

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.23 546.04

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ АНОДНОГО ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ
И СЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТ

© 2021 г. А. И. Садыков^a, А. П. Леонтьев^b, С. Е. Кушнир^{a, b},
А. В. Лукашин^{a, b, c}, К. С. Напольский^{a, b, *}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Москва, 119991 Россия

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 30.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Измерена кинетика формирования и растворения пористого анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот при температуре от 0 до 30°C. Показана существенная разница в кинетике растворения анодного оксида алюминия у основания пор в процессе его формирования и по всей поверхности стенок пористой структуры после прекращения анодирования. При анодировании алюминия в 2.0 М H₂SO₄ в кинетическом режиме значение кажущейся энергии активации растворения анодного оксида алюминия у основания пор составляет 53.2 ± 1.8 кДж/моль, в то время как для процесса химического растворения стенок пористой структуры соответствующая величина равна 83.3 ± 2.1 кДж/моль. Наблюдаемая разница в кинетике растворения свидетельствует о том, что с понижением температуры электролита увеличивается максимально достижимая толщина пористой пленки анодного оксида алюминия.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, кинетика растворения, энергия активации, серная кислота, селеновая кислота

DOI: 10.31857/S0044457X21020185

ВВЕДЕНИЕ

Пленки анодного оксида алюминия (АОА), образующиеся при электрохимическом окислении (анодеировании) алюминия или его сплавов в кислых электролитах, находят широкое применение в различных областях, включая получение защитных и декоративных покрытий [1–3], конденсаторов [4], сенсоров [5], мембран для газоразделения [6, 7] и фотонных кристаллов [8–10]. Настолько широкий спектр практического применения АОА обусловлен его высокой термической и химической стабильностью, а также уникальной пористой структурой, параметры которой легко поддаются контролю с помощью варьирования условий анодирования. В структуре АОА присутствует система цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно поверхности оксидной пленки (рис. 1а). Диаметр пор можно контролируемо изменять от единиц до нескольких сотен нанометров [6, 11, 12].

Основными параметрами, с помощью которых удается контролировать размер пор и расстояние между ними, являются напряжение и плот-

ность тока анодирования. В работах [6, 11–15] изучали влияние напряжения анодирования на пористую структуру АОА, в то время как температуре электролита уделялось гораздо меньше внимания. Тем не менее температура при прочих равных условиях влияет как на геометрические параметры структуры АОА, так и на скорость формирования оксидной пленки [12, 13, 16].

На производстве при получении защитных и декоративных покрытий на поверхности алюминиевых сплавов температуру сернокислого электролита редко опускают ниже 15°C [3]. Это связано с большими затратами электроэнергии на охлаждение при росте разницы температуры электролита и окружающей среды. Часто анодирование проводят даже при температуре окружающей среды без использования системы термостабилизации. Напротив, в лабораторных условиях с того момента, когда была впервые показана возможность получения пленок АОА с высокоупорядоченной структурой [17], при поиске новых условий анодирования, приводящих к самоупорядочению

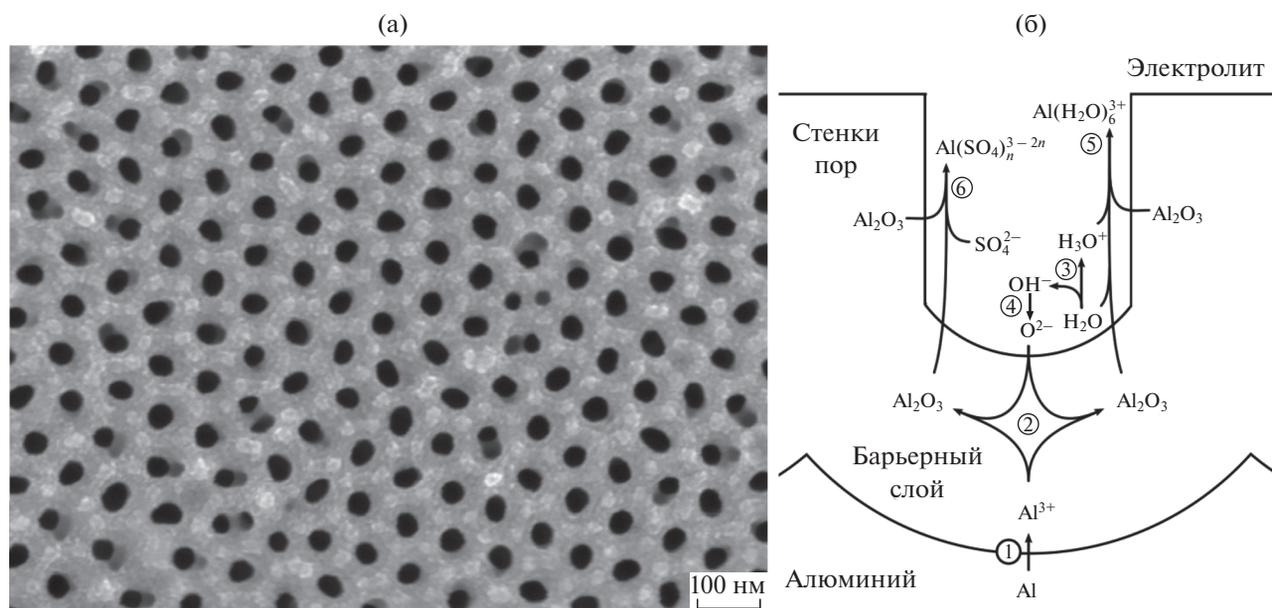
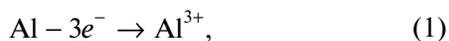


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности пористой пленки АОА, полученной в 0.3 М H_2SO_4 при 0°C и напряжении 25 В (а). Схема процессов, протекающих при анодном окислении алюминия в растворе серной кислоты (б). Цифрами обозначены номера элементарных реакций, приведенных в тексте.

пористой структуры АОА, температуру электролита поддерживают около 0°C [12, 13, 15, 18]. Из литературы также известно, что максимальная толщина формируемой оксидной пленки [19] и ее твердость [20] уменьшаются с ростом температуры электролита. Однако эти закономерности базируются в основном на эмпирических наблюдениях.

Физико-химические процессы, отвечающие росту пор, происходят в сплошном, так называемом барьерном слое оксида, разделяющем металл и электролит у основания пор. В упрощенном виде эти процессы можно представить в виде следующих элементарных реакций (рис. 1б) [21]:

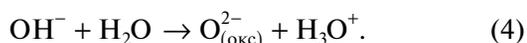
на границе алюминий/оксид



в толще барьерного слоя анодного оксида алюминия



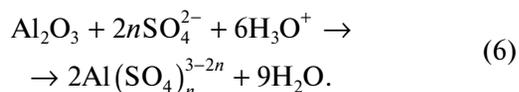
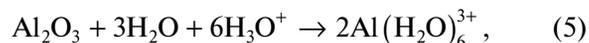
на границе оксид/электролит у основания пор



Катионы Al^{3+} образуются в результате электрохимического окисления алюминия на границе металл/оксид (реакция (1)). На интерфейсе оксид/электролит формируются анионы кислорода (O^{2-}) (реакции (3) и (4)) вследствие депротонирования молекул воды под действием электриче-

ского поля. Затем катионы и анионы мигрируют [22, 23] навстречу друг другу через слой анодного оксида алюминия, формирование которого происходит в соответствии с реакцией (2) [21].

В кислых электролитах наряду с образованием оксида алюминия (реакции (1)–(4)) происходит его растворение за счет гидратации и/или комплексообразования ионов Al^{3+} с молекулами воды и анионами кислоты, например сульфат-анионами [24]:



По мнению авторов работы [24], энергия активации реакций растворения АОА на дне пор может существенно уменьшаться во внешнем электрическом поле, возникающем при анодной поляризации алюминиевого электрода. При поляризации связей $\text{Al}-\text{O}$ происходит увеличение их длины, следовательно, связь между алюминием и кислородом становится слабее. Следует отметить, что данные выводы авторы делают исходя из общих соображений, не приводя значений каких-либо физико-химических величин.

Учитывая вышесказанное, фундаментальные исследования кинетики формирования и растворения анодного оксида алюминия в широком диапазоне температур, безусловно, являются актуальными. Знание энергии активации и константы скорости реакции позволит точно прогно-

зировать результат без необходимости проведения многочисленных экспериментов. Данные о кинетике растворения АОА необходимы для получения высококачественных фотонно-кристаллических материалов [10, 25]. В настоящей работе изучена кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот. Сернокислые электролиты на сегодняшний день широко распространены в промышленности, а также активно используются в лабораторных исследованиях. Растворы селеновой кислоты являются новыми электролитами, которые демонстрируют большой потенциал для получения анодного оксида алюминия для разнообразного оптического применения [26–28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование АОА проводили на алюминиевой фольге марки А99Т (содержание алюминия не менее 99.99%, ГОСТ 25905-83) толщиной 0.1 мм. Перед анодным окислением фольгу подвергали электрохимической полировке в растворе 1.85 М CrO₃ и 13.0 М H₃PO₄ при анодной плотности тока ~400 мА/см². Электрополировку проводили в импульсном режиме: 40 импульсов длительностью 3 с с периодом 40 с.

Анодное окисление алюминия осуществляли в двухэлектродной электрохимической ячейке объемом 1 л с донным прижимным электродом. Катодом служила пластина из алюминия марки А5Т. Область металла, подвергаемую анодированию, ограничивали резиновым кольцом с внутренним диаметром 27 мм. Температуру электролита поддерживали постоянной с точностью 0.1 °С с помощью термостата Huber Petit Fleur. Анодирование проводили в разных электролитах при нескольких значениях напряжения и температуры (табл. 1). При регистрации стационарных поляризационных кривых напряжение анодирования изменяли только после того, как при данных условиях значение тока выходило на квазистационарное значение (изменение менее 1% за 1 мин).

Для изучения кинетики химического растворения пленки АОА получали в 2.0 М H₂SO₄ при температуре 10 °С и напряжении 10 В. Анодирование проводили до достижения заряда 9.96 Кл/см², что в условиях эксперимента соответствует толщине пористых оксидных пленок ~5 мкм. Для более точного определения толщины, эффективного показателя преломления и оптической длины пути пленок использовали анализ положения осцилляций Фабри–Перо в спектрах зеркального отражения [29], зарегистрированных на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 при углах падения света (относительно нормали) от 8° до 65° в диапазоне длин волн от 650 до 890 нм с шагом

Таблица 1. Условия анодирования

| Электролит | t , °С | Напряжение, В |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------|
| 2.0 М H ₂ SO ₄ | 0, 5, 10, 15, 20 | 5–15 с шагом 1 |
| 4.0 М H ₂ SO ₄ | 0, 5, 10, 15 | 5–15 с шагом 2.5 |
| 1.0 М H ₂ SeO ₄ | 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 | 10–35 с шагом 5 |

2 нм. Размер светового пучка составлял 1 × 5 мм². Далее образцы помещали в 2.0 М раствор H₂SO₄ и наблюдали эволюцию спектров отражения в области длин волн, где проявляются осцилляции Фабри–Перо. Эксперименты проводили при температурах раствора 0, 5.3, 10, 15 и 19.3 °С. Спектры отражения регистрировали с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000 в интервале от 250 до 1040 нм. Для определения пористости полученных пленок регистрировали спектры отражения в трех средах: на воздухе, в воде и в изопропанол.

Расстояние между центрами пор в пленках АОА измеряли с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) алюминиевых реплик, полученных после селективного растворения оксидной пленки в растворе, содержащем 0.2 М CrO₃ и 0.7 М H₃PO₄, при температуре 70 °С в течение 30 мин. В работе использовали электронный микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика химического растворения анодного оксида алюминия

Кинетику химического растворения АОА в 2.0 М H₂SO₄ в отсутствие внешнего электрического поля определяли с помощью анализа спектров зеркального отражения АОА [29]. Данный метод не является разрушающим и позволяет следить за характеристиками пористой пленки *in situ* в процессе утончения стенок пор из-за их постепенного растворения в кислом растворе электролита.

Из-за малого диаметра пор в изучаемых оксидных пленках по сравнению с длиной волны падающего света оптические свойства АОА можно рассматривать в терминах эффективной среды. В этом случае величина эффективного показателя преломления n_{eff} вычисляется по формуле [30]:

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 (1 - P) + n_p^2 P}, \quad (7)$$

где $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и n_p – показатели преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, и вещества, заполняющего поры, соответственно; $(1 - P)$ и P – объемные доли оксида алюминия и пор в пленке АОА. Параметр P также логично называть пористостью пленки.

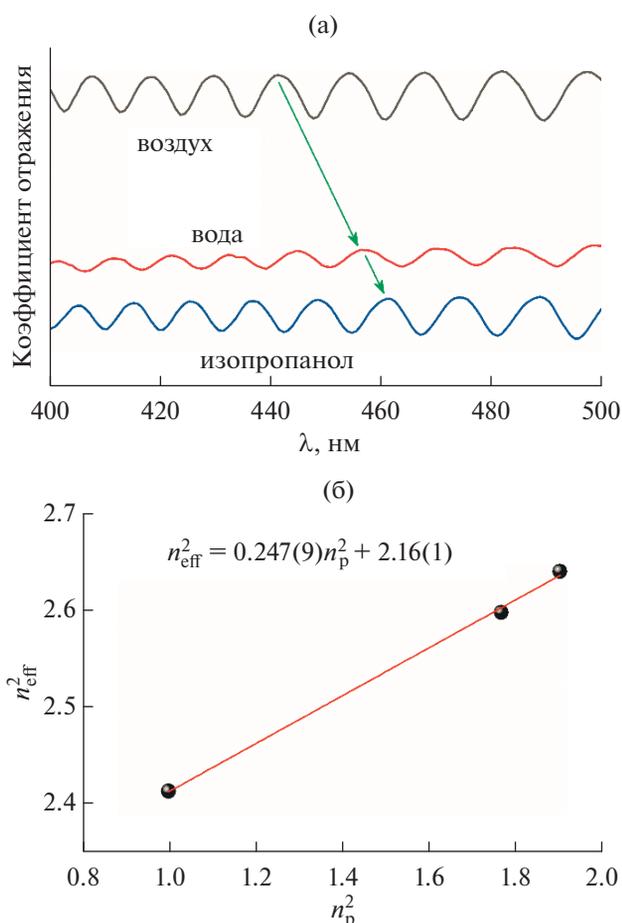


Рис. 2. Спектры отражения пористой пленки АОА в трех средах. Стрелками показано смещение осцилляций Фабри–Перо при переходе в среду с большим показателем преломления (а). Данные линейной аппроксимации экспериментальной зависимости квадрата эффективного показателя преломления пленки АОА от квадрата показателя преломления вещества, заполняющего поры, необходимые для определения исходной пористости P_0 и показателя преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры (б).

Толщина пленок АОА, полученных в 2.0 М H_2SO_4 при температуре 10°C и напряжении 10 В, составляет $h_0 = 5.04 \pm 0.04$ мкм согласно результатам анализа спектров зеркального отражения на воздухе при разных углах падения света. Исходная пористость оксидных пленок определена из анализа спектров отражения на воздухе, в воде и изопропанолу при 20°C. Показатель преломления увеличивается в ряду: воздух, вода, изопропанол, поэтому, согласно формуле (7), n_{eff} пленок возрастает при заполнении пор этими веществами, и, следовательно, в спектрах отражения наблюдается сдвиг осцилляций Фабри–Перо в область более длинных волн (рис. 2а). Значения оптической толщины L пленки АОА, помещенной в каждую из указанных выше сред, рассчитаны из

положения осцилляций Фабри–Перо в спектрах отражения по методике [29]. Поскольку толщина пленок не зависит от вещества, заполняющего поры, n_{eff} получается делением L на известную толщину h_0 . Исходя из формулы (7) квадрат n_{eff} линейно зависит от квадрата n_p :

$$n_{\text{eff}}^2 = n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 (1 - P) + n_p^2 P. \quad (8)$$

На рис. 2б показана экспериментальная зависимость $(n_{\text{eff}})^2$ от $(n_p)^2$. Линейная аппроксимация этой зависимости дает значения углового коэффициента $a = P$ и свободного члена b . Тогда показатель преломления стенок пористой структуры можно рассчитать следующим образом:

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \sqrt{\frac{b}{1-a}}. \quad (9)$$

Значение исходной пористости составило $P_0 = 0.247 \pm 0.009$. Величина показателя преломления стенок $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.70 \pm 0.02$ немного меньше справочного значения показателя преломления для сапфира (1.77 [31]), что согласуется с данными работ [28] (1.64 ± 0.01) и [32] (1.671) для пленок, полученных анодированием алюминия в 1.0 М H_2SeO_4 и 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ соответственно. Уменьшение показателя преломления оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, по сравнению с показателем преломления сапфира связано с наличием примесей (вода, анионы используемой в качестве электролита кислоты) в структуре АОА.

Для определения скорости химического растворения АОА в растворе электролита регистрировали спектры отражения с интервалом 1 мин (рис. 3а). Эксперименты прекращали, когда осцилляции Фабри–Перо становились плохо различимы в спектре. Из положения осцилляций Фабри–Перо и значения h_0 определяли показатель преломления n_{eff} .

Полученные зависимости n_{eff} от продолжительности растворения (t) представлены на рис. 3б. Из графиков видно, что при большей температуре n_{eff} уменьшается быстрее. Это говорит о том, что скорость расширения пор в кислом электролите с ростом температуры возрастает.

Поскольку толщина использованной пленки ($h_0 = 5.04 \pm 0.04$ мкм) намного больше диаметра пор (~ 0.02 мкм), изменением толщины за счет химического растворения пленки во время эксперимента можно пренебречь. Отсюда изменение L в ходе эксперимента напрямую дает информацию об изменении n_{eff} , который, в свою очередь, зависит от диаметра пор D_p . Для вычисления скорости растворения стенок пор использовали предположение, что скорость (v) увеличения радиуса пор (R) не зависит от кривизны поверхности и остается

ся постоянной в течение всего эксперимента по растворению АОА [10, 33]:

$$\frac{dR}{dt} = v. \quad (10)$$

Тогда диаметр пор выражается через диаметр пор до начала растворения (D_{p0}) следующей формулой:

$$D_p(t) = D_{p0} + 2vt. \quad (11)$$

Пористость пленки с гексагональным массивом вертикальных пор равна:

$$P(t) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D_p^2(t)}{D_{\text{int}}^2}, \quad (12)$$

где расстояние между центрами пор D_{int} в процессе эксперимента сохраняется постоянным (согласно данным РЭМ, среднее значение $D_{\text{int}} = 27 \pm 5$ нм).

Выражая $D_p(t)$ и D_{p0} через $P(t)$ и P_0 соответственно и используя формулу (12), получаем:

$$\sqrt{P(t)} = \sqrt{P_0} + \left(2\pi/\sqrt{3}\right)^{1/2} \frac{v}{D_{\text{int}}} t. \quad (13)$$

С другой стороны, из формулы (8) получаем выражение для $P(t)$ через параметр $n_{\text{eff}}(t)$, который определяется в ходе эксперимента:

$$P(t) = \frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_{\text{eff}}^2(t)}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_w^2}, \quad (14)$$

где n_w — показатель преломления используемого раствора (1.356 для 2.0 М H_2SO_4 [34]). Из формул (13) и (14) получаем выражение, связывающее константу скорости и экспериментальную зависимость $n_{\text{eff}}(t)$, с использованием ранее определенных констант:

$$\begin{aligned} \sqrt{P(t)} &= \left(\frac{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_{\text{eff}}^2(t)}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}^2 - n_w^2} \right)^{1/2} = \\ &= \sqrt{P_0} + \left(2\pi/\sqrt{3}\right)^{1/2} \frac{v}{D_{\text{int}}} t. \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, величина v легко вычисляется из углового коэффициента линейной аппроксимации зависимости \sqrt{P} от t (рис. 3в). Результаты определения v приведены в табл. 2. Полученные значения согласуются со скоростью 0.236 нм/ч, найденной ранее для 2.0 М H_2SO_4 при температуре $2 \pm 1^\circ\text{C}$ [10]. Далее, используя зависимость $\ln v$ от $(1/T)$, определяли кажущуюся энергию активации химического растворения АОА $E_a^{\text{хим}}$, которая составила 83.3 ± 2.1 кДж/моль. Полученное значение близко к $E_a^{\text{хим}} = 78.6$ кДж/моль, найденному ранее для электролита на основе 1.685 М H_2SO_4 [19].

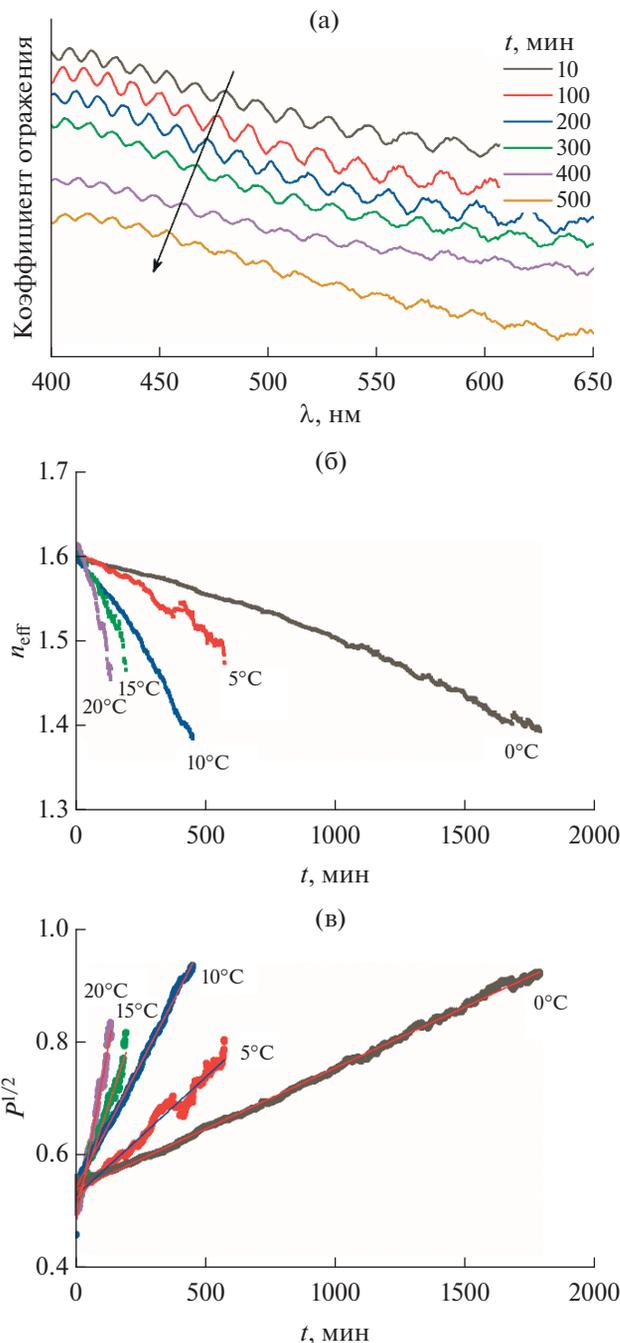


Рис. 3. Изменение спектров отражения во времени при выдерживании пленки АОА в 2.0 М растворе H_2SO_4 при $t = 5.3^\circ\text{C}$ (а). Условия получения пленки: 10 В при 10°C в 2.0 М H_2SO_4 . Зависимость эффективного показателя преломления (усредненного по области 450–650 нм) от времени выдержки АОА в 2.0 М растворе H_2SO_4 при различных температурах (б). Линеаризация кинетических кривых в координатах \sqrt{P} от t (в).

Удельная скорость растворения АОА на единицу площади v_s (табл. 2) была рассчитана следующим образом:

Таблица 2. Константы скорости растворения анодного оксида алюминия в 2.0 М H_2SO_4 при разных температурах

| $t, ^\circ C$ | $v, \text{нм/ч}$ | $v_S \times 10^{11}, \text{моль}/(\text{см}^2 \text{мин})$ |
|---------------|---------------------|--|
| 0.0 | 0.1914 ± 0.0002 | 0.943 ± 0.002 |
| 5.3 | 0.372 ± 0.002 | 1.88 ± 0.08 |
| 10.0 | 0.783 ± 0.002 | 3.9 ± 0.1 |
| 15.0 | 1.23 ± 0.01 | 6.0 ± 0.3 |
| 19.3 | 2.21 ± 0.03 | 11.2 ± 0.6 |

$$v_S = -\frac{1}{S} \frac{dx_{\text{АОА}}}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{\rho_{\text{АОА}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{S} \frac{\rho_{\text{АОА}} S dR}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} dt} = \frac{\rho_{\text{АОА}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} v, \quad (16)$$

где $x_{\text{АОА}}$ – количество вещества АОА, S – площадь стенок пор, V – объем материала стенок пор, $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – молярная масса оксида алюминия. Плотность анодного оксида алюминия, образующего стенки пористой структуры, определяли в предположении 100%-ного выхода по току по формуле:

$$\rho_{\text{АОА}} = \frac{m_{\text{ox}}}{V_{\text{ox}}} = \frac{m_{\text{после}} - (m_{\text{до}} - M_{\text{Al}} Q / 3F)}{S_{\text{ан}} h (1 - P_0)}, \quad (17)$$

где $m_{\text{до}}$, $m_{\text{после}}$ – масса образца до и после анодирования, $S_{\text{ан}}$ – площадь анодирования, Q – заряд, протекший через образец. Расчетное значение $\rho_{\text{АОА}}$ составило 3.0 г/см^3 .

Кинетика формирования анодного оксида алюминия

Кинетику формирования АОА в электролитах на основе серной и селеновой кислот изучали с помощью регистрации стационарных поляризационных кривых при различной температуре электролита (рис. 4а, 4в, 4д). Используемые условия анодирования относятся к кинетическому режиму, так как при фиксированном напряжении плотность тока после непродолжительного начального участка выходит на постоянное значение и не изменяется с ростом толщины оксидной пленки. Отметим, что с ростом температуры электролита при высоком напряжении плотность тока постоянно уменьшалась со временем, это свидетельствует о переходе в смешанный режим анодирования, при котором диффузия ионов в электролите начинает оказывать влияние на скорость протекающих процессов, что приводит к замедлению скорости реакции с увеличением толщины пленки АОА. В связи с этим при напряжении 40 В в 1.0 М растворе H_2SeO_4 данные получены лишь для температуры не выше $10^\circ C$, а

в случае 2.0 и 4.0 М растворов H_2SO_4 мы ограничились напряжением 20 и 15 В соответственно.

В связи с тем, что в кинетическом режиме анодирования лимитирующей стадией является процесс растворения АОА у основания пор, полученные данные могут быть использованы для определения кажущейся энергии активации растворения АОА на дне пор под действием электрического поля (рис. 4б, 4г, 4е):

$$\ln j(U, T) = \text{const} - \frac{E_a(U)}{RT}. \quad (18)$$

Полученные значения энергии активации процесса растворения АОА на дне пор в присутствии электрического поля (53–60 кДж/моль, рис. 4б, 4г, 4е) существенно меньше соответствующей величины для процесса химического растворения стенок пор в растворе электролита. Это можно объяснить тем, что под воздействием электрического поля прочность связей Al–O уменьшается.

При всех использованных условиях анодирования наблюдается схожая тенденция. Кажущаяся энергия активации постоянна в среднем диапазоне напряжений и начинает существенно расти при увеличении плотности тока анодирования. Также систематически наблюдается небольшой рост E_a при минимальном использованном напряжении. Рост энергии активации на правой границе используемых диапазонов напряжений мы связываем с ростом температуры на дне пор в связи с протеканием тока более высокой плотности, приводящего к разогреву АОА. К сожалению, точно определить температуру интерфейса АОА/электролит на дне пор не представляется возможным, в связи с этим значения E_a при высоких напряжениях стоит считать менее надежными.

При малом напряжении анодирования плотность тока мала и не может приводить к существенному разогреву. Поэтому рост E_a на нижней границе используемого диапазона напряжений анодирования, очевидно, не связан с отличием температуры интерфейса АОА/электролит от температуры электролита. Известно, что толщина барьерного слоя (d_b) линейно увеличивается с напряжением анодирования [24]. Следует отметить, что в уравнении пропорциональности присутствует свободный член, величина которого составляет 2–3 нм [35], данное значение близко к толщине естественного оксида на поверхности алюминия. В связи с этим напряженность электрического поля $E = U/d_b$ при малом напряжении оказывается ниже, что и приводит к росту энергии активации процесса растворения анодного оксида алюминия на дне пор.

Согласно литературным данным, при приложении анодной поляризации кажущаяся энергия активации растворения анодного оксида алюми-

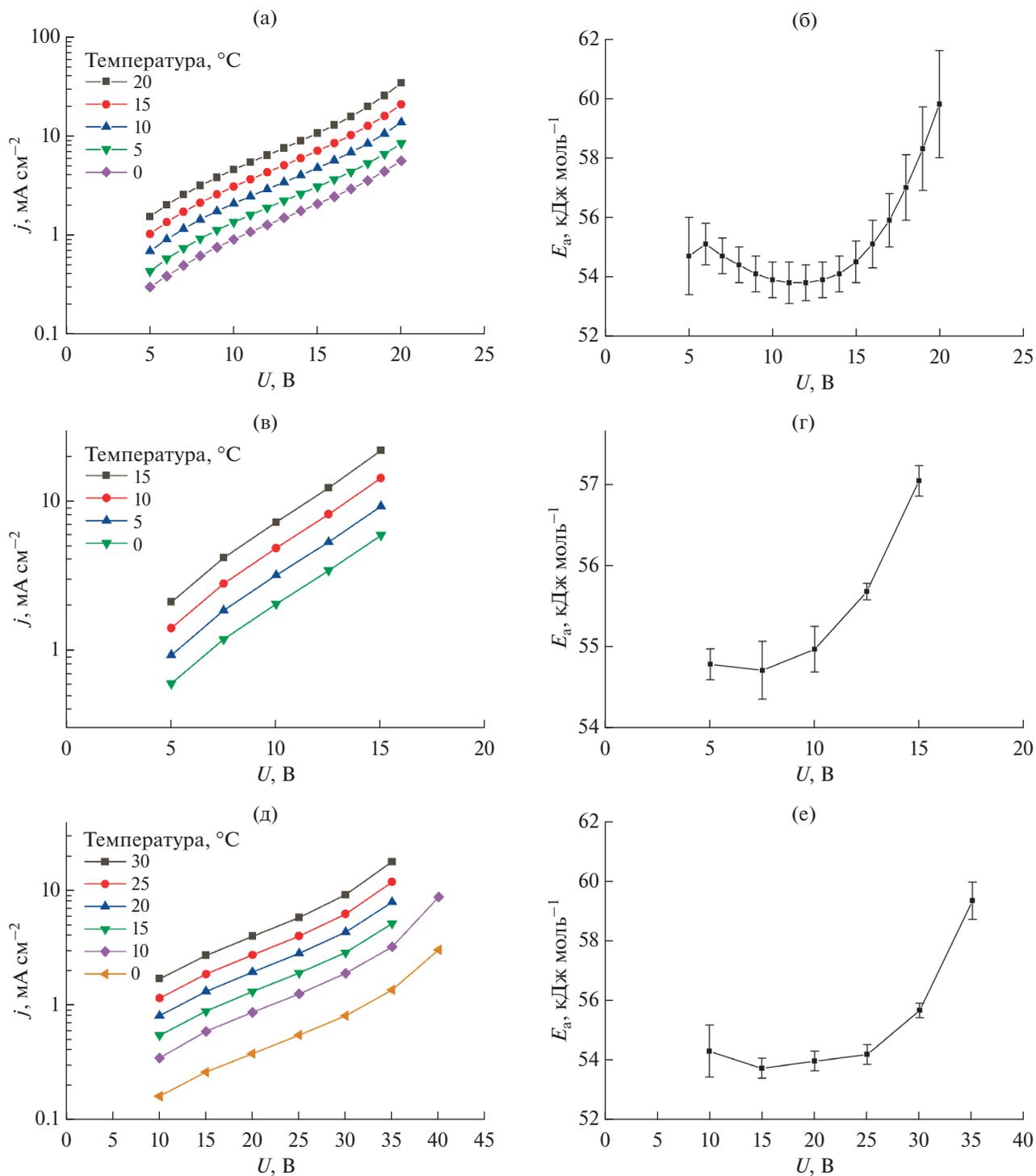


Рис. 4. Стационарные поляризационные кривые, зарегистрированные при анодировании алюминиевой фольги А99Т для различной температуры электролита в 2.0 М H₂SO₄ (а), 4.0 М H₂SO₄ (в), 1.0 М H₂SeO₄ (д). Рассчитанные значения кажущейся энергии активации формирования анодного оксида алюминия в 2.0 М H₂SO₄ (б), 4.0 М H₂SO₄ (г), 1.0 М H₂SeO₄ (е).

ния на дне пор составляет: 42.5 ± 1.0 кДж/моль [36] и 47.3 ± 1.0 кДж/моль [16] в 0.3 М H₂C₂O₄ при 40 В, что существенно меньше энергии активации химического растворения стенок пор в

электролите анодирования. Таким образом, найденные в настоящей работе величины E_a согласуются с ранее опубликованными данными и дополняют их.

Полученные данные позволяют оценить влияние температуры на максимально возможную толщину пленки АОА. В качестве критерия растворения верхней части пленки можно принять равенство диаметра пор и расстояния между порами $D_p = D_{int}$. Тогда максимальная толщина пленки АОА (h_{max}) соответствует толщине пленки, полученной в результате анодирования за время, затраченное на увеличение диаметра пор в верхней части до значения D_{int} :

$$h_{max}(T) = h_q (D_{int} - D_{p0}) \frac{j(T)}{2v(T)} = h_q (D_{int} - D_{p0}) \frac{j(T_0)}{2v(T_0)} \exp \frac{E_a^{хим} - E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (19)$$

где h_q — отношение толщины пленки к плотности заряда анодирования, R — универсальная газовая постоянная. Поскольку $E_a^{хим} > E_a$, то h_{max} уменьшается с ростом температуры электролита.

Исходя из полученных выше данных, включая $D_{p0} = 14.1$ нм и $h_q = 506$ нм см²/Кл, процесс растворения в пленке АОА, полученной при напряжении 10 В и 10°C, займет 34 ч при температуре 0°C и всего 3 ч при 19.3°C. При этом, согласно формуле (19), максимальная толщина пленки АОА, полученной при напряжении 10 В, будет уменьшаться с 61 до 25 мкм с увеличением температуры электролита от 0 до 20°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена кинетика формирования и растворения пористого анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот при температуре от 0 до 30°C. На примере электролита 2.0 М H₂SO₄ показано, что кажущаяся энергия активации растворения анодного оксида алюминия у основания пор в процессе анодирования (53.2 ± 1.8 кДж/моль) существенно ниже, чем соответствующая величина для химического растворения стенок пористой структуры в том же растворе (83.3 ± 2.1 кДж/моль). Это объясняется ускоренным растворением АОА на дне пор за счет наличия в процессе анодирования электрического поля высокой напряженности в барьерном слое. Для всех рассмотренных электролитов (1.0 М H₂SeO₄, 2.0 М H₂SO₄, 4.0 М H₂SO₄) наблюдается небольшое увеличение энергии активации усиленного электрическим полем растворения АОА на дне пор при минимальном использованном напряжении. Эту особенность мы связываем с уменьшением напряженности электрического поля при малом напряжении за счет наличия на поверхности алюминия естественного оксида. В связи с тем, что $E_a^{хим} > E_a$, с

понижением температуры электролита максимально достижимая толщина пористой пленки анодного оксида алюминия увеличивается. В частности, максимальная толщина пленки АОА, полученной при напряжении 10 В в 2.0 М H₂SO₄, будет уменьшаться с 61 до 25 мкм с увеличением температуры электролита от 0 до 20°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку. Эксперименты в 1.0 М H₂SeO₄ и 4.0 М H₂SO₄ выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-03-01237, а в 2.0 М H₂SO₄ — за счет средств гранта РФФИ № 19-33-70091.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bengough G.D., Stuart J.M.* A process of producing a coloured surface on aluminium or aluminium alloys. GB Patent 223995. 1923.
2. *Bengough G.D., Stuart J.M.* Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys. GB Patent 223994. 1923.
3. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. 1984.
4. *Banerjee P., Perez I., Henn-Lecordier L. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 5. P. 292. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.37>
5. *Karpov E.E., Karpov E.F., Suchkov A. et al.* // Sens. Actuators Phys. 2013. V. 194. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.01.057>
6. *Inada T., Uno N., Kato T. et al.* // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0016>
7. *Петухов Д.И., Елусеев А.А., Булдаков Д.А. и др.* // Мембраны. 2009. Т. 3. № 43. С. 16.
8. *Wang B., Fei G.T., Wang M. et al.* // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 36. P. 365601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/36/365601>
9. *Yayoi K., Jinno M., Fujikawa R. et al.* // IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. 2007. V. 2. № 4. P. 463. <https://doi.org/10.1002/tee.20191>
10. *Kushnir S.E., Pchelyakova T.Yu., Napolskii K.S.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 45. P. 12192. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
11. *Li A.P., Müller F., Birner A. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. № 11. P. 6023. <https://doi.org/10.1063/1.368911>
12. *Kikuchi T., Nishinaga O., Natsui S. et al.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 156. № Supplement C. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.171>

13. *Akiya S., Kikuchi T., Natsui S. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. № Supplement C. P. 471.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.162>
14. *Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 241. P. 362.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.140>
15. *Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 307. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.098>
16. *Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S.* // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 319. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.111>
17. *Masuda H., Fukuda K.* // *Science*. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466.
<https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
18. *Zhao S., Chan K., Yelon A. et al.* // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 19. P. 3004.
<https://doi.org/10.1002/adma.200701284>
19. *Patermarakis G., Lenas P., Karavassilis Ch. et al.* // *Electrochim. Acta*. 1991. V. 36. № 3. P. 709.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85162-Z](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85162-Z)
20. *Aerts T., Dimogerontakis Th., De Graeve I. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. № 16. P. 7310.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.044>
21. *Davies J.A., Domeij B., Pringle J.P.S. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1965. V. 112. № 7. P. 675.
<https://doi.org/10.1149/1.2423662>
22. *Mirzoev R.A., Davydov A.D., Zarubenko E.S. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 218. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.115>
23. *Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 243. P. 270.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.025>
24. *O'Sullivan J.P., Wood G.C.* // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* 1970. V. 317. № 1531. P. 511.
25. *Kushnir S.E., Komarova T.Yu., Napolskii K.S.* // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. P. 3991.
<https://doi.org/10.1039/C9TC07079F>
26. *Nazarkina Y., Gavrilov S., Terryn H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 9. P. E166.
<https://doi.org/10.1149/2.0571509jes>
27. *Nazarkina Y., Kamnev K., Dronov A. et al.* // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 231. P. 327.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.049>
28. *Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2019. V. 100. P. 104.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
29. *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
30. *Choy T.C.* *Effective medium theory: principles and applications*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2016. 241 p.
31. *Malitson I.H.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1962. V. 52. № 12. P. 1377.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.52.001377>
32. *Santos A., Balderrama V.S., Alba M. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 8. P. 1050.
<https://doi.org/10.1002/adma.201104490>
33. *Rahman M.M., Garcia-Caurel E., Santos A. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. № 1. P. 474.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-474>
34. *Beyer K.D., Ravishankara A.R., Lovejoy E.R.* // *J. Geophys. Res. Atmospheres*. 1996. V. 101. № D9. P. 14519.
<https://doi.org/10.1029/96JD00937>
35. *Xing J., Lu S., Zhang C. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 32. P. 21696.
<https://doi.org/10.1039/C7CP03321D>
36. *Kashi M.A., Ramazani A.* // *J. Phys. Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 14. P. 2396.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/14/015>