173 (1998).
 29. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 7463 (2005).
 30. J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 2100 (2005).
 31. L. V. Taveira, J. M. Macak, and H. Tsuchiya, *J. Electrochem. Soc.*, **152**: B405 (2005).
 32. D. D. Makdonald, *Elektrokhimiya*, **48**, No. 3: 259 (2012) (in Russian); Д. Д. Макдональд, *Электрохимия*, **48**, вып. 3: 259 (2012).
 33. I. F. Lin, C. Y. Chao, and D. D. Macdonald, *J. Electrochem.*, **128**, No. 6: 1194 (1981).
 34. De-Sheng Kong, *Langmuir*, **26**, No. 7: 4880 (2010).
 35. B. Tzvetkov, M. Vojinov, and A. Girginov, *J. Solid State Electrochem.*, **13**: 1215 (2009).
 36. M. Wang, Y. Liu, and H. Yang, *Electrochimica Acta*, **62**: 424 (2012).
 37. L. I. Skatkov, *Ehlektrodnyye Protsessy na Niobievyykh Anodnykh Oksidnykh Plyonkakh v Kondensatornykh Strukturakh* (Thesis of Dissert. for Ph.D. Tech. Sci.) (Kharkov: 1990) (in Russian); Л. И. Скатков, *Электродные процессы на ниобиевых анодных оксидных плёнках в конденсаторных структурах* (Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук)

- (Харьков: 1990).
38. B. I. Bayrachnyi, L. V. Lyashok, and I. A. Tokareva, *Perspektivnyye Materialy*, No. 2: 66 (2014) (in Russian); Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева, *Перспективные материалы*, вып. 2: 66 (2014).
 39. A. T. Vasko and S. K. Kovach, *Ehlektrokhimiya Tugoplavkikh Metallov* (Kiev: Tekhnika: 1983) (in Russian); А. Т. Васько, С. К. Ковач, *Электрохимия тугоплавких металлов* (Киев: Техніка: 1983).
 40. I. A. Tokareva, B. I. Bayrachnyi, L. V. Lyashok, and Yu. V. Miroschnichenko, *Abstr. MicroCAD (May 29–31, 2013, Kharkiv)*, vol. 2, p. 273 (in Russian); И. А. Токарева, Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, Ю. В. Мирошниченко, *Сборник тезисов MicroCAD (Май 29–31, Харьков)* (Харьков: 2013), т. 2, с. 273.
 41. I. V. Roslyakov, E. O. Gordeeva, and K. S. Napolskii, *Electrochimica Acta*, **241**, No. 1: 362 (2017).
 42. M. Pashchanka and J. J. Schneider, *J. Phys. Chem. C*, **120**, No. 27: 14590 (2016).
 43. K. R. Hebert, S. P. Albu, I. Paramasivam, and P. Schmuki, *Nature Materials*, **11**, No. 2: 162 (2012).
 44. Y. C. Choi, J. Y. Hyeon, and S. D. Bu, *Journal of the Korean Physical Society*, **55**, No. 2: 835 (2009).
 45. J. Poinern, N. Ali, and D. Fawcett, *Materials*, **4**: 487 (2011).
 46. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, No. 9: 411 (1953).
 47. T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Electrochimica Acta*, **137**, No. 10: 728 (2014).
 48. Y. Li, Z. Y. Ling, S. S. Chen, and J. C. Wang, *Nanotechnology*, **19**: 225604 (2008).
 49. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, No. 5216: 1466 (1995).
 50. A. V. Atraschenko, A. A. Krasilin, I. S. Kuchuk, E. M. Aryslanova, S. A. Chivilikhin, and P. A. Belov, *Nanosistemy: Fizika, Khimiya, Matematika*, **3**, No. 3: 31 (2012) (in Russian); А. В. Атращенко, А. А. Красилин, И. С. Кучук, Е. М. Арысланова, С. А. Чивилихин, П. А. Белов, *Наносистемы: физика, химия, математика*, **3**, вып. 3: 31 (2012).
 51. M. Jaafar, D. Navas, M. Hernández-Vélez, J. L. Baldonado, M. Vázquez, and A. Asenjo, *Surface Science*, **603**, No. 20: 3155 (2009).
 52. Y. Tomaru, T. Tani, Y. Hotta, Y. Hatanaka, and M. Naya, *Fujifilm Research & Development*, **53**: 36 (2008).
 53. H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, *Journal of the Electrochemical Society*, **148**, No. 4: B152 (2001).
 54. N. Zhao, X. Jiang, C. Shi, J. Li, Z. Zhao, and X. Du, *J. Mater. Sci.*, **42**: 3878 (2007).
 55. S. J. Garcia-Vergara, G. E. Thompson, and H. Habazaki, *Electrochimica Acta*, **52**, No. 2: 681 (2006).
 56. W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gesele, *Angewandte Chemie*, **117**, No. 37: 6204 (2005).
 57. D. Mombello, N. L. Pira, L. Belforte, P. Perlo, G. Innocenti, S. Bossi, and M. E. Maffei, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **137**, No. 1: 76 (2009).
 58. K. S. Napolskiy, *Ehlektrokhimicheskoye Formirovanie Prostranstvenno-*

- Upanyadochennykh Metallicheskih Nanostruktur v Poristykh Matritsakh* (Thesis of Dissert. for Ph.D. Chem. Sci.) (Moscow: 2009) (in Russian);
 К. С. Напольский *Электрохимическое формирование пространственно-упорядоченных металлических наноструктур в пористых матрицах*, (Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук) (Москва: 2009).
59. W. M. De Azevedo, D. D. de Carvalho, H. J. Khoury, E. A. de Vasconcelos, and E. F. Da Silva Jr., *Mater. Sci. Eng. B*, **112**, Nos. 2–3: 171 (2004).
 60. G. D. Sulka and K. Parkola, *Thin Solid Films*, **515**: 338 (2006).
 61. S. Prasad and J. Quijano, *Biosensors and Bioelectronics*, **21**: 1219 (2006).
 62. A. N. Belov, S. A. Gavrilov, and V. I. Shevyakov, *Rossiyskie Nanotekhnologii*, **1**, Nos. 1–2: 223 (2006) (in Russian); А. Н. Белов, С. А. Гаврилов, В. И. Шевяков, *Российские нанотехнологии*, **1**, № 1–2: 223 (2006).
 63. S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, *Electrochimica Acta*, **51**: 827 (2005).
 64. I. Vrublevsky, A. Jagminas, S. Hemeltjen, and W. Goedel, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **13**: 1873 (2009).
 65. S. Ono and N. Masuko, *Surface and Coatings Technology*, **169**: 139 (2003).
 66. A. Mozalev, I. Mozalev, M. Sakairi, and H. Takahashi, *Electrochimica Acta*, **50**: 5065 (2005).
 67. D. A. Buldakov, D. I. Petukhov, I. V. Kolesnik, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, Yu. D. Tretyakov, *Rossiyskie Nanotekhnologii*, **4**, Nos. 5–6: 78 (2009) (in Russian); Д. А. Булдаков, Д. И. Петухов, И. В. Колесник, А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков, *Российские нанотехнологии*, **4**, № 5–6: 78 (2009).
 68. V. Zwilling, M. Aucouturier, and E. Darque-Ceretti, *Electrochimica Acta*, **44**: 921 (1999).
 69. A. Ghicov, H. Tsuchiya, J. M. Macak, and P. Schmuki, *Electrochemistry Communication*, **7**: 505 (2005).
 70. M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, G. K. Mor, T. A. Latempa, A. Fitzgerald, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem. B*, **110**: 16179 (2006).
 71. K. S. Raja, M. Misra, and K. Paramguru, *Electrochimica Acta*, **51**: 154 (2005).
 72. X. Chen, M. Schriver, T. Suen, and S. S. Mao, *Thin Solid Films*, **515**, No. 24: 8511 (2007).
 73. N. K. Allam, K. Shankar, and C. A. Grimes, *Journal of Materials Chemistry*, **18**, No. 20: 2341 (2008).
 74. D. P. Oyarzún, R. Cyrdova, O. E. Linarez Pérez, E. Mucoz, R. Henríquez, M. L. Teijelo, and H. Gymez, *J. Solid State Electrochem.*, **15**: 2265 (2011).
 75. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. G. Ong, and C. A. Grimes, *Thin Solid Films*, **496**: 42 (2006).
 76. M. P. Neupane, I. S. Park, M. H. Lee, T. S. Bae, and F. Watari, *Bio-Med. Mater. Eng.*, **19**: 77 (2009).
 77. Y. Wang, J. Tao, L. Wang, P. He, and T. Wang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **18**: 631 (2008).
 78. I. Demetrescu, D. Ionita, C. Pirvu, and D. Portan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **521**: 195 (2010).
 79. B. Feng, X. Chu, J. Chen, J. Wang, X. Lu, and J. Weng, *J. Porous Mater.*, **17**: 453 (2009).
 80. R. Narayanan, T. Y. Kwon, and K. H. Kim, *Mater Chem. Phys.*, **117**,

- Nos. 2–3: 460 (2009).
81. S. P. Albu, A. Ghicov, J. M. Macak, and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL*, **1**, No. 2: R65 (2007).
 82. S. Yoriya, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, No. 37: 13770 (2007).
 83. C. Richter, Z. Wu, E. Panaitescu, R. J. Willey, and L. Menon, *Advanced Materials*, **19**, No. 7: 946 (2007).
 84. I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki, *Electrochemistry Communications*, **7**, No. 1: 97 (2005).
 85. B. I. Bairachnyi, I. A. Tokarieva, *Fizyka i Khimiiia Tverdoho Tila*, **17**, No. 2: 160 (2016) (in Ukrainian); Б. И. Байрачный, И. А. Токарева, *Фізика і хімія твердого тіла*, **17**, No. 2: 160 (2016).
 86. J. Choi, J. H. Lim, S. C. Lee, J. H. Chang, K. J. Kim, and M. A. Cho, *Electrochimica Acta*, **51**: 5502 (2006).
 87. R. Kirchgeorg, W. Wei, K. Lee, S. So, and P. Schmuki, *Chemistry Open*, **1**, No. 1: 21 (2012).
 88. J. E. Yoo, J. Park, and G. Cha, *Thin Solid Films*, **531**: 402 (2013).
 89. I. A. Tokarieva, *Ehlektrokhimichniy Syntez Porystykh Oksydneykh Pokryttiv na Niobii* (Thesis of Dissert. for Ph.D. Tech. Sci.) (Kharkiv: 2015) (in Ukrainian); I. А. Токарева, *Електрохімічний синтез пористих оксидних покриттів на ніобії* (Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук) (Харків: 2015).
 90. Y. Oikawa, T. Minami, H. Mayama, and K. Tsujii, *Acta Materialia*, **57**: 3941 (2009).
 91. W. Wei, K. Lee, S. Shaw, and P. Schmuki, *Chem. Commun.*, **48**: 4244 (2012).
 92. J. E. Yoo and J. Choi, *Electrochimica Acta*, **55**: 5142 (2010).
 93. J. Z. Ou, R. A. Rani, M. H. Ham, M. R. Field, Y. Zhang, H. Zheng, P. Reece, S. Zhuiykov, S. Sriram, M. Bhaskaran, R. B. Kaner, and K. Kalantarzadeh, *ACS Nano*, **6**, No. 5: 4045 (2012).
 94. L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov, I. Tokareva, and B. Bayrachnyi, *J. Electrochem. Sci. Eng.*, **4**, No. 2: 75 (2014).
 95. S. Yang, Y. Aoki, and H. Habazaki, *Applied Surface Science*, **257**: 8190 (2011).
 96. A. Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry* (Weinheim: 2008).
 97. G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, and H. Jakobsen, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **98**: 24 (2012).
 98. S. Yang, H. Habazaki, T. Fujii, Y. Aoki, P. Skeldon, and G. E. Thompson, *Electrochim. Acta*, **56**: 7446 (2011).
 99. Q. Cai, L. Yang, and Y. Yu, *Thin Solid Films*, **515**: 1802 (2006).
 100. Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **20**: 230 (2011).
 101. H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, No. 20: 7235 (2007).
 102. J. M. Macak, L. V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak, and P. Schmuki, *J. Electroceram.*, **16**: 29 (2006).
 103. S. Mahshid, A. Dolati, M. Goodarzi, M. Askari, and A. Ghahramaninezhad, *ECS Transactions*, **28**, No. 7: 67 (2010).

104. A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **7**: 1039 (2001).
105. C. L. Xu, H. Li, G. Y. Zhao, and H. L. Li, *Mater. Lett.*, **60**: 2335 (2006).
106. P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **11**: 1001 (2009).
107. N. K. Shrestha, M. Yang, Y. C. Nah, I. Paramasivam, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **12**: 254 (2010).
108. S. Park, H. C. Kim, and T. D. Chung, *Analyst*, **137**: 3891 (2012).
109. D. V. Solovey, G. G. Gorokh, and V. N. Sakharuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **9**, No. 1: 143 (2011) (in Russian); Д. В. Соловей, Г. Г. Горох, В. Н. Сахарук, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **9**, № 1: 143 (2011).
110. J. M. Macak, P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, M. Z. Nowakowska, A. Ghicov, M. Chojak, S. Bauer, S. Virtanen, P. J. Kulesza, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **7**: 1417 (2005).
111. K. Tanabe, *Catal. Today*, **8**, No. 1: 1 (1990).
112. F. A. Chernyishkova, *Uspekhi Khimii*, **62**, No. 8: 788 (1993) (in Russian); Ф. А. Чернышкова, *Успехи химии*, **62**, № 8: 788 (1993).
113. J. C. Ganley, K. L. Riechmann, E. G. Seebauer, and R. I. Masel, *Journal of Catalysis*, **227**: 26 (2004).
114. J. Zhao, X. Wang, and R. Xu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **10**, No. 4: 31 (2007).
115. W. D. K. Clark and N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**: 467 (1977).
116. A. A. Dronov, *Issledovanie i Razrabotka Tekhnologiy Sozdaniya Fotoehlektrodov na Osnove Nanostrukturirovannogo Oksida Titana* (Thesis of Disser. for Ph.D. Tech. Sci.) (Moscow: 2012) (in Russian); А. А. Дронов, *Исследование и разработка технологий создания фотоэлектродов на основе наноструктурированного оксида титана* (Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук) (Москва: 2012).
117. N. S. Borodinov, D. A. Buldakov, A. A. Eliseev, D. I. Petuhov, *Mezhdunarodnyy Nauchnyy Zhurnal 'Alternativnaya Energetika i Ekologiya'*, **8**: 101 (2013) (in Russian); Н. С. Бородинов, Д. А. Булдаков, А. А. Елисеев, Д. И. Петухов, *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, **8**: 101 (2013).
118. Z. Wang, Y. Hu, W. Wang, X. Zhang, B. Wang, H. Tian, Y. Wang, J. Guan, and H. Gu, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 4526 (2012).
119. H. Gu, Z. Wang, and Y. Hu, *Sensors*, **12**: 5517 (2012).
120. G. Korotcenkov, *Materials Science and Engineering*, **139**: 1 (2007).
121. T. Hyodo, J. Ohoka, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, **117**: 359 (2006).
122. I. D. Kim, A. Rothschild, B. H. Lee, D. Y. Kim, S. M. Jo, and H. L. Tuller, *Nano Lett.*, **6**: 2009 (2006).
123. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, and C. A. Grimes, *Sens. Actuators B*, **93**: 338 (2003).
124. J. M. Macak, M. Zlamal, J. Krysa, and P. Schmuki, *Small*, **3**: 300 (2007).
125. I. Paramasivalm, J. M. Macak, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **10**: 71 (2008).
126. M. Zlamal, J. M. Macak, P. Schmuki, and J. Krysa, *Electrochem. Commun.*,

9: 2822 (2007).

127. P. J. Barczuk, H. Tsuchiya, J. M. Macak, P. Schmuki, D. Szymanska, O. Makowski, K. Miecznikowski, and P. J. Kulesza, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**: E13 (2006).

¹Ivan Kozhedub Kharkiv National University of Air Forces,
77/79, Sums'ka Str.,
61023 Kharkiv, Ukraine

²National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
2, Kyrpychov Str.,
61002 Kharkiv, Ukraine

¹ **TABLE 1.** Physicochemical processes of formation of porous anodic oxide coatings.

² **Fig. 1.** Schematic illustrations of the thermodynamic analysis of the change in Gibbs energy during the formation of anodic oxide (ΔG_{ech}) and chemical dissolution of oxide (ΔG_{ch}) depending on voltage: (a) a nonporous oxide is formed; (b) an oxide is not formed; (c) a porous oxide is formed.

³ **Fig. 2.** Schematic representation of the porous structure of anodic aluminium oxide: (a) the wall thickness of the cell; (b) the cell size; (c) the pore diameter; (d) the thickness of the barrier layer; (e) aluminium.

⁴ **Fig. 3.** SEM images of surface (a) and cross-section (b) of the highly-ordered porous anodic aluminium oxide [47].

⁵ **TABLE 2.** The conditions of anodization and characteristic of the porous films obtained on aluminium.

⁶ **Fig. 4.** SEM images of surface (a) [74] and cross-section (b) [75] of the porous anodic titanium oxide.

⁷ **TABLE 3.** The conditions of anodization and characteristic of the porous films obtained on titanium.

⁸ **Fig. 5.** SEM images of surface (a, b) and cross-section of the porous anodic niobium oxide [84].

⁹ **TABLE 4.** The conditions of anodization and characteristics of the porous films obtained on niobium.

¹⁰ **Fig. 6.** SEM images of surface (a, b) and cross-section of porous anodic niobium oxide of crystal structure [94].

¹¹ **Fig. 7.** Influence of electrolysis conditions on the basic parameters of porous anodic oxide films on titanium [97].

¹² **TABLE 5.** Key applications of porous anodic oxide films on valve metals.