

*І.А. ТОКАРЄВА*, асп., НТУ «ХП»,

*Б.І. БАЙРАЧНИЙ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,

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

*Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО*, магістрант, НТУ «ХП»,

*А.А. ТЕРЕЩЕНКО*, магістрант, НТУ «ХП»

## **КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ НІОБІЮ**

Досліджено кінетичні закономірності анодного окиснення ніобію у кислих електролітах з фторидом та без. Визначено, що процес формування анодної оксидної плівки на ніобії характеризується дифузійною кінетикою та є необоротним. Показано, що введення в електроліт  $F^-$  призводить до появи в електродному процесі хімічної стадії, та сприяє утворенню пористої оксидної плівки.

**Ключові слова:** ніобій; анодне окиснення; пористий оксид ніобію; оксидна плівка.

**Вступ.** Одним з найбільш перспективних методів формування оксидних наноматеріалів, як з технологічної, так і з економічної точок зору, є метод анодного окиснення (анодування) вентильних металів, зокрема ніобію, в електролітах, що слабо розчиняють оксид. Його переваги полягають у тому, що даний спосіб дозволяє отримувати нанопористі оксидні плівки, морфологію і властивості яких можна легко регулювати, варіюючи умовами проведення електролізу [1 – 3]. Отже, розуміння процесів, які лежать в основі отримання оксидних наноматеріалів методом анодування, – найважливіша умова їх формування із заданим набором характеристик. Дана робота присвячена дослідженню основних кінетичних параметрів процесу анодного окиснення ніобію.

**Методика експериментів.** Робочим електродом була ніобієва фольга товщиною 0,1 мм, чистотою 99,99 %. Перед кожним дослідом зразки хімічно полірували [4]. Для синтезу анодних оксидних плівок (АОП) використовували розчини 1 М  $H_2SO_4$  та 1 М  $H_2SO_4$  з додаванням 0,25 М HF. Всі електроліти готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Анодування здійснювали у фторопластовій комірці з використанням джерела постійного струму Б5-50 у потенціостатичному режимі при кімнатній температурі. Поляризаційні вимірювання проводили на потенціостаті ПІ 50-1.1 при швидкості розгортки потенціалу (s) від  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-1}$  В/с у потенціодинамічному

режимі. Величини потенціалів перераховували відносно нормального водневого електроду. Мікроструктуру отриманих зразків вивчали за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на мікроскопі JSM-7001F.

**Результати та їх обговорення.** Для визначення кінетичних параметрів процесу анодного окиснення ніобію досліджували його електрохімічну поведінку в кислому середовищі. Аналіз поляризаційних залежностей (рис. 1), отриманих на ніобієвому електроді в електролітах з активатором ( $F^-$ ) і без, свідчить, що на обох кривих спостерігається один характерний максимум.

При додаванні фториду стаціонарний потенціал ніобію зсувається у негативний бік, струм піку значно збільшується, а при потенціалах вище 2 В на кривій 1 (рис. 1) спостерігається друга хвиля росту струму, наявність якої можна пояснити переходом від бар'єрного до пористого окисдування. Виходячи з цього, робимо висновок, що у присутності  $F^-$  відбувається активація поверхні ніобієвого електроду, яка сприяє зародженню пор і формуванню пористої структури оксиду, що було підтверджено даними СЕМ (рис. 2).

Обробка результатів поляризаційних вимірювань на ділянці підйому густини струму (рис. 1) у тафелєвських координатах наведена на рис. 3. Аналіз отриманих залежностей свідчить, що процес формування АОП на ніобії в електролітах з  $F^-$  і без, характеризується дифузійною кінетикою (лінійність залежності  $\lg(1 + j_a/j_{gp}) - \Delta E$ ) [5].

На підставі графоаналітичної обробки (рис. 4) експериментальних даних встановлено, що для обох досліджуваних систем струм піку залежить від швидкості розгортки потенціалу (рис. 4а), що характерно для необоротних процесів [6].

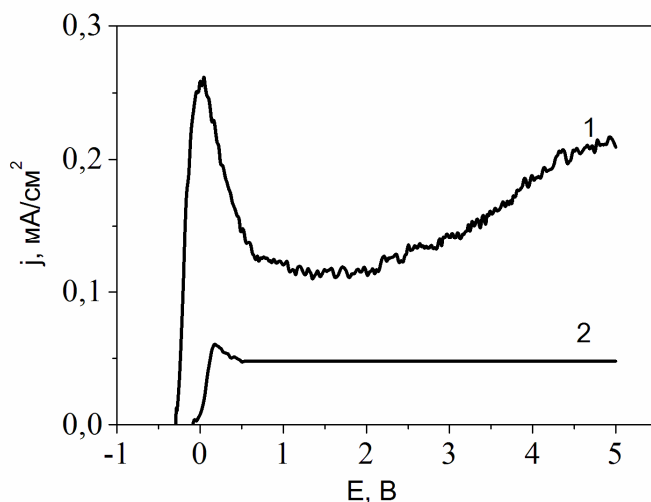


Рис. 1 – Потенціодинамічні поляризаційні залежності ніобію у розчинах: 1) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF; 2) 1 М  $H_2SO_4$  при швидкості розгортки потенціалу  $1 \cdot 10^{-2}$  В/с.

Разом з тим, в обох електролітах спостерігається збільшення потенціалу струму піку із зростанням швидкості розгортки, що також є свідомством на користь незворотності процесу анодування ніобію.

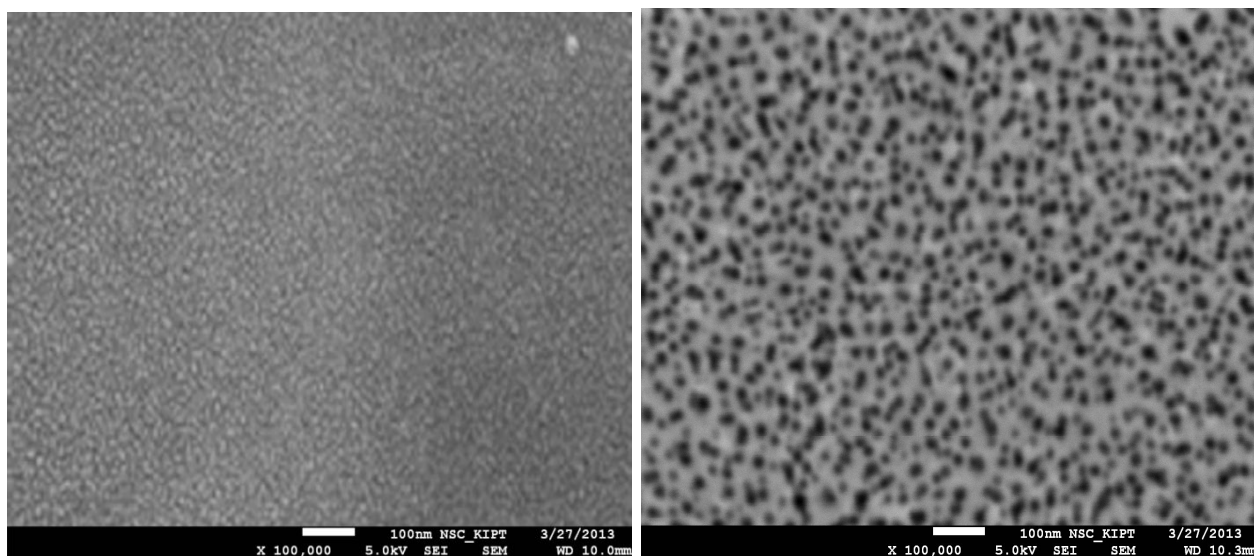


Рис. 2 – Мікрофотографії поверхні анодного оксиду ніобію, синтезованого протягом 1 год у розчинах: а) 1 М  $H_2SO_4$ ; б) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF.

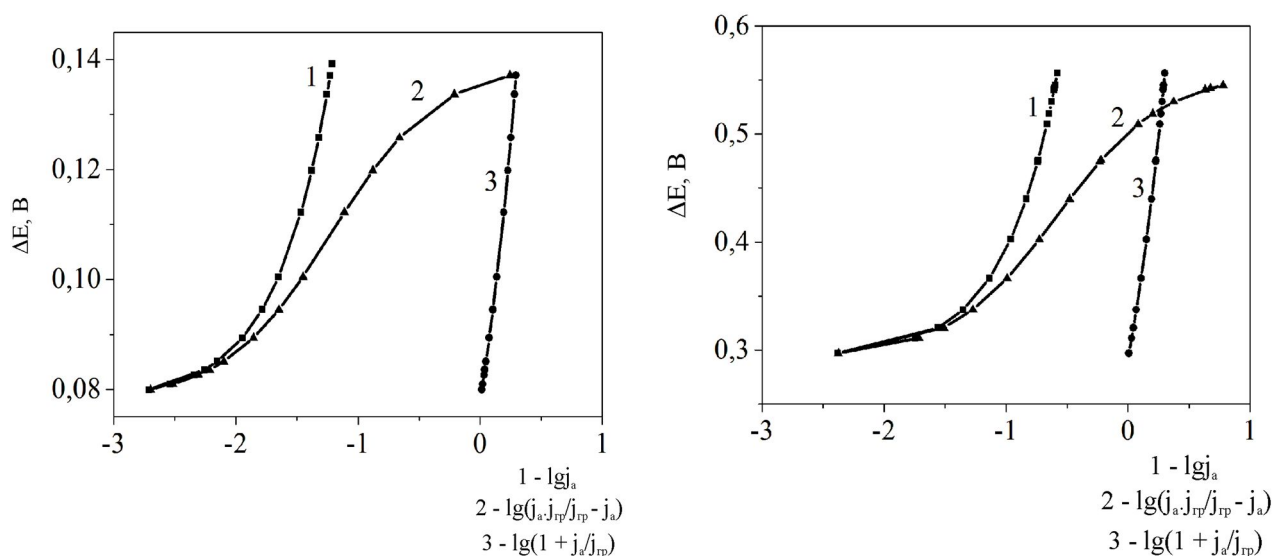


Рис. 3 – Поляризаційні залежності анодного окиснення ніобію в координатах електрохімічної (1), змішаної (2) та дифузійної (3) кінетики: а) 1 М  $H_2SO_4$ ; б) 1 М  $H_2SO_4$  + 0,25 М HF.

Встановлено, що при анодуванні ніобію у кислому електроліті з фторидом, функція  $j_{\text{п}}/s^{1/2} - s$  (рис. 4б) має нелінійний характер і зменшується із зростанням швидкості розгортки потенціалу, що вказує на наявність в електродному процесі хімічної стадії [7] та підтверджує взаємодію фториду з поверхнею оксиду ніобію.

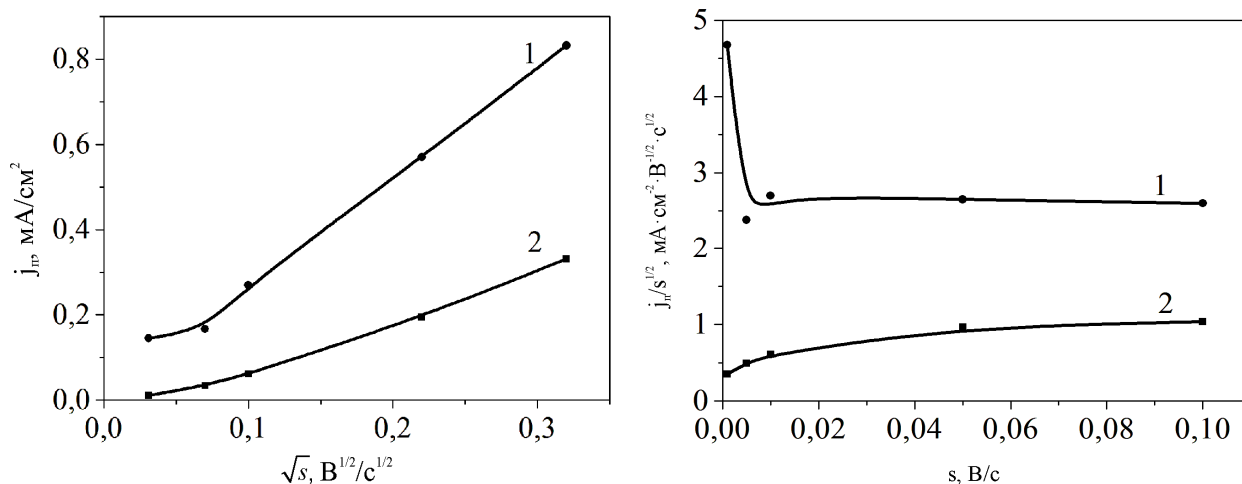


Рис. 4 – Діагностичні критерії реакції окиснення ніобію у розчині: 1) 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 М HF; 2) 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Основні кінетичні параметри реакції окиснення ніобію наведено у таблиці. Можемо зазначити, що в електроліті з фторидом стаціонарний потенціал ( $E_c$ ), потенціали піку ( $E_p$ ) та напівпіку ( $E_{p1/2}$ ) зсуваються у негативний бік. Скоріш за все така поведінка системи пов'язана з активацією окисненої поверхні фторид-іонами. Депасивація електроду починається на активних ділянках. Відомо, що взаємодія фториду з АОП ніобію призводить до утворення водорозчинного комплексу  $[NbF_7]^{2-}$ , локального розчинення оксиду і формування пористої структури [1]. Величина густини струму піку ( $j_p$ ) у фторидвмістному електроліті значно вища, ніж у розчині без фториду. Це можна пояснити збільшенням поверхні оксиду за рахунок розчинення АОП ніобію внаслідок її взаємодії з HF. Значення критерію Семерано ( $X_s$ ) свідчать про адсорбційно-дифузійну природу піку струму з переважним внеском дифузії при введенні в електроліт F<sup>-</sup> [8].

Таблиця – Кінетичні параметри окиснення ніобію

Електроліт	$E_c$ , В	$E_p$ , В	$E_{p1/2}$ , В	$j_p$ , mA/cm <sup>2</sup>	$X_s$
1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,089	0,178	0,073	0,061	0,75
1 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,25 М HF	-0,293	0,058	-0,187	0,256	0,55

**Висновки.** Таким чином, на підставі результатів дослідження електрохімічної поведінки ніобію в кислих розчинах встановлено, що склад електроліту не суттєво впливає на кінетичні характеристики процесу. Формування АОП на ніобії характеризується дифузійною кінетикою, що являє собою ускладнення транспорту носіїв току у твердій фазі.

**Список літератури:** 1. Sieber I. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / [I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki] // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – P. 97 – 100. 2. Щербачков А.И. Формирование нанопористых анодных пленок на чистом алюминии в серной кислоте / [А.И. Щербачков, Е.К. Оше, И.Б. Скворцова и др.] // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 176 – 180. 3. Macak J.M. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications / [J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov et al.] // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2007. – Vol. 11. – P. 3 – 18. 4. Токарева І.А. Електрохімічний синтез поруватого анодного оксидного шару на ніобії / [І.А. Токарева, Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок та інші.] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 4. – С. 185 – 187. 5. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підручник / Л.І. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 6. Глушкова М.А. Кинетика электрохимического восстановления серебра и кобальта из цитратных электролитов / М.А. Глушкова, М.В. Ведь // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2010. – № 30. – С. 97 – 101. 7. Байрачний Б.И. Электроосаждение меди из виннокисло-сульфаматного электролита / Б.И. Байрачний, Е.В. Семкина // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2012. – Т. XX, № 2. – С. 38 – 42. 8. Петрова Т.П. Кинетика и механизм электровосстановления ионов висмута (III), из растворов содержащих динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [Т.П. Петрова, И.Ф. Рахматуллина, К.В. Зеленецкая, М.С. Шапник] // *Исследовано в России*. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2001/045.pdf>.

*Надійшла до редколегії 21.10.13*

УДК 544.653.23

**Кінетичні характеристики анодного окиснення ніобію / І.А. ТОКАРЕВА, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО, А.А. ТЕРЕЩЕНКО** // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 157 – 161. – Бібліогр.: 8 назв.

Исследованы кинетические закономерности анодного окисления ниобия в кислых электролитах с фторидом и без. Определено, что процесс формирования анодной оксидной пленки на ниобии характеризуется диффузионной кинетикой и является необратимым. Показано, что введение в электролит F<sup>-</sup> приводит к появлению в электродном процессе химической стадии, и способствует образованию пористой оксидной пленки.

**Ключевые слова:** ниобий; анодное окисление; пористый оксид ниобия; оксидная пленка.

The kinetic regularities of anodic niobium oxidation in acid electrolytes with and without fluoride were studied. It was determined that the formation of the anodic oxide film on niobium is characterized by the diffusion kinetics and is irreversible. It is shown that the supplemental of the electrolyte F<sup>-</sup> leads to the appearance of the electrode process of chemical stage and contributes to the formation of the porous oxide film.

**Keywords:** niobium; anodic oxidation; porous niobium oxide; oxide film.