

Б.І. Байрачний, І.А. Токарева

Наноструктуровані анодні оксидні плівки ніобію: особливості електрохімічного формування, функціональні властивості та застосування (Огляд)

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків,
Україна, e-mail: tokareva.irina.5@gmail.com

В огляді узагальнено дані щодо анодної поведінки ніобію у водних розчинах. Систематизовано особливості електрохімічного формування наноструктурованих оксидних покриттів на ніобії методом анодного окиснення. Висвітлено теоретичні аспекти утворення пористих анодних оксидних шарів. Проаналізовано вплив параметрів процесу та складу електроліту на характеристики оксидних шарів ніобію. Розглянуто функціональні властивості пористих покриттів на ніобії та визначено перспективні напрями їх практичного застосування.

Ключові слова: анодна оксидна плівка, анодне окиснення, ніобій, пористе оксидне покриття.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 15.03.2016.

Вступ

Одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасної науки є наноструктуровані матеріали. Синтез і дослідження властивостей плівкових наноструктурованих оксидних матеріалів на вентильних металах (Al, Ti, Nb, Ta) привертає значну увагу науковців, оскільки ці покриття завдяки своїм функціональним характеристикам показують високий потенціал в різних галузях застосування [1-7].

До основних методів одержання оксидних покриттів на металах відносять: золь-гель, напилення (магнетронне, вакуумне, плазмове), літографію (nanoimprint), електрохімічний синтез. Більшість з них є багатостадійними, енерговитратними, потребують складного і дорогого обладнання. Простота реалізації та економічність – ключові переваги електрохімічного методу отримання пористих оксидних матеріалів. Можливість керувати властивостями анодної оксидної плівки (АОП) в широкому діапазоні шляхом зміни параметрів електрохімічного окиснення (складу електроліту та режиму електролізу), роблять такі покриття привабливими об'єктами як для досліджень фізичних явищ в мікро- та наноструктурах, так і для подальшого практичного застосування.

Метод анодного окиснення надає можливість

формуванню оксидних покриттів із заданими та прогнозованими характеристиками (товщиною, пористістю, структурою, морфологією). Найбільш поширеними і дослідженими є нанопористі АОП алюмінію та титану. За останні 5-7 років в літературі з'явилося багато оглядових статей [8-11], присвячених даному напрямку досліджень. АОП на інших вентильних металах, зокрема ніобію, мають широкі перспективи практичного використання. Проте, інформація щодо умов синтезу і властивостей таких покриттів висвітлена в літературі недостатньо повно, вона потребує узагальнення та систематизації.

В огляді, на підставі результатів досліджень різних авторів, розглядаються ключові теоретичні та технологічні особливості формування пористих АОП на ніобії, наведені їх функціональні характеристики та можливі області застосування. Дана робота спрямована допомогти подолати розрив між закордонною та вітчизняною періодикою, а також привернути увагу наукової спільноти до сучасного наукового напрямку і стимулювати подальші дослідження в області наноструктурованих анодних оксидних матеріалів.

I. Фізико-хімічні основи анодного окиснення ніобію

1.1 Межа розділу ніобій / оксид / електроліт.

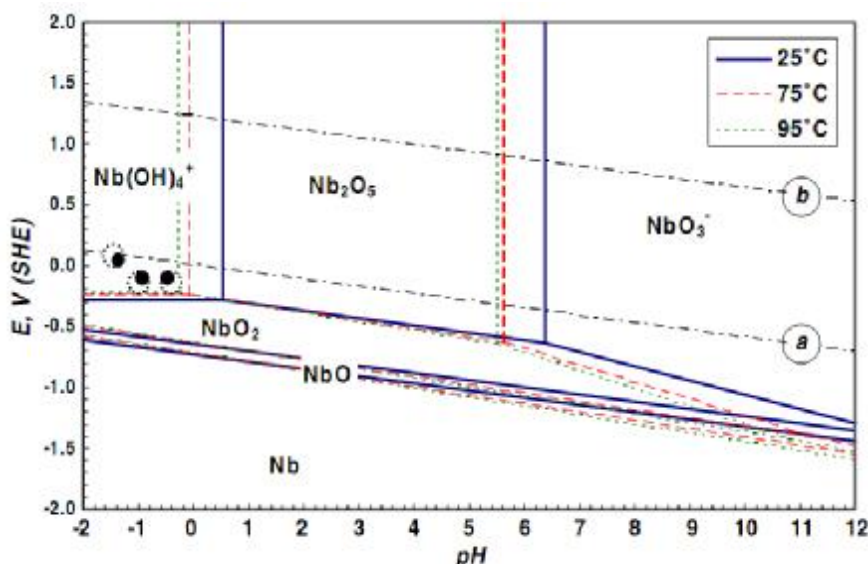


Fig. 1. The diagram E-pH for the Nb-H₂O system [13].

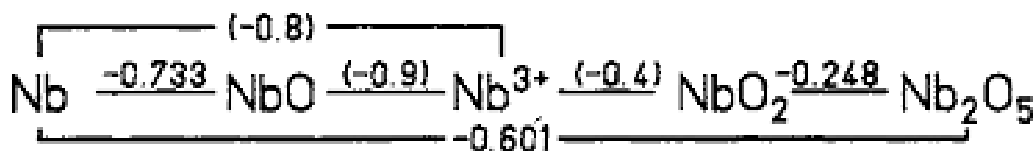
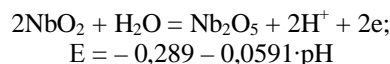
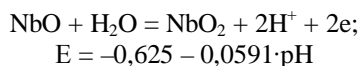
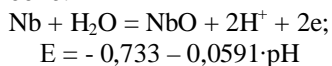


Fig. 2. The diagram of Latimeta Nb/Nb₂O₅ [18].

У вихідному стані ніобій вкритий природною тонкою оксидною плівкою. Товщина її залежить переважно від часу і температури «контакту» поверхні металу і кисню. Початкова стадія взаємодії вільної поверхні металу – адсорбція кисню і виникнення хемосорбованого моношару. Подальше зростання оксидного шару пов'язано з перенесенням заряджених частинок (іонів металу або кисню) через шар. Для цього необхідна дія сили, яка здатна перенести заряджену частинку або знизити енергетичний бар'єр [12].

Аналіз діаграми Пурбе для системи ніобій-вода (рис. 1) [13] показує, що при потенціалі -1,5 В і будь-якому значенні рН ніобій знаходиться в формі металу. Тобто при цьому потенціалі ніобій не зазнає окиснення і корозії. Якщо потенціал зміщується від -1,5 В у позитивну область, тоді ніобій окиснюється спочатку з утворенням оксиду ніобію (II), а потім оксиду ніобію (I), який в свою чергу окиснюється до Nb₂O₅, але залежно від рН розчину будуть формуватися різні іони. При високому потенціалі в кислому середовищі (рН < 0,5), буде існувати протонувана форма гідроксиду ніобію, в той час як в лужному середовищі (рН > 6,5), термодинамічно вигідна депротонувана форма ніобієвої кислоти. Таким чином, в системі ніобій-вода встановлюється кілька рівноваг, що відповідають різному ступеню окиснення ніобію:



Експериментальні дослідження межі розділу анодного оксиду ніобію підтверджують існування перехідного шару між металом і його вищим оксидом. Перехідну область не можна розглядати як певний плоскопаралельний шар між металом і вищим оксидом. Локальні неоднорідності на поверхні металу, межі зерен, дислокації, домішкові атоми та інші структурні і хімічні дефекти є центрами підвищеної поверхневої енергії. На цих центрах дифузія кисню в метал полегшена і саме тут можливо переважне утворення оксидів нижчої валентності. Склад і товщина проміжного шару визначаються умовами окиснення [14]. Існування перехідного шару між ніобієм і його вищим оксидом Nb₂O₅ було доведено в статті [15]. В роботі [16] наведено термодинамічний розрахунок, який обґрунтовує присутність нижчих оксидів ніобію у вигляді перехідних шарів на межі АОП з металевую підкладкою.

1.2 Аналіз електродних процесів на ніобії в водних розчинах.

Процеси взаємодії кисню і утворення оксидного шару на ніобії мають складний характер. Відомо, що за своєю хімічною природою ніобій відноситься до елементів d-типу. Віддавши один електрон він перетворюється в іон, у якого зовнішніми будуть недобудованими d рівні. Внаслідок цього утворений іон прагне придбати стабільну електронну конфігурацію, особливо з киснем та іншими неметалами. Саме існування незавершених конфігурацій d-електронів є причиною того, що ніобій проявляє широкий спектр валентних станів. У

з'єднаннях з киснем ніобій має ступені окиснення від нижчого +2 до вищого +5. Утворення іонів металу стійкої валентності (V) відбувається в процесі іонізації не безпосередньо, а через проміжні стадії утворення іонів нижчої валентності. Тобто вищі оксиди утворюються за рахунок доокиснення нижчих оксидів, які є нестійкими [17]. Можливі перетворення ніобію і відповідні їм електродні потенціали наведені у вигляді діаграми Латімера на рис. 2 [18].

Основним процесом, що протікає при анодній поляризації, є утворення на аноді шару оксиду. Початкові стадії взаємодії кисню з чистою поверхнею монокристала ніобію вивчали автори роботи [19]. Встановлено складний багатостадійний характер адсорбції кисню на межі (110) ніобію, яка контролюється дифузією атомів кисню вглиб металу. При малих ступенях заповнення поверхні киснем на чистій поверхні полі- і монокристалічного ніобію при 293 – 295 К утворюється спочатку дуже тонкий ($l \approx 0,5$ нм) шар оксиду Nb_xO_y ($x = 1, y \leq 1$), а потім при $l > 2$ нм формується шар Nb_2O_5 [20].

Електроліти в яких проводять анодування визначають тип плівки. АОП зручно розділяти на два види:

1) безпористі або бар'єрні плівки, що утворюються в електролітах, які не розчиняють оксид;

2) пористі оксидні плівки, що формуються в електролітах, які частково (слабо) розчиняють оксид.

Необхідною умовою для утворення пористої структури АОП є хімічна взаємодія оксиду з розчином анодування. Одним із способів, що призводять до локальної депасивації поверхні пасивного металу є введення в електроліт іонів-активаторів [14, 21, 22]. До активаторів ніобію відносять галоген-іони (Cl^- , F^- , Br^-), серед яких найбільш активним є фторид-іон. Його руйнівну дію на оксидну плівку пов'язують з високою проникаючою здатністю. Перешкоджаючи розміщенню атомів кисню на поверхні металу, іон-активатор значно прискорює процес розчинення металу і перешкоджає формуванню на його поверхні пасивуючих шарів [20]. При анодній поляризації ніобію в сірчано-кислих галогенвмісних електролітах активація ніобію відбувається тільки в розчині з фторид-іонами. Взаємодія фторид-іонів з оксидом ніобію може бути описана наступними реакціями

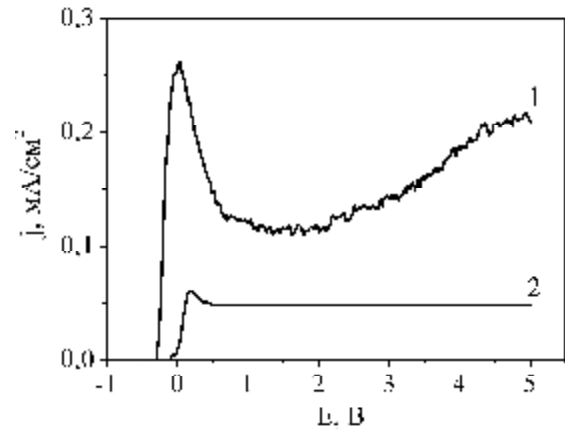
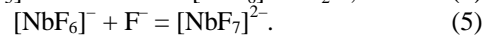
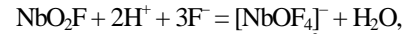


Fig. 3. Anodic polarization curves of niobium electrode in solutions: 1) 1 M H_2SO_4 + 0,25 M HF; 2) 1 M H_2SO_4 . Sweep rate $1 \cdot 10^{-2}$ V/s [24].

[23]:



Поляризаційні залежності ніобієвого електрода в електролітах з активатором (F^-) і без нього мають вигляд, типовий для процесів анодного окиснення металів, ускладнених пасивацією [24]. Наявність активатора (F^-) в розчині призводить до депасивації іонами F^- оксидного шару (при потенціалах вище 2 В на вольтамперограммі (рис. 3, кр. 1) спостерігається друга хвиля підйому густини струму).

Механізм електрохімічного синтезу пористого оксидного покриття на ніобії є багатостадійним. При електрохімічному формуванні АОП одночасно протікає кілька процесів, а саме: утворення оксидного шару, його розчинення і розчинення металу.

Зародження пор в бар'єрному шарі оксиду здебільшого пов'язують з його локальним розчиненням [25]. Ймовірно, це викликано потраплянням аніонів електроліту на поверхню бар'єрного шару, яке відбувається з запізненням в порівнянні з іонами OH^- і молекулами води – джерелом кисню [26].

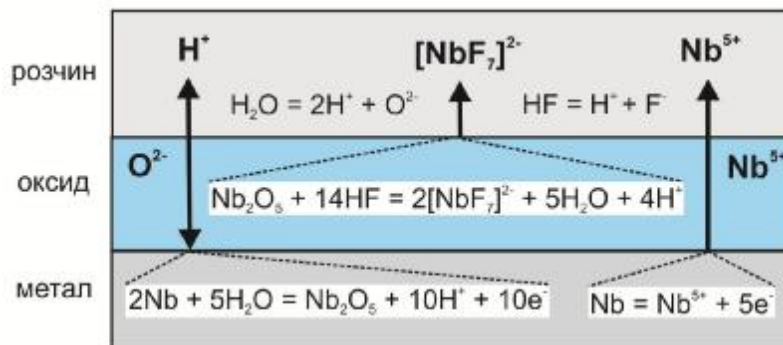


Fig. 4. The scheme of the processes occurring at the interfaces formation of porous anodic niobium oxide [24].

Реакції на аноді відбуваються на межах розділу метал / оксид і оксид / розчин (рис. 4). На першій з них іони O^{2-} , що надходять з електроліту, реагують з іонами ніобію утворюючи оксидний шар. На міжфазній межі оксид / розчин в результаті хімічної взаємодії фторид-іонів з оксидом відбувається його локальне розчинення, що приводить до утворення пор в оксидному шарі.

На підставі аналізу характеристичних кінетичних критеріїв ($j_n - s^{1/2}$, $j_n/s^{1/2} - s$, $E_n - \lg s$, $\lg j_n - \lg s$ та ін.) визначено [27, 28], що окиснення ніобію в кислих сульфатних та сульфатно-фторидних розчинах протікає необоротно, лімітуючою стадією є дифузія іонів O^{2-} , яка в сульфатно-фторидних електролітах ускладнена наступною хімічною стадією комплексоутворення. Встановлено, що перемішування електроліту не впливає на характер вольтамперограм, отже процес дифузії повинен обмежуватись твердофазною оксидною зоною.

II. Теоретичні аспекти електрохімічного формування пористого анодного оксидного шару

Незважаючи на важливість вивчення процесів, що протікають при формуванні пористої АОП, ряд фундаментальних питань в цій області досі залишається невирішеним. Наприклад, немає однозначної відповіді на такі принципові питання, як механізм структуроутворення (зародження) нової фази і зростання (трансформація) оксидного шару.

Швидше за все, це пояснюється багатостадійністю і багатофакторністю даних процесів. Звідси виникає існування різних гіпотез, моделей і теорій, що дозволяють пояснити той чи інший аспект проблеми (рис. 5).

До найбільш ранніх теоретичних робіт слід віднести фізико-геометричну [29], колоїдно-електрохімічну [30, 31] і плазмову моделі [29]. Необхідно також відзначити, що оскільки розвиток методу анодування почався з розробки отримання АОП на алюмінії, то і розвиток основних модельних уявлень пов'язаний з оксидуванням, в першу чергу алюмінію, в зв'язку з чим в даній роботі зазначені моделі не розглядалися.

Наразі в літературі багато уваги приділяється розвитку теоретичних моделей, спрямованих описати процеси, що протікають при формуванні пористих АОП на вентильних металах (Al, Ti, Nb, Ta, Zr). Найбільш поширеними є модель механічних напружень [32] і модель точкових дефектів [33-35]. Остання була застосована для опису формування пористої АОП на ніобії [36]. Відповідно до цієї моделі переміщення кисневих вакансій (V_O) сприяє росту плівки. Атоми металу (Nb_m) рухаються в плівку, утворюючи кисневі вакансії, які мігрують до межі оксид / розчин, де вони взаємодіють з молекулами води з утворенням оксидного іона в аніонній решітці (O_O). Розчинення оксидного шару протікає за реакцією (10). З іншого боку, розчинення металу через плівку відбувається за рахунок перенесення катіонних вакансій. Метал (Nb_{Nb}) на межі оксид / розчин розчиняється, утворюючи вакансії металу



Fig. 5. Models of formation of porous anodic oxide coatings

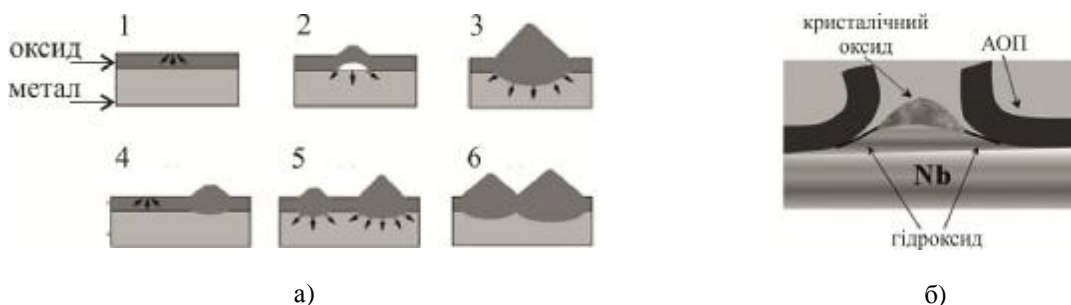
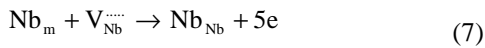
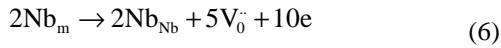


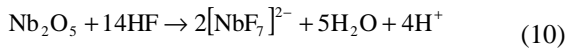
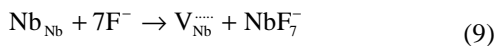
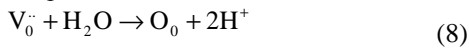
Fig. 6. a) Schematic of process formation of niobium oxide microcones: 1 – oxide layer formation; 2 – bulge formation; 3 – growth of the bulge; 4 – new microcone forms; 5 – two microcones in different volume; 6 – the microcones tend to be homologous along with increased reaction time [55]; b) Schematic illustration of the structure of niobium oxide.

($V_{Nb}^{\cdot\cdot}$), які в свою чергу мігрують до межі метал / оксид, де вони беруть участь в реакції (7). Головною відмінністю при рості пористої оксидної плівки в описаному процесі перенесення іонного заряду є участь аніонів F^- . Фізико-хімічні процеси, які протікають на міжфазних межах при формуванні пористої АОП на ніобії описуються наступним чином:

межа метал/оксид:



межа оксид/розчин:



Характерною особливістю процесу анодного окиснення ніобію є можливість формування пористих наноструктурованих оксидних шарів кристалічної структури. Теоретичні пояснення цього явища висвітлено в роботах [37–40]. Кристалічний оксид, який утворюється в процесі росту оксидного шару (рис. 6) в літературі називають вторинними структурами або мікроконусами оксиду ніобію.

В роботі [38] було запропоновано механізм формування пористої кристалічної плівки при анодуванні ніобію. Оскільки об'єм оксиду ніобію набагато більший, ніж об'єм металевого ніобію ($V_{Nb_2O_5}/V_{Nb} = 2,69$), окиснення металевого ніобію призводить до збільшення внутрішньої напруги в оксидному шарі. В міру того як внутрішнє напруження збільшується, оксид ніобію набухає, утворюючи випуклості, і полегшує окиснення металевого ніобію, що призводить до формування поверхневого оксидного шару, морфологія якого має вигляд мікроконусів. Якщо випуклості не утворюються, досить сильне внутрішнє напруження яке порушує оксидний шар також веде до зростання мікроконусів.

В цілому, процес анодування ніобію, пов'язаний з утворенням структури пористого оксиду, є складним і його механізм до теперішнього часу точно не встановлено, проте, більшість вчених дотримується думки, що основою утворення як пористого, так і безпористого оксидування є реакція взаємодії металу з водою, що протікає в сильних полях. Механізм утворення обох типів плівок однаковий, а пористі АОП утворюються тільки в особливих випадках, коли відбувається локальне розчинення оксиду під впливом електричного поля [14].

III. Закономірності утворення і росту пористих АОП на ніобії

Важливу роль в технології формування пористих АОП відіграє можливість управління основними характеристиками покриття. Вплив умов обробки на властивості АОП є складним завданням, оскільки

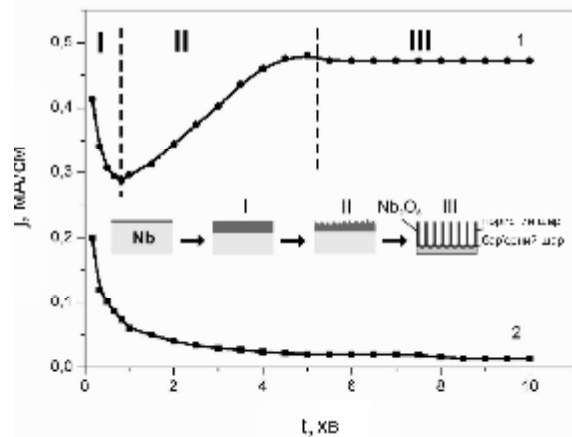


Fig. 7. Current transients recorded during the anodization at 20 V: 1) 1 M H_2SO_4 + 0,5 M HF; 2) 1 M H_2SO_4 . The inset shows the scheme of growth of porous anodic niobium oxide.

більшість змінних, які необхідно враховувати при цьому, є взаємопов'язаними.

В даний час на підставі результатів скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) однозначно встановлено, що пористі АОП вентильних металів складаються з двох частин: внутрішній шар – тонка суцільна оксидна плівка бар'єрного типу, яка безпосередньо прилягає до металу; зовнішній оксидний шар, що представляє собою масив нанорозмірних пор [41–44].

Хроноамперограми (рис. 7), які характеризують процес формування оксидного шару при анодуванні ніобію [24] узгоджуються з результатами, описаними в літературі [45, 46] при формуванні АОП на алюмінії і титані.

Анодне окиснення ніобію в сульфатнокислому електроліті, який не розчиняє оксид (без фторид-іонів), призводить до формування безпористої плівки бар'єрного типу, що має великий опір. При додаванні в електроліт активатора (HF) на залежності (рис. 7, кр. 1) можна виділити три характерних ділянки, пов'язаних з певними стадіями формування пористого оксидного шару:

I – різке падіння густини струму, обумовлене утворенням на поверхні металу бар'єрного шару;

II – поступове підвищення густини струму внаслідок депасивуючої дії іонів фтору, які сприяють утворенню пор в бар'єрній плівці;

III – практично постійне в часі значення струму, яке залежить від технологічних параметрів, зокрема складу електроліту і напруги. На цій стадії відбувається рост пористої частини плівки, тоді як товщина бар'єрного шару залишається майже незмінною.

Формування пористих АОП на ніобії проводять як в неорганічних, так і в органічних електролітах (табл. 1), а варіювання умовами електролізу дозволяє управляти параметрами оксидного шару в широкому діапазоні.

Значну увагу в сучасній літературі приділено дослідженню впливу умов анодного окиснення на основні характеристики пористих оксидних покриттів. Формування АОП на ніобії залежить від

Table 1

Regimes of electrosynthesis of porous anodic oxide coatings on niobium

Склад розчину	Умови формування АОП	Характеристика АОП	Джерело інформації
Неорганічні електроліти			
H ₂ SO ₄ /HF	U = 20 В; t = 0,5–1 год	δ = 500 нм	44
H ₃ PO ₄ /HF	U = 2,5 В; t = 1 год	δ = 180 нм	47
H ₃ PO ₄ /HF/ПАП	U = 2,5 В; T = 5 °С; t = 2 год	δ = 520 нм	48
H ₃ PO ₄ /HF	U = 5–30 В; T = 5 °С; t = 1–2 год	δ = 110–2000 нм	49
H ₂ SO ₄ /NaF	U = 60–65 В; t = 120–140 хв; T = 20–25 °С	δ = 3 – 4 мкм; кристалічна структура	28
HF	U = 20–30 В; t = 3–12 год	–	38
Органічні електроліти			
гліцерин/ K ₂ HPO ₄ /K ₃ PO ₄	U = 10 В; j = 250 А/м ² ; T = 433 К	кристалічна структура	37
гліцерин/NH ₄ F	U = 20 В; t = 2 год	δ = 1–3 мкм	50
етиленгліколь/NH ₄ NO ₃	U = 40 В	δ = 4 мкм	51
етиленгліколь/NH ₄ F	U = 5–20 В; t = 0,5–4 год;	δ = 1,5–6 мкм	52

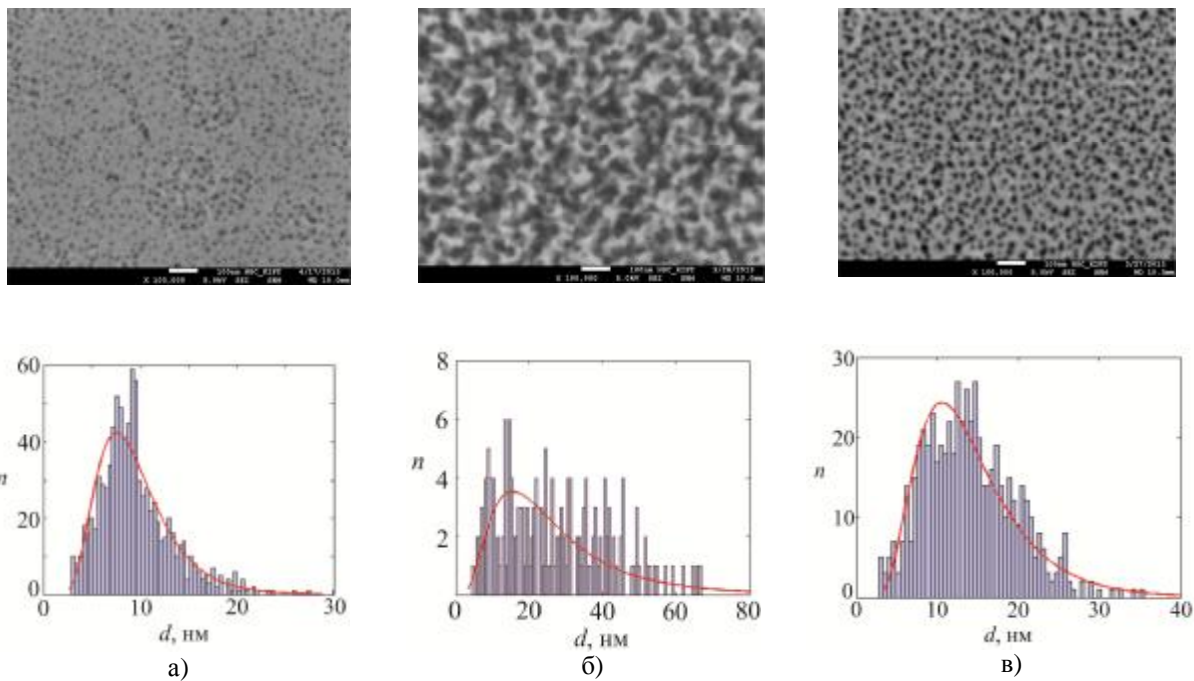


Fig. 8. SEM surface and the pore size distribution (the histograms) oxide coatings formed on niobium for 1 h: a) 60 V in solution 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF; b) 60 V in solution 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF; c) 20 V in solution 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF [28].

густини струму, напруги анодування, тривалості процесу, температури, рН та складу розчину. Ці параметри визначають ступінь хімічної взаємодії між анодним оксидним шаром і електролітом в процесі анодування, дозволяючи управляти морфологічними особливостями покриття.

На підставі аналізу даних СЕМ в роботі [28] доведено, що морфологія поверхні оксидних покриттів ніобію, які синтезовані в сульфатнокислому електроліті з добавкою HF (0,1 – 0,5 моль/дм³), являє собою масив нанопор-каналів (рис. 8). За допомогою математичної обробки одержаних мікрофотографій визначено дисперсію та діаметр пор оксидних покриттів залежно від умов їх формування (рис. 8, гістограми).

Встановлено, що швидкість росту оксиду металу при анодуванні знаходиться під сильним впливом температури [38]. Товщина пористого оксиду ніобію зростає при підвищенні температури. Тобто, чим вище температура, тим вище швидкість росту пористого оксиду. Проте, швидкість розчинення також збільшується з температурою, це призводить до утворення наскрізних пор більш ніж при 30 °С, що обумовлено хімічним розчиненням оксиду.

Згідно з дослідженнями авторів [50] при анодуванні ніобію в органічному електроліті можливе формування упорядкованої АОП Nb₂O₅ із середнім діаметром пор 50 нм і товщиною 1 – 3 мкм. Ключовим фактором, що впливає на морфологію оксидного покриття, є вміст води і концентрація

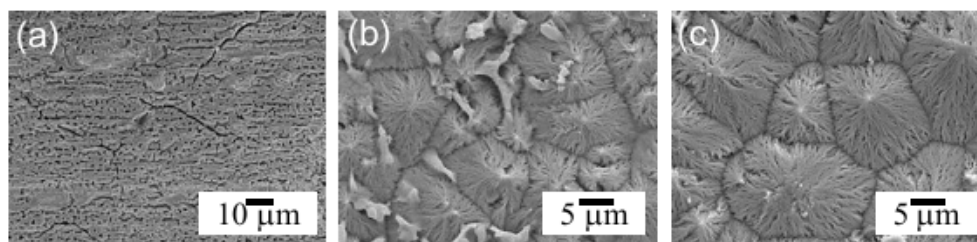


Fig. 9. Micrographs of surfaces of niobium specimens anodized at 10 V, following initial anodizing at 250 A/m² to 10 V, in glycerol electrolyte containing 0,6 mol/dm³ K₂HPO₄ and 0,2 mol/dm³ K₃PO₄ at 443 K: a) 1800 s; b) 3600 s; c) 5400 s [55].

фтору в електроліті [53].

У дослідженні [54] повідомляється, що морфологією АОП ніобію можна управляти, шляхом зміни напруги анодування і вмісту води в фосфат-гліцериновому електроліті. Зменшення кількості води в електроліті збільшує розмір мікроконусів.

Автори роботи [55] припускають, що формування оксидного шару кристалічного типу у вигляді мікроконусів відбувається в результаті переважно хімічного розчинення спочатку утвореного аморфного нанопористого шару оксиду ніобію. Кристалічний оксид зароджується при анодуванні протягом 500 - 750 секунд, саме в цей період зростає струм. Струм зростає з підвищенням температури процесу, сприяючи збільшенню швидкості росту кристалічного оксиду. Проте, аналогічна морфологія мікроконусів при всіх досліджених температурах показує, що щільність зародження мікроконусів мало залежить від температури анодування. Встановлено, що мікроконуси з'являються на поверхні після певного часу анодування (рис. 9). Таким чином, спочатку утворюється аморфна оксидна плівка, а кристалічний оксид зароджується в процесі анодування. Кристалізація прискорюється за рахунок збільшення напруги формування і температури розчину.

Можливість формування пористого кристалічного оксиду ніобію при кімнатній температурі у неорганічних розчинах з додаванням HF показана в роботах [38, 56]. Морфологія оксидних плівок аналогічна тим, що отримані в органічних електролітах при високій температурі.

Таким чином, для конкретного електроліту необхідно окремо отримувати залежності впливу параметрів процесу на геометричні характеристики оксидного покриття.

IV. Функціональні властивості та області застосування оксидних матеріалів на основі ніобію

Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям АОП ніобію привертають дедалі більший інтерес для застосування в сучасних технологіях. В даний час асортимент пліткових багатофункціональних матеріалів на основі ніобію та областей їх використання досить широкий.

За даними робіт [57-59] оксид ніобію може

застосовуватися як чутливий електрод в сенсорах на газу. У статті [60] були досліджені властивості детектування водню АОП ніобію в поєднанні з благородним металевим електродом (M/Nb₂O₅, де M: Au, Pt і Pd) при різних умовах експлуатації. Серед розглянутих датчиків високі показники виявлення H₂ спостерігалися при використанні електрода Pd/Nb₂O₅.

Останнім часом пористі плівки Nb₂O₅ вважаються перспективним матеріалом, який можна застосовувати для збільшення ефективності сенсоризованих барвником сонячних елементів (батареї) [38, 52]. У процесі пошуку кращого рішення для розробки високоєфективних сонячних батарей, Nb₂O₅ може бути більш підходящим, ніж TiO₂ і інші напівпровідники в зв'язку з його більш широкою забороненою зоною і верхнім краєм зони провідності, а також кращою хімічною стабільністю. Встановлено, що для товщини ~ 4 мкм, сенсоризовані барвником сонячні елементи на основі шару Nb₂O₅ мають значно вищий коефіцієнт корисної дії (ККД) ~ 4,1 % в порівнянні з шаром нанотрубчатого діоксиду титану, де його значення становить ~ 2,7 %. Це найвищий ККД серед усіх відомих фотоанодів такої товщини при використанні зворотного освітлення.

В роботі [49] показано використання анодної пористої плівки оксиду ніобію як катода для літій-іонних акумуляторів в інтервалі потенціалів від 1,2 до 3,0 В при густині струму 7,28·10⁻⁶ ма/см².

Матеріали на основі ніобію та його сполук є важливими у виробництві каталізаторів для різних реакцій, і інтерес до них зростає [61-65].

Оксиди ніобію можуть також використовуватися як промотори і носії каталізаторів. Наприклад, Nb₂O₅, що застосовували як носій родієвих каталізаторів синтезу вищих вуглеводнів з CO і H₂, робить сильний вплив на активність і селективність процесу. Так, при 220 °C конверсія CO на Rh/Nb₂O₅ досягає 76 %, в той час як на Rh/Al₂O₃ тільки 1,4 % [66]. Сильний промотуючий вплив Nb₂O₅ виявлено в ряді реакцій. Наприклад, каталізатор Pt/Nb₂O₅/SiO₂, в якому покриття Nb₂O₅ не перевищувало моношарового, був в 40 разів активніше Pt/SiO₂ в реакції гідрування етилену [67].

Згідно з дослідженнями авторів [68-71], плівки Nb₂O₅ мають добру біологічну сумісність і придатні для модифікації поверхні дентальних імплантатів. Відзначено, що оксид ніобію здатний самовідновлюватися при ушкодженні або збільшувати власну товщину при підвищенні

реагентності навколишнього середовища, що особливо актуально для біокорозійних процесів, коли властивості середовища під час життєдіяльності організму можуть змінюватися [71].

В роботі [72] показано, що анодування може бути використано для створення покриття оксидом ніобію на титановому сплаві для модифікації поверхні дентального імплантату. Вважається, що ці оксидні покриття мають потенціал для поліпшення остеointegraції по відношенню до необробленої поверхні зубного імплантату при оцінці в природних умовах.

Ніобієвий електрод після анодної обробки його поверхні, може бути використаний для потенціометричного титрування в розчинах з $\text{pH} \leq 10$ [20]. В роботі [73] пориста АОП ніобію розглядається для використання в електрохромних пристроях.

оксидних шарів метод анодного окиснення є одним з найбільш привабливих як з технологічної, так і з економічної точок зору. В даному огляді розглянуті ключові теоретичні моменти утворення пористого анодного оксидного шару на ніобії. Акцентовано увагу на сучасні модельні уявлення цього процесу. На підставі аналізу робіт різних авторів визначено основні закономірності електрохімічного утворення пористих АОП ніобію. Зазначено, що до ключових областей застосування наноструктурованих оксидних матеріалів на основі ніобію слід віднести: електроніку, медицину, сонячну енергетику, хімічні джерела струму, газові сенсори, каталіз.

Байрачний Б.І.- доктор технічних наук, професор, професор кафедри технічної електрохімії;
Токарева І.А.-кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії.

Висновки

Серед способів формування наноструктурованих

- [1] P. Schmuki, S. Virtanen, *Electrochemistry at the Nanoscale, Nanostructure Science and Technology*, 435, (2009).
- [2] M.L. Dmitruk, T.R. Barlas, V.O. Serdjuk, *Fizika i himija tverdogo tila* 11(1), 13 (2010).
- [3] V.I. Vigdorovich, N.V. Sockaja, N.V. Shel' i dr., *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 10(2), 85 (2008).
- [4] A.V. Lukashin, *Sozdanie funkcional'nyh nanokompozitov na osnove oksidnyh matric s uporjadochennoj poristoj strukturoj*:avtoref. dis. ... d-ra him. nauk, Moskva, (2009).
- [5] A.A. Dronov, *Issledovanie i razrabotka tehnologij sozdaniya fotojelektrodov na osnove nanostrukturirovannogo oksida titana*: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk, Moskva, (2012).
- [6] B.I. Bajrachnyj, L.V. Ljashok, I.A. Tokareva, *Perspektivnye materialy*, 2, 66 (2014).
- [7] A.N. Morozov, *Sintez i kataliticheskie svojstva nanostrukturirovannyh pokrytij dioksida titana*: avtoref. dis. ... kand. him. nauk, Moskva, (2014).
- [8] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 2904 (2011).
- [9] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.*, 2791 (2009).
- [10] G. Poinern, N. Ali, D. Fawcett, *Materials*, 4, 487 (2011).
- [11] D. Regonina, C.R. Bowena, A. Jaroenworarluck, R. Stevensa, *MaterialsScienceandEngineeringR*, 74(12), 377 (2013).
- [12] B.I. Bajrachnyj, F.K. Andrijushhenko, *Jelektrohimiya ventil'nyh metallov (Vishha shkola, Har'kov)*, 1985).
- [13] E. Asselin, T.M. Ahmed, A. Alfantazi, *Corrosion Science*, 49, 694(2007).
- [14] L.L. Odyne, *Anodnye oksidnye plenki (Nauka, Leningrad)*, 1990).
- [15] S.P. Eremenko, D.B. Sandulov, L.I. Kolomic, O.N. Malinovskaja, *Zhurnal prikladnoj spektroskopii*, 35(1), 122(1981).
- [16] L.L. Odyne, A.L. Pergament, G.B. Stefanovich, F.A. Chudnovskij, *Fizika tverdogo tela*, 37(7), 2215(1995).
- [17] A.T. Vas'ko, S.K. Kovach, *Jelektrohimiya tugoplavkih metallov (Tehnika, Kiev)*, 1983).
- [18] G.V. Ionova, V. Pershina, E. Johnson et al., *J. Phys. Chem.*, 96, 11096(1992).
- [19] V.S. Bosov, M.I. Vinogradov, V.A. Nazuk i dr., *Poverhnost'*, 2, 126(1983).
- [20] G.V. Haldeev, V.K. Gogel', *Uspehi himii*, 56(7), 1057(1987).
- [21] A.N. Kamkin, *Zakonomernosti anodno-anionnoj aktivacii niobija*: avtoref. dis. ... kand. him. nauk, Moskva, (1981).
- [22] G. Tul's'kij, L. Ljashok, I. Tokareva, O. Borsuk, *Fiziko-himichna mehanika materialiv*, 1(10), 280 (2014).
- [23] H. Lu, R. Gautier, M.D. Donakowski et al., *Inorganic Chemistry*, 53, 537 (2014).
- [24] B.I. Bajrachnyj, L.V. Ljashok, I.A. Tokareva, *Gal'vanotehnika i obrabotka poverhnosti*, 1, 34, (2014).
- [25] L.L. Odyne, *Fizika oksidnyh plenok (Petrozavod. gos. univ. im. Kuusinena, Petrozavodsk)*, 1981).
- [26] A.D. Davydov, R.A. Mirzoev, B.N. Kabanov, *Jelektrohimiya*, 19(11), 1415 (1983).
- [27] I.A. Tokareva, B.I. Bajrachnyj, L.V. Ljashok, *Visnik NTU «HPI»*, 28, 143 (2014).
- [28] I.A. Tokareva, *Elektrohimičniy sintez poristih oksidnih pokryttiv na niobii*: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk, Harkiv, (2015).

- [29] A.F. Bogojavlenskij, *Anodnaja zashhita metallov* (Mashinostroenie, Moskva, 1964).
- [30] A.F. Bogojavlenskij, *Zhurnal prikladnoj himii*, 45(3), 682 (1972).
- [31] A.F. Bogojavlenskij, *Izv. Vuzov. Him. i him. tehnologija*, 14(5), 712 (1971).
- [32] O. Jessensky, F. Müller, U.Gösele, *Applied Physics Letters*, 72, 1173 (1998).
- [33] D.D. Makdonal'd, *Jelektrohimiya*, 48(3), 259 (2012).
- [34] I.F. Lin, C.Y. Chao, D.D. Macdonald, *J. Electrochem.*, 6, 1194, (1981).
- [35] De-Sheng Kong, *Langmuir*, 26(7), 4880, (2010).
- [36] B. Tzvetkov, M. Bojinov, A. Girginov, *J. SolidStateElectrochem.*, 13, 1215, (2009).
- [37] Y. Oikawa, T. Minami, H. Mayama, K. Tsujii, *ActaMaterialia*, 57, 3941, (2009).
- [38] J. Zhao, X. Wang, R. Xu, *Electrochemical and Solid-State letters*, 10(4), 31, (2007).
- [39] S. Yang, H. Habazaki, T. Fujiietal., *Electrochim. Acta*, 56, 7446, (2011).
- [40] K. Nagahara, M. Sakairi, H. Takahashietal., *Electrochim. Acta*, 52, 2134 (2007).
- [41] A.E. Gridnev, *Vestnik VGU, Serija: Fizika. Matematika*, 1, 11, (2008).
- [42] D. Fang, S. Chen, M. Jiang et al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 18, 105, (2014).
- [43] N.K. Kim, J.E. Yoo, J. Park et al., *Bull. Korean Chem. Soc.*, 33(8), 2675, (2012).
- [44] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications*, 7(1), 97, (2005).
- [45] A.V. Atrashhenko, A.A. Krasilin, I.S. Kuchuk i dr., *Nanosistemy: fizika, himija, matematika.*, 3(3), 31, (2012).
- [46] A.N. Belov, A.A. Dronov, I.Ju. Orlov, *Izvestija vuzov. Jelektronika.*, 75(1), 16, (2009).
- [47] J. Choi, J.H. Lim, S.C. Leeetal., *ElectrochimicaActa*, 51, 5502, (2006).
- [48] R. Kirchgeorg, W. Wei, K. Lee et al., *Chemistry Open*, 1, 21, (2012).
- [49] J.E. Yoo, J. Park, G. Cha, *Thin Solid Films*, 531, 402, (2013).
- [50] W. Wei, K. Lee, S. Shaw, P. Schmuki, *Chem. Commun*, 48, 4244, (2012).
- [51] J.E. Yoo, J. Choi, *Electrochimica Acta*, 55, 5142, (2010).
- [52] J.Z. Ou, R.A. Rani, M.H. Ham et al., *Acsnano*, 6(5), 4045, (2012).
- [53] S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 149(10), B457, (2002).
- [54] S. Yang, H. Habazaki, T. Fujiietal., *Electrochim. Acta*, 56, 7446, (2011).
- [55] S. Yang, Y. Aoki, H. Habazaki, *Applied Surface Science*, 257, 8190, (2011).
- [56] L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al., *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 4(2), 75, (2014).
- [57] Z. Wang, Y. Hu, W. Wang et al., *International journal of hydrogen energy*, 37, 4526, (2012).
- [58] H. Gu, Z. Wang, Y. Hu, *Sensors*, 12, 5517, (2012).
- [59] G. Korotcenkov, *Materials Science and Engineering*, 139, 1, (2007).
- [60] T. Hyodo, J. Ohoka, Y. Shimizu, M. Egashira, *Sensors and Actuators B*, 117, 359, (2006).
- [61] T. Ushikubo, *Catalysis Today*, 57, 331, (2000).
- [62] M. Segers, T. Peeters, *Niobium: Chemical properties, applications and environmental effects* (Nova Science Publ., New York, 2013).
- [63] M. Ziolk, *Catalysis Today*, 78, 47, (2003).
- [64] Y. Zhao, X. Zhou, L. Ye, S. Tsang, *Nano Reviews*, 3, 17631, (2012).
- [65] Y. Ansanay, P. Kolar, R.R. Sharma-Shivappa, J.J. Cheng, *Industrial Crops and Products*, 52, 790, (2014).
- [66] K. Tanabe, *Catal. Today*, 8(1), 1, (1990).
- [67] F.A. Chernyshkova, *Uspehi himii*, 62(8), 788, (1993).
- [68] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Mulleretal., *JournalofBiomedicalMaterialsResearch*, 79A, 166, (2006).
- [69] S.A. Pauline, N. Rajendran, *Applied Surface Science*, 290, 448, (2014).
- [70] X.J. Wang, Y.C. Li, J.G. Lin et al., *Acta Biomaterialia*, 4, 1530, (2008).
- [71] S.L. Starikova, *Vikoristannja tantalu i niobiju z modifikovanoju poverhneju dlja dental'noi implantacii: avtoref. dis. ... kand. med. nauk*, Odesa, (2003).
- [72] A.C. Mackey, L.R. Karlinsey, G.T.M. Chuetal., *MaterialsSciencesandApplications*, 3, 301, (2012).
- [73] D.D. Yao, R.A. Rani, A.P. O'Mullane et al., *J. Phys. Chem. C*, 118, 476, (2014).

B.I. Bayrachniy, I.A. Tokareva

Nanostructured Anodic Oxide Films of Niobium: Features of Electrochemical Formation, Functional Properties and Applications (*Review*)

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», str. Frunze, 21, 61002, Kharkiv, Ukraine,
e-mail: tokareva.irina.5@gmail.com*

The review summarizes data on the anodic behavior of niobium in aqueous solutions. Features of electrochemical formation nanostructured oxide coatings on niobium by anodic oxidation are systematized. The article deals with theoretical aspects formation of the porous anodic oxide layers. The influence of process parameters and the characteristics of the electrolyte on layer of niobium oxide were analyzed. The functional properties of porous coating on niobium are considered and promising areas of practical application identified.

Keywords: anodic oxide film, anodic oxidation, niobium, porous oxide coating.