

БАРЬЕРНОЕ АНОДИРОВАНИЕ ГАДОЛИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЛИМОННОЙ И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Высокая реакционная способность лантанидных металлов создает проблемы для электрохимического анодирования поверхностей с целью получения наноструктурированных покрытий. В данной работе представлено систематическое экспериментальное исследование барьерного анодного окисления лантанида гадолиния в водных растворах лимонной и борной кислот.

Умеренная химическая активность гадолиния по сравнению с другими лантанидами делает его перспективным кандидатом для образования наноструктурированных оксидов методом электрохимического анодирования. Оксиды гадолиния, в первую очередь Gd_2O_3 , обладают уникальными свойствами, позволяющими использовать их в специализированных высокотехнологичных приложениях. В ядерной технике керамика на основе Gd_2O_3 или композиты (например, с Cr_2O_3) используются в регулирующих стержнях для поглощения нейтронов и регулирования цепных реакций [1]. В качестве радиационной защиты добавление Gd_2O_3 в бетон или стекло усиливает поглощение нейтронов, что имеет решающее значение для защиты персонала на ядерных объектах [2]. В нейтронной оптике он служит компонентом в коллиматорах и фильтрах для неразрушающего контроля [3]. В электронике и фотонике его широкая запрещенная зона (~5,4 эВ) делает его отличным диэлектриком и изолятором [4], а его высокий показатель преломления ценен для оптических применений [5].

Первое барьерное анодирование гадолиния было описано в 1982 году Nishikawa и Minami с использованием растворов 0,01 М Na_2HPO_4 – 5 % H_2O – этиленгликоль и 0,01 М KOH – 5 % H_2O – этиленгликоль [6]. В другом исследовании стержень из гадолиния был анодирован в растворе метасиликата натрия концентрацией 0,1 М ($0,1$ М $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$), и был проанализирован состав полученной пленки [7]. Позже были предложены ультратонкие анодные пленки оксида гадолиния [8] и впоследствии исследованы как перспективные диэлектрики затвора с высокой диэлектрической проницаемостью [9].

В данной работе лом гадоления был механически подготовлен и подвергнут анодированию в водных растворах лимонной и борной кислот. Были исследованы вольт-ток-временные характеристики анодирования.

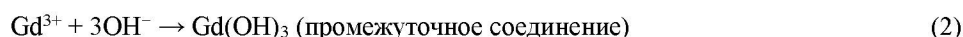
Экспериментальные образцы были изготовлены из чистого гадолиниевого лома (99,9 %). Кусочки гадолиниевого лома имели размеры $10 \times 20 \times 1$ мм³. Их поверхности были тщательно подготовлены путем последовательной механической полировки с обеих сторон: первоначальной шлифовки наждачной бумагой с возрастаю-

щей зернистостью (P40, P240, P320, P1000 и P2000, в соответствии со стандартом ANSI), за которой следовала окончательная полировка пастой GOI на войлочном круге.

Барьерное анодирование гадолиния проводилось в 1 %-м водном растворе лимонной кислоты и в 0,5 М растворе борной кислоты с добавлением 0,05 М тетрабората натрия для улучшения подвижности ионов. Процессы анодирования проводились при плотности тока $\sim 6 \text{ mA cm}^{-2}$. Анодирование проводилось без перемешивания электролита. В обоих случаях наблюдалось интенсивное образование газовых пузырьков как на аноде, так и на катоде. На аноде гадолиний окислялся:



Ионы Gd^{3+} реагируют с гидроксид-ионами (OH^-), которые образуются на поверхности анода в результате разложения воды, или с кислородом из оксо-соединений кислот. Образование анодного Gd_2O_3 происходит через промежуточные соединения в виде гидроксида или гидратированного оксида. Для простоты общий процесс анодного окисления можно представить следующей формальной реакцией:



Формальная общая реакция анодного окисления Gd может быть записана как:



Процесс сопровождается реакцией выделения кислорода, о чем свидетельствует выделение газовых пузырьков:



Кислотная среда, хелатирующие свойства лимонной кислоты и температура способствуют процессам химического растворения металлического гадолиния:



Помимо растворения металла, ожидается химическое травление анодного Gd_2O_3 . Этот процесс значительно более выражен в лимонной кислоте, чем в борной. Основная причина заключается в том, что ионы Gd^{3+} образуют растворимые, стабильные комплексы $[\text{Gd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]^+$ с цитратными анионами в растворе. Это комплексообразование эффективно удаляет Gd^{3+} из пути осаждения оксида на поверхности, тем самым способствуя травлению. В борной кислоте отсутствие таких сильных комплексообразующих лигандов приводит к существенно более низкой скорости химического растворения оксида, способствуя его чистому росту.

Таким образом, на аноде происходят два конкурирующих процесса: образование анодного Gd_2O_3 и его химическое/электрохимическое растворение. В борной кислоте зависимость напряжения от времени (рис. 1а) и наблюдаемая стабильность пленки указывают на то, что доминирующим процессом является образование Gd_2O_3 . В отличие от этого, нестабильная зависимость напряжения от времени в лимонной кислоте (рис. 1б) указывает на то, что доминирующим процессом является растворение, эффективно предотвращающее образование сплошной барьерной пленки.

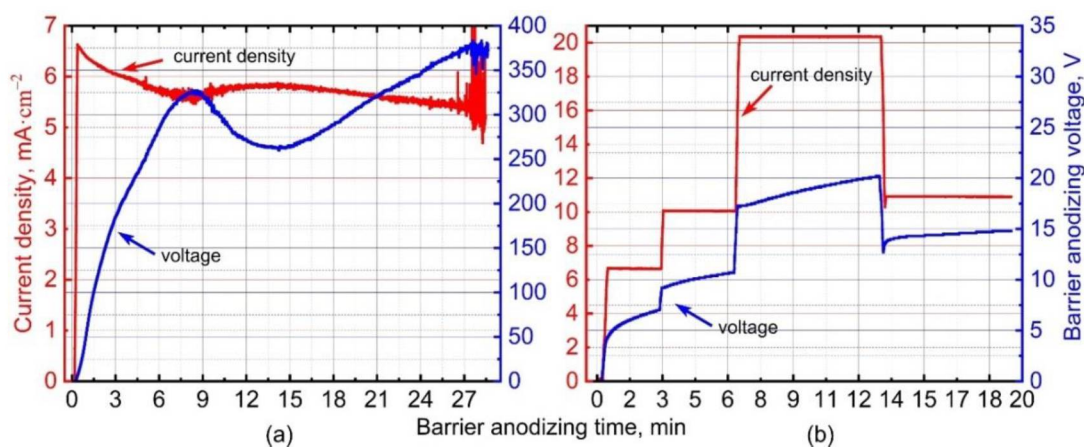


Рисунок 1 – Зависимости напряжения и тока от времени во время барьерного гальваностатического анодирования в (а) 0,5 М H_3BO_3 с 0,05 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и (б) 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ на поверхности механически подготовленного лома гадолиния

Начальная стадия анодирования гадолиния в борной кислоте (рис. 1а) демонстрирует классическое поведение: линейное повышение напряжения при гальваностатической поляризации. Незначительные изменения плотности тока заметно изменяют наклон кривой. На этом этапе на исходной металлической поверхности образуется сплошной барьерный слой Gd_2O_3 , как описано общей схемой реакции (уравнения (2)–(4)). При фиксированной плотности тока скорость роста Gd_2O_3 – и, следовательно, толщина пленки – остается постоянной. Поскольку напряжение прямо пропорционально толщине этого изолирующего слоя, оно линейно возрастает со временем. Относительно крутой наклон указывает на то, что образующийся Gd_2O_3 обладает хорошими диэлектрическими свойствами, эффективно препятствуя протеканию тока и требуя более высокого напряжения для поддержания заданного тока. Эта характерная реакция свидетельствует о сильном преобладании образования оксида над растворением.

Примерно через 8 мин скорость роста замедляется, и напряжение начинает снижаться (рис. 1а). Этот переход интерпретируется следующим образом. Предполагается, что локальный нагрев пленки и прилегающего электролита, развивающийся в течение этого периода, ускоряет химическое растворение Gd_2O_3 . Как только скорость растворения превысит скорость окисления, толщина пленки уменьшится. Примерно через 13 мин устанавливается новое динамическое равновесие: более тонкая пленка демонстрирует более низкое ионное сопротивление, что уменьшает джоулево нагревание и, следовательно, замедляет скорость растворения. В результате возобновляется чистый рост оксида, что приводит к повторному увеличению напряжения с более плавным наклоном, чем на начальной стадии.

Измененная вольт-ток-временной характеристики роста может также быть обусловлена микроструктурной эволюцией внутри оксида. Первоначально аморфный Gd_2O_3 может кристаллизоваться или гидратироваться (например, до $GdOOH$) при длительном анодировании при высоких напряжениях (~400 В). Такие фазовые превращения изменяют электрическое сопротивление пленки, изменяя напряжение, необходимое для поддержания постоянного тока. Кроме того, вторичные реакции в электролите на основе борной кислоты могут приводить к образованию других соединений гадолиния, таких как гидроксиды, бораты или растворимые комплексы, что усложняет химию межфазной границы.

Примерно через 26 мин (рис. 1а) напряжение достигает 370 В, и процесс анодирования сопровождается значительными колебаниями тока и напряжения, а также видимым искрением по всей поверхности лома гадолиния. Хотя вольт-ток-временная характеристика на рис. 1а имеет некоторые общие черты с пористым анодированием (например, плато напряжения с последующим подъемом), четко выраженная область стационарного состояния отсутствует. Прямое визуальное наблюдение подтверждает, что полученная пленка обладает барьерной морфологией.

В отличие от типичной линейной зависимости напряжения от времени, наблюдаемой при барьерном анодировании обычных вентильных металлов, гадолиний демонстрирует принципиально иное поведение в лимонной кислоте по сравнению с борной кислотой (рис. 1). Показательным отличием является эффект изменения плотности приложенного тока. В борной кислоте (рис. 1а) уменьшение плотности тока с 6 до $5,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (уменьшение на $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) приводит к заметному уменьшению наклона кривой повышения напряжения. Напротив, в лимонной кислоте (рис. 1б) даже увеличение плотности тока с 10 до $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (увеличение на $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) приводит к незначительному изменению скорости развертки напряжения. Эта выраженная нечувствительность указывает на то, что общий анодный процесс в лимонной кислоте ограничивается не ростом оксида, а сопутствующей химической реакцией – наиболее вероятно, растворением гадолиния или его оксида, которое происходит со скоростью, сопоставимой со скоростью электрохимического окисления.

В заключение следует отметить, что была разработана методика подготовки гадолиниевого лома, а также проведены исследования вольт-ток-временных характеристик анодных тонких пленок на гадолиниевом ломе в водных растворах лимонной и борной кислот. В результате было установлено, что:

1. Вольт-ток-временная характеристика барьерного гальваностатического анодирования $\sim 6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ в 0,5 М растворе борной кислоты с добавлением 0,05 М раствора тетрабората натрия характеризуется периодами роста и спада с линейными участками: 0–325–263–375 В. Появление и усиление искрения и колебаний примерно через 26 мин анодирования является признаком деградации пленки.

2. Изменение плотности тока при гальваностатическом барьерном анодировании гадолиния в 1% водном растворе лимонной кислоты не оказывает существенного влияния на скорость изменения напряжения.

Список литературы

1. Chen, J. Advances in Gadolinium-Based Composite Materials for Neutron and Gamma-Ray Shielding / J. Chen, X. Zhang, W. Xiao, D. Pan, W. Wu // *Front. Mater.* – 2025. – No. 12. – P. 1561198.
2. Recent Progress in Gd-Containing Materials for Neutron Shielding Applications: A Review / K. Wang [et al.] // *Materials.* – 2023. – No. 16. – P. 4305.
3. Shayakubova, Y. Design and Development of a Neutron Collimator / Y. Shayakubova // *arXiv* 2021, arXiv:2108.03238.
4. Gd_2O_3 Nanostructured Thin Films Analyzed by XPS / D. Barreca [et al.] // *Surf. Sci. Spectra.* – 2007. – No. 14. – P. 60–67.

5. Influence of Gd_2O_3 on Structural, Optical, Radiation Shielding, and Mechanical Properties of Borate Glasses / N. Yorulmaz [et al.] // Opt. Mater. – 2024. – No. 149. – P. 115032.
6. Nishikawa, H. The Anodic Oxidation of Gadolinium / H. Nishikawa, S. Minami // J. Met. Finish. Soc. Jpn. – 1982. – No. 33. – P. 391–393.
7. Gruss, L. The Anodization of Several Rare Earth Metals in Sodium Silicate Solutions / L. Gruss, T. Mackus // J. Electrochem. Soc. – 1974. – No. 121. – P. 1402.
8. Kuei, P. Y. Oxide High-k Gate Dielectrics Prepared by Anodic Oxidation / P. Y. Kuei, C. C. Hu // Appl. Surf. Sci. – 2008. – No. 254. – P. 5487–5491.
9. Excellent Frequency Dispersion of Thin Gadolinium Oxide High-k Gate Dielectrics / T. M. Pan [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – No. 87. – P. 262908.

The high reactivity of lanthanide metals poses a challenge to the electrochemical anodizing of surfaces for nanostructured coatings. This paper presents the first systematic experimental investigation of barrier anodic oxidation of lanthanide gadolinium in aqueous solutions of citric and boric acids. The voltage-current-time responses of anodizing of gadolinium were investigated.

Машукевич Илья Александрович, студент факультета радиоэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, iliamashook@gmail.com.

Мякиш Борис Андреевич, студент факультета радиоэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, tretiugvozhd@gmail.com.

Научный руководитель – *Плиговка Андрей Николаевич*, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ 4.10 «Нанотехнологии» Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, pligovka@bsuir.by.