

多通孔阳极氧化铝膜的制备

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:通过两步阳极氧化法由铝片制得高度有序的多孔氧化铝膜(PAA),采用高电压瞬时脉冲法分离出完整而独立的多通孔氧化铝模板。用 SEM 对其表面进行分析,结果表明用瞬时电压脉冲法可以很好地分离出完整的通孔膜,且膜质量很高。孔直径为 40~50 nm,孔间距为 90~105 nm,膜厚度为 25 μm 左右,孔密度高达 1.34×10^{10} 个/ cm^2 。通过 4 次阳极氧化的时间电流密度曲线对比,表明两步阳极氧化可以制得高度有序的 PAA 膜。

关键词:氧化铝;两步阳极氧化;PAA 膜;瞬时电压脉冲

中图分类号: TB383

文献标志码: A

引言

多孔氧化铝膜(PAA)包含一系列的圆柱六边形孔洞,孔洞直径 40~200 nm 大小,孔密度达 $10^8 \sim 10^{11}$ 个/ cm^2 ,孔深达 0.1~300 μm ^[1-3]。孔密度和大小是由阳极氧化电压和电解液的种类所调控,而膜的厚度则可以通过阳极氧化过程中调节电流控制。正是由于这种材料的可控性和孔洞的有序性^[4],特别是它能够作为模板生产纳米点、纳米线、纳米棒,其已经引起了人们越来越多的兴趣与关注^[5-7]。在过去的几十年里,为了生产或者改善多孔氧化铝膜,人们提出了许多的方法:Thompson 最早在“Thin solid film”上发表了一篇关于铝生成阳极氧化铝膜的文章^[8]。Masuda 提出了两步氧化成型生产阳极氧化铝膜的方法^[9-10]。最近,人们发现,改变传统的工艺条件可以得到三角形和多边形的氧化铝孔洞^[11-12]。制备薄膜的工艺条件对最终阳极氧化薄膜的质量影响很大。为制备高度有序的 PAA 膜,系统地研究工艺

条件对膜质量的影响至关重要。目前,已经有了大量有关氧化铝薄膜制备方面的报告,但它们大都集中在讨论电压、电解液种类和氧化时间等工艺参数对膜质量的影响^[13-15],以及一些关于 PAA 形成机理的文献^[16-17],而有关氧化次数对膜质量影响以及膜分离技术方面的报告却很少。

本文利用阳极氧化的方法,制得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,讨论了两步阳极氧化法对于生成高质量 PAA 膜的合理性,并且分析了脉冲法的优势所在。

1 实验部分

1.1 实验原理

预处理的铝片经过一次氧化,由铝片生成带有多孔氧化层的模板(图 1(a))。化学侵蚀法去除第一次氧化的氧化层,只留下带有特殊痕迹的铝基底(图 1(b))。将铝基底进行 2 次阳极氧化,在原先孔核的基础上从新生成多孔层(图 1(c))。将 2 次氧化模板进

收稿日期:2013-09-19

基金项目:四川理工学院研究生创新基金项目(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

行脉冲分离,得到多通孔层(图 1(d))和带基底的阻挡层(图 1(e))。

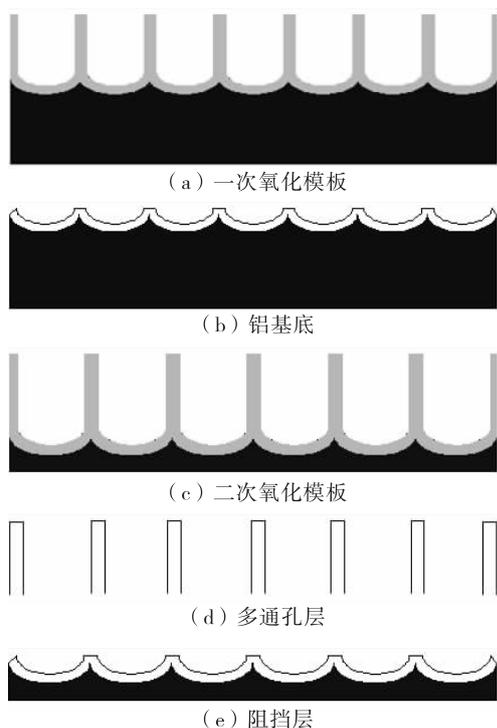


图 1 制备原理图

1.2 实验材料

铝片(中诺新材),尺寸(mm): $50 \times 30 \times 0.3$,备用。

1.3 铝片预处理

备用铝片依次经 CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 蒸馏水超声清洗 15 min, 去除表面油脂, 再侵入 6% 的 NaOH 溶液中去除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。

1.4 阳极氧化

将处理好的铝片做阳极, 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、35 °C 下氧化 3 小时, 氧化过程中用搅拌器搅拌, 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 CrO_3 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。重复以上实验步骤, 进行 4 次阳极氧化。

1.5 扩孔处理

将样品侵入 0.3 mol/L H_3PO_4 扩孔液中, 扩孔处理

30 min。

1.6 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) 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, 多孔层变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。用仪器检验膜的质量。

2 结果与讨论

2.1 氧化物阻挡层及孔洞的生成

图 2 为 4 次阳极氧化过程中的电流密度与时间之间的关系, 由图 2 中曲线可以看出生成有序多孔氧化铝膜过程的孔生长信息。第一区域, 随着阳极电压作用在铝基底上, 孤立的阻挡层快速形成。随着氧化物阻挡层的生成, 电极电阻迅速增加, 导致了电流的急剧减小。当氧化物阻挡层的厚度达到一定值时, 电流达到最小值。同时电阻产生的局部热促使绝缘的阻挡层开始溶解, 导致了孔洞原核的出现。局部孔的增长和局部阻挡层的溶解过程使得电流缓慢的增大。当孔生长到一定时候, 电流达到恒定值, 此时氧化物阻挡层的生成率与孔底部阻挡层的溶解率相当。

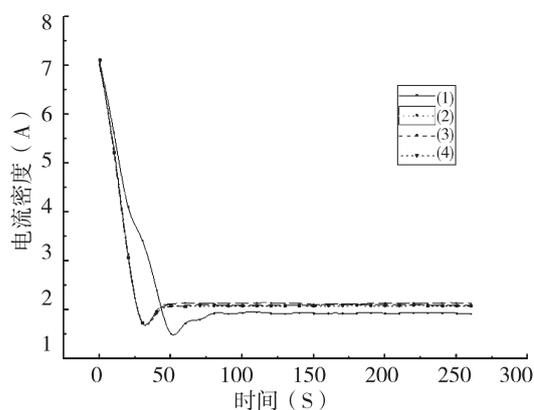


图 2 电流密度随时间的变化曲线

2.2 两步氧化对于形成高度有序纳米孔的合理性

两步阳极氧化法使铝片变成带基底的多孔氧化铝膜后, 在含有 HClO_4 和无水乙醇的溶液中, 在 15 °C 恒温下, 用高于氧化电压 5 V 的电压给其 3 s 的阳极脉冲, 使 PAA 膜完全从阻挡层上分离下来。SEM 观察其顶面结构(图 3(a))、底部结构(图 3(b))和纵截面(图 3(c)),

孔直径 40 ~ 50 nm, 孔间距 90 ~ 105 nm, 膜厚度的 25 μm 。

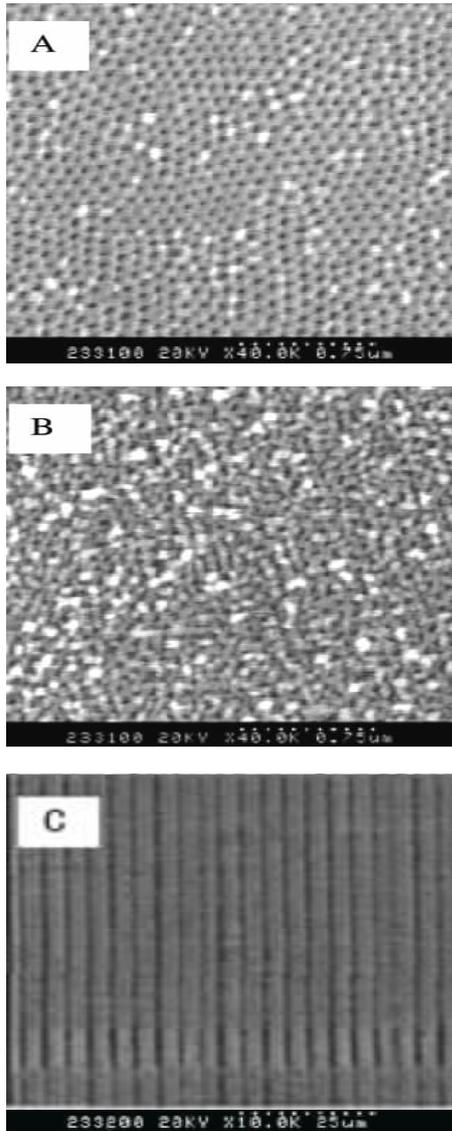


图3 通孔 PAA 膜的表面

由图3可以看出两步氧化得到的阳极氧化铝膜经高电压脉冲分离后,得到的PAA膜上的孔洞大部分都是上下贯通的,图3(a)可以看出,膜上的孔洞分布比较均匀,孔直径大小基本一致,说明膜的质量比较好。结合图2中的4次阳极氧化时的电流曲线,可以得出2次阳极氧化对于生产高质量的PAA膜是合理的,一次氧化产生的孔洞分布不均匀,3次以上的氧化会造成资源的浪费。

2.3 高电压瞬时脉冲分离技术的优越性

膜的电分离过程中,存在有三个明显的优势。首先,孔的尺寸能得到有效地控制,而以前的化学方法都

不可避免的会使孔壁溶解使得孔径增大;其次,该过程中的电解液为 HClO_4 和乙醇,它们都是环境友好型化合物,且不含有重金属离子,不会带来膜和环境的重金属污染;最后,相比于传统的化学方法,该方法更加的方便,快捷。

3 结 论

(1)本方法能够很方便快捷的由铝片生成多通孔PAA模板。

(2)两步阳极氧化足够用来生产具有良好有序孔洞的PAA膜。

(3)用瞬时电压脉冲法可以很好地分离出完整的通孔膜,且膜质量很高。孔直径为40 ~ 50 nm,孔间距为90 ~ 105 nm,膜厚度为25 μm ,孔密度高达 1.34×10^{10} 个/ cm^2 。

参 考 文 献:

- [1] 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.
- [2] Diggle J W, Downie T C, Goulding C W. Anodic oxide films on aluminum[J]. Chemical Reviews, 1969, 69(3): 365-405.
- [3] 闫金良. 多孔阳极氧化铝薄膜的结构和特性[J]. 光子学报, 2005, 34(10): 1531-1533.
- [4] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 孟国文, 张立德. 金属氧化物纳米点薄膜的模板法合成[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, 20(1): 69-72.
- [6] 韩红梅, 王太宏. 纳米线、纳米管的制备、表征及其应用[J]. 微纳电子技术, 2002, 10(5): 1-10.
- [7] 姜国华, 姜继森. 金属氧化物纳米线和纳米棒的制备及应用[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 753-758.
- [8] Thompson G E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications[J]. Thin solid films, 1997,

- 297(1):192-201.
- [9] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step[J]. Science, 1995, 268:1466-1468.
- [10] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(19):2770-2772.
- [11] 兰燕娜, 杜银霄, 朱会丽, 等. 多孔硅在 30 ~ 180°C 温区光致发光谱的研究[J]. 光子学报, 2004, 33(12): 1141-1144.
- [12] 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[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 湖南长沙, 10月15日-18日, 2010:83-87.
- [13] 张勇, 冯辉, 金远锋, 等. 多孔铝阳极氧化膜的制备及膜孔的影响因素[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(3):9-12.
- [14] 杨培霞, 张新梅, 安茂忠, 等. 氧化电压对多孔阳极氧化铝膜结构及形成的影响[J]. 电镀与环保, 2008, 28(4):28-30.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 张璐, 姚素薇, 张卫国, 等. 氧化铝纳米线的制备及其形成机理[J]. 物理化学学报, 2005, 21(11):1254-1258.

Preparation of Porous Anodic Alumina Membranes

CHEN Hong, ZHANG Jinxi, TANG Xiuhua

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

Abstract: By two-step anodic oxidation method, the highly ordered porous alumina membrane (PAA) is prepared from aluminium, and the complete and independent porous alumina template is detached by transient pulse method from the aluminium base. Then its surface is analyzed by scanning electron microscope. The results show that the PAA film can be detached completely by transient pulse method, what's more, the quality of the film is very good. The hole diameter is 40 ~ 50 nm, holes' interval is 90 ~ 105 nm, the thickness of film is about 25 μm , and the density of holes is up to 1.34×10^{10} 个/ cm^2 . The contrast of the time-current densities curves of four times anodic oxidation shows that two-step anodic oxidation can produce highly ordered porous alumina membrane.

Key words: alumina; two-step anodic oxidation; PAA film; transient voltage pulse