

УДК 621.357.74-022.532:669.056.91

DOI: 10.17223/24135542/20/3

**Т. Тилеуберди¹, С. Цзи¹, М. Пань¹, А. Люй¹,
Ц. Хуан¹, Г.А. Воронова^{1,2}**

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

² *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Получение наноструктурных пористых материалов электрохимическим анодированием алюминия

Получение нанооксидных покрытий методом анодирования металлов – современный и недорогой метод получения наноструктур, обладающих уникальными свойствами. Наноматериалы привлекли внимание многих исследователей благодаря своим уникальным свойствам в области электричества, оптики и магнетизма, среди них важное место занимает анодированный пористый оксид алюминия, который легко приготовить, а выбор различных условий электролиза позволяет легко контролировать размер нанопор. Нанопоры могут иметь диаметр от 15 до 200 нм, глубину до 100 мкм. Пористый оксид алюминия имеет широкий спектр применения: мембранные технологии, матрицы для темплатного синтеза нанопроволок или нанотрубок, а также в качестве биосенсоров или реакторов.

В работе получены пористые мембраны из оксида алюминия методом двухступенчатого анодного окисления алюминия марки А97. Структура пористых мембран изучена методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: анодирование, анодный оксид алюминия, электрохимическая полировка, вольтстатический режим, гальваностатический режим, анодный оксид алюминия.

Введение

К настоящему времени разработан ряд эффективных способов создания наноструктур, среди них особое место занимают методы, основанные на идее самоформирования [1–4] структур с заданными формой и размером [5–6]. Простота электрохимических методов получения пористых материалов [1–6] и возможность управления их свойствами делают их удобными объектами для изучения физических явлений в наноструктурах. Большой интерес уделяется исследователями развитию технологий формирования нанопористых анодных оксидов алюминия Al_2O_3 (АОА) ввиду их широкого практического применения в нанотехнологиях.

Технологии, направленные на создание и использование неорганических материалов в качестве мембран для проведения различных процессов разделения, продолжают активно развиваться. Несмотря на то, что основной объем

рынка мембран приходится на полимерные, доля неорганических мембран за последние десять лет увеличилась с 8 до 15%, в основном это неорганические мембраны, состоящие из тугоплавких оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) [7].

Спектр функциональности пористых пленок АОА очень широк: это антикоррозионные покрытия, электроизоляционные, износостойкие, защитно-декоративные, они используются в оптике, микроэлектронике, различных датчиках, мембранной технике, темплатном синтезе в качестве наноразмерных матриц и др. Столь разнообразное использование стало результатом открытия Масудой и Фукуда в 1995 г. самоорганизованных массивов пор Al_2O_3 [8], поскольку пористые пленки обладают рядом уникальных свойств (высокое aspectное соотношение, оптическая прозрачность, биологическая инертность), механической прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью.

Используемые в настоящее время способы получения АОА с высокой степенью упорядоченности в расположении пор (долгосрочное анодирование, нанолитография, двухступенчатое анодирование, анодирование при высоких напряжениях и плотностях тока («жесткое» анодирование)) предполагают использование высокочистого (99,99 мас. % алюминия марки А99) электрополированного металла, большого количества времени и энергетических затрат, проведение процесса при пониженных температурах, использование дорогостоящего оборудования [9, 10]. Все эти факторы затрудняют внедрение технологии в производство. Снижение стоимости изготовления АОА также является актуальной задачей.

В качестве исходного материала в представленной работе были выбраны алюминиевые пластины промышленного качества (алюминий марки А97, минимальное содержание алюминия 99,97%).

Цель данной работы – изучение процессов управляемого получения и самоформирования нано- и микропористых покрытий на основе анодного оксида алюминия и их структуры.

Экспериментальная часть

В качестве образцов для роста барьерных или пористых анодных пленок использовали первичный алюминий высокой чистоты 99,97% (А97) в виде пластин разной толщины, его состав приведен в таблице, для сравнения приведен состав алюминия А99.

Химический состав алюминия первичного А99 и А97 по ГОСТ 11069–74

Марка	Al, %, не менее	Примесь, %, не более						
		Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Прочие	Сумма
А99	99,99	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,010
А97	99,97	0,015	0,015	0,005	0,003	0,002	0,002	0,03

Изначально образцы имели форму пластин размером $100 \times 10 \times 2$ мм. Для утонения образцы раскатывали до толщины 0,3 мм. После прокатки разрезали до размеров $0,3 \times 7 \times 7$ мм и отмывали в ацетоне, высушивали на

воздухе. Отжиг алюминиевых пластин был проведен в муфельной печи в атмосфере воздуха при 400°C в течение 4 ч, что способствовало снятию остаточного напряжения в структуре металла.

Перед процессом анодирования для удаления естественного барьерного оксида была проведена электрохимическая полировка образцов в водном электролите состава H_3PO_4 (85 об. %) + CrO_3 (92 г/л) при напряжении 12–20 В. В качестве источника постоянного тока использовали ИПТ «Профигрупп». Перед полированием электролит нагревали до 60°C в течение часа. После нагревания электролита в качестве анода ставили алюминиевую пластину для полировки, а на катоде использовали такой же чистый алюминий для уменьшения загрязнения электролита и анода. Процесс продолжали, пока на полируемом алюминии не появится равномерная зеркальная поверхность.

Анодирование проводилось в химическом стакане в охлаждающей рубашке со льдом для поддержания температуры процесса. В качестве катода использовали сетку из платины. Анод и катод располагались параллельно напротив друг друга на расстоянии 10 мм. Перемешивание проводилось непрерывно с использованием магнитной мешалки, чтобы температура была устойчивой по объему.

При анодировании алюминия в водных растворах электролитов образуются пленки АОА двух типов – непористые пленки барьерного типа и пористые пленки с разной степенью упорядочения пор. Морфологию АОА во многом определяет химическая природа электролита. Характеристики пористого АОА определяются приложенным напряжением, силой и плотностью тока, температурой, типом и концентрацией электролита.

АОА пористого типа образуются в кислотных электролитах ($\text{pH} < 5$), таких как кремниевая, серная, щавелевая, ортофосфорная, хромовая, лимонная, яблочная кислоты и т.д. [2].

Для анодирования был выбран кислотный неорганический электролит – водный раствор 10 мас. %-ной ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) марки х.ч.

Анодирование проводилось в вольтстатическом режиме (BCP).

Первая ступень анодирования

Задача первой ступени анодирования заключалась в подготовке поверхности алюминия ко второй ступени. Во время первой ступени анодирования зеркальная поверхность алюминиевых пластин покрывалась белым слоем оксида алюминия. Низкая температура процесса подобрана для того, чтобы в результате замедленного окисления на поверхности зеркальных пластин образовалось множество точек роста оксида, так называемых зародышей оксидообразования. Рост каждой точки происходит сферически вглубь. Вследствие большой разницы в удельном объеме металлического алюминия и оксида алюминия рост множества точек оксида алюминия вглубь алюминиевой пластины приводит к изъязвлению гладкой зеркальной поверхности. Образуется равномерная шероховатость алюминиевой поверхности, покрытой слоем оксида алюминия.

Действительно, первая ступень анодирования алюминия привела к формированию пористых АОА с неупорядоченным расположением ячеек / пор, т.е. аморфной мезоструктурой (рис. 1, 2).

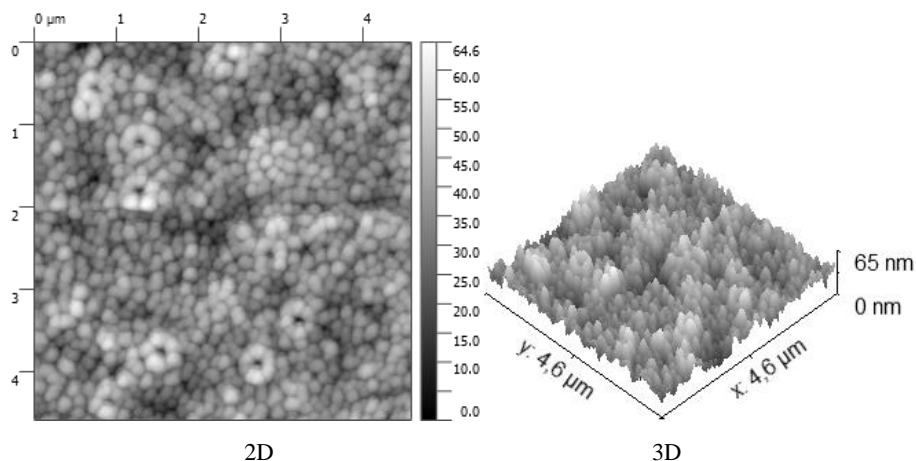


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности АОА, полученного на первом этапе анодирования

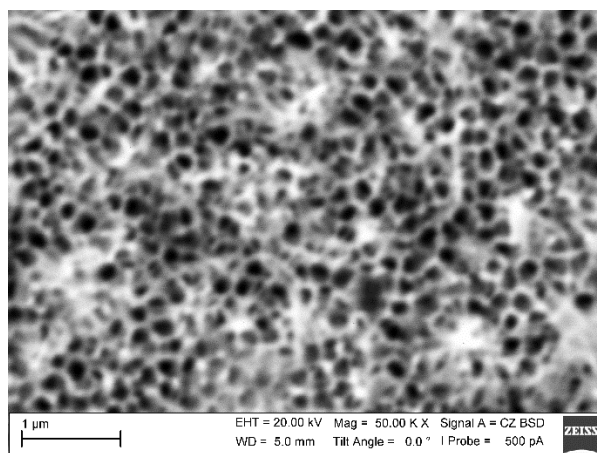


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности АОА, полученного на первом этапе анодирования

В случае образования оксида барьерного типа в вольтстатических условиях ($U = \text{const}$) плотность тока (j) экспоненциально уменьшается со временем (рис. 3). Это объясняется тем, что сначала формируется тонкий барьерный слой, а затем начинает расти пористый неупорядоченный АОА. Барьерный слой формируется в начальную минуту, а затем плотность тока становится постоянной (около 7 мА/см^2), что может означать рост пористого неупорядоченного слоя АОА. Максимум размера пор находится в области $140 \pm 5 \text{ нм}$, среднее значение $133 \pm 5 \text{ нм}$. Перепад по высоте составляет 65 нм .

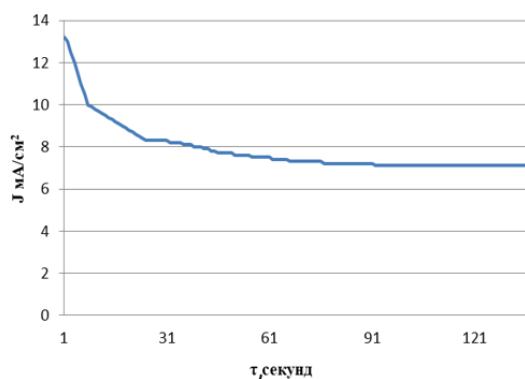


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени процесса в режиме ВСП, $U_a = 82$ В

В дальнейшем время анодирования в ВСП-режиме для первой стадии было постоянным и определялось достижением постоянного значения плотности тока.

После первой стадии поверхность оксидного неупорядоченного АОА подвергли электрохимическому травлению в электролите $H_3PO_4 + CrO_3$ для избирательного удаления оксидного слоя со структурированной первой стадией шероховатой поверхности алюминия. Процесс травления продолжали 5–6 мин при $60^\circ C$, время было подобрано экспериментальным путем для более полного стравливания оксидного слоя.

Вторая ступень анодирования

Вторая стадия анодирования проводилась в тех же условиях, что и первая, но более продолжительное время. Время анодирования составляло 7 ч. На второй стадии происходил рост пористой пленки (рис. 4, 5), структура которой (диаметр пор) задана структурированной на первой стадии анодирования шероховатой поверхностью.

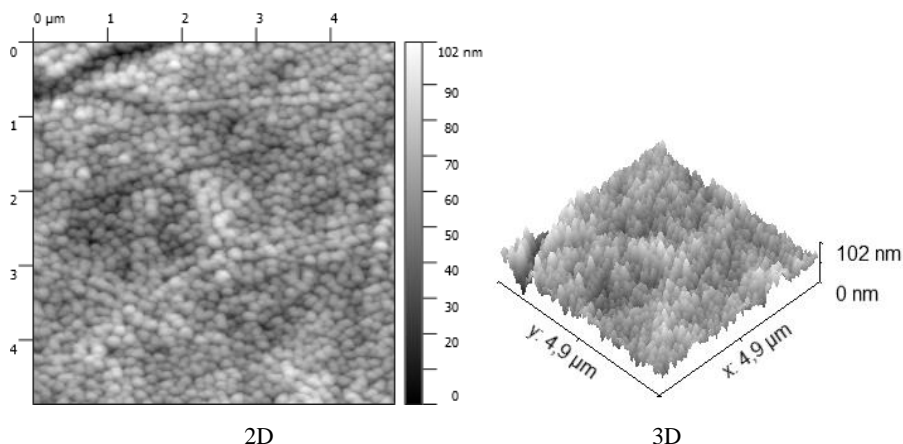


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности АОА, полученного на втором этапе анодирования

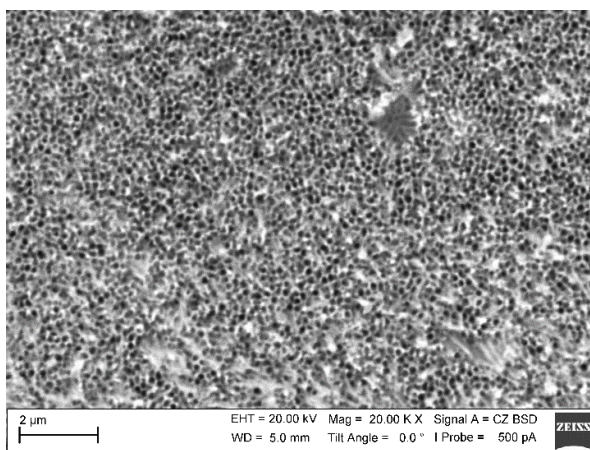


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности АОА, полученного на втором этапе анодирования

Однако степень упорядочения поверхности оксидного АОА невысокая и далека от идеальной «сотовой» структуры, лишь в некоторых местах наблюдается ближний порядок в расположении пор – гексагональная ориентация шести пор вокруг центральной седьмой поры либо частичные гексагональные структуры с меньшим числом пор.

На второй стадии образуются поры, максимум распределения которых по диаметру сдвинут в меньшую сторону и составил 107 ± 5 нм (против 140 нм на первой стадии), увеличивается перепад по высоте до 102 нм.

Заключение

В результате работы методом управляемого двухступенчатого анодирования алюминия А97 были получены покрытия из АОА с размером пор 107 ± 5 нм. Подобраны оптимальные условия процесса: ВСР-режим, температура $+5^\circ\text{C}$, $U_a = 82$ В.

Литература

1. Shingubara S., Okini O., Sayama Y. Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. P. 7791–7795.
2. Li A.P., Muller F., Birner A. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // Jpn. of Appl. Phys. 1998. V. 84 (1). P. 6023–6027.
3. Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 14037–14047.
4. Martin Ch.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // Science. 1994. V. 266. P. 1961–1966.
5. Almawlawi D., Liu Z., Moskovits M. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // J. Mater. Res. 1994. V. 94. P. 1014–1018.
6. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан–

- алюминий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 9. С. 54–62.
7. Ebrahimi M., Willershausen D., Ashaghi K.S., Engel L., Placido L., Mund P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment // Desalination. 2010. V. 250 (3). P. 991–996.
 8. Masuda H., Fukuda K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // Science. 1995. V. 268 (5216). P. 1466–1468.
 9. Woo Lee, Sang-Joon Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // Chemical Review. 2014. V. 114 (15). P. 7487–7556.
 10. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Васильев С.Г., Шульга А.М. Наноструктурированные поверхности металлов и сплавов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. № 17 (2). С. 137–152.

Информация об авторах:

Тилеуберди Тауба, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: tauba_94@mail.ru

Цзи Синъюй, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 246111234@qq.com

Пань Мэнхуа, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 844387070@qq.com

Люй Айцзя, студент Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: 953207756@qq.com

Хуан Цзинжуй, магистрант Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: czinzhuy1@tpu.ru

Воронова Гульнара Альфридовна, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, доцент Отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: voronova@tpu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 20, 30–37. DOI: 10.17223/24135542/20/3

T. Tileuberdi¹, X. Ji¹, M. Pan¹, A. Lyu¹, J. Huang¹, G.A. Voronova^{1,2}

¹ *National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

² *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

Obtaining and studying the properties of a polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogels

Obtaining of nano-oxide coatings by anodizing metals is a modern and inexpensive method for producing nanostructures with unique properties. Nanomaterials have attracted the attention of many researchers due to their unique properties in the fields of electricity, optics and magnetism. Anodized porous aluminum oxide is easy to prepare, and the choice of different electrolysis conditions makes it easy to control the nanopore size. Nanopores can be 15 to 200 nm in diameter and up to 100 μm deep. Porous alumina has a wide range of applications: membrane technologies, a matrix for template synthesis of nanowires or nanotubes, and as biosensors or reactors.

In this work, porous membranes of aluminum oxide were obtained by the method of two-stage anodic oxidation of aluminum A97. The structure of porous membranes has been studied by atomic force microscopy and transmission electron microscopy.

Keywords: *anodizing, anodic alumina, electrochemical polishing, volt-static mode, galvanostatic mode, anodic alumina.*

References

1. Shingubara, S., Okini, O., Sayama, Y. Ordered two-dimensional nanowire array formation using self-organized nanoholes of anodically oxidized aluminum // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997. V. 36. P. 7791–7795.
2. Li, A.P., Muller, F., Birner, A. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *Jpn. of Appl. Phys.* 1998. V. 84 (1). P. 6023–6027.
3. Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M. et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 14037–14047.
4. Martin, Ch.R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // *Science*. 1994. V. 266. P. 1961–1966.
5. Almwlawi, D., Liu, Z., Moskovits, M. Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // *J. Mater. Res.* 1994. V. 94. P. 1014–1018.
6. Stepanova, K.V., Yakovleva N.M., Kokatev A.N., Pettersson H. Vliyanie otzhiga na strukturu nanoporistyh oksidnyh plenok na poverhnosti poroshkovogo splava titan–alyuminiy [Effect of annealing on the structure of nanoporous oxide films on the surface of a titanium-aluminum powder alloy]. *Poverhnost // Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2016. V. 9. P. 54–62. In Russian.
7. Ebrahimi, M., Willershausen, D., Ashaghi, K.S., Engel, L., Placido, L., Mund, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment // *Desalination*. 2010. V. 250 (3). P. 991–996.
8. Masuda, H., Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina // *Science*. 1995. V. 268 (5216). P. 1466–1468.
9. Woo Lee, Sang-Joon Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chemical Review*. 2014. V. 114 (15). P. 7487–7556.
10. Yakovleva, N.M., Kokatev, A.N., Chupahina, E.A., Stepanova, K.V., Yakovlev, A.N., Vasilyev, S.G., Shulga, A.M. Nanostrukturirovannye poverhnosti metallov i splavov [Nanostructured surfaces of metals and alloys] // *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2015. V. 17 (2). P. 137–152. In Russian.

Information about the authors:

Tileuberdi Tauba, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: tauba_94@mail.ru

Ji Xinyu, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 2461111234@qq.com

Pan Menghua, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 844387070@qq.com

Lyu Aijia, bachelor student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: 953207756@qq.com

Huang JingRui, master student, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: czinzhuy1@tpu.ru

Voronova Gulnara Alfridovna, assistant professor, PhD, National Research Tomsk State University, National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia). E-mail: voronova@tpu.ru