

# 阳极氧化制备多孔氧化铝过程中碳棒 导电行为与机制\*

杨淑敏 李欣 顾建军<sup>†</sup> 岂云开<sup>‡</sup>

(河北民族师范学院物理与电子工程学院, 承德 067000)

(2025 年 8 月 1 日收到; 2025 年 10 月 27 日收到修改稿)

多孔氧化铝薄膜因其优异的介电、机械和光学性能, 广泛应用于电子器件、催化载体等领域. 阳极氧化是制备高质量多孔氧化铝薄膜的主要方法, 常用的碳棒对电极的导电行为和机制是影响薄膜微结构及其物性的一个重要因素. 本文选取质量分数为 6% 的磷酸为电解液, 圆形铝箔为阳极, 碳棒作为对电极, 电极间距为 15 cm, 氧化时间为 40 s, 实验研究了氧化电压在 100—140 V 下碳棒的导电行为. 实验结果显示, 氧化铝薄膜的孔洞深度和孔径由薄膜中心向外呈对称性递减分布. 当氧化电压低于 110 V 时, 制备的氧化铝薄膜孔深和孔径由薄膜中心向外渐变梯度较小, 宏观上呈现均一的结构色; 当氧化电压达到 110 V 时, 氧化铝薄膜孔深和孔径渐变梯度较大, 薄膜呈现虹彩环形的结构色, 随着氧化电压的增大, 薄膜孔深和孔径渐变梯度增加, 结构色环的数量增多, 可见光内色域宽度显著增大. 利用电磁学和电化学理论计算了碳棒在不同氧化电压下的导电行为并分析了其导电机理, 得到了碳棒具有“准点电极”导电特性的结论, 揭示了碳棒上点电极位置的选择遵循两极间的电阻最小原则. 这一发现不仅丰富了阳极氧化的电化学理论, 还为制备多功能的氧化铝薄膜提供了理论和实验支撑.

**关键词:** 多孔氧化铝, 准点电极, 电流密度梯度, 结构色调控

**DOI:** 10.7498/aps.75.20251029

**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251029

## 1 引言

关于铝的阳极氧化研究已有多年的历史<sup>[1-3]</sup>, 由于多孔氧化铝 (AAO) 及其复合材料在能源、防伪、传感器、局部靶向给药载体、颜料、催化和滤波等方面广阔的应用前景<sup>[4-8]</sup>, 近些年来受到众多科研小组的极大关注.

目前针对 AAO 微孔形成机理、影响因素和孔结构调控等方面已经有了大量研究, 但是, 关于 AAO 孔洞形成机理仍存在一定争议<sup>[9-11]</sup>. 随着 AAO 薄膜在众多领域应用的拓展, 对于具有

特殊孔结构 AAO 薄膜的研究显得越来越重要<sup>[12]</sup>. Evertsson 等<sup>[13]</sup> 采用原位小角度 X 射线衍射法研究了多孔氧化铝自组织生长机理, 得到了铝表面取向对氧化速率的影响, 但没有对微区氧化速率 (氧化电流) 进行深入分析. Kim 等<sup>[14]</sup> 研究了铝箔中杂质产生的非均匀电场对纳米孔洞分叉和弯曲的影响, 并对实验结果进行了数值模拟仿真, 得到了电场的非均匀分布对多孔氧化铝微观结构有着重要影响这一结论, 但是他们并没有对铝箔中杂质产生的非均匀电场进行微区定量分析. Roslyakov 等<sup>[15]</sup> 对多孔氧化铝形成过程中电极反应动力学对纳米孔洞形成的影响做了深入的研究, 讨论了混合控制

\* 承德市应用技术与开发暨可持续发展议程创新示范区专项科技计划项目 (批准号: 202305B090) 和承德科技创新部汇智领创科技创新项目 (批准号: HZLC2024019) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [jjungu@hbun.edu.cn](mailto:jjungu@hbun.edu.cn)

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: [qiyunkai@126.com](mailto:qiyunkai@126.com)

电化学反应可以导致多孔结构的无序性,并没有针对混合控制下产生的非均匀电场对多孔结构的影响进行定量的分析. Białek 等<sup>[16]</sup>改进实验方法,制备了锥形孔洞的多孔氧化铝薄膜,这种具有渐变结构和折射率的薄膜可以用于较宽光谱范围的增透涂层,但是文中并没有解释产生锥形孔洞渐变电场的因素. Kant 等<sup>[17]</sup>采用改变电极之间夹角得到渐变氧化电场,制备了具有微观结构渐变且呈现虹彩条形结构色的多孔氧化铝薄膜,分析了薄膜氧化电流分布的非均一性导致薄膜具有渐变微观结构,但没有对渐变电场下氧化铝微区电流分布进行深入的理论和实验分析. Yang 等<sup>[18-20]</sup>通过改变电极的间距和布置方式可以产生渐变电场,但实验缺乏理论研究.

碳棒作为阳极氧化的对电极早有报道<sup>[21]</sup>,但文献中大多研究了电解液、温度、电压条件对阳极氧化过程的影响<sup>[22,23]</sup>,关于碳棒对电极导电行为及其机制,目前尚缺乏系统深入的研究,而这对于氧化铝微结构的调控至关重要. 本文通过实验制备渐变微观结构的 AAO 薄膜,根据理论计算和薄膜物性表征结果,对碳棒电极表现出的“准点电极”导电特性、位置选取规律和遵循的物理定律进行深入研究. 该研究结果不仅丰富了阳极氧化理论,也在金属着色、装饰、防伪、仿生结构色及传感器等领域展现出广阔的应用前景.

## 2 实验研究

实验采用自制的电化学装置,如图 1 所示. 高纯铝箔(99.999%)剪裁成直径为 2 cm 的圆片,在退火炉内 400 °C 下真空退火 2 h,然后在高氯酸和无水乙醇(体积比 1:4)的混合溶液中电抛光 5 min,将抛光好的铝箔用丙酮和去离子水清洗干

净晾干. 在常温 20 °C 下,预处理好的铝箔为工作电极,长 12 cm、直径为 0.8 cm 的碳棒作为对电极,氧化电压 100—140 V,电解液为 6%(质量分数)的磷酸溶液,电极间距 15 cm,利用一次阳极氧化法,制备一系列 AAO 薄膜.

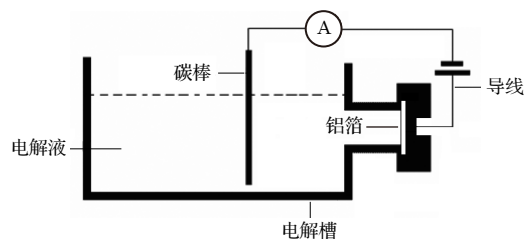


图 1 电化学实验装置图

Fig. 1. Diagram of electrochemical experimental setup.

用数码相机(Canon EOS600D)对薄膜的结构色进行表征,利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-4800, HV 20 kV)对薄膜微区形貌进行测试.

## 3 结果和讨论

在常温 20 °C 下,预处理的半径  $r$  为 0.6 cm 的铝箔为氧化阳极,碳棒为对电极,氧化电压分别为 100, 110, 120, 130 和 140 V,氧化时间均为 40 s,制备的 AAO 薄膜数码照片如图 2 所示. 氧化电压为 100 V 时薄膜呈现单一绿色,而大于 110 V 以后 AAO 薄膜显示环形虹彩结构色,并且随着氧化电压从 110 V 增加到 140 V,虹彩环形数量逐渐增加,由黄-绿-红三个环形变到红-黄-绿-蓝-紫-粉红六个环形. 由于薄膜结构色是 AAO 薄膜上表面和下表面的反射光发生干涉形成,薄膜呈现相同结构色的区域应该具有相近的微观结构,包括孔径、孔隙率、薄膜厚度等,因此氧化电压为 100 V 制备的

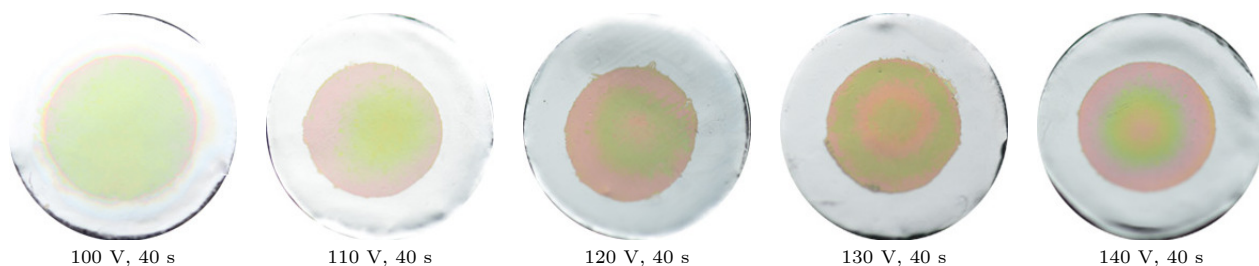


图 2 氧化电压分别为 100, 110, 120, 130 和 140 V, 氧化时间均为 40 s 的薄膜数码照片

Fig. 2. Digital photographs of thin films prepared under conditions with oxidation voltages of 100, 110, 120, 130, and 140 V, and oxidation times of 40 s each.

AAO 薄膜应该具有近似均一微观结构, 而氧化电压大于 110 V 以后薄膜显示环形虹彩, 由于同一虹彩环上的薄膜微观结构应该是相近的, 进而说明在电化学反应过程中, 同一虹彩环上的电流密度也是相近的, 我们推断电化学反应电流是“准点电极”辐射状电流, 电化学反应电流线如图 3(a) 所示. 由于电流密度从铝箔中心沿半径向外依次减小, 同一铝箔上的薄膜厚度是从中心沿半径向外依次变薄, 由于等厚干涉形成虹彩环形结构色.

为了验证上面对薄膜微观结构的推测, 我们利用 SEM 对氧化电压为 140 V, 氧化时间为 40 s 的 AAO 薄膜不同区域表面和截面进行表征, 其测试区域如图 3(b) 所示, 不同区域表面表征结果如图 4 所示, 图 4(a)—(f) 分别为薄膜 A—F 区域 SEM 的表面照片.

由图 4 SEM 表面图可以看出孔洞锥形较多,

这可能是氧化时间短的缘故. 从 SEM 表面图还可以看出, 不同区域的孔径、孔间距稍有不同, 样品中心 A 区孔径相对略大, 约 22 nm, 而样品最边缘 F 区, 孔径平均值约 18 nm, 孔径从薄膜中心沿径向向外是逐渐减小的, 但差别不大. 传统基于孔间距和孔径计算孔隙率的方法<sup>[7]</sup>, 通常适用于规则且均匀的孔结构. 然而, 我们利用磷酸制备的 AAO 薄膜孔洞形态较为不规则, 传统测量得到的孔径和孔间距难以准确反映真实的孔隙分布, 在图 4 样品计算表面孔隙率的可信度较低. 为解决这一问题, 我们采用了图像二值化法计算其孔隙率<sup>[24]</sup>.

采用图像二值化法计算其孔隙率, 计算方法如图 5 所示. 以图 5 样品左侧红色区域作为算法说明的计算区域, 对红色案例区域进行二值化处理, 首先经处理得到二维灰度图, 如图 5(a) 所示, 将灰度图中的数值进行均值运算, 得到平均灰度  $M$  和标

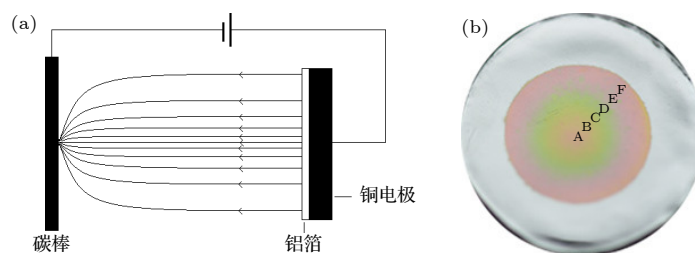


图 3 (a) 氧化电压大于 110 V 时电流线示意图; (b) AAO 薄膜测试区域图

Fig. 3. (a) Current line diagram when the oxidation voltage is greater than 110 V; (b) AAO film test area map.

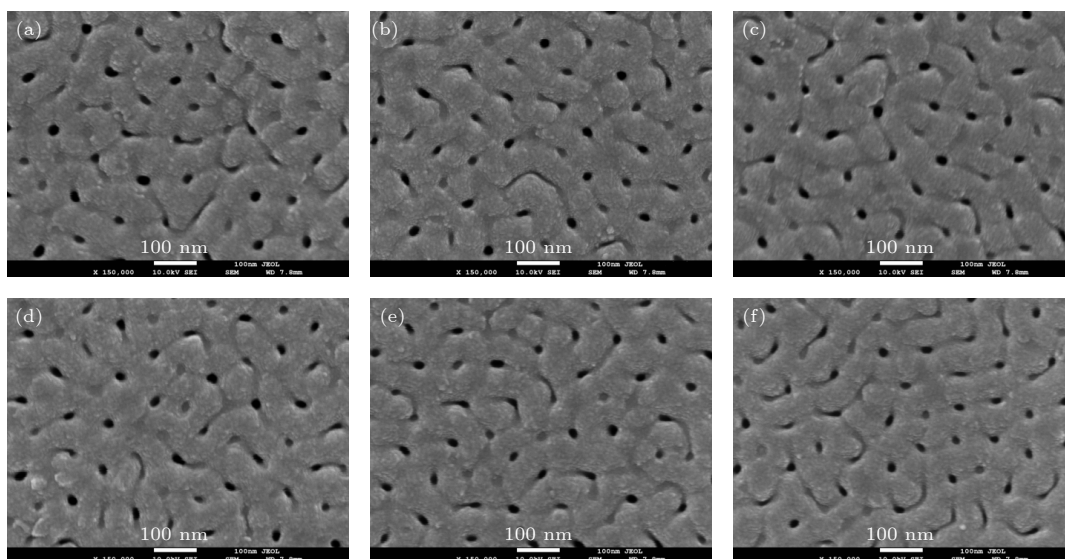


图 4 氧化电压 140 V, 氧化时间 40 s 制备的 AAO 薄膜不同区域的 SEM 图 (a) 薄膜 A 区域; (b) 薄膜 B 区域; (c) 薄膜 C 区域; (d) 薄膜 D 区域; (e) 薄膜 E 区域; (f) 薄膜 F 区域

Fig. 4. Surface electron microscopic images of different regions of AAO films prepared at oxidation voltage of 140 V, oxidation time of 40 s: (a) Region A; (b) region B; (c) region C; (d) region D; (e) region E; (f) region F.

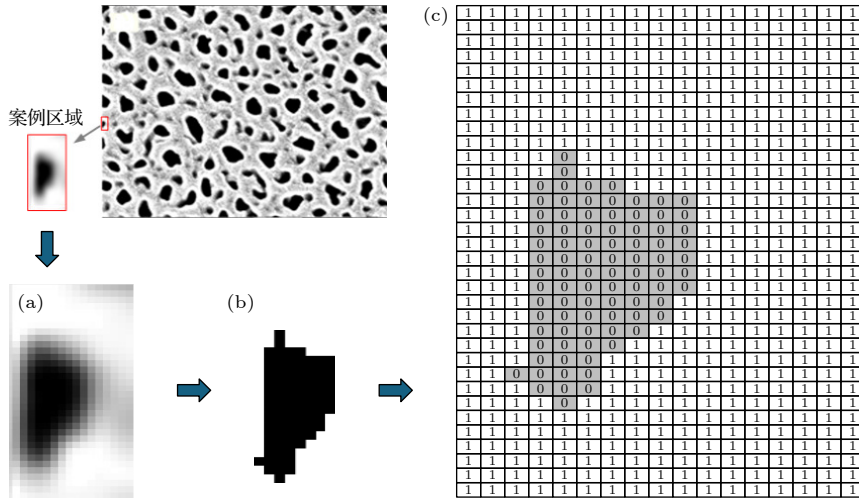


图 5 图像二值法计算 AAO 孔隙率示意图 (a) 先将图像二值化; (b) 阈值选择; (c) 面积计算

Fig. 5. Diagram illustrating the calculation of porosity of AAO using image binarization method: (a) Convert the image to a binary format; (b) threshold selection; (c) area calculation.

准差  $std$ . 那么阈值  $T = M + k \times std$ , 其中  $M$  是局部区域的平均像素强度,  $std$  是局部区域的标准差,  $k$  是一个乘数, 用于调整阈值对局部变化的敏感度. 当灰度值高于此阈值  $T$  的像素会被置为白色 (逻辑 1), 低于此阈值的会置为黑色 (逻辑 0). 二值化图像见图 5(b). 最后将二值化图像对应到二值化矩阵中, 如图 5(c) 所示, 二值化矩阵中的所有 0 (黑色) 的总和为  $N_0$ , 矩阵元素的总个数为  $N$ . 那么黑色区域, 即数值为 0 的区域所占比例为  $P = N_0/N \times 100\% = 14.72\%$ , 即是计算区域的孔隙率. 根据以上方法计算图 3(b) 样品不同区域孔隙率, 结果在表 1 列出, 其孔隙率也是呈现从薄膜中心沿径向向外是逐渐减小的规律. 然后根据 Maxwell-Gamett<sup>[18]</sup>:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = f \frac{\epsilon_{\text{air}} - \epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\epsilon_{\text{air}} + 2\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}},$$

表 1 氧化电压 140 V, 氧化时间 40 s 的氧化铝薄膜测量参数和计算数据

Table 1. Measurement parameters and calculation data of alumina film with oxidation voltage of 140 V, oxidation time of 40 s.

区域	A	B	C	D	E	F
孔隙率	0.0463	0.0457	0.0448	0.0426	0.0418	0.0377
薄膜厚度/nm	550	458	386	250	220	178
有效折射率	1.62					
干涉级别/m	2	2	2	1	1	1
反射波长/nm	713	594	500	540	475	385
对应颜色	红色	黄色	绿色	绿色	蓝色	紫色

$\epsilon_{\text{eff}}$  为 AAO 薄膜的有效介电常数,  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  与  $\epsilon_{\text{air}}$  分别表示氧化铝及空气的介电常数,  $f$  为 AAO 薄膜的孔隙率, 介电常数和折射率之间的关系为  $\epsilon_{\text{eff}} = n^2$ , 通过计算得到图 3(b) 样品不同区域的有效折射率均约为 1.62. 可见该薄膜不同区域孔径、孔间距这种差别对 AAO 薄膜有效折射率 (保留两位有效数字) 影响几乎可以忽略不计. 薄膜不同区域平均孔径、孔隙率几乎差别不大, 那又是什么原因使得薄膜不同区域呈现出不同的结构色呢? 我们有必要分析研究薄膜不同区域的 SEM 截面图.

图 6(a)–(f) 分别为薄膜 A–F 区域的 SEM 截面图. 令人惊奇的是, 与表面形貌图相比, 各区域薄膜厚度存在显著差异, 呈现出明显的梯度变化, 且孔洞自上而下贯通, 形成较为规则的“U”字形结构. 基于 AAO 薄膜的平均有效折射率, 结合布拉格公式, 可计算出薄膜上下表面的反射光干涉对应的波长, 详见表 1.

从对薄膜 SEM 表面图和截面图的分析可知, 孔径、孔隙率均呈现从薄膜中心沿径向向外是逐渐减小的规律, 但相差不多. 薄膜厚度从样品中心沿半径向外逐渐变薄却十分明显, 薄膜厚度从中心的 550 nm 逐渐减小至边缘的 178 nm, 在 0.6 cm 半径范围内, 厚度差达到 372 nm, 显示出较大的梯度. 结合同一薄膜呈现彩虹环形结构色, 我们可以给出氧化铝膜厚度截面示意图, 如图 7(a) 所示, 铝箔上的氧化铝薄膜厚度是以薄膜中心呈对称分布, 从中心沿半径向外逐渐变薄. 这样结构的薄膜出现彩虹环形结构色易于理解, 因为等厚干涉形成同心



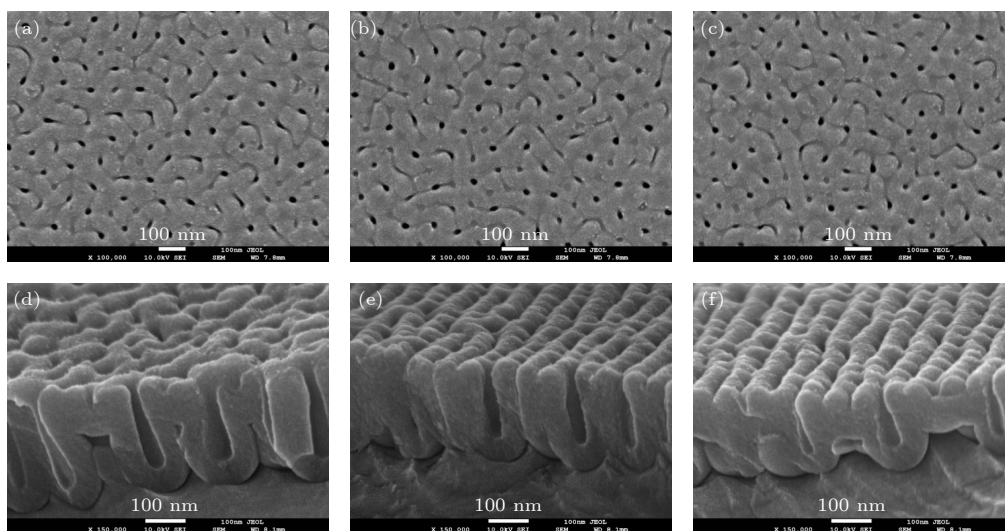


图 8 氧化电压 100 V, 氧化时间 40 s 制备的 AAO 薄膜不同区域的 SEM 图 (a), (d) 薄膜 A 区域的表面和截面 SEM 照片; (b), (e) 薄膜 B 区域的表面和截面 SEM 照片; (c), (f) 薄膜 C 区域的表面和截面 SEM 照片

Fig. 8. SEM images of different regions of the AAO film prepared at an anodization voltage of 100 V and an anodization time of 40 s: (a), (d) Surface SEM image of region A in film; (b), (e) surface SEM image of region B in film; (c), (f) surface SEM image of region C in film.

从图 8 及表 2 数据可以看出, 薄膜孔半径、孔隙率从薄膜中心沿半径向外依次减小, 但变化微小, 这现象和氧化电压 140 V 样品一样. 这些变化对折射率起到的作用可以忽略, 薄膜各处折射率近似相同, 都为 1.62. 薄膜截面图清晰显示, 薄膜厚度从样品中心沿半径方向逐渐减薄, 但厚度变化梯度较小. 在半径 0.6 cm 范围内, 厚度变化约为 34 nm. 该梯度变化引起薄膜上下表面反射光的干涉波长发生变化较小, 且该变化未跨越绿色光波长范围, 因而薄膜整体呈现单一绿色. 由此可得结论: 在氧化电压低于 110 V 时, 碳棒导电性仍表现出“准点电极”特征, 电流密度自铝箔中心向外沿半径方向逐渐降低. 但由于氧化电压较低, 电流密度梯度较小, 在相同氧化时间条件下, 制备的氧化铝薄膜厚度梯度较小, 导致薄膜上下表面反射光的干涉波长变化未超出单一颜色对应的波长范围, 因而薄

膜整体呈现均匀的单一颜色. 图 9 为对应的电化学反应电流线分布示意图.

#### 4 碳棒“准点电极”的实验验证-点电极实验

为进一步验证对电极碳棒表现出的“准点电极”特性, 我们采用碳球点电极代替碳棒, 采用相同的实验步骤. 考虑到碳球较小, 如果距离太远其效果和碳棒电极小电压效果一样, 如图 9 所示, 因此我们将碳球电极与铝箔之间的距离调整至 1 cm, 在 30 V 小电压下进行一次阳极氧化, 目的是使实验更加稳定好控制, 时间设定为 4 min, 制备 AAO 薄膜, 其电流线如图 10(a) 所示. AAO 薄膜的数码照片如图 10(b) 所示, 样品呈现出环形彩虹结构色, 这一现象与使用碳棒在超过 110 V 制备的薄膜相一致. 然而, 这一结果尚不能完全证明薄膜的微观结构也遵循相同的规律, 为此我们利用 SEM 对薄膜进行了微观表征. 薄膜表征测试区域 A, B, C 和 D 如图 10(c) 所示, 图 11(a)–(d) 分别展示了薄膜 A, B, C, D 区域的 SEM 表面照片, 而图 12(a)–(d) 则为相应区域的 SEM 截面照片. 在此基础上, 我们对 AAO 薄膜各区域的孔深、孔隙率、平均有效折射率, 以及薄膜上下表面反射光干涉波长等参数进行了测量和计算, 其结果如表 3 所列.

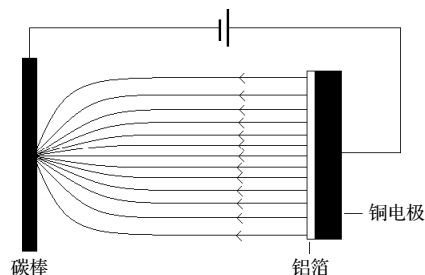


图 9 氧化电压 100 V 时等效电流线示意图

Fig. 9. Equivalent current line diagram at an oxidation voltage of 100 V.

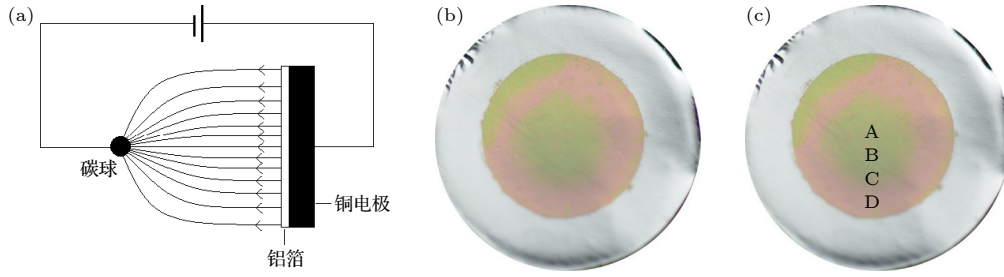


图 10 (a) 碳球点电极电流线示意图; (b) 碳球点电极、氧化电压 30 V、氧化时间为 4 min 数码照片; (c) 碳球点电极、氧化电压 30 V、氧化时间为 4 min 样品的测试区域

Fig. 10. (a) Schematic diagram of current lines for carbon sphere microelectrode; (b) digital photograph of carbon sphere microelectrode at an oxidation voltage of 30 V and oxidation time of 4 min; (c) test area of the sample with carbon sphere microelectrode at an oxidation voltage of 30 V and oxidation time of 4 min.

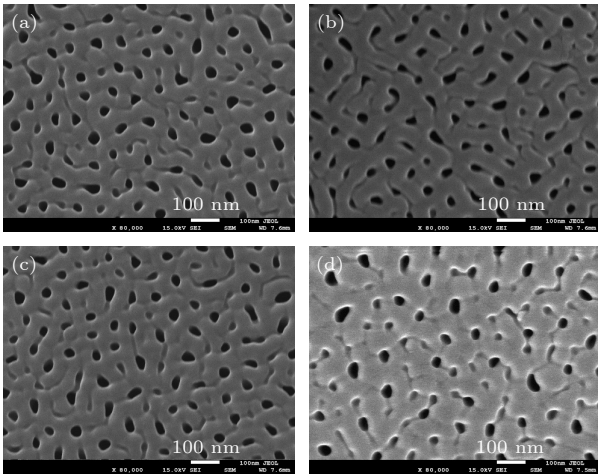


图 11 碳球点电极、氧化电压 30 V, 氧化时间 4 min 制备的 AAO 薄膜不同区域的表面电镜图 (a) 区域 A; (b) 区域 B; (c) 区域 C; (d) 区域 D

Fig. 11. Surface SEM images of AAO films prepared with a carbon sphere point electrode, oxidation voltage of 30 V, and oxidation time of 4 min from different regions: (a) Region A; (b) region B; (c) region C; (d) region D.

表 3 碳球点电极、氧化电压 30 V, 氧化时间 4 min 的氧化铝薄膜测量参数和计算数据

Table 3. Measurement parameters and calculation data for the aluminum oxide film with carbon sphere point electrode, oxidation voltage of 30 V, and oxidation time of 4 min.

区域	A	B	C	D
平均孔径/nm	33	30	28	26
平均孔间距/nm	97	97	100	105
孔隙率	0.127	0.106	0.093	0.061
薄膜厚度/nm	300	263	226	190
有效折射率	1.57	1.58	1.59	1.61
干涉级别/m	1	1	1	1
反射波长/nm	628	554	479	408
对应颜色	红色	绿色	蓝色	紫色

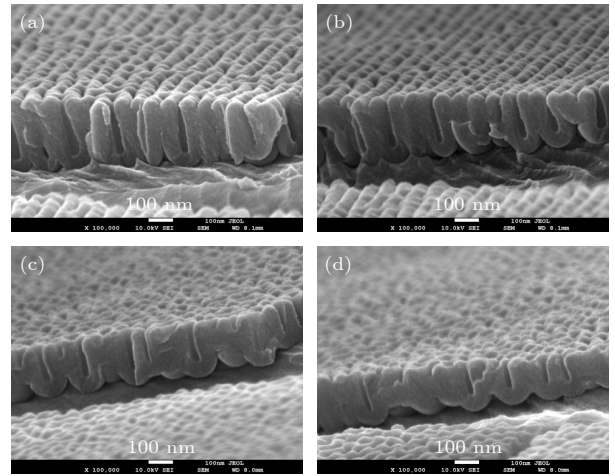


图 12 碳球点电极、氧化电压 30 V, 氧化时间 4 min 制备的 AAO 薄膜不同区域的截面电镜图 (a) 区域 A; (b) 区域 B; (c) 区域 C; (d) 区域 D

Fig. 12. Cross-sectional SEM images of AAO films prepared with a carbon sphere point electrode, oxidation voltage of 30 V, and oxidation time of 4 min from different regions: (a) Region A; (b) region B; (c) region C; (d) region D.

根据 SEM 图像和我们在表 3 中的计算结果, 可以明显看出, 样品不同区域的孔径从薄膜中心沿径向向外逐渐减小, 而孔间距则呈现出相反的趋势, 逐渐增大. 这一现象是由于距离薄膜中心较远的区域, 未形成通孔的孔锥形逐渐增多所致. 通过 SEM 的截面图, 可以观察到薄膜的厚度从中心的 300 nm 逐渐减小至边缘的 190 nm, 在 0.6 cm 半径范围内, 厚度变化达 110 nm. 与使用碳棒电极制备的 AAO 薄膜相比, 薄膜厚度的变化梯度较小, 这可能与点电极在低电压下的氧化特性有关. 然而, 薄膜厚度沿径向逐渐减小的趋势依然一致. 以上结果充分说明, 碳棒电极的效果相当于点电极, 但在某些方面优于点电极. 这是因为, 如果点电极到薄膜的垂线没有通过铝箔的中心, 便会导致在铝

箔上形成的虹彩环的中心与铝箔中心不重合,如图 10(b) 所示. 而使用碳棒作为电极时, 它会自动选择铝箔中心垂线上与碳棒相交的点作为点电极, 而我们下面要探讨的就是碳棒电极“准点电极”位置选取遵循的原则.

### 5 导电机理

通过实验发现, 当碳棒作为圆形铝氧化时的对电极, 在一定实验条件下, 碳棒电极的作用效果相当于点电极的作用效果, 而点电极的位置位于通过圆形氧化铝圆心的垂线和碳棒的交汇点, 即图 13 中  $O''$  的位置.

1) 碳棒“准点电极”情况下, AAO 表面氧化电流密度分布规律的研究. 圆形铝氧化时, 铝作为阳极, 碳棒作为对电极, 其电流线及电压分布如图 13(a) 所示,  $r$  是圆形铝某处到圆心的距离,  $h$  是  $O''$  到圆形铝中心  $O'$  的距离,  $U_2$  是碳棒和阻挡层之间的电压,  $U_1$  是阻挡层两侧的电压. 铝或氧化铝表面始终是等势面, 阻挡层两侧的电压各处均相等为  $U_1$ . 以  $O'$  点为原点  $O$ , 在氧化铝表面建立直角坐标系, 如图 13(b) 所示. 根据电磁场理论和高场导电理论, 阳极氧化铝表面各处的电流密度公式经推导为

$$J = \frac{U_2}{2\pi R_0} \cdot \frac{h}{(x^2 + y^2 + h^2)^{3/2}}, \quad (1)$$

其中,  $R_0$  是两电极间电解液的电阻, 这部分电流实际是回路中电解液中的电流.

又根据 Thompson<sup>[25]</sup> 的论文, 阳极氧化铝表面的电流密度公式为

$$J = Ae^{B(U_1/d)} + J_{RJ}, \quad (2)$$

其中,  $Ae^{B(U_1/d)}$  为成膜电流密度,  $U_1$  为阻挡层两侧的电压,  $d$  为阻挡层的厚度,  $A, B$  为与温度相关的常数,  $J_{RJ}$  为溶解电流密度. (2) 式实际是回路中氧化铝这部分的电流.

根据基尔霍夫电流定律, (1) 式和 (2) 式相等, 即

$$J = \frac{U_2}{2\pi R_0} \cdot \frac{h}{(x^2 + y^2 + h^2)^{3/2}} = Ae^{B(U_1/d)} + J_{RJ}. \quad (3)$$

通过对公式的分析可以知道, 在  $r = 0$  处,  $J$  最大, 那么开始氧化后在该处温度升高的最快, 温度的升高导致进一步提高该处的电流密度, 包括成膜电流密度及溶解电流密度的升高, 以至于随着氧化过程的进行, 样品中心和边缘的电流密度梯度越来越大, 在  $r = 0$  处形成的氧化铝薄膜厚度最大, 孔洞最深、孔径最大, 随着半径增加, 成膜电流密度及溶解电流密度逐渐变小, 薄膜厚度、孔洞深度、孔径也逐渐减小.

2) 然后我们重点探讨的是, 碳棒为什么选择在通过圆形氧化铝圆心的垂线和碳棒的交汇点为点电极, 即  $O''$  点? 为什么不选择碳棒上的其他点作为点电极? 比如说碳棒上的  $A$  点,  $A$  点可以是碳棒上除  $O''$  外的任意一点, 假设  $O'A$  和  $O'O''$  的夹角为  $\theta$ , 如图 14(a) 所示. 我们想知道  $A$  点或  $O''$  点以点电极的方式导电有什么不同? 点电极导电遵循的原则是什么? 但在图 14(a) 中碳棒所在位置的情况下,  $A$  点以点电极的方式导电是不能实现的, 但我们想到了一个等效替代方案, 即保持碳棒和  $xoy$  平面的距离不变, 平行移动碳棒, 让  $O'O''$  和通过  $O'$  的氧化铝表面的法线夹角为  $\theta$ , 如图 14(b) 所示, 这种情况下碳棒的作用效果等效于图 14(a) 中  $A$  点作为点电极的作用效果, 两种情况下对于圆形

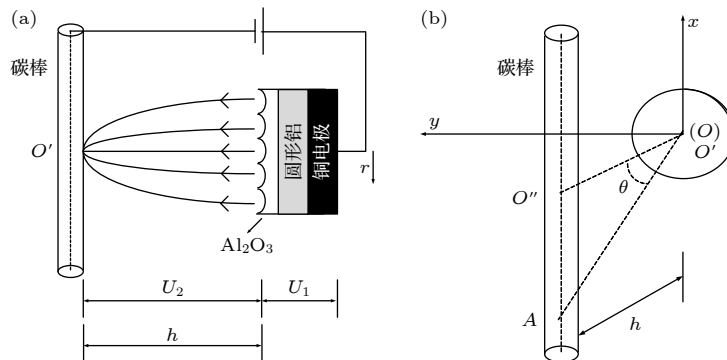


图 13 碳棒“准点电极”氧化示意图

Fig. 13. Schematic diagram of oxidation of carbon rod “quasi-point electrode”.

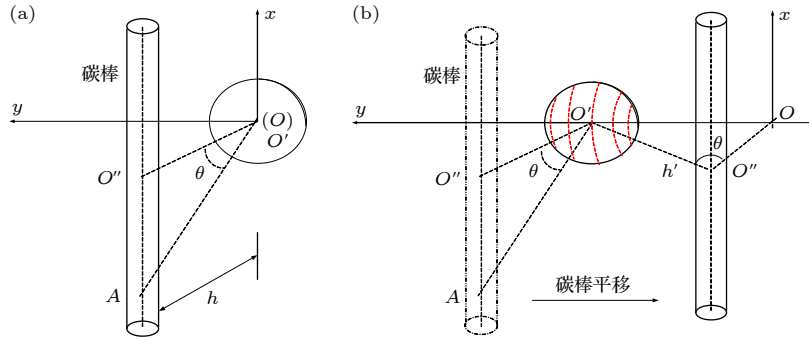


图 14 碳棒作为“准点电极”导电机理探讨示意图

Fig. 14. Schematic diagram for investigating the conduction mechanism of carbon rod as a “quasi-point electrode”.

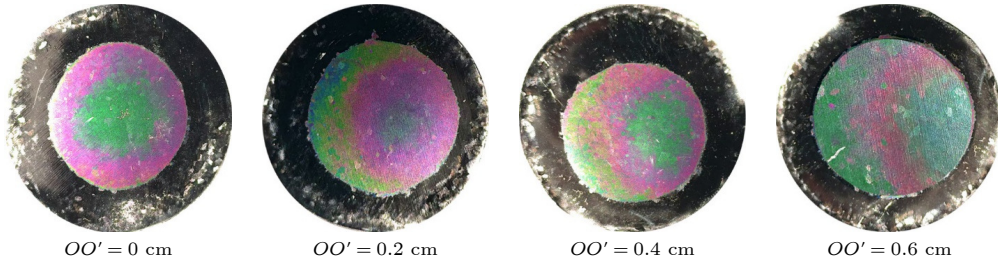


图 15 图 14(b) 中  $O$  与  $O'$  距离分别为 0, 0.2, 0.4 和 0.6 cm, 氧化电压为 110 V, 氧化时间为 40 s 条件下制备的 AAO 薄膜数码照片  
 Fig. 15. In Fig.14(b) shows digital photographs of AAO films prepared under an oxidation voltage of 110 V and an oxidation time of 40 s, with  $O$ -to-  $O'$  distances of 0, 0.2, 0.4, and 0.6 cm, respectively.

铝和电解液来说是等效的. 碳棒平移后  $O''$  点作为点电极, 建立如图 14(b) 所示的平面直角坐标系, 经过推导, 其阳极圆形氧化铝表面电流密度公式如下:

$$J = \frac{U_2}{2\pi R_1} \cdot \frac{h' \cos \theta}{(x^2 + y^2 + h'^2 \cos^2 \theta)^{3/2}}. \quad (4)$$

函数的定义域为:  $x^2 + (y - h' \sin \theta)^2 = r^2$ , 在本实验中  $0 \leq r \leq 0.6$  cm, 其中  $R_1$  是两电极间的电阻,  $h'$  是圆形铝圆心到碳棒的距离即  $O'O''$  的距离,  $\theta$  是连线  $O''O$  和  $O''O'$  的夹角,  $U_2$  是碳棒和阻挡层之间的电压.

公式的定义域是样品的整个工作区域, 根据公式可知, 在整个工作区域,  $x^2 + y^2$  相等点的集合, 即在  $xy$  平面, 以  $O$  点为圆心, 经过工作区某一圆弧上的所有点为等电流密度点, 靠近  $O$  越近的弧线, 其所在位置电流密度越大, 距离  $O$  越远的弧线处, 其电流密度越小, 电流密度小会导致氧化时形成的薄膜厚度、孔洞深度、孔径也小. 根据等厚干涉原理可知, 会在样品上形成以  $O$  为圆心的弧状干涉条纹, 如图 14(b) 中红色虚线所示.

为了验证上述结论, 在常温 20 °C 下, 以碳棒为氧化对电极, 电极与铝箔之间的距离  $h$  为 15 cm,

氧化电压为 110 V, 氧化时间均为 40 s, 分别做了碳棒与铝箔正对、碳棒向右平移 0.2, 0.4 和 0.6 cm 条件下氧化铝薄膜样品, 对应图 14(b), 即  $O'$  与  $O$  距离分别为 0, 0.2, 0.4 和 0.6 cm. 实际样品的结构色照片如图 15 所示.

通过上述条件, 我们可以计算当  $O'$  与  $O$  距离分别为 0, 0.2, 0.4 和 0.6 cm 时,  $\theta$  角的正切值分别为 0, 0.0133, 0.0267 和 0.04. 从图 15 可以明显地看出, 相同氧化条件, 随着  $\theta$  增加, 环形结构色的圆心偏离更大, 这和根据图 14(b) 所示推导出的薄膜表面电流密度 (4) 式相吻合.

3) 前两点推导了图 13(b)  $O''$  为点电极和图 14(b) 碳棒平移后  $O''$  为点电极 (和图 14(a)  $A$  点为点电极等效) 两种情况下电流密度的非均匀分布公式. 但我们还不清楚在图 14(a) 中为什么选择  $O''$  而不选择  $A$  点作为点电极导电? 我们通过实验的方法来说明点电极的导电原则, 保证氧化电压 110 V 不变, 具体方法是使碳棒平移, 如图 14(b) 所示, 让  $\theta$  分别为  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$  和  $60^\circ$  的情况下, 分别测量其氧化时的导电电流, 其测量结果如表 4 所列.

表 4 中  $\theta = 0^\circ$  所对应的电流值对应图 14(a) 中  $O''$  点为点电极时的氧化电流, 此时点电极的位

置相对圆形铝来说是个对称的位置, 此位置的电流大于碳棒上其他位置的氧化电流, 随着  $\theta$  的增大, 即随着点电极沿着碳棒向外迁移, 氧化电流逐渐减小.  $O''$  点为点电极时的氧化电流最大, 说明此时电解液的导电电阻最小, 因此碳棒作为点电极导电时, 点电极位置的选择以两极间的电阻最小为原则.

表 4 等效角  $\theta$  与氧化电流对应表Table 4. Table of correspondence between equivalent angle  $\theta$  and oxidation current.

等效角 $\theta$	0°	15°	30°	60°
导电电流/mA	0.44	0.31	0.24	0.14

注: 等效角  $\theta$  为碳棒平移不同位置时  $O''O$  与  $O''O'$  间的夹角, 如图14(b); 亦是图14(a)  $O'O''$  与  $O'A$  之间的夹角.

## 6 结 论

本文在磷酸电解液中, 圆形铝箔为阳极, 碳棒作为阳极氧化的对电极, 采用电学化学阳极氧化法制备 AAO 薄膜, 研究了碳棒对电极的导电机制. 实验发现, 保持其他实验条件不变, 当氧化电压小于 110 V 时, AAO 薄膜呈现单一结构色, 当氧化电压达到 110 V 以上时, AAO 薄膜呈现出彩虹环形结构色, 并随着氧化电压增大彩虹环的数量增加. 通过 SEM 对 AAO 薄膜微结构进行测试及分析, 无论氧化电压高于还是低于 110 V, 薄膜厚度均呈现出从圆形薄膜中心沿半径方向向外递减. 由此推测, 碳棒电极表现出“准点电极”的特性. 当氧化电压小于 110 V 时, 由于制备的氧化铝薄膜沿径向的厚度梯度较小, 导致薄膜上下表面反射光干涉波长的变化不能跨越同一颜色光对应的波长范围, 所以薄膜整体呈现单一颜色; 当氧化电压大于 110 V 时, 制备的氧化铝薄膜沿径向的厚度梯度较大, 导致薄膜上下表面反射光干涉波长的变化跨越多种颜色光对应的波长范围, 所以薄膜整体呈现彩虹环形结构色; 随着氧化电压增大, 制备的薄膜厚度梯度越大, 故彩虹环的数量及颜色增多. 随后利用碳球作为氧化对电极进行实验, 制备的 AAO 薄膜宏观光学特性和微观结构表征结果, 验证了碳棒“准点电极”特性的正确性. 最后推导出在“准点电极”情况下圆形氧化铝表面的电流密度分布公式, 该公式对“准点电极”氧化过程中形成的非均匀电场微区电流进行了定量分析. 根据公式可知, 在同

一次实验中, 铝箔中心处的电流密度最大, 因此氧化初期该区域温度升高最快. 温度的升高又进一步促进了该区域电流密度的增加, 包括成膜电流密度和溶解电流密度的提高. 随着氧化过程的推进, 样品中心与边缘之间的电流密度梯度逐渐加大, 导致薄膜表面呈现出从中心向膜半径方向电流密度逐渐减小的分布规律. 该规律很好地解释了实验中观察到的环形结构色现象. 在此基础上, 我们设计了巧妙的实验方案, 揭示了碳棒“准点电极”位置选择的原则, 即遵循两极间电阻最小的原则, 从而实现了电极布置和氧化效果的优化.

## 参考文献

- [1] Kushnir S E, Napolskii K S 2018 *Mater. Des.* **144** 140
- [2] Liu S X, Tian J L, Zhang W 2021 *Nanotechnology* **32** 222001
- [3] Amouzadeh Tabrizi M, Ferré-Borrull J, Marsal L F 2020 *Microchim. Acta* **187** 230
- [4] Dolbik A V, Sasinovich D A, Zavadskii S M, Golosov D A, Meledina M V, Rabatuev G G, Lazarouk S K 2025 *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **61** 333
- [5] Acosta L K, Law C S, Santos A, Ferré-Borrull J, Marsal L F 2022 *APL Photonics* **7** 026108
- [6] Ruiz-Clavijo A, Caballero-Calero O, Martín-González M 2021 *Nanoscale* **13** 2227
- [7] Pappas J M, Thakur A R, Dong X Y 2020 *Mater. Des.* **192** 108711
- [8] Szwachta G, Januszevska B, Włodarski M, Norek M 2023 *Appl. Surf. Sci.* **607** 155031
- [9] Li P Z, Zhang Y, Zhang J Z, Liu L, Wang S, Liu R, Song Y, Zhu X F 2024 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **34** 2918
- [10] Sun X D, Guo X, Zhang J H, Wu J, Shi Y, Sun H Y, Pan C F, Pan L J 2024 *Rare Met.* **43** 5410
- [11] He C Y, Qin L Y, Zhang S Y, Chen B Y, Zhu J Q, Lin F, Zhu X F 2024 *Ceram. Int.* **50** 30906
- [12] Qi Y K, Yang S M, Li X, Xu Q, Gu J J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 017801 (in Chinese) [岂云开, 杨淑敏, 李欣, 徐芹, 顾建军 2022 物理学报 **71** 017801]
- [13] Evertsson J, Vinogradov N A, Harlow G S, Carlà F, McKibbin S R, Rullik L, Limpé W, Felici R, Lundgren E 2018 *RSC Adv.* **8** 18980
- [14] Kim B, Youn Y, Park Y S, Moon D N, Kang K, Han S, Lee J S 2016 *Scr. Mater.* **122** 102
- [15] Roslyakov I V, Gordeeva E O, Napolskii K S 2017 *Electrochim. Acta* **241** 362
- [16] Bialek E, Włodarski M, Norek M 2020 *Materials* **13** 3185
- [17] Kant K, Low K S, Marshal A, Shapter J G, Losic D, 2010 *Appl. Mater.* **2** 3447
- [18] Yang S M, Han W, Gu J J, Li H T, Qi Y K 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 076102 (in Chinese) [杨淑敏, 韩伟, 顾建军, 李海涛, 岂云开 2015 物理学报 **64** 076102]
- [19] Yang S M, Wang A, Lin X M, Qi Y K, Shi G C, Han W, Gu J J 2024 *Crystals* **14** 1102
- [20] Yang S M, Wang A, Li X, Shi G C, Qi Y K, Gu J J 2022 *Molecules* **27** 4932
- [21] Brzózka A, Brudziński A, Jeleń A, Kozak M, Wesół J, Iwaniec M, Sulka G D 2021 *Mater. Sci. Eng., B* **263** 114801

- [22] Jang W K, Kang Y S, Seo Y H, Kim B H C 2025 *Coatings* **15** 1260
- [23] Li G D, Wang Q, Deng B X, Zhang Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 247802 (in Chinese) [李国栋, 王倩, 邓保霞, 张雅晶 2014 物理学报 **63** 247802]
- [24] Qiu Y, Ouyang M, Hu B, Yang W B, Gai Y H, Deng C, Zhang W X 2023 *J. Jilin Univ. (Inf. Sci. Ed.)* **41** 952 (in Chinese) [邱宇, 欧阳敏, 胡斌, 杨文博, 盖永浩, 邓聪, 张文祥 2023 吉林大学学报(信息科学版) **41** 952]
- [25] Thompson G E, Wood G C 1983 *Academic Press* **23** 269

## Conductive behavior and mechanism of carbon rods during preparing porous aluminum oxide by anodization\*

YANG Shumin LI Xin GU Jianjun<sup>†</sup> QI Yunkai<sup>‡</sup>

(School of Physics and Electronic Engineering, Hebei Minzu Normal University, Chengde 067000, China)

(Received 1 August 2025; revised manuscript received 27 October 2025)

### Abstract

Porous anodic aluminum oxide (AAO) films, due to their excellent dielectric, mechanical, and optical properties, have been widely used in electronic devices, catalytic supports, and optical materials. Anodization is the primary method for fabricating high-quality porous AAO films. The conductive behavior and mechanism of commonly used carbon rod counter electrodes are significant factors influencing the microstructure and properties of the films. In this study, a phosphoric acid solution with a mass fraction of 6% is used as the electrolyte, circular aluminum foil serves as the anode, and carbon rods are used as the counter electrodes spaced 15 cm apart. The oxidation time is fixed at 40 s. The conductive behaviors of the carbon rod under oxidation voltages ranging from 100 to 140 V are experimentally investigated. The results show that the pore depth and diameter of the AAO film symmetrically decrease from the film center toward the edges. When the oxidation voltage is below 110 V, the gradients of pore depth and diameter from the center outward are relatively small, resulting in a macroscopically uniform structural color. At an oxidation voltage of 110 V, the gradients of pore depth and diameter increase significantly, resulting in iridescent concentric ring structural colors. As the voltage increases further, the gradients become more pronounced, the number of structural color rings increases, and the visible color gamut significantly broadens. Electromagnetic and electrochemical theories are utilized to calculate the conductive behaviors of the carbon rod under different oxidation voltages and to analyze its conduction mechanism. The carbon rod is found to exhibit “quasi-point electrode” conductive characteristics, with the selection of point electrode positions on the carbon rod following the principle of minimizing the resistance between the two electrodes. This finding not only enriches the electrochemical theory of anodization but also provides theoretical and experimental support for fabricating multifunctional AAO films.

**Keywords:** porous anodic aluminum oxide, quasi-point electrode, current density gradient, structural color modulation

DOI: [10.7498/aps.75.20251029](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251029)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251029](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251029)

\* Project supported by the Chengde Applied Technology Research and Development and Sustainable Development Agenda Innovation Demonstration Zone Special Science and Technology Program, China (Grant No. 202305B090) and the Chengde Science and Technology Innovation Department Huizhi Leading Innovation Science and Technology Project, China (Grant No. HZLC2024019).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jjungu@hbun.edu.cn](mailto:jjungu@hbun.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [qiyunkai@126.com](mailto:qiyunkai@126.com)

## 阳极氧化制备多孔氧化铝过程中碳棒导电行为与机制

杨淑敏 李欣 顾建军 邕云开

### Conductive behavior and mechanism of carbon rods during preparing porous aluminum oxide by anodization

YANG Shumin LI Xin GU Jianjun QI Yunkai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010802 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251029

CSTR: 32037.14.aps.75.20251029

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251029>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

热塑性聚酰亚胺/氧化铝三明治结构柔性电介质薄膜的设计制备及其高温介电储能性能

Design, fabrication, and high-temperature dielectric energy storage performance of thermoplastic polyimide/aluminum oxide sandwich-structured flexible dielectric films

物理学报. 2024, 73(17): 177701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240838>

基于阳极氧化铝模板增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光研究

Enhancement of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  up-conversion luminescence based on anodized alumina template

物理学报. 2024, 73(3): 037803 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231405>

氧化铝表面二次电子发射抑制及其在微放电抑制中的应用

Secondary electron emission suppression on alumina surface and its application in multipactor suppression

物理学报. 2023, 72(10): 107901 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222404>

溶胶-喷雾法制备多壁碳纳米管增强氧化铝基复合材料及性能研究

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube reinforced alumina composites by sol-spray method

物理学报. 2022, 71(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211043>

体空位缺陷对氧化铝二次电子发射特性的影响分析

Analysis of effect of bulk vacancy defect on secondary electron emission characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$

物理学报. 2024, 73(15): 157902 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240577>

电极材料及偏压极性对氧化物介质击穿行为的影响及机制

Effects of electrode materials and bias polarities on breakdown behaviors of oxide dielectrics and their mechanisms

物理学报. 2021, 70(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201262>