

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180828003

磁致涡流效应对化成铝箔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜结构及性能的影响

赵 静¹, 王天鹏¹, 马坤松², 朱德秋², 张淮浩¹

(1. 扬州大学 化学化工学院, 扬州 225002; 2. 扬州宏远电子有限公司, 扬州 225600)

摘 要: 以 TiCl_4 为前驱体溶液, 通过磁场辅助电沉积法在腐蚀箔表面形成具有高介电常数的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化膜。系统研究了磁致涡流效应(MHD效应, Magnetohydrodynamics)对电解液中离子扩散行为及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化膜结构与性能的影响规律。采用XRD能谱、扫描电镜SEM以及EDS能谱等手段对氧化膜晶相、表面/截面形貌以及Ti元素分布进行表征。结果表明, 随着磁感应强度 B 的增强, 电解液中 Ti^{4+} 向箔面及蚀孔内的扩散速率增大, 复合膜层中锐钛矿型 TiO_2 含量提高, 且其在箔面及蚀孔内分布均匀性提升。另外, 氧化膜阳极升压曲线、Tafel极化曲线及交流阻抗曲线的分析结果表明, MHD效应提高了复合氧化膜介电常数, 减少了阳极氧化阶段的形成电量, 对应的化成箔比电容增大至 $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 较之无MHD制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 化成箔, 其形成电量减少了24.6%, 比电容增加了10.1%。

关键词: 电沉积; 磁场; 电极箔; 复合氧化膜

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)06-0063-10

Effects of Magnetohydrodynamic on Structure and Performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Composite Oxide Film for Formed Aluminum Foil

ZHAO Jing¹, WANG Tianpeng¹, MA Kunsong², ZHU Deqiu², ZHANG Huaihao¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 2. Hong Yuan Electronics Co., Ltd. (Yangzhou), Yangzhou 225600, China)

Abstract: The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ film with high dielectric constant was formed on etched foil surface with TiCl_4 as precursor solution by introducing magnetic field into the electrodeposition process. The effect of magnetohydrodynamics (MHD) on the behavior of ion diffusion in electrolyte was studied in detail, as well as that on the structure and performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide film. The crystalline phase, surface/cross-section morphology and Ti-distribution of the samples were characterized by XRD, SEM and EDS. The results show that MHD effect increases the Ti^{4+} diffusion rate in electrolyte, anatase TiO_2 amount and its distribution uniformity on etched foil surface and tunnel. Additionally, from the analysis results of anodization-time curve, Tafel curve and electrochemical impedance spectra (EIS), the MHD effect also enlarges the relative dielectric constant of composite oxide film, reduces the forming power of anodizing process and raises its specific capacitance up to $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Compared with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ formation foil without MHD, its forming power decreases by 24.6%, accompanying by 10.1% increment of specific capacitance.

Keywords: electrodeposition; magnetic field; electrode foil; composite oxide film

收稿日期: 2018-08-28; 修回日期: 2018-10-10

网络出版日期: 2018-12-04 17:28; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20181204.1727.010.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: 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD); 江苏高校品牌专业建设一期工程资助项目(TAPP, PPZY2015 B112); 山东省自然科学基金(ZR2017MEM019)

Fund: Supported by Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(PAPD), Top-notch Academic Programs Project of Jiangsu Higher Education Institutions(TAPP, PPZY2015 B112) and Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2017MEM019)

引用格式: 赵静, 王天鹏, 马坤松, 等. 磁致涡流效应对化成铝箔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜结构及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 63-72.

ZHAO J, WANG T P, MA K S, et al. Effects of magnetohydrodynamic on structure and performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide film for formed aluminum foil[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 63-72.

0 引言

铝电解电容器由于具有高比电容、低成本、尺寸小以及自愈性能而被广泛应用于通讯市场、生活电器、工业等领域。近年来,电子电器产业的迅猛发展要求铝电解电容器尽量小型化,这就对电容器高容量化提出了更高的要求。根据铝电解电容器静电容量计算公式:

$$C = (\varepsilon_r \varepsilon_0 S) / d \quad (1)$$

式中, ε_r 为相对介电常数, ε_0 为真空介电常数, S 为有效比表面积, d 为氧化膜(介电层)厚度。主要有 3 种方式提高比电容 C 值: 提高 S , 减小 d 及增加 ε_r [1-2]。目前, 通过腐蚀发孔、扩孔技术来提高铝箔比表面积继而提高阳极箔比电容的技术已很难获得较大突破。又因氧化膜厚度 d 在很大程度上由化成电压决定。

$$d = E_a \cdot K \quad (2)$$

其中: E_a 为化成电压, K 为氧化膜的形成常数。当化成电压 E_a 一定时, d 是一定的, 很难通过减小 d 的数值来提高阳极箔比电容 [3]。其中, 阻挡型阳极氧化膜作为铝电解电容器的介电层, 其物理与化学行为对电容器性能具有重要的影响 [1]。因此, 通过将高介电常数的阀金属氧化物引入到铝阳极氧化膜中, 形成具有高介电常数的复合氧化膜, 对提高阳极箔比电容具有极其重要的意义和应用前景。

已知氧化铝膜层的介电常数 ε 较低, 仅为 8~10, 明显低于其它阀金属氧化物 [4-5]。由于 TiO_2 具有相对低的结晶温度 (400~700 °C), 较好的自愈性能, 较高的介电常数 (Anatase 为 48, Rutile 为 110~117), 较低的价格等优点 [6-7], 因此有研究通过电沉积法 [2]、络合沉淀法 [3]、溶胶-凝胶法 [8-9]、水解沉淀法 [10-11]、浸渍-提拉法 [12] 等在腐蚀箔介电层中引入阀金属氧化物 TiO_2 , 形成具有高介电常数的 Al-Ti 复合氧化膜, 进而提高 C 。其中, 电沉积法由于具有工艺简捷、实验设备简单、经济性好、操作方便等优点, 且在常温条件下, 可以通过控制外加电流、时间、温度等参数获得性能优良的 TiO_2 膜层而被广泛用于 Al-Ti 复合膜层的研究 [7]。

但是, 由于腐蚀箔表面粗糙多孔、缺陷相对较多 [13-15], 通过单一的电沉积法制备 TiO_2 膜层会导致以下问题: ①电荷尖端效应使腐蚀箔表面及

蚀孔内各处 Ti^{4+} 吸附能力差异较大, Ti^{4+} 分布不均匀, 导致电沉积生成的膜层厚度均一性及复合膜层的整体耐压性能较差 (图 1(c)); 其次, 因箔面扩散层内电解液的扰动效果较差, 电解液中离子向箔面的传质阻力较大, 导致电沉积膜层中的 Ti 含量较少。②电沉积过程中, 阴极腐蚀箔表面及内壁吸附的析出氢气气泡较多, 由于难以及时脱除导致气泡增大, 使得膜层缺陷较多、致密性较低 (图 1(e)), 导致复合氧化膜层各处的介电常数存在较大差异, 其整体介电性能较差; 同时由于阳极发生析氧反应, 阳极表面也会因吸附作用形成一层氧气膜, 阴、阳极不能及时脱除的气膜会产生相应的电压降, 使槽压升高, 导致电耗较大。

针对上述问题, 文中拟在阴极电沉积 Ti 膜过程中引入磁场, 当带电离子 (Ti^{4+} 、 H^+ 、 OH^-) 切割磁感线运动时会受到洛伦兹力 F_L 。

$$F_L = J \times B \quad (3)$$

J 为单位面积单位时间流过的离子电量即电流密度, B 为磁感应强度) 作用, 驱使该带电离子在电解液中作涡流运动 (这种现象称为磁流体力学效应即磁致涡流效应 (MHD)) [16-17], 从而强化 Ti^{4+} 离子向箔面及蚀孔内传质, 提高膜层 Ti 含量 (质量分数, 下同) 及分布均一性, 形成更多锐钛矿型 TiO_2 , 从而增大复合氧化膜的整体介电常数, 达到提高膜层性能及化成箔比电容的目的。具体的, 利用 MHD 效应:

(1) 通过 MHD 效应使运动的带电离子在近箔面扩散层内产生涡流扰动, 减薄近箔面扩散层厚度 δ_{D-MHD} (图 1(a)), 强化 Ti^{4+} 向箔面及蚀孔内的传质, 并且减小箔面各处 Ti^{4+} 浓度差 (图 1(b)), 提高箔面及蚀孔内壁 Ti^{4+} 分布均一性及膜层厚度均一性 (图 1(d)), 增加膜层 Ti 含量, 从而改善膜层整体介电性能。

(2) 通过 MHD 效应提高箔面及蚀孔内壁氢气气泡的脱附速率 (利用氢气气泡的厌磁性, 促使氢气气泡加速离开孔内及箔面), 减小氢气气泡的吸附数量及泡径 (图 1(d)), 从而减小 Ti^{4+} 向铝箔表面及蚀孔内壁的传质阻力, 减少膜层裂缝、微孔等微观缺陷 (热处理过程, 图 1(f)), 达到提高 TiO_2 膜层致密性的目的; 同时 MHD 效应强化阴极、阳极表面的扰动, 减小电极表面气泡的吸附及电压降, 达到降低电耗的目的。

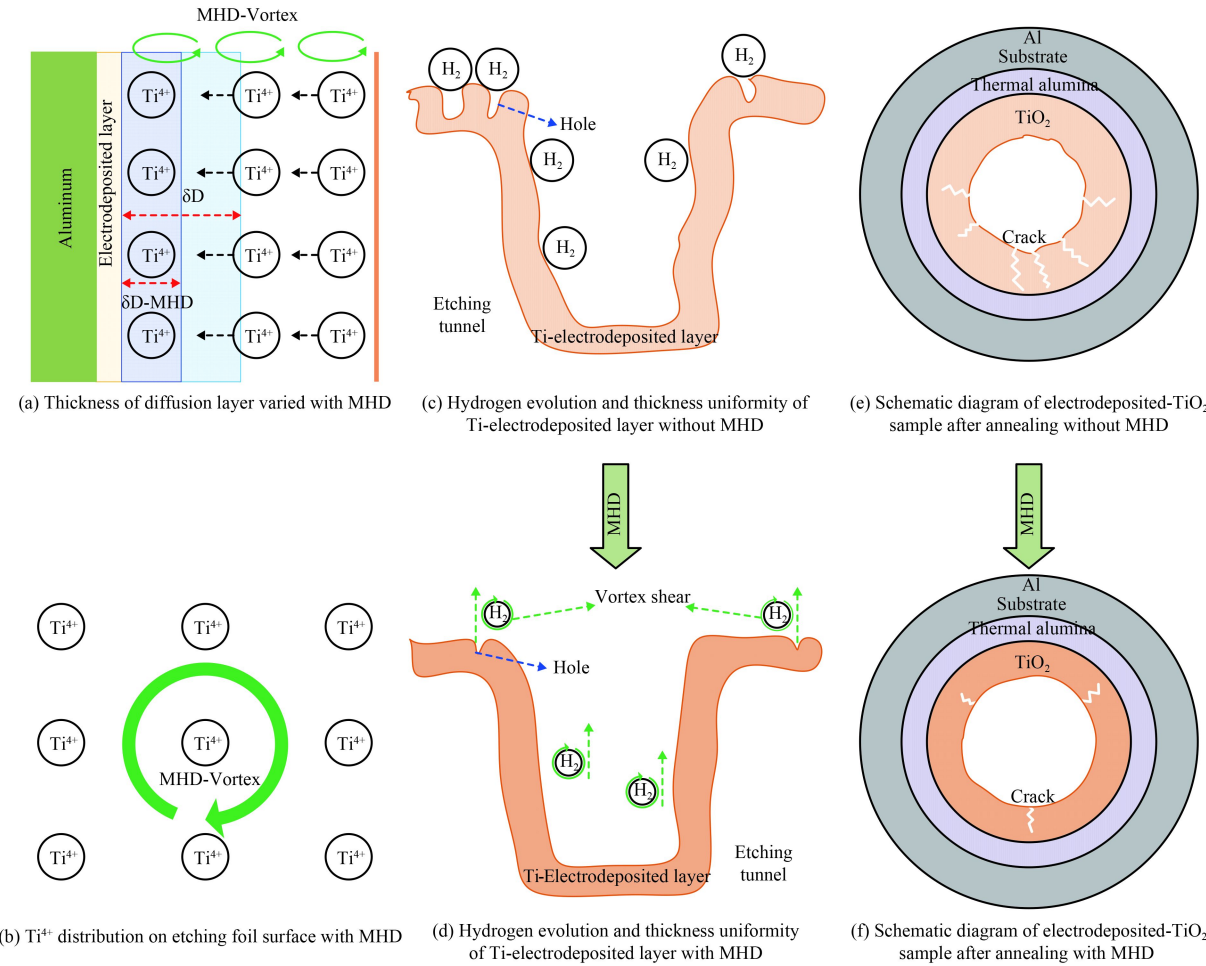


图 1 MHD 效应对离子分布、传质及 TiO₂ 膜层的作用模型

Fig.1 MHD function model for ion distribution, mass transfer and TiO₂ layer

1 试验部分

1.1 材料与试剂

铝箔厚度为 110 μm，纯度为 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。所用主要试剂为四氯化钛、过氧化氢、无水乙醇、硫酸、盐酸、氢氧化钠、高氯酸、磷酸、氯化钠及氢氧化钾均为分析纯，硼酸铵为化学纯。

表 1 铝箔主要杂质成分

Table 1	Main impurities of aluminum in experiment (mg/kg)						
Element	Cu	Fe	Si	Pb	Mn	Zn	Mg
Mass fraction	48	15	10	5	8	10	4

1.2 试验过程

1.2.1 腐蚀箔的制备

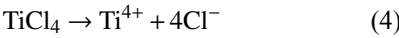
基本步骤：铝箔裁剪→碱液预处理→无水乙醇清洗→电化学发孔→去离子水清洗→电化学扩

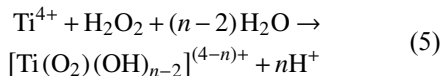
孔→去离子水清洗→晾干待用。具体操作：首先将铝箔裁剪成 1.0 cm×2.0 cm 箔片，然后置于 60 ℃ 下 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液中处理 40 s，以除去铝箔表面油渍及不均匀氧化层，随后用无水乙醇清洗并晾干，最后将预处理好的样品用绝缘胶带进行包覆，暴露出 1.0 cm×1.0 cm 的面积，在 75 ℃ 的 1.5 mol/L HCl + 3.0 mol/L H₂SO₄ 混酸溶液中，发孔处理 120 s，随后在 1.0 mol/L 的 H₃PO₄ 溶液中扩孔处理 720 s，最终获得腐蚀箔。

1.2.2 电解液制备

在磁力搅拌下，将 0.5 mL TiCl₄ 逐滴加入 1 ℃、300 mL 甲醇-去离子水混合溶液中 (体积比为 3 : 1)，然后缓慢滴加 1.25 mL 质量分数为 30% 的 H₂O₂，溶液逐渐变为橘黄色，形成稳定的 Ti(IV) 前驱体溶液。

其中，电解液液制备过程中发生的反应如下^[3,18]：





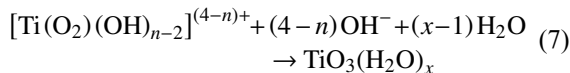
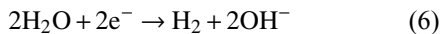
由于 TiCl_4 易发生水解, 所以使用有机溶剂甲醇溶解 TiCl_4 (化学式 (4)), 且甲醇对电沉积材料结构具有一定的优化作用。 H_2O_2 与溶解出的 Ti^{4+} 及 H_2O 反应, 使溶液形成稳定的羟基过氧化钛络合物前驱体溶液 (化学式 (5))。

1.2.3 TiO_2 膜的制备

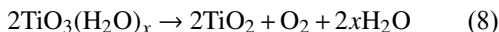
阴极电沉积电流由 DH1720A-6 直流稳压电源提供, 在磁场作用下, 腐蚀箔为阴极, 铂电极为对电极, 电流密度为 6 mA/cm^2 , 电沉积时间为 1800 s (试样 A), 作为对比试样, 对无磁场作用下的腐蚀箔 (试样 B) 进行相同条件下的电沉积, 考察有无磁场对 TiO_2 膜层性能的影响。

将上述样品在 100°C 下干燥 10 min 后, 转至 550°C 的马弗炉中热处理 15 min 。随后吹去表面灰分并用无水乙醇清洗, 于 60°C 条件下烘干。热处理结束后, 样品在大气环境中以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降至室温, 最终获得 TiO_2 膜层电极箔。

在电沉积过程中, 腐蚀箔上发生如下反应^[19]:



羟基过氧化钛与 OH^- 发生水解, 在腐蚀箔表面凝聚为水合过氧化钛 (化学式 (7))。经热处理后形成 TiO_2 膜层, 其化学反应如下:



1.2.4 Al_2O_3 - TiO_2 复合氧化膜的制备

以 TiO_2 膜层电极箔作为阳极, 铂电极为阴极, 于 85°C 、 10% 硼酸铵溶液中进行阳极氧化处理。其中, 阳极氧化电流密度为 25 mA/cm^2 , 直至阳极氧化电压升至 20 V 时, 控制恒压状态氧化 10 min , 最终获得 Al_2O_3 - TiO_2 复合氧化膜。作为对比, 将纯腐蚀箔 (试样 C) 在相同条件下进行热处理和阳极氧化处理。

1.2.5 结构表征

采用多晶 X 射线衍射仪 (D8 Super speed) ($\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 管电压: 40 kV , 管电流: 40 mA , $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$) 对热处理后的样品表面晶体结构进行分析。采用场发射扫描电镜 (SEM,

S-4800 II, 20 kV) 分析腐蚀箔表面及断面形貌和微观结构, 并用利用其搭载的能量色散 X 射线 (EDS) 分析样品中的元素分布。

1.2.6 电化学性能测试

采用三电极体系, 以电极箔为工作电极, 铂片为对电极, 控制间距 1 cm , Ag/AgCl 电极为参比电极。塔菲尔 (Tafel) 极化曲线通过电化学工作站 CHI 660E (辰华) 获取, 其中, 电解液为 1 mol/L NaCl 溶液, 扫描速度为 10 mV/s 。采用 AutoLab (AutoLab-PGSTAT30) 进行交流阻抗测试, 其中, 电解液为 30°C 、 10% 的硼酸铵溶液, 交流信号振幅 5 mV , 频率 $0.1 \text{ Hz}\sim 100 \text{ kHz}$ 。此外, 采用 LCR 数字电桥测定化成箔比电容, 测试频率 100 Hz 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 能谱

为了研究电沉积过程中 MHD 对腐蚀箔表面物相结构的影响, 对热处理后腐蚀箔表面进行 XRD 分析, 其分析结果如图 2 所示。图中所有 XRD 谱图中均在 44.7° 处出现了最强特征峰, 对应铝基体 Al 的 (200) (JCPDS No.04-0787) 衍射晶面。从纯腐蚀箔 (试样 C) XRD 谱图中可知, 特征峰 2θ 为 28.3° 、 29.3° 、 38.5° 及 64.8° 处分别对应 Al_2O_3 的 (120)、(022)、(201) 及 (205) (JCPDS No.52-0803) 衍射晶面。在 $B=0 \text{ T}$ 的 TiO_2 热处理箔 (试样 B) XRD 图谱中, 特征峰 2θ 为 25.3° 和 36.9° 处分别出现了 (101) 和 (103) 晶相的锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS No.21-1272), 且 (201) 和 (205) 晶相

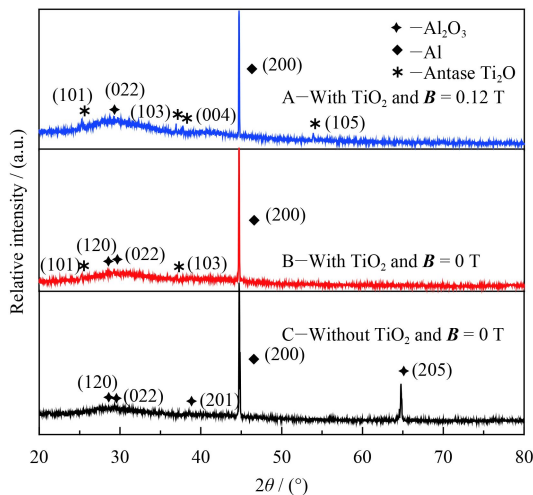


图2 热处理后腐蚀箔表面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of etching foils surface after annealing.

的 Al_2O_3 衍射峰消失。在 $B=0.12\text{ T}$ 的 TiO_2 热处理箔 (试样 A)XRD 图谱中 (101) 和 (103) 晶相的锐钛矿型 TiO_2 衍射峰强度进一步增强, 且在特征峰 2θ 为 37.8° 和 53.8° 处出现了 (004) 和 (105) 晶相的锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS No.21-1272), 同时 (120) 晶相的 Al_2O_3 衍射峰消失。这表明经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理后, 锐钛矿型 TiO_2 膜层已成功在腐蚀箔表面形成, 并且 MHD 效应促进了 Ti 物质向腐蚀箔表面的传质, 增加了电沉积层中的 Ti 含量, 从而在热处理过程中促进更多锐钛矿型 TiO_2 的形成。

2.2 腐蚀箔表面及蚀孔形貌

图 3(a)(b) 分别为纯腐蚀箔和电沉积箔经过热处理后的表面形貌, 对比发现, 图 3(a) 热处理箔基体表面较为光滑, 图 3(b) 热处理箔基体表面含

有颗粒状沉积物, 且沉积物并未堵塞隧道孔, 这说明 TiO_2 膜层已成功沉积于腐蚀箔表面。为观察隧道孔截面形貌^[19-20], 将样品在高氯酸 (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, 然后在氢氧化钾溶液中浸蚀 2 min, 晾干后用于 SEM 观察, 见图 3(c)(d)(磁感应强度 B 分别为 0 和 0.12 T 的电沉积箔经过热处理后的隧道孔截面形貌图)。从图 3(c)(d) 中可看出, 隧道孔内壁上成功的形成了一层 TiO_2 薄膜, 且 B 为 0.12 T 时的 TiO_2 膜层厚度及厚度均一性明显提高, 这表明 MHD 效应驱动了电解液中 Ti^{4+} 在近箔面扩散层做涡旋运动, 加强了扩散层扰动, 减薄了扩散层厚度 (图 1(a)), 从而强化了 Ti^{4+} 向腐蚀箔表面及蚀孔的传质, 提高了 TiO_2 膜层厚度及厚度均一性。

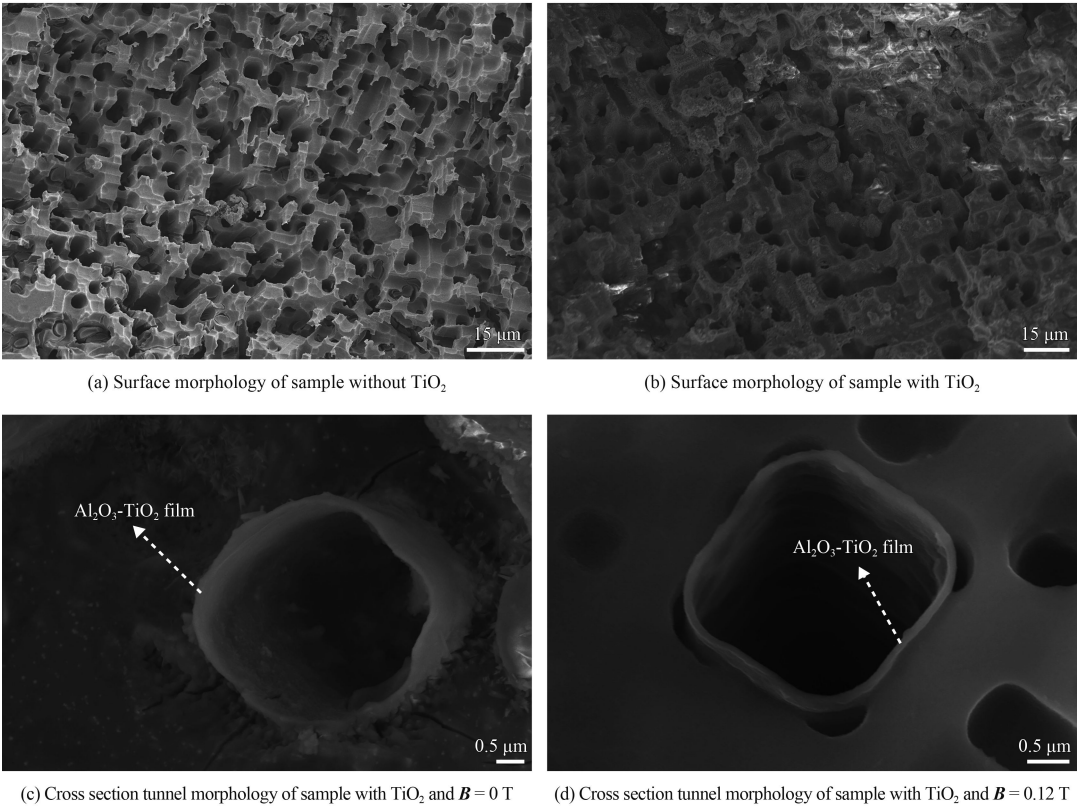


图 3 热处理后样品表面形貌及电沉积 TiO_2 样品隧道孔截面形貌

Fig.3 Surface and cross section tunnel morphologies of samples with and without electrodeposited TiO_2 after annealing

2.3 EDS 能谱成分

热处理后腐蚀箔表面 EDS 能谱图, 如图 4 所示。与纯腐蚀箔样品 (试样 C) 相比, 电沉积箔的样品中, 除了 Al、O 峰外, 还可以观测到 Ti 峰,

并且 Ti 峰强度随 B 的增加而增强 (内插图)。这进一步说明了 TiO_2 膜层已成功沉积于腐蚀箔表面, 并且 MHD 效应提高了电解液中 Ti^{4+} 向腐蚀箔表面的传质速率, 增加了腐蚀箔表面膜层 Ti 含量。

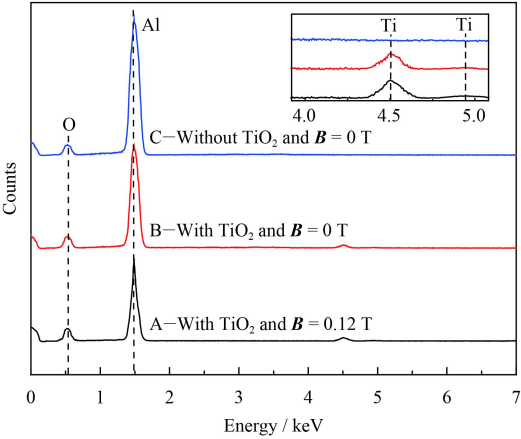


图 4 热处理后腐蚀箔表面 EDS 图谱

Fig.4 EDS of etching foils surface after annealing

2.4 热处理箔截面/表面形貌及 Ti 元素分布

图 5 为电沉积箔在不同磁感应强度 B 下的截面形貌、表面形貌及 Ti 元素分布图。其中, 图 5(e)~(h) 和图 5(i)~(l) 分别为对应图 5(a)~(d) 整个区域的 Ti 和 Al 元素分布图。通过对比图 5(e) 和图 5(f) 发现, Ti 元素主要分布于浅孔区, 蚀孔深处分布相对较少, Ti 元素分布均匀性较差, 且 B 为 0.12 T 时的电沉积箔截面 Ti 含量明显增多。同理, 从图 5(g) 和图 5(h) 发现, B 为 0 T 时, 电沉积箔表面 Ti 元素分布不均匀; B 为 0.12 T 时, 电沉积箔表面 Ti 元素分布均匀性提高, 且 Ti 含量增加。上述结果进一步表明, MHD 效应强化了离子传

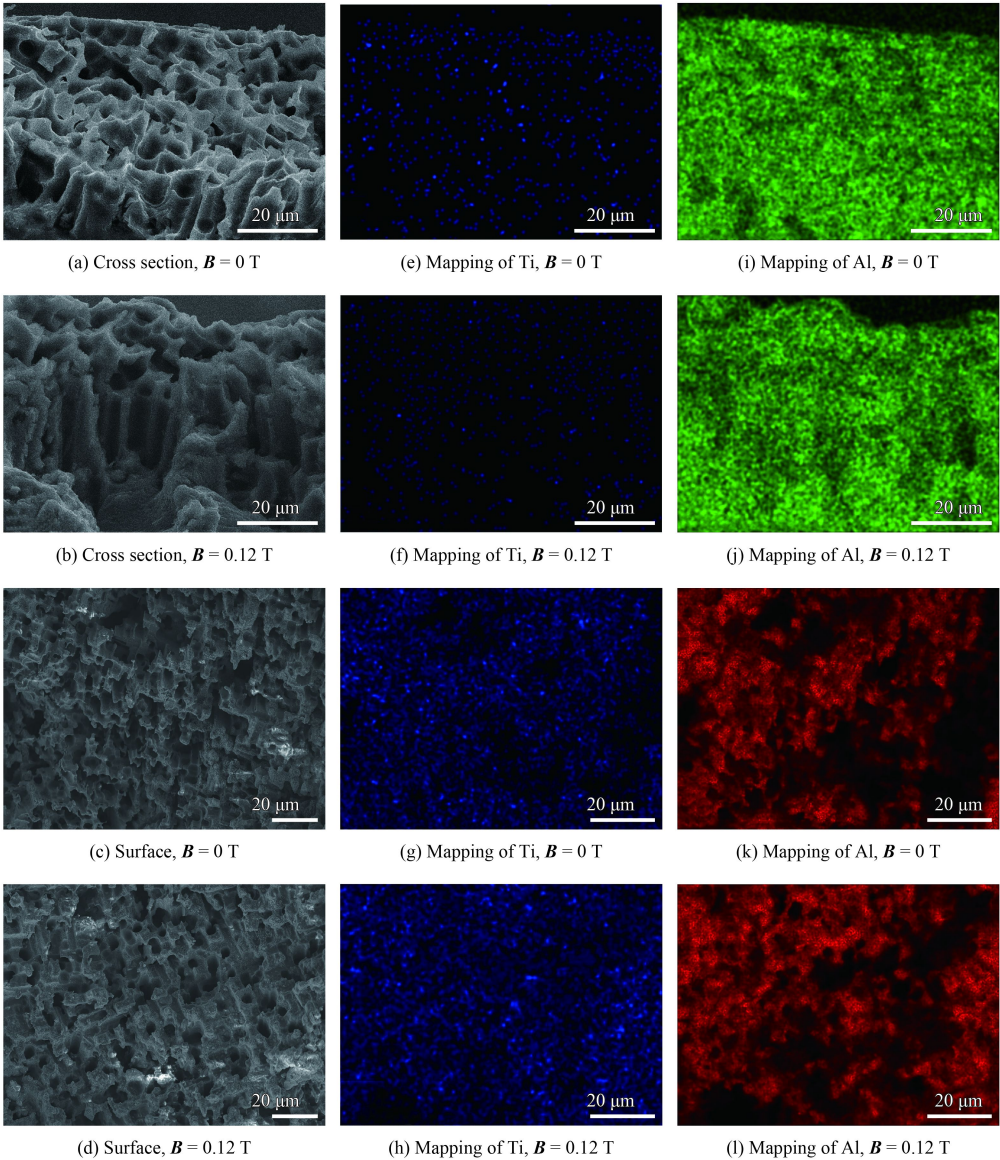


图 5 热处理箔截面形貌、表面形貌、Ti 元素及 Al 元素分布

Fig.5 Cross section and surface morphologies, Ti and Al distribution mapping of etching foils with electrodeposited TiO₂ after annealing

质,增加了腐蚀箔表面及蚀孔内部 Ti^{4+} 吸附量,增加了膜层 Ti 含量,提高了腐蚀箔表面及蚀孔内 Ti^{4+} 分布均匀性。

综上所述,在电沉积过程中,腐蚀箔表面生成锐钛矿型 TiO_2 膜层,并且 MHD 效应强化了 Ti^{4+} 向腐蚀箔表面的传质,提高了腐蚀箔表面及蚀孔内部膜层的 Ti^{4+} 吸附量及分布均匀性,进而生成更多锐钛矿型 TiO_2 ,提高了 TiO_2 膜层厚度及厚度均一性。

2.5 电化学性能

2.5.1 阳极升压曲线

图 6 为典型的腐蚀箔阳极氧化过程中电压随时间的变化。从图 6 中可知,在阳极氧化初始阶段,A、B 样品的起始电压均高于空白样品 C 的起始电压(A: 2.3 V; B: 2.0 V; C: 1.4 V),这是因为电沉积 TiO_2 膜层的 A、B 样品经过 550 °C 热处理后,在 TiO_2 膜层与铝基体之间生成了一层 Al_2O_3 热氧化膜,该热氧化膜内侧为具有一定耐压能力的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 介质层,外侧为无耐压能力的多孔层^[21]。而空白样品 C 表面存在一层耐压能力较差的自然铝氧化膜,从而导致 A、B 样品的起始电压均高于 C 样品的起始电压。另外,A 样品起始电压大于 B 样品,这表明 MHD 效应提高了膜层中 Ti 的分布均一性,增加了 TiO_2 膜层所占腐蚀箔的面积比,即提高了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜层面积的占有率,从而进一步增加了 TiO_2 膜层的耐压性能。

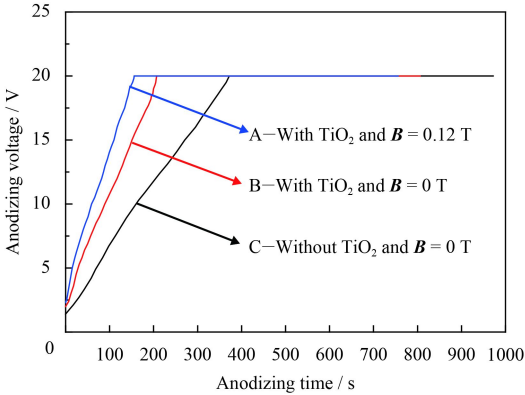


图 6 腐蚀箔阳极氧化过程中电压-时间曲线
Fig.6 Potential-time relation curves of anodizing aluminum foils

从图 6 中还可看出,A、B、C 这 3 种样品的升压速率不同,A 样品最快,B 次之,C 最慢。与空白样品 C 相比,达到同一额定阳极氧化电压,A、B 样品的形成电量分别减少了 58.1%、44.3%。另外,A 样品 ($B=0.12\text{ T}$) 升压速率大于 B 样品 ($B=0\text{ T}$),这表明:①MHD 效应提高了膜层中 Ti 的分布均一性,在 TiO_2 膜层与铝基体间生成更多的 Al_2O_3 热氧化膜,进而促进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型的生长,这种晶型的氧化膜可以提高阳极氧化效率,减少了阳极氧化时间^[22];②MHD 效应提高了 TiO_2 膜层致密性,减弱了 TiO_2 膜层的体积收缩效应和水分子逸出产生的机械作用,减少了 TiO_2 膜层裂缝、堆积、微孔等微观缺陷的产生(图 7),从而降低了膜层缺陷的修复时间^[23]。

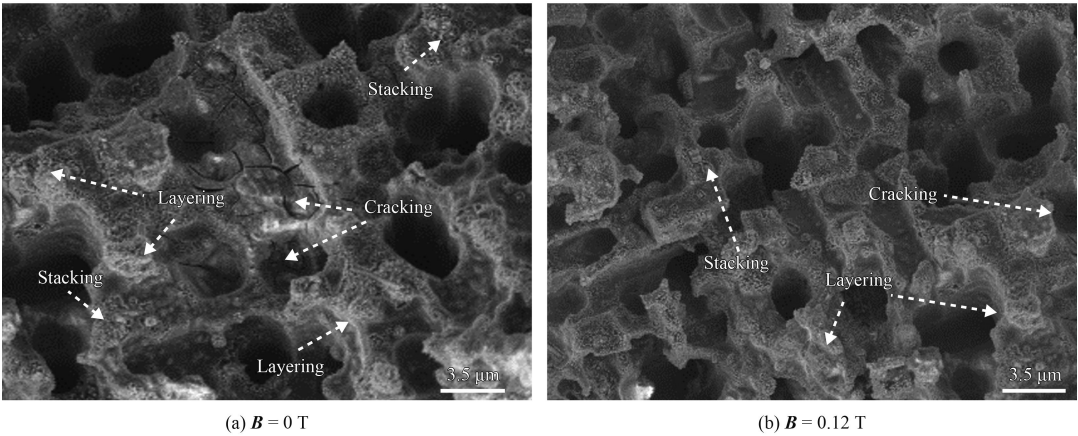


图 7 热处理后腐蚀箔表面 TiO_2 层的形貌
Fig.7 SEM morphologies for TiO_2 on the surface of etching foils after annealing

2.5.2 Tafel 极化曲线

图 8 为化成箔表面复合氧化膜层的 Tafel 极化

曲线。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, 化成箔耐腐蚀性能越差; 反之则越好^[24]。结合图 8 和表 2 可知, 随 B 的增强, 化成箔的自腐蚀电位正移, E_{corr} 依次为 -1.124 、 -0.964 和 -0.932 V; 对数自腐蚀电流密度负移, $\lg i_{\text{corr}}$ 依次为 -4.355 、 -5.189 和 -5.521 dec, 说明化成箔表面复合氧化膜电击穿难度增大, 化成箔的耐腐蚀性能提高, 腐蚀速率降低。这进一步说明了 MHD 效应提高了 Ti^{4+} 分布均匀性及膜层 Ti 含量, 进而增大了 TiO_2 膜层所占腐蚀箔的面积比, 即阻挡型氧化膜 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 膜层面积占有率增加, 从而增大了膜层阻力, 抑制了工作电解液中侵蚀性阴离子对铝基体的腐蚀。

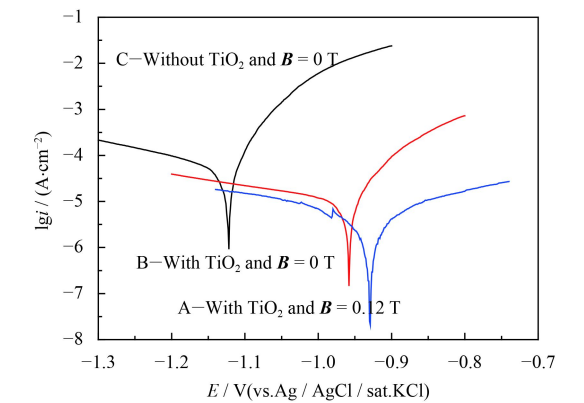


图 8 空白样和不同 B 下的化成箔 Tafel 极化曲线
Fig.8 Tafel curves of blank sample and anodized etching foils at different B

表 2 化成箔的腐蚀电位及腐蚀电流密度与 B 的关系			
Table 2 Variations of E_{corr} and $\lg i_{\text{corr}}$ with B for anodizing etching foils			
Sample	B / T	E_{corr} / V	$\lg i_{\text{corr}}$ / ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
A	0.12	-0.932	-5.521
B	0	-0.964	-5.189
C	0	-1.124	-4.355

2.5.3 交流阻抗曲线

图 9 为化成箔交流阻抗曲线 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), z' 为阻抗的实部, z'' 为阻抗的虚部。等效电路图中, R_s 为电解液的阻力, 主要由电解液中离子的传递速率引起; R_{ox} 为复合氧化膜阻力, 其阻力大小与复合氧化膜的缺陷有关^[25]; CPE(Q_{ox}) 为恒相位角元件, 其值与复合氧化膜的比电容大小有关。图 9 中谱图形状相似且均呈现出具有电容性质的容抗弧^[26], A、B、C 样品的容抗弧出现先减后增的趋势。

表 3 为等效电路图中相关参数的值, 其中

A、B、C 样品的 Q_{ox} 值逐渐减小, 依次为 1.419×10^{-5} 、 1.299×10^{-5} 和 $1.251\times10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n}$, 表明化成箔的比电容在 $B=0.12$ T 时最大, $B=0$ T 时次之, 空白样品最小。这与 LCR 数字电桥测定化成箔比电容 $C_{20\text{V}}$ 的趋势一致 ($B=0.12$ T 为 $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, $B=0$ T 为 $52.96 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 空白样品为 $47.55 \mu\text{F}/\text{cm}^2$), 相对于空白样品 C, A、B 样品的比电容随磁感应强度 B 的增强而增加, 增幅分别为 22.58% 和 11.38%。

其中, 化成箔比电容的增加, 主要是由于 Al-Ti 复合氧化膜具有高介电常数 ϵ , 且 A 样品的比电容大于 B 样品。这进一步表明 MHD 效应强化了 Ti^{4+} 向腐蚀箔表面的传质, 增加了腐蚀箔表面膜层 Ti 含量, 提高了 TiO_2 膜层中锐钛矿型 TiO_2 含量, 从而增加了复合氧化膜的介电常数, 提高了化成箔比电容^[27]。对应的化成箔比电容增大至 $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 较之无 MHD 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 化成箔, 其比电容增幅为 10.1%。

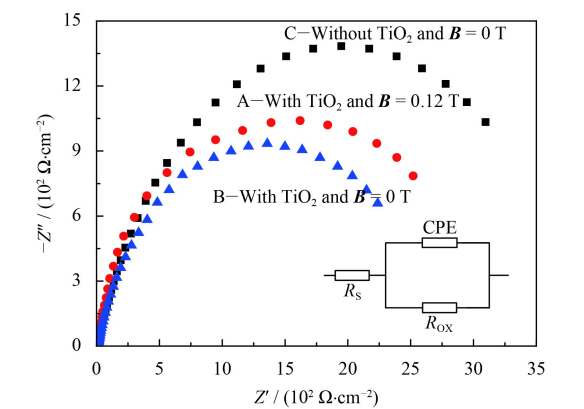


图 9 空白样和不同 B 下的化成箔交流阻抗曲线
Fig.9 EIS curves of blank sample and anodized etching foils at different B

表 3 拟合等效电路图中 (图 9 插图) 相关阻抗参数估值				
Table 3 Evaluated impedance parameters from EIS equivalent circuit (Fig. 9 insert)				
Sample	B /T	$R_{\text{ox}}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_{\text{ox}}/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$C_{20\text{V}}/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
A	0.12	3051	1.419×10^{-5}	58.29
B	0	2750	1.299×10^{-5}	52.96
C	0	3884	1.251×10^{-5}	47.55

从表 3 中可知, A、B 样品的 R_{ox} 值均小于空白样品 C, 这主要是由于 C 样品化成箔的介电层主要由铝基体直接发生阳极氧化得到, 无 Al_2O_3 热氧化膜的结晶诱导作用, 从而导致该介电层结

构单一,其膜层致密性较好、缺陷较少、阻力较大。而 A、B 样品在 Al_2O_3 热氧化膜的结晶诱导作用下,虽然可以诱导更多新相(Anatase- TiO_2)的生长,但 TiO_2 作为第二相掺杂,增加了复合氧化膜层的缺陷^[28-29],降低了复合氧化膜层的致密性,从而使 A、B 样品 R_{OX} 值均小于 C 样品。此外, A 样品的 R_{OX} 值大于 B 样品,这是因为 MHD 效应提高了 A 样品膜层中 Ti 的分布均匀性、膜层中锐钛矿型 TiO_2 的含量^[30]、复合氧化膜层的致密性及膜层阻力,并减少了复合氧化膜层的缺陷数量。

结合上述电化学性能测试结果可知, MHD 效应增强了电沉积箔初始表面膜的耐压性能,并提高了阳极氧化过程中的升压速率,减少了膜层缺陷的修复时间,降低了形成电量。另外, MHD 效应增加了化成箔的耐腐蚀性能,减小了腐蚀速率,提高了复合氧化膜的膜层阻力,抑制了工作电解液中侵蚀性阴离子对铝基体的腐蚀,从而增加了化成箔比电容。

3 结 论

通过磁场辅助电沉积法及随后的阳极氧化处理,在腐蚀箔表面形成了具有高介电常数的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化膜。结果表明, MHD 效应改善了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化膜的性能,主要表现为以下 3 个方面:

(1) MHD 效应减小了近箔面扩散层厚度,强化了 Ti^{4+} 向腐蚀箔表面及蚀孔内的传质;减小了箔面各处 Ti^{4+} 浓度差,提高了箔面及蚀孔内壁 Ti^{4+} 分布均匀性及膜层厚度均匀性,进而增大了 TiO_2 膜层所占腐蚀箔的面积比,即提高了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜层面积的占有率,从而减少了形成电量,较之无 MHD 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 化成箔,其形成电量减少了 24.6%。

(2) MHD 效应提高了箔面及蚀孔内壁氢气泡的脱附速率,减少了膜层裂缝、微孔等微观缺陷的产生,从而提高了复合氧化膜层的致密性及整体介电性能。

(3) MHD 效应有助于提高复合氧化膜中锐钛矿型 TiO_2 的含量,从而增加了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合膜层的整体介电常数,提高了化成箔的比电容 $C_{20\text{V}}$,对应的化成箔比电容增大至 $58.29 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,较之无 MHD 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 化成箔,其比电容增加了 10.1%。

参考文献

- [1] PARK S S, XIANG L. Properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite oxide films prepared by sol-gel coating and anodization[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 623: 19-24.
- [2] 张帅伟. 复合氧化膜对高压阳极腐蚀铝箔比电容的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
ZHANG S W. Influence of composite oxide film for high voltage anode corrosion aluminum foil special capacitance[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [3] FENG Z S, CHEN J J, ZHANG C, et al. Formation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide films on aluminum foil by cathodic electrodeposition and anodizing[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(3): 2501-2505.
- [4] YAO L, LIU J H, YU M, et al. Formation and capacitance properties of Ti-Al composite oxide film on aluminum[J]. *Science Direct*, 2010, 20(5): 825-830.
- [5] LIU J H, GUO Q, YU M, et al. Formation and dielectric properties of Al-Ti-O nanocomposite oxide film on aluminum using sol-gel and anodizing[J]. *Ecs Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, 2(3): N55-N60.
- [6] SUN L, BU J F, GUO W X, et al. Electrophoresis deposition of TiO_2 nanoparticles on etched aluminum foil for enhanced specific capacitance[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15(1): 1-3.
- [7] BU J F, SUN L, WU Q, et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide films on etched aluminum foil fabricated by electrodeposition and anodization[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(10): 1558-1564.
- [8] PARK S S, LEE B T. Anodizing properties of high dielectric oxide films coated on aluminum by sol-gel method[J]. *Journal of Electroceramics*, 2004, 13(1-3): 111-116.
- [9] AHMED M A, ABDEL-MESSIH M F. Structural and nanocomposite features of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 2154-2159.
- [10] CHEN J J, FENG Z S, YANG B C. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide films on etched aluminum foil by hydrolysis precipitation and anodizing[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(2): 569-571.
- [11] FENG Z S, XIA Y J, DING J, et al. Formation of Al-Ti composite oxide film by hydrolysis precipitation and anodizing[J]. *Journal of Electronic Science and Technology*, 2007, 5(4): 289-292.
- [12] 李晓洁, 吴洪达, 蔡小宇, 等. $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化膜制备工艺对铝基化成箔比电容的影响[J]. *广西科技大学学报*, 2017, 4: 113-118.
LI X J, WU H D, CAI X Y, et al. Effect of preparation technology of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composition oxide film on specific ca-

- capitance of aluminum formed foil[J]. Journal of Guangxi University of Science and Technology, 2017, 4: 113-118 (in Chinese).
- [13] ANNA G, LIDIA L D, MARCIN K. Effect of surface roughness and structure features on tribological properties of electrodeposited nanocrystalline Ni and Ni/Al₂O₃ coatings[J]. Cross Mark, 2017, 26(5): 2118-2128.
- [14] KONG A, GONG B K, WANG G, et al. Influence of surface roughness of substrate on the properties of Ni-Co-Fe electrodeposition coating on copper[J]. Surface Review and Letters, 2017.
- [15] CHEN F, PARK S S. Formation behavior of multi-layer oxide films on etched Al foil by vacuum infiltration and anodization[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015, 4(8): 293-297.
- [16] VRUBLEVSKY I, ISPAS A, CHERNYAKOVA, et al. Effect of continuous magnetic field on the growth mechanism of nanoporous anodic alumina films on different substrates[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(10): 2765-2772.
- [17] PRABOWO S W, FUKUDA S, UCHIDA K, et al. The effect of applied vertical magnetic field on anodizing behavior of aluminum to produce porous anodic aluminum oxide[J]. Sensors and Materials, 2016, 28(11): 1237-1245.
- [18] KYOTANI T, TSAI L F, TOMITA A. Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film[J]. Chem Matter, 1996, 8(8): 2109-2113.
- [19] 张宁, 邓浩, 张睿, 等. 阴极电沉积法制备 Al-Ti 复合氧化膜的研究[C]. 中国电子学会电子元件学术年会, 2010.
- ZHANG N, DENG H, ZHANG R, et al. Formation of Al-Ti composite oxide films on aluminum by cathode electro-deposition and anodizing[C]. China Electronics Society Electronic Components Academic Annual Meeting, 2010 (in Chinese).
- [20] TAKAHASHI H, IKEGAMI C, SEO M, et al. Electron microscopic study of anodic oxide films formed on aluminum with thermal oxidation[J]. Journal of Electron Microscopy Technique, 1991, 40: 101-109.
- [21] 赵静, 胡斌, 王天鹏, 等. Sol-gel 法制备 Al₂O₃-TiO₂ 复合介电膜层[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(7): 151-159.
- ZHAO J, HU B, WANG T P, et al. Al₂O₃-TiO₂ composite dielectric film prepared by sol-gel method[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2017, 38(7): 151-159 (in Chinese).
- [22] XIANG L, PARK S S. Preparation of titanium dioxide films on etched aluminum foil by vacuum infiltration and anodizing[J]. Applied Surface Science, 2016, 388: 245-251.
- [23] 班朝磊, 何业东. 铝箔表面 Al₂O₃-ZrO₂ 复合阳极氧化膜的制备[J]. 功能材料, 2009, 40: 594-596.
- BAN C L, HE Y D. Formation of Al₂O₃-ZrO₂ composite anodic oxide film on aluminum foil[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40: 594-596 (in Chinese).
- [24] DU X F, XU Y L. Formation of Al₂O₃-BaTiO₃ composite thin film to increase the specific capacitance of aluminum electrolytic capacitor[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 8436-8440.
- [25] 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).
- [26] BAN C L, HOU J L, ZHU S Q, et al. Formation and properties of Al₂O₃-ZrO₂ composite anodic oxide film on etched aluminum foil by electrodeposition and anodization[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electyronics, 2016, 27(2): 1547-1552.
- [27] BAN C L, HE Y D, SHAO X. Anodizing of etched aluminum foil coated with modified hydrous oxide film for aluminum electrolytic capacitor[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electyronics, 2014, 25(1): 128-133.
- [28] OHNISHI T, SHIBUYA K, YAMAMOTO T, et al. Defects and transport in complex oxide thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(10): 103703.
- [29] 班朝磊, 邵鑫, 王长征, 等. 铝箔表面 Al₂O₃-ZrO₂ 复合氧化膜的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(12): 161-165.
- BAN C L, SHAO X, WANG C Z, et al. Formation and properties of Al₂O₃-ZrO₂ composite anodic oxide film on Al foil[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(12): 161-165 (in Chinese).
- [30] 班朝磊, 何业东. 柠檬酸盐对阳极箔形成速度与比电容的影响[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(1): 59-60.
- BAN C L, HE Y D. Influence of citrate on forming velocity and specific capacitance of high voltage anode foil[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(1): 59-60 (in Chinese).