

文章编号: 1004-0609(2003)04-1031-05

阳极氧化铝膜在有机电解质中的击穿机理和影响因素^①

朱绪飞, 刘 霖, 赵宝昌

(南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘 要: 简述了高纯铝在有机电解质中形成的氧化铝膜的击穿和电解液闪火的过程, 分析了氧化铝膜击穿和电解液闪火的机理。实验结果证明: 氧化铝膜的缺陷和缺陷处微孔中高压氧的析出是氧化铝膜击穿和电解液闪火的前驱点; 形成槽周围气体的压力对阳极上氧气的析出有很大影响, 导致氧化铝膜的击穿电压和电解液的闪火电压发生变化。在压力为 0.01 MPa 时, 阳极氧化铝膜的击穿电压只有 435 V; 在压力为 0.10 MPa 时, 氧化铝膜的击穿电压为 460 V; 在压力为 0.20 MPa 时, 氧化铝膜的击穿电压大于 500 V。

关键词: 阳极氧化; 击穿电压; 闪火; 氧化铝膜

中图分类号: TM 53

文献标识码: A

阳极氧化铝膜在电子学的应用主要是利用氧化铝薄膜优良的介电性能来作为电容器的电介质。通常铝的阳极氧化是在水溶液(电解液)中进行的, 所形成的阻挡型和多孔型氧化铝一般涉及不到电解液的闪火机理, 因为其形成电压一般均低于电解液的闪火电压。而作为电介质的氧化铝薄膜在使用时是在有机非水电解质中(有机电解质是铝电解电容器中的工作电解液), 因此研究在有机电解质中的阳极氧化铝膜的击穿和闪火机理更具有实际意义。大量的文献研究了阳极氧化的不同侧面, 包括阳极氧化铝膜的生长机理、氧化铝膜的结构、表面形貌及其性质^[1~4]。本文作者主要对铝在有机电解质中形成的阳极氧化铝膜的击穿机理和影响击穿的因素进行了研究, 并发现压力也是影响氧化铝膜击穿和电解液闪火的关键因素。这是对阳极氧化铝膜击穿理论的有益补充, 同时对提高电容器的耐压和降低电容器介电损耗有很好的指导意义。

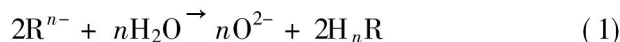
1 阳极氧化铝膜的击穿与电解液的闪火过程

在阳极氧化时, 被加工的铝箔作为阳极在外加电压作用下被氧化, 在阳极铝箔表面上生成了致密的氧化铝膜, 附近电解液界面层中 Al^{3+} 的含量增加, 也可能在阳极上析出氧气。与此同时, 阴极铝箔只起导电作用, 其本身不参与电极反应, 但

电解液中 H^+ 在阴极上放电析出氢气^[5, 6]。氧化铝膜的生成是 2 个同时进行着的过程的综合反映: 一个是阳极上铝进行氧化反应生成 Al_2O_3 , 称之为膜的电化学形成过程; 另一个是氧化铝膜不断地被电解液溶解, 称之为膜的化学溶解过程。显然, 只有当膜的电化学形成速度大于膜的化学溶解速度时, 氧化铝膜才能存在并顺利地成长到一定厚度, 具备一定的耐压性能^[1, 7]。

当对高纯铝箔进行氧化铝膜恒定电流密度形成时, 如果不控制最高电压(使最高电压大于电解液的闪火电压), 形成电压与时间的关系曲线一般如图 1 所示^[3]。

在电解电容器的生产中, 化成液、工作电解液无论在组成上、工作方式上都不尽相同, 但其作用机理是一致的, 即通过阳极极化过程在阳极铝箔上生成 Al_2O_3 介质膜。其阳极反应如下:



式(1)中 R^{n-} 为电解液中电解质 n 价的含氧酸根负离子。如果没有电解质电离或 H_2O 分子浓度过低, 氧化铝膜就无法生长。从图 1 可以看出: 在恒电流条件下, 氧化铝膜厚度随形成时间线性增长; 当形成电压超过某一电压时, 形成电压随时出现振荡, 此时电解液呈现闪火现象, 并伴有吱吱声, 而且随着形成电压的升高, 微闪火幅度、频率增大。到达最高电压附近时, 肉眼可见有明显火花发生, 电压

① 收稿日期: 2002-09-09; 修订日期: 2002-11-28

作者简介: 朱绪飞(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 朱绪飞, 副教授, 电话: 025-4315949; E-mail: zhuxufei@mail.njust.edu.cn

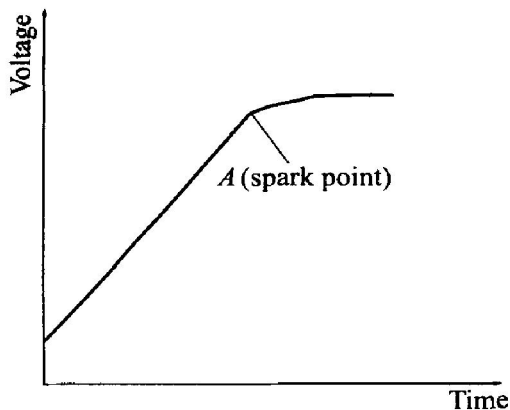


图 1 恒定电流形成时形成电压与时间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between formation voltage and time in constant current oxidizing

产生“震荡”且不再上升,此时 A 点的电压值即可定义为该电解液的闪火电压。

对于高压电容器铝箔的形成或电容器的老练都可以看成这个过程的近似。尤其是对于高电导率低闪火电压的电解液,在电容器的老练过程中也会有闪火伴随发生。

闪火现象实质是一种介质氧化铝膜绝缘性遭到破坏,介质氧化铝膜被逐渐击穿的过程。Al 在阳极极化过程中,介质氧化铝膜的击穿表现为膜内的电子雪崩击穿。电子电流在膜内裂纹及各种缺陷裂纹处集中产生雪崩,雪崩又在局部造成高温,使晶体熔化变形产生新缺陷。膜厚增加后电子碰撞概率增加,微闪火频率升高。电子雪崩大到一定程度则氧化铝膜停止生长,外在表现是形成电压产生“震荡”,直到介质膜完全击穿^[1, 4],即图 1 中 A 点以后的部分。

据文献报道,氧化铝膜中的裂纹和各种缺陷以及击穿的发生是在形成过程中由膜两侧正负电荷积累产生的电致伸缩作用所造成。根据用圆盘电极法的测量结果,在 1 mA/cm^2 恒电流密度下,在硼酸铵体系中,当形成电压 U 大于 $0.85 U_f$ 时电致伸缩应力(压应力)高达 320 N/cm^2 (U_f 为铝箔的最高形成电压),这使介质膜脆弱的区域会产生较多缺陷或裂纹,最终引发击穿^[7]。

介质膜内的电子电流主要由电解液/氧化铝膜界面区域的电子发射决定,膜内的杂质和一些缺陷在强场下也会形成一定的电子电流。后者对电容器在工作条件下的漏电流 I_L 有较大贡献^[7, 8]。

在形成初期,形成电流基本上是离子电流,载流子为 O^{2-} 和 Al^{3+} ,随着化成电压升高,在液/膜界面会积累 O^{2-} ,如在局部区域浓度较大,当达到释

氧的电位时,就会释出氧气。此现象在阳极表面可用肉眼观察到^[7, 9]。



若 R^{n-} 浓度较大或有负极去极化作用使式(1)反应加快,都会使中间产物 O^{2-} 浓度增加,提高电子发射的频率使闪火易于发生。当缺陷处氧气的析出、氧化物的溶解变得显著时,氧化铝膜的击穿和电解液的闪火便开始了^[9]。

因此,要提高电解液的闪火电压和该电解液中形成氧化铝膜的耐击穿能力,必须设法抑制氧化铝膜缺陷的形成,防止氧化物的溶解,阻止氧气的在阳极表面的析出。传统的方法是采用提高铝箔纯度、减少电解液中杂质阴离子(主要是氯离子)的含量、改变形成电流密度、降低电解液的电导率等措施。但在以上条件一定的情况下,要在高电导率(高电导率是电容器低损耗对电解液的要求)的电解液中提高电解液的闪火电压和在该电解液中形成的氧化铝膜的耐击穿能力是相当困难的事情,但实际应用中又特别需要这样。因为这对于降低电容器的高频损耗,提高电容器的良品率具有很重要的实际意义。

本文作者在研究铝的阳极氧化过程中,发现形成槽中气体的压力大小对闪火电压有很大影响,在较高的压力下形成的氧化铝膜其耐击穿能力明显提高。

2 实验

实验采用的是 99.99% 的纯铝,其厚度为 $200 \mu\text{m}$;电解液是乙二醇中加 5.5% 的癸二酸铵非水有机溶液,还有少量的添加剂,在 30°C 下的电导率为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ 。稳压源的最高电压设定是 500 V ,采用恒流升压,升压电流密度为 10 mA/cm^2 。铝阳极氧化曲线的测定是采用由南京理工大学电容器研究中心开发的计算机自动测试系统,该系统能准确地记录阳极形成电压和时间的对应关系,并采用 HY-1232AD/DA 转换板,提供 32 路单端模拟输入通道,将 $\pm 1.5 \text{ V}$ 范围内的模拟电压信号转换成 12 位数字量, A/D 转换精度可达 $\pm 0.3\%$,电压建立时间小于 $10 \mu\text{s}$ 。整个测试过程由计算机自动完成,闪火点的确定也由程序自动完成,不存在人为干扰因素。在测试条件不变的情况下,测试结果重复性很好,对于瞬间的、微小的电压波动在系统中均可以检测到^[12],特别适合检测阳极氧化过程中由于氧化铝膜的形成或溶解而引起的微小电压升降。

在国际上, 常规的阳极氧化曲线是在常压(0.1 MPa)下测试的, 本实验分别在真空负压条件下和 0.2 MPa 压力的条件下进行了测试。最初的目的是为了验证氧化铝膜的击穿和电解液的闪火是否是由于缺陷处氧气的析出所造成的。

3 结果与讨论

图 2 所示是压力为 0.2 MPa 时测得的阳极氧化曲线。从图 2 中可以明显看出氧化铝膜形成的全过程。在这个压力下, 最初的闪火点在 400 V、85 s 左右, 同时在 400 V、85 s 后阳极上伴随有氧气的析出, 随着闪火的加剧, 阳极上氧气的析出量明显增多, 电流密度维持在 10 mA/cm^2 不变; 到 480 V、200 s 左右, 电流开始下降; 直到 230 s 电压升到 500 V(测试电源的最高输出电压), 由恒电流转变为恒电压, 电流迅速由 10 mA/cm^2 下降到 1 mA/cm^2 以下, 再维持 100 s 电压没有波动, 这时阳极上几乎看不到氧气的析出。因此在 0.2 MPa 压力下, 最终形成的氧化铝膜的耐压大于或等于 500 V, 该电解液在这时的闪火电压也大于或等于 500 V。在该压力下, 氧气开始析出的电压为 400 V。

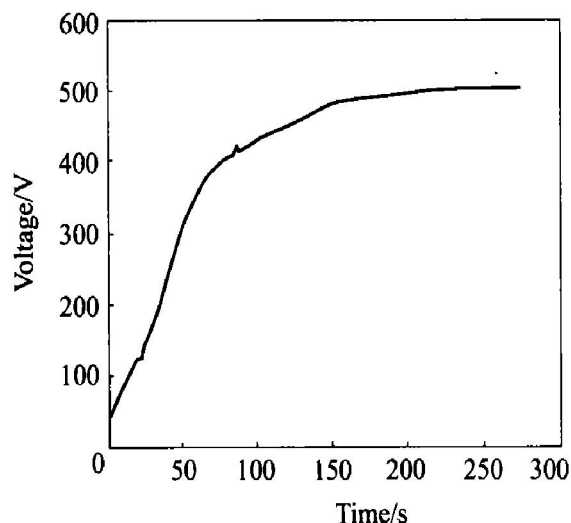


图 2 压力 0.2 MPa 时的阳极氧化曲线
Fig. 2 Curve of anode oxidation at 0.2 MPa

图 3 所示是压力为 0.1 MPa 时测得的阳极氧化曲线。从图 3 中可见: 在闪火开始后的近 400 s 时间内, 电解液的闪火和氧化铝膜的击穿一直在持续不断地进行。在这个过程中, 电流密度保持不变, 并始终伴随有氧气的析出, 氧化铝膜的溶解和形成在交替进行, 电压也在 450 V 上下波动。由于闪火不断, 氧化铝膜最终基本被击穿、破坏。虽然氧化铝膜的耐压保持缓慢上升的趋势, 但氧化铝膜的最高

耐压只有 460 V, 该电解液在这时的闪火电压也只有 460 V。在该压力下, 氧气开始析出的电压为 350 V。

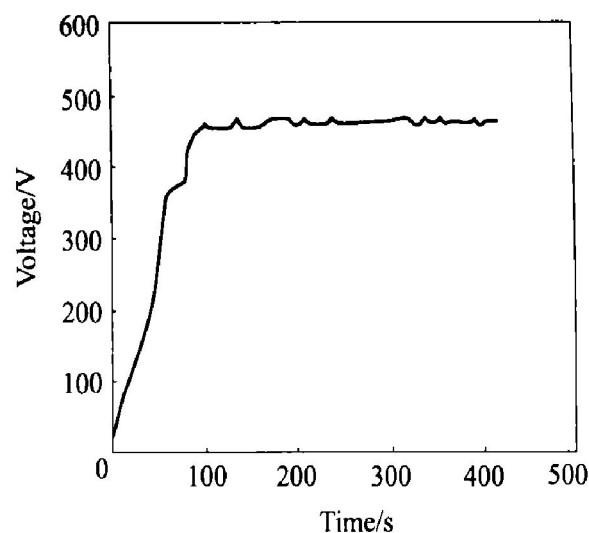


图 3 压力 0.1 MPa 时的阳极氧化曲线
Fig. 3 Curve of anode oxidation at 0.1 MPa

由于外界压力对闪火电压影响如此明显, 这与传统的观点相违背, 因此作者又进一步在真空状态下进行了实验验证, 结果如图 4 所示。

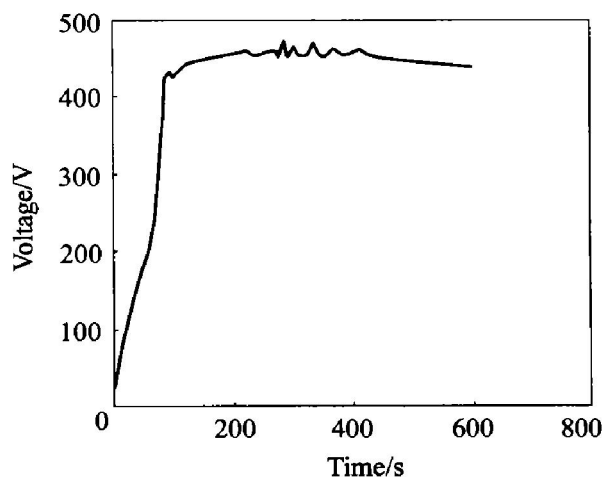


图 4 压力 0.01 MPa 时的阳极氧化曲线
Fig. 4 Curve of anode oxidation at 0.01 MPa

图 4 所示是在压力为 0.01 MPa 时测得的阳极氧化曲线。在电解液等其它条件全部与图 3 相同的条件下, 图 4 中在 200 s 左右以内的阳极氧化曲线保持上升趋势, 但经过一段时间明显的闪火后, 曲线在 400 s 后呈明显下降趋势, 这说明在最高电压 435 V 下氧化铝膜的厚度不再增大, 氧化铝膜的形成和溶解基本达到平衡。这时阳极的表现是闪火不断, 氧气析出速度明显比图 3 和图 2 中的要快。在该压力下氧化铝膜的耐压只有 435 V, 该电解液在这时的闪火电压也只有 435 V。在该压力下, 氧气

开始析出的电压为 150 V, 明显低于图 2 和图 3。

根据上述不同压力下闪火电压的对比结果可知, 电解液的闪火电压与压力有关, 而且也验证了铝在有机电解质中的氧化铝膜击穿理论^[9]: 氧化铝膜缺陷的存在和缺陷处微孔中高压氧的析出, 是氧化铝膜击穿和电解液闪火的前驱点。当缺陷处氧气的析出、氧化物的溶解变得显著时, 氧化铝膜的击穿和电解液的闪火便开始了。在真空下, 氧化铝膜的击穿电压和电解液的闪火电压明显较低, 只有 435 V; 而在压力为 0.10 MPa 时, 氧化铝膜的击穿电压为 460 V; 在压力为 0.20 MPa 时, 氧化铝膜的击穿电压大于 500 V。这充分说明阳极在不断析出氧气的同时, 伴随着氧化铝膜的不断溶解和击穿。真空负压有利于阳极氧气的析出, 导致了氧化铝膜的击穿电压和电解液的闪火电压降低。

这一发现对研究氧化铝膜的形成, 尤其是对于开发高频低损耗角正切值的高品质电容器, 提高电容器质量有很重要的意义。

在不同压力下所形成的氧化铝膜的形貌也明显不同。图 5(a) 和 (b) 所示分别是与图 2 和图 4 对应的阳极氧化后样品的 SEM 照片。这两张照片中氧化铝膜形成时间基本相当, 但在压力为 0.01 MPa 时形成的氧化铝膜明显有很多疵点, 这是由于氧化

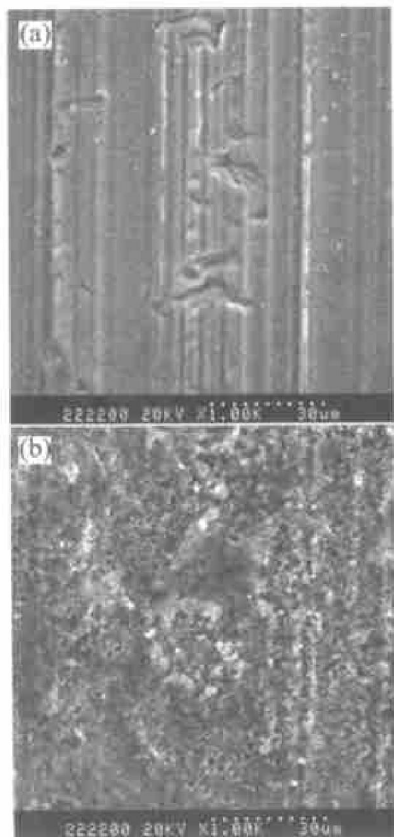


图 5 氧化铝膜 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of anode oxidation films

(a) —At 0.2 MPa; (b) —At 0.1 MPa

铝膜长时间击穿和闪火所致。图 5(a) 中氧化铝膜的颜色呈白色, 看不见明显的疵点; 而图 5(b) 中氧化铝膜表面已经被击穿和溶解, 呈现褐色斑点, 疵点较多。

图 6 所示是在改变外界压力的情况下测试的铝阳极氧化曲线。铝箔已预先在常压下形成氧化膜, 再在改变压力的情况下观察阳极氧化曲线的变化 (因为氧化膜已形成, 故前十几秒的氧化曲线非常陡)。实验发现: 随外界压力的变化, 曲线有明显的上升和下降变化。在压力上升时, 电解液的闪火电压、氧化铝膜的击穿电压都上升, 对应于曲线的 a 段; 在压力下降时, 电解液的闪火电压、氧化铝膜的击穿电压降低, 对应于曲线的 b 段, 这时氧化铝膜溶解, 伴随有更多的氧气析出, 出现这种现象的原因实际上就是反应 (1) 和 (3) 式的化学平衡向右移动, 加速了反应的进行。

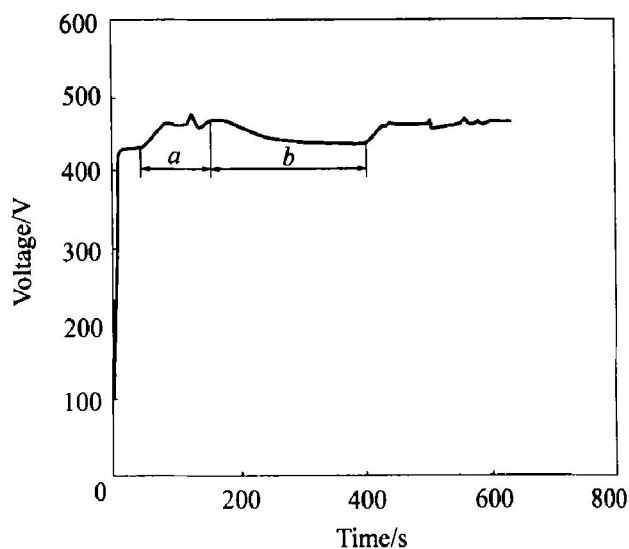


图 6 在压力变化时的铝阳极氧化曲线

Fig. 6 Curve of anode oxidation at different pressure

4 结论

1) 通过实验证实了铝在有机电解质中进行阳极氧化时, 氧化铝膜缺陷的存在和缺陷处微孔中高压氧的析出是氧化铝膜击穿和电解液闪火的前驱点。

2) 铝在有机电解质中进行阳极氧化时, 形成槽周围气体的压力对阳极铝上氧气的析出有很大影响, 从而影响到氧化铝膜的击穿电压和电解液的闪火电压。

3) 在压力为 0.01 MPa 时, 铝阳极氧化时氧气的析出电压只有 150 V, 氧化铝膜的击穿电压只有

435 V; 在压力为 0.10 MPa 时, 氧气的析出电压为 350 V, 氧化铝膜的击穿电压为 460 V; 在压力为 0.20 MPa 时, 氧气的析出电压为 400 V, 氧化铝膜的击穿电压大于 500 V。

REFERENCES

- [1] Despic A, Parkhutik V P. Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide[A]. Modern Aspects of Electrochemistry (20) [C]. New York: Plenum Press, 1989. 10 - 16.
- [2] Thompson G E, Wood G C. Anodic films on aluminum[A]. Treatise on Materials Science and Technology (23) [C]. New York: Academic Press, 1983. 211 - 213.
- [3] 陈国光, 曹婉真. 电解电容器[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991. 40 - 42.
CHEN Guo-guang, CAO Wan-zhen. Aluminum Electrolytic Capacitor[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1991. 40 - 42.
- [4] Vermeersch M, Spoken R, Lambin P H, et al. The Al/Al₂O₃ interface formation as studied by electron spectroscopies[J]. Surface Science, 1990, 235: 5 - 14.
- [5] Joseph E, Dennis C, Johnson. The importance of anodic discharge of H₂O in anodic oxygen transfer reactions[J]. J Electrochem Soc, 1992(139): 774 - 779.
- [6] 王新龙, 车剑飞, 宋 晔, 等. 铝电解电容器中气体析出过程的研究[J]. 电子元件与材料, 2001, 20(4): 21 - 23.
WANG Xin-long, CHE Jian-fei, SONG Ye, et al. Process of gas liberation from Al electrolytic capacitors[J]. Electronic Components & Materials, 2001, 20(4): 21 - 23.
- [7] Kleinke M U, Teschke O, Tean M A. Pattern formation on aluminum electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(9): 2763 - 2766.
- [8] Dickey J R, Davidson J L, Ten Y. Improved dielectric properties for anodic aluminum oxide films by soft/hard two-step electrolyte anodization[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(6): 1772 - 1776.
- [9] Yi L, Shimada H, Sakairi M, et al. Formation and breakdown of anodic oxide films on aluminum in boric acid/borate solutions[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): 866 - 875.
- [10] Shimizu K, Alwitt R S, Liu Y. Cellular porous anodic alumina grown in neutral organic electrolyte[J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(4): 1388 - 1392.
- [11] Lei Zhang, Digby D M, Elzbieta S, et al. On the kinetics of growth of anodic oxide films[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(3): 1375 - 1378.
- [12] 宋 晔, 宁 宏, 王新龙, 等. 工作电解液闪火电压的计算机测试系统[J]. 电子元件与材料, 2002, 20(2): 8 - 9.
SONG Ye, NING Hong, WANG Xin-long, et al. A computer-aided spark voltage test system electrolyte[J]. Electronic Components & Materials, 2001, 20(2): 8 - 9.

Mechanism and factors of breakdown of anode alumina film in organic electrolyte

ZHU Xu-fei, LIU Lin, ZHAO Bao-chang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology,
Nanjing 210094, China)

Abstract: The breakdown of anode oxidation film on highly pure aluminum in organic electrolyte and the process of electrolyte spark were described, and the mechanism was discussed. It is verified that the high pressure O₂ evolution in the flaws and pores of oxidation film is the precursor of breakdown on oxidation film and electrolyte spark. The atmosphere pressure around formation slot affects the voltage of breakdown of oxidation film and electrolyte spark. When the atmosphere pressure is 0.01 MPa, the breakdown voltage of oxidation film is 435 V; when the atmosphere pressure is 0.10 MPa, the breakdown voltage is 460 V, and when the atmosphere pressure is 0.20 MPa, the breakdown voltage is above 500 V.

Key words: anode oxidation; breakdown voltage; spark; alumina film

(编辑 何学锋)