

НАНОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ТАНТАЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Жаканбаев Е.А., Kerimshe A.

Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

E-mail: tuleushev@mail.ru

В статье описан способ получения пористого тантала при термообработке в вакууме покрытий системы тантал-кадмий с различным соотношением тантала и кадмия. Методом БЭТ произведена оценка площади поверхности и показано, что увеличение удельной площади поверхности образцов в пересчете на пористый тантал составляет 277,52 м²/г. Произведено исследование способности полученной пористой структуры к накоплению заряда и рассмотрены процессы, происходящие в пористом тантале при формовке в кислом электролите.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее применение в качестве накопителей электрической энергии находят суперконденсаторы на основе пористых угольных электродов [1–4]. В связи с тем, что толщина двойного электрического слоя крайне мала, запасенная ионистором энергия выше по сравнению с обычными конденсаторами того же размера. К тому же, использование двойного электрического слоя вместо обычного диэлектрика позволяет намного увеличить площадь поверхности электрода. Типичная ёмкость ионистора – несколько фарад, при номинальном напряжении 2–10 вольт. Но известно, что наиболее качественные электролитические конденсаторы получают на основе тантала [5]. Поэтому представляет интерес создание накопителя энергии, сочетающего в себе преимущества ионистора (такие, как высокая плотность накопления заряда) и конденсатора (неограниченное число циклов зарядки и разрядки, низкое внутреннее сопротивление). В этой связи проведено исследование по созданию пористых структур из тантала и изучение их способности к накоплению энергии. При этом очевидно, что созданные на основе пористого металла суперконденсаторы будут иметь более низкое внутреннее сопротивление по сравнению с суперконденсаторами на основе графеновой пены. В связи с этим суперконденсаторы на основе пористого металла способны давать более высокие значения тока.

В работах [6, 7] сообщено о получении тонких пленок из β -Та при магнетронном напылении на постоянном токе. Последующее нагревание до 1000 °С сопровождается необратимым переходом β -Та $\rightarrow$ α -Та, что свидетельствует о метастабильности β -фазы. В этой связи, а также на основании полученных ранее априорных данных предпринята попытка создания пористых структур из тантала на основе системы тантал-кадмий. Потенциальное образование твердых растворов тантала с металлами, имеющими весьма разные физические свойства, например с кадмием, давление пара у которого достигает атмосферного (101325 Па) при 766 °С [8], позволило предполагать

возможность образования и сохранения пор в матрице пленочного тантала при испарении кадмия из двойной пленочной системы при низком давлении.

1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материал для исследования – пленки системы тантал-кадмий, приготовленные соосаждением ультрадисперсных частиц металлов, полученных ионно-плазменным распылением, на холодные подложки из поликристаллического кремния Si и меди (из-за методических особенностей, требующих изгиба образца, при определении удельной поверхности пористого тантала).

В экспериментах использованы тантал с содержанием 99,96 масс.% основного элемента и кадмий (99,99 масс.%) в виде мишеней диаметром 40 и толщиной 4 мм. При магнетронном распылении в качестве плазмообразующего газа использован аргон, подвергшийся очистке на геттере – распыленном титане.

Методика формирования образцов сплавных покрытий заключалась в ионно-плазменном распылении тантала и кадмия и их совместном осаждении на перемещающуюся относительно потоков плазмы подложки в виде субслоев с малым числом периодов кристаллической решетки до суммарной толщины пленки 0,7–3,1 мкм. Скорость перемещения подложки – $5 \cdot 10^{-2}$ м·с⁻¹. Напыление осуществляли одновременно с двух оппозиционно расположенных магнетронов, пространство между которыми разделено устройством для перемещения подложек.

Составом покрытия управляли изменением соотношения мощностей, подаваемых на распыляющие тантал и кадмий магнетроны. Соотношение осажденных металлов контролировали весовым методом по количеству распыленного и осажденного каждого из металлов во время формирования покрытия. Толщину пленки определяли методом резерфордовского обратного рассеяния протонов на тандемном ускорителе УКП-2-1 и расчетным путем на основании количества осажденных металлов.

Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с мед-

ным излучением $\lambda_{\text{ка}} = 0,154051$ нм с графитовым монохроматором. Значение параметров решетки вычислено как среднее при использовании всех дифракционных линий от идентифицируемой фазы.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на электронно-зондовом микроанализаторе JSM-8230 (JEOL).

Высокотемпературные отжиги проведены на вакуумной высокотемпературной печи, изготовленной на базе установки УРВТ-2500.

Величина удельной поверхности пористого пленочного альфа-тантала оценивалась методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) по низкотемпературной адсорбции азота, в основу которого положено уравнение, описывающее полимолекулярную адсорбцию (при давлении более 10^{-4} Па). Для исследования процесса сорбции использовали азот. Экспериментам подвергнуты два пленочных образца с одинаковым массовым количеством тантала: собственно танталовое покрытие и пленка на основе системы тантал-кадмий после испарения кадмия при 750 °С в вакууме. Предварительно обезгаженные при температуре 220 °С образцы охлаждали до температуры жидкого азота. Измерением разности давлений (Δp) в системе от первоначального (p_1) до некоторого равновесного (p_p) находили величину $\Delta p = p_1 - p_p$, которая определяет количество адсорбированного газа V. Измеряя Δp для нескольких p_1 , находили зависимость $V = f(p_p)_{T=\text{const}}$ и определяли величину удельной поверхности. Использован прибор AccuSorb, фирма Micromeritics, US.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На стадии предварительных исследований были приготовлены образцы пленок системы тантал-кадмий с концентрацией от 0,7 до 86,3 ат.% Cd и определена структура покрытий.

При анализе фазового состава установлено, что с ростом содержания кадмия в покрытиях Ta-Cd система делится на четыре концентрационных интервала: до 44,0 ат.% Cd присутствует фаза β -Ta; от 48,8 до 56,6 ат.% Cd – сосуществуют фазы β -Ta и α -Ta; от 59,6 до 66,2 ат.% Cd – только α -Ta; от 74,4 до 100 ат.% Cd присутствуют фазы кадмия и аморфного тантала.

Для изучения термической устойчивости пленочной системы тантал-кадмий проведены изохронные (1 час) отжиги полученных покрытий в вакууме в интервале температур 300–700 °С с шагом 100 °С.

РЭМ-исследования морфологии покрытий в исходном состоянии и после отжига при 700 °С показали при концентрации 30,4 ат.% кадмия в пленке наличие ровной поверхности с мелкими выступающими кристаллитами максимальным поперечником 300–400 нм. После отжига размеры выступающих образований уменьшились, а между отдельными кри-

сталлитами обнаружались поры с поперечником менее 100 нм, возникшие вследствие испарения кадмия из твердого раствора.

Отжиг образца с содержанием кадмия 59,6 ат.%, представленного в исходном состоянии мелкодисперсной смесью фаз α - и β -Ta, показал устойчивость исходного состояния до температуры 600 °С, при 700 °С большая часть модификации β -Ta переходит в α -тантал. Электронно-микроскопические исследования образца позволили установить увеличение после отжига при 700 °С количества сквозных пор по сравнению образцом, содержащим 30,4 ат.% Cd. Однако ожидаемого значительного развития поверхности образцов не наблюдали.

В этой связи основные исследования, направленные на достижение цели исследования проведены с образцами покрытий системы тантал-кадмий в концентрационном интервале 74,4–87,6 ат.% Cd, дифрактограммы граничных составов которого представлены на рисунке 1.

При концентрации 74,4, 75,4 и 86,3 ат.% Cd в покрытии фазовый состав представлен кадмием с гексагональной решеткой и аморфной фазой тантала (рисунок 1), количество которой (судя по галло, обозначенное на рисунке 1 пунктирной линией) уменьшается с ростом содержания кадмия в системе. При этом параметры решетки кадмия незначительно изменяются разнонаправленно от $a = 0,29769$ нм и $c = 0,56154$ нм при 74,4 ат.% Cd до $a = 0,29785$ нм и $c = 0,56114$ нм при 87,6 ат.% Cd.

Это дает основание утверждать, что в покрытии присутствует твердый раствор тантала в гексагональной решетке кадмия. Но из-за выделения части тантала в аморфном виде в отдельную фазу, рассчитать количество растворенного металла в кадмии не представилось возможным.

Рассчитанные параметры решеток фаз в пленочном покрытии приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры решеток фаз в покрытии системы тантал-кадмий

Концентрация Cd в покрытии, ат.%	Cd, гексагональная решетка, нм	
	a	c
74,4	0,29769	0,56154
75,4	0,29772	0,56136
87,6	0,29785	0,56114

При термообработке покрытия с содержанием кадмия 74,4 ат.% выявлено следующее. В исходном состоянии (рисунок 2, спектр 1) на дифрактограмме присутствует серия рефлексов от кадмия и широкое галло от аморфизованного тантала. После отжига 300 °С отражения от кадмия исчезают (рисунок 2, спектр 2), а над галло от аморфного тантала появляется рефлекс (110) от α -тантала с параметром решетки $a = 0,3315 \pm 0,0001$ нм.

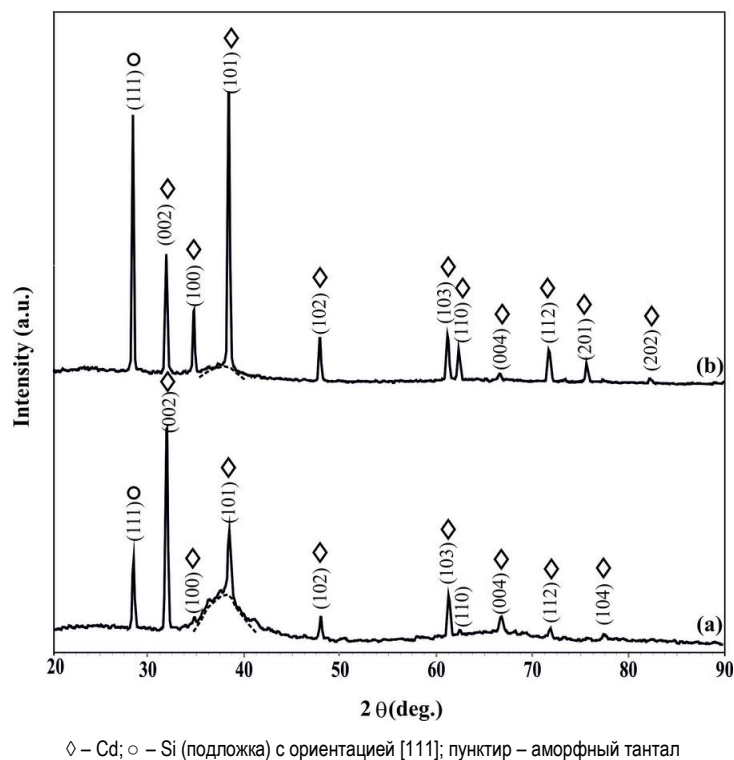


Рисунок 1. Дифрактограммы покрытий системы Ta-Cd с содержанием кадмия 74,4 ат. % (a) и 86,3 ат. % (b)

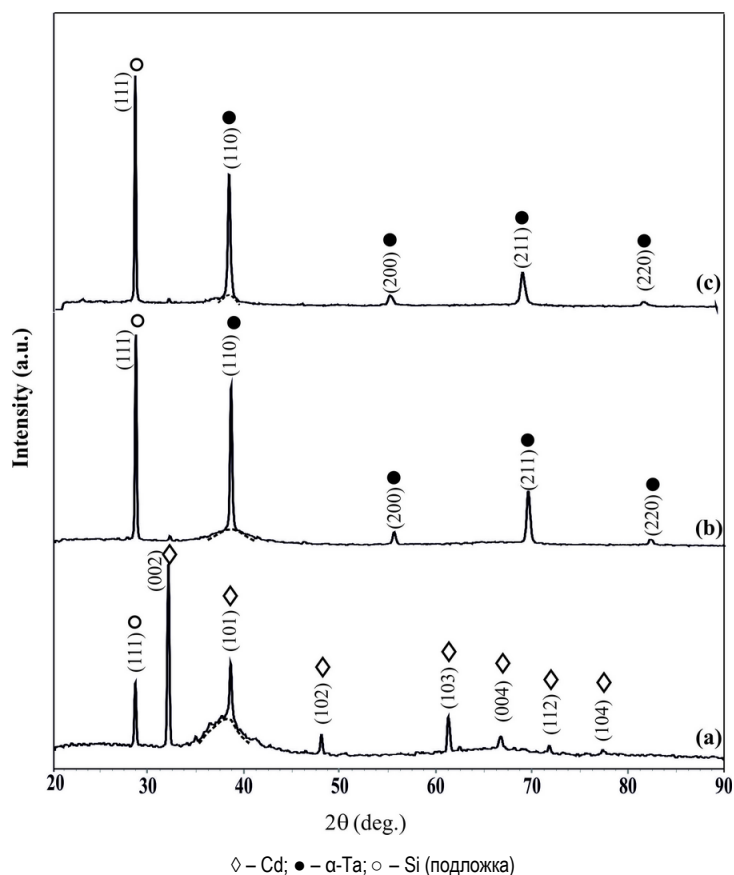


Рисунок 2. Дифрактограммы образца с содержанием кадмия 74,4 ат. % в исходном состоянии (a) и после отжига при 300 °C (b) и при 700 °C (c)

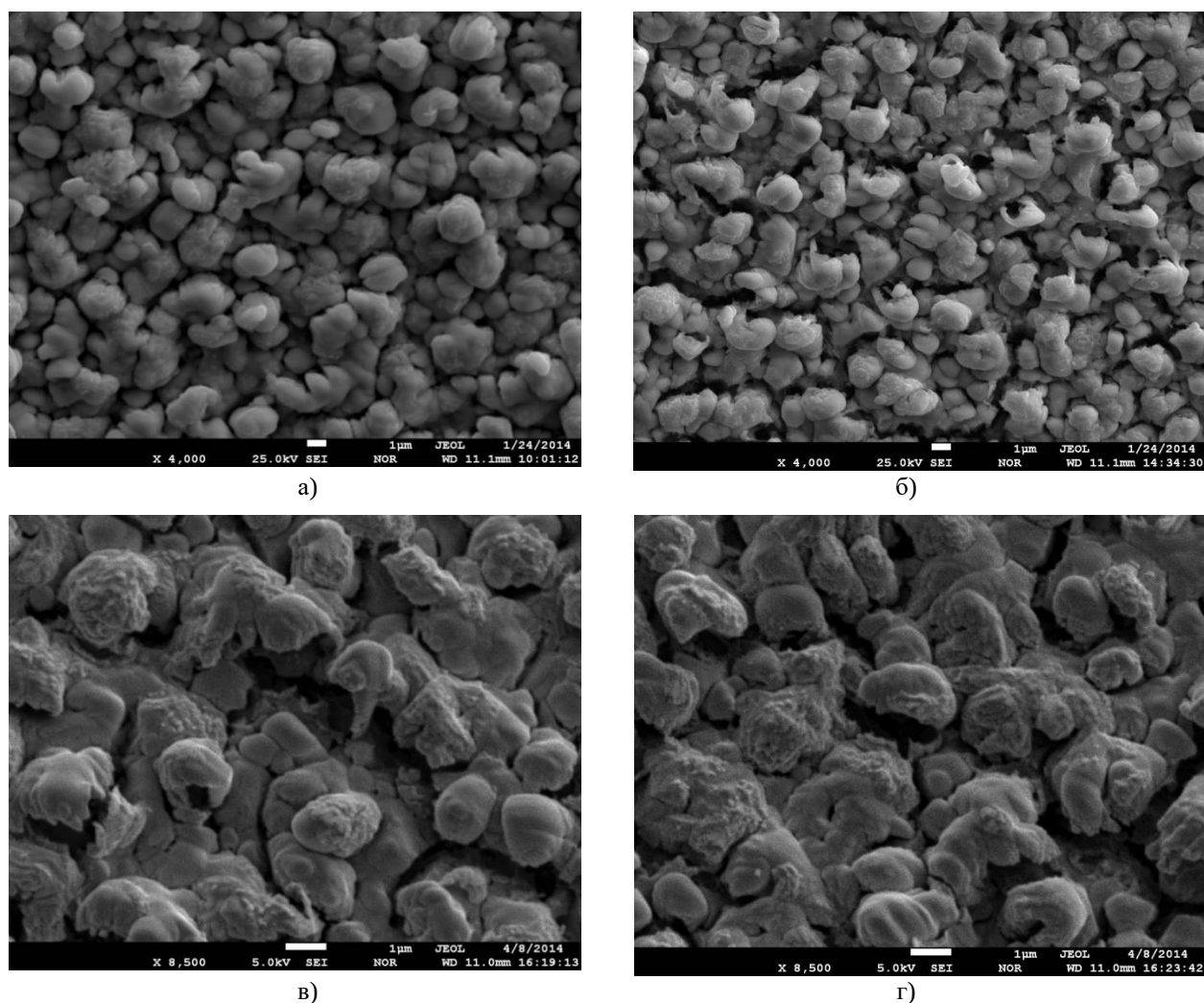


Рисунок 3. Электронно-микроскопические снимки покрытия с содержанием кадмия 74,4 ат.% без отжига (а) и после отжига при 700 °С в течение 1 часа (б, в, г)

При повышении температуры изохронного отжига количество аморфного тантала уменьшается, и после отжига 700 °С (рисунок 2, спектр 3) практически весь тантал в покрытии становится кристаллическим и представлен фазой α -Ta с параметром решетки $a = 0,3311 \pm 0,0001$ нм. Рефлексы фазы кадмия на спектрах 2,3 отсутствуют.

Морфология указанного покрытия отображена на рисунке 3. В исходном состоянии покрытие представляет собой конгломерат плотно соприкасающихся кристаллитов округлой формы (рисунок 3-а). После отжига на поверхности присутствуют образования, повторяющие по форме кристаллиты исходного образца, не содержащие по данным рентгеновской дифрактометрии кадмия. Однако по данным микрозондового анализа в пленке присутствуют следы кадмия. Судить о наличии сквозных пор в этом случае не представляется возможным, однако вероятность их присутствия весьма высока. Образование пленочной структуры с развитой поверхностью происходит, на наш взгляд следующим образом. При повышении

температуры протекает плавление мезочастиц кадмия с вытеснением и концентрацией аморфного тантала на их поверхности и последующая его перекристаллизация в α -Ta. Причем испарение кадмия и кристаллизация тантала совмещены во времени. В процессе испарения кадмия, то есть при переводе его в паровую фазу, в пленочном покрытии остаются чешуйчатые образования альфа-тантала различной формы.

Чешуйчатые микрокристаллы, полученные таким образом, образуют скелетную структуру покрытия с развитой поверхностью. Оценка увеличения удельной поверхности проводилась методом БЭТ на двух образцах пленочного покрытия, одно из которых приготовлено из тантала, второе – получено термообработкой системы тантал-кадмий с концентрацией 79,3 ат.% Cd, оба на медной фольге одинаковых размеров. Использование медной фольги в качестве подложки обусловлено необходимостью деформации пленочных образцов (максимально возможного размера вследствие малой массы покрытия) при разме-

щении в приемной камере малого объема. Масса тантала после термообработки при 750 °С в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 1 часа в обоих образцах была одинаковой и составляла ~13 мг. Определение удельной поверхности дало суммарное значение 2,32 м²/г для медной фольги с покрытием из сплошного тантала и 5,95 м²/г для медной фольги с покрытием из пористого тантала. Поскольку оба куса медной фольги идентичны друг другу и содержат одинаковое количество тантала на поверхности, то увеличение поверхности, отнесено только к пористому танталу (~13 мг). Увеличение удельной площади поверхности образцов в пересчете на пористый тантал составляет 277,52 м²/г. Поскольку метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота дает корректные результаты для пор с размерами в интервале (10–40) нм, а из электронно-микроскопических снимков следует, что в покрытии присутствуют поры с размерами до 2 мкм, то реальная величина удельной поверхности пористого тантала значительно больше.

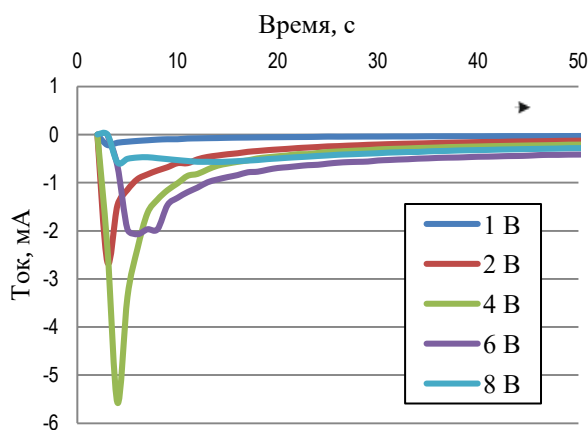


Рисунок 4. Изменение тока формовки от времени пористого тантала, полученного из покрытия с исходной концентрацией 86,3 ат.% Cd.

Для проверки способности пористого тантала к накоплению энергии были напылены дополнительно покрытия с содержанием кадмия 64,7, 68,6 и 86,3 ат.% Cd на поликоровые подложки размером 22×30 мм², которые были подвергнуты отжигу в вакууме при температуре 700 °С в течение 1 часа. Проверка способности пористого тантала к накоплению энергии производилась путем формовки полученных пористых структур в растворе Н₃РO₄ с концентрацией 1 об.%. Если металл, покрытый оксидной пленкой, погрузить в качестве анода в электролит, не растворяющий металл и его оксид, то при приложении напряжения в оксиде возникает электрическое поле. Под действием этого поля на многих металлах будет происходить рост пленки в результате миграции через нее ионов металла и кислорода [9]. Процесс образования оксидной пленки при электрохимическом оксидировании в электролитах называют формовкой.

Часто оксидная пленка металлов, образованная при формовке, обладает в электролите отчетливо выраженной односторонней проводимостью, то есть вентильными свойствами: при анодном включении оксидированного металла сопротивление пленки в 10^3 – 10^4 раз больше, чем при катодном. Пленка, образующаяся при формовке, плотная и тонкая; ее толщина пропорциональна формовочному напряжению, причем коэффициент пропорциональности для тантала равен 1,5–1,6 нм/В [10].

Формовка выполнена при напряжениях 0,5; 1; 2; 3; 4; 6 и 8 В. После каждого цикла формовки производилось измерение емкости получившегося электролитического конденсатора. На рисунке 4 приведены изменения тока формовки от времени при различных напряжениях пористого тантала, полученного из покрытия с исходной концентрацией 86,3 ат.% Cd. Из рисунка 4 видно, что при повышении напряжения от 1 до 4 В пиковое значение тока формовки увеличивается, а сам ток после прохождения пикового значения монотонно уменьшается. При напряжении формовки 6 В пиковое значение тока меньше, чем при напряжении 4 В, а монотонность спада тока нарушается. Это связано по нашему мнению с тем, что при повышении напряжения суммарная толщина слоев оксида тантала, формируемого с обеих сторон находящихся в растворе электролита микрочешуек тантала, становится равной толщине самих микрообразований (см. рисунок 5), в связи с чем, возможно разрушение отдельных элементов образовавшегося оксида, что приводит к колебаниям тока формовки. В соответствии с этим можно сделать вывод, что средняя толщина чешуек тантала в покрытии, содержащем после напыления 86,3 ат.% Cd, после отжига при T=700 °С в вакууме составляет около 12–13 нм. При напряжении формовки 8 В амплитудное значение тока становится еще ниже, а колебания увеличиваются, что, на наш взгляд, подтверждает сделанное предположение. Зависимость тока формовки от времени для других покрытий имеют аналогичный вид.

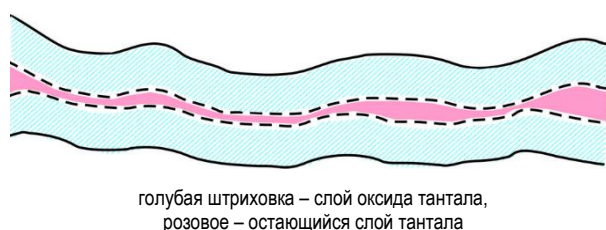


Рисунок 5. Схематическое изображение соотношения толщин оксидных слоев Ta₂O₅ и неокисленного тантала при формовке структуры из пористого тантала

После каждого проведенного цикла формовки пористого тантала проводили измерение емкости электролитического конденсатора. Было изготовлено два идентичных образца с исходным содержанием кадмия 68,6 ат.%, отожженных при 700 °С в вакууме. Поскольку после отжига в вакууме образцы извлека-

ли на воздух, то для проверки заполнения пор электролитом один образец погружали в электролит после нахождения на воздухе (68,6 ат.% Cd сухой), а другой помещали в вакуумированную до давления 0,1 Па полость, которая при разрежении была заполнена электролитом (68,6 ат.% Cd мокрый). После этого смоченный в вакууме образец сразу же был помещен в электролитическую ячейку и подвергнут формовке. Результаты измерения емкости после каждого цикла формовки приведены на рисунке 6.

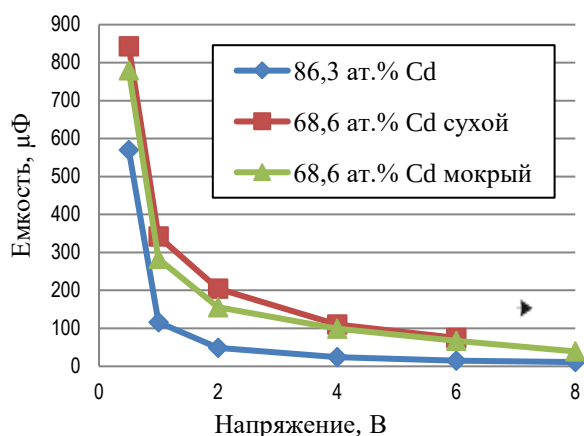


Рис. 6. Изменение емкости электролитических конденсаторов из пористого тантала от напряжения формовки

Испытания показали, что оба образца содержанием кадмия до термообработки 68,6 ат.% имеют практически одинаковую емкость. Образец с исходным содержанием 86,3 ат.% Cd имеет емкость ниже, чем покрытия с 68,6 ат.% Cd.

То есть емкость получаемого после испарения кадмия из танталового покрытия зависит от степени пористости получаемой ячеистой структуры, толщи-

ны стенок ячеек из тантала и прочих параметров получаемых структур, которые в значительной степени определяются концентрацией кадмия, а также размерами ультрадисперсных частиц при формировании исходных покрытий. На основании измерений количества напыленного металла на единицу площади рассчитана удельная емкость полученного таким образом пористого тантала, которая при напряжении 1 В составила $83,4 \times 10^3 \mu\text{Кл/г}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При напылении покрытий из тантала и кадмия и последующем вакуумном отжиге покрытий получены ячеистые структуры. При вакуумной термообработке (при 750 °С) покрытий системы тантал-кадмий с концентрацией более 74 ат.% Cd последний практически полностью испаряется с образованием пористого альфа-тантала. Тантал в покрытии представлен чешуйчатыми разнообразными каркасными кристаллами, на поверхности покрытия – преимущественно глобулярной формы.

При измерении удельной площади поверхности пористого танталового покрытия найдено ее увеличение, по меньшей мере, на 277,5 м²/г Та, по сравнению с покрытием из чистого тантала. Проведено исследование способности полученных ячеистых структур к накоплению энергии. Получено значение $83,4 \times 10^3 \mu\text{Кл/г}$, характеризующее способность к накоплению заряда пористым танталом. Предполагается, что при более детальном исследовании процесса образования ячеистых структур из тантала и их последующей формовке будут получены более высокие значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP05130933/ГФ5 и AP05130967/ГФ5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang, Fangcheng & Wang, Kedian & Zheng, Buxiang & Dong, Xia & Mei, Xuesong & Lv, Jing & Duan, Wenqiang & Wang, Wenjun. (2018). Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications. *Materials Technology*. 1-17. 10.1080/10667857.2018.1447265.
2. Vivekchand S.R.C.; Rout Ch.S., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A. and Rao C.N.R. Graphene-based electrochemical supercapacitors // *J. Chem. Sci., Indian Academy of Sciences* 120. January 2008: 9–13.
3. Kötze R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. 3 May 2000. V. 45, Issues 15–16. P. 2483–2498.
4. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 937–950.
5. Справочник по редким металлам / под ред. Плюшева В.Е. М.: Мир, 1965. 945 с.
6. Kwon K.-W., Ryu C., Sinclair R. and Wong S. S. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V.71, №. 21. P. 3069–3071.
7. Lee S.L., Doxbeck M., Mueller J., Cipollo M., Cote P. // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V.177–178. P. 44–51.
8. Володин В.Н. Физическая химия и технология рафинирования кадмия. Алматы. Print-S. 2011. 238с.
9. Юнг Л. Анодные оксидные пленки / Перев. с англ. под ред. Л.Н. Закгейма, Л.Л. Одынца., «Энергия», 1967. 232 с.
10. Тареев Б.М., Лернер М.М. Оксидная изоляция. М., «Энергия», 1964. 207 с.

**СУПЕРКОНДЕНСАТОР ҚҰРУ ҰШІН КЕУЕКТІ ТАНТАЛДЫҢ
НАНОТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЖАСАУ ӘДІСІ**

Ю.Ж. Тулеушев, В.Н. Володин, Е.А. Жаканбаев, A.S. Kerimshe

Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

Мақалада, вакуумда термиялық өңдеу арқылы тантал-кадмий жабын жүйесіндегі тантал мен кадмийды әртүрлі мөлшерде қосып, кеуекті тантал жасау тәсілі сипатталған. Бетінің ауданын БЭТ әдісімен бағалап, үлгілердің меншікті ауданын кеуекті танталға аударғанда $277,52 \text{ м}^2/\text{г}$ -ге көбейгені көрсетілген. Жасап шығарылған кеуекті құрылымның заряд жинау қабілеті зерттеліп, қышқыл электролитте кеуекті тантал құрылу кезінде болып жатқан процесстер қаралған.

**NANOTECHNOLOGICAL OBTAINING OF POROUS TANTALUM
FOR CREATING SUPERCAPACITORS**

Yu.Zh. Tuleushev, V.N. Volodin, E.A. Zhakanbayev, A.S. Kerimshe

Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

The article describes a method of obtaining porous tantalum at heat treatment in vacuum, from tantalum-cadmium coatings with a different ratio of tantalum and cadmium. The BET method estimated the surface area and showed that an increase in the specific surface area of the samples in terms of porous tantalum is $277.52 \text{ m}^2/\text{g}$. A study was made of the ability of the obtained porous structure to accumulate charge and the processes occurring in porous tantalum during forming in an acid electrolyte.