

разно использовать газодиффузионный анод на основе ПГ-50 со следующим содержанием активирующих добавок, (мг/см<sup>2</sup>): АУ – 35...39; WO<sub>3</sub> – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO<sub>3</sub> – 13...15; RuO<sub>2</sub> – 1,8...2,1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Staser J.A. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958.

2 Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2013. – Т. 86. – Вып. 11. – С. 1780-1785.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф. канд. техн. наук; В.П. Гомозов, доц. канд. техн. наук  
(НТУ «ХПИ» г. Харьков);

Л.И. Скатков («Agro» Ltd г. Беэр-Шева, Израиль);

С.А. Водолажченко, магистрант (НТУ «ХПИ» г. Харьков)

#### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ И ТАНТАЛА**

Электрохимический метод формирования пористых анодных оксидных пленок (АОП) на вентильных металлах (Al, Ti, Nb, Ta и др.) привлекает внимание многих исследователей, т.к. позволяет создавать оксидные материалы с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности [1, 2].

Нанопористый оксид ниобия и тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его перспективным с практической точки зрения. Данные материалы характеризуются возможностью эффективного их применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры, солнечные батареи, катализаторы, тонкопленочные литиевые аккумуляторы и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и тантале исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Опубликованные исследования по синтезу и управлению морфологией пористого оксида ниобия ПОН и тантала ПОТ немногочисленны, поскольку они являются сравнительно новыми материалами. Известно, что в зависимости от условий электролиза на ниобии и тан-

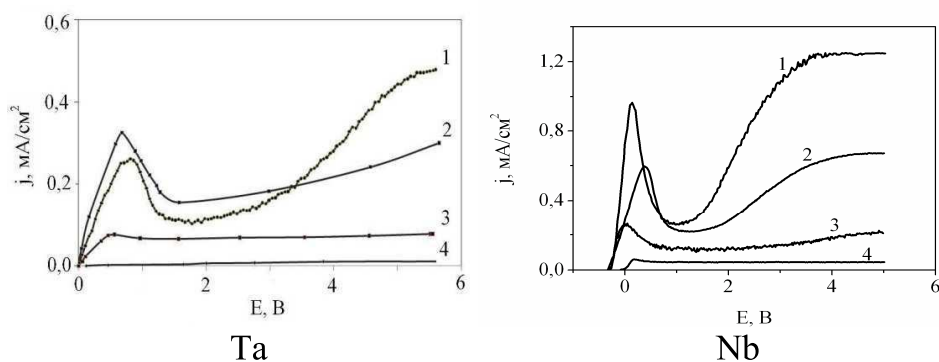
тале может быть сформирован аморфный или кристаллический оксид с различной морфологией поверхности. Однако в литературе практически отсутствует корреляция структурных параметров ПОН и ПОТ с условиями его формирования. Настоящая работа посвящена изучению роли активатора и режима анодирования в формировании нанопористого оксида ниобия и тантала аморфного или кристаллического типов.

В данной работе рассматривали исходную структуру поверхности ниобия и тантала как дефектную, содержащую естественную пленку оксида, наследующую дефекты поверхности после подготовительных операций. Предположили, что в связи с этим, вдоль поверхности этих металлов при наложении потенциала распределение электрического поля неоднородное, а скорости процессов электрохимического роста и растворения оксида на различных участках поверхности неодинаковы и зависят от степени ее дефектности и состава жидкостной обкладки двойного электрического слоя. В дефектных участках процесс растворения должен протекать ускоренно с образованием зародышей пор.

Анализ литературы [1, 2, 3] свидетельствует, что ПОН и ПОТ образуется во фторидсодержащих электролитах, слабо растворяющих оксидную пленку. Анионный состав электролита существенно влияет на динамику процессов в энергетически неоднородном пассивирующем слое. По сорбционной способности фторид-ион проявляет активизирующее действие. Депассивация образца начинается на участках с наибольшей активностью, а затем в этот процесс вовлекаются и менее активные участки. Взаимодействие фторида с поверхностью АОП приводит к образованию водорастворимых комплексов  $[\text{NbF}_7]^{2-}$  и  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ , что вызывает локальное растворение оксида, способствующее зарождению пор и формированию пористой структуры АОП.

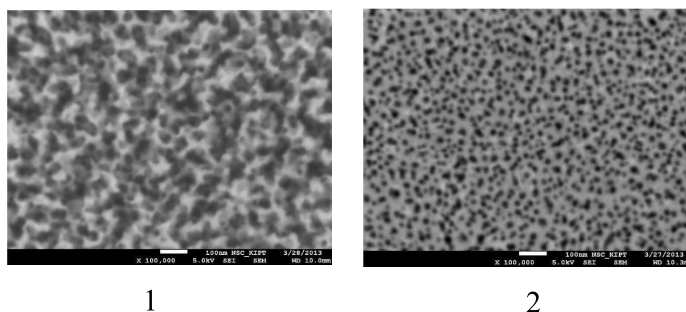
Поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ 50-1.1 при скорости развертки потенциала  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с в потенциодинамическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Для развития представлений об общих закономерностях электрохимического поведения ниобия и тантала в кислом электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и объяснения влияния природы катиона рассмотрим анодные поляризационные зависимости (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные поляризационные зависимости на ниобии и тантале: 1) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25M NH<sub>4</sub>F; 2) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25M NaF; 3) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25M HF; 4) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

На полученных кривых наблюдается максимум в диапазоне потенциалов от +0,05 до +0,45 В, который соответствует формированию барьерной пленки на ниобии, причем в электролитах 1 и 2 следующий подъем тока, соответствующий росту пористого оксида, значительно выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения активных центров поверхности в этих электролитах сопоставимо со скоростью образования АОП.

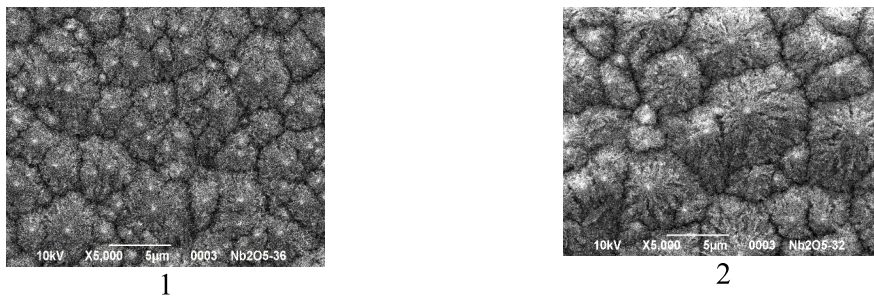


**Рисунок 2 - СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.: 1) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 М HF, 60 В; 2) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 М HF, 20В**

В АОП на тантале и ниобии возможно образование кристаллической фазы при температуре ниже 373 К, если пленка, контактирующая с электролитом, находится под действием сильного электрического поля. В отличие от термической кристаллизации в этом случае не происходит превращения аморфной АОП в кристаллическую, а кристаллы растут на поверхности металла под уже существующей аморфной пленкой. Как было отмечено выше, при электрохимическом формировании АОП на тантале и ниобии варьируя режимом анодирования возможно получать кристаллическую структуру оксида. Для развития кристаллов необходимо длительное время, поэтому такая кристаллизация наблюдается при вольтстатическом анодировании.

Морфологию и толщину полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM-7001F и JSM-6390LV.

Растущие кристаллы имеют форму неправильных многогранников (рис. 3). Такое кристаллическое образование состоит из игольчатых кристаллов, радиально расходящихся от начала ядра кристаллизации. Неправильная форма кристаллов связана с тем, что секторы растут с различной скоростью.



**Рисунок 3 - СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 5 ч. при 60 В: 1) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 М HF; 2) 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 М HF**

Все микроконусы состоят из сильно разветвленных нановолокон оксида ниобия и создают очень развитую поверхность, которая может иметь разнообразное функциональное применение, учитывая, что кристаллический оксид ниобия значительно более устойчив при повышении температуры, чем соответствующий аморфный оксид.

Таким образом, проведенные исследования показали влияние природы электролита на формирование пористого оксида ниобия. Использование активатора (фторида) позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования оксида с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования на ниобии можно синтезировать пористые АОП аморфной или кристаллической структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Андриященко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андриященко. – Х: «Вища школа». Издательство при Харьковском университете, 1985.
2. Minagar S., Berndt C.C., Wang J., Ivanova E., Wen C. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces // *Acta Biomaterialia*. –2012. – Vol. 8, № 8. – P. 2875–2888.
3. Yu H, Zhu S, Yang X, Wang X, Sun H, Huo M (2013) Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes. *PLoS ONE* 8(6): e66447.