

铝阳极极化特性研究^{*}

李 曼 安

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 分别测量了在阻挡型和多孔型电解质溶液中, 铝阳极的恒电压和恒电流极化曲线. 根据铝阳极极化曲线的特点, 讨论铝在阳极氧化过程中有关阻挡层的形成、部分溶解, 以及转化为多孔层等过程与极化电压和电流的关系. 提出了在低极化电压或电流下, 孔胚按“慢少成孔”机理在高极化电压或电流下按“快多成孔”机理的观点.

关键词 铝阳极膜, 阳极极化, 孔的形成

分类号 O 646. 542

铝阳极氧化法是提高铝材耐蚀性, 耐磨性和电绝缘性的有效手段, 目前在国防工业和民用工业中仍得到广泛的应用. 自 80 年代以来, 研究都是基于充分利用铝氧化膜的多孔结构, 通过选用合适的电解液和阳极氧化条件, 在铝上形成一层厚度达几百微米、孔形规整、分布均匀、孔径可调节在零点几纳米到几百纳米的精密的无机分离多孔膜. 另外, 在纳米微孔内用化学或电化学方法沉积金属、半导体、有机高分子材料和磁性材料等以制成具有光学、光电转换、太阳能吸收或磁性等新功能性材料^[1-3]. 显然, 无论是传统的或是新开发的应用领域, 首要的技术问题是制备符合特种需要的多孔膜. 铝氧化膜按其结构特点分为阻挡型和多孔型氧化膜两大类, 前者是致密的; 后者具有双层结构, 与基体相邻的氧化层是阻挡层, 阻挡层外面才是多孔层. 本工作采用恒电压和恒电流阳极极化的方法, 研究在不同类型电解液中铝氧化膜的形成、转化和稳态生长的基本特点, 并借此推断膜孔形成的可能机理.

1 实验方法

1.1 试样表面预处理

采用 99.5% 的纯铝片为阳极, 石墨为阴极, 电抛光液为 HClO_4 醋酸酐 = 34.5 : 65.5 (V/V) 的混合酸溶液, 出光液为 $4.76 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CrO}_3$ 混合液. 在 26 V 的槽压下电抛光 6 ~ 8 min, 以除去试样表面原有的氧化膜. 抛光后的试样浸在重量百分数为 0.044 的 NaOH 中 1 min, 除去可能的表面油脂. 取出洗净后, 再放入出光液 3 ~ 5 min, 直至试样表面呈现银白色金属光泽为止, 冲洗干净后立即进行电化学实验.

1.2 阳极氧化

仪器采用自组装的稳压/稳流直流电源, 以预处理过的纯铝为阳极, 工作面积 0.5 cm^2 , 铂

片为阴极. 阻挡型电解液用 $0.1250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3 + 0.0125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 多孔型电解液为质量分数为 0.15 的 H_2SO_4 溶液, 配制溶液时均采用分析纯试剂和二次蒸馏水, 测试在室温下进行.

2 结果与讨论

铝阳极氧化膜的组成是无定型 Al_2O_3 夹杂着少量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶^[4], Al_2O_3 不溶于硼酸这类弱酸性介质. 因此在铝阳极氧化时, 其阳极电流不包含膜溶解的电流成分, 若略去其他副反应, 则可近似地把极化电流对应于阻挡型氧化膜的生成速率. 图 1 是在阻挡型电解液溶液中, 铝电极的恒电压阳极极化电流(I)与时间(t)关系图. 从图 1 可以看出, 在氧化初期极化电流很大, 意味着 Al_2O_3 的生成速率很快, 一旦膜生成后其生成速度则随时间呈指数下降直至达到稳态. 究其原因, Al_2O_3 是绝缘体, 传输到金属铝表面的电荷主要靠离子穿透 Al_2O_3 膜的电迁移来实现, 膜越厚则电迁移越难. 在铝基体/膜界面生成 Al_2O_3 的速率也越慢, 而且此种关系不是简单的比例关系, 而是遵从指数衰减规律. 图 1 中还表明, 随着极化电压升高, 达到稳态的极化电流也越大; 若恒电压阳极极化 30 min 后, 其稳态电流(I_s)与极化电压(E)成一直线(图 1 中右上图), 说明阻挡型氧化膜稳态生长速率与极化电压成正比例关系.

铝在多孔型电解液中的阳极极化过程则复杂得多, 图 2 是在多孔型电解液中恒电压阳极

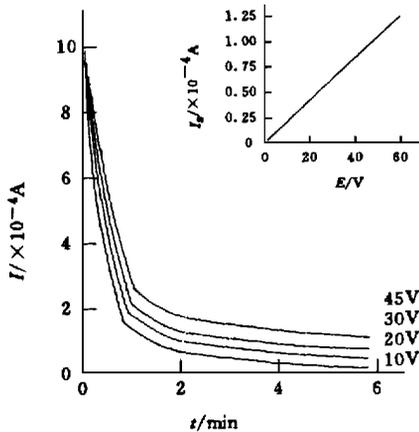


图 1 铝在阻挡型电解液中的恒电压阳极极化的 $I \sim t$ 与 $I_s \sim E$ 关系图

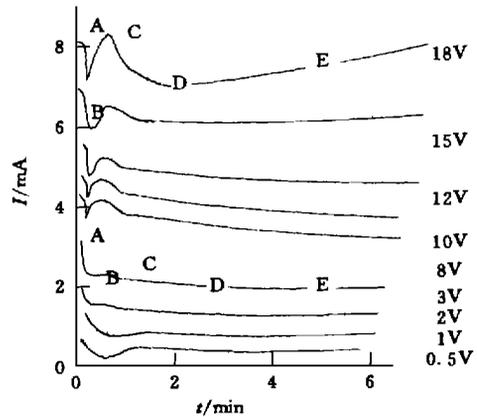


图 2 铝在多孔型电解液中的恒电压阳极极化的 $I \sim t$ 关系图

极化曲线. 该曲线不能象在图 1 中的分析, 简单地理解为对应于膜的生成速率的变化. 在本情况下, 除一些次要的副反应外, 还有两个竞争反应支配着整个氧化过程, 即膜的生成与溶解, 后者是由致密的阻挡型转化为多孔层的根本条件. 图 2 中的极化电流值可近似地理解为, 是膜的形成与溶解两部分电流之和, 其最大的特点是在氧化初期都呈现一个电流峰 BCD. 如果对照图 1 的指数衰减函数曲线, 显然可以推断此峰的出现与膜的溶解有关, 因而也与孔的形成有关. 低极化电压(如 0.5 V)曲线的峰 BCD 最不明显, 曲线形状与图 1 的类似, 故可认为在低的极化电压下主要是阻挡层的生成, 而阻挡层发生溶解而形成孔的过程居次要地位. 换言之, 所形成的孔胚很少, 且从很大的峰宽(时间跨度很大)判断各孔胚慢少成孔过程. 在高极化电压

(如 18 V) 曲线, 峰 BCD 不仅提前出现, 而且峰高变大, 峰宽变窄. 表明了, 在很短的时间内形成的孔胚数量多, 试样表面积剧增, 因而峰电流也剧增. 在这时间范围内, 经历了孔胚的形成、发育和兼并, 直至形成具有规整孔分布的多孔层雏形, 此后只是多孔层的增厚, 曲线趋于平稳(DE 段).

为了证实上述的推断, 采用多孔型电解液恒电流极化, 其 $E \sim t$ 曲线如图 3 所示. 显然, 曲线比图 2 简单得多, 在极化初期 $E \sim t$ 呈线性关系, 但斜率 dE/dt 随极化电流增大而增大. 如前所述, 这一阶段是阻挡层生长占支配地位的阶段, 极化电流基本上对应于膜的增厚速率, 为维持较高的膜增厚速率, dE/dt 只能增大. 在 BC 段 dE/dt 逐渐变小, 直至达稳定值(CD 段), 而且 BC 段的宽度随极化电流增大而变小. 该阶段显然发生了膜的溶解, 阳极电流除了生成 Al_2O_3 的电流成分外, 还增加了膜的溶解电流, 为维持电流恒定, dE/dt 只能减少. 在高极化电流(如 15 mA) 时, 极化电压高达 25 ~ 27 V, 孔胚将在短时间内完成多孔层的雏形, 所以在高极化电流条件下 BC 段范围变窄, 这与图 2 恒电压极化情况相对应. 根据上述的推断, 可以把多孔型氧化膜的形成历程图解为图 4.

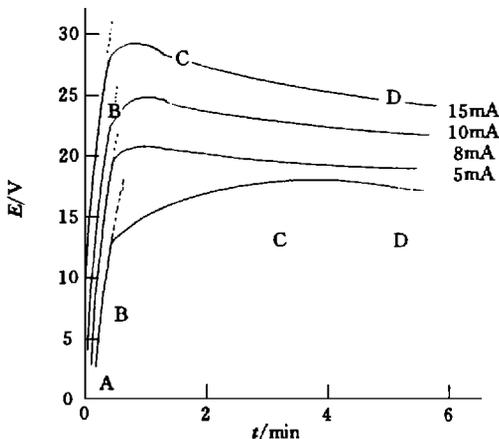


图 3 铝在多孔型电解液中的恒电流阳极极化的 $E \sim t$ 关系图

在高极化电流(如 15 mA) 时, 极化电压高达 25 ~ 27 V, 孔胚将在短时间内完成多孔层的雏形, 所以在高极化电流条件下 BC 段范围变窄, 这与图 2 恒电压极化情况相对应. 根据上述的推断, 可以把多孔型氧化膜的形成历程图解为图 4.

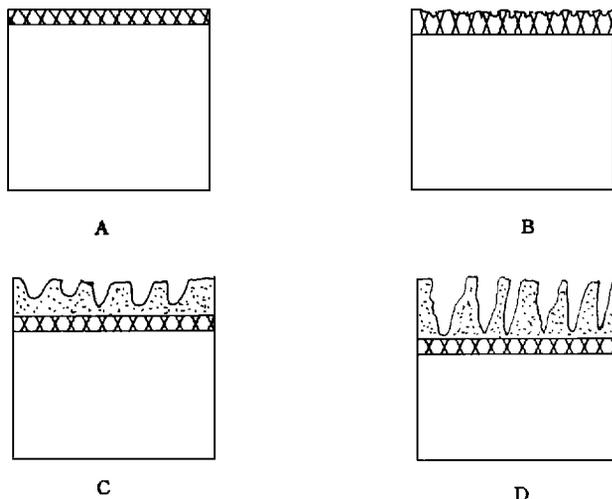


图 4 铝多孔型氧化膜的形成历程示意图

- A: 阻挡层形成; B: 阻挡层局部溶解形成孔胚;
- C: 孔胚发育, 相邻孔胚兼并, 形成多孔层雏形; D: 多孔层增厚

3 结论

(1) 在阻挡型电解液中形成的铝氧化膜是致密的,其增厚速率与极化电压或极化电流成正比比例关系.

(2) 在多孔型电解液中,氧化的初期形成阻挡层,随后阻挡层发生局部溶解而形成孔胚;相邻孔胚在发育过程中发生兼并,而形成较大的孔,并具有规整结构的多孔层锥形.

(3) 在稳态阶段,铝基体/阻挡层界面不断生成新的阻挡层,而在阻挡层/多孔层界面的孔底部不断发生阻挡层的溶解,最终是多孔层不断地增厚.

(4) 孔胚的形成在高极化电压或高极化电流下,遵从快多成孔机理;而在低极化电压或低极化电流下,按慢少成孔机理进行.

参 考 文 献

- 1 Quarto F D, Gentile C, Piazzo S, et al. Photoelectrochemical study on anodic aluminum oxide films. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(6): 1 356 ~ 1 861
- 2 Preston C K, Moskorits M. Optical characterization of anodic aluminum oxide film containing electrochemically deposited metal particles(I). J. Phys. Chem., 1993, 97: 8 495 ~ 8 503
- 3 刘 斌, 孙向英, 徐金瑞等. Pb() 在 Nafion 修饰电极上的研究() 电还原和溶出过程的扩散机理. 华侨大学学报(自然科学版), 1996, 17(3): 243 ~ 251
- 4 姚士冰, 张智良, 周绍民. 用正电子湮没技术研究铝阳极氧化膜. 物理化学学报, 1989, 5(4): 427 ~ 431

A Study on Anodic Polarization Characteristic of Aluminum

Li Manan

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract The anodic potentialstatic and galvanostatic polarization curves of aluminum in both barrier type and porous type electrolyte solutions are measured respectively. Based on the characteristics of polarization curves, a discussion is devoted to the relation of the part play by aluminum in barrier layer formation, partial dissolution, and transformation into porous layer in process of anodic oxidation with the polarization voltage and current. Regarding the formation of rough pores, the author suggests that they are formed slow with low porosity under lower polarization voltage and polarization current while they are formed fast with high porosity under higher ones.

Keywords anodic film of aluminum, anodic polarization, pore formation