

多孔氧化铝有序膜的制备研究

王爱华¹ 管获华^{*1} 周维亚² 王刚² 解思深²⁽¹⁾ 北京科技大学化学系, 北京 100083)⁽²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

本文用阳极氧化法分别在硫酸和草酸电解液中成功制备出高度有序、具有纳米级孔洞的氧化铝有序阵列模板。采用饱和 HgCl_2 去除 Al 基体后, 得到典型六方形结构的多孔 Al_2O_3 有序膜。通过改变氧化电压、氧化时间等条件使模板的孔径、孔深可调、膜厚度可控, 并系统研究了对模板有序性、孔径、膜厚度等的影响因素, 总结出制备 Al_2O_3 有序膜的最佳工艺。

关键词: 多孔氧化铝 阳极氧化 有序阵列
分类号: O614.3+1 O646

多孔氧化铝有序膜是具有均匀而规则的纳米孔道阵列的材料, 现在越来越多地被应用于研究开发多种新型功能材料^[1~6]。在构造纳米结构材料方面作为模板也日益引起材料界科研人员的兴趣^[7~13]。本文主要研究这种多孔 Al_2O_3 膜的制备条件。

1 实验部分

1.1 制备

将纯铝样剪裁成一定尺寸, 置于石英玻璃管中, 于 1×10^{-5} Torr 条件下抽真空并封口, 在 500°C 下退火 2h 并随炉冷却。然后照以下步骤进行: 清洗 → 电抛光 → 清洗 → 首次氧化 → 除膜 → 二次氧化 → (扩孔) → (氧化膜的剥离) → (扩孔) → (封口) 注: (其中加括号的步骤表示如有需要才进行。)

在酸性溶液中进行阳极氧化, 纯铝片为阳极, 铅板为阴极。电解液用不同浓度的草酸或硫酸, 改变氧化电压、电解液温度等条件, 进行实验。

由于首次氧化产生的氧化膜存在大量的缺陷, 膜孔分布不均, 孔径分布较宽。经过除膜溶液 (H_3PO_4 - H_2CrO_4 混酸) 处理后, 铝表面呈均匀分布凹凸纹理, 有利于下一次氧化时孔的有序生成和分布^[9]。二次氧化所用的条件除时间外, 其他条件与首次氧化完全相同。

如需获得更大孔径的膜, 可用 H_3PO_4 处理, 通过

控制扩孔时间来调整孔径。

氧化膜的剥离在饱和 HgCl_2 中进行, 目的是将铝基体去掉, 获得微孔膜或由微孔膜和阻挡层组成的膜, 进一步除去阻挡层可得到两面贯通的有序膜。

1.2 氧化膜的扫描电镜(SEM)分析

采用日本日立公司生产的 S-4200 型扫描电镜, 将氧化膜在真空镀膜仪中喷镀金 2min, 然后放入样品室进行检测。通过 SEM 图像, 对氧化膜的表面微观形貌及结构进行分析, 可获得膜孔有序性、孔径尺寸、膜厚度及孔隙率的大致数值。

2 结果与讨论

实验所得典型的氧化铝有序膜的 SEM 图像如图 1 所示。图 1(1): 氧化膜表面。膜孔为六方形孔洞, 孔径大小一致, 膜孔分布均匀有序。图 1(2): 氧化膜断面。膜孔中孔道平直并垂直于铝基体。图 1(3): 氧化膜背面。剥离铝基体后的氧化膜背面呈清晰的六方形网格, 边长约 60nm。图 1(4): 氧化膜厚度。此样品为 $35.10\mu\text{m}$ 。

2.1 铝片纯度的影响

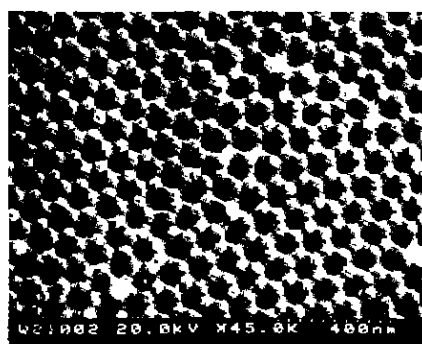
选取三种铝片, 纯度分别为 98.888%(I), 99.753%(II), 99.977%(III)。在相同的实验条件下制备多孔 Al_2O_3 有序膜。氧化膜颜色各有不同, 以草酸中

收稿日期: 2001-08-14。收修改稿日期: 2002-01-21。

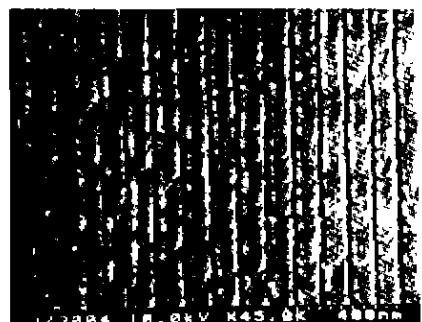
国家自然科学基金资助项目(No. 19774074)。

* 通讯联系人。E-mail: guandihua@263.net

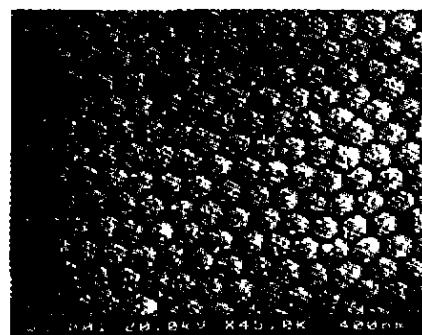
第一作者: 王爱华, 女, 26 岁, 硕士; 研究方向: 功能材料。



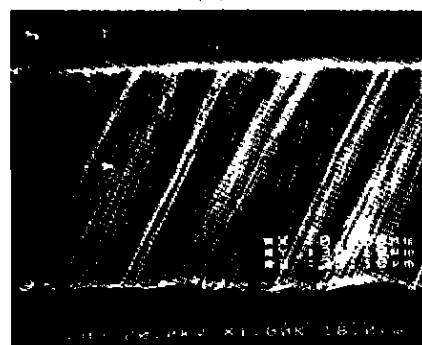
(1)



(2)



(3)



(4)

图 1 典型的多孔氧化铝有序膜 SEM 图像
Fig. 1 Typical SEM pictures of porous alumina films
(1) surface, (2) cross section,
(3) the reverse side, (4) thickness

形成的膜为例: 铝样 I 膜呈不透明的灰褐色, 膜层不

太均匀。铝样 II 膜颜色较浅, 透明度较铝样 I 的膜好, 膜层细致均匀, 有光泽。铝样 III 膜呈浅黄色, 半透明, 膜层细致均匀, 有光泽。另外, 铝片的纯度对膜孔的大小一致性及有序性也有一定影响, 纯度越高, 膜孔大小一致性越好, 有序性越强。

2.2 热处理的影响

将铝样分热处理和非热处理两组, 研究晶粒大小对膜有序性的影响^[14]。实验结果表明, 热处理对多孔 Al_2O_3 膜的有序性并无明显的影响。

2.3 电解液的影响

草酸中制备的多孔 Al_2O_3 膜为浅黄褐色, 比较脆, 细致均匀且较厚, 半透明, 有光泽; 硫酸中制备的膜无色, 比较柔软、均匀、透明有光泽, 但较薄。

在草酸电解液中更容易得到较理想的多孔 Al_2O_3 有序膜, 制备条件范围较宽, 如在 30V、40V、50V 电压条件下膜有序性均较好, 对浓度要求也较宽 ($0.1 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 而在硫酸中只有在很窄的条件范围内 ($10 \sim 25 \text{ V}$, $0.3 \sim 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 才能得到较好的多孔 Al_2O_3 有序膜。不过只要掌握恰当的制备条件, 获得 Al_2O_3 有序膜的重复性还是很好的。草酸膜孔径约 $25 \sim 80 \text{ nm}$ (扩孔后可达 $40 \sim 100 \text{ nm}$), 硫酸膜孔径约 $15 \sim 30 \text{ nm}$ (扩孔后可达 $25 \sim 45 \text{ nm}$)。

当电压保持恒定, 浓度增加、电流密度增加, 氧化膜生成速度增大。

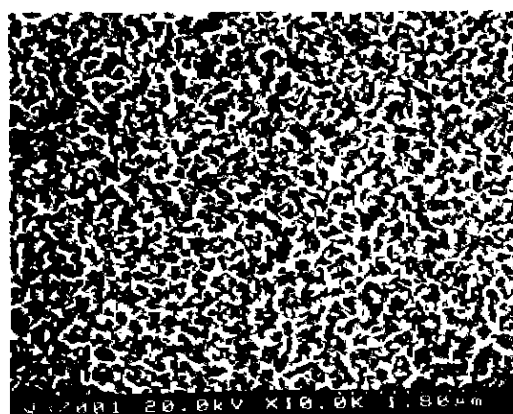
实验证明, 对电解液进行充分搅拌并加以冷却对保证膜的有序性、膜层均匀性是非常必要的。否则, 将造成局部温度过高、膜层不均匀, 孔排列无序。

2.4 阳极氧化电压的影响

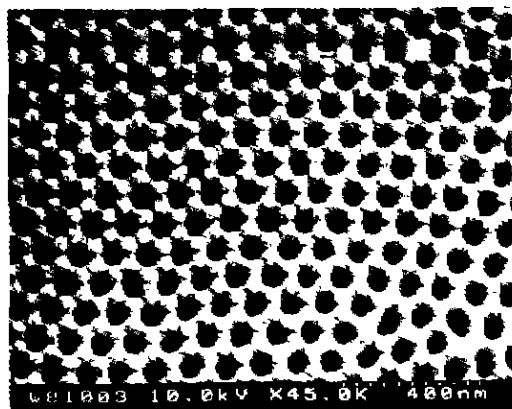
实验证明, 在一定范围内, 提高电压可以加速氧化膜的生长速度, 电压增大, 膜孔孔径增大, 孔隙率降低、膜孔分布的有序性增强。图 2 为草酸中制备的氧化膜, (1) (2) (3) 分别使用的电压是 30V、40V、50V, (1) 的氧化膜孔径呈花纹状, 不能形成六方柱形基本单元; (2) 的孔径为 $50 \pm 5 \text{ nm}$, 孔隙率为 $1.29 \times 10^{10} \text{ 个}/\text{cm}^2$; (3) 中的孔径为 $85 \pm 5 \text{ nm}$, 孔隙率为 $0.75 \times 10^{10} \text{ 个}/\text{cm}^2$ 。在一定范围内, 随着电压的升高, 膜厚度增加。硫酸中制备的氧化膜的 SEM 图像也呈现相同的规律。

2.5 电解液温度的影响

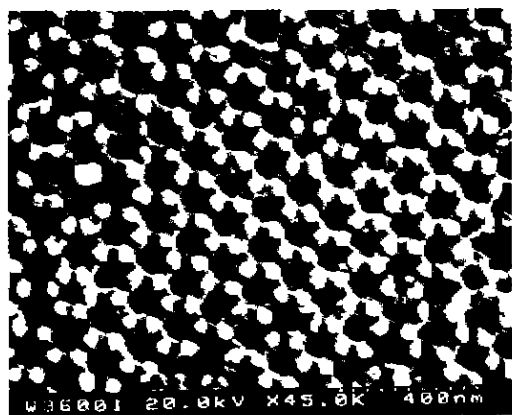
改变电解液温度对 Al_2O_3 膜的孔径有影响。例如 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2$, 40V, $17 \pm 0.5^\circ \text{C}$ 膜孔孔径



(1)



(2)



(3)

图2 不同电压下多孔 Al_2O_3 有序膜的 SEM 图像

Fig. 2 SEM pictures of porous ordered alumina films at different voltages [(1)30V(2)40V(3)50V] ($0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{COOH})_2$, $17 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 10h,)

为 $45 \pm 5\text{nm}$; $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 膜孔孔径为 $56 \pm 3\text{nm}$ 。孔隙率为 $1.0 \sim 1.2 \times 10^{10}$ 个/ cm^2 。 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 25°C , $6 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 膜孔孔径为 $40 \pm 2\text{nm}$; $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 膜孔孔径为 32nm 。孔隙率为 $3.0 \sim 3.5 \times 10^{10}$ 个/ cm^2 。

2.6 氧化时间的影响

实验表明, 氧化时间在一定范围内影响膜的厚度。当氧化进行到一定程度, 膜的增长趋于平缓, 这主要是因为膜的增长与膜的溶解达到动态平衡的缘故。适当的氧化时间可以得到较好的膜, 但过分延长时间会因部分孔壁溶解而使孔的有序性变差。氧化时间对孔径的影响较小。

3 结 论

制备了理想的高度有序、六方柱形结构的氧化铝阵列模板。分析了铝片纯度、电解液种类、氧化电压、时间、电解液浓度等因素对氧化膜有序性、孔深和孔径的影响, 确定了最佳制备条件。

参 考 文 献

- [1] Hideo D., Osamu K., Osamu I., Akito S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, *30*(2), 282.
- [2] Masuda H., Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, L126.
- [3] Li J., Papadopoulos C., Xu J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*(3), 367.
- [4] Hoyer P., Masuda H. *J. of Mater. Sci. Lett.*, **1996**, *15*, 1228.
- [5] Masuda H., Nishio K., Baba N. *Thin Solid Films*, **1993**, *223*(1), 1.
- [6] Martin C. R. *Science*, **1994**, *266*(23), 1961.
- [7] ZHANG Li-De (张立德), MOU Ji-Mei (牟季美) *Nano-Materials and Nano-structure* (纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, **2001**, p421.
- [8] Routkevitch D., Bigioni T., Moskovits M., Xu J. M. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 14037.
- [9] Hoyer P., Baba N., Masuda H. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *66*(20), 2700.
- [10] Saito M., Miyagi M. *Appl. Opt.*, **1989**, *28*(15), 3529.
- [11] Huber C. A., Huber T. E., Sadoqi M., Lubin J. A., Manalis S., Prater C. B. *Science*, **1994**, *263*(11), 800.
- [12] Masuda H., Nishio K., Baba N. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *63*(23), 3155.
- [13] Furneaux R. C., Rigby W. R., Davidson A. P. *Nature*, **1989**, *337*, 147.
- [14] MAO Wei-Min (毛卫民), ZHAO Xin-Min (赵新兵) *Recrystallization and Grain Growth of Metal* (金属的再结晶与晶粒长大), Beijing: Metallurgical Industry Press, **1994**, p29.

Preparation and Study of Porous Anodic Alumina Film

WANG Ai-Hua¹ GUAN Di-Hua^{*1} ZHOU Wei-Ya² WANG Gang² XIE Si-Shen²

(¹ Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(² Physics Institute of the Academy of Science of China, Beijing 100080)

Nanometer-scale Al_2O_3 template with highly ordered and closely packed hexagonal pore structure were prepared by a two-step electrochemical anodizing process in H_2SO_4 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ respectively. The Al_2O_3 films with adjustable and controllable pore diameter were measured by SEM. The depth of the pores and the thickness of the films can be controlled by altering the anodic voltages, oxidizing time, temperature and concentration of electrolyte solutions. The remained Al base was removed by dissolving in saturated HgCl_2 solution to get Al_2O_3 films with typical hexagonal structure. The optimum conditions of preparation were studied and discussed.

Keywords: porous anodic alumina anodic oxidization ordered-array