

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО, магистрант, НТУ «ХПИ»

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Методом электрохимической импедансной спектроскопии определены эквивалентные схемы, элементы которых характеризуют основные свойства синтезированных АОП. Выявлена взаимосвязь условий формирования оксида ниобия с его морфологическими особенностями и полупроводниковыми свойствами для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор. Определены факторы, влияющие на морфологию поверхности синтезированных оксидных пленок и исследованы их свойства.

Ключевые слова: ниобий, анодная оксидная пленка, электрохимическая импедансная спектроскопия, пористый оксид ниобия, мост переменного тока, импедансный спектр.

Введение. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию пористых наноструктурированных оксидов переходных материалов, среди которых особый интерес представляет оксид ниобия. Это обусловлено рядом его функциональных свойств, таких как биологическая совместимость, фотокаталитическая активность, которые открывают перспективу практического использования наноструктурированного оксида ниобия в качестве электродного материала газоселективных сенсоров, катализаторов органического синтеза и др. Методом электрохимического оксидирования возможно сформировать анодную пленку на ниобии, представляющую собой массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке, имеющих аморфное строение или кристаллическое, обладающее поверхностной пористостью [1]. Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи условий формирования Nb_2O_5 с его морфологическими особенностями для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок (АОП) с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор.

Методика экспериментов. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в растворе $H_2SO_4 : HNO_3 : HF = 5 : 2 : 2$ [2] перед каждым опытом. Для АОП использовали растворы 1 М H_2SO_4 и 1 М H_2SO_4 с добавлением различной концентрации HF (0,25 М; 0,5 М). Все электролиты готовили

© Л.В. Ляшок, Ю.В. Мирошниченко, 2014

из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Импедансные измерения выполняли с помощью моста переменного тока Р-5083 в диапазоне частот 0,021 – 100 кГц. В качестве рабочего раствора использовали 1 М H_2SO_4 . Микроструктуру полученных образцов изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM-7001F и JSM-6390LV.

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 в форме диаграмм Боде – зависимостей модуля импеданса $|z|$ и фазового угла Q от частоты f – представлены результаты импедансных исследований системы, состоящей из оксида ниобия и электролита. По экспериментальным значениям $|z|$ производился расчет параметров оксидных слоев, а по характеру временных констант на зависимости $Q(f)$ оценивались изменения в процессе переноса заряда на границе раздела Nb_2O_5 / электролит, что в целом позволило разделить вклады морфологического фактора беспористого и пористого слоев в суммарный отклик.

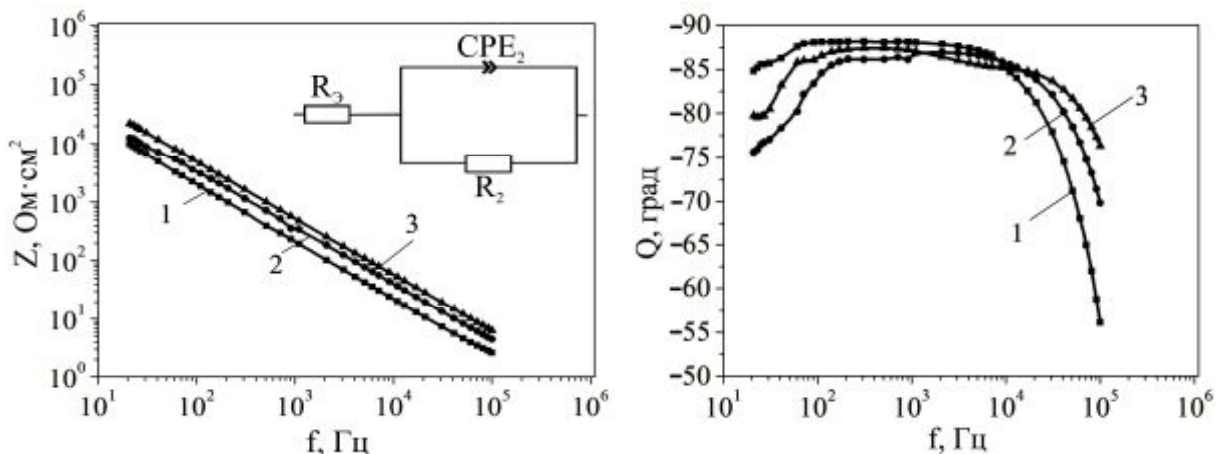


Рис. 1 – Импедансные спектры АОП на ниобии, синтезированных на протяжении 1 часа в растворе 1 М H_2SO_4 : 1 – 10 В, 2 – 20 В, 3 – 30 В.

Полученные зависимости показывают, что исследуемая система может быть охарактеризована не менее чем двумя временными постоянными, т.к. слой оксида ниобия имеет сложное строение и состоит из двух частей – внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого. Из анализа литературы известно [3], что диапазон высоких частот отображает наличие на поверхности пористого слоя, а низкие частоты характеризуют свойства барьерного слоя.

Беспористый оксид ниобия обладает высокой сплошностью, поэтому в электрической эквивалентной схеме (ЭЭС) отсутствует цепочка R_1 — CPE_1 ,

моделирующая такие морфологические особенности, как пористость и развитость поверхности. Импедансный спектр образца с беспористым оксидом (рис. 1) подтверждает существование одного однородного слоя, поэтому в качестве модели используется ЭЭС, состоящая из сопротивления электролита R_3 и параллельной цепочки R_2 —CPE₂, характеризующей параметры плотной пассивной пленки оксида ниобия. Для описания резистивно-емкостных свойств системы в ЭЭС использовали элемент постоянной фазы (CPE) [4]. Применение CPE целесообразно в случае, когда состав и поверхность электрода негетогенны.

Высокое значение максимума фазового угла ($Q = -83^\circ$) свидетельствует о незначительном отклонении от беспористого оксида ($Q = -90^\circ$) и отражает низкую степень шероховатости поверхности и высокую гомогенность исследуемого оксида.

В импедансном спектре оксида ниобия, полученного в растворе 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF, наблюдаются две временные константы. В этом случае (рис. 2) высокочастотный отклик системы, описываемый элементами R_1 —CPE₁, относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами R_2 —CPE₂ – к внутреннему беспористому барьерному слою.

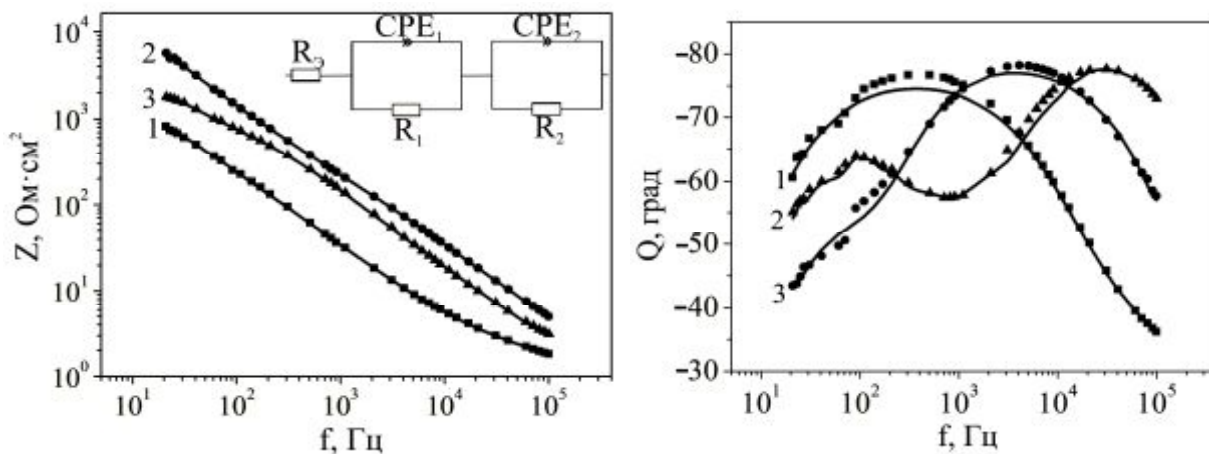


Рис. 2 – Импедансные спектры АОП на ниобии, синтезированных на протяжении 1 часа в растворе 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF: 1 – 10 В, 2 – 20 В, 3 – 30 В.

Меньшие значения максимума фазового угла, в том числе высокочастотного пика ($Q = -72^\circ$), по сравнению с беспористым оксидом, представляют более развитую морфологически поверхность.

Зависимость сопротивления пленок от напряжения их формирования имеет тенденцию к увеличению, а емкость, наоборот, с ростом напряжения

уменьшается. Это свидетельствует о том, что формируется беспористый слой и с увеличением напряжения его толщина растет (рис. 3).

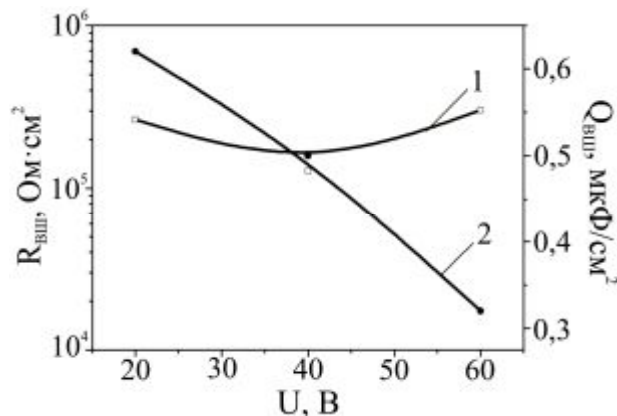


Рис. 3 – Зависимости: 1 – сопротивления, 2 – емкости беспористой оксидной пленки ниобия от напряжения формирования.

Полученные результаты моделирования электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) анодного оксида ниобия (рис. 4) показали, что сопротивление внутреннего барьерного слоя выше сопротивления внешнего слоя оксида.

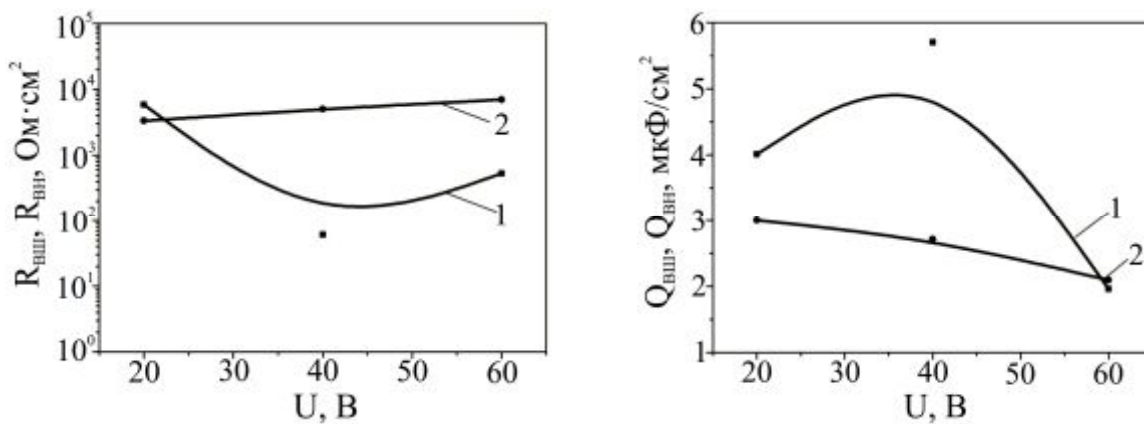


Рис. 4 – Зависимость сопротивления и емкости пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF: 1 – внешний слой оксида, 2 – внутренний слой оксида.

Такое поведение синтезированных оксидных систем свидетельствует о формировании пор во внешнем слое покрытия. Значение емкости барьерного слоя с повышением напряжения незначительно уменьшается, что говорит о незначительном росте толщины беспористого оксида.

Формирование оксидных слоев в растворе серной кислоты с добавлением фторид-иона приводит к образованию пленок с меньшим сопротивлением,

которые обладают при этом большей электрической емкостью. С увеличением концентрации фторида, сопротивление оксидного слоя резко уменьшается, а емкость наоборот растет. Это вызвано увеличением поверхности пористого оксида, которая с ростом концентрации активатора становится более развитой (рис. 5).

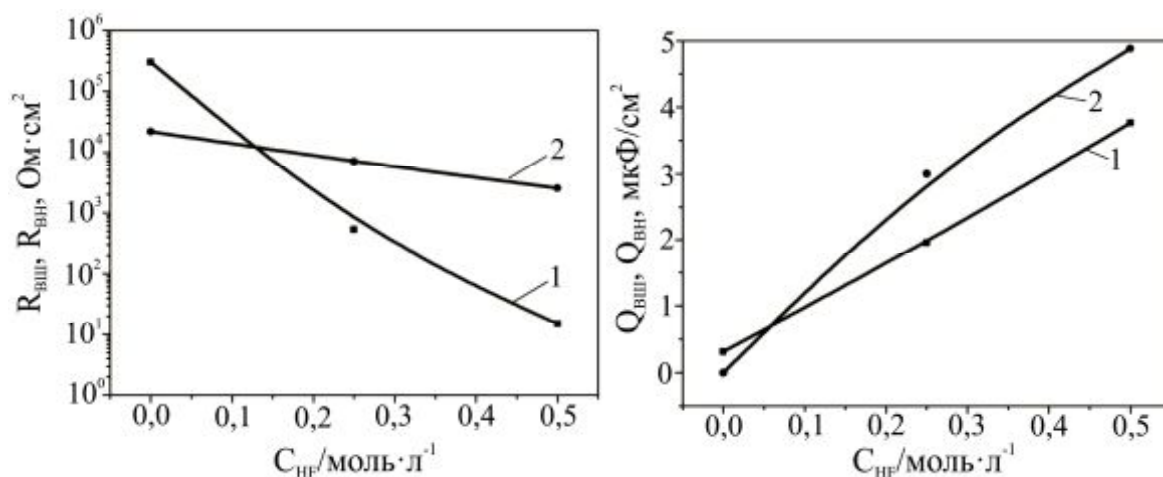


Рис. 5 – Зависимость сопротивления и емкости пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе 1 М H_2SO_4 + 0,5 М HF: 1 – внешний слой оксида, 2 – внутренний слой оксида.

Выводы. 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.

Список литературы: 1. *Mingliang Wang* A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures / *Mingliang Wang, Yinong Liu, Hong Yang* // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 62. – P. 424 – 432. 2. Справочник химика: в 6 т. / [сост. *О.Н. Григоров, М.Е. Позин*; под ред. *Б.П. Никольский*]. – М.: Химия, 1963. – Т. 5: Сырье и продукты промышленности неорганических веществ. Процессы и аппараты. Коррозия. Гальванотехника. Химические источники тока. – 1966. – 974 с. 3. *Егоркин В.С.* Морфология и электрохимические свойства гетерогенных слоев на поверхности металлов и сплавов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 „Физическая химия” / *В.С. Егоркин*. – Владивосток, 2007. – 24 с. 4. *Гнеденков С.В.* Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура-электролит / *С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.И. Сергиенко* // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 235 – 250.

Bibliography (transliterated): 1. *Mingliang Wang* A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures / *Mingliang Wang, Yinong Liu, Hong Yang* // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 62. – P. 424 – 432. 2. *Spravochnik khimika* (Directory chemist): in 6 Vol. / [*O.N. Grigorov, M.E. Pozin*; ed. *B.P. Nikolskiy*]. – M.: Khimiya, 1963. – Vol. 5: Raw materials and products of inorganic industry. Processes and apparatus. Corrosion. Electroplating. Chemical power sources. – 1966. – 974 p. 3. *Egorokin V.S.* Morphology and electrochemical properties of heterogeneous layers on the surface of metals and alloys: author's abstract of a dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences: specialty 02.00.04 „Physical Chemistry” / *V.S. Egorokin*. – Vladivostok, 2007. – 24 p. 4. *Gnedenkov S.V.* Electrochemical impedance modeling of the phase boundary metal oxide-electrolyte heterostructure / *S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.I. Sergiyenko* // *Electrochimica*. – 2006. – Vol. 42, No. 3. – P. 235 – 250.

M.E. Pozin; by ed. *B.P. Nikolsky*]. – Moscow.: Khimiya, 1963. – Vol. 5: Syire i produkty promyishlennosti neorganicheskikh veschestv. Protsesy i aparaty. Korroziya. Galvanotekhnika. Himicheskie istochniki toka (Raw materials and products industry inorganic substances. Processes and devices. Corrosion. Galvanotechnics. Chemical current sources). – 1966. – 974 p. (in Russian). **3.** *Egorkin V.S.* Morfologiya i elektrohimicheskie svoystva geterogennyih sloev na poverhnosti metallov i splavov (The morphology and electrochemical properties of heterogeneous layers on the surface of metals and alloys): author. dis. for the degree of cand. chem. sciences: spec. 02.00.04 „Fizicheskaya himiya” / *V.S. Egorkin*. – Vladivostok, 2007. – 24 p. (in Russian). **4.** *Gnedenkov S.V.* Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure–electrolyte interface / *S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V. I. Sergienko* // A Review Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 235 – 250.

Поступила (Received) 19.10.14

УДК 666.941

В.И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., ХНУСиА, Харьков,
А.Н. РЯЗАНОВ, канд. техн. наук, проф., НУБиПУ, Киев

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА

В статье изложены данные, полученные в результате обжига доломитового щебня в муфельной печи и отсева во вращающейся печи. Приведены данные физико-механических испытаний цементов, полученных затворением молотого клинкера бишофитом и водным раствором хлорида магния. По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочностные показатели цемента при использовании бишофита в качестве затворителя превышают аналогичные показатели при использовании водного раствора хлористого магния. Выполнена оценка возможности получения доломитового клинкера и цемента на основе отсева доломита, т.е. той фракции, которая является отходом производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности. В результате из отходов доломита можно получить цемент марки 300 и более. Показано, что на обжиг доломитового клинкера расходуется почти в два раза меньше тепловой энергии, чем на обжиг портландцементного клинкера.

Ключевые слова: доломит, отсев, клинкер, энергия, обжиг, прочность на сжатие, физико-механические исследования, экология.

Введение. Основным направлением развития отечественной промышленности является снижение энергозатрат на производство продукции путем применения в том числе и отходов. В связи с этим, актуальное значение приобретает проблема комплексного использования минеральных ресурсов и охраны природной среды. Подходы к ее решению при получении строительных материалов тражены во многих работах отечественных и зарубежных уче-

© В.И. Винниченко, А.Н. Рязанов, 2014