

# 铝阳极氧化膜微孔内电沉积超细金属微粒

李陵川, 卢立柱, 张懿

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

**摘要:** 将铝在磷酸和草酸溶液中用直流和交流阳极氧化, 生长多孔氧化膜. 利用这种多孔膜微孔密度大、尺寸细小、结构均匀的特点, 将其置于镍盐和钴盐溶液中, 电沉积镍、钴和钴磷合金的超细微粒及纤维. 运用 TEM 配合超薄切片、SAD、EDAX 技术和方法, 对多孔膜、超细微粒及纤维进行了分析和观测. 所得的超细微粒和纤维是金属, 表面有一层薄氧化膜. 镍微粒和纤维由尺寸更细小的微晶组成, 而钴趋为单晶体. 磷可通过电沉积加入钴中, 但会降低微粒和纤维的生长速度.

**关键词:** 电沉积; 超细微粒; 纤维; 阳极氧化; 多孔膜

中图分类号: TQ151.8; TG177 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)03-0281-04

## 1 前言

铝在某些酸性介质(如稀硫酸、磷酸和草酸等)中作为阳极进行电解时, 会生成由铝氧化物构成的膜<sup>[1-3]</sup>. 这种膜具有十分独特的结构, 它有许多微孔, 垂直于铝基体且贯穿膜体, 在膜的外表面有出口, 微孔直径很小, 根据不同的氧化条件, 大致在 10~500 nm 之间; 同时, 微孔的密度非常大, 一般在  $10^{13} \sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$  范围. 特别地, 当阳极氧化的介质种类、浓度和温度确定以后, 微孔的直径与氧化电压有简单的对应关系, 微孔的直径可通过电压的选择加以准确控制.

若将生长有多孔膜的铝置于含有可电沉积的金属离子的溶液中, 接通外电源后, 在铝作为阴极时, 溶液中的金属离子将还原沉积于膜微孔内<sup>[4-7]</sup>. 显然, 受微孔本身尺寸的限制, 电沉积时间短时, 孔内的沉积物应是微粒; 延长电沉积时间, 微粒的长轴增加, 直至形成纤维状.

超细金属微粒和纤维具有独特的物理化学性能. 本工作利用铝阳极氧化多孔膜电沉积镍、钴等微粒及纤维, 然后再将其转移至相关基体表面, 实验制作具有超强催化活性的可用于电解清洁生产铬酐工艺中的阴极槽电沉积电极材料. 用这种途径生长的铁磁性金属微粒和纤维, 在磁记录、电磁波吸收、微电极和微电子等方面也有应用前景.

## 2 实验方法

厚度为 1 mm 的工业纯铝片用于生长多孔氧化膜. 铝片的预处理步骤主要包括: 用 10% NaOH 在 60°C 下碱蚀 1 min → 水洗 → 用 10% HNO<sub>3</sub> 于室温下浸泡 1 min → 水洗. 多孔膜生长及金属微粒、纤维电沉积的主要条件示于表 1 中.

表 1 多孔膜生长及电沉积条件

Table 1 Parameters for porous film growth and metal electrodeposition

No.	Electrodeposited metal	Parameters of anodization	Parameters of electrodeposition
1	Ni	392 g/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 20°C, DC 20 V, 5 min	85 g/L NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 25 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 20°C
2	Ni	98 g/L H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25°C, AC 20 V, 25 min	85 g/L NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 25 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 20°C
3	Co	21 g/L H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20°C, DC 15 V, 60 min	50 g/L CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 25 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 20°C
4	Co-P	21 g/L H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20°C, DC 15 V, 60 min	50 g/L CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 25 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 15 g/L additive, 20°C

收稿日期: 2000-05-18, 修回日期: 2000-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 29976043, 59774031)

作者简介: 李陵川(1965-), 男, 四川合川人, 博士, 副研究员, 材料物理化学专业.

实验 3、4 中, 在多孔膜生长与电沉积步骤之间还有一个扩孔步骤, 此步骤是在 1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中于 30°C 下浸泡 30 min.

电沉积后, 将试样浸泡于专门配制的水溶液中数分钟, 以溶掉铝氧化膜, 使超细金属微粒和纤维从多孔膜中释放出来. 经释放处理后的铝片可循环再用于氧化成膜和电沉积.

将短时间氧化后的铝片浸入氯化汞溶液中, 待铝基体溶解后, 将膜移至铜网上用于透射电镜 (TEM, H-800) 观测. 为了观察多孔膜的横截面、孔内沉积物分布状态以及确定膜厚, 实验还制作了超薄切片, 厚度控制在数百埃左右, 所得切片飘浮于刀槽中水面上, 经铜网捞取后用于 TEM 观测. 另外, 选区电子衍射 (SAD) 和电子能谱 (EDAX) 用于检测微粒和纤维的结构与成份.

### 3 实验结果与分析

图 1 是实验 1 生长的多孔膜表面 TEM 图像, 微孔的平均孔径为 50 nm. 图 2 是该多孔膜电沉积后的截面图, 膜厚度均匀, 为 0.6  $\mu\text{m}$ ; 呈黑色的镍微粒位于膜的孔内, 垂直于铝基体平行排列. 图 3 是从膜中释放出的镍微粒 TEM 形貌, 镍微粒的平均直径与膜微孔的平均孔径一致, 镍微粒呈明显的棒状, 但略显粗糙. 实验 1 的特点是磷酸溶液浓度较高 (392 g/L), 达到一定膜厚所需氧化时间短. 但高的酸液浓度对由铝氧化物构成的膜壁的溶解作用可能也较大, 微孔的均匀程度受到影响, 因此所得的镍微粒总体上显粗糙.

实验 2 的磷酸溶液浓度较低, 还使用了交流电来生长多孔膜. 交流氧化的设备 (变压器) 简单, 无需直流电源. 阳极氧化时不需配置阴极, 可将两片试样用作两个电极构成电流回路. 交流电流经槽液时, 两片试样在交流电的各自正半周得到氧化并生长多孔膜, 氧化结束时, 能得到两片生长有膜的试样, 而直流氧化只能得到一片. 交流氧化的缺点是生长膜的电流效率相对较低. 但最近的研究<sup>[8]</sup>表明, 通过添加微量添加剂, 磷酸体系的交流氧化成膜速度可大大提高.

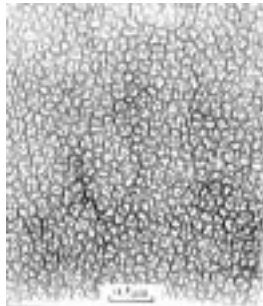


图 1 实验 1 多孔膜表面电子显微形貌  
Fig.1 Surface electron micrograph of the porous film produced in test No.1



图 2 实验 1 超薄切片截面 TEM 形貌  
Fig.2 TEM image of an ultramicrotome section of the nickel-deposited porous film



图 3 实验 1 释放的镍微粒 TEM 形貌  
Fig.3 Nickel particles released from the pores of the film produced in test No.1



图 4 实验 2 释放的镍微粒 TEM 形貌  
Fig.4 Nickel particles released from the pores of the film produced in test No.2

从实验 2 中释放出来的棒状镍微粒如图 4 所示, 镍微粒平均直径 35 nm. 图 5 是一个镍微粒的 SAD 图, 为衍射环. 由此可知, 所得的微粒虽然很细小, 但它是由尺寸更小的微晶组成的. 由于各衍射环之间衍射强度有区别, 一些衍射环不可避免地不能在图 5 中显现. 从原始底片上实际可找到 9 个衍射环. 所测的衍射环直径及计算获得的晶面间距示于表 2 中. 为了比较, 表 2 中还给出了金属镍和氧化镍粉末衍射的标准数据. 从表中可见, 除 No.1 和 No.4 环对应于氧化镍以外, 其它

表 2 从多孔膜中释放出来的微粒的电子衍射分析结果

No.	Ring diameters (nm)	Calculated interplanar spacing (nm)	Standard data of Ni		Standard data of NiO	
			d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)
1	1.63	0.240 <sub>6</sub>			0.2410	(111)
2	1.90	0.206 <sub>4</sub>	0.2034	(111)	0.2088	(200)
3	2.22	0.176 <sub>7</sub>	0.1762	(200)		
4	2.66	0.147 <sub>4</sub>			0.1476	(220)
5	3.14	0.124 <sub>9</sub>	0.1246	(220)		
6	3.68	0.106 <sub>6</sub>	0.1062	(311)		
7	3.86	0.101 <sub>6</sub>	0.1017	(222)	0.0881	(400)
8	4.85	0.080 <sub>9</sub>	0.0808	(331)		
9	4.98	0.078 <sub>8</sub>	0.0788	(420)		

衍射环均对应于金属镍。No.2 环的宽度较其它环大许多,可能是由几近重叠的 Ni(111)和 NiO(200)两个环形成。这是因为标准 Ni(111)和 NiO(200)环的晶面间距非常接近,而由所得衍射环直径计算得到的 No.2 环的晶面间距又介于两者之间。No.1 和 No.4 环的强度都很弱,说明经释放后所得的微粒是金属镍,其表面可能在释放和存放期间受溶液或空气氧化形成了一层很薄的氧化镍薄膜。



图 5 实验 2 的一个镍微粒 SAD 图像

Fig.5 SAD pattern of a nickel particle released from the film produced in test No.2



图 6 实验 3 的钴纤维 TEM 型貌

Fig.6 Cobalt wires released from the pores of the film produced in test No.3

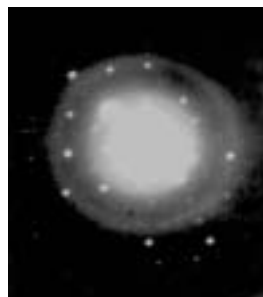


图 7 实验 3 的钴纤维 SAD 图像

Fig.7 SAD pattern of a cobalt particle released from the film produced in test No.3



图 8 实验 4 的钴微粒 TEM 型貌

Fig.8 Cobalt particles released from the pores of the film produced in test No.4

图 6 是从草酸氧化多孔膜中(实验 3)释放出来的钴纤维,直径约 30 nm。图 7 是从一纤维上得到的 SAD 图,与在磷酸多孔膜中沉积的镍不同,在草酸多孔膜中沉积的钴趋为单晶体,其磁学性能值得注意,因为它有用于单磁畴高密度磁记录的前景<sup>[9]</sup>。由于磷的加入会影响钴的晶体取向,进而影响包括磁性在内的性能。实验 4 在电沉积溶液中加了添加剂,以使草酸多孔膜内的钴沉积物中含有一定的磷。但磷添加剂的使用会影响钴沉积物在微孔中的生长速度。除添加剂外,图 8 的电沉积条件与图 6 相同,但钴在长轴方向上的生长速度明显降低,以致所得的钴沉积物为微粒而非纤维。图 8 中的钴微粒经 EDAX 分析含磷 7%。

## 4 结论

铝阳极氧化多孔膜内电沉积获得的超细金属微粒的形貌规则性与阳极氧化条件相关。采用较低的阳极氧化酸液浓度和交流氧化获得了形状规则的超细微粒。研究还表明,磷元素可通过交流

电沉积加入到超细微粒和纤维中。通过对从膜中释放的微粒和纤维的电子衍射和能谱分析,表明在含镍和钴离子的溶液体系中电沉积得到的微粒和纤维是金属态,表面有一层氧化膜。镍的微粒和纤维是由尺寸更细小的微晶组成,而钴趋为单晶。

#### 参考文献:

- [1] Patemarakis G, Lenas P, Karavassilis Ch, et al. Kinetics of Growth of Porous Anodic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Films on Al Metal [J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(3/4): 709–725.
- [2] ZHANG L, CHO H S, LI F, et al. Cellular Growth of Highly Ordered Porous Anodic Films on Aluminum [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17: 291–294.
- [3] LI A P, Muller F, Gosele U. Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina [J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2000, 3(3): 131–134.
- [4] Doughty A S, Thompson G E, Richardson J A, et al. Investigation of the Electrolytic Coloring of Porous Anodic Films on Aluminum Using Electron Microscopy [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1975, 53: 33–39.
- [5] Sato T, Sakai S. Electrolytic Coloring of Anodized Aluminum with Nickel Sulphate [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1979, 57: 43–47.
- [6] Zagiel A, Natishan P, Gileadi E. Plating on Anodized Aluminum—II. The Effect of the Metal, the Anion and the Aluminum Alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 1990, 35(6): 1019–1030.
- [7] Serebrennikova I, Vanysek P, Birss V I. Characterization of Porous Aluminum Oxide Films by Metal Electrodeposition [J]. *Electrochimica Acta.*, 1997, 42(1): 145–151.
- [8] LI Ling-chuan. AC Anodization of Aluminum, Electrodeposition of Nickel and Optical Property Examination [J]. *Journal of Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 64: 279–289.
- [9] Zangari Giovanni, Lambeth David N. Porous Aluminum Oxide Templates for Nanometer-sized Cobalt Arrays [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1997, 33(5): 3010–3012.

## Electrodeposited Ultrafine Metal Particles in Pores of Porous Anodic Films of Aluminum

LI Ling-chuan, LU Li-zhu, ZHANG Yi

*(Inst. Chem. Metall., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)*

**Abstract:** Anodization of aluminum was carried out to grow porous films using direct and alternating currents in the baths of phosphoric and oxalic acids. Ni, Co and Co-P were electrodeposited in the pores of the porous anodic films, forming ultrafine rod-shaped particles and wires. The particles and wires as well as the anodic films were examined using TEM assisted with SAD and EDAX. The nickel particles and wires consisted of micro-grains, while cobalt deposited in the pores appeared to be single crystals. Phosphorus can be incorporated in the metal deposits using AC electrodeposition, but the growth rate of the particles and wires containing phosphorus became slower compared with that of pure metals.

**Key words:** electrodeposition; ultrafine particle; nanowire; anodization; porous film