

高质量氧化铝模板的制备及其研究

汤宏伟,王蒋亮,常照荣,苗旺,孙东

(河南师范大学化学与环境科学学院,河南 新乡 453007)

[摘要] 以5%磷酸为电解液,通过阳极氧化高纯铝片制得了有序性较高的多孔氧化铝模板,结合扫描电镜(SEM)对其结构和行貌进行观察和表征。研究了氧化铝模板的制备工艺,还讨论了氧化铝膜的形成过程,最后比较了一次阳极氧化和二次阳极氧化获得的样品的多孔结构,认为低温下采用二次阳极氧化法可以获得很好的多孔氧化铝模板。

[关键词] 纳米材料;氧化铝模板(AAO);二次氧化法;磷酸

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0056-02

Preparation and Research of High-quality Aluminum Oxide Template

TANG Hong-wei, WANG Jiang-liang, CHANG Zhao-rong, MIAO Wang, SUN Dong

(College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

[Abstract] The phosphoric acid of 0.5% was used in our experiments, the highly ordered porous aluminum oxide templates could be achieved by anodizing an ultra pure aluminum. Scanning electron microscopy was used to observe and characterize the microstructure and morphology of AAO. The influence factors on the ordered extent in porous aluminum oxide template were studied. The growing process of AAO was discussed. Lastly, the comparison between the single-step and two-step anodization was made. The results indicate that low solution temperature and two-step anodization method are necessary.

[Key words] Nano materials; Aluminum oxide template(AAO); Two-step anodization; Phosphoric acid

0 引言

纳米材料是指处于1~100nm纳米尺度范围内的超微颗粒及其致密的聚集体,以及由纳米微晶所构成的材料,包括纳米微粒、纳米管材料和纳米结构体材料。由于纳米微粒具有粒径小,比表面积大,量子效应明显等特点,使得纳米材料具有特殊的热、磁、光、电以及敏感特性。因此,纳米材料的研究、制备和应用成为国内外研究的热点之一。纳米阵列组装技术是纳米研究领域一项崭新的技术,G. E. Possin^[1]在1970年首次提出利用多孔氧化铝模板制备纳米纤维材料,经过几十年的研究,这项技术也取得了突飞猛进的发展^[2-3]。具体来说,纳米阵列组装技术就是利用具有一定纳米结构的材料作为模板,通过各种物理和化学的方法在这一模板上合成所需要的材料,将模板溶解后,就可以得到各种纳米颗粒、纳米管和纳米线^[4],制备出来的材料具有与模板相同的纳米结构。目前常用的模板有多孔阳极氧化铝(PAA)、多孔硅和聚合物模板等,其中又以阳极氧化铝模板为基础的纳米复制的潜力最大。它具备的优点^[5-6]:设备简单,可大大降低成本;氧化铝膜具有良好的热稳定性和化学稳定性;孔洞有序性好,模板的纵横比可以随意调整;模板易溶于酸或碱中

实现铝基体与纳米阵列的分离。这些是传统刻蚀技术所不能比拟的。

由此可见,氧化铝模板在纳米结构材料的制备领域有着很好的应用前景,同时这些纳米结构材料的质量都在很大程度上取决于氧化铝模板的质量。氧化铝模板质量的好坏又与模板的制备工艺有着直接联系。本文采用5%磷酸为电解液,研究了制备氧化铝模板的工艺条件,比较了一次阳极氧化和二次阳极氧化获得的样品的多孔结构,确定最佳方案并制备出了有序性较好的氧化铝模板。

1 试验部分

制备工艺流程如下:预处理→第一步阳极氧化→除膜→第二步阳极氧化→剥离氧化铝膜→除去阻挡层,扩孔。

试验的具体步骤:把铝片剪成直径为35mm的圆形,在N₂气氛中500℃下退火处理4h,消除铝基体内部应力,退火后的铝片在丙酮溶液中超声波清洗15min,然后用去离子水冲洗干净,再用无水乙醇擦拭,以除去铝片表面的油脂。晾干后的铝片要进行表面抛光处理。我们采用电解抛光的方法,电源型号是WY-30-100型晶体管稳压电源(惠萍电讯厂),在高氯酸和无水乙醇的体积比为1:4的电解液中,阳极为上述处理过的铝片,阴极为碳棒,在15V的直流电解电压下电解2~3min,再用去离子水冲洗干净,处理过后的铝片表面十分光亮洁净。

先在烧杯中配制质量比为5%的磷酸电解液。用两个特制的玻璃模具把抛光后的铝片夹在中间,再用皮筋把两个玻璃模

[收稿日期] 2006-09-28

[基金项目] 河南省科技厅基金资助项目(424270075)

[作者简介] 汤宏伟(1974-),男,河南淮阳人,副教授,博士,主要从事应用电化学的研究。

具夹紧以防电解液外漏。在其中一个模具中加入5%的磷酸电解液,进行第一次阳极氧化,采用DDY-2稳压稳流电泳仪(北京市六一仪器厂),阳极为铝片,阴极为碳棒,电解电压100V,将水浴温度控制在10℃,电解时间6~7h,让铝片的一侧进行阳极氧化。AAO模板制备装置见图1。

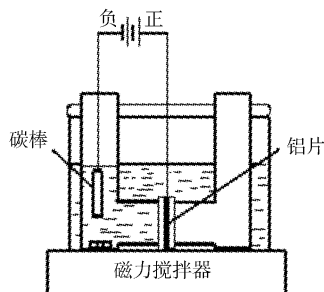


图1 AAO模板制备装置图

Figure 1 Schematic of equipment for preparing AAO template

由于第一次阳极氧化生成的氧化膜的有序性太差,所以必须将第一次阳极氧化得到的氧化膜用 H_3PO_4 (6%)与 H_2CrO_4 (1.8%)的混合液洗掉。进行第二次阳极氧化,条件和第一次阳极氧化完全相同,氧化时间为12~14h,从而形成有序而平整的氧化层。除去铝基体是非常重要的一个步骤,剥铝剂是氯化铜的饱和溶液,往氯化铜饱和溶液中再添加10ml 0.3%的烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)中性表面活性剂,使氯化铜溶液更容易扩散,以减小铝片的表面张力和少量油污对剥铝效果的影响。然后将剥铝剂缓慢滴加到纯铝基体上,再用去离子水洗掉反应产物。重复几次上述过程直至铝基体全部被除去,得到由阻挡层和多孔层组成的微黄色透明状的氧化铝膜。最后对样品进行扩孔处理,用5%磷酸溶液30℃浸泡10min以除去阻挡层,即非均质的三氧化二铝,取出后用无水乙醇洗净晾干,烘干备用。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化铝膜形成过程研究

制备阳极氧化铝是一个电化学反应过程,在磷酸电解液中,高纯铝片与碳棒之间形成一个电流回路,使铝片发生氧化反应得到氧化铝。铝片经过阳极氧化后分为3个部分:最上面一层是多孔氧化铝膜,微孔呈六角形状,垂直于基体表面,并具有一定的深度,但没有贯穿整个铝层;多孔氧化铝膜的底部保留了一层阻挡层,即非均质的三氧化二铝;最下面就是没有被氧化的铝基体。AAO模板的理想模型如图2所示^[7-8]。

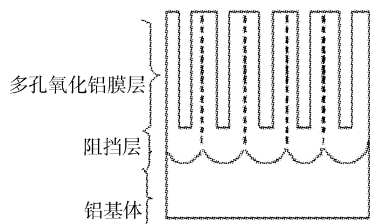


图2 AAO模板的理想模型

Figure 2 Ideal model of AAO template

氧化铝膜的形成先后经历了三个阶段^[9],分别是阻挡层形

成阶段、微孔形成阶段和多孔层稳定增厚阶段。图3是试验测得的电流随时间的变化关系图,从图中我们可以看出电流先后经历了急剧下降→平稳上升→趋于稳定3个过程,这与多孔氧化铝膜形成的3个阶段相吻合。

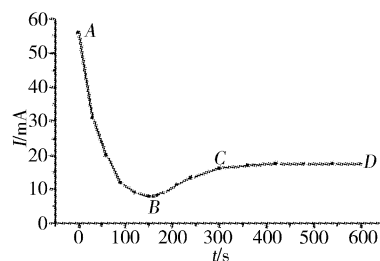


图3 电流-时间关系图

Figure 3 The relation of current and time

1)A→B阶段:当电解槽接通电源后,铝片表面迅速被氧化形成氧化铝膜。在氧化层与铝基体之间产生一阻挡层,随着该阻挡层逐渐加厚,电阻随之增大,电流迅速减小。2)B→C阶段:此时辅助电压将大部分加在阻挡层上,导致阻挡层上某些位置电流密度升高,因而溶解形成孔洞。由于电流是纵向进行的,孔洞也必将是纵向发展,垂直氧化铝模板表面。微孔的形成使得电阻减小,电流平稳上升。在氧化铝膜形成的同时, Al_2O_3 受到电解液中 H^+ 的诱导作用也会发生溶解, Al_2O_3 的形成和溶解这两个过程是相互抑制的。3)C→D阶段:C点以后两个过程不断竞争中逐渐趋向动态平衡,阻挡层的厚度基本上就不再发生变化,电流也趋于稳定。这里氧化铝的溶解只是一般的化学溶解,溶解速度很缓慢,因此氧化铝膜多孔层不断地增厚。

2.2 多孔氧化铝制备研究

氧化铝模板的制备方法通常有一步阳极氧化法和二步阳极氧化法,二步氧化法是日本人Masuda H^[10]首先提出来的。在阳极氧化的开始阶段,孔洞位置的分布是随机的,有序化程度也不高,随着氧化时间的增长,其有序化程度逐渐增加,如果利用除膜溶液洗掉这层氧化膜,就会在铝基体表面留下有序排列的凹痕。若在此基础上进行第二次阳极氧化,孔洞就会在凹痕的基础上继续拓深,形成有序性更高且分布均匀的多孔结构。

作为比较,我们利用一次阳极氧化制备了一块氧化铝模板,氧化工艺:5%的磷酸为电解液,100V电解电压,温度保持在10℃,氧化时间12h。图4是氧化铝模板正面的扫描电镜照片,从照片中可以看到孔洞大小不一,分布也不均匀。图5是二次阳极氧化得到的氧化铝模板SEM照片,氧化工艺:5%的磷酸为电解液,100V电解电压,温度保持在10℃,第一次氧化时间6h,第二次氧化时间12h。氧化铝模板表面生成的微孔呈现六边形的形状,孔径大约130nm左右,孔洞分布的有序性和孔径的均一性都有很大提高,对于制备纳米尺寸的器件和材料是有利的。

3 结论

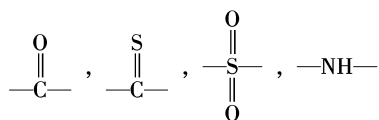
采用5%磷酸作为电解液制备了有序性较好的多孔氧化铝模板,纪录了阳极氧化初期电流随时间的变化,并用扫描电镜(SEM)对样品进行了观察,得到了以下结论:

(下转第64页)

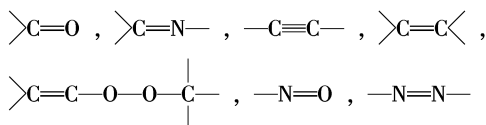
定的络合剂。我们选用一种有机的酸作络合剂,它是一种含有 n 个 $-\text{CH}_2-$ 的脂肪酸,这种络合剂与 Cr^{3+} 的络合比较稳定,又便于在改变条件后解络,方便废水处理。

5) 稳定剂 它是三价铬电镀不可缺少的成分。稳定剂是一种复合型的还原剂,能比较有效的抑制六价铬生成。当镀液中稳定剂的浓度太低时,生成 Cr^{6+} 的可能性就增大。因此,镀液中稳定剂一般取 $20 \sim 50\text{mL/L}$ 。

6) 光亮剂 光亮剂的加入能提高镀层的光亮度。光亮剂 A 主要含有下列几种基团:



光亮剂 B 是在一定条件下合成的若干种缩聚物。研究表明,含有下列几种基团形式的缩聚物均可用于本体系。



在电镀的过程中,A 剂和 B 剂同时使用效果更佳。

3 结 论

1) 研制出了一种全硫酸盐三价铬电镀铬的体系,并且讨论了各种成分的作用。

(上接第 57 页)

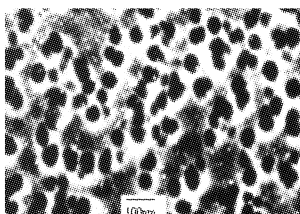


图 4 一次阳极氧化制得 AAO 模板正面 SEM 照片

Figure 4 Facade SEM image of AAO template by single-step anodization

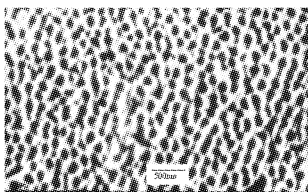


图 5 二次阳极氧化制得 AAO 模板正面 SEM 照片

Figure 5 Facade SEM image of AAO template by two-step anodization

1) 氧化铝经过阳极氧化后分为三个部分:多孔氧化铝膜、阻挡层和铝基体。

2) 阳极氧化初期电流随时间的变化经历了急剧下降→平稳上升→趋于稳定三个阶段,这与多孔阳极氧化铝膜形成的三个阶段:阻挡层形成、微孔形成、多孔氧化铝膜层增厚相吻合。

3) 5%的磷酸为电解液,100V 电解电压,温度保持在 10°C ,高纯铝片经过两次阳极氧化可以得到孔洞分布均匀、孔径约为 130nm 的多孔氧化铝膜。与一次阳极氧化法相比,采用二次阳

2) 确定了该体系的最佳工艺条件。该工艺具有深镀能力和均镀能力好、沉积效率高、镀层光亮度高、操作条件宽松等优点。

[参 考 文 献]

- [1] 李卫东,朱军雄. Ni-TiO_2 复合电镀工艺研究[J]. 表面技术,2002,31(2):32-35
- [2] 屠振密,杨哲龙. 三价铬电镀机理的研究[J]. 材料保护,1995,28(3):14-16
- [3] Tu Z M, Yang Z L, Zhang J S. Pulse plating with a trivalent chromium plating bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1990, 77(10):55-57
- [4] An Kong H, Kong-Nam Ch, Mei Fatt Ch. Chromium deposition from trivalent chromium-thiocyanate bath[J]. Metal Finishing, 1994, 81(2):11-14
- [5] Benahen P. Thick, hard electrodeposits from a trivalent chromium bath[J]. Plating and Surface Finishing, 1989, 32(11):60-62
- [6] Drela I. Electrodeposition of chromium from Cr(III) electrolytes in the presence of formic Acid[J]. Journal of applied Electrochemistry, 1989, 26(19):933-935
- [7] Li Huidong, Li Min, Li Hui-qi. Study on the substitution of chromium alloy electroplating from trivalent plating bath for the hard chromium plating[J]. Electrochemistry, 1998, 4(2):217-222
- [8] 焦书高. 三价铬电解液镀装饰铬[J]. 电镀与环保, 1984, 4(1):47-48
- [9] 屠振密,杨哲龙,柳长福. 甲酸盐-氨基乙酸体系三价铬电镀工艺研究[J]. 哈尔滨工业大学科研报告, 1982, 11(230):40-43

极氧化法能很好地改善氧化铝模板的有序度。

[参 考 文 献]

- [1] Possin G E. A method for forming very small diameter wires[J]. Rev. Sci. Instrum, 1970, 41:772-774
- [2] 李春鸿. 阳极氧化技术在材料功能化方面的应用[J]. 表面技术, 1997, 26(2):5-7
- [3] 张立德, 季季美. 纳米结构与纳米材料[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- [4] Charles R. Martin, Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures[J]. Acc. Chem. Res., 1995, 28:58-61
- [5] 王成伟, 李梦珂, 力虎林. 用多孔氧化铝模板制备高度取向碳纳米管阵列的研究[J]. 科学通报, 2000, 45(5):493-496
- [6] Fruniaux R C, Rigby W R, Davidson A P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminum[J]. Nature, 1989, 337(12):147-149
- [7] Jessensky O, Müller F. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina[J]. Electrochem Soc, 1998, 145(11):3735-3740
- [8] Jessensky O, Müller F. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina[J]. Applied Physics Letters, 1998, 72(10):1173-1175
- [9] 江小雪, 赵乃勤, 贾威. 阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝膜[J]. 功能材料, 2005, (36):720-722
- [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