

## Особенности электролюминесценции алюминия и его нанопористого оксида в сложных эфирах и кетонах

© Д.С. Овеченко, А.П. Бойченко<sup>✉</sup>, Н.А. Яковенко

Кубанский государственный университет,  
350040 Краснодар, Россия

<sup>✉</sup>e-mail: bojchenco@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.03.2021 г.

В окончательной редакции 18.03.2021 г.

Принята к публикации 31.03.2021 г.

На примере сложных эфиров карбоновых и дикарбоновых кислот (этилацетат, диэтилоксалат, диэтилмалонат, диэтилфталат и дибутилфталат), а также кетонах, лактамах и дикетонах (ацетон, циклогексанон, 4-этилпропиофенон, ацетилацетон и метилпирролидон) проведены исследования по генерации в них электролюминесценции (ЭЛ) чистого алюминия (Al) и предварительно оксидированного ( $Al_2O_3$ ) в дистиллированной воде. Выявлено отсутствие ЭЛ у чистого Al в эфирах и установлены закономерности генерации люминесценции в них для оксидированного металла. Показано, что в кетонах и родственных им соединениях (лактамых и дикетонах) возникновение ЭЛ возможно для обоих состояний Al-анода. При этом спектры ЭЛ имеют широкие полосы в диапазоне 400–700 nm с максимумами, характерными для карбоксильных и карбонильных групп использованных электролитов, а также нанопористой структуры образующегося  $Al_2O_3$  и захватываемых им в ходе роста углеродсодержащих примесей. В некоторых эфирах и кетонах обнаружен эффект преобразования исходной структуры оксида, а также прироста его толщины. Методами УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии установлено отсутствие каких-либо изменений химического состава электролитов после анодного оксидирования в них Al или преобразования  $Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** алюминий, оксид алюминия, электролюминесценция, спектроскопия, анодирование, сложные эфиры, кетоны.

DOI: 10.21883/OS.2021.07.51086.1964-21

### Введение

Для электролизного формирования оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) нанопористой структуры чаще всего используют водные растворы различных электролитов как органической, так и неорганической природы, чему посвящено подавляющее количество работ (например, [1–4] и обзорные статьи [4,5] с описанием экологических аспектов [5]). В случае неводных растворов электролитов их значительно меньше, и почти все они описывают процедуру электрополировки металла перед анодированием [6–8]. Лишь в [9] приводятся результаты исследований электрокоррозии алюминия (Al) в безводном феноле с добавлением ацетата аммония, а в [10] — электрохимическая обработка металлов в неводных электролитах.

Существенно углубить и расширить исследования по анодированию металлов в водных растворах электролитов и в самой воде (дистиллированной и деионизованной) способствовала сопровождающая этот процесс электролюминесценция (ЭЛ) [3,11–15]. Однако вопрос о природе ЭЛ, механизме ее генерации в неводных растворах электролитов до сих пор остается открытым. Для поиска ответа на него еще в 1964 г. М.И. Эйдельберг впервые привлек чистые органические вещества — диэтилфталат (*Dep*), этиловый спирт и их смеси [16–18]. Благодаря такому подходу автору удалось не только увеличить время „жизни“ люминесценции, облегчив усло-

вия ее исследования и интерпретацию результатов, но и обнаружить эффект „памяти“ анодной поляризации у  $Al_2O_3$  [17]. Основываясь на полученных результатах, Эйдельберг высказал соображения об электронной природе тока проводимости в электролитической ячейке с *Dep* и, как следствие, об отсутствии электролиза и дальнейшего роста пленки  $Al_2O_3$  во время генерации ЭЛ [16,17]. Эти соображения обратили наше внимание перспективой создания безэлектролизных источников света, например организованных на основе геле-полимерного электролита. Поэтому в данном направлении был начат поиск такого их класса, функциональные группы в молекулах которых способны легко принимать и отдавать электроны. Поскольку использованный в [16–18] сложный эфир *Dep* содержит остатки двух карбоксильных групп (ККГ), обладающих значительно меньшим свойством электронного переноса по сравнению с карбонильными группами (КНГ), то для наших первых исследований ЭЛ у  $Al_2O_3$  были привлечены в качестве электролитов кетоны и родственные им соединения (лактам и дикетон), которые далее по тексту будут называться обобщенным термином „кетонь“ [19]. Как и предполагалось, наибольшую яркость оксидированный Al-анод обнаруживал в ацетилацетоне (*Acac*) и метилпирролидоне (*Mp*) по сравнению с простейшим представителем кетонов — ацетоне (*Ac*), поскольку первое соединение содержит в молекуле одновременно две КНГ, а во втором на такую

группу оказывает влияние расположенный с ней атом азота, имеющий неподеленную пару электронов [19]. При этом было установлено, что именно в „ярких“ электролитах при генерации ЭЛ происходит не только существенное преобразование нанопористой структуры  $Al_2O_3$  [19], но и заметный рост оксидной пленки по сравнению с ее исходной толщиной [20]. Этот факт явно указывал на электролизный процесс, выявлению которого была посвящена наша работа [20] с привлечением методов УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии использованных КНГ-содержащих электролитов. Ни одним из перечисленных методов в химическом составе веществ не было обнаружено каких-либо достоверно регистрируемых изменений по сравнению с контрольным вариантом (в отличие, например, от анодирования Al в дистиллированной воде и спиртах [21]). Аналогичный результат был получен и при анодировании чистого Al в *Ac*, *Acac* и *Мр*, на поверхности которого также обнаруживалась заметная пленка  $Al_2O_3$  нанопористой структуры [20]. Обнаруженная возможность получения наноструктурированного оксида на металле без привлечения каких-либо дополнительных процедур его оксидирования оказалась идентична по своей сущности недавно описанной (в частности, в [22]) одностадийной технологии формирования таких наноструктур в сернокислотном электролите. Поскольку реализация этой технологии рассматривается нами для неводных электролитов органической природы, анодирование Al в которых ведет не только к формированию и преобразованию нанопористой структуры  $Al_2O_3$ , но и к генерации его ЭЛ, то возникает необходимость повторить эксперименты Эйдельберга и подобные им [23,24] с расширенным ассортиментом как сложных эфиров, так и кетонов, а также привлечением для этого спектроскопии люминесценции и электронной микроскопии сформированного или преобразованного  $Al_2O_3$ . Результатам перечисленных исследований посвящена настоящая работа.

## Экспериментальная установка и методика проведения исследований

Намеченный комплекс исследований осуществлялся на ранее описанной установке для анодирования металлов в неводных электролитах [19], дополнительным элементом которой являлся монохроматор (дифракционная решетка  $1200\text{ nm}^{-1}$ , обратная линейная дисперсия  $3.2\text{ nm/mm}$ ) с программным управлением скорости сканирования ЭЛ, выбранной на уровне  $1.0\text{ nm/s}$ . Необходимость выбора указанной величины данного параметра и методика обработки спектров люминесценции в диапазоне  $400\text{--}700\text{ nm}$  с учетом ее нестационарной кинетики описаны в нашей работе [21]. Кроме спектрально-кинетических характеристик ЭЛ синхронно им регистрировался электрический ток, протекающий в цепи с электролизной ячейкой. Все эксперименты по анодированию и спектроскопии люминесценции проводились в потен-

**Таблица 1.** Структурные формулы использованных сложных эфиров

Аббревиатура сложного эфира	Структурная формула
<i>Eac</i>	
<i>Deo</i>	
<i>Dem</i>	
<i>Dep</i>	
<i>Dbp</i>	

циостатическом режиме при фиксированном напряжении  $1200\pm 3\text{ V}$  и температуре электролитов  $298.0\pm 0.5\text{ K}$ . Таким образом, для трех повторностей эксперимента с отдельным видом электролита и запаздыванием ЭЛ относительно момента приложенного напряжения от единиц до сотен секунд удавалось получать от трех до двенадцати спектров, каждый из которых затем усреднялся по временным участкам сканирования.

Как и ранее [19], в качестве анода использовалась Al-проволока диаметром  $0.5\text{ mm}$  с чистотой металла  $99.999\%$ , а катодом служила проволока из платины той же степени чистоты и диаметра. Расстояние между электродами составляло  $12\text{ mm}$ . Площадь их рабочей поверхности определялась по высоте  $13\pm 1\text{ mm}$ , которой соответствовал уровень жидкого электролита.

Эксперименты проводились как на чистом Al, так и на предварительно оксидированном в дистиллированной воде (удельная электропроводность  $(1.7\pm 0.2)\cdot 10^{-4}\text{ S/m}$ ) за время  $300\text{ s}$ . Указанному времени соответствовала пленка  $Al_2O_3$  толщиной  $550\pm 130\text{ nm}$  [20,21]. Технология, режимы и условия анодно-электролизного оксидирования металла в дистиллированной воде подробно описаны в [13,14].

Кроме *Dep* для исследований был отобран его ближайший аналог дибутилфталат (*Dbp*), а также сложные эфиры с остатками одной и двух ККГ — этилацетат (*Eac*), диэтилоксалат (*Deo*) и диэтилмалонат (*Dem*). Структурные формулы перечисленных эфиров приведены в табл. 1. В случае соединений с КНГ, кроме

**Таблица 2.** Результаты регистрации ЭЛ и анодно-электролизного формирования  $Al_2O_3$  в сложных эфирах и кетонах

Электролит	Al			$Al_2O_3$		
	$J, A/m^2$	$I, 10^{-5} \text{ lm}/m^2$	$D, \mu\text{m}$	$J, A/m^2$	$I, 10^{-5} \text{ lm}/m^2$	$\Delta D, \mu\text{m}$
Эфиры						
<i>Eac</i>	$0.3 \pm 0.0$	–	–	$0.2 \pm 0.0$	–	–
<i>Deo</i>	$4.6 \pm 0.5$		$3.5 \pm 0.9$	$3.7 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.2$	$0.8 \pm 0.1$
<i>Dem</i>	$4.2 \pm 0.4$		$0.4 \pm 0.1$	$*3.7 \pm 0.3$	$*0.8 \pm 0.1$	–
<i>Dep</i>	$0.6 \pm 0.1$		–	$*0.5 \pm 0.1$	$*0.2 \pm 0.0$	
<i>Dbp</i>	$0.2 \pm 0.0$		–	$*0.1 \pm 0.0$	–	
Кетоны						
<i>Ac</i>	$1.9 \pm 0.2$	–	$0.8 \pm 0.2$	$1.4 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.0$	$0.6 \pm 0.1$
<i>Ch</i>	$4.6 \pm 0.4$	$0.1 \pm 0.0$	–	$2.1 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.2$
<i>Epf</i>	$15.8 \pm 1.6$	$0.4 \pm 0.0$	$0.2 \pm 0.1$	$9.0 \pm 0.9$	$7.4 \pm 0.7$	$0.9 \pm 0.2$
<i>Mp</i>	$32.5 \pm 3.2$	$4.0 \pm 0.4$	$0.8 \pm 0.2$	$28.6 \pm 2.9$	$6.7 \pm 0.7$	$1.7 \pm 0.6$
<i>Acac</i>	$35.0 \pm 3.5$	$10.8 \pm 0.9$	$1.3 \pm 0.3$	$27.5 \pm 2.7$	$12.0 \pm 1.1$	$2.5 \pm 0.8$

Примечание. \*Данные приведены для времени анодирования 1700 с.

*Ac*, *Acac* и *Mp*, использовались циклогексанон (*Ch*) и 4-этилпропиофенон (*Epf*). Их структурные формулы приведены в [19]. Все соединения имели содержание основного вещества не менее 99%.

Время анодирования чистого Al в перечисленных соединениях составляло 1700 с, а предварительного оксидирования — 800 с. Поскольку для последнего случая время разгорания ЭЛ  $Al_2O_3$  в *Dem* и *Dep* оказалось сопоставимо со временем анодирования, а в *Dbp* вообще отсутствовали какие-либо изменения плотности тока ( $J$ ), то для повышения достоверности получаемых значений  $J$ , интегральной светимости ЭЛ ( $I$ ) и толщины оксидной пленки ( $D$ ) время анодирования в перечисленных эфирах было увеличено до 1700 с.

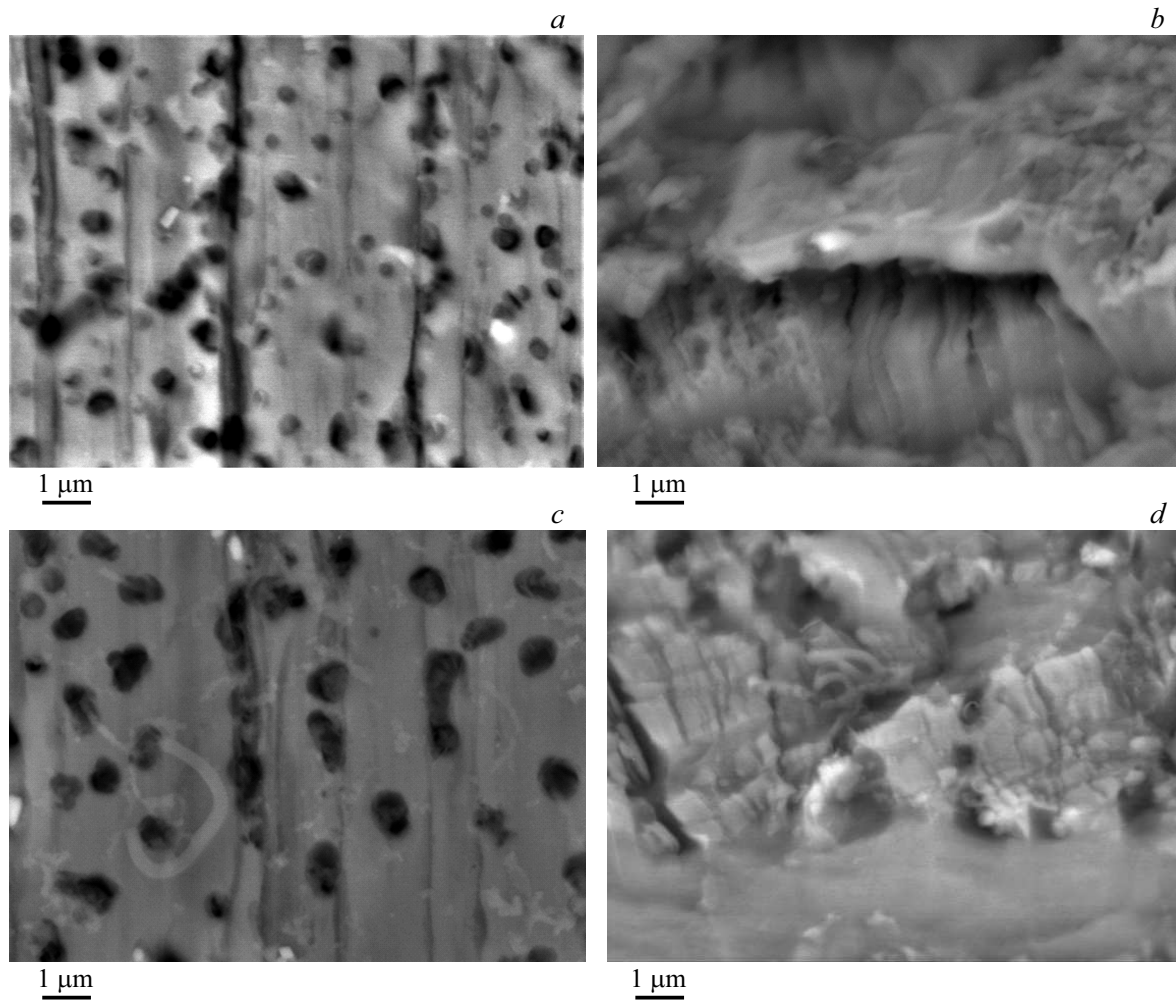
После процедуры анодирования для всех перечисленных электролитов проводилась их УФ, ИК и ЯМР-спектроскопия на предмет выявления изменений их химического состава и возможного появления новых соединений. Визуализация поверхностной и глубинной структур образовавшегося или преобразованного  $Al_2O_3$  осуществлялась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с увеличением изображений от 10000 до 15000 раз. Одновременно с получением изображений на микроскопе проводился элементный анализ химического состава оксидных пленок энергодисперсионным методом. По полученным РЭМ-изображениям оценивались геометрические характеристики оксидной пленки и ее структурных элементов.

Результаты оценки средних по времени анодирования величин  $J$ ,  $I$  и  $D$  образовавшихся пленок  $Al_2O_3$  в эфирах и кетонах, а также прироста их толщины ( $\Delta D$ )

**Таблица 3.** Результаты энергодисперсионного анализа пленок  $Al_2O_3$ , сформированных на анодах из чистого Al в сложных эфирах и кетонах

Электролит	Содержание, %	Химический элемент		
		Al	O	C
<i>Deo</i>	Весовое	$58 \pm 6$	$19 \pm 2$	$23 \pm 2$
	Атомное	$42 \pm 4$	$22 \pm 2$	$36 \pm 4$
<i>Dem</i>	Весовое	$49 \pm 5$	$35 \pm 4$	$16 \pm 2$
	Атомное	$35 \pm 5$	$40 \pm 4$	$25 \pm 3$
<i>Ac</i>	Весовое	$61 \pm 6$	$39 \pm 4$	$\ll 3$
	Атомное	$52 \pm 5$	$48 \pm 5$	
<i>Epf</i>	Весовое	$53 \pm 5$	$38 \pm 4$	$9 \pm 1$
	Атомное	$39 \pm 4$	$47 \pm 5$	$14 \pm 2$
<i>Mp</i>	Весовое	$51 \pm 5$	$36 \pm 4$	$13 \pm 1$
	Атомное	$36 \pm 4$	$44 \pm 4$	$20 \pm 2$
<i>Acac</i>	Весовое	$56 \pm 6$	$39 \pm 4$	$5 \pm 1$
	Атомное	$42 \pm 4$	$50 \pm 5$	$8 \pm 1$

к предварительно сформированному оксиду в дистиллированной воде представлены в табл. 2. Данные энергодисперсионного анализа о химическом составе оксидных пленок, образовавшихся при анодировании чистого Al в



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности (a, c) и поперечных сколов (b, d)  $Al_2O_3$ , сформированного на чистом Al в *Deo* (a, b) и *Dem* (c, d) за время анодирования 1700 s.

перечисленных разновидностях электролитов, содержит табл. 3.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

### Образование $Al_2O_3$ и его ЭЛ в сложных эфирах

Уже первые результаты высоковольтного анодирования чистого Al в сложных эфирах показали разную степень образования на нем пленки  $Al_2O_3$ , коррелирующую с природой связей между ККГ в их молекулах и, по-видимому, с пороговым для реализации этого процесса уровнем протекающего через эфиры электрического тока (табл. 2). При его наибольшей величине в *Deo* и *Dem* на поверхности металла был обнаружен  $Al_2O_3$  с четко выраженной организацией структуры, тогда как анодирование Al при вышеописанных условиях в остальных эфирах не привело к РЭМ-выявляемым изменениям его поверхности, как и к величинам  $J$  более  $0.6 A/m^2$ . Из рис. 1, a и 1, c видно, что структура поверхности

$Al_2O_3$ , образовавшегося в *Deo* и *Dem*, идентична. Однако в последнем эфире на поверхности оксидной пленки кроме пор обнаружены нитчатые элементы с максимальным диаметром до 200 nm и длиной более  $1 \mu m$  (рис. 1, c). Вместе с тем глубинная структура оксидов, как и их толщина, существенно различаются (рис. 1, b и 1, d). Так, последний параметр имеет различие в 8.7 раза (несмотря на близкие для *Deo* и *Dem* величины  $J$ ), а структура  $Al_2O_3$ , образовавшегося в оксалатном эфире, отлична от образованной в *Dem* наличием двурусной организации. Верхний ярус (толщиной около  $1 \mu m$ ) представляет монолитное образование с множеством кратероподобных пор с максимальными глубиной и диаметром до 600 nm, а также со сквозными порами, соединяющимися с нижним ярусом. Последний состоит из вертикально чередующихся волокон с разрывами в местах примыкания к верхнему ярусу. Несмотря на наличие оксидных пленок в *Deo* и *Dem*, в них не было зарегистрировано ЭЛ, как и в остальных эфирах. Однако в химическом составе  $Al_2O_3$ , сформированном в *Deo*, была обнаружена наибольшая (по сравнению



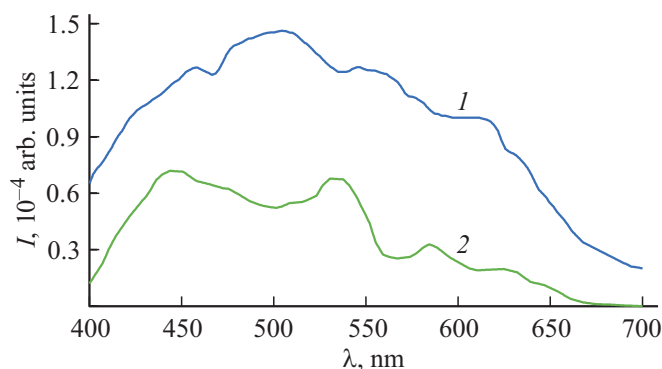


Рис. 2. Спектры ЭЛ анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Deo* (1) и *Dem* (2).

с остальными электролитами) примесь атомов углерода (С), что видно из данных табл. 3. Очевидно, их появление связано с электролизным процессом разрыва связей между двумя ККГ в молекуле данного эфира, идентичным при анодировании Al в водных растворах шавелевой кислоты и приводящем к захвату растущей пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  карбоксилатных примесей [4,25].

В случае предварительно оксидированных Al-анодов ЭЛ была зарегистрирована только в *Dep*, *Deo* и *Dem*, светимость которой оказалась достаточной для спектроскопии лишь в двух последних эфирах (табл. 2). Ее результаты представлены на рис. 2. Как из него видно, спектры ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различаются не только интенсивностью, но и спектральными максимумами. Так, в *Deo* для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выделяются четыре характерных максимума с длинами волн ( $\lambda$ )  $460 \pm 4$ ,  $505 \pm 8$ ,  $545 \pm 6$  и  $608 \pm 8$  nm, второй из которых имеет наибольшую интенсивность. Для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Dem* также выделяются четыре максимума с  $\lambda$   $440 \pm 5$ ,  $530 \pm 5$ ,  $585 \pm 5$  и  $625 \pm 10$  nm, причем два первых близки по интенсивности и превышают остальные максимумы более чем в 2 раза.

С точки зрения химии рассматриваемые сложные эфиры *Deo* и *Dem* подобны углеводородным „солям“ шавелевой и малоновой кислот. Поэтому очевидно, что спектры ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , формируемого в водных растворах этих кислот, должны содержать максимумы, ответственные за проявление ККГ, и совпадать (или быть близки) по величинам  $\lambda$  с зарегистрированными в спектрах люминесценции для названных эфиров. Это предположение подтверждают данные спектроскопии ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные сербскими исследователями для водных растворов шавелевой и малоновой кислот [3,26,27]. В них были зарегистрированы спектры с двумя максимумами на 456 и 485 nm для первой кислоты, 450 и 535 nm — для второй. Причем по данным [27] второй максимум для спектра ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в малоновой кислоте способен сдвигаться от 530 до 580 nm в зависимости от напряжения анодирования. Как видно по представленным величинам  $\lambda$  для раствора шавелевой кислоты, они близки к зарегистрированным нами величинам 460 и

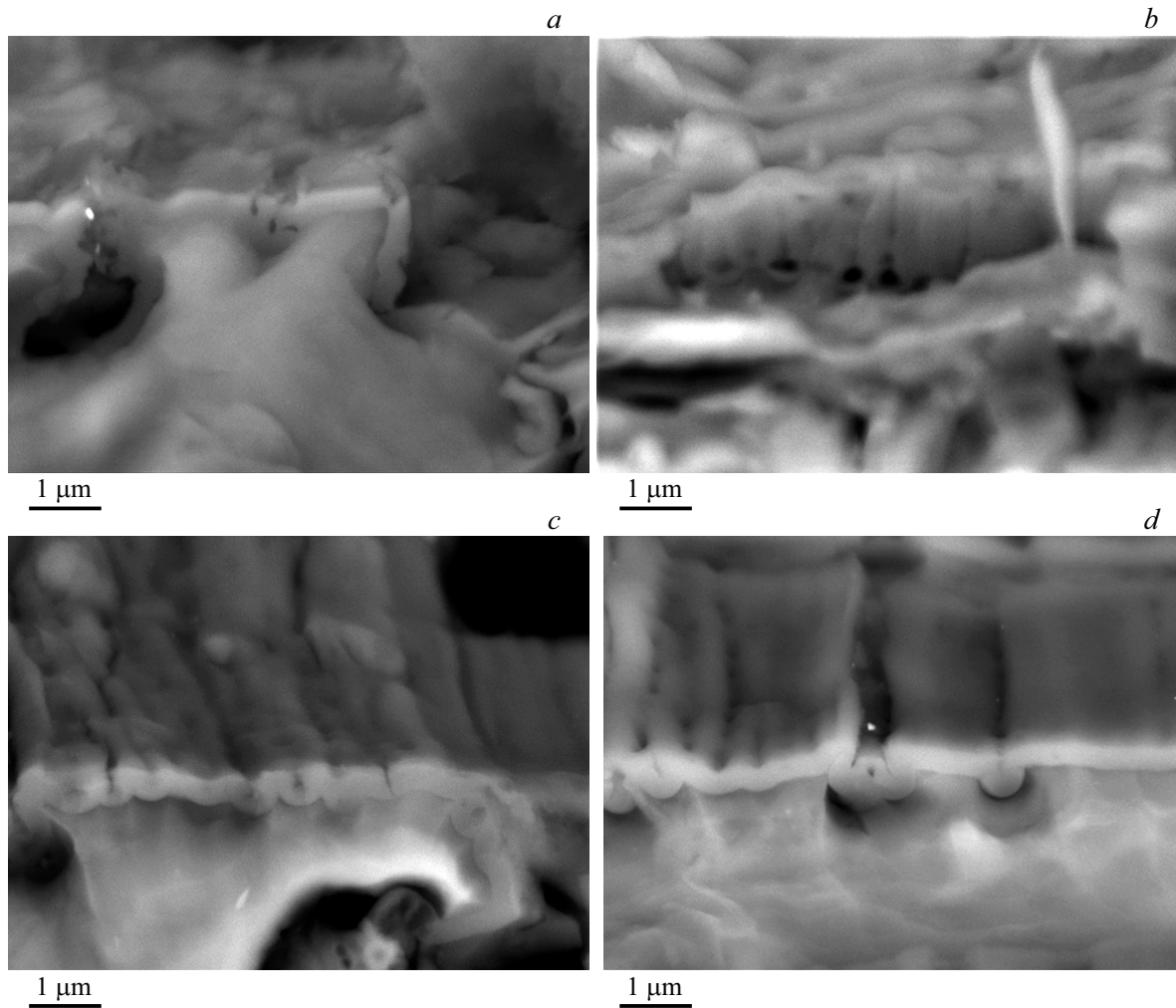
505 nm в *Deo*, а для раствора малоновой кислоты — к 440, 530 и 585 nm в *Dem*.

Согласно [26,27], за наличие спектральных максимумов указанных величин  $\lambda$  ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в названных кислотах ответственны два типа центров люминесценции, имеющих различное распределение в элементах нанопористой структуры сформированного оксида. Так, его внешняя стенка содержит оксалат-анионы ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), а в слоях глубже 10 nm присутствуют карбоксилат-анионы ( $\text{COO}^-$ ) [26,27]. Этот вывод согласуется с полученными нами данными энергодисперсионного анализа пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированной в *Deo* и *Dem* на чистом металле и, по-видимому, справедлив для предварительно оксидированного в дистиллированной воде с последующим анодированием в названных эфирах. На это также указывают данные спектроскопии ЭЛ, генерируемой при описанном процессе (в соответствии с концентрацией примесных атомов углерода коррелируют интенсивности спектров ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Deo* и *Dem*). Кроме того, в ходе анодирования происходит не только преобразование исходной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а), но и существенный прирост ее толщины в *Deo*, что видно из табл. 2 и рис. 3, б.

Преобразованный в этом эфире оксид имеет все элементы ячеисто-нанопористой структуры. В верхней части ячеек поры представлены цилиндрами диаметром около 80 nm, которые у основания расширяются, образуя сферические полости диаметром порядка 300 nm (рис. 3, б). Исходный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полностью лишен какой-либо четко выраженной организации глубинной структуры и плотно прилегает к сильно эродированной поверхности металла, повторяя ее топографию. Это особенно хорошо видно в глубоко расположенных от поверхности полостях Al-анода (рис. 3, а). Подвергаясь дальнейшему анодированию в *Dem* и *Dep* пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не изменила своей толщины (несмотря на максимальное время протекания этого процесса 1700 s), но претерпела структурные преобразования. Как видно из рис. 3, с и 3, д, в ней сформировались элементы ячеек с порами диаметром от 35 до 130 nm. В случае *Dbp* каких-либо изменений исходной структуры и толщины  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружено не было. Также отметим, что методами УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии ни в одном из использованных для анодирования эфиров не было обнаружено достоверно значимых изменений их химического состава относительно исходного.

### Образование $\text{Al}_2\text{O}_3$ и его ЭЛ в кетонах

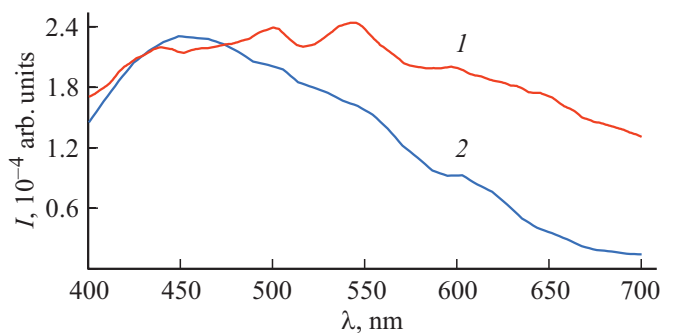
Замена даже одной ККГ в молекуле сложного эфира на КНГ полностью меняет свойства новообразованной молекулы, отражаясь на характере токопереноса при анодировании Al в кетонах, что видно из табл. 2. Почти для всех кетонов этот процесс завершается образованием оксидной пленки, сопровождаемая генерацией ЭЛ. Причем средняя светимость последней коррелирует с ростом  $J$ . Для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Mr* и *Acac* величина  $I$



**Рис. 3.** РЭМ-изображения поперечных срезов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : исходного (a) и преобразованного в *Deo* (b), *Dem* (c), *Dep* (d) за время анодирования 800 s (b) и 1700 s (c, d).

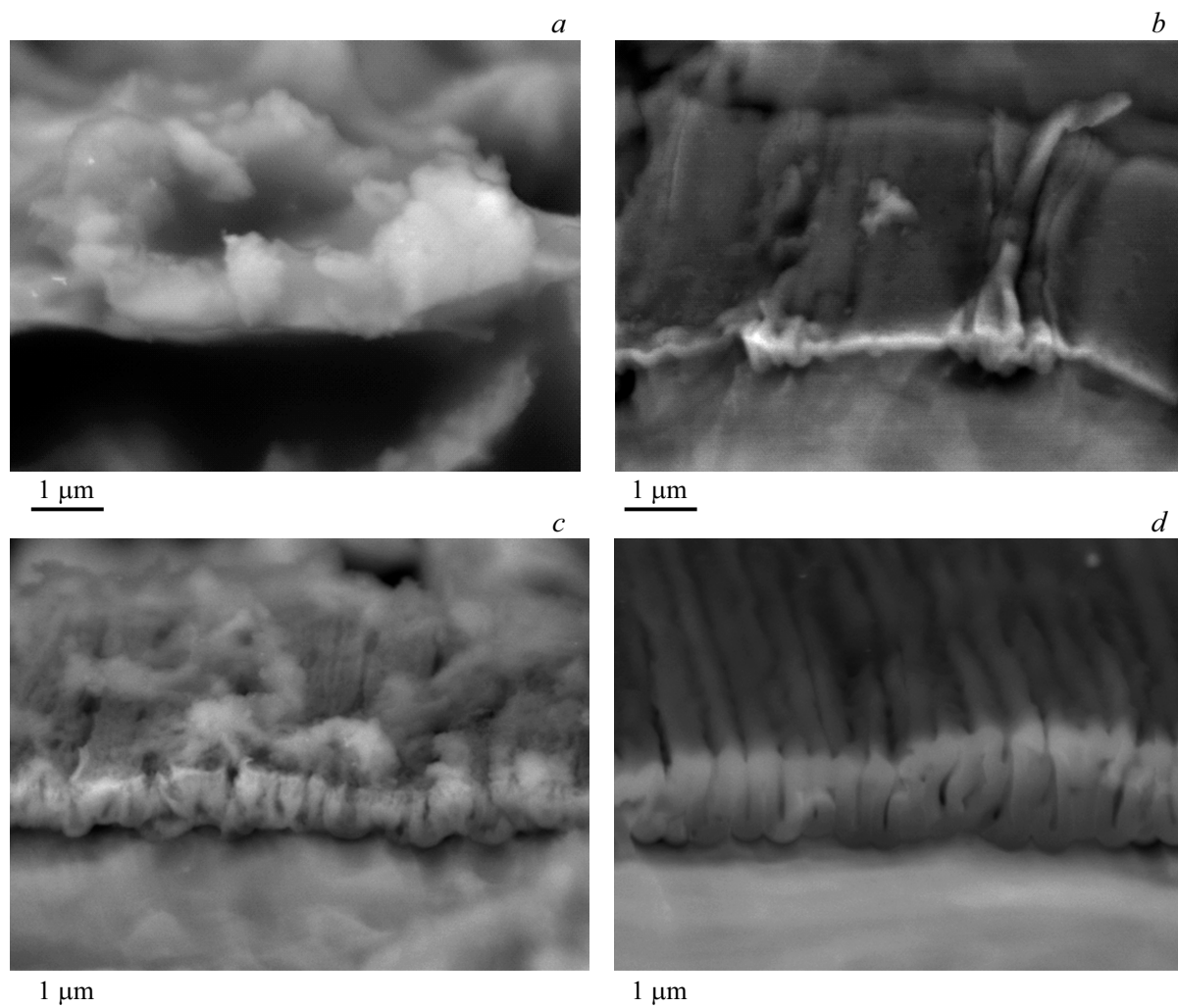
оказалась достаточной для проведения ее спектроскопии, результаты которой представлены на рис. 4. Как из него видно, спектры существенно отличаются друг от друга, особенно наличием характерных максимумов. Так, в *Mr* можно выделить три с  $\lambda$   $440 \pm 5$ ,  $500 \pm 5$  и  $547 \pm 7$  nm, а в *Acac* — только два с  $450 \pm 5$  и  $604 \pm 7$  nm. Причем в первом электролите два последних максимума близки по интенсивности, а во втором — наибольшую интенсивность имеет первый максимум.

Поскольку спектроскопия ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кетонах проводится впервые, однозначная интерпретация ее данных пока не представляется возможной. Однако на основе уже известных представлений о связи центров люминесценции в органических веществах с захватываемыми растущим  $\text{Al}_2\text{O}_3$  примесями в виде различных соединений углерода [26,27] допускаем такую связь и в случае рассматриваемых кетонов, на что также указывают данные энергодисперсионного анализа табл. 3. Как из нее видно, наибольшая концентрация С содержится в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированном в *Mr*. Поэтому можно предпо-



**Рис. 4.** Спектры ЭЛ Al при его анодировании в *Mr* (1) и *Acac* (2).

ложить, что имеющимся в данном оксиде примесным соединениям углерода соответствуют высокоинтенсивные максимумы на 500 и 547 nm у ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку для сформированного оксида в *Acac* наблюдается противоположная ситуация с содержанием С, то очевид-

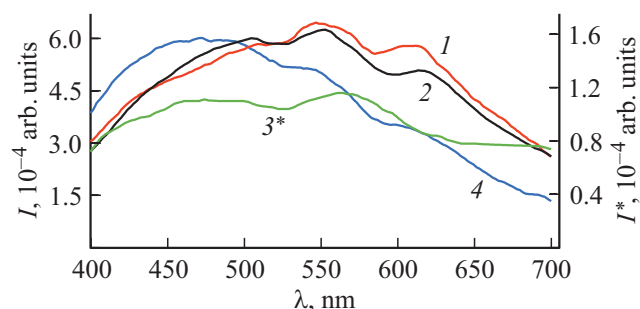


**Рис. 5.** РЭМ-изображения поперечных сколов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированного на чистом Al в *Ac* (a), *Epf* (b), *Mp* (c) и *Acac* (d) за время анодирования 1700 s.

но, что его примесным соединениям (вероятно,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и/или  $\text{COO}^-$ ) отвечает низкоинтенсивный максимум на 604 nm, тогда как коротковолновым в *Mp* (440 nm) и *Acac* (450 nm), вероятно, соответствуют собственные дефекты самого оксида, например нарушениям связи в решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  между атомами Al и кислорода (O) [11].

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения поперечных сколов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированного в исследуемых кетонах. По нему видно, что образовавшаяся в *Ac* структура оксида лишена какой-либо упорядоченности (рис. 5, a), тогда как в остальных кетонах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержит все элементы ячейисто-нанопористой организации (рис. 5, b–d), особенно в *Acac*. Структура  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в этом кетоне представлена равномерно чередующимися ячейками с порами средним диаметром 50 nm (рис. 5, d); она идентична формируемой в химически чистой воде [21] и водных растворах органических кислот [4,28].

Самым интересным и неожиданным результатом оказалась генерация низкоинтенсивной ЭЛ на чистом Al-



**Рис. 6.** Спектры ЭЛ анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Mp* (1), *Epf* (2), *Ch* (3) и *Acac* (4).

аноде в *Ch* (табл. 2). Даже после 1700 s анодирования на поверхности металла не было обнаружено каких-либо РЭМ-выявляемых фрагментов его электролизного окисления в названном кетоне, поэтому обнаруженное

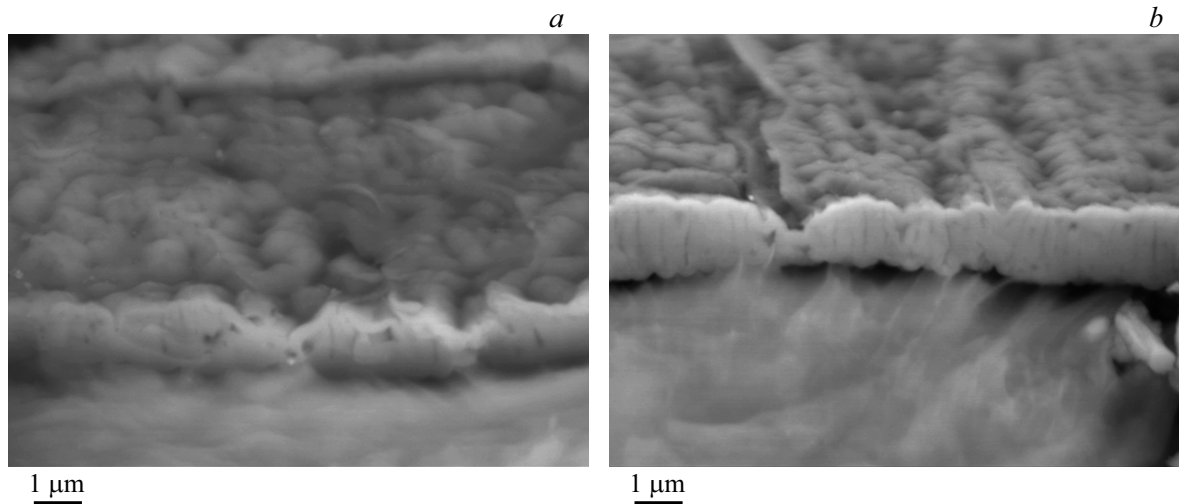


Рис. 7. РЭМ-изображения поперечных сколов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , преобразованного в *Ch* (а) и *Epф* (b) за время анодирования 800 с.

явление нуждается в дальнейших и всесторонних исследованиях.

Для предварительно оксидированного Al-анода ЭЛ регистрировалась во всех кетонах с большей светимостью, что позволило провести ее спектроскопию в *Ch*, *Epф*, *Mr* и *Acac*. Результаты этих исследований представлены на рис. 6. Из него видно, что преобразуемый в кетонах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  генерирует ЭЛ с широкими спектральными полосами и различающимися для каждого электролита характерными максимумами. Поскольку в *Mr* и *Acac* удалось получить спектры ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для чистого и предварительно оксидированного Al-анода, то появляется возможность сравнения зарегистрированных в них максимумов. Так, наблюдаемый в *Acac* максимум с  $\lambda = 450 \text{ nm}$  для неоксидированного Al-анода проявляет уширение и сдвиг в длинноволновую область на  $20 \pm 5 \text{ nm}$  по сравнению с максимумом для оксидированного. При этом появляется максимум на  $545 \pm 7 \text{ nm}$ , а имевшийся на  $\lambda = 604 \text{ nm}$  остается неизменным. Подобная закономерность наблюдается и для ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Mr*. Второй и третий максимумы также сдвигаются в длинноволновую область на  $45 \pm 7$  и  $60 \pm 7 \text{ nm}$  соответственно, а первый максимум подавляется. Спектр ЭЛ оксида в *Epф* отличается от такового в *Mr* наличием небольшого максимума на  $\lambda = 507 \pm 6 \text{ nm}$ , а спектр ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Ch* подобен спектру люминесценции в *Acac* только коротковолновой областью с  $\lambda < 480 \text{ nm}$ . Длинноволновая область ЭЛ в этом кетоне имеет максимум на  $563 \pm 5 \text{ nm}$ , а коротковолновая — на  $472 \pm 6 \text{ nm}$ . Средняя по времени анодирования светимость люминесценции у предварительно оксидированного Al-анода в целом сохраняет корреляцию с ростом  $J$ , идентичную для чистого металла, тогда как между  $I$ ,  $D$  и  $\Delta D$  таковая носит неочевидный характер (табл. 2).

Выше уже отмечалось, что при электролизном формировании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наряду с примесными дефектами в его кристаллической решетке могут образовываться

собственные, являющиеся следствием нарушения связей между атомами Al и O. Как показывают различные публикации по фотолюминесценции анодно-сформированного в водных растворах органических веществ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25,28,29], такие нарушения создают кислородные вакансии, захватившие один или несколько электронов (центры *F*-типа) и представляющие собой эффективные центры излучательной рекомбинации. Максимум излучения, создаваемого такими центрами, приходится на диапазон  $\lambda$  порядка 440–480 nm (при УФ возбуждении фотолюминесценции с  $\lambda \sim 254\text{--}320 \text{ nm}$  [25,28,29]). Как видно из полученных нами данных для сложных эфиров и кетонов, в этот диапазон укладывается коротковолновая составляющая спектра ЭЛ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но с различной интенсивностью для разных веществ, что особенно хорошо отражают спектры на рис. 2 и 6. Данный факт указывает на принципиальное различие между определенными процессами, идущими при генерации электро- и фотолюминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Различие заключается в том, что для первого случая излучение сопровождается процессом роста оксида (как правило, лишено какой-либо организации структуры [21]), а во втором оно генерируется полностью сформированным оксидом, содержащим весь набор дефектов. Поэтому в ряде технологических ситуаций, когда требуется контроль роста и формирования наноструктуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  непосредственно в ходе анодно-электролизного процесса, ЭЛ обладает преимуществом перед фотолюминесценцией.

Очевидно, что процессу усиления интенсивности ЭЛ способствует не только предварительно сформированная пленка оксида на металле, но и ее последующее преобразование в кетонах. РЭМ-изображения преобразованного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в *Ch* и *Epф* представлены на рис. 7, а в *Ac*, *Mr* и *Acac* — на рис. 1, b–d нашей работы [20]. Как по ним видно, последующее анодирование оксидных пленок в перечисленных кетонах приводит как к их существенно (более чем в 2 раза) приросту, так и к образованию



однотипной ячеисто-нанопористой структуры. Во всех полученных в кетонах пленках диаметр пор варьировал от 50 до 85 nm. Как показано нами в [20,30], названная структура из нанопор способна локально усиливать напряженность внешнего электрического поля на два порядка, приближающуюся к величине  $\sim 10^7$  V/m. Такой величины напряженности поля вполне достаточно для инициирования и поддержания ионизационных процессов, ведущих к генерации светового излучения, а также условий для появления „горячих“ электронов [31]. Отметим, что подобно сложным эфирам в использованных для анодирования кетонах также не было обнаружено каких-либо достоверно значимых изменений их химического состава ни одним из вышеназванных методов спектрального анализа. Этот результат дает основание предполагать об образовании газообразных продуктов высоковольтного электролиза, уходящих из приэлектродной зоны.

## Заключение и выводы

Расширение пионерских работ Эйдельберга [16–18] ассортиментом сложных эфиров и их распространение на кетоны позволило выяснить, что высоковольтное анодирование Al (возможно и других металлов) и преобразование его оксида в названных органических веществах представляет новую технологию формирования наноструктур, близкую по своей сущности к одностадийной [22], а сопровождающая этот процесс ЭЛ — весьма чувствительное средство ее контроля. Новизна технологии обусловлена самой природой молекул использованных эфиров и кетонов, разнообразным проявлением их физических свойств и прежде всего электронного транспорта для их ККГ и КНГ, а также его зависимостью от количества таких групп в молекулах и влиянием на эти группы соседних атомов различных элементов. Поэтому названная технология отличается, например, от описанной в химически чистой воде [13,21] отсутствием каких-либо достоверно выявляемых продуктов анодно-электролизного оксидирования металла в неводных электролитах. Кроме того, для данного процесса удалось не только установить основные закономерности его протекания в сложных эфирах и кетонах, но и выявить особенности сопровождающей его ЭЛ. Таковыми являются следующие.

1. Высоковольтное анодирование чистого Al в сложных эфирах карбоновых и дикарбоновых кислот (*Eac*, *Deo*, *Dem*, *Dep* и *Dbp*) не приводит к генерации ЭЛ, но у содержащих в молекулах углеводородные радикалы разветвленного строения и две ККГ (*Deo* и *Dem*) возможно образование пленки  $Al_2O_3$ , тогда как у содержащих в молекулах радикалы циклического строения (бензольные кольца у *Dep* и *Dbp*) образование пленки не обнаружено. Образующаяся в *Dem* и *Deo* оксидная пленка содержит примесь из атомов углерода, наиболь-

шая концентрация которой выявлена у сформированной в последнем эфире.

2. Для предварительно оксидированного в дистиллированной воде Al ЭЛ отсутствовала только в эфирах, содержащих одну ККГ (*Eac*) и углеводородные радикалы с С более 10 единиц (*Dbp*). Для  $Al_2O_3$  в *Deo* и *Dem* светимость люминесценции превышает  $\sim 10^{-5}$  lm/m<sup>2</sup>, что впервые позволило провести ее спектроскопию. В этих эфирах спектры ЭЛ  $Al_2O_3$  представляют широкие полосы с четырьмя разноинтенсивными и различающимися по длинам волн максимумами, характерными для фрагментов ККГ их молекул и для захваченных оксидной пленкой примесных соединений углерода. Эти спектры идентичны таковым для ЭЛ оксида в водных растворах соответствующих кислот (щавелевой и малоновой), образующих названные эфиры. В ходе дальнейшего анодирования  $Al_2O_3$  в *Deo*, *Dem* и *Dep* происходит преобразование исходной структуры оксида с формированием у нее элементов ячеисто-нанопористой организации.

3. В отличие от эфиров анодирование Al почти во всех исследованных кетонах (кроме *Ac* и *Ch*) завершается образованием наноструктурированной пленки  $Al_2O_3$ , сопровождаясь ЭЛ. Ее впервые зарегистрированные спектры в *Mr* и *Acac* имеют существенные различия как по количеству, так и по длинам волн характерных максимумов, очевидно присущих соответствующим примесям различных соединений углерода в матрице оксида, его структуре и характеру взаимодействия с молекулами конкретного кетона. Структура  $Al_2O_3$  из наиболее выраженной упорядоченности ячеек с нанопорами формируется при анодировании Al в *Acac*, а сопровождающая этот процесс ЭЛ имеет наибольшую светимость по сравнению с другими кетонами. Противоположная ситуация обнаружена при анодировании металла в *Ch*: для этого кетона зарегистрирована низкоинтенсивная ЭЛ без формирования оксидной пленки.

4. Анодирование в кетонах предварительно оксидированного Al приводит к существенному приросту (более чем в 2 раза) толщины исходного  $Al_2O_3$ , сопровождаясь генерацией ЭЛ. При этом ее светимость оказывается выше таковой для неоксидированного металла. Несмотря на существенные различия в строении и составе молекул использованных кетонов, спектры ЭЛ  $Al_2O_3$  в *Mr* и *Erf* имеют сходство в длинноволновой области (начиная с  $\lambda > 540$  nm), а в *Ch* и *Acac* — в коротковолновой области с  $\lambda < 480$  nm.

5. Методами УФ, ИК и ЯМР-спектроскопии ни в одном из использованных для анодирования электролитов не было обнаружено достоверно значимых изменений их химического состава относительно исходного. На основании этого результата высказано предположение об образовании газообразных продуктов высоковольтного электролиза, уходящих из приэлектродной зоны.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90112.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* // *Materials and Design*. 2018. V. 144. P. 140. doi 10.1016/j.matdes.2018.02.012
- [2] *Martinez-Viademonte M.P., Abrahami S.T., Hack T. et al.* // *Coatings*. 2020. V. 10. Iss. 11. P. 1106. doi 10.3390/coatings10111106
- [3] *Stojadinović S., Vasilic R., Kasalica B. et al.* // *Electrodeposition and Surface Finishing*. 2014. Part of the Modern Aspects of Electrochemistry Book Series (MAOE, V. 57). P. 241. doi 10.1007/978-1-4939-0289-7\_5
- [4] *Domagalski J.T., Xifre-Perez E., Marsal L.F.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 430. doi 10.3390/nano11020430
- [5] *Ofoegbu S.U., Fernandes F.A., Pereira A.B.* // *Coatings*. 2020. V. 10. Iss. 3. P. 226. doi 10.3390/coatings10030226
- [6] *Santos A., Alba M., Rahman M.M. et al.* // *Nanoscale Research Lett.* 2012. V. 7. P. 228. doi 10.1186/1556-276X-7-228
- [7] *Abdel-Fattah T.M., Loftis J.D.* // *Molecules*. 2020. V. 25. Iss. 23. P. 5712. doi 10.3390/molecules25235712
- [8] *Kityk A., Protsenko V., Danilov F. et al.* // *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. 2020. Iss. 4. P. 66. doi 10.32434/0321-4095-2020-131-4-66-71
- [9] *Neufeld P., Chakrabarty A.K.* // *Corrosion Science*. 1972. V. 12. P. 517. doi 10.1016/S0010-938X(72)80082-9
- [10] *Sadoway D.R.* // *Minerals, Metals, and Mater. Soc.* 1991. P. 225.
- [11] *Гриднев А.Е., Чернышев В.В.* // *Вестник ВГУ. Сер.: Физика. Математика*. 2005. № 2. С. 8.
- [12] *Лазарук С.К., Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б.* // *ЖТФ*. 2015. Т. 85. В. 9. С. 86.
- [13] *Овеченко Д.С., Бойченко А.П.* // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. В. 10. С. 31. doi 10.21883/PJTF.2019.10.47753.17723; *Ovechenko D.S., Boychenko A.P.* // *Tech. Phys. Lett.* 2019. V. 45. Iss. 5. P. 503. doi 10.1134/S1063785019050250
- [14] *Овеченко Д.С., Бойченко А.П.* // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2019. Т. 16. № 2. С. 59. doi.org/10.31429/vestnik-16-2-59-67
- [15] *Овеченко Д.С., Бойченко А.П.* // *Научный альманах*. 2019. № 2-2 (52). С. 75.
- [16] *Эйдельберг М.И.* // *Опт. и спектр*. 1964. Т. 16. В. 1. С. 97.
- [17] *Эйдельберг М.И.* // *Опт. и спектр*. 1964. Т. 17. В. 2. С. 244.
- [18] *Эйдельберг М.И.* // *Опт. и спектр*. 1964. Т. 17. В. 3. С. 426.
- [19] *Овеченко Д.С., Бойченко А.П.* // *Опт. и спектр*. 2020. Т. 128. В. 2. С. 256. doi 10.21883/OS.2020.02.48971.280-19; *Ovechenko D.S., Boychenko A.P.* // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 250. doi 10.1134/S0030400X20020186
- [20] *Ovechenko D.S., Boychenko A.P.* // *Solid State Phenomena*. 2020. V. 312. P. 166. doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.312.166
- [21] *Овеченко Д.С., Бойченко А.П.* // *Опт. и спектр*. 2021. Т. 129. Вып. 3. С. 362. doi 10.21883/OS.2021.03.50664.235-20; *Ovechenko D.S., Boychenko A.P.* // *Opt. Spectrosc.* 2021. V. 129. P. 397. doi 10.1134/S0030400X21030140
- [22] *Pashchanka M.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. Iss. 28. P. 15867. doi 10.1039/d0cp01717e
- [23] *Huang H., Beuchel M., Park Y. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 120. P. 11045. doi 10.1021/acs.jpcc.6b03846
- [24] *Subeesh M.S., Shanmugasundaram K., Sunesh C.D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2016. V. 120. P. 12207. doi 10.1021/acs.jpcc.6b03710
- [25] *Cantelli L., Santos J.S., Silva T.F. et al.* // *J. Lumin.* 2019. V. 207. P. 63. doi 10.1016/j.jlumin.2018.10.015
- [26] *Belka I., Kasalica B., Zekovic Lj. et al.* // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. P. 993. doi 10.1016/S0013-4686(99)00284-4
- [27] *Stojadinović S., Belka I., Tadic M. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 619–620. P. 125. doi 10.1016/j.jelechem.2008.03.022
- [28] *Kikuchi T., Akiya S., Kunitomo K. et al.* // *Materials Transactions*. 2020. V. 61. Iss. 6. P. 1130. doi 10.2320/matertrans.MT-M2020010
- [29] *Choudhari K.S., Kulkarni S.D., Santhosh C., George S.D.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 271. P. 138. doi 10.1016/j.micromeso.2018.06.004
- [30] *Овеченко Д.С., Колесник Д.А., Гапишко Д.В. и др.* // *Научный альманах*. 2020. № 5–2 (67). С. 71.
- [31] *Воробьев Л.В., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л. и др.* *Горячие электроны в полупроводниках и наноструктурах*. СПб: Изд-во СПбГУ, 1999. 154 с.