

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

Сотничук Елена Олеговна

**Пористые несущие основы из анодного оксида алюминия
для высокотемпературных применений**

1.4.15 – Химия твердого тела

1.4.6 – Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Росляков Илья Владимирович

к.х.н. Напольский Кирилл Сергеевич

Москва – 2025

Оглавление

1	Список сокращений и обозначений	5
2	Введение.....	6
3	Обзор литературы	11
3.1	Морфология анодных оксидных плёнок на поверхности алюминия	11
3.1.1	Физико-химические основы анодирования алюминия в порообразующих электролитах	11
3.1.2	Стадии формирования пористой структуры.....	14
3.1.3	Параметры структуры пористых плёнок АОА.....	15
3.1.4	Условия получения упорядоченных пористых структур	18
3.1.5	Методика двухстадийного окисления АОА	20
3.1.6	Модели формирования упорядоченной пористой структуры.....	21
3.1.7	Целенаправленный поиск условий самоупорядочения АОА.....	27
3.2	Термические превращения пористых плёнок АОА.....	32
3.2.1	Кристаллические модификации оксида алюминия.....	32
3.2.2	Термические превращения анодного оксида алюминия	36
3.2.3	Влияние условий термической обработки на морфологию пористой структуры	40
3.2.4	Влияние условий термической обработки на химическую стабильность АОА	43
3.3	Механические свойства пористых плёнок АОА.....	44
3.3.1	Подходы к изучению механических свойств пористого АОА	44
3.3.2	Влияние пористости АОА на модуль Юнга	47
3.3.3	Влияние толщины АОА на модуль Юнга	48
3.3.4	Влияние условий термической обработки АОА на модуль Юнга	49
3.4	Применение пористых плёнок АОА в качестве несущей основы для ТОТЭ	51
3.4.1	Устройство твердооксидных топливных элементов.....	51
3.4.2	Переход ТОТЭ к конструкции с несущей основой.....	52
3.4.3	Формирование ТОТЭ на несущей основе из АОА.....	54

3.4.4	Термическая обработка слоя твёрдого электролита YSZ.....	56
3.5	Постановка работы	57
4	Экспериментальная часть.....	59
4.1	Получение пористых плёнок АОА.....	59
4.1.1	Предварительная подготовка поверхности алюминия	59
4.1.2	Установка для анодного окисления алюминия	60
4.1.3	Одностадийное анодирование.....	61
4.1.4	Двухстадийное анодирование	62
4.2	Формирование слоёв твёрдого электролита YSZ на несущей основе из оксида алюминия	62
4.2.1	Нанесение платинового электрода	62
4.2.2	Формирование слоя твёрдого электролита методом аэрозольного напыления в вакууме.....	62
4.2.3	Формирование слоя твёрдого электролита методом центрифугирования ..	64
4.3	Термическая обработка АОА и функциональных слоёв на его поверхности.....	64
4.4	Методы исследования.....	65
4.4.1	Линейная вольтамперометрия и стационарные поляризационные кривые.....	65
4.4.2	Хроноамперо/кулонометрия.....	65
4.4.3	Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ	66
4.4.4	Гравиметрия	66
4.4.5	Термический анализ	67
4.4.6	Рентгенофазовый анализ.....	67
4.4.7	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.....	68
4.4.8	Испытания на одноосное растяжение	68
4.4.9	Гранулометрический анализ.....	69
4.4.10	Измерение газопроницаемости	69
4.4.11	Измерение проводимости YSZ на постоянном токе.....	70

5	Обсуждение результатов	71
5.1	Анодное окисление алюминия в различных электролитах	71
5.1.1	Анодное окисление алюминия в щавелевой кислоте	71
5.1.2	Анодное окисление алюминия в серной кислоте.....	74
5.1.3	Анодное окисление алюминия в смеси щавелевой и серной кислот	76
5.1.4	Анодное окисление алюминия в селеновой кислоте	78
5.1.5	Анодное окисление алюминия в фосфорной кислоте	81
5.1.6	Анодное окисление алюминия в фосфористой кислоте.....	83
5.1.7	Выбор условий формирования пористых плёнок АОА для высокотемпературных применений.....	87
5.1.8	Двухстадийное анодирование при высоких плотностях тока.....	89
5.2	Термические свойства пористых плёнок АОА	91
5.3	Механические свойства пористых плёнок АОА.....	95
5.3.1	Влияние пористости АОА на механические свойства.....	95
5.3.2	Влияние толщины АОА на механические свойства	96
5.3.3	Влияние условий термической обработки на механические свойства АОА	97
5.4	Формирование слоёв твёрдого электролита на несущей основе из АОА	97
5.4.1	Формирование платинового электрода	97
5.4.2	Формирование слоя твёрдого электролита YSZ с помощью аэрозольного напыления в вакууме.....	99
5.4.3	Формирование слоя твёрдого электролита YSZ с помощью центрифугирования	101
6	Заключение	108
6.1	Выводы.....	108
7	Список литературы	111
8	Благодарности	122

1 Список сокращений и обозначений

АОА	анодный оксид алюминия
ГПУ	гексагональная плотнейшая упаковка
ГЦК	гранецентрированная кубическая решётка
ДТА	дифференциальный термический анализ
КПУ	кубическая плотнейшая упаковка
ЛВА	линейная вольтамперометрия
РСМА	рентгеноспектральный микроанализ
РФА	рентгенофазовый анализ
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ТГ	термогравиметрия
ТОТЭ	твердооксидный топливный элемент
ТЭ	топливный элемент
ЭДС	электродвижущая сила
ЯМР	спектроскопия ядерного магнитного резонанса
GDC	оксид церия, допированный гадолинием
LSCF	феррит лантана-стронция-кобальта
LSM	манганит лантана-стронция
YSZ	оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия
D_{int}	расстояние между центрами соседних пор
D_p	диаметр пор
E	модуль Юнга
E_A	кажущаяся энергия активации
F	газопроницаемость
h	толщина
j	плотность тока
q	удельный заряд
P	пористость
Q	заряд
S	видимая площадь образца
T	температура
$T_{\text{ф.п.}}$	температура фазового перехода
U	напряжение анодирования
ε	эффективность формирования оксидного слоя
ξ	объёмное расширение материала
σ	предел прочности проводимость

2 Введение

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов, которые располагаются перпендикулярно поверхности, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Параметры структуры АОА – диаметр пор (D_p) и расстояние между центрами соседних пор (D_{int}) – можно варьировать в широких пределах от десятков до сотен нанометров путём выбора условий анодирования. Это обуславливает широкое практическое использование АОА, например, в качестве матриц для формирования одномерных наноструктур [1,2], мембран для газоразделения и диализа [3,4] и фотонных кристаллов [5,6]. Для вышеуказанных задач может быть использован аморфный АОА без дополнительной термической обработки.

Менее изученной, но не менее перспективной является высокотемпературная область применения АОА. В частности, АОА является хорошим кандидатом на роль несущей основы для планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). После кристаллизации в фазу корунда данный материал химически и термически стабилен при температурах получения и работы ТОТЭ, а также обладает высокой проницаемостью благодаря наличию сквозных непересекающихся каналов в структуре, что позволяет подводить топливо или окислитель непосредственно к электродам. Впервые возможность создания ТОТЭ на основе АОА была продемонстрирована в 2006 году [7]. В 2020 году [8] была показана возможность достижения рекордных мощностей ~ 2 Вт/см² при температурах 600–650 °С.

Авторы большинства опубликованных исследований по данной тематике используют коммерчески доступный АОА с $D_{int} \sim 100$ нм, $D_p \sim 50$ нм и толщиной $h \sim 50$ мкм, способный выдержать температуры до 1200 °С, что превышает рабочие температуры ТОТЭ (800–1000 °С). Однако рекристаллизационный отжиг функциональных слоёв ТОТЭ может потребовать больших температур. Например, при термической обработке традиционно используемого в качестве твёрдого электролита оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), предпочтительна обработка при температурах 1300–1500 °С [9,10]. Повысить максимальную температуру эксплуатации подложек из АОА можно за счёт увеличения D_{int} до ~ 300 –500 нм [11]. Увеличение h позволит улучшить механические свойства несущей основы и, как следствие, стабильность многослойных систем на её поверхности. Отметим, что необходимым условием получения АОА с $h \geq 100$ мкм и достаточной механической стабильностью является высокая скорость формирования пористого материала. Вопрос о получении несущей основы с необходимыми параметрами пористой структуры и

заданными функциональными свойствами на данный момент не решён, что делает поиск новых режимов анодирования, а также последующей термической обработки АОА актуальным направлением исследования.

В связи с этим целью работы является разработка новых режимов анодирования алюминия, приводящих к формированию пористого анодного оксида алюминия с высокой термической и механической стабильностью для высокотемпературных применений.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Целенаправленный подбор условий анодного окисления алюминия, приводящих к формированию с высокой скоростью оксидных плёнок с упорядоченной системой пор.
- Аттестация термических свойств АОА, подбор условий термической обработки, обеспечивающих механическую целостность, высокую газопроницаемость и сохранение параметров пористой структуры при температурах, превышающих 1300 °С.
- Исследование механических свойств АОА в зависимости от параметров пористой структуры и условий термической обработки.
- Формирование функциональных слоёв YSZ на поверхности АОА, исследование их морфологии и электропроводящих свойств.

В качестве объектов исследования в работе выступают пористые плёнки АОА, полученные анодированием алюминия в различных условиях и, как следствие, характеризующиеся различными параметрами системы пор, а также многослойные структуры на поверхности несущей основы из АОА.

Научная новизна:

- Найдены новые условия анодирования алюминия в серной, селеновой, фосфористой, смеси серной и щавелевой кислот, приводящие к формированию АОА с гексагональной упаковкой каналов в плоскости оксидной плёнки. В частности, впервые детально изучен процесс анодирования алюминия в 0,3 М селеновой кислоте в диапазоне напряжений вплоть до 100 В, на количественном уровне аттестованы массовая доля примесей, коэффициент объёмного расширения, удельный заряд, эффективность формирования оксидного слоя.
- Предложен новый универсальный подход к формированию пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких плотностях тока, который позволяет избежать перестройки пористой структуры на стадии развёртки напряжения.

– Впервые изучены фазовые превращения АОА, полученного анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, при термической обработке. На основе экспериментальных данных предложена программа отжига, приводящая к кристаллизации АОА в фазу корунда с сохранением исходной пористой структуры при 1300 °С в течение не менее 60 часов.

– Впервые проведено систематическое изучение механических характеристик АОА, полученного анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, в зависимости от параметров пористой структуры и условий термической обработки.

Практическая и теоретическая значимость работы:

– Новые условия формирования пористой структуры АОА с гексагональной упаковкой каналов и ранее не достижимым расстоянием между центрами соседних пор расширяют диапазон возможных практических применений материала.

– Всесторонняя аттестация процесса анодирования алюминия в селеновой и фосфористой кислотах позволила установить экспериментальные значения различных параметров изучаемых систем (массовой доли примесей, коэффициента объёмного расширения, удельного заряда, эффективности формирования оксидного слоя, энергии активации), которые востребованы для уточнения теоретических моделей самоорганизации структуры АОА.

– Предложенный универсальный подход к двухстадийному анодированию, ключевой стадией которого является развёртка напряжения в слабом электролите, может быть использован для формирования АОА, упорядоченного по всей толщине материала, при высоких плотностях тока в различных электролитах.

– Зависимости механических свойств АОА (предела прочности и модуля Юнга) от пористости и толщины, а также термической предыстории материала могут быть использованы для моделирования результатов прочих механических испытаний, а также оценки прочностных характеристик устройств на его основе.

– Методика получения стабильных при температурах ≥ 1300 °С пористых плёнок АОА, а также демонстрация возможности формирования функциональных слоёв на их поверхности, послужат толчком к разработке высокотемпературных устройств, в частности, планарных ТОТЭ с высокими мощностными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

- Линейная вольтамперометрия позволяет осуществлять целенаправленный поиск условий анодного окисления алюминия в порообразующих электролитах, приводящих к формированию оксидных плёнок АОА с малодефектной гексагональной упаковкой пор в плоскости.
- Плотный оксидный слой барьерного типа, предварительно сформированный на поверхности алюминия путём анодирования в растворе слабой кислоты, эффективно снижает плотность тока при последующем ступенчатом повышении напряжения в порообразующем электролите.
- Отжиг АОА по многоступенчатой программе с медленным нагревом вблизи температур фазовых переходов приводит к кристаллизации аморфного АОА в фазу корунда с сохранением исходной морфологии пористой структуры.
- Предел прочности и модуль Юнга анодного оксида алюминия уменьшаются при увеличении пористости и толщины, а также в результате кристаллизационного отжига.
- Методы аэрозольного напыления и центрифугирования с последующей термической обработкой позволяют формировать на поверхности анодного оксида алюминия однородные слои твёрдого электролита YSZ микронной толщины.

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, взаимодополняющих друг друга; воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их согласованностью между собой и с литературными данными; публикациями в рецензируемых научных журналах и апробацией на международных и всероссийских научных конференциях.

Личный вклад состоит в постановке цели и задач исследования, анализе и систематизации литературных данных, получении и термической обработке АОА и функциональных слоёв на его поверхности, анализе и интерпретации полученных данных, представлении их на научных конференциях, а также подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Публикации и апробация работы:

По теме научно-квалификационной работы опубликовано 3 научные статьи в журнале *Electrochimica Acta* и 1 обзор в журнале *Journal of Solid State Electrochemistry*, индексируемых системами Web of Science и Scopus, и 1 статья в журнале *Электрохимия / Russian Journal of Electrochemistry*, индексируемом системами Web of Science, Scopus и РИНЦ. Результаты работы представлены на различных конференциях в виде стендовых и устных докладов, в том числе: XXIV, XXIX-XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2017, 2022–2024), XIX, XXI-XXII Всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» (online, 2020; Красновидово, 2022–2024), XII-XIII Всероссийская конференция молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2023, 2024), XII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плёт, 2021), VII Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2020), LII, LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2018, 2020), 1st International young scientist forum (Австрия, 2019), 50th IFF Spring school «Scattering! Soft, functional and quantum materials» (Германия, 2019), XIII Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Физико-химия» (Москва, 2018), Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов» (Москва, 2017), IV Международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные плёнки и покрытия» (Петрозаводск, 2017), XXVII Менделеевская конференция молодых учёных (Уфа, 2017).

Объём и структура работы:

Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 123 страницах, содержит 84 рисунка, 8 таблиц и 128 ссылок на литературные источники.

3 Обзор литературы

3.1 Морфология анодных оксидных плёнок на поверхности алюминия

Анодное окисление является одним из широко используемых способов увеличения толщины естественного оксидного слоя на поверхности алюминия и сплавов на его основе. В зависимости от химической природы электролита могут быть получены плёнки барьерного (сплошные) или пористого типа (рис. 3.1).

Для формирования плёнок барьерного типа необходимы электролиты с нейтральным рН. Поскольку АОА является диэлектриком, барьерные слои АОА могут быть получены лишь небольшой толщины (обычно менее нескольких сотен нанометров). Для получения

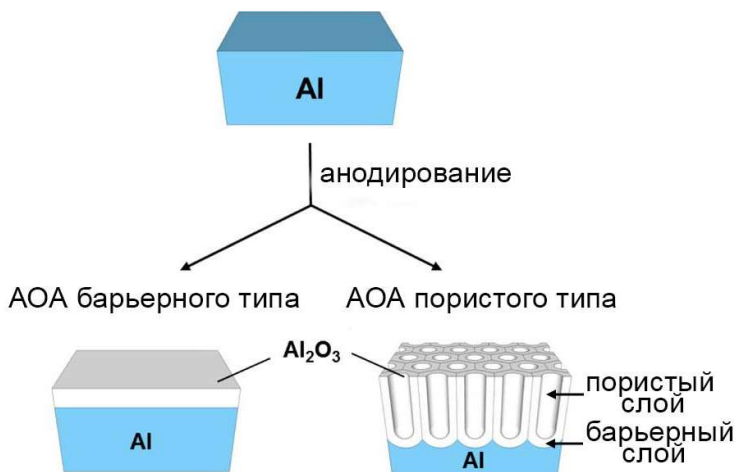


Рис. 3.1. Схематичное изображение АОА различной морфологии [12].

пористых плёнок используют кислые или щелочные электролиты. После анодирования поры не сквозные – с одной стороны они закрыты сплошным слоем оксида, отделяющим металл от электролита и имеющим толщину, линейно зависящую от напряжения анодирования с коэффициентом ~ 1 нм/В [13].

Пористые плёнки представляют бóльший интерес для науки и техники благодаря возможностям достижения толщин вплоть до сотен микрон и контроля параметров пор, а также получения нанокомпозитных материалов при заполнении пор различными веществами. В дальнейшем речь пойдёт про пористый АОА.

3.1.1 Физико-химические основы анодирования алюминия в порообразующих электролитах

На рисунке 3.2 показана схема процессов, протекающих при анодном окислении алюминия в щавелевой кислоте. Следует отметить, что на представленной схеме не указано наличие двух слоёв, из которых в действительности состоит АОА: внутреннего (высокочистого и более плотного) и внешнего, содержащего в структуре анионы кислоты и молекулы воды [14]. Помимо этого, состав АОА обозначен как Al_2O_3 , что можно рассматривать лишь как модельное приближение.

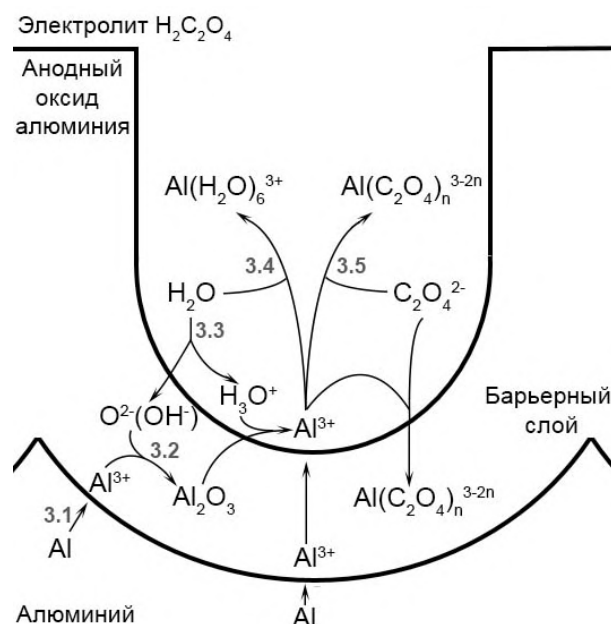


Рис. 3.2. Схема реакций, протекающих при анодном окислении алюминия в растворе щавелевой кислоты у основания пор [15]. Цифрами обозначены элементарные реакции, приведённые в тексте.

Процессы, приводящие к формированию пористого АОА, происходят в барьерном слое, разделяющем металл и электролит у основания пор. В упрощённом виде их можно представить в виде следующих элементарных реакций [15].

На границе алюминий/барьерный слой происходит электрохимическое окисление алюминия:



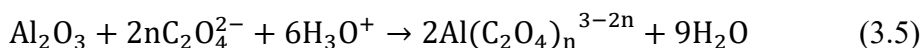
На границе барьерный слой АОА/электролит у основания пор за счёт депротонирования воды образуются анионы O^{2-} :



Ионы алюминия Al^{3+} и кислорода O^{2-} , формирующиеся в результате окисления алюминия (реакция 3.1) и депротонирования молекул воды (реакции 3.2а и 3.2б) соответственно, под действием внешнего электрического поля мигрируют навстречу друг другу через оксидный слой [16]:



Параллельно с процессом формирования АОА происходит его растворение за счёт гидратации и/или комплексообразования ионов алюминия Al^{3+} с молекулами воды и анионами кислоты:



При гидролизе алюминия в отсутствие органических комплексообразователей в зависимости от значения pH могут образовываться моно- и полиядерные соединения с различным соотношением воды и гидроксид-ионов: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ [17,18]. В большинстве электролитов анодирования $\text{pH} < 2$, в связи с чем преобладающей формой является $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [19].

Оксалат-ионы хорошо связывают ионы алюминия, образуя мооядерные комплексы $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$. С помощью ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования аналита после растворения АОА было подтверждено образование комплекса с $n = 3$ [17,20]. В работе [21], однако, основанной также на данных ИК-спектроскопии, утверждается, что полного совпадения спектров, полученных при анализе жидкостей после растворения плёнок АОА и $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нет, и комплексы имеют более сложное строение. Образование комплексов, соответствующих формуле с $n = 1; 2$, было показано с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{27}Al [17]. Могут существовать и другие, более сложные формы, но при низком pH и низких концентрациях ионов алюминия их присутствием можно пренебречь.

Описанные в литературе данные согласуются с диаграммой распределения Al в зависимости от pH, полученной для раствора, содержащего 1 мкМ Al^{3+} и 300 мМ $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, с использованием программного обеспечения SPANA, основанного на алгоритмах SOLGASWATER [22] и HALTAFALL [23] (рис. 3.3). Согласно расчётам, преобладающими формами в растворе являются оксалатные комплексы $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ и $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

По мнению авторов работы [24], энергия активации реакций 3.4 и 3.5 может существенно уменьшаться при действии электрического поля вследствие поляризации связей Al–O (рис. 3.4). При наличии внешнего электрического поля длина связи Al–O увеличивается, что приводит к её ослаблению. В результате ионы алюминия Al^{3+} легче переходят из слоя АОА в раствор электролита с образованием комплексов согласно уравнениям реакций (3.4) и (3.5).

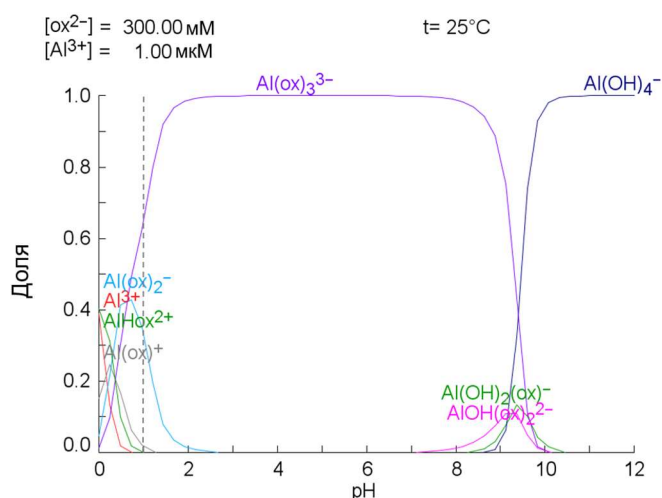


Рис. 3.3. Диаграмма распределения форм Al в растворе, содержащем 1 мкМ Al^{3+} и 300 мМ $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$, в зависимости от pH при 25 °C.

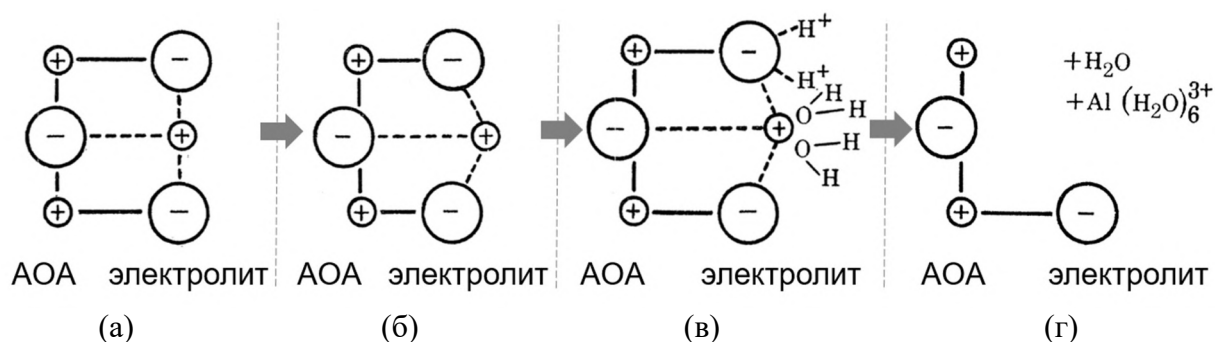


Рис. 3.4. Схема растворения АОА в кислом электролите под действием электрического поля. Структура АОА до (а) и после (б) приложения электрического поля. Удаление ионов из структуры АОА в результате гидратации (в, г) [24].

Морфология и скорость роста пористой плёнки определяются балансом между процессами образования оксида (реакция (3.3)) и его растворением (реакции (3.4) и (3.5)). Вследствие концентрирования силовых линий электрического поля на дне каналов, преимущественное растворение АОА происходит именно в данных областях пористой плёнки. Вышеописанный процесс является движущей силой формирования каналов с высокой анизотропией.

3.1.2 Стадии формирования пористой структуры

Типичная зависимость плотности тока от времени для процесса анодного окисления алюминия при постоянном напряжении в порообразующем электролите представлена на рисунке 3.5а. Рисунок 3.5б схематично иллюстрирует стадии формирования пористой структуры.

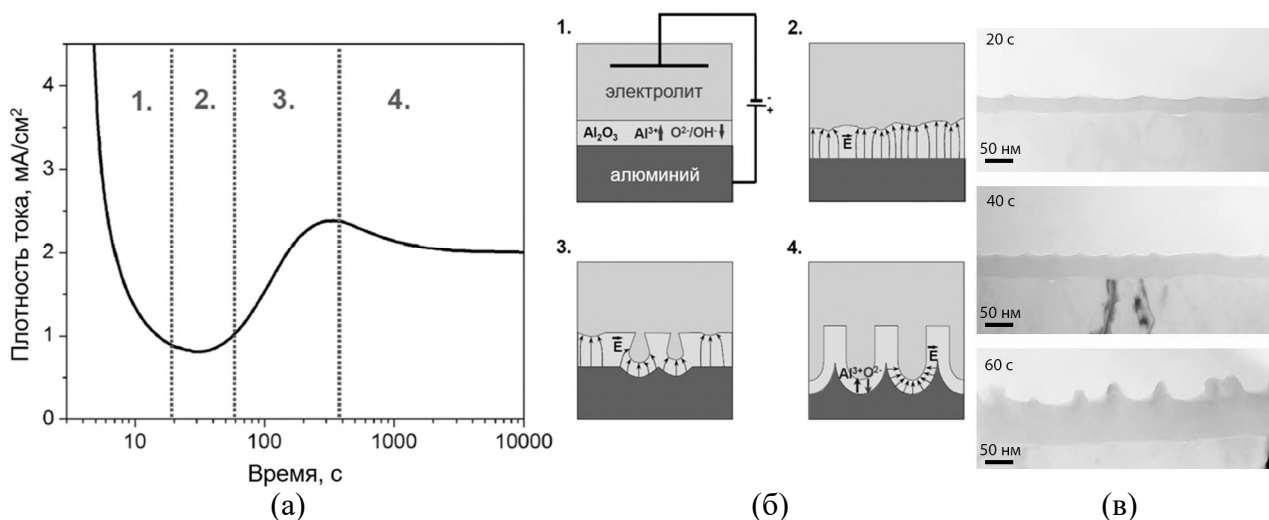


Рис. 3.5. Типичный вид зависимости плотности тока от времени анодирования при формировании пористых плёнок при постоянном напряжении (а) и схематичное изображение стадий формирования пористой структуры (б) [25]. ПЭМ-изображения поперечного сечения плёнок АОА на поверхности алюминия, сформированных анодированием в 0,4 М H_3PO_4 при 4,5 mA/cm^2 в течение 20, 40 и 60 с [26].

На первом этапе происходит формирование на поверхности алюминия оксидного слоя барьерного типа (*стадия 1*). Плотность тока уменьшается вследствие уменьшения напряжённости электрического поля в диэлектрике (оксиде алюминия) по мере увеличения его толщины. При достижении определённой толщины АОО (несколько десятков нанометров) наблюдается морфологическая неустойчивость – появление выступов на верхней границе оксидного слоя, в то время как интерфейс металл|оксид остаётся ровным (рис. 3.5в). Места с наименьшей толщиной оксида являются зародышами пор, так как в них протекает большая плотность тока и за счёт локального разогрева выше скорость растворения оксида. Наиболее вероятной причиной морфологической неустойчивости является нелинейность миграции ионов [27]. Зависимость плотности тока от времени на этом этапе проходит через минимум. Затем плотность тока начинает возрастать: происходит рост пор, сопровождающийся перестроением структуры и выравниванием расстояний между центрами соседних пор. При этом уменьшается количество растущих пор, так как при зарождении расстояние между центрами зародышей меньше расстояния между центрами соседних пор в установившемся режиме роста АОО (*стадия 3*). В дальнейшем плотность тока приходит к стационарному значению, а поры растут вертикально к поверхности металла без существенных перестроений (*стадия 4*).

3.1.3 Параметры структуры пористых плёнок АОО

Идеализированную структуру пористых плёнок АОО можно представить в виде массива однородных по размеру цилиндрических каналов, которые располагаются перпендикулярно подложке, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив (рис. 3.6). Основные параметры данных плёнок (диаметр пор – D_p , расстояние между центрами соседних пор – D_{int} , пористость – P , толщину – h) можно контролировать путём подбора условий анодирования.

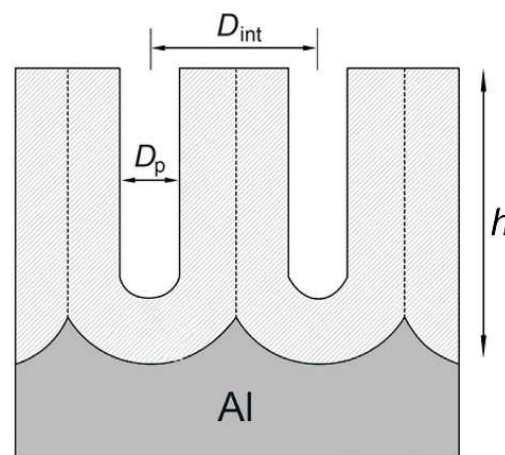


Рис. 3.6. Основные параметры структуры пористых плёнок АОО [12].

Диаметр пор

В 1970 году на примере АОО, полученного в 0,4 М фосфорной кислоте при температуре 25 °С и напряжениях 80–120 В, было показано, что диаметр пор линейно зависит от напряжения анодирования с коэффициентом 1,29 нм/В [24]. Однако, данная

корреляция оказывается неверной для широкого диапазона условий анодирования, и в действительности диаметр пор зависит от множества факторов (рис. 3.7а).

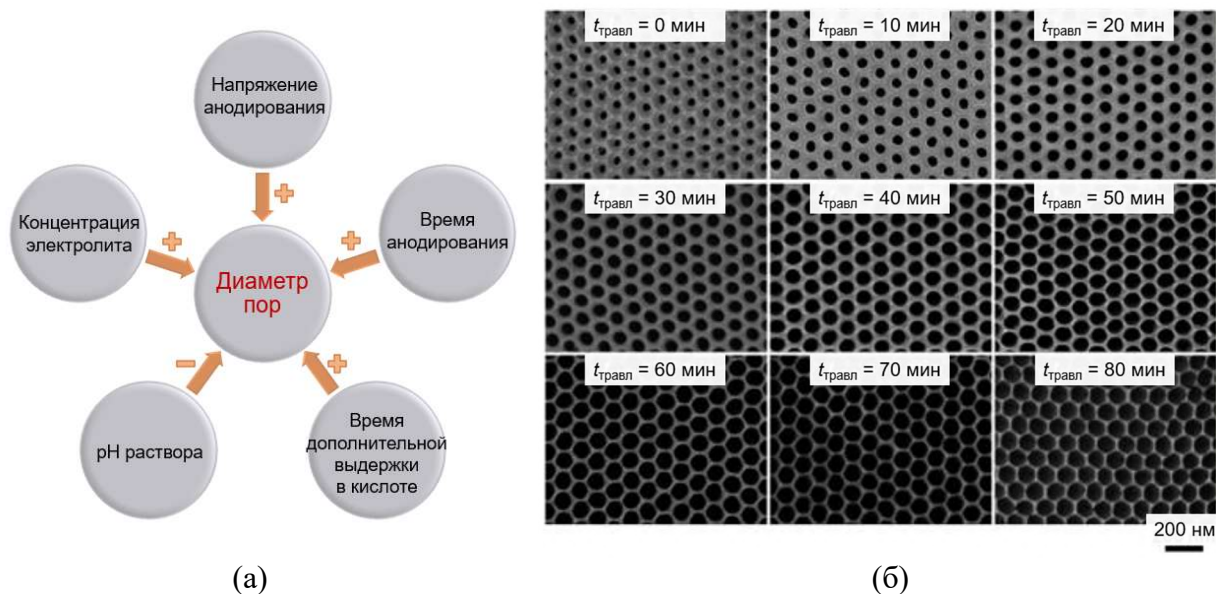


Рис. 3.7. Влияние условий анодирования на диаметр пор АОА (а) [1]. Эволюция пористой структуры АОА, полученного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В, в зависимости от времени травления в 5% H_3PO_4 при температуре 29 °С (б) [28].

Диаметр пор может быть дополнительно увеличен после анодирования путём травления АОА в кислой среде. Например, в работе [28] показано, что при помещении АОА, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В, в 5% фосфорную кислоту при температуре 29 °С в зависимости от времени выдержки можно получить пористые структуры с D_p от 35 до 90 нм (рис. 3.7б).

Расстояние между центрами соседних пор

На рисунке 3.8 представлена зависимость D_{int} от напряжения анодирования для пористых плёнок АОА, полученных в различных электролитах.

Обратим внимание на два типа точек на приведённом графике. Существуют две принципиально различные методики получения АОА с упорядоченной системой пор: анодирование при низких плотностях тока (менее 20 mA/cm^2 [29]), применяемое в технологии для получения декоративных и электроизоляционных покрытий (по ГОСТ 9.305-84 – Ан.Окс., в англ. литературе – *mild anodizing*), и анодирование при высоких плотностях тока (более 20 mA/cm^2 [29]), используемое для формирования твёрдых покрытий (по ГОСТ 9.305-84 – Ан.Окс.тв, в англ. литературе – *hard anodizing*).

При малых плотностях тока расстояние между центрами соседних пор прямо пропорционально напряжению анодирования с коэффициентом 2,5 нм/В [12]. При

высоких плотностях тока тангенс угла наклона кривой уменьшается до 1,9 нм/В из-за повышения температуры на границе металл/оксид и утонения барьерного слоя [13].

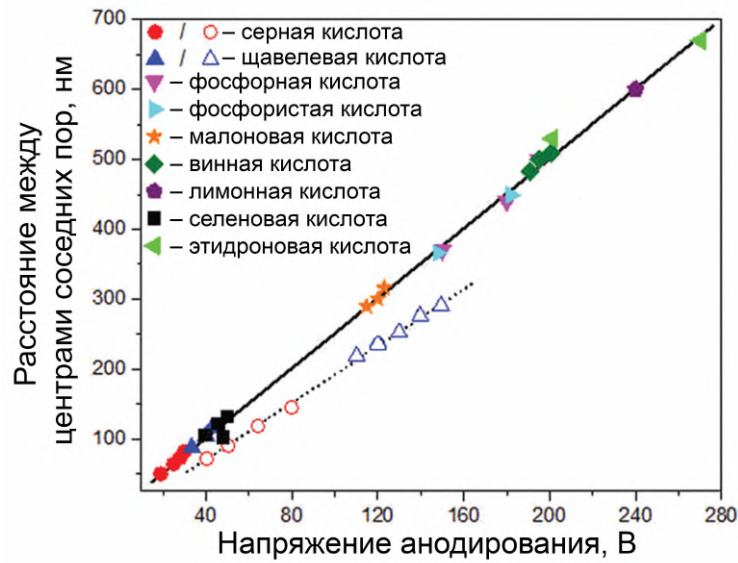


Рис. 3.8. Зависимость D_{int} от напряжения анодирования для АОА, полученного в различных электролитах. Заполненные точки и сплошная линия и полые точки и пунктирная линия соответствуют получению АОА при малых (менее 20 мА/см²) и больших (более 20 мА/см²) плотностях тока соответственно [2].

D_{int} – более строгий параметр, чем D_p , он определяется преимущественно напряжением анодирования и существенно не изменяется при варьировании других условий анодирования, а также в ходе проведения дополнительных стадий постобработки АОА. Поэтому в дальнейшем для описания пористой структуры будет в первую очередь использоваться D_{int} .

Пористость

Пористость АОА представляет собой отношение объема пор к объему плёнки и в приближении двумерной гексагональной упаковки может быть рассчитана по формуле:

$$P = \frac{v_{\text{пор}}}{v_{\text{АОА}}} = \frac{\sqrt{3} \cdot \pi \cdot D_p^2}{6 \cdot D_{\text{int}}^2}. \quad (3.6)$$

Толщина

Согласно закону Фарадея, количество окисленного алюминия, а, следовательно, и толщина АОА пропорциональны протёкшему заряду:

$$h = \frac{q \cdot Q}{S}, \quad (3.7)$$

здесь S – площадь образца, Q – суммарный заряд, протекающий за время анодирования, q – коэффициент пропорциональности, зависящий от условий анодного окисления и определяющийся экспериментально. При малых плотностях тока независимо от природы электролита $q \approx 0,5 \text{ см}^2 \cdot \text{мкм} / \text{Кл}$. С ростом напряжения анодирования данный параметр

увеличивается, например, для 0,3 М щавелевой кислоты $q = 0,415 \text{ см}^2 \cdot \text{мкм} / \text{Кл}$ при $U = 40 \text{ В}$, $q = 0,448 \text{ см}^2 \cdot \text{мкм} / \text{Кл}$ при $U = 80 \text{ В}$ и $q = 0,550 \text{ см}^2 \cdot \text{мкм} / \text{Кл}$ при $U = 120 \text{ В}$ [30].

Использование соотношения (3.7) позволяет с высокой точностью контролировать толщину АОА путём ограничения величины электрического заряда, прошедшего в процессе анодирования.

3.1.4 Условия получения упорядоченных пористых структур

Наиболее часто условия анодного окисления задают взаимосвязанной парой электролит (концентрация, природа) – напряжение. Эмпирически подобранными и часто используемыми условиями самоупорядочения структуры АОА являются: анодирование в 0,3 М серной кислоте при 25 В; 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В и 0,1 и 0,3 М фосфорной кислоте при 195 В. Все три электролита были предложены группой японских учёных под руководством *Hideki Masuda* в конце прошлого века [31–33]. Морфология получаемых пористых структур приведена на рисунках 3.9а-в. Анодирование в

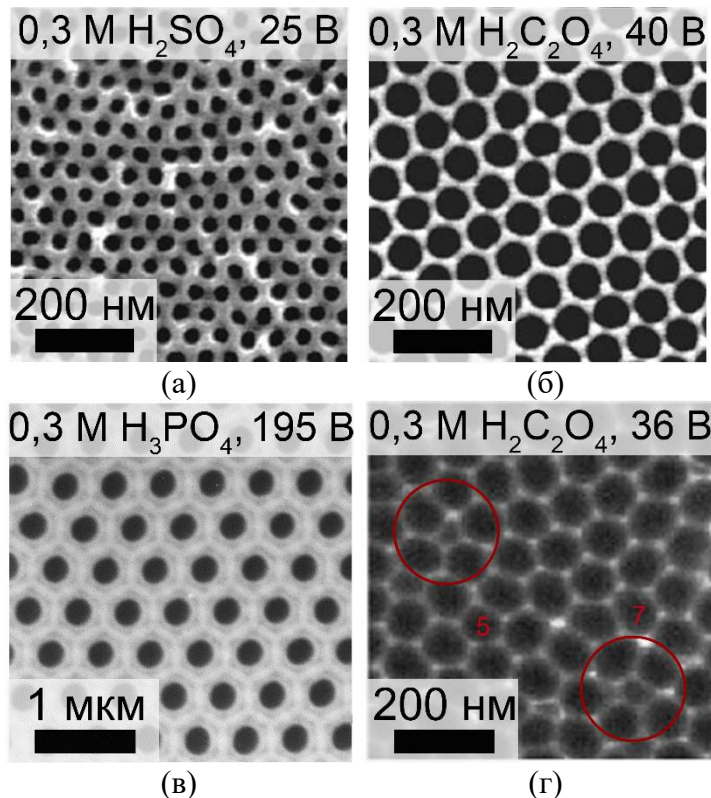


Рис. 3.9. РЭМ-изображения АОА, полученного в 0,3 М H_2SO_4 при 25 В (а) [34], 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В (б) [34], 0,3 М H_3PO_4 при 195 В (в) [33]. РЭМ-изображения реплики АОА, полученного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 36 В (г). Для примера показаны поры с 5 и 7 соседями и дефектные области [35].

данных условиях позволяет получать АОА с $D_{\text{int}} = 65, 100$ и 500 нм [34].

За последующие 25 лет было подобрано большое количество условий, приводящих к получению АОА с гексагональной упаковкой каналов, в частности: 0,3 М селеновая кислота, 48 В [36]; 5,0 М малоновая кислота, 120 В [37]; 1,0 М фосфористая кислота, 150 В [38]; 3,0 М винная кислота, 195 В [37]; 0,3 этидроновая кислота, 270 В [39]; 1,5 М лимонная кислота, 400 В [13]. Анодирование в данных условиях происходит при малых плотностях тока. Для большинства электролитов эмпирическим поиском обнаружены именно условия самоупорядочения при малых плотностях тока. Типичным примером анодирования при высоких плотностях тока с образованием упорядоченной структуры

является получение АОА в 0,3 М щавелевой кислоте при 120–150 В ($D_{\text{int}} = 240\text{--}300$ нм) [40].

При получении АОА важно правильно подобрать кислоту. Использование сильных одноосновных кислот, таких как азотная или хлорная, приводит к нежелательному эффекту: кислотность раствора в нижней части пор оказывается значительно выше, чем в объёме. В результате происходит автокаталитическое растворение оксида на дне пор, что вызывает питтинг с образованием характерных углублений [41].

Подчёркнём, что гексагональная упаковка каналов наблюдается лишь в узком интервале условий анодирования. Отклонение от этих условий (анодирование при бóльших или меньших значениях напряжения, а также использование отличной концентрации электролита) приводит к формированию пористой структуры с хаотичным расположением каналов в плоскости АОА [2,12]. В качестве примера на рисунке 3.9г приведено РЭМ-изображение металлической реплики АОА, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте при 36 В. В этом случае у части пор количество соседей не равняется 6, т.е. гексагональная упаковка каналов нарушается.

Помимо индивидуальных кислот, предпринимались попытки проводить анодное окисление алюминия в электролитах более сложного состава. В 2004 году было показано, что при использовании электролита состава 0,3 М серная кислота + 0,3 М щавелевая кислота упорядоченная пористая структура образуется при напряжении 36 В [35]. Позднее появились работы, в которых сообщалось о возможности управления напряжением упорядочения путём подбора концентраций кислот в указанной системе. При фиксированной концентрации щавелевой кислоты (0,4 М) изменение концентрации серной кислоты от 0,2 до 0,005 М приводит к получению упорядоченных структур при напряжениях от 35 до 120 В, что соответствует D_{int} от 70 до 270 нм [42,43]. Следует отметить, что речь в этих работах идёт об анодировании при высоких плотностях тока. Аналогичные эксперименты были проделаны для смеси щавелевой и фосфорной кислот. При фиксированной концентрации фосфорной кислоты (0,12 М) изменение концентрации щавелевой кислоты от 0,3 до 0,03 М приводит к получению упорядоченных структур при напряжениях от 130 до 200 В, что соответствует D_{int} от 300 до 495 нм [44].

Щелочные электролиты практически не используются для получения АОА из-за более высокой растворяющей способности. В качестве примера щелочного электролита можно привести тетраборат натрия ($\text{pH} \sim 9$). В работе [45] было показано, что при температуре 82°C образование упорядоченных пористых структур наблюдается при напряжениях $90\text{--}190\text{ В}$, что соответствует D_{int} от 260 до 590 нм . При этом внутренняя поверхность пор не гладкая, она усеяна «наношипами» (рис. 3.10а-в). Избавиться от «наношипов» можно путём химического травления стенок пор в кислой среде, однако при этом их диаметр существенно увеличивается (рис. 3.10г).

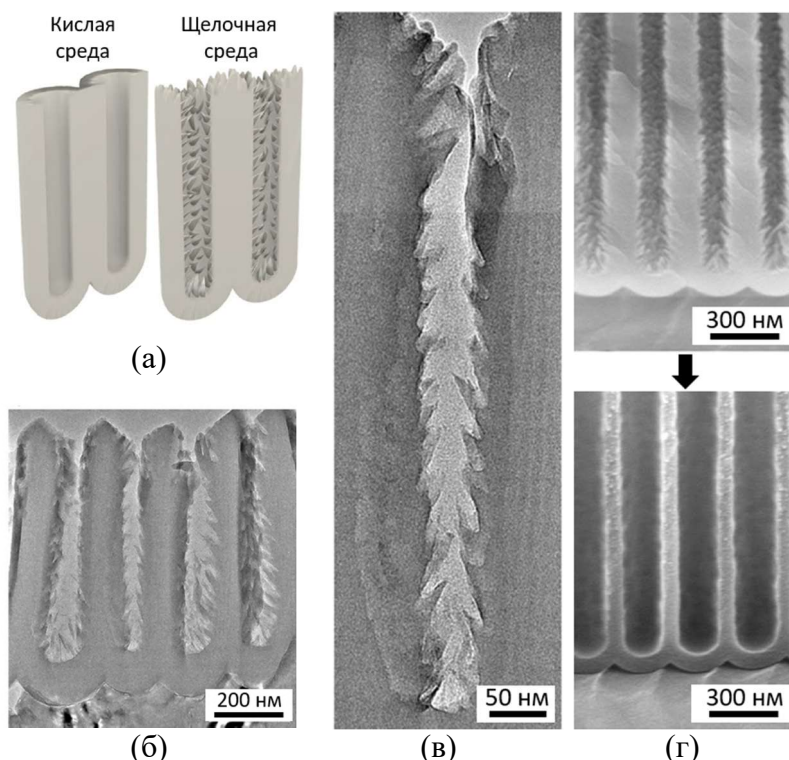


Рис. 3.10. Схематичное изображение пористого АОА, формируемого в различных электролитах (а). ПЭМ-изображение АОА, полученного в $0,5\text{ М Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при 140 В и 82°C (б). ПЭМ-изображение стенки поры, покрытой «наношипами» по всей длине (в). Удаление «наношипов» и увеличение диаметра пор при травлении АОА в $1,0\text{ М H}_3\text{PO}_4$ при 25°C в течение 120 минут [45].

3.1.5 Методика двухстадийного окисления АОА

На начальном этапе анодирования поры зарождаются хаотически. В ходе длительного анодного окисления структура перестраивается, и при правильном подборе условий происходит самоупорядочение пор в двумерную гексагональную упаковку. В результате после проведения первого анодирования на верхней стороне пористой плёнки поры располагаются случайным образом, а на нижней формируют гексагональный массив, т.е. структура оказывается неоднородна по толщине (рис. 3.11, 2). Для получения пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала используют методику двухстадийного окисления [32]: после первого анодирования селективно удаляют оксидный слой, при этом на поверхности металла остаются упорядоченные полусферические углубления (рис. 3.11, 3); затем процедуру анодирования повторяют при том же напряжении, при этом поры зарождаются не случайным образом, а в углублениях. В результате получается АОА с однородной и упорядоченной по всей толщине

структурой (рис. 3.11, 4). Важно напомнить, что расстояние между центрами соседних пор, как и расстояние между центрами лунок, определяется напряжением анодирования. Для того чтобы методика работала, необходимо сразу подавать выбранное напряжение. Это возможно при анодировании при малых плотностях тока. В случае анодирования при больших плотностях тока ступенчатая подача напряжения приводит к пробоя диэлектрической оксидной плёнки.

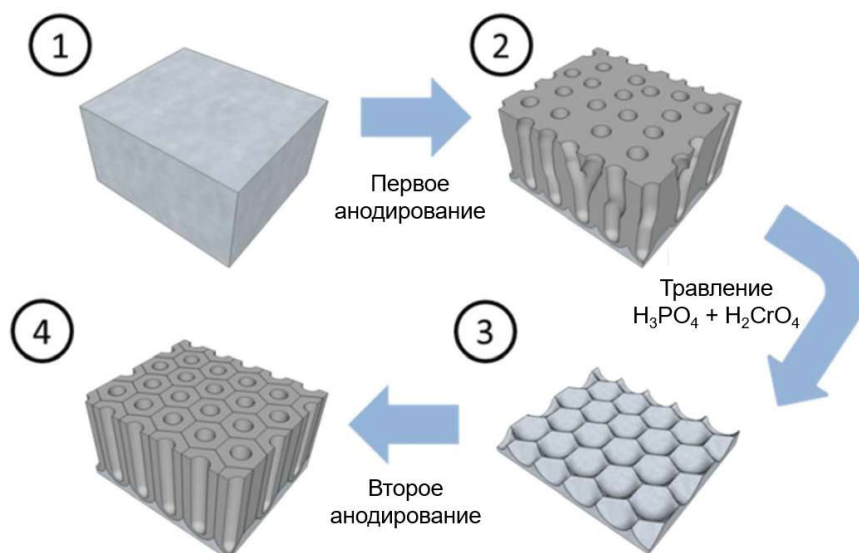


Рис. 3.11. Схема двухстадийной методики анодного окисления алюминия, позволяющая получать АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала [2].

Для предотвращения пробоя при высоких плотностях тока авторы работы [40], проводя анодирование в 0,3 М щавелевой кислоте при $U = 120\text{--}150$ В, предложили проводить предокисление алюминиевой подложки при 40 В в течение 5–10 минут с целью формирования на поверхности металла оксидного слоя, уменьшающего ток при последующем увеличении напряжения анодирования до рабочих значений. Поскольку данный подход предполагает изменение напряжения на начальных этапах анодирования, то образующаяся структура неоднородна по толщине. Проблема получения АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких плотностях тока на данный момент не решена.

3.1.6 Модели формирования упорядоченной пористой структуры

Упорядочение пор в структуре АОА в гексагональный массив привлекает большое внимание научного сообщества. За последние десятилетия были предложены различные модели формирования малодефектной гексагональной упаковки пор, остановимся на некоторых из них подробнее.

Механизм морфологической неустойчивости плёнок анодных оксидов

В работе [27] проведён анализ влияния химической природы АОО и его ионной проводимости на морфологию материала. Предложенный авторами механизм основан на предположении, что на ранних стадиях анодирования вследствие протекания нестационарных процессов в тонкой плёнке оксида на поверхности металла формируются неоднородности, которые являются зародышами пор.

Расчёты, проведённые авторами, показывают, что скорость образования неоднородностей в структуре АОО, как и обратная ей величина – стабильность структуры, в значительной степени зависят от величины параметра ε , характеризующего эффективность формирования оксидного слоя. Данный параметр рассчитывается как доля окисленных атомов металла, формирующих оксидную плёнку:

$$\varepsilon = \frac{v_{Al_{Al_2O_3}^{3+}}}{v_{Al^{3+}}}, \quad (3.8)$$

где $v_{Al_{Al_2O_3}^{3+}}$ – количество ионов алюминия, формирующих оксидную плёнку,

$v_{Al^{3+}}$ – общее количество окисленных атомов алюминия.

На основании анализа дисперсионных кривых и теоретических расчётов авторы приходят к выводу, что для формирования АОО с регулярным расположением вертикальных цилиндрических каналов необходимо, чтобы эффективность формирования оксидного слоя лежала в интервале от 65 до 70%. Вне указанных границ при ε , близком к 100%, происходит образование непористых оксидных плёнок (в случае использования электролитов с нейтральным pH [46]) или при малых значениях $\varepsilon \sim 50\%$ – плёнок с морфологией типа «губки» с ветвящимися каналами (например, в случае анодирования алюминия в растворах щелочных боратов [47]).

Модель сжимающих напряжений в плоскости АОО

Альтернативная модель в качестве движущей силы формирования АОО рассматривает сжимающие напряжения, возникающие в процессе анодного окисления [48–50]. Их наличие связано с объёмным расширением материала при образовании оксидного слоя на границе раздела оксид/металл. Отношение объёма образовавшегося оксида ($V_{Al_2O_3}$) к объёму окисленного металла ($V_{Al_{ок}}$) известно как коэффициент объёмного расширения ξ или соотношение *Pilling-Bedworth*:

$$\xi = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al_{ок}}}. \quad (3.9)$$

При анодном окислении алюминия ξ лежит в диапазоне от 0,86 до 1,90. Согласно работе [48], оптимальное значение для получения упорядоченных пористых структур $\xi = 1,22$. В этом случае не происходит сильного сжатия или растяжения АОА, приводящих к разупорядочению структуры. Аналогичные результаты были сообщены в работе [34], при этом авторы утверждают, что необходимым условием формирования упорядоченных массивов пор являются значения ξ , близкие к 1,4, независимо от используемого электролита.

Модель вязких течений

В работах [51,52] для исследования процесса образования АОА использовали тонкую вольфрамовую прослойку, сформированную внутри слоя алюминия, подвергаемого анодированию. Авторы исследовали траекторию движения атомов вольфрама (рис. 3.12), окисляющихся в процессе анодирования до степени окисления +6, с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

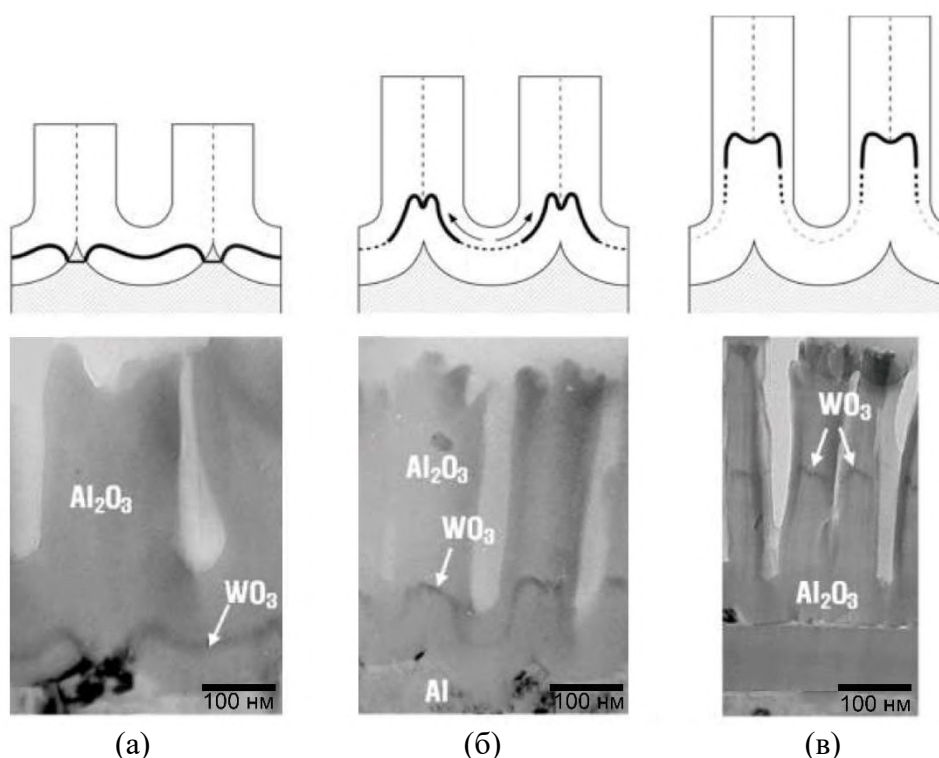


Рис. 3.12. Схематичное изображение распределения вольфрама в АОА и ПЭМ-изображения структуры через 180 с (а), 240 с (б) и 300 с (в) после начала анодирования. Эксперимент проводили в 0,4 М фосфорной кислоте при постоянной плотности тока 5 мА/см² [51].

На начальном этапе меченный слой имеет неярко выраженный прогиб в центре основания поры (рис. 3.12а). Далее происходит движение атомов вольфрама в верхнюю часть оксидной плёнки, при этом прогиб становится более существенным и менее

отчётливым вследствие уменьшения концентрации вольфрама в центре поры (рис. 3.12б,в).

На основании полученных данных авторами была предложена модель, согласно которой образование поры происходит за счёт потоков вещества от основания к стенкам канала, вызванных увеличением механических напряжений в плоскости АОО и объёмным расширением материала.

Аналитическая модель миграции частиц в стационарных условиях анодирования

В работе [53] была разработана аналитическая модель, описывающая траектории движения ионов металла и кислорода, а также инертных частиц. На рисунке 3.13а представлены траектории движения различных частиц при внедрении инертных частиц в металл. Траектории движения катионов алюминия представляют собой прямые линии, параллельные оси Y . Часть ионов металла напрямую попадает в электролит. Все остальные ионы алюминия достигают поверхности раздела барьерный слой/пористый слой (S_3) и продолжают двигаться в пористом слое. Траектории ионов кислорода представляют собой кривые, которые начинаются на дне пор (S_2) и достигают границы раздела S_3 . На этой границе кривые отклоняются и затем проходят параллельно траекториям ионов металлов. Траектории инертных индикаторов, которые были внедрены в металл, представляют собой кривые, проходящие от границы раздела оксид/металл (S_1) к границе S_3 . На этой границе кривые также отклоняются и затем проходят параллельно траекториям ионов металла. При этом в образующемся оксидном слое существует область, недоступная для частиц, внедрённых в металл. Траектории индикаторов, введенных в электролит (рис. 3.13б), представляют собой кривые, которые проходят от границы раздела S_2 к границе раздела S_3 . Здесь кривые отклоняются и затем движутся параллельно траекториям ионов алюминия. На границе раздела между барьерным и пористым слоями они попадают в область, которая недоступна для частиц, внедрённых в металл. Таким образом, потоки оксида протекают как от границы раздела оксид/электролит, так и от границы раздела оксид/металл к границе раздела между барьерным и пористым слоями (рис. 3.13в). Отметим, что в рамках данной модели движение оксида связано с наличием электрического поля высокой напряжённости, а не с механическими напряжениями.

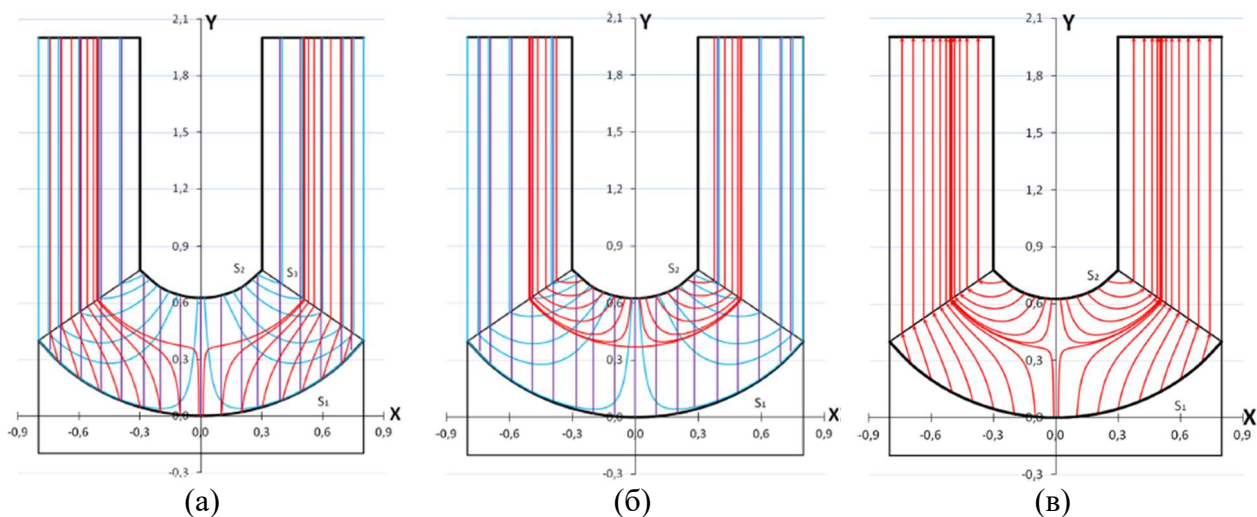


Рис. 3.13. Траектории движения ионов алюминия (фиолетовые линии), ионов кислорода (голубые кривые) и индикаторных меток (красные кривые) при введении индикаторов в металл (а) или электролит (б). Суммарное представление траекторий движения индикаторных меток, отражающих потоки оксида (в).

Дальнейшее развитие модели позволило более детально описать распределение меток в стенках пор при их внедрении в алюминиевую подложку, а также распределение анионов кислот при их внедрении из объёма электролита [54]. В частности, было доказано существование чёткой, а не размытой, границы между внутренним (более чистым) и внешним (обогащённым примесями) слоями оксида. Модель позволяет рассчитать положение этой границы и соотношение между объёмами слоёв. На примере серной кислоты показано, что рассчитанные из модели значения, согласуются с экспериментальными данными. Для хромовой кислоты модель предсказывает невозможность внедрения анионов кислоты в оксидный слой, что также подтверждается литературными источниками [55].

Аналогия упорядочения пористой структуры АОА с конвективными ячейками Рэля-Бернара

Рассмотрение пористого АОА как диссипативной системы позволило сопоставить процесс упорядочения структуры данного материала с образованием конвективных ячеек Рэля-Бернара [56]. При определённом температурном градиенте конвективные потоки в тонком слое вязкой жидкости могут образовывать на поверхности узор из правильных, в основном, гексагональных ячеек. Несмотря на то что линейные размеры ячеек Рэля-Бернара и параметры пористой структуры АОА различаются более чем в 10^3 – 10^4 раз, данная модель, по мнению авторов работы, способна описать процесс формирования АОА. В предложенной модели напряжение выступает в качестве движущей силы пространственной организации ячеек.

На рис. 3.14 приведена схема формирования пористого АОА. Сначала гидратированные анионы электролита мигрируют к алюминию. У поверхности металла образуются коллоидные частицы оксида алюминия, которые стабилизируются сгенерированными протонами и переносятся от центров пор к границам между соседними порами за счёт потока электролита. Таким образом, они удаляются от области с низким рН и нейтрализуются гидроксид-ионами. В результате частицы коагулируют (агрегируют) на границе между соседними порами, что является движущей силой формирования стенок каналов.

В рамках описанной модели барьерный слой отсутствует на дне каналов в процессе роста пористой структуры. При выключении анодной поляризации процесс генерации протонов останавливается, и рН у поверхности алюминия увеличивается. Тем самым становится возможна коагуляция коллоидных частиц и их осаждение на дне пор, что приводит к формированию барьерного слоя. Стоит отметить, что тезис об отсутствии барьерного слоя в процессе анодирования является спорным. В частности, в работе [57] с помощью *in situ* спектроскопии электрохимического импеданса показано, что ёмкость и сопротивление барьерного слоя на дне пор значительно не изменяются после выключения анодной поляризации.

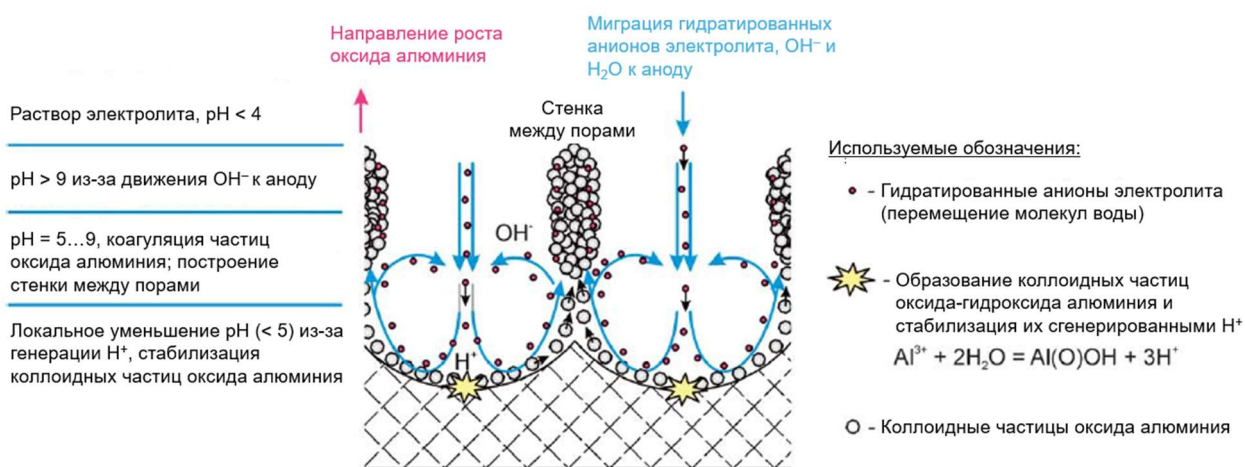


Рис. 3.14. Схема формирования пористой структуры АОА по аналогии с конвективными ячейками Рэлея-Бернара [56].

Предложенная модель связывает условия формирования упорядоченной пористой структуры с физико-химическими свойствами электролита. Напряжение, приводящее к формированию гексагональной упаковки каналов, можно вычислить по следующей формуле:

$$U = \frac{P \cdot \eta \cdot \sigma \cdot C}{10^{-\text{pH}}} \quad (3.10)$$

здесь η – динамическая вязкость электролита, σ – электрическая проводимость электролита, C – концентрация анионов, образовавшихся при диссоциации используемой кислоты.

В формуле присутствует коэффициент P , задаваемый авторами как «*porosity number*». По физическому смыслу P аналогичен числу Рэлея R_a , которое определяет переход между ламинарным и турбулентным течением жидкости, а P задаёт переход между формированием барьерного и пористого АОА. Для известных условий самоупорядочения численное значение P можно рассчитать: $P = 0,033$, $0,055$ и $0,084$ при анодировании в $0,3$ М серной кислоте при 27 В, $0,3$ М щавелевой кислоте при 40 В и $1,1$ М фосфорной кислоте при 160 В соответственно. В случае $0,5$ М муравьиной кислоты подстановка среднего из этих значений ($P = 0,057 \pm 0,024$) позволила довольно точно установить диапазон напряжений, приводящих к формированию гексагональной упаковки каналов. Однако в последующих работах для различных органических кислот данная модель не продемонстрировала хорошую предсказательную способность [58,59].

3.1.7 Целенаправленный поиск условий самоупорядочения АОА

Анодирование при малых плотностях тока

В работе [60] авторы исследовали морфологию пористых плёнок, полученных при анодировании алюминия в $0,3$ М H_2SO_4 при $U = 25$ В, $0,3$ М $H_2C_2O_4$ при $U = 40$ В и $0,1$ М H_3PO_4 при $U = 160$ В, с помощью РЭМ. Они обнаружили, что во всех трёх случаях пористость получаемого АОА равна 10% . На основании этого было выдвинуто предположение, что, независимо от условий анодирования, для упорядочения АОА необходимо, чтобы пористость составляла 10% . Это соответствует коэффициенту объёмного расширения $\xi = 1,23$ и не противоречит модели сжимающих напряжений в плоскости плёнки.

В работе [61] был сделан акцент на электрохимические характеристики, регистрируемые в процессе анодного окисления алюминия. Согласно мнению авторов, наиболее упорядоченная структура наблюдается при формировании АОА при максимально возможном напряжении, не приводящем к пробое диэлектрической оксидной плёнки. При приближении к этому напряжению плотность тока экспоненциально возрастает, а соотношение D_p/D_{int} стремится к $0,3$, что хорошо согласуется с правилом « 10% пористости», которое описано выше. При формировании АОА при напряжении пробоя структура неоднородна, однако в ней можно обнаружить упорядоченные области именно с таким соотношением между параметрами структуры.

Таким образом, именно высокая напряжённость электрического поля является движущей силой процесса самоупорядочения.

Отметим, что данные гипотезы были выдвинуты более 20 лет назад. На настоящий момент известно большое количество примеров АОА с упорядоченной структурой, но не отвечающего правилу «10% пористости». Однако факт формирования пористой структуры с наибольшей упорядоченностью при напряжении, граничащим с напряжением пробоя, нашёл подтверждение в последнее десятилетие. В частности, группе японских учёных удалось найти новые режимы упорядочения АОА в ранее не использованных электролитах, например: 0,3 М селеновая кислота, 48 В [36]; 1 М фосфористая кислота, 150 В [38]; 0,3 этидроновая кислота, 270 В [39].

В работе [41] представлено математическое обоснование упорядочения пор при напряжении, близком к напряжению пробоя. Ключевым элементом теории является существование критической пористости АОА P_s , которая соответствует постоянной кислотности раствора на дне пор в растущей пленке. Для каждого электролита численное значение P_s определяется индивидуально и зависит от нескольких факторов: констант диссоциации, объёмных концентраций кислоты и образующейся соли алюминия с анионами кислоты, а также коэффициентов диффузии молекул кислот, анионов, ионов алюминия и водорода. При $P < P_s$ наблюдается повышенная кислотность на дне пор по сравнению с объёмом раствора. Это приводит к нарушению стабильности фронта анодирования: поры с более высокой кислотностью и плотностью тока растут быстрее соседних, что вызывает неоднородность толщины пористого АОА и превращает процесс в точечное растворение. При $P > P_s$ кислотность на дне пор оказывается ниже, чем в объеме раствора. Это снижает скорость растворения оксида под действием поля, увеличивает толщину барьерного слоя и уменьшает плотность тока. В потенциостатических условиях снижение плотности тока с ростом пористости АОА обусловлено уменьшением кислотности электролита на дне пор и замедлением скорости растворения оксидного слоя в присутствии электрического поля. При напряжении, немного меньшем напряжения пробоя, кислотность раствора на дне пор остается практически неизменной, и возникают наиболее благоприятные условия для самоорганизации пористой структуры.

Анодирование при высоких плотностях тока

В работе [62] показано, что при высоких плотностях тока в щавелевой кислоте скорость процесса анодного окисления алюминия ограничена диффузией оксалат-ионов в каналах пористой матрицы из объёма электролита к основанию пор. Согласно РЭМ, упорядочение пористой структуры происходит лишь на плато, обведённом на рисунке в

прямоугольник (рис. 3.15а). В целом, это согласуется с гипотезой об упорядочении пористой структуры при максимально возможном напряжении анодирования.

Общий вид зависимости плотности тока от напряжения анодирования не меняется при изменении концентрации щавелевой кислоты (рис. 3.15б). Таким образом, варьируя концентрацию, можно сдвигать диапазоны упорядочения. Проведение процесса в растворах различной концентрации позволило авторам получить АОА с D_{int} от 240 до 507 нм, при этом диаметр пор сохраняется практически постоянным на уровне 50–60 нм.

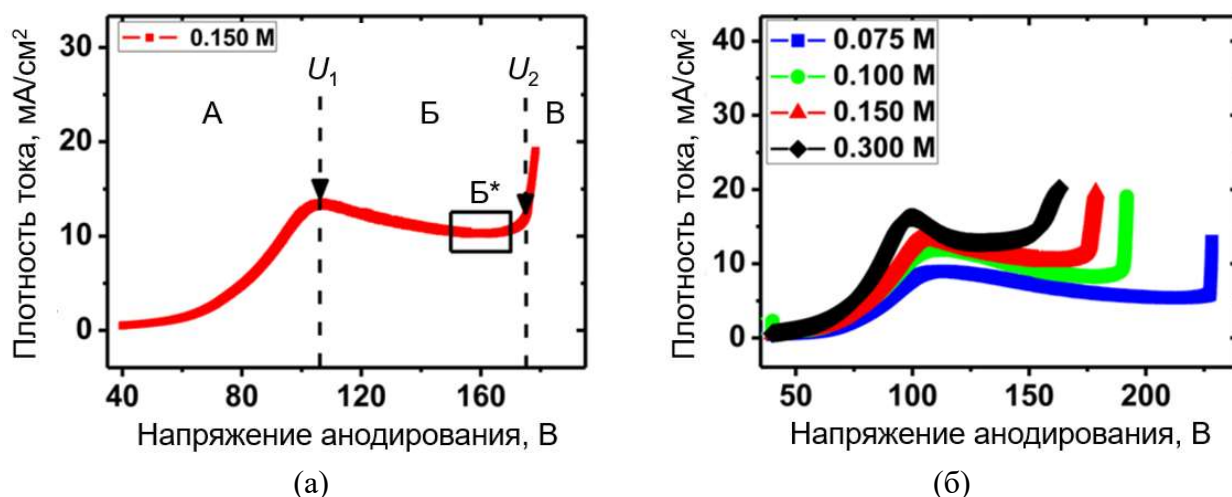


Рис. 3.15. Данные линейной вольтамперометрии для анодного окисления алюминия в растворе, содержащем 0,15 М щавелевой кислоты и 5% этанола. А – область анодирования при малых напряжениях и плотностях тока, Б – область анодирования при высоких напряжениях и плотностях тока, Б* – плато плотности тока, В – пробой диэлектрической плёнки. U_1 и U_2 определяют границы между режимами (а). Данные линейной вольтамперометрии для анодного окисления алюминия в растворах, содержащих 0,075–0,300 М щавелевой кислоты и 5–10% этанола (б) [62].

Поиск условий упорядочения АОА с помощью линейной вольтамперометрии

Рассмотрим зависимость плотности тока от напряжения в ходе анодирования алюминия в 0,3 М щавелевой кислоте (рис. 3.16, чёрная кривая [63]). При малых напряжениях плотность тока ограничивается кинетикой процессов, протекающих на дне пор (участок А). Переход между участками А и Б сопровождается появлением локального максимума. Дальнейшее увеличение напряжения не приводит к росту плотности тока, что позволяет предположить изменение лимитирующей стадии процесса. Переход между участками Б и В сопровождается резким увеличением плотности тока, связанным с пробоем диэлектрической пленки вследствие интенсивного тепловыделения.

Вид зависимости меняется при использовании в качестве электрода алюминия с предварительно сформированным оксидным слоем на его поверхности (рис. 3.16, красная кривая). Вплоть до напряжения ~ 55 В зависимости $j(U)$ совпадают. Однако далее плотность тока при использовании предокисленного алюминия оказывается существенно

ниже, а максимум между участками А и Б сглаживается. Такое поведение можно объяснить ограниченной диффузией реагентов/продуктов в каналах пористого АОА.

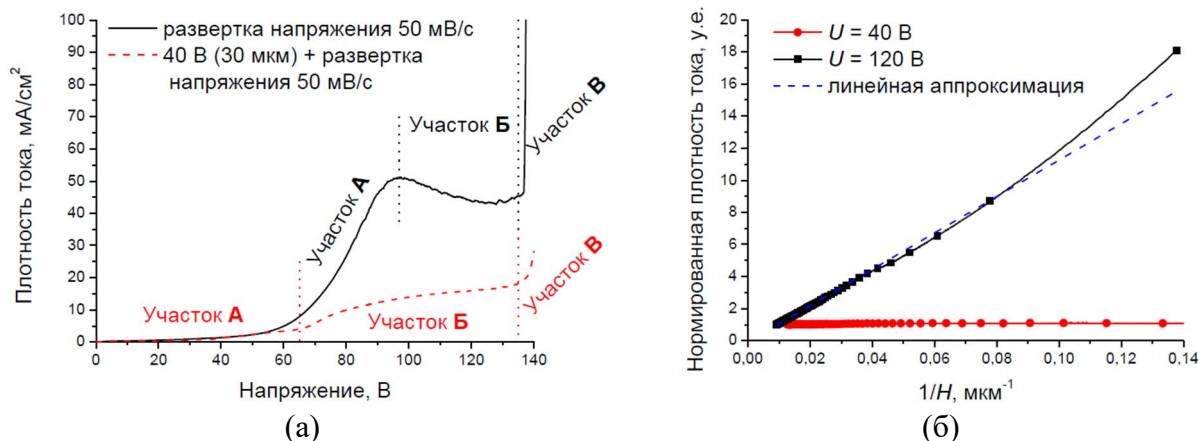


Рис. 3.16. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на исходном алюминии и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем при 40 В (а). Зависимость плотности тока анодного окисления алюминия в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжениях 40 В и 120 В от обратной толщины оксидной плёнки. Плотность тока нормирована на значение, соответствующее окончанию анодирования (б) [63].

В общем случае ионный поток через мембрану с пористостью P и толщиной h можно описать расширенным уравнением Нернста-Планка для ионного транспорта [64,65]:

$$J = -PD \frac{\partial C(x)}{\partial x} - \frac{zFP}{RT} DC(x) \frac{\partial V(x)}{\partial x} + PC(x)v(x); \quad (0 \leq x \leq h). \quad (3.11)$$

Здесь ось x сонаправлена с нормалью к поверхности оксидной плёнки, D – коэффициент диффузии ионов, $C(x)$ и z – их концентрация и заряд соответственно, R – универсальная газовая постоянная, F – константа Фарадея, $V(x)$ – электрический потенциал внутри пор и $v(x)$ – скорость, с которой движется элемент объёма на расстоянии x от поверхности.

В уравнении 3.11 первое слагаемое отвечает за диффузию, второе – за электромиграцию и третье – за конвекцию. В кислых электролитах присутствует значительное количество подвижных ионов водорода H^+ , которые минимизируют падение потенциала в растворе электролита. Основная часть приложенной разности потенциалов падает на барьерном слое, поэтому второе слагаемое можно исключить [12,66]. Несмотря на интенсивное перемешивание объёма электролита, наличие узких и длинных каналов нивелирует вклад конвекции в ионный транспорт, поэтому третьим слагаемым также можно пренебречь.

В упрощённой модели, учитывающей только вклад диффузионной составляющей, уравнение 3.11 можно переписать следующим образом:

$$J = -PD \frac{\partial C(x)}{\partial x}; \quad (0 \leq x \leq h). \quad (3.12)$$

В предположении линейного градиента концентрации ионов по длине поры от её основания до верхней поверхности АОА выражение для $C(x)$ можно представить, как

$$C(x) = C(0) + \frac{[C(h)-C(0)]x}{h}. \quad (3.13)$$

В случае ограниченной диффузии реагентов (например, оксалат-ионов) в каналах АОА концентрация указанных частиц у основания поры стремится к нулю. Вследствие интенсивного перемешивания раствора электролита и малых токов анодного окисления с высокой точностью можно принять, что $C(h) = C_0$, и данная величина остаётся неизменной на протяжении всего синтеза.

Таким образом, плотность тока в диффузионном режиме (j_D) при ограничении транспорта реагентов может быть выражена следующим образом:

$$j_D = |zFJ| = \frac{zPFD}{h} C_0. \quad (3.14)$$

На рисунке 3.16б приведены зависимости плотности тока от обратной толщины для анодного окисления алюминия при напряжениях, соответствующих различным участкам на кривых ЛВА. При анодировании при 120 В (участок Б) отчётлива видна линейная зависимость, особенно при больших толщинах, что подтверждает наличие диффузионных ограничений. При этом плотность тока при анодировании при 40 В (участок А) практически не зависит от толщины оксидного слоя.

Таким образом, скорость формирования АОА при больших напряжениях и плотностях тока ограничивается диффузией реагентов/продуктов в каналах. Напротив, при малых напряжениях и плотностях тока диффузия не оказывает существенного влияния на скорость анодирования, определяющую роль играет кинетика процессов, протекающих на дне пор – электромиграции заряженных частиц через барьерный слой АОА на поверхности алюминия или химического растворения барьерного слоя в присутствии электрического поля.

На рисунке 3.17а приведены РЭМ-изображения алюминиевых фольг с репликой пористой структуры. Гексагональная упаковка каналов наблюдается до $U = 50$ В. В диапазоне напряжений от 60 до 100 В поры в плоскости образца располагаются стохастически. При дальнейшем увеличении напряжения упорядоченность системы пор восстанавливается. Количественные результаты даёт статистическая обработка изображений РЭМ (рис. 3.17б).

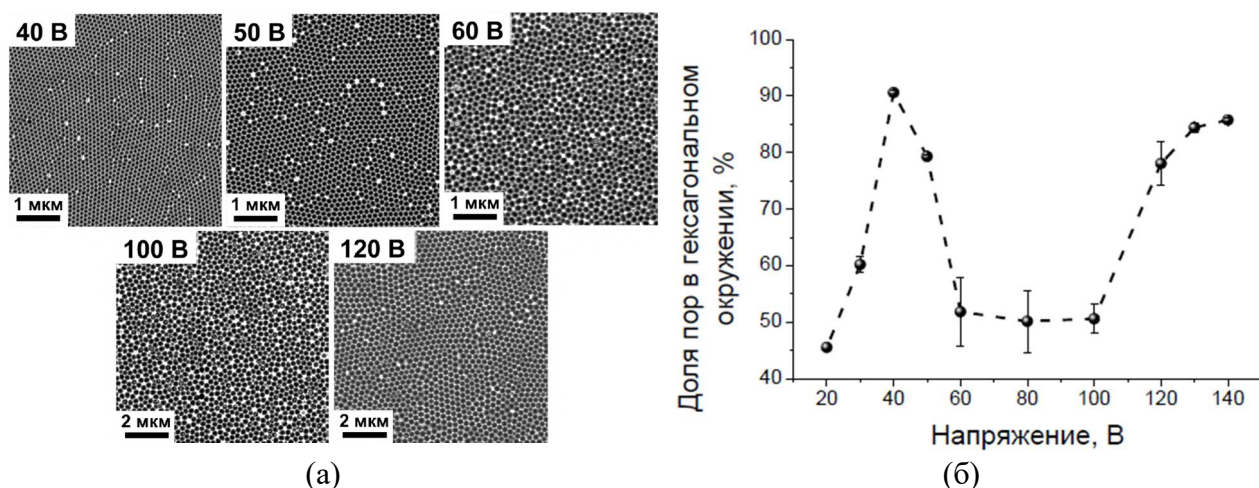


Рис. 3.17. РЭМ-изображения алюминиевой реплики после анодирования алюминия в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при различных напряжениях и селективного травливания оксидного слоя (а). Зависимость доли пор в гексагональном окружении от напряжения анодирования в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (б) [63].

Сопоставляя анализ степени упорядоченности пористой структуры АОА с данными ЛВА, можно прийти к заключению, что рост оксидной плёнки в кинетическом режиме или в режиме предельного диффузионного тока является необходимым условием для формирования гексагональной упаковки каналов в плоскости образца. Это позволяет использовать метод ЛВА для направленного поиска условий упорядочения АОА в различных электролитах.

3.2 Термические превращения пористых плёнок АОА

3.2.1 Кристаллические модификации оксида алюминия

Термодинамически стабильной модификацией оксида алюминия является корунд – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Его структуру можно рассматривать как ГПУ-подрешётку анионов кислорода, в которой $2/3$ октаэдрических пустот упорядоченно заполнены катионами алюминия (рис. 3.18).

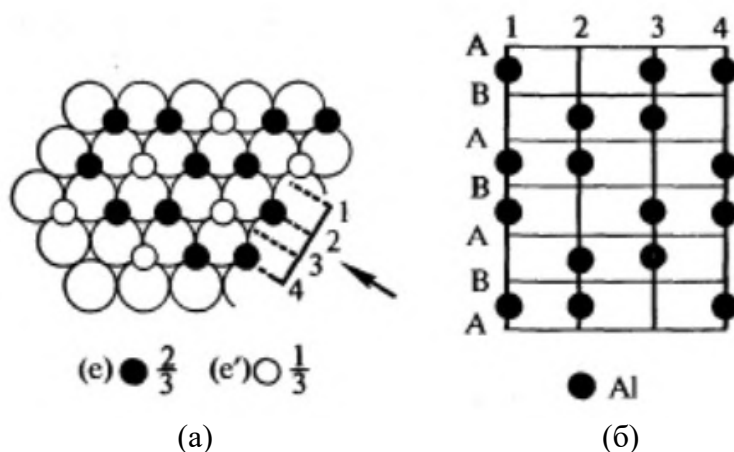


Рис. 3.18. Схема структуры корунда – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: размещение ионов Al^{3+} в октаэдрических пустотах между слоями ГПУ из ионов O^{2-} (а); последовательность расположения слоёв из ионов Al^{3+} (взгляд в направлении, указанном стрелкой на панели (а)) (б) [67].

Помимо корунда существует большое количество метастабильных полиморфных модификаций Al_2O_3 . Их можно разделить на две категории по типу расположения анионов кислорода: гранецентрированные кубические (ГЦК) и гексагональные плотноупакованные (ГПУ). Распределение катионов внутри каждой подгруппы приводит к возникновению различных полиморфов. К модификациям на основе ГЦК-подрешётки из атомов кислорода относятся: γ -, η - (кубическая сингония), θ - (моноклинная) и δ - (тетрагональная или орторомбическая) фазы, в то время как структуры на основе ГПУ атомов кислорода представлены κ - (орторомбическая) и χ - (гексагональная) фазами [68].

Наиболее активно исследуется и обсуждается структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Повышенный интерес к ней обусловлен широким практическим использованием вследствие высокой удельной площади поверхности.

Традиционно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ описывают как дефектную структуру типа шпинели (рис. 3.19) [69]. Структура шпинели типична для соединений со стехиометрией AB_2O_4 . Идеальная структура шпинели включает ГЦК решётку из 32 ионов кислорода, в которых катионы A^{2+} занимают 8 (из 64 доступных) тетраэдрических пустот, а катионы B^{3+} 16 (из 32) октаэдрических

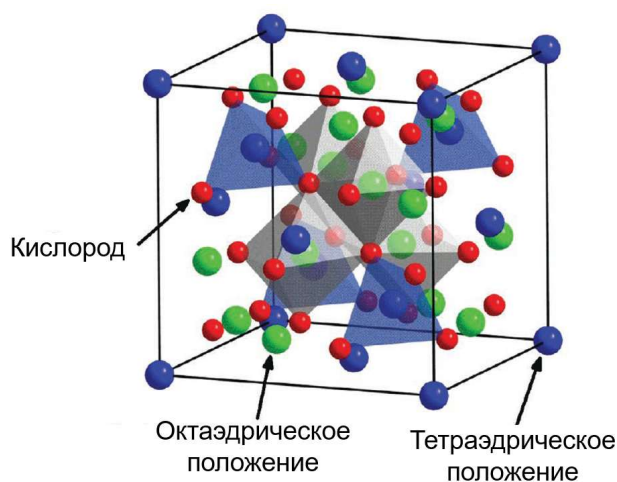


Рис. 3.19. Схема структуры шпинели [69].

пустот. В случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для соответствия стехиометрии необходимо, чтобы $21\frac{1}{3}$ ионов алюминия была распределена по этим пустотам. При этом остаётся $\frac{8}{3}$ вакансий алюминия, распределённых случайным образом, что приводит к частичной неупорядоченности катионной подрешётки по сравнению с идеальной шпинелью. Преимущественная координация ионов алюминия является предметом многочисленных дискуссий.

В 1954 году *Boer и Houben* для описания строения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ предложили структуру идеальной гидрированной шпинели [70]. В этом случае протоны занимают пустые катионные вакансии, при этом также образуются остаточные поверхностные гидроксильные группы. В 2001 году *Krokidis с коллегами* предложили «нешпинельную» модель [71]. Подрешётка анионов кислорода остаётся ГЦК, при этом ионы Al^{3+} не обязаны занимать только те пустоты, которые характерны для катионов в классической структуре шпинели. Согласно этой теории, структура лишена внедрённого водорода. Для каждой модели находятся экспериментальные и теоретические исследования,

подтверждающие её, однако обнаруживаются и факты, которые она объяснить не может [68].

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет схожее строение с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В рамках модели дефектной шпинели их основные отличия заключаются в величине тетрагонального искажения (для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отношение параметров $c:a = 0,983\text{--}0,987$; для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ $c:a = 0,985\text{--}0,993$) и в упорядоченности кислородной подрешётки (у $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее упорядоченная) [68].

$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ является сверхструктурой шпинели $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с более упорядоченными катионными вакансиями. Было подтверждено, что сверхструктура представляет собой утроенную элементарную ячейку шпинели. $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приписывают тетрагональную или орторомбическую сингонию. Несмотря на бóльшую термодинамическую стабильность, чем у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, структура $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ недостаточно изучена из-за высокой степени дефектности, малого размера кристаллитов и вероятного сосуществования при взаимном срастании друг с другом различных кристаллографических вариантов [72].

$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет структуру $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 3.20) и может быть получена из шпинели путём деформирования [73]. На одну элементарную ячейку приходится четыре структурные единицы Al_2O_3 . В данной структуре катионы алюминия упорядочены – 50% из них находятся в тетраэдрических, а 50% в октаэдрических пустотах.

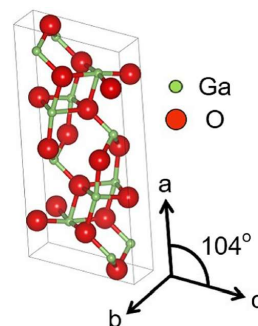


Рис. 3.20. Схема структуры $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [73].

Структуры γ -, δ - и θ -фаз близки между собой. Можно считать, что основные изменения при превращениях происходят только за счёт перераспределения и упорядочения катионов, в то время как ГЦК-подрешётка кислорода остаётся неизменной.

Распространенными метастабильными кристаллическими структурами оксида алюминия, основанными на ГПУ-упаковке анионов кислорода, являются κ - и χ -фазы. Для $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ были предложены три различные элементарные ячейки: кубическая (не шпинель) и две гексагональные с различными параметрами. Было высказано предположение, что гексагональный $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает слоистой структурой, причём катионы алюминия занимают октаэдрические пустоты в гексагональных кислородных слоях. Показано, что расположение слоев неупорядочено в направлении c . Пока неясно, существуют ли все три структуры, или различия между ними являются лишь вопросом интерпретации [68].

В течение многих лет считалось, что структура $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ является гексагональной, однако затем была показана орторомбическая симметрия [68]. Псевдогексагональная симметрия является результатом сосуществования трёх связанных между собой

ортормбических вариаций, повернутых на 120° относительно друг друга. Предлагаемая элементарная ячейка содержит 16 катионов, которые упорядочены как по тетраэдрическим, так и по октаэдрическим пустотам.

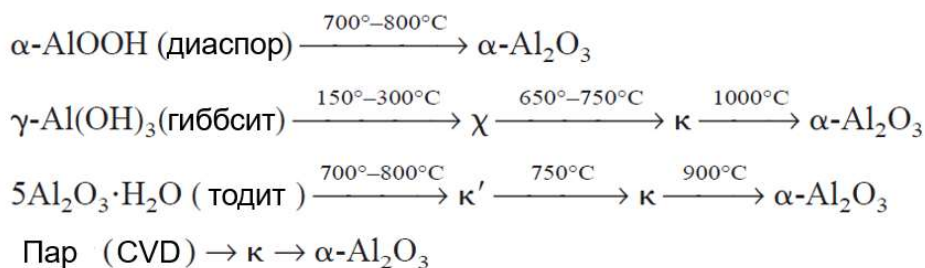
На рисунке 3.21 приведена схема термических превращений гидроксидов и оксигидроксидов алюминия в различные метастабильные фазы оксида алюминия, а также последующее превращение фаз оксида друг в друга. Для лучшего понимания краткое описание структуры гидроксидов и оксигидроксидов приведено в таблице 3.1.

Табл. 3.1. Основные структурные типы гидроксидов и оксигидроксидов алюминия [67]

Формула	Название	Идеализированная структура
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Диаспор	ГПУ из ионов O^{2-} и OH^- с цепочками октаэдров, образующими слои, которые объединены водородными связями, ионы Al^{3+} в определённых октаэдрических пустотах
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Байерит	ГПУ из ионов OH^- , ионы Al^{3+} занимают $2/3$ октаэдрических пустот
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Бемит	КПУ из ионов O^{2-} и OH^- в пределах слоёв; детали не ясны
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Гиббсит	КПУ из ионов OH^- в пределах слоёв из Al(OH)_6^{3-} , объединённых рёбрами; октаэдры образуют вертикальные стопки посредством водородных связей

Температурные диапазоны стабильности, указанные для метастабильных полиморфных оксидов, являются лишь приблизительными и зависят среди прочего от степени кристалличности, наличия примесей в исходных материалах, термической предыстории. Все наблюдаемые фазы воспроизводимы и остаются стабильными при комнатной температуре, однако превращения необратимы. Последовательности превращений метастабильных фаз в корунд также приблизительные. Например, нет экспериментального подтверждения прямого превращения $\delta \rightarrow \theta$ и отсутствия прямого превращения $\gamma \rightarrow \alpha$.

ГПУ



ГЦК

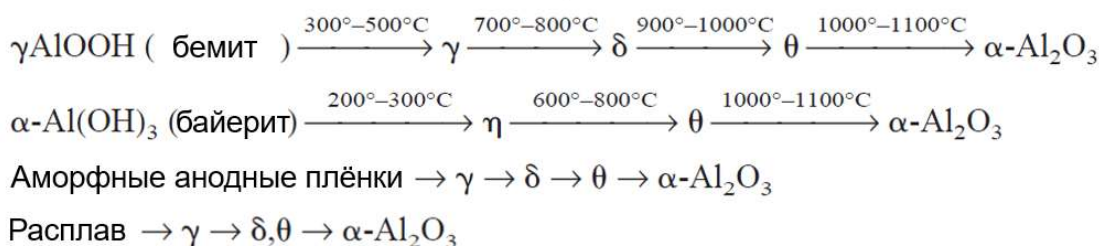


Рис. 3.21. Общая схема термических превращений, приводящих к образованию различных метастабильных полиморфных модификаций Al_2O_3 , а также последовательности фазовых превращений в стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [68].

Однозначно идентифицировать конкретную фазу с помощью рентгеновской дифракции достаточно проблематично из-за дефектного строения. Проблема осложняется выраженным уширением дифракционных пиков на рентгенограммах. С одной стороны, считается, что на это уширение влияет малый размер областей когерентного рассеяния, вызванный слабо развитой кристалличностью в различных полиморфах Al_2O_3 . С другой стороны, многие исследователи сходятся во мнении, что диффузный характер дифракционных картин полиморфных модификаций оксида алюминия отражает высокую степень беспорядка в их структуре [74].

3.2.2 Термические превращения анодного оксида алюминия

На рисунке 3.22а приведены данные термического анализа для АОА, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. На кривой потери массы можно выделить несколько стадий:

- Δm_1 – постепенная потеря массы до 300°C соответствует десорбции воды с поверхности стенок АОА, которая проявляется в виде широкого максимума на кривой масс-спектрометрии (МС) для массового числа (МЧ) 18;
- Δm_2 – потеря массы при температуре от 300 до 800°C соответствует разложению гидроксидов, оксогидроксидов и оксалатов алюминия, адсорбированных в приповерхностном слое стенок пор. Эти процессы сопровождаются небольшими максимумами на кривых МС для воды (МЧ = 18) и углекислого газа (МЧ = 44) при температуре 450°C ;

- Δm_3 – основная стадия потери массы при температуре около 950 °С происходит в результате разложения оксалатных примесей, содержащихся в стенках пор. На кривой МС сопровождается чётким пиком диоксида углерода (МЧ = 44);
- Δm_4 – потеря массы соответствует полному удалению остаточных углеродсодержащих примесей при температуре 1150 °С.

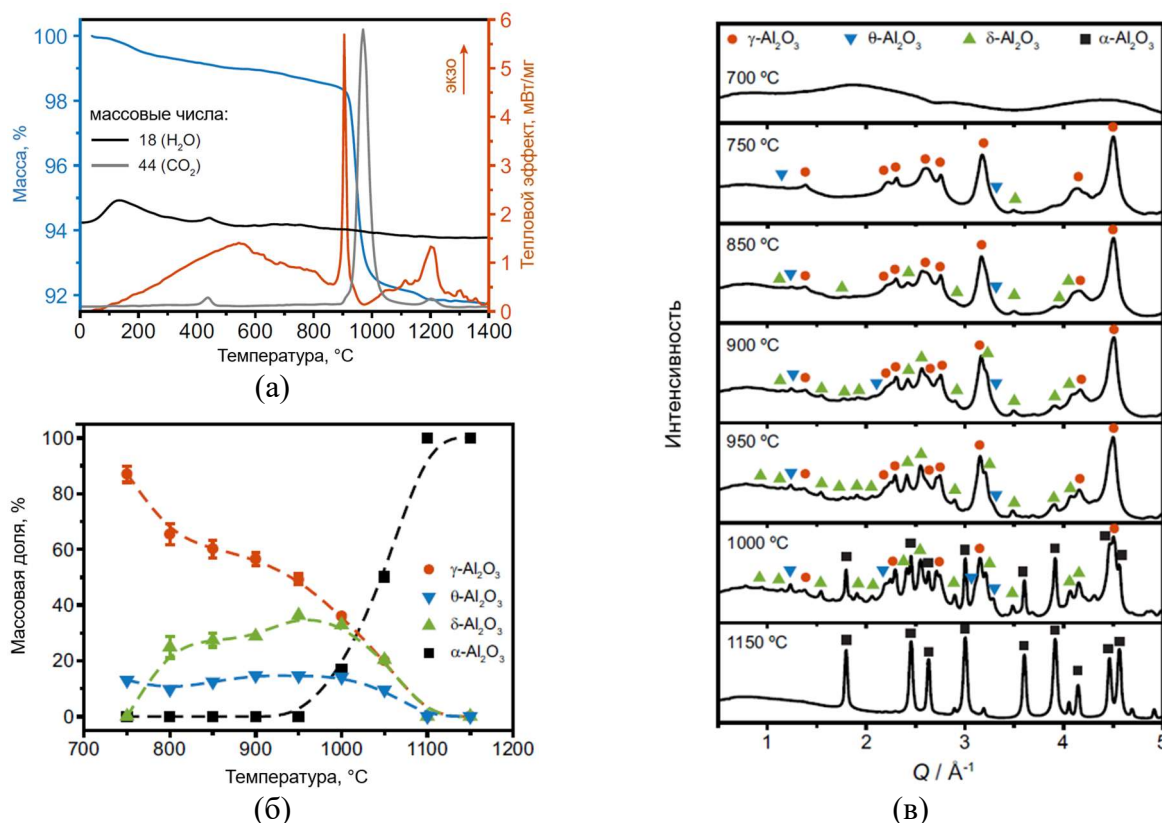


Рис. 3.22. Данные термического анализа (а) и рентгенофазового анализа АОА (б,в), для АОА, полученного в 0,3 М Н₂С₂О₄ при 40 В. Массовая доля фаз Al₂O₃ (б) была рассчитана с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм (в) методом Ритвельда [76].

Процесс кристаллизации тесно связан с процессом разложения примесей. На рисунках 3.22б,в приведены рентгенограммы АОА, отожжённого при различных температурах, и результаты их количественного анализа. Исходный АОА – рентгеноаморфный материал. Отжиг при 750 °С приводит к формированию γ -Al₂O₃ в качестве основной фазы. Помимо этого, присутствует θ -Al₂O₃ в количестве ~ 10 масс.%. Это количество остаётся постоянным до 1100 °С. Переход γ -Al₂O₃ в δ -Al₂O₃ начинается при температуре 800 °С; массовое соотношение γ : δ составляет 2:1 и незначительно уменьшается с ростом температуры отжига. В диапазоне температур 1000–1100 °С кристаллизация α -Al₂O₃ сопровождается снижением массовой доли метастабильных полиморфов. θ -Al₂O₃ – наиболее стабильная промежуточная фаза при получении корунда [75]. В случае АОА, при переходе от θ к α -фазе формируется промежуточная δ -фаза. Это говорит о том, что последовательность превращений определяется не

термодинамикой, а кинетическими особенностями упорядочения вакансий в структурах шпинельного типа.

Таким образом, при кристаллизации АОА происходит следующая цепочка превращений: аморфный АОА $\rightarrow$ смесь γ - Al_2O_3 и θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$ смесь γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 и θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 . Следует отметить, что описанные выше результаты, представленные в работе [76], получены с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм высокого разрешения методом Ритвелда. К сожалению, на основе данных рутинной рентгеновской дифракции провести такой анализ проблематично, и во многих работах, посвящённых отжигу АОА, идентификация метастабильных фаз выполнена лишь на качественном уровне.

Аналогичные закономерности наблюдаются для плёнок АОА, полученных в 0,3 М серной кислоте при напряжении 25 В (рис. 3.23а,б). На первой и второй стадии потеря массы составляет $\sim 2\%$, происходит удаление адсорбированной воды (до 300 °С) и разложение гидроксидов (600–900 °С). На третьей стадии потеря массы составляет $\sim 6\%$ (950 °С), происходит удаление сульфат-анионов из стенок пор. Одновременный интенсивный экзотермический пик обусловлен кристаллизацией АОА в смесь метастабильных полиморфных модификаций Al_2O_3 . Последующая потеря массы ($\sim 4\%$) связана с дальнейшим разложением примесей и наблюдается до температуры 1175 °С, соответствующей кристаллизации в α - Al_2O_3 [77].

В случае АОА, полученного в 0,3 М селеновой кислоте при напряжении 45 В, типичный вид зависимостей также сохраняется (рис. 3.23в,г). На первой и второй стадии (до 700 °С) происходит потеря 1% массы, вызванная удалением адсорбированной воды; на третьей стадии происходит удаление селен-содержащих примесей (820 °С), сопровождающееся кристаллизацией аморфного оксида в смесь фаз. Далее происходит постепенное уменьшение массы и кристаллизация в α - Al_2O_3 (1150 °С) [78].

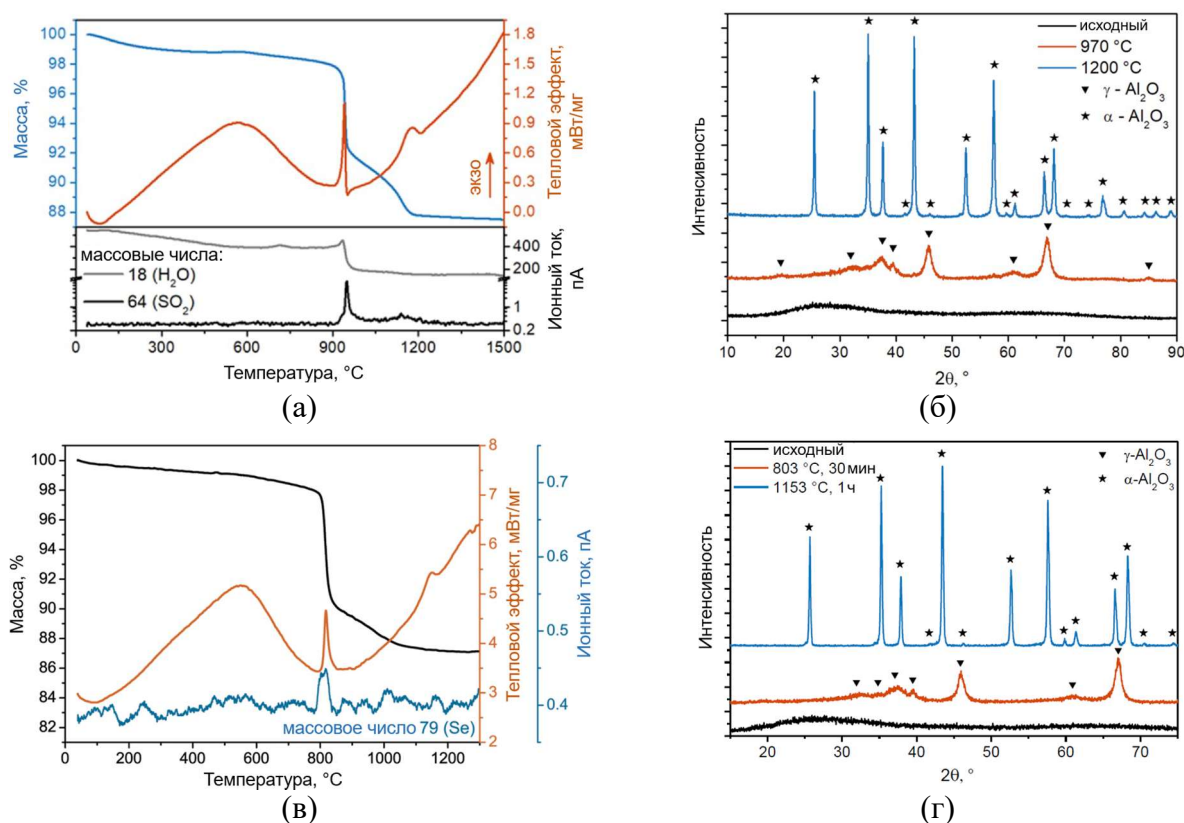


Рис. 3.23. Данные термического анализа (а,в) и рентгенофазового анализа (б,г) для АОА, полученного в 0,3 М H₂SO₄ при 25 В (а,б) и 0,3 М H₂SeO₄ при 45 В (в,г) [77,78].

Для плёнок АОА, полученных в 0,1 М фосфорной кислоте при напряжении 185 В, потери массы при температурах до 1500 °С обнаружено не было [11]. На кривых дифференциального термического анализа (ДТА) присутствуют три экзотермических пика при 879, 1043 и 1336 °С. На рентгенограммах наблюдаются рефлексы метастабильных фаз до 1200 °С (рис. 3.24). Частичная кристаллизация в α-Al₂O₃ происходит уже при 1300 °С, полная – при 1400 °С.

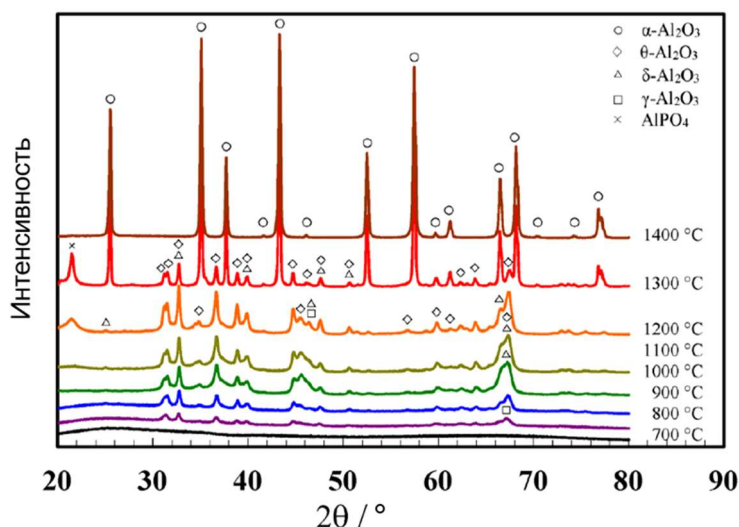


Рис. 3.24. Данные рентгенофазового анализа АОА, полученного в 0,1 М H₃PO₄ при напряжении 185 В и отожжённого при разных температурах [11].

Кроме того, на рентгенограммах присутствует пик (при 21°), который нельзя отнести ни к одной из фаз оксида алюминия и который, вероятно, соответствует фосфату алюминия. Пик исчезает после термообработки при 1400°C , что довольно интересно, поскольку температура разложения объёмного фосфата алюминия значительно выше [11].

Обратим внимание на температуры кристаллизации плёнок, полученных в различных электролитах. Образование смеси метастабильных фаз происходит в щавелевой кислоте при 750°C , в селеновой – при 803°C , в серной – при 870°C . Образование корунда во всех трёх электролитах происходит при температурах $\sim 1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. При этом первой кристаллизации предшествует удаление анионов кислот из стенок пор, а при второй кристаллизации состав пористых плёнок, полученных в этих электролитах, становится идентичен. В случае фосфорной кислоты кристаллизация начинается при температуре 880°C , а переход в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается при температуре почти на 200°C выше, чем в случае предыдущих кислот, что может быть связано с присутствием фосфат-ионов в структуре. Таким образом, наличие примесей в составе АОА и их химическая природа оказывают существенное влияние на термическое поведение материала.

3.2.3 Влияние условий термической обработки на морфологию пористой структуры

На рисунке 3.25а приведена эволюция пористой структуры АОА в ходе термической обработки. Стенки пор исходного АОА являются гладкими. При анодном окислении алюминия в $0,3\text{ М}$ щавелевой кислоте при 120 В $D_p \sim 80\text{ нм}$, а $P \sim 9\%$. Расчёт удельной площади поверхности на основе данных геометрических параметров и плотности АОА, равной 3 г/см^3 , даёт величину около $2\text{ м}^2/\text{г}$, что близко к результатам низкотемпературной адсорбции азота (рис. 3.25б). Отжиг АОА в диапазоне температур $750\text{--}950^\circ\text{C}$ приводит к образованию мезопор в стенках каналов. Первоначально гладкая поверхность стенок пор становится шероховатой, стенки состоят из кристаллических частиц метастабильных фаз оксида алюминия со средним размером около 15 нм . Между частицами наблюдаются мезопоры сложной геометрии размером порядка нескольких нанометров. Мезопоры могут образовываться в результате разложения углеродсодержащих примесей и/или в виде пустот между кристаллитами оксида алюминия.

Зависимость удельной площади поверхности от температуры (рис. 3.25б) характеризуется наличием максимума при температуре 800°C . Сначала увеличение температуры отжига приводит к увеличению шероховатости поверхности вследствие образования мезопор. Удельная площадь поверхности при этом доходит до значений,

превышающих 50 м²/г. Затем данная величина уменьшается, что может быть связано с упорядочением блоков шпинели γ -Al₂O₃ в сверхструктурах.

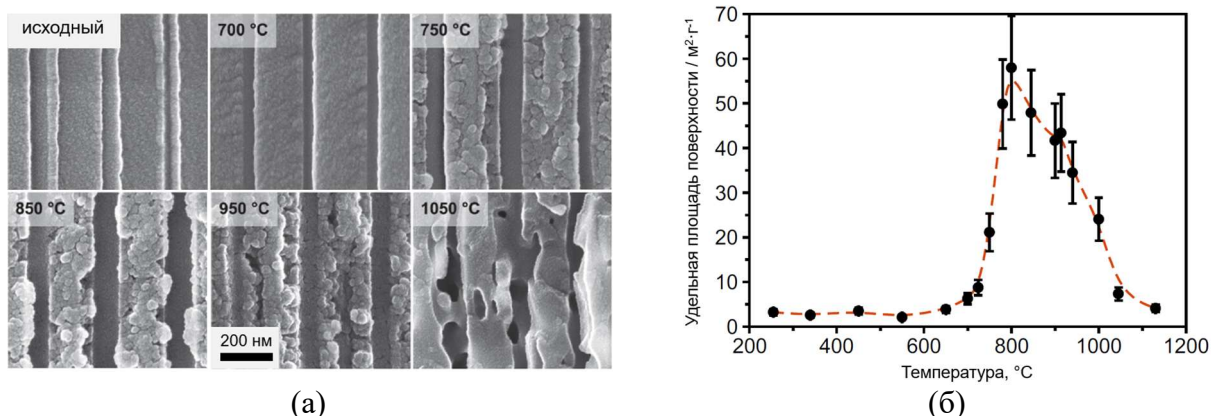


Рис. 3.25. РЭМ-изображения поперечного скола (а) и численные значения удельной площади поверхности (б) для плёнок АОА, полученных в 0,3 М Н₂С₂О₄ при 120 В и отожжённых при разной температуре в течение 24 часов [76].

Мезопористая структура полностью исчезает после отжига АОА при температуре выше 1000 °С из-за спекания кристаллитов. Переход в α -Al₂O₃ сопровождается уменьшением удельной площади поверхности до значений около 3 м²/г, характерных для исходного АОА. При этом формируется крупнокристаллическая структура со средним размером зёрен 5–10 мкм (рис. 3.26). Каждое монокристаллическое зерно отличается от соседних зёрен кристаллографической ориентацией, но обладает упорядоченной пористой структурой [77].

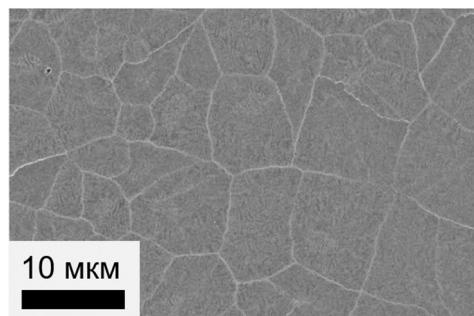


Рис. 3.26. РЭМ-изображение нижней поверхности АОА, полученного в 0,3 М Н₂SO₄ при 25 В и отожжённого при 1200 °С в фазу корунда [77].

Обобщающая схема структурных и фазовых превращений, происходящих при отжиге АОА, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте, приведена на рисунке 3.27. Исходный АОА является аморфным и содержит два основных типа примесей во внешнем слое стенок пор: адсорбированную воду и оксалат-анионы (*стадия I*). Отжиг АОА при температуре выше 450 °С приводит к полному удалению воды и частичному разложению оксалат-анионов до углекислого газа. Молекулы CO₂ остаются в структуре АОА внутри закрытых микро- или мезопор в стенках каналов (*стадия II*). Дальнейшее разложение оксалатных примесей замедляется из-за увеличения давления CO₂ в закрытых порах. При температуре около 750 °С АОА частично кристаллизуется в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al₂O₃ (*стадия III*). Данный фазовый переход разрушает

плотную структуру АОА и приводит к разложению анионов электролита с последующим их удалением в виде CO_2 . Уменьшение количества примесей совпадает с быстрым увеличением удельной поверхности. Таким образом, открытые мезопоры в стенках пор первоначально образуются из закрытых мезопор, формирующихся при удалении примесей, а не из пустот между кристаллитами Al_2O_3 (стадия IV). Кристаллизация в корунд (стадия V) сопровождается полным удалением примесей и спеканием мезопористой структуры.

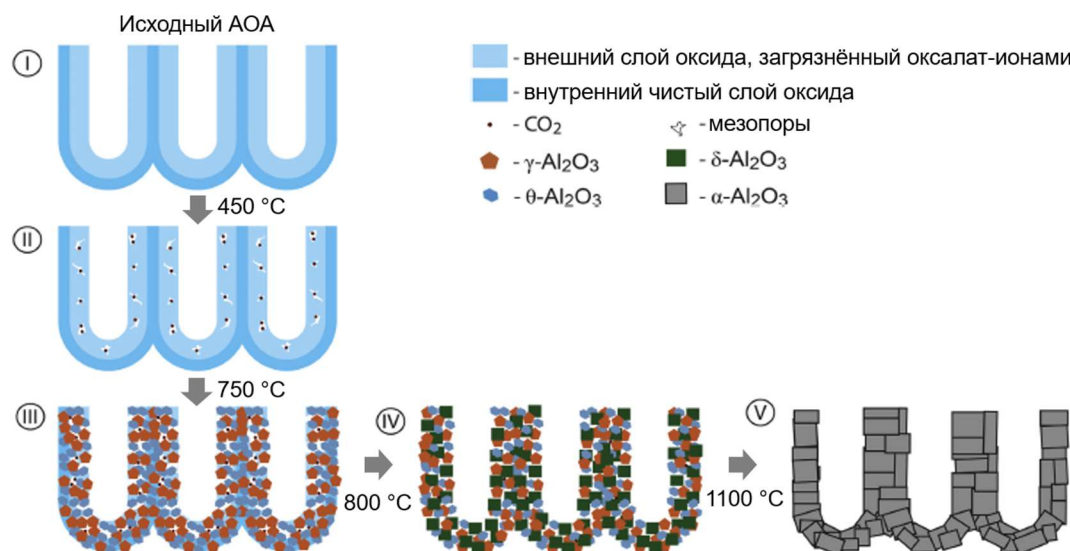


Рис. 3.27. Схема структурных и фазовых превращений, происходящих при отжиге АОА, полученного в 0,3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [76].

На рисунке 3.28 приведена эволюция пористой структуры АОА в ходе термической обработки в макро-масштабе. Расстояние между центрами соседних пор существенно не изменяется в ходе отжига. Диаметр пор возрастает с увеличением температуры отжига. Например, в случае плёнок, полученных в селеновой кислоте, диаметр пор исходного АОА составляет 15 ± 5 нм; первая кристаллизация ($T = 803$ °C) приводит к увеличению диаметра пор до 21 ± 6 нм, а после кристаллизации в корунд диаметр пор ($T = 1153$ °C) составляет 27 ± 7 нм. Такие изменения можно объяснить различной плотностью образующихся фаз, а также удалением анионов кислот из стенок пор. При отжиге с максимальной температурой 1300 °C пористая структура сохраняется. Дальнейшее увеличение температуры приводит к спеканию пор.

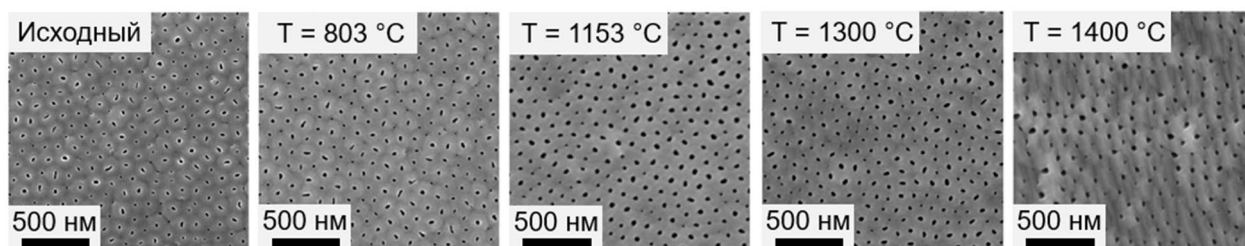


Рис. 3.28. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в 0,3 М H_2SeO_4 и отожжённого при разной температуре [78].

3.2.4 Влияние условий термической обработки на химическую стабильность АОА

На рисунке 3.29 приведены кривые потери массы при химическом травлении АОА, полученного в 0,3 М селеновой кислоте и отожжённого при различных температурах, в 1 М HCl при комнатной температуре [78]. Аморфный материал демонстрирует низкую химическую стойкость и теряет 10% исходной массы в течение 1,5 часов. Средняя скорость растворения, рассчитанная как наклон временной зависимости потери массы, составляет $5,6 \pm 0,3$ %/ч. Отжиг при 803 °С, приводящий к кристаллизации в смесь метастабильных полиморфных модификаций Al_2O_3 , приводит к 500-кратному уменьшению скорости растворения до $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ %/ч. После кристаллизации АОА при 1153 °С в корунд скорость растворения снижается ещё на два порядка до значения $(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ %/ч.

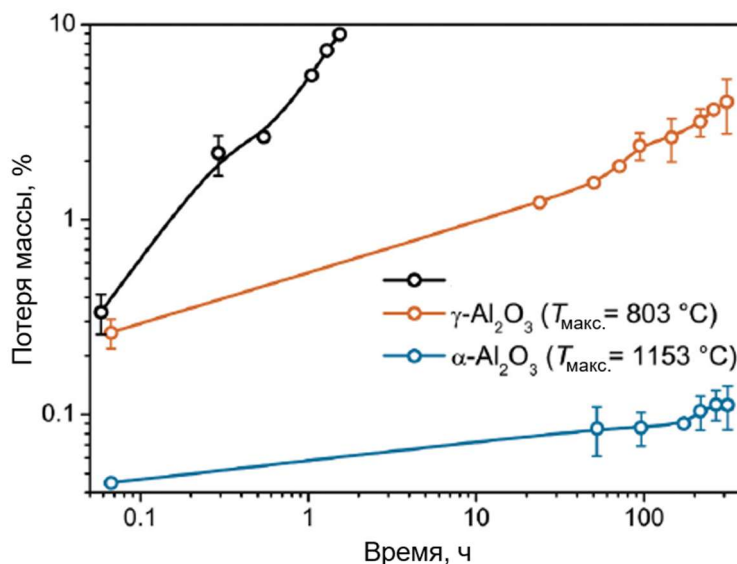


Рис. 3.29. Потеря массы при химическом травлении АОА, полученного в 0,3 М H_2SeO_4 и отожжённого при разной температуре, в 1 М HCl при комнатной температуре [78].

На рисунке 3.30 показаны РЭМ-изображения поперечного скола АОА, сформированного в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В и закристаллизованного в фазу корунда, после погружения в концентрированные кислые и щелочные растворы на 2500 часов (3 месяца) и в водяной пар под давлением 8,6 МПа при 300 °С на 720 часов (1 месяц). При помещении плёнок в агрессивные среды наблюдались незначительные изменения, пористая структура сохранялась. Результаты испытаний показали, что АОА в фазе α - Al_2O_3 обладает высокой химической стойкостью в агрессивных средах и стабилен в широком диапазоне pH, при высоких температурах и в водяном паре под высоким давлением.

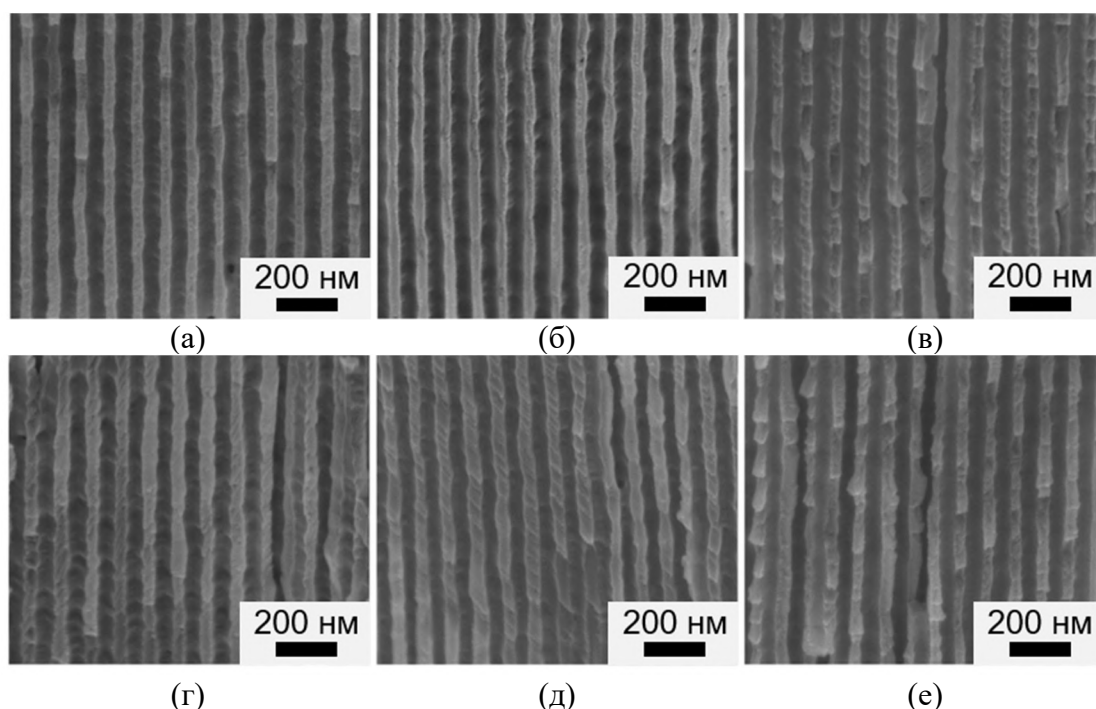


Рис. 3.30. РЭМ-изображения поперечного скола АОА, полученного в 0,3 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В и закристаллизованного в фазу корунда (отжиг при температуре 1250 °С в течение 4 ч) до (а) и после испытаний на химическую стойкость: после погружения при комнатной температуре на 2500 ч в концентрированный раствор HCl (б), концентрированный раствор H_3PO_4 (в), 10 М KOH (г), 10 М NaOH (д) и после воздействия водяным паром под давлением при температуре 300 °С в течение 720 ч (е) [11].

3.3 Механические свойства пористых плёнок АОА

3.3.1 Подходы к изучению механических свойств пористого АОА

Распространённым методом для изучения механических свойств различных материалов является наноиндентирование. При проведении испытания индентор постепенно вдавливается в поверхность исследуемого материала (рис. 3.31а), при этом в течение всего эксперимента непрерывно регистрируют как нагрузку на индентор, так и глубину внедрения индентора в материал. Это позволяет получить деформационные кривые, на основе которых можно рассчитать твёрдость и модуль упругости. Наиболее распространённым наноиндентором является наконечник Берковича — алмазная треугольная пирамида с радиусом острия ~ 100 нм.

Наноиндентирование активно применяется для изучения механических свойств АОА. На рисунке 3.31б приведён «отпечаток» наноиндентора на поверхности пористой структуры. Для аморфного АОА с пористостью $\sim 10\%$, сформированного в щавелевой кислоте, полученные значения модуля Юнга составляют 90–150 ГПа [79–81]. Следует отметить большое расхождение в данных разных научных коллективов, возможно вызванное малой толщиной оксидной плёнки АОА, которая меньше глубины вдавливания

индентора. В этом случае свойства должны зависеть также и от механических характеристик подложки.

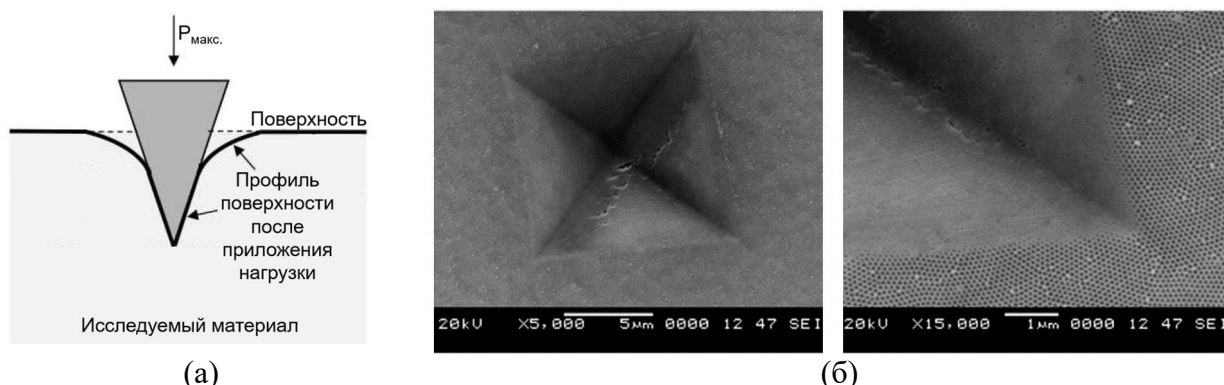


Рис. 3.31. Схема исследования методом наноиндентирования с помощью алмазного наконечника типа Берковича (а) [82]; РЭМ-изображения поверхности АОА, полученного в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40 В, после приложения нагрузки 0,98 Н (б) [81].

На рисунке 3.32а показана схема установки для испытаний на изгиб в атомно-силовом микроскопе. Во время испытания сканер перемещается вверх и вниз, а фотодатчик измеряет вертикальное отклонение кантилевера. По геометрическим параметрам, характеризующим состояние изгиба, можно рассчитать жёсткость на изгиб, а затем из неё вычислить модуль Юнга. Такой метод требует определённой геометрии АОА (рис. 3.32б,в), которая достигается с помощью литографии. Для аморфного АОА с пористостью $\sim 10\%$, полученного в щавелевой кислоте, модуль Юнга, измеренный данным методом, составляет 36 ГПа [83], что существенно меньше значений, полученных с помощью наноиндентирования.

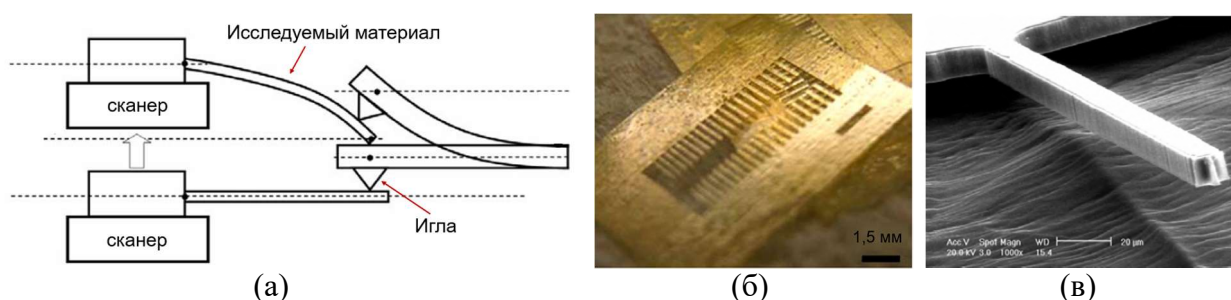


Рис. 3.32. Схема испытания на изгиб в атомно-силовом микроскопе (а); фотография АОА, подготовленного для проведения испытаний с помощью литографии (б); РЭМ-изображение единичного элемента из АОА для испытания на изгиб (в) [83,84].

Близкое значение модуля Юнга (40 ГПа) было получено с помощью испытаний на растяжение (рис. 3.33). Однако стоит отметить, что данные исследования нельзя считать полностью независимыми, поскольку они выполнялись одной группой учёных. В работе использована следующая методика закрепления хрупких образцов АОА. На болтовых зажимах закрепляли два куска металлической пластины (рис. 3.33б). Исследуемый образец приклеивали с помощью клея к небольшому листу бумаги (рис. 3.33в), а затем

прикрепляли к верхней металлической пластине (рис. 3.33г). После того как верхний металлический захват был опущен, выполняли регулировку положения и поворот верхней металлической пластины. Наконец, нижнюю часть образца прикрепляли к нижнему металлическому захвату с помощью клея (рис. 3.33д).

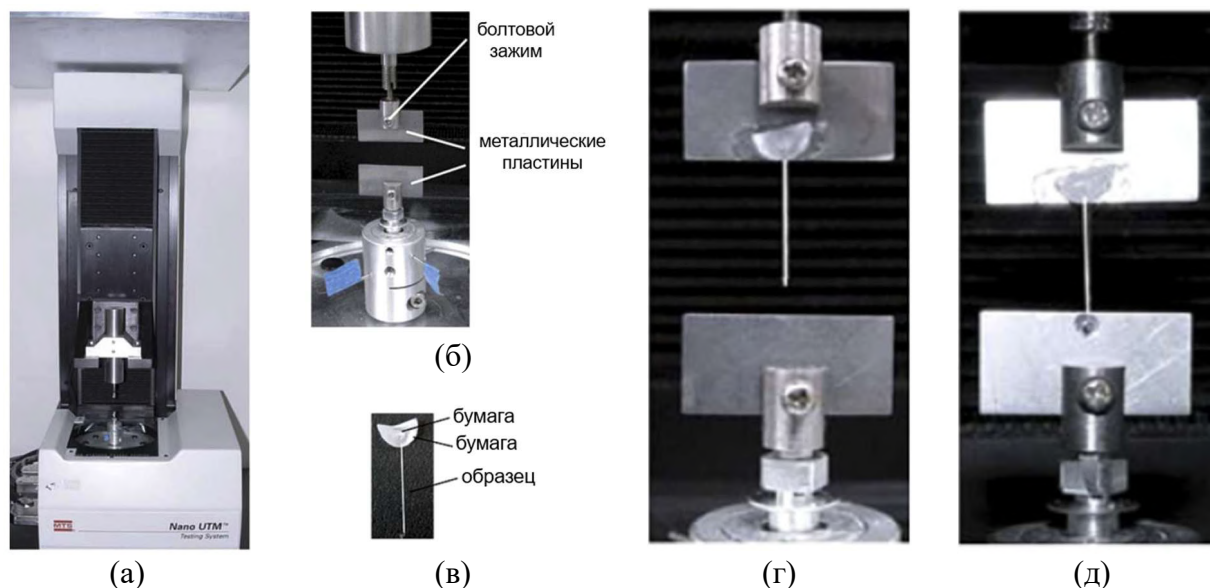


Рис. 3.33. Процедура испытаний на растяжение АОА с использованием Nano-UTM: общий вид установки (а), металлические пластины (б), закрепление образца АОА на бумаге с помощью клея (в), крепление образца к верхней металлической пластине (г), крепление образца ко второй металлической пластине и выравнивание (д) [83].

В работе [85] проводили измерения на растяжение, однако не для чистого АОА, а для АОА на поверхности алюминия. Образцы изготавливали в форме гантелей (рис. 3.34а). Полученные механические характеристики двухслойной структуры считали линейной комбинацией характеристик составляющих её элементов (рис. 3.34б). Полученное значение модуля Юнга для аморфного АОА с пористостью $\sim 10\%$, полученного в щавелевой кислоте, составило 36 ГПа, что хорошо согласуется с описанными выше результатами.

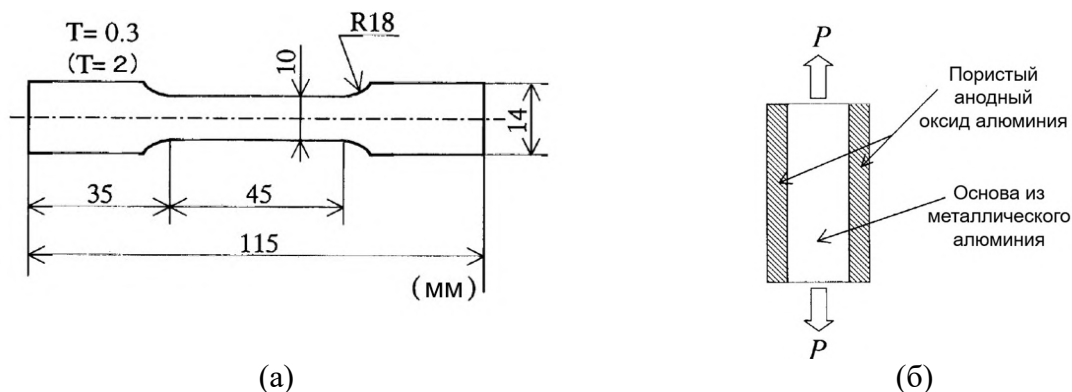


Рис. 3.34. Форма и характерные размеры образцов АОА для испытаний на растяжение (а); представление поперечного сечения образца, как многослойной структуры, свойства которой являются линейной комбинацией свойств составляющих элементов (б) [85].

Необходимо добавить, что авторы большинства работ утверждают, что наиболее достоверные результаты можно было бы получить из экспериментов на растяжение АОА, однако получить пористые плёнки необходимых формы и размеров очень проблематично.

3.3.2 Влияние пористости АОА на модуль Юнга

В работе [86] для расчёта модуля Юнга пористого АОА была применена теория упругости композиционных материалов. В основе модели лежит предположение о том, что АОА может быть представлен в виде композиционного материала: матрицы – аморфного оксида, заполняющего пространство между порами, и армирующего полого волокна с нулевой толщиной стенки (собственно поры). При этом армирующие волокна имеют одинаковый диаметр по всей толщине плёнки, и расположены на равном расстоянии друг от друга. В этом случае рассчитать модуль Юнга можно по следующей формуле:

$$E = \frac{E_0(1-P)}{1+2P}, \quad (3.15)$$

где E и P – модуль Юнга и пористость соответственно, E_0 – численный параметр, который необходимо найти из экстраполяции экспериментальных данных на нулевую пористость.

Согласно формуле, модуль Юнга должен убывать с возрастанием пористости АОА (рис. 3.35а). Экспериментальные данные, полученные в работе [83], хорошо аппроксимируются уравнением 3.15. Попытки модельно описать структуру АОА предпринимались и в других работах [79,82], но получаемые уравнения менее наглядны.

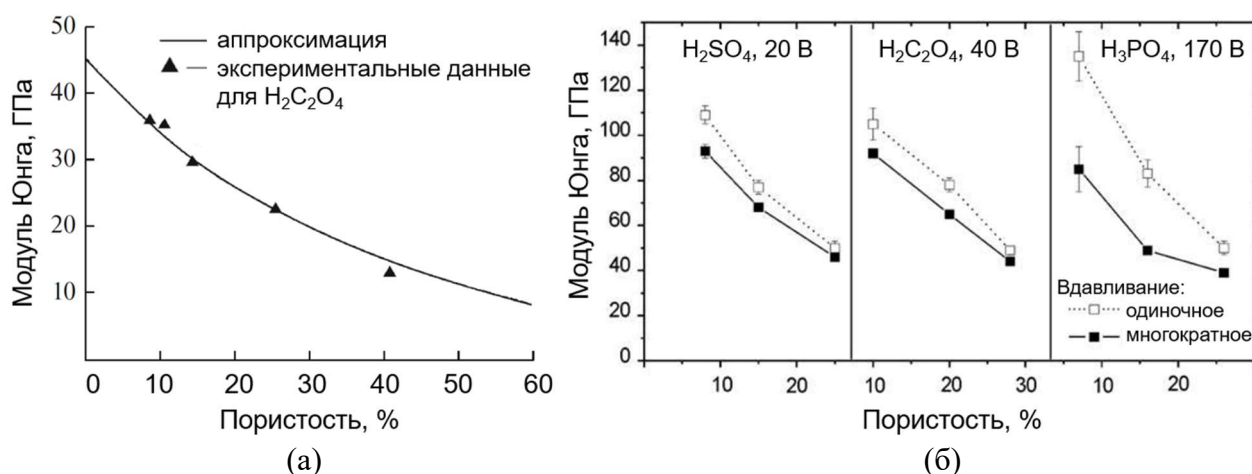


Рис. 3.35. Зависимость модуля Юнга от пористости АОА: экспериментальные данные, полученные с помощью испытаний на изгиб АОА в атомно-силовом микроскопе [83], и их аппроксимация уравнением 3.15 (а) [86]. Экспериментальные данные, полученные с помощью наноиндентирования (б) [80].

В работе [80], посвящённой изучению механических свойств АОА с помощью наноиндентирования, также наблюдается уменьшение модуля Юнга при увеличении

пористости АОА. Здесь интересно то, что данные, полученные для разных кислот, не совпадают. С точки зрения механических свойств нет разницы, в какой кислоте сформирована пористая плёнка: при одинаковой пористости они должны иметь близкие значения механических параметров, что наблюдается для серной и щавелевой кислот. Однако АОА, полученный в фосфорной кислоте, демонстрирует более высокую пластичность, что, по мнению авторов исследования, может быть объяснено бóльшим содержанием воды в стенках пор.

3.3.3 Влияние толщины АОА на модуль Юнга

В работе [79] был синтезирован пористый АОА в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре 5 °С толщиной 40–100 мкм ($P \sim 10\%$). Механические характеристики плёнок были получены с помощью испытаний на изгиб в атомно-силовом микроскопе. Проведённые измерения показали, что модуль Юнга для АОА в исследованном диапазоне толщин составляет 35,9 ГПа и остаётся постоянным независимо от толщины плёнки.

В статье [85] также изучали влияние толщины АОА на его механические характеристики. При этом проводили испытания на растяжение двухслойной структуры Al|АОА. АОА был синтезирован в 2,3 М серной кислоте при плотности тока 200 А/м² и температуре 20 °С, исследуемые толщины составили 17, 35 и 70 мкм. Согласно полученным результатам (табл. 3.2) с увеличением толщины численные значения механических параметров уменьшаются.

Исследователи объяснили данную зависимость следующим образом: увеличение толщины пленки приводит к более длительному пребыванию АОА в кислой среде; это, в свою очередь, вызывает повышение пористости материала и, как следствие, уменьшению численных значений механических характеристик.

Табл. 3.2. Механические свойства пористых плёнок АОА [85]

Толщина АОА, мкм	Предел прочности, МПа	Модуль Юнга, ГПа
17	228	35
35	182	28
70	108	20

Скорость химического травления пор в 0,3 М щавелевой кислоте существенно ниже, чем в 2,3 М серной кислоте. Это приводит к тому, что пористость АОА толщиной 40 и 100 мкм, полученного в 0,3 М щавелевой кислоте, практически не различается. Соответственно, влияние толщины АОА на его механические характеристики в данном случае не проявляется. Заметное влияние толщины АОА на предел прочности и модуль Юнга наблюдается только при использовании более концентрированных, сильных кислот.

3.3.4 Влияние условий термической обработки АОА на модуль Юнга

Отжиг при температурах ~ 500 °С не приводит к существенному изменению механических характеристик пористых плёнок [79].

Согласно работе [87], кристаллизация АОА в корунд может приводить к улучшению механических характеристик. Рассмотрим зависимости, представленные на рисунке 3.36. Данные приведены для коммерчески доступного АОА со следующими параметрами: $P = 10\%$, $D_p = 38, 82, 120$ нм; $P = 20\%$, $D_p = 50, 119, 170$ нм; $P = 30\%$, $D_p = 61, 144, 210$ нм. Для получения кристаллических образцов аморфный АОА отжигали при 900 °С в течение 1 часа, что согласно РФА, соответствует образованию смеси γ -, θ - и δ - Al_2O_3 . На графиках данные разделены на группы по значениям D_p – от самых малых (рис. 3.36а,г) к самым большим (рис. 3.36в,е).

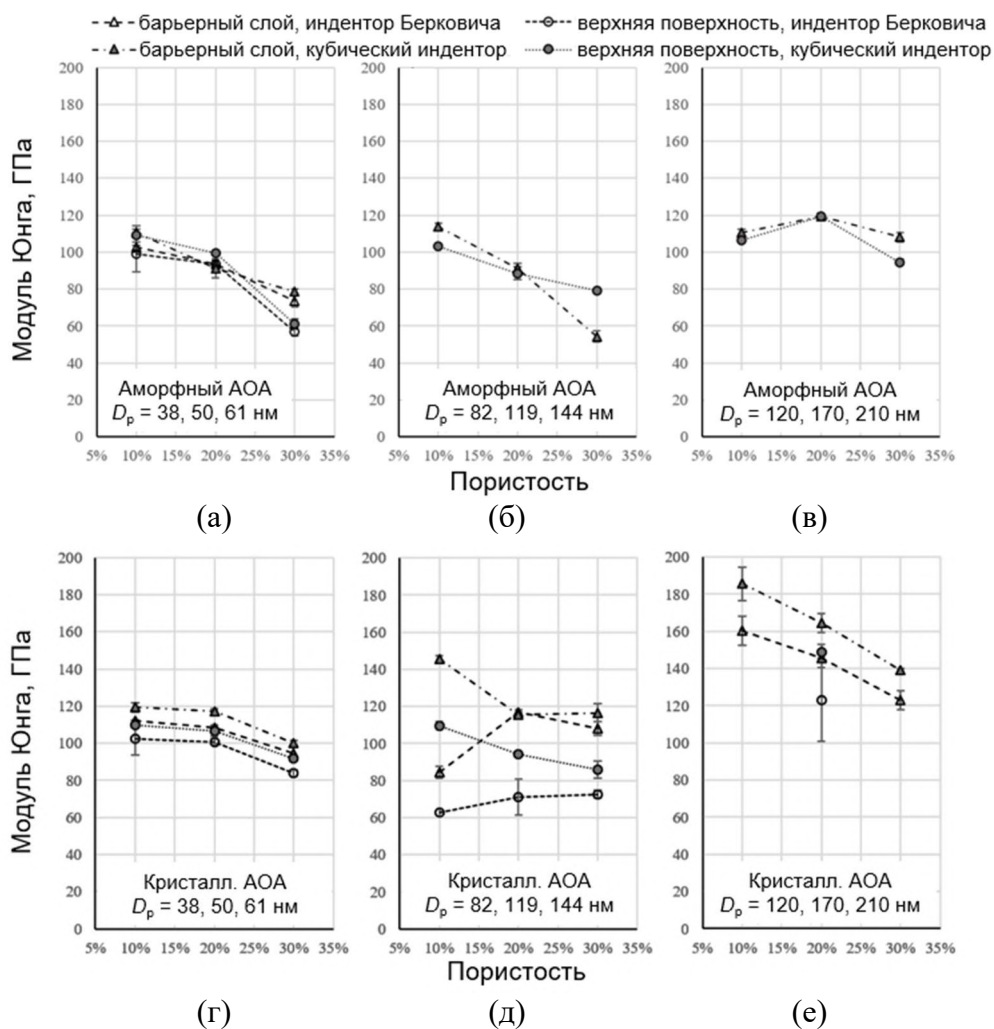


Рис. 3.36. Модуль Юнга аморфных и кристаллических пористых плёнок АОА с различными значениями пористости и диаметра пор. Температура отжига 900 °С, время выдержки – 1 час [87].

Модуль Юнга кристаллических пористых плёнок, аналогично аморфному АОА, демонстрирует тенденцию к снижению с увеличением пористости. Результаты испытаний

также показывают, что размер пор и расстояние между центрами соседних пор влияют на модуль Юнга АОА. Для образцов кристаллического АОА с одинаковой пористостью измеренное значение модуля Юнга увеличивается с увеличением размера пор (рис. 3.36г-е). Для кристаллических образцов АОА с пористостью 10% модуль Юнга, измеренный с помощью кубического индентора со стороны барьерного слоя, увеличился с 119 ГПа до 186 ГПа при увеличении D_p с 38 нм до 210 нм. С другой стороны, измеренные значения модуля Юнга для аморфного АОА в основном определяются пористостью и в значительной степени не зависят от размера пор (рис. 3.36а-в).

Авторы исследования объясняют значительное возрастание модуля Юнга кристаллического АОА при увеличении размера пор (при неизменной пористости) ростом размера зёрен. По их предположению, при кристаллизации аморфного АОА размер зёрен ограничивается пространством между порами, что при бóльших размерах пор приводит к формированию крупнокристаллической структуры с меньшим вкладом границ зёрен. Однако данное объяснение вызывает сомнения, поскольку, как видно на рисунке 3.26, размер зёрен в закристаллизованном АОА может достигать нескольких микрон, что существенно превышает толщину стенок пор. Важно отметить также, что в работе экспериментально не был определён размер зёрен, что делает предложенное объяснение недостаточно обоснованным.

Аналогичное улучшение механических характеристик для АОА с $D_p = 100$ нм после кристаллизации в корунд при 1200 °С в течение 1 часа показано в работе [88].

Masuda с коллегами, однако, такой эффект не наблюдали [11], результаты их исследования представлены в таблице 3.3. При переходе в α -фазу модуль Юнга и твёрдость АОА уменьшились, независимо от условий анодирования. Расхождение между полученными ими результатами и описанными выше данными, по мнению авторов, может быть связано с различием в кристаллической структуре α -Al₂O₃, чувствительной к программе отжига. Кроме этого, они отмечают, что при отжиге увеличивается пористость, что должно приводить к ухудшению механических свойств.

Табл. 3.3. Механические свойства пористых плёнок АОА [11]

	0,3 М Н ₂ С ₂ О ₄ , 40 В		0,1 М Н ₃ РО ₄ , 185 В	
	До отжига	После отжига ($T_{\text{max.}} = 1250$ °С)	До отжига	После отжига ($T_{\text{max.}} = 1400$ °С)
Модуль Юнга (ГПа)	47,1 ± 1,4	16,3 ± 0,7	29,0 ± 0,5	19,7 ± 0,9
Твёрдость (по Виккерсу)	444 ± 6	349 ± 18	533 ± 10	175 ± 13
Пористость	0,42	0,47	0,45	0,68

3.4 Применение пористых плёнок АОО в качестве несущей основы для ТОТЭ

3.4.1 Устройство твердооксидных топливных элементов

Топливные элементы (ТЭ) – это химические источники тока, в которых электроэнергия образуется за счёт химической реакции между восстановителем и окислителем, которые непрерывно поступают к электродам извне со скоростью, пропорциональной токовой нагрузке [89]. При этом образующиеся продукты реакции сразу же отводятся из системы, за счёт чего обеспечивается непрерывное функционирование устройства. Основным отличием топливных элементов от других химических источников тока является тот факт, что вся энергия внешняя: электроэнергия вырабатывается пока топливо и окислитель поступают к функциональным слоям ТЭ. К преимуществам ТЭ относят высокий коэффициент полезного действия, простоту конструкции и обслуживания, а также отсутствие вибрации и шума при их работе из-за отсутствия движущихся элементов. По сравнению с обычными электростанциями, ТЭ обеспечивают больший объём вырабатываемой электроэнергии относительно выделяемого тепла.

Окислителем в ТЭ служит кислород воздуха, в качестве топлива могут быть использованы различные природные виды топлива или продукты их переработки (природный газ, водяной газ и др.), а также водород. Важным достоинством ТЭ считается их экологичность. В случае использования чистого водорода в окружающую среду будут поступать только тепло и вода. Но даже в случае применения углеводородного сырья выбросы загрязняющих веществ в атмосферу будут меньше, чем при сжигании такого же количества сырья.

Основными компонентами ТЭ являются катод, на котором происходит восстановление кислорода, анод, на котором окисляется топливо, и электролит, который выполняет функции массопереноса подвижных ионов от катода к аноду (или наоборот) и разделения катодного и анодного газовых пространств (рис. 3.37).

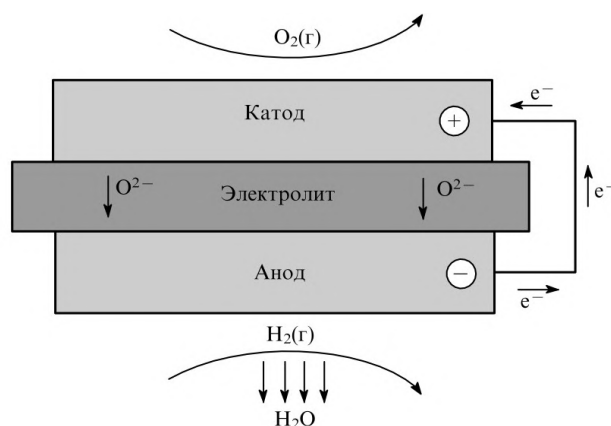


Рис. 3.37. Схема устройства единичного топливного элемента [90].

В зависимости от природы электролита различают несколько типов ТЭ: щелочные ТЭ, ТЭ с протонообменной мембраной, фосфорнокислые ТЭ, расплавкарбонатные ТЭ и твердооксидные ТЭ (ТОТЭ) [91]. В ТОТЭ электролитом выступает керамическая

мембрана, имеющая высокую проводимость по ионам кислорода. У ТОТЭ есть ряд преимуществ над остальными видами ТЭ. В частности, они имеют высокую толерантность к различным видам углеводородного топлива, поскольку высокие температуры эксплуатации таких устройств обеспечивают каталитическое преобразование топлива в угарный газ и водород. Данные устройства имеют высокие КПД (~ 65%), кроме этого, они вырабатывают большое количество тепла, которое можно эффективно потратить для решения производственных и бытовых нужд. Поскольку все структурные элементы ТОТЭ представляют собой керамические твердофазные материалы, конечное изделие может иметь любую форму и размер. Основным недостатком ТОТЭ заключается в достижении высокой эффективности только при высоких рабочих температурах (800–1000 °C).

Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), – широко используемый твёрдый электролит для ТОТЭ. Преимуществами данного соединения являются высокая кислород-ионная проводимость, отсутствие электронной проводимости, термическая стабильность и относительно низкая себестоимость [92,93]. Отметим, что известен ряд материалов, имеющих более высокую проводимость, например, оксид церия, допированный гадолинием (GDC) [94], оксид циркония, стабилизированный оксидом скандия (SCSZ) [95], оксид висмута $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [92]. Однако, нет материала, опережающего YSZ по всем указанным характеристикам. В качестве катода наиболее часто используются манганит лантана–стронция (LSM) или феррит лантана–стронция–кобальта (LSCF), а в качестве анода – кермет (Ni/YSZ) [92,93].

Электродные слои в ТОТЭ являются пористыми, в то время как слой твёрдого электролита обязан быть газоплотным. Вследствие этого традиционный ТОТЭ представляет собой электролит-поддерживающую конструкцию (рис. 3.38а) с толщиной слоя твёрдого электролита более 300 мкм, на котором происходит формирование анодного и катодного слоёв.

3.4.2 Переход ТОТЭ к конструкции с несущей основой

В теоретической работе [96] представлено сопоставление электролит-поддерживающих (рис. 3.38а), катод-поддерживающих (рис. 3.38б) и анод-поддерживающих (рис. 3.38в) конструкций ТОТЭ. Авторы работы оценивали устройства по двум параметрам: максимальная мощность и стоимость. Независимо от типа конструкции, уменьшение толщины любого функционального слоя (при фиксированных толщинах двух других слоёв) приводит к увеличению максимальной мощности ТЭ (рис. 3.38д). Причём влияние толщины слоя электролита оказывается значительно

сильнее, чем влияние толщины катодного и анодного слоёв. Падение производительности электрод-поддерживающих ячеек с увеличением толщины электрода можно объяснить затруднениями, возникающими при подводе топлива или окислителя к слою электролита. Падение производительности электролит-поддерживающих конструкций объясняется диффузионными ограничениями в слое электролита при транспорте ионов кислорода от катода до анода.

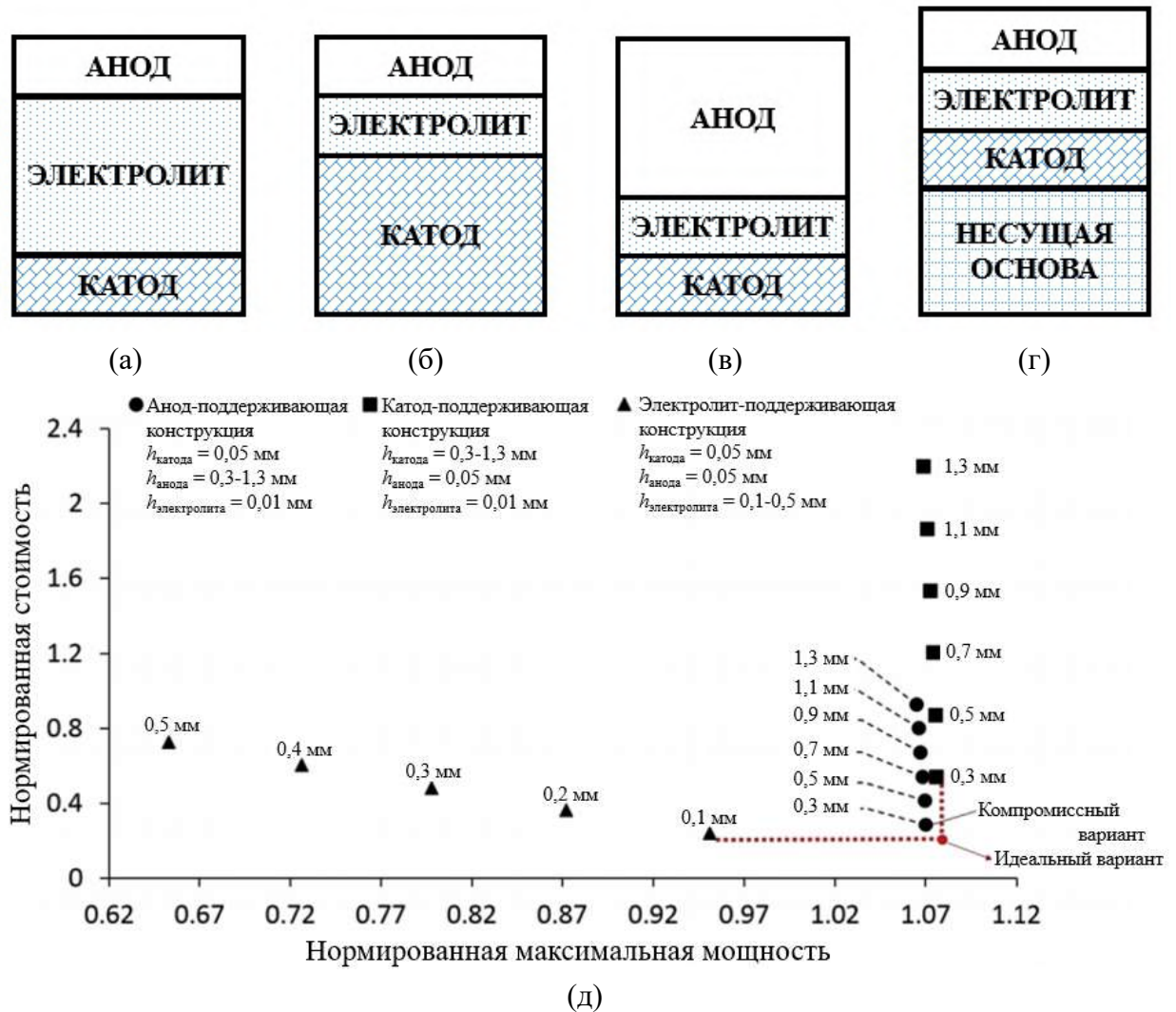


Рис. 3.38. Схема различных конструкций планарных ТОТЭ (а-г) [97]; Представление различных типов конструкций на координатной плоскости нормированная максимальная мощность – нормированная стоимость (д). Нормировка произведена для корректного сопоставления вклада разных характеристик по формуле: $F_i^n = \frac{\sqrt{n}F_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^n F_i^2}}$, где i – данная конструкция, n – общее число конструкций [96].

Если сопоставлять разные варианты исполнения ТОТЭ между собой, то катод-поддерживающие конструкции способны обеспечить большие мощности. С другой стороны, для коммерциализации ТЭ необходимо уменьшить их стоимость. В данной работе стоимость изделия рассчитывалась исходя только из стоимостей материалов LSM,

YSZ и Ni/YSZ, поскольку остальные слагаемые итоговой цены одинаковы для всех типов конструкций. Оказалось, что с экономической точки зрения формирование электролит-поддерживающих устройств оптимально. Если брать в расчет компромиссный вариант по стоимости и мощности, то наиболее перспективны анод-поддерживающие конструкции. Действительно, экспериментально было подтверждено, что за счёт перехода к анод-поддерживающим конструкциям удаётся существенно уменьшить толщину слоя электролита и улучшить производительность ТОТЭ [98,99].

Существует ещё один вариант конструкции ТОТЭ, в котором все функциональные слои являются тонкими, а механическую целостность системы обеспечивает специально подобранная несущая основа (рис. 3.38г). В этом случае удаётся уменьшить толщину сразу всех функциональных слоёв ТЭ, что согласно рисунку 3.38д должно привести к увеличению производительности системы, а также уменьшить стоимость ТЭ за счёт снижения расходов на материалы.

Хорошим кандидатом на роль несущей основы является АОА. Данный материал химически и термически стабилен при температурах получения и работы ТОТЭ, а также обладает высокой проницаемостью благодаря наличию сквозных непересекающихся пор, что позволяет подводить топливо или окислитель непосредственно к электродам.

3.4.3 Формирование ТОТЭ на несущей основе из АОА

Впервые возможность создания ТОТЭ на основе из АОА была продемонстрирована в работе [7]. На поверхность АОА с помощью магнетронного напыления наносили в заданном соотношении цирконий и иттрий, после чего образцы отжигали на воздухе для получения слоя YSZ (рис. 3.39). Исследуемые толщины составляли 50–350 нм. Измеренное значение ЭДС топливного элемента при разомкнутой цепи оказалось равным 0,83 В, а при замыкании сразу же снижалось до 0,7 В (в случае газоплотного слоя электролита данный параметр должен составлять около 1,1 В при использовании водорода в качестве топлива). Это говорит о присутствии микротрещин в слое электролита, образующихся, по мнению авторов, на стадии отжига. Максимальная мощность исследуемой системы составила 0,054 Вт/см² при 350 °С. Магнетронное напыление металлов с последующим окислением встречается и в других работах, при этом удается достичь величины ЭДС больше 1 В [100].

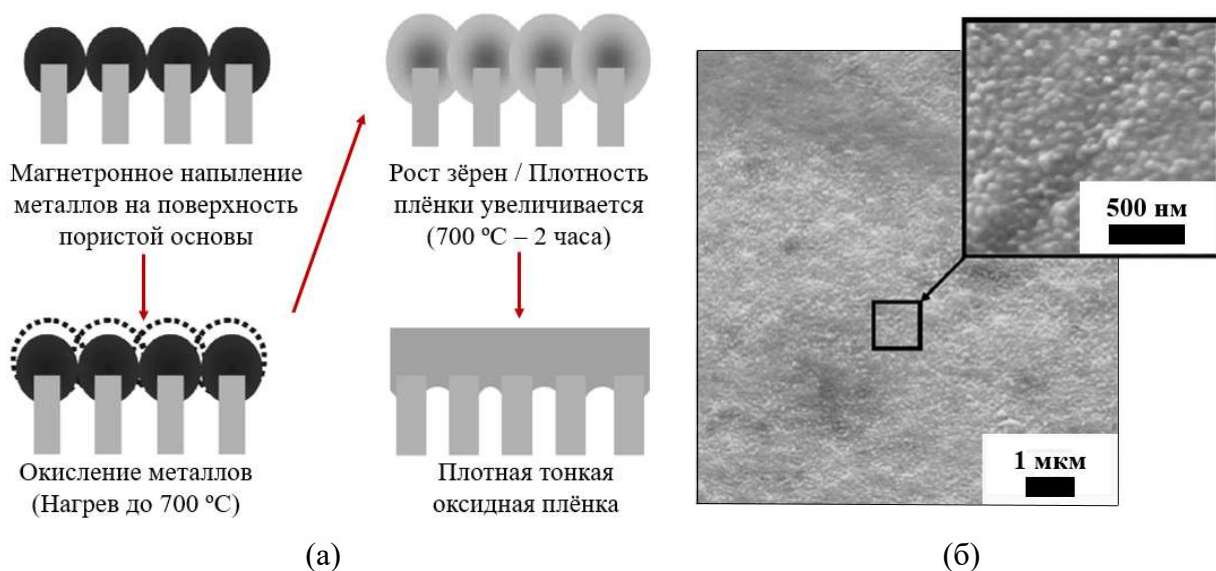


Рис. 3.39. Методика получения слоя электролита YSZ, предложенная в работе [7] (а). РЭМ-изображение нижней поверхности окисленной плёнки сплава Zr-Y на несущей основе из АОА с диаметром пор 20 нм (б).

Авторами работы [101] для получения газоплотного слоя на шероховатой поверхности АОА был предложен метод молекулярного наслаивания. В качестве прекурсоров были использованы органические соли иттрия и циркония, окислителем выступал кислород. ЭДС разомкнутой цепи оказался равен 1,14 В, максимальная мощность при температурах 400 и 450 °С составила 0,13 и 0,18 Вт/см² соответственно. В работе [102] был применён метод аэрозольного напыления для получения слоёв YSZ на поверхности анодного оксида алюминия. Авторы работы получали слои толщиной 2, 5 и 20 мкм, проводимость YSZ при температуре 700 °С составила $3,1 \cdot 10^{-3}$ См/см в продольном направлении и $9,1 \cdot 10^{-4}$ См/см в поперечном. В работе [103] формирование слоёв электролита осуществляли из суспензии, состоящей из наноразмерного порошка YSZ (1,5 масс. %), терпинеола (80%) и изопропанола. Альтернативный способ получения слоёв электролита представлен в работе [104]. Авторы работы суспендировали коммерческий порошок YSZ в терпинеоле, добавляли связующий агент – этилцеллюлозу. Полученную суспензию наносили на поверхность АОА методом струйной печати.

Рассмотренные методы не охватывают весь спектр возможностей, а лишь демонстрируют несколько успешных примеров получения тонких слоёв твёрдого электролита на поверхности несущей основы из АОА.

Особое внимание привлекает работа [8], в которой был получен планарный ТОТЭ из традиционно-используемых материалов на несущей основе из АОА (рис. 3.40). В качестве топлива использовался водород, в качестве окислителя – воздух. Электрохимические испытания элемента показали, что потенциал разомкнутой цепи

составляет $\sim 1,0$ В, а максимальные мощности при температуре 600 и 650 °С – 1,7 и 2,5 Вт/см² соответственно. Удельная мощность, полученная в этой работе, является самой высокой среди ТОТЭ на основе YSZ при таких низких температурах, что демонстрирует перспективность данного направления.

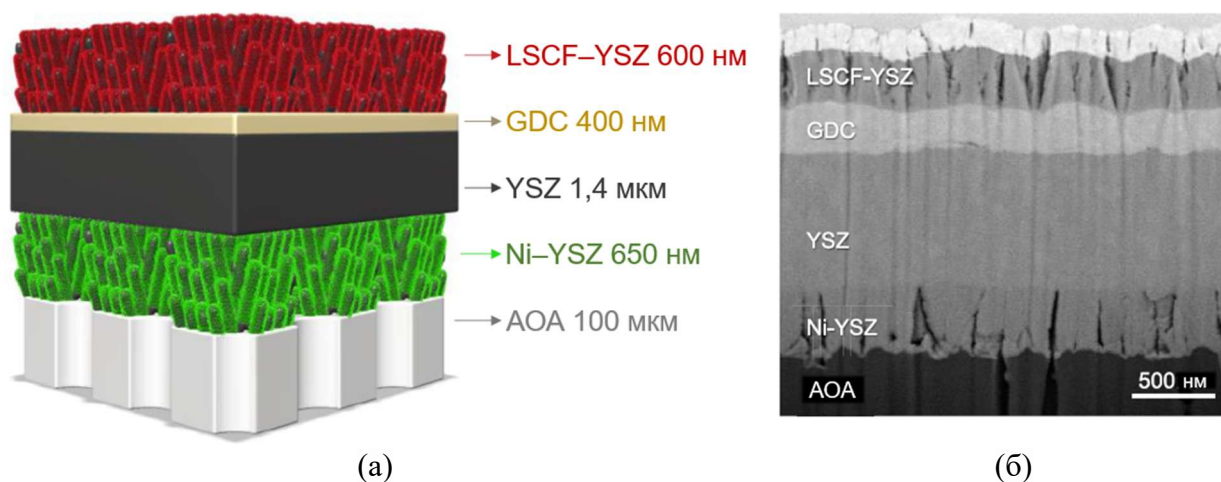


Рис. 3.40. Схема (а) и РЭМ-изображение (б) поперечного скола ТОТЭ, полученного в работе [8].

3.4.4 Термическая обработка слоя твёрдого электролита YSZ

Термическая обработка YSZ позволяет существенно улучшить свойства нанесённых слоёв за счет рекристаллизации материала. С одной стороны, можно увеличить проводимость электролита за счёт получения крупных зёрен, а с другой – увеличить плотность и уменьшить дефектность исходных слоёв и получить газоплотный материал. В большинстве работ слой YSZ либо изначально газоплотный (например, при магнетронном напылении), либо авторы используют термическую обработку, но не дают обоснования выбора её условий. Наиболее полно и систематически вопрос об отжиге YSZ изучен для объёмных материалов.

В работе [9] исследовали зависимость степени усадки, относительной плотности и твёрдости от температуры при изотермическом отжиге YSZ. По совокупности результатов наиболее оптимальной оказалась термическая обработка при 1400–1500 °С.

Для рекристаллизации YSZ часто используется двухстадийная методика термической обработки. Представленные в работе [10] данные демонстрируют, что увеличение T_1 при фиксированной T_2 приводит к увеличению размера зерна и к увеличению размера пор. Однако относительная плотность повышается, по всей видимости, за счёт изначального зарождения большего числа зёрен. В работе также показано, что при фиксированной $T_2 = 1000$ °С зависимость твёрдости получаемого материала является возрастающей функцией от T_1 в диапазоне температур 1100–1300 °С, а при больших температурах она выходит на насыщение. Согласно результатам,

полученным в работе [9], T_2 практически не влияет на характеристики получаемых материалов. При отжиге образцов по двухстадийной методике с фиксированной температурой $T_1 = 1500$ °С оказалось, что твёрдость покрытий существенно не изменяется при изменении T_2 в диапазоне 1100–1500 °С. Исходя из этого, при отжиге YSZ оптимальное значение $T_1 = 1300$ –1500 °С, а T_2 должна быть на 200–400 °С меньше, чем T_1 .

3.5 Постановка работы

Проведённый обзор литературы показал, что АОА является перспективным кандидатом на роль несущей основы для высокотемпературных применений. Сформулируем требования, выполнение которых позволит использовать АОА в таком качестве:

- Желательно, чтобы несущая основа обладала *высокой упорядоченностью пористой структуры*. АОА с упорядоченным расположением пор обладает лучшей газопроницаемостью, поэтому подвод газа к электродным слоям будет менее затруднён [105]. На поверхности упорядоченного АОА меньше дефектов, поэтому он обладает меньшей шероховатостью, и вероятность образования плотных слоёв микронной толщины на нём выше. Кроме этого, в случае необходимости теоретических расчётов, результаты моделирования упорядоченной структуры будут более приближены к действительности.

- Толщина несущей основы должна быть достаточной для обеспечения механической прочности и возможности формирования на поверхности функциональных слоёв. Необходимым условием получения больших толщин является *высокая скорость формирования пористого материала*.

- При получении несущей основы из АОА для высокотемпературных применений наиболее важно обеспечить её термическую стабильность. Например, в случае ТОТЭ несмотря на их функционирование при температурах, не превышающих 1000 °С, пористая несущая основа должна быть устойчива как минимум до температуры 1300 °С, чтобы выдерживать кристаллизацию слоя твёрдого электролита YSZ, что достижимо лишь для *крупнопористых структур*.

Вопрос о получении несущей основы, удовлетворяющей этим требованиям, на данный момент не решён.

В связи с этим целью работы является разработка новых режимов анодирования алюминия, приводящих к формированию пористого анодного оксида алюминия с высокой термической и механической стабильностью для высокотемпературных применений.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- Целенаправленный подбор условий анодного окисления алюминия, приводящих к формированию с высокой скоростью оксидных плёнок с упорядоченной системой пор.
- Аттестация термических свойств АОА, подбор условий термической обработки, обеспечивающих механическую целостность, высокую газопроницаемость и сохранение параметров пористой структуры при температурах, превышающих 1300 °С.
- Исследование механических свойств АОА в зависимости от параметров пористой структуры и условий термической обработки.
- Формирование функциональных слоёв YSZ на поверхности АОА, исследование их морфологии и электропроводящих свойств.

4 Экспериментальная часть

На рисунке 4.1 приведена общая схема структуры работы. Серым цветом обозначены основные стадии получения АОА и формирования слоёв YSZ на его поверхности, зелёным — основные методы исследования.

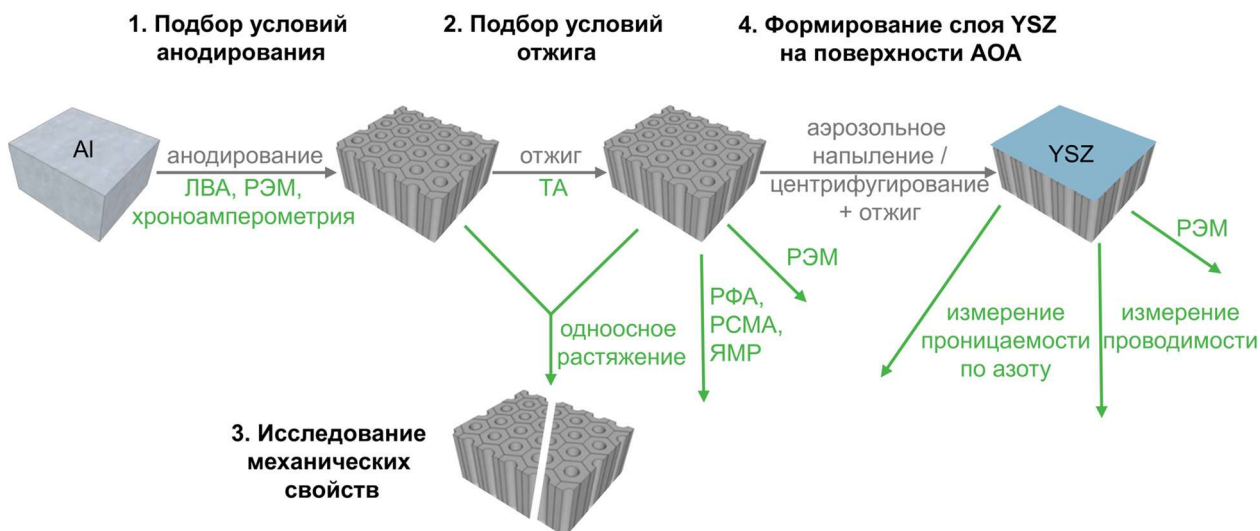


Рис. 4.1. Общая структура диссертационной работы.

4.1 Получение пористых плёнок АОА

4.1.1 Предварительная подготовка поверхности алюминия

При выполнении работы использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм (чистота 99,99%) и 500 мкм (чистота 99,999%).

В случае алюминия толщиной 100 мкм на предварительном этапе для уменьшения шероховатости поверхности проводили электрохимическую полировку в растворе, содержащем 1,9 М CrO_3 (ч) и 13,4 М H_3PO_4 (чда), при температуре 80 °С и анодной плотности тока 650 мА/см². В качестве анода выступала пластина, подвергаемая полировке, катодом служила алюминиевая фольга большей площади. Процесс проводили в импульсном режиме с использованием источника постоянного тока Agilent Technologies N8741A. Продолжительность импульса составляла 3 секунды, интервал между импульсами – 40 секунд, процесс ограничивали 30 импульсами.

Алюминий толщиной 500 мкм сначала отжигали на воздухе при температуре 400 °С в течение 20 минут. Скорость нагрева составляла 6,5 °С/мин. Затем фольгу шлифовали с использованием наждачной бумаги Smirdex SiC (зернистость от P400 до P4000) и полировали до зеркального блеска с помощью алмазной суспензии DiaDuo-2 с размером частиц ~ 3 мкм на полировальном станке Struers TegraPol-11. На финальной стадии проводили электрохимическую полировку, процесс ограничивали 80 импульсами.

После всех стадий алюминиевую фольгу промывали деионизированной водой и высушивали сжатым воздухом.

4.1.2 Установка для анодного окисления алюминия

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродных ячейках объёмом от 250 мл до 5 л (рис. 4.2.). В качестве электролитов использовали растворы щавелевой (ч), серной (хч), ортофосфорной (осч), селеновой (ч) и фосфористой кислот (ч). В качестве анода использовали алюминиевую фольгу. Область анодирования ограничивали с помощью уплотнительного кольца из витона. В качестве катода использовали кольцо из алюминия или титана площадью, превосходящей площадь анода. Расстояние между электродами составляло ~ 10 см. Во время электрохимических экспериментов электролит интенсивно перемешивали. Для поддержания постоянной температуры использовали термостаты Huber. Напряжение анодирования контролировали с помощью источника постоянного тока Agilent N8741A, ток регистрировали цифровым мультиметром Agilent Truevolt 34461A. Основные параметры анодирования в зависимости от используемого электролита приведены в таблице 4.1.

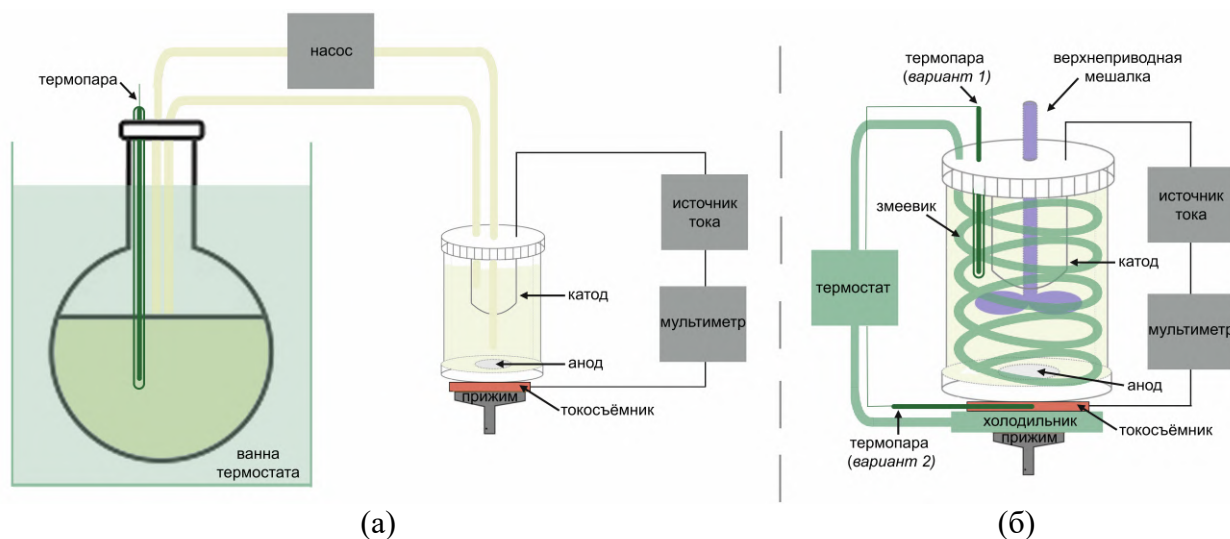


Рис. 4.2. Схемы установок для анодирования алюминия с различным термостатированием: (а) охлаждение электролита в отдельной ёмкости в ванне термостата и его прокачка через ячейку перистальтическим насосом; (б) термостатирование электролита с помощью змеевика, погруженного в ячейку для анодирования, с одновременным охлаждением токосъёмника.

Табл. 4.1. Особенности анодирования в зависимости от используемого электролита

Электролит	0,3 М H ₂ C ₂ O ₄	0,3 М H ₂ SO ₄	2,0 М H ₂ SO ₄	0,3 М H ₂ SeO ₄	0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,05 М H ₂ SO ₄	0,1 М H ₃ PO ₄	1,0 М H ₃ PO ₃
Объём ячейки, л	0,25				1	5	1
Площадь анодирования, см ²	1				1	31	0,3–36
Охлаждение	Электролит охлаждали в отдельной ёмкости (1 л) в ванне термостата и прокачивали через ячейку с помощью перистальтического насоса				Термостатирование электролита с помощью змеевика, погруженного в ячейку, и образца с помощью прижатого к нему охлаждаемого токосъёмника		
Контроль температуры	0 °С по раствору				0 °С по раствору	0–8 °С по раствору	0–8 °С по токосъёмнику
Скорость развёртки, В/с	0,5	0,05	0,05	0,05	0,05–0,5	0,5	0,5
Диапазон напряжений, В	30–130	18–60	15–60	35–100	32–250	195	100–180
Удельный заряд, мкм·см ² /Кл	0,45 _{U=40} 0,57 _{U=130}	0,51 _{U=25} 0,97 _{U=60}	—	0,45 _{U=35} 0,83 _{U=100}	0,50 _{U=38} 0,62 _{U=100}	0,67 _{U=195}	0,56 _{U=170}

4.1.3 Одностадийное анодирование

При одностадийном анодировании, напряжение увеличивали от 0 В до необходимого значения со скоростью 0,05–0,5 В/с и далее поддерживали постоянным до формирования АОА толщиной 50 мкм. Продолжительность процесса контролировали кулонометрически (см. раздел 3.1.3). Величину удельного заряда определяли экспериментально для каждой пары электролит – напряжение анодирования. Исследуемые диапазоны напряжений для всех кислот, а также значения удельного заряда при граничных напряжениях приведены в таблице 4.1.

После анодирования действовали по одному из двух вариантов: 1) удаляли АОА с поверхности алюминия в растворе, содержащем 0,2 М CrO₃ (ч) и 0,5 М H₃PO₄ (чда), при температуре 70 °С в течение 20 минут; 2) удаляли алюминий в смеси CH₃OH (хч) и Br₂ (99%), взятых в объёмном соотношении 10:1. Длительность зависела от толщины неизрасходованного в процессе анодирования алюминия и составляла от 4 до 20 часов. Отметим, что в первом случае поверхность металла является точной репликой нижней поверхности растворённого АОА.

4.1.4 Двухстадийное анодирование

Двухстадийное анодирование применяли для получения АОА в 1,0 М фосфористой кислоте. После первой стадии анодирования образовавшийся оксидный слой селективно удаляли в растворе, содержащем 0,2 М CrO_3 (ч) и 0,5 М H_3PO_4 (чда), при температуре 70 °С. Оставшуюся алюминиевую фольгу, на поверхности которой имелся гексагональный массив полусферических углублений, анодировали повторно. Развёртку напряжения осуществляли в 0,3 М лимонной кислоте при комнатной температуре. Далее электролит меняли на 1,0 М фосфористую кислоту и ступенчато подавали необходимое напряжение. При двухстадийном анодировании толщина АОА на первой стадии составляла 30 мкм, на второй – 100–200 мкм.

Для получения свободной пористой плёнки после второй стадии анодирования селективно растворяли алюминий в смеси CH_3OH (хч) и Br_2 (99%), взятых в объёмном соотношении 10:1. Далее для формирования АОА со сквозными каналами удаляли барьерный оксидный слой в 0,6 М H_3PO_4 (чда) при температуре 60 °С в течение 12 минут. С целью получения материала с большим диаметром пор время выдержки в кислоте увеличивали до 25 минут. Для предотвращения растравливания верхней поверхности её покрывали смесью толуола и полистирола, которую после травления удаляли в избытке толуола.

4.2 Формирование слоёв твёрдого электролита YSZ на несущей основе из оксида алюминия

4.2.1 Нанесение платинового электрода

Платиновый слой на поверхности АОА, выступающий в качестве электрода ТОТЭ, формировали путём магнетронного напыления с помощью установки Quorum Technologies Q150T ES. Остаточное давление составляло $\sim 10^{-4}$ мбар, рабочее давление аргона $\sim 10^{-2}$ мбар. Для обеспечения хорошей адгезии на поверхность АОА предварительно наносили буферный слой тантала толщиной 50 нм (ток напыления – 100 мА, скорость – 20 нм/мин), а затем слой платины толщиной 500 нм (ток напыления – 60 мА, скорость – 33 нм/мин).

4.2.2 Формирование слоя твёрдого электролита методом аэрозольного напыления в вакууме

Для напыления покрытий использовали коммерческий порошок диоксида циркония, стабилизированного 8% мол. оксида иттрия, $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ (далее под YSZ понимается именно такое соотношение между металлами), производства Sofcman (Китай). Предварительно порошок мололи в шаровой мельнице с использованием шаров из оксида

циркония, соотношение массы порошка к массе шаров составляло 1:5. Процесс осуществляли в гептане, чтобы предотвратить образование агрегатов частиц. Использовали следующую программу помола: 400 об./мин (5 мин) – пауза (5 мин) – реверс, данный цикл повторяли 12 раз. После измельчения порошка проводили его отжиг при температуре 500 °С в течение 10 часов для удаления следов гептана и влаги.

Напыление слоёв YSZ проводили в вакуумной камере при давлении 200–300 Па. Давление создавали при помощи откачной группы на базе вакуумного двухроторного агрегата АД 150/25 со скоростью откачки 150 л/с. Формирование сверхзвуковой аэрозольной струи твёрдых частиц осуществляли с использованием сопла Лавалья, направленного под углом 40° к поверхности несущей основы. Данная конфигурация позволяет увеличить скорость потока частиц, а также минимизировать вероятность образования крупных агломератов. Генерацию газопорошковой смеси проводили в аэрозольной камере с вихревыми потоками газа-носителя (азот) при избыточном давлении 0,4 МПа. Аэрозольную камеру устанавливали на виброплатформу с круговыми вибрациями (шейкер Heidolph Vibramax 100). Оптимальная скорость вибрации, необходимая для встряхивания порошка и образования аэрозоля, составляла 600 об./мин. На один цикл напыления в аэрозольную камеру загружали 1 см³ порошка. Нанесение покрытия YSZ осуществляли в 4 цикла. Между циклами поверхность АОА/YSZ очищали от непрочного связанных больших частиц с помощью потока азота. Для перемещения несущей основы использовали моторизованную XY-платформу с компьютерным управлением Jiangxi Liansheng Technology Co. Схема установки представлена на рис. 4.3.

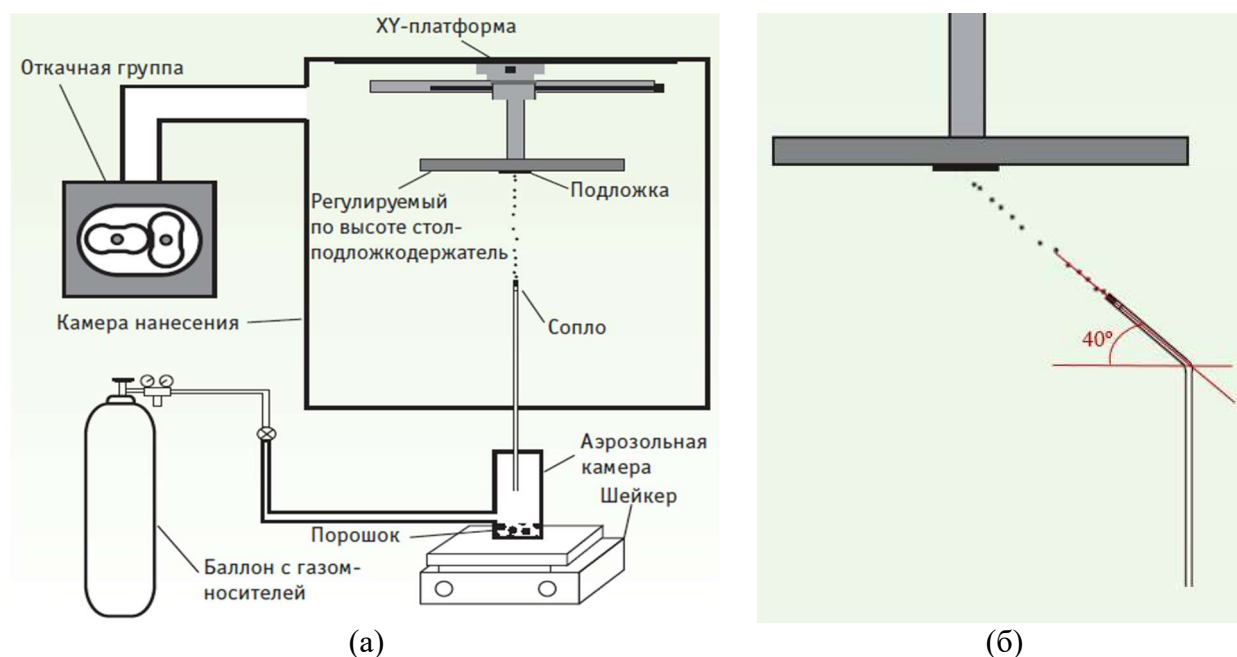


Рис. 4.3. Схема установки для вакуумного аэрозольного напыления (а) [106]; схема ориентации сопла по отношению к плоскости несущей основы в данной работе (б).

4.2.3 Формирование слоя твёрдого электролита методом центрифугирования

Для формирования слоёв YSZ методом центрифугирования из ультрадисперсного порошка с размером частиц ~ 100 нм, подготовленным по описанной выше технологии, получали суспензию. В качестве дисперсанта использовали ВУК-111, пластификатора – дибутилфталат, полимерного связующего – поливинилбутираль, растворителя – бутилгликоль [107]. Загрузка YSZ составляла ~ 33 г на 100 г суспензии, вязкость суспензии – 20 сП.

Непосредственно перед нанесением проводили обработку суспензии в ультразвуковой ванне Elmasonic P30 H при частоте 37 кГц и мощности 100% в течение двух часов с целью гомогенизации.

Используемую несущую основу закрепляли на держателе центрифуги Sawatec SM-180BT путём создания неглубокого вакуума. Нанесение осуществляли в статическом режиме, расход суспензии составлял 200 мкл на 1 см^2 видимой площади поверхности. Вращение осуществляли по двухступенчатой программе: 1) 500 об./мин, 5 с (разгон – 0,1 с), 2) 3000 об./мин, 60 с (разгон – 0,3 с, остановка – 0,4 с). Для увеличения газоплотности слоя твёрдого электролита применяли методику многократного нанесения суспензии YSZ. После нанесения каждого слоя AOA|YSZ высушивали в эксикаторе (давление $\sim 0,15$ бар) при комнатной температуре в течение 30 минут, после нанесения последнего слоя многослойную структуру высушивали в течение 3 часов в тех же условиях.

Аналогичным образом готовили суспензии NiO-YSZ, GDC и LSM-GDC и формировали их слои на поверхности AOA.

4.3 Термическая обработка AOA и функциональных слоёв на его поверхности

Отжиг исходного AOA и AOA с функциональными слоями на его поверхности проводили на воздухе с использованием высокотемпературной печи Nabertherm LHT 01/17 D. Для предотвращения скручивания и растрескивания образцов их помещали между двумя корундовыми пластинами ВК-96 под гнѐтом $1,25 \text{ г/см}^2$.

Отжиг исходного AOA осуществляли по многоступенчатой программе с максимальной температурой 1310°C (см. раздел 5.2). В случае многослойных структур AOA|(Ta|Pt)|YSZ проводили изотермический отжиг при $1100\text{--}1500^\circ\text{C}$ и двухстадийный отжиг при $1400/1200^\circ\text{C}$ и $1500/1300^\circ\text{C}$. Длительность отжига варьировали. При получении многослойной структуры AOA|(Ta|Pt)|NiO-YSZ|YSZ|GDC|GDC-LSM отжиг проводили по следующей схеме: 1) при 1500°C (10 мин)/ 1300°C (10 ч) после нанесения

анода и электролита, 2) при 1200 °С (4 ч) после нанесения буферного слоя, 3) при 950 °С (5 ч) после нанесения катода.

4.4 Методы исследования

4.4.1 Линейная вольтамперометрия и стационарные поляризационные кривые

Кинетику анодного окисления алюминия изучали методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) путём увеличения напряжения анодирования со скоростью 0,05 В/с и шагом 0,025 В. Для получения аналогичных зависимостей для алюминиевых фольг с пористым оксидным слоем на поверхности использовали предварительное анодирование при постоянном напряжении в соответствующем электролите. Напряжение предокисления выбирали на основании кривой ЛВА для исходной алюминиевой фольги: при напряжении на 10 В меньше начала экспоненциального роста плотности тока. После формирования пористого оксидного слоя напряжение уменьшали до 10 В со скоростью 0,01 В/с, а затем регистрировали кривую ЛВА. Условия ЛВА для разных электролитов обобщены в таблице 4.2.

Табл. 4.2. Особенности ЛВА в зависимости от используемого электролита

Электролит	0,3 М H ₂ C ₂ O ₄	0,3 М H ₂ SO ₄	2,0 М H ₂ SO ₄	0,3 М H ₂ SeO ₄	0,3 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,05 М H ₂ SO ₄
Максимальное напряжение, В	150	75	75	120	275
Напряжение предокисления, В	40	25	15	45	30
Начальное напряжение ЛВА при использовании алюминия со слоем АОА, В	—	10	10	10	10
Толщина слоя АОА, мкм	6–72	0, 20, 50	0, 20, 50	0, 20, 45	0, 25, 50

В случае фосфористой кислоты регистрировали стационарные поляризационные кривые при температуре токосъёмника 0, 2, 5 и 8 °С. Напряжение анодирования ступенчато увеличивали от 100 В до напряжения пробоя с шагом в 10 В и выдержкой 30 мин. Скорость увеличения напряжения между ступенями составляла 0,5 В/с (шаг 0,25 В).

4.4.2 Хроноамперо/кулонометрия

Исследование кинетики анодного окисления алюминия в различных условиях проводили путём анализа хроноамперограмм, регистрируемых в ходе анодирования. Зависимости тока от времени фиксировали с помощью цифрового мультиметра Agilent Truevolt 34461A.

4.4.3 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Морфологию АОА и функциональных слоёв на его поверхности изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Leo Supra 50 VP. Толщину определяли с использованием изображений поперечных сколов, параметры структуры АОА (D_{int} , D_p , P), а также морфологию функциональных слоёв – с использованием изображений поверхностей. В качестве количественного параметра степени упорядочения АОА была выбрана доля пор в гексагональном окружении. Статистический анализ осуществляли по 3–5 изображениям, содержащим 10^3 – 10^4 пор каждое, с использованием разработанного в нашей научной группе программного обеспечения, основанного на алгоритме Вороного [108]. Для расчёта среднего размера зёрен YSZ измеряли площадь ~ 200 зёрен, после чего рассчитывали эквивалентный диаметр зерна и проводили статистическую обработку результатов.

В ряде случаев для анализа морфологии АОА использовали изображения поверхности металла, полученной после селективного удаления пористой оксидной плёнки.

Перед проведением исследований на поверхность образцов методом магнетронного напыления с использованием установок PVDLab-500 или Quorum Technologies Q150T ES наносили слой хрома толщиной 5 нм.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с помощью спектрометра Oxford Instruments X-Max 80, установленного в камере РЭМ. Для расчёта количества примесей в стенках пор АОА использовали значения соотношения масс Se/Al и P/Al.

4.4.4 Гравиметрия

Образцы АОА после каждой стадии синтеза высушивали в сушильном шкафу Binder BD 23 в течение 30 минут при 110 °С и взвешивали на аналитических весах Ohaus DV215CD с точностью до 0,0002 г.

Выход по току в процессе анодного окисления определяли как отношение экспериментальной массы окисленного алюминия к теоретической, рассчитанной с помощью закона Фарадея.

Массу окисленного алюминия ($m_{\text{Al}_{\text{ок}}}$) рассчитывали как разницу масс исходной фольги до анодирования (m_1) и фольги после селективного удаления АОА (m_2):

$$m_{\text{Al}_{\text{ок}}} = m_1 - m_2. \quad (4.1)$$

Масса пористого оксидного слоя ($m_{Al_2O_3}$) равна разнице между массами образца после анодирования (m_3) и алюминиевой фольги после селективного растворения АОА (m_2):

$$m_{Al_2O_3} = m_3 - m_2. \quad (4.2)$$

Массу ионов алюминия, формирующих оксидную плёнку ($m_{Al_{Al_2O_3}^{3+}}$), находили по формуле:

$$m_{Al_{Al_2O_3}^{3+}} = \frac{2 \cdot (1 - \omega) \cdot m_{Al_2O_3} \cdot M_{Al}}{M_{Al_2O_3}}, \quad (4.3)$$

здесь ω – массовая доля примесей электролита в составе АОА, определяемая с помощью термогравиметрического анализа, M_{Al} и $M_{Al_2O_3}$ – молярные массы алюминия и его оксида соответственно.

Эффективность формирования анодного оксида алюминия (ε) на основании данных гравиметрии рассчитывали по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{m_{Al_{Al_2O_3}^{3+}}}{m_{Al_{ок}}}. \quad (4.4)$$

При анодировании алюминия происходит увеличение мольного объёма. Коэффициент объёмного расширения является отношением объёмов образующегося анодного оксида алюминия ($V_{Al_2O_3}$) и окисленного металла ($V_{Al_{ок}}$):

$$\xi = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al_{ок}}} = \frac{Sh}{m_{Al_{ок}}/\rho_{Al}}, \quad (4.5)$$

здесь S – площадь АОА, h – толщина АОА, определяемая из РЭМ, ρ_{Al} – плотность алюминия, равная 2,7 г/см³ [109].

4.4.5 Термический анализ

Термическое поведение АОА изучали с помощью термоанализатора Netzsch STA 409 PC Luxx. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) регистрировали при нагреве от комнатной температуры до 1500 °С со скоростью 5 °С/мин в динамической воздушной атмосфере.

4.4.6 Рентгенофазовый анализ

Исследования методом рентгенофазового анализа (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 с пропорциональным точечным детектором на CuK α излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) с шагом 0,02° в диапазоне $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ в случае АОА без функциональных слоёв и в диапазоне $2\theta = 5\text{--}120^\circ$ в случае многослойной структуры.

Обработку полученных данных проводили с использованием программы WinXrow. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки PDF-2.

4.4.7 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Для анализа АОА, полученного в фосфористой кислоте, была применена спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с вращением образца под магическим углом. Анализ осуществляли с помощью спектрометра Bruker Avance-II ЯМР 400 WB с магнитным полем 9,4 Тл при использовании 4-миллиметрового датчика X/Y/Z MAS DVT probe (частота вращения составляет 12 кГц для ^{27}Al и 10,5 кГц для ^{31}P). В качестве стандартов для химического сдвига ^{27}Al и ^{31}P использовали 1 М раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и концентрированную H_3PO_4 соответственно.

4.4.8 Испытания на одноосное растяжение

Для получения механических характеристик АОА образцы анодировали в форме гантелей (рис. 4.4.а). В каждом случае измеряли 2 гантели с большими геометрическими размерами (обозначены далее «13–26 мм») и 3 с меньшими (обозначены далее «8–14 мм»).

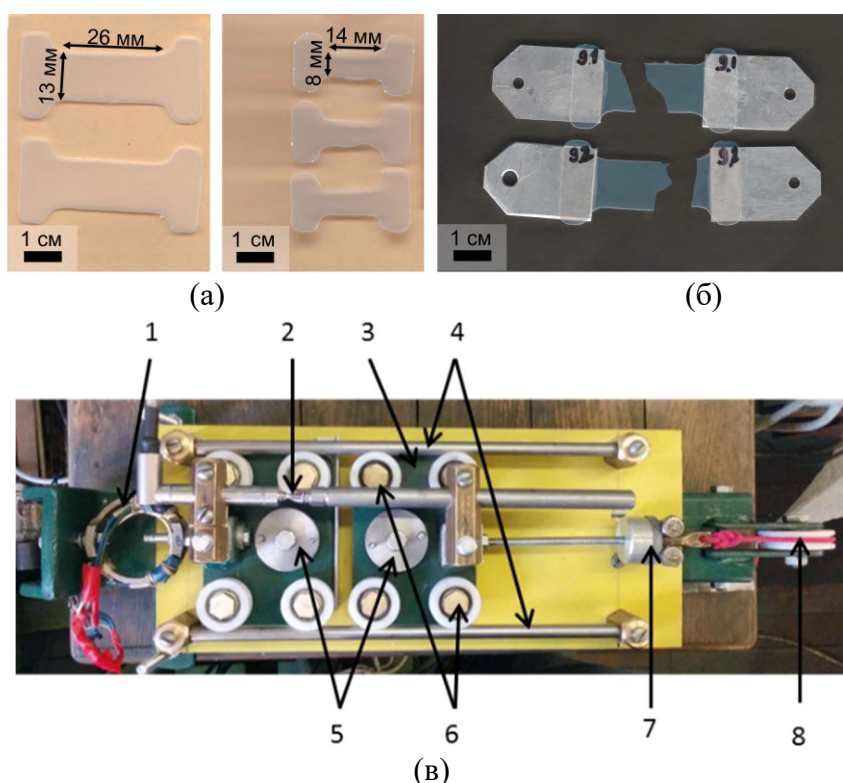


Рис. 4.4. Фотографии гантелей из АОА после анодирования и селективного удаления алюминия (а). Фотографии гантелей из АОА на держателях после проведения испытаний (б). Устройство испытательной установки: 1 – датчик силы, 2 – датчик перемещений, 3 – подвижная каретка, 4, 6 – система продольного движения каретки, 5 – система крепежа и центрировки образцов, 7 – система демпфирования после разрушения образца, 8 – блок нагружения (в).

Испытания на одноосное растяжение проводили на установке, снабжённой многоканальной измерительной системой Spider (рис. 4.4в). Образцы с помощью клея закрепляли на держателях (рис. 4.4б), строго горизонтально фиксирующихся на *системе 5*. Нагрузка осуществлялась в горизонтальном направлении вдоль длинной оси гантели и плавно увеличивалась до момента разрыва.

Предел прочности при испытаниях на растяжение рассчитывали следующим образом:

$$\sigma = \frac{F_{\text{макс.}}}{S_{\text{сеч.}}} = \frac{F_{\text{макс.}}}{t \cdot h}, \quad (4.6)$$

где $F_{\text{макс.}}$ – максимальная нагрузка, выдерживаемая образцом до разрушения, t и h – ширина и толщина узкой части гантели соответственно.

Модуль Юнга находили по формуле:

$$E = \frac{F/S_{\text{сеч.}}}{\Delta l/l} = \frac{F \cdot l}{S_{\text{сеч.}} \cdot \Delta l} = \frac{F}{\Delta l} \cdot \frac{l}{S_{\text{сеч.}}} = \text{tg} \alpha \cdot \frac{l}{t \cdot h}, \quad (4.7)$$

где $\text{tg} \alpha$ характеризует наклон кривой деформации, а l , t и h – длина, ширина и толщина узкой части гантели соответственно.

4.4.9 Гранулометрический анализ

Определение размера частиц исходного порошка YSZ и порошка после помола и отжига проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 MicroTec plus Fritsch в диапазоне измерений 0,08–42,30 мкм. Для описания полученных распределений частиц по размерам использовали программное обеспечение прибора, основанное на применении теории Фраунгофера.

4.4.10 Измерение газопроницаемости

Многослойные структуры с помощью двухкомпонентной эпоксидной смолы монтировали на стальные шайбы, которые зажимали в держателе. После этого проводили откачку объёма с одной стороны плёнки и поддерживали там динамический вакуум. С обратной стороны образец омывали потоком азота при комнатной температуре. Поток через АОА регистрировали при помощи расходомера Элточприбор РРГ-12, перепад давлений представлял собой разность показаний датчиков давления ОВЕН ПД-100-ДИВ, установленных по разные стороны от образца.

Газопроницаемость слоёв YSZ на поверхности АОА рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{J}{\Delta P \cdot S} \quad (4.8)$$

где F – это газопроницаемость, J – поток газа, ΔP – разница давлений с разных сторон от образца, S – площадь образца.

4.4.11 Измерение проводимости YSZ на постоянном токе

Образцы с нанесёнными на АОА слоями YSZ фиксировали на корундовой пластине платиновой проволокой (рис. 4.5) и затем на область контактов наносили платиновую пасту. Для высушивания пасты конструкцию выдерживали в течение 1 часа при 130 °С в сушильном шкафу Binder BD 23, а затем перемещали в трубчатую печь Carbolite, в которой образцы нагревали от комнатной температуры до 900 °С за 9 часов и выдерживали при этой температуре ещё 3 часа.

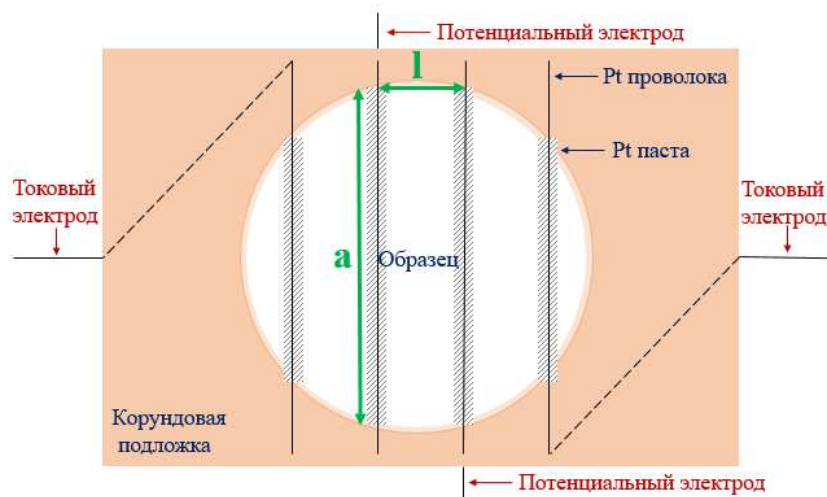


Рис. 4.5. Схема конструкции для измерения продольной проводимости слоя YSZ на поверхности АОА.

Измерение проводимости проводили с помощью четырёхэлектродного (зондового) метода на постоянном токе с использованием циклической развёртки тока в интервале ± 20 мкА со скоростью 5 мкА/с на потенциостате Elins P-30S. Данный метод позволяет минимизировать вклад сопротивления токоподводов и контактное сопротивление Pt/YSZ, поскольку ток пропускается между внешними «токовыми» электродами, а сопротивление рассчитывается исходя из напряжения между внутренними «потенциальными» зондами.

Измерение осуществляли в интервале температур от 900 до 500 °С в режиме охлаждения с шагом 40 °С и временем термостатирования на каждом шаге 15 минут.

Проводимость образцов рассчитывали следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{ah}, \quad (4.9)$$

где R – наклон линейной зависимости $U(I)$, l – расстояние между «потенциальными» электродами, a – длина платинового электрода, h – толщина слоя YSZ по данным РЭМ.

5 Обсуждение результатов

5.1 Анодное окисление алюминия в различных электролитах

5.1.1 Анодное окисление алюминия в щавелевой кислоте

На рисунке 5.1 представлена схема процессов, протекающих при образовании АОА в порообразующих электролитах. Согласно разделу 3.1.7, в предельных случаях скорость анодного окисления алюминия может быть ограничена либо кинетикой процессов, протекающих на дне пор (электрохимическое окисление алюминия на интерфейсе металл/оксид, электромиграция заряженных частиц через барьерный слой АОА или химическое растворение барьерного слоя в

присутствии электрического поля), либо диффузией продуктов/реагентов в каналах АОА.

Рассмотрим зависимости плотности тока от напряжения для полированной алюминиевой фольги и алюминия с пористым слоем АОА на его поверхности в ходе анодирования в 0,3 М щавелевой кислоте (рис. 5.2а). Вплоть до напряжения ~ 55 В зависимости $j(U)$ для образцов с различной толщиной пористого слоя совпадают. Это указывает на то, что в данном диапазоне напряжений диффузионные ограничения не играют существенной роли, кинетика процессов на дне пор значительно медленнее транспорта ионов в порах. При больших напряжениях кривые расходятся, т.е. плотность тока начинает зависеть от толщины пористого слоя АОА. На кривой, полученной на алюминиевой фольге, наблюдается ярко выраженный локальный максимум при $U \sim 95$ В, который сглаживается тем сильнее, чем больше толщина предварительно сформированного пористого слоя АОА. После прохождения через максимум плотность тока снижается, что указывает на изменение лимитирующей стадии процесса формирования АОА, т.е. переход в диффузионный режим. Между кинетическим и диффузионным режимами есть область смешанного контроля. Верхняя граница кинетического режима соответствует моменту расхождения кривых $j(U)$. Для более однозначного установления нижней границы диффузионного режима необходимо построение обратных зависимостей плотности тока от толщины АОА.

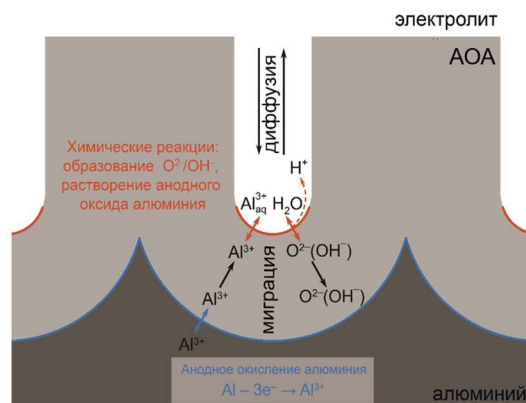


Рис. 5.1. Схема процессов, протекающих при образовании АОА в порообразующих электролитах.

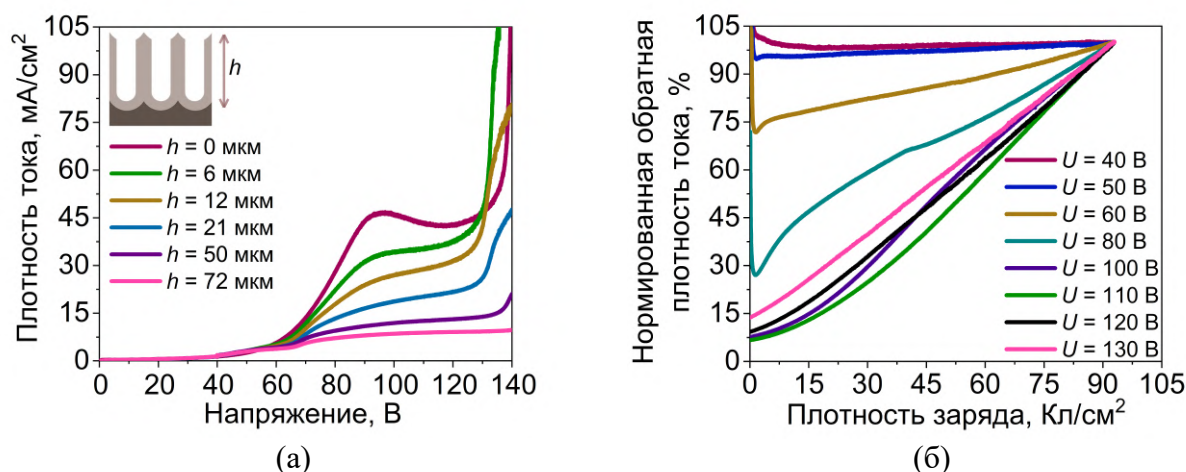


Рис. 5.2. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ на полированной алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем толщиной h (а). Зависимости обратной нормированной плотности тока от плотности заряда при потенциостатическом анодировании алюминия в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Плотность тока нормирована на значение в финальный момент времени (б).

Преобразуем выражение 3.14 для диффузионного тока, взяв обратную величину и выразив h через Q (в соответствии с уравнением 3.7):

$$\frac{1}{j_D} = \frac{h}{z_p F D C_0} = \frac{k}{z_p F_0} \cdot \frac{Q}{S}. \quad (5.1)$$

Таким образом, в диффузионном режиме обратная плотность тока должна линейно зависеть от заряда, прошедшего при анодировании.

На рисунке 5.2б представлены зависимости $1/j(Q/S)$, полученные при анодировании алюминия при различных напряжениях в 0,3 М щавелевой кислоте. При $U = 40\text{--}50$ В плотность тока практически не зависит от протекшего заряда (толщины оксидной плёнки), следовательно, АОА формируется в кинетическом режиме. Напротив, при $U = 110\text{--}130$ В видна чёткая линейная зависимость, пересекающая ось ординат близко к нулю, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме. При промежуточных напряжениях вид кривых свидетельствует о смешанном режиме анодирования. Исходя из наклона кривых, полученных при высоких напряжениях, можно рассчитать коэффициент диффузии для случая лимитирующей стадии, связанной с диффузией реагентов. Он составляет $3,03 \cdot 10^{-5}$ – $3,43 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$, что близко к коэффициенту диффузии оксалат-аниона, равного $9,87 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2/\text{с}$ [109]. В основании пор происходит образование комплексов между оксалат-анионами и ионами алюминия. Эти комплексы имеют больший размер по сравнению со свободными ионами, и, следовательно, меньший коэффициент диффузии. По нашему предположению, когда количество оксалатных комплексов алюминия на дне пор достигает определённой концентрации, их диффузия становится определяющим

фактором скорости процесса. Однако подтвердить это предположение расчётами затруднительно из-за неизвестной концентрации продуктов у основания пор.

На рисунке 5.3в представлена зависимость доли пор с шестью соседями от напряжения анодирования. Данный график подтверждает, что формирование АОА с упорядоченной структурой происходит в кинетическом и диффузионном режимах. Однако это условие является необходимым, но недостаточным.

Обратим внимание на анодирование при 30 В. Оно происходит в кинетическом режиме, однако при пропускании заряда 93 Кл/см² (что соответствует $h \sim 50$ мкм) структура АОА разупорядочена. При этом увеличение величины протёкшего заряда приводит к существенному увеличению доли пор в гексагональном окружении (*зелёная точка*), что доказывает возможность упорядочения пор в гексагональный массив при малых напряжениях (рис.5.3а,в). Отметим, что в смешанном режиме при 60 В увеличение длительности анодирования не сказывается на упорядоченности АОА (рис.5.3б,в).

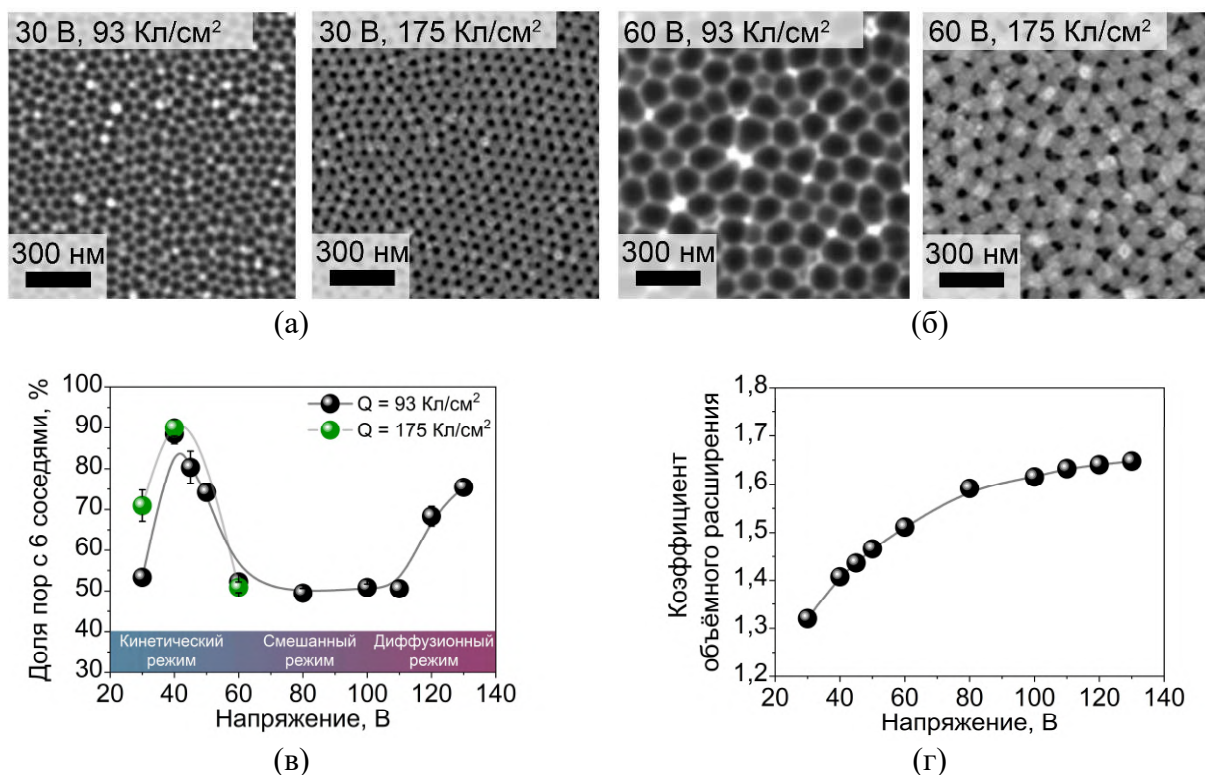


Рис. 5.3. РЭМ-изображения поверхности алюминия после селективного растворения АОА, полученного при одностадийном анодировании и верхней поверхности АОА, полученного при трёхстадийном анодировании. Верхняя поверхность плёнок, полученных при трёхстадийном анодировании, является репликой нижней поверхности пленок, полученных при двухстадийном анодировании. Анодирование осуществляли в 0,3 М Н₂С₂О₄ до достижения заряда 93 Кл/см² (первая стадия) и 175 Кл/см² (вторая стадия) при 30 (а) и 60 В (б). Зависимость доли пор с шестью соседями (в) и коэффициента объёмного расширения (г) от напряжения анодирования в 0,3 М Н₂С₂О₄.

Замедленную кинетику упорядочения структуры при малых напряжениях можно объяснить, анализируя зависимость коэффициента объёмного расширения от напряжения

(рис. 5.3г). Исходя из полученных данных можно предположить, что соотношение объёмов АОА и окисленного алюминия не менее 1,4 является ещё одним необходимым условием формирования регулярной пористой структуры (что согласуется с данными, представленными в разделе 3.1.6). При меньших значениях коэффициента объёмного расширения материала, процесс упорядочения системы каналов оказывается невозможен или происходит с низкой скоростью из-за малой величины сжимающих механических напряжений в плоскости пористой плёнки.

Таким образом, метод ЛВА позволяет находить диапазоны напряжений, соответствующие получению АОА с упорядоченным расположением пор. Далее этот метод был апробирован в различных электролитах для поиска новых условий анодирования, позволяющих формировать пористые плёнки АОА с различными параметрами структуры.

5.1.2 Анодное окисление алюминия в серной кислоте

Кривые ЛВА (рис. 5.4а), зарегистрированные в 0,3 М серной кислоте, демонстрируют схожее поведение с аналогичными зависимостями для щавелевой кислоты (см. рис. 5.2а). При $U < 27$ В кривые, полученные при использовании в качестве рабочего электрода исходной алюминиевой фольги и алюминия с пористым АОА различной толщины на его поверхности, совпадают. Следовательно, в этой области напряжений скорость анодного окисления определяется кинетикой процессов на дне пор. Выше 30 В кривые расходятся, а выше 35 В наблюдается уменьшение плотности тока с увеличением напряжения, что свидетельствует о существенном вкладе диффузионных ограничений. Результаты статистического анализа РЭМ-изображений подтверждают образование гексагональной упаковки каналов АОА при $U = 25$ В и $U \geq 40$ В (рис. 5.4в). Из литературных данных для 0,3 М H_2SO_4 известно только об упорядочении при напряжении 25 В [31]. Таким образом, разработанный подход позволил найти новые, ранее не упомянутые в литературе условия формирования упорядоченных пористых структур в 0,3 М серной кислоте. В данных условиях может быть получен АОА с D_{int} от 80 до 120 нм, что соответствует анодированию при низкой плотности тока в 0,3 М щавелевой кислоте ($U = 35\text{--}45$ В). Однако скорость формирования АОА в 0,3 М серной кислоте при $U = 40\text{--}60$ В выше более чем на порядок.

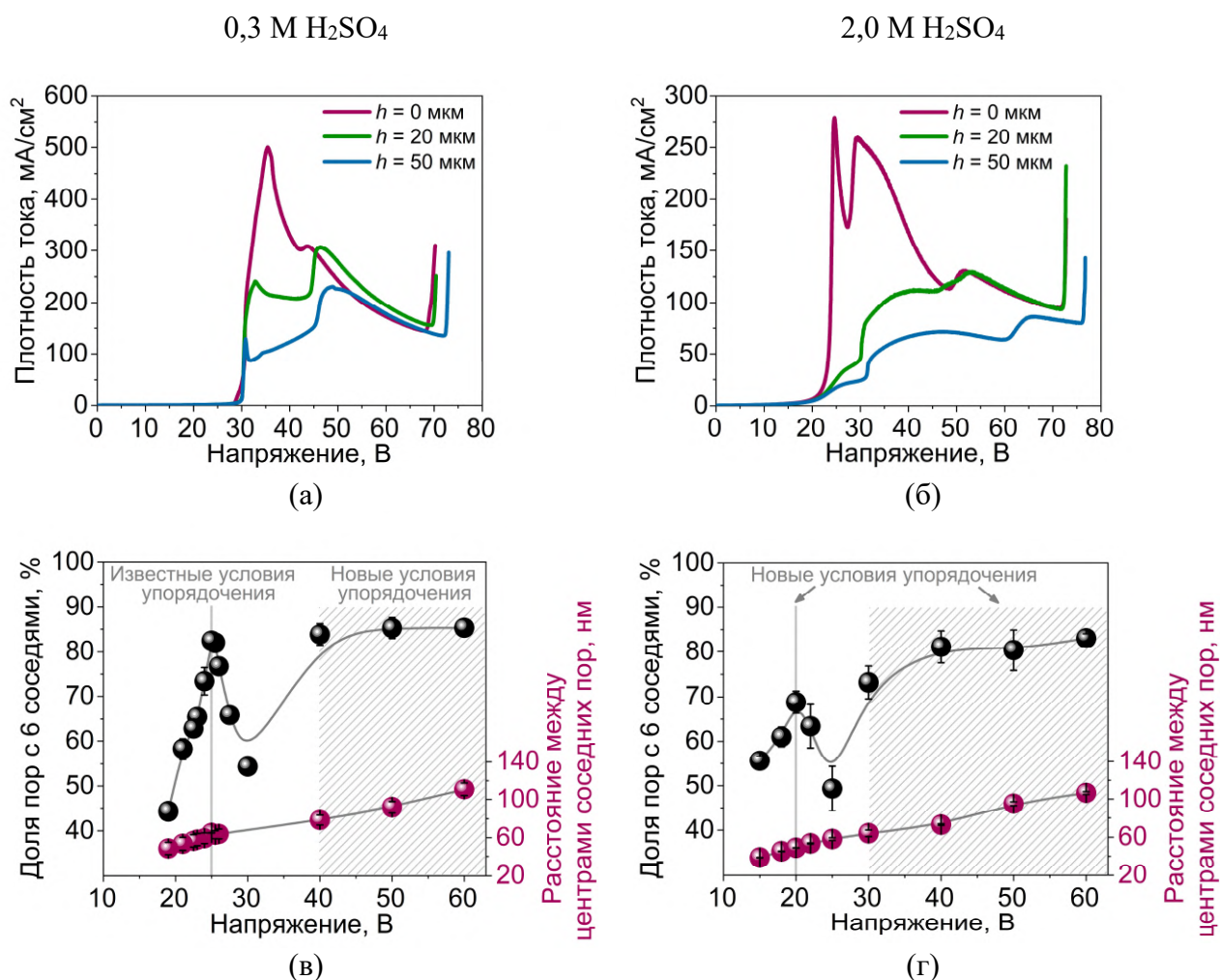


Рис. 5.4. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 0,3 М H₂SO₄ (а) и 2,0 М H₂SO₄ (б) на полированной алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем толщиной h . Зависимости доли пор с шестью соседями и расстояния между центрами соседних пор от напряжения анодирования в 0,3 М H₂SO₄ (в) и 2,0 М H₂SO₄ (г).

При увеличении концентрации кислоты качественный вид кривых ЛВА не изменяется (рис. 5.4б), сдвигаются лишь диапазоны напряжений, соответствующие различным режимам. На основе кривых ЛВА можно предположить, что для 2,0 М серной кислоты режим, соответствующий ограничению скорости окисления алюминия кинетикой процессов на дне пор, наблюдается при $U < 20$ В, тогда как диффузионный режим – при $U \geq 30$ В. Формирование упорядоченных плёнок в этих условиях подтверждается данными РЭМ (рис. 5.4г). Получение пористых структур в концентрированных растворах при постоянном напряжении в литературе ранее не было описано, поэтому предложенная модель позволила подобрать условия анодного окисления алюминия, приводящие к формированию упорядоченных пористых структур с новыми параметрами: 1) анодирование при $U = 20$ В (кинетический режим) привело к формированию структур с $D_{\text{int}} = 48$ нм; 2) анодирование при $U = 40\text{--}60$ В (диффузионный режим) привело к формированию структур с $D_{\text{int}} = 70\text{--}110$ нм.

На рисунке 5.5 приведены РЭМ-изображения металлической реплики (а) и нижней поверхности пористой плёнки (б), полученных при 25 В в растворе серной кислоты различной концентрации. В случае 0,3 М раствора напряжение 25 В соответствует верхней границе кинетического режима, структура АОА получается упорядоченной (а). В случае 2,0 М раствора кинетический режим заканчивается при напряжении

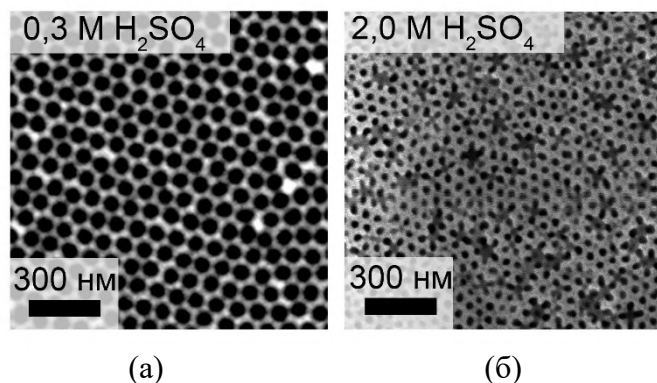


Рис. 5.5. Морфология поверхности алюминия после анодирования при 25 В в 0,3 М H_2SO_4 и селективного удаления АОА (а) и нижняя поверхность АОА после анодирования при 25 В в 2,0 М H_2SO_4 и селективного удаления алюминия и барьерного слоя (б).

~ 20 В, при этом 25 В соответствует смешанному режиму, в котором формируется АОА с разупорядоченным расположением пор (б). Данный пример демонстрирует возможность управления структурой АОА путём сдвига границ режимов анодирования за счёт изменения концентрации кислоты.

5.1.3 Анодное окисление алюминия в смеси щавелевой и серной кислот

Согласно данным ЛВА (рис. 5.6), в смеси 0,3 М щавелевой и 0,05 М серной кислот диффузионные ограничения начинают играть роль при $U \geq 40$ В, до этого рост АОА происходит в кинетическом режиме.

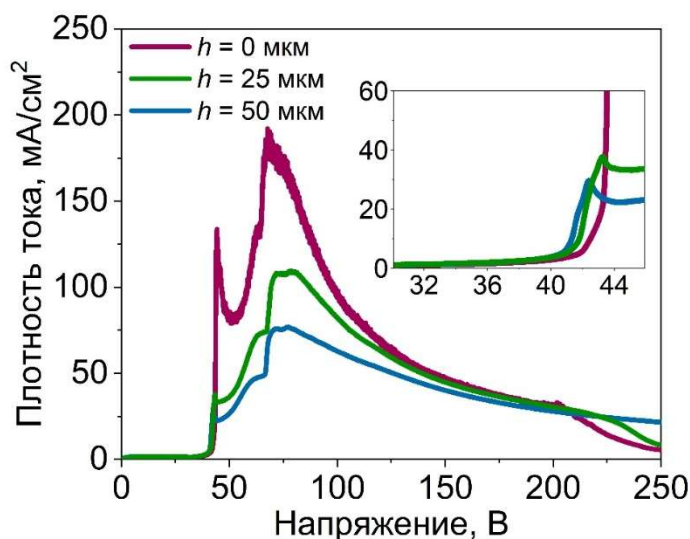


Рис. 5.6. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в смеси 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,05 М H_2SO_4 на полированной алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем толщиной h .

На рисунке 5.7 представлены РЭМ-изображения АОА, полученного в указанной смеси при напряжениях около 40 В, и результаты их статистической обработки. Гексагональная упаковка каналов наблюдается при 32–40 В, при этом максимум упорядоченности достигается при 36 В ($D_{\text{int}} = 92 \pm 7$ нм). Дальнейшее увеличение напряжения приводит к переходу в смешанный режим, что сопровождается формированием пористой структуры с хаотичным расположением пор. Напомним, что в случае чистой 0,3 М щавелевой кислоты наиболее упорядоченный АОА формируется при 40 В ($D_{\text{int}} = 99 \pm 7$ нм). Исходя из этого можно сделать вывод, что добавление более сильной кислоты приводит к смещению границы кинетический/смешанный режим в сторону меньших напряжений. Отметим, что добавление даже небольшого количества серной кислоты приводит к кратному увеличению скорости формирования пористой структуры: при напряжении 40 В плотность тока в 0,3 М щавелевой кислоте составляет 1,4 мА/см², а в смеси 0,05 М серной и 0,3 М щавелевой кислот – 2,9 мА/см². Формирование пористых плёнок при малых плотностях тока в смеси щавелевой и серной кислот в литературе ранее не описано, поэтому полученные данные имеют фундаментальную значимость.

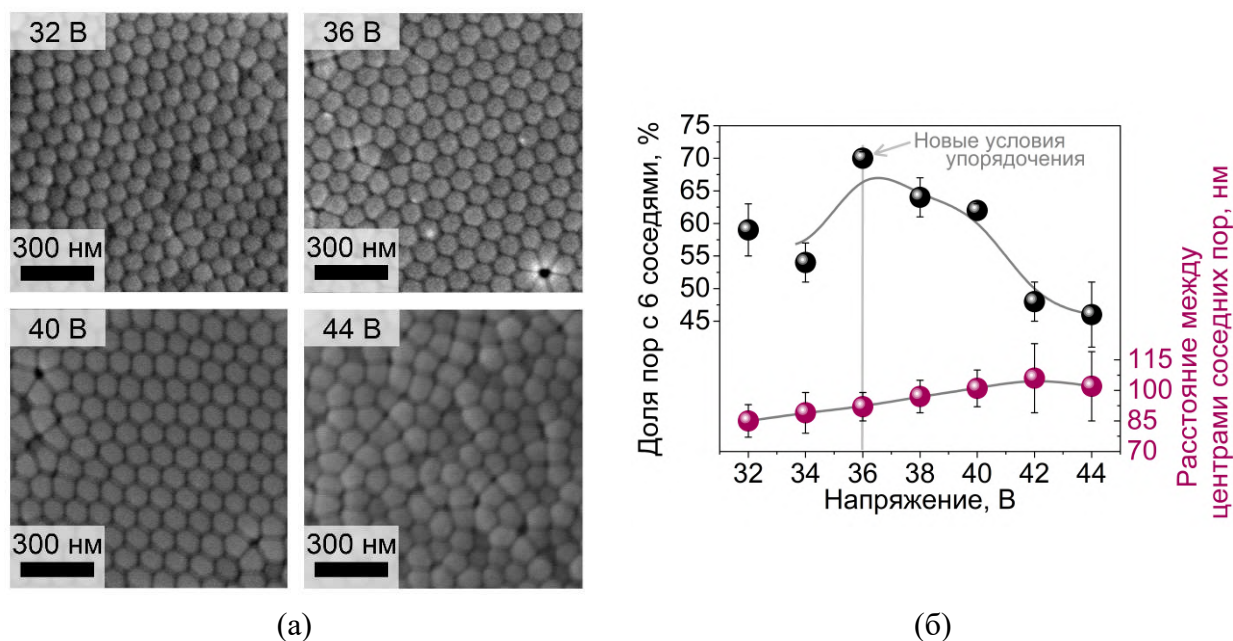


Рис. 5.7. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в смеси 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,05 М H_2SO_4 (а). Зависимости доли пор в гексагональном окружении и расстояния между центрами соседних пор от напряжения анодирования в указанном электролите (б).

Анодное окисление алюминия в данном электролите при $U = 100$ В приводит к получению АОА с неупорядоченной структурой (рис. 5.8а), что связано с протеканием процесса в смешанном режиме. При $U \geq 150$ В удаётся достичь упорядоченного расположения пор в плоскости оксидной плёнки (рис. 5.8б), процесс протекает в режиме

предельного диффузионного тока. Здесь, однако, стоит оговорить, что однородный фронт роста АОА достигается только в случае предварительного формирования оксидного слоя при напряжении, соответствующем кинетическому режиму. Причём толщина данного предварительного слоя должна быть тем больше, чем выше напряжение анодирования в диффузионном режиме: в случае 150 В достаточно 10 мкм, при 200 В необходимо 50 мкм, в случае 250 В даже предварительное формирование 80 мкм АОА при напряжении 36 В не позволило получить однородный по толщине пористый слой.

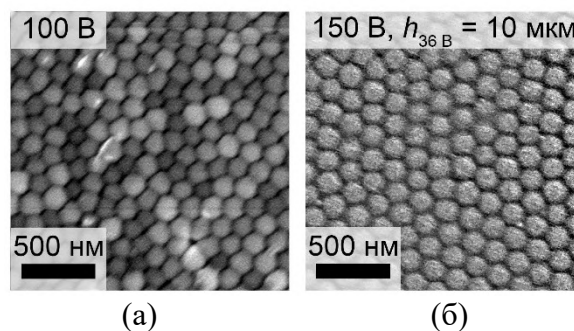


Рис. 5.8. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в смеси 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,05 М H_2SO_4 при 100 В (а); 150 В с формированием предварительного слоя при 36 В толщиной 10 мкм (б).

5.1.4 Анодное окисление алюминия в селеновой кислоте

На рис. 5.9 приведены результаты ЛВА в 0,3 М селеновой кислоте. До напряжения около 50 В кривые ЛВА, полученные при анодировании алюминиевой фольги и алюминия с предварительно сформированным слоем АОА различной толщины, совпадают, следовательно, скорость анодного окисления определяется кинетикой процессов на дне пор. При $U = 50\text{--}60$ В зависимость $j(U)$ проходит через максимум; при $U = 60\text{--}110$ В наблюдается уменьшение плотности тока с увеличением напряжения, что свидетельствует о появлении диффузионных ограничений при увеличении толщины АОА в процессе анодирования.

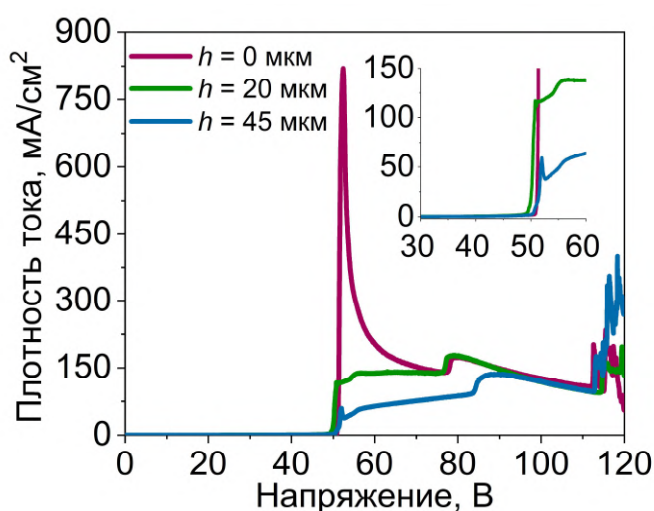
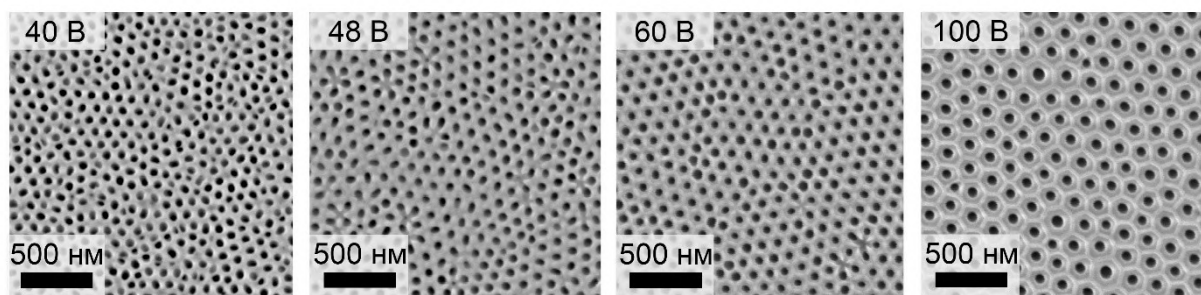
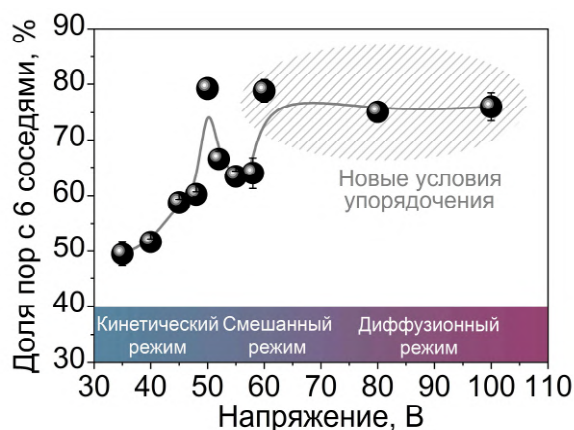


Рис. 5.9. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 0,3 М H_2SeO_4 на полированной алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем толщиной h .

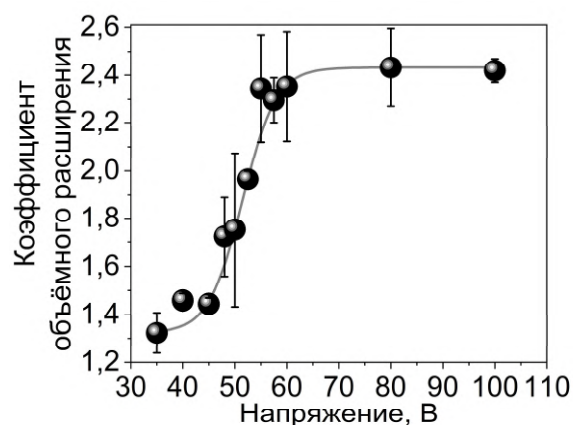
РЭМ-изображения нижней поверхности АОА после отделения оксидной плёнки и удаления барьерного слоя показаны на рисунке 5.10а. Доля пор в гексагональном окружении хорошо коррелирует с природой лимитирующей стадии процесса анодирования (рис. 5.10б). Гексагональная упаковка каналов наблюдается на верхней границе кинетического режима при напряжении 48 В. Это согласуется с условиями анодирования, которые были обнаружены ранее в результате эмпирического поиска [36]. Второе окно самоупорядочения наблюдается от 60 В ($D_{\text{int}} = 120$ нм) до 100 В ($D_{\text{int}} = 160$ нм) и соответствует режиму предельного диффузионного тока. Обратим внимание, что получение АОА в данных условиях в литературе ранее не описано.



(а)



(б)



(в)

Рис. 5.10. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в 0,3 М H_2SeO_4 , после удаления барьерного слоя (а). Зависимости доли пор в гексагональном окружении (б) и коэффициента объёмного расширения (в) от напряжения анодирования.

Особое внимание следует уделить формированию АОА при $U < 48$ В. В разделе 5.1.1 на примере щавелевой кислоты был показан рост упорядоченности пористой структуры при увеличении напряжения внутри кинетического режима, что связано с увеличением коэффициента объёмного расширения (ξ). В 0,3 М селеновой кислоте с увеличением напряжения анодирования значения ξ увеличиваются почти вдвое – с 1,3 при малых напряжениях до 2,4 при больших (рис. 5.10в). Доказательством возникновения больших механических напряжений является образование трещин в АОА при высоких

напряжениях анодирования и плотностях тока [110,111]. Сравнение зависимостей величины ξ и степени упорядоченности пор от напряжения анодирования позволяет сделать вывод о том, что высокоупорядоченные пористые структуры в данном электролите формируются при значениях ξ выше 1,7. Более низкие значения коэффициента объёмного расширения оказываются недостаточными для упорядочения пор в гексагональную структуру.

На рисунке 5.11а представлена зависимость массовой доли селенат-анионов в АОА от напряжения анодирования. Данный параметр возрастает от 9 до 25% в интервале U от 35 до 52 В, а затем выходит на константу в диффузионном режиме анодирования.

Удельный заряд (рис. 5.11б) увеличивается почти вдвое с 0,45 до 0,83 мкм·см²/Кл при увеличении напряжения от 35 до 60 В и затем также выходит на константу. Значения данного параметра, характерные для плёнок АОА, полученных в 0,3 М селеновой кислоте в диапазоне от 35 до 48 В, близки к известным ранее значениям для плёнок АОА, полученных в кинетическом режиме анодирования в щавелевой и серной кислотах [15].

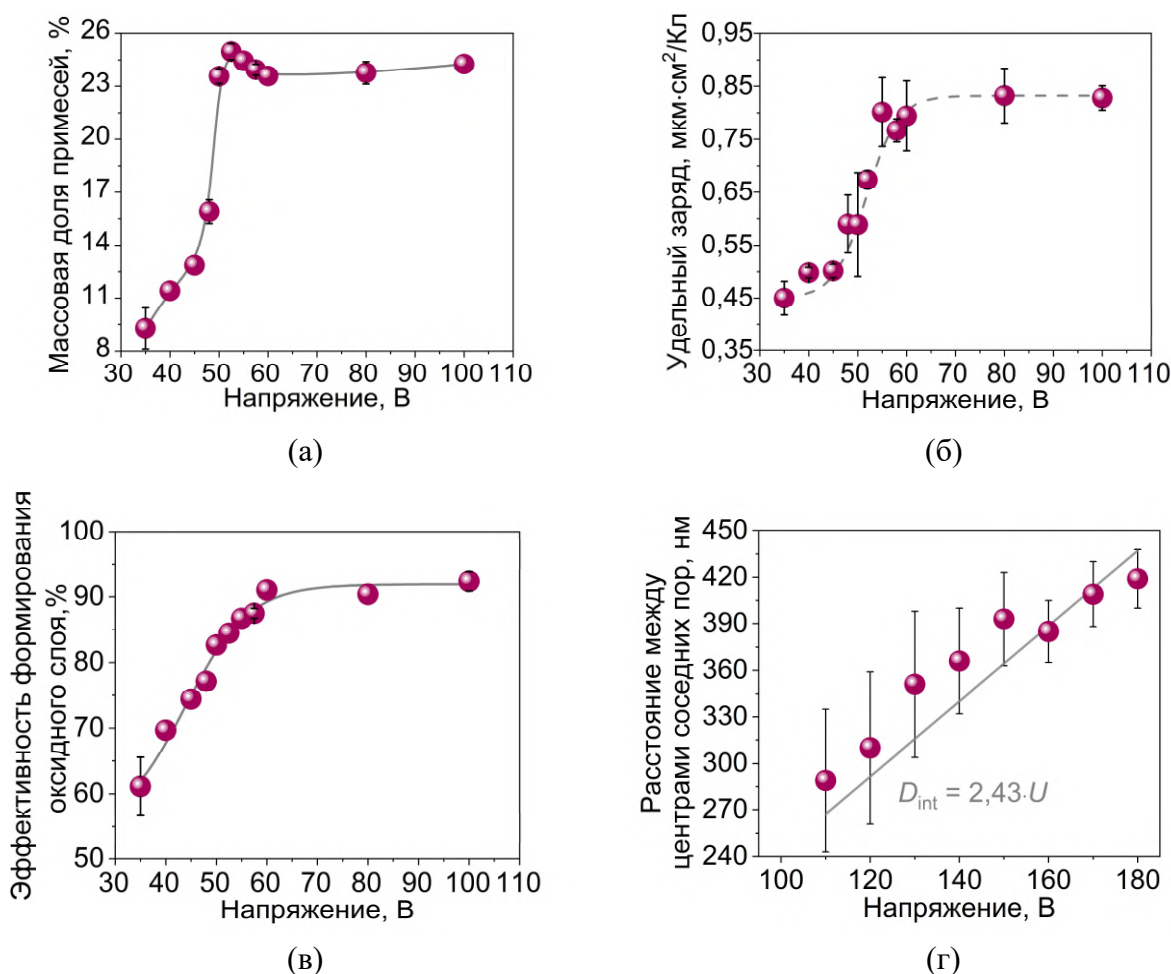


Рис. 5.11. Зависимость массовой доли примесей (а), удельного заряда (б), эффективности формирования оксидного слоя (в) и расстояния между центрами соседних пор (г) от напряжения при анодном окислении алюминия в 0,3 М H_2SeO_4 .

Аналогичным образом ведёт себя зависимость эффективности формирования АОА (рассчитана по формуле 4.4) от напряжения анодирования: ϵ возрастает с 60 до 90% при увеличении напряжения анодирования от 35 до 60 В и остаётся практически постоянной при более высоких напряжениях в диффузионном режиме анодирования (рис. 5.11в). Следует отметить, что эффективность формирования оксидного слоя коррелирует с пористостью: увеличение ϵ приводит к уменьшению пористости. Таким образом, пористость плёнок АОА, полученных в селеновой кислоте в диффузионном режиме, будет ниже, чем пористость плёнок АОА, полученных в кинетическом режиме. Аналогичная тенденция (уменьшение пористости с увеличением плотности тока) ранее экспериментально наблюдалась при анодировании алюминия в щавелевой, серной и фосфорной кислотах [40,61,112].

На рисунке 5.11г приведена зависимость расстояния между центрами соседних пор от напряжения анодирования. До 48 В зависимость $D_{\text{int}}(U)$ является линейной функцией с коэффициентом пропорциональности $\sim 2,42$ нм/В, что хорошо коррелирует с данными для анодирования при малых плотностях тока в других электролитах. При $U \geq 55$ В коэффициент пропорциональности уменьшается до $\sim 1,86$ нм/В, что также хорошо коррелирует с данными для анодирования при высоких плотностях тока в других электролитах (см. раздел 3.1.3).

Экспериментальные значения вышеуказанных параметров могут быть полезны для дальнейшего уточнения теоретических моделей, описывающих формирование упорядоченной структуры пористых плёнок АОА.

5.1.5 Анодное окисление алюминия в фосфорной кислоте

На рисунке 5.12 представлены хроноамперограммы, регистрируемые во время анодного окисления алюминия в щавелевой, серной и фосфорной кислотах. Все кривые имеют типичный вид, описанный в разделе 3.1.2.

В растворах серной и щавелевой кислот зарождение пор происходит в течение первых 10 минут, далее ток выходит на константу. В фосфорной кислоте этот этап занимает около 4 часов. При этом при температурах выше 0 °С реализовать анодирование не получается, но при 0 °С плотность тока, а соответственно, и скорость формирования АОА мала. Для уменьшения продолжительности анодирования после стабилизации плотности тока температуру электролита можно увеличить до 8 °С. При данной температуре плотность тока становится сопоставима с плотностью тока при анодировании в серной кислоте, а скорость формирования АОА составляет ~ 5 мкм/час. Следует отметить, что увеличение температуры возможно только на стадии формирования АОА в

стационарном режиме. Более раннее повышение температуры, как и нагрев до более высоких температур, приводят к формированию неоднородной пористой структуры на отдельных участках алюминиевой фольги. Обратим также внимание на тот факт, что после выхода на стационарное значение плотность тока практически постоянна во времени, что свидетельствует о протекании процесса в кинетическом режиме.

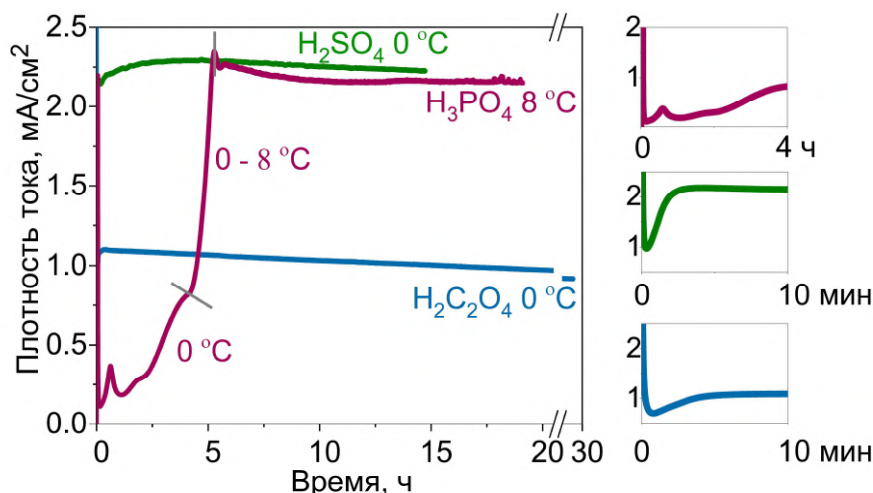
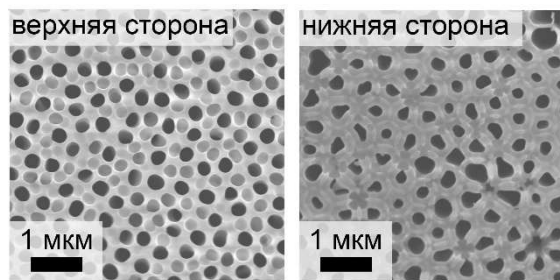


Рис. 5.12. Хроноамперограммы анодного окисления алюминия при различных условиях: 0,3 М H_2SO_4 , 25 В; 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 40 В; 0,1 М H_3PO_4 , 195 В. Процесс прерывался при достижении толщины пористого слоя 50 мкм. Справа вынесены начальные участки анодирования, на которых происходит зарождение пористой структуры и выход плотности тока на постоянное значение. Наименование и размерности осей на основном и дополнительных графиках совпадают.

Формирование анодного оксида алюминия в фосфорной кислоте происходит при низких плотностях тока. Однако из-за высокого напряжения, а также медленной кинетики процесса зарождения пор реализовать напрямую двухстадийную методику (см. раздел 3.1.5) в данном электролите не удаётся. В результате морфология структуры сверху и снизу отличается (рис. 5.13).



(а) (б)
Рис. 5.13. РЭМ-изображения верхней (а) и нижней (б) поверхностей пористого АОА, полученного в 0,1 М H_3PO_4 при 195 В.

Напряжение 195 В позволяет получать пористые структуры с расстоянием между центрами соседних пор ~ 480 нм и долей пор в гексагональном окружении ~ 70 %. Увеличить напряжение анодирования в 0,1 М H_3PO_4 выше 200 В экспериментально не удается, поэтому применение метода ЛВА в данном электролите для поиска смешанного или диффузионного режима не представляется возможным.

5.1.6 Анодное окисление алюминия в фосфористой кислоте

В случае анодного окисления алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте, как и в 0,1 М H_3PO_4 , не удаётся перейти в смешанный режим (рис. 5.14а). Вольтамперограммы, полученные на исходной алюминиевой фольге и алюминии с предварительно сформированным оксидным слоем, совпадают до $U \sim 190$ В. Далее плотность тока резко возрастает вследствие пробоя диэлектрической оксидной плёнки. Таким образом, в 1,0 М фосфористой кислоте анодирование происходит в кинетическом режиме во всём интервале экспериментально использованных напряжений.

Кинетику образования АОА изучали путём регистрации стационарных поляризационных кривых при различных температурах токосъёмника (рис. 5.14б). Для рассматриваемых температур максимальные значения напряжения перед пробоем составляют 180 В при 0 °С, 170 В при 2 °С, 160 В при 5 °С и 150 В при 8 °С. Полученные зависимости плотности тока от напряжения анодирования хорошо аппроксимируются уравнением Палиброды [113]:

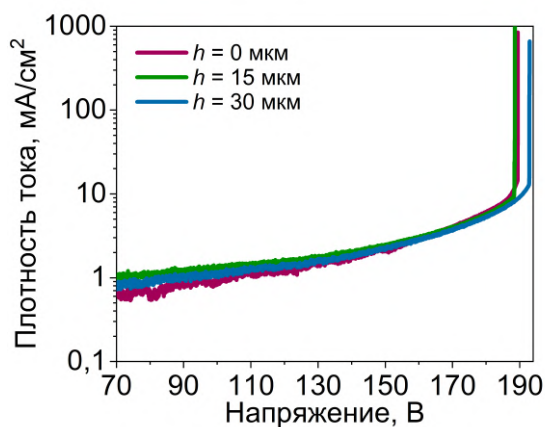
$$j = j_c \cdot \frac{U}{U_c - U}, \quad (5.2)$$

где j – плотность тока, U – напряжение анодирования, j_c и U_c – эмпирические константы с размерностями плотности тока и напряжения соответственно. Значения j_c и U_c при различных температурах приведены в таблице 5.1.

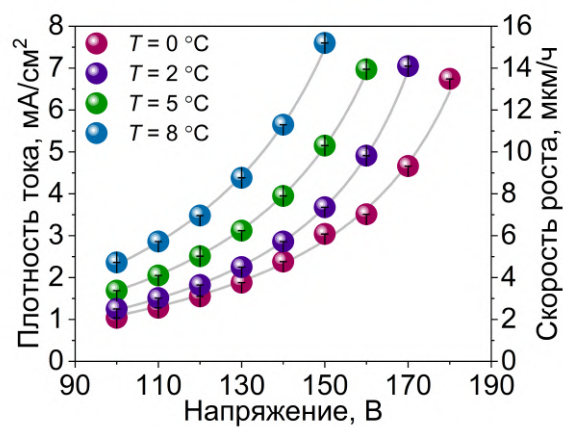
Табл. 5.1. Эмпирические константы уравнения Палиброды

$T, ^\circ\text{C}$	$U_c, \text{В}$	$j_c, \text{мА/см}^2$
0	215	1,25
2	200	1,23
5	198	1,66
8	193	2,15

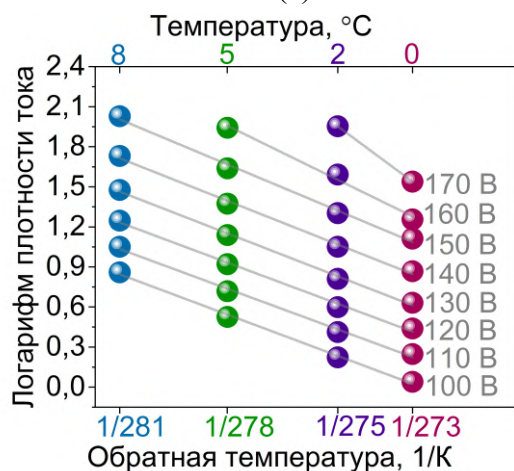
Аппроксимация экспериментальных данных уравнением Палиброды позволяет прогнозировать значения плотности тока в пределах заданных диапазонов напряжения и температуры. Применение более точных теоретических моделей (например, предложенной в работе [114]) для анодирования алюминия в фосфористой кислоте является сложной задачей из-за того, что многие параметры для АОА, полученного в данном электролите, ещё неизвестны.



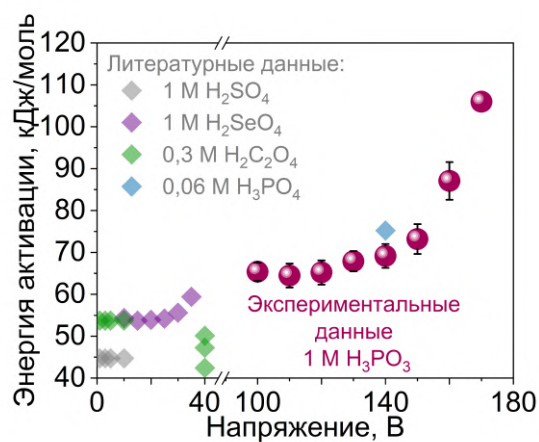
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 5.14. Зависимости плотности тока от напряжения анодирования по данным ЛВА в 1,0 М H_3PO_3 (а). Стационарные поляризационные кривые, полученные при анодировании алюминия в 1,0 М H_3PO_3 (б). Зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры (в). Рассчитанные значения кажущейся энергии активации процесса анодного окисления алюминия в 1,0 М H_3PO_3 (г).

С практической точки зрения скорость роста АОА является одним из важнейших параметров. Наименьшее значение скорости формирования АОА в рассматриваемых условиях составляет 2,5 мкм/ч (при 100 В и 0 °С). Повышение температуры и напряжения анодирования существенно увеличивает данную величину. Например, скорость формирования пористого слоя при 150 В и 8 °С достигает 15 мкм/ч, что существенно превышает значения аналогичного параметра в растворах традиционно используемых электролитов (см. раздел 5.1.5). Таким образом, анодирование алюминия в 1,0 М H_3PO_3 можно считать эффективным методом формирования АОА при высоких напряжениях.

Кажущаяся энергия активации процесса анодного окисления алюминия может быть рассчитана с помощью уравнения Аррениуса:

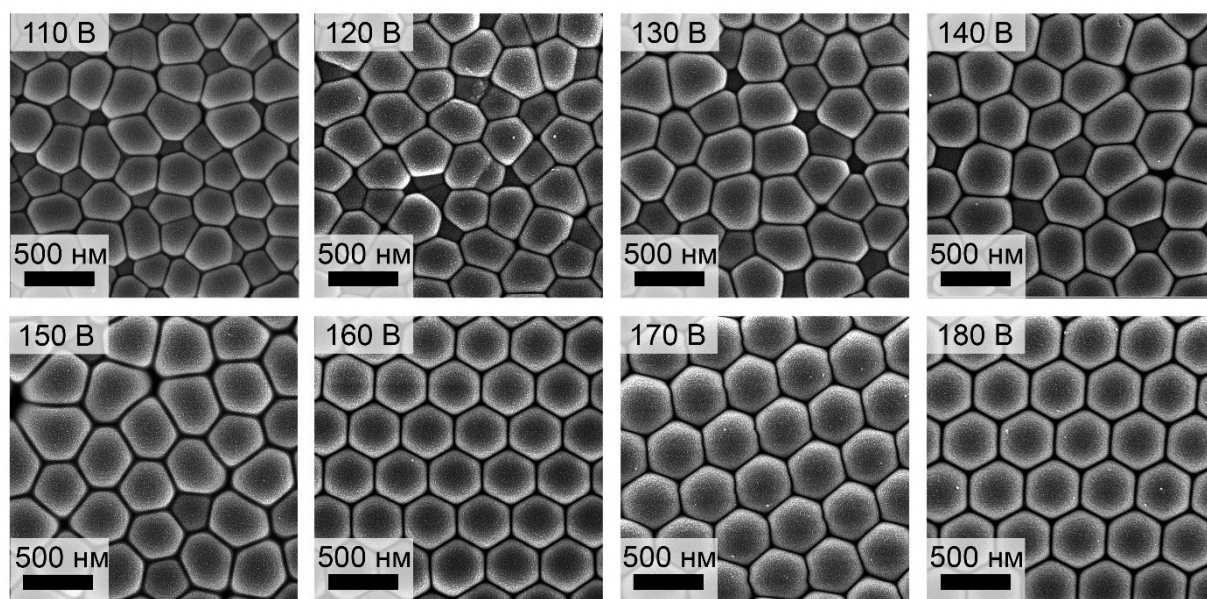
$$\ln(j) = \text{const} - \frac{E_A}{RT}, \quad (5.3)$$

где E_A – кажущаяся энергия активации, R – универсальная газовая постоянная и T – температура. Зависимость логарифма плотности тока от обратной температуры хорошо линеаризуется во всем диапазоне рассматриваемых напряжений (рис. 5.14в).

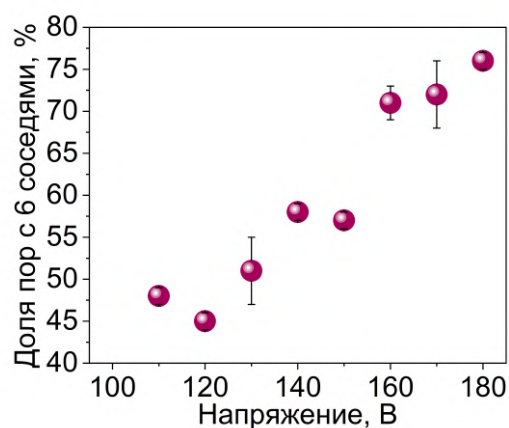
Рассчитанные значения кажущейся энергии активации близки к 65 кДж/моль при $U \leq 150$ В (рис. 5.14г). Согласно литературным данным, кажущаяся энергия активации в 0,3 М щавелевой кислоте составляет ~ 45 кДж/моль [115–118], в 0,3 М серной кислоте ~ 50 кДж/моль [115], в 1,0 М селеновой кислоте ~ 55 кДж/моль [119], в 0,06 М фосфорной кислоте ~ 75 кДж/моль [120]. Таким образом, полученные значения E_A для 1,0 М фосфористой кислоты хорошо соответствуют литературным данным. Принимая во внимание кинетический режим роста АОА во всех упомянутых выше случаях, полученные значения E_A описывают процессы, происходящие у основания пор.

Увеличение величины E_A при $U > 150$ В связано с высокой плотностью тока. Температура на дне пор возрастает из-за Джоулева тепла. Стоит отметить, что точное определение температуры вблизи границы АОА|АI является сложной задачей. Если предположить, что значения E_A при 160 и 170 В такие же, как и при $U \leq 150$ В (65 кДж/моль), то для достижения экспериментальных значений плотности тока температура на дне поры должна быть примерно на 5 °С выше измеряемой температуры токосъёмника, что вполне реалистично. Таким образом, значения E_A при высоких напряжениях могут быть менее надёжными.

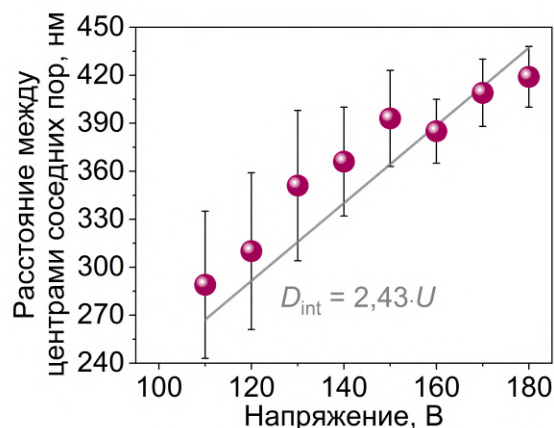
РЭМ-изображения нижней поверхности АОА после первой стадии анодирования в 1,0 М фосфористой кислоте при 0 °С и последующем селективном растворении алюминия показаны на рисунке 5.15а. При $U \leq 150$ В образуется неупорядоченная пористая структура, в то время как при более высоких напряжениях доля пор в гексагональном окружении достигает 70% (рис. 5.15б). Наблюдаемая зависимость упорядоченности АОА от напряжения анодирования подтверждает факт достижения максимальной степени упорядочения на верхней границе кинетического режима. Расстояние между центрами соседних пор при рассматриваемых условиях составляет 280–420 нм (рис. 5.15в), однако только АОА с $D_{\text{int}} = 385\text{--}420$ нм обладают узким распределением D_{int} и упорядоченной пористой структурой. D_{int} линейно возрастает с увеличением напряжения с коэффициентом 2,43 нм/В, что также хорошо согласуется с данными, полученными в других электролитах в кинетическом режиме (см. раздел 3.1.3).



(a)



(б)



(в)

Рис. 5.15. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 (а). Зависимости доли пор в гексагональном окружении (б) и расстояния между центрами соседних пор (в) от напряжения анодирования.

Диаметр пор может быть контролируемо изменён с помощью химического травления в кислой среде после анодирования (рис. 5.16). При погружении АОА, полученного при 170 В и имеющего толщину 100 мкм, в 0,6 М фосфорную кислоту при 60 °С на 12 минут происходит полное растворение барьерного слоя и образование материала со сквозными порами диаметром 159 ± 10 нм. Верхний предел D_p составляет 343 ± 9 нм, что соответствует полному удалению богатого примесями внешнего слоя АОА после химического травления в течение 25 минут. При используемых условиях скорость травления стенок пор составляет 13,8 нм/мин. При химическом травлении в течение более чем 25 минут происходит разрушение стенок пор АОА, в результате чего материал становится очень хрупким.

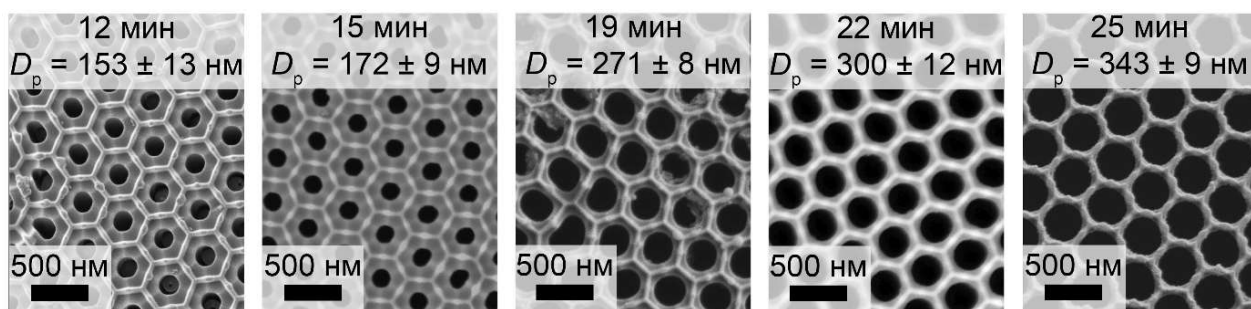


Рис. 5.16. РЭМ-изображения нижней поверхности АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В и 0 °С, после селективного удаления алюминия и последующего химического травления в 0,6 М H_3PO_4 при 60 °С в течение различного времени.

5.1.7 Выбор условий формирования пористых плёнок АОА для высокотемпературных применений

На рисунке 5.17 представлен сводный график, иллюстрирующий условия получения и параметры структуры АОА с упорядоченным расположением пор (доля пор в гексагональном окружении более 70%). Следует отметить, что большинство точек на графике впервые получено в настоящей работе на основании ЛВА. Данный подход позволяет проводить целенаправленный поиск условий получения упорядоченных пористых плёнок АОА в используемом электролите.

Вернёмся к требованиям к АОА, обеспечивающим перспективы его использования в качестве несущей основы для высокотемпературных применений (см. раздел 3.5). Во-первых, для обеспечения высокой газопроницаемости и низкой шероховатости АОА должен обладать упорядоченной структурой. Этому условию соответствуют все точки на графике. Во-вторых, толщина несущей основы должна быть достаточной для обеспечения механической прочности, следовательно, необходима высокая скорость формирования.

В случае АОА разумным требованием является скорость формирования пористой структуры ≥ 10 мкм/ч. Этому условию соответствуют круглые точки на графике. В-третьих, при получении несущей основы из АОА важно обеспечить её термическую стабильность выше 1300 °С, что достижимо лишь для крупнопористых структур. Таким образом, нас интересуют точки в правом верхнем углу графика.

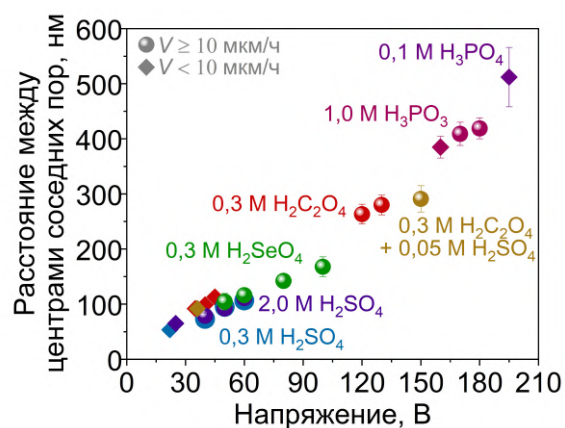


Рис. 5.17. Сводный график условий получения в различных электролитах и расстояния между центрами соседних пор упорядоченных структур АОА. Форма точек указывает на скорость формирования АОА.

Выполнение всех указанных требований достигается при анодном окислении алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при напряжениях 170–180 В. Указанные условия были использованы в дальнейшем для формирования пористой несущей основы для высокотемпературных применений.

Важным аспектом является влияние природы электролита на значения напряжений, при которых в данном электролите возможно формирование упорядоченной пористой структуры. Процесс формирования пористого АОА можно рассматривать как баланс между образованием оксида и его растворением. Растворение оксида может происходить за счёт гидратации и/или комплексообразования ионов алюминия Al^{3+} с молекулами воды и анионами кислоты (см. раздел 3.1.1). Согласно полученным данным, при увеличении силы кислоты напряжение упорядочения сдвигается в сторону меньших значений (табл. 5.2). Эта тенденция соблюдается для всех перечисленных условий анодирования кроме электролитов на основе щавелевой кислоты. В связи с тем, что расстояние между центрами пор линейно увеличивается с напряжением анодирования, чем более сильная кислота, тем с меньшими значениями D_{int} можно получить упорядоченную пористую структуру.

Табл. 5.2. Влияние природы электролита на напряжение упорядочения АОА в кинетическом режиме анодирования

Электролит	U^* , В	D_{int} , нм	pH**	$\log \beta_n$ для реакции $Al^{3+} + nL^{y-} = [AlL_n]^{3-ny}$
2,0 М H_2SO_4	20	49 ± 1	-0,272	$3,01 (n=1)$ $4,9 (n=2)$ $I = 0, T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ *** [121]
0,3 М H_2SO_4	25	65 ± 1	0,532	$3,01 (n=1)$ $4,9 (n=2)$ $I = 0, T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ [121]
0,3 М $H_2C_2O_4$ + 0,05М H_2SO_4	36	92 ± 7	0,896	
0,3 М $H_2C_2O_4$	40	99 ± 7	1,01	$7,18 (n=1)$ $13,49 (n=2)$ $17,53 (n=3)$ $I = 0, T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ [122]
0,3 М H_2SeO_4	48	114 ± 7	0,574	
1,0 М H_3PO_3	180	419 ± 19	0,896	
0,1 М H_3PO_4	195	512 ± 54	1,64	$\sim 3 (n=1)$ $\sim 7 (n=2)$ $I = 0,1, T = 18\text{ }^\circ\text{C}$ [123]

* Напряжение, соответствующее получению наиболее упорядоченного АОА на верхней границе кинетического режима.

** pH электролитов рассчитан с помощью программного обеспечения SPANA.

*** I – ионная сила раствора.

Объяснить выпадающие из монотонной зависимости напряжения самоупорядочения (или D_{int}) от pH можно, приняв во внимание способность анионов кислот образовывать комплексы с ионами алюминия. В случае серной и фосфорной кислот константы образования комплексов невелики, что приводит к преимущественному присутствию алюминия в электролите в виде аквакомплексов. В этих условиях ключевую роль играет кислотность электролита. Мы предполагаем, что аналогичная ситуация наблюдается в селеновой и фосфористой кислотах. Особый случай представляют оксалат-анионы, которые эффективно комплексуют ионы алюминия. Это объясняет более низкие значения напряжений упорядочения в щавелевой кислоте и её смеси с серной кислотой по сравнению с теми значениями, которые могли бы быть обусловлены только кислотностью электролита.

5.1.8 Двухстадийное анодирование при высоких плотностях тока

В настоящее время двухстадийное анодирование (см. раздел 3.1.5) широко используется для формирования упорядоченных структур АОА при низких напряжениях, когда возможно ступенчатое увеличение напряжения с нуля до заданного значения. При анодировании при высоких напряжениях обычно используется предварительная развёртка напряжения, а иногда и формирование жертвенного слоя толщиной порядка нескольких микрон при низких напряжениях. Это приводит к образованию АОА с асимметричной по толщине структурой. Подобная структура может ограничивать применение АОА в мембранных и высокотемпературных процессах из-за уменьшения проницаемости и устойчивости к спеканию соответственно.

Аналогичная проблема наблюдается при анодировании в 1,0 М фосфористой кислоте (рисунок 5.18). В соответствии с методикой двухстадийного анодирования, используемой для формирования АОА при низких напряжениях, асимметричную структуру, образовавшуюся на первой стадии анодирования (рис. 5.18а) селективно растворяют в смеси H_3PO_4 и CrO_3 . Полученная алюминиевая реплика имеет гексагональный массив полусферических углублений с расстоянием между их центрами 361 ± 26 нм (рис. 5.18б). Если вторая стадия анодирования в 1,0 М фосфористой кислоте выполняется с развёрткой напряжения, на верхней поверхности АОА в каждой лунке одновременно зарождается несколько пор (рис. 5.18в). Затем некоторые поры продолжают расти и увеличиваются в диаметре, в то время как другие прекращают свой рост. В результате образуется асимметричная пористая структура (рис. 5.18г).

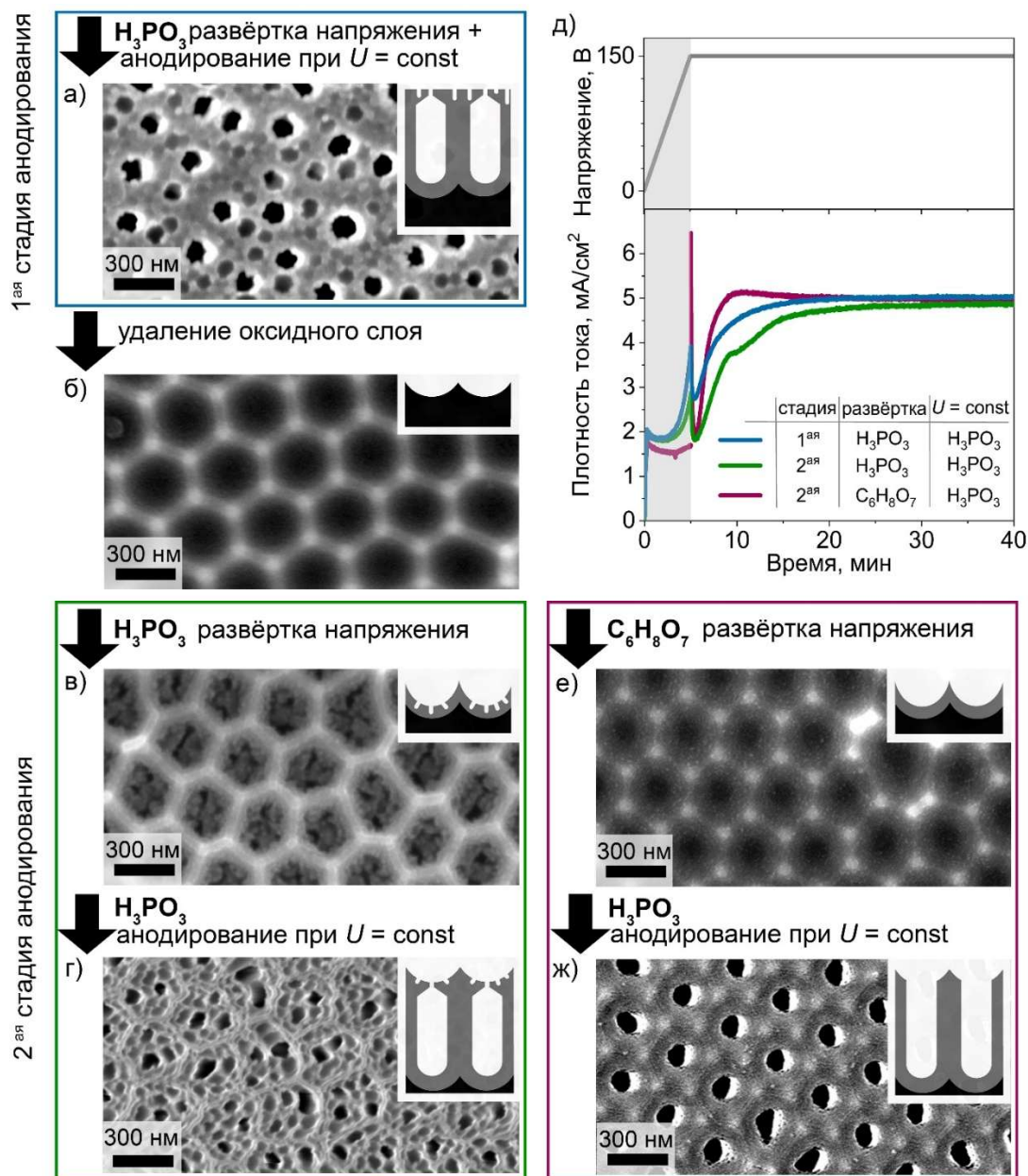


Рис. 5.18. РЭМ-изображения верхней поверхности АОА после первой стадии анодирования (а), селективного удаления оксидного слоя (б), развёртки напряжения в 1,0 М H_3PO_3 при 5 °С (в) и 1 М лимонной кислоте ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) при комнатной температуре (е) и последующей второй стадии анодирования в 1,0 М H_3PO_3 при 5 °С (г, ж). Зависимости напряжения и плотности тока от времени анодирования (д).

Для решения данной проблемы можно проводить развёртку напряжения в слабой кислоте, например, в лимонной. В этом случае в процессе развёртки на поверхности алюминия образуется плотный барьерный слой АОА толщиной около 100 нм. Этот слой тонок, чтобы нарушить морфологию поверхности алюминия, полученную после первой стадии анодирования (рис. 5.18е), но достаточно толст, чтобы подавить высокую плотность тока при ступенчатом увеличении напряжения на второй стадии анодирования в 1,0 М фосфористой кислоте. В результате рост пористой

структуры происходит при фиксированном напряжении, которое совпадает с напряжением на первой стадии анодирования. Согласно данным РЭМ (рис. 5.18ж), диаметр пор на верхней поверхности составляет 152 ± 9 нм, что совпадает с диаметром пор на нижней поверхности после растворения барьерного слоя (159 ± 10 нм). Таким образом, предложенный подход позволяет получать АОА с одинаковыми значениями расстояния между центрами соседних пор и их диаметром по всей толщине материала.

Зависимости плотности тока от времени для описанных вариантов анодирования приведены на рисунке 5.18д. По увеличению плотности тока на стадии развёртки в 1,0 М фосфористой кислоте можно судить об образовании пор на данной стадии, что приводит к мелкопористой структуре на верхней поверхности АОА (рис. 5.18а,г). Плотность тока в лимонной кислоте значительно ниже, что указывает на образование плотного оксидного слоя барьерного типа, толщина которого увеличивается с увеличением напряжения анодирования. Более того, в случае развёртки напряжения в лимонной кислоте дальнейшее мгновенное зарождение пор в центрах углублений в фосфористой кислоте приводит к быстрому переходу к стационарному режиму формирования АОА. Напротив, при развёртке напряжения в фосфористой кислоте, требуется длительное время для стабилизации процесса.

5.2 Термические свойства пористых плёнок АОА

На рисунке 5.19а приведены данные ТА для АОА, полученного в 1,0 М фосфористой кислоте при 170 В. На кривой потери массы нет выраженных особенностей. На ДТА присутствуют четыре экзотермических эффекта при температурах 820, 870, 1000 и 1310 °С, которые могут соответствовать фазовым переходам АОА ($T_{ф.п.}$).

Программа отжига, основанная на данных ДТА, показана на рисунке 5.19б. Её суть заключалась в следующем: 1) базовая скорость нагрева составляла 5 °С/мин; 2) скорость нагрева снижалась до 1 °С/мин в диапазоне температур от ($T_{ф.п.} - 50$ °С) до $T_{ф.п.}$; 3) время выдержки при температуре $T_{ф.п.}$ составляло 30 минут.

Данные рентгенофазового анализа АОА, соответствующего различным этапам разработанной программы отжига, представлены на рис. 5.19в. Исходный АОА остаётся аморфным до 770 °С. В диапазоне температур 770–1260 °С образуется смесь γ -, δ - и θ - Al_2O_3 . Количественный анализ фазового состава АОА в данном диапазоне температур является сложной задачей из-за близкой кристаллической структуры различных низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 и их дефектной структуры. Однако качественный анализ данных РФА показывает, что соотношение между полиморфными модификациями Al_2O_3 изменяется в интервале температур 770–870 °С и

950–1000 °С, которые соответствуют фазовым переходам (экзоэффектам на кривой ДТА). Напротив, в температурных диапазонах, далёких от фазовых переходов (870–950 °С и 1000–1250 °С), вид рентгенограмм существенно не изменяется. Отжиг при максимальной температуре 1310 °С приводит к кристаллизации в фазу α - Al_2O_3 .

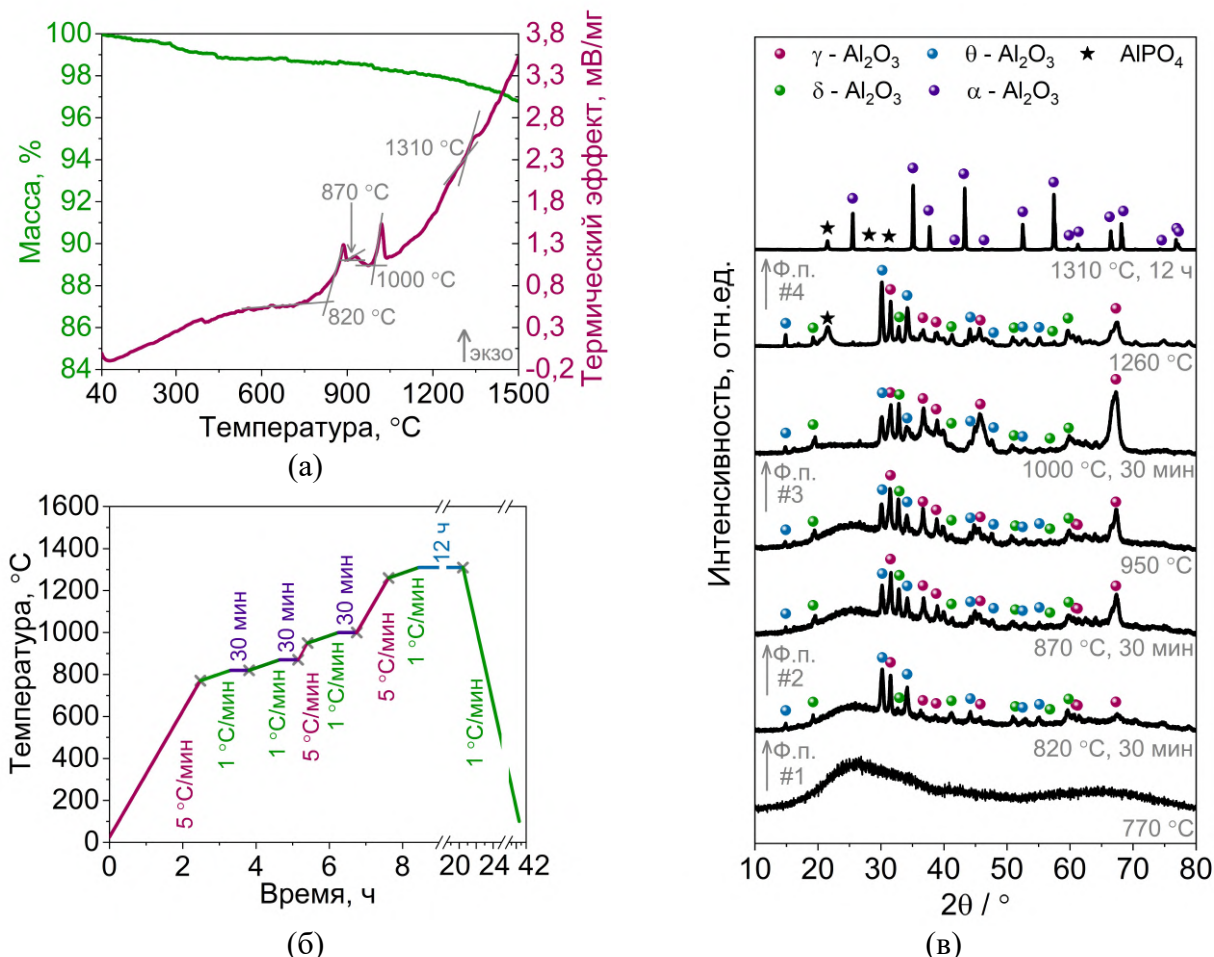


Рис. 5.19. Данные термического анализа АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В (а). Программа отжига АОА, составленная на основе данных термического анализа. Крестиками отмечены точки, для которых были сняты рентгенограммы (б). Данные РФА для АОА, отожжённого при разных температурах. «Ф.п.» – фазовый переход (с).

После анодирования плёнки АОА содержат примеси анионов кислоты во внешнем слое стенок пор. Наличие внутреннего и внешнего слоёв оксида хорошо видно на РЭМ-изображениях (рис. 5.16). Согласно РСМА (рис. 5.20), доля фосфор-содержащих примесей (вероятно, HPO_3^{2-} или H_2PO_3^-) в исходном АОА составляет ~ 9 мас.%. По данным РФА,

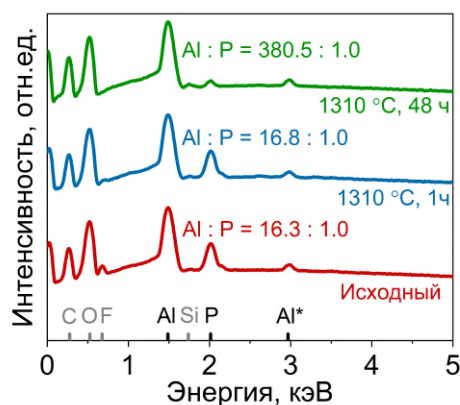


Рис. 5.20. Данные РСМА для АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В до и после отжига.

выше 1260 °С кристаллизуется фосфат алюминия. После 48-часового отжига при температуре 1310 °С дифракционные пики фосфата алюминия исчезают. Фосфор также не обнаруживается в спектрах РСМА.

Данные РФА хорошо согласуются с данными ЯМР. Для АОА после анодирования наблюдается типичный для аморфных веществ спектр на ядрах ^{27}Al (рис. 5.21а). После отжига при 820 °С в спектре наблюдаются сигналы, соответствующие тетраэдрической (39,7 м.д.) и октаэдрической (7,4 м.д.) координациям атомов алюминия, подтверждающие кристаллизацию γ -, δ - и θ - Al_2O_3 . Интенсивность сигналов увеличивается после отжига при температуре 1260 °С, что указывает на повышение степени кристалличности. После отжига при температуре 1310 °С преобладает октаэдрическое окружение, что является следствием образования корунда. Согласно ЯМР на ядрах ^{31}P (рис. 5.21б), кристаллизация фосфор-содержащих фаз происходит при температурах выше 820 °С. Сильный резонанс при химическом сдвиге $\sim 28,4$ м.д. возникает после отжига при 1260 °С и свидетельствует об образовании кристаллического AlPO_4 . Максимум при 0 м.д. может быть связан с образованием соединений алюминия и фосфора более сложного состава с равным количеством связей P-O-P и P-O-Al [124].

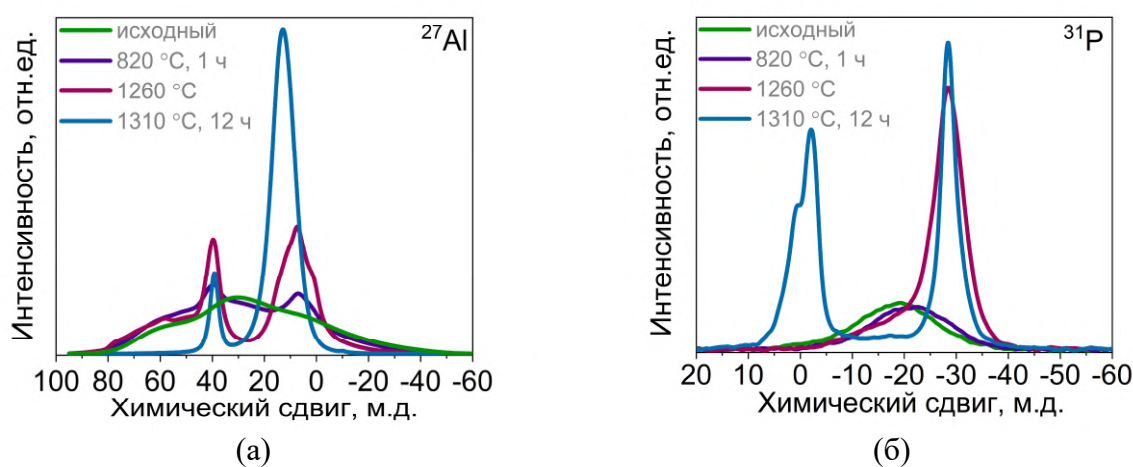


Рис. 5.21. Спектры ЯМР ^{27}Al (а) и ^{31}P (б) для АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В.

РЭМ-изображения верхней поверхности АОА до и после отжига при различных температурах представлены на рисунке 5.22. При отжиге пористая структура сохраняется, форма пор и их взаимное расположение в плоскости не изменяются. Расстояние между центрами соседних пор после отжига также не изменяется. Диаметр пор увеличивается на 10 и 25% в случае отжига при 820 °С и 1310 °С соответственно.

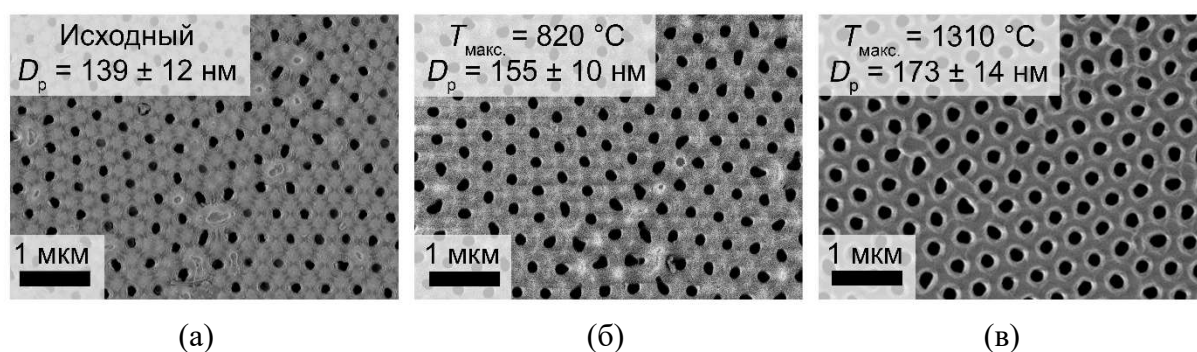


Рис. 5.22. РЭМ-изображения верхней поверхности АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В до (а) и после отжига с выдержкой при максимальной температуре 820 °С в течение 1 часа (б) и при максимальной температуре 1310 °С в течение 12 часов (с).

На рисунке 5.23 приведена морфология АОА после дополнительной термической обработки при различных температурах. В случае отжига при 1400 °С в течение 10 часов (рис. 5.23а) пористая структура сохраняется. При этом становятся более выраженными границы между зёрнами, что, однако, не оказывает влияние на целостность и, соответственно, возможность применения несущей основы. Увеличение длительности термической обработки (рис. 5.23б) приводит к появлению трещин между зёрнами. Возможность формирования функциональных слоёв микронной толщины на такой поверхности вызывает сомнения. Увеличение температуры до 1500 °С приводит к появлению трещин в структуре уже после 5 часов отжига (рис. 5.23в). Напротив, при уменьшении температуры отжига до 1300 °С пористая структура не изменяется даже после длительной обработки в течение 60 часов (рис. 5.23г).

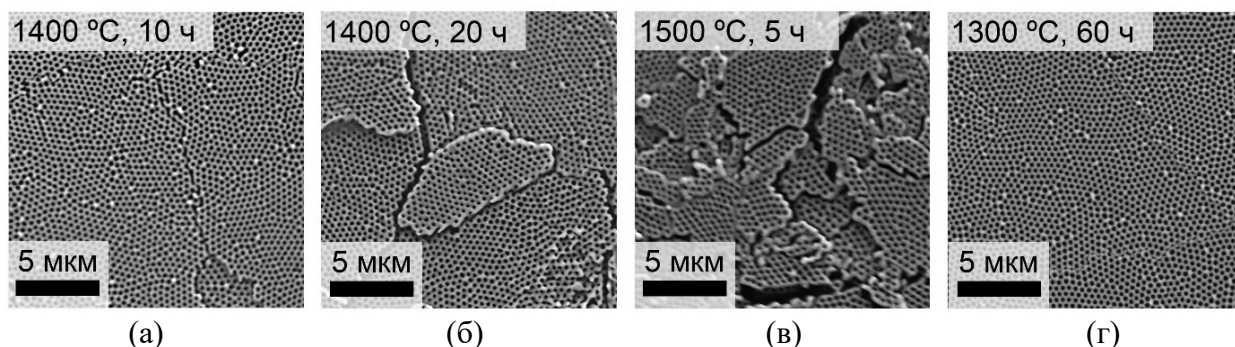


Рис. 5.23. РЭМ-изображения верхней поверхности АОА, полученного в 0,1 М H_3PO_3 при 170 В и отожжённого в корунд при 1310 °С в течение 12 часов, после дополнительной термической обработки: при 1400 °С в течение 10 часов (а), при 1400 °С в течение 20 часов (б), при 1500 °С в течение 5 часов (в) и при 1300 °С в течение 60 часов (г).

Таким образом, при отжиге функциональных слоёв на поверхности АОА необходимо учитывать термическую устойчивость самой несущей основы.

5.3 Механические свойства пористых плёнок АОА

Типичный вид кривой нагружения для пористых плёнок АОА, полученных анодированием алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при напряжении 170 В, представлен на рисунке 5.24. На начальном этапе наблюдается нелинейное поведение, связанное с выравниваем положения образца после закрепления (с помощью системы 5 на рис. 4.46). Далее вид кривой соответствует закону Гука: возникающая деформация прямо пропорциональна приложенной нагрузке. При

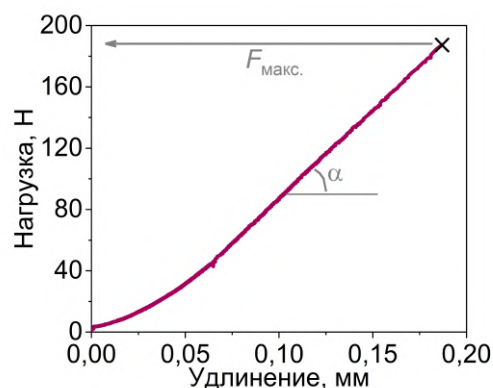


Рис. 5.24. Типичный вид кривой нагружения для пористых плёнок АОА, полученных в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В. $h = 100$ мкм, гантель – «13–26 мм».

определённой нагрузке ($F_{\text{макс}}$) происходит образование трещины и разрушение АОА. Исходя из значений $F_{\text{макс}}$, тангенса угла наклона кривой нагружения и геометрических параметров образцов можно рассчитать предел прочности и модуль Юнга по формулам 4.6 и 4.7.

5.3.1 Влияние пористости АОА на механические свойства

Ранее было показано, что при фиксированном расстоянии между центрами соседних пор диаметр пор может быть увеличен путём химического травления стенок (см. рис. 5.16). Зависимости диаметра пор и пористости от времени травления для нижней стороны плёнок показаны на рисунке 5.25а. Для механических испытаний использовали АОА без химического травления и АОА, который подвергали травлению в течение 15–25 минут. Пористость АОА без химического травления можно считать равной пористости образца, подвергнувшегося травлению в течение 12 минут, т.е. 14%. После 25-минутного травления значение P увеличивается до 66%.

Зависимости предела прочности и модуля Юнга от времени травления показаны на рисунках 5.25б,в. Предел прочности уменьшается от 95 до 35 МПа, а модуль Юнга уменьшается от 26 до 6 ГПа с увеличением времени травления. Убывающий характер зависимостей хорошо согласуется с литературными данными, описанными в разделе 3.3.2. Зависимость модуля Юнга от пористости для материалов с прямыми цилиндрическими каналами может быть описана уравнением 3.15, которое связывает модуль Юнга с пористостью с использованием эмпирического параметра E_0 [86].

Для применения этого уравнения к полученным экспериментальным данным зависимость пористости от времени травления была аппроксимирована полиномом второй

степени, удовлетворительно описывающим экспериментальные данные. Значение единственного подгоночного параметра E_0 равно 42 ГПа, что хорошо согласуется со значением $E_0 = 45$ ГПа, полученным ранее для щавелевой кислоты [86]. Таким образом, для получения механически прочной несущей основы лучше использовать АОА с меньшим диаметром пор.

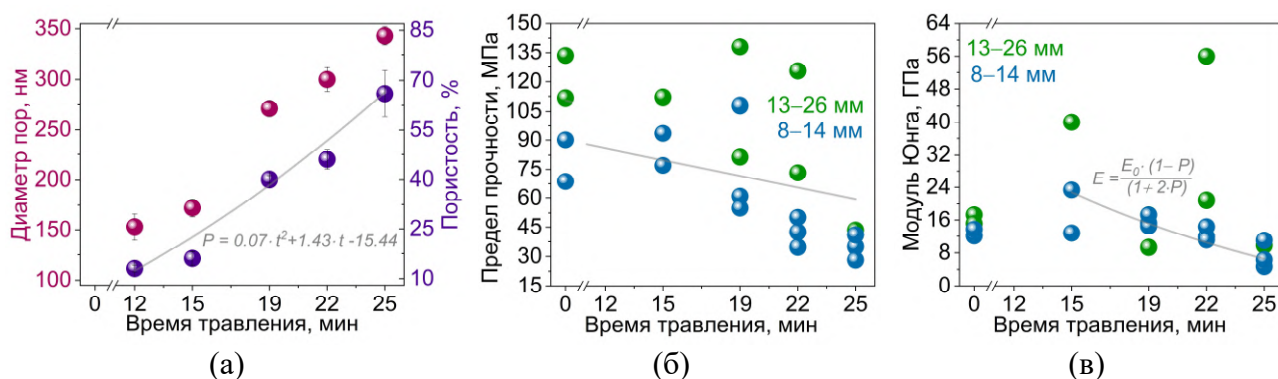


Рис. 5.25. Зависимость параметров структуры (а), предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от времени травления в 0,6 М H_3PO_4 при 60 °С. АОА толщиной 100 мкм был получен в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В.

5.3.2 Влияние толщины АОА на механические свойства

Максимальная нагрузка, выдерживаемая АОА, возрастает при увеличении толщины (рис. 5.26а). Обратим внимание, что АОА толщиной ~ 250 мкм способен выдержать вес в 30 кг. Гантели с меньшей шириной узкой части выдерживают меньшую нагрузку при той же толщине.

Средние значения предела прочности при растяжении и модуля Юнга для измеренных образцов составляют ~ 100 МПа и 12 ГПа соответственно (рис. 5.26б,в). Снижение механических параметров при росте толщины АОА от 50 мкм до 200 мкм можно объяснить тем, что с увеличением продолжительности анодирования увеличивается пористость из-за растворения стенок пор в кислом растворе электролита.

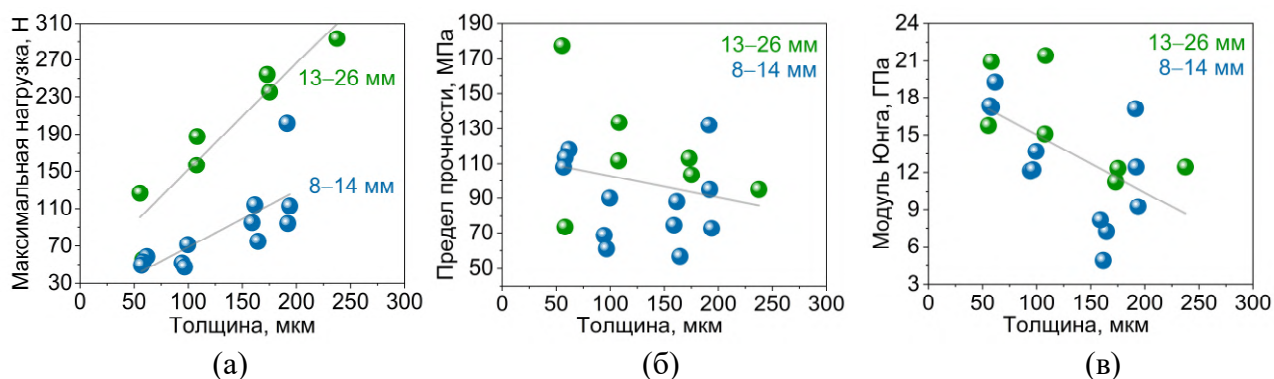


Рис. 5.26. Зависимость максимальной нагрузки (а), предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от толщины АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В.

5.3.3 Влияние условий термической обработки на механические свойства АОА

Численные значения механических параметров АОА до и после кристаллизации при различных температурах представлены на рисунке 5.27. Термическая обработка привела к уменьшению механических параметров. Это противоречит работам [87,88], в которых наблюдалось упрочнение АОА при кристаллизации, однако согласуется с результатами работы [11], в которой механические параметры АОА при отжиге также уменьшались (см. раздел 3.3.4).

Уменьшение механических параметров связано с изменением морфологии АОА. Во-первых, при отжиге увеличивается диаметр пор, а, следовательно, и пористость, что приводит к уменьшению численных значений механических характеристик АОА. Кроме того, разрушение материала может происходить по границам зёрен, которые формируются в процессе отжига.

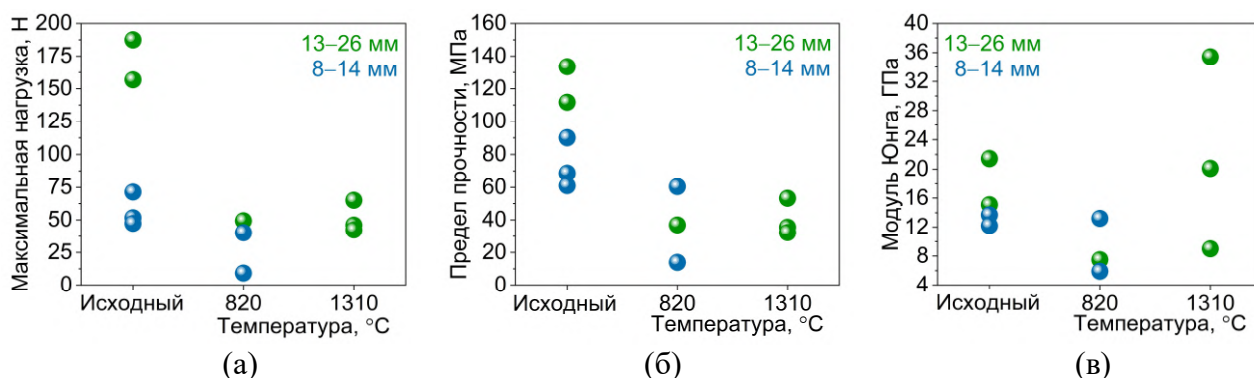


Рис. 5.27. Зависимость максимальной нагрузки (а), предела прочности (б) и модуля Юнга (в) от условий термической обработки АОА толщиной 100 мкм, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В.

Таким образом, после отжига АОА становится более хрупким, тем не менее, остаётся пригодным для практического использования.

5.4 Формирование слоёв твёрдого электролита на несущей основе из АОА

5.4.1 Формирование платинового электрода

В ряде случаев перед нанесением YSZ на поверхности несущей основы формировали слой платины, выступающий в качестве модельного электрода.

Формирование платинового электрода осуществляли с помощью магнетронного напыления. На поверхность несущей основы сначала напыляли слой тантала толщиной 50 нм, а затем слой платины толщиной 500 нм. Тантал в данном случае выступает в качестве адгезионного слоя. За счёт высокого сродства к кислороду он часто используется в многослойных системах металлизации для обеспечения высокой адгезии к оксидным материалам [125,126]. На РЭМ-изображениях поверхности (рис. 5.28а) видно, что

формируемый с помощью магнетронного напыления слой состоит из частиц суб-100-нм размера, что обеспечивает его низкую шероховатость. Изображение поперечного скола (рис. 5.28б) подтверждает, что образуемый слой однороден по толщине. Значение толщины металлического слоя, уточнённое по данным РЭМ, составляет 535 ± 18 нм.

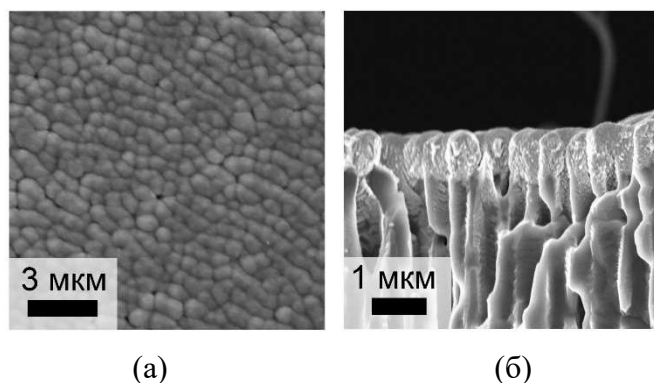


Рис. 5.28. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) многослойной структуры АОА|(Та|Рт), в которой металлические слои получены с помощью магнетронного напыления.

Тонкие слои платины часто не выдерживают термической обработки при высоких температурах: вследствие интенсивной рекристаллизации сплошность и проводимость слоя нарушается. В работе [127] показано, что нанесение слоя YSZ на поверхность Рт предотвращает этот процесс за счёт уменьшения диффузионной подвижности металла посредством стабилизации поверхности. Для проверки этого факта на поверхность АОА|(Та|Рт) с помощью центрифугирования наносили слой YSZ. Далее полученную многослойную структуру отжигали с изотермическими выдержками при 1400 °С в течение 2 часов и 1200 °С в течение 10 часов. Вольт-амперные характеристики металлического слоя под слоем YSZ до и после отжига, измеренные по двухэлектродной схеме, представлены на рисунке 5.29.

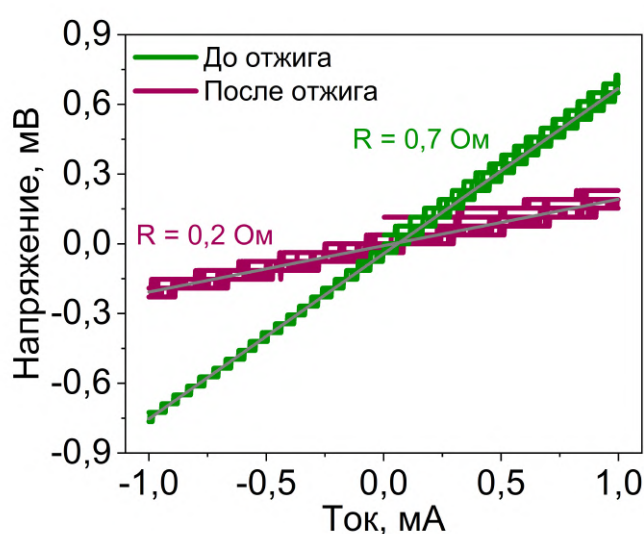


Рис. 5.29. Вольт-амперные характеристики электрода (Та|Рт), полученного с помощью магнетронного напыления, в составе многослойной структуры АОА|(Та|Рт)|YSZ при комнатной температуре. Температуры отжига многослойной структуры: 1400 °С (2 ч)/1200 °С (10 ч).

В связи со сложной геометрией структуры, из полученных значений сопротивления невозможно рассчитать удельную проводимость платинового слоя. Однако порядок величины измеренного сопротивления (< 1 Ом) свидетельствует о том, что сплошность платинового электрода не нарушается.

Таким образом, магнетронное напыление позволяет получить на поверхности АООТ однородные слои платины толщиной нескольких сотен нанометров, которые могут использоваться в качестве электродов.

5.4.2 Формирование слоя твёрдого электролита YSZ с помощью аэрозольного напыления в вакууме

На рисунке 5.30 представлен внешний вид покрытий, полученных при использовании оптимальных параметров процесса (см. раздел 4.2.2), в сравнении с использованием повышенного давления в аэрозольной камере и больших скоростей движения виброплатформы. Аэрозольное напыление позволяет получать

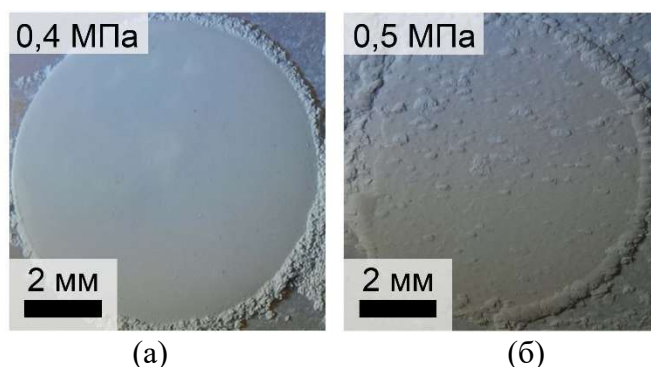


Рис. 5.30. Внешний вид покрытий YSZ, полученных при использовании оптимальных параметров процесса аэрозольного напыления (а) и при повышенном давлении в аэрозольной камере (б).

компактные, однородные по толщине покрытия без видимых дефектов.

Для получения тонких слоёв твёрдого электролита методом аэрозольного напыления в вакууме использовали коммерческий порошок YSZ, который изначально представляет собой агрегаты сферической формы диаметром $\sim 5\text{--}30$ мкм, состоящие из более мелких частиц размером несколько сотен нанометров (рис. 5.31а,в). Поскольку желаемая толщина слоя твёрдого электролита должна быть менее 10 мкм, необходимо, чтобы исходный порошок состоял из частиц субмикронного размера. Проведение помола в шаровой мельнице и отжига позволяет разрушить эти агломераты и добиться узкого распределения частиц по размерам (рис. 5.31б,г). По данным лазерной гранулометрии средний размер частиц/агрегатов после обработки составляет 450 ± 16 нм. Согласно РЭМ данные агрегаты состоят из отдельных частиц размером ~ 100 нм.

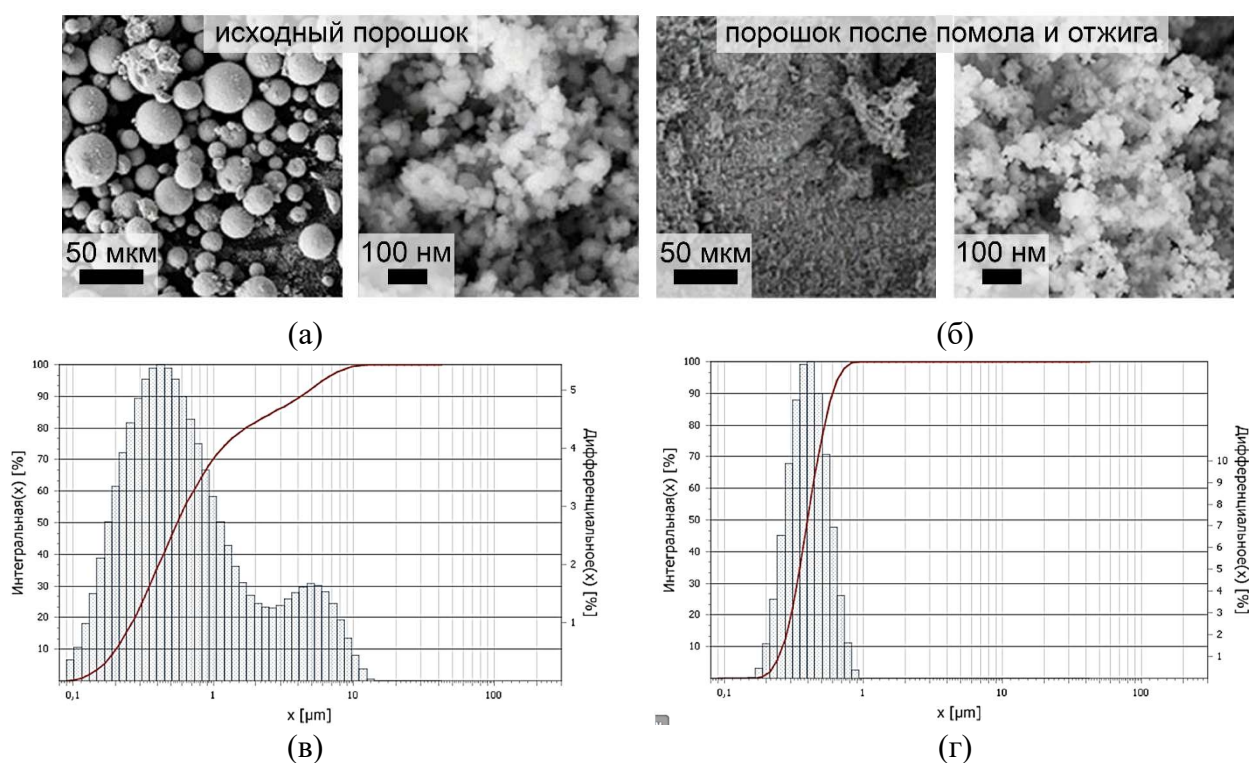


Рис. 5.31. РЭМ-изображения поверхности порошка YSZ (производство Sofcman) до (а) и после (б) помола и отжига. Распределения частиц по размерам исходного порошка (в) и порошка после помола и отжига (г), полученные с помощью гранулометрического анализа.

Проведение отжига нанесённых порошков приводит к спеканию частиц и изменению их размера. Температура 1100 °С оказывается недостаточной для полного спекания частиц. Образуется неплотный керамический слой со средним размером частиц по данным РЭМ 200 ± 58 нм (рис. 5.32а,д). Проведение отжига при температуре 1200 °С позволяет получить спечённую керамику с размером зерна 419 ± 118 нм (рис. 5.32б,е). Увеличение температуры отжига приводит к уплотнению керамического слоя, а также к увеличению среднего размера зёрен: при 1300 °С средний размер составляет 956 ± 341 нм (рис. 5.32в,ж), а при 1400 °С – 1400 ± 492 нм (рис. 5.32г,з).

Следует отметить, что все полученные образцы содержат некоторое количество пор, локализованных по границам зёрен. Повышение температуры спекания способствует уменьшению их концентрации. Однако при этом размер пор увеличивается.

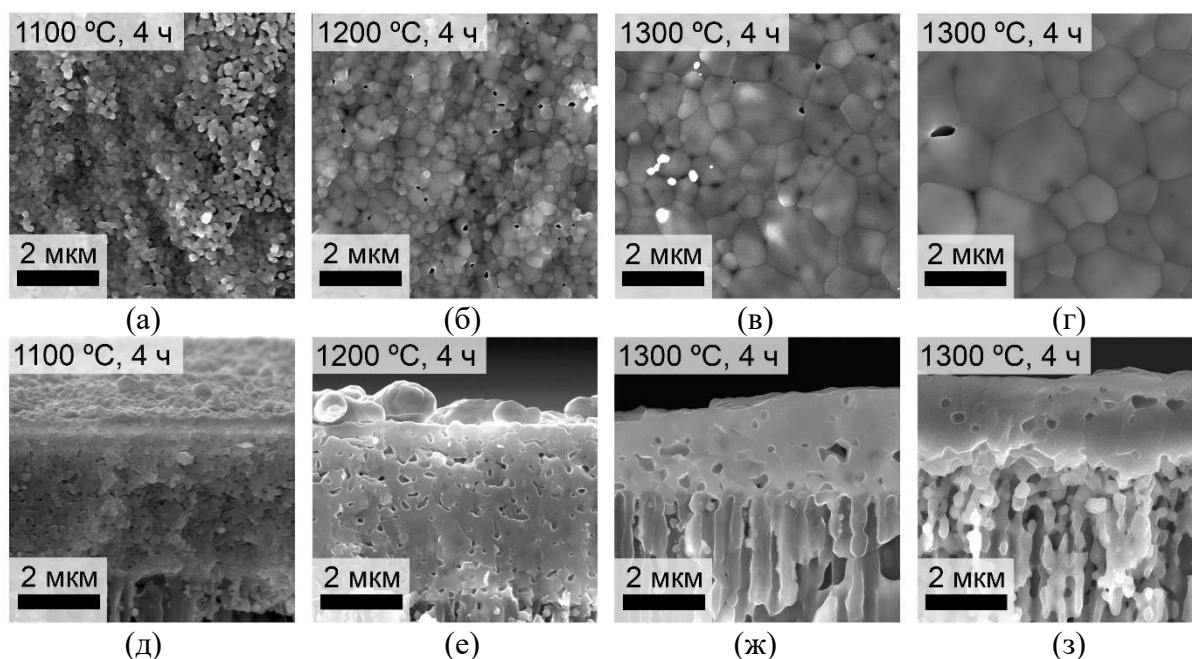


Рис. 5.32. РЭМ-изображения поверхности и скола двухслойной структуры АОА|YSZ после термической обработки при температуре 1100 °С (а,д), 1200 °С (в,е), 1300 °С (д,ж), 1400 °С (г,з) в течение 4 часов (скорость нагрева – 100 °С/ч).

Резюмируя, аэрозольное напыление позволяет формировать однородные по толщине слои твёрдого электролита на поверхности несущей основы. Получающаяся многослойная структура сохраняет механическую стабильность как в процессе нанесения, так и после термической обработки; слой твёрдого электролита не отслаивается от АОА. Основным недостатком данного метода является трудность реализации и масштабирования: установка уникальна, она состоит из большого количества звеньев, работу которых нужно тонко настраивать.

5.4.3 Формирование слоя твёрдого электролита YSZ с помощью центрифугирования

На рисунке 5.33 представлены РЭМ-изображения слоя твёрдого электролита YSZ на поверхности АОА|(Ta|Pt), сформированного методом центрифугирования. Слой YSZ однороден по толщине, компактен, характеризуется высокой адгезией к поверхности несущей основы, отслоения и трещины отсутствуют. Размер частиц YSZ составляет ~ 100 нм, что

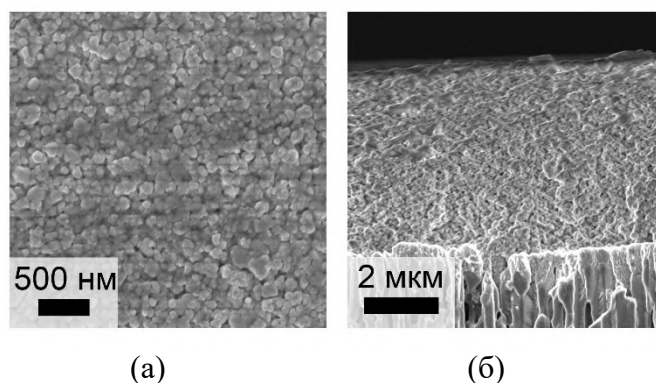


Рис. 5.33. РЭМ-изображения поверхности (а) и поперечного скола (б) многослойной структуры АОА|(Ta|Pt)|YSZ, полученной при скорости вращения центрифуги на второй стадии 3000 об./мин.

согласуется с размером частиц порошка, который был использован для изготовления суспензии (рис. 5.31).

На рисунке 5.34 приведены РЭМ-изображения многослойной структуры АОА|(Ta,₂Pt)|YSZ (трёхкратное последовательное нанесение) после одностадийного отжига. В данном случае мы ограничились температурами ≥ 1400 °С, поскольку, как было показано в разделе 5.4.2 (рис. 5.32), чем выше температура, тем больше размер кристаллитов и меньше пористость слоя.

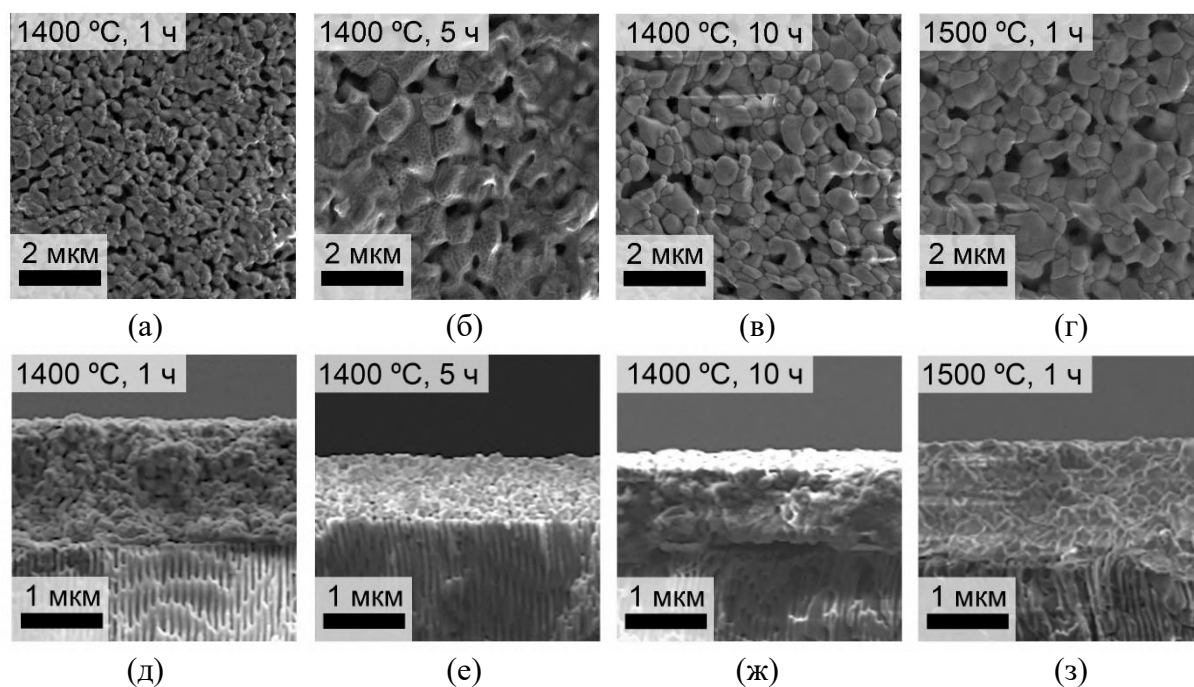


Рис. 5.34. РЭМ-изображения поверхности и скола многослойной структуры АОА|YSZ после термической обработки в различных условиях: 1400 °С, 1 ч (а,д), 1400 °С, 5 ч (б,е), 1400 °С, 10 ч (в,ж), 1500 °С, 1 ч (г,з).

Отжиг при 1400 °С в течение 1 часа (рис. 5.34а,д) приводит к получению пористого слоя YSZ. При этом макро-дефекты отсутствуют. Увеличение длительности термической обработки (рис. 5.34б,е и 5.34в,ж) способствует увеличению размера зёрен, однако вместе с этим увеличиваются и размеры пустот между ними. Аналогичная морфология наблюдается для YSZ, отожжённого при 1500 °С в течение 1 часа (рис. 5.34г,з). Увеличение длительности отжига при данной температуре не имеет смысла, поскольку далее нарушается целостность несущей основы.

В таблице 5.3 представлены значения проницаемости по азоту для описанных выше многослойных структур. Наиболее газоплотным оказался YSZ, отожжённый при 1400 °С в течение 5 часов. Наличие временного оптимума можно объяснить тем, что увеличение продолжительности отжига приводит к увеличению размера зёрен с одновременным увеличением размера пор между ними. Кроме этого, чем больше длительность отжига, тем выше вероятность появления макро-дефектов в пористой несущей основе. Таким

образом, газоплотность многослойной структуры АОА|YSZ может немонотонно зависеть от длительности отжига.

Табл. 5.3. Зависимость газопроницаемости многослойной структуры АОА|YSZ от условий термической обработки

Условия отжига	Толщина слоя YSZ после отжига, мкм	Газопроницаемость по азоту, $\text{м}^3/\text{бар} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^2$
1400 °С, 1 ч	$6,0 \pm 0,2$	$2,2 \cdot 10^1$
1400 °С, 5 ч	$3,2 \pm 0,2$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
1400 °С, 10 ч	$4,8 \pm 0,2$	$8,7 \cdot 10^1$
1500 °С, 1 ч	$6,0 \pm 0,2$	$9,8 \cdot 10^0$

*Газопроницаемость АОА после кристаллизации в фазу корунда $\sim 10^3 \text{ м}^3/\text{бар} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^2$

Используемое многократное нанесение позволяет добиться большей газоплотности слоя за счёт «залечивания» макро-дефектов в предыдущем слое новым нанесением. Данный подход также позволяет контролировать толщину слоя YSZ: увеличение количества нанесений от 3 до 7 приводит к увеличению толщины до ~ 20 мкм. Дальнейшее увеличение количества нанесений невозможно, так как при последующей термической обработке происходит расслоение YSZ (рис. 5.35).

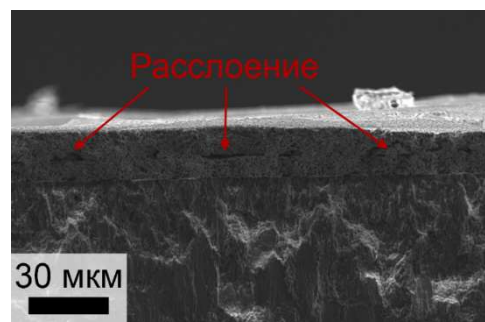


Рис. 5.35. РЭМ-изображения многослойной структуры АОА|(Ta|Pt)|YSZ после нанесения 8 слоёв YSZ методом центрифугирования и отжига при 1400 °С в течение 5 часов.

В данной работе апробирована двухстадийная методика отжига YSZ. T_1 , как и в случае изотермического отжига, составляла 1400 и 1500 °С, T_2 была на 200 °С меньше, чем T_1 . Поскольку время выдержки при температуре T_1 , согласно литературному обзору (см. раздел 2.4.4), оказывает наибольшее влияние на морфологию YSZ, его варьировали в интервале от 10 минут до 2 часов. На рисунке 5.36 представлена морфология многослойных структур, соответствующих крайним временным значениям. Время выдержки при T_2 не варьировали, оно составляло 10 часов.

Термической обработки по программе 1400 °С (10 мин)/1200 °С (10 ч) оказывается недостаточно для формирования плотно спечённой керамики. Средний размер зерна составляет $0,8 \pm 0,4$ мкм. В слое YSZ присутствует много пор, что подтверждается микрофотографиями как внешней поверхности, так и скола (рис. 5.36а,д).

Термическая обработка по программе 1400 °С (2 ч)/1200 °С (10 ч) приводит к получению материала со средним размером зерна $1,3 \pm 0,7$ мкм. На поверхности образца присутствует достаточно много пор, однако, вероятнее всего, они являются тупиковыми и не образуют протяженных дефектов (рис. 5.36б,е).

Увеличение температур отжига до 1500 °С (10 мин)/1300 °С (10 ч) существенно увеличивает средний размер зерна до $3,3 \pm 1,1$ мкм. На поперечном сколе сквозные поры не наблюдаются. Отметим, что лишь единичные поры находятся внутри зёрен YSZ, в то время как большинство из них локализуется на границах кристаллитов (рис. 5.36в,ж).

Отжиг по программе 1500 °С (2 ч)/1300 °С (10 ч) приводит к более выраженной рекристаллизации частиц YSZ и формированию крупных огранённых зёрен со средним размером $4,1 \pm 0,7$ мкм. Внутри кристаллитов остаются иммобилизованные поры, которые, как можно предположить из изображений поперечного скола, не образуют протяжённых дефектов (рис. 5.36г,з). Отметим, что газопроницаемость YSZ на поверхности АОА после трёхкратного последовательного нанесения и отжига по данной программе, сопоставима с газопроницаемостью в случае одностадийного отжига и составляет $9,6 \cdot 10^0 \text{ м}^3/\text{бар} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^2$.

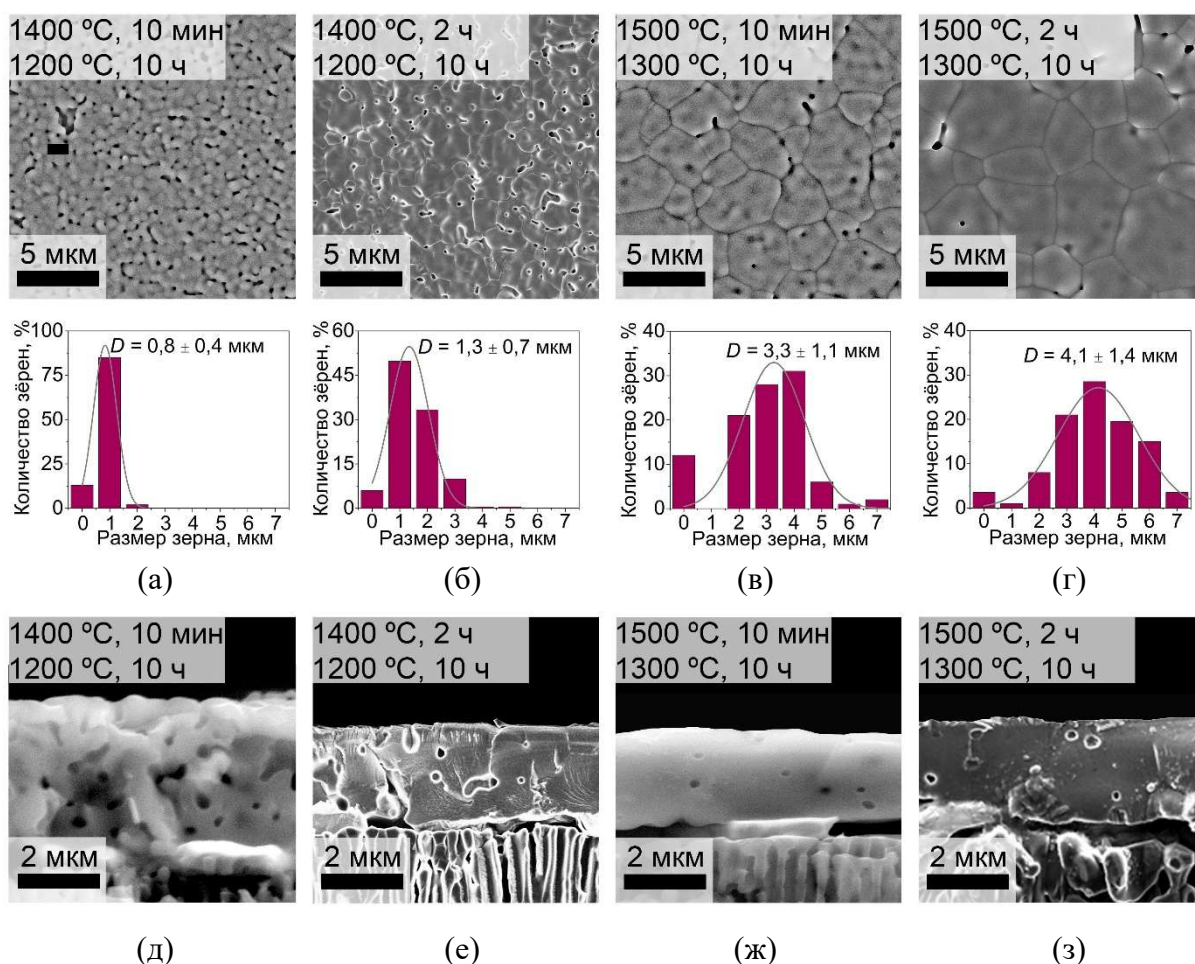


Рис. 5.36. РЭМ-изображения поверхности и скола многослойной структуры АОА|(Ta|Pt)|YSZ после термической обработки при различных условиях: 1400 °С (10 мин)/1200 °С (10 ч) (а,д), 1400 °С (2 ч)/1200 °С (10 ч) (б,е), 1500 °С (10 мин)/1300 °С (10 ч) (в,ж), 1500 °С (2 ч)/1300 °С (10 ч) (г,з).

Наиболее важным результатом является то, что после термической обработки при высоких температурах (как в случае одно-, так и двухстадийного отжига) не наблюдается

отслоение слоя твёрдого электролита от несущей основы, механическая целостность многослойной структуры сохраняется.

На рис. 5.37 приведена рентгенограмма исследуемой многослойной структуры. Полученные данные подтверждают присутствие единственной кристаллической модификации оксида алюминия – корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). На рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие металлическому электроду состава тантал-платина. Дифракционный максимум при 31° может соответствовать оксиду Ta_2O_5 , что подтверждает предположение о частичном окислении тантала. YSZ кристаллизуется в кубической фазе, пространственная группа – $Fm\bar{3}m$, параметр кристаллической решётки $a = 5,1291(1) \text{ \AA}$, текстура отсутствует.

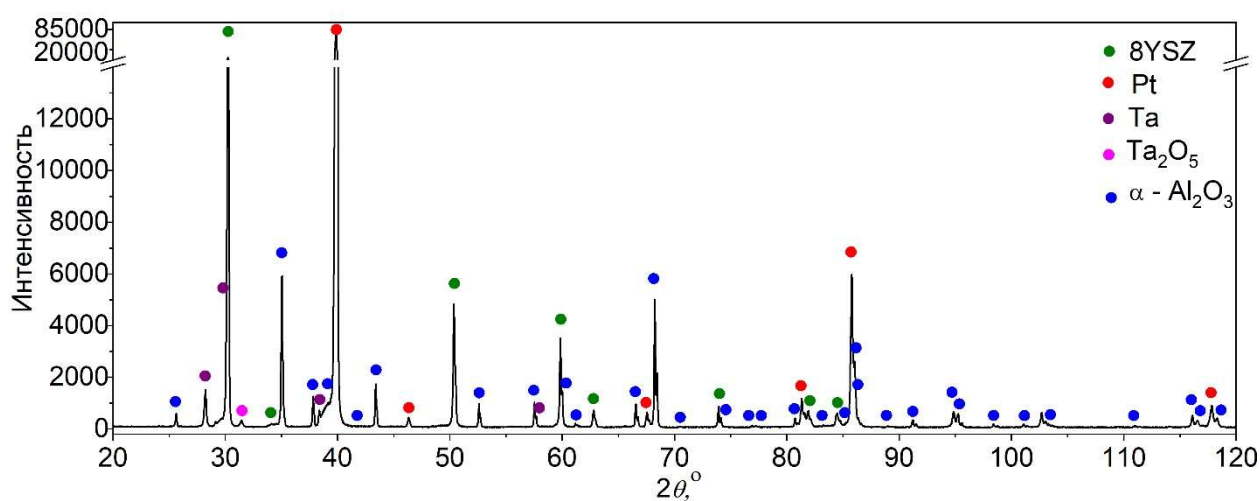


Рис. 5.37. Данные рентгенофазового анализа для многослойной структуры AOA|(Ta|Pt)|YSZ после термической обработки по программе 1500°C (2 ч)/ 1300°C (10 ч).

Одной из важных характеристик слоя твёрдого электролита является проводимость. На рисунке 5.38а представлены зависимости продольной проводимости YSZ от температуры при двух условиях термической обработки. Зависимость носит экспоненциальный характер. Проводимость крупнокристаллического материала после двухстадийного отжига оказывается практически на порядок выше, чем для слоя YSZ с малым размером зерна после одностадийного отжига. Это указывает на существенный вклад границ зёрен в сопротивление материала. Полученные значения проводимости при температурах выше 700°C в случае изотермического отжига при 1400°C (5 ч) и при температурах выше 550°C в случае двухстадийного отжига при температурах 1500°C (10 мин)/ 1300°C (10 ч) попадают в диапазон значений, характерный для твёрдых электролитов, используемых при производстве ТОТЭ (10^{-3} – 10^1 См/см) [128].

В общем случае температурная зависимость ионной проводимости описывается уравнением Аррениуса:

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right), \quad (5.4)$$

где параметр σ_0 определяется выбором модели проводимости [128].

В координатах $\log(\sigma_T) - 1/T$ данная зависимость спрямляется, из наклона можно рассчитать кажущуюся энергию активации проводимости. Исходя из полученных данных (рис. 5.38б), она составляет 1,0–1,1 эВ. Рассчитанное значение хорошо согласуется с литературными данными: так согласно работе [93] энергия активации составляет 1,04 эВ, а согласно работе [102] она равняется 0,97 эВ.

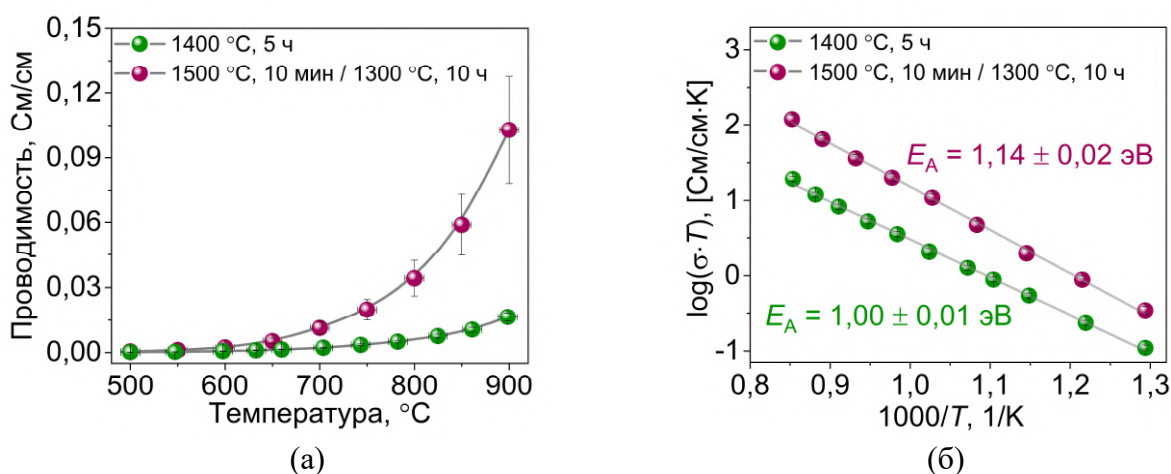


Рис. 5.38. Зависимости продольной проводимости слоя твёрдого электролита YSZ от температуры в стандартных координатах (а) и координатах Аррениуса (б). На графиках представлены данные для двух многослойных структур AOA|YSZ, отожжённых по программам: 1) 1400 °C (5 ч); 2) 1500 °C (10 мин)/1300 °C (10 ч).

Методика формирования слоя YSZ с помощью центрифугирования может быть успешно применена для формирования слоёв других материалов. В данной работе на поверхность AOA наносили следующие функциональные слои: анод NiO-YSZ; твёрдый электролит YSZ; буферный слой GDC; катод LSM-GDC.

РЭМ-изображение полученной многослойной структуры приведено на рисунке 5.39. Граница между твёрдым электролитом и буферным слоем практически неразличима. Невосстановленный анодный функциональный слой NiO-YSZ имеет сплошную

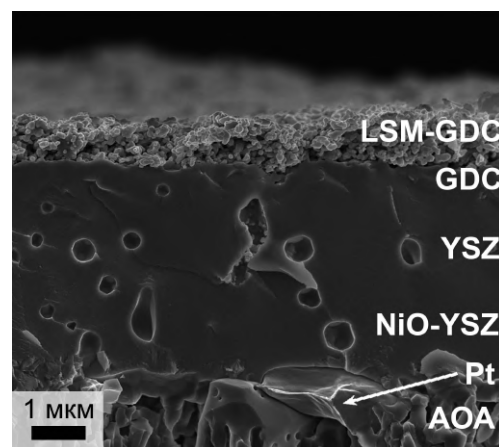


Рис. 5.39. РЭМ-изображение поперечного скола многослойной структуры на поверхности пористой несущей основы AOA.

непористую морфологию, которая характерна для данного материала после спекания. Следует отметить, что его проявление на фоне слоя твёрдого электролита происходит, как правило, после восстановления анода, в процессе которого никель из окисленной формы переходит в металлическую. Этот процесс приводит к изменению морфологии анодного слоя, в ходе которого формируется пористая микроструктура.

Все функциональные слои имеют толщину порядка ~ 1 микрона. При этом механическая целостность системы не нарушается после проведения высокотемпературного отжига, что обеспечивается за счёт пористого АОА. Таким образом, данный пример доказывает возможность использования АОА в качестве несущей основы для тонкослойных планарных ТОТЭ, в частности, и для других высокотемпературных применений в более общем случае.

6 Заключение

В настоящей работе целенаправленный поиск условий анодирования алюминия, приводящих к формированию малодефектной пористой структуры, реализован с помощью линейной вольтамперометрии. В отличие от повсеместно используемого эмпирического перебора условий анодирования для поиска режимов упорядочения структуры АОА, который использовался учеными по всему миру, продемонстрирована предсказательная способность предложенного метода. Найдены новые условия упорядочения в различных электролитах и при различных напряжениях анодирования, которые приводят к формированию системы пор со средним расстоянием между центрами соседних каналов от 50 до 420 нм. Это открывает возможность получения АОА с ранее не достижимыми геометрическими параметрами и, как следствие, расширяет область потенциальных применений материала.

Сравнительный анализ параметров пористой структуры и особенностей получения АОА в различных электролитах позволил сделать вывод о том, что анодирование алюминия в 1,0 М фосфористой кислоте при 170 В является оптимальным методом формирования пористой несущей основы для устройств, работающих при высоких температурах. В указанных условиях пористая оксидная плёнка с гексагональной упаковкой пор в плоскости и расстоянием между центрами соседних пор ~ 400 нм формируется с высокой скоростью ~ 10 мкм/ч. Для получения пористого АОА со структурой, однородной по всей толщине, предложен подход, который заключается в предварительном анодировании в слабокислом электролите. Отметим, что разработанный подход универсален и может быть использован для воспроизводимого получения пористого АОА путём анодирования алюминия при высоких плотностях тока в различных электролитах.

В ходе работы показано, что АОА является перспективным кандидатом на роль несущей основы для планарных устройств, функционирующих при высоких температурах, например, для ТОТЭ. Данный материал обладает высокой проницаемостью благодаря наличию сквозных непересекающихся каналов в структуре, а также демонстрирует высокую термическую и механическую стабильность. Использование АОА после кристаллизационного отжига существенно расширяет области возможного применения данного материала.

6.1 Выводы

1. Линейная вольтамперометрия с использованием в качестве анода исходной алюминиевой фольги и алюминия с предварительно сформированным пористым слоем

АОА различной толщины на его поверхности позволяет проводить целенаправленный поиск условий анодирования, приводящих к формированию на поверхности алюминия АОА с малодефектной гексагональной упаковкой пор. С использованием данного подхода установлены новые условия формирования упорядоченной пористой структуры АОА: 0,3 М H_2SO_4 , 40–60 В; 2 М H_2SO_4 , 20, 30–60 В; смесь 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,05 М H_2SO_4 , 36, 150–200 В; 0,3 М H_2SeO_4 , 60–100 В; 1,0 М H_3PO_3 , 160–180 В.

2. Рациональным способом получения АОА для использования в качестве несущей основы для высокотемпературных применений является анодирование алюминия в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В, приводящее к формированию АОА с $D_{\text{int}} = 409 \pm 21$ нм со скоростью 10 мкм/ч. Диаметр пор материала может быть контролируемо изменён в интервале 155–345 нм с помощью химического травления.

3. Формирование пористого АОА с упорядоченной структурой по всей толщине материала при высоких плотностях тока (например, в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В) возможно путём двухстадийного анодирования с предварительной развёрткой напряжения в слабокислом электролите (например, в 0,3 М лимонной кислоте) для формирования плотного оксидного слоя барьерного типа. Данный слой эффективно снижает пиковую плотность тока при последующей ступенчатой подаче рабочего напряжения в 1,0 М H_3PO_3 .

4. Термическая обработка исходно аморфного АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В, по многоступенчатой программе, которая включает стадии медленного нагрева с выдержкой вблизи температур фазовых переходов, приводит к кристаллизации АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al_2O_3 (γ -, θ - и δ - Al_2O_3) при 820 °С и в фазу корунда при 1310 °С. Расстояние между центрами соседних пор при этом не изменяется, а диаметр пор увеличивается на 10–25%. После кристаллизации пористая структура не изменяется после термической обработки при 1300 °С в течение не менее 60 часов.

5. По результатам механических испытаний методом одноосного растяжения АОА, полученного в 1,0 М H_3PO_3 при 170 В, установлены предел прочности ~ 100 МПа и модуль Юнга ~ 14 ГПа, которые убывают с увеличением толщины материала. Увеличение пористости АОА путём химического травления с 14% до 66% приводит к уменьшению предела прочности в $\sim 2,5$ раза, а модуля Юнга в ~ 2 раза. При отжиге с максимальной температурой 820 и 1310 °С указанные параметры уменьшаются в ~ 2 раза, что, однако, не ограничивает использование АОА в качестве несущей основы.

6. Аэрозольное напыление и центрифугирование являются перспективными подходами для формирования на поверхности несущей основы АОА однородных по

толщине слоёв твёрдого электролита YSZ микронной толщины. Механическая целостность многослойных структур сохраняется после термической обработки при температурах 1000–1500°C, проводимость твёрдого электролита превышает 0,001 См/см при температурах выше 550 °C и 0,01 См/см при температурах выше 700 °C.

7 Список литературы

1. Liu S., Tian J., Zhang W. Fabrication and application of nanoporous anodic aluminum oxide: A review // *Nanotechnology*. 2021. Vol. 32. P. 222001. DOI: 10.1088/1361-6528/abe25f.
2. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. Revisiting anodic alumina templates: From fabrication to applications // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13, № 4. P. 2227–2265. DOI: 10.1039/d0nr07582e.
3. Sadilov I.S., Petukhov D.I., Eliseev A.A. Enhancing gas separation efficiency by surface functionalization of nanoporous membranes // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 221. P. 74–82. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.078.
4. Petukhov D.I. et al. Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2017. Vol. 8, № 1. P. 561–570. DOI: 10.3762/bjnano.8.60.
5. Santos A. Nanoporous anodic alumina photonic crystals: Fundamentals, developments and perspectives // *J. Mater. Chem. C*. 2017. Vol. 5, № 23. P. 5581–5599. DOI: 10.1039/c6tc05555a.
6. Roslyakov I. V et al. Three-dimensional photonic crystals based on porous anodic aluminum oxide // *J. Phys. Chem. Lett.* 2024. Vol. 15, № 16. P. 4319–4326. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.4c00537.
7. Park Y. et al. Thin-film SOFCs using gastight YSZ thin films on nanoporous substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 2. P. A431–A436. DOI: 10.1149/1.2147318.
8. Lee Y.H. et al. All-sputtered, superior power density thin-film solid oxide fuel cells with a novel nanofibrous ceramic cathode // *Nano Lett.* 2020. Vol. 20, № 5. P. 2943–2949. DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b02344.
9. Yu P.C. et al. Two-stage sintering of nano-sized yttria stabilized zirconia process by powder injection moulding // *J. Mater. Process. Technol.* 2007. Vol. 192–193. P. 312–318. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.097.
10. Wright G.J., Yeomans J.A. Constrained sintering of yttria-stabilized zirconia electrolytes: The influence of two-step sintering profiles on microstructure and gas permeance // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2008. Vol. 5, № 6. P. 589–596. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2008.02263.x.
11. Masuda T. et al. Fabrication and characterization of single phase α -alumina membranes with tunable pore diameters // *Materials*. 2015. Vol. 8, № 3. P. 1350–1368. DOI: 10.3390/ma8031350.

12. Lee W., Park S.J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 15. P. 7487–7556. DOI: 10.1021/cr500002z.
13. Chu S.Z. et al. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 9. P. B384–B391. DOI: 10.1149/1.2218822.
14. Le Coz F., Arurault L., Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Mater. Charact. Elsevier Inc.*, 2010. Vol. 61, № 3. P. 283–288. DOI: 10.1016/j.matchar.2009.12.008.
15. Гордеева Е.О. и др. Эффективность формирования пористых оксидных пленок при анодном окислении алюминия // *Электрохимия*. 2018. Т. 54, № 11. С. 999–1009. DOI: 10.1134/s0424857018130194.
16. Davies J.A. et al. The migration of metal and oxygen during anodic film formation // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112, № 7. P. 675–680. DOI: 10.1149/1.2423662.
17. Thomas F. et al. Aluminum(III) speciation with acetate and oxalate. A potentiometric and ^{27}Al NMR study // *Environ. Sci. Technol.* 1991. Vol. 25, № 9. P. 1553–1559. DOI: 10.1021/es00021a004.
18. Thomas F. et al. Aluminum(III) speciation with hydroxy carboxylic acids. ^{27}Al NMR Study // *Environ. Sci. Technol.* 1993. Vol. 27. P. 2511–2516. DOI: 0013-936X/93/0927-2511\$04.00/0.
19. Martell A.E. et al. Coordination of Al(III) in the environment and in biological systems // *Coord. Chem. Rev.* 1996. Vol. 149. P. 311–328. DOI: 10.1016/s0010-8545(96)90034-x.
20. Shimura M. Behaviour of oxalic acid in the anodic oxidation of aluminium. The role of anodically initiated reduction processes in coloration and photoluminescence // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 1976. Vol. 72. P. 2248–2256. DOI: 10.1039/F19767202248.
21. Yamamoto Y., Baba N. Nature of the carboxylate species incorporated in anodic alumina films formed in oxalic acid solution // *Thin Solid Films*. 1983. Vol. 101. P. 329–338. DOI: 0040-6090/83/0000-0000/\$03.00.
22. Eriksson G. An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria // *Anal. Chim. Acta*. 1979. Vol. 112. P. 375–383. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)85035-2.
23. Ingri N. et al. High-speed computers as a supplement to graphical methods-V: Haltafall, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures // *Talanta*. 1967. Vol. 14. P. 1261–1286. DOI: 10.1016/0039-9140(67)80203-0.

24. O'Sullivan J.P., Wood G.C. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum // *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 1970. Vol. 317, № 1531. P. 511–543. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129.
25. Nielsch K. Hochgeordnete ferromagnetische nano-stabensembles: elektrochemische herstellung und magnetische charakterisierung. Dissertation. Halle. 2002.
26. Baron-Wiechec A. et al. ^{18}O Tracer study of porous film growth on aluminum in phosphoric acid // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. C399–C407. DOI: 10.1149/1.3490640.
27. Hebert K.R. et al. Morphological instability leading to formation of porous anodic oxide films // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11, № 2. P. 162–166. DOI: 10.1038/nmat3185.
28. Han H. et al. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: Nonuniform impurity distribution in anodic oxide // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 8. P. 3441–3448. DOI: 10.1021/am400520d.
29. ГОСТ 9.305–84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. // Москва: ИПК Издательство стандартов. 1986.
30. Петухов Д.И. Влияние микроструктуры на процессы массопереноса в мембранах анодного оксида алюминия. Диссертация кандидата химических наук. Москва. 2013.
31. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 5. P. L127–L130. DOI: 10.1149/1.1837634.
32. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science.* 1995. Vol. 268, № 5216. P. 1466–1468. DOI: 10.1126/science.268.5216.1466.
33. Masuda H., Yada K., Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution // *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 1998. Vol. 37. P. L1340–L1342. DOI: 10.1143/jjap.37.11340.
34. Li A.P. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, № 11. P. 6023–6026. DOI: 10.1063/1.368911.
35. Shingubara S. et al. Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7, № 3. P. 15–18. DOI: 10.1149/1.1644353.

36. Nishinaga O. et al. Rapid fabrication of self-ordered porous alumina with 10-/sub-10-nm-scale nanostructures by selenic acid anodizing // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3. P. 2748–2753. DOI: 10.1038/srep02748.
37. Ono S., Saito M., Asoh H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes // *Electrochim. Acta.* 2005. Vol. 51, № 5. P. 827–833. DOI:10.1016/j.electacta.2005.05.058.
38. Akiya S. et al. Self-ordered porous alumina fabricated via phosphonic acid anodizing // *Electrochim. Acta.* 2016. Vol. 190. P. 471–479. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.162.
39. Kikuchi T. et al. Fabrication of self-ordered porous alumina via etidronic acid anodizing and structural color generation from submicrometer-scale dimple array // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 156. P. 235–243. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.12.171.
40. Lee W. et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nat. Mater.* 2006. Vol. 5, № 9. P. 741–747. DOI: 10.1038/nmat1717.
41. Mirzoev R.A. et al. Conditions for self-ordering of porous structure of anodic aluminum oxide in weak and strong acids // *Electrochim. Acta.* 2019. Vol. 294. P. 276–285. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.10.041.
42. Kashi M.A. et al. Fabrication of self-ordered nanoporous alumina with 69–115 nm interpore distances in sulfuric/oxalic acid mixtures by hard anodization // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 49, № 1 Part 1. P. 1–6. DOI: 10.1143/JJAP.49.015202.
43. Kashi M.A. et al. Optimum self-ordered nanopore arrays with 130–270 nm interpore distances formed by hard anodization in sulfuric/oxalic acid mixtures // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2007. Vol. 40, № 22. P. 7032–7040. DOI: 10.1088/0022-3727/40/22/025.
44. Xu Y.F. et al. A novel method for fabricating self-ordered porous anodic alumina with wide interpore distance using phosphoric/oxalic acid mixed electrolyte // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 151. P. 79–81. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.049.
45. Iwai M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Self-ordered nanospoke porous alumina fabricated under a new regime by an anodizing process in alkaline media // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. P. 1–8. DOI: 10.1038/s41598-021-86696-z.
46. Thompson G.E. et al. The compositions of barrier-type anodic films formed on aluminium in molybdate and tungstate electrolytes // *Philos. Trans.* 1995. Vol. 350. P. 143–168. DOI: 10.1098/rsta.1995.0005.
47. Garcia-Vergara S.J. et al. Pore development in anodic alumina in sulphuric acid and borax electrolytes // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49, № 9. P. 3696–3704. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.03.033.

48. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72, № 10. P. 1173–1175. DOI: 10.1063/1.121004.
49. Vrublevsky I. et al. The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 222. P. 215–225. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.08.014.
50. Liao J. et al. The role of stress in the self-organized growth of porous anodic alumina // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 12. P. 8017–8023. DOI: 10.1021/acsami.6b00703.
51. Garcia-Vergara S.J. et al. A flow model of porous anodic film growth on aluminium // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 52, № 2. P. 681–687. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.05.054.
52. Skeldon P. et al. A tracer study of porous anodic alumina // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 11. P. 47–51. DOI: 10.1149/1.2335938.
53. Mirzoev R.A. et al. Analytical 3D migration model of steady-state metal anodizing: the velocity fields and trajectories of inert tracers, metal and oxygen ions // *Electrochim. Acta*. 2016. Vol. 218. P. 74–83. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.09.115.
54. Mirzoev R.A. et al. Analytical 3D Migration Model of steady-state metal anodizing: the velocity fields and trajectories of migrating tracers // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 243. P. 270–281. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.025.
55. Thompson G.E., Wood G.C. Porous anodic film formation on aluminium // *Nature*. 1981. Vol. 290, № 5803. P. 230–232. DOI: 10.1038/290230a0.
56. Pashchanka M., Schneider J.J. Origin of self-organisation in porous anodic alumina films derived from analogy with Rayleigh-Bénard convection cells // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21, № 46. P. 18761–18767. DOI: 10.1039/c1jm13898g.
57. Leontiev A.P., Napolskii K.S. Probing barrier oxide layer of porous anodic alumina by in situ electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168, № 7. P. 071511. DOI: 10.1149/1945-7111/ac131e.
58. Pashchanka M., Schneider J.J. Experimental validation of the novel theory explaining self-organization in porous anodic alumina films // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 19. P. 7070–7074. DOI: 10.1039/c3cp50805f.
59. Pashchanka M., Schneider J.J. Formation of porous anodic alumina under unstable electroconvection flow regimes: a case study of tartronic acid electrolyte // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121, № 42. P. 23683–23692. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b06157.
60. Nielsch K. et al. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule // *Nanoletters*. 2002. Vol. 2, № 7. P. 677–680. DOI: 10.1021/nl025537k.
61. Ono S. et al. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151, № 8. P. B473–B478. DOI: 10.1149/1.1767838.

62. Vega V. et al. Unveiling the hard anodization regime of aluminum: insight into nanopores self-organization and growth mechanism // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7, № 51. P. 28682–28692. DOI: 10.1021/acsami.5b10712.
63. Росляков И.В. Упорядочение структуры пористых пленок анодного оксида алюминия. Диссертация кандидата химических наук. Москва. 2015.
64. Quenneville E., Buschmann M.D. A transport model of electrolyte convection through a charged membrane predicts generation of net charge at membrane/electrolyte interfaces // J. Memb. Sci. 2005. Vol. 265. P. 60–73. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.04.032.
65. Nikonenko V. V., Lebedev K.A., Suleimanov S.S. Influence of the convective term in the Nernst-Planck equation on properties of ion transport through a layer of solution or membrane // Russ. J. Electrochem. 2009. Vol. 45, № 2. P. 160–169. DOI: 10.1134/S1023193509020062.
66. Stanton L.G., Golovin A.A. Effect of ion migration on the self-assembly of porous nanostructures in anodic oxides // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 035414. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.035414.
67. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: том 1. БИНОМ. Лаб. Москва. 2008. 601 с.
68. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81, № 8. P. 1995–2012. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
69. Wei C. et al. Cations in octahedral sites: A descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels // Adv. Mater. 2017. Vol. 29, № 23. P. 1–8. DOI: 10.1002/adma.201606800.
70. Stuart N.M., Sohlberg K. The microstructure of γ -alumina // Energies. 2021. Vol. 14. P. 6472. DOI: 10.3390/en14206472.
71. Krokodis X. et al. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. P. 5121–5130. DOI: 10.5835/jecm.omu.29.s1.001.
72. Kovarik L. et al. Structure of δ -alumina: Toward the atomic level understanding of transition alumina phases // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118, № 31. P. 18051–18058. DOI: 10.1021/jp500051j.
73. Higashiwaki M. β -Ga₂O₃ material properties, growth technologies, and devices: a review // AAPS Bull. 2022. Vol. 32. P. 3. DOI: 10.1007/s43673-021-00033-0.
74. Tsybulya S. V., Kryukova G.N. Nanocrystalline transition aluminas: Nanostructure and features of x-ray powder diffraction patterns of low-temperature Al₂O₃ polymorphs // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 024112. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.024112.

75. Zhou R.-S., Snyder R.L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas // *Acta Crystallogr.* 1991. Vol. B47. P. 617–630. DOI: 10.1107/S0108768191002719.
76. Roslyakov I. V. et al. Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte // *Surf. Coatings Technol.* 2020. Vol. 381. P. 125159. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125159.
77. Roslyakov I. V. et al. Coarse-grain alpha-alumina films with highly ordered porous structure // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. Vol. 294. P. 109840. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109840.
78. Roslyakov I. V. et al. High-temperature annealing of porous anodic aluminium oxide prepared in selenic acid electrolyte // *Surf. Coatings Technol.* 2022. Vol. 433. P. 128080. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128080.
79. Ko S. et al. Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515, № 4. P. 1932–1937. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.07.169.
80. Vojkuvka L. et al. On the mechanical properties of nanoporous anodized alumina by nanoindentation and sliding tests // *Surf. Coatings Technol.* 2012. Vol. 206. P. 2115–2124. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.040.
81. Reddy P.R., Ajith K.M., Udayashankar N.K. Micro- and nanoindentation analysis of porous anodic alumina prepared in oxalic and sulphuric acid // *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, № 15. P. 17806–17813. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.109.
82. Samantilleke A.P. et al. Electrochemical anodizing, structural and mechanical characterization of nanoporous alumina templates // *J. Nano Res.* 2013. Vol. 25. P. 77–89. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.25.77.
83. Choi D. et al. Young's modulus measurements of nanohoneycomb structures by flexural testing in atomic force microscopy // *Compos. Struct.* 2007. Vol. 79, № 4. P. 548–553. DOI: 10.1016/j.compstruct.2006.02.023.
84. Choi D.H. et al. Young's modulus of nanohoneycomb structures according to the porosity // *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 334–335. P. 761–764. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.334-335.761.
85. Shimpo R. et al. Mechanical properties of anodic oxide films on aluminum // *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 2003. Vol. 54, № 11. P. 794–797. DOI: 10.4139/sfj1950.24.268.
86. Simonov V.N., Loshmanov L.P., Markova E.B. Composite model of the dependence of mechanical properties of anodic aluminum oxide on porosity // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2017. Vol. 8, № 5. P. 813–815. DOI: 10.1134/S2075113317050288.

87. Dai J., Singh J., Yamamoto N. The effect of nano pore size and porosity on deformation behaviors of anodic aluminum oxide membranes // International SAMPE Technical Conference. 2017. P. 218–229.
88. McQuaig M.K. et al. The effect of high temperature heat treatment on the structure and properties of anodic aluminum oxide // J. Mater. Sci. 2011. Vol. 46. P. 243–253. DOI: 10.1007/s10853-010-4966-6.
89. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. Москва: Энергоиздат. 1981. 360 с.
90. Истомин С.Я., Антипов Е.В. Катодные материалы на основе перовскитоподобных оксидов переходных металлов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Успехи Химии. 2013. Т. 82, № 7. С. 686–700.
91. Steele B.C.H., Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies // Nature. 2001. Vol. 414, № 6861. P. 345–352. DOI: 10.1038/35104620.
92. Dwivedi S. Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45, № 44. P. 23988–24013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.234.
93. Kilner J.A., Burriel M. Materials for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells // Annu. Rev. Mater. Res. 2014. Vol. 44, № 1. P. 365–393. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113426.
94. Zhang J. et al. Comparison of solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte materials for operation at 500 °C // Solid State Ionics. 2020. Vol. 344. P. 115138–115147. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.115138.
95. Токий Н.В. и др. Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 9. С. 1732–1736.
96. Chelmehsara M.E., Mahmoudimehr J. Techno-economic comparison of anode-supported, cathode-supported, and electrolyte-supported SOFCs // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, № 32. P. 15521–15530. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.114.
97. Sreedhar I. et al. Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells // J. Electroanal. Chem. Elsevier B.V., 2019. Vol. 848. P. 113315–113350. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.113315.
98. Soydan A.M. et al. Production, performance and cost analysis of anode-supported NiO-YSZ micro-tubular SOFCs // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 57. P. 30339–30347. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.156.
99. Kupecki J. et al. Characterization of a circular 80 mm anode supported solid oxide fuel cell (AS-SOFC) with anode support produced using high-pressure injection molding (HPIM) //

Int. J. Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 35. P. 19405–19411.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.143.

100. Ji S. et al. Integrated design of a Ni thin-film electrode on a porous alumina template for affordable and high-performance low-temperature solid oxide fuel cells // RSC Adv. 2017. Vol. 7, № 38. P. 23600–23606. DOI: 10.1039/c7ra02719b.

101. Ha S., Su P.C., Cha S.W. Combinatorial deposition of a dense nano-thin film YSZ electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1, № 34. P. 9645–9649. DOI: 10.1039/c3ta11758h.

102. Exner J., Kita J., Moos R. In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition // J. Mater. Sci. 2019. Vol. 54, № 21. P. 13619–13634. DOI: 10.1007/s10853-019-03844-7.

103. Antunes F.C. et al. YSZ/Al₂O₃ multilayer thick films deposited by spin coating using ceramic suspensions on Al₂O₃ polycrystalline substrate // Mater. Sci. Eng. B. 2018. Vol. 228. P. 60–66. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.11.007.

104. Venkatesh S., Rahul S.H., Balasubramanian K. Inkjet printing yttria stabilized zirconia coatings on porous and nonporous substrates // Ceram. Int. 2020. Vol. 46, № 2. P. 3994–3999. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.298.

105. Petukhov D.I. et al. Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. Vol. 5, № 16. P. 7819–7824. DOI: 10.1021/am401585q.

106. Пуха В.Е., Овсянников Н.А. Аддитивные 2D- и 3D-технологии композитов на основе металлических и керамических систем с использованием аэрозольного осаждения // Станкоинструмент. 2018. Т. 3, № 12. С. 44–55. DOI: 10.22184/2499-9407.2018.12.03.44.54.

107. Khokhlova M.O. et al. Performance and stability of microtubular solid oxide cell with LNO-SDC air electrode operating in fuel cell and electrolysis modes // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. Vol. 86. P. 960–967. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.08.490.

108. <https://www.eng.fnm.msu.ru/software/> [Electronic resource].

109. Haynes W.M. CRC Handbook of chemistry and physics (97th ed.). CRC Press. 2016. DOI: 10.1201/9781315380476.

110. Schwirn K. et al. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H₂SO₄ hard anodization // ACS Nano. 2008. Vol. 2, № 2. P. 302–310. DOI: 10.1021/nm7001322.

111. Chu S.Z. et al. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization // Adv. Mater. 2005. Vol. 17, № 17. P. 2115–2119. DOI: 10.1002/adma.200500401.

112. Mirzoev R.A. et al. Conditions for transition from barrier to porous oxidation of aluminum in phosphoric acid solutions // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 184. P. 214–218. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.063.
113. Palibroda. L'Equation experimentale I-V du developpement d'oxyde poreux d'aluminium // *Electrochim. Acta*. 1978. Vol. 23. P. 835–838. DOI: 10.1016/0013-4686(78)87003-0.
114. Mirzoev R.A. et al. Mathematical model of current-voltage characteristic of steady-state aluminum anodization // *Electrochim. Acta*. 2021. Vol. 371. P. 137823. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137823.
115. Abd-Elnaiem A.M. et al. Porous and mesh alumina formed by anodization of high purity aluminum films at low anodizing voltage // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 570. P. 49–56. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.08.046.
116. Kashi M.A., Ramazani A. The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2005. Vol. 38, № 14. P. 2396–2399. DOI: 10.1088/0022-3727/38/14/015.
117. Ba L., Li W.S. Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2000. Vol. 33, № 20. P. 2527–2531. DOI: 10.1088/0022-3727/33/20/302.
118. Leontiev A.P., Roslyakov I. V., Napolskii K.S. Complex influence of temperature on oxalic acid anodizing of aluminium // *Electrochim. Acta*. 2019. Vol. 319. P. 88–94. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.06.111.
119. Садыков А.И. и др. Кинетика формирования и растворения анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной и селеновой кислот // *Журнал Неорганической Химии*. 2021. Т. 66, № 2. С. 265–273. DOI: 10.31857/s0044457x21020185.
120. Han X.Y., Shen W.Z. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes // *J. Electroanal. Chem.* 2011. Vol. 655. P. 56–64. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.02.008.
121. Izatt R.M. et al. Calorimetrically determined Log K, ΔH° , and ΔS° values for the interaction of sulphate ion with several bi- and ter-valent metal ions // *J. Chem. Soc. A*. 1967. P. 47–53. DOI: 10.1039/J19690000047.
122. Jaber M., Bertin F., Thomas-David G. Application de la spectrometrie infrarouge, Raman et resonance magnetique nucleaire a l'etude des complexes en solution aqueuse. $\text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ // *Can. J. Chem.* 1977. Vol. 55. P. 3689–3699. DOI: <https://doi.org/10.1139/v77-518>.
123. Garrison S. The environmental chemistry of aluminum. London: CRC Press. 1995. 480 p.

124. Zhao P. et al. Theoretical study on ^{31}P NMR chemical shifts of phosphorus-modified CHA zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. Vol. 294. P. 109908. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109908.
125. Tiggelaar R.M. et al. Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices // *Sensors Actuators, A Phys.* 2009. Vol. 152. P. 39–47. DOI: 10.1016/j.sna.2009.03.017.
126. Courbat J., Briand D., de Rooij N.F. Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements // *Sensors Actuators, A Phys.* 2008. Vol. 142, № 1. P. 284–291. DOI: 10.1016/j.sna.2007.04.006.
127. Chang I. et al. Ultrathin YSZ coating on Pt cathode for high thermal stability and enhanced oxygen reduction reaction activity // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5, № 10. P. 1–7. DOI: 10.1002/aenm.201402251.
128. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твёрдого тела. Санкт-Петербург: Издательство Санкт-Петербургского университета. 2000. 615 с.

8 Благодарности

Выражаю глубокую благодарность моим научным руководителям – Илье Владимировичу Рослякову и Кириллу Сергеевичу Напольскому. Благодарю за доверие и возможность быть частью нашей группы. Спасибо за терпение, аккуратный подход и бесконечные дискуссии о полученных результатах и планах дальнейшей работы. Спасибо за знания, навыки и умения, которые вы передали мне за эти годы. Считаю большим везением, что могу развиваться как учёный под вашим чутким руководством.

Эксперименты в фосфористой кислоте были осуществлены совместно со студентом ФНМ Витковским Виталием. Благодарю за проявленный интерес, трудолюбие и активное представление полученных нами данных на конференциях. Спасибо за возможность получить полноценный опыт руководства работой студента. Эксперименты в смеси щавелевой и серной кислот были начаты со студенткой КФУ Кашфразыевой Ляйсан Илдусовной в рамках стажировки. Спасибо за аккуратное проведение экспериментов и качественную обработку полученных данных.

Также хочется поблагодарить весь коллектив нашей группы. Спасибо за готовность помочь как в рабочих, так и личных вопросах. Спасибо за приятную рабочую атмосферу и поддержку. Работать вместе с вами – огромное удовольствие.

Большое спасибо сотрудникам кафедры электрохимии за тёплый приём и ценные советы. Отдельная благодарность Галине Александровне Цирлиной, которая старательно погружала нас в мир электрохимии и вкладывала знания в наши головы.

Большое спасибо коллегам из Института проблем химической физики: Николаю Викторовичу Лыскову – за знакомство с миром ТОТЭ и постоянное консультирование в этой области, Марату Замировичу Галину – за приготовление суспензий YSZ, Владимиру Егоровичу Пуха – за передачу опыта формирования покрытий методом аэрозольного напыления.

Выполнение работы было бы невозможно без коллег из других лабораторий. Эксперименты по изучению механических свойств АОА были осуществлены совместно с Ярославом Юрьевичем Филипповым, а измерение газопроницаемости АОА|YSZ – совместно с Виктором Андреевичем Броцманом. Большое спасибо за уделённое время и опыт, которым вы поделились. Спасибо Костюкову Илье Андреевичу – за проведение спектроскопии ядерного магнитного резонанса, Татьяне Борисовне Шаталовой – за исследование образцов методом термического анализа, Даниилу Козлову и Татьяне Викторовне Филипповой – за выполнение рентгенофазового анализа. Спасибо группе

электронной микроскопии, в частности, Павлу Владимировичу Евдокимову за предоставление доступа к высокотемпературной печи.

Самую искреннюю благодарность выражаю своей маме за постоянную поддержку и готовность слушать бесконечные рассказы о том, что далеко от сферы её интересов, а также за вклад в моё образование и предоставление возможности с детства заниматься наукой. Спасибо моим однокурсникам, которые за это время стали близкими друзьями, за приятные встречи и возможность ненадолго сделать паузу и отвлечься от научной работы.

Особая благодарность коллеге-мужу Сотничуку Степану и коллеге-другу Леонтьеву Алексею за готовность выслушать, поддержать, посоветовать, помочь, научить, объяснить, сделать со мной; без вас я бы не дошла до этой точки.