

рование условий синтеза, концентраций реагентов приводит к образованию фаз сульфида меди различного состава.

Для получения стехиометричной фазы ковеллина к водному раствору сульфата меди приливали равные объемы растворов тиосульфата натрия и стабилизатора ПВП (в образцах без стабилизатора раствор ПВП заменяли равным объемом деионизированной воды), затем раствор нагревали на водяной бане при 95°C в течение 40 мин. Полученные золи, содержащие наночастицы сульфида меди, были изучены методами оптической спектроскопии, РФА, ПЭМ, АСМ и динамического рассеяния света (DLS).

Рентгенофазовый анализ осадка, полученного выпариванием исходного золя с начальной концентрацией сульфата меди и тиосульфата натрия 0,01 М, показал, что продукт является ковеллином - гексагональным CuS .

Результаты ПЭМ свидетельствуют о формировании крупных нч размером около 60 нм без стабилизатора, которые спустя несколько часов стояния золя выпадают в осадок. Применение стабилизатора (ПВП) приводит к уменьшению размера частиц до 20 ± 10 нм, золи устойчивые несколько дней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00280).

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТАНТАЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Чернов Д.В., Шавкунов С.П.

Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

В процессе электрохимического анодирования тантала на его поверхности образуется оксид состава Ta_2O_5 , обладающий диэлектрическими свойствами с постоянной $\varepsilon \approx 25$. Этот факт определяет возможность использования системы $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ в качестве анода для электролитических конденсаторов. В настоящее время танталовые конденсаторы широко применяются в технике, поэтому изучение кинетики нанесения оксида тантала с заданными свойствами является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение анодного поведения Та-электрода в 1.5% растворе H_3PO_4 потенциометрическими методами при комнатной температуре (293°K). Контроль за изменением электрохими-

ческих свойств поверхности образца до и после оксидирования металла, проводили в переменном токе, измеряя частотную зависимость составляющих импеданса при равновесном потенциале.

В работе в качестве рабочего электрода использовали танталовую пластинку (чистота Ta – 99,8%). Поляризационные измерения проводились в режиме 3-х электродной ячейки на автоматизированном рабочем месте для электрохимических исследований Autolab PGSTAT 302N.

В результате проведенных исследований изучено анодное поведение Ta-электрода в 1.5% растворе H_3PO_4 . Ход циклической вольтамперной (ЦВА) кривой при первом цикле анодной поляризации показал, что кинетика окисления Ta имеет общие закономерности, свойственные для металлов в анодной области. Исключение составляет поведение в транспассивном диапазоне потенциалов (1.62 В – 3.0 В относительно хлорсеребряного 4 М KCl) где процесс растворения Ta лимитируется стадией диффузии ионов металла через барьерный слой. Последующие 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 оксидирования поверхности в выбранной области анодных потенциалов. Если проводить развертку потенциала до 8.0 В, то характер изменения тока в анодной области после потенциала 2.02 В продолжает контролироваться стадией объемной диффузии ионов тантала до максимального значения потенциала. Следовательно, основные закономерности формирования оксидного слоя на поверхности тантала происходят в области потенциалов от равновесного до потенциала 2.02 В.

На основе хроноамперометрических данных найдено уравнение, описывающее зависимость изменения плотности тока во времени. Показано, что основная часть оксида в данном режиме образуется в первые десять секунд.

Зависимости, полученные хронопотенциометрическим методом, показывают четкое разделение на две стадии образование анодного оксида. До потенциала начала транспассивной области (1.62 В) образование барьерного слоя Ta_2O_5 , последующее его утолщение лимитирующееся стадией объемной диффузией ионов.

Анализ импедансных данных показал, что исходная поверхность имеет тонкий оксидный слой и последующее оксидирование приводит к увеличению значения модуля импеданса в 10 раз за счет реактивной составляющей, которая характеризует диэлектрические свойства оксидного слоя. Предложено уравнение описывающее зависимость емкости, рассчитанной на основе данных частотных зависимостей импеданса, от потенциала хроноамперометрических измерений.