



引用格式:宋海媚,李顺灵,王立杰,等. 多孔阳极氧化铝膜的制备及其膜结构影响因素研究[J]. 轻工学报,2017,32(5):49-56.

中图分类号:TB33 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.5.007

文章编号:2096-1553(2017)05-0049-08

多孔阳极氧化铝膜的制备及其膜结构影响因素研究

Research on preparation of porous anodic aluminum oxide film and its structure influencing factors

宋海媚¹,李顺灵²,王立杰¹,张琰¹,董梦果¹,杨清香¹,
陈志军¹

SONG Hai-mei¹, LI Shun-lin², WANG Li-jie¹, ZHANG Yan¹, DONG Meng-guo¹,
YANG Qing-xiang¹, CHEN Zhi-jun¹

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南金谷实业发展有限公司,河南 郑州 450006

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Jingu Industry Development Co., Ltd., Zhengzhou 450006, China

关键词:

阳极氧化; AAO膜; 原子力显微镜; 有序性

Key words:

anodic oxidation;
AAO film; atomic
force microscope;
ordering degree

摘要:以铝为模板,通过二次阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝(AAO)膜,利用原子力显微镜观察 AAO 膜的微观形貌,分析退火处理、电化学抛光处理、阳极氧化电压、阳极氧化时间等因素对 AAO 膜结构的影响,结果表明:AAO 膜的物相为非晶态,但经高温退火处理所得 AAO 膜会被部分晶相化;电化学抛光能有效改善孔洞分布的均匀性.当氧化电压在 40~55 V 范围内,AAO 膜的孔径随着阳极氧化电压的升高而增大,膜孔洞结构排布的有序性也得到增强;膜孔孔径大小分布在 40~100 nm 之间;阳极氧化时间对膜的孔径没有显著影响;当电解液温度在 0~20 °C 范围内,AAO 膜的孔径随着电解液温度的升高而减小,且 AAO 膜的有序性也随之增强.

收稿日期:2016-06-10;修回日期:2017-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(21271160;20976168)

作者简介:宋海媚(1991—),女,河南省信阳市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为材料表面物理与化学及功能材料.

通信作者:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为材料表面物理与化学及功能材料.

Abstract: Porous anodic alumina (AAO) film was prepared by using two anodic oxidation method and aluminum as template. The microstructure of AAO film was observed by atomic force microscopy. The effects of annealing treatment, electrochemical polishing treatment, anodizing voltage and anodizing time on the structure of AAO film were analyzed. The results showed that the AAO film was amorphous phase, but after high temperature annealing of the AAO film would be part of the crystal phase. The electrochemical polishing of the AAO film pore structure could improve the evenness of pore distribution. When the oxidation voltage was in the range of 40 ~ 55 V, pore size of AAO film increased with increasing of anodizing voltage, orderly arrangement of film pore structure had also been enhanced, and the pore size of the membrane pores was between 40 nm and 100 nm. Anodic oxidation time had no significant effect of pore size on the film. When the electrolyte temperature was 0 ~ 20 °C, pore size of AAO film decreased with increasing of the electrolyte temperature, order degree of AAO film also increased.

0 引言

多孔阳极氧化铝(AAO)膜是由壁垒层和多孔层组成的多孔性阳极氧化膜. 多孔层的膜胞为紧密堆积排列的六角形, 每个膜胞中心有一个纳米级的微孔. 这些微孔大小均匀, 与基体表面垂直, 彼此之间相互平行, 这使 AAO 膜用作模板时, 不仅可以合成和组装多种纳米结构材料, 而且还因其具有较强的吸附性, 采用各种着色方法处理后, 能获得诱人的外观, 且价格便宜, 在建材领域得到广泛的应用.

1994年 C. A. Foss 等^[1]报道了在酸性溶液(硫酸等)中通过电解的方式, 即阳极氧化法制备多孔 AAO 膜. 由此方法得到的 AAO 膜, 其膜层孔道为直立状, 表现出规律的阵列排布方式. 由于 AAO 膜主要组成成分是 Al_2O_3 , Al—O 键的作用使其表面吸附性能较强, 从而体现出较强的着色能力; 具有良好的亲水性表面, 在其表面包覆或修饰上其他性状的物质, 可以有效调控它的表面润湿性能; 良好的耐摩擦性能使其合金应用于建筑材料时体现出优越性^[2-4]. AAO 膜是组装制备特定形貌结构纳米材料的理想模板, 在纳米材料合成方面应用广泛, 例如在光、电、磁、生物医学等功能材料领域的交叉融合^[5-11].

AAO 膜的制备工艺流程通常包括退火、去

油脂、电化学抛光、阳极氧化、除去铝基层、扩孔或通孔. 目前, 关于 AAO 膜的制备已经有了一定的研究基础, 如 W. J. Stepniowski 等^[12]在较高的温度下进行阳极氧化制备了 AAO 膜, 并研究了氧化电压和氧化时间对 AAO 膜的影响. 胡国锋等^[13]发现电解过程中, 氧化温度对 Si 基铝氧化膜的形成影响很大, 高温有利于氧化速率的提高. A. Belwalkar 等^[14]用硫酸和草酸混合电解液制备 AAO 膜, 得到电压和电解液浓度是 AAO 膜形成的主要影响因子的结论. Y. Zhen 等^[15]研究发现通过多步阳极氧化处理能在一定程度上扩大 AAO 膜孔的尺寸, 而孔间距、孔道直径、孔道深度作为衡量 AAO 膜质量的重要参数, 由制备它的各工艺参数决定. 通过条件的控制与后续处理工艺的优化改进, 可以在大规模生产中调控 AAO 膜的结构. 鉴于此, 本文拟采用阳极氧化法, 借助原子力显微镜研究 AAO 膜制备过程中各影响因素对其结构的影响, 以为 AAO 膜在纳米材料合成方面的广泛应用提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料: 铝片(纯度 99.99%), 上街铝厂产; 丙酮(分析纯), 天津风船化学制药有限公司产; 乙二胺四乙酸, 草酸, 均为分析纯, 阿拉丁

试剂(上海)有限公司产;氢氧化钠,铬酸,磷酸,均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司产.

主要仪器:WYK-605 直流稳压稳流电源,江苏爱克赛电器制造有限公司产;Ⅲa 型原子力显微镜,Veeco 公司产.

1.2 铝片的预处理

将铝片剪裁成 15 mm × 20 mm × 0.6 mm 尺寸的样片,并经 800 °C 高温退火处理;将样片置于丙酮中超声 10 min 进行表面除油;除油后的样片置于 1 mol/L 的 NaOH 溶液中进行化学刻蚀,浸泡 10 min 后,水洗,烘干;将样片置于 20 g/L NaOH 与 30 g/L EDTA(乙二胺四乙酸)混合电解液中电化学抛光 20 min,碳棒作阴极,铝片作阳极,45 °C 下磁力搅拌,抛光完成后用蒸馏水清洗.

1.3 铝片的阳极氧化

一次阳极氧化过程:铝片作阳极,石墨作阴极,草酸溶液作电解液,利用稳压直流电源,在较低的温度下进行电解.调控工艺参数见表 1,得到初次电解样品.

表 1 铝片阳极氧化的工艺参数选择

Table 1 Selection of process parameters for anodic oxidation of aluminum

项目	参数
高温退火处理	是/否
电化学抛光处理	是/否
草酸浓度/(mol · L ⁻¹)	0.2
氧化电压/V	40 ~ 55
氧化时间/h	2 ~ 4
电解液温度/°C	0 ~ 20

初次电解样品经水洗,放入 0.2 mol/L H₂Cr₂O₄ 和 0.4 mol/L H₃PO₄ 的混酸中浸泡 6 h,浸泡温度为 60 °C,用磷铬混酸去除初次氧化得到的不规则多孔 AAO 膜层.

二次阳极氧化与一次阳极氧化选择相同的电解工艺参数.图 1 为制备 AAO 膜的主要工艺流程图.

1.4 原子力显微镜研究 AAO 膜结构的影响因素

AAO 膜的形成是在阳极氧化过程中铝原子电解成铝离子,再进一步生长堆积成 Al₂O₃ 的有序孔道结构膜.多孔膜的基本单元为类蜂窝形排列的柱状结构.通过原子力显微镜可以探讨电化学抛光处理、氧化条件(温度、电压等)对 AAO 膜结构的影响.AFM 测试扫描范围:XY 方向 20 ~ 100 μm,Z 方向 2 ~ 15 μm;精度:XY 方向 0.2 nm,Z 方向 0.01 nm.

2 结果与讨论

2.1 AAO 膜的 XRD 分析

AAO 膜粉末的 XRD 分析结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,未经退火处理的 AAO 膜粉末在 27°左右有一弥散宽峰,说明制备的 AAO 膜的物相是非晶状态.而经 800 °C 退火处理后的 AAO 膜粉末在 43.5°和 66.7°处出现了较弱的衍射峰,这是经过高温退火后,无定形的 Al₂O₃ 已经部分晶相化的结果.

2.2 电化学抛光对 AAO 膜结构的影响分析

图 3 为经过抛光处理与未经抛光处理的



图 1 制备 AAO 膜的主要工艺流程图

Fig. 1 The main process flow of preparation of AAO film

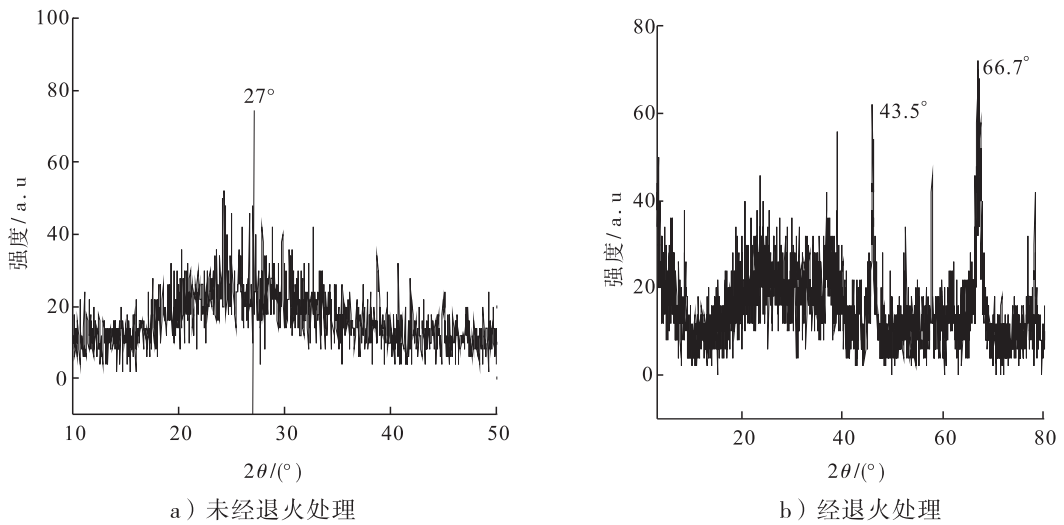


图2 AAO膜粉末的XRD图

Fig.2 The XRD patterns of AAO film powder

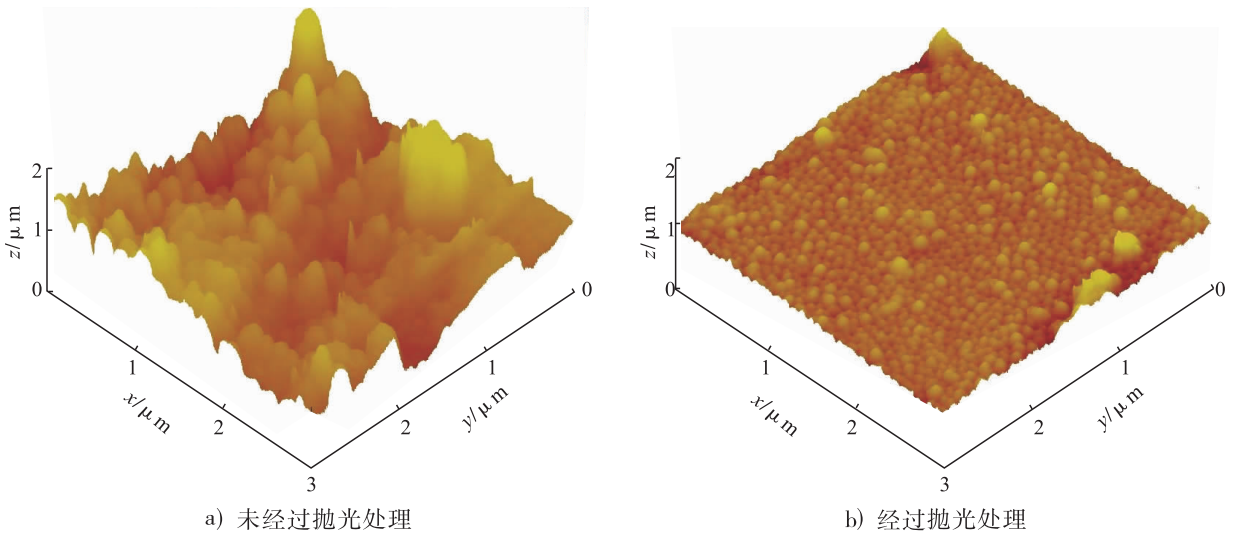


图3 AAO膜的原子力显微镜图

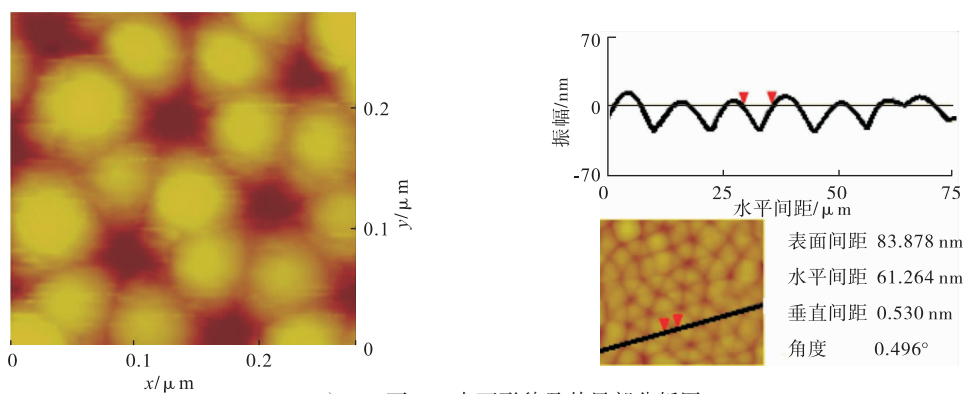
Fig.3 AFM pictures of AAO film

AAO膜AFM对比图.由图3可以看出,未经电
化学抛光处理的铝表面形成的AAO膜孔结构
不规整,表面高低不平;经电化学抛光处理的铝
表面形成的AAO膜孔结构规整,表面高低有
序.这是由于未经抛光处理的铝表面吸附的杂
质较多,表面不平整;经过电化学抛光处理后,
有效去除了铝表面吸附的杂质并使表面平整,
因此,电化学抛光能使铝电解生成AAO膜的过
程中形成均匀分布的孔洞排列方式,从而使得

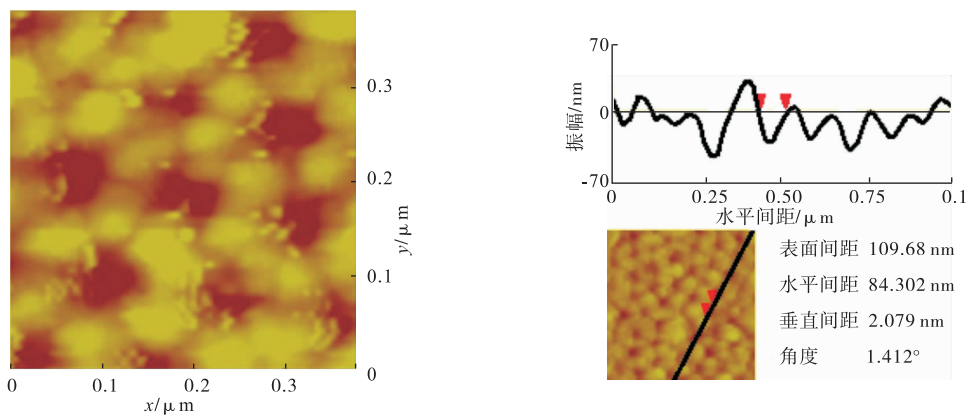
到的AAO膜孔结构整齐.

2.3 氧化电压对AAO膜结构的影响分析

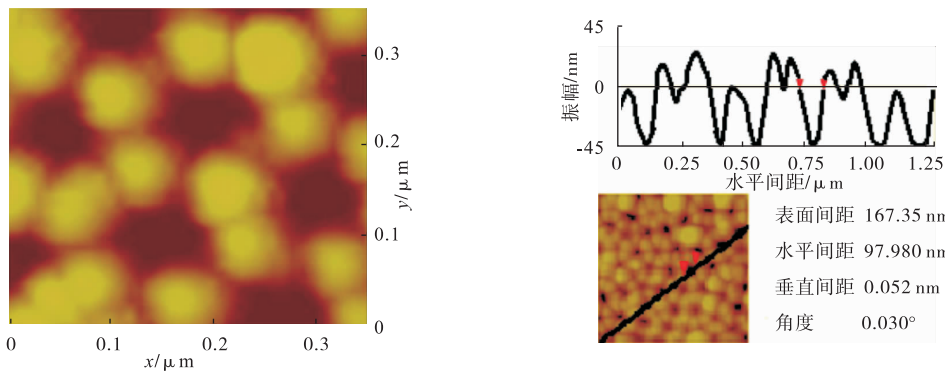
图4为不同阳极氧化电压下制备的AAO
膜的AFM图.由图4可以看出,在电压为40 V,
50 V,55 V时,AAO膜孔径分别为61.264 nm,
84.302 nm,97.980 nm.电压为45 V(AAO膜孔
径为71.351 nm)时,AAO膜孔径变化趋势一
致,故未给出其AFM图.随着阳极氧化电压的
增大,AAO膜的孔径增大,膜孔洞结构的有序



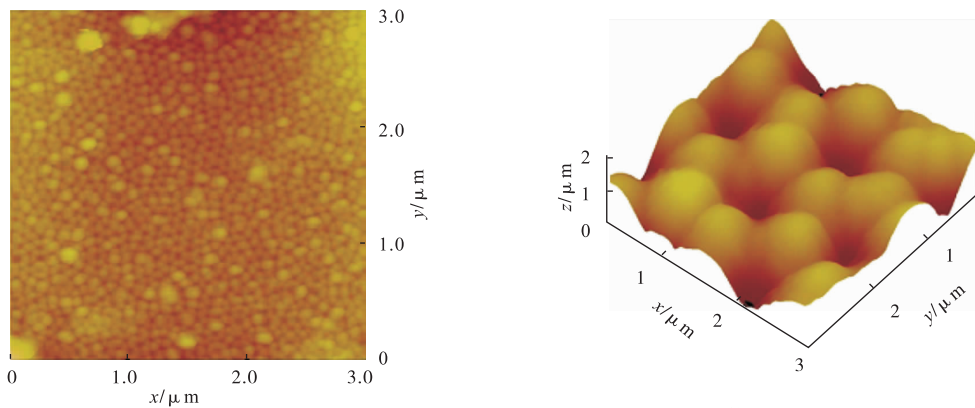
a) 40 V下AAO表面形貌及其局部分析图



b) 50 V下AAO表面形貌及其局部分析图



c) 55 V下AAO表面形貌 (扫描范围0.30 μm) 及其局部分析图



d) 55 V下AAO表面形貌 (扫描范围3.00 μm) 及其立体结构图

图4 不同阳极氧化电压下 AAO 膜的原子力显微镜(AFM)图

Fig. 4 AFM pictures of AAO film with different anodic oxidation voltage

性也得到增强. 虽然随着氧化电压的升高, 应力增大, 孔径也随之增大, 纳米孔排列更加有序, 但电压过高会使氧化反应过于激烈, 不利于纳米孔道的形成^[16]. 从图 4d) 可以清晰地看出, 55 V 条件下制备的 AAO 膜膜孔径大小分布均匀、有序性好, 多孔层的孔结构单元为类蜂窝状的有序排布方式, 乳状突起和柱形孔洞排列规整, 但很多纳米孔开始呈不规则圆形、大小不一. 故以草酸为电解液制备 AAO 膜时, 氧化电压不宜超过 55 V.

由图 4 还可以看出, AAO 膜是由许多六边形的晶胞所组成的, 晶胞之间紧密相接, 孔洞处于晶胞的中心位置. 六边形晶胞的尺寸是均匀一致的, 膜孔孔径大小分布在 40 ~ 100 nm 之间.

2.4 阳极氧化时间对 AAO 膜结构的影响分析

为探究阳极氧化时间对 AAO 膜的影响, 在实验过程中, 采用控制变量法, 其他参数保持不变, 氧化时间分别为 2 h, 3 h, 4 h. 在阳极氧化的最开始的几 min 内(低温下, 如采用室温, 则膜在最初几十 s 内就已基本形成) AAO 膜开始生成, 膜达到一定厚度后, 膜的溶解速度和生成速度达到平衡, 2 h 后膜厚和均匀度基本不再变化. 可见, 延长氧化时间对 AAO 膜的孔径影响非常小.

2.5 电解液温度对 AAO 膜结构的影响

图 5 为不同电解液温度下制备的 AAO 膜的 AFM 图. 由图 5 可以看出, 在电解液温度为 0 °C, 15 °C, 20 °C 时制备的 AAO 膜的孔径分别为 83.073 nm, 73.174 nm, 61.264 nm, 即 AAO 膜的孔径随着温度的升高而减小, 且 AAO 膜的有序度也随着温度的升高得到增强. 实验发现, 当电解液的温度高于 20 °C 时, 阴极和阳极上都冒出大量气泡, 阳极氧化铝的生成速率非常快, 此时生成的 AAO 膜中无孔状结构. 因此以草酸

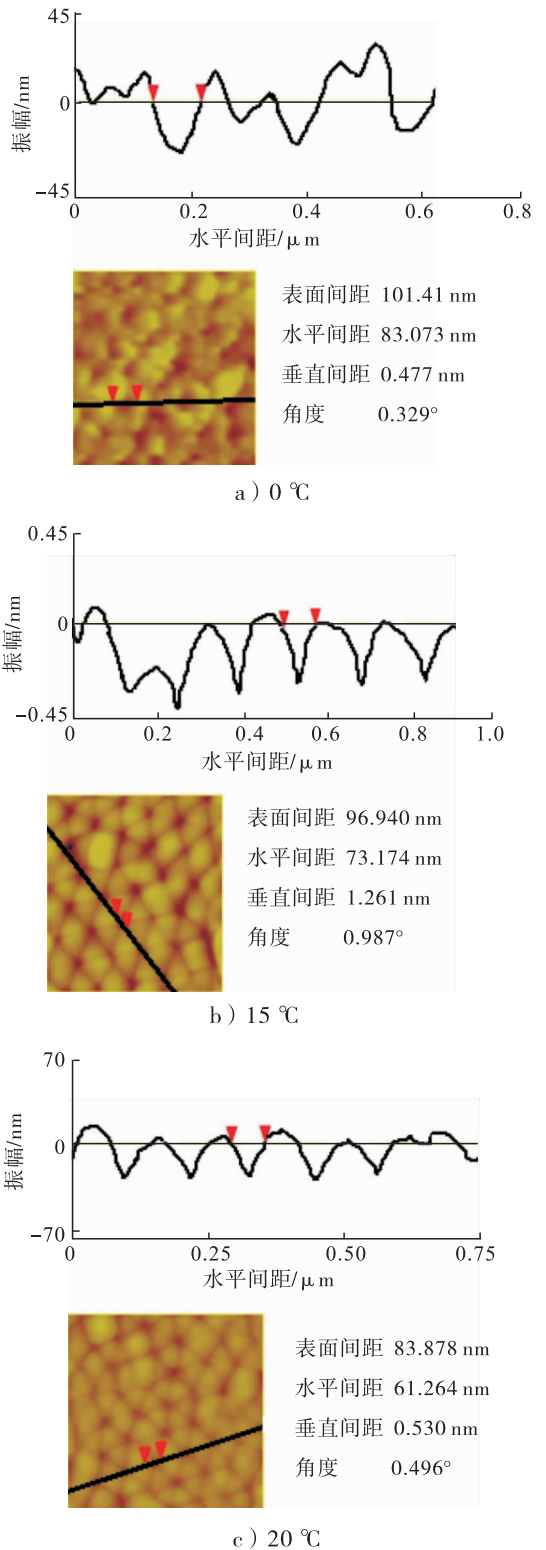


图 5 不同电解液温度下 AAO 膜的原 子力显微镜(AFM)图

Fig. 5 AFM pictures of AAO film at different bath solution

溶液作为电解液制备孔径孔洞均匀的 AAO 膜时,温度不宜高于 20 °C。

3 结论

本文以铝为模板,通过二次氧化法成功制备出 AAO 膜,其组成为无定形非晶状态的 Al_2O_3 ,且退火处理后 Al_2O_3 部分晶相化. 通过表征得到如下结论:

1) AAO 膜的物相为非晶态,但经高温退火处理所得 AAO 膜会被部分晶相化.

2) 未经电化学抛光处理得到的 AAO 膜孔结构不规整,表面高低不平,而经电化学抛光处理得到的 AAO 膜孔结构规整,表面高低有序,电化学抛光能有效改善孔洞分布的均匀性.

3) 在 40 ~ 55 V 氧化电压范围内,AAO 膜的孔径随着阳极氧化电压的升高而增大,膜孔洞结构排布的有序性也得到增强. AAO 膜是由许多六边形的晶胞所组成的,晶胞的尺寸是均匀一致的,膜孔孔径大小分布在 40 ~ 100 nm 之间.

4) 阳极氧化时间对膜的孔径无显著影响.

5) 以草酸溶液为电解液,在 0 ~ 20 °C 范围内,AAO 膜孔径随着温度的升高而减小,且 AAO 膜的有序性也随着温度的升高而得到增强.

参考文献:

- [1] FOSS C A, HORNYAK G L, STOCKERT J A, et al. Template-synthesized nanoscopic gold particles: Optical spectra and the effects of particle size and shape [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(11): 2963.
- [2] KUMERIA T, LOSIC D. Controlling interferometric properties of nanoporous anodic aluminium oxide[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7(1): 1.
- [3] VLASSIOUK I, KRASNOSLOBODTSEV A, SMIRNOV S, et al. "Direct" detection and separation of DNA using nanoporous alumina filters [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9913.
- [4] NOREK M, STEPNIOWSKI W J, POLANSKI M, et al. A comparative study on the hydrogen absorption of thin films at room temperature deposited on non-porous glass substrate and nano-porous anodic aluminum oxide (AAO) template [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(18): 11777.
- [5] BUIJNSTERS J G, ZHONG R, TSYNTSARU N, et al. Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(8): 3224.
- [6] DITTRICH P S, TACHIKAWA, MANZ A. Micro total analysis systems: Latest advancements and trends [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(12): 3887.
- [7] PATANKAR N A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces [J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1249.
- [8] FANG G, AMIRFAZLI A. Understanding the edge effect in wetting: A thermodynamic approach [J]. *Langmuir*, 2012, 28(25): 9421.
- [9] LIU X, LIANG Y, ZHOU F, et al. Extreme wettability and tunable adhesion: Biomimicking beyond nature [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(7): 2070.
- [10] TIAN D, SONG Y, JIANG L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5184.
- [11] SHANAHAN M E R. Spreading of water: Condensation effects [J]. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8229.
- [12] STEPNIOWSKI W J, BOJAR Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of

- anodization conditions on the alumina structural features [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2): 265.
- [13] 胡国锋, 张海明, 李育洁, 等. 氧化时间和温度对 Si 基 AAO 模板制备的影响 [J]. 光电子激光, 2010, 21(5): 706.
- [14] BELWALKAR A, GRASING E, VAN GEERTRUYPDEN W, et al. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 319(1): 192.
- [15] ZHEN Y, WANG H, JIA X R, et al. The effect of multi-step anodic oxidation [C] // Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2011.
- [16] MASUDA H, YAMADA H, SATOH M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(19): 2770.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可万方数据资源系统、维普网、博看网、超星、中国科技论文在线、中教数据库、91阅读网等,以及中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文. 其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付. 作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明.