

УДК 621.9.047.7-022.532

А.К.Зейниденов, Н.Х.Ибраев, Ж.М.Айтбаева

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: niazibrayev@mail.ru)*

Разработка техники и методики получения наноструктурированного пористого оксида алюминия методом анодного окисления

В работе приведены результаты разработки и изготовления экспериментальной установки для получения двумерных наноструктур методом электрохимического анодирования. Пленки с высокоупорядоченной пористой структурой получены методом двухстадийного анодирования. С помощью растровой электронной микроскопии установлено, что диаметр пор составляет примерно 50 нм, а расстояние между соседними каналами — примерно 105 нм. Определено, что толщина пленок равна 55 мкм, а удельная площадь поверхности пористых пленок оксида алюминия, измеренная методом капиллярной конденсации азота, — 15.3 м²/г.

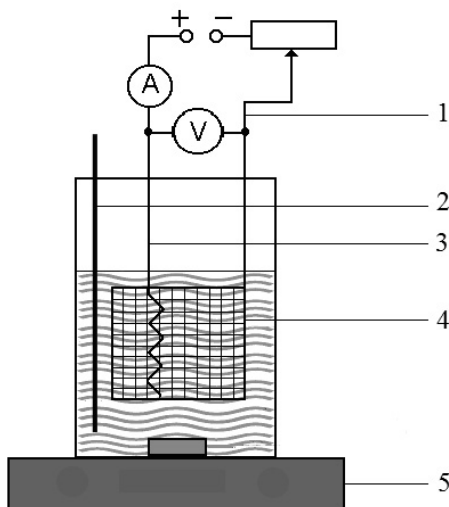
Ключевые слова: анодирование, электрохимическая полировка, пористый оксид алюминия, двухэлектродная электрохимическая ячейка.

В настоящее время активно развиваются методы создания наноструктурированных материалов, основанные на использовании процессов формирования и самоформирования. Одним из распространенных методов получения пористых оксидных пленок с контролируемой структурой является анодное окисление металлов [1–4]. При этом параметры синтезируемой пористой структуры можно варьировать в широких диапазонах (диаметр пор от 1 до 800 нм, расстояние между порами от 3 до 1000 нм, толщину пленки — до нескольких сотен микрон) путем использования различных условий анодирования (состав электролита, напряжение, температура и т.д.). Электрохимический подход позволяет не только производить пористые среды на поверхности материалов, но и может быть использован для заполнения образовавшихся пор требуемыми веществами с целью получения нанокompозитных материалов различного функционального назначения. Конструкция электрохимической ячейки определяет возможность контроля тех или иных параметров электрохимической обработки, а следовательно, играет важную роль при получении наноматериалов данным методом [5].

В настоящей работе приведены результаты исследования по получению пленок пористого оксида алюминия методом электрохимического анодирования. Для этой цели был разработан и сконструирован специальный экспериментальный комплекс, основой которого является электрохимическая ячейка вертикального типа.

Важной характеристикой металлического алюминия, влияющей на процесс упорядочения пористой структуры, является шероховатость его поверхности. На рисунке 1 показана схема установки для полировки поверхности алюминия. Выравнивание поверхности алюминия осуществлялось электрохимической полировкой в импульсном режиме. Использован электролит, который имеет следующий состав: CrO₃ (185 г/л) и H₃PO₄ (1480 г/л). Пластины алюминия погружали в подготовленный раствор при температуре электролита 80 °С и постоянном перемешивании. Для проведения электрохимического полирования были выбраны следующие параметры: напряжение — 20 В, ток — 11 А, длительность импульса — 3 сек, интервал между импульсами — 40 сек, количество импульсов — 40 шт. Время полирования поверхности алюминия продолжалось 40 мин. После проведения электрохимической полировки образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и высушивались

на атмосферном воздухе. Контроль качества полировки оценивался по внешнему виду поверхности алюминия.



1 — источник постоянного тока; 2 — контактный термометр; 3 — анод;
4 — катод; 5 — магнитная мешалка с подогревом

Рисунок 1. Схема установки для электрохимической полировки поверхности алюминия

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения поверхности пленок алюминия до и после электрохимической полировки. При электрохимическом полировании в первую очередь растворяются наиболее высокие выступы шероховатостей, затем поверхность выравнивается и становится гладкой и блестящей. Замечено, что увеличение продолжительности электрополировки приводит к сглаживанию неровностей, но сопровождается значительным растворением алюминия и уменьшением толщины металлической пластины. Полученные результаты показали, что вид используемой полировки оказывает существенное влияние на качество поверхности.

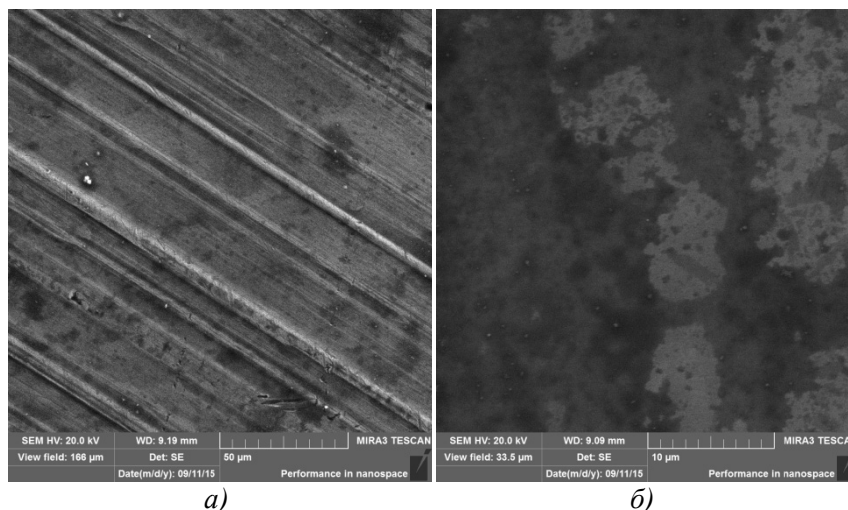
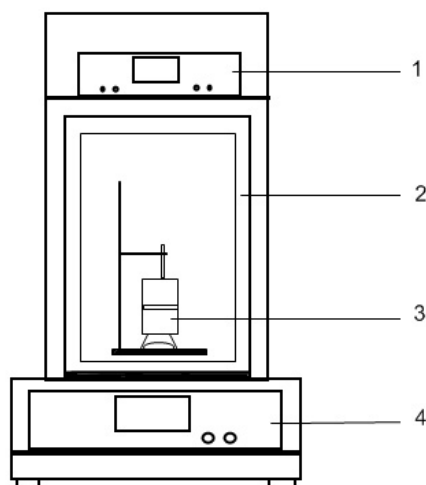


Рисунок 2. СЭМ-изображения поверхности пленок алюминия до (а) и после (б) электрохимической полировки

Синтез оксида алюминия осуществлялся при «мягких» условиях, включающих две стадии анодирования при напряжении $U = 40$ В в 0,3 М растворе щавелевой кислоты [5]. В качестве исходного материала были использованы алюминиевые пластины (степень чистоты 99,99%) толщиной 0,5 мм и размером 3,5×3,5 см. Для увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений в образце и последующего достижения лучшей упорядоченности получаемых пор, подложки алюми-

ния отжигали в муфельной печи на воздухе в течение 10 часов при $T = 500$ °С. Для удаления поверхностных дефектов алюминия проводилась электрохимическая полировка в импульсном режиме в растворе CrO_3 и H_3PO_4 . После этого образцы промывали в дистиллированной воде и высушивали на воздухе. Электролит был получен на основе воды двойной фильтрации и деионизации на водоочистителе AquaMax 360 Basic. Удельное сопротивление воды составляло 18,2 МОм/см. Полученные матрицы оксида алюминия отделялись от непрореагировавшего алюминия селективным растворением последнего в растворе CuCl_2 в HCl . Анодирование пленок ПОА проводилось при низкой температуре.

Схема установки для получения наноструктурированного пористого оксида алюминия представлена на рисунке 3. Анодирование алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке (3) с использованием источника постоянного тока MPS-7081 (4). Конструкция используемой ячейки изготовлена из фторопласта. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, а рабочим электродом — отполированная алюминиевая фольга. Анодирование алюминия производилось в холодильной камере (2) при температуре $+2$ °С. Токковые характеристики процесса анодирования алюминия измерялись амперметром UT 803 (1).



1 — амперметр; 2 — холодильная камера; 3 — двухэлектродная электрохимическая ячейка; 4 — источник тока

Рисунок 3. Установка для получения наноструктурированного пористого оксида металлов

Особенностью данной конструкции является плоскопараллельное взаиморасположение электродов в двухэлектродной электрохимической ячейке, что в результате обеспечивает однородное распределение линий напряженности электрического поля по площади образца. Это способствует повышению однородности геометрических параметров пористой структуры по всей анодируемой поверхности, а также улучшению воспроизводимости результатов анодирования.

На рисунке 4 представлены токковые характеристики при получении оксидных слоев в электролите на основе щавелевой кислоты. Как видно из представленных зависимостей, в момент включения напряжения сила тока в цепи имеет максимальное значение. Это обусловлено тем, что на поверхности алюминия еще нет пленки и, следовательно, сопротивление в цепи незначительно. Сразу после включения напряжения начинается рост барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению плотности тока в первые секунды анодирования. С увеличением толщины барьерного слоя увеличивается температура электролита в приэлектродном слое, что способствует повышению растворимости анодной пленки. Это приводит к тому, что сформировавшийся барьерный слой начинает растворяться, в результате чего происходит уменьшение сопротивления и некоторое увеличение плотности тока. Переход от снижения плотности тока к увеличению характеризует начало образования пористого слоя анодной пленки. Расстояние между центрами пор пропорционально напряжению, при котором проводится окисление. Коэффициент пропорциональности лежит в интервале от 2,5 до 2,8 нм/В.

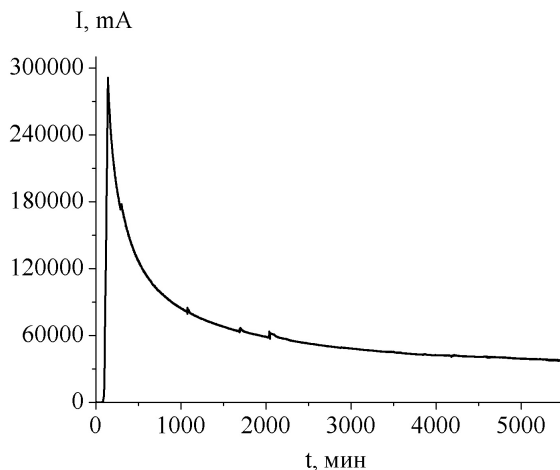
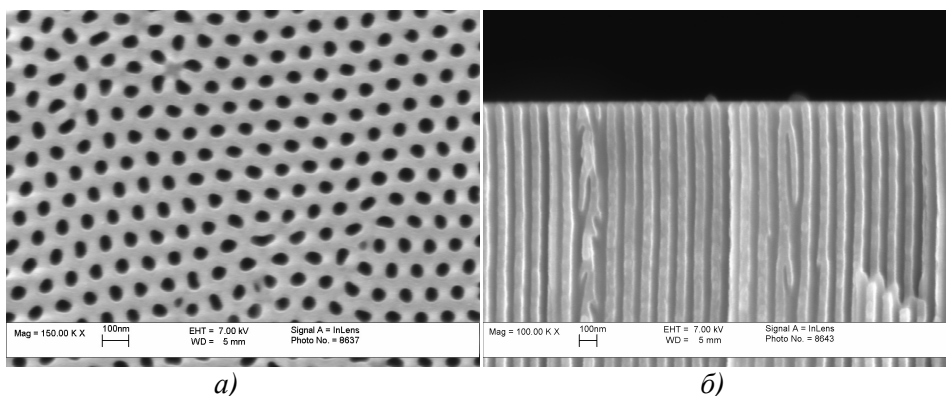


Рисунок 4. Токовые характеристики процесса анодирования алюминия в $(\text{COOH})_2$ кислоте

Морфология поверхности и поперечного скола образцов, полученных методом двухстадийного анодирования, показаны на рисунке 5. На поверхности пленки наблюдаются поры одинакового диаметра ~ 50 нм и с расстоянием между порами около 105 нм (рис. 5а). На поперечном сколе образца (рис. 5б) видны параллельные прямые каналы, расположенные перпендикулярно поверхности.



а) верхняя сторона оксидной пленки после удаления барьерного слоя; б) поперечный скол

Рисунок 5. СЭМ-изображения пленки анодного ПОА, полученной методом двухстадийного анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В

Таким образом, разработанная экспериментальная установка позволяет получить матрицы оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой и с заданными геометрическими размерами цилиндрических пор. Выявлено, что упорядоченность пористой структуры пленок анодного оксида алюминия зависит от условий анодирования. Установлено, что увеличение продолжительности электрохимической полировки исходных образцов алюминия приводит к сглаживанию неровностей, но сопровождается значительным растворением алюминия и уменьшением толщины металлической пластины.

Список литературы

- 1 *O'Sullivan J.P., Wood G.C.* The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // Proc. Roy. Soc. Lond. A. — 1970. — Vol. 317. — № 1531. — P. 511–543.
- 2 *Masuda H., Satoh M.* Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask // Japanese Journal of Applied Physics. — 1996. — Vol. — P. L126–L129.
- 3 *Macak J.M., Tsuchiya H., Schmuki P.* High-Aspect-Ratio TiO_2 Nanotubes by Anodization of Titanium // Angew. Chem. Int. Ed. — 2005. — Vol. 44. — P. 2100–2102.

4 *Halimaoui A.* Porous silicon formation by anodization, in *Properties of Porous Silicon*. 1997, Canham L.T., Institution of Engineering and Technology. — London. — P. 12–22.

5 *Niensch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U.* Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule // *Nano Lett.* — 2002. — Vol. 2. — P. 677–680.

А.К.Зейниденов, Н.Х.Ибраев, Ж.М.Айтбаева

Анодтау әдісімен нанокұрылымдық кеуекті оксид алюминийді алуға арналған техникасын және әдісін әзірлеу

Жұмыс барысында электрохимиялық анодтау әдісімен екіөлшемді нанокұрылымдарды алу үшін тәжірибелік қондырғыны өңдеу мен даярлау нәтижелері келтірілген. Жоғары реттелген кеуекті құрылымы бар қабыршақ екі сатылы анодтау әдісі арқылы алынды. Растрлі электронды микроскоп көмегімен кеуек диаметрі — шамамен 50 нм, ал көршілес түтіктер аралығындағы қашықтық 105 нм құрайды. Қабыршақ қалыңдығы 55 мкм, ал азоттың капиллярлық конденсация әдісі арқылы өлшенген алюминий оксиді қабыршағының нақты бетінің ауданы — 15.3 м²/г.

A.K.Zeinidenov, N.Kh.Ibrayev, Zh.M.Aitbaeva

Development of techniques and methods producing nanostructures porous aluminum oxide by anodic oxidation

Results of the experimental design and manufacturing systems for of receipt the two-dimensional nanostructures by electrochemical anodization. The films with a highly-ordered porous structure are produced using the method of two-stage anodic oxidation. By means of raster electron microscopy it is found that the diameter of the pores amounts to nearly 50 nm and the separation between the adjacent channels is almost 105 nm. The thickness of the films is equal to 55 mm, and the specific surface area measured using the method of nitrogen capillary condensation is 15.3 m²/g.