

文章编号: 1001-3849(2009)11-0001-05

多孔阳极氧化铝模板制备工艺的研究

张少波¹, 郭敏¹, 赵琢², 吴思达¹, 杨全红¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072 2 天津出入境检验检疫局, 天津 300019)

摘要:以硫酸溶液为电解液,采用二次阳极氧化工艺制备高度有序的多孔阳极氧化铝模板。研究了电解液浓度、阳极氧化电压和阳极氧化温度对多孔阳极氧化铝模板形貌、孔径和孔间距的影响,并以高氯酸和丙酮的混合溶液为电解液,利用第三次阳极氧化,一步实现了多孔阳极氧化铝膜的通孔剥离,获得具有较大面积、韧性较好的通孔多孔阳极氧化铝模板。

关键词:氧化铝模板;二次阳极氧化;三次阳极氧化;剥离;通孔

中图分类号: TG174.451 **文献标识码:** A

Preparation Technology of Porous Anodic Aluminum Oxide Template

ZHANG Shao-bo, GUO Min, ZHAO Zhuo, WU Si-da, YANG Quan-hong

(1. School of Chemical Engineering and Technology Tianjin University Tianjin 300072, China;
2. Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau 300019, China)

Abstract: Ordered porous anodic aluminum oxide templates were prepared by a two-step anodization approach where sulfuric acid solution was employed as an electrolyte. The influence of concentration of electrolyte, anodic voltage and employed temperature on the AAO template was investigated in details. Through-hole AAO templates with large area and flexible texture were obtained directly only by a third-step anodization where a mixed solution of perchloric acid and acetone was employed as an electrolyte.

Keywords: aluminum oxide template; two-step anodic oxidation; third anodic oxidation; detachment; through-hole

引言

在有序纳米结构材料的制备方面,模板法占据着重要的地位,因为它具有一定的通用性,可以制备出不同材料的颗粒、点、线、管及孔等不同维度的纳米结构。目前被广泛用作模板的材料主要有多孔阳极氧化铝(AAO)模板、多孔硅模板、高分子聚合物模板和金属模板等^[1,2]。

多孔 AAO膜具有 d 为 5~200 nm之间、排列规

整的孔阵列和较大的比表面积,利用它独特的有序结构作为模板,向其中填充纳米材料,得到可调控的磁学和光学性质,应用于可控吸收光谱材料、纳米垂直磁性材料、高密度场发射、纳米半导体材料、碳纳米管及其阵列^[3~5]、生物酶和化学催化等诸多领域。

在 AAO膜的制备工艺中,常用的电解液为硫酸、草酸和磷酸溶液。其中,在硫酸电解液中所制备的 AAO膜具有最小的孔径,且无色透明。同时,硫

收稿日期: 2009-06-16 修回日期: 2009-07-15

作者简介: 张少波(1984-)男,湖北襄樊人,天津大学化工学院硕士研究生。

酸是工业上最常用的酸,价格低廉,且对环境的危害性相对较小。因此,探索适当的硫酸阳极氧化工艺,对于实际应用非常重要。

在 AAO膜的传统处理方式中,膜的剥离和通孔是两个独立的操作工艺,该过程比较繁琐费时。传统的化学浸蚀铝基体方法获得的 AAO膜通常在靠近铝基体的底部存在着十几至数百 μm 厚的阻挡层,还需要在磷酸溶液中浸泡以去除阻挡层达到通孔的效果。对于磷酸通孔操作而言,控制好浸泡时间至关重要。若时间太短,则阻挡层去除不完全,达不到通孔效果;若时间过长,则可能会发生过度浸蚀,引起模板的坍塌。如果能够找到一种工艺手段实现 AAO膜的快速剥离并达到通孔的目的,直接获得大面积、完整且通孔的 AAO模板,无疑可减少后续处理工艺对 AAO模板形貌的影响、简化制备工艺及大大缩短 AAO模板的制备周期,有利于拓宽 AAO模板的应用领域。

许多研究者对可能的方法进行了探索^[6-7],在相应的工艺被开发出来后,还进行了很多改进和优化,以期进一步优化或简化 AAO膜的后续处理工艺。同时有研究者在进行系统的研究之后提出了通孔剥离的可能机理^[8]。

本文研究了以硫酸溶液为电解液时,工艺参数对 AAO膜形貌和孔直径和孔间距的影响,并尝试了一步法通孔剥离 AAO膜。

1 实验

多孔 AAO模板的制备流程分为铝箔的预处理、一次阳极氧化、去除一次阳极氧化膜、二次阳极氧化及剥离几个工艺步骤进行。预处理包括除油、除天然氧化层、电化学抛光和清洗。将铝箔裁剪为 $2\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的尺寸,先后在丙酮和酒精溶液超声振荡清

洗以去除表面的油污,然后用 1 mol/L NaOH 溶液浸泡至表面有气泡析出以去除天然氧化层。电化学抛光在 $V_{\text{高氯酸}}:V_{\text{乙醇}}=1:1$ 溶液中进行, U 为 12 V 直至表面呈镜面光滑。阳极氧化的电解液为 $0.3\sim 1.2\text{ mol/L}$ 硫酸溶液,工艺参数为: $U=15\sim 25\text{ V}$ $\theta=0\sim 20^\circ\text{C}$,以另一较大面积的铝片作为对电极,温度由超级恒温水浴槽控制,同时施加强力搅拌以保证温度分布均匀。一次阳极氧化完成后,用 1.8% 铬酸和 6.0% 磷酸混合溶液浸泡除膜。二次阳极氧化条件与一次相同。

进行剥离实验的铝阳极氧化参数为: 0.3 mol/L 硫酸, $U=25\text{ V}$ $\theta=0^\circ\text{C}$ 。膜的剥离工艺在高氯酸溶液中进行,分别以乙醇和丙酮作为添加剂,施加的 $U=30\text{ V}$ 。在阳极氧化完成后,作为对比,可使用三种方法使膜从铝基体上脱离。首先,可在阳极氧化过程完成以后,将电源的正负极性对换,在 $U=8\sim 15\text{ V}$ 下进行剥离,利用析氢的鼓泡作用使 AAO膜从铝基体上脱离。其次,还可将电解液换为 $V_{\text{高氯酸}}:V_{\text{乙醇}}$ 为 $1:1$ 的溶液,施加比制备过程高 5 V 左右的电压进行阳极氧化剥离。最后,也可使用 $V_{\text{高氯酸}}:V_{\text{乙醇}}$ 为 $1:1$ 的溶液作为电解液在相同条件下进行剥离操作。

所制备 AAO膜的表面形貌用 FEI Nano SEM 430进行观测,在测试前,对样品进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺对阳极氧化铝膜形貌的影响

在制备工艺参数对 AAO模板的尺寸和形貌影响方面,研究了硫酸电解液浓度、阳极氧化电压和阳极氧化温度三个工艺参数对 AAO膜形貌的影响。

2.1.1 电解液浓度的影响

图 1 为 $U=25\text{ V}$ $\theta=10^\circ\text{C}$ 下硫酸浓度分别为

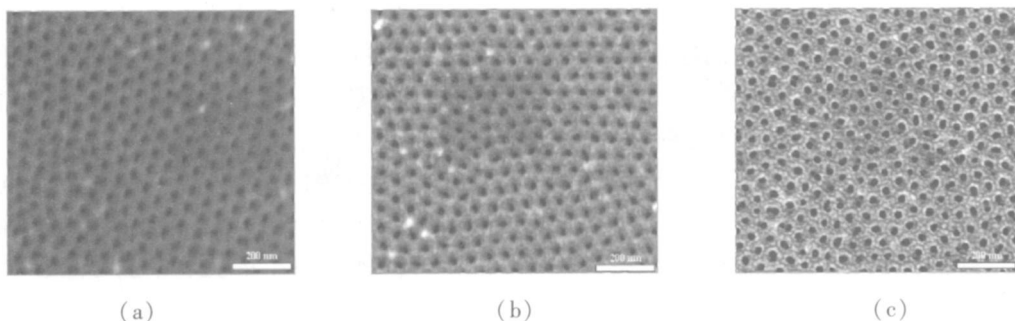


图 1 不同 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 所得 AAO膜的 SEM照片

0.3[图 1(a)]、0.6[图 1(b)]和 1.2 mol/L[图 1(c)]所得 AAO膜的 SEM表征结果。

由图 1可以看到,随着硫酸浓度的增大,孔径逐渐增大,孔间距的变化较小。在该条件下,于 $c(H_2SO_4)$ 为 0.3和 0.6 mol/L的电解液中所制备出的 AAO膜孔阵列的有序程度均较好,而在 1.2 mol/L的硫酸溶液中制备的 AAO膜孔分布均匀程

度、孔阵列的有序程度较差。

2.1.2 阳极氧化电压的影响

图 2给出 $c(H_2SO_4)=1.2\text{ mol/L}$, $\theta=20^\circ\text{C}$, U 分别为 15[图 2(a)]、20[图 2(b)]和 25 V[图 2(c)]下所得 AAO膜的 SEM表征结果。图 2显示,随着阳极氧化电压的升高,AAO膜的孔径、孔间距都有所增加,孔阵列的有序程度也逐渐提高。

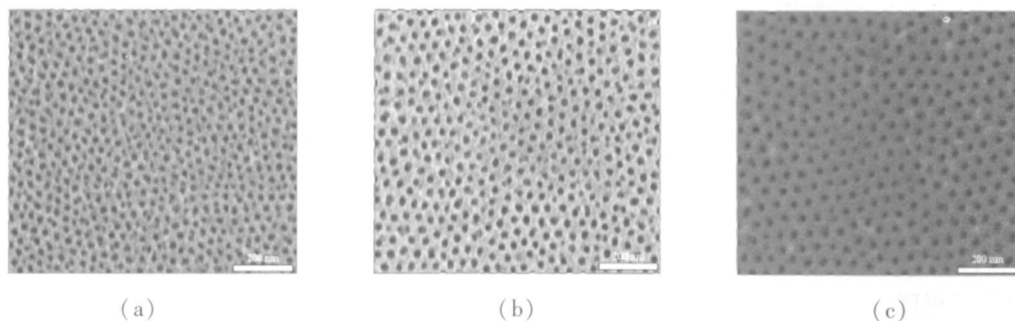


图 2 不同阳极氧化电压下制备的 AAO膜的 SEM照片

2.1.3 氧化温度的影响

图 3给出在较高阳极氧化电压下(25 V),较高硫酸电解液浓度(1.2 mol/L)下,氧化温度分别为 5°C[图 3(a)]、15°C[图 3(b)]时所得 AAO膜的 SEM表征结果。

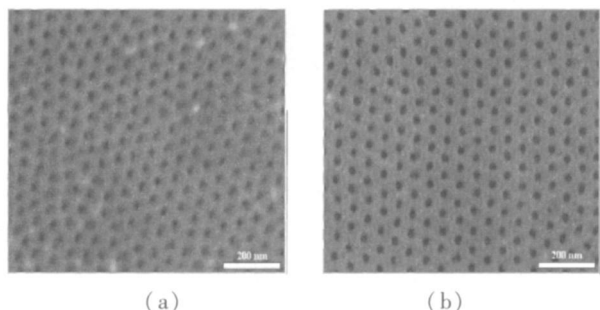


图 3 不同温度下制备的 AAO膜 SEM照片

图 3显示,AAO的孔径均随制备温度的升高而

增大,孔间距的变化较小。在该条件下,孔阵列的有序程度均较好。这与 Ono等人^[9-10]所报道的高电压下 AAO有序度的主要影响因素相吻合。

图 4为在较低阳极氧化电压下(20 V)和较低硫酸电解液浓度(0.3 mol/L)下, θ 分别为 5[图 4(a)]、10[图 4(b)]、15°C[图 4(c)]时 AAO膜的 SEM表征结果。图 4显示,随着制备温度的提高,AAO膜的孔径呈增大趋势,0°C时, $d=16.41\text{ }\mu\text{m}$; 5°C时, $d=18.46\text{ }\mu\text{m}$; 15°C时, $d=21.54\text{ }\mu\text{m}$;孔间距变化较小。该条件下,孔洞阵列的有序程度随制备温度的提高而变差。这说明,较低的阳极氧化电压下,保持较低的氧化温度有利于 AAO膜有序程度的提高。这可能与低温下硫酸对 AAO膜的腐蚀作用较低的因素有关。

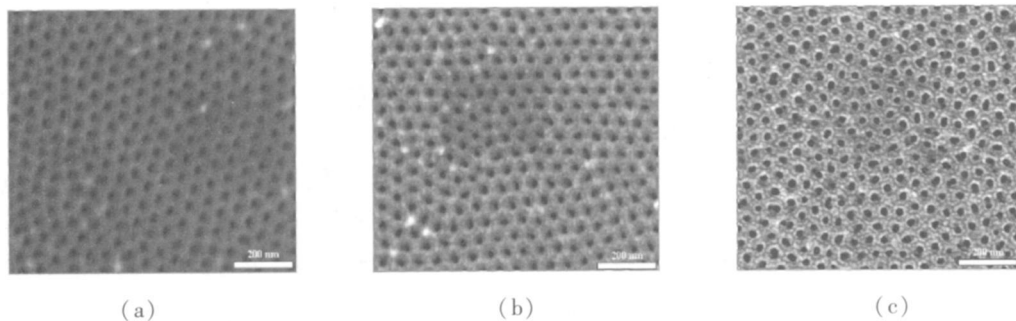


图 4 不同温度下制备的 AAO膜的 SEM照片

2.1.4 小结

通过比较以上实验结果能够发现这样的规律:

随着阳极氧化电压的升高,孔径和孔间距逐渐增大;随着温度的升高,孔径也随之增大,而孔间距的变化

较小;电解液浓度增大,孔径也随之增大,孔间距的变化较小。亦即,孔径随着阳极氧化电压、电解液浓度及氧化温度的增大而增大;孔间距随阳极氧化电压的增大而增大,随电解液浓度和制备温度的变化较小。

在孔洞阵列的有序程度方面,随阳极氧化电压增大有逐渐提高的趋势。而且发现,在较低阳极氧化电压下(低于 20 V),硫酸溶液浓度越大,氧化温度越高,孔的有序程度越差;而在较高的阳极氧化电压下(25 V左右),所得的 AAO膜的有序程度均较高,此时,硫酸浓度和氧化温度对孔阵列有序程度的影响不大。亦即使用较高的阳极氧化电压容易制备出有序程度较高的 AAO模板;而在使用较小的阳极氧化电压时,较低的电解液浓度和温度有助于提高 AAO模板的有序程度。

以上规律对 AAO模板的制备实验具有一定的

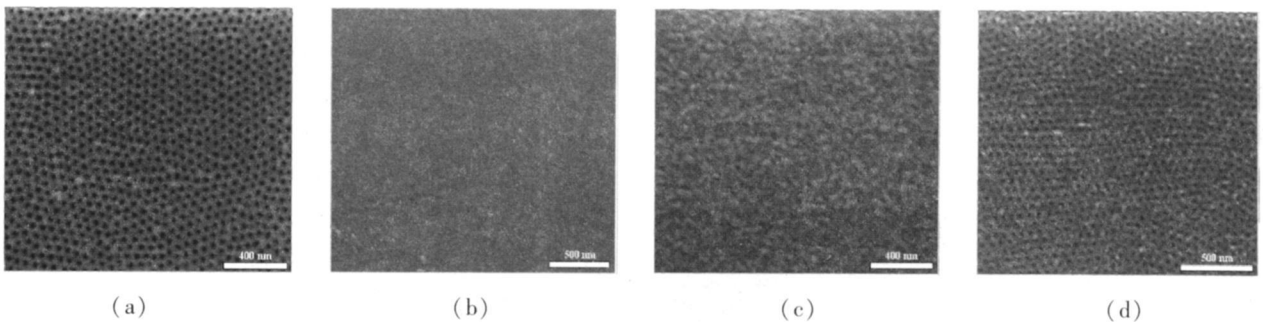


图 5 不同的剥膜工艺所得 AAO膜的 SEM 照片

图 5 (b)中,在硫酸溶液中采用阴极处理剥离 AAO膜后,膜的背面比较平整,观察不到孔的存在。说明这种剥离方法达不到通孔的效果

图 5 (c)中,在高氯酸和乙醇的混合溶液中采用阳极氧化法剥离 AAO膜后,膜的背面非常粗糙,凹凸不平,能够观察到部分孔洞的存在。说明能够在一定程度上实现通孔,但效果不好。

而图 5 (d)中,在高氯酸和丙酮的混合溶液中采用阳极氧化法剥离 AAO膜后,能够观察到,所存在的孔阵列的结构和孔径基本与正面[图 5 (a)]相同。这说明,采用这种剥膜方法能够达到较好的通孔效果,通孔效率接近 100%。

上述三种剥膜方法所获得的通孔效果与剥离的原理密切相关。在硫酸溶液中阴极处理进行剥离时,AAO膜从铝基体上的脱离缘于作为阴极时析氢的鼓泡作用。而在高氯酸溶液中,主要是因为“场致溶解效应”即在电场强度下,高氯酸对与电解液

指导意义。为得到具有目标孔径、孔间距且高度规整有序的 AAO膜,应当使阳极氧化电压、电解液浓度和温度这三个条件相互匹配。比如,为获得具有较小孔径和孔间距的 AAO模板,需要在较低电压下进行阳极氧化,此时,为保证孔阵列的有序程度,应尽量使用较低浓度电解液和较低氧化温度。为提高 AAO模板孔阵列的有序程度,应尽量提高阳极氧化电压,此时,能够通过改变氧化温度和电解液浓度实现对孔径大小的调控。

2.2 阳极氧化铝多孔膜通孔剥离

在通孔剥离方面,采用的三种方法都能够达到膜的成功剥离。对剥离和通孔效果的 AAO膜 SEM 照片如图 5 所示。

图 5 中 (a)为准备进行剥膜工艺的 AAO膜的正面形貌图;图 5 (b~ d)为不同的剥膜工艺所得到的 AAO膜的背面形貌图。

接触界面的阻挡层的溶解速率远远大于与铝基体接触界面的阻挡层的生成速率,造成阻挡层厚度迅速减薄,直至金属铝表面无氧化层生成,膜与铝基体彻底脱离。存在这种机理上的差别主要是由于原本在硫酸溶液中进行的阳极氧化是稳态过程,阻挡层和铝基体界面处的氧化膜生长速率与阻挡层和溶液界面处的氧化膜溶解速率相同,是一动态平衡过程,正因为如此,才可能实现 AAO多孔膜层的持续生长,厚度不断增大。但在高氯酸存在的情况下,这一动态平衡过程被打破,高氯酸的酸性较强,对阻挡层的腐蚀速率更大,在高电场力的作用下发生的场致溶解效应更加强烈,使得阻挡层与溶液界面处氧化膜的溶解速率大大超过了阻挡层与铝基体界面处氧化膜的生成速率,阻挡层的厚度迅速减小,而且,氧化膜的生成反应是一剧烈的放热过程,所释放出的大量热量使得场致溶解效应进一步加剧,以致阻挡层基本完全被溶解,从而得到了由铝基体上脱离的通

孔 AAO膜。而作为添加剂的乙醇和丙酮均为非极性试剂,其作用在于降低该过程中所产生的瞬时电流。因为电流过大会造成热量在短时间内的大量积累,引起膜的破裂,不易得到完整的 AAO膜,或者得到的膜过脆易碎,而在使用添加剂后,所获得的膜柔韧性较好。至于以丙酮为添加剂时通孔效果更好的原因,则还需进一步研究。

3 结 论

研究了电解液浓度、阳极氧化电压和氧化温度这三个重要工艺参数对 AAO模板形貌和孔尺寸的影响,总结出以下规律:

孔径随着阳极氧化电压、电解液浓度及氧化温度的增大而增大;孔间距随阳极氧化电压的增大而增大,随电解液浓度和氧化温度的变化较小;孔阵列的有序程度随电压的增大而提高。使用较高的阳极氧化电压容易制备出有序程度较高的 AAO模板;而在使用较小的阳极氧化电压时,较低的电解液浓度和温度有助于提高 AAO模板的有序程度。

以高氯酸和丙酮混合溶液为电解液实施阳极氧化,利用高氯酸对阻挡层的场致溶解效应,能够一步实现 AAO膜的通孔剥离,所获得的是两面贯通、面积较大和韧性较好的 AAO膜。

参考文献

[1] Lee W Y, Liao T, Juang Z Y et al. Patterned aligned growth of carbon nanotubes on porous structure templates using chemical vapor deposition method[J]. *Diamond And Related Materials* 2004 13(4-8): 1232-1236

[2] Orihara H, Inokuma N, Kyorani T et al. Template synthesis of water dispersible carbon nano "test tubes" without any post treatment[J]. *Chemistry of Materials*

2006 18(4): 1036-1040

[3] Bae E J, Choi W B, Jeong K S et al. Selective growth of carbon nanotubes on pre-patterned porous anodic aluminum oxide[J]. *Advanced Materials* 2002 14(4): 277-279

[4] Kim L, Yoon S M, Suh J S et al. Controllable fabrication of tube-in-tubes using anodic aluminum oxide templates[J]. *Synthetic Metals* 2004 140(2-3): 135-148

[5] Su Y C, Acosta D R, Ganzaiez-Leon J A et al. Structure, thermal stability and deformation of multibranched carbon nanotubes synthesized by CVD in the AAO template[J]. *Journal of Physical Chemistry B* 2001 105(8): 1523-1527

[6] Yuan J H, He F Y, Sun D C et al. A simple method for preparation of through-hole porous anodic alumina membrane[J]. *Chemistry of Materials* 2004 16(10): 1841-1844

[7] Gao L M, Wang P P, Wu X Q et al. A new method detecting porous anodic alumina films from aluminum substrates[J]. *Journal of Electroceramics* 2008 21: 791-794

[8] Yuan J H, Chen W, Hui R J et al. Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes[J]. *Electrochimica Acta* 2006 51(22): 4589-4595

[9] Sachiko Ono, Makiko Saito, Miyuki Ishiguro et al. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina[J]. *Journal of the Electrochemical Society* 2004 151: 473-478

[10] Gesa Beck, Kerstin Petrikowski. Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation[J]. *Surface & Coating Technology* 2008 202: 5084-5091

编 者 的 话

在过去较长的一段时间内,本刊曾利用有些文章的版面有些许空闲的地方,以《技术交流之窗》的形式刊出过不少作者实践过的或者查阅的一些国外同行的实践经验,近来也偶尔刊出过一两则中国专利实例。编辑部在与广大读者的交流中意识到,为了满足不同读者的要求,决定立即组织以下两方面内容的稿件:

- 1) 科普知识,只要与表面处理技术有关的内容均可,是普及性的;
- 2) 小经验,包括生产实践经验及实验室工作的小窍门等。文章篇幅控制在最长不超过 1 000字,最短应在 300字左右。欢迎广大作者及读者踊跃投稿。

编辑部