

一步阳极氧化法制备超亲水氧化铝

张芹^{1*}, 阴启明², 叶嘉明², 朱元荣¹

(1. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文应用一步阳极氧化法在铝表面制作纳米粗糙结构的超亲水表面. 考察控槽压、控电流及氧化时间对氧化铝表面超亲水性的影响. 测试表明, 控电流法更有利于制作超亲水表面, 增大电流密度可缩短氧化时间, 该法可制作稳定性好、机械强度高的超亲水氧化铝表面, 富有潜在的应用价值.

关键词: 超亲水; 氧化铝; 阳极氧化; 制备

中图分类号: O647

文献标识码: A

亲水铝箔广泛应用于空调、冰箱等制冷设备的换热器^[1,2]. 其优点是可避免换热器翅片间形成“水桥”, 导致制冷效率下降、噪音增大. 目前亲水铝箔的制备多采用涂覆有机亲水涂层的方法^[3,4], 但有机涂层的持续亲水性较差, 寿命较短. 本文采用电化学阳极氧化法^[5,6], 在铝表面制作超亲水氧化铝, 考察一步氧化法、氧化时间对表面超亲水性形成过程的影响, 相关研究未见报道.

1 实验

1.1 试剂与仪器

铝箔(新疆众和公司), 纯度99.99%, 厚度0.1 mm; 氟硅烷(FAS, 美国Sigma公司); 其他试剂均为国产分析纯.

PAB-15002D 直流电源(广东顺德电子仪器厂); HS-4 精密恒温浴槽(成都仪器厂); DT9501(B)型数字万用表(深圳弘大电子有限公司); OCA20 接触角测量仪(德国, Dataphysics公司); LEO-1530 扫描电子显微镜(德国里奥电镜有限公司).

1.2 方法

铝箔依次用丙酮、无水乙醇超声清洗, 而后去离子水冲洗, 浸入1 mol/L 氢氧化钠溶液至铝箔表面出现大量气泡, 再用去离子水冲洗.

将冲洗后的铝箔放在抛光液(5% H₃PO₄: 丙三

醇 = 1:1, by volume)中以18 V电压电化学抛光30 min.

按图1装置, 以双铂片为阴极, 铝箔为阳极, 电解液为0.3 mol/L H₃PO₄溶液. 电极面积相同, 平行正对放置, 间距10 mm. 在控温下、磁搅拌下进行一步阳极氧化.

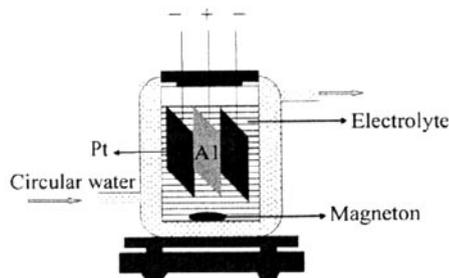


图1 阳极氧化法制备超亲水氧化铝的实验装置图

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental equipment for fabrication of superhydrophilic aluminum oxide

氧化铝表面喷金(10 nm), 在20 kV加速电压下拍摄SEM照片. 用接触角测量仪分别测试5个不同位置接触角, 取平均值以评估表面浸润性(水滴体积为1 μL).

2 结果与讨论

收稿日期:2008-04-21, 修订日期:2008-05-19 * 通讯作者, Tel: (86-592)2181583, E-mail: qinzhang@jmu.edu.cn
福建省自然科学基金(D0740013)及集美大学科研基金(ZQ2007001)资助

2.1 控槽压法

多孔氧化铝通常采用恒压模式进行两步阳极氧化制备^[7,9],该法第一步氧化后用磷酸除去氧化层获得有序凹坑,第二步氧化生成规则纳米孔洞.但生成的规则纳米孔洞结构不具有超亲水性.

实验表明,应用控槽压法一步阳极氧化制备超亲水氧化铝,槽压越高越容易获得超亲水氧化铝.在相同槽压下,由不同的铝材(高纯铝箔和电极铝箔)获得的氧化铝表面亲水性也各不同,铝材电导越小,表面亲水性越好.对同样的铝材(高纯铝箔)和电解液体系,在 20 ℃,槽压 120 V,阳极氧化时间为 60 min 时,输出电流密度较大(20 mA/cm²),得到超亲水性表面呈不规则粗糙结构,对水接触角几乎为 0°(图 2a).而 0 ℃、小电流密度(1 mA/cm²),得到的氧化铝表面则布满规则的纳米孔洞,不具超亲水性(图 2b).因此,电流密度是制作超亲水氧化铝表面的重要决定因素.

2.2 控电流法

控电流更有利于一步阳极氧化法制作超亲水表面.测试表明,对不同的铝材(高纯铝箔和电极铝箔),改变电解液浓度和温度,在相同电流密度和相同氧化时间下均可获得超亲水表面.电流密度越小,氧化所需时间越长.例如当电流密度为 1.5 mA/cm²,氧化时间至少需 120 min;而在 25 mA/cm²下,氧化时间只需 20 min.

实验同时表明,在电流密度 20 mA/cm²下,在控电流下,氧化时间 5 min 内,铝表面形成致密的氧化铝层,电阻迅速增加,槽压由 0 V 速增至 90 V;氧化时间延长至 5~10 min,氧化铝层开始破裂形成阵列凹坑,电阻减小,槽压降低至 76 V;之后(10~30 min)氧化铝多孔层逐渐形成并缓慢生长

致使电阻回升,槽压缓慢增加至 90 V;继续延长氧化时间,氧化铝层纳米孔破裂形成不规则粗糙结构,其上的溶解与下层的生长达到平衡,此时维持槽压不变,该表面即具有超亲水性(图 3).

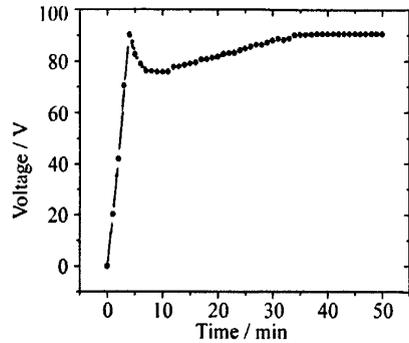


图3 控电流法制作超亲水氧化铝表面阳极氧化 E~t 变化曲线 电流密度 20 mA/cm²

Fig.3 Variation of voltage with the anodizing time at constant current of 20 mA/cm² for fabrication of the superhydrophilic aluminum oxide

上述氧化过程于氧化初期,体系电阻快速增加,大输出电流密度(>20 mA/cm²)下伴随产生高电压并导致电击穿.若输出电流密度较小(<5 mA/cm²),则氧化过程比较稳定,散热迅速,可生成均匀致密的氧化铝层.据此,经优化后采用如下的控电流方式进行超亲水氧化铝层生成的一步阳极氧化:首先在电流密度 5 mA/cm²下氧化 5~8 min,然后提升电流密度至 20 mA/cm²氧化 22~25 min,再将电流密度降至 5 mA/cm²保持一段时间,这样就可形成稳定的超亲水氧化铝.

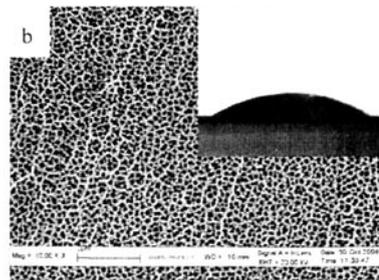
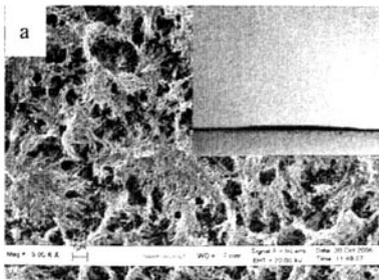


图2 在控槽压 120 V,阳极氧化时间 60 min,温度 20 ℃(a)和 0 ℃(b)下制备的氧化铝的表面形貌与接触角的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of aluminum oxides which are fabricated at 20 ℃(a) and 0 ℃(b) under constant voltage of 120 V, the photographs of 1 μL water drop spreading on the relevant surface are shown in the insert

2.3 超亲水氧化铝的稳定性

将上述超亲水氧化铝搁置于空气(室温)中,3个月内氧化铝表面仍可保持稳定的超亲水性,接触角小于 10° (图4)。该氧化铝表面具有较高的机械强度,其氧化铝与铝基底结合牢固。若以氟硅烷修饰超亲水氧化铝,其表面呈现超疏水性,对水接触角大于 150° (图5),超疏水性在空气(室温)中能保持一年以上。



图4 新制备(a)的和放置3个月后(b)的超亲水氧化铝表面对水的接触角

Fig.4 Water contact angles of the superhydrophilic aluminum oxides (a) fresh-fabricated (b) after 3 months



图5 超亲水氧化铝表面修饰氟硅烷后对水的接触角

Fig.5 Water contact angle of superhydrophilic aluminum oxide after being modified with FAS

3 结 论

采用控电流一步氧化法可制得稳定性好和机械强度高的超亲水氧化铝表面。该氧化铝层经低表面能物质(如氟硅烷)修饰后即转变为稳定的超疏水表面。

参考文献 (References):

- [1] Gan W P (甘卫平), Ji D Y (吉冬英), Pang X (庞欣). Composite hydrophilic coating for conditioner aluminum Fins[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (in Chinese), 1999, 9(3):510-513.
- [2] Kwangtaek H, Webb R L. Wetting coatings for dehumidifying heat exchangers[J]. Hvac & R Res, 2000, 6(3):229-242.
- [3] Pizarro G D C, Marambio O G, Jeria-Orell M, et al. Preparation, characterization, and thermal properties of hydrophilic copolymers: p-Chlorophenylmaleimides with hydroxylethyl methacrylate and beta-methyl itaconate [J]. Polym Int, 2007,56(9):1166-1172.
- [4] Julie B, Ian H, Brendan J H. Preparation, characterization, and thermal properties of controllable metal-imidazole complex curing agents for epoxy resins[J]. J Appl Polym Sci, 2000,75: 201-217.
- [5] Kaoru T, Takamasa Y, Tomohiro O. Super oil-repellent surfaces[J]. Angew Chem,1997, 36:1011-1012.
- [6] Shibuichi S, Yamamoto T, Onda T, et al. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure [J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 208(1):287-294.
- [7] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(5216): 1466-1468.
- [8] Masuda H, Asoh H, Watanabe M, et al. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina [J]. Adv Mater, 2001, 13(3):189-192.
- [9] Xiang J (向娟), Tian J H (田景华), Ni Z M (倪子绵), et al. Template synthesis of highly ordered monocrystalline metal nanowire arrays by a two-step AC electrodeposition [J]. J Electrochemistry (in Chinese), 2004, 10(1):9-12.

Fabrication of Superhydrophilic Aluminum Oxide through Single-Step Anodic Oxidation

ZHANG Qin^{1*}, YIN Qi-ming², YE Jia-ming², ZHU Yuan-rong¹

(1. *Bio-tech Engineering College, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian, China;*

2. *Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)*

Abstract: Hydrophilic aluminum oxide is popularly used for heat exchanger of air-condition. Herein, we developed a simple method to prepare superhydrophilic aluminum oxide on the surface of aluminum through single-step electrochemical oxidization. The morphologies and water contact angles on surfaces of alumina fabricated under different electrochemical conditions were investigated. Superhydrophilic surfaces fabricated by this method have good stability and high mechanical strength with water contact angle almost 0°. Coated with low surface energy materials, superhydrophilic alumina will be converted to superhydrophobic.

Key words: superhydrophilic; aluminum oxide; anodic oxidation; fabrication