

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.016

有机缓蚀剂对阳极箔直流扩面增容的影响

杜梦萍 李澄 郑顺利 项腾飞 丁诗炳 王绮

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:通过电化学测试技术和失重法,研究了扩孔腐蚀过程中有机添加剂聚乙二醇(分子量为 400)和乙二醇对铝箔比电容以及失重的影响,并在确定添加剂最佳用量的前提下,分析了温度对铝箔腐蚀的影响。研究表明,聚乙二醇和乙二醇最佳添加量分别为 0.4,0.8 g/L,铝箔比电容分别对应为 372,334 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。经进一步优化发现,在聚乙二醇、乙二醇最佳添加量前提下,25 $^{\circ}\text{C}$ 时聚乙二醇与乙二醇扩容效果均达到最优,比电容分别达到 449,489 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

关键词:缓蚀剂;铝箔;腐蚀;比电容;失重

中图分类号:TQ153.6;O646.6

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0725-05

Effects of Organic Corrosion Inhibitors on Surface Area Extending for DC Etched Aluminum Foil

Du Mengping, Li Cheng, Zheng Shunli, Xiang Tengfei, Ding Shibing, Wang Qi

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The influences of polyethylene glycol and ethylene glycol on both specific capacitance and weight loss of the aluminum foil in the area enlarging corrosion procedure are investigated by the electrochemical technique and the weight loss measurement. The effect of temperature on this process is also studied. It is discovered that the optimal concentration of both additives in the etching solution is 0.4 g/L for polyethylene glycol and 0.8 g/L for ethylene glycol, and the specific capacitance of the obtained aluminum foils is corresponding to 372, 334 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectively. Further experimental result shows that the most proper temperature is 25 $^{\circ}\text{C}$ for the capacitance expansion of aluminum foil with 0.4 g/L polyethylene glycol or 0.8 g/L ethylene glycol, which can offer higher specific capacitance of 449, 489 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectively.

Key words: corrosion inhibitors; aluminum foil; corrosion; specific capacitance; weight loss

铝及其合金因密度低、导电导热性能良好、塑性好、性价比高等特性,无论是在应用还是研究方面^[1]都深受欢迎。而铝电解电容器由于体积小、比电容大等优点也被广泛应用于消费性电子产品制造。电解电容器的静电容量大小主要受其电极比表面积和极板间电介质厚度影响^[2-5],因此扩大铝箔比表面积是提高铝电解电容器比电容的重要方

法。常见扩大铝箔表面积的方法有物理方法、机械方法、化学方法和电化学方法等^[6]。其中电化学方法因其操作简单、成本低廉等优点受到广泛关注^[7]。在直流电腐蚀条件下,铝箔表面会产生隧道状孔洞,增大铝箔的比表面积,即为隧道腐蚀。但由于存在过度腐蚀,会出现并孔、孔洞分布不均等情况,限制了比表面积的提升。而在腐蚀过程中适

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目;南航-中联科技电子新材料联合实验室资助项目。

收稿日期:2015-07-05;**修订日期:**2015-08-10

通信作者:李澄,男,教授,博士生导师,E-mail: licheng@nuaa.edu.cn。

当添加缓蚀剂有利于铝箔表面孔洞的均匀分布,减轻孔壁损伤,加深腐蚀隧道,从而增大腐蚀箔比表面积^[8-9]。

目前已报道的应用于铝箔扩孔腐蚀阶段的缓蚀剂类型主要有:含羟基氧的有机物、胺类等含氮化合物(如吡啶等)和磺酸盐等含硫化合物^[10-12],这些缓蚀剂的添加对于腐蚀箔隧道孔洞形态均有不同程度的影响。添加剂既有如六次甲基四胺等小分子,又有如聚苯乙烯磺酸等大分子,但是在既有文献中很少有对两类缓蚀剂进行对比研究。本文选取有机多元醇为缓蚀剂对腐蚀过程进行系统研究,以探索对腐蚀过程更为精准的控制工艺。

1 实验过程

1.1 实验材料

本文选择铝箔为阳极腐蚀试样,铝箔厚度为 80 μm ,成分为(质量分数): $w(\text{Si})=0.0007\%$, $w(\text{Fe})=0.0015\%$, $w(\text{Cu})=0.0049\%$, $w(\text{Mn})=0.0003\%$, $w(\text{Al})$ =余量;阴极采用钨钛合金板。

实验选取聚乙二醇(分析纯试剂,分子量为 400)作为大分子缓蚀剂代表,乙二醇(分析纯试剂)为小分子缓蚀剂代表。实验中所用的其余试剂均为市售分析纯以及一次蒸馏水。实验电源选用直流稳压电源 DF1731SL3A。

1.2 实验步骤

实验主要分为以下步骤:铝箔表面的预处理、发孔腐蚀阶段和扩孔腐蚀阶段。

铝箔的预处理:将铝箔裁剪至尺寸为 2 cm \times 8 cm 的片状,置于 10 wt% NaOH 溶液中进行超声除油,经蒸馏水洗净后,再经 3 wt% 硝酸溶液清洗、水洗后晾干,将铝箔进行初次称重,质量记为 m_0 。

发孔腐蚀阶段采用的腐蚀液为体积比 1:1 的 1 mol/L 盐酸与 1 mol/L 硫酸混合溶液,加热至 60 $^{\circ}\text{C}$ 后于 350 mA/cm² 的电流密度下直流腐蚀 60 s,形成初始腐蚀点,腐蚀点在扩孔腐蚀阶段纵向延伸,形成腐蚀隧道。

选取 2 mol/L 盐酸溶液为扩孔腐蚀溶液,于 150 mA/cm² 电流密度下进行扩孔腐蚀 120 s。将添加剂引入扩孔腐蚀溶液,对用量、温度等变量进行研究。

将扩孔后的腐蚀箔进行稳定化处理,腐蚀箔用 1 mol/L HNO₃ 溶液冲洗、蒸馏水洗净后,于 1 mol/L H₃PO₄ 溶液中浸泡 40 s。最后将稳定化处理后的腐蚀箔用蒸馏水清洗晾干后再次称重,质

量记为 m_1 ,然后展开相关测试。文中将经过扩孔腐蚀处理后的铝箔统称为腐蚀箔。

1.3 测试方法

用 Zeiss LEO-1550 型扫描电子显微镜观察腐蚀箔形貌,并对腐蚀箔表面腐蚀程度、腐蚀孔分布情况进行观察分析。

用 CHI750C 型电化学工作站测试腐蚀箔的循环伏安曲线、极化曲线等。实验采用三电极体系:以铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极,腐蚀箔为工作电极。

采用循环伏安技术测量腐蚀箔比电容时,腐蚀箔暴露于溶液中的面积为 1 cm²;电解液为中性 3.5 wt% NaCl 溶液,测试在室温环境下进行,电位扫描速率为 10 mV/s。

根据循环伏安图,试样的电容与扫描速度等参数之间存在下列关系

$$C = i \frac{dt}{dv} = \frac{dQ}{dv} \quad (1)$$

式中: C 为微分电容; i 为微分电容的充放电电流; $\frac{dt}{dv}$ 为电位扫描速率的倒数。循环伏安闭合曲线面积即为电荷总量 Q ,此值可通过 Origin 软件拟合得到。

由于正向扫描电流为 $i_1 = i_f + \Delta i$,反向扫描电流为 $i_2 = i_f - \Delta i$,其中 i_f 表示法拉第电流, Δi 表示正逆向电流差,所以电容计算公式可简化为

$$C = \frac{\Delta i}{2dv/dt} \quad (2)$$

用极化曲线来分析评价添加剂在扩孔腐蚀环境中的缓蚀性能。进行测试时,腐蚀箔暴露面积同为 1 cm²,选择扩孔腐蚀溶液即 2 mol/L 盐酸溶液为基础电解液。测试温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,电位范围在 -1.4 ~ -0.6 V,扫描速度为 0.1 mV/s。

失重测试时,分别测定铝箔试样腐蚀前质量 m_0 、腐蚀后质量 m_1 ,铝箔腐蚀前后的失重比例 η 的计算方式为

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的缓蚀性能

图 1 为铝箔在以 2 mol/L HCl 溶液(扩孔腐蚀液)为基础液的介质中的极化曲线图。由极化曲线可以看出,当向基础液中分别加入乙二醇和聚乙二醇后,腐蚀电流均下降,极化电阻上升,这表明添加剂对于盐酸环境下的铝箔具有缓蚀作用,乙二醇

和聚乙二醇作为吸附型缓蚀剂会吸附在铝箔表面,阻碍阳极溶解,实现缓蚀效果。其中乙二醇的效果更加明显。

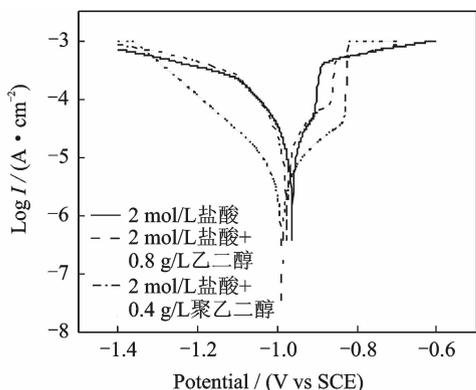


图 1 2 mol/L 盐酸溶液中铝箔的极化曲线图

Fig. 1 Polarization curves of aluminum foil in 2 mol/L HCl with and without inhibitor

2.2 缓蚀剂的加入对腐蚀箔的影响

2.2.1 缓蚀剂浓度对铝箔腐蚀的影响

图 2 为常温环境下扩孔腐蚀液中聚乙二醇、乙二醇浓度与腐蚀箔比电容之间的关系曲线。由图 2 可知,随着扩孔腐蚀溶液中聚乙二醇的加入,腐蚀箔比电容由无添加时的 $100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 增大到 $171 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。这是因为扩孔腐蚀液中含有大量具有特性吸附作用的氯离子,由其产生的活性点位易造成氧化膜的局部穿孔破坏。适量的聚乙二醇加入后其分子链上的醚键吸附在铝箔表面,与氯离子发生竞争,可有效地阻止氯离子的吸附,缓解铝箔表面腐蚀。而在被氯离子占据吸附的表面,可维持腐蚀向纵深发展,减少并孔,保持隧道结构,使得腐蚀箔比表面积增加。由于电容量大小与比表面积成正比,故腐蚀箔比电容得以提升。

结合图 3 中的腐蚀箔失重信息可以看出,聚乙二醇添加量为 0.2 g/L 时,铝箔失重由无添加剂时的 38% 下降到 36.5% ,添加量增加至 0.4 g/L 时失重继续下降至 34.4% ,同时腐蚀箔比电容上升至最大值 $372 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,进一步说明加入缓蚀剂可缓解铝箔表面氧化膜破坏所导致的微孔间联通的情况,有助于保护孔壁,实现深度隧道腐蚀,提高腐蚀箔比表面积。但随着聚乙二醇添加量继续增加,腐蚀箔失重转而上升(图 3),对应比电容开始下降。

当在扩孔腐蚀溶液中加入乙二醇时,比电容也呈现出类似的先增后减的整体变化趋势。由图 3 中失重曲线对比发现,乙二醇在腐蚀过程中的缓蚀效果比聚乙二醇更为明显,特别是在添加剂加入量

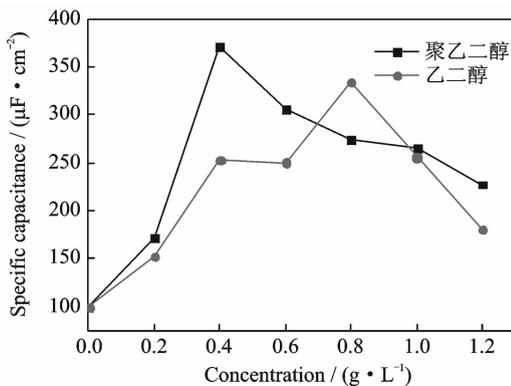


图 2 缓蚀剂浓度对腐蚀箔比电容的影响

Fig. 2 Specific capacitance of etched Al foils under different mass concentration of corrosion inhibitors

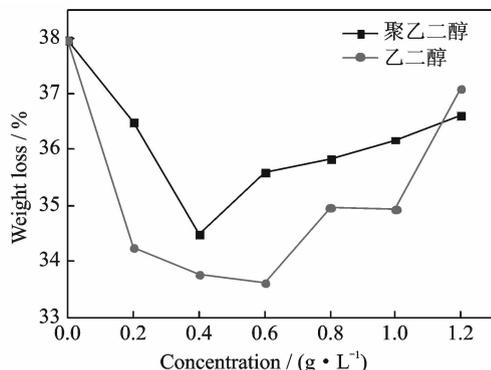


图 3 缓蚀剂浓度对腐蚀箔失重的影响

Fig. 3 Weight loss of etched Al foils under different mass concentration of corrosion inhibitors

为 0.2 g/L 时,铝箔失重比例由 38% 下降至 34.2% 。这是因为相比于分子量为 400 的聚乙二醇,乙二醇分子的几何尺寸明显较小,相同浓度下铝箔外表面的吸附位点更多,有效抑制了铝箔外表面的全面腐蚀,有利于其隧道纵深腐蚀。当乙二醇添加量增加至 0.8 g/L 时,腐蚀箔失重略有上升,但比电容达到最大值,可推测在此阶段隧道腐蚀不断纵深发展,有利于比表面积的增加。当乙二醇添加量增至 1.0 g/L 时,失重变化较小,而比电容却显著下降,说明乙二醇在孔洞内部大量吸附阻碍了隧道内部腐蚀,缩小了孔内外腐蚀速率差异,比表面积下降,进而影响铝箔比电容。

综上所述,在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 下,聚乙二醇的最佳添加浓度为 0.4 g/L ,腐蚀箔比电容为 $372 \mu\text{F}/\text{cm}^2$;乙二醇的最佳添加浓度为 0.8 g/L ,腐蚀箔比电容增大到 $334 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

2.2.2 腐蚀体系温度对铝箔腐蚀的影响

考虑到温度对于电化学腐蚀过程的影响,在空

白扩孔腐蚀溶液中分别加入 0.4 g/L 聚乙二醇、0.8 g/L 乙二醇的条件下改变温度,于 150 mA/cm² 电流密度下扩孔腐蚀 120 s,分析温度变化对于铝箔腐蚀的影响。

图 4,5 分别为温度对腐蚀箔比电容以及腐蚀箔失重的关系曲线。由图 4 可知,当温度由 20 °C 上升至 25 °C 时,添加聚乙二醇试样的比电容由 302 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 升至 449 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,同时由图 5 可知,腐蚀箔失重由 32.6% 增加到 32.8%。这表明 25 °C 下铝箔表面的全面腐蚀得到缓解,隧道腐蚀增加;当温度继续上升至 30 °C 时,腐蚀箔失重下降至 31.4%,而对应比电容为 436 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,比电容变化不明显,铝箔表面腐蚀得到缓解,隧道纵深腐蚀仍在加深。而在添加乙二醇的情况下,从 20 °C 升温至 25 °C 阶段,腐蚀箔失重由 34% 下降至 33.2%,并在温度达到 30 °C 时失重降至最低 29.8%,这说明温度上升更有利于乙二醇在铝箔表面的有效吸附,缓解了铝箔表面的全面腐蚀。

当温度超过 35 °C 后,两种添加剂环境下的腐蚀箔失重均持续上升,比电容却不断降低。一方面是因为温度的上升加快了反应速率,铝箔腐蚀加剧,孔结构损毁,出现并孔的情况,减少了腐蚀箔表面积。另一方面,吸附脱附之间存在平衡,而温度对缓蚀剂吸附影响强烈,温度较低时升温会加强吸附;温度较高时升温则主要使脱附加强,降低缓蚀剂有效吸附,导致隧道腐蚀减弱,铝箔外表面的全面腐蚀增强。

由图 5 失重整体变化曲线明显发现,随着温度的升高,扩孔溶液中添加乙二醇对铝箔的缓蚀效果明显优于聚乙二醇。一方面是因为羟基相比于醚键于铝箔表面的吸附能力更强,另一方面乙二醇相比于聚乙二醇的分子量明显较小,相同浓度下在铝箔表面的吸附位点更多。

综上所述,在 2 mol/L 的盐酸溶液中加入 0.4 g/L 聚乙二醇后,当温度为 25 °C 时比电容最大,达 449 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$;加入 0.8 g/L 乙二醇后,腐蚀箔比电容在 25 °C 下达到最大比电容 489 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。可见两种情况下最大比电容所对应的温度相同。而且由图 5 可知,当温度上升时,乙二醇对铝箔的缓蚀效果要优于聚乙二醇。

2.3 缓蚀剂对于铝箔腐蚀形貌的影响

图 6 反映了不同情况下腐蚀箔表面的扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)图。图 6(a)是空白样即未添加任何缓蚀剂时的 SEM 图,可观察到腐蚀箔表面腐蚀严重,并孔现象显著;图

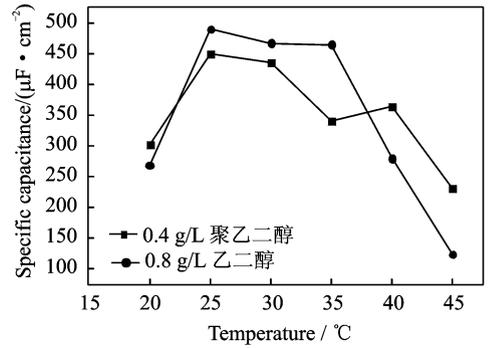


图 4 溶液温度对腐蚀箔比电容的影响

Fig. 4 Specific capacitance of etched Al foils with varied solution temperature

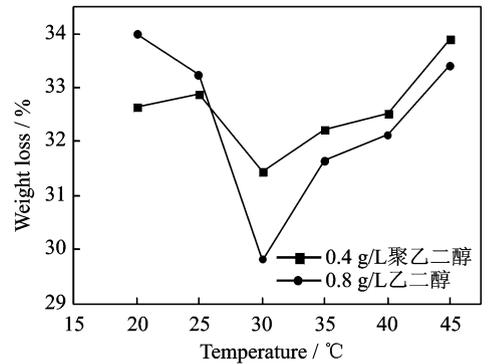


图 5 溶液温度对腐蚀箔失重的影响

Fig. 5 Weight loss of etched Al foils with varied solution temperature

6(b)是在加入 0.4 g/L 聚乙二醇后扩孔腐蚀所得 SEM 图,腐蚀箔表面并孔现象得到缓解,相比于图 6(a)腐蚀程度得到控制,腐蚀箔表面微孔的尺寸也较为均匀;图 6(c)是在加入 0.8 g/L 乙二醇后扩孔腐蚀得到的 SEM 图,相比于图 6(a, b),腐蚀箔表面并孔现象明显减少,主要以纵深微孔为主,微孔尺寸较为统一。

不同情况下腐蚀箔 SEM 图说明缓蚀剂的加入能够改变腐蚀箔表面状态,缓解并孔情况。在铝箔全面腐蚀缓解方面,乙二醇的效果要优于聚乙二醇。

3 结 论

(1)在扩孔腐蚀溶液中加入聚乙二醇或乙二醇能够缓解铝箔表面过度腐蚀,有效控制并孔现象,使腐蚀箔表面微孔尺寸更为均匀。

(2)当聚乙二醇加入量为 0.4 g/L 时,腐蚀箔比电容的提升最为明显,由基础样时的 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 提升到 372 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$;而乙二醇的最佳添加浓度为 0.8 g/L,此时腐蚀箔比电容提升到 334 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

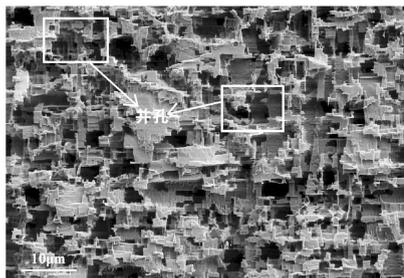
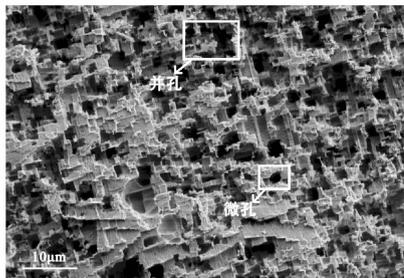
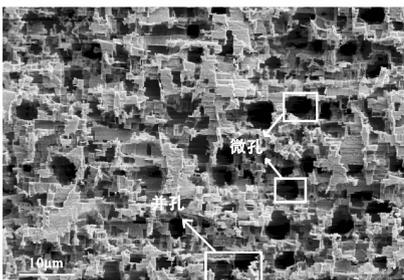
(a) 未添加缓蚀剂时腐蚀箔SEM图(比电容为99.6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)(b) 加入0.4 g/L聚乙二醇时腐蚀箔SEM图(比电容为449 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)(c) 加入0.8 g/L乙二醇时腐蚀箔SEM图(比电容为489 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$)

图 6 不同情况下腐蚀箔 SEM 图

Fig. 6 SEM images of etched Al foils

(3) 25 $^{\circ}\text{C}$ 时聚乙二醇、乙二醇的扩容效果均达到最优,分别为 449, 489 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。乙二醇的加入使腐蚀箔失重由 34% 下降到 29.8%, 降低了 12.35%; 聚乙二醇加入后失重 32.6% 下降到 31.4%, 降低了 3.68%; 数据表明, 乙二醇的缓蚀效果明显优于聚乙二醇。

参考文献:

[1] 徐海升, 沈以赴, 冯晓梅, 等. 铝和不锈钢 FSW 对接接头界面结构及性能研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(3): 436-439.
Xu Haisheng, Shen Yifu, Feng Xiaomei, et al. Interface structure and properties on friction stir welding dissimilar alloys lap-butt joint of aluminum and stainless steel[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015, 47(3): 436-439.

[2] Asoh H, Nakamura K, Ono S. Control of pit initiation sites on aluminum foil using colloidal crystals as mask[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 83-86.

[3] Lee J, Kim J, Kim J, et al. Effects of pretreatment on the aluminum etch pit formation[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(7): 1501-1505.

[4] Xiao R, Yan K, Yan J, et al. Electrochemical etching model in aluminum foil for capacitor[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1576-1583.

[5] 高亢之. 电解电容器用铝箔概述[J]. 轻合金加工技术, 2000, 28(11): 9-15.
Gao Kangzhi. The survey of aluminum foil for electrolytic capacitor[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 2000, 28(11): 9-15.

[6] Wiersma B J, Hebert K R. Observations of the early stages of the pitting corrosion of aluminum[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(1): 48-54.

[7] Arenas M A, Bethencourt M, Botana F J, et al. Inhibition of 5083 aluminum alloy and galvanised steel by lanthanide salts[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(1): 157-170.

[8] 李瑛, 曹楚南, 宋光铃, 等. 有机胺在不同晶化程度的非晶合金上的缓蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1994, 6(3): 232-234.
Li Ying, Cao Chunan, Song Guangling, et al. Inhibiting behaviors of amine for amorphous alloys with different crystalline degrees[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1994, 6(3): 232-234.

[9] 王志申, 何业东. 缓蚀剂在高压阳极箔电解扩孔中的作用机理[J]. 电子元件与材料, 2010(1): 48-51.
Wang Zhishen, He Yedong. Mechanism of inhibitor on electrochemical enlarging the diameter of tunnels on Al foil for high voltage anode[J]. *Electronic Components and Materials*, 2010(1): 48-51.

[10] Hancock P J, Hancock H A, Caley W F, et al. A review of recent studies of the role of zinc as an inhibitor of hot corrosion from molten sulphates[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1989, 120: 313-318.

[11] Moussa M N H, Taha F I M, Gouda M M A, et al. The effect of some hydrazine derivatives on the corrosion of Al in HCl solution[J]. *Corrosion Science*, 1976, 16(6): 379-385.

[12] Tirbonod F, Fiaud C. Inhibition of the corrosion of aluminum alloys by organic dyes[J]. *Corrosion Science*, 1978, 18(2): 139-149.

