

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського

на правах рукопису

УДК 541.451+546.621

НЕЗДОРОВІН Василь Павлович

**ОСОБЛИВОСТІ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ АЛЮМІНІЮ
В НЕВОДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Спеціальність: 02.00.04 — фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ — 1997

AB 39,269

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського
Національної Академії Наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук Ю. А. Малетін
Офіційні опоненти: доктор хімічних наук В. М. Беляков
доктор хімічних наук Е. П. Желібо
Провідна організація: Київський політехнічний університет
"КПІ" кафедра фізичної та колоїдної хімії

Захист дисертації відбудеться "26" листопада 1998 року о 12 годині
на засіданні спеціалізованої ради Д 01.87.01 при Інституті загальної та
неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського Національної академії наук України
за адресою: 252680, Київ-142, просп. академіка Паладіна, 32/34, конфе-
ренц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту загальної та
неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України.

Автореферат розіслано "26" січня 1998 року

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00737697 (\$)

Вчений секретар
спеціалізованої ради
кандидат хімічних наук

Т. С. Глущак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Процеси анодного окиснення алюмінію, при яких на його поверхні утворюється оксидна плівка, широко використовуються у виробництві алюмінієвих електролітичних конденсаторів (АЕК). Склад плівки, її структура і електрофізичні властивості залежать від природи електроліту, температури, режиму анодування та ін.

Переважає більшість відомих електролітів анодування і робочих електролітів АЕК являють собою водні (в середньому 20—30% води) розчини амонійних і алкіламонійних солей моно-, ди- і оксикарбонових кислот, а також борної і фосфорної кислот. Лише в останні роки почали з'являтися дані про можливість використання як електролітів анодування розчинів приблизно тих самих солей, що вказано вище, але в полярних органічних розчинниках із вмістом води 2—5% або навіть нижче.

Органічні електроліти мають ряд переваг в порівнянні з водними і частково водними, головна серед яких обумовлена тим, що збільшення активності води в електроліті неодмінно веде до руйнування оксидної плівки, зростання струму витоку і в кінцевому підсумку до зниження строку служби конденсатора. Крім того, частково водні електроліти можуть використовуватись лише в досить вузькому температурному діапазоні, тоді як для сучасної техніки необхідним є діапазон від -60 до 125 °С. З іншого боку, при використанні органічних електролітів виникає ряд специфічних проблем: низька розчинність багатьох солей і більш низька електропровідність електролітів, труднощі, пов'язані з одержанням достатньо товстих плівок, висока леткість деяких розчинників та ін. Однак, перспективи органічних електролітів в конденсаторобудуванні настільки очевидні, що кількість робіт в цій області швидко зростає.

В теоретичній моделі, яка сформувалася до початку нашої роботи і описувала кінетику та механізм росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію, припускається, що ріст плівки обумовлений в загальних рисах сукупністю слідуючих процесів:

а) утворення іонів алюмінію на межі метал—оксид в результаті анодного окиснення алюмінію;

б) міграція іонів алюмінію на межі оксид—електроліт з утворенням на поверхні плівки активних центрів, які збідніли іонами кисню;

в) розклад молекул води або гідроксид-іонів на активних центрах з переходом іонів кисню в кристалічну решітку оксиду і їх можлива

зустрічна міграція до межі оксид—метал.

Ця модель дає можливість вірно оцінити кінетичні параметри росту оксидної плівки в водних електролітах. Однак, існуюча модель, в якій допускається що джерелом кисню, необхідного для росту плівки, є тільки молекули води, не в силі врахувати явні зміни в кінетиці росту плівки при переході від одного електроліту до іншого, особливо при анодному окисненні алюмінію в неводних електролітах. Крім того, в моделі не враховуються різниці в структурі самої плівки, яка в залежності від умов анодування може бути полікристалічною або аморфною.

Мета роботи полягає у вивченні особливості анодного окислення алюмінію в неводних електролітах. при цьому припускалось вирішити наступні задачі:

— удосконалити існуючу до теперішнього часу теоретичну модель таким чином, щоб вона давала можливість коректно враховувати вплив природи електроліту і структури оксидної плівки на кінетику її росту при анодному окисненні алюмінію;

— вивчити умови одержання оксидних плівок на алюмінії в різних органічних розчинниках із використанням широкого набору солей (які, з одного боку, є іоногенами, що підвищують електропровідність електроліту, з іншого джерела кисню, необхідного для росту оксидної плівки заданої структури).

Наукова новизна та практична цінність. В дисертаційній роботі експериментально доведено, що молекули води є не єдиним джерелом кисню, необхідним для росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію — ріст плівки в неводних електролітах може бути обумовлений окиснювальною дією інших кисневмісних складових електроліту на межі розподілу оксид/електроліт. Показано вплив розміру і природи катіонів і аніонів солі в електроліті, а також природи органічного розчинника на швидкість і граничне напруження анодування.

Розроблена узагальнена теоретична модель росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію, яка дозволяє врахувати вплив розміру і природи частинок, які розряджаються, а також структури самої плівки на кінетичні параметри процесу. Удосконалено двостадійний метод одержання оксидних плівок з більш високою діелектричною проникливістю і покращеними бар'єрними властивостями.

Визначені кінетичні характеристики росту оксидної плівки в елект-

ролітах різної природи.

Публікації та апробація роботи. По матеріалах дисертації опубліковано 3 статті, 2 авт. свід. СРСР, тези 4-х доповідей. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на XIII та XIV Українських конференціях з неорганічної хімії (м. Ужгород, 1992 р., м. Київ, 1996 р.).

Об'єм і структура роботи. Дисертація викладена на 144 сторінках машинописного тексту, містить 26 малюнків та 18 таблиць. Вона складається із вступу, огляду літератури, експериментально-методичної частини, викладення та обговорення результатів, висновків та переліку цитованої літератури (118 найменувань).

Положення, які виносяться на захист:

— утворення щільної (бар'єрної) оксидної плівки на поверхні алюмінію при накладанні анодного потенціалу в органічному електроліті може відбуватися без участі молекул води; джерелом іонів кисню, необхідних для утворення оксидної плівки при цьому можуть служити кисневмісні складові самого розчинника або розчинених в ньому сполук;

— теоретична модель, яка дозволяє описати умови утворення аморфної або полікристалічної складових плівки, вплив її товщини і природи компонентів електроліту на кінетику росту плівки тої чи іншої структури;

— органічні електроліти відкривають більш широкі перспективи для розробки алюмінієвих конденсаторів нового покоління, ніж традиційні водні.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Перспективи використання неводних органічних електролітів при виготовленні алюмінієвих електролітичних конденсаторів.

Алюмінієві електролітичні конденсатори (АЕК) є одними з найбільш масових типів конденсаторів — за рік в світі їх випускається декілька мільярдів. В зв'язку з широким застосуванням в спеціальній та побутовій техніці експлуатаційні параметри конденсаторів повинні задовольняти високим вимогам.

Електроліти для АЕК повинні володіти, як мінімум, наступним набором фізико-хімічних властивостей.

1. Достатньо низьким питомим опором, величина якого залежить від номінальної напруги конденсатора.

2. Хорошою формуючою здібністю, тобто при анодному окисненні в них алюмінієвої фольги на ній повинна утворитись стійка щільна

діелектрична плівка.

3. Стабільними параметрами в температурному інтервалі $-40 \dots +125^\circ\text{C}$.
4. Сполуки, які входять до складу електроліту, не повинні викликати руйнування оксидного шару.

Для забезпечення низького питомого опору електроліту ($100\text{—}300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) розчинники, які застосовуються, повинні мати достатньо високу діелектричну проникність, низьку в'язкість і добре розчиняти іоногенні добавки. Крім того, одна з головних вимог до розчинника — він^{не} повинен руйнувати діелектричну плівку на поверхні алюмінієвої фольги. Найбільш розповсюдженим розчинником, який використовується в теперішній час в електролітах для АЕК, є етиленгліколь. Однак етиленгліколь лише частково задовольняє перераховані вимоги, так як має дуже високу в'язкість ($16,9 \text{ сП}$), різко зростаючу при зниженні температури. Тому електропровідність етиленгліколевих розчинів, як правило, невисока, і для її збільшення, особливо при низьких температурах, збільшують вміст води в електроліті.

Однак при використанні водних електролітів виникають інші негативні ефекти. Це, перш за все, обмежений температурний діапазон використання таких електролітів: при температурах нижче -25°C стає дуже високим питомий опір, а при підвищених температурах вода починає усе більш помітно взаємодіяти з діелектричним оксидним шаром, руйнуючи його. Крім того, при роботі АЕК під напругою відбувається електрохімічний розклад води з виділенням водню та кисню, що призводить до підвищення тиску в закритому конденсаторі. До електрохімічно утвореного водню може додаватись водень, який виділяється при хімічній взаємодії води з алюмінієвими електродами.

Сумарний результат перелічених небажаних процесів такий, що при створенні конденсаторів, які працюють в широкій області температур і мають більш високу надійність і довговічність, в останні роки усе частіше пропонується неводні електроліти на основі апротонних органічних розчинників. Як правило, за допомогою таких електролітів отримують суттєве покращення електрофізичних характеристик конденсаторів, таких як імпеданс та його зміна з температурою, тангенс кута діелектричних втрат, стабільність параметрів при тривалих випробуваннях при високих температурах та ін.

Деякі приклади неводних електролітів, які можуть характеризувати основні розробки в цій області у 80-х роках, та їх аналіз викладені в

дисертації. Аналіз даних свідчить, що при використанні неводних розчинників можуть бути отримані електроліти з низьким питомим опором, в багатьох випадках нижче 100 Ом·см. Відмітимо також, і це відмічається майже у всіх цитованих в дисертації роботах, що конденсатори на основі неводних електролітів характеризуються більш низькими та стабільними в часі величинами струму витоку і тангенса кута діелектричних втрат.

Властивості деяких розчинників, які найчастіше згадуються в науковій і патентній літературі останніх років, також докладно викладені в дисертаційній роботі.

При аналізі одержаних даних потрібно мати на увазі, що оптимальне сполучення властивостей електроліту (висока напруга анодування, низький питомий опір та мінімальне його значення із зниженням температури, добра розчинність базової солі і домішок, низька температура плавлення і висока температура кипіння та інше) часто досягається в сумішах двох розчинників. Природа аніону може не тільки впливати на величину питомого опору електроліту, але й визначати максимальну напругу анодування.

Таким чином, літературні дані і проведені нами попередні експерименти показали, що використання неводних електролітів на основі апротонних розчинників є дуже перспективним і дає надію на значне покращення таких важливих характеристик АЕК, якими є їх внутрішній опір і тангенс кута діелектричних втрат, стабільність робочих параметрів в широкому температурному інтервалі і довговічність.

2. Синтез сполук і методика проведення експериментів.

Для вибору іоногенних складових електролітів із числа солей різноманітних органічних кислот були синтезовані амонійні і алкіламонійні солі аліфатичних дикарбонових кислот ряду $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, де $n=1-4,7$; ненасичених дикарбонових кислот (малеїнової і ітаконової), ароматичних карбонових кислот (бензойної, фталевої, саліцилової), нітрофенолу і циклічного ефіру бочної кислоти з пірокатехіном.

Тетраалкіламонійні солі синтезували нейтралізацією водних розчинів гідроксиду тетраалкіламонію певної концентрації розрахованою кількістю кислоти при перемішуванні.

Таким способом були одержані: ацетат, адипінат, малеїнат, фталат, бензоат, нітрофенолят і сульфосаліцилат тетраетиламонію, а також малеїнати тетраметил- та тетрабутиламонію.

Для приготування тетраетиламонію 1,2-діоксibenзолборату (тривіальна назва — пірокатехінборат ТЕК) до водного розчину 1,2-діоксibenзолу додавали розраховані кількості борної кислоти і гідроксиду тетраетиламонію.

Усі синтезовані солі були проаналізовані на вміст С, Н, N. Дослідження формуючої здібності електролітів проводили в гальваностатичному термостатированому режимі, як електроди в використовували алюмінієву фольгу.

Вимірювання питомого опору проводили за допомогою кондуктометра ОК-102/1 фірми "Radelkis". При проведенні вимірювань при знижених температурах використовували створену самостійно холодильну установку, яка дозволяє проводити дослідження при температурах до -60°C . Вміст води в електролітах визначали кулонометричним титруванням по методу Фішера. Для визначення леткості електролітів і газовиділення при термоелектротренуванні секцій конденсаторів використовували спеціальну установку, яка була сконструйована в нашій лабораторії і дозволяла проводити дослідження при підвищених температурах. Вимірювання ємності, струмів витоку і тангенса кута діелектричних втрат проводились за допомогою приладу ПИЕКДА-02.

З метою вибору найбільш перспективних солей для електролітів була перевірена розчинність усіх синтезованих солей в органічних розчинниках і виміряна питома електропровідність одержаних розчинів.

Для з'ясування впливу розміру аніону були вивчені залежності граничної напруги анодування і питомої електропровідності від довжини ланцюга на прикладі дикарбонових кислот та їх амонійних, солей донієї конуцентрації (0,2 моль/л) в сумішах етиленгліколю (ЕГ) та H_2O , взятих у різних пропорціях. Кількість метиленових груп в дикарбонових кислотах змінювалась від 0 до 7. В ряду кислот від щавлевої до азелаїнової (рис. 1) спостерігається зменшення питомої електропровідності електролітів; максимальна напруга анодування спочатку падає, потім зростає і досягає 80 В для азелаїнової кислоти.

На рис. 2 наведено приклад залежності питомого опору (ρ) та напруги анодування (V) від радіуса катіону в солях малеїнової кислоти для електролітів на основі γ -бутиролактону (ГБЛ).

Аналіз одержаних даних про вплив природи аніону і катіону на характеристики електроліту свідчать про те, що для неводних електролітів при переході від ди- та триалкіламонійних солей до тетраалкіламонійних питомий опір електроліту зменшується, але одночасно падає і гранична

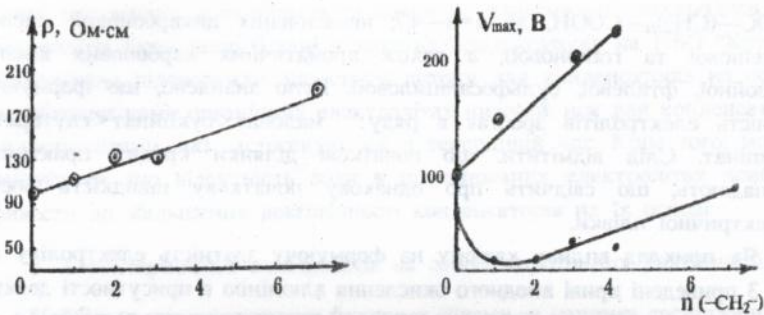


Рис. 1. Залежність питомого опору (ρ) та напруги анодування (V) від довжини ланцюга в ряду дикарбонових кислот або їх амонійних солей в електролітах на основі ЕГ та H_2O (1:1); $-O-$ соли; $-●-$ кислоти.

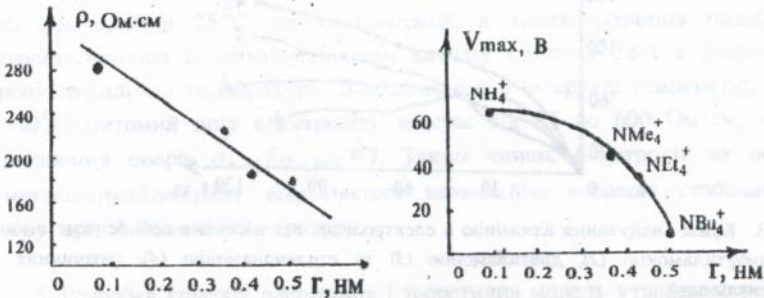


Рис. 2. Залежність питомого опору (ρ) та напруги анодування (V) від радіуса катіону в малеїнатах (розчинник — ГБЛ).

напруга анодування. Висока розчинність в апротонних розчинниках і низькі величини питомого опору, які можна одержати для електролітів на основі солей тетраалкіламонію, зокрема, малеїнату, бензоату і нітрофеноляту, роблять їх досить перспективними для розробок нових типів низьковольтних конденсаторів.

3. Характеристики електролітів на основі бінарних сумішей етиленгліколю та його ефірів.

Як іоногени для приготування неводних електролітів застосовувались амонійні та алкіламонійні солі аліфатичних дикарбонових кислот ряду

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, де $n=1-4,7$; ненасичених дикарбонових кислот (малеїнової та ітаконової), а також ароматичних карбонових кислот (бензойної, фталевої, сульфосаліцилової). Було знайдено, що формуюча здібність електролітів зростає в ряду: малонат < сукцинат < глутарат < адипінат. Слід відмітити, що початкові ділянки кривих практично співпадають, що свідчить про однакову початкову швидкість росту діелектричної плівки.

Як приклад впливу катіону на формуючу здатність електроліту на рис. 3 приведені криві анодного окислення алюмінію в присутності деяких амонійних солей бензойної кислоти. Розчин бензоату амонію формує плівку лише до напруги 70 В (крива 1). Використання заміщених амонійних солей суттєво покращує криві анодування (криві 2—4). Однак одночасно з

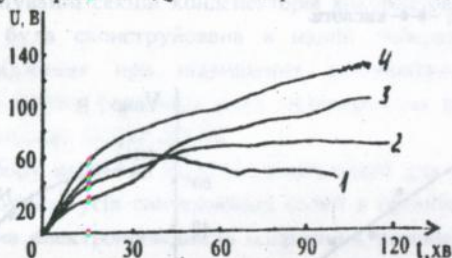


Рис. 3. Криві анодування алюмінію в електролітах, які містять в собі бензоат амонію (1), дибутиламонію (2), диетиламонію (3) та стилендіамонію (4), (розчинник — етиленгліколь).

покращенням формуючих властивостей збільшується питомий опір розчину, що небажано для електролітів, які застосовують в конденсаторах.

Для зниження питомого опору без зниження величини граничної напруги анодування нами було досліджено вплив добавок до етиленгліколю інших розчинників. Як і слід чекати, добавки диметилформаміду, диметилсульфоксиду і γ -бутиролактону значно знижують питомий опір, однак при цьому знижується і гранична напруга анодування.

Слідуючим кроком в оптимізації складу електроліту було дослідження впливу різних добавок, наприклад, ацетату, формиату, тетраборату амонію, а також борної кислоти. Ацетат та формиат амонію вибирали з метою знизити питомий опір розчину; борати, як відомо, сприяють утворенню щільного бар'єрного шару.

Після аналізу усіх одержаних в даній роботі результатів по впливу

різних органічних розчинників та солей на властивості електролітів ряд електролітів були випробовані в макетах конденсаторів на НВО "Катіон". Дослідження підтвердили, що струм витoku для конденсаторів на основі розроблених нами органічних електролітах нижчий, ніж для конденсаторів з електролітами, які застосовуються в теперішній час. Крім того, можна припустити, що відсутність води в пропонованих електролітах повинна привести до збільшення довговічності конденсаторів на їх основі.

4. Характеристики електролітів на основі апротонних розчинників.

Найбільш перспективними базовими солями за нашими дослідженнями виявились малеїнат та бензонат тетраетиламонію. Зважаючи на те, що малеїнова кислота є двоосновною, можна одержувати кислу або середню сіль, або їх суміші. Були вивчені залежності питомого опору електролітів на основі малеїнатів (середньої і кислій солі) і бензоату тетраетиламонію при температурі 25°C від концентрації, а також розчинів малеїнату тетраетиламонію із співвідношенням катіону і аніону 13:1 в 3-метоксипропіонітрилі від температури. Знайдено, що в інтервалі температур +25...-40°C питомий опір електроліту зростає від 85 до 600 Ом·см, тобто відношення опорів $\rho_{-40} / \rho_{+25} \approx 7$. Таким чином, електроліт на основі 3-метоксипропіонітрилу відрізняється незвичайно високою стабільністю опору при зниженні температури.

5. Розробка способу одержання і теоретична модель утворення аморфних оксидних плівок на поверхні алюмінію з покращеними електрофізичними характеристиками.

5.1 Умови утворення аморфної і полікристалічної оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію.

Анодне окиснення алюмінію приводить до формування на його поверхні полікристалічної або аморфної оксидної плівки, яка запобігає подальшому розчиненню металу. Структурні особливості плівки, в свою чергу, визначають її фізичні та хімічні властивості. У відомих теоретичних моделях для опису росту оксидної плівки на поверхні алюмінію та інших вентильних металів не враховується структура плівки і не розглядається вплив складу електроліту на процес анодування. Вважають, що як джерело кисню можуть виступати тільки молекули води. Тому метою даного розділу

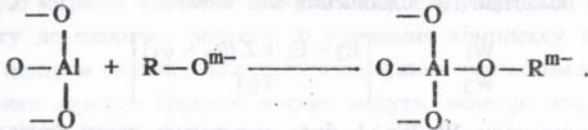
роботи була розробка теоретичної моделі формування на поверхні алюмінію аморфної або полікристалічної оксидної плівки і з'ясування причин, що впливають на зміну структури оксидної плівки на поверхні алюмінію в ході його анодування. При моделюванні процесу росту плівки розглядалися електрохімічні реакції на межі оксид/електроліт і припускалося, що як джерело кисню, крім води, можуть виступати також і інші кисневмісні компоненти електроліту.

Про те, що вода є не єдиним джерелом атомів кисню, необхідних для формування анодної оксидної плівки, свідчать слідуючі дані. При гальваностатичному анодуванні алюмінію в старанно висушених (концентрація води менше $10^{-2}\%$) розчинах дикарбонових кислот в пропіленкарбонаті та γ -бутиролактоні легко досягається напруга анодування 50—100 В (див. таблицю). Це відповідає утворенню бар'єрного шару товщиною 0.10—0.15 мкм. Спроби анодування в розчинах тетрафторборатів літію або тетраетиламонію в ацетонітрилі, що мали той самий ступінь вологості, показали, що бар'єрна плівка без добавок кисневмісних сполук не утворюється. З іншого боку, напруга анодування, а значить і товщина бар'єрної плівки оксиду алюмінію залежить від числа метиленових ланок у дикарбоновій кислоті і, отже, від розміру відповідного аніону.

Максимальна напруга (V_{\max}) і час анодування алюмінію в безводних електролітах при густині струму 5 мА/см^2

Розчинник	Склад електроліту		V_{\max} , В	Час досягнення V_{\max} , хв
		Сіль		
γ -Бутиролактон	Тetraфтороборат тетраетиламонію		50	10
Диметилформамід	Фталат тетраетиламонію		52	10
N-Метилацетамід	Фталат триетиламонію		88	16
3-Метоксипропіонітрил	Малеїнат тетраетиламонію		80	25
Пропіленкарбонат	Малеїнат октаетилтетрамідодифосфонію		105	
Ацетонітрил	Тetraфтороборат літію		0	—
Ацетонітрил	Тetraфтороборат тетраетиламонію		0	—

Виходячи із цих даних, була запропонована модель процесу, який протікає на межі оксид/електроліт. Процес анодування починається з координації аніону HO^- (або RO^{m-} в нашому більш загальному випадку) з іоном алюмінію в поверхневому шарі оксиду:



Друга стадія може включати дисоціацію зв'язків R—O з утворенням на поверхні плівки квазііонів, збагачених киснем.

Наступні стадії звичайно представляють у вигляді різних процесів переносу заряду: міграція квазііонів до межі метал/оксид, перенесення електронів через цю межу і міграція іонів алюмінію від поверхні металу до межі оксид/електроліт.

Припустимо, що на поверхні оксиду по мірі росту плівки можуть утворюватись як полікристалічні, так і аморфні області. Розряд кисневмісних аніонів в полікристалічній області приводить до росту полікристалічного шару, а в аморфній області — до росту аморфного шару. Імовірність протікання електрохімічної реакції на поверхні оксиду можна представити у вигляді

$$W = C_i \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

де C_i — концентрація іонів, що розряджаються на внутрішній площині Гельмгольца (ВПГ), індекс i приймає значення 1 та 2, що відповідає полікристалічній та аморфній областям; E_a — величина бар'єру, який характеризує перехід атомів кисню із електроліту на поверхню оксиду з утворенням квазііону. Значення E_a в основному визначається різницею між енергіями зв'язування кисню в іоні, що розряджається, і іоні, адсорбованому на поверхні оксиду. Ці взаємодії носять короткодіючий характер і можуть вважатись незалежними від структури оксиду.

Величина C_i зв'язана з об'ємною концентрацією (C_0) рівнянням

$$C_i = C_0 \exp\left[-\frac{E_i + Z\varphi_i}{k_B T}\right],$$

де E_i — енергія сил зображення кисневмісного аніону на ВПГ; Z — заряд

кисневмісного аніону; φ_i — потенціал на ВПГ.

Для відповіді на питання, яка оксидна плівка буде рости по мірі анодування, розглянемо відношення імовірностей протікання електрохімічної реакції на активних центрах, які відносяться до полікристалічної та аморфної областей. Це відношення має вигляд

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp \left[\frac{E_2 - E_i + Z(\varphi_2 - \varphi_1)}{k_B T} \right]$$

У випадку коли $W_1/W_2 > 1$, буде переважно рости полікристалічна плівка, а при $W_1/W_2 < 1$ — аморфна.

Із приведеного в дисертаційній роботі аналізу були зроблені наступні висновки:

- а) в процесі росту оксидної плівки незалежно від властивостей донора кисню на поверхні алюмінію в першу чергу зростає полікристалічна плівка;
- б) після досягнення критичної товщини полікристалічного шару перевага віддається росту аморфної плівки;
- в) товщина полікристалічної складової змінюється симбатно з енергією сольватації аніону і, отже, з його розмірами (при умові близької енергії зв'язування кисню в різних іонах).

5.2 Кінетика росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію.

Для вивчення кінетики росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію була сконструйована двоелектродна електрохімічна комірка. Як анод використовували плоску пластинку із гладкої алюмінієвої фольги площею 1 або 8 см², а також в окремих експериментах алюмінієву плівку, напилену на ситалову підкладку. Як катод використовували алюмінієву фольгу з високорозвинutoю поверхнею, при цьому поверхня катоду на 1—2 порядки перевищувала поверхню аноду. Відстань між катодом і анодом фіксувалась за допомогою рамки із фторопласту.

Як електроліти були вибрані розчини амонійних солей бензойної або адипінової кислот в етиленгліколі та його сумішах з диметоксиетаном в об'ємному співвідношенні ЕГ:ДМЕ=3:1. Концентрація солі в дослідах змінювалась в інтервалі 0.3—1.2 моль/л, температура — від 5 до 60 °С.

Методика одержання кінетичних залежностей струм—час полягала у наступному. Спочатку в гальваностатичному режимі при густині струму на аноді 0.125, 1.0 або 2.0 мА/см² піднімали напругу між електродами до 20 або 30 В (при цьому на аноді формувалась полікристалічна плівка

товщиною приблизно 30 або 45 нм відповідно). Потім у потенціостатичному режимі реєстрували зменшення струму з часом.

Величина струму в системі визначається сукупністю слідуючих процесів: 1) створення активного центру на поверхні оксиду з вакансією по кисню; 2) міграція часток — донорів кисню, що розряджається, із об'єму електроліту до площини розряду; 3) утворення комплексу між ними та активним центром на поверхні оксиду з наступним переносом аніону кисню до активного центру. Перенос кисню, мабуть, включає стадії переносу електрону від частинки, що розряджається, до активного центру, дисоціації утвореного радикалу та переходу атому кисню в кристалічну ґратку на поверхні оксиду, але поки будемо розглядати цей процес як єдину стадію.

У відповідності з відомою моделлю Дігнама активні центри на поверхні оксидної плівки утворюються в результаті дифузії катіонів алюмінію до межі розподілу оксид—електроліт та аніонів кисню до поверхні алюмінію під дією електричного поля E . Концентрація активних центрів на поверхні при проходженні в системі електричного струму може бути показана у вигляді:

$$n_{ac} = N_{ac} b \exp \left(- \frac{\Delta G_{ac}^{\ddagger} - \mu FE}{RT} \right), \quad (1)$$

$$E = \frac{\varphi_0 - \varphi}{x_0 + x}.$$

де x_0 — товщина оксидної плівки в початковий момент часу $t=0$ (в нашому випадку — в момент переходу з гальваностатичного режиму в потенціостатичний); φ_0 — потенціал електроду; x та φ — приріст товщини плівки і потенціал на її поверхні в момент часу t ; b , μ та ΔG_{ac}^{\ddagger} — довжина диполя, дипольний момент і величина енергетичного бар'єру для процесу виникнення активного центру в моделі Дігнама; N_{ac} — концентрація дефектів в об'ємі оксиду; F — число Фарадея.

Електрохімічні процеси, які протікають на межі оксид—електроліт, описували в рамках теорії сповільненого розряду. При цьому, знаючи концентрацію реагентів в розчині (c_{RO}) та концентрацію активних центрів на поверхні оксиду (рівняння (1)), можна розрахувати величину струму, який проходить через межу оксид—електроліт.

$$I(t) = I_0 \exp \left(\frac{\mu FE + Z_{RO} F \varphi}{RT} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{RT} \right).$$

$$i_0 = N_{ac} F C_{RO} \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_{RO}} \right)^{1-\alpha} \kappa \frac{kT}{h}, \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \Delta G_{ac}^* + \Delta G_e^*,$$

де κ — трансмісійний коефіцієнт; α — коефіцієнт переносу електрону; γ_R — коефіцієнт активності розряджуваної частинки в кінцевому стані; Z_{RO} та γ_{RO} — заряд та коефіцієнт активності цієї частинки в початковому стані; ΔG_e^* — ефективний активаційний бар'єр переносу іону кисню до активного центру в проміжному комплексі. Згідно закону Фарадея товщина оксидної плівки пропорційна величині струму, який пройшов через систему, та часу:

$$dx = \lambda I(t) dt, \quad (3)$$

де dx — зміна товщини оксидної плівки за час dt ; λ — коефіцієнт пропорційності, який залежить від природи розряджуваних частинок. В результаті розв'язування системи рівнянь (2), (3) із врахуванням падіння потенціалу в електроліті можна одержати кінетичну залежність струм—час у наступному вигляді:

$$t = A \ln \left(\frac{I(t)}{I_s} \right) + B \left(\frac{I_s}{I(t)} - 1 \right) + C \left(1 - \frac{I(t)}{I_s} \right), \quad (4)$$

$$A = \frac{b \varphi_0 \rho Z_{RO}^2}{T \frac{I_0^*}{I_s}} \left(1 - \frac{2}{\ln \frac{I_s}{I_0}} \right),$$

$$B = \frac{b \varphi_0 Z_{RO}}{\lambda I_s k T \left(\ln \frac{I_s}{I_0^*} \right)^2}, \quad C = \frac{b \varphi_0 I_s \rho^2 Z_{RO}^3}{\lambda (kT)^3 \left(\ln \frac{I_s}{I_0^*} \right)^4},$$

$$I_0^* = I_0 \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{RT} \right),$$

де I_s — величина струму в момент переходу із гальваностатичного режиму в потенціостатичний.

Із одержаних виразів для констант A , B , C у рівнянні (4) можна бачити, що з їх допомогою із експериментальних даних можна визначити величину ефективної енергії активації всього процесу. Величини констант A , B та C легко визначаються за допомогою регресійного аналізу експериментальних кінетичних залежностей струм—час.

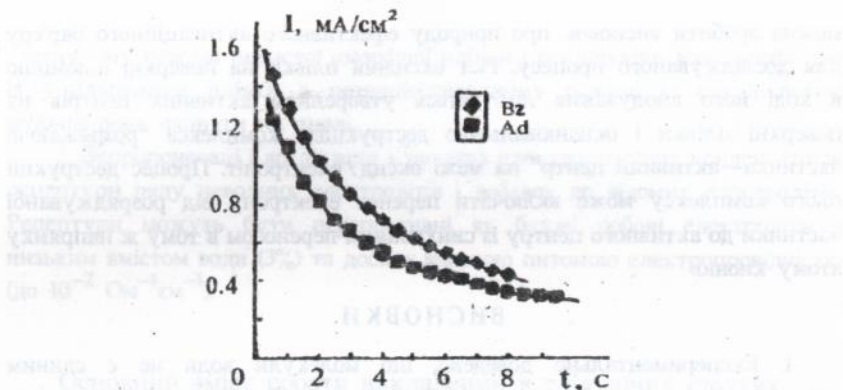


Рис. 4. Залежність анодного струму від часу в гальванічному режимі для розчинів бензоату (Bz) та адипінату (Ad) амонію в етиленгліколі при 25°C (концентрація солі 1,2 моль/л).

На рис. 4 приведені типові залежності струм—час, одержані при анодному окисненні алюмінію в потенціостатичному режимі для адипінату (Ad) та бензоату (Bz) амонію в ЕГ. Суцільною лінією показані теоретичні криві, розраховані по рівнянню (4). Вся сукупність одержаних нами експериментальних даних свідчить про наступне:

1) Форма кінетичної кривої практично не залежить від концентрації солі в електроліті (в інтервалі 0,6—1,2 моль/л) або від додавання до етиленгліколю диметоксиетану, який суттєво знижує в'язкість електроліту. Також практично співпадаючі криві були одержані для оксидних плівок різної товщини і при використанні як аноду алюмінієвої фольги або алюмінієвої плівки, яку напилили на ситалову підкладку.

2) Форми кінетичних кривих відрізняються для електролітів на основі адипінату або бензоату амонію, і для кожного із цих електролітів спостерігається також різна залежність від температури. Ці відмінності невеликі, але добре відтворюються від досліду до досліду.

3) Ефективний активаційний бар'єр всього процесу достатньо адекватно описується рівнянням (2). Його величина була визначена із температурних залежностей параметра $A/(BC)^{1/2}$ (рівняння (4)):

$$\Delta G^*(\text{Ad}) = 25 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G^*(\text{Bz}) = 22 \text{ кДж/моль}.$$

Таким чином, на основі всієї сукупності одержаних нами експериментальних даних і їх співставленням із запропонованою теоретичною моделлю

можна зробити висновок про природу ефективного активаційного бар'єру для досліджуваного процесу. Ріст оксидної плівки на поверхні алюмінію в ході його анодування лімітується утворенням активних центрів на поверхні плівки і окиснювальною деструкцією комплексу "розряджача частинка—активний центр" на межі оксид/електроліт. Процес деструкції цього комплексу може включати перенос електрону від розряджуваної частинки до активного центру із синхронним переносом в тому ж напрямку атому кисню.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально доведено, що молекули води не є єдиним джерелом кисню, необхідного для росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію — ріст плівки в неводних електролітах може бути обумовлений окиснювальною деструкцією на межі розподілу оксид—електроліт інших кисневмісних частинок електроліту, таких як аніони дикарбонових кислот, молекули пропіленкарбонату, γ -бутиролактону та ін. Показано вплив розміру і природи катіонів і аніонів солі в електроліті, а також природи органічного розчинника на швидкість і граничну напругу анодування.

2. Розроблена узагальнена теоретична модель росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію, яка дозволяє врахувати вплив розміру і природи частинок, які розряджаються, а також структури самої плівки на кінетичні параметри процесу. Показано участь в лімітуючій стадії процесу окиснювальної деструкції комплексу "розряджувана частинка—активний центр на межі оксид—електроліт".

3. Визначені кінетичні характеристики процесу росту оксидної плівки в електролітах різної природи. На прикладі адипінату і бензоату амонію зроблено висновок, що базується на теоретичній моделі, про те, що уповільнений розряд аніону дикарбонової кислоти на межі розподілу оксид—електроліт є однією із стадій, лімітуючих швидкість процесу, $\Delta G^\ddagger(\text{Ad}) = 25$ кДж/моль; $\Delta G^\ddagger(\text{Bz}) = 22$ кДж/моль. Показано, що експериментальні кінетичні дані задовільно погоджуються із запропонованою узагальненою теоретичною моделлю.

4. Розроблено удосконалений двостадійний метод одержання плівок з більш високою діелектричною проникністю і покращеними бар'єрними властивостями. Метод включає формування на першій стадії в гальвано-

статичному режимі пористої аморфної плівки і послідує заповнення пор із ущільненням плівки в потенціостатичному режимі із ступінчастим збільшенням напруги на аноді.

5. Запропоновані і досліджені в макетах електролітичних конденсаторів рецептури ряду неводних електролітів і добавок до відомих електролітів. Рецептури можуть бути перспективні як базові робочі електроліти з низьким вмістом води (3%) та досить високою питомою електропровідністю (до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Основний зміст роботи викладений в наступних статтях:

1. Малетін Ю.А., Коваль Л.Б., Миронова А.А., Нездоровін В.П., Стельмах С.І. Перспективи використання неводних електролітів в алюмінієвих конденсаторах. // Укр. хім. журнал. -1993, т. 59, № 8. -с. 838-843.
2. Ізотов В.Ю., Малетін Ю.А., Коваль Л.Б., Миронова А.А., Козачков С.Г., Нездоровін В.П. Модель росту оксидної плівки при анодуванні алюмінію. // Теорет. експерим. хімія. -1994, т. 30, № 5. -с. 272-276.
3. Ізотов В.Ю., Малетін Ю.А., Коваль Л.Б., Миронова А.А., Стрижакова Н.Г., Нездоровін В.П. Кінетика росту оксидної плівки при анодному окисненні алюмінію. // Теоретич. експерим. хімія. -19997, т. 33, № 1. -с. 58-61.
4. Нездоровін В.П. та ін. Спосіб виготовлення електролітичних конденсаторів. // А. с. СРСР № 1716909, -1991.
5. Нездоровін В.П. та ін. Електроліт для оксидних алюмінієвих конденсаторів. // А. с. СРСР № 1743310, -1992.

а також тезах доповідей на конференціях:

6. Малетін Ю.А., Стрижакова Н.Г., Нездоровін В.П. Сучасні тенденції вибору електролітів для алюмінієвих конденсаторів. // Тез. доп. наук.-практ. конференції "Шляхи розвитку конденсаторобудування". -Хмельницький, -1989, с. 48.
7. Нездоровін В.П., Кващенко А.П. Визначення хлорид-іонів в розчинах робочих електролітів на основі етиленгліколю в присутності органічних і неорганічних кислот. // Тез. доп. наук.-практ. конференції "Шляхи розвитку конденсаторобудування". -Хмельницький, -1989, с. 48-49.
8. Стрижакова Н.Г., Коваль Л.Б., Нездоровін В.П., Гуляницький К.Е.

Кінетика утворення діелектричної плівки при анодному окисненні алюмінію в неводних електролітах. // Тез. доп. XIII Української конф. з неорганіч. хімії. –Ужгород, –1992.

9. Коваль Л.Б., Ізотов В.Ю., Нездоровін В. П., Малетін Ю. А. Особливості формування оксидної плівки на поверхні алюмінію при його анодному окисненні. // Тез. доп. XIV Української конф. з неорганіч. хімії. –Київ, –1996, с. 249.

ВИСНОВКИ

Особистий внесок пошуковача: за час навчання в цільовій аспірантурі при ІЗНХ НАН України (1988—1992 р.р.) і надалі, аж до підготовки дисертаційної роботи до захисту, пошуковач приймав участь у постановці завдань дослідження, підготовці і проведенні експериментів, обговоренні теоретичної моделі та одержаних результатів. Більшість представлених в дисертаційній роботі результатів одержані автором особисто або при його безпосередній участі.

Nezdorovin V.P. Features of Anodizing Aluminium in Nonaqueous Electrolytes. Ph. D. Thesis on the specialities 02.00.04 – Physical Chemistry
 Institute of General and Inorganic Chemistry
 of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1997. The principle matter of the thesis is described in 9 publications. The thesis contains the results of both experimental and theoretical studies of anodizing aluminium in nonaqueous electrolytes.

Some principles for prospective search of nonaqueous electrolytes to be used in aluminium electrolytic capacitors have been formulated, and about 30 different new electrolytes have been obtained and tested. The two-stage method has been developed to obtain amorphous barrier films of improved electrophysical properties. A theoretical description of the kinetics of oxide film growth combined with experimental kinetic studies has enabled to explain some features of the film growth including the electrochemical decomposition of oxygen containing species at the oxide–electrolyte interface.

Нездоровин. В.П. Особенности анодного окисления алюминия в неводных электролитах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 — физическая химия
 Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной Академии наук Украины, Киев, 1997. Диссертация, основное содержание которой опубликовано в 9 работах, содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований анодирования алюминия в неводных электролитах.

Сформулированы некоторые принципы направленного поиска неводных электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов, получены и испытаны около 30 различных новых электролитов. Разработан двухстадийный метод получения аморфных барьерных пленок с улучшенными электрофизическими свойствами. Теоретическая модель кинетики роста оксидной пленки в сочетании с экспериментальными кинетическими исследованиями позволили объяснить некоторые особенности роста пленки, включая электрохимическое разложение кислородсодержащих частиц на поверхности раздела оксид–электролит.

Ключові слова: анодування алюмінію, оксидна плівка, неводні електроліти, кінетика і механізм росту оксидної плівки.

Підп. до друку 02.03.97 Формат 60×84^{1/16};
Папір друк. № 1. . Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 1,0.
Умовн. фарбо-вдб. 1,0. . Обл.-вид. арк. 1,0.
Тираж 100. . Зам. № 7-1732.

Фірма «ВІПОЛ»
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

431658

AB 39.269