

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

Л.Скатков (Технический отдел, Беер-Шева, Израиль);
С.А. Водолажченко, магистрант (НТУ «ХПИ» г.Харьков)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА ТАНТАЛА

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

Нанопористый оксид тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его перспективным с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого спектра устройств таких как газовые сенсоры [3], катализаторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования аморфной или кристаллической АОП на тантале и исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Цель настоящей работы – изучение роли активатора и режима анодирования в формировании нанопористого оксида тантала аморфного или кристаллического типов.

В качестве рабочего электрода использовали танталовую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99%. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 – 250 С) в растворе следующего состава: HNO_3 : H_2SO_4 : HF =5:2:2. АОП формировали в растворах 1М H_2SO_4 , а также с апротонным растворителем с добавлением (HF , NaF , NH_4F).

Анодирование осуществляли с использованием источника тока Б5-50 при комнатной температуре в вольтстатическом режиме, варьируя напряжение от 20 до 80 В.

Порязризационные 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. Морфологию и толщину порученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной

микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM – 7001 и JSM – 6390 LV.

В данной работе рассматривали исходную структуру поверхности тантала как дефектную, содержащую естественную пленку оксида, наследующую дефекты поверхности после подготовительных операций. Предложили что в связи с этим вдоль поверхности тантала при наложении потенциала распределение электрического поля неоднородное, а скорость 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.

Анионный и катионный составы электролита существенно влияют на динамику процессов в энергетически неоднородном пассивирующем слое. По сорбционной способности фторид-ион проявляет активирующее 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 $[\text{TaF}_7]^{2-}$, что вызывает локальное растворение оксида, способствующее зарождению пор и формированию пористой структуры АОП.

Для развития представлений об общих закономерностях электрохимического поведения тантала в кислом электролите $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ и объяснения влияния природы катиона рассмотрим анодные поляризационные зависимости (а). Также были сняты зависимости в апротонном электролите с содержанием этиленгликоля (EG) (b).

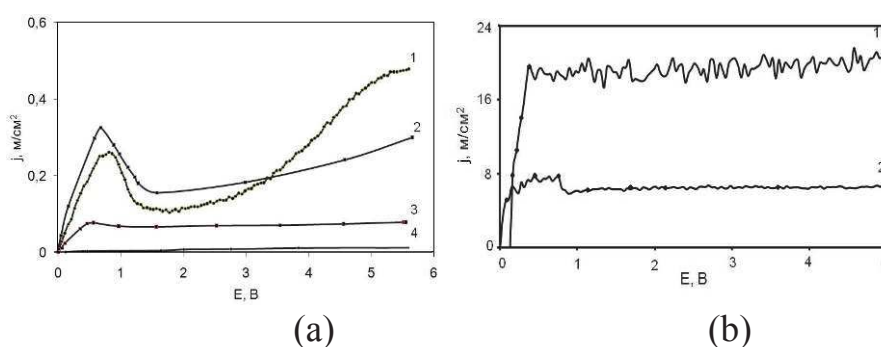


Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные поляризационные зависимости на тантале (а): 1) $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NH}_4\text{F}$; 2) $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M NaF}$; 3) $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M HF}$; 4) $1\text{M H}_2\text{SO}_4$. (b): EG + NaF; EG + NH_4F

На полученных кривых наблюдается максимум в диапазоне потенциалов от + 0,25 до + 0,55 В, который соответствует формирова-

нию барьерной пленки на тантале, 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.

Более низкий ток наблюдается в электролите с добавлением HF. Этот факт можно объяснить тем, что HF принадлежит к кислотам средней силы и не полностью распадается в растворе. В свою очередь NaF и NH₄F распадается полностью, что способствует увеличению концентрации фторид-ионов в результате чего происходит изменение электрофизических параметров процесса (плотности тока, температуры в зоне реакции и др.). Которые непосредственно влияют на кинетику формирования и характеристики оксидного слоя.

Результатами СЭМ подтверждено, что при напряжении формирования 80В, в течение 2 часов, на поверхности тантала образуется пористый кристаллический оксид (рисунок 2, а). При наличии активатора HF образуется пористый аморфный оксид (рисунок 2, б).

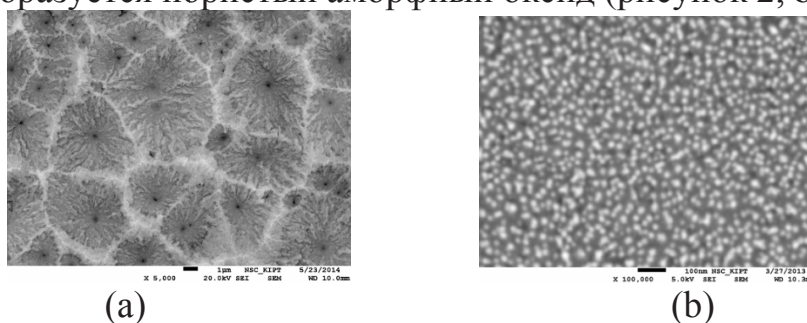


Рисунок 2 – СЭМ поверхности пористого оксида тантала, синтезированного при напряжении 80 В:
а – 1М H₂SO₄ + 0,5М NaF, 2 час., б – 1М H₂SO₄ + 0,5М HF, 1 час.

Таким образом, из проведенных исследований видно, что более высокое напряжение и длительное время анодирования приводит к увеличению размеров микроконусов и их количества на поверхности тантала.

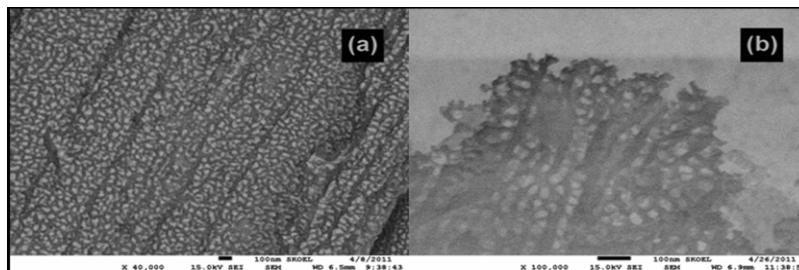


Рисунок 3 – СЭМ-изображения пленок оксида тантала при 20В, образованных в апротонном электролите с NH₄F. 1 час.
(а) вид сверху; (б) фрагмент.

Из изображения СЕМ, взятых из статьи [3], показанного на (рисунке 3, а), можно видеть, что пленка оксида тантала является однородной, и многие нано поры распределяются непрерывно по всей пленке, демонстрируя кораллоподобную морфологию. Диаметр пор составляет от 30 нм до 50 нм. Кораллоподобные пленки с нанопористой шероховатой поверхностью будут обеспечивать больше участков поверхности для фотокатализа и повышать фотокаталитическую способность.

Таким образом, проведенные исследования показали влияние природы электролита на формирование пористого оксида тантала. Использование активатора (фторида) позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования оксида с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования на тантале, можно синтезировать пористые аморфные или кристаллические АОП с различной геометрией пор. Благодаря чему увеличивается каталитически активная поверхность, которая может быть использована для катализа и фотокатализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Андрющенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрющенко. – 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. Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes. *PLoS ONE* 8(6): e66447.
4. I.Sieber, B.Kannan, P.Schmuki Self-Assembled Porous Tantalum Oxide Prepared in H₂SO₄ /HF Electrolytes DOI:10.1149/1.1859676