

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЫ ПОР В ПЛЕНКАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Студентка 2 курса Гордеева Е.О.

Руководитель к.х.н., м.н.с. Росляков И.В.

Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: elenagordeeva_fnm@mail.ru

Структуру пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) можно представить в виде системы цилиндрических каналов, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Благодаря уникальной морфологии в сочетании с высокой термической и химической стабильностью данный материал является основой для создания газовых и жидкостных мембран, матриц для формирования одномерных наноструктур, подложек для газовых сенсоров и т.д. Необходимо отметить, что гексагональное упорядочение пор наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента, а движущая сила происходящих при этом процессов доподлинно не известна.

В настоящей работе электрохимические аспекты упорядочения АОА исследованы методом линейной вольтамперометрии. Зависимости плотности тока (j) от напряжения (U) при использовании в качестве рабочего электрода исходного алюминия и алюминия с предварительно сформированным пористым оксидным слоем на его поверхности близки вплоть до $U \sim 55$ В, после чего плотность тока во втором случае оказывается значительно меньше. Это позволяет связать ход кривой при больших напряжениях с диффузионно ограниченной скоростью подвода реагента к поверхности электрода.

Согласно упрощенной модели ионного транспорта в узких каналах АОА, режим ограниченной диффузии характеризуется линейной зависимостью плотности тока анодного окисления от обратной толщины пористой пленки. Подобные зависимости наблюдаются в случае анодного окисления алюминия при $U = 110 \div 130$ В. При $U = 30 \div 50$ В плотность тока постоянна в течение всего эксперимента и не зависит от толщины формируемой оксидной пленки. Таким образом, можно заключить, что скорость формирования АОА при больших напряжениях и плотностях тока ограничивается диффузией ионов, участвующих в электрохимической реакции, через пористый оксидный слой. Напротив, медленный рост пористой оксидной пленки при малых напряжениях не лимитируется диффузией электро-активных частиц даже при толщинах мембраны ~ 100 мкм. В данном случае определяющую роль играет скорость реакции анодного окисления алюминия на границе металл/оксид.

По данным растровой электронной микроскопии домены с гексагональной упаковкой пор присутствуют в структуре при напряжениях от 30 В до 50 В, а в диапазоне 60-100 В каналы располагаются хаотично. При дальнейшем росте напряжения степень упорядоченности системы пор вновь увеличивается. Сопоставляя морфологию образцов с зависимостями $j(U)$, можно прийти к заключению, что рост оксидной пленки в кинетическом режиме ($U = 40-50$ В) или режиме предельного диффузионного тока ($U = 120-130$ В) является необходимым условием для формирования гексагональной упаковки каналов в плоскости образца. Данные режимы обеспечивают близкую скорость роста соседних каналов по нормали к поверхности алюминиевой подложки. В случае смешанного режима анодирования упорядочение пористой структуры не наблюдается из-за неоднородного фронта роста АОА вследствие различной концентрации электролита у основания прямых каналов и каналов с ветвлениями в их верхней части.