

адгезию наносимых гальванических покрытий. Раствор обладает повышенным ресурсом и легко регенерируется.

Рабочий раствор готовится простым разбавлением композиции водой и не требует введения дополнительных компонентов.

Выше приведен только краткий перечень предлагаемых к внедрению процессов – по полному списку всегда смогут проконсультировать наши специалисты.

Т.к. мы являемся разработчиком и производителем, и отсутствует промежуточное звено в виде посредника – все эти факторы позволяют нам формировать цены на минимально возможном уровне и тем самым оптимизировать затраты наших Заказчиков.

Также хотим отметить, что наши Заказчики всегда в курсе современных тенденций в практической электрохимии и гарантированно получают стабильное качество, квалифицированные консультации и технологическую поддержку.

УДК 546.824.31

А.С. Камышева,  
Л.П. Милешко,  
А.И. Королева

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА**

Ранее нами было установлено, что наилучший результат в смысле рН-чувствительности дают ионоселективные полевые транзисторы с мембранами на основе оксида ниобия и тантала [1].

Как известно, термодинамический анализ реакций электролитического анодирования металлов и полупроводников обеспечивает возможность прогнозирования роли различных компонентов в процессах роста анодных оксидных пленок (АОП) [2].

В [3] были созданы предпосылки для построения фундаментальной теории, описывающей физико-химический механизм введения легирующей примеси в состав анодной пленки в процессе электролитического анодирования, что открывает перспективы для эффективного применения АОП как нового материала наноэлектроники.

Как и в [4] для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций был принят обычный критерий – абсолютная величина изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

где:  $\Delta H_{298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтальпии;  $\Delta S_{298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтропии.

«Чем больше абсолютная величина  $\Delta G_{298}^{\circ}$ , тем полнее вещества вступают между собой в реакцию» [5, с.218].

Изменение термодинамических характеристик  $Y(\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ и } S_{298}^{\circ})$  рассчитывалось по обобщенному уравнению [6]:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu' Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu Y_i,$$

где  $Y'_i$  – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а  $Y_i$  – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам;  $\nu'_i$ ,  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

В соответствии с данными термодинамических расчетов, мера химического сродства ниобия (абсолютная величина  $|\Delta G_{298}^{\circ}|$ ) к анионам уменьшается в следующем ряду:  $\text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HSO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{B(OH)}_4^- > \text{HSO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ , а для тантала в ряду:  $\text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{HSO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HSO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{B(OH)}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ .

При анализе анодных процессов следует также учитывать, что в результате реакций, протекающих на металлах в фосфатных электролитах, наряду с оксидами металлов образуются твердофазные продукты-  $\text{P}_2\text{O}_5$  или  $\text{P}$ , а для боратных электролитов побочными продуктами являются  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}$ .

Таким образом, для установления механизмов образования анодных оксидных пленок (АОП) металлов в фосфатных и боратных электролитах необходимо определить какая доля вещества АОП принадлежит побочным продуктам реакций металлов с  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{BO}_3^{3-}$  соответственно, что является темой отдельного экспериментального исследования.

## ВЫВОДЫ

Построены термодинамические модели процессов анодного окисления ниобия и тантала, позволяющие осуществлять прогноз

состава их анодных оксидов в соответствии с употребляемыми электролитами, содержащими те или иные компоненты.

Оценена реакционная способность металлов по отношению к анионам электролитов.

Обнаружено, что в состав анодных оксидных пленок Nb и Ta могут включаться легирующие добавки в зависимости от природы анионов, поставляемых компонентами электролитов.

Результаты термодинамического моделирования могут быть применены для выбора компонентных составов анодирующих растворов, обеспечивающих получение анодных оксидных пленок этих элементов заданного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Камышева А.С., Милешко Л.П. Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик ионоселективных полевых транзисторов для обеспечения экологической безопасности // Технологии техносферной безопасности. 2017. № 4 (74). С. 231-236.

2. Милешко Л.П. Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах // В книге: Sviridov Readings 2018 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education : Book of Abstracts. Minsk, 2018. С. 165-166.

3. Mileshko L.P. Doped Anodic Oxide Films Obtained on Silicon and Silicon Compounds: Preparation, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No.13. - PP. 1494-1510.

4. Милешко Л.П., Королев А.Н. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2009. 186 с.

5. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. Учебное пособие для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1979. – 293 с.

6. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия. 1985. 136 с.