

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.62+544.032.4

### ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННОГО В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ СЕРНОЙ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТ

© 2023 г. И. В. Росляков<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Колесник<sup>b</sup>, М. А. Белокозенок<sup>b</sup>,  
А. Д. Япрынец<sup>a</sup>, К. С. Напольский<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ilya.roslyakov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Анодирование алюминия в электролитах на основе смесей нескольких кислот открывает возможность формирования пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) с контролируемым в широком интервале периодом структуры. Отдельной задачей является исследование термических превращений пленок АОА, полученных в смешанных электролитах, так как сложный химический состав материала может приводить к особенностям при последующем отжиге. Установлено, что в составе АОА, сформированного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот, присутствуют примесные оксалат- и сульфат-анионы. При этом массовая доля сульфатов оказывается примерно на порядок больше, чем оксалатов, и увеличивается с ростом соотношения концентраций серной и щавелевой кислот в используемом электролите. Аналогично с ростом соотношения концентраций серной и щавелевой кислот увеличивается температура кристаллизации аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций  $Al_2O_3$ . Таким образом, соотношение компонентов в используемом смешанном электролите оказывает влияние на состав и термические превращения АОА.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия, анодирование, серная кислота, щавелевая кислота, термическая обработка

DOI: 10.31857/S0044457X22602061, EDN: RHMFAV

#### ВВЕДЕНИЕ

Анодное окисление алюминия в электролитах на основе растворов кислот приводит к формированию на поверхности металла пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА). Структуру АОА можно представить в виде набора непересекающихся цилиндрических каналов, которые расположены перпендикулярно поверхности пленки. В зависимости от выбранных условий анодирования (состав и концентрация электролита, приложенное напряжение, температура и продолжительность процесса) параметры пористой структуры можно контролируемо изменять в широких пределах [1]. Уникальная структура в сочетании с простотой получения материала предопределили широкое использование АОА в различных областях науки и техники. Кроме декоративного и антикоррозионного применения АОА используют для создания мембран [2–4], матриц для синтеза анизотропных наноструктур

[5–7], планарных устройств [8–10], оптических фильтров [11–13].

Уникальной особенностью АОА является возможность формирования пространственно упорядоченных структур с гексагональной упаковкой пор в плоскости пленки. Отметим, что для выбранного состава электролита подобная морфология наблюдается лишь в узком интервале напряжений анодирования [14, 15]. Данный факт значительно сужает диапазон доступных периодов структуры и диаметров пор в случае высоких требований к пространственному упорядочению системы каналов и, соответственно, ограничивает практическое применение АОА. Необходимо отметить, что в ряде случаев качество упаковки пор оказывает решающее влияние на функциональные характеристики материала [16, 17]. Таким образом, поиск условий анодирования, приводящих к формированию пространственно упорядоченной пористой структуры с ранее недоступным

периодом (диаметром пор), является актуальной задачей.

Как правило, анодирование алюминия проводят в электролитах на основе растворов индивидуальных кислот. Среди наиболее распространенных следует отметить серную [18], щавелевую [19], селеновую [20], фосфористую [21] и ортофосфорную [22] кислоты, для каждой из которых эмпирически найдены узкие диапазоны напряжений, приводящие к формированию АОА с упорядоченной пористой структурой. В то же время электролиты на основе смесей нескольких кислот открывают перспективы формирования АОА с гексагональной упаковкой пор в широком интервале напряжений анодирования и, как следствие, возможность тонко настраивать период структуры (диаметр пор) при сохранении высокой степени упорядочения пор [23–25]. Отдельной задачей является исследование термических превращений АОА, полученного в смешанных электролитах. В данном случае материал имеет сложный химический состав из-за одновременного присутствия примесей анионов нескольких кислот. Это может приводить к особенностям при последующей термической обработке, широко используемой для повышения химической стабильности и увеличения удельной площади поверхности АОА [26, 27]. Отметим, что предварительная термическая обработка является необходимой стадией для создания на основе АОА газовых сенсоров [9], твердооксидных топливных элементов [28] и носителей катализаторов [29].

В настоящей работе изучены пористые пленки АОА, сформированные анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот. Поведения АОА исследовано в широком диапазоне температур с использованием различных инструментальных методов: растровой электронной микроскопии, рентгено-спектрального, термогравиметрического, дифференциального термического и рентгенофазового анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии. Установлены состав и кристаллическая структура материала на различных этапах термической обработки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали алюминиевую фольгу высокой чистоты (99.99%) толщиной 100 мкм. На предварительном этапе выполняли электрохимическую полировку алюминия для очистки и уменьшения шероховатости его поверхности [30].

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, в которой подвергаемая анодированию область алюминиевой фольги была ограничена резино-

вым кольцом с диаметром 3.2 см. Катодом выступало алюминиевое кольцо сопоставимого размера, расположенное на расстоянии 8 см от анода. В качестве электролита использовали водные растворы смесей серной ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и щавелевой ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) кислот с различной концентрацией компонентов: 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ниже обозначены как 3S1O, 3S3O и 1S3O соответственно). В процессе анодирования электролит термостатировали при 1°C и интенсивно перемешивали. Продолжительность процесса контролировали кулонометрически: анодирование прекращали, когда плотность заряда достигала 100 Кл/см<sup>2</sup> (соответствует толщине АОА ~50 мкм).

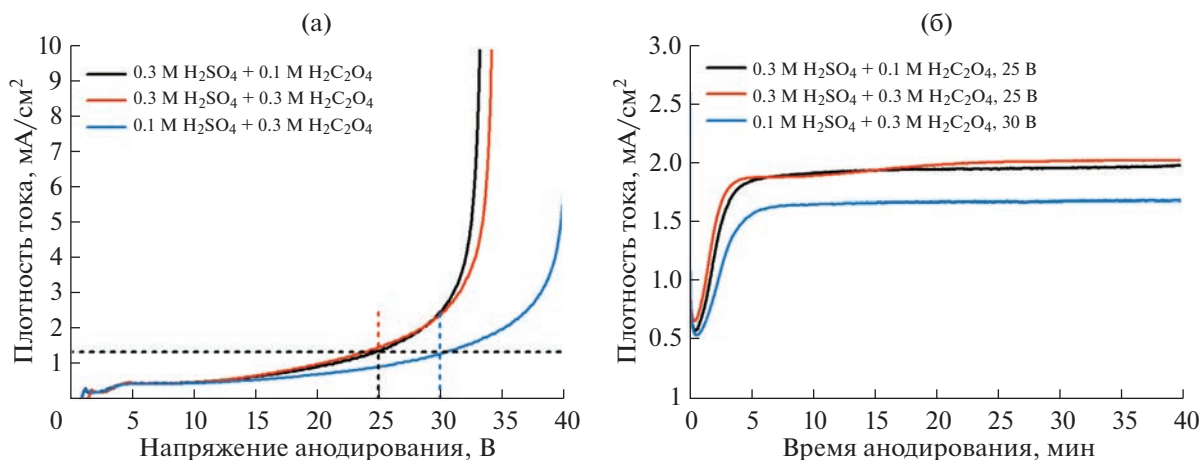
Для получения АОА в свободном состоянии оставшийся алюминий селективно растворяли в смеси брома и метанола, взятых в соотношении 1 : 10 по объему.

Термическую обработку АОА проводили в печи Nabertherm L5/12 на воздухе со скоростью нагрева 5 град/мин до температуры 1000°C с последующей закалкой. Пористые пленки располагали между двумя корундовыми пластинами для предотвращения механических деформаций.

Для исследования кинетики анодирования в каждом из используемых электролитов применяли метод линейной вольтамперометрии (ЛВА). Напряжение линейно увеличивали с помощью источника постоянного тока Agilent N5751A со скоростью 100 мВ/с с шагом 50 мВ. Протекающий ток регистрировали при помощи мультиметра Tektronix DMM4020.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили на микроскопе Carl Zeiss NVision 40, оснащенный детектором Oxford Instruments X-Max 80. Предварительно на поверхность АОА наносили слой хрома толщиной 5 нм с помощью установки магнетронного напыления Quorum Technologies Q150T ES. Обработку РЭМ-изображений для вычисления геометрических параметров пористой структуры производили в программах ImageJ [31] и Statistics2D [32]. Долю пор в гексагональном окружении определяли по алгоритму Вороного с использованием программы Statistics2D [32].

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) с масс-спектрометрией отходящих газов проводили при скоростях нагрева 5, 20 и 50 град/мин на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos. Измерения осуществляли в динамической воздушной атмосфере при скорости потока 50 мл/мин. Масса навески составляла ~10 мг.



**Рис. 1.** Электрохимические отклики, зарегистрированные в процессе анодирования алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот. Линейная вольтамперометрия со скоростью развертки напряжения 100 мВ/с (а). Хроноамперограммы анодирования алюминия, зарегистрированные при постоянном напряжении (б) (показана только начальная стадия эксперимента).

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, используя  $\text{CuK}\alpha$ -излучение с длиной волны 1.5418 Å, в диапазоне углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $50^\circ$  с шагом сканирования  $0.02^\circ$ . Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2.

Регистрацию ИК-спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum Three в геометрии нарушенного полного внешнего отражения с использованием приставки Universal ATR Accessory (кристалл алмаз/KRS-5). Термический анализ, РФА и ИК-спектроскопию выполняли для пористых пленок АОА, перетертых в порошок в агатовой ступке.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости плотности тока от напряжения анодирования демонстрируют экспоненциаль-

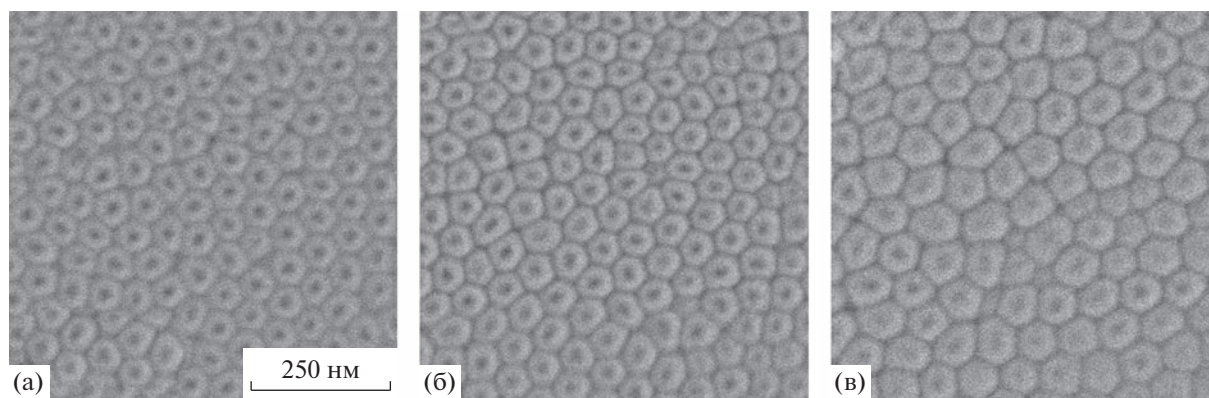
ный рост в исследуемом диапазоне напряжений (рис. 1а). Подобное поведение согласуется с численной моделью транспорта ионов в барьерном диэлектрическом слое при приложении сильного электрического поля [33]. Согласно литературным данным [18], оптимальное напряжение для формирования гексагональной упаковки каналов при анодировании алюминия в 0.3 М серной кислоте составляет 25 В. Данное значение было использовано для получения АОА в электролитах 3S1O и 3S3O. В случае электролита 1S3O напряжение формирования АОА было увеличено до 30 В для сохранения плотности тока  $\sim 1.37 \text{ mA/cm}^2$ , соответствующей напряжению 25 В в электролитах 3S1O и 3S3O по данным ЛВА (рис. 1а, табл. 1).

Хроноамперограммы анодирования алюминия в различных электролитах при постоянном напряжении представлены на рис. 1б. Резкое уменьшение плотности тока на начальной стадии

**Таблица 1.** Условия анодирования алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот и параметры структуры полученного АОА

| Параметр                   | 3S1O<br>0.3 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 3S3O<br>0.3 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | 1S3O<br>0.1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| $U$ , В                    | 25                                                                             | 25                                                                             | 30                                                                             |
| $j_{\text{ЛВА}}$ , мА/см   | 1.37                                                                           | 1.47                                                                           | 1.28                                                                           |
| $j_{\text{средн}}$ , мА/см | $2.02 \pm 0.07$                                                                | $2.04 \pm 0.06$                                                                | $1.69 \pm 0.06$                                                                |
| $D_{\text{int}}$ , нм      | $64 \pm 7$                                                                     | $64 \pm 9$                                                                     | $77 \pm 10$                                                                    |
| $D_p$ , нм                 | $20 \pm 2$                                                                     | $19 \pm 3$                                                                     | $24 \pm 4$                                                                     |
| $\Psi$ , %                 | 44                                                                             | 46                                                                             | 39                                                                             |

Примечание.  $U$  — напряжение анодирования;  $j_{\text{ЛВА}}$  — плотность тока при напряжении анодирования по данным линейной вольтамперометрии;  $j_{\text{средн}}$  — средняя плотность тока за все время анодирования при постоянном напряжении;  $D_{\text{int}}$  — расстояние между соседними порами,  $D_p$  — диаметр пор,  $\Psi$  — доля пор в гексагональном окружении.



**Рис. 2.** Изображения растровой электронной микроскопии для нижней стороны пористой пленки анодного оксида алюминия, полученной анодированием металла в различных условиях: 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 25 В (а); 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 25 В (б); 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 30 В (в). Масштабная метка одинакова для всех изображений.

вызвано увеличением толщины барьерного слоя АОА. В момент наблюдения минимума тока происходит зарождение пор, затем ток возрастает до стационарного значения, что соответствует установившемуся режиму роста пористой структуры. Подобное поведение характерно для формирования АОА при постоянном напряжении в порообразующих электролитах [34, 35]. Постоянство плотности тока через 5 мин после начала анодирования подтверждает кинетический контроль процесса при выбранных условиях, так как скорость электрохимической реакции оказывается независимой от толщины АОА [14, 15]. Иными словами, массоперенос в порах АОА от их основания к верхней поверхности оксидной пленки достаточно быстрый и не ограничивает скорость электрохимического окисления.

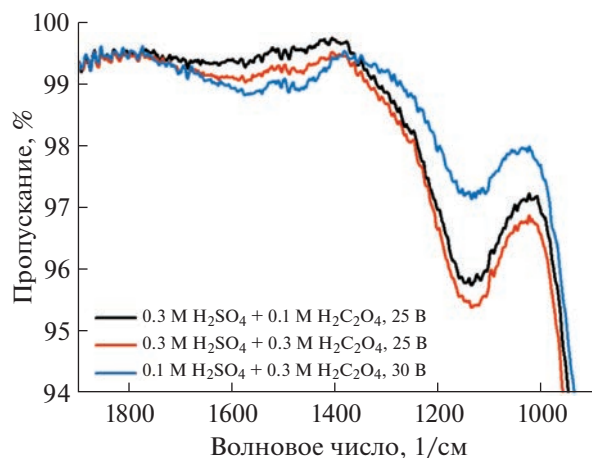
Морфология полученного АОА была изучена с помощью РЭМ (рис. 2) с последующей статистической обработкой изображений, позволившей рассчитать параметры пористой структуры (табл. 1). В качестве количественной характеристики степени упорядочения была рассчитана доля пор в гексагональном окружении. В полученных образцах она не превышает 46%. Для достижения большей степени порядка требуется последующая дополнительная оптимизация выбранного напряжения анодирования для каждого из используемых электролитов. Отметим, что расстояние между соседними порами пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом  $\sim 2.55$  нм/В, что хорошо согласуется с литературными данными для индивидуальных кислот [33]. Напротив, диаметр пор в нижней части пористого АОА (со стороны барьерного слоя) мало зависит от условий анодирования и составляет  $\sim 21$  нм.

ИК-спектры АОА, полученного анодированием алюминия в различных электролитах, представлены на рис. 3. Уменьшение пропускания в низко-

энергетической области спектра ниже  $1000$   $1/\text{см}$  соответствует колебаниям связей  $\text{Al}-\text{O}$ . Примесные анионы серной кислоты в составе АОА проявляются в виде широкой полосы при  $\sim 1150$   $1/\text{см}$  [36], интенсивность которой больше при анодировании алюминия в электролитах с большей концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S3O1 и S3O3). Двойной минимум пропускания в районе  $1500$   $1/\text{см}$  соответствует симметричным и асимметричным колебаниям  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  [37]. По аналогии с анионами серной кислоты, интенсивность данной полосы оказывается больше при использовании электролитов с большей концентрацией щавелевой кислоты (S3O3 и S1O3).

Термическая обработка АОА сопровождается несколькими стадиями потери массы (рис. 4а). На первой стадии ( $\Delta m_1$ ) в диапазоне температур ниже  $800^\circ\text{C}$  происходит удаление воды. Величина  $\Delta m_1$  практически не зависит от используемого электролита и составляет  $\sim 3.8$  мас. % (табл. 2). Удаление воды происходит в несколько этапов. В диапазоне температур до  $\sim 300^\circ\text{C}$  наблюдается удаление молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , сорбированных стенками пор АОА. Менее выраженное уменьшение массы при больших температурах вплоть до  $800^\circ\text{C}$  соответствует разложению гидроксидов и оксигидроксидов алюминия. Дополнительным подтверждением двойственной химической природы воды в структуре АОА являются два широких максимума на масс-спектрах (рис. 4б), соответствующие массовому числу 18 ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ).

Резкая потеря массы при температуре  $\sim 900^\circ\text{C}$  ( $\Delta m_2$ ) сопровождается максимумом ионного тока на масс-спектрах для массовых чисел 16 ( $\text{O}^+$ ), 32 ( $\text{S}^+/\text{O}_2^+$ ) и 44 ( $\text{CO}_2^+$ ) (рис. 4б). Этот набор соответствует характерным продуктам термического разложения анионов щавелевой и серной кислот,

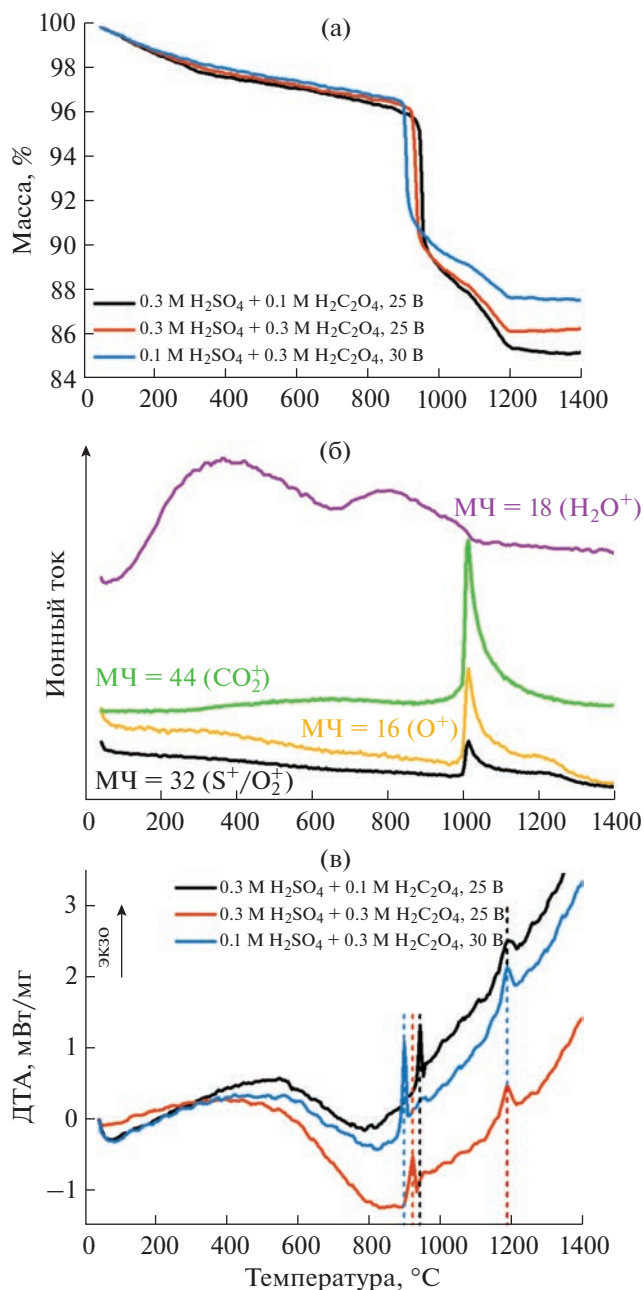


**Рис. 3.** Данные ИК-спектроскопии для анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот.

которые внедряются в структуру АОА в процессе анодирования. Потеря массы на данной стадии мало зависит от используемого электролита и составляет ~7.6 мас. % (табл. 2). В указанном диапазоне температур также виден резкий экзотермический максимум на кривых ДТА (рис. 4в), который, согласно литературным данным для индивидуальных электролитов, соответствует кристаллизации исходного аморфного материала в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в основном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [38–40].

Потеря массы на третьей стадии удаления примесей ( $\Delta m_3$ ) в диапазоне от 900 до 1200°C, напротив, в значительной степени определяется соотношением кислот в используемом электролите. В частности, относительное уменьшение  $\Delta m_3$  составляет более 50% при переходе от 3S1O к 1S3O. Это может свидетельствовать о том, что на данной стадии преимущественно разлагаются примесные анионы серной кислоты, тогда как анионы щавелевой кислоты менее устойчивы при нагреве и их удаление из структуры АОА в основном соответствует  $\Delta m_2$ . Аналогичные выводы можно сделать на основе сопоставления литературных данных по термическому поведению АОА, полученного в индивидуальных электролитах. Расчеты показывают, что отношение  $\Delta m_2/(\Delta m_2 + \Delta m_3)$  составляет ~90% для щавелевокислого АОА [39] и стремится к 60% для сернокислого материала [40].

После второго фазового перехода при температуре ~1200°C, который, согласно литературным данным для индивидуальных электролитов, соответствует кристаллизации в фазу корунда [38–40], дальнейшей потери массы не наблюдается. Это свидетельствует о формировании при данной температуре стехиометрического оксида алюми-



**Рис. 4.** Термические превращения анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот: термогравиметрические кривые (скорость нагрева 5 град/мин) (а); масс-спектры продуктов разложения для АОА, полученного в электролите состава 0.3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при 25 В (скорость нагрева 50 град/мин) (б); данные дифференциального термического анализа (скорость нагрева 5 град/мин) (в).

ния, не содержащего в составе примесей электролита.

Рассмотрим зависимости характерных температур термических превращений АОА, получен-

**Таблица 2.** Результаты термогравиметрического и дифференциального термического анализа анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот

| Параметр                         | 3S1O | 3S3O | 1S3O |
|----------------------------------|------|------|------|
| $\Delta m_1$ , мас. %            | 4.2  | 3.8  | 3.5  |
| $\Delta m_2$ , мас. %            | 7.7  | 7.9  | 7.2  |
| $\Delta m_3$ , мас. %            | 2.9  | 2.1  | 1.7  |
| $\Delta m_{\text{общ}}$ , мас. % | 14.8 | 13.8 | 12.4 |
| $T_\gamma$ , °C                  | 940  | 920  | 895  |
| $T_\alpha$ , °C                  | 1185 | 1185 | 1185 |
| $T_{\Delta m_2}$ , °C            | 945  | 930  | 900  |

Примечание.  $\Delta m_{1-3}$  – потеря массы на различных стадиях термического разложения (см. обозначения в тексте);  $\Delta m_{\text{общ}}$  – общая потеря массы при отжиге до 1400°C;  $T_\gamma$  – температура кристаллизации в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $T_\alpha$  – температура кристаллизации в фазу корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ );  $T_{\Delta m_2}$  – температура основной стадии потери массы при 900°C ( $\Delta m_2$ ).

**Таблица 3.** Химический состав анодного оксида алюминия, полученного анодированием алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот, для исходного материала и после отжига при 1000°C с закалкой (скорость нагрева 5 град/мин). Расчеты проведены на основе данных ТГ и РСМА

| Параметр                                    | 3S1O | 3S3O | 1S3O |
|---------------------------------------------|------|------|------|
| Исходный материал                           |      |      |      |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ , мас. % | 4.2  | 3.8  | 3.5  |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , мас. %        | 0.6  | 1.2  | 1.4  |
| $\text{SO}_4^{2-}$ , мас. %                 | 10.0 | 8.8  | 7.5  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. %            | 85.2 | 86.2 | 87.6 |
| После отжига при 1000°C                     |      |      |      |
| $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ , мас. % | 1.9  | 1.7  | 2.0  |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , мас. %        | 0.0  | 0.0  | 0.0  |
| $\text{SO}_4^{2-}$ , мас. %                 | 3.0  | 2.4  | 1.8  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мас. %            | 95.1 | 95.9 | 96.2 |

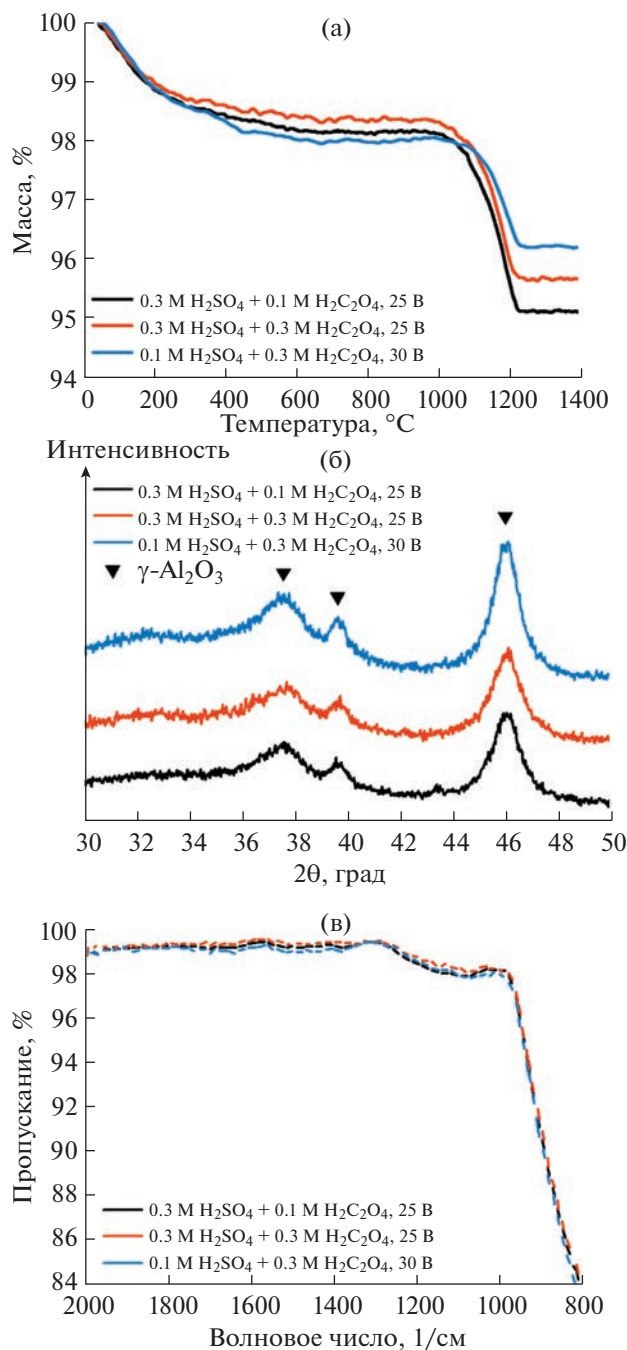
ного в различных электролитах (табл. 2). Отчетливо видно, что температура первого фазового перехода ( $T_\gamma$ ) уменьшается с увеличением концентрации щавелевой кислоты в электролите. Аналогичную зависимость демонстрирует положение основной стадии потери массы на шкале температур ( $T_{\Delta m_2}$ ). Это позволяет предположить, что рост массовой доли сульфатов как анионов, более устойчивых при высоких температурах по сравнению с оксалатами, увеличивает термиче-

скую стабильность АОА. Напротив, к моменту достижения температуры второго фазового перехода ( $T_\alpha$ ) примеси в составе АОА практически отсутствуют. Это приводит к тому, что  $T_\alpha$  почти не зависит от состава используемого электролита. Указанные характерные температуры термических превращений ( $T_\gamma$  и  $T_{\Delta m_2}$ ) для АОА, полученного в индивидуальных электролитах, также оказываются выше в случае применения сернокислого электролита, чем при использовании раствора щавелевой кислоты [38–40].

Для количественного определения соотношения сульфат- и оксалат-анионов в составе АОА данные ТГ дополнены результатами РСМА. Это позволило с помощью независимого метода установить соотношение серы и алюминия в исследованном материале. Массовую долю оксалат-анионов принимали равной разнице между потерей массы (по данным ТГ) в диапазоне температур от 800 до 1400°C ( $\Delta m_2 + \Delta m_3$ ) и массовой долей сульфат-анионов, рассчитанной из РСМА. Полученные массовые доли примесей различного состава представлены в табл. 3.

В среднем по трем используемым электролитам массовая доля анионов серной кислоты (~9 мас. %) практически на порядок превышает содержание оксалат-анионов (~1 мас. %). Это может быть следствием большей равновесной концентрации анионов серной кислоты по сравнению с анионами щавелевой кислоты для всех используемых электролитов из-за значительно большей степени диссоциации серной кислоты по сравнению с щавелевой (для серной кислоты  $\text{p}K_{a1} < 0$ ,  $\text{p}K_{a2} = 1.99$ ; для щавелевой кислоты  $\text{p}K_{a1} = 1.25$ ,  $\text{p}K_{a2} = 3.81$  [41]). При этом массовая доля сульфатов в составе АОА увеличивается с увеличением соотношения концентраций серной/щавелевой кислот в электролите. Аналогичное утверждение справедливо и для оксалат-анионов, массовая доля которых увеличивается с ростом соотношения концентраций щавелевой/серной кислот в электролите.

Для уточнения химического состава АОА после основной стадии потери массы при 900°C ( $\Delta m_2$ ) был проведен отжиг материала при 1000°C со скоростью нагрева 5 град/мин с последующей закалкой. Полученные пористые пленки исследованы с помощью ТГ, РСМА, РФА и ИК-Фурье-спектроскопии. Данные ТГ демонстрируют две стадии потери массы (рис. 5а). Вплоть до 500°C наблюдается удаление примесей, адсорбированных высокоразвитой поверхностью материала в процессе хранения на воздухе. Отметим, что для АОА характерно значительное увеличение площади поверхности вследствие кристаллизации материала в смесь низкотемпературных по-



**Рис. 5.** Термическое поведение, структура и состав АОА после отжига при 1000°C с закалкой (скорость нагрева 5 град/мин): термогравиметрия (скорость нагрева 20 град/мин) (а), рентгенофазовый анализ (б) и ИК-Фурье-спектроскопия (в).

лиморфных модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в основном γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) при температуре ~900°C (рис. 5б) [39, 42].

В диапазоне температур от 1000 до 1200°C наблюдается плавная потеря массы, которая в количественном выражении хорошо согласуется с потерей массы на стадии Δ*m*<sub>3</sub> для исходного матери-

ала (табл. 2). Отметим, что потеря массы на данной стадии согласуется в пределах погрешности с массовой долей сульфат-анионов, рассчитанной из соотношения серы и алюминия по данным РСМА. Таким образом, в составе АОА после отжига при 1000°C отсутствуют оксалат-анионы (табл. 3). Это подтверждает, что примеси щавелевой кислоты полностью удаляются на стадии Δ*m*<sub>2</sub> при 900°C. На ИК-спектрах АОА после отжига при 1000°C заметны слабые минимумы пропускания при ~1150 1/см, которые соответствуют остаточному содержанию сульфат-анионов (рис. 5в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодирование алюминия в электролитах на основе смесей серной и щавелевой кислот приводит к формированию пористых оксидных пленок. По данным РЭМ, расстояние между соседними порами пропорционально приложенному напряжению с коэффициентом 2.56 нм/В, тогда как диаметр пор в нижней части АОА мало зависит от условий анодирования и составляет ~21 нм.

В составе пористых пленок, полученных в смешанных электролитах, присутствует сорбированная и химически связанная вода, массовая доля которой (~3.8 мас. %) практически не зависит от используемого электролита. Массовые доли примесных анионов серной и щавелевой кислот в составе АОА экспериментально определены с помощью термогравиметрии и рентгеноспектрального микроанализа и составляют в среднем 8.8 и 1.2%, соответственно. Увеличение концентрации серной кислоты в электролите приводит к увеличению массовой доли сульфатов в материале, которые за счет большей устойчивости при высоких температурах по сравнению с оксалатами увеличивают термическую стабильность АОА (в частности, температуру кристаллизации исходно аморфного АОА в смесь низкотемпературных полиморфных модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Отметим, что сульфаты присутствуют в составе АОА вплоть до кристаллизации материала в фазу корунда при ~1200°C, тогда как оксалаты менее термически устойчивы и полностью разлагаются при температуре ~1000°C.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

И.В. Росляков, И.В. Колесник и К.С. Напольский благодарят за поддержку Междисциплинарную научно-образовательную школу Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды". Авторы признательны Д.Д. Холманских (МГУ) за помощь в получении пористых пленок АОА и Т.Б. Шаталовой (МГУ) за помощь в проведении экспериментов методами ТГ/ДТА. Исследования методами РЭМ, РСМА и РФА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Методы

ТГ, ДТА и ИК-Фурье-спектроскопии реализованы на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского университета.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-60088).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domagalski J.T., Xifre-Perez E., Marsal L.F. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 430. <https://doi.org/10.3390/nano11020430>
2. Petukhov D.I., Chernova E.A., Kapitanova O.O. et al. // *J. Membr. Sci.* 2019. V. 577. P. 184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.041>
3. Roslyakov I.V., Petukhov D.I., Napolskii K.S. // *Nanotechnology*. 2021. V. 32. P. 33LT01. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abfeea>
4. Petukhov D.I., Kan A.S., Chumakov A.P. et al. // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 621. P. 118994. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118994>
5. Valeev R., Romanov E., Beltukov A. et al. // *Phys. Status Solidi C*. 2012. V. 9. P. 1462. <https://doi.org/10.1002/pssc.201100677>
6. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Leontiev A.P. et al. // *Beilstein J. Nanotechnology*. 2021. V. 12. P. 957. <https://doi.org/doi:10.3762/bjnano.12.72>
7. Ryzhkov I.I., Kharchenko I.A., Mikhlin E.V. et al. // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2021. V. 176. P. 121414. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121414>
8. Lee Y.H., Chang I., Cho G.Y. et al. // *Int. J. Precision Engineering Manufacturing-Green Technology*. 2018. V. 5. P. 441. <https://doi.org/10.1007/s40684-018-0047-0>
9. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Evdokimov P.V. et al. // *Sens. Actuators, B*. 2021. V. 330. P. 129307. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129307>
10. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Tymbarenko D.M. et al. // *Sens. Actuators, A*. 2021. V. 317. P. 112457. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112457>
11. Santos A. // *J. Mater. Chem. C* 2017. V. 5. P. 5581. <https://doi.org/10.1039/C6TC05555A>
12. Szwachta G., Bialek E., Wlodarski M. et al. // *Nanotechnology*. 2022. V. 33. P. 455707. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac83ca>
13. Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. // *Electrochim. Commun.* 2019. V. 100. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.027>
14. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 241. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.140>
15. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 307. P. 13. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.098>
16. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 7819. <https://doi.org/10.1021/am401585q>
17. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V. et al. // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 226. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.142>
18. Masuda H., Hasegawa F., Ono S. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L127. <https://doi.org/10.1149/1.1837634>
19. Masuda H., Fukuda K. // *Science*. 1995. V. 268. P. 1466. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
20. Nishinaga O., Kikuchi T., Natsui S. et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 2748. <https://doi.org/10.1038/srep02748>
21. Akiya S., Kikuchi T., Natsui S. et al. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. P. 471. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.162>
22. Masuda H., Yada K., Osaka A. // *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 37. P. L1340. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.L1340>
23. Almasi Kashi M., Ramazani A., Noormohammadi M. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. P. 7032. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/22/025>
24. Almasi Kashi M., Ramazani A., Mayamai Y. et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2010. V. 49. P. 015202—1. <https://doi.org/10.1143/JJAP.49.015202>
25. Xu Y.F., Liu H., Li X.J. et al. // *Mater. Lett.* 2015. V. 151. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.049>
26. Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mazurenko N.I. et al. // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 98. P. 143. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00185-2](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00185-2)
27. Ширин Н.А., Росляков И.В., Берекчиан М.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 67. № 6. С. 868.
28. Lee Y.H., Ren H., Wu E.A. et al. // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 2943. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02344>
29. Kousar R., Kim S.H., Byun J.Y. // *J. King Saud University - Engineer. Sci.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.09.003>
30. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И. и др. // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 11. С. 999.
31. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. // *Nat. Methods*. 2012. V. 9. P. 671. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
32. Программы для анализа упорядочения пор в анодном оксиде алюминия. <http://www.eng.fnm.msu.ru/software/>
33. Lee W., Park S.J. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 7487. <https://doi.org/10.1021/cr500002z>

34. *Parkhutik V.P.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 1258.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/25/8/017>
35. *Kim M., Kim H., Bae C. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 26789.  
<https://doi.org/10.1021/jp507576c>
36. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991.
37. *Vrublevsky I., Chernyakova K., Ispas A. et al.* // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 938.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.12.027>
38. *Mata-Zamora M.E., Saniger J.M.* // Revista Mexicana de Fisica. 2005. V. 51. P. 502.
39. *Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 381. P. 125159.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125159>
40. *Roslyakov I.V., Shirin N.A., Berekchiian M.V. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109840.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109840>
41. *Lide D.R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84<sup>th</sup> ed. CRC Press (2003).
42. *Mardilovich P.P., Govyadinov A.N., Mukhurov N.I. et al.* // J. Membr. Sci. 1995. V. 98. P. 131.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00184-Z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00184-Z)