

在铝的阳极氧化过程中氧化铝纳米线的生长

朱开贵^①, 程竟然^①, 常明超^①, 王武^①, 魏文博^②, 葛广路^②

① 北京航空航天大学物理系, 北京 100191;

② 国家纳米科学中心纳米标准研究室, 北京 100190

E-mail: kgzhu@buaa.edu.cn

2010-12-08 收稿, 2011-02-23 接受

国家重点基础研究发展计划(2009GB106003)、北京市优秀人才资助项目(321530)和北京航空航天大学 SRTP 项目资助

摘要 在两步法制备多孔阳极氧化铝模板过程中, 观察到氧化铝纳米线的生长. 这种纳米线生长过程不同于通常的化学腐蚀生成过程, 电场和应力的共同作用是导致氧化铝纳米线形成的主要原因, 同时抛光后铝箔表面的纳米压痕也是导致纳米线形成的重要因素.

关键词

PAAO 模板
多孔氧化铝
阳极氧化铝
氧化铝纳米线

一维纳米结构因其独特的性质以及在高密度纳米器件包括传感器^[1]、光电子器件^[2]和磁性存储器^[3]中的潜在应用, 受到越来越多研究者的关注. 在 20 世纪 90 年代早期, Martin 等人^[4]和 Martin^[5]率先利用硬模板合成金属和聚合物纳米管、纳米棒和纳米线, 即多孔氧化铝模板(PAAO)的孔隙中通过电化学或者化学方法进行沉积, 然后将模板溶解. 这种方法被广泛用于合成金属^[3]、半导体^[1,2]和聚合物^[6]等材料的纳米阵列. 进一步的深入研究提供了制备更加理想的多孔氧化铝模板的方法^[7,8], 这些工作使人们能够制备具有特定截面的碳纳米管^[9]以及沉积周期性的两种材料^[10]. 另外, 这种模板还可用于工业中聚合物前驱体的模板制备^[11]和智能表面的制备^[12].

对于氧化铝的纳米结构可用电化学方法得到. 有学者通过在稀硫酸中对硅衬底上的铝薄膜做阳极氧化得到带有很多分支的氧化铝纳米管^[13], 通过在氢氧化钠溶液^[14,15]或磷酸溶液中对 PAAO 模板进行化学方法腐蚀也可得到氧化铝纳米管和纳米线^[15-20]. 尽管如此, 到目前为止, 还没有人研究在有机酸中生长氧化铝纳米线, 并对在化学腐蚀过程和阳极氧化过程中氧化铝纳米线的生长进行比较. 本文报道了在对铝箔做两步法阳极氧化的过程中得到了氧化铝

纳米线, 对其生长机理的研究有助于我们更好地理解多孔阳极氧化铝模板的自组织机理.

1 实验

在实验之前, 首先用压片机将高纯铝片均匀地压平, 目的是使铝片更加平整, 压力约为 10 MPa. 然后铝片经过退火以消除铝片的内部应力, 退火温度一般在 400~600℃之间, 退火时间一般为 5 h 左右. 在电化学过程之前, 铝片还经过在丙酮液中超声清洗以祛除油污、以及乙醇洗涤等过程. 将通过上述预处理过程准备好的铝片作为阳极, 两片石墨作为阴极, 在 6.20 vol%高氯酸、70.1 vol%乙醇、10.0 vol%二乙二醇丁醚、13.7 vol%蒸馏水的混合溶液中对铝片进行电化学抛光, 电压为 30 V, 时间不超过 30 s. 铝片的阳极氧化是在自制的聚四氟乙烯装置中进行的, 装置有 2 个空心圆柱用以夹住抛光后的铝片, 使用氟橡胶圈作为垫片. 此装置在水平地与 1 个盛有草酸电解液的电解池相接, 池中竖直地放置有 1 片与铝片面对面平行的作为电解阴极的石墨电极. 石墨电极与铝片之间由聚四氟乙烯壳包围的圆柱体空间被电解液占满. 电解液只与铝片的一面接触, 使铝片被单面氧化. 在阳极氧化过程中, 电源的正极和负极分

别通过导线与铝片和石墨片相连.

实验采用两步阳极氧化法. 在此过程中, 先对铝片进行一次氧化, 然后去氧化层, 使铝片表面形成规则排列的纳米微孔, 从而在二次氧化过程中得到排列更为规则的纳米孔. 在两次阳极氧化过程中均使用 0.4 mol/L 草酸溶液, 电压 40 V. 在两次阳极氧化过程中, 铝片保持在原位. 在一次氧化之后, 铝片在 80℃ 条件下水浴 1.5 h, 用 6 wt% 磷酸和 1.8 wt% 铬酸的 1:1 体积比混合溶液将一次氧化铝膜溶解. 在二次氧化的最后阶段逐步降低电压至 0, 以薄化阻挡层^[21]. 最后, 用 5 wt% CuCl_2 和 20 wt% HCl 的 1:1 体积比混合溶液去除铝基体, 并用 5 wt% 磷酸溶液在 60℃ 下浸泡氧化铝膜约 1.5 h 以去除阻挡层.

2 结果与分析

两步氧化结束后样品的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示. 图中显示了纳米线存在于样品边缘区域的多孔层之上, 纳米线的根部延伸至多孔层成为 3 个邻接孔壁的连接点. 图 1 的插图显示了有纳米线区和多孔区之间清晰的界线. 图 2 在较大范围内反映出纳米线在多孔层上的层叠和延伸, 右上角的插图是放大图. 可以看出, 这些纳米线的直径大约为几十纳米, 长度为几十微米, 长径比超过 100. 图 2 左上角的插图为 X 射线能量损失谱, 表明纳米线包含原子数比是 27.63:68.15 的 Al 和 O 元素. 谱图中的杂质元素 Pt 是为了提高样品的导电性而溅镀上去的.

文献中有以各种酸碱腐蚀模板获得氧化铝纳米线的实验^[14,16], 我们用 10 wt% 硫酸溶液处理模板的结果如图 3 所示. 纳米线在未被腐蚀的多孔层上聚

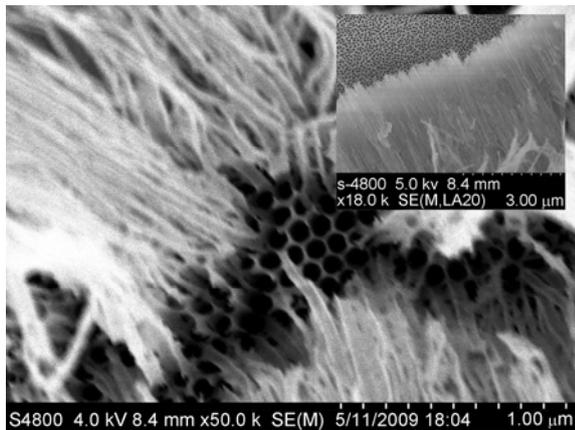


图 1 多孔阳极氧化铝上纳米线的根部延伸至多孔层
插图显示纳米线倒伏在多孔氧化铝上

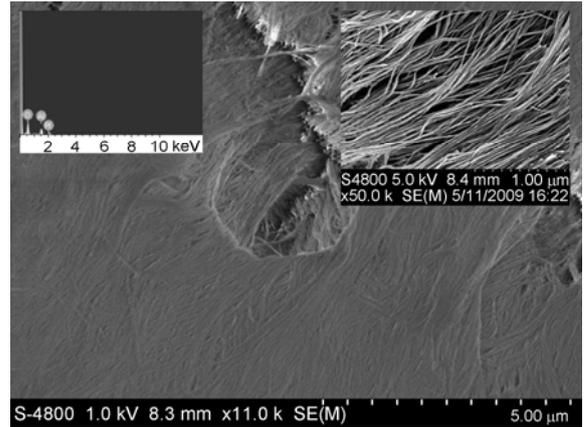


图 2 多孔阳极氧化铝上纳米线在多孔层上的层叠和延伸
左上角插图为 X 射线能量损失谱; 右上角插图为纳米线放大图

集, 形状类似一个平台, 透过其中的裂缝可看到露出的纳米线. 插图是放大图, 表明纳米线呈纤维状, 它们的聚集体即整个平台是海绵化的.

一次氧化后和一次氧化后并除去一次氧化层的 2 个中间步骤样品都进行了电镜扫描. 第一片样品上没有纳米线, 第二片的周边区域存在少量类似用硫酸处理模板获得的纳米线, 它们在排列上同样不规则. 这表明, 电场以及一次氧化后并除去一次氧化层所得的类似微模压过的金属铝表面对二次氧化制备纳米线有重要作用. 然而, 我们认为上述 2 个条件不足以确保纳米线的生长, 这种生长是在一定的应力下发生的, 本研究中的应力是由 2 个氟橡胶圈施加在铝片上的.

在二次氧化的开始阶段, 铝表面由于压力沿着一些微模压的凹点形成了一些裂纹, 使氧化铝物质

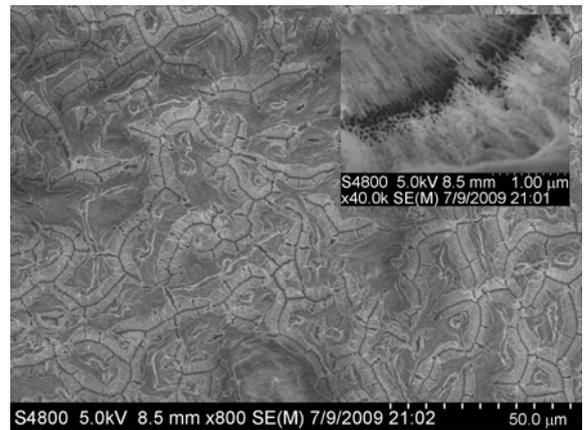


图 3 经过 10 wt% 硫酸溶液处理后氧化铝模板的形貌图
插图为显示海绵状外观的放大图

不是完整的一片、被分为一个个区块. 在相邻两区块间的沟槽处, 电场线密集, 反应被促进, 而在区块处反应相对温和. 参照沟槽处, 氧化铝区块被一步步抬高, 从而可能获得长纳米线. 随着铝基的溶解, 孔洞出现. 由于区块边缘处相对高的草酸活性, 区块处相对温和的溶解主要呈逆放射状. 随着孔壁的瓦解和较厚的3个邻接孔壁连接点的存留, 一个内部有许多孔洞的氧化铝区块会变成一簇纳米线. 而在铝片中间区域, 由于没有明显的应力, 反应是均匀的. 残留的氧化铝区块如图4所示, 图中纳米线不足以长到覆盖簇的形貌, 插图表示的是纳米线的雏形. 应力只存在于铝片的周边, 因此只在周边发现纳米线. 如考虑孔洞大小以及孔间距的不一致性, 这种对孔洞瓦解形式的溶解除了会产生与孔洞大小无关的纳米线, 也会产生与孔洞具有相同内径的纳米管^[4].

关于磷酸溶液腐蚀模板得到纳米线的研究^[6]和本实验中铝片周边区域电场的不均匀性意味着孔洞的形成与纳米线的生长可能是并存的, 一个均匀的电场使得孔洞能够优先形成. 因为非多孔形式的氧化铝物质被择先溶解, 在样品中央区域几乎没有发现纳米线. 电场的存在可能会促进氧化铝物质相对均匀地溶解, 然而模板表面的裂纹会扰乱这种均匀性(尤其电场不均匀时). 例如, 本实验中样品周边的应力导致了纳米线的生长.

在除去一次氧化膜过程中, 纳米线的生成实质是在应力存在下对铝基体上较薄且不均匀的一层多

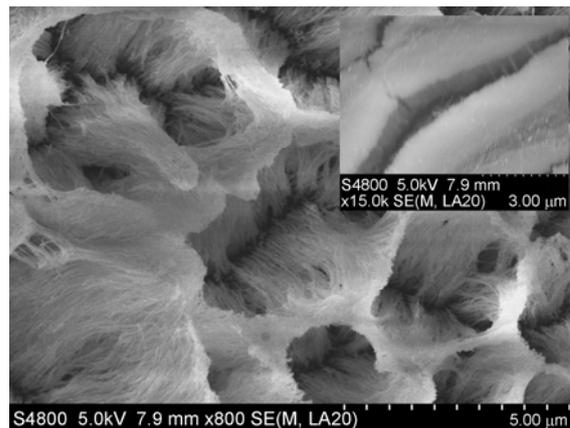


图4 多孔阳极氧化铝中纳米线的早期生长
插图表示更早期的纳米线

孔阳极氧化铝腐蚀的结果, 从而解释了这种纳米线与通过酸或碱液处理模板得到的纳米线之间较小的差异; 这些纳米线对二次氧化后获得的纳米线没有影响, 因为对二次氧化前除尽纳米线的一片样品进行的实验得到了同样的结果.

3 结论

本研究在两步法制备阳极氧化铝模板的过程中观察到了氧化铝纳米线的生长, 通过 SEM 对纳米线进行了表征. 通过对实验过程和分析, 我们认为铝片边缘处的应力导致的电场不均匀是氧化铝纳米线得以生长的主要原因.

参考文献

- 1 Peng T, Yang H, Dai K, et al. Fabrication and characterization of CdS nanotube arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *Chem Phys Lett*, 2003, 379: 432–436
- 2 Miao Z, Xu D, Ouyang J, et al. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO₂ nanowires. *Nano Lett*, 2002, 2: 717–720
- 3 Qin J, Noguez J, Mikhaylova M, et al. Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250–300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates. *Chem Mater*, 2005, 17: 1829–1834
- 4 Brumlik C J, Martin C R. Template synthesis of metal microtubules. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 3174–3175
- 5 Martin C R. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chem Mater*, 1996, 8: 1739–1746
- 6 Wang C, Wang Z, Li M, et al. Well-aligned polyaniline nano-fibril array membrane and its field emission property. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 431–434
- 7 Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2770–2772
- 8 Asoh H, Nishio K, Nakao M, et al. Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: B152–B156
- 9 Yanagishita T, Sasaki M, Nishio K, et al. Carbon nanotubes with a triangular cross-section, fabricated using anodic porous alumina as the template. *Adv Mater*, 2004, 16: 429–432

- 10 Masuda H, Abe A, Nakao M, et al. Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina. *Adv Mater*, 2003, 15: 161–164
- 11 Liu X, Wu W, Wang X, et al. A replication strategy for complex micro/nanostructures with superhydrophobicity and superoleophobicity and high contrast adhesion. *Soft Matter*, 2009, 5: 3097–3105
- 12 Liu X, Ye Q, Yu B, et al. Switching water droplet adhesion using responsive polymer brushes. *Langmuir*, 2010, 26: 12377–12382
- 13 Zou J, Pu L, Bao X, et al. Branchy alumina nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1079–1081
- 14 Xiao Z, Han C Y, Welp U, et al. Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes. *Nano Lett*, 2002, 2: 1293–1297
- 15 张璐, 姚素薇, 张卫国, 等. 氧化铝纳米线的制备及其形成机理. *物理化学学报*, 2005, 11: 1254–1258
- 16 Mei Y, Siu G, Fu R K Y, et al. Formation mechanism of alumina nanotubes and nanowires from highly ordered porous anodic alumina template. *J Appl Phys*, 2005, 97: 034305
- 17 刘巍, 杜赛赛, 谭佳佳, 等. 腐蚀条件对氧化铝纳米线制备的影响. *粉末冶金材料科学与工程*, 2009, 14: 100–104
- 18 陈亮, 郑瑞廷, 程国安, 等. 化学法制备 Al_2O_3 纳米线. *中国有色金属学报*, 2005, 15: 185–188
- 19 Xu J, Liu W, Cheng G, et al. Synthesis and optical properties of large-scale aligned alumina nanowire arrays. *Mod Phys Lett B*, 2010, 24: 151–160
- 20 Wu W, Wang X, Wang D, et al. Alumina nanowire forests via unconventional anodization and super-repellency plus low adhesion to diverse liquids. *Chem Commun*, 2009, 9: 1043–1045
- 21 Jessensky O, Muller F, Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1173–1175