

Preparation and Applied Research of Porous Anodic Alumina Membrane

Jin-hong Meng, Yu Liu, Chang-sheng Cao, Jie Sun, Xiao-hui Cao

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, 110168)

Email: xiaohuicao@hotmail.com

Abstract: The conditions for preparation of porous anodic aluminum oxide template(AAO) was studied in this paper. Anodic voltage and electrolyte temperature had great influence on the surface morphology and pores diameter of AAO. The electrolyte temperature should be under 25°C. The holes in the synthesized AAO obtained by the two-step anodization and then reamed were more ordered than those by the one-step anodization. Moreover, Iron oxide nanowire was obtained by using the sol-gel method with AAO as template. The main composition of iron oxide nanowire was amorphous γ -Fe₂O₃ and the its size was limited by the AAO template.

Keywords: porous anodic alumina template; iron oxide; nanowires

多孔阳极氧化铝膜的制备及其应用研究

孟锦宏, 刘宇, 曹昌盛, 孙杰, 曹晓晖

沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳, 110168

Email: xiaohuicao@hotmail.com

摘要: 本文研究了合成条件对制备多孔阳极氧化铝膜(AAO)的影响: 电压和电解液温度对 AAO 的形成及孔径的有序度影响显著, 40V 电压下模板孔的规则性及有序性较优; 电解液温度不宜超过 25°C; 二次阳极氧化及适当扩孔比一次阳极氧化制备的 AAO 的孔更规则有序。以 AAO 为模板, 采用溶胶-凝胶法沉积铁盐至 AAO 孔道中, 再经高温焙烧制得氧化铁纳米线, 其主要组成为非晶态的 γ -Fe₂O₃, 且其尺寸受限于模板

关键词: 多孔阳极氧化铝模板; 氧化铁; 纳米

1 引言

相对聚合物模板, 多孔氧化铝膜(AAO)模板具有化学稳定性、热稳定性、绝缘性高且制备方法简单的优势, 因而 AAO 作为模板被广泛应用于合成高度有序纳米结构阵列^[1-2]。作为多孔模板材料, AAO 孔洞间距的大小和有序程度将直接影响所合成纳米结构阵列的形貌和性能^[3], 因此研究制备条件对 AAO 的孔洞规则有序性的影响, 对于将其应用于制备规则有序纳米线具有重要的意义。

基于一维纳米线阵列磁性材料展现出的优异性能及应用前景, 近年来用模板法制备高度有序的该类材料引起人们高度关注。模板法制备磁性纳米线阵列时所采用的模板主要有云母模板、高分子模板、氧化铝

模板和碳纳米管, 所合成的磁性纳米线阵列主要有 Co^[4]、Ni^[5]、Co-Ni^[6]等。

本文研究了合成条件对阳极氧化法制备 AAO 的影响; 再以所合成的 AAO 为模板, 结合溶胶-凝胶法制备了氧化铁纳米线。

2 实验部分

2.1 带基体的多孔 AAO 模板的制备

铝片预处理。将铝片(纯度 99.99%, 厚度 0.3mm)依次在丙酮、乙醇和蒸馏水中超声清洗去除表面油污, 再将其在 500°C 空气中退火处理 4h 以消除内部应力和缺陷, 然后将其浸入稀 NaOH 溶液中去除表面氧化层, 最后进行电化学抛光, 得到表面平整光亮的铝片。

二次阳极氧化。将预处理后的铝片作阳极, 同样大小的铝片作阴极, 置于自制电解槽中, 阶梯升压。

电解液为草酸，升压速率 1V/min，温度 20-30°C，氧化时间 3h。将一次氧化模板放入温度为 60°C 的 6.0%(wt)H₃PO₄ 和 1.8%(wt)H₂CrO₄ 混合溶液中，浸泡 50min，取出反复冲洗，干燥，进行二次阳极氧化。氧化时间为 5h，其他条件与一次阳极氧化条件相同。

扩孔处理。将样品放入 0.3mol/l 的 H₃PO₄ 溶液中扩孔处理 30min，即得到带铝基体的多孔 AAO 模板。

2.2 溶胶-凝胶法制备氧化铁纳米线

称取 1.04g 柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O) 溶于水形成溶液 A，再称取 1g 硝酸铁 (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 溶解于水后转移到溶液 A 中形成混合溶液 B，将溶液 B 在 80°C 下磁力搅拌蒸发，当其中阳离子浓度约 0.5mol/l 时，将事先在十二烷基苯磺酸钠中浸泡过的 AAO 模板浸没到其中使溶液在超声波的作用下迅速进入 AAO 孔道中，20min 之后取出 AAO 模板擦去其表面多余溶胶，然后于 60°C 下烘干，最后将模板于 350°C 下焙烧 2h。

2.3 材料表征

使用日本理学 D/max-RB 12kW 转靶 X 射线衍射

仪进行物相分析 (CuKα 辐射，闪烁计数器前加石墨弯晶单色器，管压：40kV，管流：100mA，测角仪半径 185mm，光阑系统为 DS=SS=1°，RS=0.15mm。采用 θ-2θ 步进扫描方式，步长 0.02°(2θ)，扫描速度为 4°(2θ)/min)。以 HITACHI, S-530 型扫描电子显微镜分析产物的形貌 (加速电压 15.0kv)。

3 结果与讨论

3.1 合成条件对 AAO 的影响

3.1.1 电压对 AAO 的影响

图 1 示出了一次氧化电压分别为 30、40、50V 时 AAO 模板及孔径形貌。可以看出，30V 氧化时，AAO 表面形成微孔，孔径很小且不规则；40V 氧化时，模板上形成规则有序的纳米孔，孔径约 50nm；50V 氧化时，孔径有所增大，但孔不规则，有序度不高。说明 AAO 的纳米孔的孔径随着电压的升高而增大，40V 氧化时孔有序性较好，与薛瑞飞的报道一致^[7]。

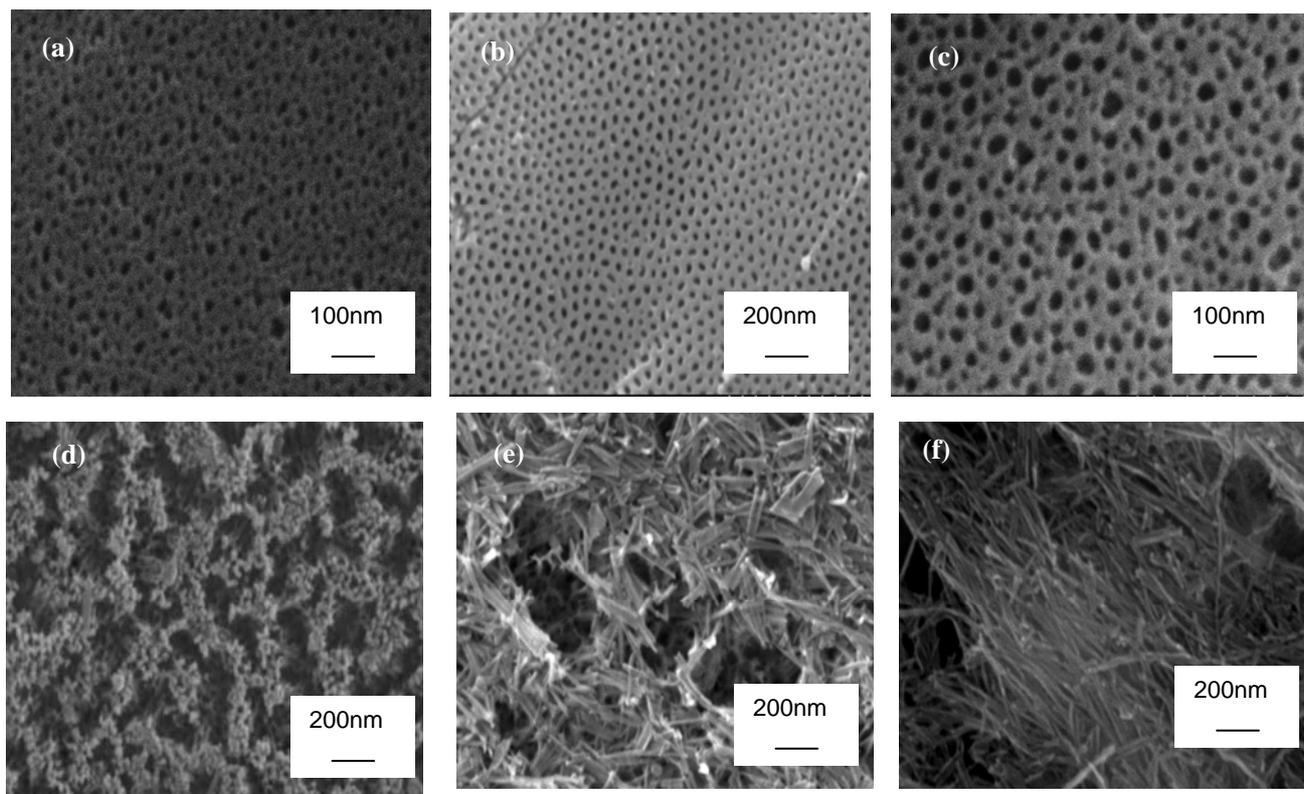


Figure 1. SEM micrographs of the porous anodic alumina template under an oxidation voltage of 30v (a), 40v (b), 50v (c) respectively and the oxidation temperature is 25 °C (a), 35 °C (d), 45 °C (e), 55 °C (f) under the voltage of 40v

图 1 一次氧化电压为 30v(a)、40v (b)、50v (c)时制备的多孔阳极氧化铝模板和电压 40v 时氧化温度为 25°C(a)、35°C(d)、45°C(e)、55°C(f)的多孔阳极氧化铝模板的 SEM 图

3.1.2 氧化温度对 AAO 的影响

电解液温度对 AAO 的形成及孔径的有序度有重要的影响, 实验证明, 对电解液进行搅拌对保证膜的有序性是必要的, 否则将造成局部温度过高, 膜层不均匀, 孔排列无序。从图 1 可以看出当反应温度超过 35℃时, 模板表面已经不能形成规则的孔了。35℃之前随着温度的升高, 电流上升的比较缓慢; 35℃之后随着温度的升高, 电流急剧增加(图 2)。高的电流密度将使反应产生大量的热, 导致模板表面温度急剧升高^[8], 由于高温下酸性电解液对孔洞和阻挡层的腐蚀作用加剧, 使得孔径增大, 阻挡层厚度不断减小。当温度进一步升高, 相邻的孔之间发生破裂重组形成 Al₂O₃ 纳米线, 阻挡层厚度进一步减小, 耐压值不断降低, 当到达 50℃时, 某些部位的阻挡层厚度先减小到击穿临界值时, 产生了击穿现象, 没被击穿部分表面孔完全消失, 只剩下 Al₂O₃ 纳米线了。所以应采用循环冷凝装置, 尽可能的降低反应温度。

3.1.3 二次阳极氧化及扩孔对氧化铝膜的影响

二次阳极氧化是在一次阳极氧化膜去除之后, 借助其表面留下的分布有序的凹凸纹理而生成更加有序的纳米孔; 通过扩孔液对铝阳极氧化膜多孔质结构的晶胞壁进行浸蚀、修饰, 其关键在不破坏氧化膜结构与性能的前提下, 尽可能扩大纳米孔的孔径, 使孔更加规则。图 3 (a)、(b) 为 0.4M, 40V 条件下二次阳

极氧化和在 0.3M 的 H₃PO₄ 溶液中 30℃扩孔 30min 之

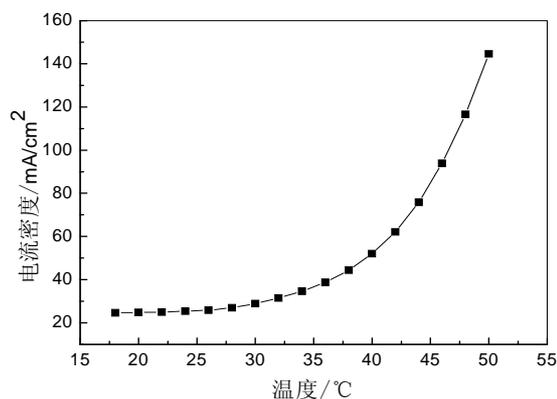


Figure.2 the current dependence on the temperature

图 2 电流随温度的变化

后的多孔氧化铝模板的 SEM 图。从中可以看出, 二次阳极氧化相比一次阳极氧化得到的孔的空隙率明显提高, 孔间距明显的减小, 且孔呈现规则的正六边形, 而经过磷酸扩孔之后孔径明显增大(约 90nm), 正六边形更加规则。

图 3 (a)、(c)、(d)、(e) 是 0.3M H₃PO₄ 溶液中不同的扩孔温度的 AAO 模板的 SEM 图, 从图中可以看出随着扩孔液温度的升高, 孔径会增大, 最后发生有规则的破裂, 重组形成 Al₂O₃ 纳米线, 且温度越高纳米线长径比越大。

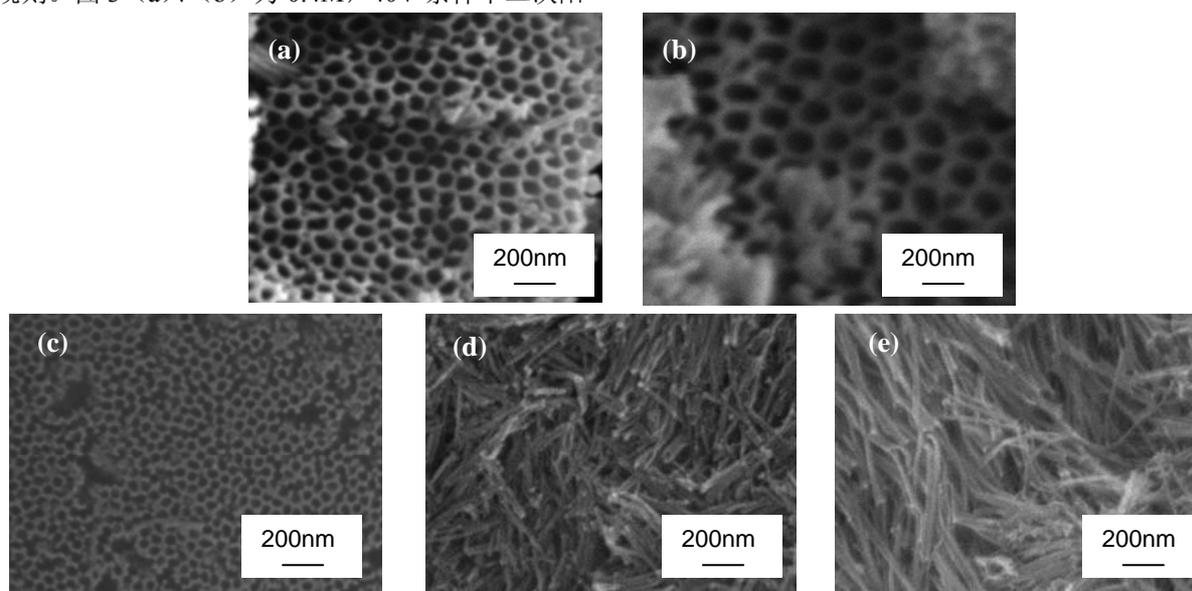


Fig.3. SEM micrographs of anodic oxidation (a), the porous anodic alumina after reaming, and the porous anodic alumina under the reaming temperature of 30°C (c), 40°C (d), 50°C (e) respectively

图 3 二次阳极氧化(a)和扩孔之后(b)的多孔阳极氧化铝模板和扩孔温度为 30°C(a)、40°C(c)、50°C(d)、60°C(e)的多孔阳极氧化铝模板的 SEM 图

3.2 以 AAO 模板制备氧化铁纳米线

3.2.1 形貌分析

图 4 (a) 为沉积了氧化铁纳米线的模板表面经过 2M 的 NaOH 腐蚀之后溶解出来的一部分纳米线; (b) 为将模板折断观察到的断裂面纳米线阵列。可以看出, 单根纳米线直径大约为 50nm, 与模板孔径相当, 纳米线阵列均匀有序, 纳米线长度 1-2um, 小于 AAO 膜厚度, 说明纳米孔道填充的不充分, 其原因可能为沉积时间短, 溶胶温度低, 孔道内残留有气泡, 导致含有 Fe^{3+} 溶胶不能完全填满整个孔道, 此外模板在扩孔和沉积前驱体过程中由于酸的腐蚀厚度也会减小, 这些均可能导致所制备纳米线的长度小于纳米孔道深度。

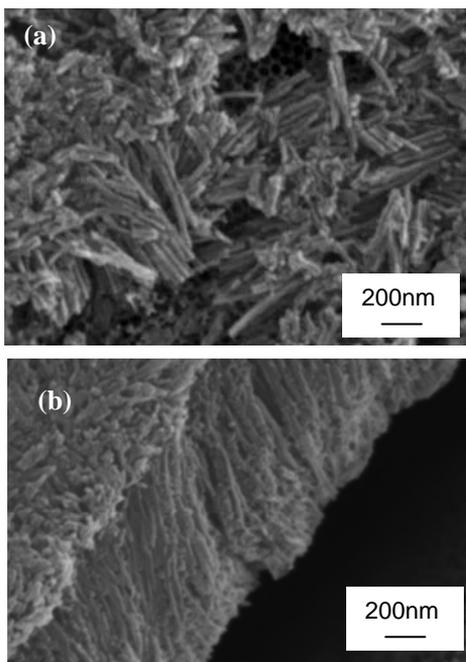


Figure 4. SEM micrographs of the top view of the iron oxide nanowires (a) and the fracture surface template of the iron oxide grown in the porous alumina template

图 4 生长多孔阳极氧化铝模板中的氧化铁纳米线的 SEM 图(a)俯视图 (b)模板断裂面

3.2.2 物相分析

图 5 (a)、(b)、(c)分别是沉积纳米线 AAO 模板、AAO 模板和沉积纳米线 AAO 模板用 2M 的 NaOH 充分溶解之后剩余纳米线的 XRD 谱图。与 (b) 比较, (a)中仅出现铝基体 (200)、(220)、(222) 晶面衍射峰, 却未出现任何新的衍射峰, 其原因可能归于焙烧

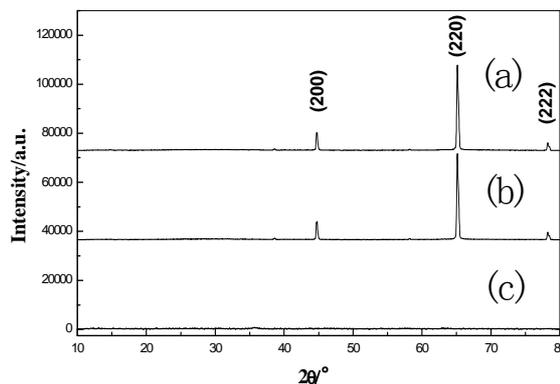


Figure 5. XRD patterns for nanowires deposited alumina template (a), aluminum oxide template (b), the remaining product of nanowires deposited alumina template after dissolve by 2M NaOH

图 5 沉积纳米线的氧化铝模板(a)、氧化铝模板(b)、沉积纳米线氧化铝模板用 2M 的 NaOH 充分溶解后剩余产物(c)的 XRD 图

温度 350°C 相对较低。(c) 中未观察到衍射峰, 进一步说明了沉积在 AAO 模板中的纳米线为非晶态物质。通过磁铁对用溶解 AAO 后所得纳米线进行简单磁性测试, 发现溶解产物具有较强的磁性, 说明其主要产物为非晶态的 $\gamma-Fe_2O_3$ 。

4 结论

研究了合成条件对阳极氧化法制备 AAO 模板的影响, 并以 AAO 模板制备了氧化铁纳米线。

(1) 电压对阳极氧化过程影响较大, AAO 模板孔径随电压增加而增加, 40V 电压下孔有序性较好。

(2) 电解液温度对 AAO 的形成及孔径的有序度有重要影响, 当温度超过 35°C, 很难形成孔。

(3) 二次阳极氧化制备的 AAO 模板的孔优于一次阳极氧化, 适当的用磷酸扩孔可使孔更加规则有序, 扩孔温度不宜超过 30°C。

(4) 以 AAO 模板制备的氧化铁纳米线长度 1-2um、直径约 50nm, 其主要组成为非晶态的 $\gamma-Fe_2O_3$ 。

References (参考文献)

- [1] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268:1466-1468.
- [2] KELLER F, HUNTER M, ROBINSON D. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. Electrochem Soc, 1953, 100(9): 411-419.
- [3] Chengju Fu, Jie Li. Preparation of Porous Anodic Alumina Templates[J]. Anomaterial and Structure, 2007, 11: 1000-1003. 付承菊, 李杰等. 多孔阳极氧化铝模板的制备[J]. 纳米材料

- 与结构, 2007, 11: 1000-1003.
- [4] Dongliang Yu, Shaoguang Yang, Hao Zhu. Fabrication of Cobalt Nanowire Arrays and Its Magnetic Properties[J], Journal of Nanjing university of chemical technology, 2000, 22(6): 69-71.
于冬亮, 杨绍光, 朱浩. 钴纳米线阵列的制备和磁性研究[J]. 南京化工大学学报, 2000,22(6): 69-71.
- [5] Qing-tao Song, Gu-ping Pan, Zhi-hui Dai. Template Synthesis of Nickel Nanowires Arrays and Its Property of Magnetic Single Domain[J]. Journal of Nanjing normal university, 2000, 23(3): 63-69.
宋清涛, 潘谷平, 戴志晖. 有序 Ni 纳米线阵列的样模制备法及其磁畴特性[J]. 南京师大学报, 2000,23(3):63-69.
- [6] Dong-huan Qing, Yong Peng, Chengwei Wang, Preparation and Magnetic Reseach of Co-Ni Alloy Nanowires Array[J], Acta Physica Sinica, 2001, 50(1): 144-147.
覃东欢, 彭勇, 王成伟. Co-Ni 合金纳米线有序阵列的制备与磁性研究[J]. 物理学报, 2001, 50(1):144-147.
- [7] Ruifei Xue. Studies Anodic Oxidation Process of Alumina Film for Nanomaterial Production[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2007, Vol.35, NO.7
薛瑞飞. 制备纳米材料的多孔型氧化铝模板的阳极氧化工艺研究[J]. 轻合金加工技术, 2007, Vol.35, NO.7.
- [8] Li Y B, Zheng M J, Ma L, et al. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization [J].Nanotechnology, 2006, 17:5101-5105.