

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Вихарев, А.А. Вихарев

В работе представлены экспериментальные данные по исследованию анодных оксидов алюминия, полученных в различных условиях и электролитах. Трактовка результатов исследования проводится исходя из представления об анодном оксиде, как о своеобразном клатрате. Излагается взгляд авторов на механизм встраивания анионов в анодные пленки.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, клатраты, структурные анионы, строение анодных пленок

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные работы по изучению анодных оксидов алюминия (АОА) не привели к появлению общепринятого взгляда на состав и строение этого своеобразного вещества. Анодный оксид не оксид алюминия в общепринятом понимании, поскольку некоторые образцы его содержат до 15% анионов электролита анодирования (получивших название структурных), но и не соль, т.к. есть ряд принципиальных отличий его от солей.

Данная работа является продолжением многолетних исследований анодного оксида алюминия на кафедре общей, неорганической и аналитической химии АлтГТУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основным методом исследования является термогравиметрия, при необходимости ее дополняют рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, оптическая и электронная микроскопия, химический анализ, в частности весовой метод при анализе анионов. Алюминий определялся методом обратного титрования раствора исследуемой навески в 5%-ной соляной кислоте, избыток трилона Б оттитровывался 0,05M раствором сульфата цинка по

дитизону при pH=4,5. Использовались и другие методы исследования, они описаны в ранее проведенных работах [1, 2, 3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Выявить однозначно какой-то один фактор, влияющий на процесс формирования и свойства формирующихся пленок весьма затруднительно, т.к. замена в электролите анодирования одного компонента, например кислот на другую (при сохранении концентрации неизменной) изменяет не только природу, но и активность ионов, pH раствора, формирующее напряжение при заданной плотности тока. Поэтому условия проводимых экспериментов приходилось специально подбирать таким образом, чтобы свести к минимуму количество меняющихся параметров.

Так, в первой серии опытов, результаты которых приводятся в таблице 1, были использованы различные электролиты, но, по возможности с близкими значениями pH растворов. Процесс проводился при одной плотности тока, поэтому время анодирования (до получения сквозной пленки) так же было постоянным, за исключением электролита 4.

Таблица 1

Зависимость параметров анодирования и некоторых свойств анодного оксида алюминия от состава электролита анодирования

№	1	2	3	4	5	6
Состав и концентрация электролита, моль/л	H ₂ SO ₄ , 1,7	H ₂ SO ₄ , 0,5	H ₂ SO ₄ , 0,5 Na ₂ SO ₄ , 1,2	H ₂ Cr ₂ O ₇ , 0,5	H ₂ Cr ₂ O ₇ , 0,5 Na ₂ SO ₄ , 0,5	H ₂ C ₂ O ₄ , 0,5
pH	-0,20	0,35	0,80	0,25	0,30	0,84
Концентрация аниона, моль/л	1,7	0,5	1,7	0,5	0,5	0,15
Плотность тока, А/дм ²	0,5	0,5	0,5	0,3-0,5	0,5	0,5
Формирующее напряжение, В	11	17	20	90-100	19	36
Температура анодирования, °С	20	20	20	25	20	20
Время анодирования, мин	60	60	60	150	60	60
Число моль структурного аниона на 1 моль анодного оксида	0,140	0,090	0,110	0,007	0,080	0,090
Импеданс пленки, кОм·см ²	0,320	0,405	0,505	1,200	-	0,900
Температура кристаллизации оксида, °С	920	920	920	820	920	860

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Сопоставление данных, приведенных в таблице, позволяет выявить следующие закономерности: при одинаковой природе и концентрации в электролите анионов, входящих в состав анодного оксида алюминия, относительно небольшое увеличение pH электролита в области весьма высокой кислотности ($\text{pH} < 1$) приводит к увеличению формирующего напряжения приблизительно вдвое, некоторому уменьшению содержания аниона в анодных оксидных пленках и увеличению импеданса пленки. В случае, когда анион не встраивается в АОА, пленка формируется при высоком напряжении и характеризуется увеличением импеданса, но при введении в электролит сульфат иона (электролит 5), который входит в состав АОА в качестве структурного аниона, формирующее напряжение падает. Некоторое снижение содержания аниона в АОА из электролита 5 по сравнению

с электролитом 2, и соответственно, небольшое повышение формирующего напряжения связаны с тем, что ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ препятствует встраиванию аниона SO_4^{2-} , возможно из-за снижения относительной концентрации сульфат иона у поверхности анода.

Электролиты 3 и 6 имеют близкие значения pH, но формирующее напряжение для анодирования в этих электролитах различается значительно сильнее, чем в случае электролитов 2 и 5. Причиной этого явилась малая концентрация оксалатных анионов в полумолярном растворе щавелевой кислоты.

Таким образом, при прочих равных условиях, формирующее напряжение напрямую связано с концентрацией анионов электролита, способных встраиваться в АОА.

В таблице 2 приведены результаты химического анализа анодных оксидных пленок (АОП) из некоторых электролитов.

Таблица 2

Химический состав АОП алюминия, полученных в различных электролитах

№	1	3	6
Состав и концентрация электролита, моль/л	H_2SO_4 , 1,7	H_2SO_4 , 0,5 Na_2SO_4 , 1,2	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,5
pH	-0,20	0,80	0,84
Плотность тока, А/дм ²	0,5	0,5	0,5
Формирующее напряжение, В	11	20	36
Время анодирования, мин	60	60	60
Число моль структурного аниона на 1 моль анодного оксида	0,14	0,11	0,09
Атомное соотношение алюминия и кислорода в оксиде	2,0:3,09	2,0:3,16	2,0:3,04

Полученные данные показывают, что атомное соотношение алюминия и кислорода близко к стехиометрическому (Al_2O_3) и практически не зависит от состава электролита анодирования и формирующего напряжения. Отсюда напрашивается вывод, что изменять состав АОП можно лишь за счет изменения количества и природы структурных анионов, а это возможно сделать, меняя электролиты анодирования или вводя в них те или иные добавки.

Содержание структурных анионов в АОА тем меньше, чем выше формирующее напряжение, но, как отмечено выше, причину и следствие здесь надо поменять местами: формирующее напряжение растет, если анионы электролита не встраиваются в АОП.

В третьей серии опытов в состав хромового электролита анодирования вводили различные посторонние анионы (таблица 3). Се-

леновая кислота включена в эту серию потому, что является химическим аналогом серной кислоты и представляло интерес сравнить между собой пленки сформированные в обеих кислотах.

При анодировании в хромовой кислоте с добавками посторонних анионов они вошли в состав анодного оксида в случае сульфата натрия и нитрата калия, это вызвало повышение температуры кристаллизации пленки с 820°C до 880°C и 840°C соответственно. В случае комплексных соединений вхождение посторонних анионов наблюдалось при добавках триоксалата феррата (III) калия 3-водного и фторосиликата натрия. Причем, если оксалатный комплекс не изменил температуру кристаллизации пленки, то фторосиликат натрия резко снизил ее до 640°C . Эта пленка после прокаливании имела красноватый оттенок.

Таблица 3

Состав анодных нативных (ненаполненных) оксидных пленок

Электролит анодирования	Состав пленки		Температура кристаллизации пленки, °С
	Количество H ₂ O, %	Количество структурного аниона, %	
H ₂ SeO ₄ , 18%	1,10	15,30	820
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5%	0,90	-	820
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + Na ₂ SO ₄ , 0,5%	1,20	3,50	880
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + KNO ₃ , 0,5%	2,00	1,34	840
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + KMnO ₄ , 1%	1,30	-	820
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O, 1%	3,20	0,50	820
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + K ₃ [Fe(CN) ₆], 1%	3,90	-	820
H ₂ Cr ₂ O ₇ , 5% + Na ₂ SiF ₆	6,50	2,80	640

В случае перманганата калия и гексацианоферрата (III) калия вхождение аниона в анодную оксидную пленку не наблюдалось, т.е. пленки практически не отличались от пленок, полученных в чистой хромовой кислоте, и температура кристаллизации оставалась 820°С.

Представленные экспериментальные данные объясняются, если подходить к АОА как своеобразному клатрату, в котором роль «хозяина» выполняет матрица Al₂O₃, а структурные анионы играют роль «гостя». Такой взгляд на АОА был высказан в 1990 г. [4], а затем в работах [5, 6].

Как видно из таблицы 3 температуры удаления анионов из АОА значительно выше, чем температуры термического разложения солей алюминия с соответствующими анионами [7]. Это можно было бы объяснить образованием дополнительных координационных связей между анионами и атомами алюминия, но образование этих связей должно привести к появлению дополнительных полос [8] в ИК-спектрах поглощения АОА, что в действительности не наблюдается.

Термическое разложение солей сопровождается только эндоэффектом. Таким образом, экзоэффект специфичен для АОА. Он наблюдается и на дериватограмме рентгеноаморфной пленки из хромовой кислоты, не содержащей структурных анионов.

Температуры экзоэффекта, т.е. кристаллизации, специфичны для пленок, сформированных в различных электролитах, но близки между собой. Близость обусловлена молекулярной природой молекулы «хозяина», а специфичность – присутствием и особенностями структурного аниона («гостя»). Эти температуры определяются только природой аниона, входящего в АОА, и практически не зависят от параметров процесса (табл. 1).

АОА из хромовой кислоты, не содержащий структурных анионов и кристаллизующийся при 820°С, можно принять за некий эталон, с характеристиками которого позволительно сравнивать характеристики других анодных оксидов. Это единственный оксид, который кристаллизуется при наполнении в воде [9], что однозначно свидетельствует о том, что причиной, препятствующей кристаллизации других АОА при гидратации являются структурные анионы.

Наиболее ярко выраженными стабилизирующими свойствами обладают сульфат ионы, повышающие температуру кристаллизации до 920°С (табл. 1). Это обусловлено возникновением многочисленных ассоциативных связей между «хозяином» и «гостем», которые обуславливают повышенную устойчивость системы, но не вызывают расщепления полос в ИК-спектрах, что имело бы место, если бы возникали координационные связи.

Замена структурных сульфат ионов на селенат ионы снижает температуру кристаллизации до 820°С, т.е. до температуры кристаллизации пленки не содержащей структурных анионов. Селенат ион не образует каких-то прочных связей с матрицей – «хозяином». Тем не менее он препятствует кристаллизации вещества оксида при гидратации. Если пленки из хромовой кислоты при наполнении в воде превращались в кристаллические бемит и байерит [9], то пленки из селеновой кислоты ничего подобного не обнаруживали.

Нитрат ион, введенный как добавка к хромовому электролиту и вошедший в состав АОА в качестве структурного, легко удалился в интервале температур от 500°С до 720°С, однако, определенное стабилизирующее действие он оказал, так как температура кри-

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

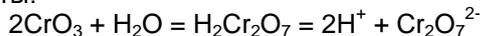
сталлизации пленки повысилась до 840⁰С (табл. 3).

По иному вела себя пленка, полученная в электролите с добавкой гексафторосиликата натрия: она перешла в кристаллическое состояние при 640⁰С, возможно в этом случае появлялась α-фаза. Во всех остальных случаях после удаления структурных анионов образовывалась γ-фаза Al₂O₃ [2, 3, 9].

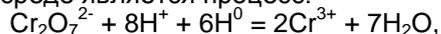
В литературе довольно широко обсуждался вопрос о механизме встраивания структурных анионов в анодную пленку, но совершенно выпали из обсуждения анодные оксиды в которые не встраиваются анионы. Мимоходом отмечалось, что всему виной, по-видимому, стерические затруднения связанные с размерами частиц и пор. Между тем, правильное объяснение картины встраивания анионов в АОП позволило бы более широко взглянуть на процесс формирования АОА. С нашей точки зрения механизм вхождения анионов в состав пленок выглядит таким образом: отрицательно заряженные анионы электролита притягиваются к положительно заряженному аноду и концентрируются возле него, однако они не разряжаются, поскольку источником кислорода для формирования анодной пленки являются молекулы воды [10]. Растущая анодная пленка охватывает эти анионы, которые остаются в ней и становятся структурными. Таким образом, возникает клатратная структура: «хозяин» - стенки пор анодного оксида, «гость» - структурные анионы.

Анионы хромовых кислот не входят в анодный оксид, потому, что они восстанавливаются в прианодном пространстве, как бы это на первый взгляд парадоксально не выглядело.

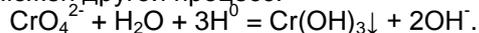
Растворяясь в воде CrO₃, по данным Л. Полинга, образует раствор двуххромовой кислоты:



Получившийся дихромат ион восстанавливается атомарным водородом. В кислой среде дихромат ион переходит в катионную форму, положительные частицы Cr³⁺ отталкиваются от анода и не могут встроиться в растущий анодный оксид. Появление хрома в трехвалентном состоянии показано в работе [11]. Полагаем, что основной причиной отсутствия в анодной пленке хромат ионов в кислой среде является процесс:



В нейтральной и слабощелочной среде возможен другой процесс:

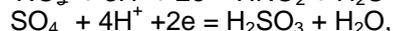
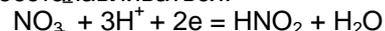


Реально протекают обе реакции, поскольку, по мере выработки электролита, цвет с оранжевого постепенно меняется на фиолетовый с зеленым оттенком и в осадке

накапливается Cr(OH)₃. Пока раствор имеет низкий pH, первая реакция преобладает.

Атомарный водород в рассматриваемом процессе появляется не вследствие окислительных процессов на аноде, а по причинам текущих побочных реакций, например, как продукт диссоциации воды [12], возможно за счет искровых и тлеющих разрядов [13]. Появление водорода на аноде сейчас широко известно и доказанный факт. Его появление достоверно установлено в процессе образования оксидных пленок на многих металлах, в том числе и на алюминии [14].

В принципе, анионы любого электролита могут восстанавливаться:



но они не отторгаются анодом, так как положительно не заряжаются.

Выше отмечалось, что при анодировании в хромовой кислоте с добавками сульфата формирующее напряжение снижается, что может служить косвенным признаком встраивания анионов в анодную пленку.

То же самое происходит при анодировании в хромовой кислоте с добавками нитрат иона: формирующее напряжение снижается с 50 до 3,5В. В случае добавок фторосиликат иона формирующее напряжение снижалось с 50 до 10В. Добавки перманганат иона не приводили к снижению формирующего напряжения, оно осталось равным 46В, а полученные пленки, как и ожидалось, не содержали структурных анионов. В этом случае происходит реакция:



и Mn²⁺ как и Cr³⁺ отторгался анодом.

Данные таблицы 3 свидетельствуют, что еще в двух случаях структурный анион не вошел в состав пленки, это электролиты: хромовая кислота с триоксалатоферратом (III) калия и хромовая кислота с гексацианоферратом (III) калия, но здесь ион железа (III) изначально имел положительный заряд и, по-видимому, это каким-то образом затруднило вхождение анионов в состав пленок, чего не скажешь о кремнии, который не может быть таким катионом, как катионы типичных металлов.

В связи с представленным механизмом вхождения структурных анионов в анодную оксидную пленку легко объясняются литературные данные о том, что пленки из хромовой кислоты менее пористые и более плотные, чем из других электролитов при одинаковом pH электролита. Это безусловно связано с отсутствием структурных анионов, которые не разрыхляют структуру пленки.

Исходя из этого факта, можно было предположить, что пленки, полученные в хромовой кислоте, имея меньшую порис-

тость, будут хуже окрашиваться. Этот вывод подтверждается экспериментально.

Была проведена серия опытов по наполнению АОП, полученных в серной и хромовой кислотах, в 5% растворе сульфата меди (II) под напряжением 15В. По сравнению с сернокислотными, пленки из хромового электролита окрашивались значительно хуже. Все они имели бледный оттенок салатно-серого цвета, тогда как сернокислотные окрашивались в более насыщенные красные цвета. Этот факт говорит о том, что интенсивность окраски зависит, по-видимому, от пористости оксида, а цвет, наряду с другими факторами определяется структурными анионами или их отсутствием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в составе анодного оксида алюминия можно выделить две структурные составляющие:

а) оксидная матрица – «хозяин», это Al_2O_3 , его состав практически не зависит от электролита и условий анодирования,

б) структурные анионы – «гости», их наличие, количество всецело определяются условием анодирования, качественным и количественным составом электролита.

Именно за счет структурных анионов можно наиболее эффективно управлять составом и свойствами пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компанеец Е.Ю., Вихарев А.В. // Защита металлов. - 1978. - №4. - С. 441-444.
2. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. // Журнал прикладной химии. - 1981. - №10 - С. 2301-2303.
3. Вихарев А.А., Вихарев А.В., Вагина Э.А., Макаренко Л.Ю. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2004. - т. 47. - №7. - С. 75-78.
4. Компанеец Е.Ю., Вихарев А.В. // Тезисы докладов Всесоюзной научно-практической конференции. Теория и практика электрохимических процессов. - Барнаул, 1990. - С. 136.
5. Вихарев А.В., Компанеец Е.Ю. // Труды АлтГТУ, 1995. - вып. 4. - С. 284-291.
6. Вихарев А.В., Верещагин В.И., Вихарев А.А., Заезжаева И.Н., Макаренко Л.Ю. // Ползуновский вестник. - Барнаул, 2004. - №4. - С. 104-107.
7. Богоявленский А.Ф., Липатова Н.Е., Шипулина Г.В. // Труды Казанского авиационного института. - 1966, №90. - С. 32.
8. Накомото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. - 505 с.
9. Вихарев А.В., Черных М.А., Компанеец Е.Ю., Вагина Э.А. // Защита металлов. - 1985. - №4. - С. 601-604.
10. Голубев А.И. Анодное окисление алюминиевых сплавов. - М.: Изд. АН СССР, 1961. - С. 199.
11. Толыпин Е.С., Старовойтов В.Н., Разбитной А.М. // Журнал прикладной химии. - 1992. - т. 65. - вып. 1. - С. 58-62.
12. Белов В.Т., Александров Я.И., Ишмуратова А.С. Анодное окисление (анодирование) алюминия и его сплавов. - М.: ЦНИИ Электроника, 1988. - С. 65.
13. Белов В.Т. Анодное окисление алюминия и его анодный оксид. - Казань, 1995. - С. 54.
14. Симура М., Таджима С. // Денки кагаку. - 1976. - т. 4. - №1. - С. 30-45.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦЕРИЯ(IV)

В.В. Козик, С.А. Кузнецова, О.С. Халипова

Из пленкообразующего спиртового раствора на основе нитрата церия (III) и салициловой кислоты на кремниевых подложках получены пленки SeO_2 . Показано влияние концентрации раствора и термической обработки пленки на ее морфологию поверхности и некоторые оптические и электрофизические свойства.

Ключевые слова: тонкие пленки, пленкообразующие растворы, получение оксида церия(IV)

ВВЕДЕНИЕ

Как уникальный полифункциональный материал, тонкие пленки SeO_2 используются при изготовлении катализаторов; защитных антикоррозионных покрытий металлов и сплавов; сенсоров; противозелектродов в электрохромных устройствах [1-3]; и, благодаря высокому значению показателя преломления оксида церия (IV), применяются в качестве

антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных батарей [4].

Из всех известных способов получения оксидов РЗЭ [5], метод химического осаждения вещества из пленкообразующих растворов характеризуется высокой воспроизводимостью результатов и низкими температурами синтеза. Он позволяет легко регулировать соотношение компонентов в растворе и, добиваясь их полного смешения, получать од-