

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГРАФИТОВОЕ ПОКРЫТИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

**Р.Н. БАЛАСАНЯН, Г.Р. БАДАЛЯН, И.Г. ГРИГОРЬЯН*,
П.Г. МУЖИКЯН, Р.Б. КОСТАНИЯН**

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: irina.g.grigoryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 1 октября г.)

Экспериментально исследовано влияние электрического поля на графитовое покрытие алюминиевой фольги. Эксперименты выполнены в электролизере с электролитом из обычной воды. В качестве катода и анода использовались образцы из алюминиевой фольги с графитовым покрытием. Испытание электродов осуществлялось под действием электрических импульсов с крутыми фронтами. При определённых параметрах воздействия электрического поля с выдержкой в течение 72 часов наблюдалось изменение целостности покрытия катода. На поверхности анода не были обнаружены изменения покрытия. При помощи сканирующего электронного микроскопа, оборудованного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, проводился анализ химического состава поверхности катода до и после воздействия на электролизер электрическими импульсами. В результате воздействия электрического поля зарегистрировано значительное разрушение структуры графитового покрытия алюминиевой фольги. Приводится возможный физический механизм преобразования углерода на графитовом покрытии алюминиевой фольги при приложении к нему отрицательного полюса электрического поля.

1. Введение

Алюминий и его сплавы широко используются в авиационных, машиностроительных и многих электротехнических устройствах благодаря некоторым физико-техническим свойствам. Однако возможности их применения несколько ограничиваются тем, что в некоторых средах алюминий подвергается коррозии [1]. В частности, затруднено использование алюминия для изготовления суперконденсаторов, так как они разрушаются в щелочных электролитах. Поэтому с целью защиты от коррозии на алюминиевые конструкции наносят покрытия на основе углерода. Такие покрытия используются благодаря химической инертности и высокой плотности изделий из графита [2]. На алюминиевые конструкции наносят достаточно тонкие, толщиной менее 1 мкм, защитные углеродные покрытия. Применительно к алюминию такие покрытия создавались, в основном, для его защиты от коррозии в водных растворах солей [3, 4]. В работе [5] приведены результаты исследования устойчивости к коррозии защитных покрытий из графита на изделия из алюминия, которые подверглись воздействию 30 вес% водного раствора NaOH, при $pH=15$. Проводились исследования зависимости защитных свойств покрытий от способа их нанесения, подготовки поверхности подложки и наличия промежуточных слоев.

Важным применением графитовых покрытий является создание литий-ионных (Li-ion) батарей, которые применяются как для электропитания портативной электроники, так и для питания электромобилей. В качестве токопровода положительного электрода используется алюминиевая пластина с графитовым покрытием. Широкое распространение литий-ионных батарей основано на том, что они обеспечивают высокую плотность энергии, длительный срок службы и относительно низкую скорость саморазряда. Очевидно, что литий-ионные батареи и суперконденсаторы должны эксплуатироваться под действием электрических полей. Учитывая то, что алюминиевые изделия, покрытые тонкой графитовой плёнкой, также находятся под действием электрических полей, возникла задача испытания устойчивости графитовых покрытий к воздействию внешнего электрического поля.

Данная работа посвящена исследованию влияния электрических полей на устойчивость графитовых покрытий на алюминиевой фольге.

2. Условия эксперимента

Экспериментальная установка представляла собой электролизёр с электродами из алюминиевой фольги с защитными покрытиями из графита. В качестве электролита использовалась обычная вода. Известно, что графитовые покрытия устойчивы к воздействию воды, в чём убедились при выдержке алюминиевой фольги в контакте с водой в течение десяти дней. Для испытания устойчивости графитовых покрытий к воздействию электрического поля в электролизёре на электродах из алюминиевой фольги с защитными графитовыми покрытиями воздействовали электрическими импульсами длительностью 8 мксек и амплитудой 10 В. После выдержки в течение трёх дней на поверхности катода появились изменения однородности графитового покрытия. Для определения химического состава изменённых участков проводились исследования новых образований с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA TS 5130MM, оборудованного системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 300.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что углерод самый распространенный элемент на Земле и образует многочисленные связи, в основном, с водородом и кислородом. В природе элементарный углерод имеет три изотопа. Наиболее распространенным является углерод ^{12}C , менее встречающийся ^{13}C и радиоактивный изотоп ^{14}C . Возникновение радионуклида углерода представляется как результат ядерных преобразований в верхних слоях атмосферы. В стратосфере и тропосфере происходит поглощение атомами азота-14 (^{14}N) тепловых нейтронов, которые являются результатом взаимодействия космических лучей с веществами разреженной атмосферы.

Канал образования радионуклида углерода представляется следующим образом: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, где n – тепловой нейтрон, p – протон. Далее изотоп углерода ^{14}C самопроизвольно распадается по каналу β^- -распада и образуется нерадиоактивный азот ^{14}N , электрон (β^-) и электронное антинейтрино ($\bar{\nu}$) по следующей схеме:



Период полураспада радиоизотопа ^{14}C составляет 5730 лет [6], и скорость распада не зависит от химических и физических свойств окружения.

Проводилось исследование структуры графитового покрытия на образце алюминиевой фольги до проведения эксперимента. На рис.1 представлены картины поверхности данного образца алюминиевой фольги с графитовым покрытием (a) и выделенные участки для определения химических составов указанных областей (b).

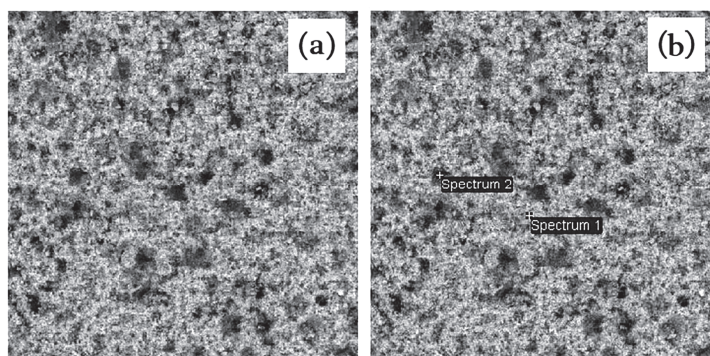


Рис.1. Картина поверхности алюминиевой фольги с графитовым покрытием (a) и выделенные на ней участки для определения химического состава (b).

Из рисунков следует, что поверхность фольги весьма неоднородна. На относительно светлом фоне имеются весьма тёмные участки. Для определения различий в химическом составе этих участков были измерены их характеристические рентгеновские спектры, представлены на рис.2. На спектре 1 представлен характеристический спектр общего фона, а на спектре 2 представлен характеристический спектр тёмных участков изображения фольги. Очевидно, что при хорошей электропроводимости исследуемого участка с подложкой электроны проходят через участок без отражения, а при плохой проводимости наблюдается некоторое рассеяние электронов, что приводит к повышению освещенности данного

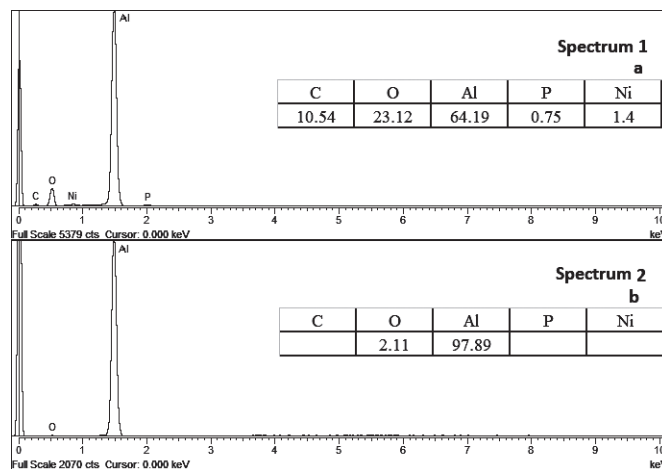


Рис.2. Характеристические рентгеновские спектры выделенных участков поверхности алюминиевой фольги с графитовым покрытием.

участка. С учётом указанных условий можно предположить, что на тёмном участке отсутствует вещество с хорошей электропроводностью или, возможно, этот участок покрыт весьма тонким слоем графита. На рис. 2 представлено также содержание химических элементов на участках Spectrum 1 и Spectrum 2.

Из рис.1 следует, что участок «spectrum 2», который имеет тёмный цвет, в основном состоит из алюминия с концентрацией 97.89 вес%. На более светлом участке «spectrum 1» зарегистрировано наличие углерода с концентрацией 10.54 вес%. Следовательно, результаты измерений химического состава графитового покрытия алюминиевой фольги свидетельствуют о неоднородности исследуемых покрытий. Для исследования устойчивости графитовых покрытий к воздействию электрического поля использовался электролизёр с электродами из алюминиевой фольги с нанесёнными защитными графитовыми покрытиями. Питание электролизёра осуществлялось электрическими импульсами длительно-стью 8 мкс и амплитудой 10 В. После выдержки в течение трёх дней на поверхности катода обнаружилось изменение графитового покрытия.

На рис.3 представлены изображения электродов из алюминия с графитовыми покрытиями после воздействия на электролизёр электрическими импульсами в течение 72 час. В качестве электролита использовалась обычная вода. Из рисунка следует, что на поверхности анода (А) не обнаружены изменения, а на поверхности катода (К) появились разрушения.

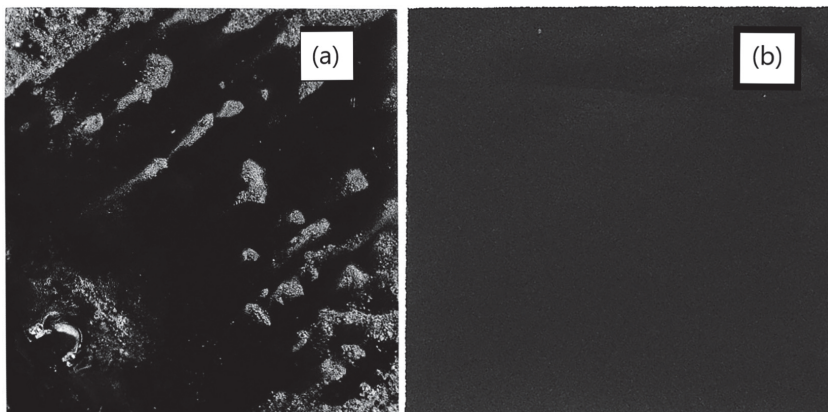


Рис.3. Вид электродов из алюминиевой фольги с графитовыми покрытиями после включения питания электролизёра прямоугольными электрическими импульсами в течение 72 часов: (а) – катод, (b) – анод.

В процессе эксперимента под действием электрического поля наблюдалось образование газовых пузырей вблизи катода. При использовании алюминиевых электродов без графитовых покрытий у катода также образуются пузыри. Однако состав пузырей отличались от результатов исследований, выполненных при алюминиевых электродах с покрытиями. В случае электрода из алюминия без покрытия, при поднесении огня к пузырькам, возникали микровзрывы газов. Указанное явление связано с образованием водорода, возникающего у катода в процессе электролиза, основанном на диссоциированных ионах водорода в воде. Суть описанного явления в том, что при контакте металла с водой возникают двойные электрические слои, состоящие из отрицательного слоя на металлической

поверхности и вблизи него положительно заряженного слоя, состоящего из диссоциированных ионов водорода (H^+). При приложении электрического поля к металлическим электродам электролизёра от катода могут оторваться электроны и под действием силы кулоновского притяжения двигаться к диссоциированным ионам водорода. Если энергия электрона достигнет величины стационарного уровня атома водорода (13.6 эВ), то создаются условия для образования атомов водорода ($e^- + H^+ \rightarrow H$) [7], следовательно, и образование пузырьков из водорода вблизи катода. По данным экспериментальных наблюдений, при катоде из алюминиевой фольги с графитовым покрытием, возникшие пузырьки при контакте с огнём не лопались. Сделано предположение, что при графитовых покрытиях у катода за счёт β^- распада радиоуглерода по каналу (1) образуется газ из стабильного изотопа азота, который не реагирует на огонь. В приведённых условиях эксперимента возможно также повышение концентрации радиоуглерода. Если энергия электрона, достигшего диссоциированного водорода меньше энергии стационарного уровня атома водорода, то его захватит ион водорода, в результате чего образуется квазинейтрон. Для компенсации дефекта массы квазинейтрон войдёт в ядро находящегося вблизи атома. Учитывая геометрическую близость катода с углеродной поверхностью к месту образования квазинейтрона, можно предположить возможность образования новых изотопов углерода по следующим каналам:



Следовательно, процесс преобразования стабильных изотопов углерода в радиоуглерод в соответствии с (2) и распад радиоуглерода в азот по каналу (1) могут привести к нарушению целостности углеродной поверхности катода. Поэтому для выявления образования новых химических элементов проводилось исследование разрушенных участков поверхности катода на сканирующем электронном микроскопе VEGA TS 5130MM, оборудованном системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 300.

На рис.4 представлены полученные на электронном микроскопе части изменённой области поверхности катода (а) и выбор участков (b) для определения химического состава изменённых участков плёнки графитового покрытия, приведённого на рис.3.

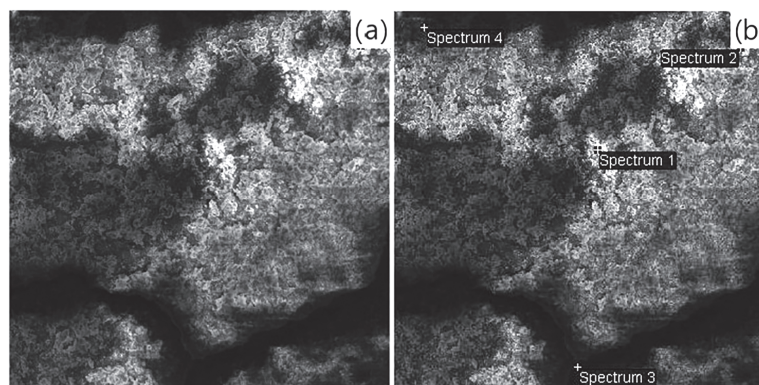


Рис.4. Картина части освещённой области катода (см. рис.3), полученная на электронном микроскопе (а), и выбор участков для определения изменений химического состава плёнки графита (b).

Как было отмечено, на картинках электронного микроскопа светлые участки соответствуют менее разрушенным областям графитового покрытия, а тёмные участки — разрушенным областям. Поэтому из рис.4 следует, что картина разрушенных участков графитового покрытия, полученная на электронном микроскопе, показывает значительные повреждения поверхности после воздействия электрического поля. Эти неоднородности отразились на результатах измерений концентрации образованных химических элементов, представленных в табл.1.

Из данных табл.1 следует, что на тёмных участках рис.4 (Spectrum 1, Spectrum 3 и Spectrum 4) отсутствует графит и регистрируется значительное количество алюминия. На светлом участке (Spectrum 2) зарегистрирован углерод и соответственно элементы алюминия относительно меньшей концентрации.

Табл.1. Результаты квазиколичественных измерений концентрации химических элементов в вес% на повреждённом участке поверхности катода после электролиза

Номер спектра	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Общий
Spectrum 1		52.29	12.72	28.23	2.27	4.50	100.00
Spectrum 2	5.06	63.68	10.43	17.27	2.32	1.23	100.00
Spectrum 3		18.28		81.13		0.59	100.00
Spectrum 4		58.27	6.08	30.73	2.60	2.32	100.00

4. Заключение

Экспериментально исследовано влияние электрического поля на графитовое покрытие алюминиевой фольги. Эксперименты выполнены в электролизере с электролитом из обычной воды. В качестве электродов использовались образцы из алюминиевой фольги с графитовым покрытием. Под действием электрических импульсов с крутыми фронтами испытывались графитовые покрытия электродов. Показано, что поверхность анода не подверглась разрушению, но на поверхности катода образовались значительные повреждения. Изменения структуры графитового покрытия катода подтверждены измерениями химического состава поверхности катода сканирующим электронным микроскопом, оборудованным системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Приводится возможный физический механизм преобразования углерода на катоде из алюминиевой фольги с графитовым покрытием при приложении к нему электрического поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. **N.L. Glinka**, General Chemistry. Moscow, Integral-Press, 2004.
2. **S. Neuville, A. Matthews**. Thin Solid Films, **515**, 6619 (2007).
3. **O. Lensch, K. Volz, M. Kiuchi, W. Ensinger**. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **175**, 575 (2001).
4. **C. Srividya, S. Babu**. Chemistry of Materials, **8**, 2528 (1996).

5. **M.S. Zibrov, A.A. Pisarev, G.V. Khodachenko, D.V. Mozgrin.** Uspekhi Prikladnoi Fiziki [Advances in Applied Physics], **1**, 167 (2013).
6. **F. Kondev, M. Wang, W. Huang, S. Naimi, G. Audi.** Chinese Physics C, **45**, 030001 (2021).
7. **R.N. Balasanyan, R.B. Kostanyan.** Phys. J., **2**, 45 (2016).

**ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԴԱՇՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՅՈՒՄԻՆԵ ԹԻԹԵՂԻ
ԳՐԱՖԻՏԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՅԹԻ ՎՐԱ**

**Ռ.Ն. ԲԱԼԱՍԱՆՅԱՆ, Գ.Ռ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ի.Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Պ.Հ. ՄՈՒԺԻԿՅԱՆ, Ռ.Բ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ**

Փորձարարականորեն հետազոտվել է ալյումինե թիթեղին նստեցված գրաֆիտե ծածկույթի էլեկտրական դաշտի ազդեցությունը: Փորձերը իրականացվել են էլեկտրոլիզերում սովորական ջրից բաղկացած էլեկտրոլիտով: Գրաֆիտե ծածկույթով ալյումինե թիթեղների նմուշները ծառայել են որպես կաթոդ և անոդ: Էլեկտրոդները փորձարկվել են կտրուկ ճակատով էլեկտրական իմպուլսների ազդեցության տակ: Էլեկտրական դաշտի ազդեցությամբ 72 ժամ պահելուց հետո դիտարկվել է կաթոդի ծածկույթի ամբողջականության փոփոխություններ: Անոդի մակերեսային ծածկույթի փոփոխություններ չեն հայտնաբերվել: Սկանավորող էլեկտրոնային մանրադիտակի միջոցով, որը համալրված է էներգիայի դիսպերսիոն ռենտգենյան միկրովերլուծության համակարգով, իրականացվել է կաթոդի մակերեսի ծածկի քիմիական կազմը էլեկտրոլիզորին էլեկտրական իմպուլսներով ազդելուց առաջ և հետո: Էլեկտրական դաշտի ազդեցության արդյունքում գրանցվել է ալյումինե թիթեղի գրաֆիտային ծածկույթի կառուցվածքի զգալի քայքայում: Ներկայացվում է ալյումինե թիթեղի գրաֆիտային ծածկի վրա ածխածնի փոխակերպման հնարավոր ֆիզիկական մեխանիզմը, երբ դրա վրա կիրառվում է բացասական էլեկտրական դաշտ:

**EFFECT OF ELECTRIC FIELDS ON GRAPHITE
COATINGS OF ALUMINUM FOIL**

**R.N. BALASANYAN, G.R. BADALYAN, I.G. GRIGORYAN,
P.H. MUZHIKYAN, R.B. KOSTANYAN**

The effect of an electric field on a graphite coating deposited on an aluminum plate was studied experimentally. The experiments were carried out under electrolysis conditions, with an electrolyte composed of ordinary water. Samples of aluminum plates with graphite coatings served as cathode and anode. The electrodes were tested under the influence of electric pulses with a sharp front. After exposure to the electric field for 72 hours, changes in the integrity of the cathode coating were observed. No changes were detected on the surface coating of the anode. Using a scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray microanalysis system, the chemical composition of the cathode surface coating was analyzed before and after the action of electric pulses on the electrolyzer. As a result of the electric field exposure, significant degradation of the structure of the graphite coating on the aluminum plate was recorded. A possible physical mechanism of carbon transformation on the graphite coating of the aluminum plate under the application of a negative electric field is presented.