

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.23:547-304.7:546.711

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЦЕТОНИТРИЛА В ТЕТРАБОРАТНЫЙ
ЭЛЕКТРОЛИТ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПЭО-СЛОЕВ НА ТИТАНЕ

© 2019 г. М. С. Васильева^{1,2, **}, В. С. Руднев^{1,2, *}, В. Г. Курявый²

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

**e-mail: marina_x@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2018 г.

После доработки 11.12.2018 г.

Принята к публикации 26.12.2018 г.

Изучено влияние добавок ацетонитрила CH_3CN к тетраборатному электролиту на состав и морфологию оксидных слоев на титане, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования. Состав и морфология покрытий исследованы методами электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализов. Добавление 3 об. % ацетонитрила в состав тетраборатного электролита, не изменяя электрических параметров процесса, приводит к уменьшению пористости покрытий и включению в них до 20 ат. % азота. При добавлении ацетонитрила к тетраборатному электролиту с ацетатом марганца формируются оксидные слои с низким содержанием марганца и отсутствием азота. Поверхность Mn-содержащих оксидных слоев неоднородна, на поверхности наблюдаются отдельные участки, представляющие собой “листьевидные” структуры с повышенным содержанием марганца.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, ацетонитрил, оксид марганца

DOI: 10.1134/S0044185619030264

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных методов модифицирования поверхности металлов и сплавов является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). В настоящее время этот метод широко используют с целью получения многокомпонентных оксидных покрытий для защиты металлов от коррозии и механического износа [1, 2], перспективных для применения в катализе [3, 4], фотокатализе [5–7], в качестве сенсоров при мониторинге окружающей среды [8, 9] и магнитоактивных материалов [4, 10]. Функциональные свойства нанесенных методом ПЭО оксидных покрытий на металлах определяются прежде всего их составом и морфологией, управлять которыми можно варьируя параметры процесса и состав электролита. В большинстве случаев в качестве электролита для ПЭО используют водные растворы неорганических соединений [1–12]. Применение в качестве электролита для ПЭО безводного ацетонитрила [13] или водных электролитов с добавлением различных органических соединений, в том числе, поверхность-активных веществ (ПАВ) [14, 15], этанола [16], мочевины [17], метанола [18], глицерина [19] или ЭДТА [20–22] позволяет резко изменить состав и морфологию поверхности. Например, в

[17] показано, что добавка мочевины в электролит на основе алюмината натрия повышает содержание азота в ПЭО-слое, уменьшает его толщину, увеличивает пористость, препятствует образованию α -оксида алюминия. Авторы [18] показали, что добавление CH_3OH до 8 об. % в водные электролиты приводит к увеличению толщины покрытий и уменьшению среднего диаметра пор. Следствием добавления определенных количеств глицерина в силикатный электролит является уменьшение размеров пор и микротрещин, сглаживание рельефа покрытий, полученных на магниевом сплаве ZK60 [19]. Подобные результаты по формированию гладкой, малопористой поверхности ПЭО-покрытий на металлах описаны в работах [14] при добавлении ПАВ [22] – при добавлении ЭДТА.

Одним из интересных и малоизученных органических веществ, применяемых для формирования анодных пленок, является ацетонитрил CH_3CN , который относится к диполярным апротонным растворителям. Высокая полярность нитрильной группы ацетонитрила предопределяет возможность адсорбции его на металлических поверхностях с последующим электрохимическим превращением [13, 23]. Например, в [13] в

потенциодинамическом режиме при высоких напряжениях вплоть до 3000 В и плотностях тока до 10 мА/см² в безводном ацетонитриле на титане получены кристаллические анодные пленки, включающие в состав оксид титана в модификациях рутил и анатаз, а также нитрид и карбид титана. Авторы работы [23] показали, что при низких напряжениях порядка 5 В и токах до 80 рА из ацетонитрила на металлических поверхностях осаждаются тонкие полимерные пленки, при синтезе которых, по мнению авторов, протекают процессы, подобные явлению пробоя. В обоих случаях электрохимический синтез покрытий проводили в однокомпонентном безводном ацетонитриле. Однако вследствие хорошей растворимости ацетонитрила в воде, его способности образовывать комплексные соединения по донорно-акцепторному механизму с солями переходных металлов [24–26], добавление ацетонитрила к водным электролитам различного состава может оказывать влияние на механизм и свойства формируемых методом ПЭО покрытий. В то же время этот вопрос, ранее, насколько нам известно, в научной литературе не рассматривался.

В данной работе представлены результаты влияния добавок ацетонитрила в водный электролит на закономерности плазменно-электролитического формирования оксидных слоев на титане, их состав, морфологию поверхности и каталитическую активность в окислении СО.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для плазменно-электролитического окисления изготавливали из титановой фольги марки ВТ1 0 в виде пластинок размером 2.5 × 2.5 см². Образцы химически полировали в смеси концентрированных кислот HF : HNO₃ = 1 : 3 при 60–80°С в течение 2–3 с, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Ячейка для ПЭО – стакан из термостойкого стекла объемом 1 л. Оксидные покрытия формировали гальваностатически на погруженном в электролит анодно-поляризованном титане. Противоэлектродом (катодом) служил змеевик, выполненный из полой (диаметр 0.5 см) трубки из нержавеющей стали. Для охлаждения электролита через полый змеевик пропускали холодную воду. Электролит в стакане перемешивали при помощи магнитной мешалки. В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной импульсной формой тока.

Обработку осуществляли в гальваностатическом режиме при эффективной плотности тока $i = 0.1$ А/см² в течение 10 мин или 0.2 А/см² в течение 5 мин. После ПЭО образцы ополаскивали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Для приготовления электролитов использовали коммерческие реактивы Na₂V₄O₇ · 10H₂O (х. ч.), Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (ч.), CH₃CN (х. ч.), и дистиллированную воду. Окисдование проводили в водных электролитах, содержащих 0.1 М Na₂V₄O₇ или 0.1 М Na₂V₄O₇ + 10 г/л Mn(CH₃COO)₂, в том числе с добавлением 1–7 об. % CH₃CN.

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных (PDF-2).

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-5500 с энергодисперсионным спектрометром UltraDry (Therma Scientific, USA).

Для оценки каталитической активности образцов в реакции окисления СО в СО₂ использовали проточную каталитическую установку VI-CAT-flow производства Института катализа СО РАН (г. Новосибирск). В кварцевый реактор объемом 3 см³ помещали 2 титановые пластинки общей геометрической площадью 25 см² с нанесенным марганецсодержащим покрытием. Исходная реакционная смесь состояла из 79% Ar, 20% O₂, 1% СО. Скорость потока газа – 70 мл/мин. Измерения выполнены при температурах от комнатной до 500°С. Скорость изменения температуры в реакторе – 10°С мин⁻¹. Состав газовой смеси определяли через 30 мин после установления в реакторе заданной температуры. Газообразные компоненты анализировали с помощью газоанализатора ПЭМ-2М производства Института катализа СО РАН.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние добавок ацетонитрила в тетраборатный электролит

На рис. 1 приведены кривые изменения напряжения U , В на электродах от времени окисдования t , мин при формировании оксидных слоев на титане в тетраборатном электролите без добавления и с добавлением ацетонитрила.

Во всех случаях в первые минуты ведения процесса наблюдается быстрый рост напряжения на электродах, которое в течение ~4–6 мин достигает значений 200–210 В и далее, за время ведения процесса до 10 мин, меняется незначительно. В целом вид кривых $U = f(t)$ одинаков для всех исследуемых электролитов и не зависит от добавок ацетонитрила.

Согласно данным элементного анализа на поверхности покрытий, сформированных в тетраборатном электролите (табл. 1), обнаружены кисло-

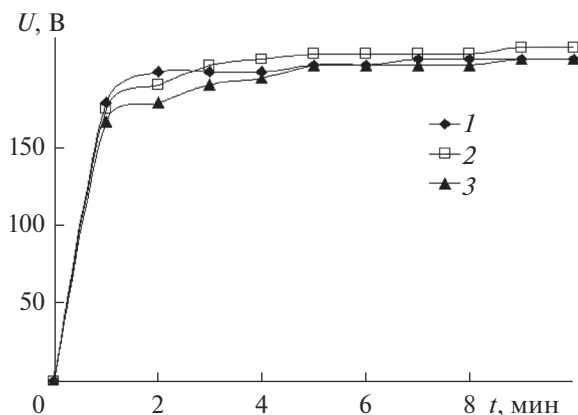


Рис. 1. Зависимость напряжения U от времени формирования t покрытий в электролитах, содержащих 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и CH_3CN об. %: 1 — 0; 2 — 1, 3 — 3. Плотность тока формирования $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$.

род и титан в соотношении 1.6, что свидетельствует об образовании оксида титана. В тетраборатном электролите с ацетонитрилом формируются покрытия, содержащие в поверхностной части дополнительно углерод и значительное количество азота. Последнее, очевидно, обусловлено сорбцией на поверхности титана молекул ацетонитрила с участием неподеленной электронной пары азота нитрильной группы с последующим их термпревращением в ходе ПЭО и миграцией атомов углерода и азота вглубь растущей оксидной пленки. Внедрение значительного количества азота и углерода в оксидную пленку наблюдали также авторы [13] при ведении процесса в чистом ацетонитриле.

С помощью метода электронной микроскопии установлено, что добавление ацетонитрила в тетраборатный электролит оказывает влияние на морфологию формируемых покрытий, рис. 2. В тетраборатном электролите с добавлением 3 об. % ацетонитрила образуются более сглаженные покрытия с меньшим размером пор. Предположительно, ацетонитрил ведет себя подобно молекулам ПАВ. По предположению авторов работы [14] адсорбция молекул ПАВ на поверхность анода приводит к изменению поверхностного натяжения на границе раздела газ/жидкость, жид-

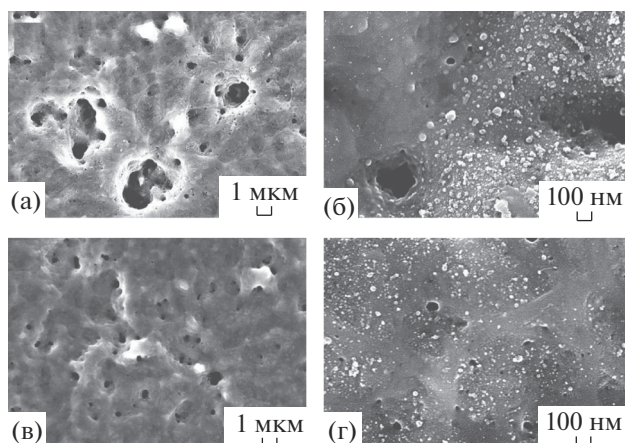


Рис. 2. СЭМ-снимки поверхности покрытий, сформированных в 0.1 М растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (а, б) и в 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавлением 3 об. % CH_3CN (в, г). Плотность тока формирования $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$.

кость/твердое тело и как следствие к улучшению условий смачивания раствором электролита поверхности растущего оксида, уменьшению размеров газовых пузырей, отрывающихся в ходе анодирования от поверхности и соответственно уменьшению диаметров устьев пор на поверхности.

Таким образом, добавление небольших количеств ацетонитрила в тетраборатный электролит, не влияя на вид формовочных кривых, приводит к заметному изменению морфологии и элементного состава формируемых покрытий.

3.2. Влияние добавок ацетонитрила в тетраборатный электролит с ацетатом марганца

Дополнительное введение в тетраборатный электролит ацетата марганца приводит к формированию слоев, содержащих во внешней части наряду с рутилом оксиды марганца Mn_2O_3 и Mn_3O_4 [16]. Количество марганца в поверхностном слое зависит от условий формирования и концентрации ацетата марганца в электролите. Полученные марганецсодержащие структуры на титане проявляют каталитическую активность в реакции окисления CO в CO_2 в области темпера-

Таблица 1. Элементный и фазовый составы покрытий, сформированных в 0.1 М растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавлением CH_3CN . Плотность тока формирования $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$

№	С (CH_3CN), об. %	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %			
			O	Ti	C	N
1	0	TiO_2 (анатаз, рутил)	60.9	39.1	—	—
2	1	TiO_2 (анатаз, рутил)	50.0	17.9	6.7	25.4
3	3	TiO_2 (анатаз, рутил)	51.5	19.7	5.6	23.2

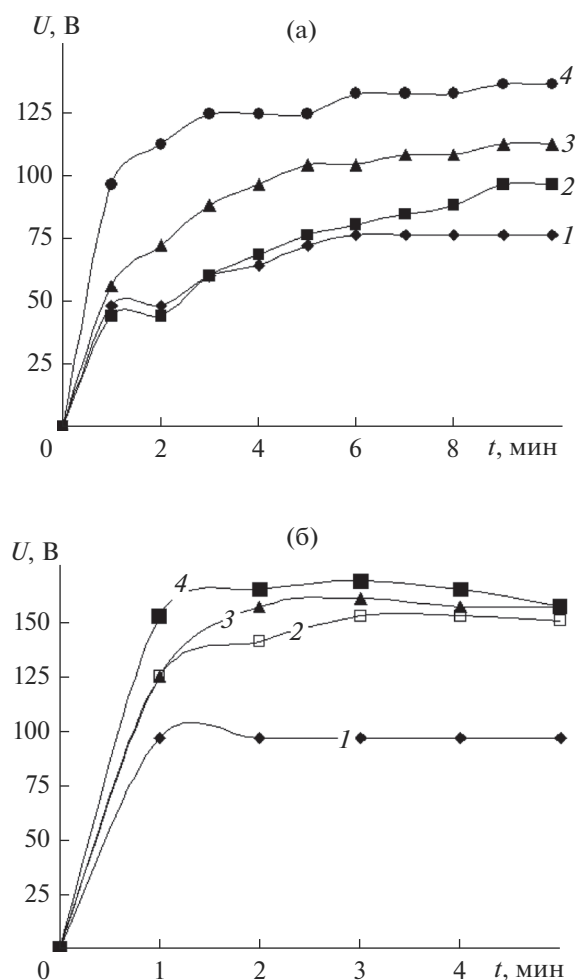


Рис. 3. Зависимость напряжения U от времени формирования t покрытий в электролитах, содержащих $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $10 \text{ г/л Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3CN . (а) $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$, $C(\text{CH}_3\text{CN})$, об. %: 1–0; 2–1, 3–3, 4–5; (б) $i = 0.2 \text{ A/cm}^2$, $C(\text{CH}_3\text{CN})$, об. %: 1–0; 2–3, 3–5, 4–7.

тур $250\text{--}350^\circ\text{C}$. Каталитическая активность определяется количеством марганца в слоях, его распределением по поверхности и морфологией поверхности.

Добавление к электролиту этанола, способствует сглаживанию поверхности и, возможно,

приводит к формированию в составе покрытий оксидов с разной степенью окисления марганца (за счет создания более восстановительной среды на аноде) [16].

В данном разделе приведены данные по влиянию добавок ацетонитрила в электролит с тетраборатом натрия и ацетатом марганца на образование, состав, морфологию поверхности формируемых покрытий и их каталитическую активность в окислении CO в CO_2 .

На рис. 3 приведены зависимости $U = f(t)$ для процессов образования покрытий в электролитах, содержащих $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $10 \text{ г/л Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и ацетонитрил. Добавление ацетата марганца к исходному тетраборатному электролиту приводит к выпадению белого аморфного осадка гидроксида марганца и снижению более чем в два раза (от ~ 200 до 75 В) напряжению на электродах в процессе формирования покрытия, (сравни рис. 1 и рис. 3а, 3б, кривые 1). Последнее по-видимому связано с изменением ионного состава электролита. При этом формируются темно-коричневые покрытия с неудовлетворительной адгезией к титановой основе. Добавление ацетонитрила от 1 до 7 об. % к водному тетраборатному электролиту с ацетатом марганца приводит к постепенному увеличению напряжения формирования до 130 В . В водно-органических электролитах образуются светло-коричневые покрытия, имеющие хорошее сцепление с титановой основой. Увеличение плотности тока от 0.1 до 0.2 A/cm^2 еще больше повышает напряжение формирования и адгезию формируемых марганецсодержащих покрытий к металлу основы.

Таким образом, напряжение формирования в ацетатно-тетраборатном электролите увеличивается как с повышением плотности тока, так и в результате добавления ацетонитрила в электролит. Одновременно это позволяет формировать более равномерные с высокой адгезией к основе покрытия.

Из табл. 2 и 3 видно, что добавление ацетонитрила к тетраборатному электролиту с ацетатом марганца (раствору с аморфным осадком гидроксида марганца) приводит к формированию по-

Таблица 2. Элементный и фазовый составы покрытий на титане, сформированных в электролите, содержащем $0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $10 \text{ г/л Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3CN . Плотность тока формирования $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$

№	C (CH_3CN), об. %	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %				
			Mn	Ti	Na	O	C
1	—	MnO_2 (следы)	46.0	0.0	2.2	41.4	10.4
2	1	TiO_2 (анатаз, рутил)	34.7	1.0	1.2	50.1	12.7
3	3	TiO_2 (анатаз, рутил)	4.6	26.9	0.0	64.3	4.2
4	6	TiO_2 (анатаз, рутил)	6.3	19.2	2.0	66.5	5.9

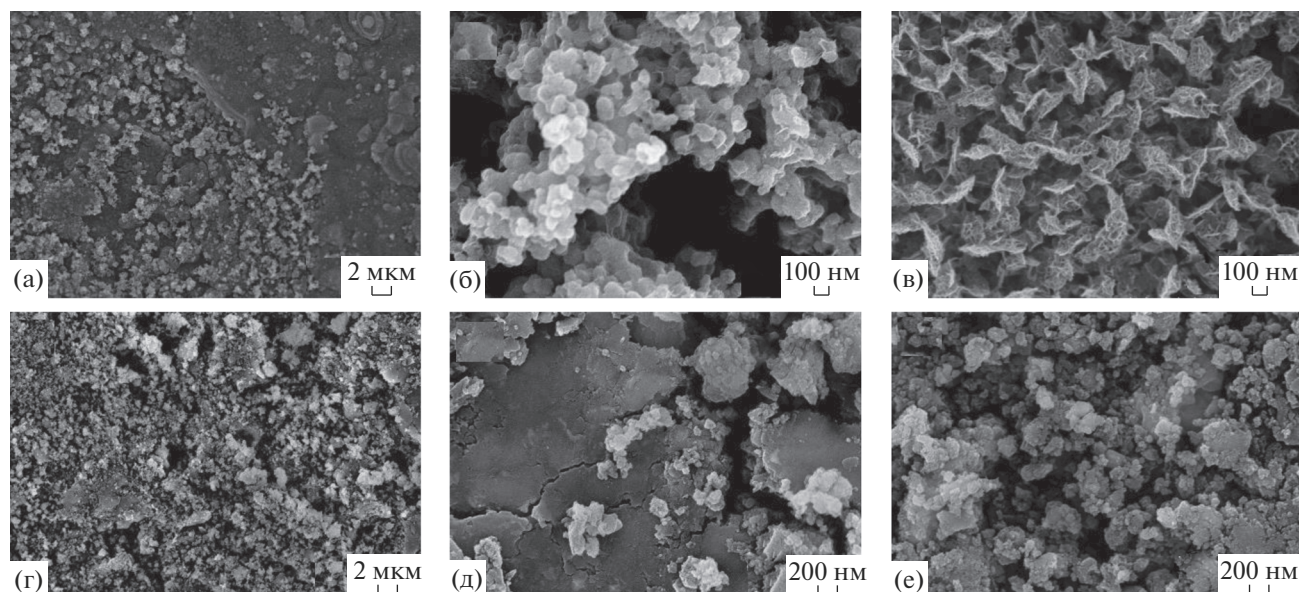


Рис. 4. СЭМ-снимки поверхности покрытий, сформированных в электролите, содержащем 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 10 г/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Плотность тока формирования: $i = 0.1 \text{ А/см}^2$, $t = 10$ мин (а–в) и 0.2 А/см^2 , $t = 5$ мин (г–е).

крытий с более низким содержанием марганца и более высоким содержанием титана. Следует также отметить, что в электролитах, содержащих аморфный осадок (дисперсные частицы гидроксида марганца) и ацетонитрил, формируются покрытия, включающие в состав углерод, но не содержащие азот. Данный факт свидетельствует о том, что добавленный в тетраборатный электролит с ацетатом марганца ацетонитрил взаимодействует с дисперсными частицами гидроксида марганца, приводя к выше описанным последствиям. Можно предположить, что в результате координации ацетонитрила к иону марганца за счет неподеленной электронной пары атома азота происходит образование нитрильных комплексов марганца $\text{CH}_3\text{—CN} : \text{Mn}(\text{OH})_2$. Таким образом меняется состав и как следствие заряд и подвижность дисперсных частиц. Последнее приводит к тому, что дисперсным частицам сложнее достигать поверхности анода, что объясняет уменьшение марган-

ца в составе ПЭО-слоев. Кроме того, вследствие связывания ацетонитрила в комплексы, он не может взаимодействовать с поверхностью анода, что и объясняет отсутствие азота в составе ПЭО-слоев. Таким образом, в результате изменения природы и количества дисперсных частиц, попадающих на поверхность анода, изменяются электрические параметры процесса и свойства образующегося покрытия.

На снимках СЭМ видно (рис. 4), что добавление ацетата марганца к тетраборатному электролиту приводит к формированию неоднородных поверхностей, морфология которых зависит от условий окисления. При получении пленок в тетраборатно-ацетатном электролите в течение 10 мин при $i = 0.1 \text{ А/см}^2$ образуются неоднородные покрытия с чередующимися гладкими участками и участками, покрытыми множеством гранул (рис. 4а). Большее увеличение позволило обнаружить два вида наноструктур на поверхности

Таблица 3. Элементный и фазовый составы покрытий на титане, сформированных в электролите, содержащем 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 г/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3CN . Плотность тока формирования $i = 0.2 \text{ А/см}^2$

№	С (CH_3CN), об. %	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %					
			Mn	Ti	Na	O	C	N
1	—	Mn_2O_3	30.3	3.4	0.6	42.9	22.5	—
2	3	TiO_2 (анатаз, рутил)	5.5	20.4	0.4	60.2	13.5	—
3	5	TiO_2 (анатаз, рутил)	9.7	19.4	0.8	63.2	6.9	—
4	6	TiO_2 (анатаз, рутил)	7.3	27.1	0.6	53.1	11.9	—
5	7	TiO_2 (анатаз, рутил)	5.5	20.2	0.8	65.5	4.8	3.1

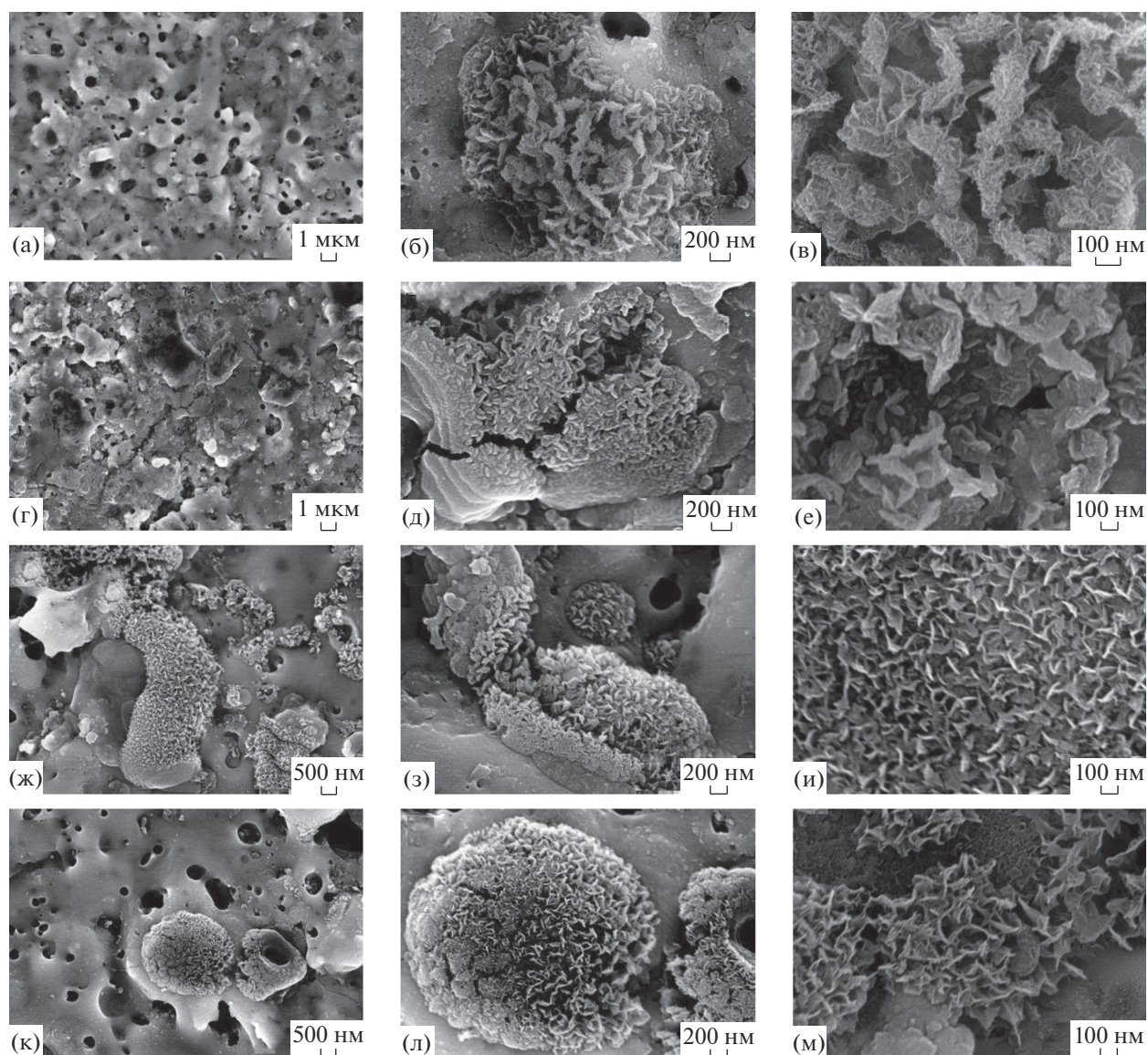


Рис. 5. СЭМ-снимки поверхности покрытий, сформированных в электролите, содержащем 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 г/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3CN , об. %: 3 (а–е); 5 (ж–и); 7 (к–м). Плотность тока формирования: $i = 0.1 \text{ А/см}^2$ (а–в) и 0.2 А/см^2 (г–м).

этих покрытий – гранулообразные частицы, ассоциированные в более крупные микроstructures (рис. 4б) и упорядоченные “листьевидные” сетчатые наноструктуры (рис. 4в). При получении в тетраборатно-ацетатном электролите в течение 5 мин при $i = 0.2 \text{ А/см}^2$ образуются неоднородные покрытия, покрытые множеством гранул (рис. 4г). Наноструктурные объекты, подобные покрытиям, сформированных при более низкой плотности тока, не обнаружены (рис. 4д, 4е).

Введение ацетонитрила в тетраборатно-ацетатный электролит во всех случаях приводит к заметному изменению морфологии формируемых покрытий. Как и в случае с тетраборатным электро-

литом, поверхность становится более гладкой (сравни снимки рис. 4а и рис. 5а, рис. 4г и рис. 5г).

Более детальное исследование поверхности позволило обнаружить на поверхности всех покрытий кристаллоподобные наноструктурированные объекты, локализованные на отдельных участках поверхности, рис. 5б, 5в, 5д–5м. Объекты напоминают капли (или “ежей”) с развитой структурой в виде листьевидных образований. Отметим, что “листьевидные” образования наблюдали на поверхности покрытий, полученных и в отсутствие в электролите ацетонитрила, рис. 4в). Эти факты позволяют предположить, что образование кристаллоподобных локально расположенных на поверхности объектов связано с попада-

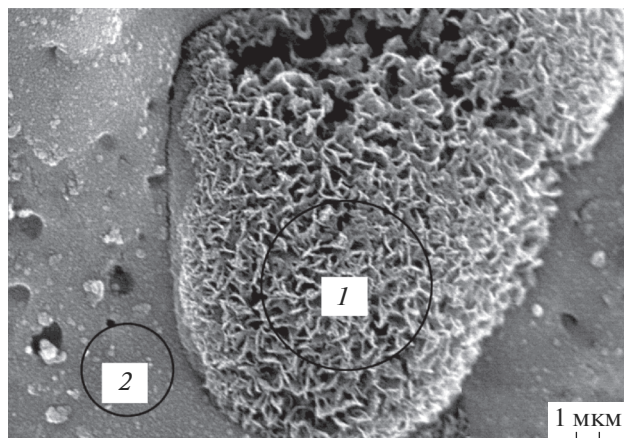


Рис. 6. СЭМ-снимок поверхности покрытия, сформированного в электролите, содержащем 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 г/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и 5 об. % CH_3CN . Плотность тока формирования: $i = 0.2 \text{ А/см}^2$.

нием в эти участки дисперсных частиц гидроксида марганца не связанных с ацетонитрилом. Согласно данным элементного анализа области, содержащие наноструктуры (область 1, рис. 6), включают ат. %, 11.2 Mn, 18.5 Ti, 56.2 O, 14.1 C, соседние участки (область 2, рис. 6) обеднены марганцем и содержат ат. %, 6.3 Mn, 26.3 Ti, 58.6 O, 7.8 C, 1.1 Na.

Результаты исследования каталитической активности сформированных марганецсодержащих оксидных слоев в реакции окисления СО в CO_2 приведены на рис. 7. Степень конверсии СО в CO_2 при 400°C в присутствии образцов, сформированных в тетраборатном электролите с аморфным осадком гидроксида марганца при плотности тока 0.1 А/см^2 , составляет 98.8% (рис. 7, кривая 1), тогда как покрытия, сформированные в электролите с добавлением ацетонитрила, не активны в исследуемой реакции (рис. 7, кривая 2). Таким образом следствием добавления ацетонитрила к тетраборатному электролиту с ацетатом марганца является изменение морфологии поверхности покрытий, значительное снижение содержания в них марганца и, как следствие, потеря образцами активности в окислении СО в CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, добавление ацетонитрила в электролит с тетраборатом натрия или с тетраборатом и ацетатом марганца приводит к сглаживанию поверхности формируемых ПЭО-покрытий и увеличению из адгезии к металлу основы. Добавление 3 об. % ацетонитрила в состав тетраборатного электролита, не изменяя электрических параметров процесса, сопровождается включением в состав покрытий до 20 ат. % азота. В элек-

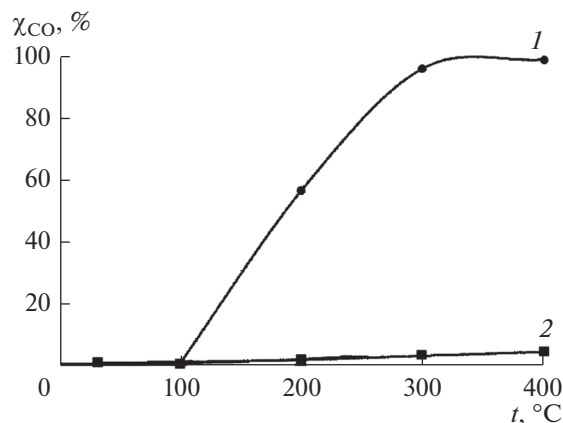


Рис. 7. Зависимость степени конверсии СО от температуры реакции для образцов, сформированных в электролите, содержащем 0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 10 г/л $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3CN , об. %: 1 – 0; 2 – 3. Плотность тока формирования покрытий $i = 0.1 \text{ А/см}^2$.

тролите с тетраборатом и ацетатом марганца ацетонитрил меняет механизм встраивания марганца в покрытие в результате взаимодействия с дисперсными частицами гидроксида марганца, изменяя их заряд и подвижность. По-видимому, добавление ацетонитрила в электролиты-суспензии может уменьшать осаждение в ПЭО-покрытия гидроксидов различных переходных металлов. Поверхность Mn-содержащих оксидных слоев неоднородна, на поверхности наблюдаются отдельные участки, представляющие собой “листьевидные” структуры с повышенным содержанием марганца.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология. М.: “Старая Басманная”, 2012. 496 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х томах Т. II / под общ. ред. Суминова И.В. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Patcas F., Krysmann W. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 316. P. 240.
4. Rudnev V.S., Lukiyanichuk I.V., Vasilyeva M.S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P. 1219.
5. Salami N., Bayati M.R., Golestani-Fard F. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1080.
6. Oh H.-J., Chi Ch.-S. // Mater. Lett. 2012. V. 86. P. 31.
7. Petrović S., Stojadinović S., Rožić Lj. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 250.
8. Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Arefieva O.D. et al. // Int. J. Environ. Anal. Chem. V. 96. P. 1128.

9. *Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S. et al.* // J. Electroan. Chem. 2013. V. 689. P. 262.
10. *Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 623.
11. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
12. *Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
13. *Schlottig F., Schreckendach J., Dietrich D. et al.* // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 90. P. 129.
14. *Guo H., An M.* // Thin Solid Films. 2006. V. 500. P. 186.
15. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 87.
16. *Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. P. 1211.
17. *Yeh S.-C., Tsai D.-S., Guana S.-Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 356. P. 135.
18. *Yongyi H., Li C., Zongcheng Y., Yalei Z. et al.* // Plasma Sci. Technol. 2015. V. 17. P. 761.
19. *Qiu Z., Zhang Y., Li Y. et al.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 63738.
20. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. № 3. С. 435.
21. *Rogov A.B.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 167. P. 136.
22. *Kamil M.P., Kaseem M., Ko Y.G.* // Scientific Reports 2017. V. 7. Article number: 44458.
23. *Cassidy J., Khoo B.S., Pons S.J.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3933.
24. Дюмаева И.В., Рекута Ш.Ф., Егоров Н.А. // Башкирский химический журнал. 2009. Т. 16. № 2. С. 178.
25. Мовсум-заде Н.Ч., Дюмаева И.В., Поляков А.Д. // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15. № 3. С. 87.
26. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 448 с.