DOI: 10.17117/na.2016.10.03.398

Поступила (Received): 06.10.2016

<http://ucom.ru/doc/na.2016.10.03.398.pdf>

Овеченко Д.С., Бойченко А.П.
Влияние термообработки алюминиевого анода
на его электрохемилюминесценцию

Ovechenko D.S., Boychenko A.P.
Effect heat treatment aluminum anode on
his electrochemiluminescence

Представлены результаты исследований электрохемилюминесценции (ЭХЛ) в 0,008 М растворе щавелевой кислоты предварительно обработанного при ~773 К алюминиевого анода. Установлено, что термообработанная область металла дает спектрально отличный цвет свечения ЭХЛ по сравнению с необработанной областью

Ключевые слова: оксид алюминия, алюминиевый анод, электрохемилюминесценция

The results of studies of electrochemiluminescence (ECL) in 0,008 M oxalic acid solution is pretreated at about 773 K aluminum anode. It was established that a metal heat-treated region gives excellent color spectral luminescence of ECL in comparison with the untreated area

Key words: aluminum oxide, aluminum anode, electrochemiluminescence

Овеченко Дмитрий Сергеевич

Магистр

Кубанский государственный университет
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Ovechenko Dmitry Sergeevich

Master

Kuban state university
Krasnodar, Stavropolskaya st., 149

Бойченко Александр Павлович

Доктор физико-математических наук, доцент
Кубанский государственный университет
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Boychenko Aleksandr Pavlovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor
Kuban state university
Krasnodar, Stavropolskaya st., 149

Как известно толщина рентгеноаморфного защитного слоя оксида алюминия (Al_2O_3) при повышении температуры до ~673 К на воздухе незначительно возрастает вследствие частичной дегидратации входящих в него гидроокислов металла (байерита и бемита) [1, 2]. В интервале 773–873 К растёт скорость окисления алюминия (Al), что связывают с нарушением целостности пленки оксида вследствие кристаллизации аморфного Al_2O_3 и образованием его γ -формы. Одновременно усиливается «растрескивание» Al_2O_3 за счет отличия величины его коэффициента линейного расширения от того же параметра у металла [2, 3]. Перечисленные эффекты, особенно увеличение толщины оксидного слоя, должны существенно влиять на характер электрохемилюминесценции (ЭХЛ) Al при его электролитическом анодировании. Результатам проверки этого предположения посвящена настоящая работа.

Исследования проводились на Al-проволоке диаметром 0,003 м и длиной 0,03 м, соответствующей её погруженной части в 0,008 М раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) [4–6]. Перед электролитическим анодированием нижняя часть проволоки в 0,01 м подвергалась термообработке на воздухе при температуре ~ 773 К. После чего она размещалась в электролитической ячейке с таким же по геометрии Al-катодом (не подвергавшимся термообработке) и последующим электролизом $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении $128 \pm 0,1$ В. В течение эксперимента температура раствора поддерживалась на уровне $298 \pm 0,5$ К. Одновременно с фотографической регистрацией (фотоаппарат Nikon Coolpix L820) только светящегося анода измерялась плотность протекающего через электролит тока, составляющего (за время фоторегистрации ЭХЛ) $203,3 \pm 0,2$ А/м². Последовательность изменения во времени характера свечения и структуры ЭХЛ Al-анода в 0,008 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ представлена на серии фотографий.

Последовательность изменения характера и структуры ЭХЛ Al-анода в течение:
а – 5 с; б – 15 с; в – 25 с; г – его оптическое изображение на 30 с электролиза

На фотографиях четко выделяется термообработанная область анода в виде цветовых (спектральных) различий диффузного свечения ЭХЛ по сравнению с необработанной областью Al. Эти различия сохраняются в течение всего времени электролиза. Однако распределение структуры ЭХЛ на Al-аноде неоднородно и носит очаговый характер. Начинающиеся с концевой части электрода очаги округлой формы желтого цвета постепенно сливаются, образуя своеобразный «чехол» того же цвета свечения, неравномерно покрывающий боковую поверхность анода. Названной неравномерности соответствует инородное образование черно-коричневого оттенка (см. рис. г), по нашим предположениям являющееся углеродсодержащим продуктом разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, распределенным в пористой структуре Al_2O_3 . Одновременно с описанным процессом к 25 секунде электролиза исчезает диффузное свечение голубовато-зеленого цвета, соответствующее термообработанной области.

Наблюдаемую закономерность можно объяснить на основе следующих предположений. Возрастание толщины слоя Al_2O_3 над барьерным после термообработки Al приводит к образованию на его поверхности своеобразного двухслойного конденсатора, напряженность поля в котором перераспределяется согласно электро-геометрическим характеристикам каждого из слоев. (При этом необязательно распределение слоев параллельно поверхности металла, но и перпендикулярно, что, например, имеет место для пор Al_2O_3 в его нанопористой структуре.) В слое с наибольшей напряженностью электрического поля наиболее интенсифицирован процесс плазменного электролиза [7] с обилием продуктов разнообразных реакций, присущих газоразрядной плазме [7, 8]. Таким из низкомолекулярных продуктов может быть углерод, образуемый из высокомолекулярного соединения типа $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Одновременно с данным процессом продолжится рост оксидной пленки. Причем на необработанной части Al-провода он будет идти медленнее, чем на термообработанной, как не имеющего «затравочных» центров формирования ее упорядоченной (или наоборот) структуры. Кроме того, вследствие локализации наибольшей напряженности электрического поля на термообработанном участке растущий слой Al_2O_3 [9] способен вбирать в себя (абсорбировать) примеси в виде включений из твердых продуктов электролиза. Вследствие чего к концу плазменно-электролизного процесса на поверхности Al-анода будут располагаться два слоя Al_2O_3 с кардинально отличными друг от друга электро-геометрическими характеристиками. Один слой большей толщины, занимающий область термообработки и содержащий примеси от продуктов электролиза, а другой – необработанную область меньшей толщины без примесей (или с их минимальной концентрацией).

К высказанному предположению о первоначальном различии толщин оксидных пленок на термообработанном и необработанном участках Al-анода приводит экспериментально наблюдаемое на них различие свечения ЭХЛ, сразу же возникающее в момент приложения напряжения к электродам электролитической ячейки. Как отмечалось выше, эти различия сохраняются на названных участках за весь интервал времени исследования электролиза независимо от изменения спектрального состава излучения на каждом из них. Таким образом, метод ЭХЛ позволяет выявить термообработанные участки металлического Al и, по-видимому, подобные на нем области Al_2O_3 , способные образоваться от других факторов воздействия.

Список используемых источников:

1. Hunter M., Fowle P. Natural and thermally formed oxide films on aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 1956. Vol. 3. № 9. P. 482–485.
2. Vargel C. *Corrosion of aluminium*. Hardbound. Elsevier, 2004. 700 p.
3. Коршунов А.В. Влияние размеров и структуры частиц порошков алюминия на закономерности их окисления при нагревании в воздухе // *Известия ТПУ. Сер. Химия*. 2009. Т. 315, № 3. С. 5–11.
4. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. Электрохемилюминесценция алюминиевого анода в растворах щавелевой и лимонной кислот // *Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Тр. XVII Междунар. конф.* Ульяновск: УлГУ, 2014. С. 165–166.
5. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. Электрохемилюминесценция импульсно анодируемого алюминия в растворах щавелевой и лимонной кислот // *Глобализация науки: проблемы и перспективы: Сб. статей Междунар. Науч.-пр. конф.* Уфа: «ОМЕГА САЙНС», 2015. С. 6–8.

6. Овеченко Д.С., Бойченко А.П. О временных параметрах импульсов электрохемилуминесценции при импульсом анодировании алюминия в растворах щавелевой и лимонной кислот // Динамика развития современной науки: Сб. статей Междунар. науч.-пр. конф. Уфа: «ОМЕГА САЙНС», 2015. С. 15–17.
7. Аверьянов Е.Е. Вопросы теории образования и формирования анодных оксидов. Дис. д-ра техн. наук. Казань, 2004. 274 с.
8. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. М., Машиностроение, 1988. 224 с.
9. Лазарук С.К., Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б. Влияние локальной напряженности электрического поля на формирование упорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия // ЖТФ. 2015. Т. 85, Вып. 9. С. 86–90.

© 2016, Овеченко Д.С., Бойченко А.П.

Влияние термообработки алюминиевого анода на его электрохемилуминесценцию

© 2016, Ovechenko D.S., Boychenko A.P.

Effect heat treatment aluminum anode on his electrochemiluminescence