

多孔型铝阳极氧化膜(AAO)的形貌及相结构分析

马全宝, 张正富, 陈庆华, 徐明丽, 杨勇彪, 杨显万

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 在相同的工艺条件, 分别用磷酸、磷酸与草酸混合溶液为电解液制备了多孔铝阳极氧化膜(AAO); 用 TEM 观察了膜的形貌, 表明膜的表面有排列较规则、具有一定准周期性的微孔, 微孔的孔径大约为 75 nm; 对于在磷酸与草酸混合酸中氧化的工艺, 氧化膜较厚, 通过扫描电镜观察, 其膜厚在 50 nm 左右. X 射线衍射分析表明, 在低于 600 e 热处理的条件下铝箔表面的阳极氧化膜基本上是以无定形态存在, 经 900 e 热处理无定形氧化铝开始结晶出 $C\text{-Al}_2\text{O}_3$, 用该工艺制备的铝阳极氧化膜无定形态较稳定.

关键词: 阳极氧化铝; 多孔膜; 氧化铝膜

中图分类号: TG146.1⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X(2003)05- 0052- 04

Analysis on the Shape and Structure of Porous Aluminum Anodic Oxide(AAO) Film

MA Quan2bao, ZHANG Zheng2fu, CHEN Qing2hua,

XU Ming2li, YANG Yong2biao, YANG Xian2wan

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In the same process conditions, porous Anodic Aluminum Oxide(AAO) films have been prepared in phosphoric acid, mixture of phosphoric acid and oxalic acid separately. TEM observation of the aluminum film indicates that pores arrange in a quasi- periodic way. In the film, the nanopore is about 75nm. For the sample anodized in mixed acids, the film is relatively thick. Under observation with SEM, the thickness of the film is about 50nm. X- ray Diffraction result indicates that the oxide film on the surface of aluminum is amorphous if annealing temperature is lower than 600 e . The amorphous aluminum begins to transform to $C\text{-Al}_2\text{O}_3$ when they are annealed at temperature of 900 e . The amorphous film fabricated by this technology is comparatively steady.

Key words: anodic aluminum; porous film; aluminum film

0 引言

近年来, 多孔型铝阳极氧化膜的应用已扩展到磁性器件、光学器件、光电子器件以及分离膜等领域^[1], 对阳极氧化技术及阳极氧化膜组织结构特征的研究倍受关注^[2~ 7]. 本文以磷酸、磷酸与草酸混合溶液为电解液通过电化学氧化法成功制备了多孔铝阳极氧化膜, 并对其进行了显微形貌分析及 X 射线衍射相分析, 以期能为今后进一步改善这类多孔膜的质量提供一些依据.

1 实验

1.1 仪器和原材料

用 WYK- 6010 直流稳压稳流电源(扬州东方集团)作为氧化电源; 用 Philips CM430 透射电子显微镜

收稿日期: 2003- 01- 17; 基金项目: 国家自然科学基金(项目编号: 50161002); 云南省自然科学基金(项目编号: 2001E0007Q); 国家人事部 2001 年度博士后基金.

第一作者简介: 马全宝(1978~), 男, 在读硕士研究生; 主要研究方向: 材料的化学制备和电池催化剂. E- mail: mqb7925921@sohu.com

及 Philips (XL30 TMP ESEM) 扫描电子显微镜做显微形貌分析; 用日本理学 D-max2000 X 射线衍射仪进行物相分析; 铝箔纯度为 99.999% (抚顺铝厂生产), 所用其他试剂均为分析纯。

1.2 多孔铝阳极氧化膜制备

铝箔(99.999%) (未退火) 经丙酮中清洗、于高氯酸) 甲醇溶液中电化学抛光后, 用质量分数的磷酸(8%~20%), 磷酸(2%~10%)+ 草酸(4%~8%) 混合液, 对抛光处理后的铝片在室温条件下进行阳极氧化处理。铝片在磷酸溶液中、磷酸+ 硫酸混合溶液中的氧化电压都为 40 V。室温下, 再将阳极氧化后的铝片在(4%~10%) H_3PO_4 + (0.5%~3%) H_2CrO_4 的混合溶液中扩孔处理 15~45 min。然后, 在饱和 $HgCl_2$ 溶液中溶去剩余铝基体, 再经清洗、干燥后得到多孔氧化铝膜。这样制备的铝阳极氧化膜直接被用于 TEM 显微观察及 X 射线相分析, 另外, 部分样品薄膜没有从铝基体上分离、而是直接进行 X 射线衍射分析。用于 SEM 形貌观察的样品氧化膜都未从铝基体上分离, 观察前将样品镶嵌在树脂里, 并经机械抛光。部分样品还分别在 450 e、600 e 和 900 e 进行了热处理。

2 结果与讨论

2.1 铝阳极氧化膜显微形貌的透射电镜分析

图 1, 图 2 为 AAO 膜的 TEM 像, 其中图 1 放大倍率为 36 000 倍、图 2 为 105 000 倍, 样品在室温、40 V 电压下, 于 5% 磷酸溶液中氧化形成。从这些 TEM 像可以清晰地看到, 微孔在膜的表面沿二维空间排列较规则, 排列具有一定的六方对称准周期性, 通过测量得出微孔的孔径大约为 75 nm。对于用混合酸溶液氧化制得的氧化铝膜, 膜层过厚、电子束不能穿透膜层, 我们对那些样品进行了断面扫描电子显微分析, 将在下一小节详述。

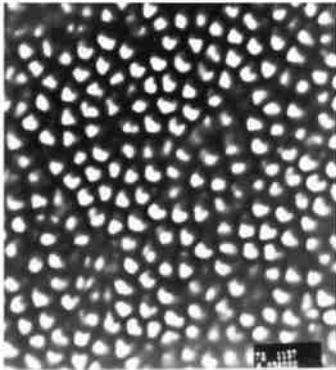


图 1 纯铝阳极氧化膜的 TEM 像 (@36000)

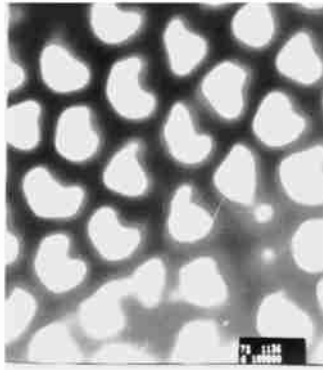


图 2 纯铝阳极氧化膜的 TEM 像 (@105000)

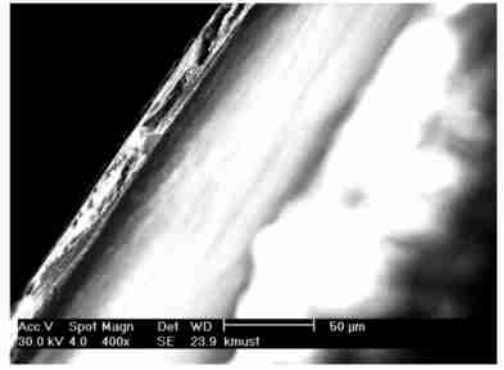


图 3 AAO 膜断面 SEM 像

2.2 铝阳极氧化膜断面扫描电子显微分析

对氧化铝多孔膜截面进行扫描电子显微观察, 目的是通过断面来测量氧化铝膜的厚度, 以便为氧化工艺参数的优化提供一定的依据。氧化铝膜截面二次电子像如图 3 所示。

样品在磷酸与草酸混合溶液中, 于 30 e、40 V 电压条件下, 氧化 4 h 形成氧化铝膜。图 3 右边的一部分为纯铝基体, 中间的为氧化铝多孔膜, 左边带裂隙的一部分可能是由于切割样品而留下的翻边。由于现有的实验条件, 我们是通过手工切割样品的, 如果采用专用精密切割机切割样品可以避免翻边的形成。从断面我们大致测量了一下膜的厚度, 大约为 50 Lm。可以看出, 在此工艺条件下对铝片进行氧化的膜和 Shaoguang Yang 等^[8]人在 0.3 mol/L H_2SO_4 溶液中氧化 20 h 所获得的膜厚度差不多, 均为 50 Lm 左右, 但用混合酸氧化的优点在于可大大节省氧化时间, 周期缩短并可达到相同的效果。

2.3 氧化铝膜的 X 射线衍射分析

为了对氧化铝膜相结构有进一步的了解, 我们对退火前和退火后的氧化铝膜(含铝基体) 分别做了 X 射线衍射。未经退火处理的氧化铝膜的衍射谱如图 4 所示。从图中我们可看出铝的标准衍射谱与衍射峰相

对应,这说明氧化铝与基体未分离时氧化铝的含量与基体的含量相比极少,样品衍射峰主要是基体铝的;A - Al₂O₃ 的标准衍射谱与衍射峰对应的效果不好,这说明铝氧化物以其它的结晶形态存在.膜经 450 e 退火后的衍射结果见图 5,在 2θ角为 78附近铝晶面衍射峰消失,主要是由于再结晶之后形成了其它取向的组织造成的.

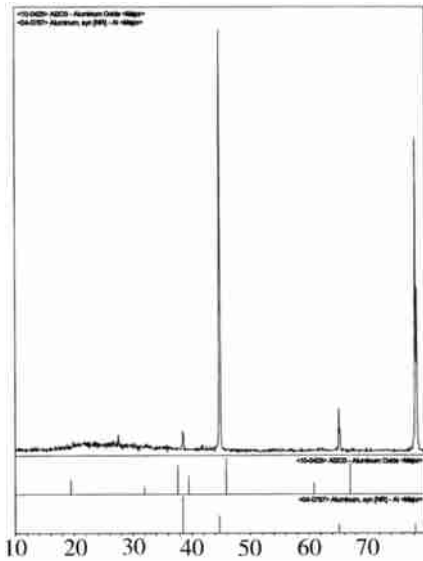


图 4 经阳极氧化后的铝箔未经退火处理的 X 射线衍射图

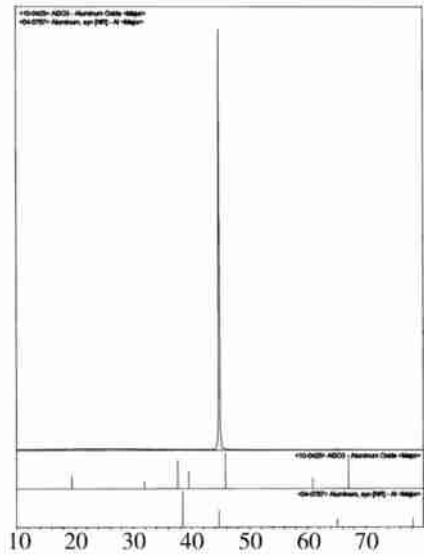


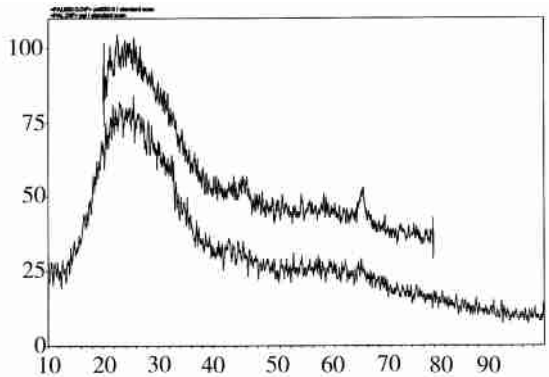
图 5 经阳极氧化后的铝箔经过 450 e 退火处理的 X 射线衍射图

为了进一步了解热处理对 AAO 膜结构的影响,将膜从基体上分离、并经空气中 600 e 和 900 e 热处理后,再进行 X 射线衍射分析,结果如图 6 所示.可见,铝阳极氧化膜基本上是以无定形态存在,仅在 2θ角为 67.12b 处出现一个较弱的衍射峰.从粉末标准衍射卡可知,在该角度附近 V- Al₂O₃、C- Al₂O₃、G- Al₂O₃ 都会出现衍射峰,但仔细对比发现 C- Al₂O₃ 的峰位与本实验结果最接近,可初步推断实验中结晶出的相为 C- Al₂O₃(PDF # 10- 0425 号卡片).说明该工艺制备的铝阳极氧化膜无定形态较稳定.

4 结论

在 40 V 的直流电压下,用磷酸溶液为电解液可制备出孔洞排列较规则、具有一定准周期性的多孔铝阳极氧化膜;在使用磷酸与草酸混合液的情况下,可得到较厚的铝阳极氧化膜,通过扫描电镜观察,其膜厚在 50 Lm 左右. X 射线衍射结果表明,在低于 600 e 热处理的条件下铝箔表面的阳极氧化膜基本上是以无定形态存在,经 900 e 热处理无定形氧化铝开始结晶出 C- Al₂O₃,用该工艺制备的铝阳极氧化膜无定形态较稳定.

致谢:感谢国家自然科学基金、云南省自然科学基金、国家人事部博士后基金对该研究的支持.感谢本课题组的老师和同学对实验工作的帮助与支持;还要感谢昆明理工大学透射电镜室的程顺琪和郭治遥老师在透射电镜显微形貌分析方面给予的帮助;感谢云南省新材料制备与加工重点实验室的陈敬超教授、熊大明老师在扫描电镜显微分析方面给予的帮助;感谢云南省科委分析测试中心的杨喜昆高工在相分析方面给予的帮助.



样品经 600 e 和 900 e 热处理,图中上面的那条曲线为铝阳极氧化膜经 600 e 热处理后的 X- ray 衍射峰,图中下面的那条曲线为铝阳极氧化膜经 900 e 热处理后的 X- ray 衍射峰

图 6 铝阳极氧化膜的 X- ray 衍射图

参考文献:

- [1] 郭鹤桐, 王为. 功能性铝阳极氧化膜应用的新进展. 表面技术杂志[J]. 1997(168): 111~ 116.
- [2] 冯斌, 曾凌三等. 铝阳极氧化膜在氯化钠溶液中的孔蚀行为[J]. 表面技术杂志. 2000, 29(1): 25~ 28.
- [3] Stein N, Rømmelfangen M. In Situ Spectroscopic Ellipsometric Study of Porous Alumina Film Dissolution [J]. Electrochimica Acta. 2002, 47: 1811~ 1817.
- [4] Huiquan Wu, Xiao Zhang. Atomic Force microscopy Study of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Aluminum in Phosphoric Acid Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society. 2000, 147(6): 2126~ 2132.
- [5] Sung- Mo Moon, Su- Il Pyun. The Formation and dissolution of Anodic Oxide Films on Pure Aluminium in Alkaline Solution [J]. Electrochimica Acta. 1999, 44: 2445~ 2454.
- [6] Huiquan Wu, Kurt R. Hebert. Electrochemical Transients During the Initial Moments of Anodic Oxidation of Aluminum [J]. Electrochimica Acta. 2002, 47: 1373~ 1383.
- [7] Morlidge J R, Skeldon P, et al. Gel Formation and the Efficiency of Anodic Film Growth on Aluminium [J]. Electrochimica Acta. 1999, 44: 2423~ 2435.
- [8] Shaoguang Yang, Hao Zhu. Preparation and Magnetic property of Fe Nanowire Array [J]. Journal of Magnetism and Material. 2000, 222: 97~ 100.

(上接第 34 页)

参考文献:

- [1] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 化工出版社, 1994.
- [2] 李标荣. 无机介电材料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [3] 王克龙. 双功能陶瓷和元件[J]. 功能材料, 1998, 29(3): 229~ 231.
- [4] 顾祖毅. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 1995. 1.
- [5] SiO₂ 对 TiO₂ 系压敏陶瓷电性能的影响[J]. 压电与声光, 1994, 16(5): 41~ 43.
- [6] 曹全喜, 周晓华, 牛苏彦. 钙钛矿型功能陶瓷两种制备方法的区别[J]. 功能材料, 1998, 29(2): 192~ 195.
- [7] 曹全喜等, SrTiO₃ 陶瓷中掺杂和 Ti/Sr 比的配合[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 439~ 441.
- [8] 陈贞亮, 杨金贤. 纳米钛酸锶及其系列功能材料研究概述[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 59~ 63.
- [9] 陈志雄, 付刚, 唐大海. 影响钙钛矿结构陶瓷 n 型半导化的结构因素[J]. 压电与声光, 1999, 21(6): 478~ 482.
- [10] 李建英, 李盛涛, 庄严. SrTiO₃ 双功能陶瓷的施主掺杂研究[J]. 材料研究学报, 2000, 14(2): 193~ 197.
- [11] WERMICKE R. Two- layer model explaining the properties of SrTiO₃ boundary layer capacitors. In LEVINSON L M, HILL D C eds [J]. Advance in Ceramics, Voll, Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics, Columbus, OH, USA: The American Ceramic Society, 1981: 272~ 278.
- [12] 王零森, 黄培云. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
- [13] 严继康, 甘国友, 杜景红, 等. 低压双功能 TiO₂ 压敏陶瓷的研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(2): 30~ 33.