

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POROUS NIOBIUM OXIDE

L.V. Lyashok , S.A. Vodolazhchenko, , S.G. Deribo, V.P. Gomofov

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

Self-organization of porous structures during electrochemical processing is most pronounced during the formation of porous anodic metal oxides (aluminum, titanium, tungsten, niobium, tantalum). Niobium foil with a thickness of 0.1 mm and a purity of 99.99 % was used as a working electrode. For the formation of niobium oxides, 1 M H₂SO₄ solutions with the addition of HF (0.1 M; 0.25 M; 0.5 M; 1 M) Polarization studies were carried out on a P-45X potentiostat. in potentiodynamic mode. The reference electrode is saturated silver chloride. The magnitudes of the potentials are given relative to the normal hydrogen electrode. The morphology of the obtained coatings was studied using scanning electron microscopy using a JSM-7001F microscope. It is shown that the use of fluoride ion activator and electrolytes of different nature allows at the initial stage of anodizing to provide conditions for the formation of a anodic oxide film with different surface morphology.

Keywords: electrochemical dissolution; anodic behavior; niobium; porous niobium oxide; electrolyte; oxidizer; synthesis.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Л. В. Ляшок, С. А. Водолажченко, С. Г. Дерибо В.П. Гомозов

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Нанопористый оксид ниобия, сформированный с помощью электрохимического метода, может иметь аморфную или кристаллическую структуру с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности и быть использован для создания композиционных материалов [1]. Анодная оксидная пленка (АОП) на ниобии обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость,

каталитическая активность и др.), что делает ее перспективной с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры [2], солнечные батареи [3], катализаторы [3], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и исследование их свойств представляет существенную научно-практическую значимость.

Изучение анодного поведения ниобия проводили в растворах 1 М H_2SO_4 с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М). Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р – 45Х. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 – 25°C) в растворе следующего состава: H_2SO_4 : HNO_3 : HF = 5 : 2 : 2. Материалом противоэлектрода служил свинец. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы EIS Spectrum Analyse. Данная программа позволяет моделировать частотные зависимости, различных эквивалентных схем и сравнивать их с экспериментально полученными результатам на ниобиевых образцах с АОП, и таким образом, позволяет подобрать эквивалентную схему, которая максимально точно будет описывать поведение исследуемой системы [4]. Путем анализа рассчитанных параметров выбранной эквивалентной схемы проводили оценку синтезированных оксидных покрытий.

Установлено, что при анодировании ниобия в растворе 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации HF в исследуемом диапазоне наблюдается общая тенденция повышения плотности тока (рис. 1), что может быть обусловлено взаимодействием F^- с пленкой Nb_2O_5 , приводящим к активации поверхности оксида. На кривых (рис.1) наблюдается один максимум тока, что

свидетельствует о необратимости протекания процесса формирования оксида ниобия. Значение пика тока увеличивается с ростом концентрации фторид-ионов в электролите. Резкий подъем анодного тока и переход системы в пассивное состояние связаны с формированием монослоя оксида высшей степени окисления на границе с электролитом.

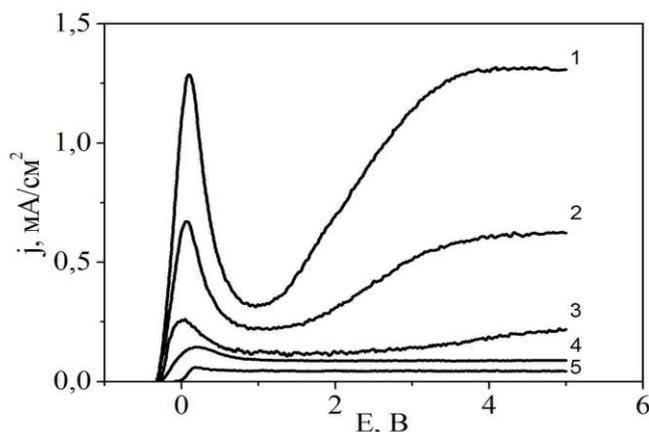


Рис. 1. Потенциодинамические анодные зависимости ниобия, которые получены в растворах: 1) 1M H₂SO₄ + 1M HF; 2) 1M H₂SO₄ + 0,5M HF; 3) 1M H₂SO₄ + 0,25M HF; 4) 1M H₂SO₄ + 0,1M HF; 5) 1M H₂SO₄.

Приведенные кривые показывают увеличение тока в диапазоне потенциалов от - 0,05 до + 0,45 В, что соответствует образованию барьерной пленки на ниобии. В электролитах 1 и 2 следующий рост тока, соответствующий росту пористого оксида, намного выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения центров активной поверхности в этих электролитах преобладает над скоростью образования АОП.

При увеличении напряжения от 20 до 60 В морфология поверхности оксидной пленки также меняется, что видно из сравнения рис. 2.1 и 2.2. Это может быть связано с повышением скорости растворения оксида из-за локального разогрева электролита в порах при высоких напряжениях. Толщина синтезированных аморфных пленок ПОН находится в диапазоне от 90 до 200 нм.

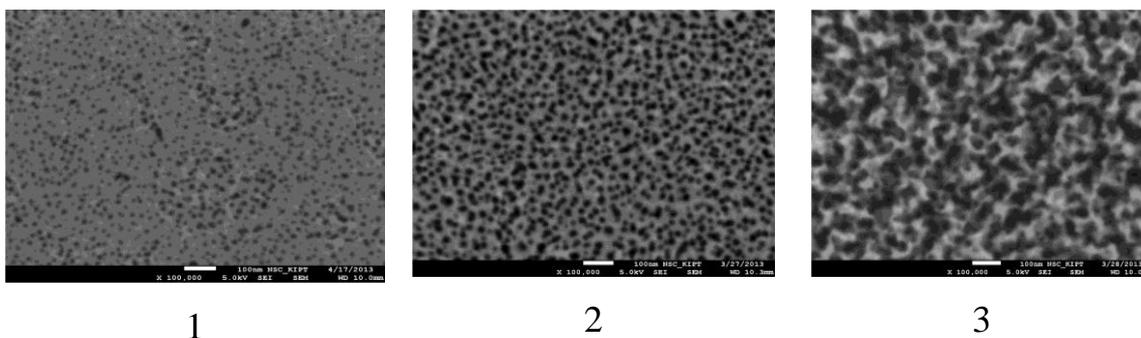


Рис. 2. СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.: 1) 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 20 В; 2) 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 60 В; 3) 1 М H₂SO₄ + 0,5 М HF, 60В.

Выявленные совокупности особенностей морфологии синтезированных пленок является очень сложной научной задачей, для решения которой целесообразно использовать метод электрохимической импедансной спектроскопии. Изучая отклик системы на возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды в широком диапазоне частот, можно получить информацию о структуре и свойствах границе раздела электрод / электролит.

В связи с тем, что пористые АОП состоят, как указано выше, из двух частей - внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого, для моделирования границе раздела электрод / электролит была использована эквивалентная электрическая схема, которая обычно применяется для описания импедансных спектров двухслойных оксидных покрытий (рис. 3).

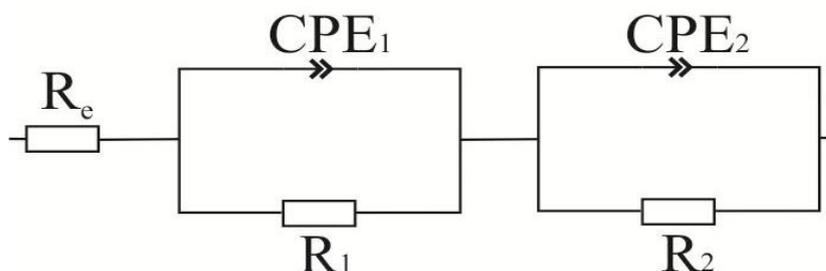


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема пористого анодного оксида ниобия

В этом случае высокочастотный отклик системы, описываемой элементами R₁-CPE₁, относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами R₂-CPE₂ - к внутреннему беспористому барьерному

слою (рис. 2). Аналогичная эквивалентная схема может адекватно применяться и к АОП пористого типа.

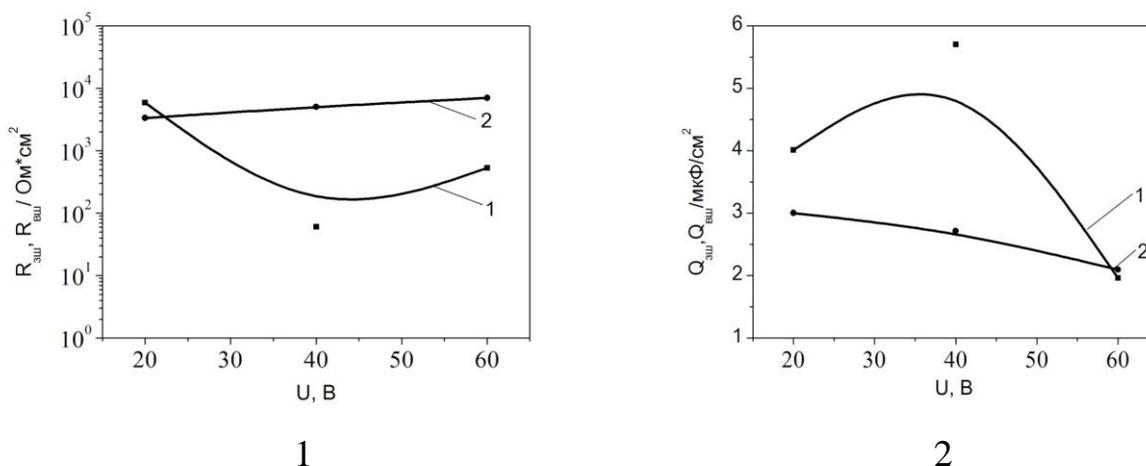


Рис. 4. Зависимость сопротивления и емкости пористого пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,25\text{M HF}$
1 - внутренний слой оксида; 2 - внешний слой оксида.

Сопротивление пористых пленок, сформированных в электролитах, содержащих фторид-ионы меньше на порядок, чем у барьерных пленок. Значение емкости барьерного слоя наоборот уменьшается с повышением напряжения анодирования (рис. 4.2), указывая на увеличение толщины оксида.

Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

Литература

- [1] Получение нанопористого оксида ниобия / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева // Перспективные материалы. — 2014. — № 2. — С. 66–70.
- [2] Poinern G., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // Materials. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 487-526
- [3] Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. – 2007. – Vol. 139. – P. 1–23.
- [4] Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb_2O_5 : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // Acsnano. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045–4053.