

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.А. ТЕРЕЩЕНКО, магистрант, НТУ «ХПИ»

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Исследованы особенности электрохимического синтеза анодных оксидов ниобия, сформированных в кислых электролитах с различным содержанием фторид-иона. Проанализированы физико-химические процессы, которые протекают при анодировании ниобия. Установлено, что морфология пленки связана с изменением условий электролиза. При определенных условиях анодирования образуется наноструктурированное оксидное покрытие, которое имеет самоорганизованный пористый слой Nb_2O_5 .

Ключевые слова: ниобий, формирование, анодирование, синтез наноструктур, пористый слой, морфология пленки.

Введение. Самоорганизация наноразмерных структур при электрохимической обработке наиболее ярко проявляется при формировании пористых анодных оксидов металлов (алюминия, титана, ниобия, тантала). Эти оксиды содержат массивы ориентированных перпендикулярно подложке пор. Отличительным фактором этих пленок является высокая степень упорядоченности в расположении пор и возможность управляемого варьирования диаметром пор в широком диапазоне (от 10 до 50 нм). Это позволяет использовать как функциональные свойства самих оксидов в различных приборах и конструкциях, так и создавать на их основе наноструктуры, характеризующиеся рядом принципиально новых свойств.

Интенсивно проводятся исследования и разработка эффективных методов синтеза пористых анодных оксидов металлов, однако, до сих пор не созданы единые подходы к объяснению механизмов образования упорядоченных массивов пор в ходе анодного окисления, что значительно сдерживает создание промышленных технологий формирования пористых оксидов металлов и наноструктур на их основе.

Целью данной работы является исследование самоорганизации пористого оксида ниобия при его анодном окислении, учитывающее соотношение скоростей окисления металла и растворения оксида, а также эволюцию во времени геометрических размеров пор в анодном оксиде ниобия.

© Л.В. Ляшок, А.А. Терещенко, 2014

Методика экспериментов. В качестве исходного материала для синтеза пористого анодного оксида ниобия использовали ниобиевую фольгу (толщина 0,1 мм; чистота 99,99 %). Анодное окисление проводили во фторопластиковой ячейке с применением источника постоянного тока Б5-50.

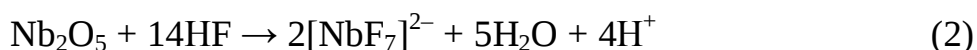
Рабочий электрод (анод) – пластинка ниобия, вспомогательный электрод (катод) – свинцовая сетка.

Перед каждым опытом ниобий химически полировали до зеркального блеска в растворе следующего состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$. После чего образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Для синтеза анодных пленок применяли раствор 1 М H_2SO_4 с добавлением различной концентрации HF (0,1 М – 0,5 М).

Микроструктуру синтезированных пленок ПОН исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM 7001F.

Результаты и их обсуждение. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей формирования пористого оксида ниобия, которые определяют геометрические размеры его наноструктуры.

Известно, что рост пористых оксидов обусловлен одновременным протеканием электрохимических процессов окисления металла на границе оксид-металл (1) и растворением оксида на границе с электролитом (2):



Рассматривая реальную структуру ниобия как дефектную, а естественную оксидную пленку как поверхность, наследующую эти дефекты, можно утверждать, что скорости процессов растворения в зависимости от степени дефектности поверхности на разных участках будут различны и будут также определяться концентрацией активатора. Проведенные исследования показали, что на образование пористой структуры оксида ниобия влияют режимы анодирования (гальваностатический или потенциостатический). Наиболее предпочтительным является потенциостатический режим анодирования, обеспечивающий формирование пористой структуры в более широком диапазоне размеров пор.

На рисунке 1 приведены хроноамперограммы ниобиевого электрода в 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации активатора при $U = 40$ В. При этом

по мере утолщения оксида ниобия уменьшается средняя напряженность поля, действующая в оксиде, и соответственно уменьшается ток, протекающий через систему, т.е. по существу этот режим является процессом нестационарным. Далее ток остается практически неизменным во времени. На этом заканчивается нестационарная стадия роста пористого оксида.

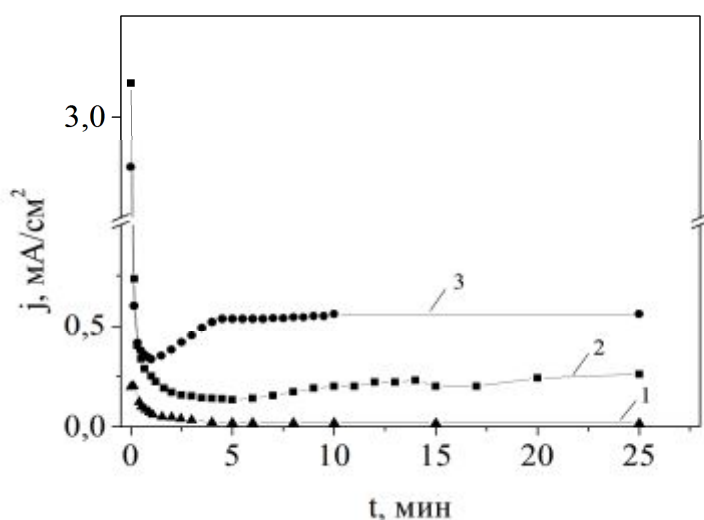


Рис. 1 – Зависимость плотности тока от времени анодирования при 40 В: 1 – 1 М H₂SO₄, 2 – 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 3 – 1 М H₂SO₄ + 0,5 М HF.

Увеличение концентрации HF сопровождается ростом остаточного тока при постоянном напряжении, свидетельствующем о формировании оксидного покрытия с более развитой (пористой) поверхностью.

Существует большое количество работ по экспериментальному установлению взаимосвязи между размерами пор пористого оксида ниобия и условиями его формирования [1 – 3]. Однако в этих работах упускается весьма важный аспект, связанный с установлением взаимосвязи между количеством электричества, расходуемого на формирование пористого оксида, и размерами его пор.

В связи с этим были проведены исследования и расчеты [3], базирующиеся на законе Фарадея.

Учитывая, что в процессе формирования пористого оксида общее количество электричества будет затрачиваться на образование оксида и его растворение, можно записать:

$$Q = Q_o + Q_p$$

где: Q_o и Q_p – количество электричества, расходуемое на образование и растворение оксида.

Количественная оценка составляющая Q_o и Q_p проводилась на основании экспериментальных данных при: $U = 40$ В, электролиты – 1 М H_2SO_4 ; 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF; 1 М $H_2SO_4 + 0,5$ М HF.

Плотность оксида $\rho(Nb_2O_5) = 4,36$ г/см³, электрохимический эквивалент $K(Nb_2O_5) = 0,992$ г/А·ч. Размер пор был определен по микрофотографиям сделанным методом сканирующей электронной микроскопии.

Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры АОП на ниобии

C(HF), М	$Q_{общ.},$ А·с	$Q_p,$ А·с	$Q_o,$ А·с	$m_{общ.} \cdot 10^{-6},$ г	$m_p \cdot 10^{-6},$ г	$m_o \cdot 10^{-6},$ г	$\delta_{общ.},$ нм	$d_{пор},$ нм
0	0,062	0	0,062	17,5	0	17,5	23,8	0
0,25	0,361	0,029	0,332	101,0	8,1	92,9	110,7	6 – 20
0,5	0,816	0,098	0,718	228,4	27,4	201	477,3	15 – 36

Результаты СЭМ подтверждают наличие самоорганизованной пористой оксидной пленки, синтезированной на ниобии в растворах, содержащих F^- . Следует отметить, что структура оксидного покрытия зависит от концентрации HF. При концентрации 0,25 М HF по всей поверхности образца образуются поры круглой формы диаметром от 8 до 20 нм (рис. 2 а).

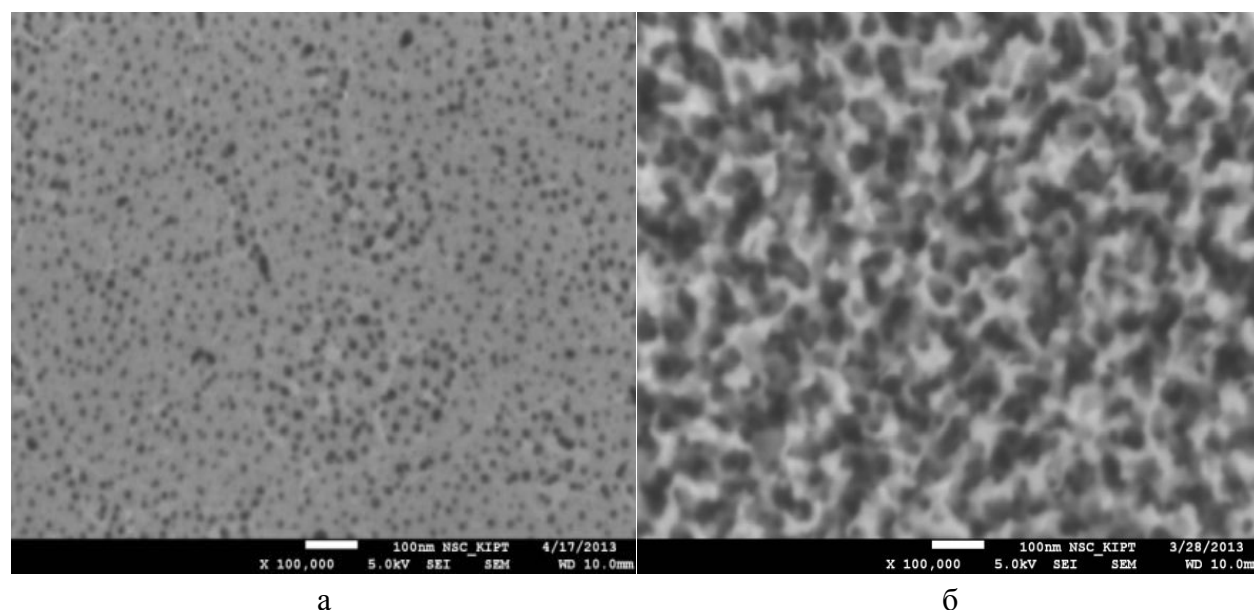


Рис. 2 – Микрофотографии поверхности анодного оксида ниобия, синтезированного на протяжении 1 часа в растворах: а – 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF, б – 1 М $H_2SO_4 + 0,5$ М HF.

С повышением концентрации HF агрессивность электролита возрастает, что в свою очередь способствует увеличению диаметра пор, а при концентрации 0,5 М HF процесс растворения оксида, по видимому, доминирует над процессом его формирования, в результате чего нарушается структура АОП за счет растравливания стенок пор (рис. 2 б).

Выводы.

Таким образом, основным фактором, определяющим кинетику процессов образования и дальнейшего роста пор, является соотношение скоростей и процессов образования и растворения оксида, связанных с активностью электролита.

Список литературы: 1. Сокол В.А. Особенности роста пористого оксида алюминия / В.А. Сокол // Материалы. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 75 – 82. 2. Щербаков А.И. Формирование нанопористых анодных пленок на чистом алюминии в серной кислоте / [А.И. Щербаков, Е.К. Оше, И.Б. Скворцова и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 176 – 180. 3. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds / K. Tanabe // Catalysis Today. – 2003. – № 78. – P. 65 – 77.

Bibliography (transliterated): 1. Sokol V.A. Osobennosti rosta poristogo oksida alyuminiya (Features of growth of porous alumina) / V.A. Sokol // Proceedings. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 75 – 82 (in Russian). 2. Shcherbakov A.I. Formirovanie nanoporistyih anodnyih plenok na chistom alyuminiy v sernoy kislote (Formation of nanoporous anodic films on pure aluminum in sulfuric acid) / [A.I. Shcherbakov, E.K. Osh, I.B. Skvortsov et al.] // Physical Chemistry of Surfaces and protection materials. – 2011. – Vol. 47, № 2. – P. 176 – 180 (in Russian). 3. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds / K. Tanabe // Catalysis Today. – 2003. – № 78. – P. 65 – 77.

Поступила (Received) 19.10.14