

Особенности анодного оксида, формируемого анодированием алюминия в водных растворах хелатных комплексных соединений цинка и кобальта

А.А. Позняк^{1,*}, Г.Н. Knörnschild^{2,§}, А.Н. Плиговка¹, Т.Д. Ларин¹

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, Минск, Республика Беларусь, 220013.

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, 91501970 Porto Alegre – RS – Brasil.

*poznyak@bsuir.by, §Gerhard.Hans@ufrgs.br

В результате исследования процесса анодирования алюминия (99,999%) в гальваностатическом режиме в водных растворах $K_2[Zn(edta)]$ и $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ обнаружены периодические осцилляции анодного напряжения. Показано, что морфология оксидной плёнки и её ИК спектроскопические и фотолуминесцентные свойства зависят от ориентации поверхности анода относительно катода. Обнаружены существенные отличия морфологии и оптических свойств сформированных оксидных плёнок от получаемых в сходных условиях, но в традиционных кислотных электролитах.

Введение

Морфология, состав и кинетические особенности анодирования алюминия (Al) в традиционных кислотных электролитах, растворах солей щелочных металлов и их смесях достаточно хорошо изучены. В то же время, интересным с многих точек зрения представляется изучение как самого процесса, так состава и свойств оксидных плёнок, получаемых при анодировании Al в электролитах, содержащих комплексные соединения переходных металлов.

В данной работе исследовано анодирование Al (99,999%) в гальваностатическом (ГСт) режиме в широком интервале плотностей анодного тока ($1.5 - 110 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) в водных растворах $K_2[Zn(edta)]$ (0,5 М) и $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ (1.1 и 1.9 М), а также морфология, элементный состав и оптические свойства сформированных оксидных плёнок (ОП) Al.

Методика эксперимента

В работе был использован Al (99,999%) производства *Aldrich Chemical Company*; анодируемая площадь составляла порядка единиц cm^2 , менисковую область защищали барьерным оксидом, формируемым в 1% лимонной кислоте. Анодирование осуществляли в ГСт режиме ($j_a = \text{const}$) в стеклянной электрохимической ячейке с плоским платиновым катодом сравнимой с анодом площади; анод и катод были расположены вертикально и параллельно друг другу, при этом одна сторона анода

была ориентирована к катоду, другая – в противоположную сторону.

Для приготовления электролитов анодирования были синтезированы комплексы состава $K_2[Zn(edta)]$ и $K_3[Co(C_2O_4)_3]$. Методики приготовления комплексных соединений принципиально одинаковы. Вначале происходило осаждение гидроксида металла из раствора его сульфата с помощью КОН, после отделения и тщательной промывки гидроксида соответствующего металла его при интенсивном перемешивании растворяли в заранее приготовленном растворе $K_2H_2(edta)$ либо в растворе щавелевой кислоты.

Результаты и обсуждение

При анодировании Al в исследованных электролитах был обнаружен феномен периодической осцилляции напряжения [1]. Характер кинетик анодирования (зависимостей анодного напряжения от времени) в обоих электролитах был сходным, но кинетика анодирования в растворе $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ отличалась меньшей амплитудой колебаний напряжения и не столь отчётливо выраженной их периодичностью. ОП, полученные в растворах $K_2[Zn(edta)]$, окрашены в чёрный цвет и практически полностью поглощают в ИК диапазоне, а сформированные в 1,9 М растворе $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, имели голубоватую окраску с разбросанными по поверхности жёлтыми выпуклыми образованиями (рис. 1а, б, в).

Размеры и поверхностная плотность таких образований в любом из электролитов зависела от плотности тока и ориентации поверхности анода, что свидетельствует о низкой рассеивающей способности исследованных электролитов. Выпуклостей всегда оказывалось больше на стороне, обращённой к аноду, их количество возрастало с увеличением j_a и продолжительности анодирования вплоть до срастания.

На рис. 1г показаны ИК спектры пропускания ОП, изображённых на рис. 1б и 1в. Анализ полос поглощения показывает, что сформированные ОП отличаются существенным количеством сорбиро-

ванной и химически связанной воды и присутствием фаз гидраргиллита и бёмита на фоне практически полного отсутствия негидратированного оксида алюминия, что отличает их от обычных ОП.

Анализ спектров фотолюминесценции ОП, полученных в растворах $K_2[Zn(edta)]$ не выявил существенных отличий от аналогичных спектров обычных ОП, но фотолюминесцентные свойства ОП, сформированных в растворе $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ вновь продемонстрировали заметные особенности, выражающиеся в значительном изменении формы колокола спектра люминесценции, и также их зависимость от ориентации относительно катода.

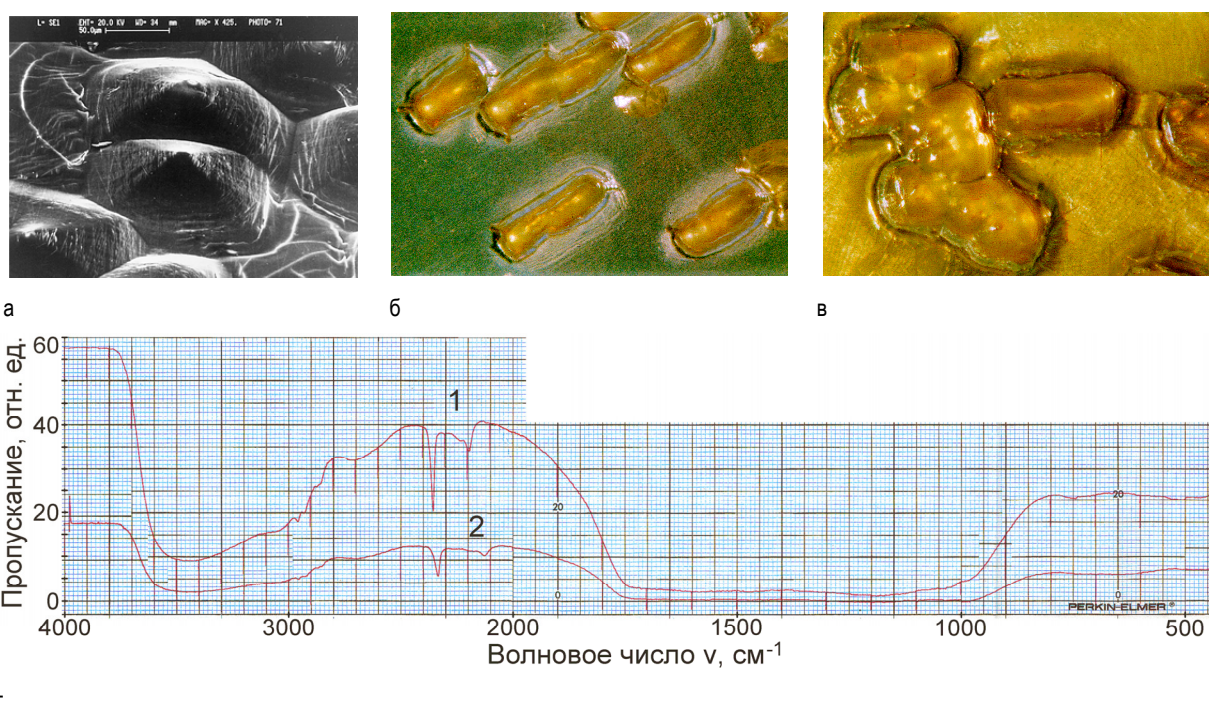


Рис. 1. Электронно-микроскопическое (а) и оптические (б, в) изображения поверхности ОП, сформированных в растворе $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ при плотности тока $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (сторона образца, обращённая к катоду), при плотности тока $110 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (стороны, обращённые от катода и к катоду), соответственно, и ИК спектры пропускания ОП, представленных на рис. 1б и в (кривые 1 и 2 соответственно (г))

Выводы

Исследование анодирования Al (99,999%) в ГСт режиме в водных растворах $K_2[Zn(edta)]$ и $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ выявило наличие периодических осцилляций анодного напряжения. Обнаружено, что морфология ОП и её ИК спектроскопические и фотолюминесцентные свойства зависят от ориентации анода относительно катода. Обнаружены существенные отличия морфологии оптических свойств сформированных ОП от получаемых

в сходных условиях, но в традиционных кислотных электролитах.

Литература

1. Позняк А.А. Особенности плёнок анодного оксида алюминия, формируемого электрохимическим анодированием в водных растворах, содержащих хелатные комплексные соединения цинка и кобальта [Электронный ресурс]. – Режим доступа – https://nanosymp.ru/conf Uploads/pdf/Poznyak_AA_5fa7f027e87b02.28231988.pdf. — Дата доступа: 01.01.2021.