

УДК 544.653.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-297-305

**Д.В. Чернов, С.П. Шавкунов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ HF НА КИНЕТИКУ АНОДНОГО ОКСИЛЕНИЯ ТАНТАЛА  
В 16М РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Поляризационными и импедансными измерениями изучено анодное поведение Ta-электрода в 16 М растворе  $H_2SO_4$  и с добавкой 1,5М HF. Показано, что добавка 1,5М HF в раствор 16М  $H_2SO_4$  приводит к невозможности протекания процесса анодного окисления тантала. Предполагается, что для получения пористого оксида тантала электрохимическими методами необходимо оптимизировать концентрацию HF в таких пропорциях, когда скорость роста анодного оксида будет превышать скорость разрушения барьерного слоя под действием фторид ионов.*

**Ключевые слова:** тантал; электрохимическое окисление; оксид тантала.**D.V. Chernov, S.P. Shavkunov**

Perm State University, Perm, Russia

**THE INFLUENCE OF HF ADDITION ON THE KINETICS OF ANODIC OXIDATION  
OF TANTALUM IN 16M SULFURIC ACID SOLUTION**

*Anodic behavior of Ta-electrode in 16M  $H_2SO_4$  and with addition of 1.5M HF was studied by using polarization and impedance measurements It is shown that after addition of 1.5M HF the process of anodic oxidation is reversible In order to obtain the porous Ta oxide is necessary either increase the speed of Ta oxide formation or decrease the HF concentration.*

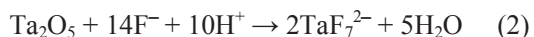
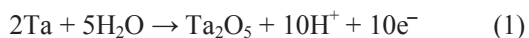
**Keywords:** tantalum; electrochemical oxidation; tantalum oxide

### Введение

За прошедшее десятилетие в литературе значительно возросло количество публикаций, посвященных формированию пористых (наноструктурированных) оксидов металлов. Интерес к таким материалам связан с возможностью их использования в качестве конструкционных материалов для биосенсоров [1], катализаторов [2] и фотоэлектродных химических устройств [3, 4].

Пористый оксид тантала (Ta) заслуживает особого внимания, так как объединяет в себе одновременно высокие диэлектрические параметры оксидной пленки Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и развитую истинную поверхность пористой структуры, тем самым являясь перспективным материалом для высокотехнологичной электроники [5].

Для создания пористого оксида Ta используют метод анодного окисления Ta в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в который добавляют небольшое количество (2,9 М) HF [6]. Предполагается, что в ходе электролиза в потенциостатическом режиме на Ta-электроде одновременно протекают два процесса: анодное окисление Ta с образованием оксидной пленки на поверхности металла (реакция 1) и химическое растворение сформированного оксида фторид ионами (реакция 2) [7].



Авторами работы [6], отмечено, что пористый оксид Ta, полученный таким способом, обладает низкой адгезией к подложке и подвержен растрескиванию. Возможной причиной такого результата является завышенная концентрация F<sup>-</sup>, которая

приводит к формированию на границе раздела фаз металл/оксид слоя TaF<sub>5</sub>, который снижает адгезию формирующейся оксидной пленки. Уменьшение концентрации HF в растворе [7] позволило получить пористый оксид Ta, который обладает хорошей адгезией и не подвержен растрескиванию.

Изучение кинетики формирования пористого оксида Ta в ходе анодного окисления металла в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HF проводят путем регистрации изменения плотности тока во времени при потенциостатическом режиме электролиза [7, 8]. Однако дополнительную информацию о протекании процесса можно получить, используя потенциодинамические и переменноточковые методы. В данной работе изучалась кинетика анодного окисления Ta-электрода в 16М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и с добавкой 1,5М HF, с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансной спектроскопии.

### Методики экспериментов и оборудование

В качестве Ta-электрода использовалась пластинка металла чистотой 99,96 % Ta. Подготовку поверхности образца проводили путем механической обработки образца наждачной бумагой марка зернистости M2000.

Кинетику процесса анодного окисления Ta-электродов в 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и с добавкой 1,5М HF изучали методом циклической вольтамперометрии. Область потенциалов задавалась в интервале от -0,2 В до 3 В относительно равновесного потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/сек. Измерения проводились в режиме

3-электродной электрохимической ячейки, где в качестве рабочего электрода использовали танталовый образец, вспомогательным служил платиновый электрод, а электродом сравнения – хлорсеребряный (4М KCl).

Экспериментальные данные получены с использованием прибора Autolab PGSTAT 302N.

Электрохимические свойства Ta-электродов на границе раздела фаз оценивали с помощью импедансной спектроскопии, которую проводили при равновесном потенциале, в диапазоне частот 20000-0,01 Гц.

### Результаты и их обсуждение.

На первом этапе для определения влияния фторид-ионов на кинетику анодного окисления тантала, были получены ЦВА-кривые Ta-электрода в растворе 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> без добавки HF, цифры над ЦВА-кривыми обозначают номер цикла, рис. 1.

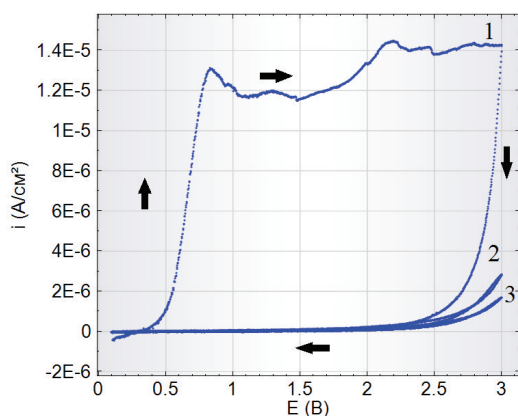


Рис.1. ЦВА-кривая Ta-электрода в 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Скорость развертки потенциала 5 мВ/сек.

Изменение плотности тока от потенциала поляризации первого цикла ЦВА кривой в

анодной области потенциалов можно разбить на четыре участка. **Первый:** от 0,3 В до 0,8 В область активного растворения Ta. При потенциале 0,8 В начинается пассивация поверхности Ta-электрода. **Второй:** от 0,8 В до 1,1 В. В этой области спад тока объясняется образованием анодного оксида Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности металла. **Третий:** от потенциала 1,1 В до 1,5 В – область пассивности. Увеличение потенциала в этой области не приводит к росту плотности тока, следовательно, вся подводимая энергия расходуется на формирование оксидного слоя, скорость роста которого лимитируется стадией объемной диффузии ионов тантала и кислорода. **Четвертый:** при потенциале 1,5 В происходит частичное разрушение поверхностного оксида, наступает транспассивное состояние, которое характеризуется дальнейшим растворением металла. При потенциале 2,2 В наблюдается второй пик тока пассивности и процесс снова начинает контролироваться диффузией ионов через оксидный слой. Обратный ход ЦВА-кривой характеризуется резким спадом тока при изменении потенциала, что говорит о необратимости процесса анодного окисления металла. Степень необратимости можно оценить по соотношению количеств электричества, прошедших через границу раздела фаз в прямом (Q<sub>1</sub>) и обратном (Q<sub>2</sub>) ходе первого цикла ЦВА-кривой. Результаты расчетов электрохимических параметров по теории Штерна-Гири и количеств электричества представлены в табл 1.

**Изменение электрохимических параметров и количества электричества от номера цикла ЦВА кривой в 16M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

№ цикла	1	2	3
$E_0$ , В	0,295	0,866	0,912
$i_0$ , нА/см <sup>2</sup>	95,80	7,62	1,33
$R_p$ , МОм·см <sup>2</sup>	0,47	3,42	4,23
$Q_1$ , Кл·10 <sup>3</sup>	15,2	0,5	0,3
$Q_2$ , Кл·10 <sup>3</sup>	1,1	0,4	0,2
$Q_1 - Q_2$ , Кл·10 <sup>3</sup>	14,1	0,1	0,1
$Q_1/Q_2$	13,8	4,0	2,0

Из данных табл 1 видно, что потенциал коррозии Та-электрода при снятии первого цикла ЦВА–кривой сдвинут в анодную область. Это может являться результатом того, что при контакте с серной кислотой на поверхности металла за счет химических взаимодействий образуется барьерный слой оксида; данный вывод также подтверждает сравнительно высокое значение поляризационного сопротивления. Однако несмотря на то что поверхность металла уже покрыта барьерным слоем оксида, его наличие не препятствует электрохимическому окислению. Кроме того, на основании данных табл 1 можно сделать вывод, что основные изменения с поверхностью Та-электрода происходят в ходе первого цикла ЦВА–кривой; сдвиг равновесного потенциала в более анодную область и увеличение поляризационного сопротивления после первого цикла доказывают, что на поверхности Та-электрода был сформирован оксидный слой. Так как значение степени необратимости составило 13,8, то полученный оксид не подвергается разрушению в этих условиях.

Следующие циклы измерений в том же интервале потенциалов показывают кинетику окисления поверхности оксидированного тантала, которое было достигнуто при первом цикле ЦВА–кривой и свидетельствуют о высокой степени окисливания поверхности в выбранной области анодных потенциалов.

Измерения электродного импеданса Та-электрода проводили при обратимом потенциале, до и после анодного окисления поверхности металла. Результаты представлены на рис. 2 в координатах Найквиста.

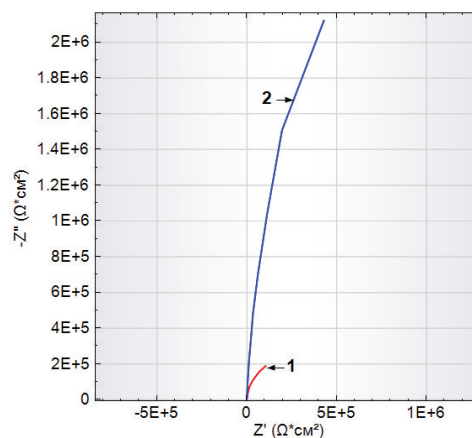


Рис. 2. Нейквистовы графики электродного импеданса Та-электрода 1 – до анодного окисления, 2 – после анодного окисления в 16M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Данные частотных зависимостей составляющих импеданса до оксидирования подтверждают, что поверхность металла покрыта барьерным слоем оксида, который образовался в результате химического взаимодействия с раствором 16М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Расчет параметров элементов, входящих в простую эквивалентную схему, моделирующую данную зависимость и включающую сопротивление раствора ( $R_s$ ), поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) и параллельно включенный элемент постоянной фазы (CPE), дает следующие результаты:  $R_p = 470 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ,  $\text{CPE} = 18,2 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ ,  $n = 0,98$ . Значения поляризационного сопротивления практически совпадает с тем, что получили из расчета потенциодинамических данных, показатель степени элемента постоянной фазы близок к единице, и указывает, что элемент постоянной фазы при этих условиях моделирует емкость двойного электрического слоя системы, которая составила  $18,2 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ . При таком значении емкости можно сделать вывод, что барьерный слой оксида, образованный за счет химического взаимодействия, характеризуется малым значением толщины, и его наличие не окажет существенного влияния на процесс электрохимического оксидирования.

После оксидирования частотные зависимости составляющих импеданса характеризуют состояние необратимо окисленного Та-электрода. Основные изменения связаны с увеличением емкостной составляющей электродного импеданса, что является результатом электрохимического окисления поверхности металла с образованием барьерного оксида большей толщины, чем

сформированного за счет химического взаимодействия с раствором 16М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Значения параметров эквивалентной схемы после оксидирования:  $R_p = 13901 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ ,  $\text{CPE} = 6,4 \text{ мкФ}/\text{см}^2$ ,  $n = 0,98$ .

На следующем этапе было проведено исследование анодного поведения Та-электрода в 16М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 1,5 М HF. Влияние добавки 1,5 М HF на изменение плотности тока от потенциала поляризации в ходе ЦВА-кривых показано на рис. 3.

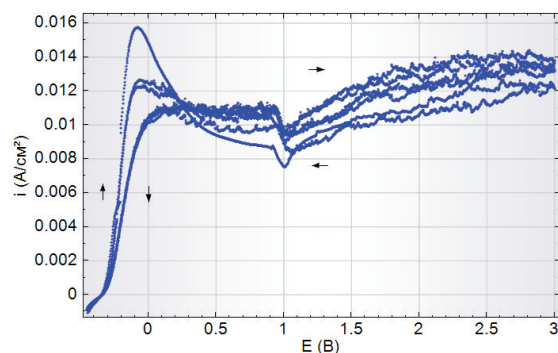


Рис. 3. ЦВА-кривая Та-электрода в 16М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1,5 М HF

Представленные на рис. 3. ЦВА кривые принципиально отличаются от полученных ранее (рис. 1.): при обратном ходе не наблюдается гистерезис, что говорит об обратимости процесса окисления Та-электрода в выбранной области потенциалов, что также доказывают электрохимические параметры и соотношение количеств электричества, представленные в табл № 2. Таким образом, концентрация добавленного фторид-иона оказалась достаточной, чтобы разрушать барьерный слой оксида, полученного в ходе электрохимического окисления; токи анодных процессов в выбранном интервале потенциалов возросли на 4 порядка, более того, катодное значение равновесного потенциала  $E_0 = -0,346 \text{ В}$  (практически не

изменяющееся во времени) позволяет сделать вывод, что скорости образования барьерного слоя оксида за счет химического взаимодействия с раствором 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и его разрушение F<sup>-</sup> ионами, равны. Значение

$R_p = 72 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  доказывает, что поверхность Та-электрода не имеет пленки барьерного оксида, образование которого было обнаружено ранее.

Таблица 2

**Изменение электрохимических параметров и количества электричества в зависимости от номера цикла ЦВА–кривой в 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой 1,5М HF**

№ цикла	1	2	3
$E_0, \text{В}$	-0.346	-0.342	-0.339
$i_0, \text{мА/см}^2$	0.358	0.242	0.234
$R_p, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	72	107	112
$Q_1, \text{Кл}$	7.11	7.85	7.76
$Q_2, \text{Кл}$	6.58	7.37	7.25
$Q_1-Q_2, \text{Кл}$	0.53	0.48	0.51
$Q_1/Q_2$	1.08	1.06	1.07

Более подробную информацию о состоянии поверхности Та-электрода можно получить из данных частотных зависимостей составляющих импеданса, представленных на рис. 4.

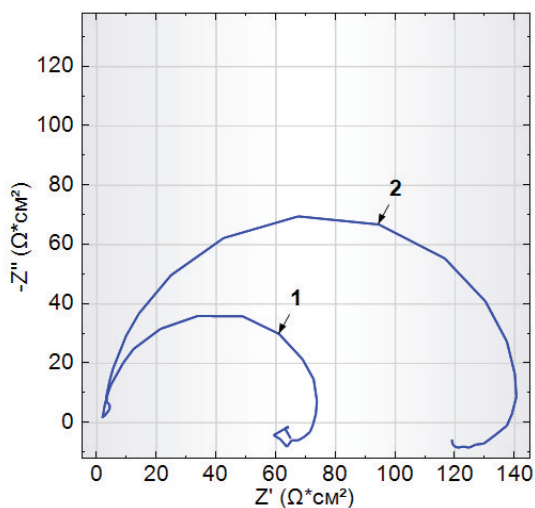


Рис. 4. Годографы электродного импеданса Та-электрода 1 – до анодного окисления, 2 – после анодного окисления в 16 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 М HF

Как видно из рис. 4, годографы электродного импеданса до и после окислирования имеют вид полуокружности, выходящей в положительную область по оси Z' на низких частотах. Это означает, что для моделирования такой частотной зависимости составляющих импеданса в эквивалентную электрическую схему следует учитывать индуктивную составляющую. Но для характеристики состояния поверхности Та-электрода в 16М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 МHF достаточно будет привести значения модуля импеданса в максимуме окружности на частоте 12 Гц, которые составили 60,6 Ом·см<sup>2</sup> и 96,9 Ом·см<sup>2</sup> и угла фазовых потерь 43° и 45° до и после окислирования соответственно. Значение модуля электродного импеданса до окислирования доказывает, что скорость образования барьерного слоя оксида за счет химического взаимодействия поверхности

металла с раствором 16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , близка к скорости его разрушения фторид-ионами. Поскольку электрохимическое окисление тантала в выбранной области потенциалов прошло обратимо, увеличение модуля электродного импеданса после окисления может быть результатом образования фторидов тантала на поверхности Та-электрода.

### Выводы

1. Циклической вольтамперометрией и импедансной спектроскопией изучено анодное поведение Та-электрода в 16М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и с добавкой 1,5М HF. Показано, что добавка HF способствует разрушению защитного барьерного слоя оксида тантала, в результате химического взаимодействия формирующейся анодной пленки  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с фторид-ионами.
2. Значения электрохимических параметров, рассчитанных по теории Штерна-Гири, и значения параметров эквивалентной электрической схемы коррелируют между собой. Из чего можно заключить, что фторид-ионы не только разрушают барьерный слой оксида формирующегося в ходе химического взаимодействия Та-электрода с 16М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но и препятствуют образованию анодного оксида на поверхности металла в ходе электролиза.
3. Рассчитанные отношения количеств электричества, прошедших через границу раздела в прямом и обратном ходе ЦВА-кривой, являются удобным параметром для оценки степени необратимости процесса анодного окисления.
4. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что концентрация 1,5М добавки HF является избыточной для получения пористого оксида Та в выбранных условиях, так как скорость формирования анодного оксида близка к скорости его растворения фторид-ионами. Следовательно, для получения пористого оксида Та необходимо либо увеличить скорость формирования анодного оксида, либо снизить концентрацию добавки HF.
5. Циклическая вольтамперометрия может являться простым и эффективным методом для подбора оптимальных условий проведения процесса получения пористого оксида Та на поверхности металла.

### Библиографический список

1. *Benvenuto P., Kafi A.K.M., Chen A.* High performance glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase onto modified titania nanotube arrays // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. Vol. 627, № 1. P. 76–81.
2. *Plante M.C., LaPierre R.R.* Au-assisted growth of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy: Tapering, sidewall faceting and crystal structure // *Journal of Crystal Growth*. 2008. Vol. 310, № 2. P. 356–363.
3. *Das C., Paramasivam I., Liu N., et al.* Photoelectrochemical and photocatalytic activity of tungsten doped  $\text{TiO}_2$  nanotube layers in the near visible region // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, № 28. P. 10557–10561.
4. *Kim D., Ghicov A., Schmuki P.*  $\text{TiO}_2$  Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photo-conversion efficiency in dye-sensitized solar cells //

- Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10, № 12. P. 1835–1838.
5. Sieber I., Schmuki P. Porous Tantalum Oxide Prepared by Electrochemical Anodic Oxidation // Journal of The Electrochemical Society. 2005. Vol. 152, № 9. P. C639–C644.
  6. El-Sayed H. A., Birss V. I. Controlled Interconversion of Nanoarray of Ta Dimples and High Aspect Ratio Ta Oxide Nanotubes // Nano Letters. 2009. Vol. 9, №4. P 1350–1355.
  7. El-sayed H. A., Briss V. I. Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures // Nanoscale. 2010. Vol. 2, № 5. P. 793–798.
  8. El-Sayed H. A., Horwood C. A., Abhayawardhana A. D., et al. New insights into the initial stages of Ta oxide nanotube formation on polycrystalline Ta electrodes // Nanoscale. 2013. № 5. P. 1494–1498.
  - faceting and crystal structure // Journal of Crystal Growth. 2008. Vol. 310, № 2. P. 356-363.
  3. C. Das, I. Paramasivam, N. Liu, P. Schmuki. Photoelectrochemical and photocatalytic activity of tungsten doped TiO<sub>2</sub> nanotube layers in the near visible region // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56, № 28. P. 10557-10561.
  4. D. Kim, A. Ghicov, P. Schmuki. TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Elimination of disordered top layers (“nanograss”) for improved photoconversion efficiency in dye-sensitized solar cells // Electrochemistry Communications. 2008. Vol. 10, № 12. P. 1835-1838.
  5. I. Sieber, P. Schmuki. Porous Tantalum Oxide Prepared by Electrochemical Anodic Oxidation // Journal of The Electrochemical Society. 2005. Vol. 152, № 9. P. C639-C644.
  6. H. A. El-Sayed, V. I. Birss. Controlled Interconversion of Nanoarray of Ta Dimples and High Aspect Ratio Ta Oxide Nanotubes // Nano Letters. 2009. Vol. 9, №4. P 1350-1355.
  7. H. A. El-sayed, V. I. Briss. Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures // Nanoscale. 2010. Vol. 2, № 5. P. 793-798.
  8. H. A. El-Sayed, C. A. Horwood, A. D. Abhayawardhana, V. I. Birss. New insights into the initial stages of Ta oxide nanotube formation on polycrystalline Ta electrodes // Nanoscale. 2013. № 5. P. 1494-1498.

### References

1. P. Benvenuto, A.K.M. Kafi, A. Chen. High performance glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase onto modified titania nanotube arrays // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2009. Vol. 627, № 1. P. 76-81.
2. M.C. Plante, R.R. LaPierre. Au-assisted growth of GaAs nanowires by gas source molecular beam epitaxy: Tapering, sidewall



#### Об авторах

Чернов Дмитрий Викторович,  
аспирант, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Шавкунов Сергей Павлович,  
кандидат химических наук  
доцент, кафедра физической химии  
ФГБОУ ВО «Пермский государственный  
национальный исследовательский университет»  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
shavkunov@psu.ru

#### About the authors

Chernov Dmitry Viktorovich,  
postgraduate student, Department of physical  
chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia

Shavkunov Sergei Pavlovich,  
candidate of chemistry, assistant professor,  
Department of physical chemistry  
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,  
Perm, Russia.  
shavkunov@psu.ru

#### Информация для цитирования

Чернов Д.В., Шавкунов С.П. Влияние добавки HF на кинетику анодного окисления тантала в 16М растворе серной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 297–305. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-297-305

Chernov D.V., Shavkunov S.P. *Vliyaniye dobavki HF na kinetiku anodnogo okisleniya tantala v 16M rastvore sernoy kisloti* [The influence of HF addition on the kinetics of anodic oxidation of tantalum in 16M sulfuric acid solution] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 297–305. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-297-305