

Общероссийский математический портал

Д. С. Овеченко, А. П. Бойченко, Спектры электролюминесценции и структура анодного оксида алюминия при его формировании в химически чистой воде и спиртах, *Оптика и спектроскопия*, 2021, том 129, выпуск 3, 362–370

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50664.235-20

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.139.237.33

28 октября 2024 г., 23:24:41



Спектры электролюминесценции и структура анодного оксида алюминия при его формировании в химически чистой воде и спиртах

© Д.С. Овеченко, А.П. Бойченко[¶]

Кубанский государственный университет,
350040 Краснодар, Россия

[¶] e-mail: bojchenco@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.

В окончательной редакции 02.11.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Для формируемой в дистиллированной воде (ДВ) пленки оксида алюминия (Al_2O_3) выявлен линейный рост за время высоковольтного анодирования 2000 с и установлено, что при толщине Al_2O_3 порядка 120 нм достоверно регистрируется его электролюминесценция (ЭЛ). Показано, что в ДВ и ее дейтерийсодержащем аналоге — дейтериевой воде (ДТВ) возможно электролизное формирование Al_2O_3 упорядоченной ячеисто-нанопористой структуры, идентичной формируемой в водных растворах электролитов. При этом установлено, что наличие такой структуры у оксида не является обязательным условием для генерации его ЭЛ. Впервые зарегистрирован спектр ЭЛ Al_2O_3 в ДВ и ДТВ, а также в „водоподобных“ электролитах: этиленгликоле, N,N-димилэтаноламине и изопентаноле. В исследованном диапазоне 400–700 нм выявлены существенные различия люминесценции в воде и перечисленных спиртах. Для ЭЛ в двух первых веществах доминирует коротковолновая составляющая с длиной волны порядка 440 нм, а в трех остальных — длинноволновая с максимумом 625 нм. При этом наблюдается нестационарность люминесценции как по спектральному составу, так и по интенсивности отдельных участков спектра за все время анодирования алюминия.

Ключевые слова: оксид алюминия, электролюминесценция, спектроскопия, анодирование, дистиллированная и дейтериевая вода, спирты.

DOI: 10.21883/OS.2021.03.50664.235-20

Введение

Генерируемая при электролизном формировании нанопористого оксида алюминия (Al_2O_3) электролюминесценция (ЭЛ) остается в фокусе внимания многих исследователей в связи с возможностью ее использования для контроля этапов зарождения, формирования и роста пор [1–3], а также в химическом анализе ионов различных металлов [4,5], включая и редкоземельных [6]. Однако вопрос о механизме самой ЭЛ, природе ее центров остается дискуссионным и, как показывает библиографический анализ, наименее исследованным по сравнению с процессами анодирования алюминия (Al) в различных электролитах [7–9]. Именно последнее обстоятельство многообразия используемых видов электролитов, их концентраций, композиций, условий и режимов анодного окисления Al существенно осложняет интерпретацию и затрудняет сопоставление результатов исследований ЭЛ, так как в такой ситуации приходится учитывать многочисленные продукты электролиза растворенных в воде веществ, захватываемые образующимся Al_2O_3 [10,11].

Исключить влияние электролитных добавок на формирование Al_2O_3 и упростить интерпретацию результатов исследований его ЭЛ оказывается возможным при анодировании металла в воде с минимальной концентрацией примесей, которая позволяет ее относить к химически чистой. Это перекипяченная дистиллированная,

бидистиллированная и деионизованная вода. Начиная с 1962 г. о такой возможности анодирования сообщили авторы работы [12], продемонстрировав электролизное формирование оксидной пленки в деионизованной (обессоленной) воде на примере кремния *n*- и *p*-типов. Спустя более полувека подобные работы на анодах из цинка и Al были проведены группами исследователей [13–15], а в 2019 г. при тех же условиях анодирования на примере титана, вольфрама, индия, галлия, ниобия, тантала, кремния и Al нами была обнаружена их ЭЛ в потенциостатическом режиме при напряжении от 500 до 1200 В [16,17]. Этими исследованиями показана связь явления как с наличием оксидных пленок определенных толщин, так и их структурой, меняющейся в ходе электролиза, и таким образом влияющей на яркость люминесценции. Было также выявлено большое сходство формируемых в дистиллированной воде (ДВ) пор Al_2O_3 с таковыми при их формировании в водных растворах электролитов. Кроме того, выбранное направление исследований стимулировало их распространение на „водоподобные“ электролиты, т. е. содержащие в своих молекулах гидроксильные группы (ГКГ). При анодировании тантала и Al в одно- и многоатомных спиртах также была обнаружена ЭЛ оксидов металлов, сопоставимая по их светимости в ДВ [18]. Однако в этом случае структура оксидных пленок существенно отличалась от сформированной в воде.

Поскольку пленка Al_2O_3 имеет прямой контакт с электролитом, то очевидно, что природа его молекул и характер взаимодействия с кристаллической решеткой растущего оксида должны отражаться в энергии фотонов генерируемой ЭЛ. Для их оценки актуальна спектроскопия люминесценции, а ее дополнение кинетическими характеристиками и данными электронной микроскопии Al_2O_3 позволят не только выявить динамику спектра в процессе анодирования, но и условия генерации ЭЛ, определяемые структурой растущего оксида. Результатам исследований спектроскопии ЭЛ при электролизном формировании Al_2O_3 в воде разноизотопного состава водорода и спиртах посвящена настоящая работа.

Экспериментальные установки и методики проведения исследований

Комплекс намеченных исследований осуществлялся на ранее описанных установках для анодирования металлов в воде [17] и неводных электролитах (спиртах [18] и кетонах [19]), дополнительным элементом которых являлся монохроматор (дифракционная решетка 1200 nm^{-1} , обратная линейная дисперсия 3.2 nm/mm) с программным управлением скорости сканирования ЭЛ, выбранной на величине 1.0 nm/s . Подбор указанной величины данного параметра связан с требованием воспроизводимости результатов спектроскопии люминесценции, которая имеет нестационарный характер свечения за период анодирования Al в течение времени (t) 1700 s [16,17]. Поэтому синхронно с измерением спектров ЭЛ регистрировалась ее кинетика. Для обоих способов регистрации использовалось два одинаковых фотоприемника — фотоэлектронные умножители ФЭУ-79, питаемые от одного источника стабилизированным напряжением 2000 V . Выбор названной марки ФЭУ обусловлен низкими шумами темнового тока и высокой спектральной чувствительностью их фотокатодов в диапазоне $400\text{--}700\text{ nm}$, который выбирался для спектроскопии ЭЛ. Таким образом, время сканирования указанного диапазона спектра составляло 300 s .

Исключение влияния нестационарности кинетики люминесценции на спектроскопические результаты осуществлялось математическим путем. Для этого кинетические кривые нормировались на максимальную величину светимости ЭЛ, после чего на них делился спектр. Далее следовала стандартная процедура обработки спектров (с уже исключенной кинетикой нестационарной светимости), учитывающая спектральную чувствительность ФЭУ-79, спектр поглощения используемого электролита в диапазоне $400\text{--}700\text{ nm}$ и коэффициент усиления усилителя фототока, составившего 1000 единиц. Кроме спектрально-кинетических характеристик ЭЛ синхронно им регистрировался электрический ток, протекающий в цепи с электролизной ячейкой. Таким образом, для трех повторностей каждого варианта эксперимента и запаздывания ЭЛ относительно

момента приложенного напряжения удавалось получать до двенадцати спектров, каждый из которых затем усреднялся по временным участкам сканирования. Все эксперименты по анодированию и спектроскопии люминесценции проводились в потенциостатическом режиме при фиксированном напряжении $1200 \pm 3\text{ V}$ и температуре электролитов $298.0 \pm 0.5\text{ K}$.

Для используемой в исследованиях перекипяченной ДВ предварительно оценивалась кондуктометрическим методом (на частоте 1.0 kHz) ее удельная электропроводность, составившая $(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}\text{ S/m}$, что соответствует ГОСТ 6709-72. Для установления влияния на структуру Al_2O_3 и спектр его ЭЛ изотопного состава молекул воды проводились дополнительные эксперименты с дейтериевой водой (ДТВ), содержащей до 99.9% атомов названного изотопа (реактив компании Sigma-Aldrich). Исходная электропроводность ДТВ оказалась на порядок выше ДВ и по нашим оценкам составила $(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}\text{ S/m}$. В качестве „водоподобных“ электролитов использовались спирты, при анодировании Al в которых была ранее зарегистрирована наиболее яркая ЭЛ [18]: этиленгликоль (*Ethg*), N,N-димилэтаноламин (*Dmea*) и изопентанол (*Ipl*). Время анодирования в последнем спирте составляло 3600 s , что связано с очень большим временем запаздывания зажигания в нем ЭЛ порядка 1200 s [18] и необходимостью получения соответствующих повторностей сканов спектра.

После процедуры анодирования для всех перечисленных электролитов проводился их спектральный анализ в УФ диапазоне ($190\text{--}340\text{ nm}$) на предмет выявления изменений их химического состава и возможного появления новых соединений. Спектральный анализ осуществлялся в тех же кварцевых кюветах, в которых проводился электролиз и регистрация ЭЛ. Для ДВ дополнительно оценивалось содержание дейтерия методом ЯМР спектроскопии, давшего значение $1.3 \cdot 10^{-3}\%$. Визуализация поверхностной и глубинной структур образовавшегося Al_2O_3 осуществлялась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с увеличением изображений в 10000 раз. Одновременно с получением изображений на микроскопе проводился элементный анализ химического состава оксидных пленок энергодисперсионным методом. По полученным РЭМ-изображениям оценивались геометрические характеристики оксидной пленки и ее структурных элементов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. ЭЛ и структура Al_2O_3 при формировании в ДВ и ДТВ. В ряде публикаций по анодированию Al в различных электролитах неоднократно рассматривался вопрос о закономерностях роста толщины (d) и изменения структуры пленки Al_2O_3 (например, в [20–22]). Предлагались теоретические модели и математические

подходы для описания этого процесса [23–25]. Поскольку названный параметр играет определяющую роль в генерации ЭЛ, то первым этапом наших исследований являлась экспериментальная оценка зависимости $d(t)$ пленки Al_2O_3 , формируемой в ДВ. Для этого выбирался временной интервал электролизного оксидирования Al от 100 до 2000 s с промежуточными точками: 300, 500, 800, 1100, 1400 и 1700 s. Каждой точке соответствовало три повторности анодного окисления Al в ДВ при фиксированных напряжении и температуре вышеуказанных значений. В результате была получена линейная зависимость $d(t)$, аппроксимируемая уравнением $d(t) = 2.055 \cdot 10^{-9}t$ (m) для временного интервала от 0 до 2000 s и отраженная на графике рис. 1 с выделенной величиной толщины пленки Al_2O_3 , при которой достоверно (без привлечения дополнительных средств усиления фототока ФЭУ) регистрируется зажигание ЭЛ (красная точка на графике). Из графика видно, что оптимальной для этого процесса оказывается толщина оксида порядка 120 ± 15 nm. По данным РЭМ, Al_2O_3 указанной толщины представляет собой сплошную пленку, плотно прилегающую к поверхности металла, повторяя ее топографию и не имеющей в своей структуре даже зачаточной фазы для формирования каких-либо элементов ячеек или пор. Из сказанного следует, что упорядоченность и/или ячеисто-пористая организация структуры Al_2O_3 не являются обязательными условиями для генерации ЭЛ (во всяком случае, в химически чистой воде). Кроме того, по сходству полученной зависимости $d(t)$ для ДВ с имеющимися для водных растворов электролитов [22,26–28] можно предположить, что при образовании оксидной пленки в таких растворах, концентрация растворителя (воды) в которых значительно превышает концентрацию электролитной добавки (или их совокупность), определяющую роль играет вода. Это предположение подкрепляют РЭМ-изображения Al_2O_3 , сформированного в ДВ за время 1700 s (рис. 2), ячеисто-нанопористая структура которого идентична таковой для оксидов, сформированных, например, в водных растворах шавелевой [22] и родизоновой [29] кислот.

Такая же ячеисто-пористая структура обнаруживается у пленки Al_2O_3 , сформированной в ДТВ, что видно из рис. 3. Однако в этом случае ее толщина в два раза превышает таковую для оксида, сформированного в ДВ. При этом диаметр пор оказывается меньше в 4.3 раза, а их количество на единицу площади больше в 3 раза. На поверхности оксида отмечаются отдельные поры диаметром до $1 \mu\text{m}$ с оплавленными краями и застывшей на них каплевидной массой (на рис. 3, а некоторые из них обведены кругами), что указывает на локальный нагрев поверхности Al_2O_3 , близкой или равной температуре его плавления. Пор с аналогичными особенностями у оксида, сформированного в ДВ, не обнаружено. Другой особенностью ячеисто-пористых структур рассматриваемых оксидов является различие их морфологии и толщин барьерных слоев (слой Al_2O_3 между металлом и дном поры). Для Al_2O_3 , сформиро-

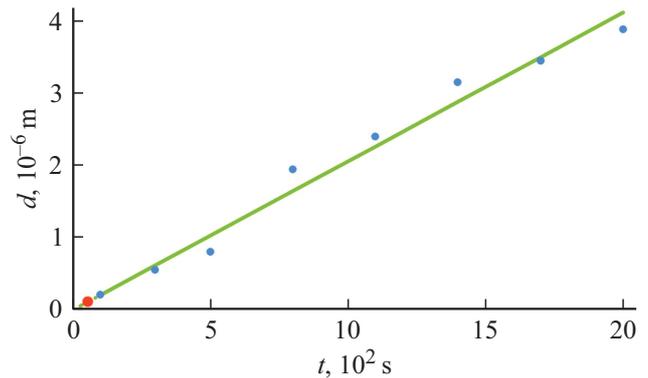


Рис. 1. Зависимость толщины Al_2O_3 от времени анодирования Al в ДВ при напряжении 1200 V и температуре 298 K (красной точкой выделена толщина Al_2O_3 , при которой достоверно регистрируется ЭЛ).

Результаты энергодисперсионного анализа пленок Al_2O_3 , сформированных в ДВ и ДТВ за время анодирования 1700 s

Химический элемент	Содержание, %			
	ДВ		ДТВ	
	Весовое	Атомное	Весовое	Атомное
Al	41 ± 4	29 ± 3	42 ± 4	30 ± 3
O	59 ± 6	71 ± 7	58 ± 6	70 ± 7

ванного в ДВ, этот параметр оказываются в 2.6 раза меньше, чем для оксида, сформированного в ДТВ. По-видимому, перечисленные особенности связаны с исходной электропроводностью воды разноизотопного состава и зависимостью этого параметра от напряженности электрического поля (эффект М. Вина [30]). Достаточно отметить тот факт, что измерение электропроводности ДВ и ДТВ непосредственно в электролизной ячейке по вольт-амперным характеристикам при односекундном импульсе приложенного напряжения 1200 V (за это время на металле еще не успеет сформироваться пленка Al_2O_3 , существенно влияющая на результаты измерений) показало ее величину $(3.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ и $(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ S/m}$ соответственно. Эти значения на порядок превышают полученные при низковольтном режиме измерения методом кондуктометрии. О разных величинах проявления эффекта М. Вина для ДВ и ДТВ в электролизной ячейке, его влиянии на токоперенос и кинетические характеристики ЭЛ в ходе роста Al_2O_3 подробно описано в нашей работе [31]. Несмотря на некоторые различия геометрических и морфоструктурных характеристик пленок Al_2O_3 , сформированных в ДВ и ДТВ, химический состав и соотношение входящих в оксиды элементов оказываются одинаковыми, что видно из данных энергодисперсионного анализа, представленных в таблице.

К росту и структурным изменениям формируемого Al_2O_3 в ДВ и ДТВ также оказывается чувствите-

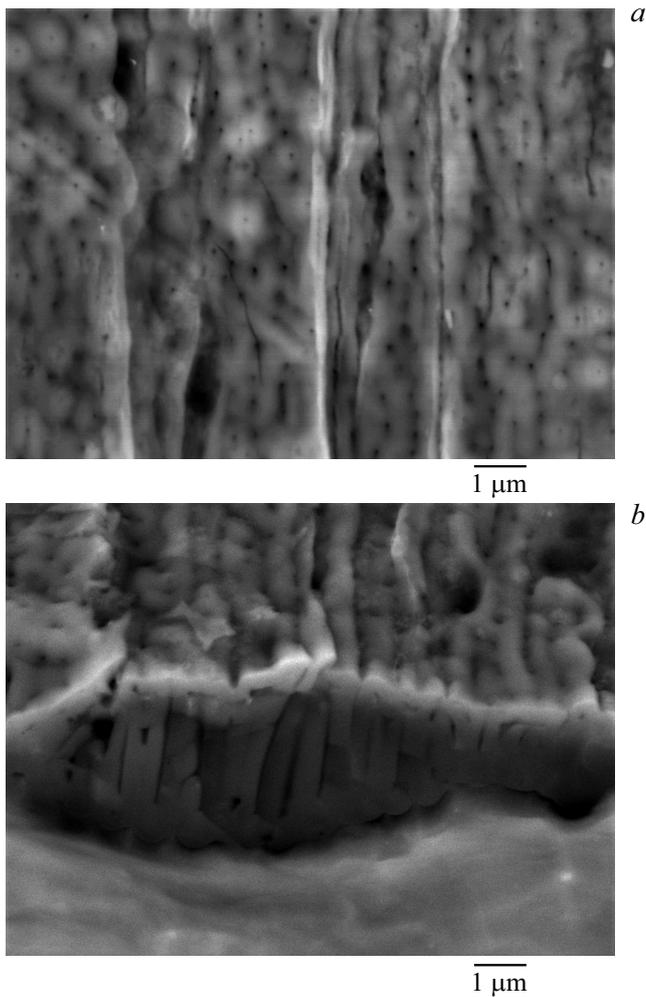


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного скола (b) анодного Al_2O_3 , сформированного в ДВ за время 1700 с.

лен спектр ЭЛ. Еще в работах сербских исследователей [21,32] по анодированию Al в водных растворах электролитов отмечалось, что при разных величинах напряжений, плотностей токов и температур наблюдается изменение интенсивности (I) определенных участков спектра люминесценции в диапазоне 400–700 nm. Указывалось и на сложность спектроскопии ЭЛ в связи с ее нестационарностью [32]. Поскольку эта процедура для растущего Al_2O_3 в чистой воде проводится впервые, то представляет интерес зарегистрировать не только сам спектр люминесценции, но и возможную динамику интенсивности его отдельных участков за 1700-секундное анодирование Al с привлечением вышеописанной методики исключения нестационарности ЭЛ. На рис. 4 представлены спектры, измеренные в различные периоды времени анодирования металла (относительно момента приложенного напряжения к электролизной системе).

Как видно по рис. 4, спектры ЭЛ близки по ширине к спектрам ЭЛ Al_2O_3 в водных растворах элек-

тролитов [7,21] и содержат несколько выделяющихся максимумов различной интенсивности. Для Al_2O_3 в ДВ это 440 ± 2 , 540 ± 4 и 612 ± 5 nm (рис. 4, а). Первый максимум имеет наибольшую, а последний наименьшую интенсивность, величины которой не менялись за весь период 1700-секундного анодирования. В случае ДТВ имеется лишь два хорошо выделяющихся максимума с длинами волн (λ) 440 ± 3 и 605 ± 5 nm (второй максимум в 530 ± 5 nm выражен очень слабо), также различающиеся по интенсивности. Однако на завершающей стадии анодирования к 1300 с происходит „покраснение“ спектра и уменьшение интенсивности ЭЛ Al_2O_3 в ДТВ. При этом между первым и третьим максимумами в 460 ± 5 и 635 ± 3 nm появляется второй с длиной волны 552 ± 4 nm (рис. 4, b). Интенсивности всех трех максимумов более чем в 2 раза меньше этого параметра для спектра ЭЛ, зарегистрированного с 320 по 620 с анодирования (рис. 4, b). Таким образом, описанный в [21] эффект изменения амплитудно-волновых характеристик спектра ЭЛ за время анодного формирования Al_2O_3

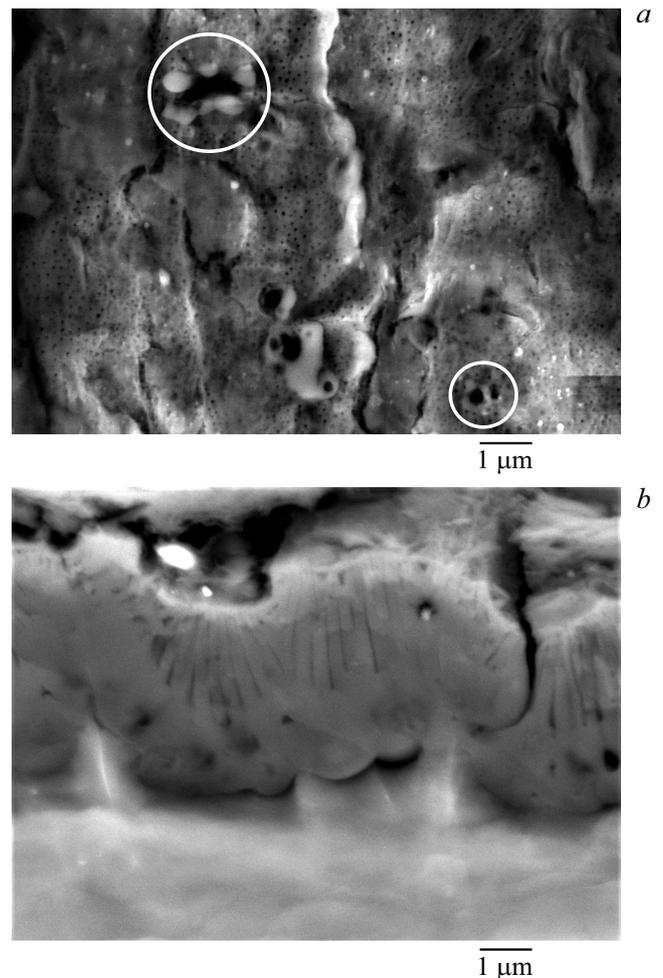


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного скола (b) анодного Al_2O_3 , сформированного в ДТВ за время 1700 с (кругами выделены отдельные поры с оплавленными краями и застывшей на них каплевидной массой).

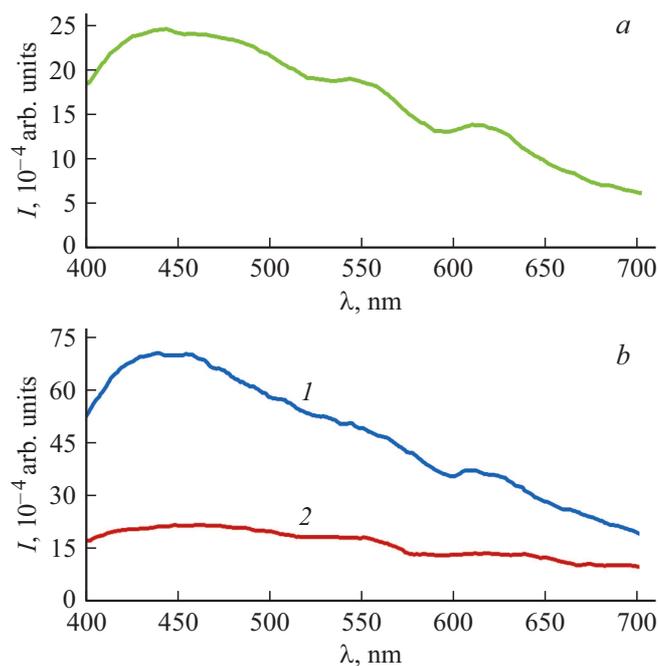


Рис. 4. Спектры ЭЛ анодного Al_2O_3 , полученные при анодировании Al в ДВ (а) и ДТВ (б): с 320 по 620 с (1), с 1300 по 1600 с (2).

четко проявился на ДТВ. На наш взгляд, отсутствие этого эффекта на ДВ не означает его отсутствия как физического явления для данного вещества. Вероятно, достоверная регистрация эффекта будет возможна при больших длительностях анодирования или при других его режимах, что требует дополнительной экспериментальной проверки. Несмотря на существенные различия электропроводности между ДВ и ДТВ, полученные в одном временном пространстве анодирования Al спектры ЭЛ имеют небольшие различия по длинам волн. Тогда как по интенсивности они различаются более чем в 2 раза, что указывает на разную интенсивность процессов электролизного окисления металла в воде с различным составом изотопов водорода. Данный факт не является чем-то новым и неожиданным. Эффекты изменения гидратации, транспорта молекул и ионов для воды разноизотопного состава водорода, ее электропроводности и электропроводности приготовленных на ней растворов наблюдались и описывались в многочисленных публикациях, посвященных электролизному разделению протия и дейтерия (например, в [33,34]).

Сравнение полученных спектров ЭЛ Al_2O_3 в ДВ с имеющимися для водных растворов электролитов органической и неорганической природы [21] показывает их сходство лишь по охватываемой широте, тогда как по количеству и положению некоторых максимумов спектры различаются. Так, наблюдающийся в растворах органических кислот (щавелевой, лимонной, малоновой и пр.) и неорганических (фосфорной, хромовой, борной) первый максимум с диапазоном λ от 425 до 455 nm,

близок к зарегистрированному нами в 440 nm. Второй максимум для Al_2O_3 в ДВ с $\lambda = 540$ nm близок к таковому только для ЭЛ оксида, формируемого в водных растворах органических кислот — щавелевой и малоновой [21,35]. Тогда как в растворе фосфорной кислоты этот максимум совпадает с зарегистрированным нами в ДВ третьим максимумом в 612 nm. Из этого следует, что к наличию в воде электролитной добавки той или иной природы оказываются чувствительными второй и третий максимумы спектра ЭЛ Al_2O_3 . Причем с взаимным подавлением, зависящим от физико-геометрических свойств молекул добавки и, по-видимому, от характера их взаимодействия, как с молекулами воды, так и формирующегося оксида.

По мнению авторов [7] широкая полоса спектра ЭЛ определяется собственными дефектами решетки Al_2O_3 (например, нарушениями связи между атомами Al и кислорода), что приводит к образованию в нем широкой квазинепрерывной полосы электронных состояний, а наибольшая интенсивность этой полосы для растворов органических кислот по сравнению с неорганическими обусловлена примесью карбоксил-ионов в матрице оксида [36]. Учитывая, что спектр ЭЛ получен в чистой воде, то ни один из его характерных максимумов не может быть отождествлен с углеродсодержащими примесями в Al_2O_3 . Поэтому близким к рассматриваемой ситуации подходом в объяснении наблюдаемых спектральных полос является полуколичественный анализ, проведенный сербскими исследователями [21,37]. Авторами рассмотрены вероятные переходы между всеми электронными состояниями молекулярных радикалов, состоящих из атомов Al с атомами других химических элементов, такими как водород (H) и кислород (O): AlH, AlO, Al₂ и AlH₂. Двум первым радикалам соответствуют переходы с максимумами в 450, 525 и 580 nm, а остальным — 615, 648 и 670 nm (рис. 6 работы [37]). Таким образом, наблюдаемому в спектрах ЭЛ Al_2O_3 наиболее интенсивному максимуму 440 nm для ДВ и ДТВ, вероятно, соответствуют процессы активного образования радикалов AlH, (включая его дейтерийсодержащий аналог) и AlO. Соответственно длинноволновым максимумам с $\lambda > 600$ nm отвечают процессы образования остальных радикалов.

Очевидно, что образование радикалов, как и весь процесс электролизного окисления, должны приводить к накоплению в воде продуктов, меняющих ее исходный состав. В свою очередь эти изменения будут отражаться на физико-химических параметрах воды, например, ее удельной электропроводности, диэлектрической проницаемости, а также спектрах поглощения, особенно в УФ области. Оценка удельной электропроводности ДВ и ДТВ после 1700-секундного анодирования Al составила порядка $(4.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ S/m и $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ S/m соответственно. Как следует из полученных величин, для первого электролита этот параметр увеличился на порядок, а для второго — остался неизменным. Этот результат коррелирует с УФ спектрами, значительно

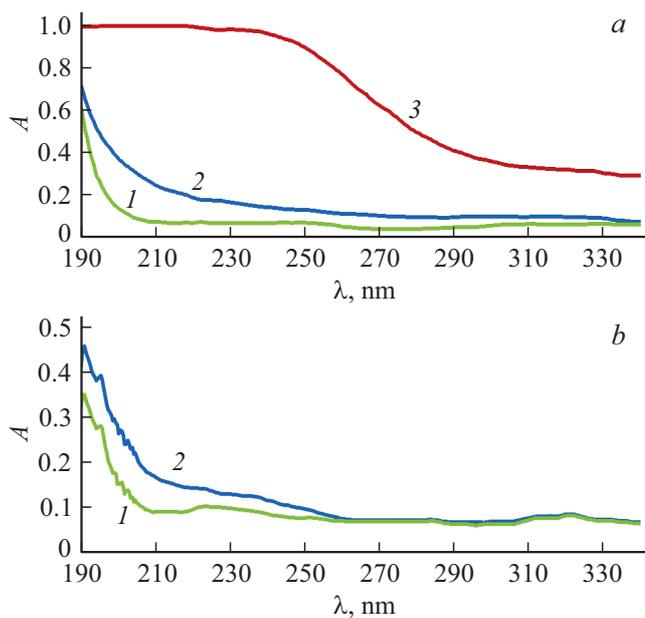


Рис. 5. УФ спектры поглощения ДВ (*a*) и ДТВ (*b*): контрольной (1), после анодирования Al в течение 1700 s (2), после анодирования тантала в течение 1700 s (3).

точнее демонстрирующими произошедшие изменения с водой, что видно из рис. 5.

Представленные на нем спектры для контрольных образцов (рис. 5, *a* и *b*) являются типичными УФ спектрами ДВ и ДТВ с характерным для них поглощением (*A*) в области 190–208 nm. Спектры опытных образцов обнаруживают увеличение поглощения, которое для ДВ охватывает почти весь УФ диапазон (190–335 nm), тогда как для ДТВ оно ограничивается длиной волны около 258 nm. Наибольшее, трехкратное, увеличение поглощения наблюдается у первого электролита на длине волны 208 nm, почти двукратное — для полосы от 202 до 211 nm второго электролита. Каких-либо новых областей поглощения у опытных вариантов воды по сравнению с контрольными не обнаружено. Этот факт указывает на то, что в процессе анодирования Al большая часть конечных продуктов электрохимических реакций была газообразной, ушедших из приэлектродной зоны образования, а оставшиеся, вероятно, представляют собой дисперсную фазу из частиц Al_2O_3 и/или нерастворимых в воде соединений гидролиза Al, поглощающих и сильно рассеивающих УФ излучение. Очевидно, что описанные для обоих электролитов спектральные закономерности справедливы только для названного металла. Эти соображения подтверждаются дополнительным УФ спектром ДВ, в которой при тех же условиях и режимах анодировалась танталовая проволока (чистота металла 99.99%) аналогичных размеров с Al. Как видно из рис. 5, *a*, спектр этого электролита сильно отличается от рассмотренных выше. Он полностью поглощает УФ излучение вплоть до 218 nm, после которой поглощение заметно уменьшается, но оказывается в три раза больше *A* для

Al-содержащих соединений ДВ в диапазоне 300–340 nm. При стоянии в течение недели „отработанной“ после анодирования тантала ДВ в ней был обнаружен визуально заметный осадок оксида этого металла.

2. *ЭЛ и структура Al_2O_3 при формировании в спиртах.* Замещение даже одного атома водорода в молекуле воды на углеводородный радикал (УГВР) полностью меняет свойства новообразованной молекулы, отражаясь на характере разрядки ее ГДГ при анодировании металлов в спиртах [18]. Как отмечалось в [18], такие изменения проявляются уже на уровне изомеров (УГВР с одинаковым составом химических элементов, но разным геометрическим строением). Достаточно привести пример недавно опубликованных данных работы [38], в которой выявлены существенные различия фотолюминесценции Al_2O_3 , электролизно сформированного в пропиловом и изопропиловом спиртах. Поэтому между спектрами ЭЛ Al_2O_3 в спиртах и воде очевидны различия. Это предположение наглядно подтверждает рис. 6. Из него видно, что в отличие от спектров ЭЛ оксида в воде спектральные максимумы люминесценции Al_2O_3 в спиртах приходятся на длинноволновую область (за исключением *Ipl* в период сканирования спектра с 1200 по 1500 s). Причем в спектрах также наблюдается динамичность интенсивности отдельных участков ЭЛ за все время анодирования Al. Так, в *Ethg* интенсивность люминесценции на участке 600–650 nm увеличивается к концу анодирования, а в *Dmea* —

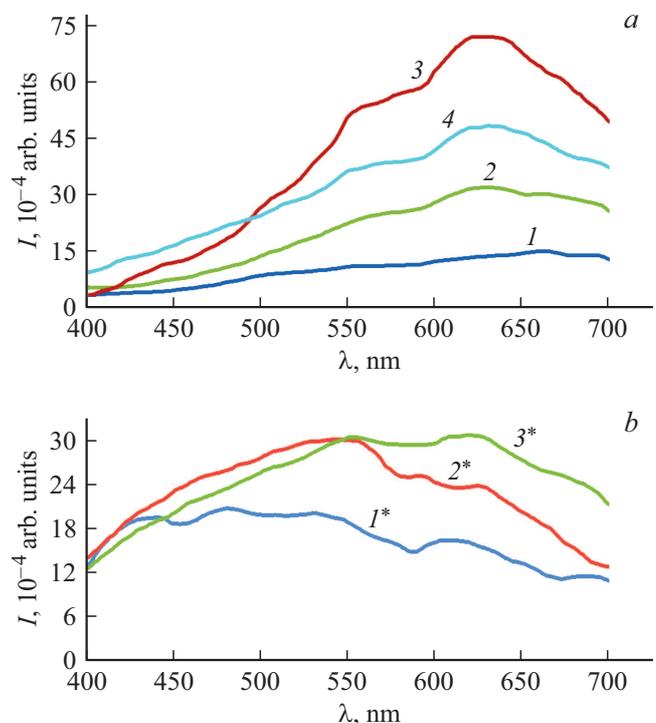


Рис. 6. Спектры ЭЛ Al_2O_3 , полученные при анодировании Al: *a* — в *Ethg* с 380 по 680 s (1), с 1300 по 1600 s (2), в *Dmea* с 380 по 680 s (3); с 1300 по 1600 s (4); *b* — в *Ipl* с 1200 по 1500 s (I^*); с 1850 по 2150 s (2^*); с 2200 по 2500 s (3^*).

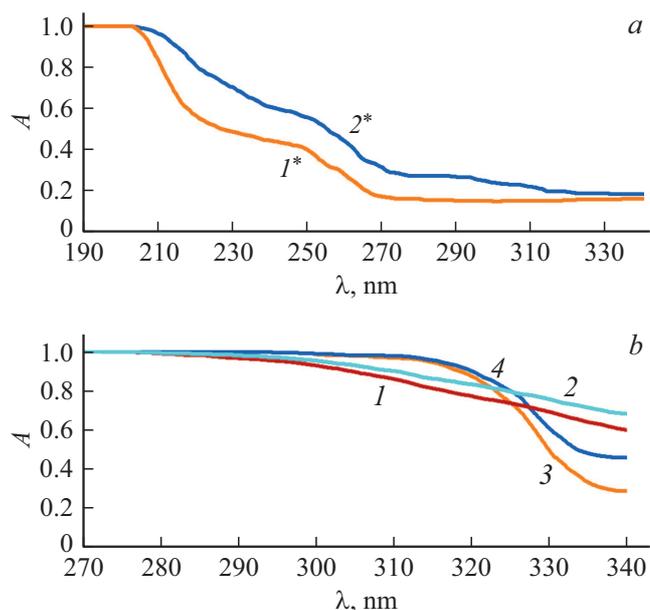


Рис. 7. УФ спектры поглощения *Ethg* (a), *Dmea* и *Ipl* (b): контроль *Ethg* (1^*), после анодирования Al в течение 1700 s (2^*), *Dmea* (1, 2), *Ipl* (3, 4) до (1, 3) и после анодирования Al в течение 1700 s (2) и 3600 s (4).

уменьшается (рис. 6, a). В случае *Ipl* преобладает коротковолновая составляющая ЭЛ с характерными максимумами в 440 ± 5 и 480 ± 7 nm за период анодирования 1200–1500 s, а к завершающей стадии этого процесса преобладающим становится максимум с $\lambda = 625 \pm 5$ nm (рис. 6, b). Характерно, что этот максимум присутствует в спектрах ЭЛ остальных спиртов (рис. 6, a), несмотря на существенные различия их УГВР и количества ГДГ в молекулах. Наличие этого максимума, как и общее сходство спектров люминесценции в исследованных спиртах, говорит об идентичности механизма протекающего в них процесса электролизного оксидирования Al и, согласно вышеупомянутым расчетам [21,37], соответствует энергетическим переходам порядка 2 eV с преимущественным участием радикалов Al_2 и AlH_2 .

Также как и в воде, образование радикалов в спиртах приводит к накоплению продуктов электролизного оксидирования, что следует из УФ спектров рис. 7. Поскольку *Dmea* и *Ipl* пропускают УФ излучение только более длинноволновое, чем соответственно 300 и 320 nm (рис. 7, b), то по спектрам, измеренным в диапазоне 270–340 nm, пока невозможно однозначно судить о степени концентрации этих продуктов. Однако в сравнении со спектром для *Ethg* (рис. 7, a) можно предполагать, что она должна быть того же порядка, что и при анодировании Al в воде.

Описанные выше отличия свойств молекул спиртов от воды проявляются не только в различии спектров ЭЛ Al_2O_3 , но и в разнородности структуры формируемого в них оксида, что демонстрирует рис. 8. Из него видно, что каждый из спиртов создает неповторимую структуру

Al_2O_3 как его поверхности, так и глубины. Причем ни одна из этих структур не имеет выраженной упорядоченности, а оксид, сформированный в *Dmea*, вообще представляет собой бесструктурную агломерацию пластинчатых, овальных и нитчатых элементов (рис. 8, d). Различается также и толщина пленок Al_2O_3 . Несмотря на то, что в *Ipl* анодирование протекало при максимальном времени 3600 s, толщина сформированного в нем оксида оказывается сопоставима с таковой для *Ethg* и в 10 раз меньше для *Dmea*. Таким образом, полученный на спиртах результат еще раз подтверждает вывод о необязательном наличии у Al_2O_3 упорядоченной и/или ячеисто-нанопористой структуры для генерации ЭЛ.

Напомним, что описанные структуры оксидов формировались в спиртах при фиксированных напряжениях (1200 V) и температуре (298 K). Очевидно, что вариацией этих и других параметров анодирования можно добиться получения Al_2O_3 иной структуры, включая и нанопористую определенной упорядоченности. На такую возможность указывает структура оксидной пленки, сформированной в *Ipl* и содержащей фрагменты с порами разной длины и диаметром от 20 до 130 nm, которые хаотично разветвляются, смыкаются и/или переплетаются друг с другом в глубине Al_2O_3 (рис. 8, e и f).

Заключение и выводы

Высоковольтное анодирование Al, как и других металлов в воде, представляет новую и экологически чистую технологию формирования оксидных пленок с наноструктурной организацией, а сопровождающая этот процесс ЭЛ — весьма чувствительным средством ее контроля. Кроме экологической составляющей названная технология имеет и экономическую, так как для ее реализации необходим электролит, состоящий только из одного вещества и не требующий каких-либо добавок. Эти условия представляют не только практический, но и научный интерес, в том числе для мало исследованной природы ЭЛ оксидных пленок, так как упрощают интерпретацию получаемых результатов, освобождая их от учета отмеченных добавок. Кроме того, не меньший интерес имеет анодирование металлов в „водоподобных“, а также других неводных электролитах, не содержащих ГДГ. Примером этого является анодирование Al в кетонах [19], особенностям и спектроскопии ЭЛ Al_2O_3 в которых планируется посвятить отдельную публикацию, а в обобщении результатов настоящих исследований сделаем следующие выводы.

1. За период 2000 s высоковольтного анодирования Al в ДВ происходит линейный рост пленки Al_2O_3 с характерной толщиной порядка 120 ± 15 nm, при которой достоверно регистрируется ЭЛ. Оксидная пленка данной толщины представляет собой сплошное, плотно прилегающее к металлу покрытие, не имеющее какой-либо четко выраженной организации структуры.

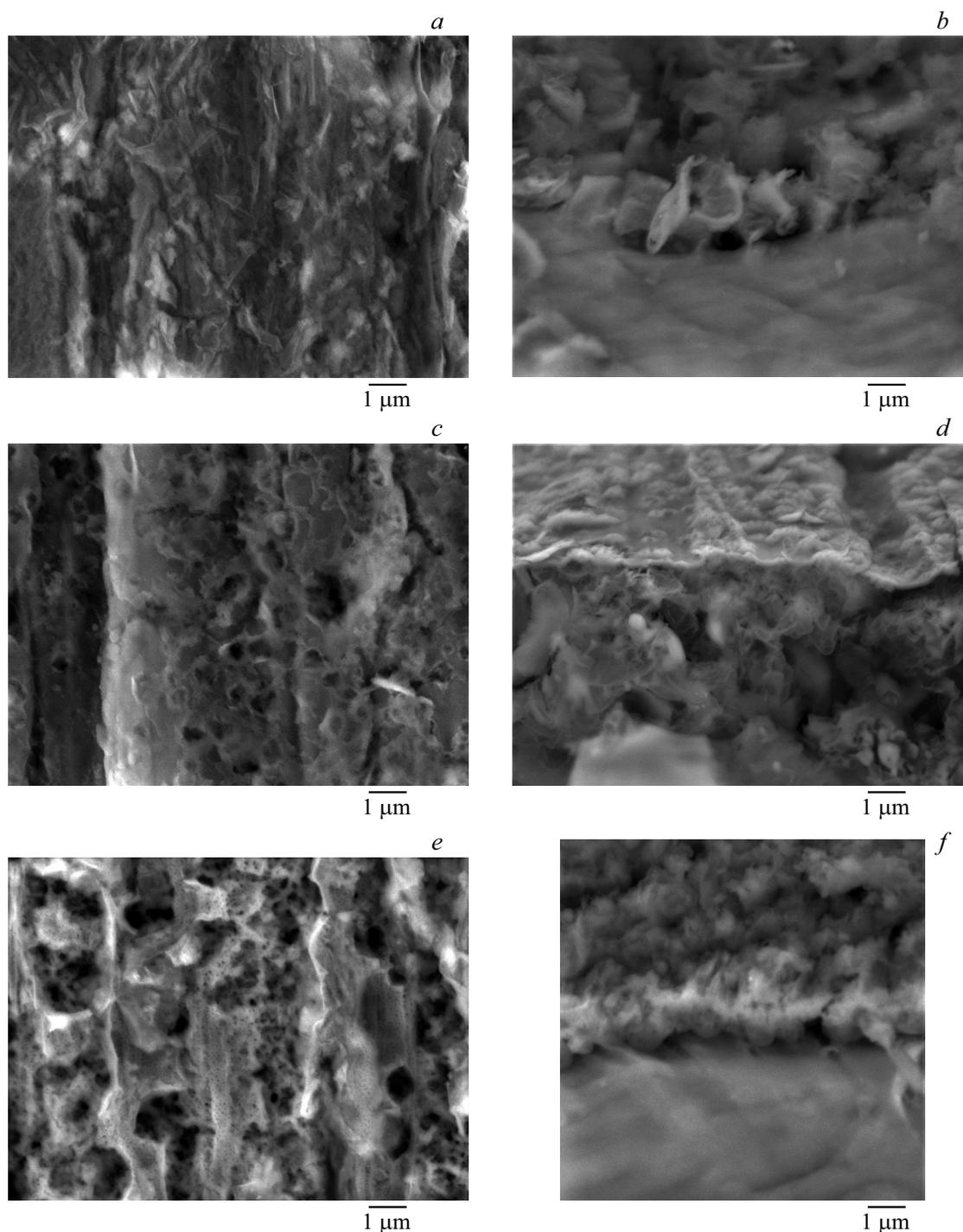


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности (*a, c, e*) и поперечных сколов Al_2O_3 (*b, d, f*), сформированного за время анодирования 1700 s в *Ethg* (*a, b*) и *Dmea* (*c, d*); в течение 3600 s в *Ipl* (*e, f*).

2. Показано, что в ДВ и ее дейтерийсодержащем аналоге — ДТВ возможно электролизное формирование Al_2O_3 упорядоченной ячеисто-нанопористой структуры, идентичной формируемой в водных растворах электролитов. При этом установлено, что наличие у Al_2O_3 названной структуры не является обязательным условием для генерации ЭЛ.

3. В диапазоне от 400 до 700 nm впервые зарегистрирован спектр ЭЛ Al_2O_3 , формируемого в ДВ и ДТВ, а также в спиртах различного состава их УГВР и количества ГДФ: *Ethg*, *Dmea* и *Ipl*. Между названными видами электролитов выявлены существенные различия спектров в них ЭЛ Al_2O_3 при одинаковых условиях анодирования металла. В ДВ и ДТВ преобладает корот-

коволновая составляющая излучения с $\lambda = 440 \pm 3$ nm, а в спиртах — длинноволновая с $\lambda = 625 \pm 5$ nm. За время электролизного оксидирования Al наблюдается нестационарность ЭЛ как по спектральному составу, так и по интенсивности отдельных участков спектра, идентичная описанной в работах других авторов для формируемого Al_2O_3 в водных растворах электролитов.

4. Для всех использованных для анодирования электролитов обнаружено изменение их УФ спектров поглощения, а также удельной электропроводности ДВ, указывающих на накопление (предположительно Al-содержащих) продуктов высоковольтного электролиза.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90112.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Zeković Lj.D., Urošević V.V. // *Thin Solid Films*. 1981. V. 78. Iss. 3. P. 279. doi.org/10.1016/0040-6090(89)90594-4
- [2] Zeković Lj.D., Urošević V.V. // *Thin Solid Films*. 1981. V. 86. Iss. 4. P. 347. doi 10.1016/0040-6090(81)90342-4
- [3] Zeković Lj.D., Urošević V.V., Jovanić B. // *Appl. Surf. Sci.* 1982. V. 11–12. P. 90. doi.org/10.1016/0378-5963(82)90055-1
- [4] Ягов В.В. // *ЖАХ*. 1996. Т. 51. № 5. С. 502.
- [5] Ягов В.В., Коротков А.С. // *ЖАХ*. 2006. Т. 61. № 10. С. 1090.
- [6] Mizuki I., Morisaki S., Baba N. // *Surface Technology*. 1992. V. 43. N 3. P. 221.
- [7] Гриднев А.Е., Чернышев В.В. // *Вестник ВГУ. Сер. Физика. Математика*. 2005. № 2. С. 8.
- [8] Wielage B., Alich G., Lampke Th., Nickel D. // *Key Engineering Materials*. 2008. V. 384. P. 263. doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.384.263
- [9] Mc. Keen // *Fluorinated coatings and finishes handbook*. 2006. P. 99. doi.org/10.1016/B978-081551522-7.50011-X
- [10] Ilango M.S., Mutalikdesai A., Ramasesha S. // *J. Chem. Sci.* 2016. V. 128. N 1. P. 153. doi 10.1007/s12039-015-1006-8
- [11] Вухарев А.В., Вухарев А.А. // *Ползуновский вестник*. 2010. № 3. С. 204.
- [12] Дубровский Л.А., Мельник В.Г., Одынец Л.Л. // *ЖФХ*. 1962. Т. 36. № 10. С. 2199.
- [13] Lisenkov A.D., Poznyak S.K., Zheludkevich M.L., Ferreira G.S. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. 364. doi 10.1149/2.0881607jes
- [14] Voon C.H., Derman M.N., Hashim U. et al. // *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 754–755. P. 1126. doi 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1126
- [15] Voon C.H., Lim B.Y., Hashim U. et al. // *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 754–755. P. 1131. doi 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1131
- [16] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. В. 10. С. 31. doi 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723; Ovechenko D., Boychenko A.P. // *Techn. Phys. Lett.* 2019. V. 45. Iss. 5. P. 503. doi 10.1134/S1063785019050250
- [17] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2019. Т. 16. № 2. С. 59. doi 10.31429/vestnik-16-2-59-67
- [18] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2019. Т. 16. № 3. С. 68. doi 10.31429/vestnik-16-3-68-75
- [19] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // *Опт. и спектр.* 2020. Т. 128. В. 2. С. 256. doi 10.21883/OS.2020.02.48971.280-19; Ovechenko D.S., Boychenko A.P. // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 250. doi 10.1134/S0030400X20020186
- [20] Сокол В.А. // *Докл. БГУИР*. 2003. Т. 1. № 1. С. 75.
- [21] Stojadinović S., Vasilčić R., Kasalica B. et al. // *Electrodeposition and Surface Finishing*. 2014. Part of the Modern Aspects of Electrochemistry book series (MAOE. V. 57). P. 241. doi 10.1007/978-1-4939-0289-7_5
- [22] Маркряян Э.С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 1. С. 55.
- [23] Батаронов И.Л., Гусев А.Л., Литвинов Ю.В. и др. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. № 1 (55). С. 118.
- [24] Patermarakis G. // *J. Electroanal. Chem.* 2014. V. 730. P. 69. doi 10.1016/j.jelechem.2014.07.034
- [25] Patermarakis G., Plytas J. // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 769. P. 97. doi 10.1016/j.jelechem.2016.03.012
- [26] Лукащук Т.С., Ларин В.И., Пиеничная С.В. // *Вестник Харьковского национального университета. Сер. Химия*. 2010. № 932. В. 19 (42). С. 112.
- [27] Аверин И.А., Губич И.А. // *Изв. вузов. Сер. Технические науки. Машиностроение и машиноведение*. 2013. № 2 (26). С. 91.
- [28] Lee W. Park S.-J. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 7487. doi 10.102/cr500002z
- [29] Kikuchi T., Nakajima D., Kawashima J. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. N 10. P. 1. doi 10.1016/j.apsusc.2014.05.204
- [30] Багоцкий В.С. *Основы электрохимии*. М.: Химия, 1988. 400 с.
- [31] Бойченко А.П., Овеченко Д.С., Колесник Д.А. // *Научный альманах*. 2020. № 7–1 (69). С. 126.
- [32] Belča I., Kasalica B., Zeković L., et al. // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. P. 993. doi.org/10.1016/S0013-4686(99) 00284-4
- [33] Lozada-Hidalgo M., Hu S., Marshall O., et al. // *Science*. 2016. V. 351. Iss. 6268. P. 68. doi.org/10.1126/science.aac9726
- [34] Shengying Cai, Tianwen Bai, Hao Chen, et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. N 1. P. 303. doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03267
- [35] Stojadinović S., Tadić M., Belča I., et al. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 7166. doi 10.1016/j.electacta.2007.05.054
- [36] Shimizu K., Tajima S. // *Electrochim Acta*. 1979. V. 24. Iss. 3. P. 309. doi.org/10.1016/0013-4686(79)85050-1
- [37] Kasalica B., Belča I., Stojadinović S. et al. // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 12315. doi.org/10.1021/jp0721200
- [38] Бойченко А.П., Овеченко Д.С., Механошин И.С. // *Научный альманах*. 2020. № 7–1 (69). С. 137.