

Гасенкова И.В., Андрухович И.М.
(ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», г. Минск, Беларусь)

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Анодный оксид алюминия обладает пористой структурой с вертикально расположенными порами. Такое строение оксида и возможность формирования пор с определенными геометрическими размерами позволяет использовать анодный оксид как шаблон для формирования различных наноструктур, композитных материалов [1, 2], катализаторов и биосенсоров. На морфологические параметры оксида оказывает влияние подготовка алюминия, электролит анодирования, напряжение и плотность тока процесса и температура электролита.

Для исследования влияния состава электролита на формирование упорядоченного анодного оксида алюминия применяли три вида раствора. Электролит №1 содержит водный 1 М раствор серной кислоты, электролит №2 – 1 М раствор серной кислоты на основе воды и этиленгликоля (1:1), электролит №3 – водный раствор 0,3 М серной кислоты. В качестве анода использовали алюминиевую фольгу (А99) толщиной 100 мкм, фактическая площадь анодирования составляла 1 см², в качестве катода – алюминиевую фольгу толщиной 250 мкм. Алюминиевую фольгу промывали в органических растворителях и полировали в смеси ортофосфорной и уксусной кислот (1:1). Анодировали в электролите №1 в потенциостатическом режиме при напряжениях от 11 В до 24 В, в электролите №2 в диапазоне напряжений от 19 В до 36 В, в электролите №3 – 20 В и 25 В. Для формирования упорядоченного (состоящего из областей с идеальным гексагональным расположением пор) оксида использовали метод двухстадийного анодирования, предложенный в [3]. Для этого выращивали пленки анодного оксида алюминия толщиной 20 мкм при температуре 1 °С для электролитов №1 и №2 и 5 °С для электролита №3. Полученные пленки оксида удаляли в растворе ортофосфорной кислоты и оксида хрома (VI). Таким образом, на поверхности алюминиевой фольги образовывался рельеф, способствующий дальнейшему упорядоченному росту оксида. Далее повторяли процесс анодирования при условиях аналогичных первой стадии.

Анализ морфологии поверхности полученных пленок анодного оксида алюминия показал, что упорядоченный оксид в водном

электролите при концентрации серной кислоты 1 М формируется при напряжении 23-24 В (рис. 1б). Меньшее значение напряжения анодирования приводит к образованию пленки с порами различного размера, а также наблюдаются места протравливания (рис. 1а). Размер областей упорядочения, при напряжении 23-24 В, в среднем составляет 550-580 нм, достигая на отдельных участках 1 мкм, средний диаметр пор – 20 нм.

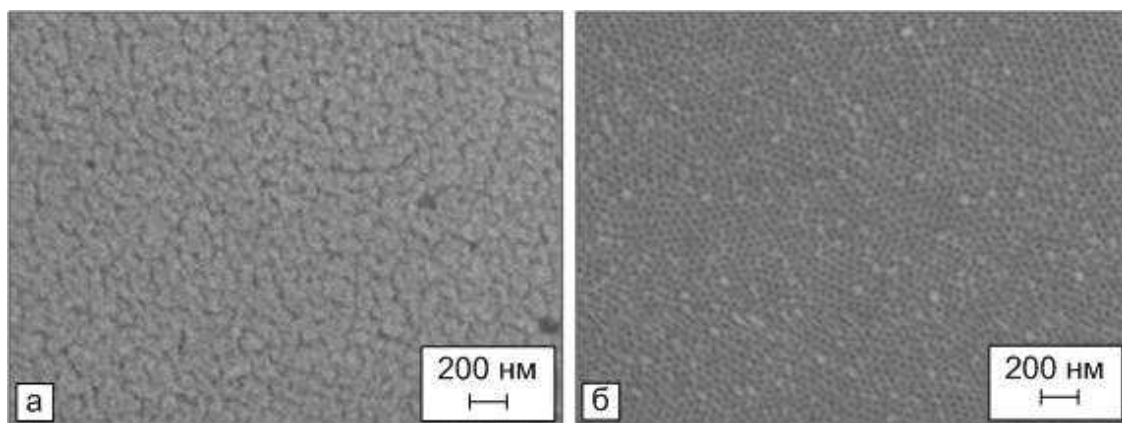


Рис. 1 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе 1 М H_2SO_4 при а) 11 В и б) 23 В

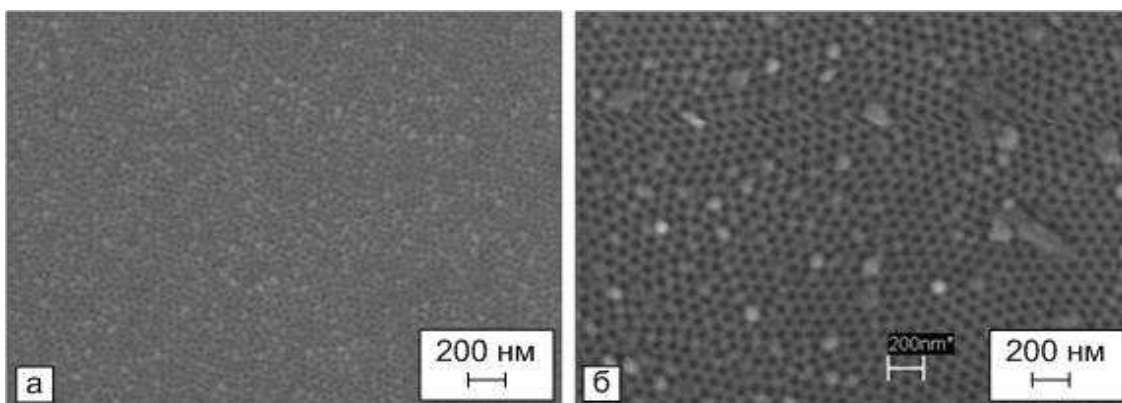


Рис. 2 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе с этиленгликолем 1 М H_2SO_4 при а) 19 В и б) 36 В

Электролит, содержащий этиленгликоль, позволяет проводить процесс анодирования с формированием упорядоченной пленки оксида при напряжении от 19 В до 36 В (рис. 2). Так как добавление этиленгликоля повышает вязкость электролита, что ведет к снижению подвижности ионов и уменьшению плотности тока в процессе анодирования. Средний диаметр пор оксида составляет от 13 нм до 27 нм в зависимости от напряжения анодирования. Размер областей упорядочения также изменяется под влиянием напряжения

анодирования. В диапазоне напряжений 19-21 В упорядоченная область в среднем составляет 625-650 нм, увеличение напряжения на 8 В позволило увеличить размер областей до 1100 нм. Дальнейшее повышение напряжения приводит к снижению среднего размера областей упорядочения, при 36 В их размер составляет 780-810 нм.

Морфология поверхности пленки анодного оксида алюминия полученного в электролите №3 при 20 В (рис. 3а) схожа с морфологией поверхности оксида, сформированного в электролите №1 при низких напряжениях (поры расположены неупорядоченно, часть из них растравлена). Увеличение напряжения до 25 В (рис. 3б) позволяет получить анодный оксид алюминия со средним диаметром пор 22 нм и размером областей упорядочения от 0,5 до 1 мкм, среднее значение – 760 нм, что согласуется с литературными данными [4].

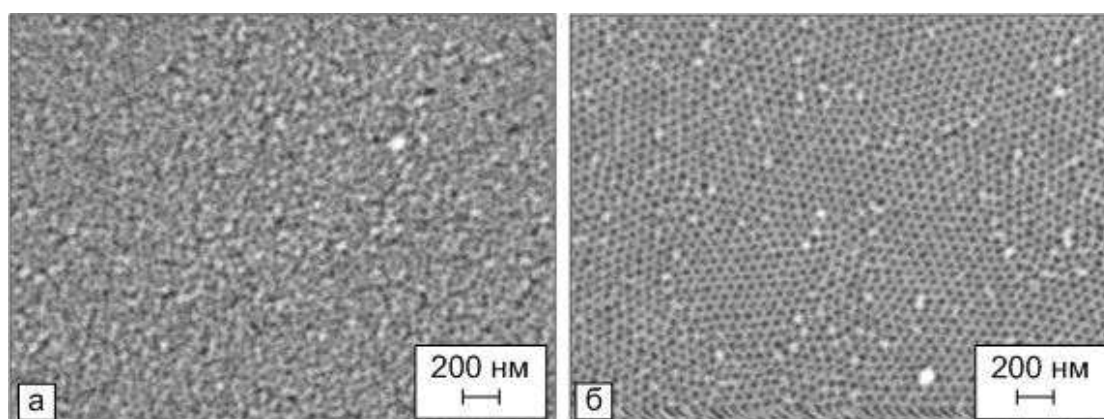


Рис. 3 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе 0,3 М H_2SO_4 при а) 20 В и б) 25 В

Метод двухстадийного анодирования алюминия в электролите на основе серной кислоты позволяет получать пленки пористого анодного оксида алюминия с упорядоченным расположением пор в узком диапазоне напряжений. Увеличение концентрации кислоты и добавление этиленгликоля, увеличивающего вязкость электролита, позволяет увеличить диапазон напряжений, в котором формируется упорядоченный оксид. Наибольшие области упорядочения формируются в электролите, содержащем 1 М серной кислоты в смеси воды и этиленгликоля (1:1), при напряжении анодирования 29 В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matrix coatings based on anodic alumina with carbon nanostructures in the pores / G.G Gorokh [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 433. – P. 829–835.

2. Hui Wu. Molecular self-assembly of one-dimensional polymer nanostructures in nanopores of anodic alumina oxide templates / Hui Wu, Yuji Higaki, Atsushi Takahara // *Progress in Polymer Science*. – 2018. – Vol. 77. – P. 95-117.
3. Masuda, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. – 1995. – Vol. 268. – P. 1466–1468.
4. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum / L. Zaraska [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 4377-4386.