

FEATURES OF FORMATION OF POROUS ALUMINUM OXIDE

Liashok L.V., Shevchenko H.S., Leshchenko S.A., Brovin O.Yu.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Kyrpychova
Str. 2, 61002*

As in our country and abroad, intensive research and development of effective methods for the synthesis of porous anodic oxides of metals is being conducted intensively. However, until now, no common approaches have been developed to explain the mechanisms of formation of ordered arrays of pores during anodic oxidation, which significantly hinders the introduction of anodic oxidation in industrial technologies for the creation of ordered nanostructures. A promising matrix for the synthesis of nanocomposites is films of porous anodic alumina, which have an ordered structure, are thermally stable, and are chemically inert with respect to most materials. By changing the composition of the electrolyte and the electrolysis mode, it is possible to control the parameters of the porous structure (diameter, length, and distance between adjacent pores). The purpose of the work is to study the features of the porous anodic aluminum oxide and its influence on pore geometry. Corrugated films are obtained in solutions of strong acids, active in relation to aluminum oxide. By changing the composition of the electrolyte, temperature and electrolysis mode it is possible to control the parameters of the porous structure (diameter, length, and distance between adjacent pores). The method of voltammetry investigated the behavior of aluminum in solutions of sulfate and oxalic acid. The influence of nature, concentration of electrolytes on the porosity of anodic oxide has been established.

Keywords: porous aluminum oxide; formation models; nanomaterial's; orderliness; pore; oxide film; formation modes; electrolyte.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОГО ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ

Л. В. Ляшок, Г. С. Шевченко, С. А. Лещенко, О. Ю. Бровін

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»,
Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Розробка та дослідження наноматеріалів і нанокомпозитів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями викликають науковий і практичний

інтерес. Зокрема, величезну увагу дослідників усього світу привертають до себе нанопоруваті структури, використання яких можливе при розробці пристроїв мікро- і наноелектроніки. Заповнення пор наноструктур функціональними матеріалами значно розширює сферу їх застосування, при цьому властивості отриманих композитних матеріалів можна варіювати змінюючи поруватість, ступінь заповнення пор та ін.

Перспективною матрицею для синтезу нанокомпозитів є плівки поруватого анодного оксиду алюмінію (АОА), що мають упорядковану структуру, термічно стійкі, та хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. За рахунок зміни складу електроліту та режиму електролізу можливо контролювано варіювати параметри поруватої структури (діаметр, довжину, та відстань між сусідніми порами).

Останнім часом, як у нашій країні, так і за кордоном ведуться інтенсивні розробки в області технологій формування та дослідження властивостей масивів сполук, вбудованих в поруваті матриці, крім цього розробляються підходи що до створення на їх основі електронних, оптичних приладів, а також сенсорів.

У теперішній час проводяться багаточисельні досліди, спрямовані на отримання нових матеріалів із спеціальними фізичними, хімічними та іншими характеристиками. Перехід до нанорозмірів призводить до розширення областей застосування таких матеріалів. Одним із перспективних методів формування поруватої матриці – є електрохімічне анодування, відрізняється простотою та невисокою вартістю реалізації. Матриця для синтезу нанокомпозитів є плівки АОА, що мають впорядковану структуру, термічно стійкі та хімічно інертні по відношенню до більшості матеріалів. За рахунок зміни складу електроліту та режиму електролізу можливо контролювати параметри поруватої стінки (діаметр, довжину та відстань між сусідніми порами).

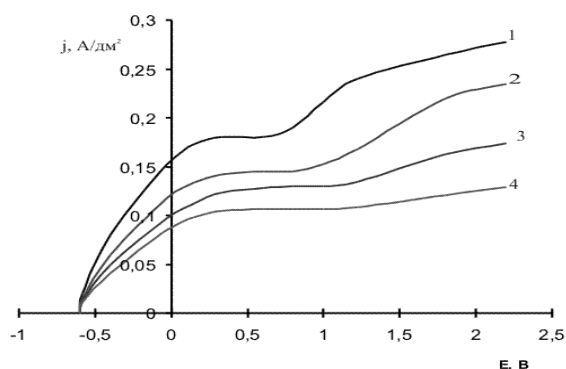
Мета роботи: дослідження особливостей одержання поруватого АОА і визначення впливу умов електролізу на геометрію пор сформованого оксиду.

1. Методи дослідження

Для синтезу плівки АОА використовували розчини сульфатної та оксалатної кислот, при різній силі струму. Анодній обробці піддавали зразки із алюмінієвої фольги (99,99 %), катод – свинцева сітка. Для дослідження використовували метод вольтамперометрії. Для розрахунків поруватості анодної оксидної плівки (АОП) використовували гравіметричні вимірювання. Для проведення експериментів були використані зразки з площею 2 см².

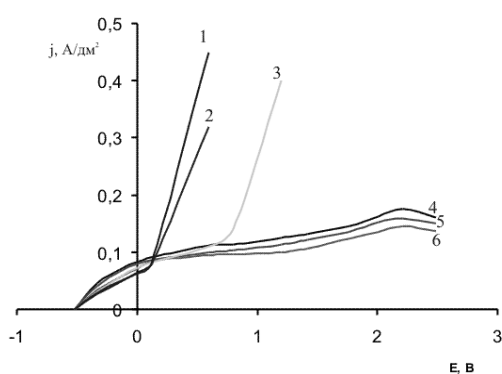
2. Результати дослідження

Вплив концентрації електроліту на швидкість процесу анодного окиснення алюмінію у розчинах сульфатної та оксалатної кислот вивчали методом вольтамперометрії. Результати досліджень проілюстровані за допомогою поляризаційних кривих рис. 1



1 – 2 М; 2 – 1 М; 3 – 0,5 М; 4 –
0,25 М.

а



1 – 0,125 М; 2 – 0,25 М; 3 – 0,35 М; 4 –
2 М; 5 – 1 М; 6 – 0,5 М.

б

Рис. 1. Поляризаційні залежності окиснення алюмінію в розчинах: а – сульфатної кислоти; б – оксалатної кислоти різної концентрації

Характер залежностей, що були одержані у розчині сульфатної кислоти свідчать про підвищення напруги, а відповідно і швидкості процесу формування анодної оксидної плівки, із збільшенням концентрації кислоти.

В оксалатному електроліті (рис. 1б) при концентрації кислоти менше 0,5 М відбувається розчинення алюмінію, а формування плівки Al_2O_3 спостерігається при концентрації вище 0,5 М.

На підставі аналізу отриманих результатів, для подальших досліджень обрали розчини 1 М сульфатної та 0,5 М оксалатної кислот. В цих електролітах по методиці одностадійного окиснення, були синтезовані плівки поруватого АОА, що використовувались в подальшому як темплати.

Дослідження кінетики росту поруватого оксиду алюмінію проводили в гальваностатичному режимі з варіюванням параметрів анодування (сила струму та напруга). Одержані залежності наведені на рис. 2.

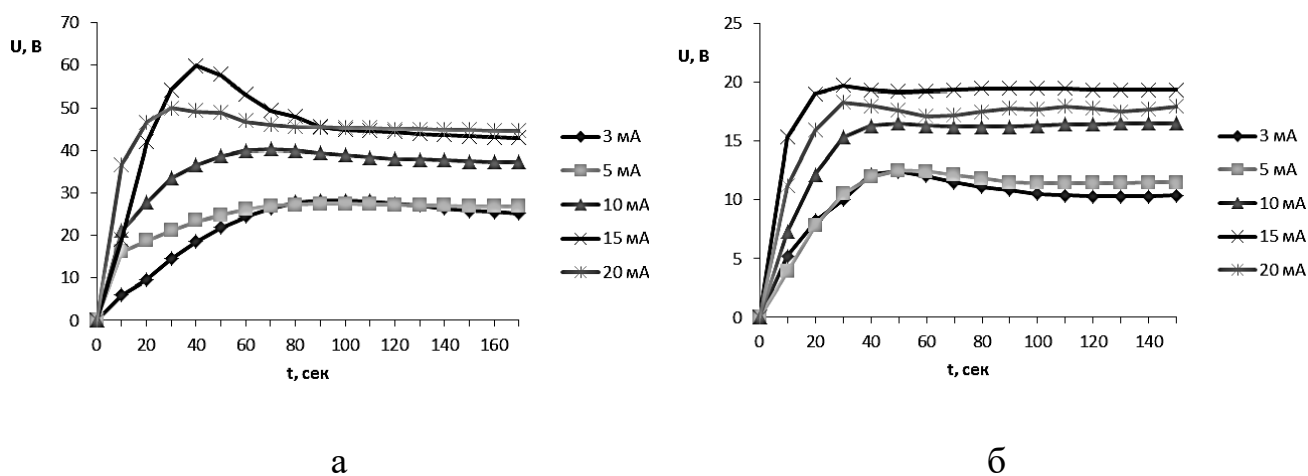


Рис. 2. Залежність зміни напруги від часу анодування в розчині: а – 0,5 М оксалатній; б – 1 М сульфатній кислоті при різній силі струму

Залежність структурних характеристик АОП, які формували у розчинах 1 М сульфатної, та 0,5 М оксалатної кислот, при різних умовах синтезу наведена у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики поруватої структури синтезованих АОП

Розчин	Густина струму j , mA/cm^2	Напруга U , В	Діаметр комірки D_c , нм	Діаметр пори D_p , нм	Поруватість P , %
1 М H_2SO_4	5	20	54,3	18,1	10,2
0,5 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	5	60	166,3	55,4	7,1

Мікроструктуру сформованих плівок досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) із використанням мікроскопу JSM-7001F. Як видно із отриманих показників, поруватість АОП на алюмінії залежить від природи електроліту і умов анодування. Дослідження структури отриманих плівок підтверджують, що більший діаметр пор сформований в оксалатній кислоті (рис. 3).

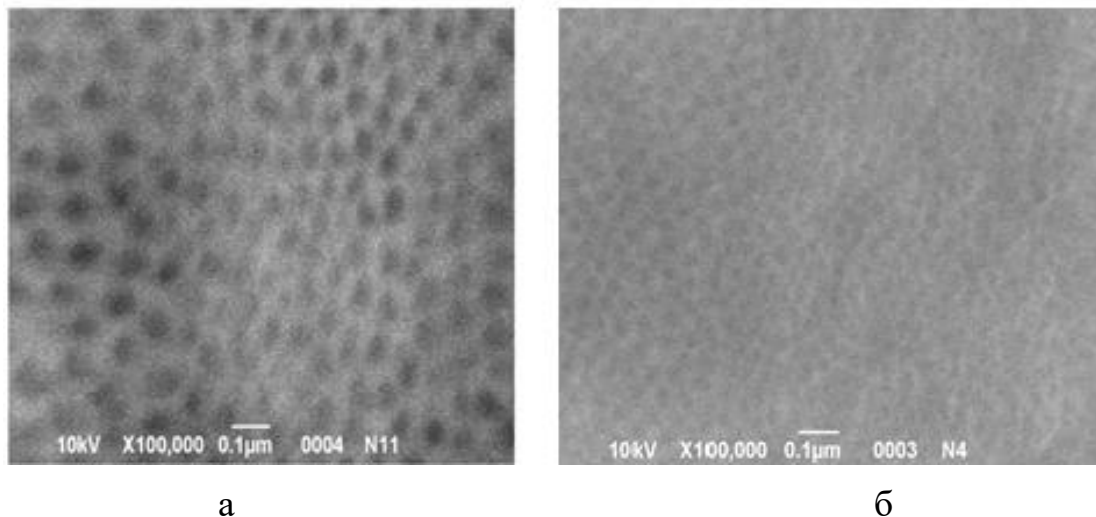


Рис. 3. Мікрофотографії поруватого АОА синтезованого в:
а – 0,5 М оксалатній, б – 1 М сульфатній кислоті

З наведених рисунків видно, що синтезовані плівки мають упорядковану порувату структуру з однорідним розподілом пор за розмірами.

3. Висновки

Таким чином, у роботі досліджений процес одностадійного отримання АОА із впорядкованою структурою пор. Задана геометрія пор виходить при застосуванні оптимальних для цього режимів.

Література

- [1] Napol'skiy K. S. In-situ yzuchenye protsessa samoorhanyzatsyy porystoy struktury anodnoho oksyda alyumynyya. MHU ym. M.V. Lomonosova kafedra neorhanycheskoy khymyy, Peterburhskyy ynstitut yadernoy fyzyky ym. B.P. Konstantynova RAN, h. Hatchyna, Debye Institute for Nanomaterials, University of Utrecht, The Netherland, 2009.
- [2] Coz F.L., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials characterization*. 2010. V. 61. P. 283–288.
- [3] Holovan A.L., Tymoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Optycheskiye svoystva nanokompozytov na osnove porystykh system. *Uspekhy fizycheskykh nauk*. 2007. T. 177. C. 619–638.
- [4] Afanas'ev A.V., Yl'yn V.A., Moshnykov V.A. y dr. Syntez nano- y mykroporystykh struktur elektrokhymycheskymy metodamy. *Byotekhnosfera*. 2011. T. 1-2. C. 39–45.
- [5] Belov A.N. Protsessi formyrovaniya nanostruktur na osnove porystykh anodnykh oksydov metallov. Avtoreferat. M. – 2011 h.
- [6] E.O. Gordeeva, I.V. Roslyakov, A.I. Sadykov, T.A. Suchkova, D.I. Petukhov, T.B. Shatalova, K.S. Napolskii, 2018, published in *Elektrokhimiya*, 2018, Vol. 54, No. 11, pp. 999–1009.