



Факультет наук о материалах

МГУ им. М.В. Ломоносова

Влияние температуры электролита на кинетику анодного окисления алюминия

аспирант 1 г/о Леонтьев Алексей Павлович

научный руководитель: к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич

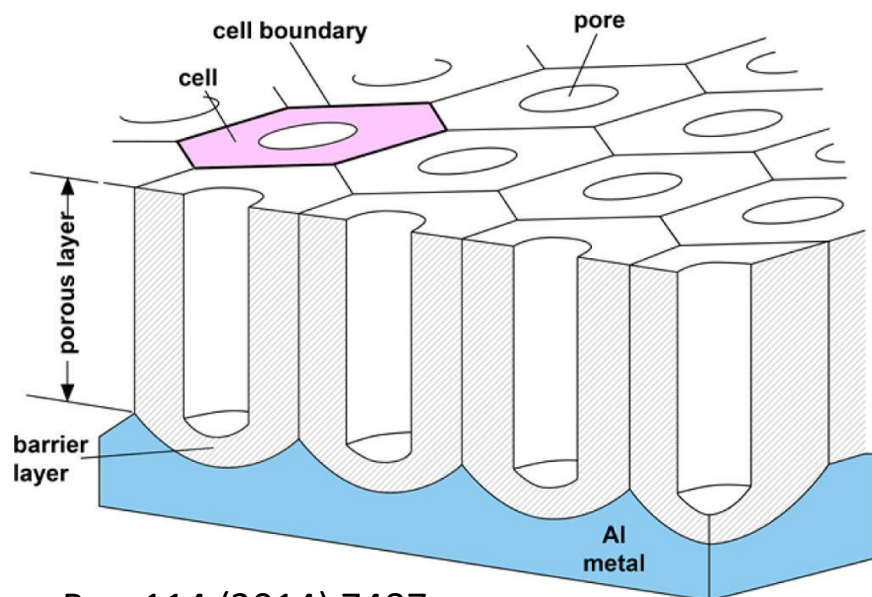
Кафедра электрохимии, группа электрохимического наноструктурирования

Москва

2019

Анодный оксид алюминия

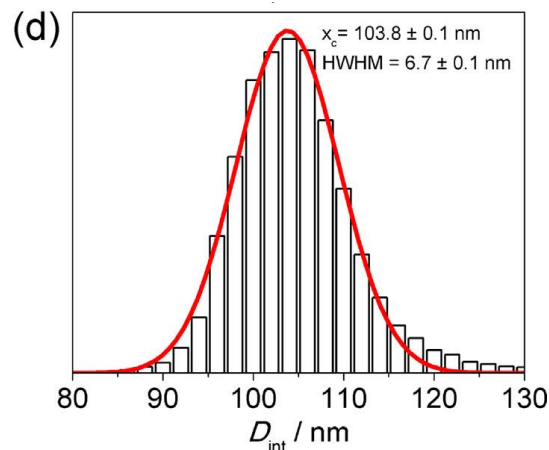
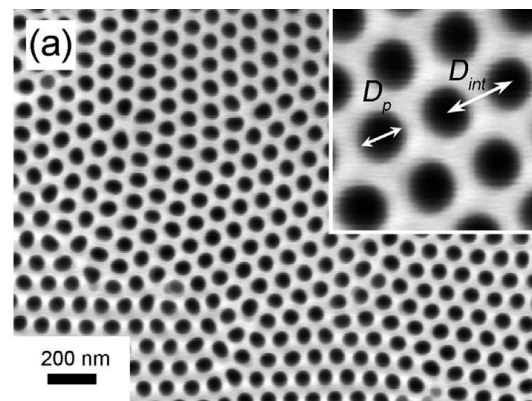
40 В; 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 2 °C



Chem. Rev. 114 (2014) 7487.

Параметры анодирования:

- Напряжение
- Состав и концентрация электролита
- Температура



Electrochim. Acta 155 (2015) 466.

В определённых условиях канала анодного оксида алюминия
упорядочиваются в гексагональную сетку

Цель работы

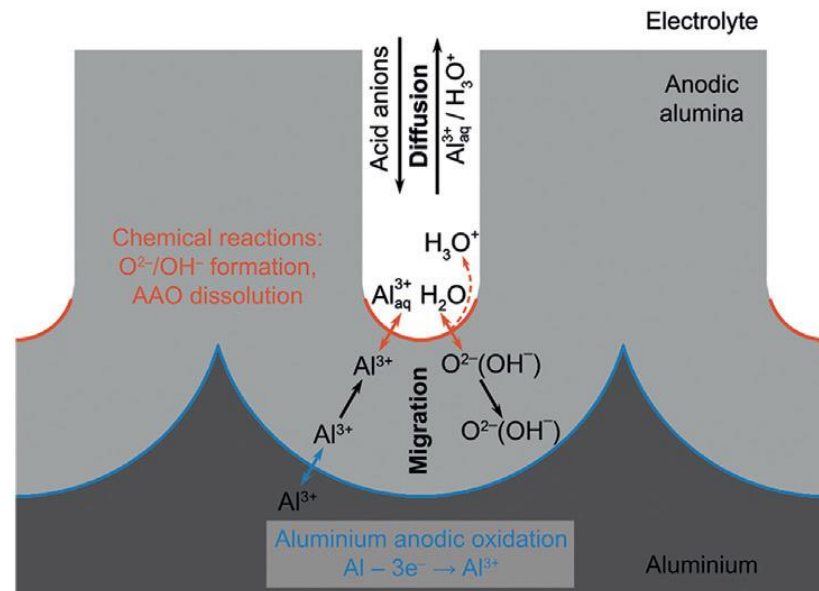
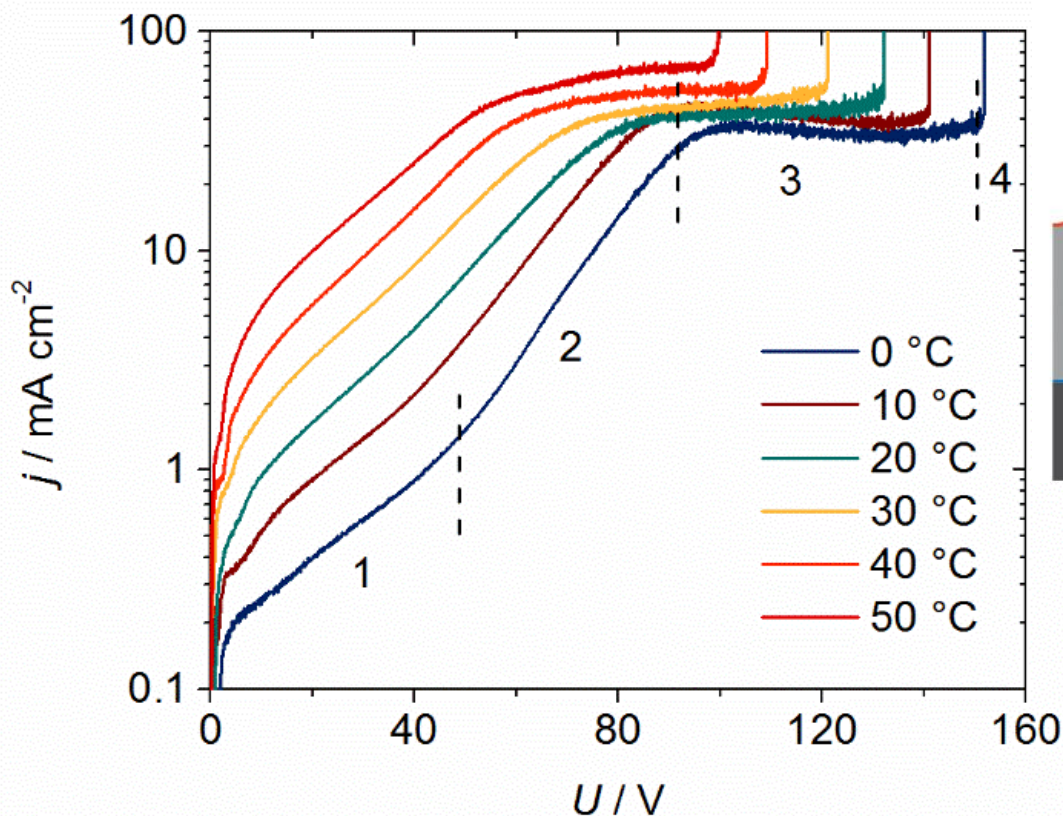
Установление влияния температуры электролита на кинетику анодного окисления алюминия и морфологию получаемых пористых плёнок.

Методы исследования:

- Вольтамперометрия и хроноамперометрия;
- Растровая электронная микроскопия;
- Гравиметрия;
- Измерение газопроницаемости.

Вольтамперометрия анодного окисления алюминия

0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $v = 50 \text{ мВ/с}$



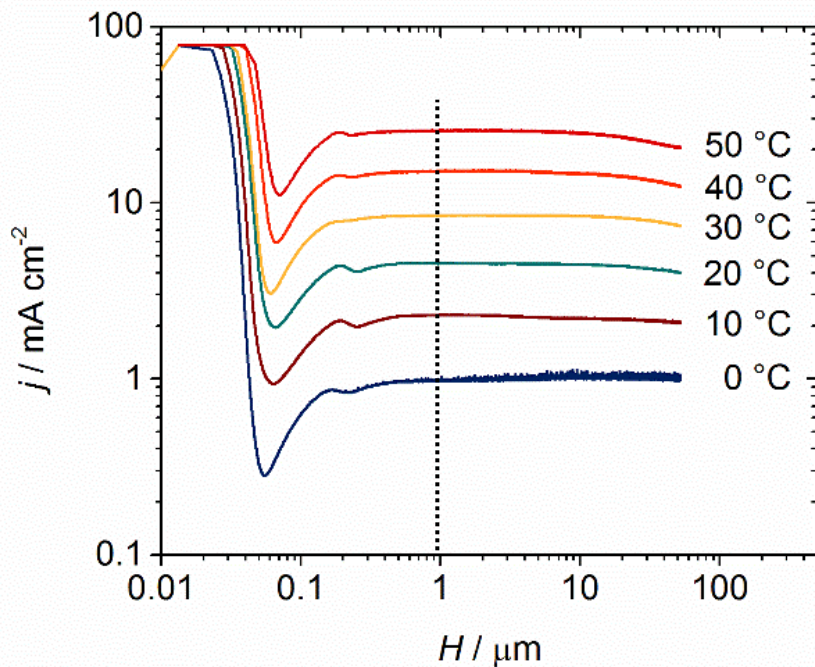
Electrochim. Acta 241 (2017) 362.

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{кин}}} + \frac{1}{j_{\text{диф}}}$$

Увеличение температуры приводит к смещению границ смешанного режима в область меньших напряжений

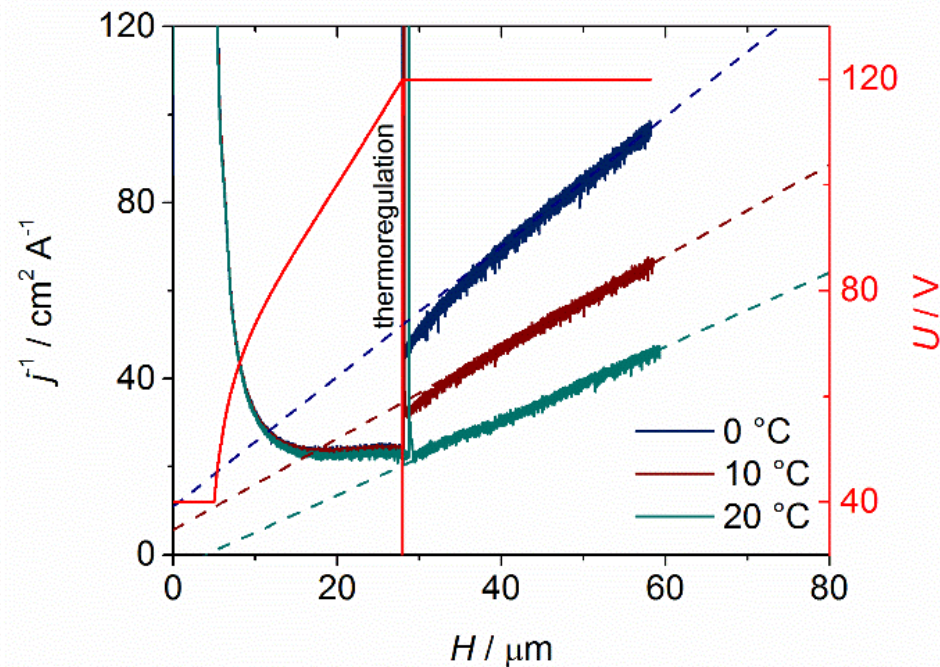
Энергия активации

Кинетический режим, 40 В



$$E_a = \frac{\partial \ln j}{\partial T^{-1}} = 0,49 \pm 0,01 \text{ эВ}$$

Диффузионный режим, 120 В



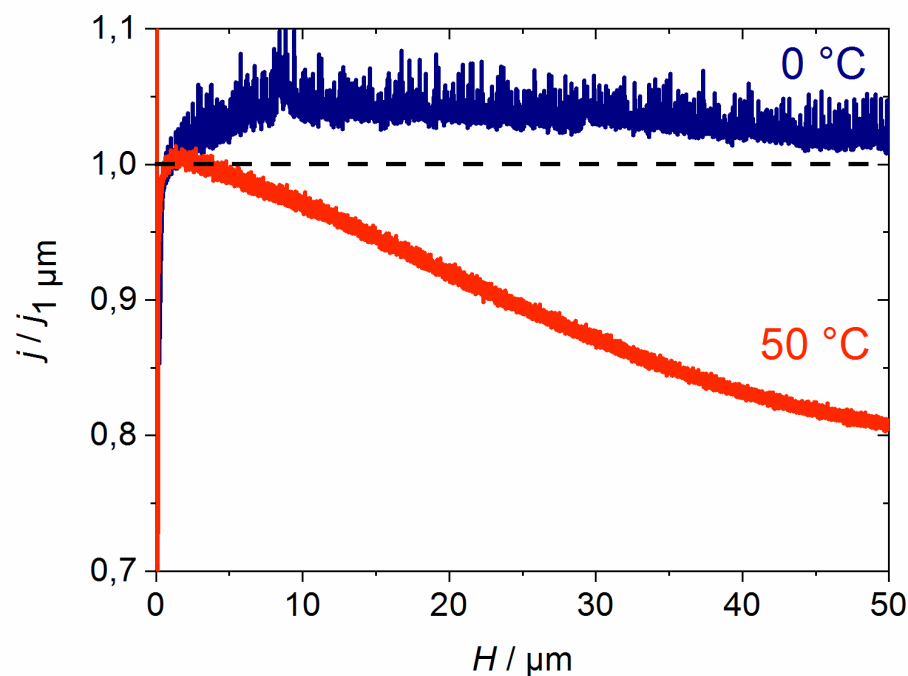
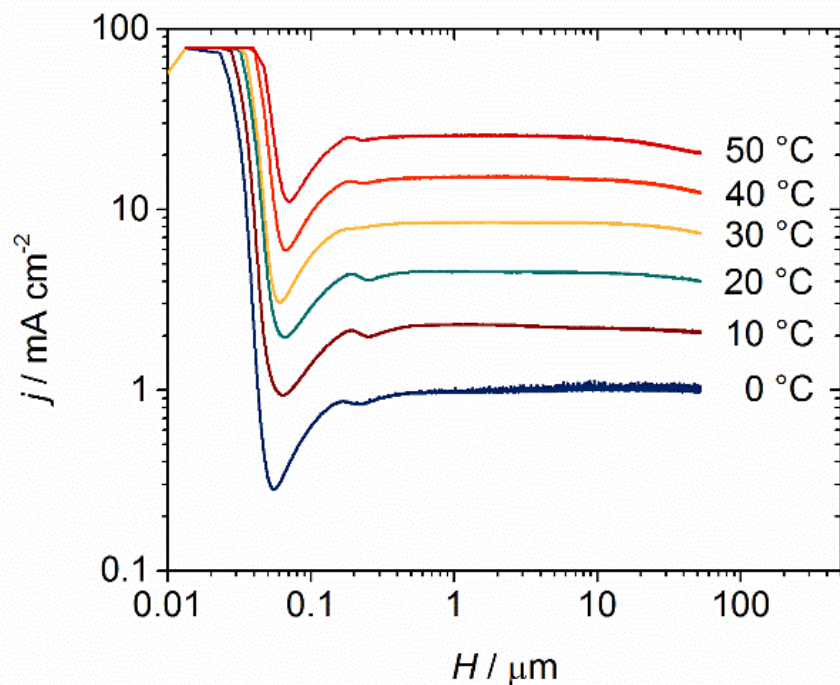
$$j = nFD \frac{c}{H(t)} \Rightarrow j^{-1} = \frac{1}{nFDc} H = kH$$

$$E_a = \frac{\partial \ln k^{-1}}{\partial T^{-1}} = 0,19 \pm 0,02 \text{ эВ}$$

Разница в энергиях активации при кинетическом и диффузионном контроле является причиной изменения границ смешанного режима

Кинетический режим

0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 40 В

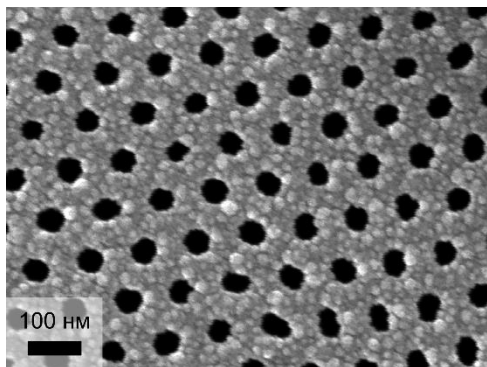


Увеличение температуры приводит к смещению верхней границы кинетического режима в область меньших напряжений

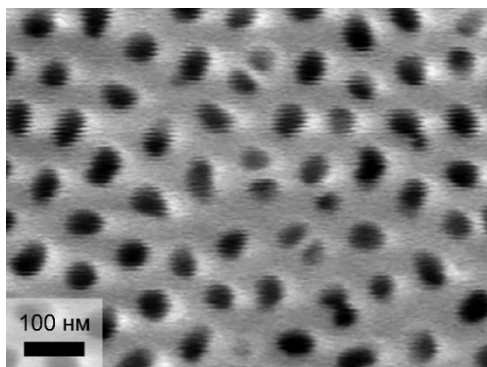
Кинетический режим

0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $U = 40$ В

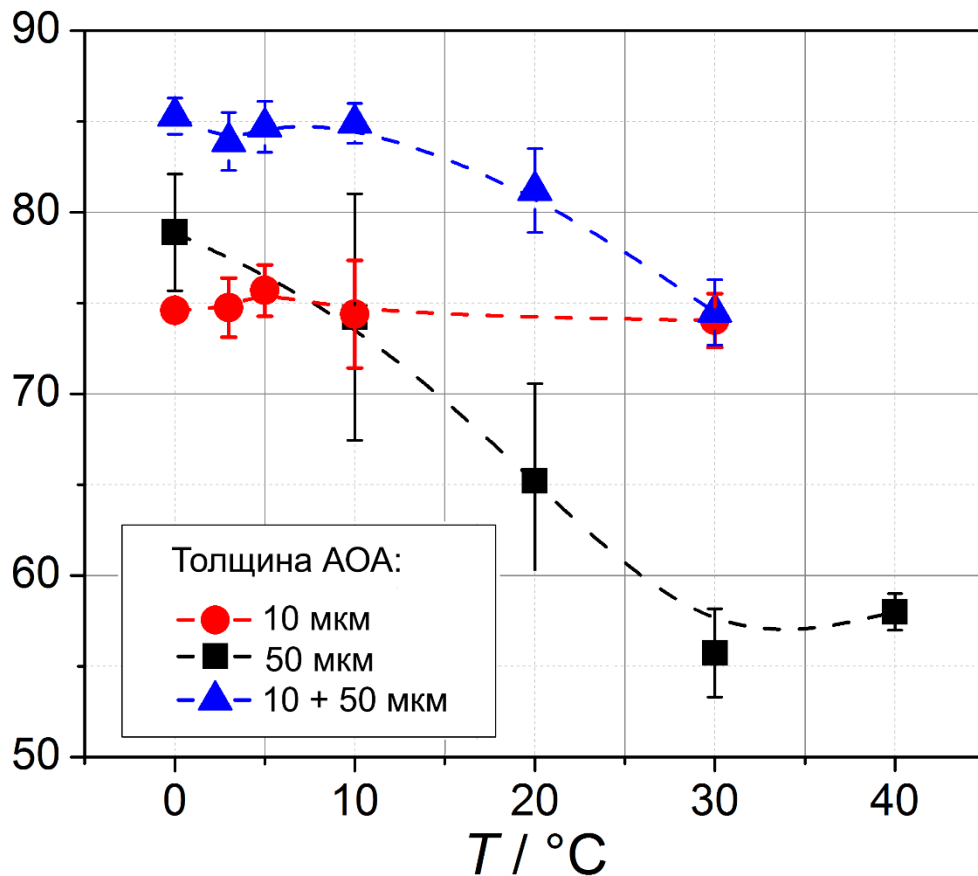
0 °C



40 °C

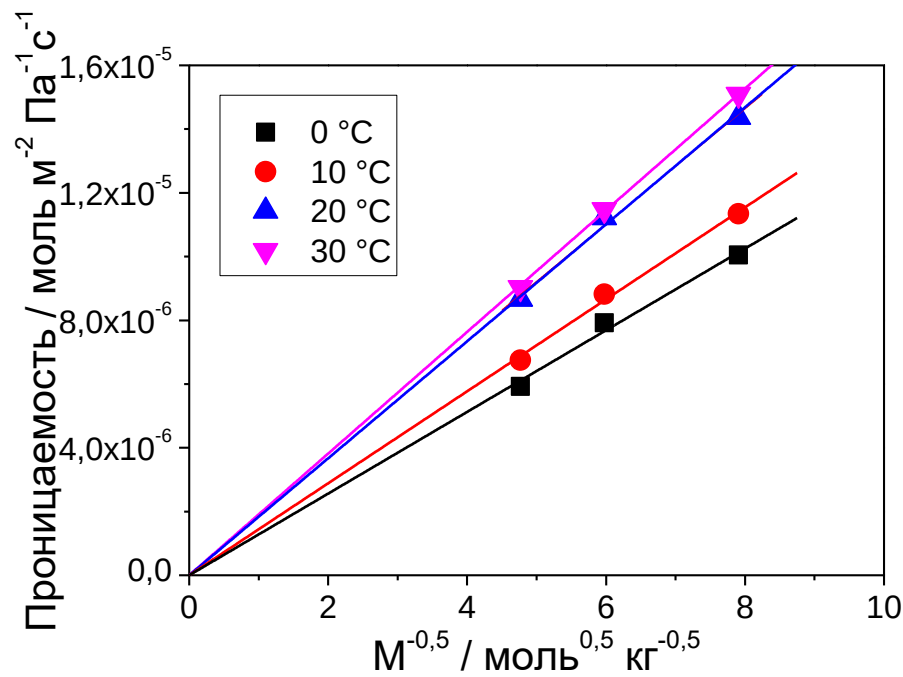
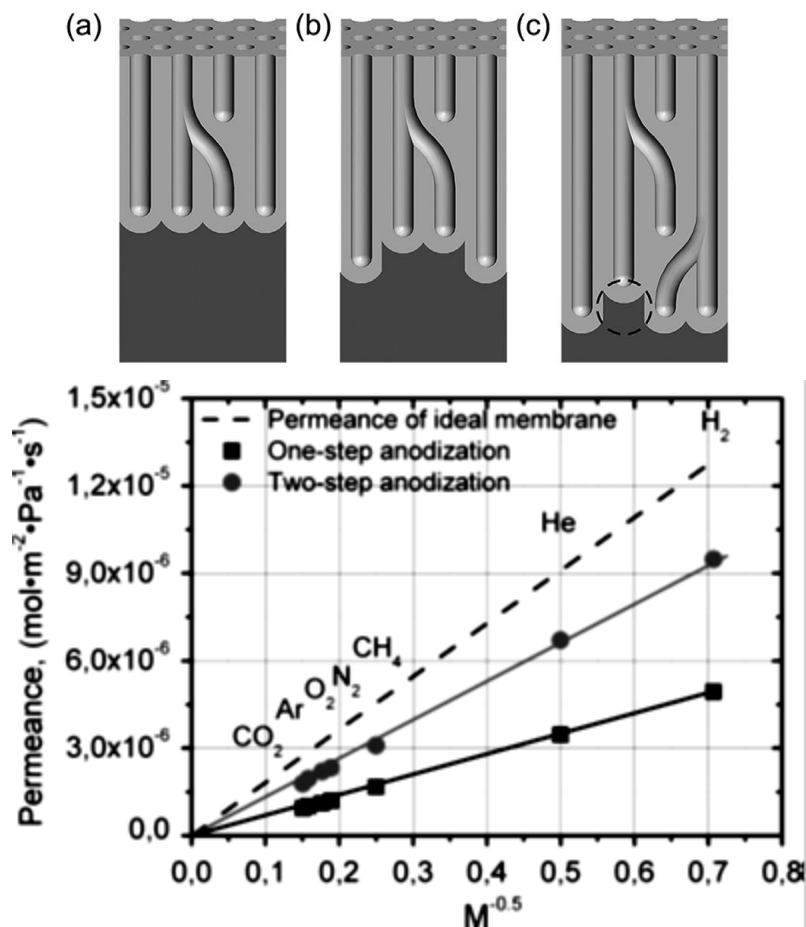


Поры в гексагональном
окружении / %



С увеличением температуры уменьшается степень упорядочения пористой структуры

Газопроницаемость



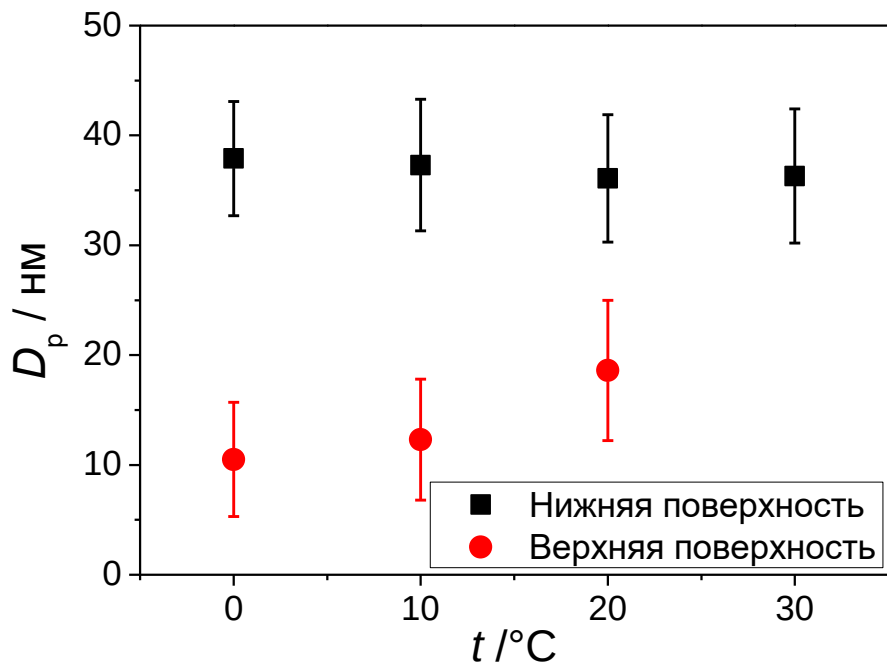
$$P = \frac{\sqrt{2\pi}}{3\sqrt{3RT}} \frac{D_p^3}{LD_{\text{int}}^2} \frac{1}{\sqrt{M}}$$

I.V. Roslyakov et. al. // *Electrochim. Acta* 241 (2017) 362

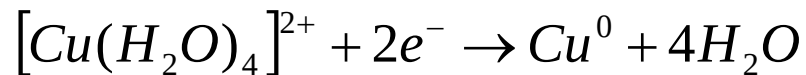
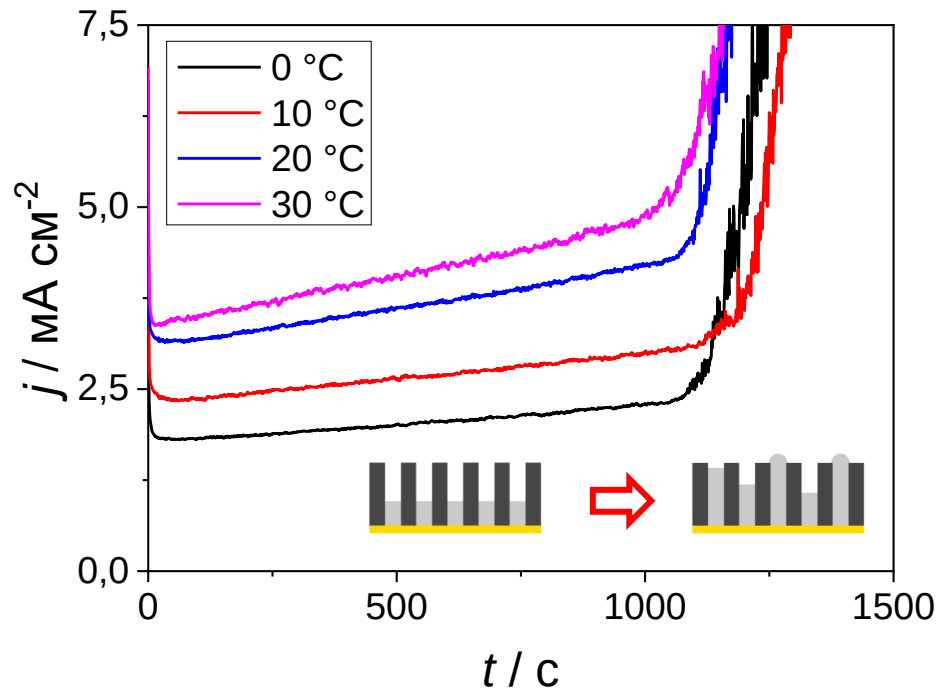
D.I. Petukhov et. al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 7819

Увеличение диаметра не позволяет оценить изменение количества ветвлений каналов

Диаметр пор



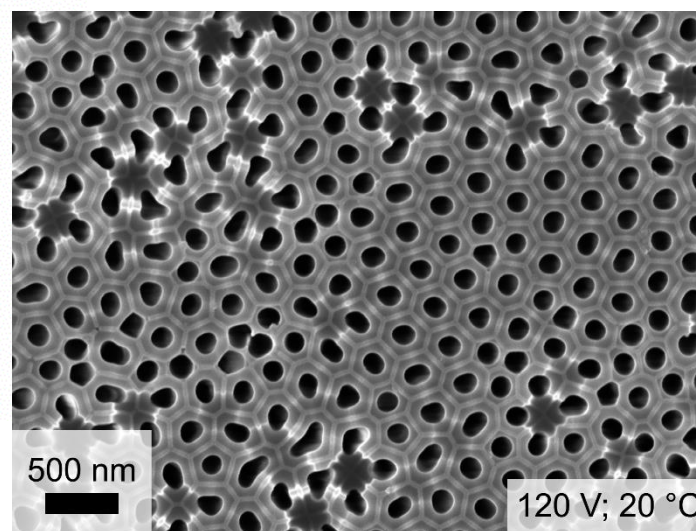
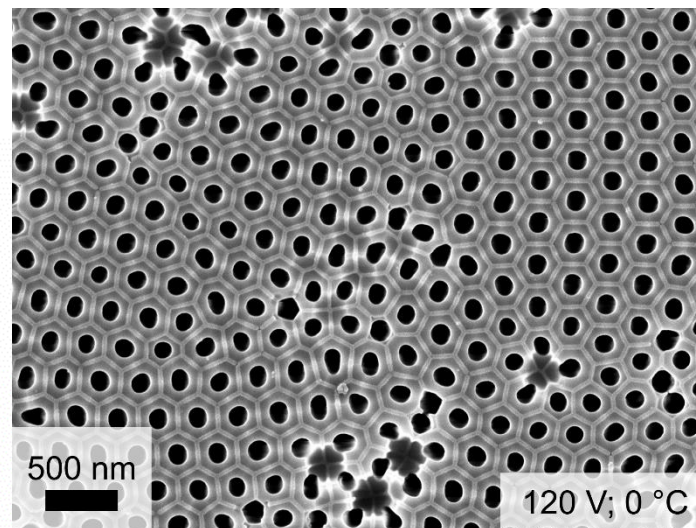
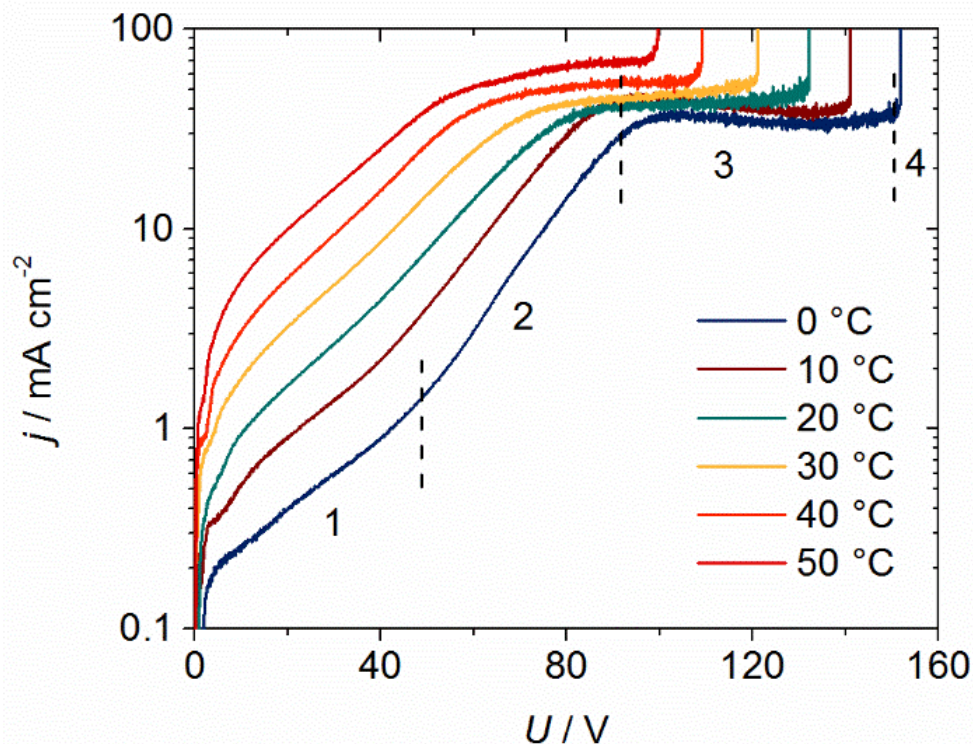
$$p = \frac{\pi D_p^2}{2\sqrt{3}D_{\text{int}}^2}$$



- 0,1 М CuSO₄ в 0,1 М H₂SO₄
- Диффузионный режим

Ускорение химического растворения оксида алюминия приводит к увеличению диаметра пор

Диффузионный режим



Увеличение температуры приводит к разупорядочению пористой структуры плёнок, получаемых при 120 В

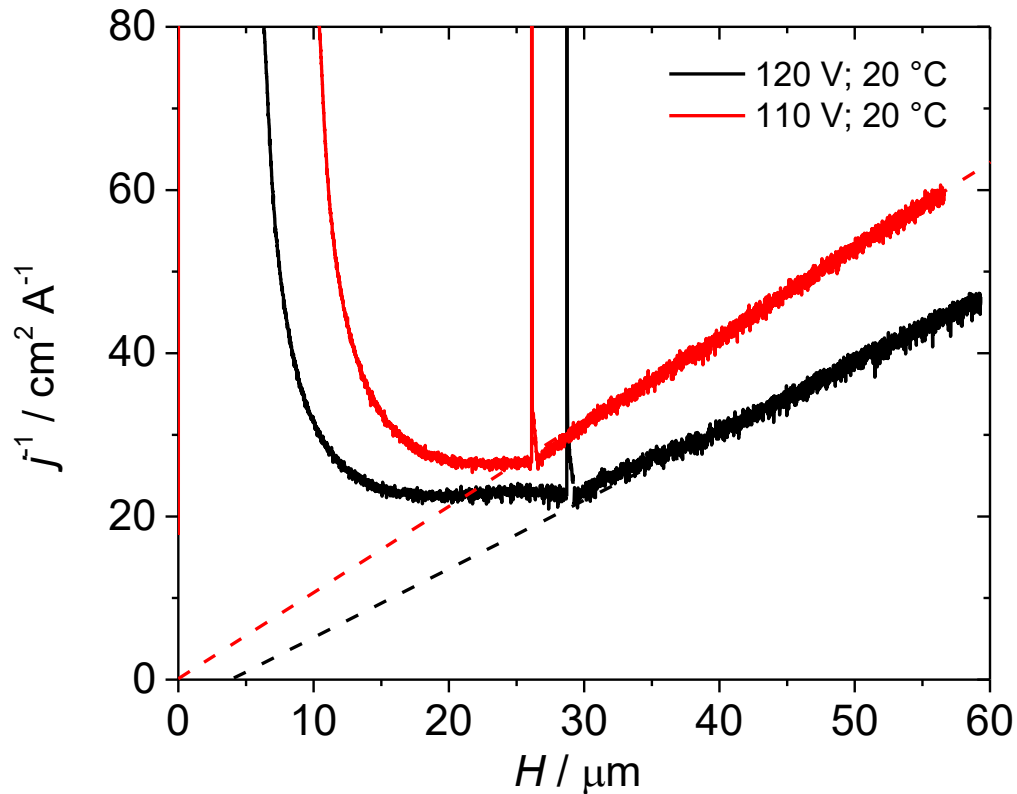
Эффективность анодирования

$$\varepsilon = \frac{n_{Al \text{ в } AOA}}{n_{\text{окисл } Al}}$$

Напряжение, В	Температура электролита, °С	Доля примесей, %	Эффективность формирования ААО, %	Доля пор в гексагональном окружении, %
40	0	7.6	66.2	79 ± 3
40	20	7.1	63.5	65 ± 5
40	40	7.2	52.2	58 ± 1
120	0	6.4	77.9	69 ± 1
120	10	6.9	75.8	68 ± 1
120	20	6.3	75.1	59 ± 1

Увеличение температуры приводит к уменьшению эффективности формирования анодного оксида алюминия

Диффузия продуктов



$$j = nFD \frac{c}{H(t)}$$

$$j^{-1} = \frac{1}{nFDc} H = kH$$

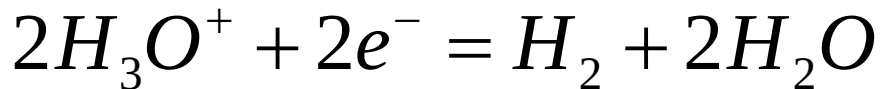
Скорость анодирования алюминия при высоких напряжениях ограничивается
скоростью диффузии продуктов

Выводы

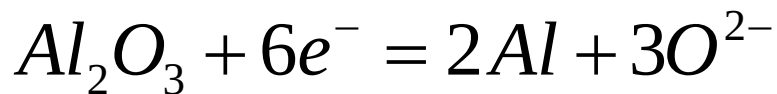
- Границы смешанного режима анодирования смещаются в сторону меньших напряжений с увеличением температуры из-за разницы в энергиях активации лимитирующих стадий: 0,49 эВ для кинетического и 0,19 эВ – для диффузионного режимов.
- Увеличение температуры электролита приводит к росту скорости образования оксидной пленки, однако сопровождается уменьшением степени упорядочения пористой структуры.
- Процесс анодирования алюминия при высоких напряжениях ограничивается скоростью диффузии продуктов со дна пор в объём.

Анодирование алюминия

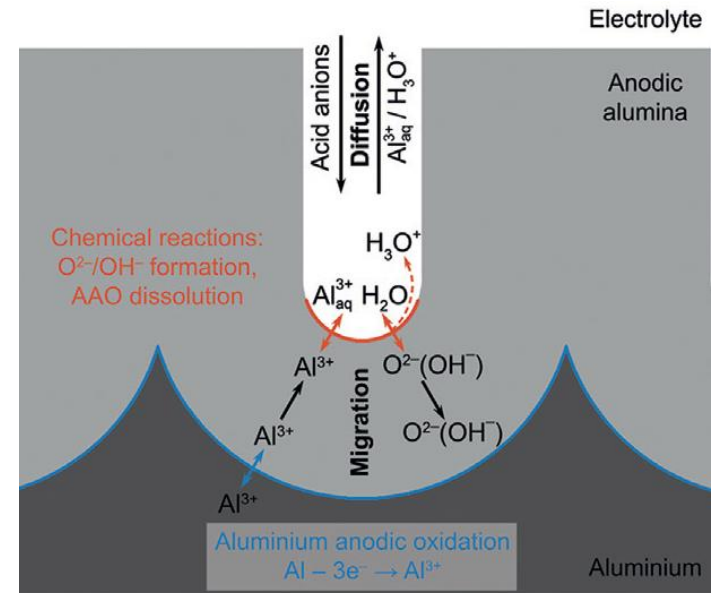
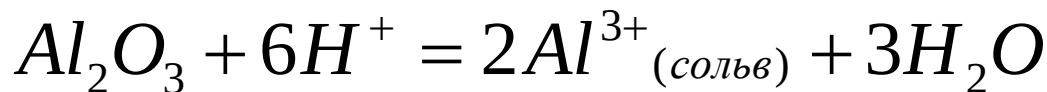
- Катод:



- Анод:

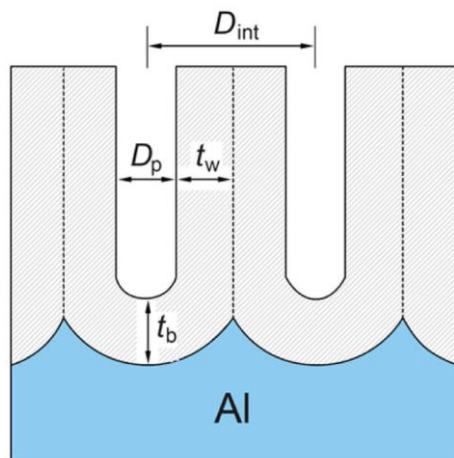


- На дне пор:

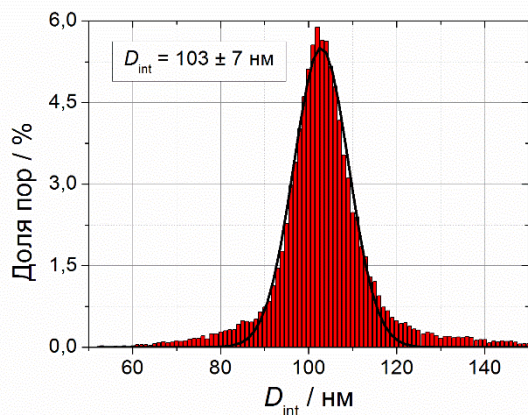


Расстояние между центрами

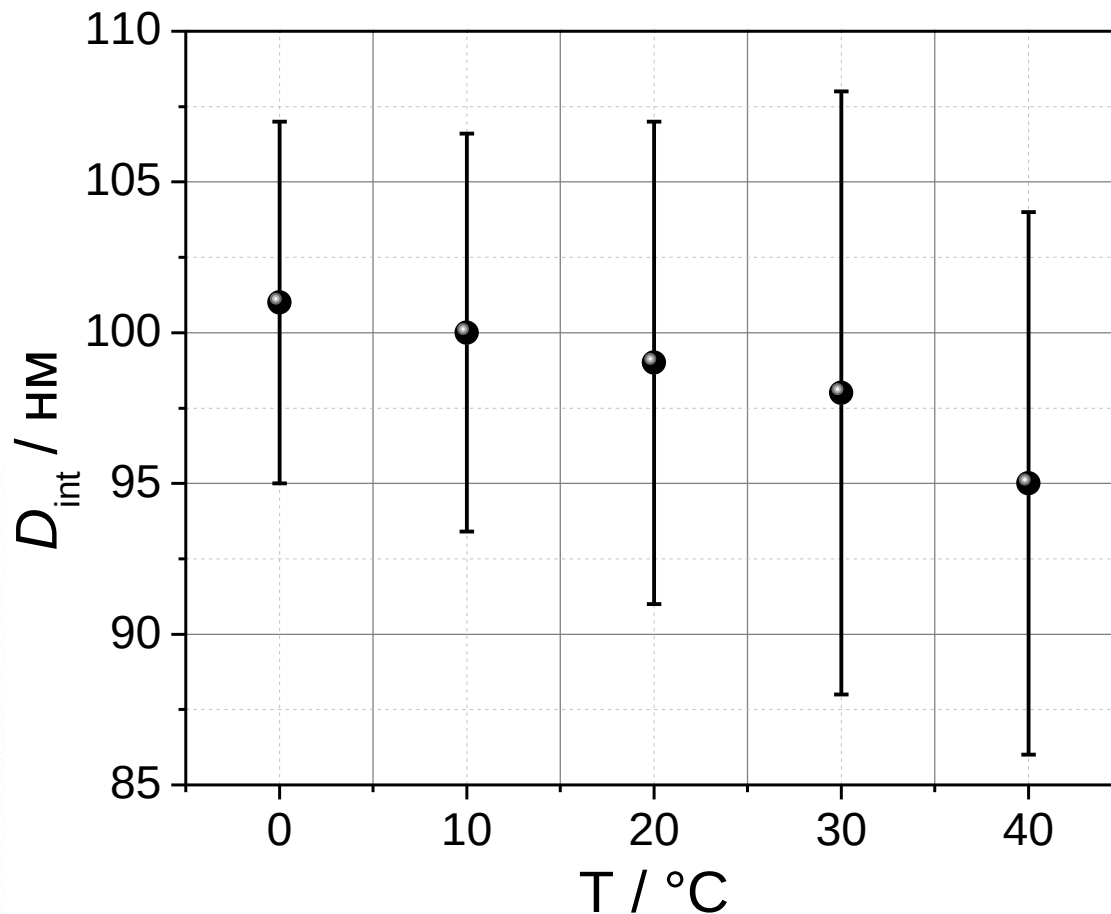
пор



W. Lee *et al.* // Chem. Rev. 114 (2014) 7487.



0,3 М раствор $C_2H_2O_4$, $U = 40$ В



С увеличением температуры уменьшается расстояние между центрами пора

Двухстадийное анодирование



Систематический поиск режимов анодирования

