

Научная статья  
УДК 539.232:539.25:544.6  
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

## ПЛАЗМЕННОЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ НИОБИЯ В БОРАТНОМ И ВОЛЬФРАМАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Елена Сергеевна Чубиева<sup>1</sup>, Ирина Викторовна Лукиянчук<sup>2</sup>, Марина Сергеевна Васильева<sup>3</sup>,  
Юлия Борисовна Будникова<sup>4</sup>, Валерий Георгиевич Курявый<sup>5</sup>, Наталья Михайловна Яковлева<sup>6</sup>**

<sup>1, 6</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

<sup>2, 3, 4, 5</sup>Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Автор, ответственный за переписку: Елена Сергеевна Чубиева, echubieva07@mail.ru

### Аннотация

Изучено влияние электролита ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) и режим плазменно-электролитической обработки ниобия на состав, морфологию поверхности и оптические свойства формируемых покрытий.

### Ключевые слова:

плазменное электролитическое оксидирование, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, запрещенная зона

### Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук № FWFN (0205)-2022-0001 и при поддержке программы прикладных научных исследований и разработок студентов и аспирантов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет», обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, на период 2022–2023 гг.

### Для цитирования:

Плазменное электролитическое оксидирование ниобия в боратном и вольфраматных электролитах / Е. С. Чубиева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 254–258. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

Original article

## PLASMA ELECTROLYTIC NIOBIUM OXIDATION IN BORATE AND TUNGSTATE ELECTROLYTES

**Elena S. Chubieva<sup>1</sup>, Irina V. Lukyanchuk<sup>2</sup>, Marina S. Vasilyeva<sup>3</sup>, Yulia B. Budnikova<sup>4</sup>,  
Valery G. Kuryavyy<sup>5</sup>, Natalia M. Yakovleva<sup>6</sup>**

<sup>1, 6</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

<sup>2, 3, 4, 5</sup>Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

Corresponding author: Elena S. Chubieva, echubieva07@mail.ru

### Abstract

The article is devoted to the study of the electrolyte ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) and plasma electrolytic mode influence on the composition, surface morphology as well as optical properties of formed coatings.

### Keywords:

plasma electrolytic oxidation, high-resolution scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, band gap

### Acknowledgments:

the work was prepared within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2022-0001; the work was prepared with the support of the Program of Applied Scientific Research and Research of Students and Postgraduates of Petrozavodsk State University, who provide significant contribution to the innovative development of sectors of the economy and the social sphere of the Republic of Karelia for the period 2022–2023.

### For citation:

Plasma electrolytic niobium oxidation in borate and tungstate electrolytes / E. S. Chubieva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 254–258. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

### Введение

Анодирование вентильных металлов при напряжениях выше напряжения пробоя приводит к интенсивной генерации искровых разрядов. Этот процесс известен как плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), которое в последнее время стали широко применять для получения функциональных покрытий, обладающих высокой адгезией к металлической подложке и развитой морфологией [1]. Широко изучены функциональные свойства ПЭО-покрытий на алюминии, титане, цирконии, в меньшей степени на других вентильных металлах, в том числе на ниобии. Недавно было показано, что этот метод может быть успешно применен для получения на ниобии функциональных ПЭО-покрытий, обладающих

коррозионной стойкостью, люминесцентными, фотокаталитическими и биоактивными свойствами [1, 2]. Для их получения, как правило, используют водные электролиты на основе силикатов, фосфатов и алюминатов [1, 2], в результате чего формируют диэлектрические покрытия, обогащенные элементами электролита (Si, P или Al). В то же время для получения фотоактивных покрытий из оксида ниобия и смешанных оксидов ниобия и вольфрама перспективны боратные и вольфраматные электролиты. Известно, что ПЭО-обработка Al и Ti в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  приводит к получению покрытий в основном на основе оксидов обрабатываемых металлов [3, 4], тогда как в 0.1 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  происходит внедрение W в состав ПЭО-слоев [5]. Представляет интерес использовать данные электролиты для ПЭО-обработки ниобия.

Цель настоящей работы — изучить влияние состава электролита (боратный, вольфраматный) и режима плазменно-электролитической обработки ниобия на состав, морфологию поверхности и оптические свойства формируемых покрытий.

## Результаты

Объектами исследования являлись четыре группы предварительно отожженных образцов размером  $2 \times 2 \times 0.1 \text{ см}^3$  из Nb фольги, подвергнутых ПЭО-обработке при условиях, приведенных в табл. 1. Установка для ПЭО-синтеза представляла собой полипропиленовый стакан с электролитом, в который погружали ниобиевый образец (анод) и катод, выполненный из полой трубки сплава никеля в форме змеевика. Катод одновременно служил холодильником, для чего через него пропускали водопроводную воду. За счет охлаждения и перемешивания температура электролита в ходе ПЭО-обработки не превышала  $30^\circ\text{C}$ . В качестве источника тока использовали управляемый компьютером реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н. Образцы с полученными ПЭО-покрытиями промывали водой и сушили на воздухе при температуре  $70^\circ\text{C}$ .

Условия ПЭО-синтеза оксидных покрытий на Nb

Таблица 1

| № группы | Электролит                                                    | $j$ , А/см <sup>2</sup> | $t$ , мин |
|----------|---------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|
| 1        | 0,1М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$                        | 0,1                     | 10        |
| 2        | 0,1М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$                        | 0,1                     | 5         |
| 3        | 0,1М $\text{Na}_2\text{WO}_4$ + 0.1М $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 0,1                     | 5         |
| 4        | 0,1М $\text{Na}_2\text{WO}_4$                                 | 0,2                     | 5         |

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500, оснащенный приставкой Thermo Scientific (США) для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДСА). Глубина проникновения зондирующего луча  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Оптические свойства образцов изучены с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия).

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения формирования от времени  $U = f(t)$ . ПЭО вызывает интенсивную генерацию искровых разрядов, сопровождается интенсивным газовыделением и повышением температуры электролита на  $6\text{--}14^\circ\text{C}$  в зависимости от заданных условий. Результаты анализа зависимостей  $U = f(t)$  для разных партий образцов приведены в табл. 2. Как следует из полученных данных, выбор электролита определяет значение напряжения искрения  $U_i$ , а выбор режима ПЭО-обработки (плотности тока и длительности) оказывает влияние на значение конечного напряжения формирования  $U_f$ .

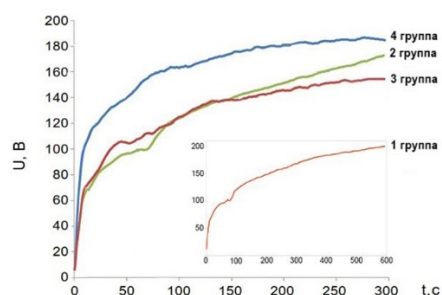


Рис. 1. Характерные зависимости  $U = f(t)$  при ПЭО-обработке Nb образца в различных электролитах

Таблица 2

Данные из кинетических зависимостей роста ПЭО-покрытий

| № группы | $U_i$ , В        | $t_i$ , с       | $U_f$ , В         |
|----------|------------------|-----------------|-------------------|
| 1        | $54,70 \pm 0,90$ | $6,80 \pm 0,40$ | $204,00 \pm 5,00$ |
| 2        | $57,00 \pm 3,00$ | $7,29 \pm 0,04$ | $173,00 \pm 4,00$ |
| 3        | $68,90 \pm 0,40$ | $8,50 \pm 0,30$ | $156,00 \pm 3,00$ |
| 4        | $86,00 \pm 3,00$ | $5,60 \pm 0,30$ | $185,0 \pm 1,00$  |

СЭМ-изображения поверхности образцов разных групп представлены на рис. 2. Поверхность образцов первой и второй групп, сформированных в боратном электролите, имеет морфологию, близкую к орнаментальной (см. рис. 2, а, б), в то время как на поверхности образцов третьей и четвертой групп, полученных в вольфраматных электролитах, наблюдаются скопления округлых образований микронных размеров (см. рис. 2, с, д). Морфология поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в боратном электролите, изменяется в зависимости от длительности обработки, а значит, и от конечного напряжения (см. рис. 2, а, б). Поверхность обоих покрытий пронизана порами. Следует отметить, что при более низких временах формирования поверхность покрытия крайне неоднородна (см. рис. 2, б). Таким образом, анализ СЭМ-изображений показывает, что морфология поверхности образцов зависит как от электролита, так и от режима ПЭО-обработки.

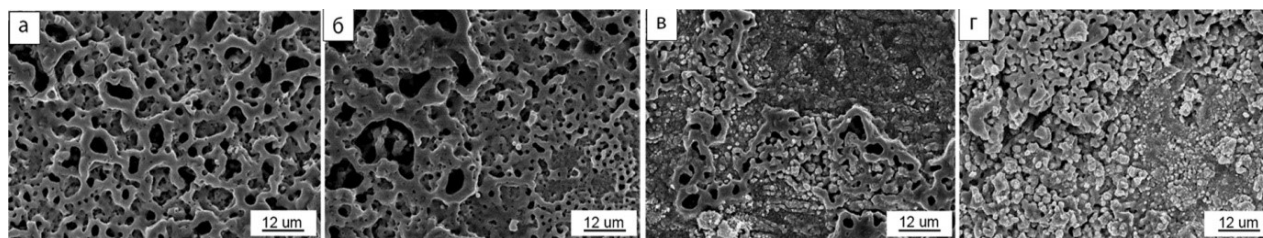


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности различных групп ПЭО-покрытий на ниобии: группа 1 (а), группа 2 (б), группа 3 (в), группа 4 (г)

Более подробно были изучены морфология поверхности и элементный состав образцов первой и третьей групп. Поверхность образцов первой группы (рис. 3, а) пронизана порами диаметром от 3 до 10 мкм. Поры довольно равномерно распределены по поверхности. При большем увеличении (см. рис. 3, б) на поверхности и в порах видны как крупные частицы с линейными размерами 190–400 нм, так и близкие по форме наноразмерные объекты.

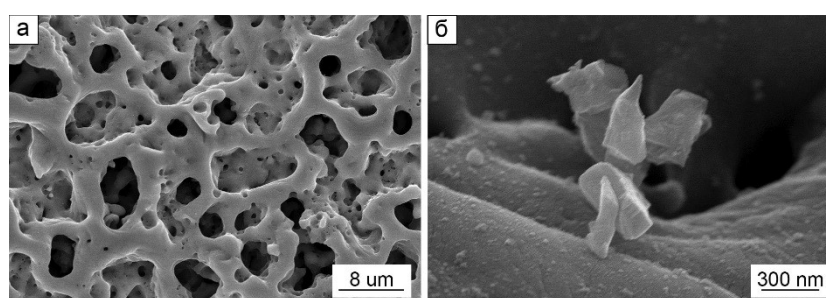
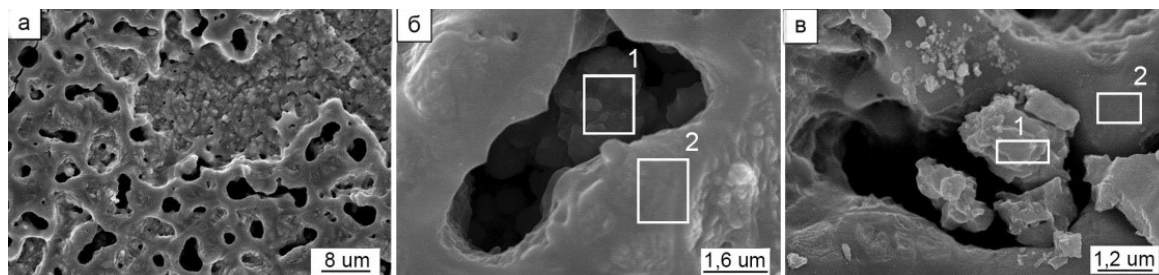


Рис. 3. СЭМ-изображения участка поверхности образца группы 1

Методом ЭДСА в составе покрытий обнаружено  $76 \pm 3$  ат. % О и  $24 \pm 1$  ат. % Nb. Соотношение О : Nb = 3.2 несколько больше, чем для стехиометрического Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, что может быть связано с наличием на поверхности адсорбированных кислородсодержащих соединений. Так, на отдельных участках поверхности, например в кристаллитах на рис. 3, б, присутствует до 50 ат. % С, который может входить в состав карбонатов, адсорбированного СО<sub>2</sub> или углеродсодержащих органических соединений [6].

На поверхности образцов третьей группы (рис. 4, а) можно выделить две области: с большими порами (~ 6 мкм) и с достаточно малыми (~ 0,5 мкм). На снимках, выполненных при большем увеличении

(см. рис. 4, б, в), видны вытянутые поры с линейными размерами от 2 до 7 мкм. Внутри таких пор наблюдаются образования размером  $\sim 3$  мкм. Согласно ЭДСА, беспористые участки ПЭО-покрытий (области 2 на рис. 4, б, в) содержат (ат. %):  $11 \pm 1$  W,  $11 \pm 1$  Nb,  $62 \pm 2$  O,  $16 \pm 2$  C, в то время как в порах (участки 1 на рис. 4, б, в) концентрация вольфрама достигает  $83 \pm 3$  ат. % (остальное кислород). Таким образом, результаты элементного анализа подтверждают предположение о внедрении W из вольфраматного электролита в состав ПЭО-покрытий на ниобии, а также о его концентрировании внутри пор.



**Рис. 4.** СЭМ-изображения участков поверхности ниобия после ПЭО в  $0.1\text{M Na}_2\text{WO}_4 + 0.1\text{M CH}_3\text{COOH}$  в течение 5 мин при  $j = 0.1 \text{ A/cm}^2$  (группа 3)

Ширину запрещенной зоны ПЭО-покрытий  $E_g$  определяли методом Тауца. Согласно выполненным измерениям для прямого разрешенного электронного перехода  $E_g = 3,13\text{--}3,25$  эВ для Nb-образцов, окисленных в вольфраматных электролитах, и  $E_g = 3,27$  эВ для образцов после ПЭО-обработки в боратном электролите. По литературным данным [7], ширина запрещенной зоны пленок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , полученных золь-гель методом, составляет  $3,4\text{--}3,7$  эВ. Можно предположить, что уменьшение ширины запрещенной зоны для W-содержащих ПЭО-покрытий может быть связано как с допированием вольфрамом  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , так и с образованием композитов  $\text{Nb/Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ , в которых оксид вольфрама с  $E_g \sim 2,8$  эВ [8] может вносить определённый вклад в оптоэлектронные свойства композитов. В случае образцов, окисленных в боратном электролите, расплавленный  $\text{V}_2\text{O}_5$ , образующийся вследствие термоллиза  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  вблизи каналов пробоев на аноде, способен деформировать решетку  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , вызывая появление дефектов, что также может снижать значение ширины запрещенной зоны.

## Выводы

Таким образом, в данной работе изучены особенности формирования ПЭО-покрытий на ниобии в боратном и вольфраматных электролитах. Показано, что предложенные условия обработки ниобия позволяют получать оксидные пленки с иерархической микронаноструктурой. Установлено, что при ПЭО в боратном электролите на поверхности ниобия формируются покрытия на основе  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , в то время как из вольфраматного электролита в состав ПЭО-покрытий встраивается около 11 ат. % W. Оценена ширина запрещенной зоны ПЭО-покрытий, которая составляет  $3,13\text{--}3,25$  эВ для ПЭО-покрытий, сформированных в вольфраматных электролитах, и  $3,27$  эВ для ПЭО-покрытий, полученных в боратном электролите.

## Список источников

1. Babaei K., Fattahhosseini A., Chaharmahali R., A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications // Surfaces and Interfaces. December 2020. V. 21. P. 100719.
2. Stojadinovic S., Tadic N., Radic N., Stefanov P., Grbic, Vasilic B. R., Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid // Applied Surface Science. 2015. V. 355. P. 912–920.
3. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Лукианчук И. В., Кондриков Н. Б., Гордиенко П. С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 4. С. 583–586.
4. Руднев В. С., Лукианчук И. В., Куравый В. Г. О плазменно-электролитическом окислении в боратных электролитах // Защита металлов. 2006. Т. 41, № 1. С. 61–66.
5. Лукианчук И. В., Руднев В. С. Пленки оксидов вольфрама на алюминии и титане // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 3. С. 313–316.
6. Вовна В. И., Гнеденков С. В., Гордиенко П. С., Кузнецов М. В., Синябрюхов С. Л., Хрисанфова О. А., Чередниченко А. И. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового окисления // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 10. С. 1208–1211.

7. Fihlo D. de A. B., Franco D. W., Filho P. P. A., Alves O. L., Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process // *Journal of Materials Science*. 1998. V. 33, № 2. P. 2607–2616.
8. Hong S. J., Jun H. C., Borse P. H., Lee J. S., Size effects of WO<sub>3</sub> nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34, № 8. P. 3234–3242.

#### References

1. Babaei K., Fattahhosseini A., Chaharmahali R., A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. *Surfaces and Interfaces*, december 2020, vol. 21, pp. 100719.
2. Stojadinovic S., Tadic N., Radic N., Stefanov P., Grbic, Vasilic B. R., Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 912–920.
3. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Tyrina L. M., Lukiyanchuk I. V., Kondrikov N. B., Gordienko P. S. Phase composition of coatings formed on titanium in borate electrolyte by microarc oxidation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 4, pp. 569–572.
4. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Kuryavyy V. G. Electrolytic-plasma oxidation in borate electrolytes. *Protection of Metals*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55–59.
5. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S. Tungsten oxide films on aluminum and titanium. *Inorganic materials*, 2007, vol. 43, no. 3, pp. 264–267.
6. Vovna V. I., Gnedenkov S. V., Gordienko P. S., Kuznetsov M. V., Sinebryukhov S. L., Cherednichenko A. I., Khisanfova O. A. Surface layers produced on titanium by microarc oxidation: An X-ray diffractometry study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, no. 10, pp. 1090–1093.
7. Fihlo D. de A. B., Franco D. W., Filho P. P. A., Alves O. L. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, no. 2, pp. 2607–2616.
8. Hong S. J., Jun H. C., Borse P. H., Lee J. S., Size effects of WO<sub>3</sub> nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 8, pp. 3234–3242.

#### Информация об авторах

**Е. С. Чубиева** — студентка, инженер, echubieva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>;

**И. В. Лукиянчук** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>;

**М. С. Васильева** — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, vasilevams@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>;

**Ю. Б. Будникова** — младший научный сотрудник, budnikova.iub@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>;

**В. Г. Курявый** — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, kvg@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>;

**Н. М. Яковлева** — доктор физико-математических наук, профессор, nmyakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>.

#### Information about the authors

**E. S. Chubieva** — Student of the Petrozavodsk State University, Engineer, echubieva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>;

**I. V. Lukiyanchuk** — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>;

**M. S. Vasilyeva** — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, vasilevams@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>;

**Yu. B. Budnikova** — Junior Researcher, budnikova.iub@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>;

**V. G. Kuryavyy** — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, kvg@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>;

**N. M. Yakovleva** — Dr. Sci. (Phys.), Full Professor, nmyakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.  
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.