

文章编号: 1004-4736(2008)01-0048-03

高孔密度阳极氧化铝模板的制备及结构表征

王学华¹, 马连姣¹, 许震¹, 曹宏¹, 张保华²

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430074;

2. 武汉工程大学分析测试中心, 武汉 430074)

摘要: 采用两步氧化法制备出双面多孔阳极氧化铝模板(AAO), 并进一步发展了模板通孔工艺, 得到单层高密度多孔氧化铝模板, 并用 XRD、SEM 和 AFM 对模板结构进行了表征。结果表明, 草酸环境下制备的 AAO 模板孔排列高度规整, 孔密度为 10^{11} 个/ cm^2 量级, 孔径为 45 ~ 55 nm, 孔间距为 100 ~ 120 nm。

关键词: 多孔氧化铝; 双面多孔阳极氧化铝模板; 通孔

中图分类号: TG 146.1 **文献标识码:** A

0 引言

高纯铝片经阳极化处理可以自组织形成 Al_2O_3 多孔薄膜^[1], 该薄膜具有耐高温、绝缘性好、孔洞大小一致、分布均匀有序且彼此平行等优点。自 20 世纪 90 年代以来, 人们一直尝试以 Al_2O_3 多孔膜为模板利用其多孔性来合成纳米结构材料, 已经成为国际上研究的热点, 并越来越受到人们的重视^[2]。近年来, AAO 模板的应用扩展到磁性器件、光学器件和光电子器件等领域, 取得了一些成果^[3]。现在比较广泛采用的 AAO 模板制备方法是两步氧化法^[4,5]。此方法主要原理是除去第一次氧化形成的不规整均匀薄膜, 进而第二次氧化形成高度有序的规则孔洞, 达到制备高质量 AAO 模板的目的^[6]。然而某些场合下, 要求制备出通孔的 AAO 模板, 例如模板法制备纳米线^[7]。本文在制备高质量模板的基础上, 采取通孔技术除去铝基和阻障层, 制备出单层通孔 AAO 模板。

1 实验

1.1 双面 AAO 模板制备

取纯度 99.95% 的长方形铝箔, 经 N_2 气氛中高温退火后, 再用超声波清洗器清洗 30 min。置于稀硝酸中浸泡 5 min, 并用稀 NaOH 溶液于一定温度下除油 30 s。除油后的铝箔在热抛光液(体积比 $V_{\text{H}_3\text{PO}_4} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} : V_{\text{HNO}_3} = 74 : 23 : 3$) 中进行化学抛光, 时间为 3.5 min。抛光结束后, 迅速用蒸馏水

洗净备用。一次氧化在 0.3 M 的草酸溶液中进行, 电压 40 V, 时间 30 min。除膜用 H_3PO_4 和 H_2CrO_4 混合液, 温度 60 °C, 时间 10 min。与第一步相同的条件下继续氧化除膜后的样品, 时间 2.5 h, 即得双面 AAO 模板。

1.2 通孔 AAO 模板的制备

将上述样品的单面用市售指甲油保护, 浸于稀 NaOH 溶液, 时间约 4 ~ 5 min。洗净后在稀氯化铁(FeCl_3) 溶液中浸泡直至模板完全透明。最后用稀 H_3PO_4 溶液浸泡(50 °C, 4 min) 以除去阻障层, 完成后用丙酮清洗, 烘干备用。

1.3 表征方法

样品的 XRD 表征在 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪上进行(电压 30 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 4 (°)/min, 扫描范围 20 ~ 70 °)。SEM 和 AFM 表征分别在 JSM-5 600 LV 型扫描电子显微镜和 CSPM4000 型扫描探针显微镜(接触模式) 上进行。

2 结果及讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为第二次氧化后得到的模板 XRD 谱图。由图中可看出在 2θ 为 20° ~ 30° 间有典型无定形氧化铝的波胞, 同时在 2θ 分别为 44.7° 和 65.1° 处出现了 $\text{Al}(200)$ 和 $\text{Al}(220)$ 两个特征峰。可见, 两步氧化法得到的氧化铝模板是非晶态, 同时在模板中存在没被完全氧化的夹心铝层。

收稿日期: 2006-07-19

基金项目: 武汉市青年科技晨光计划(No. 20065004116-35)

作者简介: 王学华(1976-), 男, 湖北襄樊人, 博士, 副教授; 研究方向: 纳米薄膜材料。

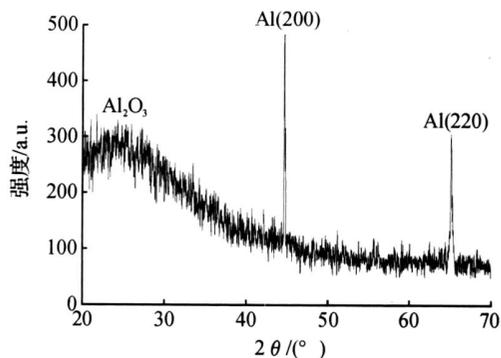


图 1 AAO 模板的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of AAO template

2.2 SEM 表征

用扫描电镜观察二次氧化后的样品表面,结果如图 2 和图 3 所示.

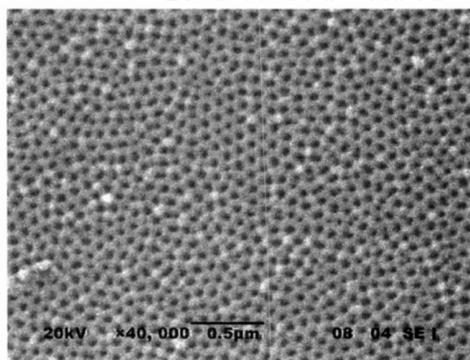


图 2 AAO 模板正面 SEM 图(×40000)

Fig. 2 SEM image of the top of AAO template (×40000)

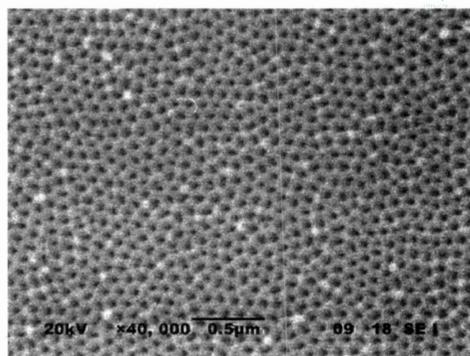


图 3 模板背面 SEM 图(×40000)

Fig. 3 SEM image of the back of AAO template (×40000)

由图 2,3 可以看出,在上述的工艺条件下制备出的多孔模板的孔洞排列整齐,大小均一.孔径为 45~55 nm,孔密度约为 10¹¹/cm².在模板氧化过程中,影响模板孔洞的工艺参数主要有氧化时间、电压和电解液浓度.随着氧化时间的增长,孔深增大;电压增大,孔径增大;电解液浓度增大,电流密度增大,孔洞的直径增大.

图 4 和图 5 分别是 AAO 模板障碍层和通孔后的 SEM 图.

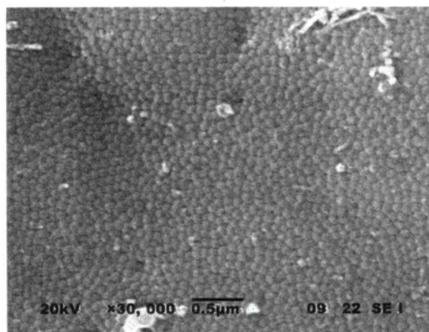


图 4 模板障碍层形貌(×30000)

Fig. 4 SEM image of barrier layer (×30000)

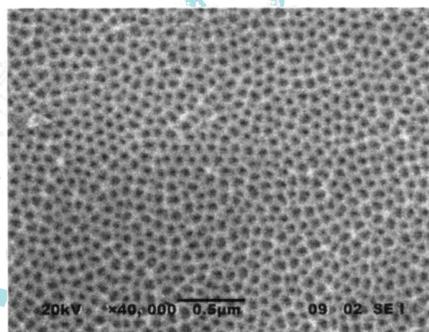


图 5 通孔模板表面形貌(×40000)

Fig. 5 Surface image of through-hole AAO template(×40000)

从图 4 中可以看到阻障层的真实形貌,阻障层是由半球状的凸起构成,其尺寸与模板孔径大小相当,其形成原因可从模板氧化过程中电场支持下的溶解模型得到解释^[8],在孔洞的最底端电荷最集中,溶解速度最快,便形成了阻障层凸起的形貌.图 6 是通孔后 AAO 模板截面 SEM 形貌图.从图 6 中可以看出经过通孔工艺后的模板内部孔道的形貌,可见过去障碍层的模板两边通孔,孔洞贯穿整个模板,达到较好的通孔效果.同时由于 H₃PO₄ 的扩孔作用,使得孔尺寸较图 3 中的大($d = 56.9 \text{ nm}$),孔间距变小,孔壁变薄.

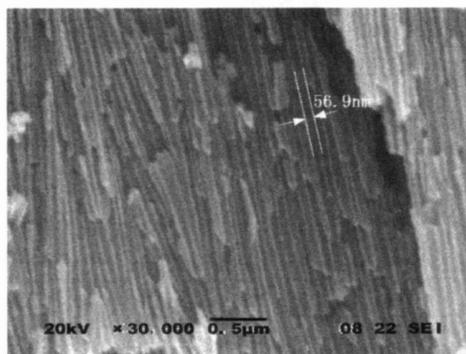


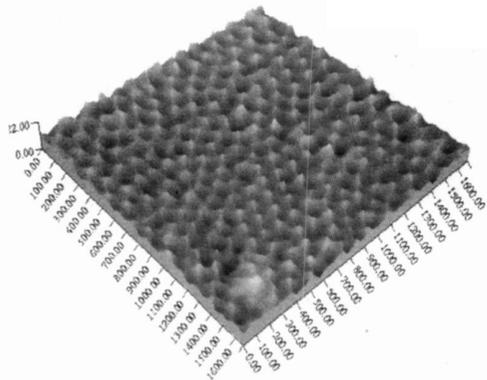
图 6 通孔模板截面 SEM 形貌

Fig. 6 SEM image of cross section of the template

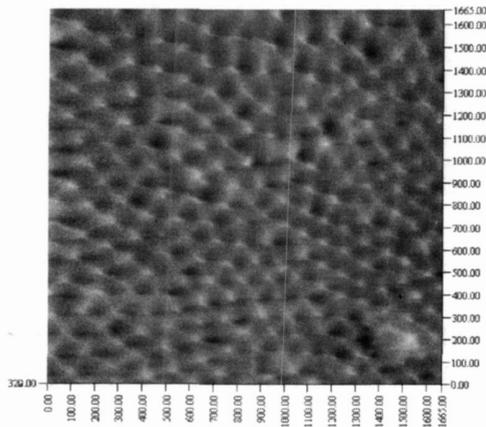
2.3 AFM 表征

图 7 是模板正面的 AFM 图像.图 7a 所示的是模板的表面三维形貌,有一定的立体衬度.可以

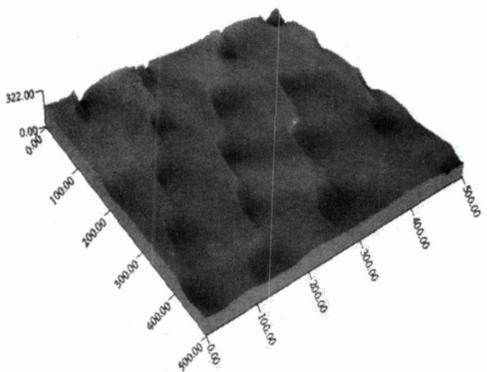
看出,所制得的氧化铝模板孔洞是高度规整的,孔洞的排列整齐.孔间距约为 100~120 nm,孔密度约为 $10^{11}/\text{cm}^2$,结果与 SEM 表征结果一致.



(a) AFM 三维图($1.6\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$)



(b) AFM 平面图($1.6\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$)



(c) 高倍 AFM 照片($0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$)

图7 模板正面的 AFM 图像

Fig. 7 AFM image of the top of AAO template (a-3D image, area of $1.6\ \mu\text{m} \times 1.6\ \mu\text{m}$); b-2D image, area of $1.6\ \mu\text{m}$; c-high power image, area of $0.5\ \mu\text{m} \times 0.5\ \mu\text{m}$

3 结 语

a. 在草酸条件下,采用两步氧化法得到 AAO 模板孔密度为 $10^{11}/\text{cm}^2$ 、孔径为 45~55 nm、孔间距为 100~120 nm,氧化电压和极板间距对模板结构影响较大.

b. 采用酸碱表面腐蚀技术可以得到质量较好的单层穿孔模板,腐蚀时间和腐蚀手段的选择对最后得到的单层模板孔洞尺寸以及模板强度等特性有着很重要的影响.

致谢:感谢武汉工程大学材料学院林志东老师提供 AFM 测试.

参考文献:

- [1] 黎樵焱. 铝阳极氧化膜形态结构和成分分布的研究[J]. 表面技术, 1992, 21(4): 159.
- [2] 任刚, 陈皓明. 多孔型阳极氧化铝膜在纳米结构制备方面的研究和进展[J]. 材料导报, 2002, 16(10): 45-48.
- [3] Huixin He, Nongjian J Tao. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology[J]. USA: American Scientific Publishers, 2003, 10: 1-18.
- [4] Itoh N, Kato K, Tsuji T, et al. Preparation of a tubular anodic aluminum oxide membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117: 189-196.
- [5] 徐金霞, 黄新民. 二次阳极氧化方法制备有序多孔氧化铝膜[J]. 化学物理学报, 2003, 16(3): 223-226.
- [6] Govyadinov A, Emeliantchik I, Kurilin A. Anodic aluminum oxide microchannel plates, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1998, 419: 667-675.
- [7] Sauer G, Brehm G, Schneider S, et al. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays [J]. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2005, 91(5): 3243-3247.
- [8] Vrublevsky I, Parkoun V, Schreckenbach J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique [J]. Applied Surface Science, 2005, 242: 333-338.

(下转第 54 页)

- Hydrogen[J], Plasma Science & Technology, 2003, 5(2):1735-1741.
- [8] Ma Zhi-bin, Wu Qin-chong, Shu Xing-sheng, et al. Deposition of diamond films on copper substrate[J], Plasma Science & Technology, 2000, 2(2):207-212.
- [9] Ma Z B, Wang J H, Zhang W W, et al. Investigation of nucleation and adhesion of diamond films on mirror-smooth glass substrates[J], Surface & Coatings Technology, 2004, 184(2-3):307-310.
- [10] 马志斌, 邬钦崇, 舒兴胜, 等. 类金刚石薄膜的 Raman 光谱分析及红外光谱特性[J]. 真空电子技术, 2000, (5):1-4.
- [11] 周颖, 夏志平, 李宗全. Al-C 在机械合金化过程中的结构变化[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(9):1595-1599.

Decarbonization disposal of organic industrial exhaust gas by atmospheric pressure microwave plasma jet

HE Ai-hua, WU Li-feng, WANG Jian-hua, MA Zhi-bin

(School of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Technology,

Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430074, China)

Abstract: Decarbonization of the organic industrial exhaust gas simulated by acetone had been accomplished on a self-designed atmospheric pressure plasma jet apparatus and a nanometer carbon powder had been obtained. The structure of the carbon powder had been analyzed using laser Raman spectroscopy, XRD, SEM, TEM and EDAX. The products obtained from the concentration 62.5% organic exhaust gas by plasma jet mainly contain minuteness graphite and little micro-crystalline diamond. TEM analysis shows that the graphites are particle or layer structure. This technology has potential application in the decarbonization treatment of organic exhaust gas and the reclaiming utilization of the nanometer carbon powder.

Key words: organic exhaust gas; plasma jet; atmospheric pressure; nanometer carbon powder

本文编辑: 萧宁

(上接第 50 页)

Preparation and its structure characterization of high porous density anodized aluminum oxide template

WANG Xue-hua¹, MA Lian-jiao¹, XU Zhen¹, CAO Hong¹, ZHANG Bao-hua²

(1. School of Materials Science Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Center of Analysis and Measurement, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, 430074, China)

Abstract: Double-side porous anodized aluminum oxide (AAO) template was prepared by using two-step anodization and the process of through-hole was developed, by which single-side through-hole AAO template was fabricated. The microstructure of the AAO template was characterized by XRD, SEM and AFM. The result indicated that AAO with high-ordered hole array from oxalic acid condition has the hole density of $10^{11}/\text{cm}^2$, hole diameter of 45~55 nm and distance between every two holes of 100~120 nm range.

Key words: porous anodized aluminum oxide; AAO template; through-hole

本文编辑: 萧宁