

03;09

Свечение металлов при их анодировании в дистиллированной воде

© Д.С. Овеченко, А.П. Бойченко

Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия
E-mail: bojchenco@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2019 г.
В окончательной редакции 4 марта 2019 г.
Принято к публикации 4 марта 2019 г.

На примере анодируемых металлов Al и Ta при напряжении 1.2 kV показана возможность генерации электролюминесценции в чистой дистиллированной воде, что исключает необходимость учета каких-либо добавок электролитов в исходных растворах и упрощает интерпретацию результатов исследований этого явления. Установлено, что продукты высоковольтного анодирования в дистиллированной воде и сопровождающая этот процесс электролюминесценция имеют сходство с таковыми при низковольтном анодировании в водных растворах электролитов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723

Электролитическое формирование барьерных слоев на металлических (*Me*) электродах является в настоящее время одним из приоритетных направлений микро- и радиоэлектроники, космического материаловедения, нанотехнологий и фотоники в связи с возможностью создания различных наноструктур и материалов на их основе с заданными физико-химическими [1,2], оптическими [3,4] и другими свойствами. Для генерируемого в этом процессе светового излучения разные авторы использовали различную терминологию: гальванолюминесценция [5,6], электрохемилюминесценция [7], электролюминесценция [8,9] и пр. Очевидно, что различие терминов, интерпретация результатов исследований явления и отсутствие единства в понимании его механизма связаны как с сочетанием разнородных *Me* под какой-то полярностью напряжения, так и с преимущественным использованием водных растворов электролитов неорганической или органической природы (кислоты, щелочи, соли), которые фактически представляют собой смеси растворителя и растворенного вещества. На эту особенность условий анодирования *Me* указывали авторы [2], проводившие его исследования на примере Al в деионизованной воде при постоянном и импульсном напряжении до 2 kV. Хотя упомянутая работа [2] посвящена только анодированию Al, описываемые в ней процессы явно указывают на существование электрогенерированной люминесценции. Как в деионизованной, так и в дистиллированной воде (ДВ) нами выявлены условия генерации светового излучения при анодировании Ti, W, In, Ga, Nb, Al, Ta, а также Si при постоянном напряжении на электродах начиная от 500 V [10]. Это позволяет исследовать явление без влияния каких-либо добавок электролитов, что упрощает интерпретацию результатов. Настоящая работа посвящена первым результатам исследований высоковольтного анодирования на примере Al и Ta как обнаруживающих наиболее яркое

свечение в чистой ДВ, которое пока условно будем называть электролюминесценцией (ЭЛ).

Ее регистрация осуществлялась с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-79), ориентированного фотокатодом к аноду из исследуемого *Me*, выполненного в виде проволоки диаметром 0.5 mm чистотой 99.999% для Al и 99.99% для Ta. Анод располагался в кювете из оптического стекла (диапазон пропускания 320–2500 nm) напротив Pt-катада с чистотой металла 99.999%, выполненного из проволоки того же диаметра и одинаковой с анодом длины. Расстояние между электродами составляло 12 mm, а площадь их рабочей поверхности определялась по высоте анодированной части проволок 22 mm, соответствующей фиксированному в ходе экспериментов уровню жидкости. Удельная электропроводность σ исходной ДВ имела значение $1.7 \cdot 10^{-4}$ S/m, что соответствует ГОСТ 6709–72. При фиксированном на электродах внешнем напряжении 1.2 kV в ходе всего времени анодирования $t = 1700$ s они омывались ДВ общим объемом 20 ml со скоростью потока 0.33 ml/s. Генерируемому в этом процессе излучению *Me*-анодов сопутствовало выделение пузырьков газа на электродах, что однозначно указывало на электролиз воды. По общепринятым методикам регистрировались изменения во времени величин светимости ЭЛ (I) и плотности тока между электродами (J), а по достижении времени анодирования 1700 s — конечная температура и электропроводность воды, по которым определялось их изменение (ΔT и $\Delta \sigma$) относительно исходных значений (начальная температура для всех вариантов эксперимента составляла 300 K). По кинетическим зависимостям $J(t)$ и $I(t)$ оценивались исходная плотность тока между электродами J_0 и момент зажигания ЭЛ t_z со светимостью I_z при соответствующем ей токе J_z . Анализ морфологии продуктов анодирования на поверхности *Me* проводился при 30 000-кратном увеличении электронного микроскопа. Усредненные по трем измерениям

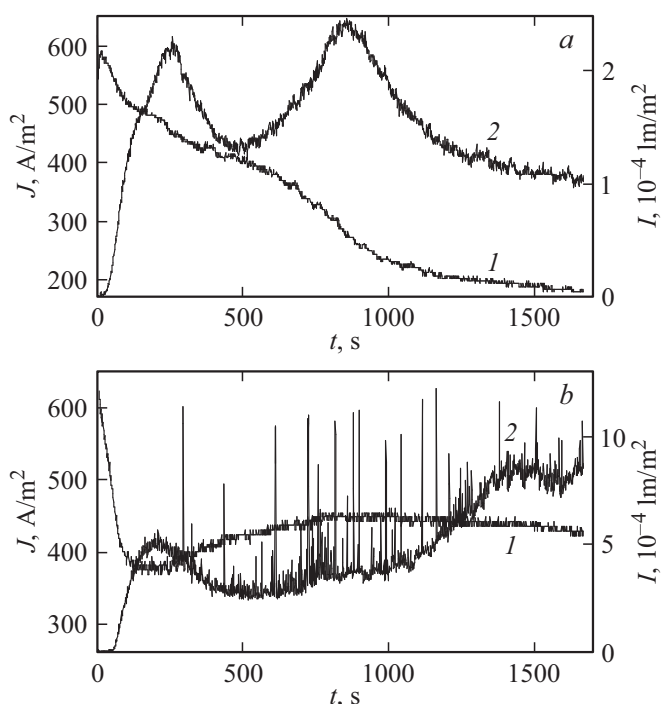


Рис. 1. Кинетические зависимости плотности тока J (1) и светимости ЭЛ I (2) для Al (a) и Ta (b) при их высоковольтном анодировании в ДВ.

результаты оценки перечисленных параметров для Al и Ta представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

Как видно из рис. 1, при фиксации внешнего напряжения на электродах из разных Me кинетические зависимости $J(t)$ и $I(t)$ для них количественно различаются. Для системы Al–Pt первый параметр характеризуется немонотонным спадом во время всего процесса высоковольтного анодирования, а для системы Ta–Pt ток сначала падает до минимума (порядка 370 A/m^2), а затем к 730 s возрастает до 450 A/m^2 , выходя на стационарный уровень. Важно отметить, что в пределах погрешности исходная величина J_0 в момент приложения напряжения для обеих электродных систем оказывается одинаковой и в среднем составляет 620 A/m^2 (см. таблицу), что указывает на идентичность начальных условий электролиза ДВ и анодирования Me независимо от их природы. Существенные различия имеют время зажигания ЭЛ и ее кинетика $I(t)$. Так, на Al-аноде вспышка света возникает на 31-й секунде после приложенного напряжения в момент достижения плотности тока 570 A/m^2 , а на аноде из Ta она появляется через 58 s при $J_z = 456 \text{ A/m}^2$ (см. таблицу). Зависимость $I(t)$ для первого Me имеет два максимума. Первый максимум ($2.3 \cdot 10^{-4} \text{ lm/m}^2$) соответствует 258-й секунде, а второй ($2.5 \cdot 10^{-4} \text{ lm/m}^2$) — 856-й секунде. В случае анода из Ta наблюдается более яркая ЭЛ, у которой зависимость $I(t)$ также имеет два максимума со светимостями $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ lm/m}^2$ на 208-й секунде и $9.0 \cdot 10^{-4} \text{ lm/m}^2$ на 1410-й секунде, причем в промежутке между максимумами и до окончания

процесса анодирования на кинетической кривой $I(t)$ наблюдаются стохастически чередующиеся вспышки амплитудой до $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ lm/m}^2$ и длительностью от 1 до 6 s, по виду подобные регистрируемым на начальной стадии высоковольтного пробоя деионизованной воды [11] и для ЭЛ на пропитанных растворами электролитов ионообменных мембранах [12,13]. Учитывая, что вследствие электролиза ДВ на анодах формируется оксидная пленка с высокими диэлектрическими характеристиками, можно говорить об отражении этого процесса для конкретного Me в кинетической зависимости $J(t)$. Так, наблюдаемый за весь период анодирования Al спад тока в электролитической системе с ним указывает на постепенный рост прочной пленки оксида металла, что со временем затрудняет токоперенос. При изгибе или трении о бумагу анодированной части Al-проволоки оксид не отделяется от нее и не оставляет видимых следов, чего нельзя сказать о Ta-аноде. Его оксидная пленка легко поддается разрушению при таких воздействиях. Это позволяет предположить, что в процессе анодирования на поверх-

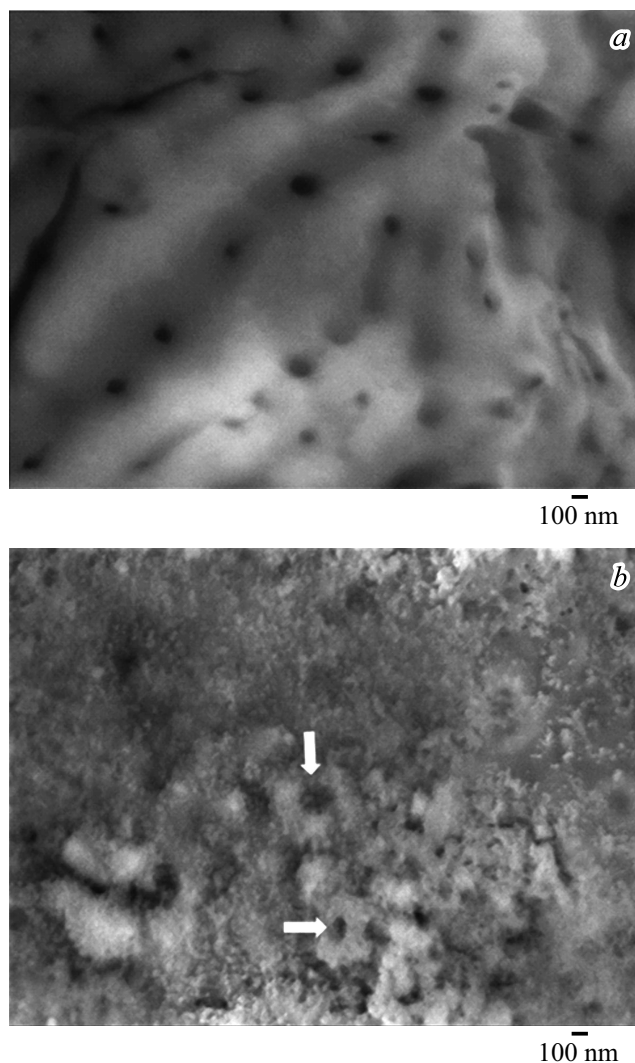


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения Al (a) и Ta (b) после высоковольтного анодирования в ДВ.

Результаты оценок электрофизических параметров ДВ и характеристик ЭЛ на анодах из Al и Ta

<i>Me</i>	$J_0, \text{A/m}^2$	$J_z, \text{A/m}^2$	t_z, s	$I_z, 10^{-6} \text{lm/m}^2$	$\Delta T, \text{K}$	$\Delta\sigma, 10^{-4} \text{S/m}$
Al	616 ± 13	570 ± 20	31 ± 1	6 ± 2	11 ± 1	71 ± 7
Ta	625 ± 28	456 ± 13	58 ± 1	22 ± 6	18 ± 1	9 ± 1

ности Ta создаются условия, препятствующие образованию прочной пленки его оксида. О предполагаемых процессах на поверхности *Me* говорят их электронно-микроскопические изображения (рис. 2). На Al-аноде видна хорошо известная из литературы упорядоченная структура из несквозных пор диаметром до 130 nm различной глубины (рис. 2, *a*), типичная для образующихся при анодировании металла в водных растворах слабых кислот (например, шавелевой или лимонной [6,8]). Анод из Ta покрывает рыхлая пленка оксида с ажурными элементами ее разрушения, содержащими фрагменты нанопористой структуры (показаны стрелками на рис. 2, *b*). На положительный тепловой эффект протекания тока в ДВ как высокоомном электролите и электрохимические реакции указывают данные изменения ее температуры и электропроводности, что подтверждает результаты [2], полученные в идентичных условиях. При этом анодирование Al приводит к большому изменению электропроводности ДВ в отличие от изменения ее температуры, при анодировании Ta наблюдается противоположная ситуация. Поскольку в исследуемой системе электродов находится только ДВ, очевидным участником процессов свечения *Me*-анодов могут быть анионы гидроксидов. Согласно рассмотренному в [6] механизму их разрядки, для эффективной генерации ЭЛ на аноде должна сформироваться пленка оксида оптимальной для этого толщины, на что требуется определенное время. Судя по данным таблицы, при высоковольтном анодировании Al и Ta в ДВ этому времени соответствует t_z , которое лежит в пределах минуты. Вопросу оценки оптимальной для возникновения ЭЛ толщины оксида, установлению природы центров свечения, влияния на них различных факторов, включая образующиеся продукты электролиза ДВ (а также бидистиллированной и деионизованной воды), планируется посвятить отдельные публикации. Однако по полученным данным и их большому сходству с имеющимися в литературе для водных растворов электролитов можно уже сейчас говорить не только о возможности анодирования Al и Ta (очевидно, и других *Me* [14]) в ДВ как электролите с низкой электропроводностью, но и об интерпретации результатов исследований ЭЛ (особенно ее спектроскопии [6,8]), свободных от учета каких-либо добавок электролитов в воде. В заключение отметим, что в ряду *Me*-анодов, таких как Pt, Pd, Ir, Rh, Sn, Cu, Ag, Cr и Mo, при напряжении даже 2 kV в ДВ не было обнаружено светового излучения, несмотря на формирование у трех последних металлов заметной пленки продуктов анодирования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Hickmott T.W. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 103719 (1–9). DOI: 10.1063/1.3262619
- [2] Lisenkov A.D., Poznyak S.K., Zheludkevich M.L., Ferreira G.S. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. P. 364–368. DOI: 10.1149/2.0881607jes
- [3] Длугонович В.А., Жумарь А.Ю., Курилкина С.Н., Мухуров Н.И. // ЖПС. 2015. Т. 82. № 5. С. 766–772.
- [4] Gu J.-J., Yang S.-M., Dong M.-Y., Qi Y.-K. // J. Alloys Compd. 2017. V. 728. P. 93–99. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.08.272
- [5] Гардин Ю.Е., Кулабухов В.М., Легостаев В.А. // Электронная техника. 1972. Сер. 5. Вып. 2(27). С. 83–87.
- [6] Stojadinović S., Vasilčić R., Kasalica B., Belca I., Zeković L. // Electrodeposition and surface finishing: fundamentals and applications. Ser. Modern Aspects of Electrochemistry. V. 57. N.Y.: Springer-Verlag, 2014. P. 241–302. DOI: 10.1007/978-1-4939-0289-7_5
- [7] Ягов В.В. // Докл. РАН. 2010. Т. 432. № 1. С. 63–66.
- [8] Гриднев А.Е., Чернышев В.В. // Вестн. ВГУ. Сер. Физика, математика. 2005. № 2. С. 8–10.
- [9] Zecović L.J.D., Urošević V.V. // Thin Solid Films. 1981. V. 86. P. 347–350. DOI: 10.1016/0040-6090(81)90342-4
- [10] Овеченко Д.С., Бойченко А.П. // VIII Междунар. конф. по фотонике и информационной оптике. Сб. научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. С. 407–408.
- [11] Yang Y., Cho Y.I., Fridman A. // AIP Adv. 2012. V. 2. P. 042153 (1–6). DOI: 10.1063/1.4769080
- [12] Бойченко А.П., Прокопенко А.В., Яковенко Н.А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 11. С. 2093–2095.
- [13] Савиновских Е.Г., Бойченко А.П., Яковенко Н.А. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 20. С. 75–79.
- [14] Voon C.H., Lim B.Y., Hashim U., Mohd Khairuddin Md A., Sam S.T., Foo K.L., Ten S.T. // Appl. Mech. Mater. 2015. V. 754-755. P. 1131–1135. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1131