

# 预处理对 PAA 膜制备的影响

陈虹,张进喜,汤秀华

(四川理工学院材料与化学工程学院,四川 自贡 643000)

**摘要:**利用两步阳极氧化法制备多孔氧化铝膜,以膜的孔直径、孔密度和膜厚等作为膜质量指标,探讨预处理膜制备的影响;利用扫描电镜,X—射线衍射观察不同条件下氧化膜的微观结构。结果表明:经过高温退火和电化学抛光等预处理,能够得到质量较高的膜,孔直径为 55 ~ 60 nm,孔间距为 90 ~ 95 nm,膜厚度为 8.5 ~ 9  $\mu\text{m}$ ,孔密度高达  $1.28 \times 10^{10}$  个/ $\text{cm}^2$ 。

**关键词:**高温退火;电化学抛光;阳极氧化

**中图分类号:**TG174.4

**文献标志码:**A

## 引言

纳米线,准一维纳米材料,是指直径在纳米范围(1 ~ 100 nm)而长度可达微米量级或更长的线性纳米材料<sup>[1-3]</sup>。纳米线作为纳米材料中的重要一员,其奇特的光、电、磁性能引起凝聚态物理界、化学界及材料科学界科学家们的关注,而成为当今材料研究的前沿。纳米线的制备方法很多,其中模板法最为常见。到目前为止,人们用多孔氧化铝模板合成各种金属、半导体、有机高分子等纳米材料<sup>[4-7]</sup>。多孔阳极氧化铝(PAA)模板合成技术是近年发展的纳米结构材料组装的最重要的技术之一。

铝的阳极氧化研究涉及众多学科,如物理化学、金属学、电介质物理学、电化学、微电子学、固体物理学等,属与多学科交叉融合的基础研究项目。而研究者一般只对其感兴趣的应用领域进行相对片面的研究<sup>[8-11]</sup>,很少对其基础理论进行系统而全面的研究。同时由于各个领域的应用背景差异比较大,很难找到共同的切入点。

自从对铝阳极氧化膜进行研究以来,国外许多知名学者对阳极氧化铝薄膜的研究从未间断过,但始终不能

成体系。直到 Keller, Hunter 和 Robinson 提出了 KHR 模型<sup>[12]</sup>,国外的铝阳极氧化膜研究才进入了系统研究阶段,此后开始快速发展。特别是进入 21 世纪,日本的 Masuda 研究小组发表了很多关于铝阳极氧化机理和 PAA 型氧化膜的自组织过程的研究论文<sup>[13-14]</sup>。而国内的研究大多围绕金属的防腐理论,对氧化膜的形成动力学、物理性能和铝阳极氧化铝膜形成机理的研究很少<sup>[15-17]</sup>。以上众多的研究表明,铝阳极氧化机理和 PAA 型氧化膜规则多孔道的形成机理还是一个有待深入研究的课题。正如王明泉等教授在其专著中指出:关于铝阳极氧化膜的生长机制和影响因素仍是一个十分重要的课题<sup>[18]</sup>。

本研究采用两步阳极氧化法制备出了多孔阳极氧化铝膜,并采用高电压瞬时脉冲法分离出了较完整的多通孔膜,通过 XRD、SEM 和金相显微镜对其进行成分和微观形貌的表征,讨论退火和抛光等预处理对多孔阳极氧化铝膜制备的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

铝片(中诺新材)纯度:99.999%;尺寸:15 × 10 ×

收稿日期:2014-04-14

基金项目:四川理工学院研究生创新基金(B20306)

作者简介:陈虹(1961-),女,四川自贡人,教授,主要从事化工方面的研究,(E-mail)1640980889@qq.com

0.3 (mm), 备用。

## 1.2 实验过程

### 1.2.1 铝片预处理

(1) 备用铝片依次经  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  和蒸馏水超声清洗 15 min, 去除表面油脂, 自然风干, 备用。

(2) 退火处理: 将清洗后的铝片于马弗炉中 500 °C 高温 4 h, 等待冷却。

(3) 电化学抛光: 以退火处理的铝片为阳极, 石墨电极作为阴极, 进行电化学抛光, 抛光液组成为高氯酸和乙醇 ( $V:V=1:4$ ), 抛光时间为 5 min。

(4) 侵入 6% 的 NaOH 溶液中去铝片表面自然生成的氧化层, 最后再用大量蒸馏水冲洗干净。

### 1.2.2 阳极氧化

将处理后的铝片做阳极, 同样大小的铝片做阴极, 以 0.4 mol/L 的草酸溶液为电解液, 在电压 35 V、温度 35 °C 下氧化 3 h, 氧化过程中用搅拌器搅拌, 使得溶液的温度和溶液分布均匀, 得到一次氧化铝膜。将得到的一次氧化模板侵入温度为 60 °C 的 6.0% (wt) 磷酸和 1.8% (wt) 的三氧化铬混合液中超声 30 min, 去除表面的多孔层。取出后用大量蒸馏水冲洗, 进行 2 次阳极氧化。第二次氧化时间为 5 h, 其它条件与第一次相同。

### 1.2.3 扩孔处理

将样品侵入 0.3 mol/L 的磷酸扩孔液中, 扩孔处理 30 min。

### 1.2.4 分离 PAA 膜

为了得到通孔的 PAA 膜, 将扩孔后的模板置于 72.0% (w/w)  $\text{HClO}_4$  和 18% 无水乙醇的混合液中, 用高于氧化电压 5 V 的电压进行 3 s 的瞬时电压脉冲, 多孔层便会与氧化物阻挡层分离开来, 形成通孔 PAA 膜, 用丙酮和蒸馏水冲洗单独的 PAA 膜, 检验膜的质量。

## 1.3 膜质量表征

### 1.3.1 孔径的的测量

用泡压法测量膜的最大孔径, 测量时先将膜浸泡在水中, 使其微孔完全被水浸透润湿, 再将湿膜置于膜夹上, 缓慢提高压力, 当出现第一串气泡时, 此时的压力就是与膜最大孔径对应的压力。

根据 Laplace 方程描述, 可以得到膜最大孔径与其对应的压力的关系:

$$R_{\max} = \frac{2\delta\cos\theta}{P}$$

其中,  $\delta$  为用于测试的液体的表面张力; 当用水作为测试液体时,  $\theta$  为 0, 表面张力  $\delta$  可做恒值, 大小为 71 dyn/cm;  $P$  为最大孔直径对应的压力。

### 1.3.2 孔密度的测定

孔密度是通过扫描电镜 (SEM) 照片得到, 选用扫描附件对样品进行观测, 在不同的位置及放大倍数下拍照。孔密度的测量是在电镜照片的不同位置取一固定面积大小, 计算其孔数, 获得单位面积的孔数; 将不同位置上的孔数取平均值, 得到膜的平均孔密度。

### 1.3.3 膜厚度的测定

膜厚度的测定是通过电子扫描显微镜 (SEM) 观测阳极氧化铝膜的纵切面照片, 得到膜的厚度。

### 1.3.4 膜表面形貌的观察

本实验利用电子扫描显微镜观测膜表面的形貌特征, 由于纯氧化膜不导电, 所以要在去除铝基底前进行电镜观察。在观察其形貌的同时, 进行 XRD 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 退火处理对铝样品表面的影响

#### 2.1.1 退火处理对晶粒的影响

高纯铝片在生产、加工成型过程中, 由于人为、非人为原因, 造成成品内产生不均匀结晶、膨胀或者收缩, 结果使得成品内产生内应力。

轧制态的铝样是多晶结构, 内部含有大量位错、空位或其它形式的缺陷 (图 1), 金属表面的原子也由于缺少一半的相邻原子, 使得其具有比内部原子较高的能量。而位错原子所在位置一般都是处于更高能态, 氧化时由于其需要的能量较小, 将首先在这些地方随机生成核, 以平衡体系能量, 这些错位原子所在的位置对孔的生长会产生强制作用, 进而破坏孔生成过程中孔与孔之间的公平竞争机会, 致使自组织效应减弱, 降低孔的有序度。

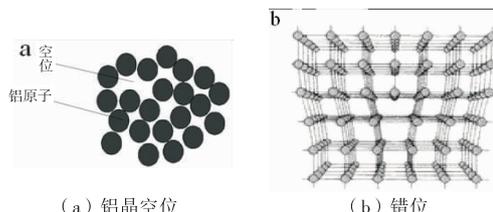


图 1 缺陷示意图

图 2(a) 为退火处理前, 铝样品晶粒内含大量原子空位。经过高温退火处理时, 铝样品中的铝晶粒将产生运动, 由图 2(b) 可以看出, 退火后铝多晶体中的空位减少, 晶粒中的缺陷减少, 在阳极氧化过程中, 晶粒的自组织作用会相对增强, 从而有助于在较大范围内增加阳极氧化铝膜表面孔洞的有序度。

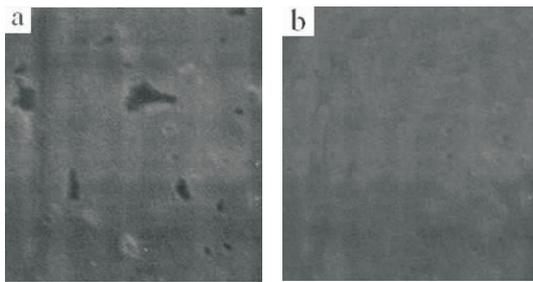
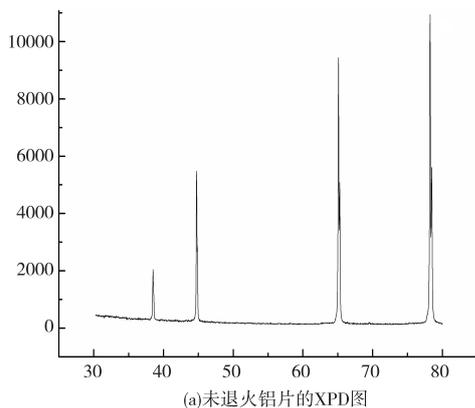


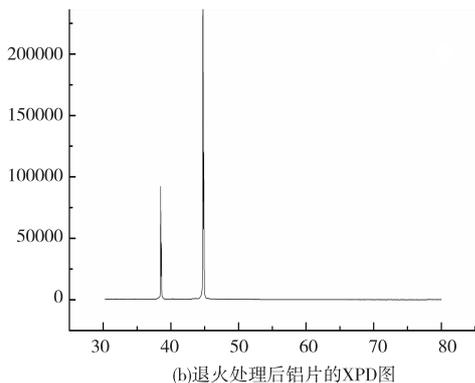
图2 铝样品 SEM 图

### 2.1.2 退火对多孔膜有序度的影响

样品高纯铝片经过机械加工后,内部是多晶结构,在经过了 500 °C, 4 h 的高温退火处理以后,内部的晶型发生了转变,如图 3 所示。



(a)未退火铝片的XPD图



(b)退火处理后铝片的XPD图

图3 铝片 XRD 图

图 3(a) 和图 3(b) 分别显示出了铝片没有退火处理和经过退火处理的 XRD 表征结果。由图 3(a) 可以看出,没有经过退火的高纯铝样品共 4 种形态,而由图 3(b) 可以看出经过了高温退火处理后,  $2\theta$  在  $65^\circ$ 、 $78^\circ$  等 2 处的特征峰消失,  $38^\circ$ 、 $45^\circ$  等 2 处的特征峰明显加强,说明铝片的晶型由于高温作用,发生了转化,准晶和非晶结构转变成了  $\alpha$  和  $\beta$  晶型。通过两步阳极氧化,分别由退火和未退火 2 种铝片在相同条件下以草酸为电解液制得的多孔氧化铝膜,分别如图 4 和图 5 所示。

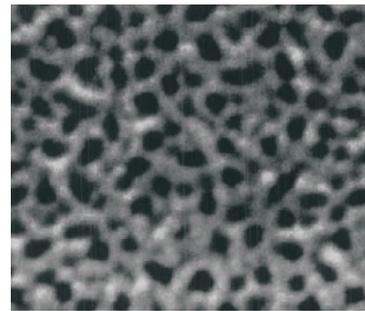


图4 未经过退火铝片生成的多孔膜

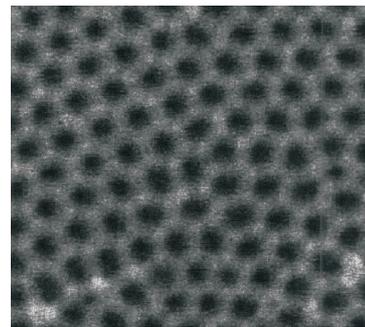


图5 经过退火铝片生成的多孔膜

由图 4 可以看出,未经过退火的铝样品制得的膜孔径大小不均匀,有序度不高,而图 5 可以看出铝片经过高温退火后,制得的多孔膜有序度高,且孔径大小统一,孔直径为 55 ~ 60 nm,孔间距为 90 ~ 95 nm,膜厚度为 8.5 ~ 9  $\mu\text{m}$ ,孔密度高达  $1.28 \times 10^{10}$  个/ $\text{cm}^2$ 。通过对比预处理是否经过高温退火处理得到的多孔膜,可以看出退火对于阳极氧化的必要性。

经过退火铝片生成的多孔膜有序度高,其主要原因是:(1) 高温退火使得铝晶体的晶型发生了改变,由多晶和非晶结构转变成较为统一的  $\alpha$ 、 $\beta$  晶型,而氧化铝膜中铝的晶型为  $\beta'$  型。 $\beta'$  型介于  $\alpha$  型和  $\beta$  型之间,可以由  $\alpha$ 、 $\beta$  型通过较低能量转变;(2) 高温退火使得铝样品中的分子空位、错位等缺陷得以大幅度减少,甚至消失,在阳极氧化开始阶段,电流密度得以分布均匀,自组织作用增强,有利于形成较为有序的纳米孔洞原核。

### 2.2 电化学抛光对铝样品表面的影响

对退火处理过的铝样品进行电化学抛光,采用金相显微镜对原始铝样品和电化学抛光后的铝样品进行分析(图 6)。

原始的铝片经过高温退火以后,表面非常的粗糙,存在大量的条纹以及凸凹不平(图 6(a))。在 3 V 电位条件下,经过电抛光后高纯铝样品表面粗糙度有所减少,但是仍然非常粗糙,而且还存在有大量的凸凹处,这表明此时正处于活化溶解区(图 6(b))。随着抛光电位

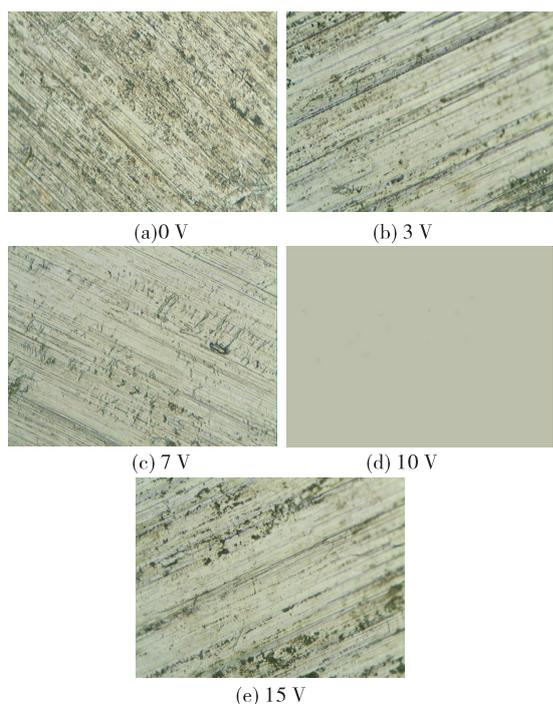


图 6 退火后的铝样品金相图

的增大,当抛光电位达到 7 V 时,高纯铝样品表面的粗糙度以及凸凹不平处进一步下降,样品表面趋于平整,此时正处于电化学抛光的第二个阶段,即钝化区(图 6(c))。当电抛光电位进一步增大,达到 10 V 时,高纯铝样品表面平整度最好,样品表面几乎看不到条纹划痕以及凸凹不平,说明此时的电抛光已经进入了第三阶段,即极限电流区(图 6(d))。当抛光电位进一步增大,达到 15 V 的时间,可以明显看到高纯铝样品表面从新出现了斑点以及条纹,而且其表面粗糙度明显高于 10 V 电位时的高纯铝。这是由于电位增大,除了高纯铝发生溶解外,阳极附近的  $\text{OH}^-$  等离子开始发生放电反应,生成了氧气,此时氧气在铝样品表面停留,而且发生气泡溢出移动现象,造成了抛光过程中铝样品表面粗糙度增加(图 6(e))。抛光的优点主要在于它能够使氧化(一次和二次)过程更加稳定,因为它去除了绝大部分的表面缺陷,抑制了电解电流在缺陷处的聚集导致的样品烧毁。

### 3 结论

通过对阳极氧化铝膜的多孔层以及微观结构的研究,得到如下结论:

(1) 高温退火预处理,会减少高纯铝内部的缺陷,减少铝内部应力,同时会使得铝的晶型发生转变,由不定

形态转变为  $\alpha$  晶型和  $\beta$  晶型,有利于多孔氧化膜有序度的提高。

(2) 电化学抛光预处理,去除了绝大部分的表面缺陷,抑制了电解电流在缺陷处的聚集,能够使阳极氧化过程更加稳定;同时由于抛光后形成的镜面,也会增加多孔膜的有序度。

### 参考文献:

- [1] Mourik V, Zuo K, Frolov S M, et al. Signatures of Majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices[J]. *Science*, 2012, 336 (6084): 1003-1007.
- [2] 姚会军, 刘杰, 段敬来, 等. 重离子径迹模板法合成银纳米线[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(4): 489-492.
- [3] Yan H, Choe H S, Nam S W, et al. Programmable nanowire circuits for nanoprocessors[J]. *Nature*, 2011, 470(7333): 240-244.
- [4] 孔超, 胡中爱, 赵红晓, 等. 模板法合成 Ag 纳米线阵列[J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 41(6): 47-49.
- [5] Choi S M, Kim J H, Jung J Y, et al. Pt nanowires prepared via a polymer template method[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(19): 5804-5811.
- [6] Teng D, Wu L, He W, et al. High-Density Silicon Nanowires Prepared via a Two-Step Template Method[J]. *Langmuir*, 2014, 30(8): 2259-2265.
- [7] 李玉山, 刘海斌, 赵浩达, 等. AAO 模板法制备的稀土 TbFe 合金纳米线及其磁学性能[J]. *磁性材料及器件*, 2013, 44(4): 19-23.
- [8] Zhou J, Deng S Z, Chen J, et al. Synthesis of crystalline alumina nanowires and nanotrees[J]. *Chemical physics letters*, 2012, 365(5): 505-508.
- [9] 姜健准, 张明森, 郭敬杭, 等. 介孔纳米氧化铝的制备、表征及其应用[J]. *工业催化*, 2013, 21(8): 37-40.
- [10] 郑弃非, 孙霜青, 温军国. 铝及铝合金在我国的大气腐蚀及其影响因素分析[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(6): 359-363.
- [11] 周和荣, 李晓刚, 董超芳. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展[J]. *装备环境工程*, 2006 (1): 1-9.
- [12] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features

- of oxide coatings on aluminum[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100(9):411-419.
- [13] Schwirn K, Lee W, Hillebrand R, et al. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hard anodization[J]. ACS nano, 2008, 2(2):302-310.
- [14] Ono S, Saito M, Asoh H. Self-ordering of anodic porous alumina induced by local current concentration: Burning[J]. Electrochemical and solid-state letters, 2004, 7(7):21-24.
- [15] 甄营, 王海, 姜宏伟. 阳极氧化铝模板表面自组装四方网格的形成研究[A]. 第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集[C]. 长沙: 中南大学出版社, 2010:409-411.
- [16] He S, Zhao Y, Wei M, et al. Fabrication of Hierarchical Layered Double Hydroxide Framework on Aluminum Foam as a Structured Adsorbent for Water Treatment [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 51(1):285-291.
- [17] 朱绪飞, 宋晔, 肖迎红, 等. 纳米多孔铝阳极氧化膜的形成机理研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(2):113-117.
- [18] 赵世华, 王峥, 王明泉, 等. 阳极氧化铝模板高有序孔的形成机理综述[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2014, 27(1):153-156.

## Influence of Pretreatment on PAA Membrane Preparation

CHEN Hong, ZHANG Jinxi, TANG Xiuhua

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** In this paper, PAA membrane is prepared by two-step anodic oxidation method, the influence of pretreatment on membrane preparation is researched based on the quality indicators of film which include hole diameter, hole density and thickness of film. The microstructure of PAA under different conditions is observed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that: through the pretreatments such as high temperature annealing, electrochemical polishing, and so on, the film with high quality can be got. Their hole diameters are about 55 nm ~ 60 nm, the pore pitches are about 90 nm ~ 95 nm, the membrane thicknesses are about 8.5 μm ~ 9 μm and the pore densities can reach up to  $1.28 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ .

**Key words:** high temperature annealing treatment; electrochemical polishing; anodic oxidation