

氢氧化钠刻蚀多孔阳极氧化铝 制备氧化铝纳米柱及其疏水性能

陈新华¹, 马永梅^{2*}

(1. 许昌学院化学化工学院, 河南 许昌 461000;

2. 中国科学院化学研究所, 中国科学院绿色印刷重点实验室, 北京 100190)

摘要:以多孔阳极氧化铝为原料,用 NaOH 溶液进行化学腐蚀,控制适当的条件得到氧化铝纳米柱和纳米柱团簇结构。利用扫描电子显微镜对其结构进行观察。结果表明,独立纳米柱直径约 100 nm,高约 100~250 nm;纳米柱团簇是由直径约 100 nm、高约 1 μm 的纳米柱组成,团簇之间间距约 1~2 μm。该结构的表面和光滑氧化铝表面、多孔阳极氧化铝(纳米孔洞结构)表面分别修饰氟硅烷后,氧化铝纳米柱束团簇结构表面对水的接触角高达 155°,比光滑表面(101°)和纳米孔洞结构表面(144°)都要高。

关键词:多孔氧化铝膜;化学蚀刻;纳米柱;纳米柱团簇

中图分类号:O614.3⁺1;O488

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.02.027

Fabrication of alumina nanopillars via etching porous anodic alumina membranes by NaOH solution and its hydrophobicity

CHEN Xin-hua¹, MA Yong-mei^{2*}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, China;

2.Key Laboratory of Green Printing, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Alumina nanopillars and nanopillar clusters are fabricated through etching porous anodic alumina membranes by NaOH solution under proper conditions. It is found through field-emission scanning electron microscopy (SEM) that the diameter and height of the single Al₂O₃ nanopillar are about 100 nm and 100–250 nm respectively, the nanopillar clusters consist of the nanopillars with a diameter of 100 nm and a height of 1 μm, and the distance between the nanopillar clusters is about 1–2 μm. After the surfaces of the smooth alumina, the porous alumina membrane (nanochannel structure) and the nanopillar clusters are separately modified by fluoroalkylsilane (FAS), the contact angle to water of the nanopillar clusters surface is as high as 155°, higher than those of the smooth surface (101°) and the nanochannel-structured surface (144°).

Key words: porous alumina membrane; chemical etching; nanopillars; nanopillar clusters

浸润性是固体表面的重要性质之一,其主要由表面化学组成和表面微观几何结构共同决定^[1-3]。固体表面的这种浸润性可通过接触角来度量。当接触角大于 90°时,被称为疏水表面;而荷叶的这种不沾水的现象,接触角则大于 150°,该类表面被称为超疏水表面。近年来,超疏水性固体表面在防雪、防结冰、自清洁、防腐蚀等方面应用广阔,引起了人们的极大关注^[4]。要想获得具有高的接触角的固体表面,需要 2 个方面的因素:固体表面的粗糙结构和较低的表面能^[5]。氟硅烷类和脂肪酸类由于具有较低的表面能,经常被用于降低粗糙结构表面的表面能。多孔阳极氧化铝(AAO)膜由于具有多孔的

纳米孔洞结构,被广泛用于制备超疏水表面。一类是以 AAO 多孔膜为模板,在孔洞内制备各种纳米阵列材料。如 Kang 等^[6]采用无电沉积的方法制备镍微米阵列,修饰氟硅烷后,对水的接触角高达 164°。Wang 等^[7]采用电沉积法在 AAO 孔洞沉积镍、铜等金属,去除 AAO 膜后,制备了双尺度类荷叶结构,修饰氟硅烷后,对水的接触角分别达到 152°和 157°。另外,以 AAO 膜为模板制备了各种高分子纳米阵列结构,如聚丙烯腈(PAN)纳米纤维阵列^[8]、聚乙烯醇(PVA)纳米纤维^[9]、高密度聚乙烯(HDPE)纳米柱^[10]等。另一类是基于 AAO 膜本身制备超疏水表面。Peng 等^[11]以硅胶板溅射金属铝板为材料,通

收稿日期:2018-10-23;修回日期:2018-12-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21171143)

作者简介:陈新华(1971-),男,博士,教授,主要研究方向为微纳米结构材料和功能界面材料,503458834@qq.com;马永梅(1964-),男,博士,研究员,主要研究方向为高分子纳米复合材料,通讯联系人,maym@iccas.ac.cn。

过控制阳极氧化时间得到氧化铝纳米线束和纳米孔洞相结合的双尺度金字塔形结构。Kim 等^[12]以溅射金属铝的硅片为材料,阳极氧化后用磷酸进行刻蚀,得到了微米级团簇和纳米孔洞相结合的双尺度结构。以上报道制备的是微米团簇与纳米孔洞(线)等相结合的双尺度结构。氧化铝纳米孔洞结构及刻蚀后形成的纳米线结构用于超疏水表面也有少量的报道,如 Tasaltin 等^[13]利用两步氧化法在铝表面制备了 AAO 膜;Lee 等^[14]在对金属铝进行阳极氧化后用磷酸进行刻蚀,得到了氧化铝柱状结构。Park 等^[15]采用两步阳极氧化法,分别在磷酸和硫酸介质中制备了氧化铝纳米柱阵列。以上结构通过表面改性后均实现了超疏水性。

Xiao 等^[16]讨论了浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液刻蚀 AAO 膜,从而得到了氧化铝纳米管和纳米线结构,但得到的纳米线长径比过大,发生大面积倒伏。为了得到竖立的氧化铝纳米线,我们在实验中采用浓度为 3 mol/L 的 NaOH 溶液,目的是为了控制形成的氧化铝纳米线的长径比。NaOH 溶液在刻蚀 AAO 本体层孔壁的同时,刻蚀形成的纳米线结构,从而达到控制氧化铝纳米线长度的目的,以防止由于氧化铝纳米线过长而倒伏。

在文献[17-19]研究的基础上,笔者利用 NaOH 溶液刻蚀 AAO 膜,通过控制刻蚀条件制备出形貌结构不同的纳米柱和纳米柱团簇结构,并初步探讨该结构的形成过程。并在该结构表面修饰氟硅烷后,考察其表面的浸润性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

场发射扫描电子显微镜(SEM),JSM-6700F 型,日本 JEOL 生产;接触角测试仪,OCA-20 型,德国 Dataphysics 生产;多孔氧化铝膜,英国 Whatman 生产;ESCALab 220i-XL 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS),英国 VG Scientific 生产。氟硅烷(FAS),分析纯,日本 Chisso 生产。

1.2 实验步骤

选取孔径约 200 nm 的商品多孔阳极氧化铝(porous anodic aluminum oxide, AAO)膜,分别用去离子水和丙酮超声清洗 5 min,氮气吹干备用。用浓度为 3 mol/L 的 NaOH 溶液刻蚀 AAO 膜,控制适当的刻蚀时间而得到氧化铝纳米柱和纳米柱团簇结构,并利用扫描电子显微镜对其表面形貌进行分析。氧化铝光滑膜、AAO 多孔膜和所得样品分别在氟硅

烷[$n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(\text{FAS})$]的无水乙醇溶液(体积比为 1:100)中浸泡 120 h,室温下晾干,得到的样品分别为样品 1、2 和 3。用接触角测试仪分别对 3 个样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌表征

由于 AAO 膜厚度只有约 60 μm ,很容易破碎,如果把膜直接放入 NaOH 溶液中,刻蚀完成后很难取出。所以用双面胶把 AAO 膜边缘固定在载玻片上,这样既利于操作,又方便把刻蚀好的膜取出进行清洗、干燥和表征。为了尽量避免在刻蚀过程中由于 NaOH 浓度的降低而使刻蚀速度减慢,采用样品表面滴加 NaOH 溶液的方法进行刻蚀,即每隔一定时间滴加一定量的 NaOH 溶液。

实验中所选用的 AAO 膜的表面形貌如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,AAO 膜的孔径大部分大于 200 nm,有的甚至达 250 nm,而且不太均匀。从图 1(b)中可以看出,在 AAO 膜多孔本体层表面覆盖着一层网状结构。所以,这种表面形貌的 AAO 膜可以看作是由 AAO 本体层多孔结构和表面孔壁之间彼此连接的这种网状结构所组成。在实验过程中还发现,实验所用这种商品 AAO 膜上下表面并不一致,由图 1(c)中可以看出,在 AAO 膜的下表面,孔洞尺寸较上表面小,约为 200~250 nm,且孔壁较厚。从图 1(d)中可以看出,其多孔本体层内部孔洞尺寸要大于下表面,大小比较接近于上表面。

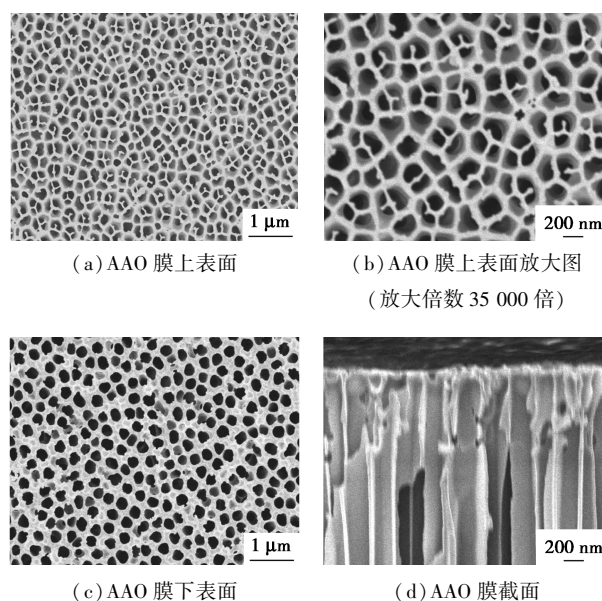


图 1 AAO 膜的表面 SEM 照片

用 3 mol/L 的 NaOH 溶液分别刻蚀 AAO 膜不

同时时间的 SEM 照片如图 2 所示。当 NaOH 溶液刻蚀 AAO 膜时,上表面的这种网状结构由于彼此连接的部分太细而首先被溶断,从图 2(a)~图 2(c)可以看出,随着 NaOH 刻蚀时间的延长,越来越多的网状结构彼此之间的连接部分被溶断;同时,NaOH 溶液进入 AAO 孔洞内部,使本体层孔洞的孔壁也被溶解,从而造成孔洞尺寸增大。由图 2(c)可以看出,当刻蚀时间达到 30 s 时,绝大部分的网状结构被刻蚀;同时也可以看出,本体层表面的孔壁有少量被溶解而出现裂纹,在距 AAO 表面 50 nm 左右处的孔壁上出现大量尺寸 50~100 nm 的孔洞,且这些孔洞均出现在本体层相邻孔洞的孔壁上。

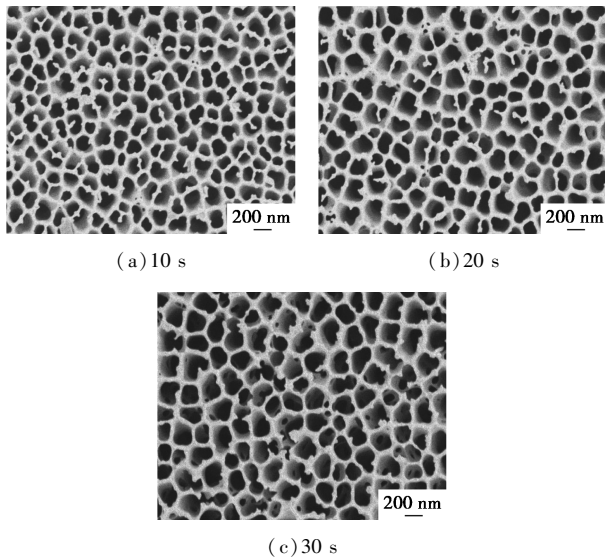


图 2 AAO 膜分别刻蚀不同时间后的 SEM 照片

用 3 mol/L 的 NaOH 溶液分别刻蚀 AAO 膜不同时间后的 SEM 照片如图 3 所示。当刻蚀时间达到 1 min 时,由于多孔层表面这种网状结构的存在,使得 NaOH 溶液在刻蚀 AAO 膜表面时有一个时间上的差异,同时由于本体层多孔结构孔壁薄厚不均匀^[20],形成了 AAO 膜孔壁的凹凸不平,如图 3(a)所示。随着刻蚀时间的延长,这种凹凸结构逐渐变得粗糙,从而形成了氧化铝纳米柱状结构,如图 3(c)所示。这种基于 AAO 膜孔壁的纳米柱沿孔壁排列,直径约 100 nm、高约 50~100 nm。从图 3(a)~图 3(c)中可以看出 AAO 膜孔径的增大。当 NaOH 刻蚀 AAO 膜 4 min 后,网状结构以及多孔本体层中孔壁较薄的部分被溶解,剩余的本体层孔壁较厚的部分以及三角区部分(即 3 个孔洞相连的部分)就形成了氧化铝纳米柱。随着纳米柱高度的增加,在样品清洗以及干燥过程中水的表面张力的作用下,形成了如图 3(c)、图 3(d)所示的纳米柱团簇结构。

从图 3(d)中可以看出,由高约 1 μm 的氧化铝纳米柱组成束状团簇,团簇之间的间距约 1~2 μm ,团簇之间是基于模板孔壁刻蚀后形成的纳米柱。从图 3(e)可以看出,独立纳米柱的直径约 100 nm,高约 100~250 nm,这些独立纳米柱基于 AAO 膜孔壁排列;纳米柱团簇是由直径约 100 nm、高约 1 μm 的纳米柱组成,大部分排列紧密,高度基本均一,有少量伸出团簇之外。纳米柱团簇中各纳米柱与模板孔壁连接,但柱与柱之间彼此分离。随着刻蚀时间的延长,形成的纳米柱的高度增加(高度约 3 μm),纳米柱聚积所形成的团簇尺寸也进一步增大,如图 3(f)所示。

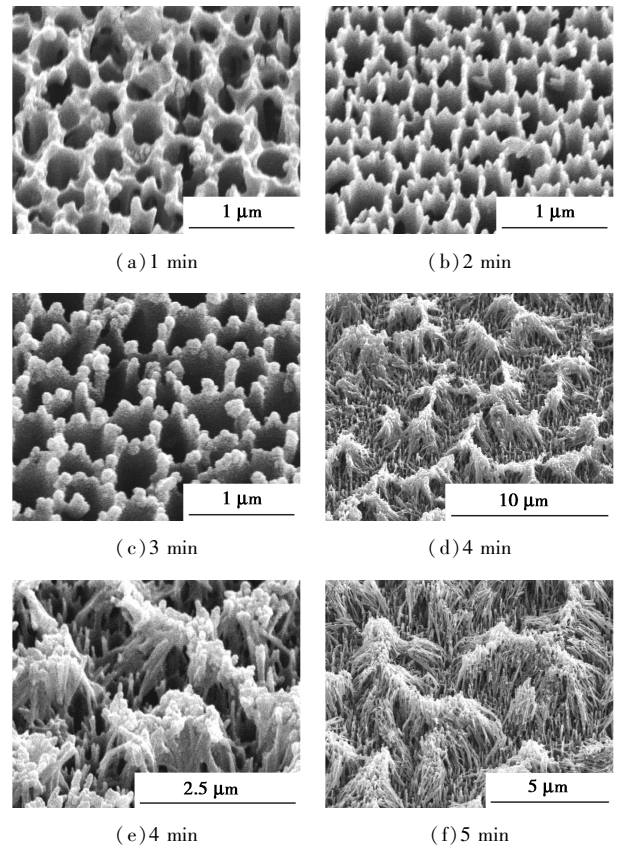


图 3 AAO 膜分别刻蚀不同时间后的 SEM 照片

2.2 接触角测试

3 种不同形貌的氧化铝表面修饰氟硅烷后对水的接触角如表 1 所示,其相应的接触角图如图 4 所示。

表 1 氟硅烷修饰的各种结构表面对水的接触角

样品	对水的接触角 $\theta/(\text{°})$	空气所占的比例 f_2	表面结构特点
1	155	0.884	纳米柱和纳米柱束相间结构表面
2	144	0.764	纳米孔洞结构表面
3	101	0	光滑表面

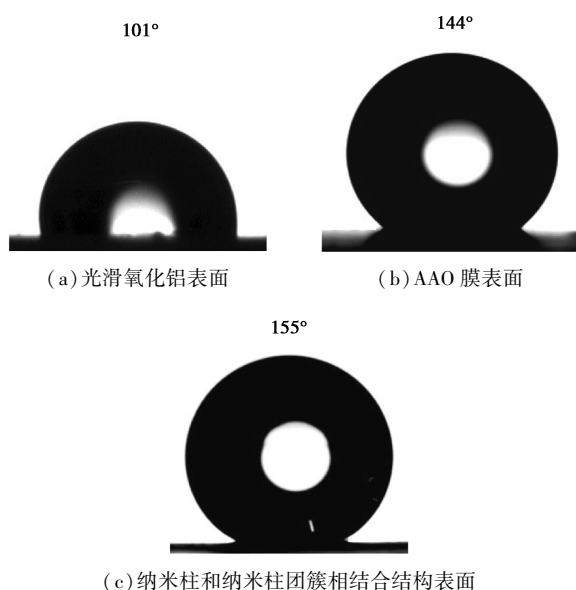


图 4 氟硅烷修饰后的 3 种表面的水滴的形状

氟硅烷修饰的氧化铝表面可以看作是空气与氟硅烷修饰表面的复合表面, Cassie 等^[21]用下面公式描述含有空气与固体材料的复合表面的浸润性:

$$\cos \theta_r = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (1)$$

式中: f_1 和 f_2 分别是测试液体接触固体材料和空气的面积比例, $f_1 + f_2 = 1$; θ 为测试液体与平滑表面的接触角; θ_r 是测试液体与粗糙的复合表面的接触角。

以光滑氧化铝表面氟硅烷修饰膜的接触角为 θ ($\theta = 101^\circ$), AAO 膜纳米孔洞结构氟硅烷修饰表面的接触角为 θ_r ($\theta_r = 144^\circ$), 由式(1)可以推算出 AAO 膜纳米孔洞氟硅烷修饰表面的 f_2 为 0.764, 即空气所占的比例为 0.764。同样, 可以推算出这种纳米柱和纳米柱团簇相间结构氟硅烷修饰表面 ($\theta_r = 155^\circ$) 的 f_2 为 0.884, 即空气所占的比例为 0.884。可以看出, f_2 值随着 θ_r 的增大而增大, 即复合表面的疏水性越强, 空气所占的比例越大。因此, 复合表面中空气所占的比例对提高固体表面的疏水性能具有重要的作用。

3 结论

采用 NaOH 溶液化学蚀刻法制备了氧化铝纳米柱和纳米柱团簇结构。在 NaOH 刻蚀 AAO 膜的过程中, 表面的网状结构彼此连接的部分首先被溶断。由于这种网状结构的存在以及 AAO 膜多孔本体层中孔壁的厚度不均一, 造成本体层孔壁溶解时间上的差异, 没有溶解的孔壁以及三角区部分形成了氧化铝纳米柱。当纳米柱达到一定的高度后, 在样品干燥过程中水的表面张力的作用下, 纳米柱相互聚

积形成氧化铝纳米柱团簇结构。在其表面修饰氟硅烷后, 对水的接触角高达 151° , 高于光滑表面 (101°) 和纳米孔洞结构表面 (144°), 这是由于纳米柱和纳米柱团簇结构表面中空气所占的比例增大所致。该方法简单有效, 也可以用来制备其他粗糙结构的固体表面。

参考文献

- [1] Zhang Mingqian, Feng Shile, Wang Lei, *et al.* Lotus effect in wetting and self-cleaning[J]. *Biotribology*, 2016, 5: 31-43.
- [2] Feng Lin, Li Shuhong, Li Yingshun, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [3] Jiang L, Wang R, Yang B, *et al.* Binary cooperative complementary nanoscale interfacial materials[J]. *Pure Appl Chem*, 2000, 72(1-2): 73-81.
- [4] Wang Shutao, Liu Kesong, Yao Xi, *et al.* Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications[J]. *Chem Rev*, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [5] Sun Taolei, Feng Lin, Gao Xuefeng, *et al.* Bioinspired surfaces with special wettability[J]. *Acc Chem Res*, 2005, 38(8): 644-652.
- [6] Kang Chao, Lu Houfang, Yuan Shaojun, *et al.* Superhydrophilicity/superhydrophobicity of nickel micro-arrays fabricated by electroless deposition on an etched porous aluminum template[J]. *Chem Eng J*, 2012, 203: 1-8.
- [7] Wang Jiadao, Li Ang, Chen Haosheng, *et al.* Synthesis of biomimetic superhydrophobic surface through electrochemical deposition on porous alumina[J]. *J Bionic Eng*, 2011, 8(2): 122-128.
- [8] Feng Lin, Li Shuhong, Li Huanjun, *et al.* Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers[J]. *Angew Chem*, 2002, 114(7): 1269-1271.
- [9] Feng Lin, Song Yanlin, Zhai Jin, *et al.* Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(7): 800-802.
- [10] 丁云飞, 武彬, 吴会军. 基于模板热压法制备超疏水柱状结构表面[J]. *现代化工*, 2014, 34(11): 65-68.
- [11] Peng Shan, Tian Dong, Miao Xinrui, *et al.* Designing robust alumina nanowires-on-nanopores structures: Superhydrophobic surfaces with slippery or sticky water adhesion[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2013, 409(11): 18-24.
- [12] Kim Dae-Ho, Kim Yongsung, Kim Byung Min. Uniform superhydrophobic surfaces using micro/nano complex structures formed spontaneously by a simple and cost-effective nonlithographic process based on anodic aluminum oxide technology[J]. *J Micromech Microeng*, 2011, 21(4): 045003(8pp).
- [13] Nevin Tasaltin, Deniz Sanli, Alexandr Jonáš, *et al.* Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2011, 6(1): 487(8pp).

(下转第 126 页)

成功制备出 N-TiO₂ 薄膜,将二氧化钛的带隙降低为 3.0 eV。提供了制备 N-TiO₂ 薄膜的方法,即含 Ti-N 键的前驱体为单一源制备 N-TiO₂ 薄膜。Ti(NMe₂)₄、Ti(NEt₂)₄ 为含 Ti-N 键的传统前驱体,但是由于他们对水极为敏感以及有限的热稳定性,所以仍需要寻找合适的含 Ti-N 键的新型前驱体。近年来,含 M-N 键的脒基金属配合物表现出良好的热稳定性和挥发性,成为 CVD 和原子层沉积 (ALD) 的潜在前驱体^[20],而脒基钛(Ⅲ)配合物的 CVD 成膜研究未见报道,因此以脒基钛(Ⅲ)配合物为前驱体沉积 N、C 掺杂的 TiO₂ 薄膜是非常有意义的研究。

笔者以脒基钛(Ⅲ)配合物为前驱体,氧气为氧源,采用低压化学气相沉积法(LPCVD)制备 N、C 掺杂的二氧化钛薄膜,期望通过掺杂 C、N 来降低 TiO₂ 的禁带宽度,增强其对可见光的吸收能力。利用 EDS 和 UV-Vis 吸收光谱探究了温度对薄膜成分以及 N、C 质量分数对薄膜光学性能的影响,并通过降解亚甲基蓝溶液探究薄膜的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱,美国 Perkin Elmer 公司生产;DPX 400 MHz 全数字化核磁共振谱仪,瑞士布鲁克公司生产;NETZSCH STA 499 F3 同步热分析仪,上海耐驰科学仪器商贸有限公司生产;Vario micro cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司生产;UV3600 紫外近红外光谱仪,日本岛津公司生产;双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

N,N'-二异丙基碳二亚胺(99%)、甲基锂

(1.6 mol/L 的乙醚溶液),百灵威科技有限公司生产;3TiCl₃(AlCl₃)(TiCl₃ 质量分数为 76%~78.5%),阿法埃莎化学有限公司生产;四氢呋喃、正己烷、二苯甲酮、钠、亚甲基蓝,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。四氢呋喃和正己烷通过二苯甲酮/钠丝回流除水除氧后使用。

1.2 脒基钛(Ⅲ)配合物 1 的合成

反应均在水、无氧条件下进行。原料 TiCl₃(3THF)参考文献[21]中所述的方法进行合成,得到 16.676 g 淡蓝色粉末,产率为 75%。取 0.106 0 g 蓝色粉末配置成溶液,ICP 检测溶液中 Ti、Al 元素的质量浓度分别为 83.94、0.226 5 mg/L。元素分析按 C₁₂H₂₄Cl₃O₃Ti(M=370.5)计算:C 的质量分数为 38.55%,H 的质量分数为 6.64%;实验值:C 的质量分数为 38.75%,H 的质量分数为 6.43%。脒基钛(Ⅲ)配合物 1 的合成如图 1 所示。

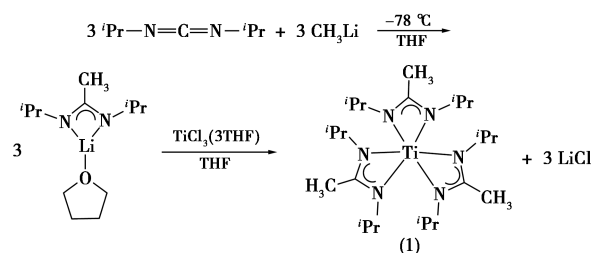


图 1 配合物 1 的合成路线

氮气保护下向 100 mL Schlenk 瓶中加入 N,N'-二异丙基碳二亚胺(3.084 g, 24 mmol)、25 mL THF。-78℃ 下向上述体系中缓慢滴加甲基锂(15 mL, 24 mmol, 1.6 mol/L 乙醚溶液),滴加完毕后体系恢复至室温,为淡黄色溶液,搅拌过夜。向另一个 100 mL Schlenk 瓶中加入 TiCl₃(3THF)(2.964 g, 8 mmol)、20 mL THF。室温下滴加上述黄色的锂盐溶液,体系由蓝色变为棕色,搅拌片刻后蓝色固体消

(上接第 124 页)

- [14] Lee Wonbae, Park Bo Gi, Kim Dae Hyun, *et al.* Nanostructure-dependent water-droplet adhesiveness change in superhydrophobic anodic aluminum oxide surfaces: From highly adhesive to self-cleaning[J]. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1412-1415.
- [15] Park Bo Gi, Lee Wonbae, Kim Jung Suk, *et al.* Superhydrophobic fabrication of anodic aluminum oxide with durable and pitch-controlled nanostructure[J]. *Physicochem Eng Aspects*, 2010, 370(1-3): 15-19.
- [16] Xiao Z L, Han Catherine Y, Welp U, *et al.* Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes[J]. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1293-1297.
- [17] Chen Xinhua, Cao Xinyu, Chen Guangming, *et al.* Fabrication of su-

perhydrophobic surfaces via poly(methyl methacrylate)-modified anodic aluminum oxide membrane[J]. *J Coat Technol Res*, 2014, 11(5): 711-716.

- [18] Chen Xinhua, Chen Guangming, Ma Yongmei, *et al.* Conductive super-hydrophobic surfaces of polyaniline modified porous anodic alumina membranes[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, 6(3): 783-786.
- [19] 陈新华, 马永梅, 李新红, 等. 微米/纳米结构对氟硅烷修饰氧化铝表面疏水性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(12): 2304-2307.
- [20] Yuan Zhihao, Huang Hua, Fan Shoushan. Regular alumina nanopillar arrays[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(4): 303-306.
- [21] Cassie A B D. Contact angles[J]. *Dis Faraday Soc*, 1948, 3(5): 11-16. ■