

УДК 544.653.23

## АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ<sup>1</sup>

**Гордеева Е.О.<sup>1</sup>, Росляков И.В.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия  
e-mail: elenagordeeva\_fm@mail.ru

В данной работе показано, что необходимыми условиями для получения упорядоченной пористой структуры анодного оксида алюминия являются: 1) высокое значение коэффициента объемного расширения металла при окислении (свыше 1,4); 2) кинетический или диффузионный режим роста пленки.

Here, we show that the formation of the long-range ordered porous structure occurs only if 1) the volumetric expansion factor of material is higher than 1.4; 2) anodization rate is limited by the kinetics of (electro)chemical processes at the pore bases or by diffusion of chemical species in pores.

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, располагающихся по нормали к подложке. В узких интервалах условий анодного окисления наблюдается самопроизвольное упорядочение каналов в плоскости образца в двумерный гексагональный массив. Отсутствие модели, позволяющей предсказывать условия самоупорядочения для произвольного электролита, затрудняет получение АОА с упорядоченной структурой и заданными расстоянием между порами ( $D_{int}$ ), диаметром пор и пористостью. Данное обстоятельство значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности, в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также матриц для получения одномерных наноструктур.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в порообразующих электролитах для разработки воспроизводимого способа формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы с помощью гравиметрии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведено экспериментальное определение эффективности формирования АОА (доли окисленных атомов металла, формирующих оксидную пленку –  $\varepsilon$ ) и коэффициента объемного расширения материала ( $\xi$ ) при анодировании алюминия. Установлено увеличение указанных параметров с ростом напряжения во всех исследованных условиях

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 18-33-01241.

эксперимента. Зависимости степени упорядочения пористой структуры, а также параметров  $\epsilon$  и  $\xi$  от напряжения имеют два максимума. В области малых напряжений упорядочение пор с заметной скоростью наблюдается при  $\xi > 1,4$  (соответствует диапазону  $\epsilon = 60-70\%$ ). При больших напряжениях соотношение объемов пористой пленки и окисленного алюминия может достигать 2,8 ( $\epsilon$  лежит в интервале 80-90%).

Во второй части работы методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. При малых напряжениях ( $U \sim 40-50$  В) скорость анодного окисления ограничивается кинетикой процессов у основания пор (режим I) и не зависит от толщины пористой оксидной пленки. Увеличение напряжения анодирования приводит к резкому росту плотности тока ( $j$ ) с последующим максимумом и выходом на стационарное значение при  $U \sim 110-130$  В. Данное поведение зависимости  $j(U)$  свидетельствует, что при высоких напряжениях и плотностях тока скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА (режим II). Согласно данным РЭМ анодирование в обоих указанных режимах характеризуется планарным фронтом роста оксидной пленки, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов. Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Данный подход и найденные закономерности были использованы для поиска условий формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ( $U = 25$  В,  $D_{\text{int}} = 65$  нм – режим I) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с  $D_{\text{int}} = 75 \div 110$  нм (режим II).

- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с  $D_{\text{int}} = 50 \div 60$  нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (режим I), а также с  $D_{\text{int}} = 70 \div 110$  нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (режим II).

- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В,  $D_{\text{int}} \sim 105$  нм (режим I), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В,  $D_{\text{int}} = 115 \div 170$  нм (режим II).

Таким образом, для упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия необходимо одновременное выполнение следующих условий: 1) коэффициент объемного расширения материала превышает 1,4, что соответствует эффективности формирования пористых пленок  $\epsilon > 60\%$ ; 2) скорость роста оксидной пленки ограничивается кинетикой процессов у основания пор или диффузией реагентов/продуктов в каналах оксидной пленки. Каждое из вышеперечисленных условий является необходимым, но не достаточным для самоорганизации пористой структуры АОА. Следует отметить, что предложенный в работе подход, основанный на данных ЛВА, открывает возможность целенаправленного выбора условий анодирования для формирования упорядоченных пористых структур в произвольном электролите.