

预处理工艺对制备多孔阳极氧化铝膜的影响

Influence of Pretreatment on Preparation of Porous Anodic Alumina Film

杨培霞, 安茂忠

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

YANG Pei-xia, AN Mao-zhong

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 对铝的预处理工艺进行了研究, 详细探讨了高温退火、除油及电化学抛光等多孔阳极氧化铝形貌的影响。实验结果表明, 采用丙酮除油效果最好, 不经高温退火和电化学抛光仍能得到高度有序的多孔阳极氧化铝膜, 使制备工艺得到了简化。其原因是两步阳极氧化法可以消除铝的内部结构及表面缺陷对多孔氧化铝膜有序性的影响。

关键词: 铝; 阳极氧化; 多孔阳极氧化铝; 预处理

中图分类号: O646.542 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)09-0026-04

Abstract: The influence of annealing, degreasing, electropolishing on the morphology of porous anodic alumina was investigated. Experiments indicate that acetone exhibits the best degreasing effect and that well-arranged porous anodic alumina film is obtained without annealing and electropolishing. The preparation of porous anodic alumina film is simplified because of the two-step anodic oxidation method that eliminates the influence of disfigurement inside and on the surface of aluminium.

Key words: aluminium; anodic oxidization; porous anodic alumina; pretreatment

高纯铝在适当的酸性电解液中进行阳极氧化, 能够形成具有纳米孔阵列结构的多孔型阳极氧化铝膜 (Porous Anodic Alumina, 简称 PAA)^[1]。这种 PAA 膜的孔径大小均匀, 排列有序并与铝基体表面垂直。由于 PAA 膜独特的结构和很好的化学稳定性, 使它成为制备一维纳米材料的理想模板。近年来, 通过物理或化学的方法已成功地在纳米孔中沉积了各种金属、半导体、导电聚合物等^[2-4]。目前, 已在制备垂直磁记录材料^[5]、光电元件^[6]、电子器件^[7]等方面取得了一些研究成果。

由于多孔阳极氧化铝膜在纳米功能材料合成方面有着广泛的应用前景, 因此其制备工艺也就成为各国学者研究的热点。一般来说, 高纯铝在进行阳极氧化前, 都要经过高温退火、除油、除氧化层、电化学抛光等预处理过程^[8,9], 这样的预处理过程很复杂, 并且耗费大量的时间。

为了简化多孔阳极氧化铝的制备工艺, 本工作针对铝的预处理工艺对多孔阳极氧化铝膜结构形貌的影响进行详细研究, 并找出主要影响因素, 以期在保证得到高度有序的多孔阳极氧化铝膜的基础上, 使制备工艺得到简化。

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

纯度为 99.99% (质量分数) 以上的铝片 (新疆众和铝业有限公司提供), 规格为 20mm × 20mm × 0.5mm; 丙酮、氢氧化钠、高氯酸、乙醇、磷酸、草酸等试剂均为分析纯; 高温退火用氩气的纯度为 99.99% (体积分数)。

1.2 实验方法

在阳极氧化前, 将试样在丙酮中超声除油 10 min 左右, 之后在 1mol/L NaOH 中放置约 10 min, 以去除铝表面上形成的自然氧化层, 用蒸馏水冲洗干净。以石墨为阴极, 在室温下进行两步阳极氧化^[10]。以 0.3mol/L 的草酸做电解液, 电压为 40V, 第一次氧化时间为 3h。第一步阳极氧化后, 在 60℃ 下将试样在 CrO₃ 20g/L, H₃PO₄ 60g/L 组成的水溶液中浸泡 2h, 以去除第一步氧化所形成的氧化膜, 而后用蒸馏水冲洗干净, 进行第二步阳极氧化, 时间为 2h, 其余条件与第一步相同。

1.3 表征方法

对于所得到的多孔阳极氧化铝膜, 采用日本 Hitachi

chi S4700 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行形貌观察; 采用日本 Rigaku D/M AX-3B 型 X 射线衍射仪分析铝的晶体结构。

2 实验结果与讨论

2.1 高温退火对多孔阳极氧化铝形貌的影响

铝试样在进行阳极氧化前, 一般要经过高温退火处理^[9, 10]。高温退火的目的是消除铝片在冷轧加工时产生的内应力, 使铝的晶粒长大并减少晶界等微观缺陷, 它被认为是形成高度有序的多孔结构的前提条件。因此, 本工作研究了预处理工艺中高温退火对 PAA 膜形成的影响。

高温退火的方法是将铝片在氩气保护下, 温度为 500℃ 时处理 5h。高温退火对铝的结晶形态的影响见图 1。分别对高温退火前后的铝试样进行二次阳极氧化, 在阳极氧化前均进行了电化学抛光, 所得多孔阳极氧化膜的 FE-SEM 照片见图 2。

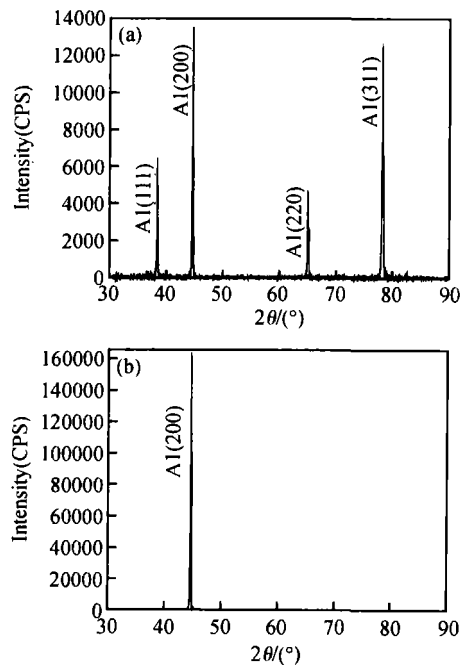


图 1 高温退火前后铝试样的 XRD 图

(a) 高温退火前; (b) 高温退火后

Fig. 1 XRD patterns of aluminium sample before and after high temperature annealing

(a) before high temperature annealing;

(b) after high temperature annealing

由图 1 可见, 未经高温退火的铝片的 X 射线衍射图中出现了四个衍射峰, 分别代表 (111), (200), (220), (311) 晶面, 经高温退火的铝片的 X 射线衍射

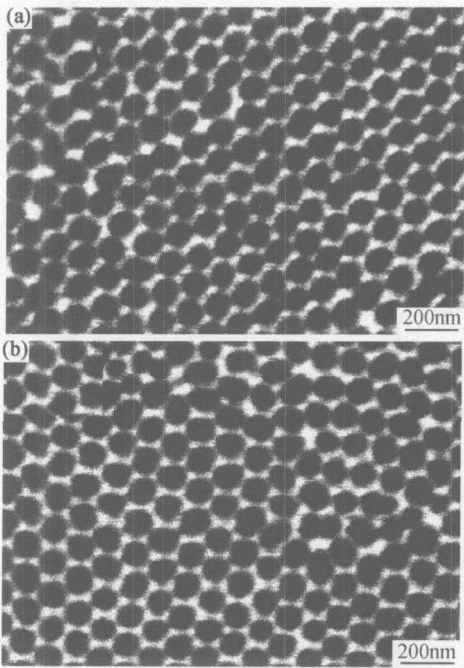


图 2 铝试样高温退火前后制备的 PAA 膜的 FE-SEM 照片

(a) 高温退火前; (b) 高温退火后

Fig. 2 FE-SEM images of porous alumina film with and without high temperature annealing of aluminum

(a) without high temperature annealing;

(b) with high temperature annealing

图中只有代表 (200) 晶面的一个衍射峰。这说明退火前铝片内部晶粒排列复杂, 为多晶结构, 经高温退火后, 铝的结晶发生明显的择优取向, 铝的结晶度得到提高。

由图 2 可以看出, 使用未经高温退火处理的铝片, 阳极氧化所得到的 PAA 膜孔径比较均匀, 并具有一定的有序性。铝片经高温退火处理后再进行阳极氧化, 制备的 PAA 膜的有序性比退火前有所改善, 但效果不是很明显。

基于以上实验结果可以认为, 高纯度铝即使不经高温退火, 也能通过两步阳极氧化方式得到高度有序的 PAA 膜, 其有序性基本能够满足 PAA 膜的一般应用。因此, 本工作以下实验的铝试样均不经过高温退火处理。

2.2 除油对多孔阳极氧化铝膜制备的影响

铝材在生产、运输过程中容易黏附到机械设备上的油脂、杂质颗粒等污染物。铝材表面的油脂会阻碍其表面与电解液的充分接触, 不能得到润湿均匀的表面, 并且还会污染到电解液。通常实验前对铝试样要进行除油处理。

分别采取三种方式对铝片进行除油处理: (1) 将铝试样在丙酮溶液中超声清洗约 10 min; (2) 采用浓度为

50g/L 的 YB-5 洗涤剂, 在 50~ 60℃ 时除油 10min; (3) 采用碱性除油配方进行除油。在 20g/L NaOH, 50g/L Na_2CO_3 , 30g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 组成的碱性溶液中, 温度为 60~ 70℃ 时除油 2 min。试样除油后均进行电化学抛光。

不经除油处理制备的 PAA 膜的 FE-SEM 照片见图 3a, 经三种方式除油后制备的 PAA 膜的 FE-SEM 照片见图 2a 及图 3b, c。

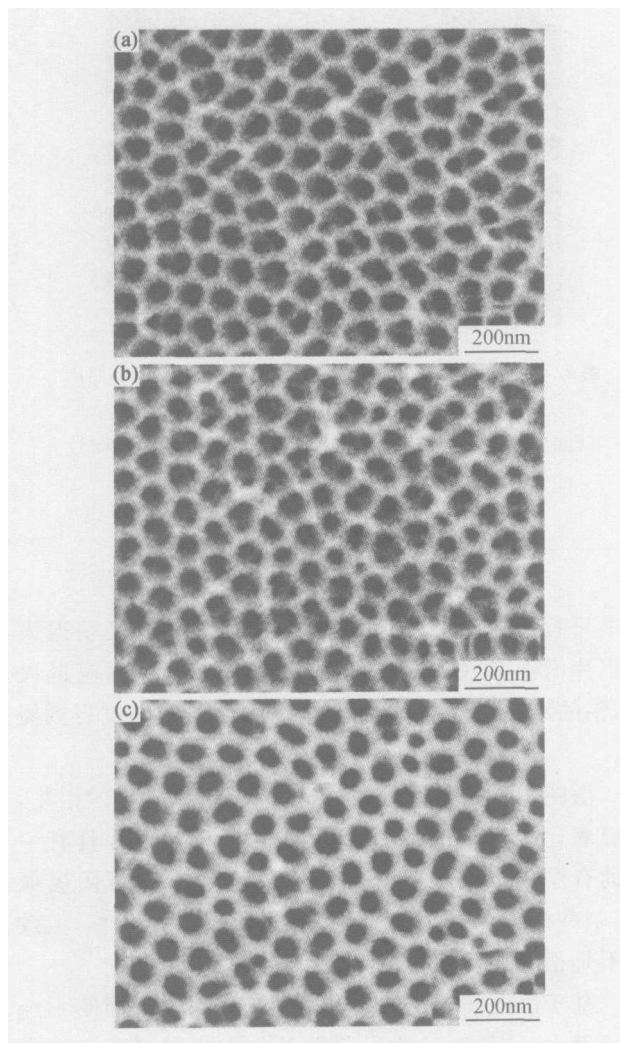


图 3 铝试样经不同的除油处理制备的 PAA 膜的 FE-SEM 照片

(a) 未经除油处理; (b) 洗涤剂除油处理; (c) 碱性除油处理

Fig. 3 FE-SEM images of porous alumina film with different degreasing method

(a) without degreasing; (b) degreasing with cleaning agent; (c) alkaline degreasing

从图 3a 可以看出, 铝试样不经除油处理, 直接进行除氧化层及电化学抛光后得到的多孔氧化铝膜孔径不均匀, 纳米孔的形状不规则, 说明铝试样表面的油脂影响有序纳米孔的形成, 因此在阳极氧化前必须进行

除油处理。对比图 2a 和图 3b, c 的 FE-SEM 照片, 采用丙酮除油后制得的多孔氧化铝膜孔径均匀, 纳米孔排列的有序性最好; 经碱性除油后纳米孔的有序性较好, 但孔径不均匀; 经洗涤剂除油后, 纳米孔的有序性较差, 并且纳米孔的胞膜不是规则的六角形。由此可见, 碱性除油和洗涤剂除油的效果明显不如丙酮的除油效果好。同时使用超声波可以强化除油过程、缩短除油时间、提高 PAA 膜质量。

2.3 除氧化层对多孔阳极氧化铝膜制备的影响

铝在空气中能自发地形成一层氧化膜, 这层氧化膜疏松多孔且很不均匀。铝试样表面存在的自然氧化层对多孔氧化铝形貌的影响见图 4。试样在阳极氧化前进行了电化学抛光。

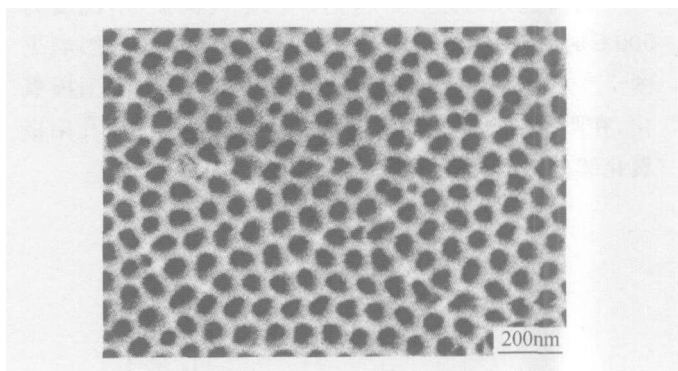


图 4 未去除自然氧化层制备的 PAA 膜的 FE-SEM 照片

Fig. 4 FE-SEM image of porous alumina film without alkaline descaling of aluminum

从图 4 可以看出, 未去除氧化层制备的 PAA 膜纳米孔排列的有序性较差, 且孔径大小不均匀。这是由于不经 NaOH 除氧化层的铝试样在一次氧化时, 必然要在自然氧化层上形成氧化膜, 去除一次氧化膜后, 留在铝基体上凹坑的均匀性要比经 NaOH 除氧化层的试样差, 这样, 二次氧化后得到的多孔氧化铝膜的均匀性也会较差。因此, 铝试样在阳极氧化前必须除去自然氧化层。

2.4 电化学抛光对多孔阳极氧化铝形貌的影响

铝试样在阳极氧化前, 一般还要进行电化学抛光, 以保证铝表面的平整光亮, 它是保证多孔阳极氧化铝膜高度有序的一个重要因素^[9]。电化学抛光对制备的多孔阳极氧化铝膜的影响见图 5。

对比图 5 和图 2a 可以看出, 未经电化学抛光处理的铝试样与经电化学抛光处理的铝试样, 在两步阳极氧化后制得的 PAA 膜孔径都比较均匀, 且纳米孔阵列的有序性也都很好。因此, 在制备多孔阳极氧化铝时, 预处理工艺可不经电化学抛光过程。

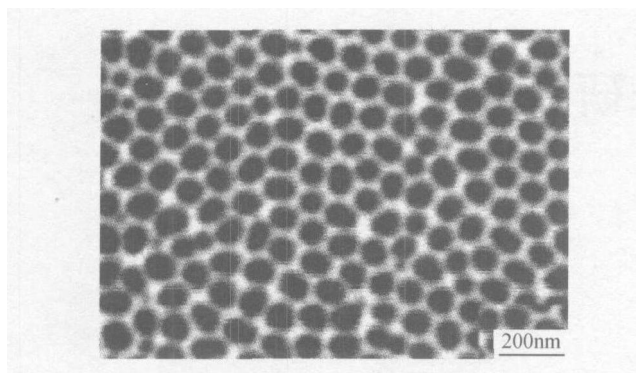


图5 铝试样未经电化学抛光制备的PAA膜的FE-SEM照片

Fig. 5 FE-SEM image of porous alumina film without electropolishing of aluminum

2.5 简化预处理工艺的分析

研究表明,铝试样在阳极氧化前,预处理过程不经过高温退火和电化学抛光,也能够得到高度有序的PAA膜。原因是两步阳极氧化法可以消除铝的内部及表面一些缺陷对多孔氧化铝膜有序性的影响。

两步阳极氧化法即第一次阳极氧化后,采用湿法刻蚀的方法将形成的氧化膜除掉,再进行第二步阳极氧化。在第一次阳极氧化开始时,形成孔洞的位置是随机选取的,有序化程度较低,因为此时孔洞的形成在一定程度上受到铝的内部及表面划痕等缺陷的影响。但随着氧化时间的延长,多孔氧化铝形成的自组织效应会使其有序化程度逐渐改善,即氧化时间越长,孔的有序性越好。研究表明,一次氧化时间在3h以上孔的有序性较好。将一次氧化得到的氧化膜去除后,在铝基体的表面上就留下了较规则的凹坑,这些凹坑成为第二步氧化的模板,二次氧化时孔洞优先在这些凹坑处形成。由于这些凹坑相对比较规则,因此,第二步氧化后能够得到高度有序的PAA膜。从以上分析可以看出,采用两步氧化法制备PAA膜时,受高温退火和电化学抛光影响较大的第一次氧化膜已被褪掉,第二步氧化时受其影响很小。所以,通过两步氧化法制备多孔阳极氧化铝膜时,无须经过高温退火和电化学抛光,同样能够得到高度有序的多孔阳极氧化铝膜。

3 结论

(1) 高温退火可改善高纯铝的结晶度,但对所制备的多孔阳极氧化铝膜的有序性的改善不是很明显,因此,在铝的预处理工艺中可不进行高温退火处理。

(2) 铝试样在阳极氧化前必须进行除油处理,在超声波作用下采用丙酮除油效果最好。

(3) 铝试样在进行阳极氧化前是否经过电化学抛光,对所制备的PAA膜有序性基本没有影响。因此在铝的预处理工艺中可不进行电化学抛光处理。

(4) 高温退火和电化学抛光对PAA膜的有序性影响不大,这是因为两步阳极氧化法能够消除高纯铝基材的内部结构和原有表面缺陷对多孔氧化铝形成的影响。因此,简化预处理工艺后同样得到了高度有序的PAA膜。

参考文献

- [1] DIGGLE J W, DOWNIE T C, GOULDING C W. Anodic oxide films on aluminum[J]. Chem Rev, 1969, 69: 365- 405.
- [2] HUCZKO A. Template-based synthesis of nanomaterials[J]. Appl Phys A, 2000, 70: 365- 376.
- [3] KAMADA K, FUKUDA H, MAEHARA K, et al. Insertion of SiO₂ nanoparticles into pores of anodized aluminum by electrophoretic deposition in aqueous system[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2004, 7(8): B25- B28.
- [4] 王臻, 力虎林. 模板法制备高度有序的聚苯胺纳米纤维阵列[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 721- 723.
- [5] KHANA H R, PETRIKOWSKIA B K. Magnetic and structural properties of the electrochemically deposited arrays of Co and CoFe nanowires[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 249: 458- 461.
- [6] JIA R P, SHEN Y, LUO H Q, et al. Enhanced photoluminescence properties of morin and trypsin absorbed on porous alumina films with ordered pores array[J]. Solid State Communications, 2004, 130: 367- 372.
- [7] 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(5): 533- 541.
- [8] 马春兰. 高质量规则多孔氧化铝模板的制备[J]. 物理学报, 2004, 53(6): 1952- 1955.
- [9] SUI Y C, SANIGER J M. Characterization of anodic porous alumina by AFM[J]. Materials Letters, 2001, 48: 127- 136.
- [10] MASUDA H, FUKUDA K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(9): 1466- 1468.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2004-01)

收稿日期: 2005-04-25; 修订日期: 2005-07-08

作者简介: 杨培霞(1970-), 女, 博士研究生, 主要从事应用电化学方面的研究, 联系地址: 哈尔滨工业大学411信箱(150001)。