

溶液组分对铝阳极氧化多孔膜界面电性能的影响

旷亚非* 王玲 王美媛

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

摘要 采用电渗法研究了电解质溶液组分对铝阳极氧化多孔膜层界面电性能的影响. 结果表明, 多孔膜分别经含 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 或单宁酸溶液浸泡处理后, 膜在 0.01 mol/L KCl 溶液中的等电点由原来的 $pH_{IEP} = 9.20$ 分别移至 $pH_{IEP} = 3.40, 4.30, 3.30$ 和 4.50; $pH < pH_{IEP}$ 时, 多孔膜荷正电, $pH > pH_{IEP}$ 时多孔膜荷负电, 膜的 电位— pH 曲线也发生了变化. 经酸性品红和碱性品红溶液浸泡后的多孔膜, 在 $2.0 < pH < 11.0$ 范围无等电点, 膜的 电位始终大于零(碱性品红浸泡), 电位始终小于零(酸性品红浸泡).

关键词 铝, 阳极氧化, 界面电性能

铝在 H_2SO_4 溶液中阳极氧化后, 表面形成的多孔膜层可用逆电解法将其自基体剥离^[1]. 采用电渗法对剥离后铝阳极氧化多孔膜层的界面电性能研究表明^[2]: 多孔膜在 0.01 mol/L KCl 溶液中的等电点 $pH_{IEP} = 9.20$. 当溶液的 pH 值为 $2.0 < pH < 9.20$ 时, 多孔膜荷正电, 具有阴离子选择性; 溶液的 pH 值为 $9.20 < pH < 11.0$ 时多孔膜荷负电, 具有阳离子选择性. 然而铝经阳极氧化后, 表面形成的多孔膜具有巨大的比表面和很强的化学活性, 当它与介质接触时, 介质中的一些表面活性物质将通过与多孔膜层的相互作用, 使多孔膜的性质发生变化. 工业中常利用铝阳极氧化多孔膜层的这一特性对其进行后续的表面处理, 如化学着色, 电解着色和常温封闭等等. 因此, 研究介质组分对多孔膜界面性质的影响显得非常重要, 本文在研究铝阳极氧化多孔膜层界面电性能的基础上, 进一步将剥离后的多孔膜层浸泡在含有不同物质的溶液中, 使溶液中的物质与多孔膜发生作用, 并研究由此引起的多孔膜层界面电性能的变化.

1 实验

1.1 铝阳极氧化多孔膜层的制备

采用与文献[2]相同的实验条件, 将经预处理后的 25 mm × 50 mm × 1 mm 的 L_1 纯铝板在 15 % (wt %) H_2SO_4 溶液中阳极氧化 45 min (20 ± 1), 逆向电解剥离, 得到厚度 20 ~ 25 μm 的铝阳极氧化多孔膜层, 经一次蒸馏水充分清洗后, 分别浸泡于含有 NaF (F^- 2.0 g/L, $pH = 6.0$), Na_3PO_4 (PO_4^{3-} 3.0 g/L, $pH = 7.5$), Na_2SiO_3 (SiO_3^{2-} 10 g/L, $pH = 8.20$), 单宁酸 ($C_{76}H_{52}O_{46}$ 17.0 g/L, $pH = 5.8$), 酸性品红 ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$ 1.0 g/L, $pH = 3.6$), 碱性品红 ($C_{20}H_{20}$

本文 1997-11-02 收到, 1998-01-16 收到修改稿

* 通信联系人

ClN_3 , 0.5 g/L, pH = 7.2) 溶液中, 浸泡时间 20 min, 温度 25 ± 1 。膜取出后用一次蒸馏水冲洗, 冷风吹干。实验所用试剂除酸性品红、碱性品红为生化试剂(上海试剂三厂)外, 其它均为分析纯。

1.2 多孔膜 电位的测量

采用电渗法测量经上述各溶液浸泡处理后的铝阳极氧化多孔膜层的 电位与 0.01 mol/L KCl 溶液 pH 的变化关系。所用仪器设备, 测试方法及数据处理均与文献[2]同。

1.3 多孔膜层元素含量分析

采用 X-射线荧光光谱法(XRFS)分析经不同溶液浸泡处理后的多孔膜所含元素的变化。所用仪器 PHILIPS PW1404 X-射线谱仪, 测试起始角 60° , 终止角 147° , 电压 50 kV, 电流 40 mA。

1.4 多孔膜表面有机染料吸附量分析

采用分光光度法检测不同 pH 条件下酸性品红和碱性品红在多孔膜表面的吸附量, 所用仪器: 721 分光光度计(上海第三分析仪器厂), 酸性品红的最大吸收波长为 545 nm, 碱性品红的最大吸收波长为 555 nm。

2 结果与讨论

2.1 无机阴离子对多孔膜 电位和 pH_{IEP} 的影响

图 1 中, 曲线 1 示出未经浸泡处理的铝阳极氧化多孔膜层的 电位 pH 变化关系, $\text{pH}_{\text{IEP}} = 9.20$ 。曲线 2、3、4 分别为经含 F^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} 等无机阴离子溶液浸泡处理后, 多孔膜 电位与 0.01 mol/L KCl 溶液 pH 的关系曲线。结果表明, 多孔膜经 F^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} 溶液浸泡后, 电位~pH 曲线发生了明显的变化, 等电点由原来的 $\text{pH}_{\text{IEP}} = 9.20$ 分别移至 $\text{pH}_{\text{IEP}} = 3.40, 3.30$ 和 4.30 。由此说明上述无机阴离子在较大的 pH 范围(4.0~9.0), 通过与多孔膜表面的相互作用, 使膜的带电性能发生了变化。XRFS 对多孔膜内元素的分析结果表明, 未经浸泡处理的铝阳极氧化多孔膜层在 $2\theta = 75.85$ 和 $2\theta = 145.12$ 时分别有 S 峰和 Al 峰出现, S 峰是铝阳极氧化过程中溶液中的 SO_4^{2-} 夹杂进入多孔膜层所致^[3]。多孔膜经 PO_4^{3-} 溶液浸泡后, 除 S, Al 峰外, 在 $2\theta = 89.57$ 处出现了 P 峰, 经 SiO_3^{2-} 溶液浸泡后, 在 $2\theta = 109.21$ 处出现了 Si 峰。由于 F^- , O^{2-} 为轻

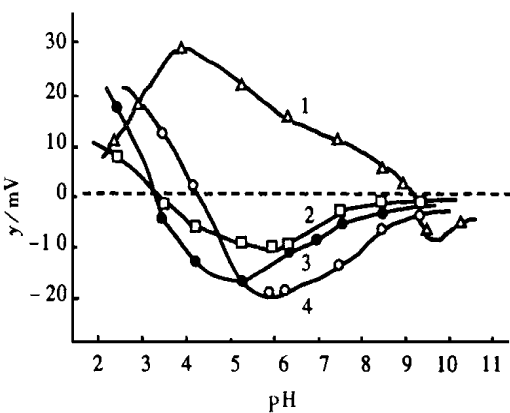


图 1 铝阳极氧化多孔膜经含无机阴离子溶液浸泡处理后 电位与 0.01 mol/L KCl 溶液 pH 关系

Fig. 1 Curves of potential of the pretreated porous membrane vs pH with 0.01 mol/L KCl. The membrane pretreatment solutions:

- 1) not pretreatment 2) F^- , 2.0 g/L
- 3) PO_4^{3-} , 3.0 g/L 4) SiO_3^{2-} , 10.0 g/L

元素,XRFD未能检测到F峰和O峰.实验同时发现经上述三种溶液浸泡处理后,多孔膜在 $2 = 75.85$ 的S峰强度相应减弱.根据XRFD结果证实, SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 已经结合进入铝阳极氧化多孔膜内. F^- 虽无直接结果,但Short^[4]曾采用电子探针(EPMA)和X-射线光电子能谱(XPS)证明浸泡在含 F^- 水溶液中的铝阳极氧化膜内已结合进入了 F^- 离子.

铝在 H_2SO_4 溶液中阳极氧化后,多孔膜内一般存在游离或键合的 SO_4^{2-} 、 H_2O 、 H^+ 、 OH^- 等离子或分子,当溶液的pH或组分发生变化时, H^+ 、 OH^- 或溶液中具有表面活性的物质将与膜内的离子、分子发生交换或化学作用,使膜的化学和界面电性能发生变化. F^- 是工业中铝阳极氧化膜的常温封孔促进剂,Kalantary等^[5]认为, F^- 通过与多孔膜的一些离子、分子或化合物发生反应,如 $\text{AlOH}^{2+} + \text{F}^- = \text{AlF}^{2+} + \text{OH}^-$, $\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$, $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{OH}^-$,使多孔膜的带电性能和膜内pH发生变化,促进溶液中的金属离子如 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等进入膜内并发生水解,而达到封孔的目的.Dito等^[6]研究证实在含 Ni^{2+} 、 F^- 的水溶液中,当 $\text{pH} = 5.5 \sim 6.5$ 时, Ni^{2+} 在铝阳极氧化膜表面的吸附量最大.这一结果正好与本实验测得的经含 F^- 溶液浸泡后,多孔膜在 $\text{pH} = 5.5 \sim 6.5$ 时 电位最负,荷负电量最多(见图1曲线2)的结果相对应. PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 同样能与铝阳极氧化多孔膜层表面发生作用,S Keldon等^[7]在研究铝阳极氧化膜生长过程时发现,溶液中的 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 较其它阴离子更易通过与膜界面层的 H_3O^+ 发生反应,以吸附或凝胶层的形式附着于膜的表面.综

上分析,铝阳极氧化多孔膜经含 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 无机阴离子溶液浸泡后,界面电性能之所以发生变化,是由于上述阴离子在一定的pH范围与膜内的 H^+ 、 H_2O 、 SO_4^{2-} 等的相互作用,改变了膜的化学性能,并使膜内部分正电荷被中和,导致界面电性能发生了变化.

2.2 有机离子对多孔膜层 电位和 pH_{IEP} 的影响

铝阳极氧化多孔膜分别经含单宁酸、酸性品红和碱性品红溶液浸泡处理后, 电位与溶液pH的关系见图2中曲线2,3,4.单宁酸(曲线2)对膜 电位-pH的影响与无机阴离子的影响规律相似, pH_{IEP} 由9.20移至4.50,但在整个pH范围内,电位的绝对值较其它体系小得多.单宁酸是一种能与 Al^{3+} 形式难溶盐的阴离子,五、六十年代曾作为铝的常温封闭剂使用.黑田孝一^[8]发现,铝阳极氧化膜先经单宁酸溶液浸泡处理后,可促进碱性染料

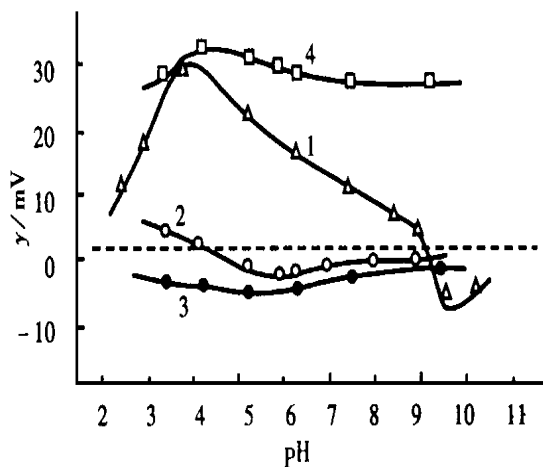


图2 铝阳极氧化多孔膜经含有机离子溶液浸泡处理后 电位与0.01 mol/L KCl溶液pH关系

Fig. 2 Curves of potential of the pretreated porous membrane vs pH with 0.01 mol/L KCl. The membrane pretreatment solutions:

- 1) not pretreatment 2) tannic acid, 17.0 g/L
- 3) fuchsin acid, 1.0 g/L 4) fuchsin basic, 0.5 g/L

(阳离子染料)在多孔膜表面的吸附量.这可能是由于单宁酸与多孔膜内的阳离子(Al^{3+})发生化学反应,使多孔膜内的正电荷被中和,带电性发生变化,从而促进阳离子染料在膜表面的吸附.又由于单宁酸与 Al^{3+} 反应生成的难溶盐堵塞膜孔,使膜的孔径变小,而使得 电位的绝对值变得较小.铝阳极氧化多孔膜可通过物理或化学吸附的方式,吸附溶液 Q 中的有机染料而进行化学着色,这一事实已为人所共知.图 3,4 分别示出酸性品红和碱性品红在多孔膜表面的吸附量随浸泡溶液 pH 的变化关系.如图可见,酸性品红在多孔膜表面的吸附量随溶液 pH 增大而减少,碱性品红的吸附量则随 pH 增加而增加.但在所研究的 pH 范围,酸性品红在膜表面的吸附量远大于碱性品红的吸附量.造成这一差异的原因,可从多孔膜本身的界面性能角度加以解释,在研究的溶液 pH 范围,多孔膜在较大的 pH 区域荷正电(2.0~9.20),且其表面电荷密度较荷负电时的大得多,从静电学角度看,阴离子型的酸性品红更有利于在膜的表面吸附.但有机染料除通过静电引力在多孔膜表面产生物理吸附外,其分子本身还含有磺酸基(酸性品红)、胺基(碱性品红)等活性基团,这些活性基团还能通过与氧化膜表面形成化学键或以络合物的形式产生特性吸附^[9].并由此改变多孔膜界面的化学性能和电性能.实验结果表明,酸性品红和碱性品红在所研究的 pH 范围均能在多孔膜表面产生吸附,并使经其浸泡处理后的铝阳极氧化多孔膜层在整个 pH 范围内始终带正电(碱性品红)或始终带负电(酸性品红),膜在所研究的溶液 pH 区域无等电点出现(见图 2 曲线 3,4),说明有机染料在多孔膜表面具有更强的吸附能力.同时,由于酸性品红在多孔膜表面吸附量大,膜孔被局部堵塞,而使得膜 电位值变得较小.

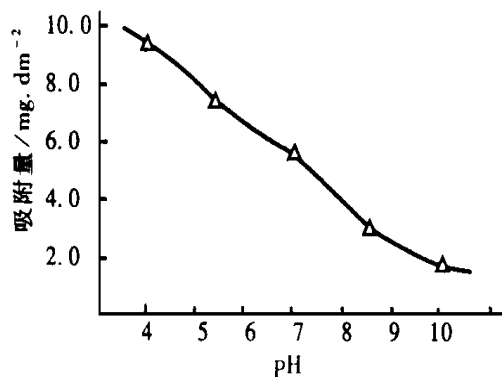


图 3 酸性品红在铝阳极氧化多孔膜的表面吸附量与浸泡溶液 pH 的关系

Fig. 3 Curve of adsorptive capacity of fuchsin acid on the surface of porous membrane vs tested solution pH

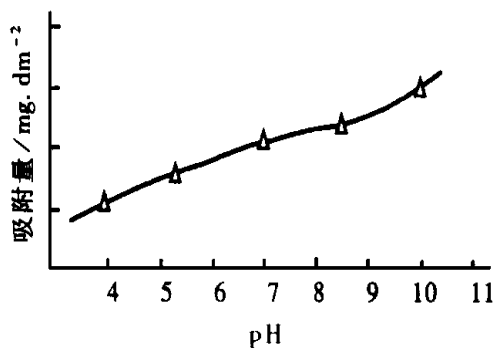


图 4 碱性品红在铝阳极氧化多孔膜的表面吸附量与浸泡溶液 pH 的关系

Fig. 4 Curve of adsorptive capacity of fuchsin basic on the surface of porous membrane vs tested solution pH

上述研究结果充分说明,铝经阳极氧化后,表面形成的多孔膜层由于巨大的比表面和化学活性,可与溶液中的活性离子、分子等发生吸附或化学反应而改变其本身的界面性能.这一性质可在铝阳极氧化膜的表面处理以及多孔膜的各种功能性应用方面加以利用.

3 结 论

1) 经逆向电解剥离后的铝阳极氧化多孔膜层分别经含 F^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , 单宁酸溶液浸泡处理后,膜在 0.01 mol/L KCl 溶液中 电位—pH 曲线发生变化,膜的等电点 pH_{IEP} 由原来的 9.20 分别移至 3.40, 3.30, 4.30 和 4.50.

2) 多孔膜层分别经酸性品红和碱性品红有机染料溶液浸泡处理后,多孔膜在 0.01 mol/L KCl 溶液 pH 值为 2.0—11.0 范围无等电点, 电位始终小于零(酸性品红)或始终大于零(碱性品红).

3) 经上述溶液浸泡处理后的铝阳极氧化多孔膜界面电性能发生变化,是由于上述溶液中的活性物质在多孔膜表面发生吸附或化学反应所致。

Influence of Electrolytes to the Interfacial Electrochemical Characteristics of the Porous Membrane of Anodized Aluminum

Kuang Yafei^{*} Wang Ling Wang Meiyuan

(Coll. of Chem. and Chem. Eng., Hunan Univ, Changsha 410082)

Abstract The influence of electrolytic composition on the interfacial electric Characteristics of the porous membrane of anodized aluminum was investigated with a electroanalytic method. Results indicated that, when the porous membrane was pretreated with F^- , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} and tannic acid, the isoelectric point in 0.01 mol/L KCl, were shifted from normal 9.20 to 3.40, 4.30, 3.30 and 4.50, respectively, and responsive characteristics of potential to pH was changed. Furthermore, after pretreatment of porous membrane with fuchsine basic and fuchsine acid solution, there was no isoelectric point at $2.0 < pH < 11.0$, and the potentials were positive and negative, respectively.

Key words Aluminum, Anodization, Interfacial electric characteristic

References

- 1 多田隈昭. 阳极酸化皮膜の逆电はく离法. 实务表面技术, 1986, 33(7): 254 ~ 258
- 2 旷亚非, 王玲, 胡飞. 铝阳极氧化多孔膜层的界面电性能研究. 电化学, 1998, 4(2): 164 ~ 169
- 3 佐藤敏彦著, 既调和, 董建中, 梁启民译. 铝阳极氧化理论 100 题问答. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1989: 10 ~ 20
- 4 Short E P, Morita A. The mechanism of cold sealing. Plating and Surface Finishing, 1988, 95: 102 ~ 107
- 5 Kalantary M R, Cabe D R, Ross D H. A model for the mechanism of nickel fluoride cold sealing of anodized aluminum. J. Appl. Electrochem, 1992, 22: 268 ~ 276
- 6 Dito A, Tegiacchi F. Cold sealing of anodized aluminum with nickel salt solution, Plating and Metal Finishing, 1985, 72(6): 72 ~ 78
- 7 Skeldon P, Shimizu K, Thompson G E, Wood G C. Selective interfacial processes the incorporation of electrolyte species into anodic film on aluminum. Philosophical magazine B, 1995, 72(4): 391 ~ 400
- 8 黑田孝一. 阳极酸化皮膜の着色. 表面技术, 1995, 46(5): 415-419
- 9 既调和, 曾凌三, 张国芝. 建筑铝型材的阳极氧化和电解着色. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1994: 132 ~ 134