

强烈阳极氧化法快速制备多孔氧化铝模板

孙晓霞^{1,2} 黄 平^{1,3} 梁 建^{1,2} 赵君芙^{1,2} 许并社^{*,1,2}

(¹太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024)

(²太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

(³太原理工大学理学院物理系,太原 030024)

关键词: 氧化铝模板; 阳极氧化; 醇; 有序度; 孔径

中图分类号: O614.3⁺1; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1546-05

Fast Fabrication of Porous Anodic Aluminum Oxide Template by Hard Anodization

SUN Xiao-Xia^{1,2} HUANG Ping^{1,3} LIANG Jian^{1,2} ZHAO Jun-Fu^{1,2} XU Bing-She^{*,1,2}

(*Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advance Materials of Taiyuan University of Technology, Ministry of Education, Taiyuan 030024*)

(*College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024*)

(*Department of Physics, College of Science, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024*)

Abstract: In the electrolyte of oxalic acid/alcohol/aqueous solution, highly-ordered porous anodic aluminum oxide (AAO) template was fabricated by hard anodization. The surface morphology and the structure of AAO template were characterized by Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and XRD, respectively. The effects of different factors including alcohol type, ratio of alcohol to water, and oxalic acid concentration on the ordering degree and pore diameter of AAO template were investigated. Under the glycol to water ratio of 1:1 (by volume) with an oxalic acid concentration of 0.5 mol · L⁻¹, and voltage at 160 V, the obtained AAO template was hexangular arrangement with pore diameter of 80 nm and pores spacing of 120 nm, the growth rate was 51.9 μm · h⁻¹.

Key words: anodic aluminum oxide (AAO); anodization; alcohol; ordering degree; pore diameter

近年来,由于阳极氧化铝(AAO)模板符合纳米一维体系组装和生长的需要,在合成大面积高度有序的金属量子点^[1]、金属纳米线^[2]、半导体纳米线^[3]、纳米碳管^[4]等阵列结构方面有很大的应用前景,AAO模板的制备倍受关注,尤其是如何制备形态规则的模板一直主导着该领域的研究方向^[5]。1995年,Masuda等^[6]首次报道了采用两步法合成多孔阳极氧化铝膜,他们制备的氧化铝膜由高度有序的六角密

排的孔道组成,随后的研究表明两步法工艺制备出的AAO模板有序度明显优于一步法^[7]。但是文献^[6-8]中报道的两步法制备模板普遍都是在第一步和第二步氧化中采用了完全相同的氧化条件,即温和阳极氧化法,其缺点是氧化生长速率缓慢(2 μm · h⁻¹),至今未工业化。为提高膜的生长速率,2006年,Lee等^[9]提出了一种以草酸为电解液,制备AAO模板的强烈阳极氧化法,其薄膜生长速率为50~70 μm · h⁻¹,较

收稿日期:2008-04-28。收修改稿日期:2008-06-13。

国家自然科学基金(No.20471041)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xubs@tyut.edu.cn

第一作者:孙晓霞,女,24岁,硕士研究生;研究方向:纳米半导体材料。

以草酸为电解液的温和阳极氧化速率提高了 25~35 倍。但此工艺必须采取有效方法(如电解槽放入液氮中)来降低氧化铝表面温度,致使成本较高。为解决此问题,本工作通过在草酸溶液中加入不同有机醇的方法来有效减少在氧化过程产生的大量热量,采用强烈氧化法快速制备了高度有序的 AAO 模板,并对其工艺进行了研究,同时分析了各种因素的影响机理。

1 实验部分

1.1 材料和设备

高纯铝片(99.999%, 75×15×0.5 mm)。热处理在型号为 SRJX-4-9 的箱式电阻炉中进行;阳极氧化所用电源为 HB172000SC 型直流稳压电源;低温冷却循环泵型号为 OL58-5/25°;采用 JSM-6700 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察模板表面形貌,首先在真空镀膜仪中喷金 60 s,然后放入样品室进行检测,加速电压 10 kV;用 Y-2000 Automated X-Ray Diffractometer 分析 AAO 模板的晶体结构,测试条件:管电压 30 kV,管电流 20 mA, Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),镍滤波片,正比探测器,扫描速度 $0.05^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ\sim 60^\circ$,以连续扫描方式收集数据。

1.2 实验过程

铝片在氩气保护下于 500 °C 退火 2 h,以消除机械应力;然后在 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾(KOH)溶液中浸泡 10 min,以除去表面氧化膜。在高氯酸与无水乙醇的混合液($V/V=1:4$)中在 0 °C 下,电流 1 000 mA 下电化学抛光 10 min,达到消除试样表面的机械损伤和提高表面光洁度的目的。随后采用两步法在 500 mL 电解液中进行阳极氧化,每一步均在磁力搅拌下的低温冷却循环水浴中进行,温度控制为 0~2 °C,阴极采用铂片。

第一步:温和阳极氧化。在恒压 40 V, $0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液(溶剂为去离子水)中氧化 5 h,然后置于铬酸、磷酸和去离子水的混合腐蚀液(质量比为:铬酸:磷酸:去离子水=1.8:6:92.2)中室温浸泡 10 h 以腐蚀掉氧化铝膜,铝片表面上便形成了较规则的凹坑图形。

第二步:强烈阳极氧化。电解液为 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液,并加有一定量的有机醇。首先在 40 V 电压下氧化 10 min 以形成一层保护膜,再以 $0.5\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的升压速率升至 160 V 氧化 2 h。

最后采用逆电解剥离法剥掉氧化铝膜,干燥后

用场发射扫描电镜观察表面及侧面形貌。

2 结果与讨论

2.1 温和阳极氧化和强烈阳极氧化法的电流随时间变化的关系

图 1 是电流密度-时间关系图,铝片有效面积是 $65\times 15\ \text{mm}$ 。图 1a 为在 $0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中,温和阳极氧化制备 AAO 模板时电流随时间变化的关系。从图中看出,电流的变化经历急剧下降、然后缓慢回升、最终保持恒定 3 个阶段。这可能是由于电解开始时,在铝片上马上形成氧化膜,电阻迅速增大,使电流很快下降;当某些部位开始出现孔洞时,电流有所升高,孔洞形成后电流达到稳定。图 1b 为在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液中,强烈阳极氧化制备 AAO 模板时电流随时间变化的关系。与温和阳极氧化不同,强烈阳极氧化的电流瞬时值随时间呈指数关系下降,这是由于氧化铝膜快速且均匀的生长导致铝片孔底部发生了扩散限制电化学氧化,此时氧化电流主要与离子(O^{2-} , OH^- , Al^{3+})通过孔底部氧化层的运动有关^[11,12],在氧化过程中,含氧阴离子从电解液到氧化物/铝界面的运动决定了电流密度,而电流随时间逐渐降低是由于离子沿纳米孔的扩散路径逐渐扩大。与温和阳极氧化相比,强烈阳极氧化较大的电流

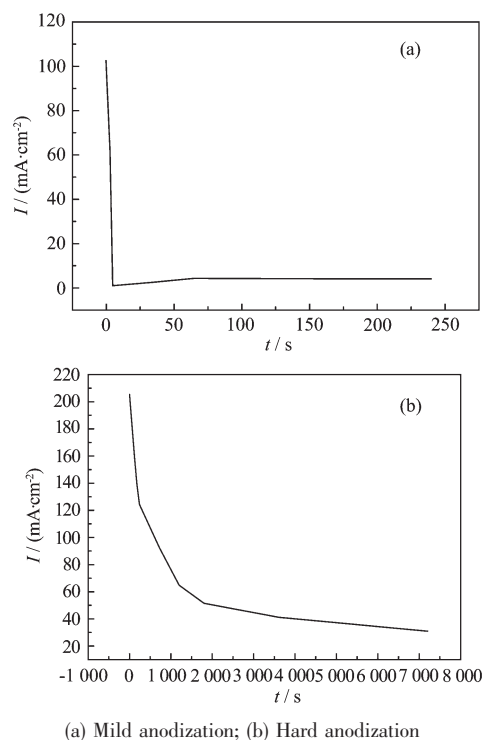


图1 电流密度-时间关系图

Fig.1 Relation of current density with time

密度会导致 AAO 薄膜较快的生长速率。

2.2 有机醇的种类对模板有序度的影响

强烈阳极氧化法制备多孔氧化铝模板是在高电压高电流密度下进行的,会产生大量热量,很容易导致模板的击穿与燃烧。为解决此问题,本工作采用在溶液中添加有机醇来降低电解液中的载流子数量,使电解速率减慢,放热量减少,保证了阳极氧化顺利进行。

图 2 是分别在以乙醇、乙二醇和丙三醇的水溶液($V_{\text{醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)为溶剂的草酸电解液(500 mL, 浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)中,在 160 V 下强烈阳极氧化 2 h 制备的 AAO 模板的表面形貌。从图可知,加入乙二醇后制备的 AAO 模板有序度最好(如图 2b 所示),纳米孔为六角形规则排列。而加入乙醇或丙三醇所制备的模板质量较差,孔径大小不一,形状很不规则(见图 2a 和图 2c)。这可能是因为溶液中加入有机醇之后,有机醇中的官能团(羟基)与水以氢键的形式键合,使溶液变得粘稠,即减少了溶液中水的含量,实质上是调节了电解液中载流子的数量。由于氧化电

流随着溶液体系中水含量的降低而降低,所以有机醇的水合性质对模板质量有很大影响。而醇束缚水的能力与其分子中的羟基个数有定量的关系^[10],即在溶液中,“羟基浓度”(质量分数)与其结合水的能力成正比。经计算,在有机醇纯度相同条件下,乙醇、乙二醇、丙三醇中的“羟基浓度”依次增大。加入乙醇时,羟基浓度较小,故溶液中水含量较多,氧化电流较大,从而导致了形成的模板孔径大小不均匀,形状不规则(见图 2a)。而加入丙三醇时,溶液中水含量减少,电流变小,反应缓慢,因此该条件下形成的模板孔径较小(见图 2c)。只有当水含量适当,电流适中,氧化速率与溶解速率相匹配时才能生长出高有序度的模板,乙二醇恰好达到了要求,从而制备出了纳米孔六角规则排列的模板。采用六角密堆结构的最紧密排列方式可以最大限度地降低体系的自由能,使体系达到稳定状态^[11]。纳米孔有序度越好,自组织性越明显,体系能量越低,结构越稳定,所以孔成六方密排,即所形成的纳米孔的有序度越高,六边形结构越规则。

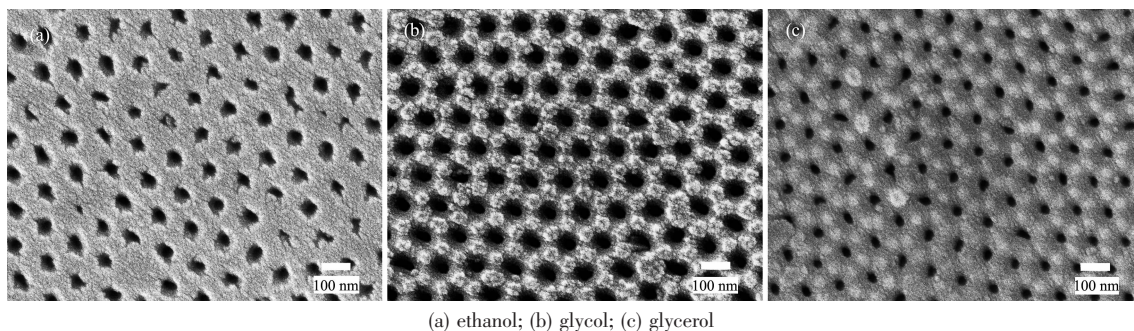


图 2 不同种类的有机醇水溶液制备的 AAO 模板的 FE-SEM 图

Fig.2 FE-SEM images of AAO templates fabricated in different types of alcohol/aqueous solution

2.3 有机醇与水的配比对模板质量的影响

图 3 为在乙二醇与水体积比分别为 1:2, 1:1 和 2:1, 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中强烈阳极氧化

2 h 制备的 AAO 模板的表面形貌。结果表明:当乙二醇:水=1:1 时,模板有序度最好(见图 3b)。而当乙二醇:水=1:2 时,电压无法加到 160 V,最高电压仅

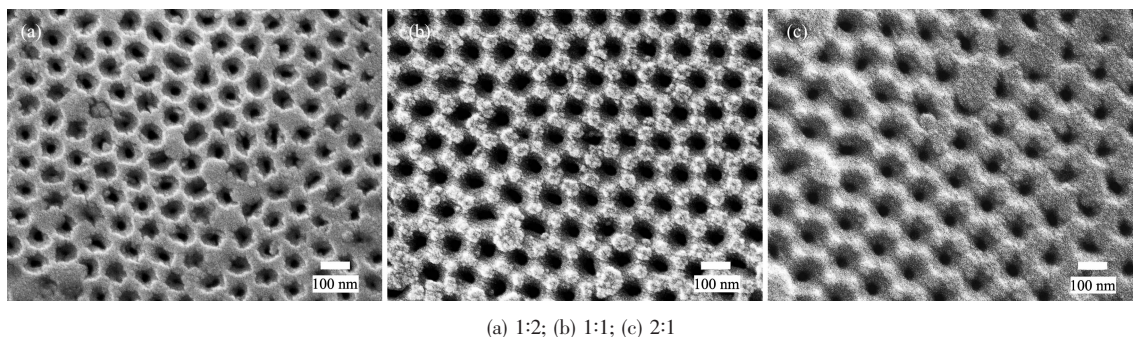


图 3 不同配比(乙二醇:水, V/V)制备的 AAO 模板的 FE-SEM 图

Fig.3 FE-SEM images of AAO templates fabricated in solutions with different ratios of $V_{\text{glycol}}:V_{\text{water}}$

达 130 V, 否则将发生击穿烧坏现象, 这是因为乙二醇的量相对较少, 不能满足在高压下有效地降低电解液中的载流子数量, 也就不能有效地降低电流密度, 因此, 模板品质较差(见图 3a)。若使乙二醇:水=2:1, 虽然电压可以达到 160 V, 但电流密度降低, 导致形成的模板孔径减小, 有序性也降低, 不利于模板的后期应用(见图 3c)。这是因为乙二醇含量增加时, 电解液中的载流子浓度降低, 其导电能力随之减弱, 电流强度降低, 同时削弱了电解液的化学腐蚀能力, 反应很缓慢。此外, 乙二醇含量增多将导致电解液的电阻增大, 阳极氧化速度减慢。所以在该条件下制备出

的模板质量明显降低。

2.4 草酸溶液浓度对模板有序性的影响

图 4 是在以乙二醇的水溶液($V_{\text{醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)为溶剂, 浓度分别为 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中强烈阳极氧化 2 h 制备的 AAO 模板的表面形貌。FE-SEM 结果表明, 其它条件相同时, 采用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液制得的 AAO 模板的有序度最好, 孔分布为六角规则排列, 孔径也较大, 约为 80 nm。大于或小于这个浓度, 制备出的模板质量相对较差(见图 3a 和 3c)。

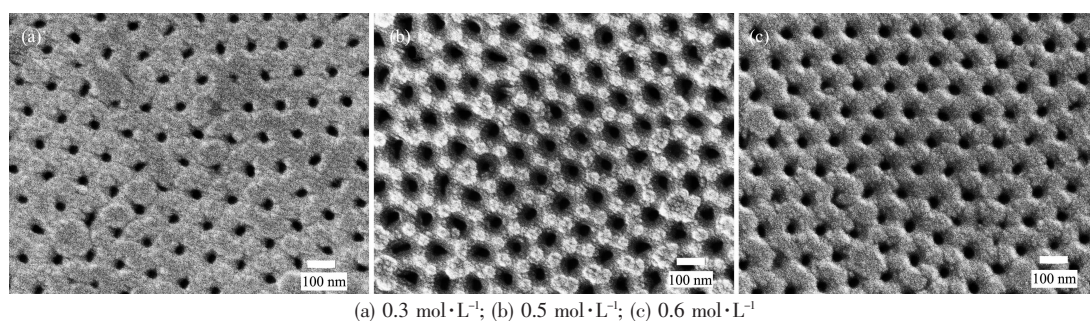


图 4 不同草酸溶液浓度制备的 AAO 模板的 FE-SEM 图

Fig.4 FE-SEM images of AAO templates fabricated in different concentration of oxalic acid solution

两步阳极氧化分别采用不同的草酸溶液浓度是因为第一次氧化在 40 V 低电压下进行, 若草酸溶液浓度太高, 氧化过程中将会产生大量热量, 电流密度很大, 可导致模板击穿。而第二次氧化时, 由于第一次氧化生成了一层氧化铝薄膜, 使电路中电阻增大, 增加电压时电流上升较缓慢, 又由于乙二醇的加入使电解液粘度增大, 溶液电阻增加, 从而可以有效地控制电流密度, 这时适当地增大溶液浓度也不会导致模板被击穿, 就可制备出高度有序的模板。

氧化铝多孔膜的形成包括膜的生长和溶解两个相互协同的过程, 这两个过程的制约平衡导致了膜孔的稳定生长。当电解液浓度较低时, 如在 $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸中, 氧化反应速率缓慢, 电流密度也较小, 此时氧化铝膜的生长速率较低, 孔与孔之间的协同作用不明显, 孔的生长不稳定, 得到的模板有序性就较差, 孔径较小(如图 4a 所示)。当草酸浓度增大到 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 溶液的电导率增强, 同时电流密度增大, 有利于成膜反应的进行, 即膜的生长速率增大, 膜的厚度增加, 氧化作用增强, 此时体积膨胀效应逐渐明显, 在电场作用下, 孔与孔之间的作用加强, 自组织的影响逐渐明显, 达到平衡时孔的有序性加强, 孔的排列方式为规则六角密排(如图 4b 所示), 若继

续增大电解液浓度, 到 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 发现氧化电压无法达到 160 V, 只能加到 135 V, 否则产生的大量热量将导致模板发生击穿现象, 这是由于氧化反应进一步加剧, 体积膨胀增大, 反应产生大量热量, 膜的溶解速率增加, 这时孔间的竞争协同作用跟不上体积膨胀所产生的应力, 平衡被破坏, 所以有序性下降, 孔六角形规则性降低(见图 4c)。

2.5 膜生长速率的测定

图 5 为在以乙二醇的水溶液($V_{\text{醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)为溶剂的草酸($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)电解液中 160 V 下强烈阳极氧

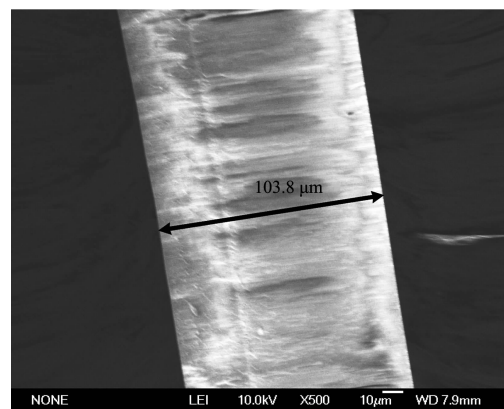


图 5 AAO 膜的断面图

Fig.5 Cross-section view of AAO template

化 2 h 制备的氧化铝膜的断面形貌, 由图可知膜的厚度约为 $103.8\ \mu\text{m}$, 经计算膜的生长速率为 $51.9\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, 比以草酸为电解液的温和氧化速率($2\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)提高了约 26 倍。

2.6 晶体结构

图 6 为采用强烈阳极氧化法制备的 AAO 模板的 XRD 图。图中 2θ 在 $20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的馒头峰是非晶态 Al_2O_3 的衍射峰, 在 $2\theta=44.7^\circ$ 的尖锐峰对应于 $\text{Al}(200)$ 晶面(PDF Card.No.01-1176), 是基体铝的衍射峰。因为氧化铝膜是多孔结构, 易被 X 射线穿透所以出现了基体铝的峰。说明本试验条件下制备的 AAO 膜是非晶态的。

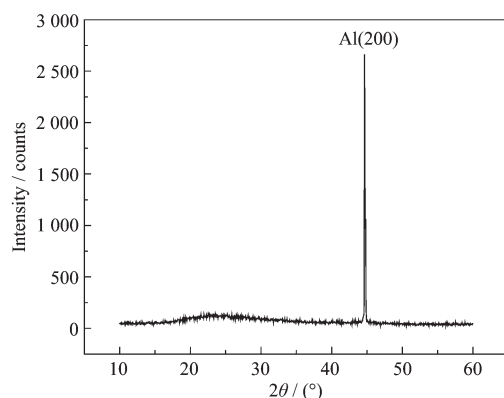


图 6 AAO 模板的 XRD 图

Fig.6 XRD pattern of AAO template

3 结 论

采用强烈阳极氧化法在草酸有机醇水溶液中快速制备了高度有序的多孔氧化铝模板。结果表明有机醇种类、醇与水的配比和草酸浓度等因素对 AAO

模板有序度及孔径有重要影响, 这是由电场作用、体积膨胀效应、竞争协同机制等共同作用的结果。在以乙二醇水溶液($V_{\text{醇}}:V_{\text{水}}=1:1$)为溶剂的 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸电解液中, 于 160 V 电压下, 制备出的 AAO 模板孔分布均匀, 孔径约为 80 nm, 孔间距约为 120 nm, 并呈六角形规则排列, 膜生长速率为 $51.9\ \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, XRD 分析结果证明 AAO 膜是非晶态的。

参考文献:

- [1] Matsumoto F, Ishikawa M, Nishio K, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(4):508~509
- [2] Yin A J, Li J, Jian W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**(7): 1039~1041
- [3] Yasui K, Sajamoto Y, Nishio K, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**(3):342~343
- [4] Li J, Papadopoulos C, Xu J M. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**(3): 367~369
- [5] Jessensky O, Mueller F, Gosele U. *J. Electro. Chem. Soc.*, **1998**, **145**(11):3735~3740
- [6] Masuda H, Fukuda K. *Science*, **1995**, **268**(6):1466~1468
- [7] Fendler H J. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. New York: John Wiley & Sons, **1998**.255~268
- [8] Thompson G E. *Thin Solid Films*, **1997**, **297**(1):192~201
- [9] Lee W, Ji R, Gosele, et al. *Nat. Mater.*, **2006**, **5**:741~746
- [10] GAO Cai (高 才), ZHOU Gou-Yan (周国燕), XU Yi (胥 义), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**, **20**(2):123~126
- [11] Jessensky O, Muller F, Gosele U. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**:1173~1175
- [12] Parkhutik V P, Shershulsky V I. *J. Phys. D*, **1998**, **25**:1258~1263