

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180303001

磁致涡流效应对阳极铝箔形貌及比电容的影响

王天鹏¹, 赵 静¹, 马坤松², 朱德秋², 张淮浩¹

(1. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2. 扬州宏远电子有限公司, 江苏 扬州 225002)

摘 要: 针对盐酸-硫酸体系, 通过耦合外加磁场对铝箔进行直流电化学腐蚀, 系统研究磁致涡流效应 (Magnetohydrodynamics, MHD 效应) 对铝箔电化学行为、界面行为以及质量传递的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、低温氮气吸附、扫描电镜 (SEM) 等手段对腐蚀箔样品进行表征。同时, 通过计时电位法、极化曲线、循环伏安法、电化学阻抗法研究 MHD 效应对铝箔电化学性能的影响。结果表明, MHD 效应能够抑制氧化膜的生长, 增加铝箔表面 Cl^- 的吸附量, 减小扩散层厚度, 强化 $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$ 向孔内/孔外的传质, 减小电解液中离子传递阻力。通过引入磁场, 明显提高了腐蚀箔的蚀孔密度、平均孔径以及平均蚀孔深度的均一性, 继而增大了阳极电子铝箔的比电容。

关键词: 铝箔; 蚀刻; 磁致涡流效应; 传质; 比电容

中图分类号: TG172.8

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)04-0064-10

Effects of Magnetohydrodynamics on Morphology and Specific Capacitance of Anode Aluminum Foil

WANG Tian-peng¹, ZHAO Jing¹, MA Kun-song², ZHU De-qi², ZHANG Huai-hao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu; 2. Hong Yuan Electronics Co., (Yangzhou) Ltd., Yangzhou 225002, Jiangsu)

Abstract: The magnetic field was introduced into the direct current electrochemical corrosion of aluminum foil based on $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ system. The effect of magnetohydrodynamics (MHD) on the electrochemical behavior, interface behavior and mass transfer of aluminum foil were studied. The etched foil samples were characterized by XRD, N_2 adsorption and SEM. Meanwhile, the MHD effect on the electrochemical properties of aluminum foil was studied by means of chronopotentiometry, polarization curve, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectra. The result show that the MHD effect can inhibit the growth of aluminum oxide film, and strengthen the inward/outward migration of Cl^- and Al^{3+} within tunnels by thinning the thickness of the diffusion layer and decreasing the mass transfer resistance of ions in electrolyte. Moreover, with the help of magnetic field, the uniformity of etching hole density, average pore diameter and average hole depth are obviously improved, further improving of the specific capacitance of anodic aluminum foil.

Keywords: aluminum foil; etching; magnetohydrodynamics (MHD); mass transfer; specific capacitance

收稿日期: 2018-03-03; 修回日期: 2018-06-01

网络出版日期: 2018-07-02 10:47; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180702.1047.012.html>

通信作者: 张淮浩 (1976—), 男 (汉), 教授, 博士, 研究方向: 电化学储能; E-mail: huaihaozhang@163.com

基金项目: 江苏高校品牌专业建设一期工程资助项目 (TAPP, PPZY 2015 B112); 山东省自然科学基金 (ZR2017MEM019); 扬州大学研究生科研 (实践) 创新计划项目 (XSJCX17_014)

Fund: Supported by Top-notch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions (TAPP, PPZY 2015 B112), Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017MEM019) and Graduate Research (Practical) Innovation Plan Project of Yangzhou University (XSJCX17_014)

引用格式: 王天鹏, 赵静, 马坤松, 等. 磁致涡流效应对阳极铝箔形貌及比电容的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 64-73.

WANG T P, ZHAO J, MA K S, et al. Effects of magnetohydrodynamics on morphology and specific capacitance of anode aluminum foil[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 64-73.

0 引 言

随着电子工业的迅猛发展, 铝电解电容器以其比容大、体积小、性价比优良等优点而得到广泛地应用, 同时对其性能也提出了更高的要求。根据平面电容器静电容计算, 如公式 (1) 所示。

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S / d \tag{1}$$

其中: ε 为氧化膜的相对介电常数, ε_0 为真空介电常数 (其值为 8.85×10^{-12} F/m), S 为电极板的有效面积, d 为阳极氧化膜厚度, 铝箔表面铝氧化膜的相对介电常数 ε 为 8~10。

对于阳极铝箔而言, 氧化膜厚度 d 在很大程度上由化成电压, 如公式 (2) 所示。

$$d = E_a \cdot K \tag{2}$$

其中: E_a 为化成电压, K 为氧化膜的形成常数^[1-2]。当化成电压 E_a 一定时, d 是一定的。因此, 通过电化学腐蚀扩大比表面积提高阳极箔的比电容是行之有效的方法^[3-4]。

目前, 普遍通过将铝箔在含浸蚀性阴离子

Cl^- 的盐酸-硫酸体系中直流电解腐蚀, 达到提高阳极箔比表面积的目的^[5]。具体而言, 铝箔在含 Cl^- 的氯化物溶液中极易发生点蚀, 点蚀包括两个过程: 蚀孔萌生和蚀孔生长。在电化学腐蚀过程中, Cl^- 优先吸附在铝氧化膜表面缺陷处, 只有当电位大于点蚀电位时, 铝氧化膜表面及内部缺陷才会被 Cl^- 击破, 从而产生发孔行为; 继而, Cl^- 穿过氧化膜层, 到达铝基体侧与金属 Al 反应生成腐蚀产物 AlCl_3 (图 1(a)), 促进蚀孔的生长。Mccafferty^[6]推导出恒定 pH 条件下, 点蚀电位 E_{pit} 与铝箔表面 Cl^- 浓度有关, 浓度越大, 点蚀电位越小, 见式 (3)。

$$E_{\text{pit}} = a + b \lg [\text{Cl}^-] \tag{3}$$

其中 a 、 b 为常数。当点蚀电位小于极化电位, 并且点蚀电位越负, 铝箔对 Cl^- 的敏感程度越高, 蚀孔萌生越易发生。其中, 铝氧化膜表面层流层厚度 δ_D 控制 Cl^- 向箔面的传质速率, 直接影响箔面吸附的 Cl^- 总浓度及箔面各缺陷点吸附的 Cl^- 浓度均一性, 继而影响后续蚀孔萌生 (图 1(b))。已

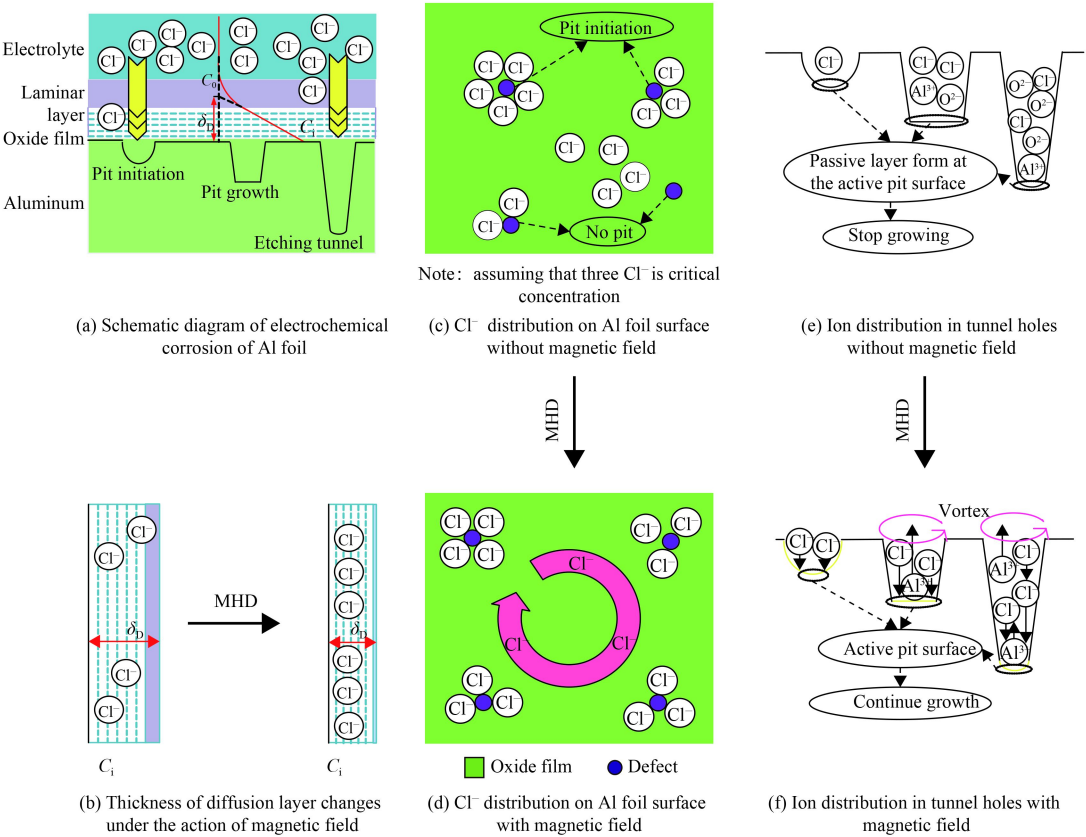
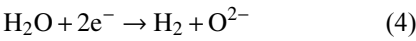


图 1 直流电解腐蚀过程中 Cl^- 、 Al^{3+} 的分布及传质模型^[5]

Fig.1 Distribution and mass transfer model of Cl^- and Al^{3+} during electrochemical DC etching^[5]

有研究表明^[5]，小孔腐蚀与极化电位存在密切的关系，当临界浓度(点蚀电位对应的浓度)大于铝氧化膜表面缺陷处吸附的 Cl^- 浓度时(图 1(c))，即点蚀电位大于极化电位 ($E_{\text{pit}} > E$)，此时点蚀将不会发生。这将导致铝箔表面发孔密度及蚀孔分布的不均匀性增大。在蚀孔生长阶段，由于蚀孔口处发生钝化反应，蚀孔的有效孔径减小，使 $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$ 向孔内/孔外的传质阻力增大，导致蚀孔内 Cl^- 浓度降低。与此同时，电解液中的水分子快速穿过氧化膜到达金属铝/氧化膜界面，并在阳极发生放电反应：



当蚀孔内因传质控制导致 Cl^- 浓度远低于 O^{2-} 浓度时， O^{2-} 同 Al 原子反应形成 Al_2O_3 膜，蚀孔尖端发生钝化，蚀孔停止生长(图 1(e))，达到极限长度^[7-8]，导致拓孔深度不足。并且因传质不均使得各蚀孔中 Cl^- 浓度存在较大差异，直接导致蚀孔深度均一性降低。因此，离子传质是电解过程中影响铝箔发孔及拓孔、腐蚀箔比表面积及其比电容性能优劣的重要因素。

因此，文中拟在阳极箔电化学腐蚀过程中引入磁场^[9]，利用磁场对电解液中带电离子产生的磁致涡流效应(Magnetohydro dynamics, MHD 效应)强化蚀孔内外及电解液中离子的传质。MHD 效应在本质上与机械研磨效应^[10]、超声波效应^[5]有相似之处，即通过强化传质提高发孔率及蚀孔孔径、孔深及孔分布的均一性，达到增大腐蚀箔比表面积及阳极箔比电容的目的。通过 MHD 效应：①减小近箔面层流厚度(图 1(b))，减小电解液中 Cl^- 向箔面的传质阻力，提高铝氧化膜表面的 Cl^- 吸附率及腐蚀速率，增大蚀孔萌生、发孔率及腐蚀箔比表面积；②使带电离子(Cl^- 、 Al^{3+})产生微涡流，促进箔面各缺陷点间的离子传质，提高及均化箔面各缺陷处吸附的 Cl^- 有效浓度(图 1(d))，从而增大箔面活性、发孔率及蚀孔分布均一性；③提高 $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$ 向孔内/孔外的传质速率，缓解腐蚀产物 AlCl_3 在蚀孔中过早达到饱和态，有利于蚀孔继续生长(图 1(f))，提高孔深的均一性。

1 材料与方法

1.1 试剂

所用铝箔厚度为 110 μm ，质量分数为 99.99%，

{001}<100>立方织构占有率约 95%。其中，铝箔所含杂质成分如表 1 所示。此外，试验过程中所用主要试剂为氢氧化钠(AR)、无水乙醇(AR)、硫酸(AR)、盐酸(AR)、高氯酸(AR)、硼酸铵(CP)、甲醇(AR)以及碘。

表 1 铝箔的主要杂质成分

Table 1 Main impurities composition of aluminum in experiment

(w / %)

Element	Cu	Fe	Si	Pb
Content / 10^{-6}	60	15	15	10

1.2 试验过程

1.2.1 腐蚀箔制备

基本步骤：铝箔裁剪→碱液预处理→沸水处理→无水乙醇清洗→电化学腐蚀→去离子水清洗→晾干待用。图 2 为铝箔进行电化学腐蚀的示意图。具体操作如下：首先将铝箔裁剪为 1.0 $\text{cm} \times$

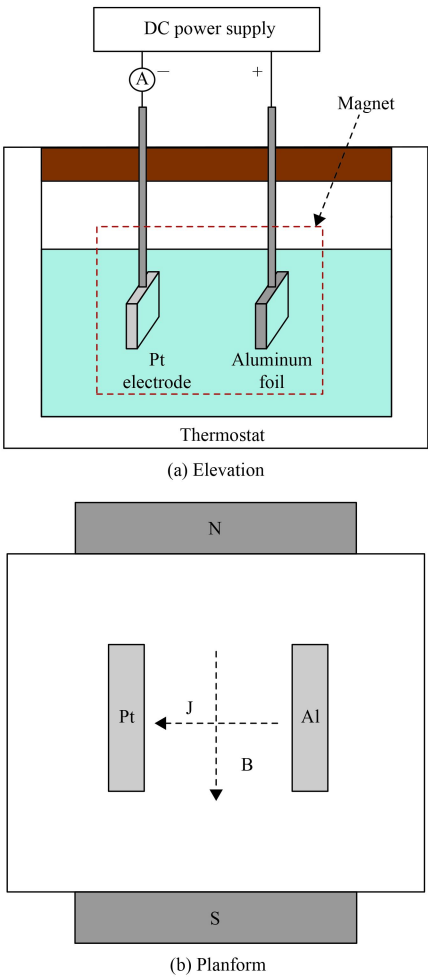


图 2 电化学腐蚀示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrochemical corrosion

2.0 cm 的箔片,然后置于 60 ℃ 下 1.5 mol/L NaOH 溶液处理 40 s,以除去铝箔表面油渍及不均匀氧化层,随后于煮沸的去离子水溶液中处理 60 s,无水乙醇清洗,最后将预处理好的样品用绝缘胶带包覆,暴露出 1.0 cm×1.0 cm 的面积,在 75 ℃ 的 1 mol/L HCl 和 3 mol/L H₂SO₄ 的混酸溶液中电化学腐蚀 120 s,电流密度为 0.25 A/cm²。在磁场辅助作用下,铝箔为阳极,铂电极为阴极,间距为 1 cm(其中 J 为电流密度, B 为磁感应强度),通过控制永磁铁的间距调整箔面处磁感应强度 B 的大小。考察不同 B (0、0.06 和 0.12 T) 下, MHD 对铝箔的腐蚀情况、孔分布及箔性能的影响。

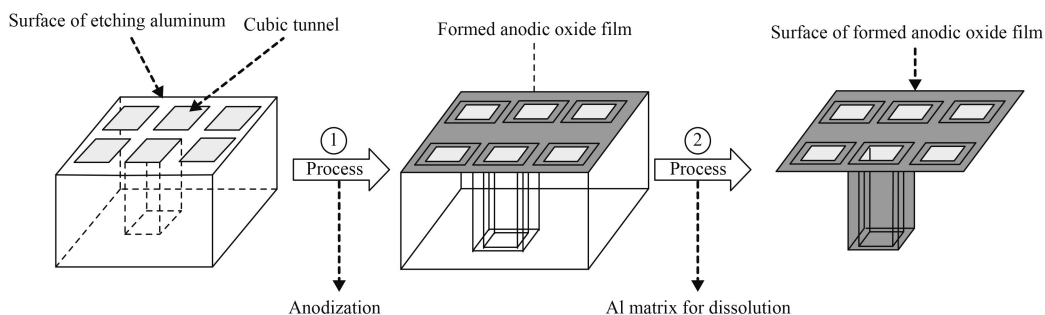


图3 腐蚀箔隧道孔氧化复型的制备示意图

Fig.3 Schematic diagram of preparation process for tunnel of etched foil

1.3 结构表征

采用多晶 X 射线衍射仪 (D8 Super Speed) (CuK α 辐射, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 管电压: 40 kV, 管电流: 40 mA, $2\theta=10^\circ\sim80^\circ$) 分析腐蚀箔样品表面晶体结构。采用低温氮气吸附仪 (TriStar 3000) 对腐蚀箔样品比表面积进行分析。采用场发射扫描电镜 (S-4800 II) 分析腐蚀箔表面形貌及截面形貌。

SEM 表面观察的样品前处理过程: 0 ℃ 下, 将腐蚀箔在高氯酸 (质量分数, 70%) 和乙醇 (质量分数, 99.7%) 的混合溶液 (高氯酸与乙醇体积比为 1 : 9) 中进行电解抛光处理 (腐蚀箔为阳极, 铂片为阴极, 抛光电压 18 V, 抛光时间 25 s), 使其表面平整化, 将抛光样品用去离子水彻底清洗后用于表面形貌观察。此外, 对氧化膜复型样品在液氮中进行脆断处理, 用于腐蚀箔截面形貌观察。

1.4 电化学性能测试

采用三电极体系, 以预处理后的铝箔为工作电极, 铂片为对电极, 控制间距为 1 cm, Ag/AgCl

1.2.2 隧道孔氧化膜复型制备

隧道孔氧化膜复型的目的是为获取箔截面的孔柱。其制备原理如图 3 所示。首先以腐蚀箔为阳极, 铂电极为阴极, 在 90 ℃、150 g/L 的硼酸铵溶液中于 90 V 电压下对腐蚀箔进行阳极化成处理, 以在腐蚀箔表面及蚀孔内生成一定厚度的致密氧化膜。试验化成后的蚀孔形状仍为方形蚀孔^[11-12] (图 3 中过程①)。化成后, 用细砂纸轻微打磨除去未经阳极化成一侧的氧化膜以露出铝基体, 以质量分数为 10% 碘的甲醇溶液浸渍化成箔 8~12 h 以除去铝基体, 继而获得隧道孔的氧化膜复型 (图 3 中过程②)。

为参比电极, 电解液为 1 mol/L HCl 和 3 mol/L H₂SO₄ 的混酸溶液, 温度为 75 ℃。计时电位曲线、塔菲尔 (Tafel) 极化曲线及循环伏安曲线均通过电化学工作站 (CHI 660E) 测试, 其中, 计时电位设置的恒电流密度为 0.25 A/cm², 塔菲尔 (Tafel) 极化曲线的扫描速度为 10 mV/s, 循环伏安曲线的扫描速度为 5 mV/s。采用交流阻抗仪 (Autolab-PGSTAT30) 对电极进行电化学阻抗测试, 其中交流信号振幅为 5 mV, 频率从 100 kHz 扫描至 0.1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

为了研究 MHD 对腐蚀箔物相结构的影响, 对不同磁感应强度 B 下得到的腐蚀箔进行 XRD 分析 (图 4)。图 4 中, 所有 XRD 图谱均出现漫散射峰, 其峰强度较弱且衍射角跨度较宽, 为 $10^\circ\sim30^\circ$, 对应物质为结晶度较低且疏松多孔的水铝石 (Pseudo-boehmite, PB)^[13-14]。当 B 为 0 T 时,

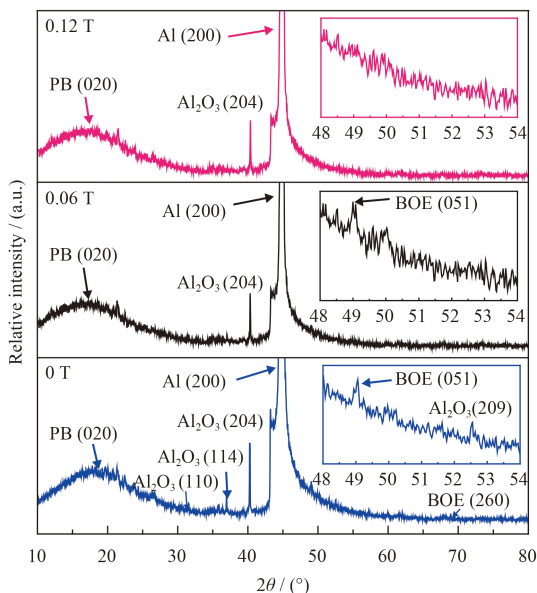


图4 不同磁感应强度下的腐蚀箔的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of etched aluminum foil under different magnetic induction intensity

最强特征峰衍射角 2θ 为 44.7° 处对应铝基体 Al 的 (200) 衍射晶面 (JCPDS-card No:04-0787); 特征峰 2θ 为 18.8° 处对应 PB 的 (020) 衍射晶面 (JCPDS-card No:05-0355); 2θ 为 31.9° 、 35.7° 、 40.2° 及 52.4° 处特征峰分别对应腐蚀箔表面原氧化膜 Al_2O_3 的 (110)、(114)、(204) 及 (209) 衍射晶面 (JCPDS-card No:10-0414); 2θ 为 48.9° 、 68.4° 处特征峰分别对应勃姆石 (Bohmite, BOE) 的 (051)、(260) 衍射晶面 (JCPDS-card No:21-1307)。B 为 0.06 T 时, (260) 晶相的 BOE 及 (110)、(114)、(209) 晶相的 Al_2O_3 衍射峰消失。B 为 0.12 T 时, (051) 晶相的 BOE 衍射峰进一步消失, 这表明腐蚀箔表面一层薄的水铝石及氧化膜脱落。由此可见, 在含浸蚀性 Cl 溶液中, MHD 效应能够抑制 Al_2O_3 和 BOE 的形成, 使铝箔更易腐蚀, 从而提高腐蚀箔比表面积。

2.2 吸附平衡等温线比表面积分析

通过低温 N_2 吸附-脱附测定腐蚀箔样品的比表面积 (S_{BET}), 如图 5 所示。所有样品曲线均为典型的 III 型等温吸附线, 在相对压力 P/P_0 为 0.4 左右等温线开始变得陡峭, 随后, N_2 吸附量随 P/P_0 增大而线性增加。图中吸附等温线与脱附等温线基本重合, 未出现迟滞环, 即无毛细凝聚现象发生^[15], 表明腐蚀箔样品均为大孔结构, 无

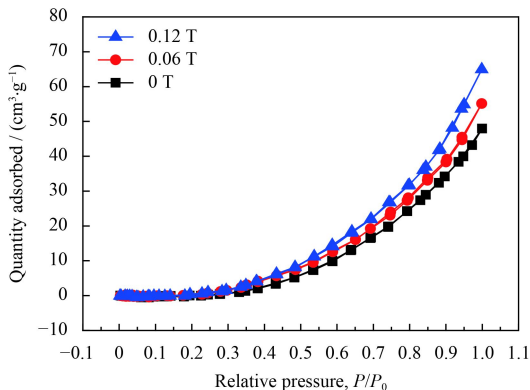


图5 腐蚀箔的低温 N_2 吸脱附等温线

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherm of etching foil

微孔及中孔结构存在。在同一 P/P_0 下, 腐蚀箔表面及大孔中的 N_2 吸附量随磁感应强度 B 增强而增加。根据 BET 方程计算出腐蚀箔样品在磁感应强度 B 为 0、0.06 及 0.12 T 的 S_{BET} 分别为 0.9、1.1 及 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 相对无磁场而言, B 为 0.06 T 和 0.12 T 的 S_{BET} 分别增大了 22.0% 及 55.0%。这进一步说明 MHD 效应能够提高腐蚀箔比表面积。

2.3 形貌分析

图 6(a)~(c) 为腐蚀箔电化学抛光后的表面形貌, 图 6(d)~(f) 为腐蚀箔隧道孔氧化膜复型后的截面形貌。图 7 和表 2 分别为 Nano Measurer 软件对腐蚀箔表面、截面形貌分析得到的孔径、孔深分布图及蚀孔相关参数。就腐蚀箔表面形貌而言, 从图 6(a)~(c) 和图 7(a)~(c) 中可知, 无磁场下的腐蚀箔表面蚀孔密度较低, 发孔率不高, 存在局部未腐蚀区域 (图 6 白色虚线标记), 并伴有并孔现象发生 (图 6 白色实线标记), 且孔径尺寸分布范围较宽。相对而言, 磁场辅助处理后的腐蚀箔表面局部未腐蚀区域逐渐减少, 并孔现象减弱, 蚀孔数量明显增多且孔径尺寸分布更加集中。表 2 中数据表明, 当 B 从 0 T 增加至 0.12 T 时, 蚀孔密度由 0.864×10^7 个/ cm^2 增加至 1.137×10^7 个/ cm^2 , 增大 31.6%; 其平均孔径由 $1.07 \mu\text{m}$ 增至 $1.20 \mu\text{m}$, 增幅 12.1%; 孔径标准差由 0.451 5 减小为 0.366 8, 降幅 23.1%。

就腐蚀箔截面形貌而言, 由图 6(d)~(f) 和图 7(d)~(f) 中可知, 随着 B 的增强, 蚀孔平均孔深及孔深尺寸分布均一性逐渐提高。表 2 显示, 平均孔深由 $45.54 \mu\text{m}$ 增至 $59.35 \mu\text{m}$, 增大 30.3%, 蚀孔深度标准差由 11.659 减至 7.071, 减

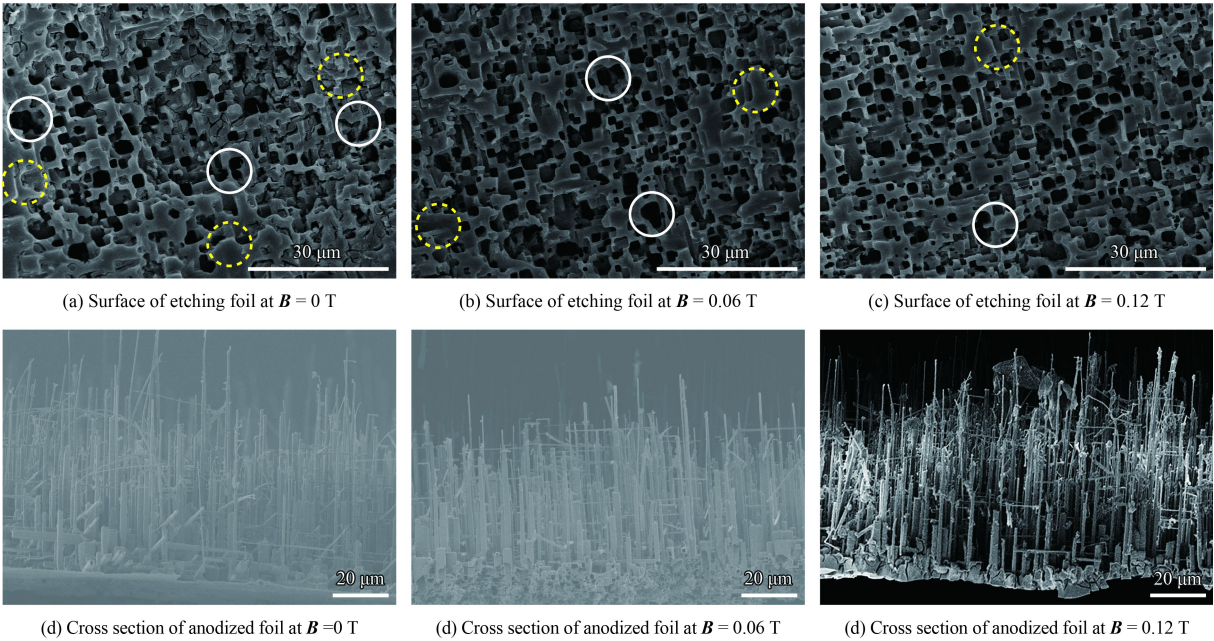


图 6 腐蚀箔电化学抛光后表面形貌及截面的隧道孔氧化复型形貌

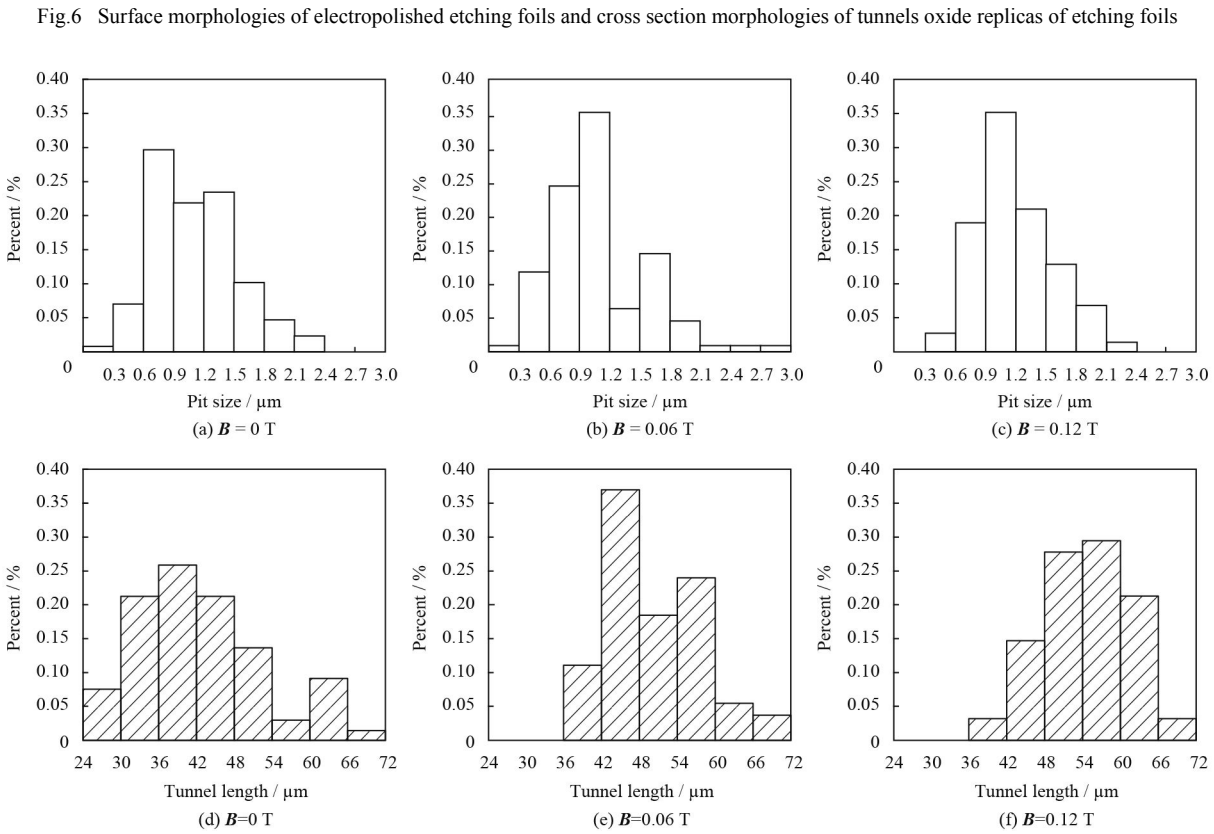


图 7 腐蚀箔的孔径分布及孔深分布

Fig. 7 Pit sizes and tunnel length distribution of etching foils

小 64.9%。上述结果表明, MHD 效应增加了箔面发孔率、蚀孔平均孔径及孔深, 减小了孔径及孔深尺寸分布的离散程度, 提高了腐蚀箔性能。

引起上述现象的原因主要为: 在文中近似均

匀磁场中, 电解液中离子主要受到洛伦兹力引发的 MHD 效应作用, 驱动电解液中 Cl^- 在近箔面层流层内做磁致涡流运动, 加强层流层扰动, 减薄层流层厚度 (图 1(b)), 从而强化 Cl^- 向铝箔表面的

表 2 腐蚀箔蚀孔的相关参数

Table 2 Relevant parameters of etching foil pits

B / T	Pit density / ($10^7 \text{ ea} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Average pit size / μm	Pit size standard deviation	Average tunnel length / μm	Tunnel length standard deviation
0	0.864	1.07	0.4515	45.54	11.659
0.06	0.996	1.12	0.4389	54.05	8.253
0.12	1.137	1.20	0.3668	59.35	7.071

传质。此外，MHD 效应能够强化箔面各缺陷点间 Cl^- 的传质，减小各蚀点间 Cl^- 的浓度差，减少“死核点”数量及局部过腐蚀现象的发生 (图 1(c)(d) 所示)，从而提高各蚀点处 Cl^- 浓度的均一性，增加发孔率。在拓孔阶段，MHD 效应强化了箔面各蚀孔孔口处电解液的扰动 (图 1(e)(f))，提高了蚀孔内 Cl^- 及腐蚀产物 Al^{3+} 进出孔道的传质效果，增大了各蚀孔内 Cl^- 浓度均一性，减少了因蚀孔内 AlCl_3 沉积导致拓孔不足现象的发生，促进了蚀孔向纵深方向持续生长，从而改善了铝箔表面蚀孔分布、孔径及孔深的均一性。

2.4 计时电位分析

图 8 为电流密度为 0.25 A/cm^2 ，电解液为 $1 \text{ mol/L HCl}+3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的混酸溶液，电解液温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，铝箔计时电位原理图 and 不同 B 下的铝箔计时电位曲线。

图 8(a) 为铝箔在直流电解条件下的暂态电位原理图，电压随时间的变化趋势可分为 4 部分^[16-17]：①由于双电层充电的影响，电压首先迅速增大；②随后因铝箔表面阳极氧化膜的形成，电压以较缓的幅度线性增加至点蚀电位 E_{pit} ；③随着铝箔氧化膜的击穿而发生孔蚀行为，导致电压急剧回落，从点蚀电位 E_{pit} 降至稳态电压 E_s ；④蚀孔转化为隧道孔而稳定生长，电压随时间延长基本不变，进入稳定阶段。

结合图 8(b) 和表 3 可知，点蚀电位 E_{pit} 及点蚀时间 τ_{pit} 随 B 增加而减小 (其中 E_{pit} 由无磁场时的 8.475 V 分别负移至 0.06 T 时的 6.627 V 及 0.12 T 时的 4.734 V)。这表明 MHD 效应在一定程度上能够抑制铝箔表面阳极氧化膜的形成，减薄铝基体表面氧化膜的厚度，并且使其表面更易受到电解液中浸蚀性阴离子 Cl^- 的攻击，从而提高腐蚀速

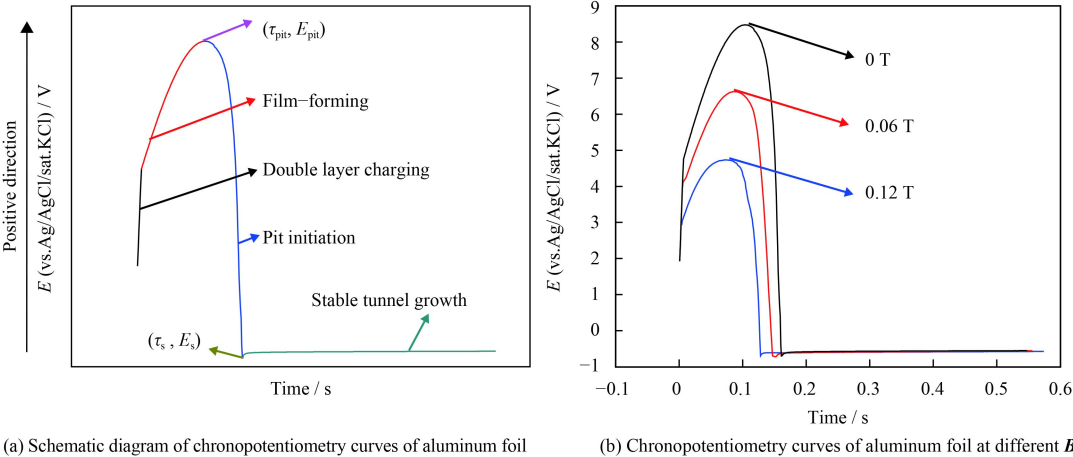


图 8 铝箔计时电位原理图 and 不同 B 下的铝箔计时电位曲线

Fig.8 Schematic diagrams of chronopotentiometry curves of aluminum foil and chronopotentiometry curves of aluminum foil at different B

表 3 铝箔计时电位曲线的相关参数

Table 3 Relevant parameters obtained from chronopotentiometry curve of aluminum

B / T	0	0.06	0.12
$\tau_{\text{pit}} / \text{s}$	0.104	0.087	0.072
$E_{\text{pit}} / \text{V}$	8.475	6.627	4.734

率，强化蚀孔萌生^[18]。

2.5 电化学腐蚀特性分析

图 9 为扫描速率为 10 mV/s ，电解液为 $1 \text{ mol/L HCl}+3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的混酸溶液，电解液温度为 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时铝箔和不同 B 下的铝箔 Tafel 极化曲线。

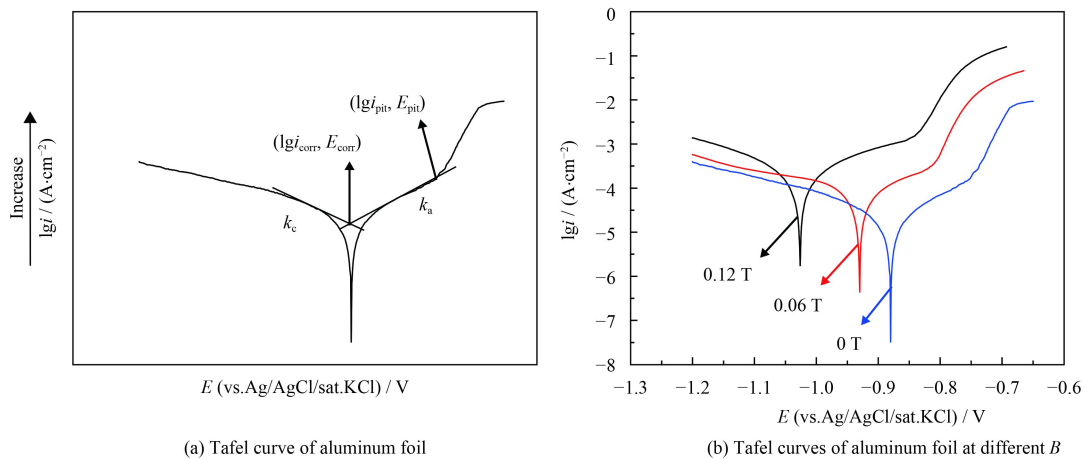


图 9 铝箔和不同 B 下的铝箔 Tafel 极化曲线

Fig.9 Tafel curves of aluminum foil and aluminum foil at different B

图 9(a) 为铝箔 Tafel 极化曲线, 呈现出典型的阳极钝化和点蚀特征。电流对数 $\lg i_{\text{corr}}$ 的最低点对应电位为工作电极的自腐蚀电位 E_{corr} , E_{corr} 可用于判断金属的耐腐蚀性能, E_{corr} 越负, 铝箔耐腐蚀性能越差; 反之则越好^[19]。

图 9(b) 为不同 B 下铝箔的 Tafel 极化曲线。结合图 9(b) 和表 4 可知, 随着 B 增强, 铝箔自腐蚀电位负移, 自腐蚀电流增加, 铝箔表面氧化膜更易击破而减薄, 说明铝箔耐腐蚀性能降低, 腐蚀速率增大。极化曲线的斜率表示电极反应的阻力, 斜率绝对值越大, 电极反应的阻力也越大。图 9(b) 中, 阳极极化曲线斜率 k_a 绝对值由 7.011 减至 5.002 V/dec, 进一步说明 MHD 效应减

弱了电极极化现象, 增大氧化铝/电解液界面吸附的 Cl^- 浓度, 加快铝箔表面氧化膜的溶解, 提高腐蚀速率。阴极极化曲线斜率 k_c 绝对值由 5.012 增至 5.545 V/dec, 说明 MHD 效应阻碍了阴极析氢反应, 这是由于氢离子在磁场中会发生涡流运动, 增大其从溶液主体迁移至阴极表面的路径长度, 阴极极化现象增强, 从而降低了阴极析氢速率。此外, 点蚀电位 E_{pit} 由无磁场作用下的 -0.739 V 负移至 0.12 T 时的 -0.857 V , 点蚀电位越负, 点蚀倾向越大。这进一步说明 MHD 效应能够强化蚀孔萌生。总的来说, MHD 效应能够提高电解液中 Cl^- 向铝箔表面的传质速率及箔面发孔率, 从而改善铝箔表面的腐蚀效果。

表 4 由铝箔的塔菲尔极化曲线获得的相关参数

Table 4 Relevant parameters of aluminum pits obtained from Tafel curves

B / T	$k_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$k_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$\lg i_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{pit}} / \text{V}$	$\lg i_{\text{pit}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	7.011	-5.012	-0.880	-4.730	-0.739	-3.574
0.06	6.102	-5.301	-0.937	-4.210	-0.819	-3.549
0.12	5.002	-5.545	-1.026	-3.726	-0.857	-2.929

2.6 循环伏安特性分析

图 10 为扫描速率为 10 mV/s , 电解液为 $1\text{ mol/L HCl}+3\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 的混酸溶液, 电解液温度为 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时铝箔在不同 B 下得到的循环伏安曲线, 扫描范围为 $-1.1\sim-0.6\text{ V}$ 。无磁场下 (B 为 0 T), 首先经过小部分漏电流后, 铝箔阳极电流在 -0.74 V 时开始迅速上升, 此时的电位即为铝箔的点蚀电位 E_{pit} , 此时铝箔表面发生腐蚀-点蚀^[20]。随着 B 的

增强, 点蚀电位负移, 由 0 T 时的 -0.74 V 负移至 0.12 T 时的 -0.79 V , 说明 MHD 效应能够加快铝箔表面的腐蚀。而且, 阳极峰值电流密度及点蚀后曲线斜率增大, 说明 MHD 效应使电解液中离子的传质阻力降低, 有利于 $\text{Cl}^-/\text{Al}^{3+}$ 向孔内/外迁移, 加快腐蚀拓孔反应, 减少蚀孔内部钝化现象的发生, 从而保障蚀孔进一步生长以及提高孔深均一性。

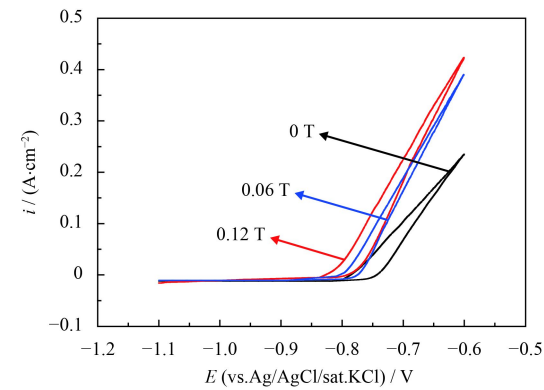


图 10 铝箔循环伏安曲线

Fig.10 Cyclic voltammetry curves of aluminum foil

2.7 交流阻抗分析

铝箔交流阻抗曲线 EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) 如图 11 所示, Z 为阻抗实部, Z' 为阻抗虚部, 等效电路模型中, R_s 为电解液阻值, 主要由电解液中离子的传递速率引起; R_{ct} 为电荷转移电阻, 电阻越小, 金属越易腐蚀。 C_d 为工作电极与电解液界面处的双电层电容, 根据公式 (5) 可计算出双电层电容的大小。

$$C_d = 1 / (R_{ct} \cdot \omega_0) \tag{5}$$

其中角频率 $\omega_0=2\pi f$, f 为频率。图 11 中图谱形状相似且均呈现出具有电容性质的容抗弧, 弧半径大小与电解液中的电荷迁移阻力有关, 此外, 容抗弧圆心均位于实轴上方, 即出现弥散效应 (其中 p 表示弥散效应大小的指数, 其值为 0~1, p 值越小, 弥散效应越大)。弥散效应与铝氧化膜表面的粗糙度、缺陷密度及铝箔表面氯离子的吸附量有关, 粗糙度越大、缺陷密度越高及氯离子吸附量越多, 弥散效应越大, p 越小^[21-22]。

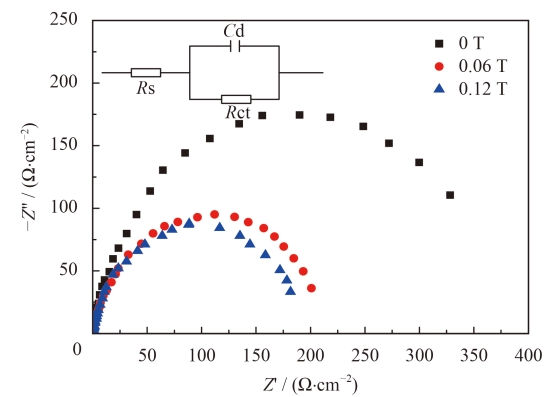


图 11 铝箔交流阻抗曲线

Fig.11 EIS of aluminum foil

从图 11 中可知, 无磁场下的容抗弧半径最大。随着 B 增强, 容抗弧半径逐渐减小, 说明腐蚀速率增大, 铝箔耐蚀性减弱。由表 5 可知, 随着 B 增大, R_s 、 R_{ct} 及 p 均减小, C_d 增大。 R_s 值减小, 说明 MHD 效应能够减小电解液中离子传质阻力, 即加快电解液中 Cl^- 向近箔面的迁移速率, 强化电解液中 Cl^- 对铝箔表面氧化膜的破坏。 R_{ct} 减小, 说明 MHD 效应加快了电荷转移速度, 使铝箔腐蚀更易发生。 p 值减小, 说明 MHD 效应增加了铝氧化膜表面粗糙度、缺陷密度、氯离子吸附量及界面处离子迁移速度。腐蚀箔比电容 C_d 由 0 T 时 $20.83 \mu F/cm^2$ 增至 0.12 T 时 $39.63 \mu F/cm^2$, 增幅达 90.25%。进一步说明 MHD 效应能够提高铝箔腐蚀速率、腐蚀箔比表面积及比电容。

表 5 拟合等效电路图 (图 11 插图) 相关阻抗参数估值
Table 5 Evaluated impedance parameters from equivalent circuit based on EIS from Fig.11 illustrations

B / T	$R_s / (\Omega \cdot cm^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot cm^2)$	p	$C_d / (\mu F \cdot cm^2)$
0	0.463	348.9	0.833 3	20.83
0.06	0.417	190.1	0.825 1	30.19
0.12	0.393	175.4	0.805 5	39.63

3 结 论

- (1) 在电解腐蚀过程中引入磁场, MHD 效应能够减薄近箔面层流厚度, 强化 Cl^- 向箔面的传质, 提高箔面各缺陷点 Cl^- 吸附量的均一性及腐蚀速率, 增大发孔率及孔径、蚀孔分布的均一性。
- (2) MHD 效应强化了箔面各蚀孔孔口电解液的扰动, 增大了电解液中 Cl^- 及蚀孔内 Al^{3+} 向孔内及孔外的传质速率, 缓解了蚀孔内部钝化现象的发生, 促进了蚀孔向纵深方向持续生长, 提高了孔深的一致性。
- (3) MHD 效应增大了腐蚀箔比表面积及双电层电容 C_d , C_d 值由无磁场时的 $20.83 \mu F/cm^2$ 增至 $39.63 \mu F/cm^2$ 。

参考文献

[1] BAN C L, ZHU S Q, HOU J L, et al. Effect of electrodepositing Ag on DC etching aluminum foils for electrolytic capacitor[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2017, 28(9): 6860-6864.

[2] SUN L, BU J F, GUO W X, et al. Electrophoresis deposition of TiO₂ nanoparticles on etched aluminum foil for enhanced

- specific capacitance[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15(1): 1-3.
- [3] PENG N, HE Y D, YANG H, et al. Effects of H_2SO_4 content on electrochemical activation of etched tunnels on aluminum foil[J]. *Corrosion Science*, 2018, 72(1): 75-82.
- [4] FENG S Z, YANG B C, XIAO Z W. Calculating the theoretic dimensionless gain factor K of AC etched al-foils for aluminum electrolytic capacitors by computer[J]. *Journal of Function Materials*, 2001, 32(1): 50-52.
- [5] HU B, SUN Y Z, GUAN B, et al. Ultrasonic effect on etching tunnel morphology and distribution of aluminum foil[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 375-383.
- [6] MCCAFFERTY E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(7): 1421-1438.
- [7] BAN C L, HE Y D. Controlling limiting length of tunnels on Al foil electroetched in $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(3): 601-605.
- [8] 魏玲玲, 何业东. 电子铝箔电解腐蚀隧道孔极限长度的控制机理[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(11): 36-39.
- WEI L L, HE Y D. Controlling mechanism of electroetched tunnel pit limiting length for electronic Al foil[J]. *Electronic Components and Materials*, 2008, 27(11): 36-39 (in Chinese).
- [9] ADRIANA I, ANDREAS B, VRUBLEVSKY I, et al. Effects of a magnetic field on growth of porous alumina films on aluminum[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(13): 4180-4187.
- [10] BAN C L, ZHU S Q, TAO X Q, et al. Mechanical attrition assisted DC etching aluminum foils with enhanced capacitance[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(11): 12074-12078.
- [11] SU Z, ZHOU W. Pore diameter control in anodic titanium and aluminium oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(2): 357-362.
- [12] 罗向军, 班朝磊. 高压电极铝箔腐蚀孔洞模型的探讨[J]. *电子元件与材料*, 2012, 31(4): 22-25.
- LUO X J, BAN C L. Study on etching-tunnel models for the etched high voltage Al foils[J]. *Electronic Components and Materials*, 2012, 31(4): 22-25 (in Chinese).
- [13] DENG W, BODART P, PRUSKI M, et al. Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by non-ionic templating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 52(3): 169-177.
- [14] YANG Q H, LIU B, LI D D, et al. Preparation of pseudo-boehmite and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support by neutralization of NaAlO_2 solution with CO_2 [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2003, 29(1): 47-51.
- [15] KRUK M, JARONIEC M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169-3183.
- [16] 朱应扬, 朱日彰, 王旷, 等. 欧姆电位降对蚀孔成长初期动力学规律的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1987, 7(2): 95-102.
- ZHU Y Y, ZHU R Z, WANG K, et al. The effect of ohmic potential drop on the kinetics of pit growth[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1987, 7(2): 95-102 (in Chinese).
- [17] BAN C L, HE Y D, XIN S, et al. Effect of pretreatment on electrochemical etching behavior of Al foil in $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1039-1045.
- [18] JINWOOK K, YUNHO S, YONGSUG T. Growth of etch pits formed during sonoelectrochemical etching of aluminum[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(5): 1012-1016.
- [19] 赵小龙, 张鼎昌, 李建中. 硫酸介质中铅阳极表面氧化膜的形成及其电化学性能研究[J]. *有色矿冶*, 2016, 32(5): 29-33.
- ZHAO X L, ZHANG D C, LI J Z. Study on formation and electrochemical properties of anodic oxide films on the surface of lead in sulfuric acid[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2016, 32(5): 29-33 (in Chinese).
- [20] GARCIA B, ARMAND M. Aluminium corrosion in room temperature molten salt[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1-2): 206-208.
- [21] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(27): 7486-7495.
- [22] 王凤平, 康万利, 敬和民. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 217-220.
- WANG F P, KANG W L, JING H M. Corrosion electrochemical principle, methods and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 217-220 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)