

# 多孔阳极氧化铝薄膜的制备

## Fabrication of Anodic Alumina Membrane

魏 剑, 李克智, 李贺军, 李正佳, 付前刚

(西北工业大学碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

WEI Jian, LI Ke zhi, LI He jun, LI Zheng-jia, FU Qian gang

(C/C Composites Technology Research Center, Northwestern

Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 采用二次氧化的方法, 在短时间内制备了多孔阳极氧化铝薄膜 (Anodic Alumina Membrane, 简称 AAM), 借助扫描电子显微镜 (SEM), 能谱分析 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 等测试手段分析了氧化铝膜的微观形貌和晶体结构, 讨论了电解液温度波动和铝材表面缺陷对 AAM 表面形貌的影响。研究结果表明: 制备的多孔氧化铝薄膜是非晶态氧化铝, 在其表面孔径为 50~70 nm 的六边形孔洞分布均匀, 且垂直于薄膜表面平行生长。氧化过程中, 电解液温度的稳定有利于形成规则的孔洞阵列; 通过电化学抛光预处理, 可有效去除机械划痕, 避免薄膜表面沟壑状形貌的形成, 提高了孔洞分布的均匀性。

**关键词:** 阳极氧化铝; 薄膜; 孔洞阵列; 纳米材料

中图分类号: O464.542 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0056-04

**Abstract:** Anodic alumina membrane (AAM) was fabricated by two-step anodizing process in oxalic acid solution. The effects of electrolytic temperature and electropolishing on the final alumina textural properties were researched. The morphology and crystalline structure of the as-received AAM were investigated by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) system and x-ray diffraction (XRD). The highly ordered hexagonal pores grown in AAM with diameters of 50~70 nm and thickness of several tens of micrometers pack with each other closely and the AAM is an amorphous alumina structure. In addition, the stabilization of electrolytic temperature and electropolished treatment are propitious to form ideally ordered hexagonal pores in AAM.

**Key words:** anodic alumina; membrane; pores array; nanomaterial

具有规则纳米孔洞阵列的阳极氧化铝薄膜 (Anodic Alumina Membrane, 简称 AAM), 由于其独特的几何结构和纳米级的孔洞尺寸, 近年来在纳米材料及纳米电子器件<sup>[1]</sup>的制备方面得到了广泛的应用。以 AAM 作为模板, 人们已制备出各种金属<sup>[2,3]</sup>、半导体<sup>[4,5]</sup>、聚合物<sup>[6]</sup>等一维纳米材料和纳米点阵结构<sup>[7]</sup>。在采用电化学沉积<sup>[1,2]</sup>, 溶胶-凝胶<sup>[8]</sup>, 化学气相沉积<sup>[9]</sup>等方法制备纳米材料时, 氧化铝薄膜高度有序的孔洞阵列结构发挥了重要的空间限域作用。此外, 利用氧化铝薄膜也可以制备其他材料的纳米孔洞阵列的复型结构<sup>[10]</sup>。随着纳米技术, 特别是一维纳米材料的制备技术的进一步发展, 氧化铝薄膜的应用也日益广泛。因此, 有必要对高度有序的阳极氧化铝薄膜的制备进行深入的研究。而制备薄膜的工艺条件对最终阳极氧化铝薄膜的表面形貌影响很大。为制备出高度有序的 AAM, 系统地研究工艺条件对 AAM 表面形貌的影响至关重要。

目前已有大量关于氧化铝薄膜制备方面的文献报道, 但主要集中在讨论电压<sup>[15-17,19]</sup>、氧化时间<sup>[11,14,18]</sup>、电解液种类<sup>[11,20]</sup>等工艺参数对薄膜形貌的影响方面, 以及少量关于 AAM 形成机理<sup>[12]</sup>的文献。而关于氧化过程中电解液温度波动 (特别是弱酸条件下) 和电化学抛光预处理对薄膜形貌的影响报道甚少。

本工作采用二次阳极氧化的方法<sup>[2,13]</sup>, 在较短的氧化时间内制备了氧化铝薄膜, 讨论了电解液温度波动对氧化铝薄膜表面形貌的影响, 分析了铝板 (箔) 表面缺陷 (如机械划痕, 凹坑) 对最终表面形貌的影响机理。

## 1 实验方法

### 1.1 多孔阳极氧化铝薄膜的制备

将高纯铝 (纯度 99.95%, 质量分数, 厚 200 $\mu$ m) 制成一定尺寸的矩形, 用丙酮、乙醇去脂后, 真空条件下退火 3 h, 以获得粗大、均匀的晶粒。采用抛光和不

抛光两种方式进行比较实验。样品的抛光是在 16V 恒定电压条件下,将样品在高氯酸( $\text{HClO}_4$ )的乙醇溶液中电抛光数分钟,直至获得镜面般的抛光效果。

试样用蒸馏水清洗干净,于 0.3mol/L 的草酸水溶液中,进行一次氧化 5 h,氧化过程在电解液未冷却和冷却的两种条件下进行。然后将一次氧化制备的样品清洗干净,于 6% (质量分数,下同)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和 1.8%  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  水溶液中 60℃ 浸泡数小时,去除一次氧化过程形成的有序性较差的氧化铝层。再将剩余的铝基体,放入草酸溶液中进行二次氧化。氧化时间为 6 h,其他工艺条件与一次氧化相同。

二次氧化后形成的氧化铝薄膜,呈淡黄绿色,脆性较大。将氧化铝薄膜放入饱和的  $\text{HgCl}_2$  水溶液中,去除残余的铝基体。为了获得上下贯通的多孔氧化铝模板结构,还应将所制备的氧化铝薄膜在 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液中,30℃ 处理 30 min,以去除氧化铝薄膜的阻挡层,同时可增加多孔层中孔洞的直径。

### 1.2 测试方法

将制备好的氧化铝薄膜,用蒸馏水清洗干净,在空气中自然干燥。采用 JSM-6460 和 JSM-6300F 扫描电子显微镜(SEM)对喷金后的样品表面进行微观形貌分析。采用 X 射线能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)检测试样的元素组成和晶体结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化铝薄膜的微观形貌

氧化铝薄膜的制备过程中,多孔层始终同电解液接触,而铝基体保持干燥。在去除了铝基体和阻挡层后,称多孔层原来同阻挡层接触的一面为背面,同电解液接触的一面为正面。图 1a, b 分别为制得的氧化铝薄膜背面不同放大倍数的扫描电镜照片。由图可见,直径为 50~70 nm 的孔洞均匀分布于氧化铝模板表面,孔洞形状接近六边形,孔密度达到  $10^9 \sim 10^{10}$  孔/厘米<sup>2</sup>。从图 1c 可以看出,密堆排列的孔洞阵列垂直于薄膜表面平行生长,各孔洞之间很少互相连通,这有利于高质量一维纳米材料的合成。从图 1d 也可以清晰地观察到纳米孔洞阵列,但表面不平整、起伏较大。二次氧化过程中,氧化铝薄膜正面长期同草酸电解液接触,电解液的微观浓度起伏和温度起伏,造成氧化铝薄膜表面不同位置处的溶解不均匀,从而形成不平整的表面结构。

图 2a 为制备的阳极氧化铝薄膜的 EDS 能谱,可以看出样品中存在 Al 和 O 的原子,并且原子相对百分比接近 2:3,从而证明,制备的多孔薄膜为氧化铝。X 射线衍射结果进一步表明,阳极氧化铝薄膜为非晶态结构(图 2b)。

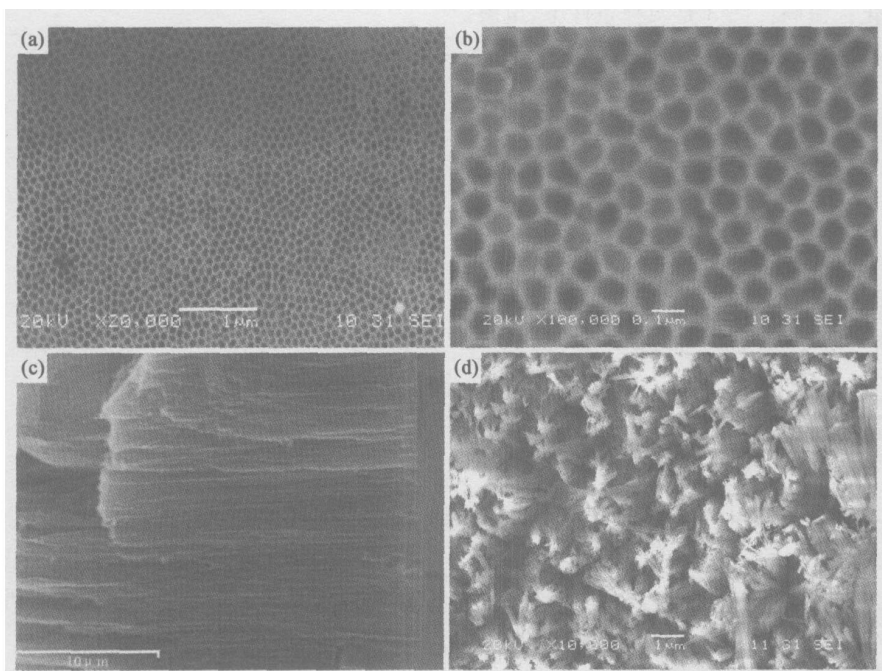


图 1 多孔阳极氧化铝薄膜的 SEM 形貌

(a) 低倍; (b) 高倍; (c) 截面; (d) 正面(同电解液接触面)

Fig. 1 Typical SEM images of anodic alumina membrane

(a) the bottom view at lower magnification; (b) higher magnification; (c) cross section view; (d) the top view

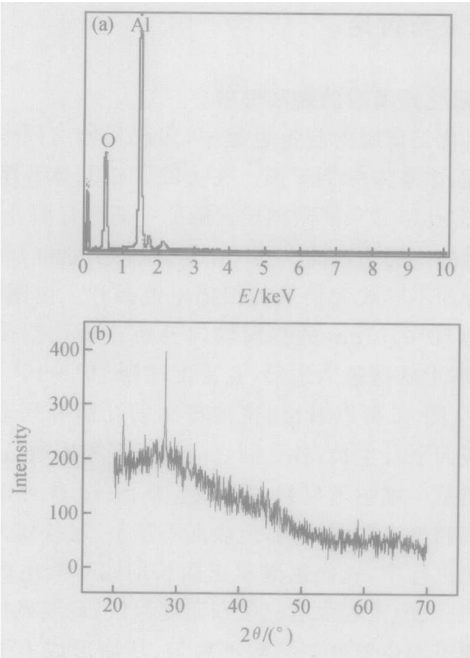


图 2 多孔阳极氧化铝薄膜的 EDS 能谱(a) 和 X 射线衍射分析结果(b)  
Fig. 2 Spot EDS spectra (a) and XRD spectrum (b)  
of anodic alumina membrane

2.2 电解液温度对氧化铝薄膜微观形貌的影响

温度的稳定对于形成具有规则纳米孔洞阵列的阳极氧化铝薄膜具有重要作用。分别在未冷却和冷却两种条件下, 制备氧化铝薄膜。图 3 是两种条件下, 电解液温度和电流密度随氧化时间的变化曲线。

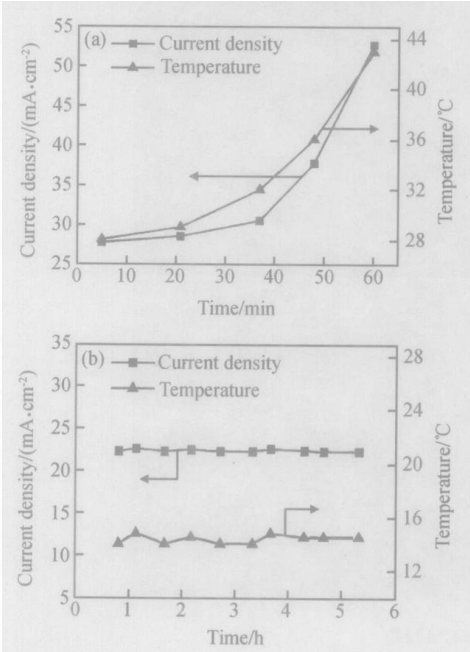


图 3 电解液温度和电流密度随氧化时间的变化曲线  
(a) 未冷却条件下; (b) 冷却条件下  
Fig. 3 Current density and temperature of electrolyte  
as a function of time without (a) and with cooling (b)

由图 3 可见, 在电解液未冷却条件下, 电解液的温度和电流密度, 随着时间的增加而急剧上升(图 3a)。该条件下制备的氧化铝薄膜的 SEM 照片如图 4 所示, 孔洞形状很不规则, 有序性较差。而电解液在冷却条件下, 电流密度虽然有所波动, 但总体比较平稳, 随着氧化时间的加长, 基本保持为一定值(图 3b)。冷却条件下制备的氧化铝薄膜的 SEM 照片如图 1a 所示, 可获得较为理想的多孔结构。

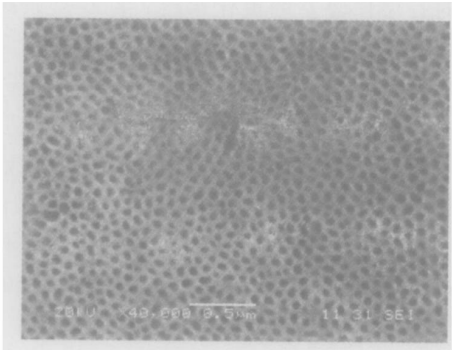
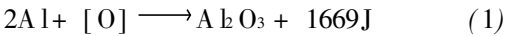


图 4 未冷却条件下制备的多孔阳极氧化铝薄膜  
的底面 SEM 照片  
Fig. 4 Typical SEM image of anodic alumina membrane  
synthesized by two step anodizing process method without  
controlling the temperature

氧化过程中, 阳极上始终发生如下的化学反应:



该反应是一放热过程, 在没有有效冷却的条件下, 会造成阳极表面局部温度过高, 随着反应的进行, 反应(1)所产生的热量不断积累, 使电解液温度开始缓慢升高。而电解液温度的升高促使草酸(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)在水溶液中电离常数的增大, 进而电流密度增大, 加速反应(1)的进行, 热量积累变快, 在较短的时间内使电解液温度迅速上升(实验过程中氧化 60 min, 电解液温度接近 50℃), 致使电解液温度过高, 反应无法继续进行, 影响氧化铝薄膜的稳定生长<sup>[14]</sup>。同时, 由于氧化时间较短, 也在一定程度上造成了阳极氧化铝薄膜结构的无序<sup>[14]</sup>。

采用微型空气泵对电解液激烈搅拌并冷却, 使反应(1)产生的热量迅速向外传递, 氧化过程中的电流密度和温度可以得到较好的稳定, 有利于形成规则的多孔氧化铝薄膜。

2.3 电化学抛光对氧化铝薄膜微观形貌的影响

高纯铝箔在阳极氧化之前, 或多或少的都存在表面缺陷(如机械划痕, 凹坑), 因此需进行电化学抛光处理, 以去除铝材表面主要因轧制、运输过程产生的微划痕。如对未经抛光处理的高纯铝箔直接进行阳极氧

化,所制备氧化铝薄膜的表面将会留有沿轧制方向的划痕(图 5a)。氧化过程中,由于划痕的诱导作用和电阻的影响,孔洞形成初期首先聚集在凹陷的划痕处,而周围孔洞形成较少。随着氧化过程的进行,划痕凹陷处由于孔洞较多,电解液中 $[O]$ 离子向 $Al_2O_3/Al$ 界面的迁移容易,该处氧化铝的生长速度相对其他地方较快,最终沿划痕处氧化铝不断生长、扩展,在去除铝基体后,形成连续的沟壑状形貌(图 5b)。

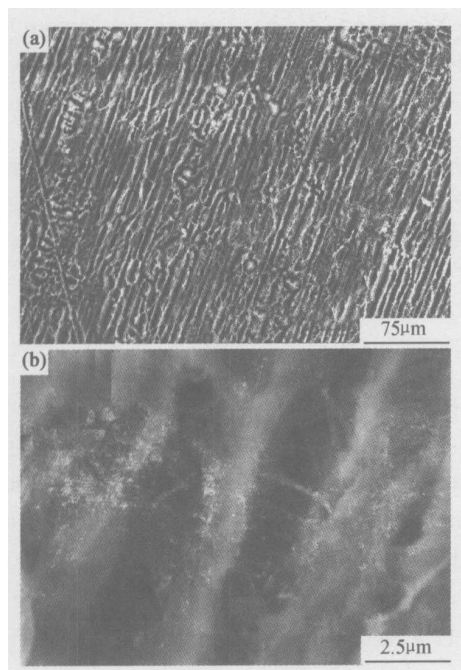


图 5 未抛光的高纯铝直接氧化后制备的氧化铝薄膜的表面 SEM 形貌 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 5 SEM images of anodic alumina membrane without electropolishing before anodizing at lower magnification (a) and higher magnification (b)

而采用电化学抛光预处理,能有效去除铝材表面的机械划痕和凹坑,使铝箔表面平整化(图 6a),然后再进行阳极氧化,可形成较规则的多孔结构(图 6b)。因此,机械划痕的诱导作用对于导致的沟壑状形貌的形成有关键影响,阳极氧化前的电化学抛光处理,有助于形成分布均匀的纳米孔洞阵列。

### 3 结论

(1) 利用二次氧化法制备了多孔阳极非晶态氧化铝薄膜。该氧化铝薄膜孔洞分布均匀,垂直于薄膜表面平行生长,孔洞呈六边形密堆排列,直径分布在 50 ~ 70nm 之间,孔密度  $10^9 \sim 10^{10}$  孔/厘米<sup>2</sup>,为有序的多孔阵列结构。

(2) 采用外部冷却和内部搅拌的方式,可有效保持

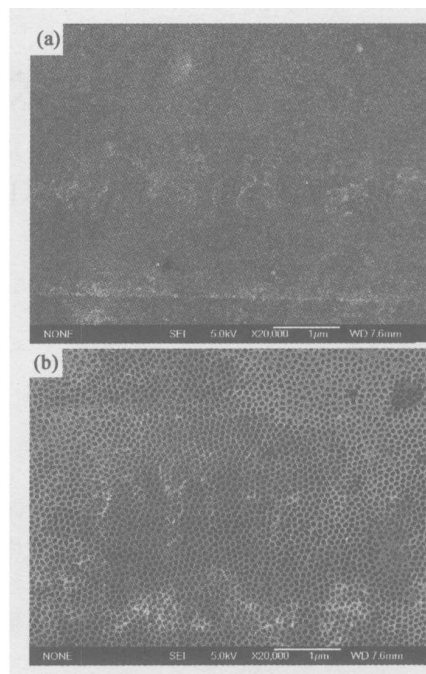


图 6 抛光后的铝箔表面 SEM 形貌(a)与制备的氧化铝薄膜表面 SEM 形貌(b)

Fig. 6 Typical SEM images of aluminum foil electropolished (a) and anodic alumina membrane (b) synthesized by two step anodizing process method after electropolishing

温度的稳定,有利于形成规则的纳米孔洞阵列。

(3) 表面缺陷(如机械划痕,凹坑)的诱导作用可形成表面沟壑状形貌。采用适当的电化学抛光预处理,可有效消除机械划痕,有助于制备高质量的氧化铝模板。

### 参考文献

- [1] PANG Y T, MENG G W, ZHANG Y, et al. Copper nanowire arrays for infrared polarizer[J]. Appl Phys A, 2003, 76: 533–536.
- [2] PANG Y T, MENG G W, SHAN W J, et al. Array of ordered Ag nanowires with different diameters in different areas embedded in one piece of anodic alumina membrane[J]. Appl Phys A, 2003, 77: 717–720.
- [3] FORRER P, SCHLOTTIG F, SIEGENTHALER H, et al. Electrochemical preparation and surface properties of gold nanowire arrays formed by the template technique[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30: 533–541.
- [4] XING Y J, YU D P, XI Z H, et al. Silicon nanowires grown from Au coated Si substrate[J]. Appl Phys A, 2003, 76: 551–553.
- [5] TSENG Y K, LIN I N, LIU K S, et al. Low-temperature growth of ZnO nanowires[J]. J Mater Res, 2003, 18: 714–718.
- [6] YU B Z, LI M K, LU M, et al. Morphologies and optical properties of poly(2,5 diethoxyphenylene) nanofibril arrays[J]. Appl Phys A, 2003, 76: 593–598.

(下转第 64 页)

- [14] 孙新军, 顾家琳, 代冰, 等. 原始组织结构对压缩变形制备超细晶钛合金的影响[J]. 金属热处理, 2000, (2): 15- 18.
- [15] 潘峰, 张少卿, 薛志痒, 等. 铸造钛合金的氢处理细化晶粒的研究[J]. 航空学报, 1987, 8(1): A77- A82.
- [16] ZHANG S Q, PAN F. Hydrogen treatment of titanium of Ti-6Al-4V [J]. Chin J Met Sci Technol, 1990, (6): 187- 192.
- [17] 徐振声, 宫波, 赖祖涵, 等. 用氢细化 Ti-6Al-4V 合金显微组织的研究[J]. 有色矿冶, 1990, (2): 45- 48.
- [18] 宫波, 赖祖涵, 新家光雄, 小林俊郎. 用热化学处理改善( $\alpha$ + $\beta$ )型钛合金的组织 and 力学性能[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(3): 86- 88.
- [19] 杜忠权, 王高潮, 陈玉秀. 渗氢处理细化 Ti-10V-12Fe-3Al 合金组织及改善其超塑性性能的效果[J]. 航空学报, 1994, 15(7): 882- 886.
- [20] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Ultrafine grain refinement and superplasticity of titanium alloys obtained through proton treatment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7- 8): 769- 774.
- [21] MURZINOVA M A, SALISHCHEV G A, AFONICHEV D D. Formation of nanocrystalline structure in two phase titanium alloy by combination of thermohydrogen processing with hot working[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7- 8): 775- 782.
- [22] SERGUEEVA A V, STOLYAROV V V, VALIEV R Z, et al. Superplastic behaviour of ultrafine grained Ti-6Al-4V alloys[J]. M SE, 2002, A323: 318- 325.
- [23] IMAYEV R, GABDULLIN N, SALISHCHEV G. Effect of grain size on the superplasticity of an intermetallic Ti<sub>3</sub>Al compound[J]. Intermetallics, 1997, (5): 229- 236.
- [24] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Tensile and impact properties of mesoscopic grained  $\alpha$ + $\beta$ -type titanium alloys obtained through hydrogen treatments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293- 295: 858- 861.
- [25] 朱康英.  $\alpha$ + $\beta$  钛合金特细等轴晶粒的细化和机械性能的改善[J]. 钛工业进展, 1995, (2): 25.
- [26] 吴全兴. 氢处理制备超细晶  $\alpha$ + $\beta$  钛合金的性能[J]. 钛工业进展, 1998, (1): 34.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371068)

收稿日期: 2004-08-11; 修订日期: 2005-04-01

作者简介: 林莺莺(1981- ), 女, 硕士, 研究方向是塑性成型与控制, 联系地址: 西北工业大学材料学院(710072)。

(上接第 59 页)

- [7] XIAO Z L, HAN C Y, WELP U, et al. Nickel antidot array on anodic alumina substrates[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 2869- 2871.
- [8] ZHOU Y K, LI H L. Synthesis of high order LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> nanowire arrays by AAO template and its structural properties [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 5261- 5266.
- [9] IM W S, CHO Y S, CHOIG S, et al. Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic aluminum oxide templates[J]. Diamond and Related Material, 2004, 13: 1214- 1217.
- [10] POKROPIVNYI V V. Two dimensional nanocomposites: photonic crystals and nanomembranes (review) part 1 types and preparation[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2002, 41: 264- 272.
- [11] BURGOS N, PAULIS M, MONTES M. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths by anodization of aluminum as structured catalytic supports[J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1458- 1467.
- [12] JESSENSKY O, MULLER F, GOSELE U. Self organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 1173- 1175.
- [13] MASUDA H, SATOH M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask[J]. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: L126- L129.
- [14] MASUDA H, YADA K, OSAKA A. Self ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large size pores in phosphoric acid solution[J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: L1340- 1342.
- [15] LI A P, MULLER F, BIMER A, et al. Hexagonal pore arrays with a 50~ 420 nm interpore distance formed by self organization in anodic alumina [J]. J Appl Phys, 1998, 84: 6023- 6026.
- [16] ZHAO Y, CHEN M, ZHANG Y, et al. A facile approach to formation of through hole porous anodic aluminum oxide film [J]. Materials Letters, 2005, 59(1): 40- 43.
- [17] VRUBLEVSKY I, PARKOUNA V, SCHRECKENBACH J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using reanodizing technique[J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3- 4): 333- 338.
- [18] BOCCHETTA P, SUNSERI C, MASIR, et al. Influence of initial treatments of aluminum on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes[J]. Materials Science and Engineering, 2003, C23: 1021- 1026.
- [19] VRUBLEVSKYA I, PARKOUNA V, SCHRECKENBACH J, et al. Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin films of aluminum during porous oxide formation [J]. Applied Surface Science, 2003, 220: 51- 59.
- [20] BOCCHETTA P, SUNSERI C, CHIAVAROTTI G, et al. Microporous alumina membranes electrochemically grown[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 3175- 3183.

收稿日期: 2004-11-16; 修订日期: 2005-03-29

作者简介: 魏剑(1979- ), 男, 博士研究生, 主要从事非金属材料的研究, 联系地址: 西安市西北工业大学 541 信箱(西北工业大学碳/碳复合材料工程技术研究中心)(710072)。