

# 二次阳极氧化方法制备有序多孔氧化铝膜

徐金霞<sup>a, b</sup>, 黄新民<sup>a\*</sup>, 钱利华<sup>a</sup>

( a. 合肥工业大学材料学院, 合肥 230009; b. 河海大学土木学院, 南京 210098 )

**摘要:** 通过二次阳极氧化方法制备多孔氧化铝膜与一次阳极氧化方法制备多孔氧化铝膜孔排布规律性的对比, 结果发现, 二次阳极氧化方法制取的多孔氧化铝膜孔排布规律性明显好于一次阳极氧化法制取的多孔膜。在几个微米范围内, 孔呈理想的六角排布。去除一次阳极氧化膜后, 二次阳极氧化得以在更良好的表面进行, 制取的氧化铝膜孔规律性和有序度更高。有序区域的尺寸与晶粒内的亚晶大小有一定关系。

**关键词:** 二次阳极氧化; 多孔氧化铝膜; 孔排布有序性

中图分类号: TQ153.6 文献标识码: A

## Study of Ordered Porous Alumina Membrane Made by Two-step Anodization

Xu Jinxia<sup>a, b</sup>, Huang Xinming<sup>a\*</sup>, Qian Lihua<sup>a</sup>

( School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009;  
College of Civil Engineering, Hehai University, Nanjing 210098 )

**Abstract** Porous alumina membrane is prepared by aluminum anodizing in given acidic solution. Now porous alumina membrane is a type of the famous template for fabricating nano-structural materials. The method of two-step anodic oxidation improves the regularity of porous distribution greatly. For optimizing nano-structured assembling system, highly ordered porous alumina template is desirable. The cause of ordered porous alumina membrane made by two-step anodic oxidation has been investigated. The regularity of holes arrangement in the membrane made by two-step anodic oxidation displayed better than that of the membrane anodizing only once from experimental results. The long-range ordered scope reaches 3 ~ 4  $\mu\text{m}$ . However, the ordered scope of holes arrangement in two-step membrane is limited in several micrometers and difficult to improve. In order to raise the order degree, aluminum was annealed to increase the grain size. The result showed that annealing had no contribution to holes ordering. In fact, the sub-grain size of aluminum decides the dimension of ordered scope.

**Key words** Two-step anodization, Porous alumina membrane, Regularity of pore distribution

### 1 引言

多孔氧化铝膜是用金属铝箔在一定的酸性溶液中进行阳极氧化制得的, 金属铝作为阳极, 在外加电场的作用下, 使其表面生成氧化膜。常用的阳极氧化

电解液有硫酸、草酸、磷酸和酪酸溶液。早期多孔氧化铝膜的应用仅限于铝的抗腐蚀、抗磨损、绝缘性及表面装饰等。随着研究的不断深入, 其应用领域得以拓广。现在, 多孔氧化铝膜已成为合成介观结构材料的一种重要模板材料<sup>[1, 2]</sup>。

在以多孔氧化铝膜为模板人工合成各种介观阵列体系时,为使体系的性能得以优化,人们总是渴望得到尽可能大面积的、孔洞呈理想规则排布的多孔氧化铝膜。二次阳极氧化方法是在传统的一次阳极氧化方法基础上发展起来的,它极大地改善了多孔氧化铝膜孔排布有序性。但直至到目前,二次阳极氧化方法提高多孔氧化铝膜孔排列有序的机理,还缺少足够的实验支持,研究也较少。我们通过对二次阳极氧化方法与一次阳极氧化方法制取的多孔氧化铝膜孔排布规律性进行对比,分析和探讨了二次阳极氧化方法制取高度有序多孔氧化铝膜的原因。

## 2 实验方法

将高纯铝(99.999%,厚0.2 mm)加工成直径为18 mm的圆片,经去油水洗后,进行电解抛光。采用 $H_4ClO_4$ 和无水乙醇混合溶液(体积比1:4)为抛光液。抛光条件是:16~18 V,10℃,3 min。抛光后的铝片经蒸馏水洗后,进行阳极氧化。

一次阳极氧化膜制备:在15%硫酸溶液中进行恒压阳极氧化,氧化条件:15 V,25℃,1.5 h。

二次阳极氧化膜制备:将经表面抛光的铝片置入0.3 mol/L的硫酸溶液中进行第一次阳极氧化,用6%  $H_3PO_4$ 和1.8%  $H_2CrO_4$ 的混合溶液去除一次氧化铝膜层后进行二次阳极氧化,二次阳极氧化条件同于一次阳极氧化条件,电压25 V,温度0℃。

一次和二次阳极氧化的时间视对氧化铝膜参数(孔径、膜厚)的需要采用不同时间。

将制取的多孔氧化铝膜水洗风干后,直接用H-8010扫描电子显微镜(SEM)观察膜的表面孔排布的规律性;用饱和的 $HgCl_2$ 溶液去除纯铝基,将少量酒精和氧化铝膜混合并将氧化铝膜用研钵碾碎,用铜网捞起少许,待酒精挥发后,用H-800透射电子显微镜(TEM)观察孔的形貌。去除一次阳极氧化膜的铝基表面观察是在原子力显微镜(AFM)下进行。

## 3 结果与分析

早在1953年Keller就提出了理想多孔氧化铝膜的结构模型<sup>[3]</sup>,此模型的明显特征是每个呈六边形的胞块中含有一个孔洞,同时他还提出每个孔具有星形横断面。O'Sullivan和Wood对Keller的模型进行了修正<sup>[4]</sup>,认为多孔氧化铝膜的孔形貌应该是圆形,星形的孔洞很少遇到。基于以上的认识提出了新的氧化铝膜的结构模型,这个模型一直受到大家的认同和接受。但是,在通常情况下,很难制取理想

的高度有序多孔氧化铝膜。我们制备的一次阳极氧化铝膜的“胞块”不是理想的六边形,而是多边形(如图1)。孔洞也不是呈圆形,而是椭圆形和它的非规则形状。如果用这种非理想的多孔氧化铝膜为模板进行人工体系的组装,所得到的准一维介观材料或组装体系也不是有序的,这对于组装体系的性能优化是非常不利<sup>[5]</sup>的。

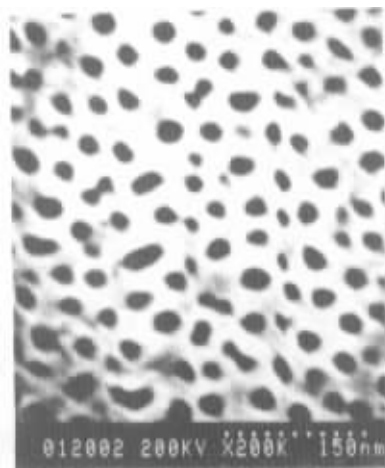


图1 一次阳极氧化铝膜的SEM照片

Fig.1 SEM image of the film made by one-step anodization

Keller对多孔氧化铝膜生成过程有过论述<sup>[3]</sup>,认为多孔氧化铝膜孔洞的形成起始是随机过程。所以要达到理想的孔排布,需要较长的自组织时间。因此,一次腐蚀制取多孔氧化铝膜时,在短时间内得到孔排布的规律性较差。

二次阳极氧化方法在制取多孔氧化铝膜时,用 $H_3PO_4$ 和 $H_4CrO_4$ 的混合溶液将有序性较差的一次阳极氧化膜溶解。Masuda认为,由于此种混合溶液只会溶解氧化铝而不会溶解纯铝基,最终会在纯铝基表面留下周期性的“胞”状界面<sup>[6]</sup>。从我们拍摄的去一次阳极氧化膜铝基表面(见图2)来看,铝基表面出现了较为有序的周期性凹坑,并且这种周期性凹坑排列的规律性会随一次阳极氧化时间的增长而增加。根据徐源等人的阳极氧化过程中准静电场数学模型<sup>[7]</sup>,在二次阳极氧化过程中,凹坑前端的场强要比别处要高,即去除了一个一次阳极氧化膜后留下较为有序周期性凹坑的铝基表面会对二次阳极氧化过程中的电场产生“诱导”分布。由Thomphson提出多孔氧化铝的生长机理<sup>[8]</sup>可知,这种外加电场的不均匀分布对于多孔氧化铝膜的孔形成是至关重要的。在电场助溶理论作用下,具有较高外加场强的凹坑处,膜的溶解速率快,因而优先成孔。所以二次阳

极氧化方法制取多孔氧化铝膜可以在成膜的起始就能得到有序的孔排布,而无须长时间的自组织过程.

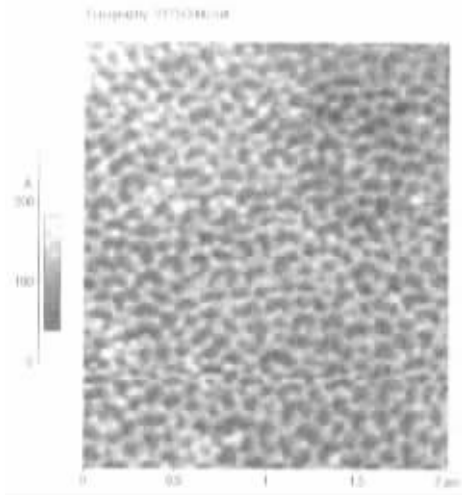


图 2 去除一次阳极氧化膜铝基表面 AFM 照片 (一次阳极氧化 4 h)

Fig.2 AFM image of the Al base with the film made by one-step anodization removed The duration of one-step anodization is 4 h.

图 3 是用二次腐蚀方法制取的多孔氧化铝膜表面 SEM 照片,图 4 是二次阳极氧化方法制取的多孔膜孔洞形貌的 TEM 照片.从图 1 和图 3、图 4 比较中可以看出,二次腐蚀方法制取的多孔氧化铝膜孔排布的规律性明显好于一次腐蚀膜,在局部范围内(3~4 μm)多孔氧化铝“胞块”成规则的六角排布,每个六角胞块中心是一个圆形的孔洞.

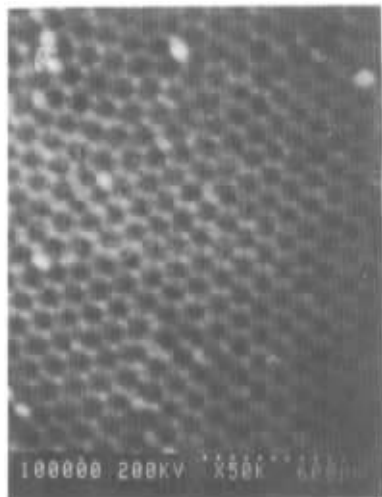


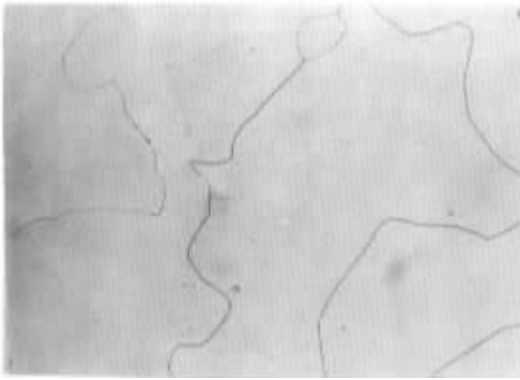
图 3 二次阳极氧化铝膜的 SEM 照片 SEM image of the film made by two-step anodization



4 二次阳极氧化铝膜孔形貌的 TEM 照片 4 Plan-view TEM image of the anodic alumina film made by two-step anodization

二次阳极氧化方法在制取有序多孔氧化铝膜时,孔的排布有序范围仅仅在几个微米尺寸范围,很难再有提高.从二次阳极氧化整个过程来看,晶粒的间界由于富集了过多的杂质与缺陷,有较高的自由能和一定的张力作用,在此处成孔和晶粒内成孔有显著的不同,因此本次实验中获得的几个微米范围孔洞规则排布应该在同一晶粒内的.我们曾试图通过对铝片进行退火处理,减小铝片的内应力,增加铝箔的晶粒尺寸,以提高孔排布的有序尺寸范围.但结果发现退火对多孔氧化铝孔排布规律性影响不明显.实际上,未经退火的铝片晶粒尺寸在数百微米(见图 5a)远大于所得到的有序范围.因此,晶粒大小和晶界不是限制二次腐蚀有序尺寸范围的主要原因.从晶粒内的滑移(图 5b)可看到许多位向相差很小的亚晶粒,其尺寸仅几个或几十微米.二次阳极氧化的有序区尺寸也仅有几个或几十微米,相邻有序区位向差也很小.比较二次阳极氧化的有序区域的大小和分布状态与亚晶粒的大小和分布,可见二次阳极氧化的有序区大小可能取决于亚晶粒尺寸.

Masuda 用电子束蚀刻法制备的碳化硅单晶片在抛光表面的铝片表面上压出很有序的凹坑阵列<sup>[9]</sup>(类似去除一次阳极氧化膜后的铝基表面),然后在这个凹坑阵列的表面上进行阳极氧化,得到几个毫米尺寸有序范围的孔洞.此种方法制备有序多孔膜原因有二:其一,碳化硅单晶片压制铝基留下有序的凹坑,在阳极氧化过程中使外加电场产生“诱导”分布;其二,压制过程中在每个凹坑处造成



(a)



(b)

5 光学金相的铝箔晶粒大小(a)和晶粒中的滑移线(b)

Fig. 5 The crystal grain of aluminium( a ) and the slip line in the crystal grain( b )

应力集中. 很早时, Renshaw 对于铝基表面应力对成孔的影响就有过研究<sup>[10]</sup>, 发现孔洞在阳极氧化过程中易在应力裂纹处形成和聚集, 说明应力有诱导成孔的作用. 而最终的大面积有序范围获得显然是二者的共合作用. 二次阳极氧化方法则仅限于周期性凹坑的对外加电场“诱导”分布的作用, 并且由于每个凹坑的尺寸受到阳极氧化工艺的限制和制约, 对外加电场的“诱导”分布能力显然是有限的. 因此, 限制二次阳极氧化膜孔排布有序尺寸范围的原因很可能是去除一次阳极氧化后的铝基表面自身引起的, 即一次阳极氧化后形成的周期性凹坑对外加电场的“诱导”能力是有限的, 在其它因素微扰作用

下, 如外加电场不稳定, 限制了二次阳极氧化孔排布的有序范围.

## 4 结 论

用二次腐蚀法制取的多孔氧化铝膜的孔排布规律性明显好于一次腐蚀膜, 有序度可达几个或几十微米. 二次阳极氧化过程中, 用  $H_3PO_4$  和  $H_4CrO_4$  的混合溶液将有序性较差的一次阳极氧化膜溶解后, 在纯铝基的表面留下较为有序的周期性凹坑界面, 这种凹坑状界面对二次阳极氧化过程的电场分布产生“诱导”, 从而使二次阳极氧化法制取多孔膜时在成膜的起始, 就能得到有序多孔氧化膜, 无须长时间自组织过程. 用二次腐蚀法制取的多孔氧化铝膜孔排布有序范围限制在几个或几十微米范围内, 既取决于亚晶粒大小, 也取决于周期性凹坑状界面对外加电场能力有限“诱导”.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Colby A F , Gabor L H , Jon A S , Charl R M. *J. Phys. Chem.* , 1992 , **96** : 7497
- [ 2 ] Dmitri R , Terry B , Martin M , Jing M X. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** : 14037
- [ 3 ] Keller F , Hunter M S , Robnisio D L. *J. Electrochem. Soc.* , 1953 , **100** : 411
- [ 4 ] O 'Sullivan J P , Wood G C. *Pro. R. Soc. London* , 1970 , **A317** : 511
- [ 5 ] Masuda H , Hasegwa F. *J. Electrochem. Soc.* , 1997 , **144** : L127
- [ 6 ] Masuda H , Fukuda K. *Science* , 1995 , **268** : 1466
- [ 7 ] Xu Yuan ( 徐源 ) , Thompson G E , Wood G C. *Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao* ( 中国腐蚀与防护学报 ) , 1989 , **9** : 1
- [ 8 ] Thompson G E , Furneaux R C , Wood G C. *Nature* , 1978 , **272** : 433
- [ 9 ] Masuda H , Yamada H , Satoh M , et al. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **71** : 2770
- [ 10 ] Renshaw T A. *J. Electrochem. Soc.* , 1961 , **108** : 185