

УДК 66-9,661; 544.653.3

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБИНЫ НАНООТВЕРСТИЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ АЛЮМИНИИ ПРИ ЕГО ВЫСОКОВОЛЬТНОМ АНОДИРОВАНИИ

Е.Д. Рябков*, А.П. Антропов, Н.К. Зайцев, Н.А. Яштулов

*(МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова; *e-mail: yegordryabkov@gmail.com)*

Предложены два альтернативных подхода к определению глубины наноотверстий (наноямочек), образующихся в металлическом алюминии при его высоковольтном анодировании. Первый подход заключается в электронно-микроскопическом исследовании среза металлического слоя, полученного методом ионной резки с использованием напыленного защитного платинового слоя, что позволяет непосредственно наблюдать массив наноямочек. Второй метод (косвенный) заключается в изготовлении медных реплик с металлического алюминиевого слоя с последующим электрохимическим определением суммарной поверхности медного электрода и расчете высоты медного нановорса. Показано, что оба подхода приводят к одинаковым результатам.

Ключевые слова: медные наноструктуры, вольтамперометрия, анодирование алюминия, сканирующая электронная микроскопия.

Возрастающие требования к экологической, информационной и технологической безопасности вызывают интерес к новым катализаторам и альтернативным источникам энергии, которые используют возобновляемые ресурсы и повышают эффективность использования невозобновляемых ресурсов, а также к автономным источникам тока для различных технических устройств и летательных аппаратов. Задача увеличения эффективности химических источников тока, в частности топливных элементов, а также систем электролиза воды является актуальной по двум основным причинам. Прежде всего, системы типа «электролизер – топливный элемент» необходимы для функционирования и эксплуатации альтернативных источников энергии, общим для которых является переменная мощность. Эффективная эксплуатация подобных источников энергии невозможна без существования энергетических буферов, т.е. систем, позволяющих сгладить или компенсировать колебания мощности исходных источников энергии. Один из подходов к увеличению эффективности химических источников тока – переход к электродным материалам с модифицированной поверхностью, в том числе к нановорсистым электродам. К таким материалам относятся металлические ленты и пластины с гарантированной шероховатостью в виде микро- и наноразмерных игл или столбиков, так называемые

нановорсистые или ультрадисперсные материалы, характеризующиеся высокой каталитической активностью. Методы синтеза подобных материалов интенсивно разрабатываются [1–6]. Композиты, созданные с использованием нанопористого оксида алюминия, применяют для создания магнитных записывающих материалов [7–8], оптических устройств [9], функциональных электродных материалов [10, 11], электрохромных [12] и электролюминесцентных [13] дисплеев. При этом в качестве матрицы для дальнейшего приготовления функциональных материалов используют алюминий-оксидный слой, а металлический слой удаляют.

Металлический слой, хотя и обеспечивает значительно меньшее аспектное отношение образующихся в нем нанодырочек, обладает значительным преимуществом – механической прочностью. Алюминиевая лента допускает непрерывную обработку путем протягивания через реактор, т.е. применяется химико-технологическая обработка. При этом результаты наноперфорации металлической части также представляют интерес. Ранее нами было показано [14], что сформированный на металлической части анодированного алюминия никелевый нановорсистый электрод, модифицированный палладием, обеспечивает токовую отдачу за счет реакции окисления метанола в 100–150 раз большую, чем гладкий никелевый электрод при их

равной площади. В связи с этим возникает задача получения метрологической характеристики образующегося после высоковольтного анодирования металлического алюминиевого слоя. Если определить диаметр отверстий и расстояние между ними можно непосредственно методом электронной микроскопии [14], то определить глубину отверстий в металлическом слое сложнее, чем в металлооксидном, так как металлический слой в отличие от металлооксидного при непосредственной ионной резке сплавляется.

В настоящей работе сделана попытка с помощью платинового защитного слоя измерить глубину наноотверстий (наноямочек) в анодированном алюминиевом слое методом ионной резки с последующим электронно-микроскопическим сканированием под углом 45 град. и, опираясь на полученные таким образом результаты, разработать робастный метод оперативного определения глубины наноотверстий в металлической части анодированного алюминия. Этот метод предусматривает промежуточное получение нановорсистых медных электродов, определение их суммарной удельной поверхности и расчет высоты нановорса. При этом мы допускаем, что последний показатель соответствует глубине наноотверстий. Результаты определения высоты нановорса сопоставляются с результатами непосредственного определения глубины наноямочек в алюминии указанным методом ионной резки.

Экспериментальная часть

Формирование алюминиевых матриц выполняли на образцах алюминиевой фольги с чистотой 98,5%. В качестве фонового электролита использовали 0,3 М ортофосфорную кислоту. Из раствора был удален кислород путем продувания спектрально чистого аргона, причем во время анодирования продувание газа продолжалось. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку диаметром 0,5 мм и длиной 10 см. В качестве источника напряжения использовали специально сконструированный потенциостат с рабочим диапазоном стабилизированного напряжения от 10 до 300 В, разрешенным максимальным током до 10 А и точностью поддержания напряжения 0,5 В. Образец алюминиевой фольги с неизолированной площадью 2 см² помещали в снабженную магнитной мешалкой «РИТМ-01» («Эконикс-Эксперт», Россия) ячейку, представляющую собой лабораторный стакан емкостью

500 мл. Для получения очищенной поверхности алюминия алюминий-оксидный слой удаляли путем выдерживания в течение 30 мин в 0,1 М растворе карбоната натрия при 100 °С. Обработанный в течение выбранного времени и при выбранном напряжении образец промывали бидистиллированной водой, высушивали на воздухе в течение 24 ч, получали увеличенное изображение на оптическом микроскопе, фотографировали и далее исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-SU8200» (Япония) в низковольтном низкотемпературном режиме (при ускоряющем напряжении 20 кВ и 77 К). Сканирующая электронная микроскопия была основным методом определения числа и размера отверстий (углублений) на поверхности алюминия. Для получения сканированной микрофотографии скола алюминиевого слоя использовали электронный микроскоп «Лура3 Tescan Amberg» с функциями вакуумного напыления и ионной резки. На поверхность анодированного алюминия наносили платиновый защитный слой путем вакуумного напыления перпендикулярно плоскости алюминия, чтобы платина проникла в поры, затем проводили галлий-ионную резку под углом 45 град. и выполняли SEM-сканирование с тем же ракурсом (под углом 45 град.), как показано на рис. 1. Боковые срезы отверстий в алюминии проявляются на микрофотографии как парные светлые треки на темном фоне.

Для приготовления медной реплики алюминиевую матрицу с площадью неизолированной поверхности 2 см² помещали в 0,1 М раствор сульфата меди и выдерживали при потенциале –0,6 В относительно хлорид-серебряного электрода сравнения в течение 120 мин. После этого алюминиевый слой удаляли путем растворения в 1 М гидроксиде натрия, оставляя образец замоченным на ночь. Далее образец промывали бидистиллированной водой, высушивали в токе сухого азота, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе «Лура3 Tescan Amberg» и циклической вольтамперометрии. Первичную обработку изображений электронных микрофотографий алюминиевых матриц и медных реплик проводили с применением собственной программы микроскопа «Hitachi-SU8200». Для циклической вольтамперометрии использовали вольтамперометрический анализатор «Экотест-ВА» («Эконикс-Эксперт», Россия). Медный электрод, использованный для сравнения, представлял собой медную проволоку диаметром 2 мм, за-



Рис. 1. Схема определения глубины отверстий в алюминии методом ионной резки с защитным слоем. Серым показан алюминий, черным – защитный платиновый слой

прессованную в тефлон, причем использовался только ее полированный торец. Таким образом, площадь массивного медного электрода составляла $3,14 \text{ мм}^2$.

Результаты и их обсуждение

SEM-микрофотографии анодированного алюминиевого слоя после удаления алюминий-оксида, приведенные в нашей предыдущей работе [14], позволяют определять диаметры нанодырочек и расстояния между ними. Однако определение глубины нанодырочек в металлическом алюминиевом слое вызывает трудности, связанные с легкоплавкостью алюминия. При попытках применить метод ионной резки нанодырочки оказываются заплавленными и определить их глубину становится невозможным. Поэтому мы применили сочетание нанесения защитного слоя и метода ионной резки. Поскольку платина, обладающая высокой температурой плавления, при напылении проникает внутрь алюминиевых нанодырочек, они не заплавляются при последующей ионной резке. На рис. 2 показан алюминиевый слой с напыленным участком платинового защитного слоя.

На рис. 3 показана SEM-микрофотография полученной алюминиевой поверхности с платиновым защитным слоем после ионной резки. На фоне алюминиевой матрицы с остаточной структурой находится бесструктурный напыленный слой платины (1). Нижняя половина платинового слоя (2) удалена, но так как платина при напылении проникла внутрь алюминиевых нанодырочек, они не заплавлены и их сечения проявляются на микрофотографии в виде светлых парных полосок, расстояние меж-

ду которыми отражает внутреннюю хорду этого сечения. Как видно из рис. 3, видимая глубина отверстий колеблется от 0,2 до 1,0 мкм. Однако, поскольку мы рассматривали их под углом 45 град. (рис. 1), наблюдаемый размер меньше истинного в $1/\sin 45^\circ$, т.е. в $2^{0,5}$ раза. Поэтому для определения истинного размера необходимо умножить видимую длину на $2^{0,5}$, т.е. на 1,4. Таким образом, глубина отверстий h колеблется от 0,3 до 1,4 мкм.

Медь выбрана в качестве материала для получения измерительных реплик, так как для меди существует электрохимический процесс, позволяющий определить изменение удельной площади поверхности. Оксиды меди обладают ярко выраженными основными свойствами, амфотерность меди проявляется крайне слабо. Это позволяет использовать медные электроды в сильнощелочных растворах, причем образующиеся на поверхности электрода оксиды остаются нерастворимыми.

Измерение высоты получаемых медных структур с помощью анализа вольтамперограмм собственного разряда-ионизации меди проводили следующим образом. Готовили алюминиевый анодированный слой, затем медные реплики, как описано в экспериментальной части, осуществляли токоподвод путем обычной пайки, вклеивая нановорсистые пластины в корпус с помощью эпоксидной смолы. Готовили серию электродов с рабочей поверхностью из материала реплик. Видимую площадь рабочей поверхности изготовленных электродов измеряли с помощью цифрового микроскопа. Электроды исследовали на стенде с вольтамперометрическим анализатором в режиме циклической вольтамперометрии

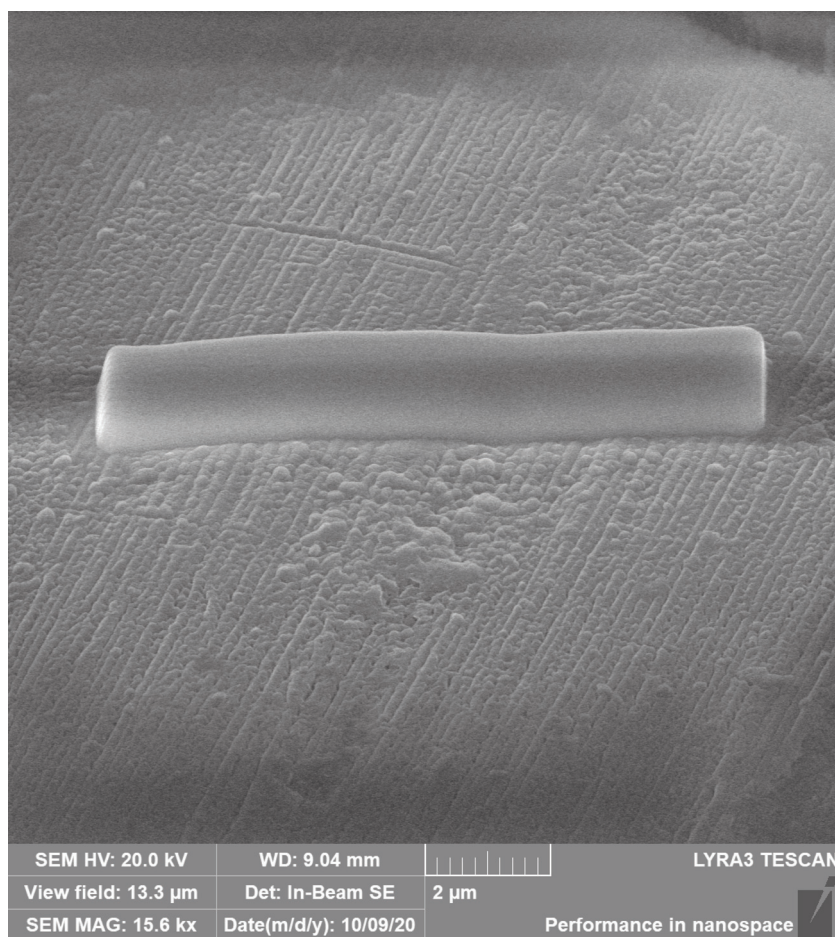


Рис. 2. SEM-микрофотография полученной алюминиевой поверхности с платиновым защитным слоем до ионной резки. На фоне алюминиевой матрицы с остаточной структурой находится бесструктурный напыленный слой платины

Коэффициент увеличения площади удельной поверхности определяли методом циклической вольтамперометрии по увеличению площади пика, соответствующего восстановлению поверхностной пленки оксида меди(II), образующейся на поверхности медного электрода в щелочной среде при положительных потенциалах [17], т.е. фактически методом микрокулонометрии. Для нановорсистого электрода суммарную площадь поверхности рассчитывали по отношению площадей токовых пиков, соответствующих восстановлению поверхностной пленки оксида меди(II) на поверхности массивного медного электрода (рис. 4, 1) и нановорсистого медного электрода (рис. 4, 2).

Для измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) использовали фоновый электролит 0,1 М NaOH (диапазон ЦВА от -800 до 800 мВ относительно хлорид-серебряного электрода, скорость сканирования 24 мВ/с). Проводили запись 10 полных циклов, затем данные усред-

няли. При одинаковой геометрической площади образцов отношение площадей пиков составило $8,2$. Таким образом, коэффициент увеличения поверхности электрода за счет наноструктурирования (K) составил $8,2$. Если принять форму нановорсинок за цилиндрическую, то окажется, что дополнительная площадь поверхности создается исключительно поверхностями цилиндрических нановорсинок. Она в $(K - 1)$ раз больше, чем исходная площадь поверхности и составляет для $1 \text{ мкм}^2 \cdot (K - 1) = 7,2 \text{ мкм}^2$. Используя метод сканирующей электронной микроскопии, можно определить средний диаметр нановорсинок (D) и их число на единицу площади (n). На рис. 5 показана SEM-микрофотография той же самой медной нанорепублики.

На микрофотографии показано, что средний диаметр нановорсинок D составляет $0,20 \text{ мкм}$, а их число (N) на участке площадью ($S_{\text{пов.}}$), равной 25 мкм^2 составляет 676 шт., что соответствует числу ворсинок на 1 мкм^2 ($n = 27,0$).

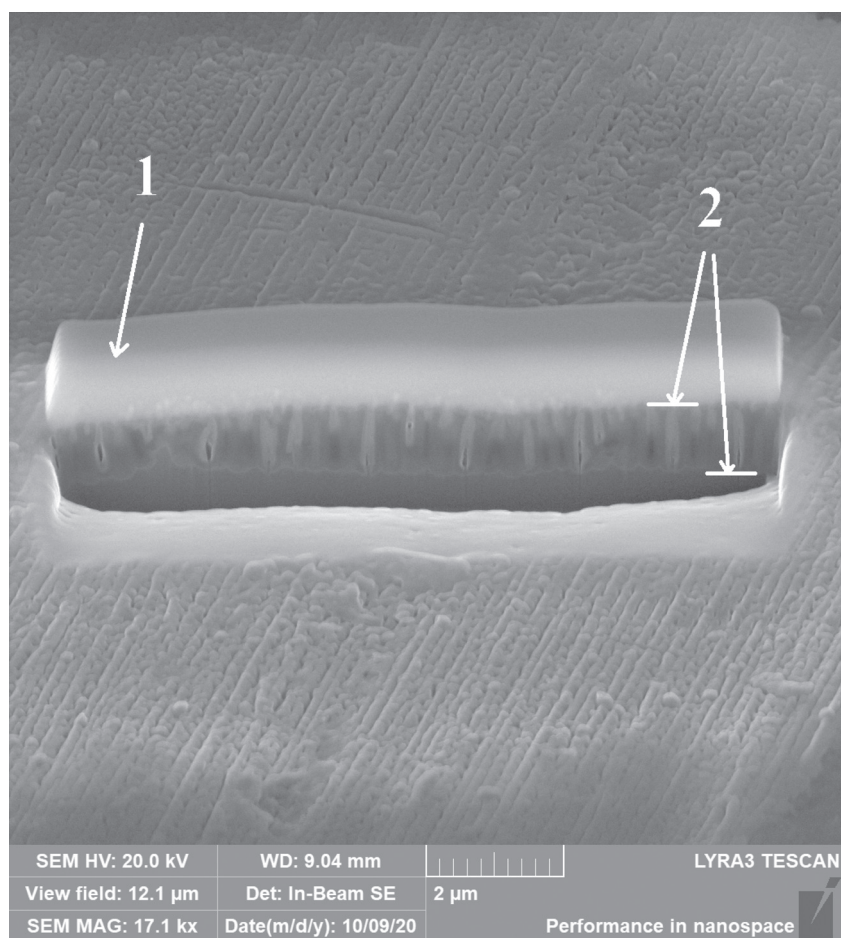


Рис. 3. SEM-микрофотография полученной алюминиевой поверхности с платиновым защитным слоем после ионной резки

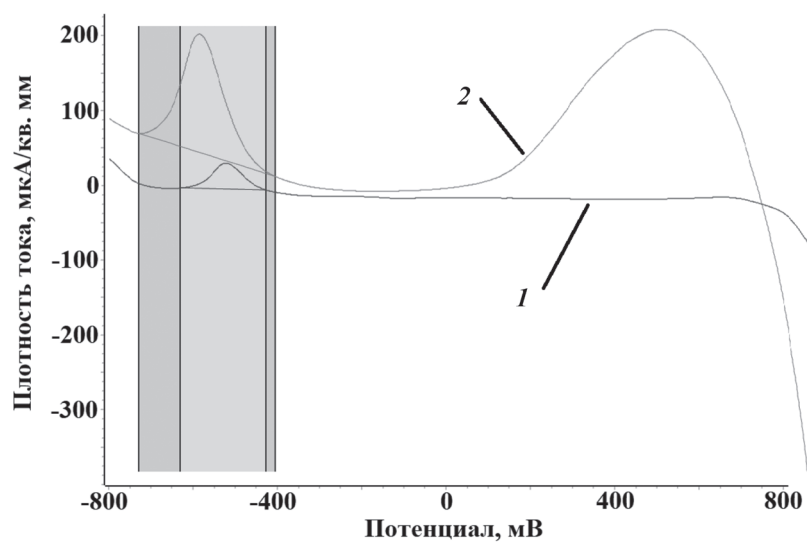


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы массивного (1) и нановорсистого (2) медных электродов

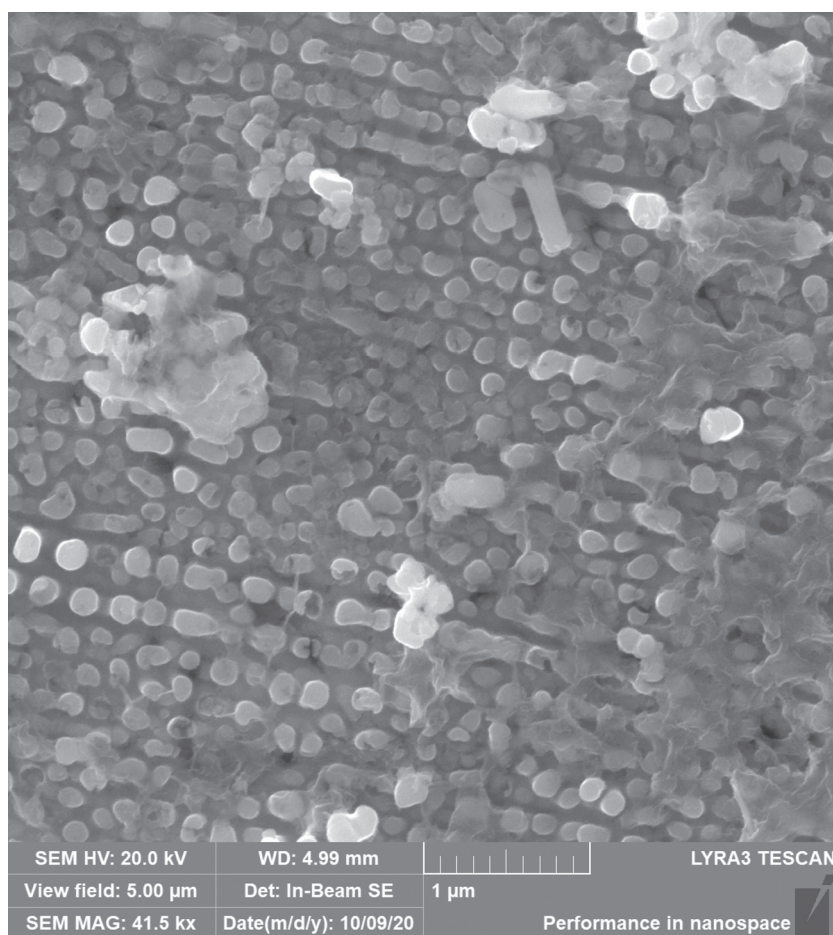


Рис. 5. SEM-микрофотография медной нанореплики, на которой сделаны указанные выше эксперименты

Соответственно, площадь боковых поверхностей этого числа нановорсинок на 1 мкм^2 составляет $7,2 \text{ мкм}^2$. Она представляет собою произведение площади поверхности одной нановорсинки (S) на число нановорсинок, приходящееся на 1 мкм^2 (n). Таким образом, площадь поверхности одной нановорсинки (S) составляет в среднем $(K - 1)/n = 7,2/27 = 0,267 \text{ мкм}^2$. Поскольку площадь боковой поверхности цилиндра определяется формулой $S = \pi Dh$, то средняя высота нановорсинки h может быть определена формулой:

$$h = (K - 1) \times S_{\text{пов.}} / N\pi D = (8,2 - 1,0) \times 25 \text{ мкм} / (676 \times 3,14 \times 0,2 \text{ мкм}) = 0,43 \text{ мкм}.$$

Полученный результат входит в диапазон, определенный непосредственно методом электронной микроскопии с применением защитного слоя и ионной резки, однако приготовление медной реплики и определение ее суммарной удельной поверхности намного дешевле, проще и оперативнее. Такой метод определения суммарной площади нановорсистой поверхности медной реплики позволяет сразу получить усредненную

величину глубины отверстий в анодированном алюминии. (Необходимо отметить, что расстояние между парными светлыми полосками на рис. 3 может быть $> 0,2 \text{ мкм}$, но это связано с тем, что ионная резка не обязательно пересекает нанодырочку точно по диаметру, а с большой вероятностью режет ее по более короткой хорде. Поэтому определение диаметра нановорсинок следует делать не по сечениям наноотверстий, а по фронтальному снимку).

Таким образом, предложены два метода определения глубины наноотверстий, созданных на поверхности металлического алюминия путем высоковольтного анодирования: прямой метод ионной резки с платиновым защитным слоем и косвенный электрохимический метод по суммарной поверхности нановорсистой медной реплики. Результаты применения обоих методов согласуются между собою.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Российской Федерации № 0706-2020-0020.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levina E.E., Katorova N.S., Pestrikov P.P., Kardash T.Yu., Solovyov L.A., Napolskii K.S. // Surface and Coatings Technology Vol. 381. N 15 January. 2020. P. 125159.
- Goncharova A.S., Napolskii K.S., Skryabina O.V., Stolyarov V.S., Levin E., Egorov S.V., Eliseev A.A., Kasumov Y.A., Ryazanov V.V., Tsirlina G.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. Vol. 22. N 26. P. 14953. P. (DOI: 10.1039/D0CP01111H).
- Shehreen Aslam, Anindita Das, Manoj Khanna, Bijoy Kumar Kuanr // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Iss. 838. P. 155566.
- Jingui Li, Hongyang Weia, Kai Zhao, Meifeng Wang, Dongchu Chen, Min Chen. // Thin Solid Films. Vol. 713. N 1 November. 2020. P. 138359.
- Suppanat Chumnanwat, Yuto Watanabe, Naoko Taniguchi, Hidenori Higashi, Akio Kodama, Takafumi Seto, Yoshio Otani, Mikio Kumita. // Energy. Vol. 208. N 1 October. 2020. P. 118370.
- Mohammad Noormohammadi, Zahra Sabaghpour Arani, Abdolali Ramazani, Mohammad Almasi Kashi, Soheila Abbasimofrad // Electrochimica Acta. Vol. 354. N 1. September. 2020. P. 136766.
- Kawai S., Ueda R. // J. Electrochem. Soc. 1975. Vol. 122. N 1. P. 32 (DOI: 10.1149/1.2134152).
- Shiraki M., Wakui Y., Tokushima T., Tsuya N. // IEEE Trans. Magn. 1985. Vol. 21. N 5. P. 1465 (DOI: 10.1109/TMAG.1985.1064078).
- Saito M., Kirihara M., Taniguchi T., Miyagi M. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 55. N 7. P.607 (DOI: 10.1063/1.101572).
- Miller C.J., Majda M. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. N 5. P. 1419 (DOI: 10.1021/ja00291a056).
- Tierney M.J., Martin C.R. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. N 12. P. 3789 (DOI: 10.1149/1.2086302).
- Yoshino T., Baba N. // Nippon Kagaku Kaishi. 1983. Vol. 1983. N 6. P. 955 (DOI: 10.1246/nik-kashi.1983.955).
- Mizuki I., Yamamoto Y., Yoshino T., Baba N. // J. Met. Surf. Finish. Soc. Japan. 1987. Vol. 38. N 12. P. 561 (DOI: 10.4139/sfj1950.38.561).
- Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А. // Тонкие химические технологии. 2021. № 2. С. 14.
- Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Баканина Ю.Н., Кукушкина Н.Н. // ЖАХ. 1998. Т. 53. № 10. С. 1075.
- Черкасов Д.А., Загорский Д.Л., Хайбуллин Р.И., Муслимов А.Э., Долуденко И.М. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. Вып. 9. С. 1531.
- Мартынов Л.Ю., Ситникова Т.В., Лазов М.А., Ловчиновский И.Ю., Зайцев Н.К. // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 1. С. 22.

Поступила в редакцию 11.04.2021

Получена после доработки 14.04.2021

Принята к публикации 20.05.2021

METHODS FOR DETERMINING THE DEPTH OF NANOHOLES IN METAL ALUMINUM AT ITS HIGH-VOLTAGE ANODIZATION

E.D. Ryabkov*, A.P. Antropov, N.K. Zaitsev, N.A. Yashtulov

(MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies; *e-mail: yegordryabkov@gmail.co)

Two alternative approaches to determining depth of nanopores (nanoholes) formed on metallic aluminium during its high-voltage anodizing were suggested. The first approach consists in electron microscopic examination of a cut metal layer by ion cutting using a sprayed protective platinum layer, which allows direct observation of an array of nanopores. The second approach is an indirect one, and it consists in creating of copper replicas from a metallic aluminium layer, followed by electrochemical determination of total surface of copper electrode and calculation of copper nanowool height. The two approaches are shown to lead to the same results.

Key words: copper nanostructures, voltammetry, aluminum anodizing, scanning electron microscopy.

Сведения об авторах: Рябков Егор Данилович – аспирант МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (yegordryabkov@gmail.co); Антропов Алексей Петрович – доцент МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, канд. техн. наук (antropov@fasie.ru); Зайцев Николай Конкордиевич – доцент МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (nk_zaytsev@mail.ru); Яштулов Николай Андреевич – зав. кафедрой нанотехнологий и поверхностных явлений МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (yashtulovna@mail.ru).