

УДК 544.653.23

І.А. Токарева, Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок, Б.А. Савицький, А.В. Юдіна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОРУВАТОГО АНОДНОГО ОКСИДНОГО ШАРУ НА НІОБІЇ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Надано результати дослідження закономірностей електрохімічного синтезу поруватого анодного оксидного шару на ніобії. Проаналізовано фізико-хімічні процеси, що перебігають на ніобії під час анодування у фторидвмісних електролітах. Встановлено, що морфологія поверхні анодних оксидних плівок на ніобії суттєво залежить від режиму електролізу та складу електроліту. При оптимізації умов електролізу спостерігається самоорганізація поруватого шару Nb_2O_5 з розміром пор від 10 до 25 нм.

Вступ

Анодні оксидні плівки (АОП) на ніобії привертають увагу дослідників вже не одне десятиліття. Залежно від умов електролізу, зокрема від електроліту, який використовують, на ніобії утворюються АОП двох типів: безпористі та пористі. Бар'єрний тип плівок (безпористий оксид) формується в електролітах, що не розчиняються анодний оксид, таких як розчини неорганічних кислот (H_3PO_4 , H_3BO_3) та їх солей. Ці плівки застосовують як діелектрик в оксидно-напівпровідникових конденсаторах, мікроелектроніці та ін. [1–3].

Останнім часом у всьому світі значну увагу науковці приділяють створенню та вивченню властивостей матеріалів, що мають нанометрову структуру. Слід зазначити, що плівки поруватого типу, які утворюються на ніобії у фторидвмісних електролітах, що слабо розчиняють оксид, мають самоорганізовану порувату структуру нанометрових розмірів [4]. На сьогодні дослідження властивостей та умов формування поруватого оксиду ніобію (ПОН) є актуальним, оскільки даний матеріал має потенційне практичне застосування для створення широкого спектра пристроїв, таких як газові сенсори, сонячні батареї, каталізатори, тонкоплівкові літєві акумулятори та ін. [4,5]. Для отримання глибокого розуміння складного процесу електросинтезу поруватого анодного оксид-

ного шару на ніобії необхідне здійснення комплексних досліджень.

Мета даної роботи — встановлення впливу умов електролізу на кінетику анодного окиснення ніобію та визначення факторів, що впливають на морфологію поверхні оксидних плівок, які сформовані у фторидвмісних електролітах.

Експериментальна частина

Як вихідний матеріал для синтезу поруватого анодного оксиду ніобію використовували ніобієву фольгу (товщина 0,1 мм; чистота 99,99%). Анодне окиснення виконували у фторопластиковій комірці із застосуванням джерела постійного струму Б5-50. Робочий електрод (анод) — пластинка ніобію, допоміжний електрод (катод) — свинцева сітка. Перед кожним дослідом ніобій хімічно полірували до дзеркального блиску у розчині наступного складу: $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HF}=5:2:2$. Після чого зразки промивали дистильованою водою та висушували на повітрі. Для синтезу анодних плівок застосовували розчин 1 М H_2SO_4 з додаванням різної концентрації HF (0,1 М–1 М).

Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПІ 50–1.1 у комплекті з програматором ПР–8 при швидкості розгортки потенціалу $1 \cdot 10^{-2}$ В/с у потенціодинамічному режимі. Як анод використовували Nb, катод — свинцева сітка, електрод порівняння — насичений аргентум-хлоридний. Величини потенціалів перера-

ховували відносно нормального водневого електроду.

Мікроструктуру синтезованих плівок ПОН досліджували за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопа JSM 7001F.

Результати та їх обговорення

Розглянемо стадії утворення і зростання анодного оксиду ніобію (рис. 1). Одержані на ніобії залежності густини струму від часу анодування (рис. 1) узгоджуються з результатами, описаними в літературі [6,7] при формуванні АОП на алюмінії та титані. Анодування Nb в електроліті без фторид іонів призводить до експоненціального зменшення густини струму з часом, що є характерним при формуванні плівки бар'єрного типу.

У початковий момент зростання АОП на ніобії в електроліті що містить 0,5 М HF на одержаній залежності густини струму від часу (рис. 1) можна виділити три характерних ділянки, що пов'язані з певними стадіями формування поруватого оксидного шару. На першій ділянці спостерігається різке падіння густини струму, обумовлене утворенням на поверхні металу бар'єрного шару. Ця стадія завершується досягненням максимально можливої за даних умов товщини бар'єрного шару, яка відповідає мінімальній густині струму на рис. 1. Далі, на другій стадії, відбувається зростання густини струму, через збільшення площі поверхні оксиду, внаслідок зародження пор в бар'єрній плівці. Третя стадія характеризується практично постійним в часі значенням струму. На цій стадії відбувається зростання поруватої частини плівки, тоді як товщина бар'єрного шару залишається практично постійною.

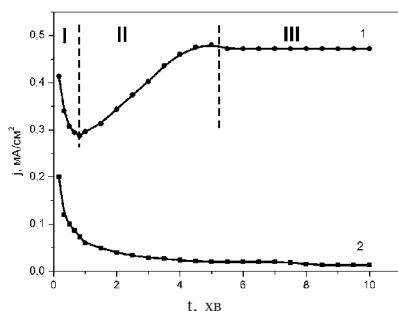
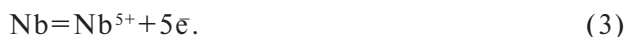
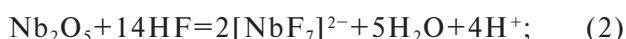


Рис. 1. Залежність густини струму від часу анодування при 20 В: 1 – 1 М H₂SO₄+0,5 М HF; 2 – 1М H₂SO₄

Електросинтез поруватого оксиду ніобію – складний електрохімічний процес. На аноді одночасно перебігає кілька реакцій: формування оксиду (1), його розчинення (2) і розчинення металу (3) [8]:



Для з'ясування загальних закономірностей анодного окиснення ніобію застосовували метод потенціодинамічних поляризаційних вимірювань. Аналіз вольтамперних залежностей (рис. 2) свідчить, що при введенні в розчин 1М H₂SO₄ іона-активатора (F⁻) характер кривих змінюється. Спостерігається загальне підвищення густини струму, а при потенціалах більше ніж 1,8 В на залежностях утворюється ділянка підйому струму, який при потенціалах позитивніших 4 В виходить майже на постійне значення.

Для пояснення впливу катіона на величину анодної густини струму розраховали радіус гідратованих іонів Na⁺ і NH₄⁺ (таблиця). При зменшенні стоксовського радіуса збільшується електропровідність, що в свою чергу сприяє підвищенню струму (рис. 2) [9]. Для подальших досліджень електросинтезу ПОН як джерело фторид іонів обрали найменш активний електроліт, а саме розчин HF.

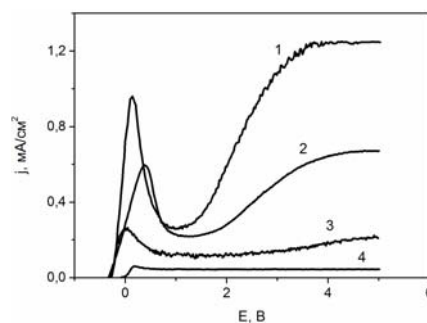


Рис. 2. Потенціодинамічні анодні поляризаційні залежності на ніобії: 1 – 1 М H₂SO₄+0,25 М NH₄F; 2 – 1 М H₂SO₄+0,25 М NaF; 3 1 М H₂SO₄+0,25 М HF; 4 – 1 М H₂SO₄

Радіус гідратованих іонів

Радіус гідратованих іонів	Na ⁺	NH ₄ ⁺
r _s , Å	1,83	1,25

Для вивчення кінетики процесу анодування ніобію у фторидовмісних електролітах були одержані залежності густини струму від часу в електроліті 1 М H₂SO₄ без активатора, та з додаванням HF різної концентрації при напрузі 60 В (рис. 3).

При анодуванні ніобію у розчині 1 М H₂SO₄ спостерігається спад густини струму з часом, який є характерним при синтезі безпористих оксидних плівок (рис. 4,а). Зі збільшенням концентрації HF в досліджуваному діапазоні спостерігається загальна тенденція підвищення густини струму внаслідок взаємодії F⁻ з плівкою Nb₂O₅ з утворенням водорозчинного комплексного іона [NbF₇]²⁻.

Результати СЕМ (рис. 4) підтверджують наявність самоорганізованої поруватої оксидної плівки, синтезованої на ніобії у розчинах, що

містять F^- . Слід зазначити, що структура оксидного шару суттєво залежить від концентрації HF. При концентрації 0,1 М HF по всій поверхні зразка утворюються пори круглої форми діаметром від 6 до 12 нм. Зі збільшенням концентрації HF агресивність електроліту зростає, що в свою чергу сприяє зростанню діаметра пор, а при концентрації 0,5 М HF швидкість розчинення оксиду домінує над швидкістю його формування, в результаті чого утворюється губчата структура (рис. 4,г).

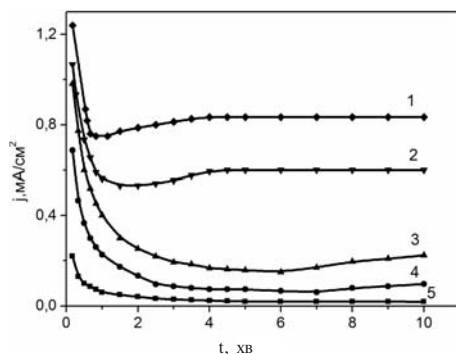


Рис. 3. Залежність густини струму від часу анодування при $U=60$ В: 1 – 1 М H_2SO_4 +1 М HF; 2 – 1 М H_2SO_4 +0,5 М HF; 3 – 1 М H_2SO_4 +0,25 М HF; 4 – 1 М H_2SO_4 +0,1 М HF; 5 – 1 М H_2SO_4

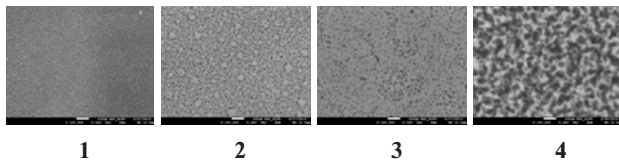


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні анодного оксиду ніобію синтезованого протягом 1 год при 60 В: 1 – 1 М H_2SO_4 ; 2 – 1 М H_2SO_4 +0,1 М HF; 3 – 1 М H_2SO_4 +0,25 М HF; 4 – 1 М H_2SO_4 +0,5 М HF

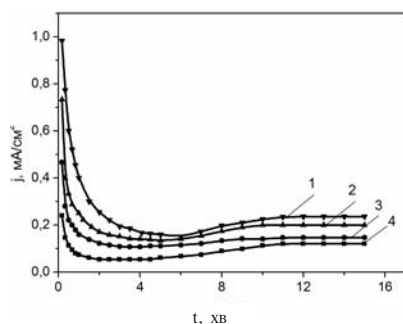


Рис. 5. Залежність густини струму від часу анодування у розчині 1 М H_2SO_4 +0,25 М HF при напрузі: 1 – 60 В; 2 – 40 В; 3 – 20 В; 4 – 10 В

При збільшенні напруги від 10 до 60 В густина струму також зростає (рис. 5), а морфологія

поверхні оксидної плівки змінюється, що спостерігається при порівнянні (рис. 4,а) та (рис. 6). Це може бути пов'язано зі збільшенням площі поверхні оксиду внаслідок підвищення швидкості розчинення оксиду через локальний розігрів електроліту при високих напругах.

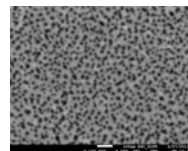


Рис. 6. Мікрофотографія поверхні анодного оксиду ніобію синтезованого протягом 1 год у розчині 1 М H_2SO_4 +0,25 М HF при напрузі 20 В

Висновки

Аналіз теоретичних закономірностей та експериментальних даних свідчить, що одним з основних факторів, які визначають кінетику процесів утворення і подальшого зростання пор, є співвідношення швидкостей процесів формування і розчинення оксиду. Управляти морфологією поверхні оксидного шару можна шляхом варіювання складу електроліту і режиму електролізу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Байрачный Б.И., Андрущенко Ф.К. Электрохимия вентиляльных металлов: Монография – Х: Вища шк. Изд-во при Харьковском университете, 1985. – 144 с.
2. Одынец Л.Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Наука, 1990. – 200 с.
3. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232 с.
4. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki // Electrochemistry Communications. – 2005. – Vol.7. – P.97-100.
5. Ordered mesoporous niobium oxide films: a novel matrix for assembling functional proteins for bioelectrochemical applications / Xu X., Tian B.Z. et al. // Advanced Materials. – 2003. – Vol.15. – P.1932-1936.
6. Атращенко А.В., Красилин А.А. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – № 3(3). – С.31-51.
7. TiO_2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications / Macak J.M. et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2007. – Vol.11. – P.3-18.
8. Preparation and growth mechanism of niobium oxide microcones by the anodization method / Zhao J., Wang X. et al. // Electrochemical and Solid-State Letters – 2007. – 10 (4), C31–C33.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.

Надійшла до редакції 21.05.2013