



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90354** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C25D 11/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 14080</p> <p>(22) Дата подання заявки: 03.12.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 26.05.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 26.05.2014, Бюл.№ 10</p>	<p>(72) Винахідник(и): Байрачний Борис Іванович (UA), Ляшок Лариса Василівна (UA), Токарева Ірина Анатоліївна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p>
--	--

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА НІОБІЇ

(57) Реферат:

Електроліт для формування оксидних наноструктурованих покриттів на ніобії містить фторид-іони. Він додатково містить $0,9-1$ моль/дм³ сірчаної кислоти та поверхнево-активну речовину $0,01-0,02$ моль/дм³ додецилсульфат натрію, а концентрація фторидів (HF або NaF) складає $0,25-0,5$ моль/дм³.

UA 90354 U

Корисна модель належить до електрохімічних технологій, зокрема синтезу функціональних оксидних наноматеріалів методом анодування, і може бути використана у багатьох галузях виробництва, де до покриттів висувають вимоги щодо наявності розвиненої поверхні, високої корозійної стійкості та термодинамічної стабільності, наприклад, у хімічній промисловості, мікро-

5

та нанoeлектроніці.
Для одержання оксидного наноструктурованого покриття на ніобії відомий електроліт [1] наступного складу: 0,6 моль/дм³ K₂HPO₄+0,2 моль/дм³ K₃PO₄ у гліцерині, що містить 0,4 (мас. %) води. Формування покриття здійснюють шляхом анодування ніобієвої фольги при температурі 433 К та напрузі 10 В протягом 90 хв.

10

З такого електроліту одержують наноструктурований анодний оксид ніобію кристалічного типу з діаметром пор від 10 нм. Недоліком цього електроліту є необхідність застосування високої температури, тобто процес формування оксидного наноструктурованого покриття реалізується в енергетично затратних умовах. Крім того такий електроліт не дає змогу одержати плівки пористого оксиду ніобію (ПОН) аморфного типу.

15

Також для одержання ПОН відомий фторидмісний електроліт [2], який був вибраний як найближчий аналог. Формування оксидного наноструктурованого покриття проводять у водному розчині 0,85-1,5 моль/дм³ HF шляхом анодування ніобію при 22 °С, напрузі 25-40 В протягом 7-7,5 годин.

20

Такий електроліт досить ефективний для одержання оксидного шару ніобію з розвинутою упорядкованою наноструктурованою поверхнею. Морфологія оксидного покриття має вигляд мікроконусів, кожен з яких складається з розвинених нановолокон оксиду ніобію. До недоліків слід віднести тривалий час проведення процесу для одержання упорядкованого наноструктурованого оксиду по всій поверхні зразка та відсутність можливості формування пористої аморфної анодної оксидної плівки (АОП) на ніобії.

25

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки електроліту для одержання оксидних наноструктурованих покриттів на ніобії аморфної і кристалічної структури, скорочення часу технологічного процесу їх виготовлення та зменшення концентрації фторид-іонів.

30

Поставлена задача вирішується тим, що згідно з корисною моделлю, електроліт для формування оксидних наноструктурованих покриттів на ніобії, що містить фторид-іони, додатково містить 0,9-1 моль/дм³ сірчаної кислоти та поверхнево-активну речовину (ПАР) 0,01-0,02 моль/дм³ додецилсульфат натрію, а концентрація фторидів (HF або NaF) складає 0,25-0,5 моль/дм³.

35

Введення сірчаної кислоти забезпечує підвищення електропровідності розчину електроліту і збільшує швидкість процесу анодного окиснення ніобію. Додавання ПАР зменшує коефіцієнт поверхневого натягу розчину, що сприяє процесу формування наноструктурованого оксидного покриття з упорядкованою морфологією поверхні.

40

Застосування запропонованого електроліту дозволяє отримати оксидні наноструктуровані покриття кристалічної та аморфної структури. Керувати морфологією поверхні оксидного шару можна шляхом варіювання складу електроліту та режиму електролізу.

45

Морфологію сформованих АОП досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням мікроскопів JSM-7001F і JSM-6390LV. Рентгенофазовий аналіз плівок проводили на дифрактометрі ДРОН-2 (CuK_α-випромінювання).

Зіставний аналіз корисної моделі та найближчого аналога наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметр	Найближчий аналог	Корисна модель
Матеріал	ніобієва фольга	ніобієва фольга
Спосіб обробки	анодне окиснення	анодне окиснення
Склад електроліту, моль/дм ³	HF 0,85-1,5	H ₂ SO ₄ 0,9-1 HF або NaF 0,25-0,5 ПАР 0,01-0,02
Напруга процесу, В	15-40	20-60
Тривалість процесу, год.	7-7,5	1-5
Структура оксидної плівки	кристалічна	аморфна або кристалічна

50

Приклад 1

Зразок із ніобієвої фольги (99,99 %) розміром 15×5×0,1 мм попередньо хімічно полірували при кімнатній температурі протягом 5-10 с у розчині наступного складу: H₂SO₄:HNO₃:HF=5:2:2.

Умови процесу формування аморфної наноструктурованої АОП наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Склад електроліту	Концентрація, моль/дм ³	Напруга, В	Час, год.	Температура, °С
H ₂ SO ₄	0,9			
HF	0,25	20	1	20-22
ПАР	0,01			

Результати СЕМ (Фіг. 1) підтверджують, що синтезована за даних умов АОП являє собою наноструктуроване покриття з відкритою пористістю. Пори круглої форми діаметром від 12 до 23 нм. Методом рентгенофазового аналізу визначено, що такий оксид є рентгеноаморфним.

Приклад 2

Зразок із ніобієвої фольги (99,99 %) розміром 15×5×0,1 мм попередньо хімічно полірували при кімнатній температурі протягом 5-10 с у розчині наступного складу: H₂SO₄:HNO₃:HF=5:2:2.

Умови процесу формування кристалічної наноструктурованої АОП на ніобії наведено в табл.

3.

Таблиця 3

Склад електроліту	Концентрація, моль/дм ³	Напруга, В	Час, год.	Температура, °С
H ₂ SO ₄	1			
HF	0,5	60	5	20-22
ПАР	0,02			

Аналіз даних СЕМ (Фіг. 2) свідчить, що морфологія поверхні одержаного оксидного наноструктурованого покриття має вигляд мікроконусів, які складаються з нановолокон оксиду ніобію і створюють дуже розвинену поверхню АОП.

Приклад 3

Зразок із ніобієвої фольги (99,99 %) розміром 15×5×0,1 мм попередньо хімічно полірували при кімнатній температурі протягом 5-10 с у розчині наступного складу: H₂SO₄:HNO₃:HF=5:2:2.

Умови процесу формування кристалічної наноструктурованої АОП на ніобії наведено в табл.

4.

Таблиця 4

Склад електроліту	Концентрація, моль/дм ³	Напруга, В	Час, год.	Температура, °С
H ₂ SO ₄	1			
NaF	0,5	60	2	20-22
ПАР	0,01			

Результати СЕМ (Фіг. 3) показують, що синтезована оксидна плівка має розвинену наноструктуровану поверхню у вигляді мікроконусів. Покриття рівномірно розподілене по всій поверхні зразка.

Перевагою електроліту, який заявляється, у порівнянні з найближчим аналогом та іншими відомими електролітами формування оксидних наноструктурованих покриттів на ніобії є підвищення технологічності процесу за рахунок зменшення часу електролізу та концентрації фторид-іонів, а також можливість отримати рівномірні наноструктуровані оксидні покриття аморфної або кристалічної структури з заданою морфологією поверхні.

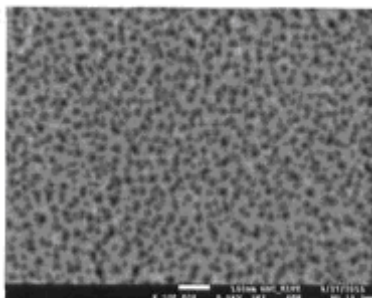
Джерела інформації:

1. Oikawa Y., Minami T., Mayama H. et al. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability // Acta Materialia. - 2009. - V. 57-P. 3941-3946.

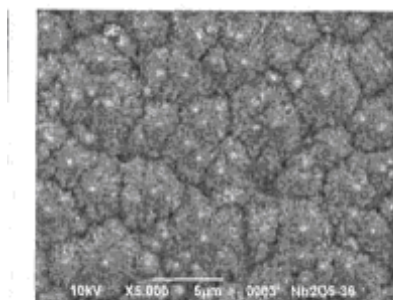
2. Robert L. Karlinsey Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization // Electrochemistry Communications. - 2005. - V. 7-P. 1190-1194.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

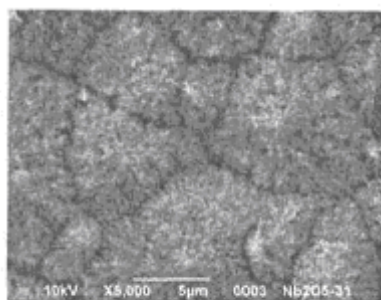
- 5 Електроліт для формування оксидних наноструктурованих покриттів на ніобії, що містить фторид-іони, який **відрізняється** тим, що додатково містить 0,9-1 моль/дм³ сірчаної кислоти та поверхнево-активну речовину 0,01-0,02 моль/дм³ додецилсульфат натрію, а концентрація фторидів (HF або NaF) складає 0,25-0,5 моль/дм³.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601