



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ
КАТЕДРА „ФИЗИКОХИМИЯ”**

инж. Мина Йорданова Станчева

ТЕМА

**МЕХАНИЗЪМ НА АНОДНО ОКИСЛЕНИЕ НА ТИТАН В ЕТИЛЕН ГЛИКОЛ -
ФЛУОРИДНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по професионално направление 4.2. Химически науки, по научна специалност
„Физикохимия”

Научен ръководител: проф. дхн Мартин Божинов

Научно жури:

1. проф. дхн Асен Гиргинов – председател, рецензент
2. проф. д-р Радостина Стоянова - рецензент
3. проф. дхн Дария Владикова
4. проф. д-р Екатерина Жечева
5. проф. дхн Мартин Божинов

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 103 страници, съдържа 51 фигури и 7 таблици.
Цитирани са 127 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Физикохимия”, състояло се на 24.06.2013 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 28.10.2013 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

1. Въведение

Редица проучвания в последните години са показали, че синтезираните наноструктури върху различни материали притежават уникални свойства. Особено перспективни са оксидните филми върху титан, отличаващи се със забележителна архитектура [1-6]. Интересът към тях се дължи на разнообразното им приложение като сензори [7-10], фотокатализатори [11,12], соларни клетки [13], батерии [14], в медицината [15] и др. Съществуват различни методи за формиране на оксидни филми върху титан, включващи отлагане на слоеве от TiO_2 върху нанопорьозна алуминиева подложка [16-19], зол-гел технологии [20,21], хидротермични процеси [22,23] и т.н.

Един от обещаващите методи за синтез на оксидни наноструктури е анодното окисление на титан в подходящи електролити, който позволява получаване на анодни оксидни филми с предварително зададени свойства. Формираните системи от нанотръби се характеризират с различна форма, големина и дължина на порите, които са контролирани чрез параметрите на процеса на анодно окисление - потенциал, състав на електролита, рН, вид на разтворителя и др.

Разработването на модели, които описват основните закономерности на процесите на анодно окисление, изисква достигане на по-задълбочени познания за отделните етапи на процеса. Това поражда необходимостта от получаване на експериментални данни за връзката между електрохимичната кинетика на анодно окисление, състава, структурата и електрофизичните свойства на формираните оксиди. В настоящия дисертационен труд са подробно изучени процесите на анодно окисление на титан в електролит с разтворител етилен гликол в широк интервал от потенциали и концентрации на флуоридните йони и водата. Предложен е количествен кинетичен модел на тези процеси и е разработена изчислителна процедура за оценка на кинетичните, транспортни и структурни параметри. Особено внимание е отделено на изследването на началните етапи в анодното окисление на титана чрез квантовохимично моделиране.

2. Литературен обзор

2.1 Електрични свойства и приложение на анодните оксидни филми върху титан

Електричните и фотоелектрични свойства на нанопорьозните оксидни филми върху титана предопределят тяхното приложение като катализатори и фотокатализатори поради тяхната стабилност, ниска цена на получаването и способността им да разграждат вредни органични съединения [24]. Полупроводниковите оксидни филми върху титана са едни от най-обещаващите фотоелектрокаталитични материали, използвани за електроди във фотоелектрохимичните клетки за разлагане на вода. Друг пример за тяхното приложение е използването им като газови сензори, поради тяхната селективност и чувствителност. Системите от TiO_2 нанотръби се характеризират с голяма специфична повърхност и висока механична, термична и химична стабилност, поради което са използвани както за имобилизация на ензими, така и като основен материал на биосензори за количествено определяне на H_2O_2 и глюкоза [25].

2.2 Методи за получаване на оксидни филми върху титан

Един от най-перспективните методи за получаване на оксидни филми върху титан е анодното окисление в подходящ електролит, играещ определяща роля върху архитектурата на оксидните структури. Получаването на организирани структури от оксидни нанотръби върху титана е било докладвано за първи път през 2001 [1]. Редица по-нататъшни изследвания са били фокусирани върху изучаването и контрола на морфологията на

оксидните филми [1], дължината и диаметъра на порите [3] и дебелината на стените им [26] в различни електролити. Първоначално, нанопорьозни структури върху титан са били получени при анодно окисление във воден разтвор на HF [1,27-31]. В електролити, съдържащи KF или NaF, за първи път са получени нанотръби с дължина от порядъка на няколко μm [3,32]. В органичните електролити, за разлика от водните разтвори, ниското съдържание на вода като източник на кислород подтиква формирането на оксида [33]. Например, в електролити с разтворители формамид и диметилформамид са получени титановооксидни нанотръби с голяма дължина при съдържание на водата в електролита под 5 % [25]. В органичен електролит с разтворител етилен гликол, съдържащ флуоридни йони, са получени най-плътните системи от нанотръби със значителна дебелина на оксидните филми, от порядъка на няколкостотин μm [25,34,35].

2.3 Моделни представи за процесите на нарастване на нанопорьозни оксиди върху титан

Най-общо могат да бъдат разграничени три типа модели на процеса на формиране на порьозна структура [34-36]:

- Модели, които обясняват възникването на порьозна структура с електрохимичното разтваряне на металните катиони на границата филм/разтвор под действието на електричното поле;
- Модели, отчитащи локалните пробиви и изтъняване на бариерния филм;
- Модели, вземащи предвид напреженията, пластичността и еластичността на оксида, в резултат на което се получава поток на материал от бариерния филм към областта на порообразуване.

Никой от тези модели, обаче, не обяснява задоволително процеса на зараждане на нанопорите и тяхното прерастване в система от нанотръби. Наскоро бе предложен количествен модел, описващ процесите на растеж и разтваряне на анодни филми върху вентилни метали (Ti, W, Nb, Ta и др.) в агресивни електролити, съдържащи флуоридни йони [36-38]. Този подход представлява разширение на модела на смесената проводимост, разработван в последното десетилетие [39]. Моделът разглежда нарастването на оксидния филм и разтварянето на метала през него като процеси на генериране, транспорт и консумация на точкови дефекти (катионни и анионни ваканции), като взема предвид рекомбинацията между противоположно натоварените точкови дефекти на границата филм/електролит. Този подход, обаче, не отчита в явен вид влиянието на концентрацията на флуоридните йони нито върху процесите на растеж и разтваряне на филма, нито върху химичния му състав.

2.4 Изводи от литературния обзор

- Обширно е изследвано анодното окисление на титан във водни разтвори на HF, KF и NaF, както и в електролити с органични разтворители (етилен гликол, диетилен гликол, диметилформамид и др.), съдържащи HF, KF, NaF, NH_4F , Bu_4NF , или BnMe_3NF .
- Съставът на формираните чрез анодно окисление филми върху титан е близък до TiO_2 , като вероятно съдържа титан в повече от едно валентно състояние и е хидроксилиран на границата си с електролита.
- В литературата са налице множество експериментални резултати за анодното окисление на титан в редица кисели и неутрални разтвори, но данните за началния етап на растеж на анодни филми във флуорид-съдържащи електролити са доста оскъдни.
- Анодното окисление на титан в електролит с разтворител етилен гликол, съдържащ флуоридни йони, е изследвано в широк интервал от формиращи напрежения и различно времетраене на процеса, като са били получени филми с дебелина до 1000 μm , но

изследвания на процесите на формиране на бариерни филми при ниски потенциали практически липсват.

3. Цели на дисертационния труд

1. Симулации на системата Ti/H₂O чрез теорията на функционала на плътността (DFT) и изучаване влиянието на приложния потенциал върху началните етапи на окисление на титанови повърхности в контакт с електролит.
2. Експериментално изследване на процеса на анодно окисление на титан в електролит с разтворител етилен гликол, съдържащ амониев флуорид и вода, в широк интервал от потенциали и концентрации.
3. Количествена оценка на влиянието на различни фактори върху кинетиката на електродните процеси при анодно окисление на титан, химичния състав и дебелината на получените оксидни филми.
4. Разработване на количествен кинетичен модел, описващ процесите на анодно окисление на титан и оценка на кинетичните му параметри. Съпоставка на модела с данните за химичния състав и дебелината на титановите оксидни филми.

4. Експериментални методи

4.1 Електроди и електролити

Работните електроди, използвани за изследване на анодното окисление, бяха изработени от чист Ti (99.9 % Goodfellow). Повърхността им беше обработвана чрез механично полиране с абразивна хартия, химично полиране в смес от HF (40 %) и HNO₃ (65 %) (1 : 3), промиване с дестилирана вода и подсушаване. Използвани бяха електролити с разтворител етилен гликол, различна концентрация на H₂O (0.3-2.4 M) и флуоридни йони като NH₄F (0.015-0.17 M). Всички експерименти бяха проведени в естествено аерирани разтвори при температура 22±2 °C. Като противоелектрод бе използвана Pt мрежа, а като сравнителен електрод – 3 M KCl/AgCl/Ag.

4.2 Апаратура и експериментална процедура

Електрохимичните изследвания бяха проведени с апаратура Autolab PGSTAT 30 / FRA2 (Eco Chemie, Холандия), управлявана от приложен софтуер GPES 4.9, и FRA 4.9. След достигане на стационарна стойност на плътността на тока при даден потенциал, бяха измервани импедансни спектри в честотния интервал 10 mHz до 11 kHz и амплитуда на променливотоковия сигнал 15 mV (rms). Възпроизводимостта на импедансните спектри бе ±1% (по големина на импеданса) и ±2° (по фазово отместване). Линеиността на импедансните измервания бе проверена чрез снемане на спектри с амплитуди на сигнала между 5 и 20 mV, а стационарността на системата бе проверявана чрез трансформация на *Kramers-Kronig* (вградена в измерителния софтуер). За количествено сравняване на експерименталните данни с предавателната функция, изведена на основа на кинетичен модел, беше използвана платформа Origin 7.5 (OriginLab). XPS анализите на оксидните филми бяха извършени с електронен спектрометър тип ESCALAB II MKVG SCIENTIFIC с базово налягане 10⁻⁷ Pa. Ъгълът на бомбардиране на изследваната повърхност бе 90°. Фотоелектроните бяха възбуждани с Mg K α (1253.6 eV) рентгенов източник, а разделителната енергия на анализатора бе 20 eV. Обработката на експерименталните спектри бе осъществена с приложен софтуер XPSPeak 4.1.

4.3 Теория на функционала на плътността – DFT

Теорията на функционала на плътността (DFT) е квантовомеханичен метод за моделиране в областта на физиката и химията, използван за теоретични пресмятания на електронната

структура на системи, по-специално атоми, молекули или кристали на даден материал. Съгласно тази теория, свойствата на многоелектронните атоми могат да бъдат определени чрез използване на функционали на пространствено зависимата електронна плътност. С помощта на съвременни DFT методи могат да бъдат пресметнати геометричната, вибрационната и електронна структури на материалите. В настоящия труд за DFT изчисленията беше използван симулационният софтуерен пакет Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) в съчетание с визуализационния софтуер ModelView.

5. Експериментални резултати и дискусия

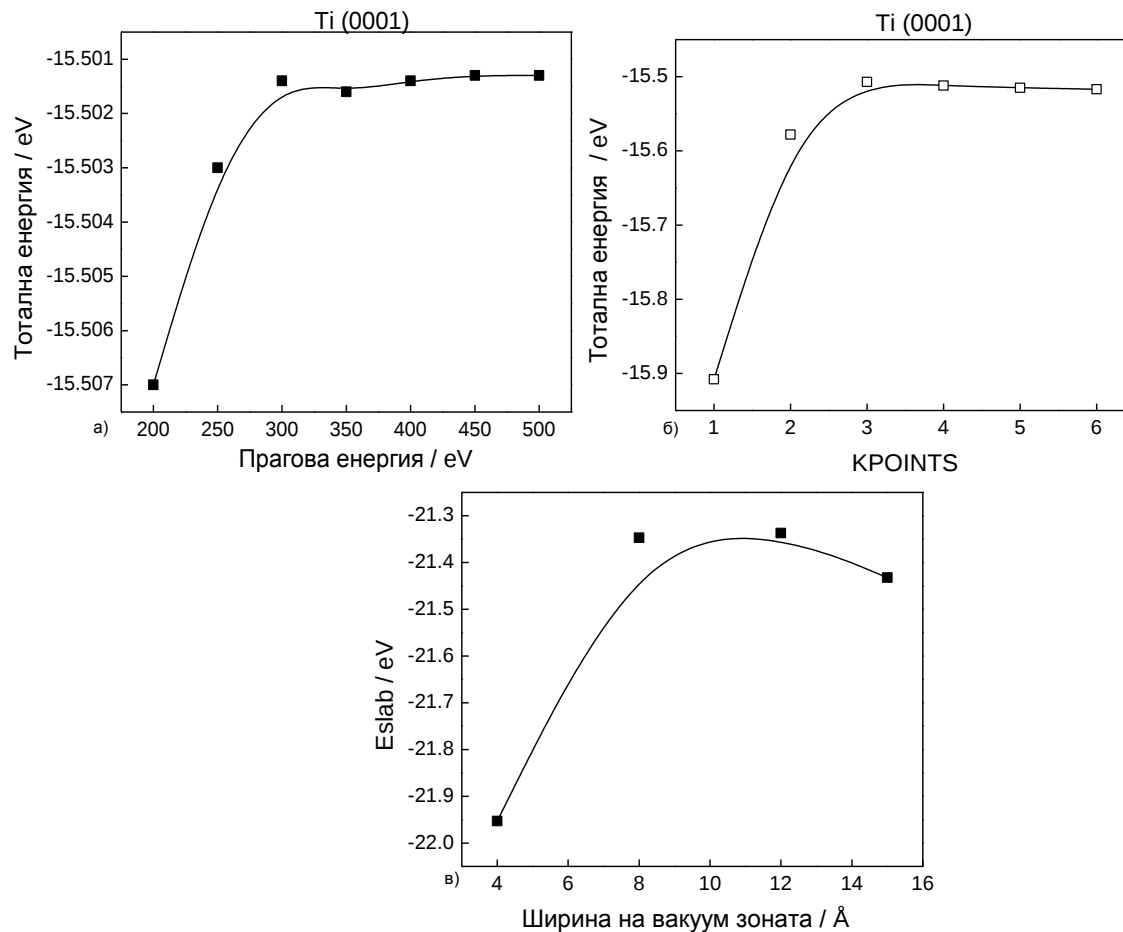
5.1 Квантовохимично моделиране на системата Ti/H₂O

5.1.1 Оптимизиране на параметрите на елементарната клетка

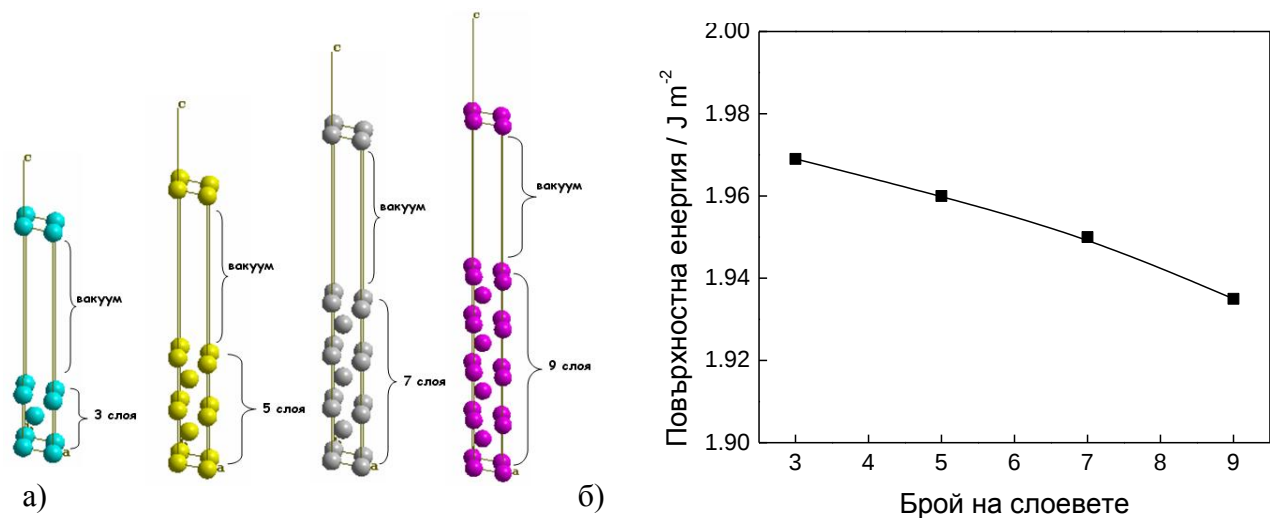
Чрез DFT метод беше моделирана кристалографската плоскост Ti(0001) на хексагоналната решетка на титана, чиито параметри бяха оптимизирани ($a = b = 295.08$ pm, $c = 468.55$ pm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). С цел да се провери сходимостта на метода, общата енергия на елементарната клетка беше определена в зависимост от двата параметъра - праговата енергия (cutoff energy) и броя на к-точките (KPOINTS) в обратната решетка на титана. На Фигура 1 е представена общата енергия на изследваната структура в зависимост от стойностите на оптимизираните параметри. Въз основа на получените резултати за оптимални стойности бяха приети $E_{\text{cut}} = 400$ eV (Фигура 1 (а)) и брой на к-точките $6 \times 6 \times 3$ (Фигура 1 (б)), които бяха използвани при всички следващи симулации.

В елементарната клетка на титана, използвана при симулациите за определяне на оптималната стойност на праговата енергия, броят на атомите е 2, като енергията на всеки от тези атоми може бъде определена от тоталната енергия на системата, разделена на техния брой. Получената стойност за енергията на атомите е около 7.7 eV. При изчисления за определяне на броя на к-точките е използван трислоен модел на титана, в чиято елементарната клетка броят на атомите е 3. В този случай енергията на атомите, получен от общата енергия на системата, е около 7.2 eV.

Оптимизираната елементарна клетка беше използвана за създаване на т. нар. послойни модели (Фигура 2 (а)), представляващи няколко слоя от кристалната решетка на метала, разделени от вакуум зони. За да бъде избегнато взаимодействието между отделните повърхности и да се осигури достатъчно разстояние между отделните слоеве титан за адсорбция на молекули вода, бе възприета оптимална стойност на ширината на вакуум зоната от 15 Å (Фигура 1 (в)). За да се определи стабилността на повърхностите на послойните модели, беше определена повърхностната енергия на нарушаване на междумолекулните връзки при тяхното създаване. Получените стойности показаха достигане на сходимост между 3 и 5 слоя (Фигура 2 (б)).



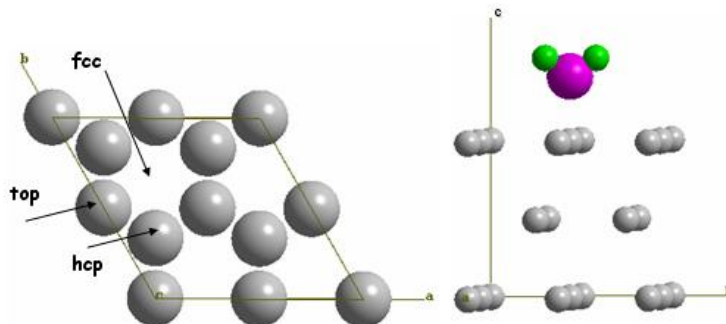
Фигура 1 а) Зависимост на общата енергия на системата от праговата енергия E_{cut} , б) броя на к-точки в реципрочното пространство и в) зависимост на енергията на отделните повърхности от ширината на вакуум зоната.



Фигура 2 а) Послойни модели (slab models) на Ti (0001), състоящи се от 3,5,7 и 9 слоя и б) зависимост на повърхностната енергия на Ti (0001) от броя на слоевете.

5.1.2 Адсорбция на H₂O върху повърхността на Ti (0001)

Процесите на границата Ti(0001)/H₂O бяха изследвани чрез провеждане на симулации за оценка на адсорбционната енергия на водната молекула в зависимост от ориентацията на адсорбция върху повърхността. За тази цел върху повърхността на петслоен модел беше адсорбирана молекула вода с три различни ориентации – top, hcp (hexagonal close packed) и fcc (face centered cubic) (Фигура 3), разположена успоредно или перпендикулярно на координатните оси 'a' и 'b'.



Фигура 3 Ориентации на водната молекула върху повърхността на титана– top, hcp (hexagonal close packed) и fcc (face centered cubic).

Бяха оценени изменението в енергията на молекулата, както и промяната в нейната геометрия вследствие на адсорбцията. Получените от симулациите резултати показаха, че молекулата на водата е най-стабилна в позиция hcp, успоредна на оста 'a'. В тази ориентация тя се характеризира с най-висока енергия на адсорбция (-0.632 eV). Установено беше също, че предпочитаната ориентация на молекулата върху повърхността на титана и при трите позиции е успоредната на оста 'a'. Изменението в геометрията на молекулата на водата вследствие на адсорбцията беше оценено чрез пресмятане на измененията в дължините на връзките O-H и ъгъла H-O-H на водната молекула. Наблюдава се нарастване на дължината на връзките и валентния ъгъл при всички изследвани ориентации на молекулата, което е указание за отслабване на здравината им след процеса на адсорбцията.

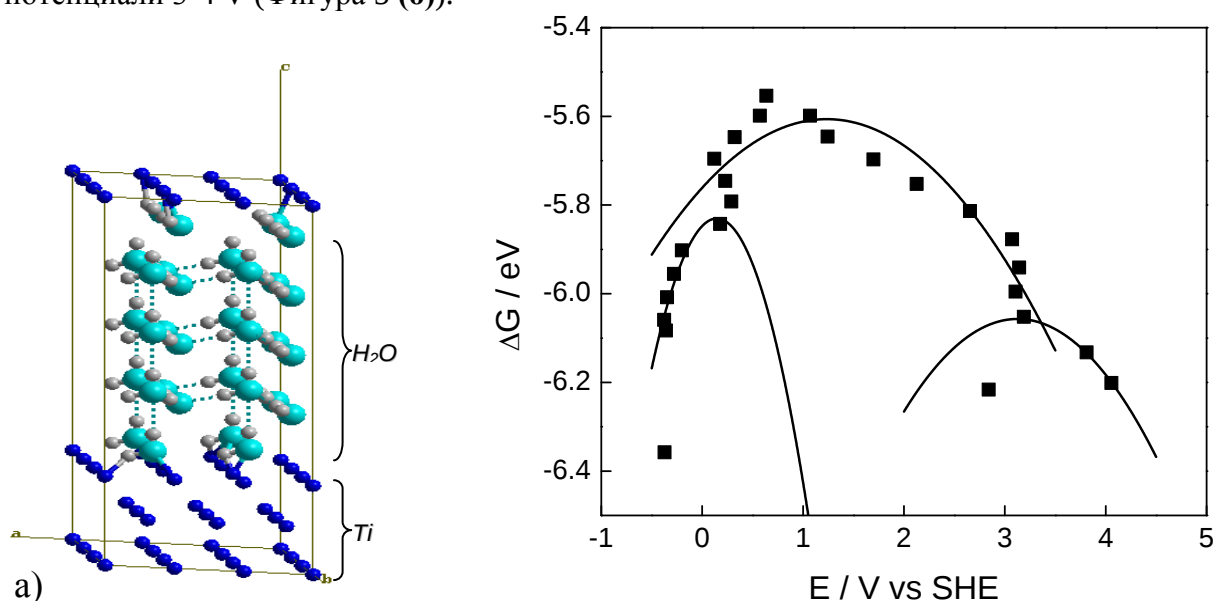
5.1.3 Влияние на потенциала върху адсорбционните процеси

По метода на двата референтни потенциала [40,41] беше изучена системата Ti(0001)/H₂O с цел да бъдат определени структурите и енергиите на съответните адсорбирани фази в широк интервал от потенциали. Изменението на потенциала беше осъществено чрез прибавяне/отнемане на електрони към/от системата в интервала от +6 до -6. Водната среда беше симулирана чрез блок от 32 водни молекули, поставен във вакуум зоната между металните слоеве (Фигура 4 (a)). Зависимостта на свободната енергия на системата от приложения потенциал е представена на Фигура 4 (б). С цел да бъде съпоставена получената енергията на атомите с тази, получена при предходните симулации, общата енергия на системата беше разделена на броя на атомите (27 атома Ti, 32 атома O и 64 атома H). Получените стойности за енергията на атомите (около 5.6 eV), представени на Фигура 4 б), са съпоставими с тези, получени при симулациите, представени на Фигура 1 (7.2 ÷ 7.7 eV). Общото изменение на енергията в целия диапазон изследвани потенциали е около -0.6 eV в добро съгласие със стойността за енергията на най-стабилната ориентация на водната молекула hcp (-0.632 eV).

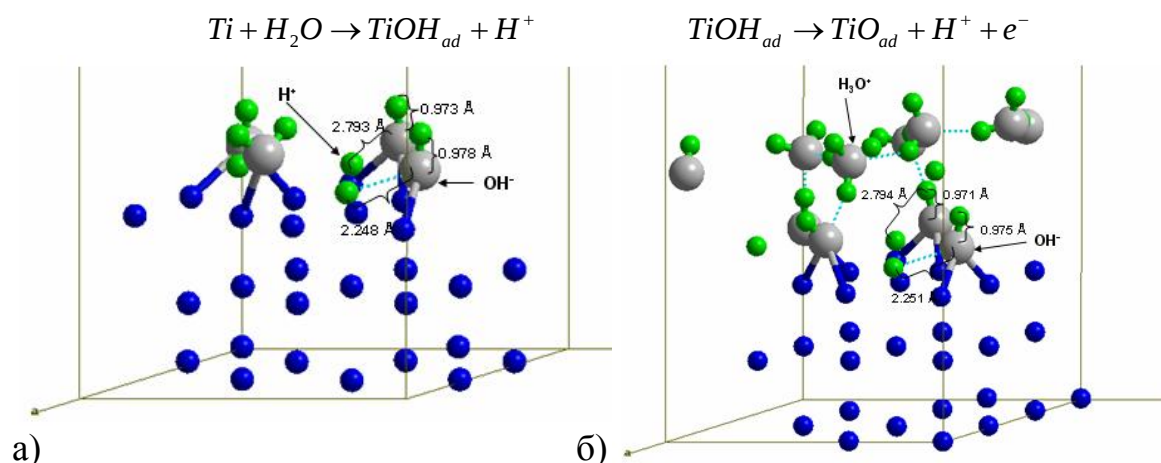
Прилагането на потенциал към системата води до активиране на водните молекули и до реорганизацията на тяхната структура. В областта от потенциали, в която не се наблюдава фазов преход, свободната енергия на системата зависи от потенциала по параболичен закон:

$$\Delta G = \Delta G_{\max} - \frac{1}{2} C (E - E_{\max})^2 \quad (1)$$

Всяка промяна в хода на кривата съответства на фазов преход. Получените резултати показват дисоциация на водата върху повърхността на титана в целия изследван интервал от потенциали (-0.4 – 4.0 V). При потенциали, по-отрицателни от потенциала на нулев товар (т.е. при прибавяне на електрони към системата), се наблюдава дисоциация на молекулите на водата до OH^- , адсорбирани върху повърхността, и H^+ в течната фаза. Този процес преобладава при потенциали 0.2 – 3.0 V (Фигура 5 (а)). При най-ниските потенциали (под 0.2 V), молекулите на водата също са дисоциирани на адсорбирани OH^- йони върху повърхността на титана и H^+ в течната фаза, но се наблюдава и отнемане на един от атомите кислород, намиращ се до повърхността на метала. Структурата на системата при окислителни потенциали (при отнемане на електрони от системата) се характеризира с формиране на адсорбиран върху повърхността на титана кислород, хидроксилни OH^- и хидроксониеви H_3O^+ йони в течната фаза. Тази структура се наблюдава в интервала от потенциали 3-4 V (Фигура 5 (б)).



Фигура 4 а) система $\text{Ti}(0001)/\text{H}_2\text{O}$ и б) зависимостта на свободната енергия на системата от приложения потенциал.

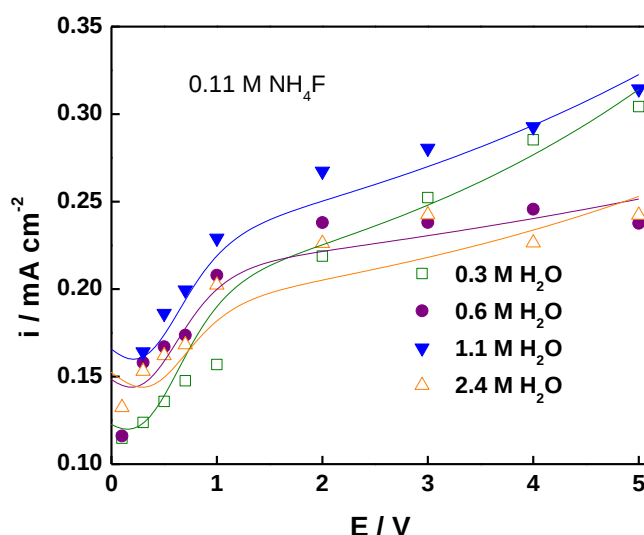


Фигура 5 Структури на системата $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O}$ при потенциали а) 2.1 V и б) 3.1 V.

Като обобщение на симулациите може да се заключи, че в целия изследван интервал от потенциали, включващи потенциала на нулев товар, върху повърхността на титана се наблюдава дисоциативна адсорбция на водни молекули. За разлика от други метали, като Ni и Cr [40,41], върху повърхността на титана не протича дисоциация на водата с формиране на H_{ad} и OH^- . Освен това, е налице постепенно окисление на повърхностния слой от титанови атоми вследствие на последователна адсорбция на OH^- и O_{ad} , като изменението на свободната енергия на адсорбция на тези частици е значително по-висока в сравнение с изчислената за Ni и Cr [40,41]. Този факт е в съгласие с експерименталните наблюдения, че титанът е покрит с оксиден филм дори и при отрицателни потенциали.

5.2 Влияние на концентрацията на водата върху окислението на титана

На Фигура 6 са представени стационарни криви ток/потенциал, снети в електролит с разтворител етилен гликол + 0.11 M NH_4F + (0.3 – 2.4) M H_2O , в интервала от потенциали - 0.1 V - 5.0 V. Резултатите показват квазиэкспоненциално нарастване на плътността на тока с потенциала от 0.0 до 2.0 V, последвано от по-постепенно нарастване и/или достигане на постоянна стойност при по-високите потенциали. Това поведение се наблюдава при всички концентрации на водата. Зависимостите на плътността на тока от съдържанието на водата при постоянен потенциал са немонотонни, характеризиращи се с максимум при концентрация 1.1 M H_2O .

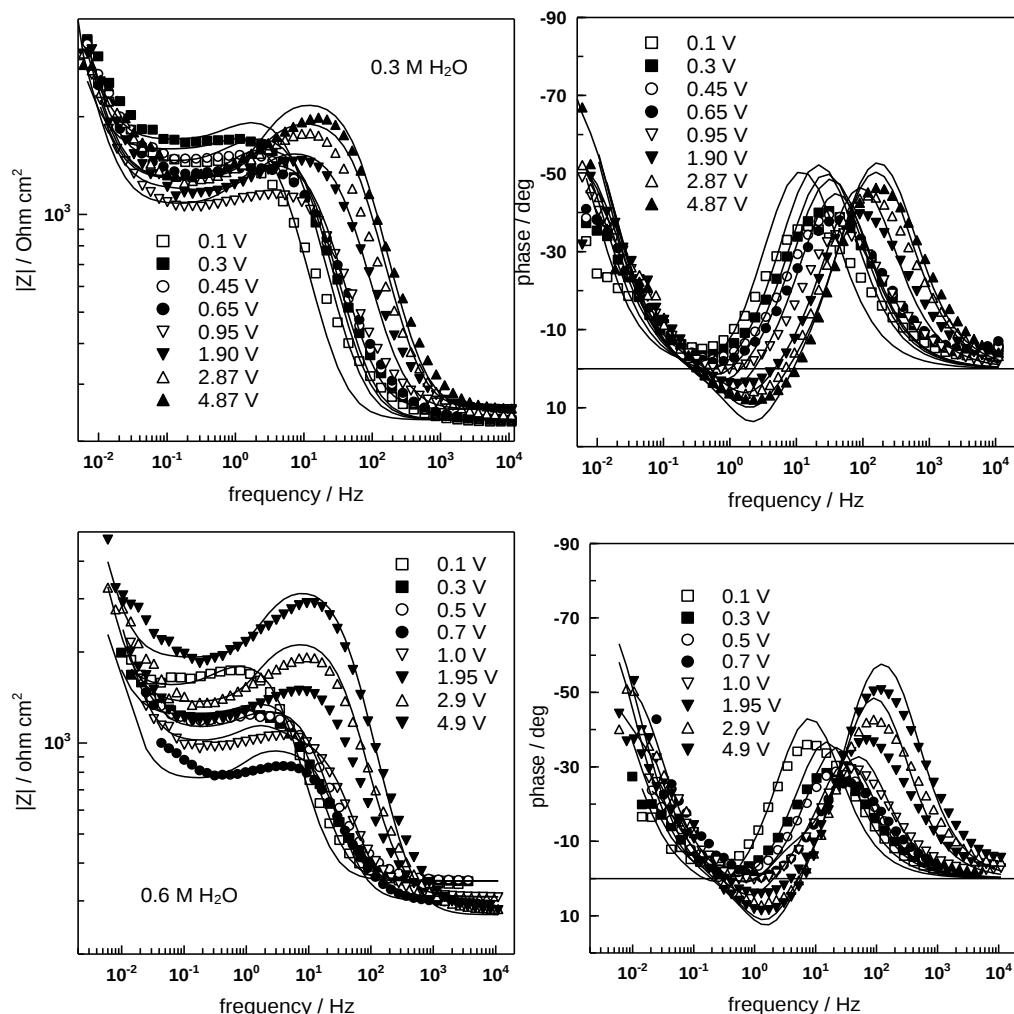


Фигура 6 Стационарни криви ток/потенциал в електролит с 0.11 M NH_4F и различни концентрации на водата. Точките са експерименталните данни, а линиите са изчисленията по предложения модел.

На Фигура 7 и Фигура 8 е илюстрирано влиянието на съдържанието на водата върху импедансни спектри при постоянна концентрация 0.11 M NH_4F и потенциали 0.1 - 5.0 V. При ниските потенциали големината на импеданса при ниските честоти намалява с увеличаване на концентрацията на водата, което е в съгласие с поведението, наблюдавано в кривите ток/потенциал. При потенциали, по-високи от 1.0 V, големината на импеданса нараства. Най-вероятно това се дължи на добре познатото поведение на вентилните метали, при които дебелината на бариерния филм нараства с приложения потенциал.

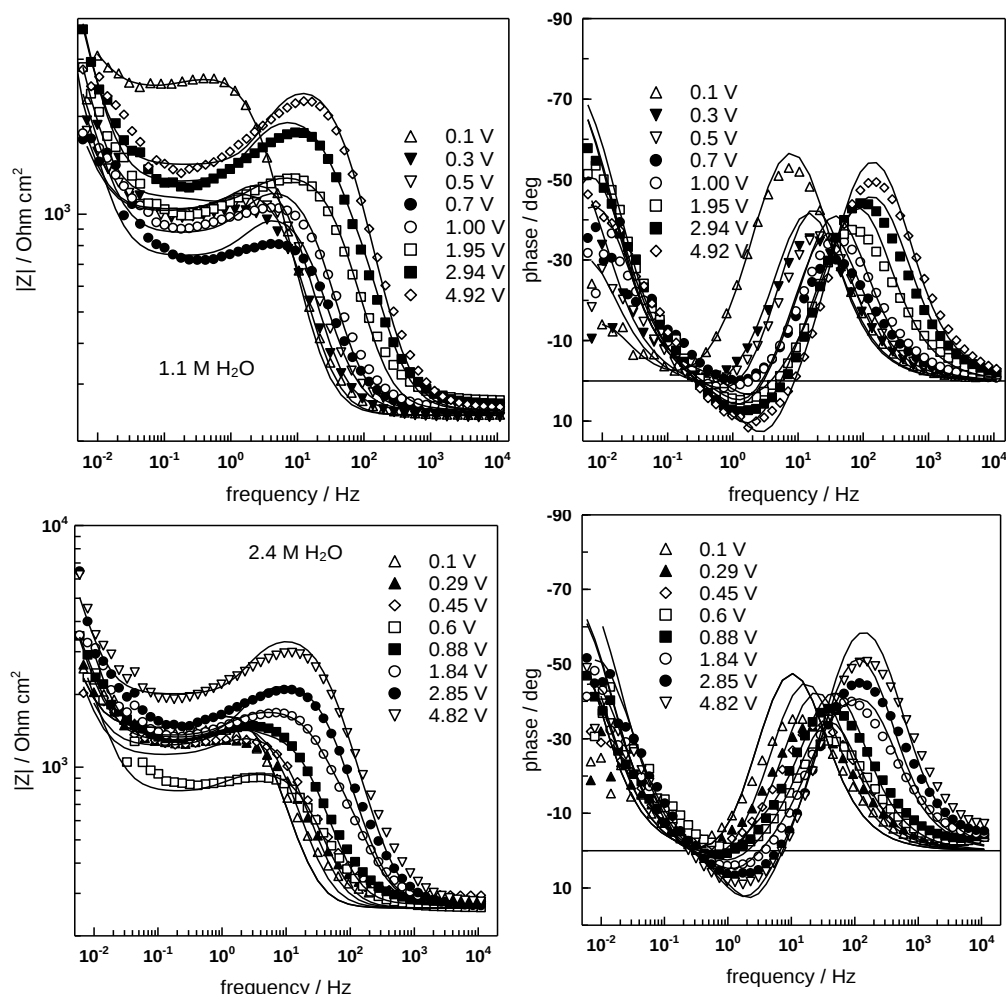
Кривите на фазовото отместване на импеданса като функция от честотата са количествено аналогични на тези при други вентилни метали (Ti, Nb, Ta, Mo, W, Al), получени във водни и неводни електролити [38,42-45]. В кривите се наблюдават две времеконстанти –

високочестотна капацитивна и нискочестотна псевдоиндуктивна, които най-вероятно се дължат на високо полевата миграция на основните токоносители (кислородните ваканции) и процесът на тяхното взаимодействие с катионните ваканции, което води до нарастване на проводимостта на системата в стационарно състояние [46]. При ниски честоти, импедансната функция се характеризира с псевдокапацитивно поведение, дължащо се или на модулацията на дебелината на филма с променливотоковия потенциал или на дифузионноограниченото инкорпориране на йони от електролита във филма [43]. Импедансните спектри показват нарастване на капацитивната времеконстанта с потенциала, което потвърждава и получаването на по-дебели бариерни филми при високите потенциали. Стойността на псевдоиндуктивната времеконстанта се увеличава с добавяне на F^- , което потвърждава и нарастването на стойността на тока.



Фигура 7 Импедансни спектри на титан в електролит с концентрация на флуорида 0.11 М и съдържание на вода 0.3 М (горе) и 0.6 М (долу) в зависимост от приложения потенциал. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

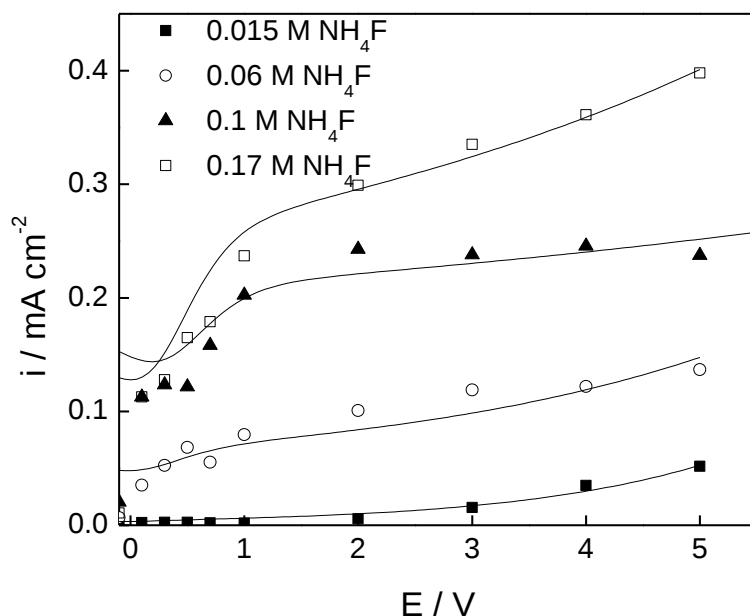
При потенциали над 0.1 V, големината на импеданса при ниски честоти (около 0.1 Hz) се характеризира с минимум при концентрация на водата между 0.6 и 1.1 М, което още веднъж е в съгласие с получените най-високи стойности за плътността на тока в този интервал от концентрации (Фигура 6). Ефектът на водата върху големината на импеданса е значително по-малък в сравнение с този на флуорида, което е потвърждение на волтаметричните резултати. Най-общо резултатите показват сравнително слабо влияние на съдържанието на водата върху кривите на фазовото отместване на импеданса като функция от честотата.



Фигура 8 Импедансни спектри на титан в електролит етилен гликол с на флуорида 0.11 М и съдържание на вода 1.1 М (горе) и 2.4 М (долу) в зависимост от приложения потенциал. Символи – експериментални данни, линии – изчислени от предложения модел стойности.

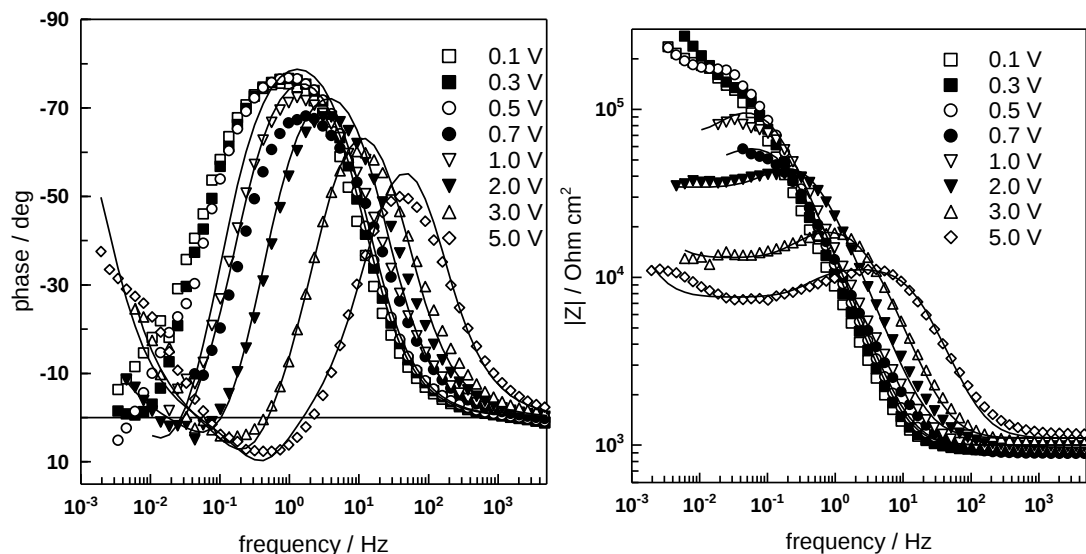
5.3 Влияние на концентрацията на флуоридния йон върху окислението на титана

На Фигура 9 са представени стационарни волтаметрични зависимости на титан в разтвори с 0.6 М H_2O , съдържащи различни концентрации NH_4F . Сравнението на резултатите за ефекта на водата (Фигура 6) и на флуорида (Фигура 9) показват, че влиянието на флуорида е значително по-ясно изразено. Тези резултати са в съответствие с получените данни за сравнителната големина на ефекта на концентрацията на флуоридните йони и рН върху волтаметричното поведение на волфрам [45]. Плътноста на тока нараства с концентрацията на флуоридни йони при постоянен потенциал, което показва по-висока скорост на протичане на процеса на анодно окисление. Нарастването на плътността на тока е по-добре изразено при потенциали над 1.0 V.

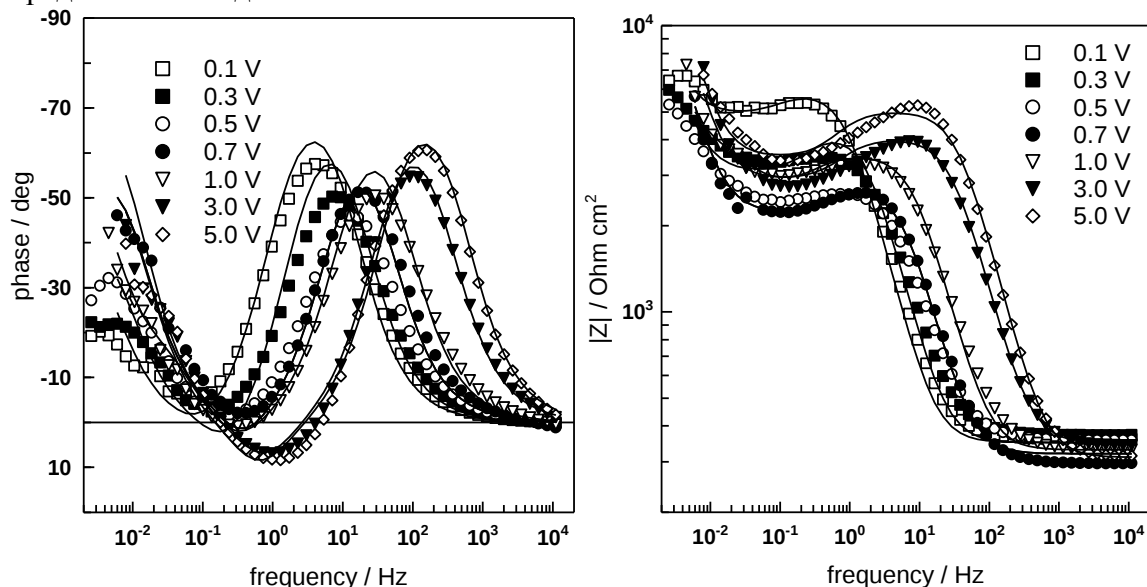


Фигура 9. Стационарни волтампетрични зависимости на титан в електролит етилен гликол + 0.6 М H_2O и различна концентрация на флуоридния йон. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложения модел.

Най-общо, кривите ток/потенциал се характеризират с относително бързо нарастване на тока при потенциали до 1 V и доста по-бавно нарастване при по-високи потенциали, което най-вероятно се дължи на най-малко два паралелни стадия на процеса на окисление. При най-ниските концентрации на флуоридните йони (0.015 M), плътността на тока започва да нараства при потенциали над 2 V, което показва че анодното окисление над този потенциал изисква активираща стъпка (напр. проникване на флуоридни йони в оксида, формиран вследствие на предварителната химично полиране на повърхността на титана). За разлика от кривите ток/потенциал на Nb в кисели водни флуоридни разтвори, както и на W в кисели и неутрални флуоридни електролити [36,38,45], в настоящите криви не се наблюдава пик. Това може да се дължи на факта, че в квазиеводни електролити разтварянето на метала през оксида не е толкова интензивно, колкото това, наблюдавано във водни сулфатно-флуоридни разтвори. Във връзка с това, е важно да се отбележи, че анодното окисление на Ti в кисели сулфатно-флуоридни разтвори също се характеризира с пик на тока, което е било обяснено с процес на 2-D пасивация [47,48]. Въз основа на резултатите може да се направи изводът, че най-вероятно повърхността на Ti е покрита с оксиден филм в целия изследван интервал от потенциали, което се потвърждава и от XPS резултатите. На Фигура 10 – Фигура 13 са представени импедансни спектри в изследваната област от потенциали (-0.1 / 5.0 V) за електролити етилен гликол – 0.6 M H_2O pH с концентрации 0.015, 0.06, 0.1 и 0.17 M NH_4F . Импедансните спектри са представени в Бодие координати ($\lg|Z| = f(\omega)$ и $\varphi = f(\omega)$) с цел да се илюстрира и подчертае индивидуалното влияние на високо- и нискочестотните процеси върху цялостното поведение на системата.

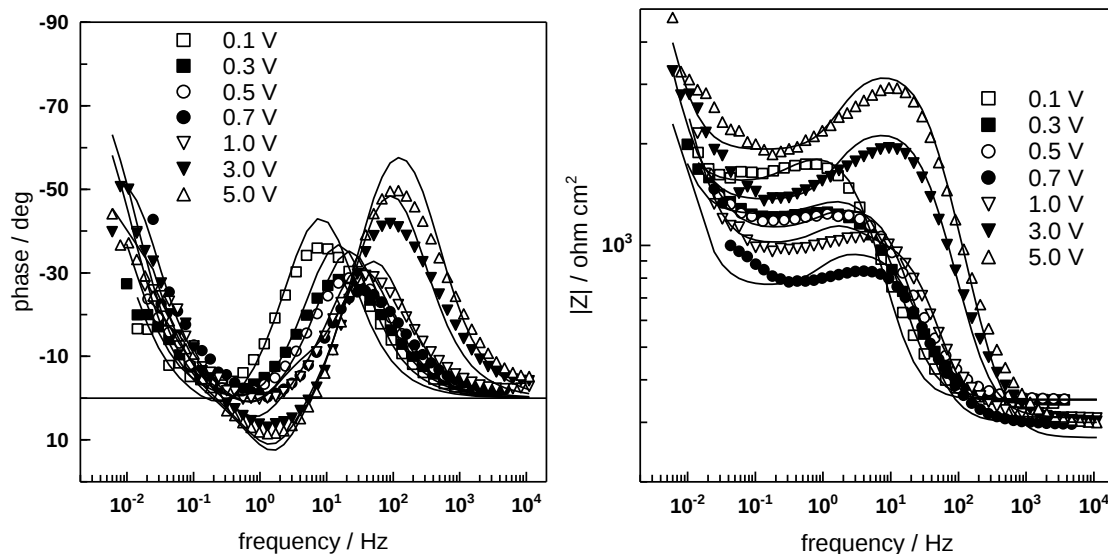


Фигура 10 Импедансни спектри на Ti в етилен гликол + 0.6 M H_2O + 0.015 M NH_4F . Ляво – големината на импеданса като функция от честотата, дясно – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложения модел.

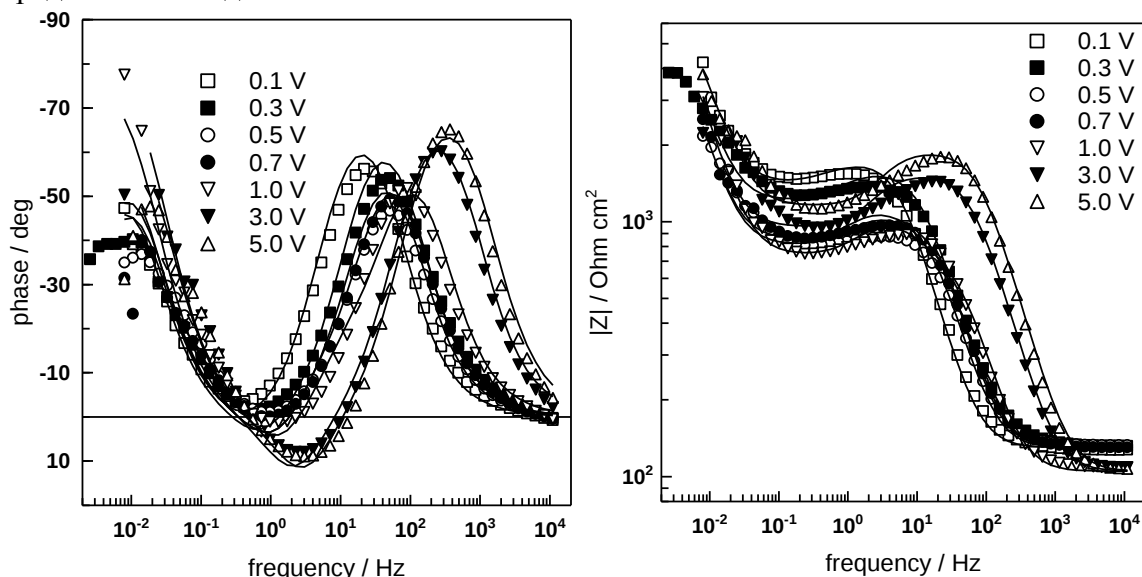


Фигура 11 Импедансни спектри на Ti в етилен гликол + 0.6 M H_2O + 0.06 M NH_4F . Ляво – големината на импеданса като функция от честотата, дясно – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложия модел.

Големината на импеданса при ниски честоти като цяло намалява с увеличаване на концентрацията на флуоридния йон при постоянен потенциал, което е в съгласие с кривите ток/потенциал (Фигура 9). От друга страна, при потенциали над 1.0 V и постоянна концентрация на флуоридния йон над 0.015 M, големината на импеданса нараства с потенциала. Тази тенденция се дължи на влиянието на дебелината на филма върху големината на импеданса (нарастването на дебелината на филма с потенциала е характерно за всички вентилни метали). Характеристичната честота на капацитивната времеконстанта нараства с потенциала при всички концентрации на флуоридния йон, в съгласие с нарастването на дебелината при по-високи потенциали.



Фигура 12 Импедансни спектри на Ti в етилен гликол + 0.6 M H₂O + 0.11 M NH₄F. Ляво – големината на импеданса като функция от честотата, дясно – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложени модел.



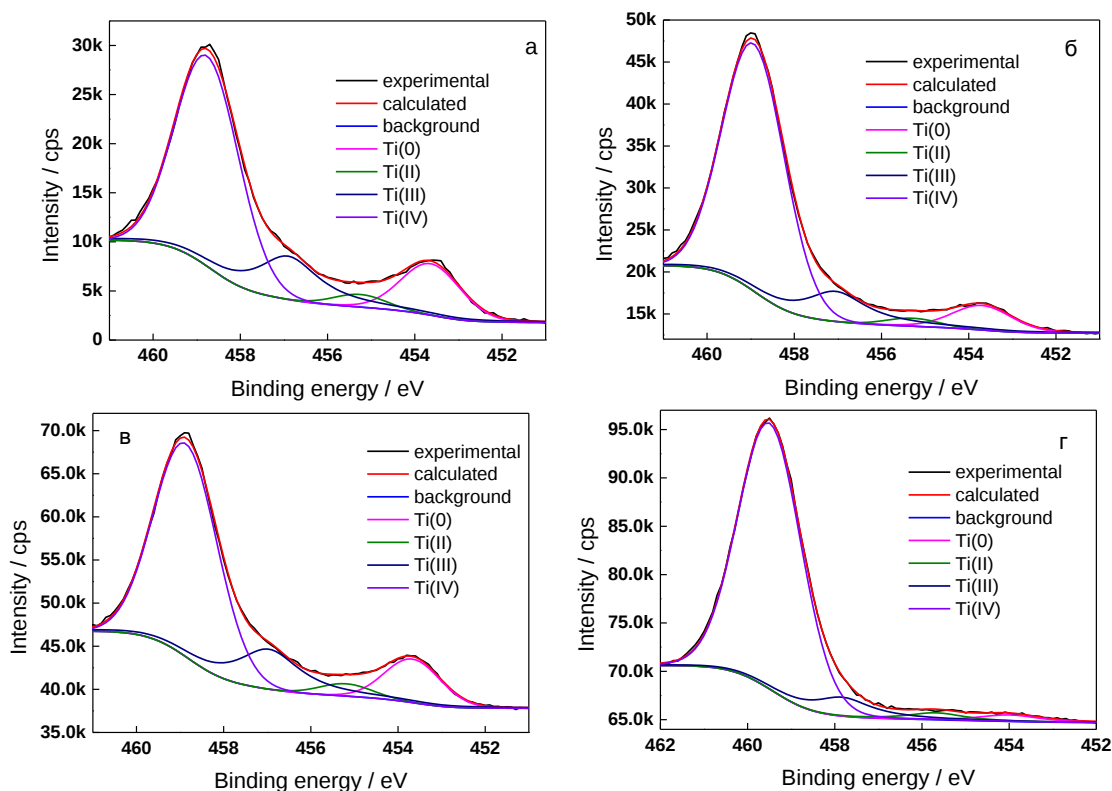
Фигура 13 Импедансни спектри на Ti в етилен гликол + 0.6 M H₂O + 0.17 M NH₄F. Ляво – големината на импеданса като функция от честотата, дясно – фазово отместване като функция от честотата. Символи – експериментални данни, линии – изчислени стойности по предложени модел.

Резултатите показват и значително нарастване на характеристичната честота на псевдоиндуктивната времеконстанта със съдържанието на флуорида, което е в съответствие с наблюдаваното нарастване на плътността на тока. При концентрации на флуоридния йон над 0.015 M, псевдоиндуктивната времеконстанта практически се наблюдава в целият изследван интервал от потенциали, което се счита за указание, че върху повърхността на метала винаги е налице оксиден слой, през който се осъществява разтваряне на метала [38]. При честоти под 0.1 Hz, системата има капацитивно поведение, което може да бъде обяснено или чрез модулацията на дебелината на филма [38,43-45,48-49] или чрез дифузията на флуоридни йони при инкорпорирането им в оксида [50]. От представените резултати може да се заключи, че в системата се наблюдават два паралелно протичащи процеса - растеж на

анодния оксиден филм и разтваряне на метала през него. По-нататъшните разглеждания са фокусирани върху състава и дебелината на получените анодни оксидни филми.

5.4 Химичен състав на филмите в етилен гликол - флуоридни електролити

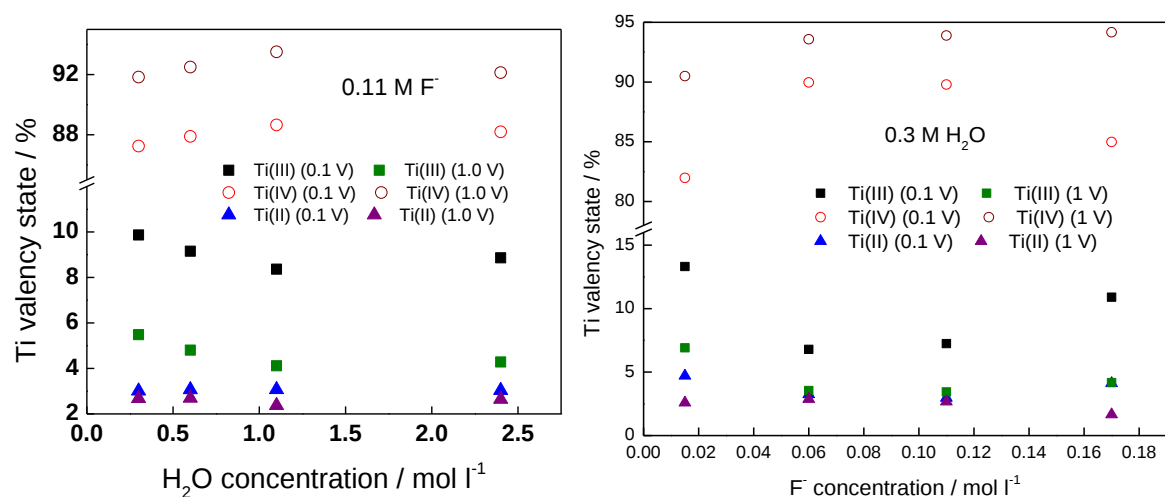
Химичният състав на оксидните филми, получени в резултат на анодното окисление на титан в електролити с разтворител етилен гликол с добавка на амониев флуорид (0.015-0.17 M) и вода (0.3-2.4 M) бяха изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). На Фигура 14 са илюстрирани спектрите на Ti2p на оксидните филми, получени в етилен гликол с 0.06 M (ляво) и 0.17 M (дясно) и съдържание на водата 0.6 M при потенциали 0.1 и 1.0 V.



Фигура 14 Детайлни Ti2p XPS спектри на повърхността на оксидите, получени чрез анодно окисление на титан за 1 h при потенциал 0.1 V (а,в) и 1.0 V (б,г) в електролит с 0.6 M H₂O + 0.06 M NH₄F (а,б) и 0.6 M H₂O + 0.17 M NH₄F (в,г).

Въз основа на редица изследвания на тънки оксидни филми върху повърхността на титана, формирани при контакт на метала с въздуха и различни видове електролити [51-57] може да се направи изводът, че повърхностният оксид е със смесена валентност и съдържа основно Ti(IV), известно количество Ti(III) и малки количества Ti(II). Фактът, че в експерименталните спектри се наблюдават пикове на Ti(0) със слаб интензитет показва, че оксидите са по-тънки от 10 nm. Освен това, слойът е значително хидроксилиран на границата си с електролита и съдържа известно количество адсорбиран и/или внедрен флуориден йон. На Фигура 15 са обобщени получените данни за разпределението на валентните състояния на окисления титан в електролит, съдържащ 0.3 M H₂O и 0.11 M NH₄F, в зависимост от потенциала (0.1 V и 1 V). Беше установено, че нарастването на потенциала води до намаляване количеството титан от по-ниската валентност, което е индикация за процес на пренос на товар на междофазовата граница метал/електролит. Минимална

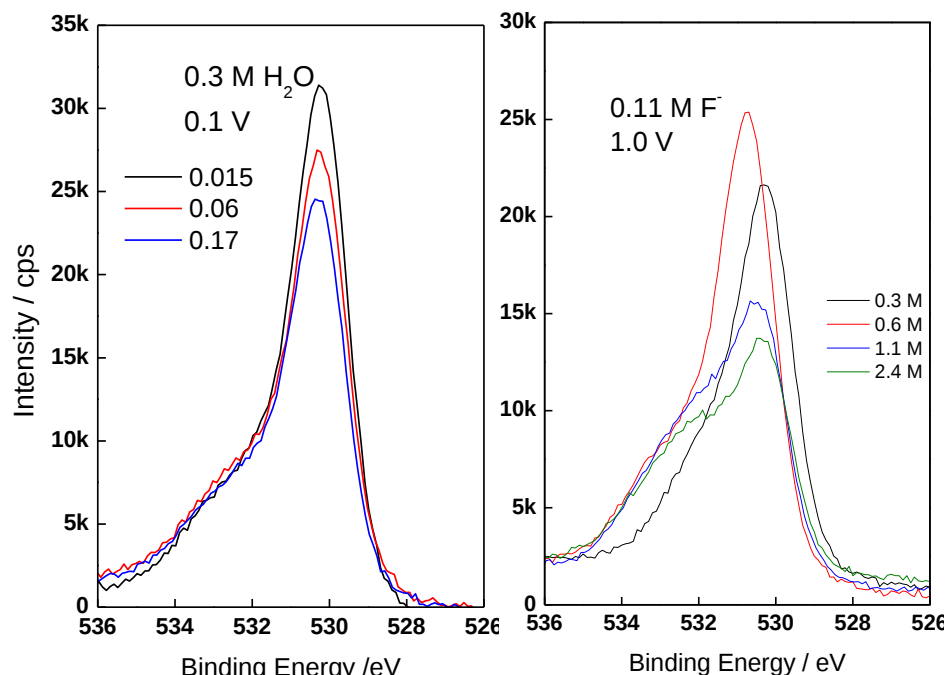
нестехиометричност на оксида се наблюдава при концентрация на флуорида 0.11 М, докато като цяло тази степен нараства със съдържанието на водата при постоянен потенциал.



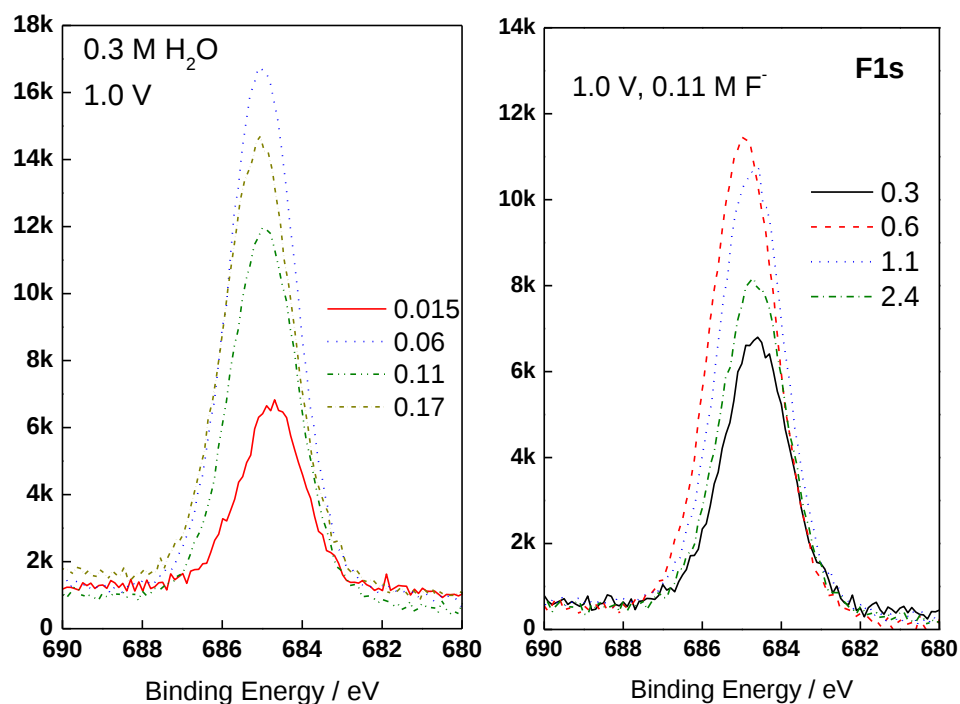
Фигура 15 Разпределение на валентните състояния на Ti в зависимост от потенциала, концентрацията на водата и флуоридните йони в електролита.

На Фигура 16 са представени детайлните O1s спектри, снети на повърхността на анодните титанови оксиди. Спектрите се характеризират с два пика, които отговарят на кислород под форма на оксид и хидроксид [58,59]. Получените O1s спектри могат да бъдат обяснени и с наличието на кислородни ваканции в съгласие с наличието на Ti (III) в Ti2p XPS спектри.

Анализът на F1s спектрите (Фигура 17) показва, че е налице значителна концентрация от флуорида по повърхността на получените оксиди, дължаща се на адсорбиран флуорид или на Ti – F комплекси (биха дали пик при по-високи енергии на свързване). Количеството на флуорида нараства с потенциала и е по-голямо при филми, формирани в електролити с по-високо съдържание на NH₄F и показва максимална стойност за електролити с концентрация на водата между 0.6 и 1.1 М. Тези спектри могат да бъдат интерпретирани с единичен симетричен пик при 685.0±0.3 eV и може да бъде обяснен с адсорбиран флуорид или адсорбиран Ti-F комплекс [59,60]. Установено е, че върху оксидите, формирани при корозия на Ti в неутрални разтвори, съдържащи NaF, се адсорбира TiF₆²⁻ йон [61]. Съдържанието на флуоридния йон в оксида нараства с потенциала, като показва сравнително по-висока стойност при филми, формирани в разтвори с по-голяма концентрация на NH₄F. Налице са сведения от други автори за инкорпорирането на флуорида в по-дебели нанопорьозни оксидни филми [62] и формирането/разтварянето на TiF₄ като един от механизмите за финото регулиране на нанопорьозната морфология [63,64].



Фигура 16 (Ляво) O1s XPS спектри на повърхността на оксидите, получени след 1 h окисление в електролити с различна концентрация на флуорид и концентрация на водата 0.3 M; (дясно) O1s XPS спектри след 1 час анодна поляризация при потенциал 1.0 V в електролити с различна концентрация на водата и концентрация на флуорида 0.11 M.



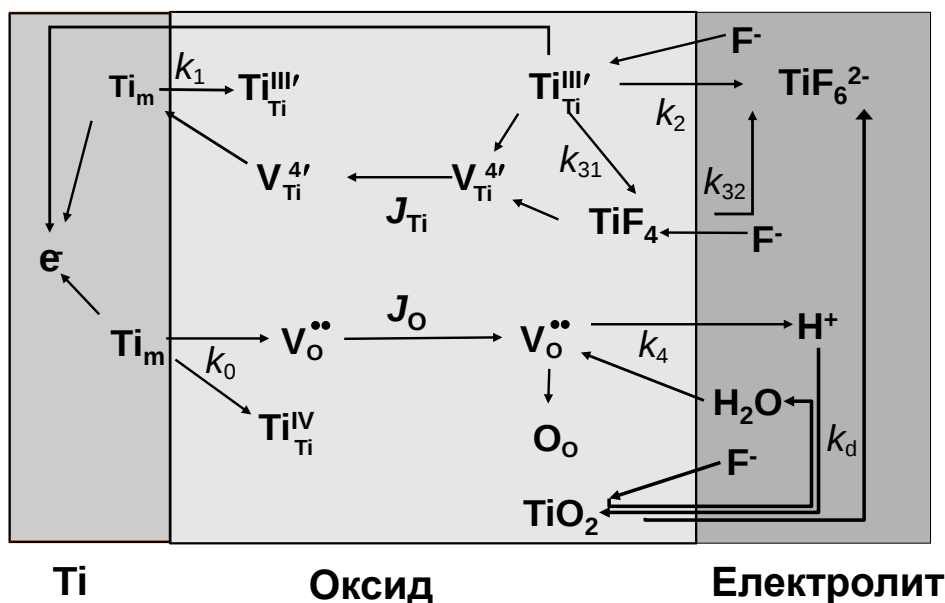
Фигура 17 (Ляво) F1s XPS спектри на повърхността на оксидите, получени чрез анодно окисление на титан след 1 час в електролити с различна концентрация на флуорида и концентрация на водата 0.3 M; (дясно) F1s XPS спектри след 1 час анодна поляризация при потенциал 1.0 V в електролити с различна концентрация на водата и концентрация на флуорида 0.11 M.

От XPS резултатите може да се заключи, че е налице формиране на нестехиометричен тънък оксид върху повърхността на Ti в целият интервал от изследвани потенциали. Дебелината на

филмите и съдържанието на флуорид нараства с увеличаване на потенциала, за разлика от количеството Ti(III) в него, което намалява. В следващия раздел ще бъде предложен и разгледан количествен физичен модел за интерпретация на получените резултати от експерименталните изследвания.

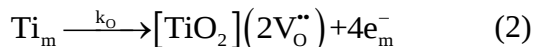
6. Моделиране на процесите на анодно окисление на титан

За интерпретация на експерименталните данни, получени при анодно окисление на титана в етилен гликол-флуоридни електролити, бе адаптиран и доразвит предложеният наскоро обобщен количествен модел на системата метал/филм/електролит [36]. Този подход представлява разширение на модела на смесената проводимост, разработван в последното десетилетие от Божинов и сътр. [39]. За тази цел бяха индивидуализирани процесите в оксидния филм и на неговите граници с метала и електролита, като освен това бяха направени допълнителни допускания за физикохимичното описание на системата. Това описание бе преобразувано в система уравнения, като е представено както стационарно решение на тази система, така и решение при синусоидална модулация на потенциала с малка амплитуда. Опростена схема на процесите в системата титан/оксид/електролит, съгласно предложения модел, е показана на Фигура 18.

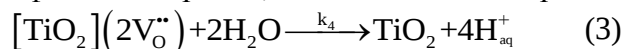


Фигура 18 Схема на процесите при анодно окисление на титан в електролити на основа етилен гликол, съдържащи амониев флуорид и вода.

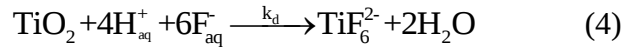
Съгласно резултатите от XPS анализите, оксидът върху титана може да бъде разглеждан като нестехиометричен. В катионната решетка на филм се наблюдават Ti(III) и Ti(IV), както и Ti(IV) катионни ваканции. В анионната решетка е налице значителна концентрация на кислородни ваканции $V_O^{\bullet\bullet}$. Нарастването на филма протича на границата метал/филм с окисляване на метала и генериране на кислородни ваканции:



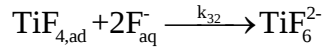
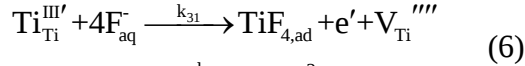
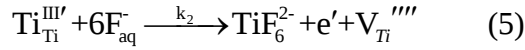
Кислородните ваканции се пренасят през филма чрез високополева миграция и се консумират на границата филм/електролит, осъществявайки нарастването на оксида



Процесът на химично разтваряне на филма на границата с електролита осигурява постоянна дебелина на филма в стационарно състояние при даден потенциал

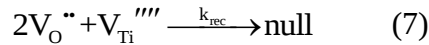


От друга страна, на междуфазовата граница на оксида с електролита Ti(III) или се разтваря окислително като TiF_6^{2-} , или се преобразува в междинен адсорбат TiF_4 , който се разтваря изовалентно. И в двата случая, на границата филм/електролит се генерират Ti-катионни ваканции:



Всички реакции на границата филм/електролит, които водят до формиране на разтворими Ti йони, протичат с участието на флуорид от електролита, докато реакцията на образуване на TiO_2 (основна фаза в анодния оксид) се осъществява с участието на адсорбирана вода.

Генерираните съгласно описаните процеси катионни ваканции се пренасят посредством високополева миграция и/или рекомбинират с кислородните ваканции по реакцията:



6.3.1 Основни уравнения

Уравненията на високополева миграция за транспорта на катионните и анионните ваканции имат вида:

$$J_{\text{O}} = -\frac{D_0}{2a} c_{\text{O}}(L) e^{\frac{2Fa\bar{E}_0}{RT}}, J_{\text{M}} = c_{\text{M}}(0) \frac{D_{\text{M}}}{2a} e^{\frac{4Fa\bar{E}_0}{RT}} \quad (8)$$

Общият ток на транспорт на дефекти през оксида е $i = -2FJ_{\text{O}} + 4FJ_{\text{M}}$.

Интензитетът на полето в системата метал/оксид/електролит $\bar{E}_0$ може да се представи като сума от потенциалните падове, разделени на дебелината (L) на филма.

$$\bar{E}_0 = (\phi_{\text{M/F}} + \bar{E}L + \phi_{\text{F/S}}) / L \quad (9)$$

където: $\phi_{\text{M/F}} = (1-\alpha)E - \bar{E}L$, $\phi_{\text{F/S}} = q_n L_{\text{F/S}} / \epsilon\epsilon_0$,

Параметърът α показва каква част от приложения потенциал се консумира като пад на границата филм/електролит, q_n е отрицателният повърхностен товар, дължащ се на натрупването на катионни ваканции на границата филм/електролит, $L_{\text{F/S}}$ е ширината на зоната на акумулиране на катионни ваканции. Съгласно модела на смесената проводимост, потенциалният пад на границата филм/електролит не зависи от приложения потенциал. С други думи, реакциите на тази граница не са скоростоопределящи, а скоростта им се определя от транспортните процеси на точковите дефекти в пасивния филм. Изразите за моментните токове на транспорт на катионни и кислородни ваканции имат вида:

$$I_{\text{O}} = \frac{FD_0}{a} c_{\text{O}}(L) \exp\left\{\frac{2Fa}{RTL}\left[(1-\alpha)E + \frac{q_n L_{\text{F/S}}}{\epsilon\epsilon_0}\right]\right\}, \quad (10)$$

$$I_{\text{M}} = \frac{4FD_0}{2a} c_{\text{M}}(0) \exp\left\{\frac{4Fa}{RTL}\left[(1-\alpha)E + \frac{q_n L_{\text{F/S}}}{\epsilon\epsilon_0}\right]\right\}$$

На границата филм/електролит протичат следните процеси: (1) генериране на катионни ваканции с плътност на тока $I_{\text{M,F/S}}$, (2) транспорт на тези дефекти навътре в оксида с плътност на тока I_{M} и (3) рекомбинация на катионните ваканции с кислородните ваканции със скорост $I_{\text{O}}S_{\text{q}_n}$, където S е напречното сечение на рекомбинация. Напречното сечение на

рекомбинация може да бъде свързано с повърхностната концентрация на кислородни ваканции β_o посредством израза $S = (2F\beta_o)^{-1}$. Тогава:

$$\frac{dq_n}{dt} = I_{M,F/S} - I_M - I_o S q_n = I_o S \left(\frac{I_{M,F/S} - I_M}{I_o S} - q_n \right) \quad (11)$$

Съгласно схемата на разтваряне (уравнения (5) и (6)), плътността на тока, дължаща се на катионните ваканции на границата филм/електролит, се дава с уравнението:

$$\frac{I_{M,F/S}}{4F} = k_2 \gamma_3 + k_{32} \gamma_4^*, \quad (12)$$

където γ_3 и γ_4^* са частите на катионната решетка на повърхността, заети от Ti(III) и TiF₄. Материалният баланс на най-външния катионен слой може да се представи с изразите:

$$\frac{\beta d\gamma_3}{dt} = \frac{I_{M,F/S}}{4F} - k_2 \gamma_3 - k_{31} \gamma_3 \quad (13)$$

$$\frac{\beta d\gamma_4^*}{dt} = k_{31} \gamma_3 - k_{32} \gamma_4^*. \quad (14)$$

където β е повърхностната концентрация на нормални катионни позиции.

6.3.2 Стационарно решение

В стационарно състояние уравнения (13) и (14) се представят във вида:

$$\frac{\bar{I}_{M,F/S}}{4F} - \bar{k}_2 \bar{\gamma}_3 - \bar{k}_{31} \bar{\gamma}_3 = 0 \quad (15)$$

$$k_{31} \bar{\gamma}_3 - \bar{k}_{32} \bar{\gamma}_4^* = 0. \quad (16)$$

където с $\bar{x}$ е означена стационарната стойност на променливата x . Уравнения (15)-(16) се комбинират с условието

$$\bar{\gamma}_3 + \bar{\gamma}_4^* + \bar{\gamma}_4 = 1, \quad (17)$$

където $\bar{\gamma}_4$ е частта от повърхността, заета от Ti(IV) позиции, които участват в изовалентното разтваряне на оксида, съгласно уравнение (3).

Общият стационарен ток представлява сума от парциалните токове на кислородните и катионни ваканции

$$\bar{I} = \bar{I}_o + \bar{I}_M = 4F \frac{k_{32}^2 (\bar{k}_2 + \bar{k}_{31})^2 + k_d^2 (\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32})^2}{(\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32}) [k_{32} (\bar{k}_2 + \bar{k}_{31}) + k_d (\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32})]} \quad (18)$$

В това уравнение, скоростните константи на стadiите на пренос на товар на границата филм/разтвор могат да бъдат представени като експоненциалните функции на приложения потенциал:

$$k_2 = k_2^0 \exp(b_2 E), k_{31} = k_{31}^0 \exp(b_{31} E), b_2 = \frac{\alpha_2 F}{RT}, b_{31} = \frac{\alpha_{31} F}{RT} \quad (19)$$

където k_2^0 и k_{31}^0 са стойностите на скоростните константи при $E=0$, а α_2 и α_{31} - съответните коефициенти на прехода.

6.3.3 Променивотоково решение с малка амплитуда

Като се вземат предвид електронните свойства на бариерния филм, импедансът на системата може да се представи като паралелна комбинация на импедансите на генериране и транспорт на катионни ваканции Z_M , на транспорт и консумация на кислородни ваканции Z_o и

импедансът $j\omega C$, дължащ се на последователна комбинация от капацитета на оксидния филм и двойния електричен слой на границата филм/разтвор :

$$Z = R_{el} + \left[j\omega C + \frac{1}{Z_O} + \frac{1}{Z_M} \right]^{-1} \quad (20)$$

С R_{el} е обелязано съпротивлението на електролита, а C е капацитетът на филма:

$$C^{-1} = \frac{(1-\alpha)}{\varepsilon \varepsilon_0 \bar{E}} \bar{E}. \quad (21)$$

За малка амплитуда на синусоидалния сигнал в околност на стационарното състояние уравнение (11) се превръща в:

$$\tilde{q}_n = \frac{\bar{I}_0 S \alpha \tilde{E} \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{L_{F/S}}}{j\omega + \bar{I}_0 S}, \quad (22)$$

където с $\tilde{x}$ означена комплексната амплитуда на променливата x . Токът на миграция на кислородни ваканции при тези условия се дава с израза:

$$\tilde{I}_o = \frac{2\bar{I}_0 B}{L} \left[(1-\alpha) \tilde{E} + \tilde{q}_n \frac{L_{F/S}}{\varepsilon \varepsilon_0} \right], B = \frac{2Fa}{RT}. \quad (23)$$

Чрез съвместно решаване на уравнения (22) и (23) се получава импедансът $Z_{O,f}^{-1}$ за транспорт на кислородните ваканции:

$$Z_{O,f}^{-1} = \frac{\Delta I_0}{\Delta E} = \frac{2\bar{I}_0 B}{L} \left[(1-\alpha) + \frac{\bar{I}_0 S \alpha}{j\omega + \bar{I}_0 S} \right]. \quad (24)$$

Този импеданс отговаря на псевдоиндуктивна времеконстанта в импедансните спектри. При ниски честоти трябва да се вземе предвид променливотоковата модулация на дебелината на филма. Изразът за променливата плътност на тока, дължаща се на тази модулация, приема формата:

$$\tilde{I} = \frac{(1-\alpha)}{\lambda \bar{E}} \frac{V_m}{YF} j\omega \tilde{E}. \quad (25)$$

Този израз съответства на псевдокапацитет C_0 , последователно свързан с импеданса на транспорт на кислородни ваканции. Тук $\lambda = \frac{\bar{I}_O}{\bar{I}_O + \bar{I}_M}$ е токовата ефективност на растежа на филма:

$$C_0 = (\bar{I}_O + \bar{I}_M) \frac{(1-\alpha)}{\bar{I}_O \bar{E}} \frac{V_m}{4F}. \quad (26)$$

Окончателно, общият импеданс на транспорт на кислородни ваканции може да се изрази като:

$$Z_O = Z_{O,f} + \frac{1}{j\omega C_0}. \quad (27)$$

Фарадеевият импеданс на генериране на катионни ваканции на границата филм/електролит може да се изведе на базата на уравнение (12).

$$Z_{M,F/S}^{-1} = 4F \left[\tilde{k}_2 \bar{\gamma}_3 + \bar{k}_2 \tilde{\gamma}_3 + k_{32} \tilde{\gamma}_4^* \right]. \quad (28)$$

Изразите за γ_3 и γ_4^* могат да се получат от уравнението за материалния баланс (13)-(14), написани за условията на нискоамплитудна синусоидална пертурбация:

$$j\omega\beta\tilde{\gamma}_3 = \frac{Z_{M,F/S}^{-1}}{4F} - (\bar{k}_2 + \bar{k}_{31})\tilde{\gamma}_3 - (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{31})\bar{\gamma}_3. \quad (29)$$

$$j\omega\beta\tilde{\gamma}_4^* = \tilde{k}_{31}\bar{\gamma}_3 - \bar{k}_{31}\tilde{\gamma}_3 - k_{32}\tilde{\gamma}_4^*$$

Тогава:

$$\tilde{\gamma}_4^* = \frac{\bar{k}_{31}\tilde{\gamma}_3 + \tilde{k}_{31}\bar{\gamma}_3}{j\omega\beta + k_{32}} \quad (30)$$

$$\tilde{\gamma}_3 = \frac{Z_{M,F/S}^{-1}}{4F(j\omega\beta + \bar{k}_2 + \bar{k}_{31})} - \frac{\bar{\gamma}_3(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{31})}{(j\omega\beta + \bar{k}_2 + \bar{k}_{31})} \quad (31)$$

Следователно, импедансът на генериране на катионни ваканции ($Z_{M,F/S}$) се дава с изрази:

$$Z_{M,F/S} = 4F\bar{b}_2\bar{k}_2\bar{\gamma}_3 \left[1 + \frac{b_{31}\bar{k}_{31}(\bar{k}_2 - \bar{k}_{31})}{\left(1 + j\left(\frac{\omega\beta_M\bar{k}_2\bar{b}_2}{b_2k_{32}\bar{k}_2 + b_{31}\bar{k}_{31}^2}\right)\right)(b_2\bar{k}_2k_{32} + b_{31}\bar{k}_{31}^2 + \bar{k}_{31}\bar{k}_2(b_2 - b_{31}))} \right] \quad (32)$$

$$\bar{\gamma}_3 = \frac{k_{32}^2(\bar{k}_2 + \bar{k}_{31})}{(\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32})[k_{32}(\bar{k}_2 + \bar{k}_{31}) + k_d(\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32})]}$$

От своя страна, импедансът на пренос на катионни ваканции $Z_{M,f}^{-1}$ може да бъде изразен по аналогия с уравнение (24):

$$Z_{M,f}^{-1} = \frac{\Delta I_M}{\Delta E} = \frac{Y_M B}{\bar{L}} \left[(1 - \alpha) + \frac{I_0 S \alpha}{j\omega + I_0 S} \right]. \quad (33)$$

Тогава, импедансът (Z_M) на генериране и транспорт на катионни ваканции се представя с уравнението:

$$Z_M = Z_{M,f} + Z_{M,F/S} \quad (34)$$

а общият импеданс на системата може да се пресметне като се използват уравнения (20),(27) и (34).

6.5 Оценка на кинетичните параметри на модела

Оценката на кинетичните и транспортни параметри беше реализирана следвайки следната двуетапна изчислителна процедура:

- Съпоставяне чрез нелинейна регресия на получените криви ток/потенциал по отношение на моделните уравнение с цел да бъдат оценени скоростните константи и експоненциалните коефициенти ($k_2^0, b_2, k_{31}^0, b_{31}, k_{32}$ и k_d)
- При постоянни стойности на тези параметри импедансните спектри са съпоставяни по отношение на уравнение (27),(32) и (34) с цел да бъдат оценени транспортните и структурни параметри $\vec{E}, \alpha, a, \beta_0, \beta$. За стойността на диелектричната константа $\epsilon = 42$ и моларния обем на филма $19 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ бяха използвани литературни данни.

С цел да бъде оценена адекватността на модела беше използван статистически метод, като грешките на оценката на параметрите бяха умножени по корен квадратен от редуцираната χ^2 стойност, произлизаща от регресията. Регресионната процедура бе прилагана така, че кинетичните параметри, които показват взаимна зависимост по-висока от 0.7, не бяха оптимизирани заедно. Тъй като стойностите на χ^2 бяха винаги по-малки от 0.05 и R^2 факторът по-голям от 0.97, разработената процедура притежава достатъчен брой степени на свобода за получаване на статистически надеждни стойности на кинетичните константи.

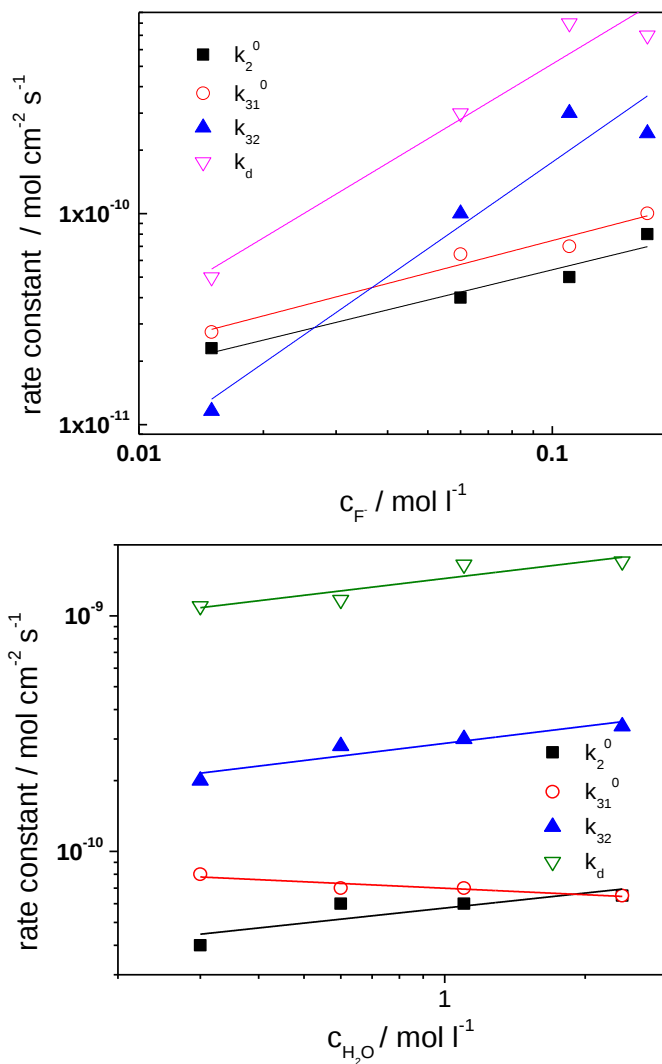
Количественото съпоставяне на предвижданията на модела с експерименталните данни за кривите ток/потенциал са показани на Фигура 6 и Фигура 9, а импедансните спектри при постоянен потенциал на Фигура 7-Фигура 8 и Фигура 10 - Фигура 13. Резултатите показват, че стационарните волтаметрични зависимости и електрохимичните импедансни спектри се описват със задоволителна точност от предложения модел в широк интервал от потенциали, концентрации на водата и флуорида в електролита.

Зависимостите на скоростните константи на реакциите при $E=0$ от съдържанието на флуорида при постоянна концентрация на водата са представени на Фигура 19 (горе), а тяхната зависимост от съдържанието на водата при постоянна концентрация на флуорида 0.11 M на Фигура 19 (долу). Стойностите на останалата част от параметрите са обобщени в Таблица 1 и Таблица 2.

Представените резултати показват, че експерименталните данни се описват с хомогенен масив от стойности на кинетичните параметри, което свидетелства за валидността на предложия модел. Стойностите на частта от потенциала, консумирана на границата филм/електролит (α), експоненциалните коефициенти b_2 и b_{31} са практически независими от концентрацията на флуорида, показвайки стойности типични за този вид слоеве (стойности за коефициентите на прехода α_2 и α_{31} са в съгласие с описаните в литературата [25,65]). Изчислените стойности на интензитета на полето са също от порядъка на тези характерни за високополевата апроксимация, които са сравнително по-ниски от тези, съществуващи в литературата за анодно окисление на титан. Този факт е в съгласие с изводите на други автори за това, че скоростта на формирането на филми в електролит с разтворител етилен гликол е една от най-високите (най-нисък интензитет на полето - най-висока ефективност на растеж на филма, т.е. дебелина на филма на единица приложен потенциал). Интензитетът на полето намалява с нарастване концентрацията на флуорида при постоянно съдържание на водата в електролита, което показва, че филмите формирани при високите концентрации на флуорид се характеризират с по-висока дефектност. При постоянна стойност 0.11 M NH_4F , стойността на интензитета на полето преминава през максимум при концентрация 0.6 M H_2O , което потвърждава немонотонната зависимост на електрохимичните характеристики от съдържанието на водата. Привидните порядъци на реакционните етапи $k_2^0, k_{31}^0, k_{32}^0$ и k_d по отношение на флуоридния йон при постоянно съдържание на вода са в интервала 0.5-1.4 в съгласие със стойностите, определени за волфрам в кисели и неутрални водни сулфатно-флуоридни електролити [38,45]. Използвайки тези стойности в първо приближение, скоростните константи на тези стадии могат да се запишат както следва:

$$k_2^0 = k_2^{00} c_{F^-}, k_{31}^0 = k_{31}^{00} c_{F^-}^{1.5}, k_{32}^0 = k_{32}^{00} c_{F^-}^{-2}, k_d = k_d^{00} c_{F^-}.$$

Фактът, че всички реакционни стъпки на границата филм/електролит зависят от съдържанието на флуорида, е допълнително доказателство за адекватността на модела и в частност за валидността на предложените реакции на тази междуфазова граница.



Фигура 19 (горе) скоростни константи на процесите на границата филм/електролит като функция на концентрацията на флуоридните йони при концентрация на вода 0.3 M; (долу) скоростни константи на процесите на границата филм/електролит като функция на концентрацията на водата при концентрация на флуоридните йони 0.11 M.

Таблица 1 Кинетични и транспортни параметри в зависимост от концентрацията на флуорида при съдържание на вода 0.3 M.

Параметър	0.06 M	0.11 M	0.17 M
b_2 / V^{-1}	4.0	3.95	4.3
b_{31} / V^{-1}	3.8	3.85	4.1
$\beta_M / \text{nmol cm}^{-2}$	0.16	0.13	0.10
$\beta_O / \text{nmol cm}^{-2}$	0.06	0.09	0.057
a / nm	0.44	0.36	0.34
$\bar{E} / \text{MV cm}^{-1}$	1.43	1.29	1.16
α	0.25	0.30	0.30
$\frac{1-\alpha}{\bar{E}} / \text{nm V}^{-1}$	5.2	5.4	6.0
λ	0.8	0.73	0.65

Таблица 2 Кинетични и транспортни параметри в зависимост от концентрацията на водата при съдържание на флуорид 0.11 M.

Parameter	0.3 M	0.6 M	1.1 M	2.4 M
b_2 / V^{-1}	3.95	3.9	3.9	3.9
b_{31} / V^{-1}	3.85	3.8	3.8	3.8
$\beta_M / \text{nmol cm}^{-2}$	0.13	0.11	0.23	0.11
$\beta_O / \text{nmol cm}^{-2}$	0.09	0.17	0.10	0.12
a / nm	0.36	0.38	0.34	0.33
$\bar{E} / \text{MV cm}^{-1}$	1.29	1.50	1.08	1.01
α	0.30	0.33	0.36	0.30
$\frac{1-\alpha}{\bar{E}} / \text{nm V}^{-1}$	6.0	5.4	4.5	5.9
λ	0.73	0.78	0.77	0.69

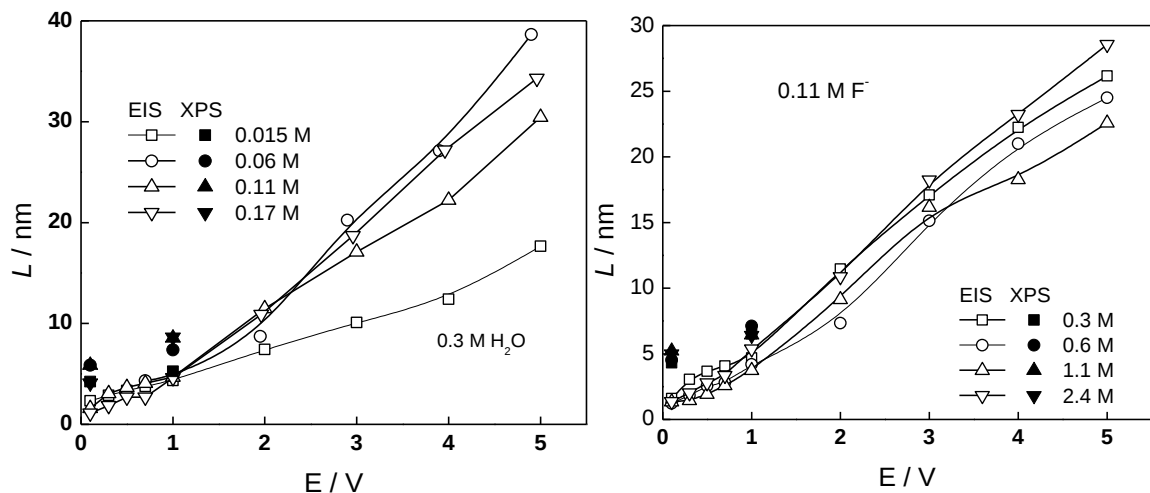
От друга страна, порядъците на реакционните стадии k_2^0, k_{32} и k_d по отношение на водата при постоянна концентрация на флуорида в електролита приемат стойности около 0.25 (по аналогия с порядъците на реакциите на W в зависимост от pH на електролита [49]). От друга страна, порядъкът на реакционния етап k_{31}^0 по отношение на водата е отрицателен (Фигура 19 долу), което обяснява по-ниските плътности на тока, измерени при най-високата концентрация на водата (Фигура 6). Вероятно наличието на адсорбирана вода затруднява формирането на TiF_4 междинни адсорбати.

6.6 Съпоставка на модела с данните за химичния състав и дебелината на филмите

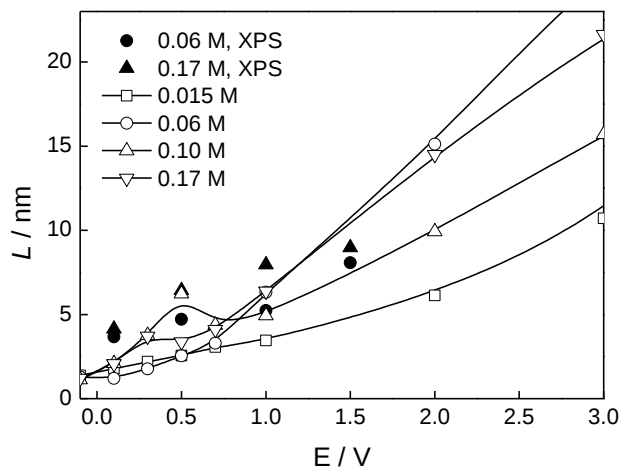
Допълнителни доказателства за валидността на предложения модел бяха получени чрез проверяване на неговата способност да предскаже химичния състав на получения оксиден филм и неговата дебелина. Въз основа на XPS анализите на съдържанието на различните валентни състояния на титана на повърхността на оксида беше установено, че при всички изследвани потенциали се наблюдава и характеристичният пик на металния титан. Това позволява да бъде изчислена дебелината на оксидния слой по уравнението за хомогенна двуфазна система, състояща се от метал, покрит с оксид:

$$d_{ox} = \lambda_{\text{TiO}_2} \sin \beta \ln \left(1 + \frac{\rho_{\text{Ti}}}{\rho_{\text{TiO}_2}} \frac{\lambda_{\text{Ti}}}{\lambda_{\text{TiO}_2}} \frac{I_{\text{Ti(IV)}}}{I_{\text{Ti(0)}}} \right)$$

където $I_{\text{Ti(IV)}}$ и $I_{\text{Ti(0)}}$ са интензитетите на пиковите на Ti(IV) и Ti(0) , $\lambda_{\text{Ti}} = 1.74 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{TiO}_2} = 2.35 \text{ nm}$ са свободните пътища на електроните в метала и оксида, а $\rho_{\text{Ti}} = 4.5 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{TiO}_2} = 4.0 \text{ g cm}^{-3}$ са плътностите на титана и неговия оксид. Данните за дебелините за представени на Фигура 20 и Фигура 21. Оценките на дебелината на филмите чрез използване на хомогенен двуслоен модел са в добро съгласие с изчисленията от импедансните спектри. Полученото съответствие между изчисленията и експерименталните стойности за дебелините е още едно доказателство за приложимостта на предложия модел към изучаваната система.

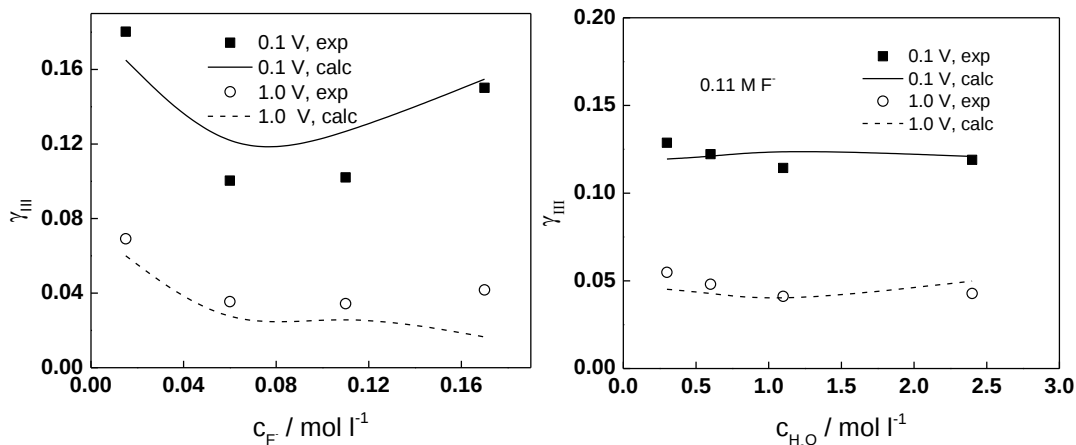


Фигура 20 Дебелини на анодния филм в зависимост от потенциала и концентрацията на флуоридните йони при концентрация на водата 0.3 M (ляво) и в зависимост от концентрацията на водата при концентрация на флуоридните йони 0.11 M (дясно), оценени чрез импедансна спектроскопия (отворени символи) и XPS (затворени символи).



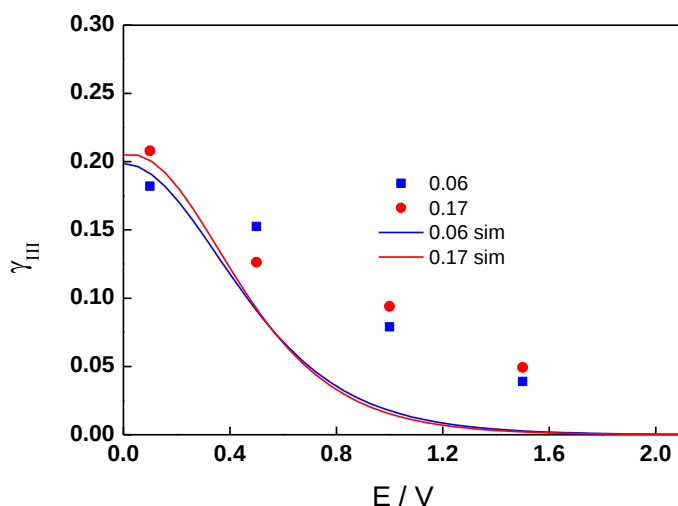
Фигура 21 Дебелина на филмите, оценена чрез EIS и XPS анализите, в зависимост от концентрацията на флуоридния йон и потенциала.

От оценените кинетични параметри и уравненията на предложения модел бяха изчислени повърхностните концентрации на Ti(III) от концентрацията на флуорида и водата при потенциали 0.1 и 1.0 V . Изчислените повърхностните концентрации на Ti(III) бяха сравнени с тези, получени при XPS анализите на Фигура 22. Получените резултати демонстрират доброто съвпадение между експерименталните данни и моделните пресмятания.



Фигура 22 Зависимости на повърхностните концентрации на Ti(III) от концентрацията на флуорида (ляво) и водата (дясно) при потенциали 0.1 и 1.0 V. Точки – оценки от XPS анализите, линии – изчисления по предложения модел.

С помощта на оценените стойности на кинетичните параметри и уравненията на модела бяха изчислени масовите части на Ti(III) на повърхността на оксида в зависимост от приложения потенциал. Изчислените съгласно стойности са съпоставени с пресметнатите въз основа на XPS анализите на Фигура 23. Намаляването на количеството Ti(III) във филма вследствие на неговото окисление до Ti(IV) се предвижда коректно от модела, но изчислените стойности по него са като цяло по-ниски от тези, определени въз основа на XPS.



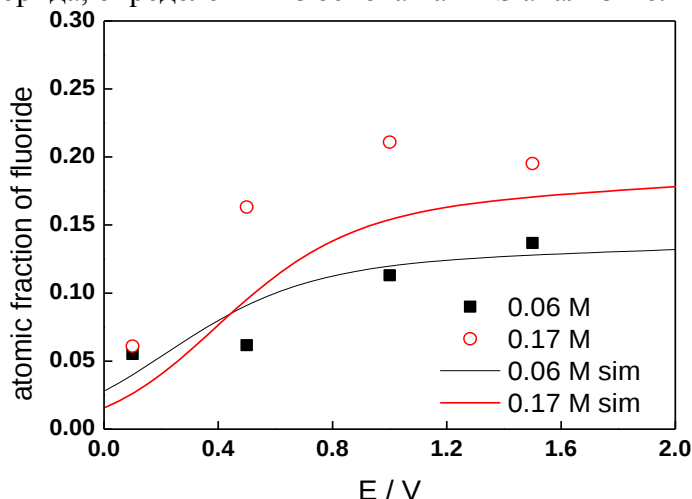
Фигура 23 Масови части на Ti(III) на границата филм/електролит. Символи — стойности, определени чрез XPS, линии – стойности, изчислени по предложения модел.

Валидността на модела бе проверена и чрез сравняване на молните части на флуорида, изчислени на базата на XPS анализите, със стационарните повърхностни молни части на TiF_4 , определени по модела както следва:

$$\bar{\gamma}_{\text{TiF}_4} = \frac{\bar{k}_{31}k_{32}(\bar{k}_2 + \bar{k}_{31})}{(\bar{k}_{31} + k_{32})[k_{32}(\bar{k}_2 + \bar{k}_{31}) + k_d(\bar{k}_{31} + \bar{k}_{32})]} \quad (35)$$

и коригирани за стехиометрията на оксида (т.е факта, че молната част на Ti в анодния оксиден слой, определена от XPS, е около 0.3). Подобно сравнение е илюстрирано на Фигура 24. Моделът предсказва, че концентрацията на TiF_4 нараства с потенциала и с

концентрацията на флуоридния йон. Този резултат е в разумно съответствие с атомните концентрации на флуорида, определени въз основа на XPS анализите.



Фигура 24 Атомни части на флуорида на границата филм/електролит. Символи — стойности, определени чрез XPS, линии – стойности, изчислени по предложения модел.

Важно е да се подчертае, че пълно количествено съвпадение не беше достигнато, което би могло да се дължи на ограниченията в разрешителната способност и чувствителността на XPS анализите. Все пак, и в този случай съвпадението между модела и експеримента е задоволително. В заключение би могло да се каже, че оценката на кинетичните параметри при количественото сравняване между модела както със данните от EIS, така и с данните от XPS, доказва неговата надеждност, което и позволява неговото бъдещо приложение за предсказване на условията, водещи до зараждане на порьозна структура.

Като обобщение може да се заключи, че предложеният модел разглежда двете паралелни реакции на растеж на филма и разтварянето на титан през него като последователности от генериране, транспорт и консумация на точкови дефекти на междофазовите граници метал/филм и филм/електролит. Взета е предвид и рекомбинацията на противоположно натоварени точкови дефекти на границата филм/електролит. Чрез количествено съпоставяне на модела с експерименталните данни са оценени основните кинетични, транспортни и структурни параметри в зависимост от условията на получаване на филмите.

Основният извод от моделните пресмятания с оглед прилагането на модела за предсказване иницирането на нанопорите е, че повърхността на TiO_2 по време на неговия растеж се характеризира с обособени места, на които се осъществява формирането и химичното разтваряне на филма вследствие на процеса адсорбцията на водата. Освен това, се очаква на тези места скоростта на растеж на филма да надделява над тази на разтваряне, т.к процесът на растежа зависи от приложения потенциал, докато процесът на разтваряне на филма е независим от този параметър. От друга страна, намиращите се на повърхността на оксида катионни ваканции, най-вероятно се ускоряват от адсорбцията на флуоридни йони в оксидния филм. Това са местата, на които е най-вероятно да се осъществи инициране и растеж на нанопори.

7. Изводи

От проведените експериментални изследвания и симулации на механизма на анодно окисление на титан могат да се направят следните по-важни изводи:

- Резултатите от DFT симулациите показват дисоциация на водата върху повърхността на титана в целия изследван интервал от потенциали. При потенциали, по-отрицателни от потенциала на нулев товар (т.е. при прибавяне на електрони към системата), се наблюдава дисоциация на молекулите на водата до OH^- , адсорбирани върху повърхността, и H^+ в течната фаза. Структурата на системата при окислителни потенциали (при отнемане на електрони от системата) се характеризира с формиране на адсорбиран върху повърхността на титана кислород, хидроксилни OH^- и хидроксониеви H_3O^+ йони в течната фаза.
- С увеличаване на концентрацията на флуоридни йони при постоянно съдържание на вода в електролита, токът на окисление и дебелината на филма при постоянен потенциал нарастват, т.е. флуоридният йон ускорява процесите на растеж на филма и разтварянето на титан през него.
- Във всички изследвани електролити, дебелината на анодния филм нараства квазилинейно с приложения потенциал, т.е. процесът на анодно окисление протича при постоянен интензитет на полето във филма.
- Ефектът на водата при постоянно съдържание на флуоридните йони е немонотонен, характеризиращ се с екстремум между 0.6 и 1.1 M H_2O , което е указание за това, че водата оказва различно влияние върху скоростите на формиране и разтварянето на титана през филма.
- Оценката на химичния състав чрез XPS показва формиране на нестехиометричен оксиден филм, съдържащ основно Ti(IV) с известно количество Ti(III) и малки количества Ti(II). Освен това, слойът е хидроксилиран на границата си с електролита и съдържа известно количество адсорбиран и/или внедрен флуориден йон.
- Импедансните спектри са интерпретирани въз основа на количествен модел, включващ растеж на филма чрез миграция на кислород през него по ваканционен механизъм, разтваряне на титан през филма чрез миграция на титанови йони, също по ваканционен механизъм, и рекомбинация на кислородни и катионни вакансии на границата филм/разтвор.
- Изчисленията въз основа на модела показват, че стойностите на частта от потенциала, консумирана на границата филм/електролит α и експоненциалните коефициенти b_2 и b_{31} са практически независими от концентрацията на водата и флуоридния йон, като получените стойности са в съгласие с тези, типични за анодни филми върху вентилни метали.
- Изчислените стойности на интензитета на полето са също близки до тези, характерни за високополевата апроксимация, но по-ниски от известните в литературата за анодни оксидни филми върху титан. Интензитетът на полето намалява с концентрацията на флуоридните йони в електролита и има максимална стойност при 0.6 M H_2O .
- Привидните порядъци на реакционните етапи на границата филм/електролит спрямо флуоридния йон са в интервала 0.5 – 1.5. Привидните порядъци на реакционните етапи на границата филм/електролит спрямо водата са значително по-ниски (около 0.25), докато порядъкът на реакцията на формиране на TiF_4 междинен адсорбат спрямо водата има отрицателна стойност, което показва наличието на взаимодействие между адсорбираните на повърхността междинни продукти.

Основни приноси на дисертационния труд

- Чрез теорията на функционала на плътността (DFT) е моделирана системата $\text{Ti}(0001)/\text{H}_2\text{O}$, както и влиянието на приложния потенциал върху началните етапи на окисление на титановата повърхност. Установена е дисоциация на молекулите на водата в целия диапазон от изследвани потенциали и е оценена енергията на адсорбция в зависимост от потенциала.
- Чрез електрохимични методи (волтамметрия и електрохимична импедансна спектроскопия) е експериментално изследвано анодното окисление на титан в етилен гликол -флуоридни електролити в широк интервал от потенциали ($-0.1..5.0 \text{ V}$), концентрацията на водата ($0.3\text{-}2.4 \text{ mol l}^{-1}$) и флуоридния йон ($0.015\text{-}0.170 \text{ mol l}^{-1}$).
- Установен е химичният състав на анодните оксидни филми, формирани върху титан в етилен гликол - флуоридни електролити при различни концентрации на водата и флуоридния йон в електролита и широк диапазон на приложените потенциали. Намерено е, че филмите представляват нестехиометричен Ti (III,IV) оксид, хидратиран на фазовата граница филм/електролит.
- Разработен е количествен кинетичен модел на процеса на анодно окисление на титан в етилен гликол - флуоридни електролити. Моделът количествено възпроизвежда експериментално снетите стационарни криви ток/потенциал и импедансните спектри в целия изследван интервал от потенциали, концентрации на водата и флуоридния йон. Предвижданията на модела са в количествено съответствие с експерименталните данни за химичния състав и дебелината на оксидните филми.
- Предложена е изчислителна процедура за оценка на кинетичните и транспортни параметри на модела. Стойности на тези параметри са определени за електролити с различна концентрация на водата и флуоридния йон. Оценени са привидните порядъци на реакционните стадии на границата филм/електролит по отношение на водата и флуоридния йон.

Литература

1. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey (2001) *J. Mater. Res.* **16**:3331–3334.
2. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes (2003) *J. Mater. Res.* **18**:2588–2593.
3. Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes (2005) *J. Mater. Res.* **20**:230–236.
4. C. Ruan, M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 15754.
5. J. M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**:2100–2102
6. J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**:7463–7465.
7. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes (2003) *Adv. Mater.* **15**:624–627.
8. G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A.Grimes, *J. Mater. Res.* **19** (2004) 628.
9. Varghese OK, Mor GK, Grimes CA, Paulose M, Mukherjee N (2004) *J. Nanosci. Nanotechnol.* **4**:733–737.
10. M. Paulose, O.K. Varghese, G. K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong (2006) *Nanotechnology* **17**: 398.
11. M. Adachi, Y. Murata, M. Harada, Y. Yoshikawa (2000) *Chem. Lett.* **29**:942.
12. S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, D. Li, H. Haneda, S. Awatsu (2003) *J. Phys. Chem. B* **107** 6586.
13. J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, (2005) *Electrochem. Commun.* **7**:1138.
14. Z. Zhang, Z. Gong, Y. Yang (2004) *J. Phys. Chem. B* **108** 17546.
15. J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, (2005) *J. Biomed. Mater. Res.* **75A**: 928.
16. P. Hoyer (1996) *Langmuir* **12**:1411.
17. B.B. Lakshmi, P.K. Dorhout, C.R. Martin (1997) *Chem. Mater.* **9**:857.
18. H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, (1999) *J. Mater. Chem.* **9**:2971.
19. A. Michailowski, D. AlMawlawi, G.S. Cheng, M. Moskovits (2001)*Chem. Phys. Lett.* **349**:1.
20. J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, (2002) *Chem. Mater.* **14**:1445.
21. S. Kobayashi, N. Hamasaki, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, K. Hanabusa, (2002) *J. Am. Chem. Soc.* **124**:6550.
22. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, (1998) *Langmuir* **14**:3160.
23. Q. Chen, W.Z. Zhou, G.H. Du, L.H. Peng, (2002) *Adv. Mater.* **14**:1208.
24. J.M. Macak, H. Tsuchiya 1, A. Ghicov, K. Yasuda 2, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki (2007) *Curr. Opinion in Solid State Mater.Sci.* **11**:3.
25. C. A. Grimes, G.K. Mor, TiO₂ Nanotube Arrays. Synthesis, Properties, and Applications, Springer, New York, 2009.
26. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes (2005) *Nano. Lett.* **5**:191–195.
27. L. Woo-Jin, M. Alhoshan, W. H. Smyrl (2006) *J. Electrochem. Soc.* **153**:B499–B505.
28. S. Perathoner, R. Passalacqua, G. Centi, D. S. Su, G. Weinberg (2007) *Catal. Today* **122**:3–13.
29. J. Bai, B. Zhou, L. Li, Y. Liu, Q. Zheng, J. Shao, X. Zhu, W. Cai, J. Liao, L. Zou (2008) *J. Mater. Sci.* **43**:1880–1884.

30. X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao (2005) *Environ. Sci. Technol.* **39**:3770–3775
- References 61.
31. J. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li (2005) *Solid State Commun.* **34**:705–710.
32. Q. Cai, L. Yang, Y. Yu (2006) *Thin Solid Films* **515**:1802–1806.
33. M. Christophersen, J. Carstensen, K. Voigt, H. Foll (2003) *Phys. Status Solid A* **197**:34–38.
34. C.A.Grimes, O.K. Varghese, S. Ranjan, Ch.5 in *Light, Water, Hydrogen. The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Springer, New York, 2008.
35. P. Schmuki, Ch.12 in *Electrochemistry at the Nanoscale*, P. Schmuki, S. Virtanen, Eds., Springer, New York, 2009.
36. M. Bojinov, Ch.14 in *Functional Nanomaterials*, Vol.5 of *Handbook of Nanophysics*, K. Sattler, Ed., CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2011.
37. Bojinov M., Cattarin, C. Musiani, M. Tribollet, B (2003) *Electrochim. Acta* **48**:4107-4117.
38. Karastoyanov, V., Bojinov, M. (2008) *Mater.Chem.Phys.* **112**:702–710.
39. Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Makela, K. , Saario, T., Sundholm, G. (2000) *Electrochim.Acta* **45**:2029-2048.
40. J. Filhol, M. Neurock (2006) *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**: 402-406.
41. Lebreau F. (2011) *Modélisation DFT des mécanismes élémentaires au cours de la croissance du film passif sur le chrome en milieu aqueux*, Thèse de doctorat, ENSCP, Paris, Ch. 5, p.47.
42. M. Bojinov, I. Betova, R. Raicheff (1996) *J. Electroanal. Chem.* **411**:37.
43. M. Bojinov (1997) *Electrochim. Acta* **42**:3489.
44. M. Bojinov (1997) *J. Solid State Electrochem.* **1**:161.
45. V. Karastoyanov, M. Bojinov (2009) *J. Solid State Electrochem.* **13**:309.
46. A. K. Jonscher (1986) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**:75.
47. I. Frateur, S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet (2000) *J. Electroanal. Chem.* **482**:202.
48. P.Acevedo-Pena, I. Gonzalez (2012) *J. Electrochem. Soc.* **159**:C101.
49. I. Betova, M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T.Saario (2010) *Electrochim. Acta* **55**:6163.
50. D.S. Kong (2010) *Langmuir* **26**:4880.
51. J.T. Mayer, U. Diebold, T.E. Madey, E. Garfunkel (1995) *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **73**:1.
52. L. Bullock, L. Patthey, S.G. Steinemann (1996) *Surf. Sci.* **504**:352-354.
53. E. McCafferty, J.P. Wightman (1999) *Appl. Surf. Sci.* **143**:92.
54. M. Milosev, H. Metikos-Hukovic, H. Strehblow (2000) *Biomater.* **21**:2103.
55. E.B. Marino, P.A.P. Nascente, S.R. Biaggio, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi (2004) *Thin Solid Films* **468**:109.
56. Z. Xia, H. Nanjo, H. Tetsuka, T. Ebina, M. Izumisawa, M. Fujimura, J. Onagawa (2007) *Electrochem. Commun.* **9**:850.
57. M. Milosev, T. Kosec, H.-H. Strehblow (2008) *Electrochim. Acta* **53**:3547.
58. W. Göpel, J.A Anderson, D Frankel, M Jaehnig, K Phillips, J.A Schäfer, G Rocker (1984) *Surf. Sci.* **139**:333.
59. R.P. Antony, T. Mathews, S.Dash, A. K. Tyagi, B. Raj (2012) *Mater.Chem.Phys.* **132**:957.
60. B. Yang, C.K. Ng, M.K. Fung, C.C. Ling, A.B. Djuriscic, S. Fung, (2011) *Mater.Chem.Phys.* **130**:1227.
61. H.H. Huang (2002) *Biomater.* **23**:59.
62. H. Habazaki, K. Fushimi, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson (2007) *Electrochem. Commun.* **9**:1222.
63. A. T. Valota , D.J. LeClere, P. Skeldon, M. Curioni, T. Hashimoto, S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, G.E. Thompson (2009) *Electrochim. Acta* **54**:4321.

64. S. Berger, S.P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, J.S. Hammond, D. F. Paul, S. Reichlmaier (2011) *Surf. Sci.* **605**:157.
65. H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, C. A. Grimes (2007) *J. Phys. Chem. C* **111**:7235–7241.

Публикации и доклади по темата на дисертационния труд

Научни публикации

1. M.Stancheva, M. Bojinov, **First stage of nanoporous oxide growth on Ti in ethylene glycol/fluoride electrolytes - effect of water content**, *Nanoscience and Nanotechnology* 11, I. Dragieva, E. Balabanova, Ed., Heron Press, Sofia, Bulgaria, 2011, pp.100-103.
2. M. Stancheva, M. Bojinov, **Influence of fluoride content on the barrier layer formation and titanium dissolution in ethylene glycol–water electrolytes**, *Electrochim. Acta*, 78 (2012) 65-74 (*импакт фактор 3.832*).
3. M. Stancheva, M. Bojinov, **Interfacial and bulk processes during oxide growth and dissolution on titanium in ethylene glycol-based electrolytes – influence of water content**, *J. Solid State Electrochem.*, 17 (2013) 1271–1283 (*импакт фактор 2.131*).

Доклади на научни конференции

1. M.Stancheva, M. Bojinov, **First stage of nanoporous oxide growth on Ti in ethylene glycol/fluoride electrolytes - effect of water content**, 12th WORKSHOP NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY, 26-28 Nov. 2010, Varna, Bulgaria.
2. M. Stancheva, M. Bojinov, **First stage of growth of nanoporous oxide on titanium in organic fluoride - containing electrolyte**, ElecNano4 - 7th ECHEMS, 23 - 26 May 2011, Paris, France.
3. M. Stancheva, M. Bojinov, **First stages of growth of nanoporous oxide on titanium in organic fluoride - containing electrolyte**, International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26 - 29 May 2011, Sofia, Bulgaria.
4. M, Stancheva, B. Diawara, **Electrochemical formation of titanium oxide: DFT modeling**, IX научна постерна сесия, ХТМУ, 18 май 2012, София, България.
5. M, Stancheva, B. Diawara, **Electrochemical formation of titanium oxide: DFT modeling**, Transnational Access Meeting (TAM), 25-27 June 2012, Amsterdam, The Netherlands.