

# 草酸中纳米孔阵列阳极氧化铝膜的一步法制备及其形貌表征

杨文彬<sup>1</sup>, 伍智<sup>2</sup>, 李鸿波<sup>1</sup>, 胡小平<sup>1</sup>, 卢忠远<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院电子工程研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**报道了用一步阳极氧化法在经过预处理的高纯铝片上制备具有纳米孔阵列结构的阳极氧化铝膜(AAM)的技术,并用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对样品形貌进行了表征。结果表明,高纯铝片在 0~20℃、0.1~0.5 mol/L 的草酸溶液中用 30~60 V 的直流电一步阳极氧化,再经过去铝和除阻挡层的过程,可制得纳米孔阵列阳极氧化铝膜。制得的阳极氧化铝膜中的孔,尺寸都在纳米级别,且大小均匀,相互平行排列成规整阵列,可用作制备纳米线阵列的模板。

**关键词:**阳极氧化铝膜;纳米孔阵列;一步阳极氧化技术;形貌表征

中图分类号:TQ153.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)09-0041-03

## One-step preparation and morphology characterization of anodic alumina membrane with nanopore arrays in oxalic acid solution

YANG Wen-bin<sup>1</sup>, WU Zhi<sup>2</sup>, LI Hong-bo<sup>1</sup>, HU Xiao-ping<sup>1</sup>, LU Zhong-yuan<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The one-step preparation technology of anodic alumina membrane with nanopore arrays on high-purity aluminum foil pretreated is reported in this article. Morphology of sample is analyzed through scanning electron microscopy (SEM) and atom force microscopy (AFM). Results show that anodic alumina membrane was fabricated on high purity aluminum foil which had been anodized at 30-60 V DC, in 0-20℃, 0.1-0.5 mol/L of oxalic acid solution. Parallel pores in anodic alumina membrane prepared are arranged in arrays and pores have very narrow distribution with the sizes of which between 1 nm and 100 nm. The anodic alumina membrane with nanopore arrays can be used as template to prepare nanowire arrays.

**Key words:** anodic alumina membrane; nanopore array; one-step preparation technology; morphology characterization

纳米线阵列是由一维的纳米线组合而成的一类纳米结构材料,具有许多独特的性质,在电子学、光电子学和光、电、磁功能器件等方面有着巨大的应用前景<sup>[1]</sup>,特别是排列规整、大小一致的纳米线阵列,不但能充分发挥作为纳米结构材料所具有的性质,还具有明显的由纳米线单元组合所引起的耦合效应和协同效应,既可以用作功能器件,又可以用于纳米材料的基础研究。纳米线的制备方法较多<sup>[2-6]</sup>,但要制得排列规整、大小一致的纳米线阵列,大多采用模板法,即用具有排列规整、大小一致的有序纳米孔阵列的材料作模板,用化学或物理的方法向其孔中注入金属、半导体或聚合物,从而得到相应物质的纳米线阵列。目前可用作模板的材料有阳极氧化铝膜<sup>[7-10]</sup>、高分子膜、纳米孔玻璃、介孔沸石、分子筛

MCM-41、多孔硅等,其中纳米孔阵列阳极氧化铝膜的制备研究引起人们越来越多的注意,但目前普遍采用的是两步阳极氧化法,而两步法操作繁琐、费时耗能,不易工业化推广<sup>[8-9]</sup>。笔者报道了一种在经过预处理的高纯铝片上制备阳极氧化铝膜的一步阳极氧化技术,运用此技术可以在较宽的实验条件下得到纳米孔阵列阳极氧化铝膜。用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对所制得的样品进行了分析测试,证明阳极氧化铝膜含有排列规整、孔径大小一致且孔密度大的有序纳米孔阵列。

## 1 实验部分

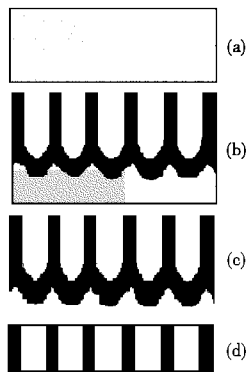
实验采用一步阳极氧化技术制备纳米孔阵列阳极氧化铝膜,其工艺流程示意图如图 1 所示。实验

收稿日期:2005-06-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 10376030)

作者简介:杨文彬(1971-),男,博士,讲师,主要从事一维纳米结构材料的制备、组装和性能研究,通讯联系人,0816-8069851, yangwenbin@swust.edu.cn。

采用直流恒压电解法对铝片进行阳极氧化处理。铝片厚度为 0.15 mm、纯度为 99.99%。在阳极氧化处理前对铝片进行预处理:先用丙酮进行浸洗,以除去表面油脂,接着用去离子水冲洗后再放入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  混合物的抛光液(体积比 7:2:1)中,在 115℃ 左右进行化学抛光,得到具有平整光滑表面的铝片,见图 1(a)。经过预处理的铝片放入自制的阳极氧化装置中,此阳极氧化装置可使放入其中的铝片单面接触电解液发生阳极氧化,而另一面不与电解液接触,这样有助于后处理中把阳极氧化铝膜与剩余的铝分开。另外,此阳极氧化装置的阴极和阳极间距离可调,有助于控制阳极氧化铝膜的生成速率。铝片作阳极,石墨棒作阴极,在 0.1 ~ 0.5 mol/L 的草酸溶液中,用直流稳压电源提供 30 ~ 60 V 的恒定电压,通过恒温装置使电解液的温度恒定在 0 ~ 20℃,经过一定时间阳极氧化处理后,制得如图 1(b) 的样品。将其置于饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液中,通过汞齐化反应除去样品中剩余的铝基底,得到如图 1(c) 的样品。将其放入 5% 的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中,在 30℃ 下浸泡一定时间,除去其中的阻挡层氧化铝和部分多孔层氧化铝,得到如图 1(d) 的纳米孔阵列阳极氧化铝膜。



(a) 经过预处理的高纯铝片; (b) 阳极氧化后得到的多孔层氧化铝 + 阻挡层氧化铝 + 剩余铝; (c) 去铝后的多孔层氧化铝 + 阻挡层氧化铝; (d) 去部分多孔层氧化铝 + 阻挡层氧化铝后得到的纳米孔阵列阳极氧化铝膜

图 1 一步阳极氧化技术制备纳米孔阵列阳极氧化铝膜的工艺流程示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的制备条件分析

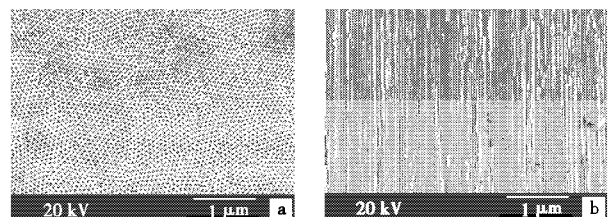
用改进的阳极氧化法,将预处理后的铝片放入温度为 0 ~ 20℃、浓度为 0.1 ~ 0.5 mol/L 的草酸溶液中,在 30 ~ 60 V 的直流电压下进行阳极氧化,得到

一系列样品,经 SEM 分析测试表明,在上述实验条件下得到的阳极氧化铝膜中都含有有序纳米孔阵列。从 SEM 测试结果可以看出,草酸溶液的浓度、温度以及阴极和阳极间距离、电压的大小对阳极氧化铝的生成速率均有影响。草酸溶液的浓度越大、温度越高、电压越大、阴极和阳极间距离越小,阳极氧化铝的生成速率越大;在浓度、温度和电压一定的情况下,阳极氧化的时间越长,得到的纳米孔阵列的有序度越高;有序孔阵列的孔径和孔间距大小受阳极氧化电压大小的控制,电压越大,孔径和孔间距越大。

实验发现,当草酸溶液的温度低于 0℃ 或阳极氧化电压小于 30 V 时,得不到阳极氧化铝膜。这可能是由于铝片上阳极氧化铝的生成速率非常慢,小于阳极氧化铝在草酸溶液中的溶解速率;当草酸溶液的温度高于 20℃ 或阳极氧化电压大于 60 V 时,阴极和阳极上都冒出大量气泡,阳极氧化铝的生成速率非常快,但这样的阳极氧化铝膜中无孔状结构。因此在硫酸、磷酸和铬酸中制备含有有序纳米孔阵列阳极氧化铝膜的实验条件是有一定限制的,不同的电解液需要不同的阳极氧化电压、温度、时间和电极间距离。

### 2.2 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的 SEM 表征

使用的 SEM 型号为 JEOL JSM-5900LV。图 2 是铝片在 5℃、0.4 mol/L 的草酸溶液中,在 40 V 的稳定直流电压下阳极氧化 50 h 后所制得的阳极氧化铝膜的 SEM 图片,说明用上述的实验条件可以制备出较大面积的含有排列整齐、大小一致的纳米孔阵列的阳极氧化铝膜。从图 2(a) 中可以清楚地看出,阳极氧化铝膜中孔的数目较多,孔的密度较大,每平方米达到了  $10^{10}$  个。此外阳极氧化铝膜中的孔被分成了许多取向排列不同的块,这些孔块的形成可能是由于阳极氧化前所使用的铝片为多晶结构,由于其晶粒具有不同取向,因此在不同晶粒上生成的纳米孔排列取向不同,孔块的边界就是晶粒间界。在阳极氧化前对铝片进行退火处理可以减少孔块的数目,得到排列更规整的纳米孔阵列<sup>[8-9]</sup>。



(a) 表面形貌

(b) 横截面形貌

图 2 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的 SEM 照片

图 2(b)是阳极氧化铝膜横截面的 SEM 照片,可看出阳极氧化铝膜中的孔是直立且相互平行排列的,其孔径的大小与前面观测到的结果一致;有极少数的孔在生长过程中停止了生长。Jessensky 等<sup>[9]</sup>认为,这一现象是由于在孔开始生长的時候,孔是无规分布的,随着孔的生长,由于孔与孔间存在着相互排斥力,使孔自组织成规整排列的孔阵列。因此,笔者通过图 1 的过程,在除去阻挡层氧化铝的同时,除去孔为无规分布的部分有孔层氧化铝,比较容易地得到了纳米孔阵列阳极氧化铝膜。

### 2.3 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的孔径分布分析

用数字图像分析系统对图 2(a)中孔的孔径进行统计,结果表明,纳米孔阵列阳极氧化铝膜中孔的孔径分布较窄,孔径比较均匀,平均值约为 50 nm,孔隙率(面积百分比)约为 22%。

### 2.4 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的 AFM 表征

AFM 型号为 SPA-400 SPM UNIT,探针型号为 SN-AF01,扫描器型号为 FS-20N。图 3 是在与图 2 相同的条件下得到的阳极氧化铝膜表面的 AFM 照片。可以看出,阳极氧化铝膜是由许多六边形的“膜胞”所组成的,“膜胞”之间没有间隙;孔处在“膜胞”的中心,周围是由阳极氧化铝构成的壁。这个结果与 Keller 等提出的阳极氧化铝膜的结构模型是一致的<sup>[11]</sup>。六边形“膜胞”的尺寸是均匀一致的,约为 100 nm。“膜胞”排列也非常规整,在阳极氧化铝膜中形成了“膜胞”阵列。

阳极氧化铝膜中孔的生成机理和孔在膜中规整排列成有序孔阵列的机理还处于探索研究之中。从图 3 可以认为,阳极氧化铝膜中“膜胞”的规整排列是孔在膜中规整排列成有序孔阵列的基础。“膜胞”

阵列的形成是由于在铝阳极氧化生成阳极氧化铝的过程中,体积膨胀导致在铝与阳极氧化铝界面上产生了机械应力,此机械应力使阳极氧化铝中相邻“膜胞”间产生相互排斥力,这种相互排斥力使得阳极氧化铝膜中的“膜胞”形成排列规整、大小一致的“膜胞”阵列。

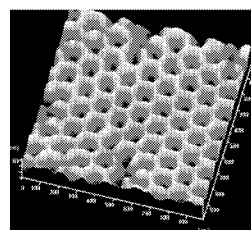


图 3 纳米孔阵列阳极氧化铝膜的 AFM 照片

### 参考文献

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社, 2001. 27-38.
- [2] Zhou D, Seraphin S. [J]. Chem Phys Lett, 1994, 222: 223-228.
- [3] Yang P D, Lieber C M. [J]. Science, 1996, 273: 1836-1837.
- [4] Fasol G. [J]. Science, 1998, 280: 545-546.
- [5] Morales A M, Lieber C M. [J]. Science, 1998, 279: 208-209.
- [6] Yu D P, Hang Q L, Ding Y, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 73: 3076-3079.
- [7] Masuda H, Hasegawa F, Ono S. [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): L127-L129.
- [8] Jessensevsky O, Muller F, Gosele U. [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(11): 3735-3740.
- [9] Jessensevsky O, Muller F, Gosele U. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(10): 1173-1176.
- [10] 李凌杰,李荻,张胜涛,等, [J]. 功能材料, 2002, 33(2): 148-151.
- [11] Keller F, Hunter S, Robinson D L. [J]. J Electrochem Soc, 1953, 100: 411-415. ■

## 霍尼韦尔过程控制事业部推出中文网站

霍尼韦尔过程控制事业部日前宣布推出其中文网站([www.honeywellps.com.cn](http://www.honeywellps.com.cn)),用于公布霍尼韦尔过程控制事业部的最新动态和过程自动化行业的先进技术。此外,该网站还特别设置了“用户之声”栏目,作为与客户密切沟通与交流的平台。

霍尼韦尔国际(Honeywell International)是一家营业额达 260 亿美元的多元化高科技和制造企业,在全球的业务涉及:航空产品和服务,楼宇、家庭和工业控制技术,汽车产品,涡轮增压器,以及特殊材料。霍尼韦尔公司总部位于美国新泽西州莫里斯镇,霍尼韦尔过程控制部隶属于霍尼韦尔自动化和控制解决方案部,霍尼韦尔为全球提供产品和服务的解决方案,致力于改善企业效率和赢利能力,支持标准化进程,保持家庭、楼宇和工业中安全舒适的环境。如需过程控制部有关的更多信息,请访问网址:[www.honeywell.com/ps](http://www.honeywell.com/ps)。(张晰)