

УДК 620.193

Морфология и свойства катодно модифицированной и анодированной поверхности титана

И.В. Касаткина, В.Э. Касаткин, А.И. Щербаков, И.Г. Коростелева,*
Л.П. Корниенко и В.Н. Дорофеева

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071,
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

*E-mail: danab13@yandex.ru

Аннотация

Исследовано влияние поверхностной обработки титана на образование наноструктуры оксидного слоя. Данный слой формировали электрохимическим окислением в кислом растворе, содержащем фторид-ионы. Средствами спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии и атомной силовой микроскопии изучены структуры и свойства полученных на поверхности титана оксидов. Предварительное образование на поверхности титана подслоя гидрида не позволяет обеспечить формирования регулярной нанотрубчатой структуры оксида.

Ключевые слова: титан, нанооксид титана, гидрид титана, спектроскопия электрохимического импеданса, морфология поверхности.

Поступила в редакцию 18.06.2024 г.; После доработки 23.06.2024 г.; Принята к публикации 24.06.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-143-158](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-143-158)

Введение

Благодаря высокой удельной прочности титан и сплавы на его основе обладают выдающимися физико-химическими и механическими свойствами. К тому же, титан обладает хорошей коррозионной стойкостью, что делает этот металл и его сплавы привлекательными материалами для решения различных структурных и функциональных задач [1–8]. Сочетание таких свойств определяет широкое распространение титана в аэрокосмической промышленности, автомобилестроении и атомной энергетике [3–6]. Обладая биосовместимостью *in vivo*, сплавы металла становятся все более привлекательными для биомедицинских целей [2, 9]. Несмотря на то, что сам титан является термодинамически неустойчивым металлом, его высокую коррозионную стойкость обеспечивает защитный оксид, формирующийся

на его поверхности при взаимодействии со средой. Такой оксид обладает малой толщиной. Оксид произвольной толщины можно сформировать методом анодирования. Благодаря постоянному развитию способов получения новых материалов, технология анодирования привлекает большое внимание исследователей [10–12]. Пористые оксиды, сформированные анодированием титана и представляющие собой самоорганизованные и упорядоченные нанотрубки TiO_2 , изучаются и находят широкое применение во многих областях, например, в полупроводниковых наноматериалах, при фотолизе воды с получением водорода, при изготовлении солнечных батарей, суперконденсаторах и т. д. [13–18].

Особая область использования наноксидов титана – матрица носитель каталитически активных компонентов. Предложены разные способы наполнения пористого оксидного слоя активными компонентами: пропитка, напыление, электроосаждение. Все эти способы, как правило, требуют многостадийных манипуляций [19–26]. Метод электроосаждения привлекает своей относительной простотой и возможностью контролировать процесс, изменяя его параметры в широких пределах. Из-за полупроводниковых свойств оксидов титана, а также проблем, связанных с микрораспределением гальванического осадка в узких каналах, исследователи столкнулись со значительными затруднениями при попытках заполнения внутреннего объема нанотрубок каталитически активными металлами [27–32].

Очевидно, чтобы заполнить каталитически активным металлом внутренний объем нанопор гальваническим методом, желательно повысить проводимость дна трубок при поддержании их стенок в неактивном состоянии. Альтернативой является выращивание нанотрубчатого слоя на исходно активной поверхности. Такой активированной поверхностью может стать гидрид титана в силу его высокой проводимости в отличие от оксидов. Этот способ часто используется при нанесении гальванических покрытий на титан.

В работах [33, 34] было показано, что при анодировании титана в серной кислоте оксид формировался поверх гидридного слоя. При этом толщина самого гидрида TiH_2 , практически не менялась, а толщина оксидов не зависела от того, формировался ли он на поверхности титана или гидрида. Окисление титана на гидридной подложке протекало с меньшим торможением, чем на свежезачищенной поверхности, что по предположению авторов может быть связано с большей проводимостью формирующегося оксидного слоя благодаря наличию в нем некоторого количества водорода.

Необходимо отметить, что процессы формирования оксидов анодированием крайне сложны, поскольку включают реакции в твердой (металлической и оксидной), и жидкой, и газовой фазах, и на их границах, а также диффузию, миграцию компонентов в этих фазах и перенос компонентов между ними [1]. Насколько велико влияние подложки (в данном случае титана или его гидрида) на

процесс, морфологию и электрохимические свойства образующего оксидного слоя по сравнению со стандартным нанотрубчатым оксидом титана может представлять как научный, так и практический интерес.

Теоретически сформировать гидрид в основании пор nanoоксидного слоя можно пробовать двумя способами: либо предварительно создать его на исходной поверхности металла, а затем вырастить на нем пористый оксид, либо использовать катодные импульсы в процессе формирования nanoоксидной структуры, чтобы восстановить оксид титана, образующий барьерный слой в основании пор. Данная работа посвящена исследованию морфологии и свойств нанотрубчатого оксида титана, сформированного на предварительно выращенном гидриде.

Материалы и методика исследований

Опыты проводили на титане марки ВТ1-0, предварительно отожженном в вакуумной печи при 850°C в течение 4,5 часов. Гомогенизирующий отжиг необходим для повышения однородности структуры и снижения внутренних напряжений в металле. Перед опытами образцы обрабатывали в смеси 50% HF+56% HNO₃ (1:1) в течение 5–7 секунд, что позволяло добиться гладкой, практически полированной поверхности [35].

В работе использовалась прижимная ячейка, обеспечивающая одностороннюю поляризацию образца титана в виде диска с рабочей площадью 1 см², расположенного на дне ячейки. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка с поверхностью превышающей поверхность образца в несколько раз, а электродом сравнения – насыщенный хлорид-серебряный электрод. Эксперименты проводили при комнатной температуре на потенциостате IPC-Pro MF (Россия). Модификация прибора обеспечивала потенциостатирование в диапазоне ±20 В.

Формирование гидридного слоя проводили путем катодной поляризации в 1 М H₂SO₄, $I = 1$ мА, 30 минут. Для получения нанотрубчатого оксида образцы анодировали по ранее опробованной методике [35, 36] в смеси 1 М H₂SO₄+0.15% HF. После погружения образца в раствор через 5 минут включали потенциостатирование, повышая потенциал от установившегося значения до $E = 20$ В со скоростью 100 мВ/сек. Далее выдерживали при этом значении длительное время (несколько часов). После такой обработки на поверхности титана формировался оксид с регулярной nano трубчатой структурой [31, 37, 38]. Свойства поверхности оценивали по циклическим вольтамперометрическим кривым (ЦВА) (5–10 циклов), снятым в растворе 1 М H₂SO₄, со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с.

Морфологию поверхности исследовали с помощью атомного силового микроскопа MultiMode с контроллером Nanoscope IV фирмы Veeco (США). Сканирование осуществлялось в динамическом режиме с кантилеверами типа NSG 01 (Россия, фирма NT-MDT) с радиусом зонда 10 нм и резонансной частотой

150 кГц. Обработка результатов выполнена при помощи программного обеспечения Veeco и программы WSxM 4.11.6 фирмы Nanotec Electronica (Испания).

Спектры электрохимического импеданса (EIS) исследовали в 0,1 М H_2SO_4 . Измерения проводили при потенциале погружения (E_0) с амплитудой гармонического сигнала 10 мВ в интервале частот 20 кГц–0,1 Гц. До начала EIS измерений в течение 10 мин регистрировали изменение потенциала открытой цепи. Для обработки результатов EIS использовали программы ZMonitor и Dummy Circuits Solver, специально разработанные для используемого электрохимического комплекса. Все значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода.

Результаты и обсуждение

При катодной поляризации титана в неорганических кислотах, в том числе и в H_2SO_4 , на его поверхности образуется слой гидроксида. Обычно это связывают с невысокой растворимостью и низким коэффициентом диффузии водорода в α -титане при комнатных температурах. Поляризация катодным током 1 мА/см² в течение получаса позволила получить слой гидроксида толщиной до 50–70 нм. О свойствах поверхности в зависимости от ее обработки можно судить по изменению формы ЦВА кривых и данным EIS.

На Рисунке 1 представлены первые два цикла поляризационных кривых, снятых на полированном и наводороженном образцах. Между обработкой образца (химическое полирование или катодная поляризация) и съемкой кривых был минимальный временной перерыв, не более 5 минут.

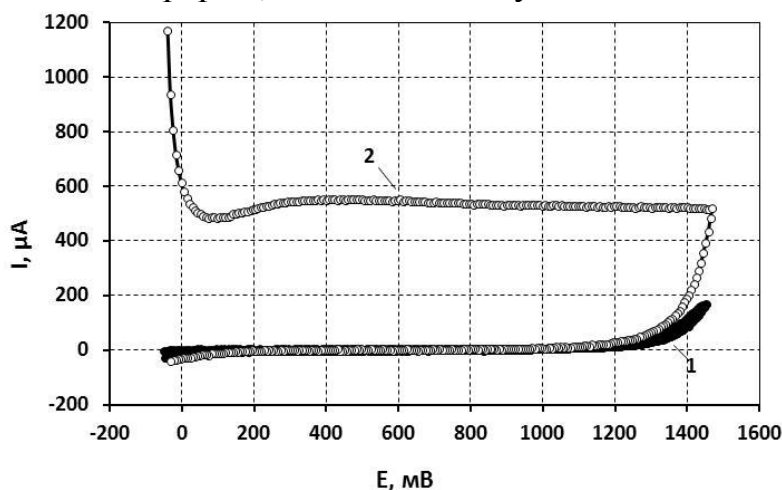


Рисунок 1. Первый цикл ЦВА на титане в 1 М H_2SO_4 , 100 мВ/с: 1 – химически полированный образец; 2 – катодно обработанный образец.

Очевидно, что кривые первых циклов для этих образцов сильно отличаются: на катоднообработанном образце анодные токи оказались выше на 2 порядка. Однако уже во втором цикле кривые фактически сливаются. Это означает, что сформированный гидрид титана легко окисляется и теряет свою активность даже при кратковременной анодной поляризации уже в ходе первого цикла ЦВА и в дальнейшем больше не оказывает никакого влияния на вид поляризационных кривых.

Для уточнения поверхностных свойств образцов с различной обработкой был применен метод спектроскопии электрохимического импеданса. У химически полированного образца годограф в заданной частотной области (от 0,1 до 20000 Гц) представляет собой фрагмент дуги очень большого радиуса и может быть смоделирован простейшей схемой Рэндлса–Эршлера (схема №1). При обработке катодным током с образования гидрида на поверхности потенциал образца смещается в отрицательную область на 200 мВ по отношению к полированному образцу. Годограф такого образца представляет собой дугу меньшего радиуса, при этом четко выделяется высокочастотный участок. Поэтому для его обработки использовали более сложную схему Мансфельда (схема №2). Сопротивление R_0 моделирует сопротивление электролита на участке между капилляром Лuggина и поверхностью образца.

В обеих схемах вместо емкости использовали элемент постоянной фазы (CPE), который позволяет учесть неоднородность и/или шероховатость поверхности, а элемент CPE характеризует емкостные свойства образца. При фазовом факторе $n = 1$ элемент CPE имеет свойства идеального конденсатора, а его модуль выражается в единицах емкости (Фарада). По мере снижения фазового фактора n всё сильнее проявляются неоднородность и/или диффузность строения обкладок конденсатора, что приводит к уплощению формы дуг годографа.

В схеме №1 элемент CPE можно рассматривать как габаритную двойнослойную емкость образца, а параллельно включённый элемент R_{ct} отвечает сопротивлению переноса заряда в электрохимической реакции.

В отличие от данной модели схема №2 позволяет моделировать спектр импеданса с двумя временными константами. В этом случае элемент R_s интерпретируется как сопротивление поверхностного слоя в высокочастотной области. Элемент CPE , как и в схеме №1, отвечает габаритной емкости электрода, которая зависит от емкости двойного электрического слоя и емкости, зависящей от толщины поверхностного слоя. Цепочка $R_{ct}-CPE_f$ моделирует фарадеевский процесс, протекающий в глубине поверхностного (пористого) слоя. Её элементами являются сопротивление переноса заряда фарадеевской реакции R_{ct} и псевдоёмкость CPE_f .

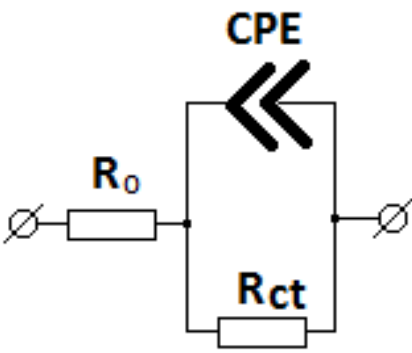


Схема 1 (Рэндлса)

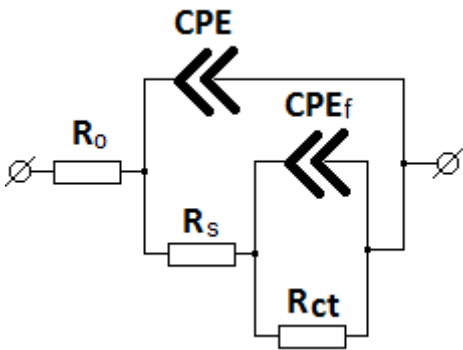


Схема 2 (Мансфельда)

Рисунок 2. Эквивалентные схемы для моделирования результатов спектров электрохимического импеданса.

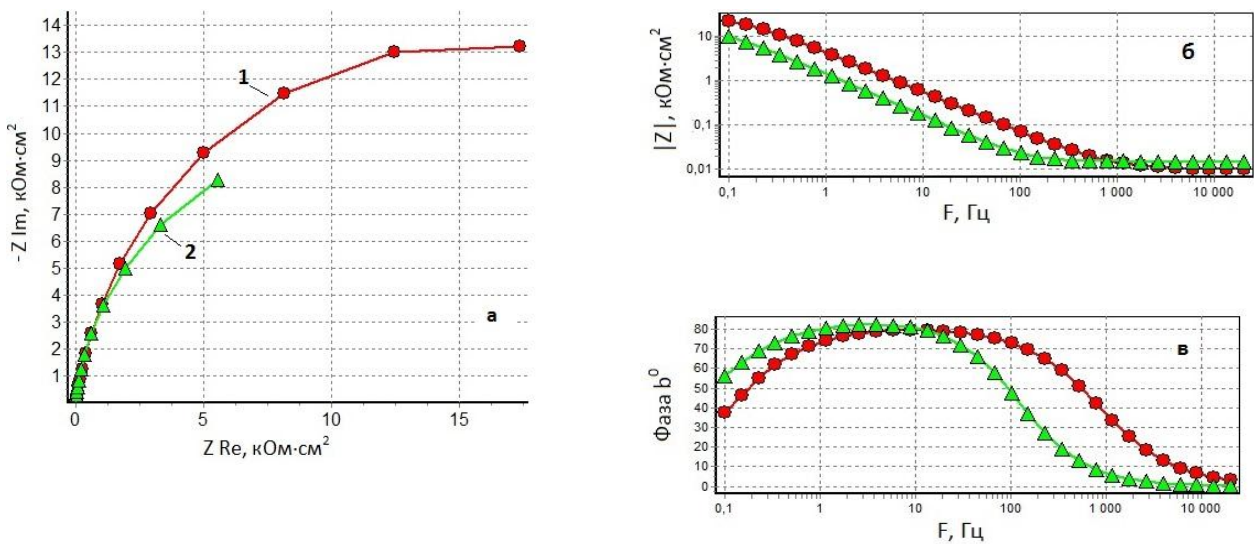


Рисунок 3. Годографы (а) и Бode-диаграммы (б) образцов: 1 – химически полированная поверхность; 2 – поверхность после катодной обработки.

Таблица 1.

Образец	$E_{\text{оцп}},$ мВ	$R_0,$ Ом·см ²	$R_s,$ кОм·см ²	$R_{\text{сб}},$ кОм·см ²	$CPE,$ мкФ/см ²	n	$CPE_t,$ мкФ/см ²	$CPE_f,$ п
Химически полированный	–140	1,2	–	40,0	42,8	0,904	–	–
Катодно обработанный	–250	1,5	0,23	23,8	89,0	1	44,0	0,7

Из Таблицы 1 следует, что химически полированный (1) и катодно обработанный (2) образцы различаются преимущественно в высокочастотной области 100 Гц–20 кГц, которая характеризует состояние поверхностных слоёв. У первого образца отсутствует элемент R_s , в то время как после катодной обработки он есть и хорошо заметен (особенно в Бode-координатах (Рисунок 3б)). Это обусловлено образованием слоя гидроксида и участков оксида на нем, отсутствующего в исходном состоянии. Сопротивление R_{ct} в случае катодно обработанного образца получилось почти вдвое ниже. Это характеризует образец после катодной обработки, как электрохимически более активный. Габаритная емкость CPE после катодной обработки возросла вдвое, что может указывать на рост поверхности. При этом в обоих случаях экспоненциальный фактор n близок и равен 1, т.е. это идеальный конденсатор без проявления диффузионных факторов.

Низкочастотный электрохимический процесс на катодно обработанном образце, судя по номиналам элемента CPE_f равном $n=0,7$, можно связать с неоднородностью и/или диффузностью строения емкости под слоем гидроксида, где протекает фарадеевский процесс. Таким образом, после катодной обработки поверхность становится более активной и можно наблюдать проявления, связанные с пористостью или неоднородностью поверхностного слоя.

Годографы анодированных образцов (Рисунок 4а) представляли собой участки дуг преимущественно емкостной природы с некоторым прогибом в высокочастотной области. Применение схемы Мансфельда (схема №2) позволило описать их с погрешностью не более 2%.

Для полированного образца, обработанного в режиме формирования нанотрубок на титане, сопротивление высокочастотного участка можно связать с сопротивлением электролита во внешнем пористом слое, которое составило $0,943 \text{ кОм} \cdot \text{м}^2$ (Таблица 2). При этом сопротивление переноса заряда на внутренней границе пористого слоя R_{ct} при моделировании принимает огромные значения, поэтому этот резистор следует исключить из схемы. Очевидно, что фарадеевский процесс на этом образце блокирован, и перенос заряда при этом происходит лишь за счет элемента постоянной фазы CPE_f , который моделирует в этой схеме слой диэлектрика на дне пор. Элемент CPE в данной схеме играет роль габаритной ёмкости, которая составила $16,4 \text{ мкФ/см}^2$ при фазовом факторе около 0,8. Эта величина снизилась по сравнению с неокисленным образцом, вероятно из-за роста толщины диэлектрика–оксида.

Анодирование с предварительно сформированным подслоем гидроксида титана существенно изменяет свойства поверхности. На свежеприготовленном образце сопротивление внешнего слоя оказалось почти в 35 раз выше, чем без подслоя гидроксида. То есть подслой гидроксида не способствует ожидаемому увеличению проводимости внешнего слоя на поверхности оксида. При этом сопротивление переноса заряда, хотя и велико ($R_{ct}=344 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$), но все же свидетельствует о

протекании фарадеевского процесса на поверхности металла, а не чисто диэлектрической проводимости, как на образце без подслоя гидроксида. Ёмкостные свойства элемента CPE_f , связанные с низкочастотными фарадеевскими процессами почти не изменилась (6 и 7,9 мкФ/см²), а габаритная емкость, судя по параметрам CPE , возросла вдвое для образца с гидридом по сравнению с таким же параметрам без подслоя.

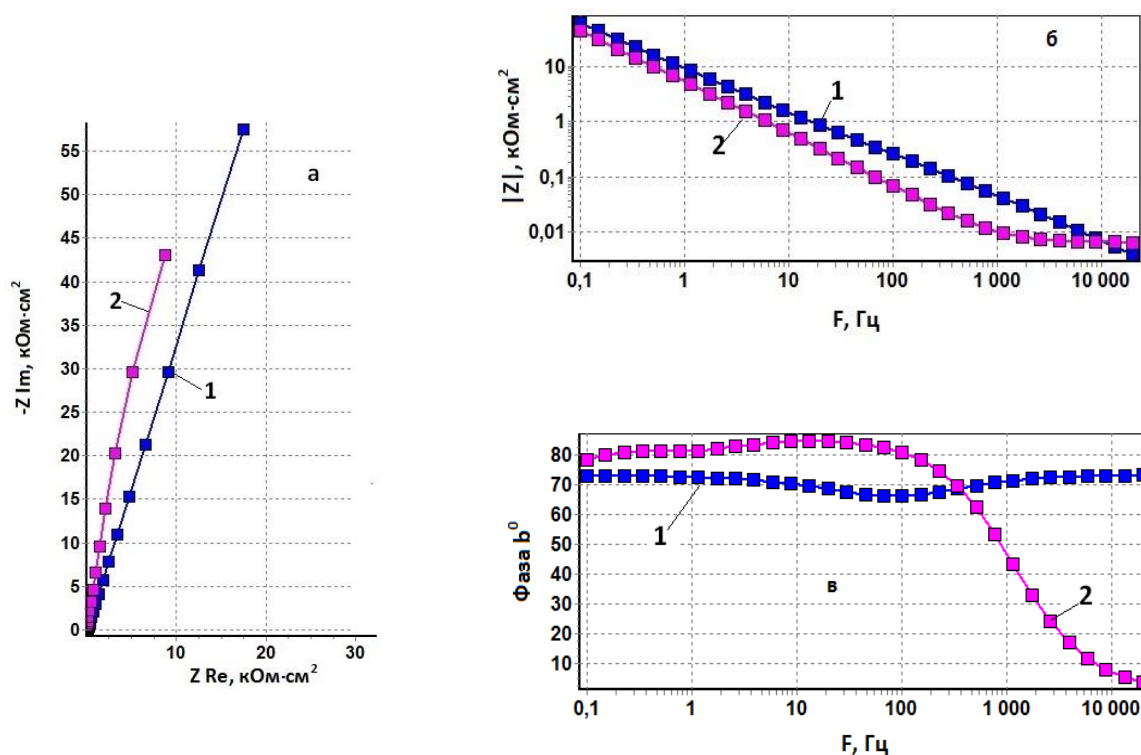


Рисунок 4. Годографы (а) и Боде-диаграммы (б, в) анодированных образцов титана с разной предварительной подготовкой поверхности: 1 – после химической полировки и анодирования в режиме формирования нанотрубчатого оксида, 2 – после катодной поляризации и также анодирования для получения нанооксида.

Хотя модули импеданса почти во всем интервале частот для образца с гидридным слоем оказались ниже (Рисунок 4б), что свидетельствует о его более высокой электрохимической активности, не удаётся связать этот эффект со снижением сопротивления внешнего слоя. Напротив, гидридный подслой способствует электрохимической активности на внутренней границе с металлом подложки, в отличие от образца без подслоя. Последний ведёт себя, как пассивный конденсатор с малыми токами утечки. В широком интервале частот фазовый угол сохраняется на уровне около 70°.

Таблица 2.

Образец	$E_{\text{опп}}$, мВ	R_0 , Ом·см ²	R_s , кОм·см ²	$R_{\text{сб}}$, кОм·см ²	CPE , мкФ/см ²	CPE n	CPE_b , мкФ/см ²	CPE_f n
1 М H ₂ SO ₄ + 0,15% HF	40	0,018	0,943	5,5·108	16,4	0,82	7,9	0,80
TiH ₂ +1 М H ₂ SO ₄ +0,15% HF	60	6,5	32,5	344	30,0	0,96	6,0	0,94

На Рисунке 5 представлены вольтамперограммы образцов с нанооксидом при различных режимах предварительной подготовки поверхности (химически полирование и катодно поляризованные).

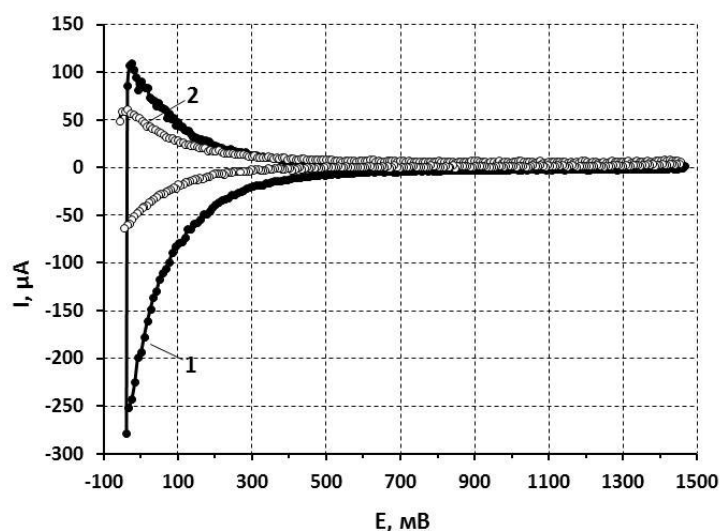


Рисунок 5. Поляризационные кривые на образцах с различными режимами подготовки поверхности, 1 М H₂SO₄, 100 мВ/с: 1 – катодная поляризация в 1 М H₂SO₄, $I = -1$ мА, 30 минут + анодирование в 1 М H₂SO₄+0,15% HF; 2 – анодирование в 1 М H₂SO₄+0,15% HF.

В области потенциалов положительнее +200 мВ оба образца находятся в устойчиво пассивном состоянии. И, в отличие от кривых, приведенных на Рисунке 1, в области потенциалов положительнее 1 В не наблюдается увеличения тока, т.е. в отношении кислородной реакции в данной области потенциалов поверхность инертна. Напротив, в катодной области на образце с предварительной катодной обработкой токи в 4 раза выше, чем на образце без наводороживания. Это вполне согласуется с выводами по импедансным измерениям (Таблица 1), указывающим на рост электрохимической активности. Этот факт и данные EIS позволили предположить, что оксидные наноструктуры, если они смогут образоваться на подслое гидроксида, будут обладать большей проводимостью, чем нанотрубки, полученные на титане не подвергавшемся катодной обработке.

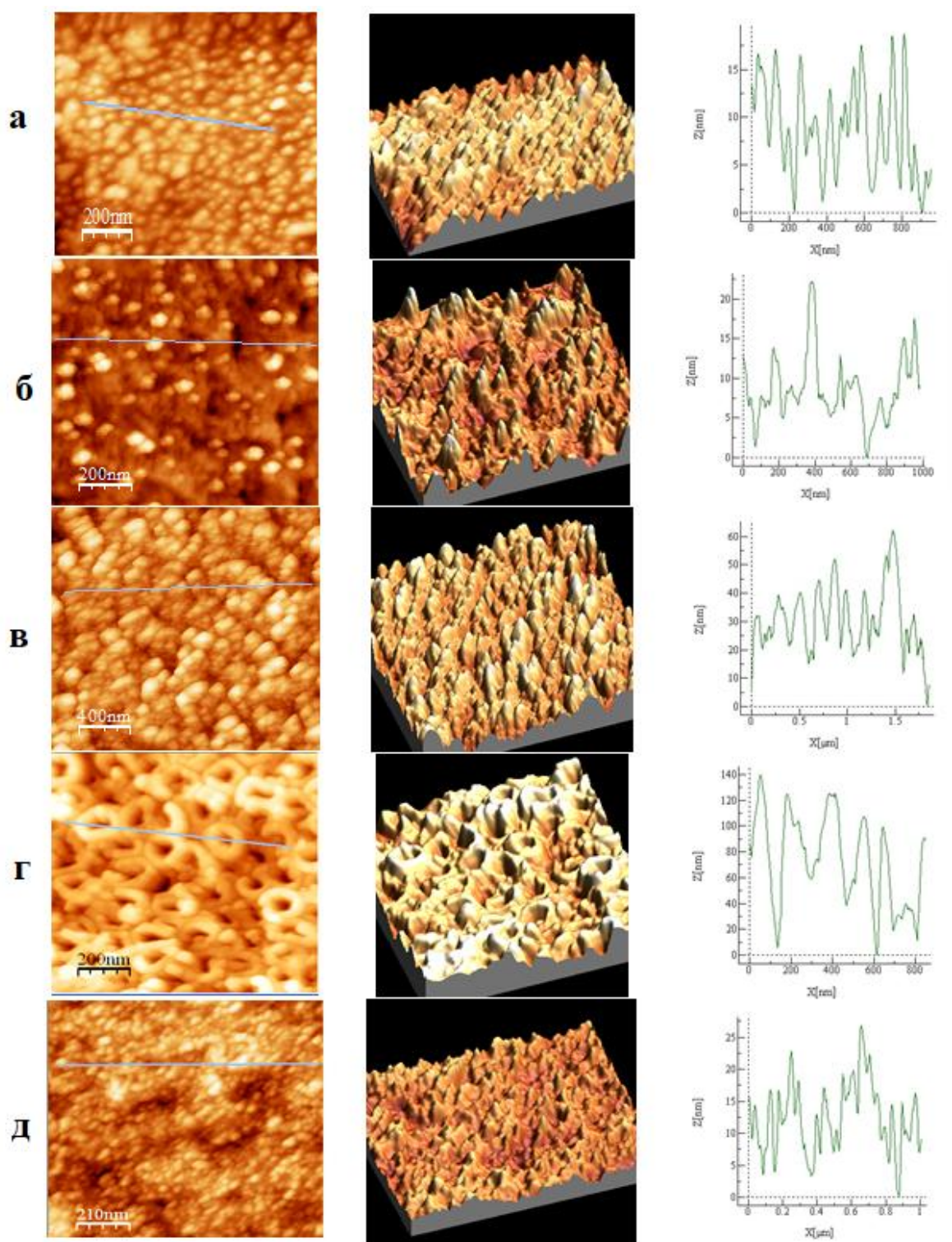


Рисунок 6. Морфология титана после различной обработки: а – после химической полировки; б – после катодной поляризации; в – после катодной поляризации и анодирования для получения наноксида; г – наноксид, полученный после анодирования на химически

полированной поверхности; д – после анодирования для получения нанooksида на предварительно сформированном компактном оксиде титана.

Исследование поверхности образцов с помощью атомно-силового микроскопа позволило увидеть разницу в строении поверхности в зависимости от ее обработки (Рисунок 6). Поверхность химически полированного образца однородная, мелко волнистая (Рисунок 6а). Из профилограммы вдоль указанной линии следует, что расстояние между отдельными фрагментами 50–70 нм, максимальная высота их не превышает 15–18 нм. После катодной поляризации поверхность выглядит более рыхлой. Имеются выступы и впадины амплитудой 22–25 нм и распределены они по поверхности неравномерно (Рисунок 6б).

Режим анодирования, выполненного после катодной поляризации, не отличался от ранее использованного, обеспечивающего формированию нанотрубчатого оксида с регулярной структурой на поверхности титана. Однако, к нашему большому сожалению, искомой регулярной наноструктуры обнаружить не удалось. Поверхность такого образца оказалась грубо бугристой, хотя и довольно однородной. Максимальная высота выступов достигает уже 60 нм (Рисунок 6в). Очевидно, это свидетельствует о том, что процесс анодирования с образованием оксидного слоя сопровождается также травлением поверхности.

В случае анодирования полированной поверхности в растворе с добавкой фторид-ионов на большей ее части образуется оксид с регулярной нанотрубчатой структурой (Рисунок 6г) с внутренним диаметром таких трубочек около 100 нм. Глубина трубочек определяется на уровне 140 нм, но это, в первую очередь, зависит от возможностей применяемого кантилевера [31].

Надо отметить, что образование нанотрубчатой структуры также не происходит на поверхности, где предварительно был сформирован достаточно толстый компактный оксид (Рисунок 6д). Однако при сравнении Рисунков 6в и 6д можно заметить, что в последнем случае поверхность менее пористая.

Выводы

Причина наблюдаемых закономерностей формирования наноструктур на поверхности титана при его анодировании, вероятно, может быть заложена в законах необратимой термодинамики. Было показано [39], формирование нанотрубчатого слоя на поверхности титана при его оксидировании в растворах, содержащих NH_4F и HBF_4 , обусловлено формированием пузырьков кислорода на границе металл–оксид. Увеличиваясь, эти пузырьки своим давлением разрывают оксид и формируют нанотрубчатую структуру. Т.е. упорядоченная структура нанотрубок определяется упорядоченным ростом системы пузырьков кислорода на титане, что в свою очередь связано с особенностями абсорбции фторида. В случае предварительного катодного нанесения гидроксида мы не достигаем упорядоченности, поскольку вместо

регулярного образования пузырьков кислорода в электрохимической реакции значительная доля анодного тока расходуется на окисление гидрида.

Другим объяснением могут быть различия в локализации анодных процессов. При высоких анодных потенциалах (до 20 В) на электроде должны реализовываться два типа анодного окисления: окисление титана с образованием оксида и выделение кислорода на поверхности металла. Для подложки титана эту локализацию можно представить как рост оксидных стенок с одной стороны и выделение кислорода со дна пор. Существование пор поддерживается участием адсорбции фторида в частичном разрушении оксида на дне пор. Косвенно это подтверждается из эксперимента с предварительно сформированным в течение часа компактным оксидом на поверхности титана и дальнейшей попыткой формирования на нём нанотрубчатого оксида. Предварительно сформированный компактный оксид препятствует локализации процессов и образованию регулярных нанотрубчатых пор. В случае гидридной подложки возникает третий преобладающий процесс окисления водорода из гидрида, который не позволяет локализовать два первых процесса.

И наконец, третьим объяснением может быть влияние структуры подложки, если принять, как в работе [37], что образование трубчатой структуры идет в основном на поверхности зерен с ориентацией (0001) относительно границы раздела металл–оксид. Наличие слоя гидрида на поверхности полностью нарушает этот порядок. О сильном влиянии структуры исходной поверхности титана на формирование нанотрубок также сообщается в [40]. Формирование на титане подслоев гидрида неизбежно нарушает структуру поверхности. Таким образом, исходя из полученных результатов следует, что на гидриде при его анодировании не удастся получить оксида с регулярной нанотрубчатой структурой.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. N. Vach'e, Y. Cadoret, B. Dod and D. Monceau, Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, method and application to Ti-64 and Ti-6242s alloys, *Corros. Sci.*, 2021, **178**, 109041. doi: [10.1016/j.corsci.2020.109041](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.109041)
2. L.-C. Zhang and L.-Y. Chen, A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect, *Adv. Eng. Mater.*, 2019, **21**, no. 4, 1801215. doi: [10.1002/adem.201801215](https://doi.org/10.1002/adem.201801215)
3. D. Zhang, D. Qiu, M.A. Gibson, Y. Zheng, H.L. Fraser, D.H. StJohn and M.A. Easton, Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys, *Nature*, 2019, **576**, no. 7785, 91–95. doi: [10.1038/s41586-019-1783-1](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1783-1)

4. S. Bahl, S. Suwas and K. Chatterjee, Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials, *Int. Mater. Rev.*, 2020, **66**, no. 4, 1–26. doi: [10.1080/09506608.2020.1735829](https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1735829)
5. D. Banerjee and J. Williams, Perspectives on titanium science and technology, *Acta Mater.*, 2013, **61**, no. 3, 844–879. doi: [10.1016/j.actamat.2012.10.043](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043)
6. B. Nagesha, V. Dhinakaran, M.V. Shree, K.M. Kumar and T. Jagadeesha, A review on weldability of additive manufactured titanium alloys, *Mater. Today: Proc.*, 2020, **33**, 2964–2969. doi: [10.1016/j.matpr.2020.02.899](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.899)
7. S. Yan, G.-L. Song, Z. Li, H. Wang, D. Zheng, F. Cao, M. Horynova, M.S. Dargusch and L. Zhou, A state-of-the-art review on passivation and biofouling of Ti and its alloys in marine environments, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, **34**, no. 3, 421–435. doi: [10.1016/j.jmst.2017.11.021](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.021)
8. R. Shi, Y. Gao, D. Li, W. Zhao and Y. Zheng, Recent Advances in the Design of Novel β -Titanium Alloys Using Integrated Theory, Computer Simulation, and Advanced Characterization, *Adv. Eng. Mater.*, 2021, **23**, no. 8, 2100152. doi: [10.1002/adem.202100152](https://doi.org/10.1002/adem.202100152)
9. H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, N. Soro, D. Kent and M.S. Dargusch, Additive manufacturing of low-cost porous titanium-based composites for biomedical applications: Advantages, challenges and opinion for future development, *J. Alloys Compd.*, 2020, **827**, 154263. doi: [10.1016/j.jallcom.2020.154263](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154263)
10. J. Xiang, H.T. Zhang, N.C. Ye, C.Z. Xu, Z. Wang, L. Liu, J.J. Ma and Z.W. Tong, Anodic TiO₂ nanotubes supported palladium catalysts for Heck coupling reactions: excellent catalytic activity and reusability, *Mol. Catal.*, 2023, **549**, 113463. doi: [10.1016/j.mcat.2023.113463](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113463)
11. J.W. Cao, Z.Q. Gao, C. Wang, H.M. Muzammal, W.Q. Wang, Q. Gu, C. Dong, H.T. Ma and Y.P. Wang, Morphology evolution of the anodized tin oxide film during early formation stages at relatively high constant potential, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, **388**, 125592. doi: [10.1016/j.surfcoat.2020.125592](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125592)
12. L. Liao, W.G. Huang, F.G. Cai and Q.Y. Zhang, Preparation and mechanism of honeycomb-like nanoporous SnO₂ by anodization, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2021, **32**, 9540–9550. doi: [10.1007/s10854-021-05617-y](https://doi.org/10.1007/s10854-021-05617-y)
13. Q.Y. Wang, H.L. Li, X.L. Yu, Y. Jia, Y. Chang and S.M. Gao, Morphology regulated Bi₂WO₆ nanoparticles on TiO₂ nanotubes by solvothermal Sb³⁺ doping as effective photocatalysts for wastewater treatment, *Electrochim. Acta*, 2020, **330**, no. 5, 135167. doi: [10.1016/j.electacta.2019.135167](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135167)
14. C.Y. Li, K. Luo, B. Yan, W. Sun, L.F. Jiang, P.Z. Li, Y. Zhang, S. Wang, Y. Yu, X. Zhu and Y. Song, Simulation of anodic current and optimization of the fitting equation and the fitting algorithm during constant voltage anodization, *J. Phys. Chem. C*, 2023, **127**, no. 20, 9707–9716. doi: [10.1021/acs.jpcc.3c01612](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c01612)

-
15. J. Wu, Y. Li, Z.X. Li, S. Li, L. Shen, X. Hu and Z.Y. Ling, Ultra-slow growth rate: accurate control of the thickness of porous anodic aluminum oxide films, *Electrochem. Commun.*, 2019, **109**, 106602. doi: [10.1016/j.elecom.2019.106602](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106602)
 16. S.X. Liu, J.L. Tian, S. Wu, W. Zhang and M.Y. Luo, A bioinspired broadband self-powered photodetector based on photo-pyroelectric-thermoelectric effect able to detect human radiation, *Nano Energy*, 2022, **93**, 106812. doi: [10.1016/j.nanoen.2021.106812](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106812)
 17. R. Jin, X.D. Ye, J. Fan, D.C. Jiang and H.Y. Chen, In situ imaging of photocatalytic activity at titanium dioxide nanotubes using scanning ion conductance microscopy, *Anal. Chem.*, 2019, **91**, 2605–2609. doi: [10.1021/acs.analchem.8b05311](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b05311)
 18. L. Bai, Y. Zhao, P. Chen, X.Y. Zhang, X.B. Huang, Z.B. Du, R. Crawford, X.H. Yao, B. Tang, R.Q. Hang and Y. Xiao, Targeting early healing phase with titania nanotube arrays on tunable diameters to accelerate bone regeneration and osseointegration, *Small*, 2021, **17**, 2006287. doi: [10.1002/sml.202006287](https://doi.org/10.1002/sml.202006287)
 19. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer and P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2007, **11**, 3–18. doi: [10.1016/j.cossms.2007.08.004](https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.004)
 20. R. Beranek, H. Hildebrand and P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, **6**, no. 3, B12–B14. doi: [10.1149/1.1545192](https://doi.org/10.1149/1.1545192)
 21. A. Ghicov, H. Tsuchiya, R. Hahn, J.M. MacAk, A.G. Muñoz and P. Schmuki, TiO₂ nanotubes H⁺ insertion and strong electrochromic effect, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, no. 4, 528–532. doi: [10.1016/j.elecom.2006.01.015](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.01.015)
 22. M.G. Hosseini, S.A.S. Sajjadi and M.M. Momeni, Electrodeposition of platinum metal on Ti and anodized Ti from P salt: application to electro-oxidation of glycerol, *Surf. Eng.*, 2007, **23**, no. 6, 419–424. doi: [10.1179/174329407X260582](https://doi.org/10.1179/174329407X260582)
 23. J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns and P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **621**, no. 2, 254–266. doi: [10.1016/j.jelechem.2008.01.005](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.01.005)
 24. B. Makurat-Kasprolewicz and A. Ossowska, Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods, *Mater. Today Commun.*, 2023, **34**, no. 2–3, 105425. doi: [10.1016/j.mtcomm.2023.105425](https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105425)
 25. A.B. Tesler, M. Altomare and P. Schmuki, Morphology and Optical Properties of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes Grown in NH₄F/o-H₃PO₄ Electrolytes in View of Light-Harvesting and Catalytic Applications, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, no. 11, 10646–10658. doi: [10.1021/acsanm.0c01859](https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01859)
 26. L. Tsui and G. Zangari, Modification of TiO₂ nanotubes by Cu₂O for photoelectrochemical, photocatalytic and photovoltaic devices, *Electrochim. Acta*, 2014, **128**, no. 10, 341–348. doi: [10.1016/j.electacta.2013.09.150](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.150)

-
27. W. Zhang, Y. Tian, H. He, L. Xu, W. Li and D. Zhao, Recent advances in the synthesis of hierarchically mesoporous TiO_2 materials for energy and environmental applications, *Natl. Sci. Rev.*, 2020, 7, no. 11, 1702–1725. doi: [10.1093/nsr/nwaa021](https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa021)
 28. T. Bautkinova, N. Utsch, T. Bystron, M. Lhotka, M. Kohoutkova, M. Shviro and K. Bouzek, Introducing titanium hydride on porous transport layer for more energy efficient water electrolysis with proton exchange membrane, *J. Power Sources*, 2023, 565, no. 12, 232913. doi: [10.1016/j.jpowsour.2023.232913](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232913)
 29. Sh. Luo, F. Su, Ch. Liu, J. Li, R. Liu, Y. Xiao, Y. Li, X. Liu and Q. Cai, A new method for fabricating a CuO/TiO_2 nanotube arrays electrode and its application as a sensitive nonenzymatic glucose sensor, *Talanta*, 2011, 86, 157–163. doi: [10.1016/j.talanta.2011.08.051](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.08.051)
 30. J. Wang, G. Ji, Y. Liu, M.A. Gondal and X. hang, $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO_2 reduction to methanol, *Catal. Commun.*, 2014, 46, 17–21. doi: [10.1016/j.catcom.2013.11.011](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.011)
 31. A.I. Shcherbakov, I.V. Kasatkina, V.V. Vysotskii, A.A. Averin, V.A. Kotenev and A.Yu. Tsivadze, Formation of nanocomposites of platinum with nanotubular titanium dioxide, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2014, 50, no. 6, 803–808. doi: [10.1134/S2070205114060203](https://doi.org/10.1134/S2070205114060203)
 32. H. Cao, Zh. Fan, G. Hou, Y. Tang and G. Zheng, Ball-flower-shaped Ni nanoparticles on Cu modified TiO_2 nanotube arrays for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochim. Acta*, 2014, 125, 275–281. doi: [10.1016/j.electacta.2014.01.101](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.101)
 33. Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова и А.С. Анатольева, Влияние плотности тока на наводороживание и коррозию титановых сплавов, *Коррозия металлов и сплавов: сборник статей*, М.: Металлургиздат, 1963–1965, 80–102.
 34. Н.Д. Томашов, В.Н. Модестова, Л.А. Плавич и А.Б. Авербух, Исследование электрохимического поведения титана, *Коррозия металлов и сплавов: сборник статей*, М.: Металлургиздат, 1963–1965, 176–182.
 35. И.В. Касаткина и А.И. Щербаков, Электрохимические свойства нано трубчатого и компактного оксидов титана, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, 7, 11–13.
 36. О.В. Лозовая, М.Р. Тарасевич, В.А. Богдановская, И.В. Касаткина и А.И. Щербаков, Электрохимический синтез, исследование и модифицирование нанотрубок TiO_2 , *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, 47, 45–50.
 37. I.V. Kasatkina, A.I. Shcherbakov, V.V. Vysotskii, V.N. Dorofeeva, R.X. Zalavutdinov and V.A. Kotenev, The effect of titanium support on the morphological properties of growth of titanium-oxide nanotubes and platinum deposit, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, 53, no. 5, 841–846. doi: [10.1134/S2070205117050070](https://doi.org/10.1134/S2070205117050070)
 38. И.В. Касаткина, А.И. Щербаков и В.И. Золотаревский, Формирование нанотрубчатых оксидов на титане, *Коррозия: материалы и защита*, 2013, 6, 1–6.

-
39. Sh. Zhang, M. Yu, L. Xu, S. Zhao, J. Che and X. Zhu, Formation mechanism of multilayer TiO₂ nanotubes in HBF₄ electrolyte, *RSC Adv.*, 2017, 7, 33526–33531. doi: [10.1039/C7RA05624A](https://doi.org/10.1039/C7RA05624A)
40. O. Lebedeva, D. Kultin, I. Kudryavtsev, N. Root and L. Kustov, The role of initial hexagonal self-ordering in anodic nanotube growth in ionic liquid, *Electrochem. Commun.*, 2017, 75, 78–81. doi: [10.1016/j.elecom.2017.01.005](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.01.005)

Morphology and properties of cathodically modified and anodized titanium surface

**I.V. Kasatkina, V.E. Kasatkin, A.I. Shcherbakov, I.G. Korosteleva,
L.P. Kornienko and V.N. Dorofeeva**

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

Abstract

The effect of titanium surface treatment on the formation of the oxide layer nanostructure was studied. This layer was formed by electrochemical oxidation in an acidic solution containing fluoride ions. The structures and properties of the oxides obtained on the titanium surface were studied by means of electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and atomic force microscopy. Preliminary formation of a hydride sublayer on the titanium surface does not allow for the formation of a regular nanotubular oxide structure.

Keywords: titanium, titanium nanooxide, titanium hydride, electrochemical impedance spectroscopy, surface morphology