

УДК 544.653.23

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-63-70

Д.В. Чернов, С.П. Шавкунов, В.О. Остер

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ В РАСТВОРЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Методами поляризационных и импедансных измерений изучено анодное поведение Ta-электродов, прошедших разные стадии обработки поверхности, в 0,15М растворе H_3PO_4 . Показано, что после электрохимической полировки на поверхности металла образуется оксидный слой с более высокими диэлектрическими характеристиками, по сравнению с поверхностью, прошедшей стадию механической шлифовки.

Ключевые слова: тантал; электрохимическое окисление; электрохимическая полировка.

D.V. Chernov, S.P. Shavkunov, V.O. Oster

Perm State University, Perm, Russia

THE INFLUENCE OF SURFACE PREPARATION OF TANTALUM ELECTRODES ON THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION IN PHOSPHORIC ACID SOLUTION

Anodic behavior of Ta-electrodes that passed various stages of surface treatment in 0.15M H_3PO_4 was studied using polarization and impedance measurements It is shown that after electrochemical polishing on the surface of the formed metal oxide layer with better dielectric characteristics, in comparison with the surface of the last stage of the mechanical polishing.

Keywords: tantalum; electrochemical oxidation; electrochemical polishing.

Введение

Получение поверхности с высоким значением коэффициента шероховатости является одной из задач для создания электролитических танталовых конденсаторов с высоким значением удельной емкости. Сегодня эту задачу решают путем прессования и последующего спекания мелкодисперсного порошка тантала в формы пористых танталовых анодов. В результате применения этой технологии удается в 40–60 раз увеличить рабочую поверхность танталового анода [1]. Несмотря на ряд преимуществ изделий, изготовленных по данной технологии, их главным недостатком является дисперсия емкости от частоты и сравнительно низкое рабочее напряжение, по сравнению с алюминий-оксидными электролитическими конденсаторами [2]. Чтобы преодолеть эти ограничения следует проводить активный поиск новых методик получения высокоразвитой поверхности Та-электродов. К примеру, перспективными являются исследования по получению пористого (наноструктурированного) оксида тантала путем анодного окисления, в среде содержащей фторид ионы [3]. В данном случае анодное окисление, в отличие от других методик, не требует сложного оборудования, повышенной температуры или давления, и тем самым является наиболее экономически выгодным методом для получения пористого оксида. Исследования показали, что получаемый пористый оксид в ходе процесса оксидирования подвержен растрескиванию и отслаивается от поверхности подложки [3]. Причиной дефектов или плохой адгезии пористого оксида могут быть как неоптимальные режимы анодного окисления, так и дефекты на поверхности тантала [4].

Целью данной работы являлось изучение анодного поведения Та-электродов в 0,15М

H_3PO_4 в зависимости от методов предварительной обработки поверхности металла.

Образцы

В качестве Та-электродов использовались пластины металла чистотой 99,96 % Та. Подготовку поверхности образцов проводили по двум методикам. Первая заключалась в механической обработке образца наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна до зернистости М2000. Вторая методика включала в себя электрохимическую полировку электрода в смеси $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}:\text{HF}_{(\text{конц})}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ в соотношении 6:2:2 (по объему) соответственно и при комнатной температуре. Параметры электролиза: плотность тока 2–3 А/см², напряжение не более 24 В, катод – платиновая сетка. В дальнейшем в тексте Та-электроды, подготовленные по первой методике, обозначаются Та1, по второй – Та2.

Методики экспериментов и оборудование

Кинетику процесса анодного окисления Та-электродов в 0,15М H_3PO_4 изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Область потенциалов задавали в интервале от –0,2 В до 3,5 В относительно равновесного потенциала. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/сек. Измерения проводились в режиме 3-х электродной электрохимической ячейки. Экспериментальные данные получены с использованием прибора Autolab PGSTAT 302N.

Электрохимические свойства Та-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

С момента погружения Ta-электрода в исследуемый раствор образец выдерживали в течение часа до установления равновесного потенциала. Далее снимали частотный спектр импеданса при установившемся потенциале, который характеризовал электрохимические свойства исходной поверхности. После чего снимали потенциоди-

намические характеристики и заканчивали цикл измерений повторным снятием частотной зависимости составляющих импеданса (ЧЗИ), которая позволяет оценить изменения состояния поверхности после стадии анодирования. Полученные экспериментальные данные ЦВА-кривых для Ta-электродов представлены на рис. 1.

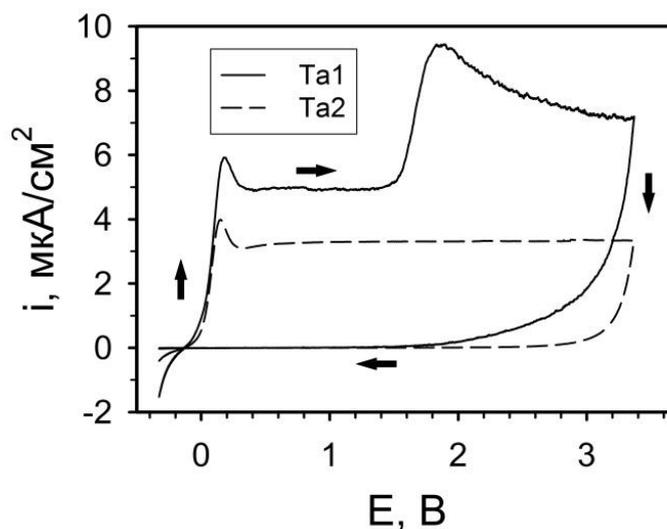


Рис. 1. Вид ЦВА-кривых Ta-электродов в 0,15M H_3PO_4 после соответствующей подготовки поверхности

Для образца Ta1 ЦВА-кривую можно условно разделить на 4 участка, по значениям потенциалов, которые приведены относительно хлорсеребряного (4M KCl) электрода. Первый: от $-0,133$ В до $0,183$ В область активного растворения Ta. При потенциале $0,183$ начинается пассивация поверхности. Второй: от $0,183$ В до $0,396$ В. В этой области спад тока объясняется образованием анодного оксида Ta_2O_5 на поверхности металла. Третий: от потенциала $0,396$ В до $1,385$ 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. Начало четвертого участка: при потен-

циале $1,385$ В происходит частичное разрушение поверхностного оксида, наступает транспассивное состояние, которое характеризуется дальнейшим растворением металла. При потенциале $1,829$ В наблюдается второй пик тока пассивности и процесс снова начинает контролироваться диффузией ионов через оксидный слой, образуется оксид с новыми свойствами. При изменении потенциала в катодную область ЦВА-кривая характеризуется резким спадом плотности тока, и сдвигом потенциала коррозии в область анодных значений.

Основное отличие кинетики анодного окисления образца Ta2 от Ta1 заключается в отсутствии области транспассивного состояния. Данное явление можно объяснить образованием на поверхности образца Ta2 оксида, полученного в

ходе стадии электрохимической полировки. В дальнейшем при снятии ЦВА-кривой рост оксида происходил на базе сформированного ранее, и тем самым новый слой наследовал структуру предыдущего. Следовательно, можно утверждать, что методика подготовки поверхности электрода влияет на процесс анодного окисления Та-электродов.

Стоит отметить, что у образца Та2 наблюдаются меньшие значения плотности тока в пассивной области, чем для образца Та1. Причиной этого является расчет плотности тока на видимую поверхность, но реально рабочая поверхность может отличаться из-за неровностей. Поэтому следует учитывать фактор шероховатости поверхности. Отметим, что в данной работе для исследуемых образцов этот фактор не учтен. Од-

нако разумно предположить, что шероховатость образца, прошедшего стадию электрохимической полировки, ниже, чем у образца, обработанного наждачной бумагой, т.е. у образца Та1 рабочая поверхность больше видимой, из-за чего значения плотности тока завышены.

Обратный ход ЦВА-кривой для образца Та2, также как и для Та1, характеризуется резким спадом плотности тока. Степень необратимости можно оценить по соотношению количеств электричества, прошедших через границу раздела фаз в анодном (Q_a) и катодном (Q_k) направлениях ЦВА-кривой. Значения расчетов электрохимических параметров, по теории Штерна-Гири, для Та-электродов и степени необратимости процесса анодного окисления представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения электрохимических параметров Та-электродов в анодном и катодном направлении ЦВА-кривой

Параметр	Та1		Та2	
	в анодном направлении	в катодном направлении	в анодном направлении	в катодном направлении
E_{o_2} , В	-0,133	0,469	-0.135	0.406
i_o , нА/см ²	95,23	0,305	42.20	0.041
R_p , МОм·см ²	0,274	85,59	0.618	640.6
Q , мКл/см ²	21,91	2,122	11.01	0.438
Q_a/Q_k	10,33		25,12	

Анализируя данные, представленные в табл. 1, мы видим, что в анодном направлении ЦВА-кривой значения рассчитанных параметров: ток обмена (i_o), поляризационное сопротивление (R_p) и количество электричества (Q) для исследуемых образцов отличаются. Это является результатом суммарного влияния как минимум двух факторов. Первый: расчет производился на видимую поверхность, т.е. без учета фактора шероховатости. Второй: известно, что тантал подвергается окислению на воздухе с образованием

Ta₂O₅ на поверхности металла. Следовательно, на значения электрохимических параметров, кроме шероховатости, оказывает влияние оксидная пленка, образующаяся на поверхности естественным путем. Таким образом, можно предположить, что оксид, сформированный на поверхности Та-электрода, после стадии электрохимической полировки характеризуется большим значением поляризационного сопротивления, чем после стадии механической обработки. В результате выполнения двух методик подготовки по-

верхности до потенциометрического окисления Ta-электродов на поверхности находятся относительно тонкие пленки оксидов различные по своим электрохимическим свойствам.

Обратный ход ЦВА-кривой характеризует изменение состояния поверхности, которое соответствует образованию оксидного слоя с высокими диэлектрическими параметрами. Этот вывод подтверждается смещением значений равновесного потенциала на 0,602 В для Ta1 и на 0,541 В для Ta2, и увеличением значений поляризационного сопротивления для Ta1 в 312 раз и для Ta2 в 1036 раз. Сравнение этих данных показывает, насколько оксид, полученный для технологии Ta2, превосходит по своим изоляционным свойствам оксид Ta1. Степень необратимости

процесса окисления поверхности оценивали по отношению количества электричества, прошедшего в анодном направлении до потенциала до 3,5 В, к количеству электричества, прошедшего в катодном направлении до потенциала коррозии. Для Ta1 степень необратимости процесса окисления оценивается коэффициентом 10,3, а для Ta2 – 25,1. Повторное снятие ЦВА-кривых показало совпадение хода зависимости для полностью окисленной поверхности.

Дополнительную информацию о состоянии поверхности Ta-электродов до и после снятия ЦВА-кривых можно получить из данных импедансной спектроскопии, результаты которой представлены на рис 2.

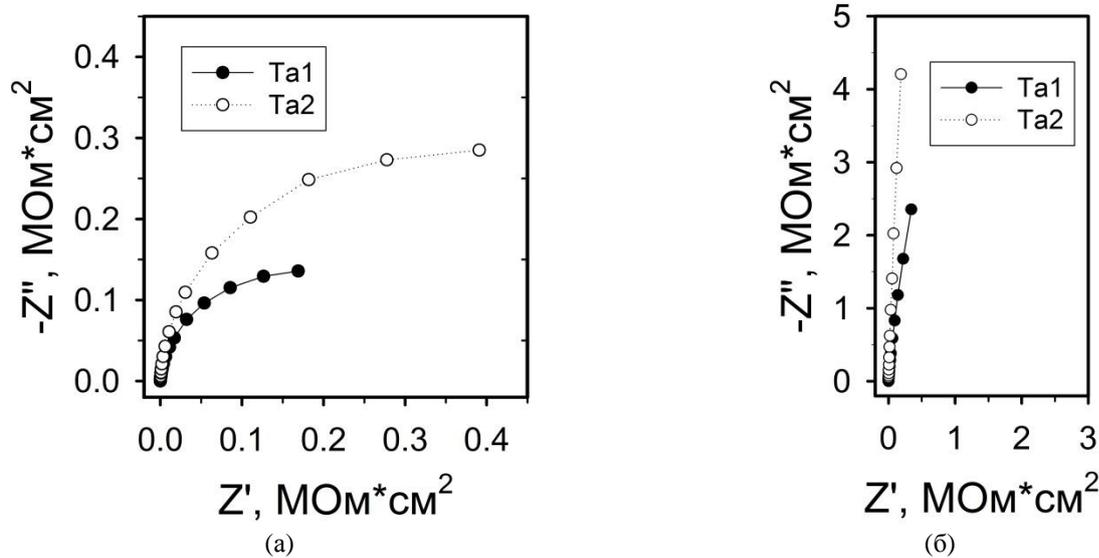


Рис. 2. Годографы Найквиста Ta-электродов в 1,5 % H_3PO_4 :
а) после подготовки поверхности; б) после анодного окисления

Обработку результатов импедансной спектроскопии проводили через расчет параметров эквивалентной электрохимической схемы. Так, для характеристики зависимостей данных ЧЗСИ наиболее оптимальной является схема из трех параметров: R_s – сопротивление раствора, вклю-

ченное последовательно с R_p (поляризационное сопротивление), и C_d – емкость двойного электрического слоя, включенная параллельно. Значения параметров, найденные по методу нелинейного оценивания, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров эквивалентной электрохимической схемы Та-электродов

Параметр	Та1		Та2	
	после подготовки поверхности	после анодного окисления	после подготовки поверхности	после анодного окисления
$R_s, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	21,06	21,66	21,81	22,04
$R_p, \text{ МОм}\cdot\text{см}^2$	0,232	11,13	0,521	63,26
$C_d, \text{ мкФ}/\text{см}^2$	33,13	5,127	17,03	3,372

Данные, представленные в табл. 2, позволяют сравнить значения R_p , полученные двумя методами: по теории Штерна-Гири из ЦВА-кривой (табл. 1), и нелинейным оцениванием ЧЗСИ (табл. 2). Как для Та1, так и для Та2 значения R_p после подготовки поверхности отличаются на 15 %, от значений, рассчитанных в анодном направлении ЦВА-кривой. Такое расхождение результатов объясняется приблизительной экстраполяцией данных в ходе расчета параметра R_p методом нелинейного оценивания. Для точного определения поляризационного сопротивления методом импедансной спектроскопии необходимо выбрать такой диапазон частот, чтобы на низких частотах значения реактивной составляющей импеданса стремились к нулю. Как видно из рис. 2, а при частоте 0,01 Гц значения реактивной составляющей либо находятся в максимуме, либо близки к нему, следовательно, для более точного определения параметра R_p необходимо увеличить диапазон частот в низкочастотную область. Особенно это хорошо заметно при сравнении значений R_p после анодного окисления (табл. 2) и катодного направления ЦВА-кривой (табл. 1), где отличия значений составили 87 % и 90 % для Та1 и Та2 соответственно.

Хотя значения R_p , полученные разными методами, отличаются друг от друга, общая тенденция сохраняется. Так, результаты импедансной спектроскопии коррелируют с данными ЦВА-

кривых, и свидетельствуют о том, что на поверхности образца Та2 формируется оксидная пленка с большим поляризационным сопротивлением и лучшими диэлектрическими свойствами (рис. 2, б), из которого видно, что тангенс угла потерь для Та2 больше, чем для Та1. Этим выводам также соответствуют значения параметра C_d (табл. 2), отношения которого до и после анодного окисления составили 6,46 для Та1, и для Та2 – 5,05. Так как емкость обратно пропорциональна толщине диэлектрика, то можно сделать вывод, что найденные отношения также характеризуют отношение толщины Ta_2O_5 на поверхности Та-электродов после подготовки поверхности и после анодного окисления. По отношению емкостей, найденных для Та1 и Та2, можно оценить фактор шероховатости: если предположить что для Та2 значение данного фактора близко к единице, тогда значение фактора шероховатости для Та1 находится в диапазоне 1,5–1,9.

Выводы

1. Циклической вольтамперометрией и импедансной спектроскопией изучено анодное поведение Та-электродов, прошедших разные стадии подготовки поверхности: механическая шлифовка, электрохимическая полировка.

2. Показано, что электрохимическая полировка способствует получению оксида с большим поляризационным сопротивлением, следо-

вательно, с лучшими диэлектрическими характеристиками (что следует из поляризационных и импедансных измерений).

3. Оценка степени необратимости процесса оксидирования Ta-электродов показала, что на образце, прошедшем стадию электрохимической полировки, она выше в 2,5 раза чем для образца Ta1. Это говорит о том, что энергетические затраты на образование диэлектрического слоя для Ta2 меньше.

4. На основании соотношения удельных емкостей Ta-электродов возможно примерно определить значение фактора шероховатости для Ta1, которое находится в интервале 1,5–1,9 по отношению к Ta2.

Библиографический список

1. Меркулов В.И. Основы конденсаторостроения: Учебное пособие. Томск: ТПУ, 2001. 121 с.
2. Бельский Б.П., Горбунов Н.И. Танталовые конденсаторы – проблемы и перспективы // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2008. №7. С. 54–57.
3. I Sieber, B. Kannan and P. Schmuki Self-assembled porous tantalum oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes // Electrochemical and solid-state letters. 2005. Vol. 8, №. 3. P. J10–J12.

Об авторах

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

Шавкунов Сергей Павлович,
кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

4. Hanny A. El-sayed, Viola I. Briss. Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures // Nanoscale, 2010. Vol. 2, №.5, P. 793–798.

References

1. Merkulov V.I. (2001), *Osnovy kondensatorostroeniya* [Foundation of capacitors], TSU, Tomsk. (In Russ.).
2. Belenkii B.P. and Gorbunov N.I. (2008), Tantalum capacitors – problems and perspectives, *Electronics: Science, Technology, Business*, no.7, pp. 54–57. (In Russ.).
3. I. Sieber, B. Kannan and P. Schmuki. (2005), Self-assembled porous tantalum oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes // *Electrochemical and solid-state letters*. 2005, vol. 8, no. 3, pp. J10–J12.
4. Hanny A. El-sayed and Viola I. Briss. (2010), Controlled growth and monitoring of tantalum oxide nanostructures // *Nanoscale*, vol. 2, no.5, pp. 793–798.

Поступила в редакцию 19.09.2016

About the authors

Chernov Dmitry Viktorovich,
under graduate
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Shavkunov Sergey Pavlovich,
candidate of chemistry, associate professor of the Department of physical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
shavkunov@psu.ru

shavkunov@psu.ru

Остер Виталий Олегович,
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Oster Vitaliy Olegovich,
student
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.

Информация для цитирования:

Чернов Д.В., Шавкунов С.П., Остер В.О. Влияние подготовки поверхности танталовых электродов на процесс электрохимического окисления в растворе ортофосфорной кислоты // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 63–70. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-63-70

Chernov D.V., Shavkunov S.P., Oster V.O. *Vliyanije podgotovki poverkhnosti tantalovykh elektrodov na proess elektrokhimicheskogo okisleniya v rastvore fosfornoj kisloty* [The influence of surface preparation of tantalum electrodes on the process of electrochemical oxidation in phosphoric acid solution] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 63–70. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-63-70.