

铝阳极氧化法构建双重纳米结构*

郑国渠, 李 波

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310032)

摘要 利用二次阳极氧化法在纯铝表面构建出具有纳-纳双重层级结构的阳极氧化膜。溶去一次阳极氧化膜所形成的纳米坑为一级结构, 二次阳极氧化形成的纳米孔为二级结构。纳米坑和纳米孔的直径取决于阳极氧化电压、电解质种类、电解液温度等工艺条件, 并在一定范围内独立可调。延长一次氧化时间可以提高纳米坑阵列的规整度; 延长二次氧化时间将使一级结构即纳米坑的深度变浅。

关键词 铝阳极氧化膜 模板 二次阳极氧化 纳米坑 纳米孔

中图分类号: TB383; TQ153.6 **文献标识码**: A

Fabrication of Hierarchical Nanostructures by Alumina Anodization

ZHENG Guoqu, LI Bo

(College of Chemical Engineering and Materials Sciences, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract Anodic oxide membranes with nano-nano hierarchical structures are fabricated on the surface of pure alumina by two-step anodization. The first-class structures are nano-hollow after removing the oxide membranes of the first-step anodization, and the second-class structures are nano-pore formed in the second-step anodization. The dimensions of the nano-hollow and the nano-pore are controlled individually by anodizing potentials, species of electrolytes, and temperature in certain range. The longer first anodizing time can benefit the regularity of the first-class structures, while the longer second anodizing time reduces the depth of the nano-hollow.

Key words anodic alumina membranes, template, two-step anodization, nano-hollow, nano-pore

0 前言

材料的许多物理化学过程与其表面的显微结构密切相关。研究表面结构对材料性能的影响, 有目的地设计具备特殊性能的表面结构, 是现代材料科学的一个研究热点。随着表面微加工技术的不断进步, 人们已经可以在纳米尺度上构建不同的表面形貌, 使材料表面表现出一些奇特的物理化学性质。这在摩擦学、电子学、计量学、力学、腐蚀科学、催化科学, 以及吸附、浸润、磁、光、电等各个领域都表现出诱人的应用前景。

表面微观形貌的构筑方法主要有刻蚀法^[1,2]、升华法^[3]、溶胶-凝胶法^[4,5]、气相沉积法^[6,7]、机械拉伸法^[8,9]、相分离法^[10,11]、模板挤出法^[12,13]、电化学法^[14,15]、自组组法^[16,17]、软刻蚀法^[18,19]等。铝的多孔阳极氧化膜(Porous anodic alumina, 简称 PAA)具有大范围规整排列纳米结构, 常被用作模板构建特殊的微观结构。江雷等^[20]通过阳极氧化铝模板制备出超疏水性的聚苯乙烯纳米管簇。这种纳米管簇与水滴之间不但具有较大的静态接触角, 而且与水滴之间具有较大粘附力, 可以使水滴倒立悬挂。Yuwon Lee 等^[21]曾报道过使用光刻和阳极氧化相结合的技术构筑微-纳双重结构的铝阳极氧化膜, 并以此为模板复制了具有微-纳双重表面结构的高密度聚乙烯。这种结构的材料显示出了良好的疏水性, 与水的静态接触角最高可达 159°。然而, 光刻过程需要精密的大型仪器设备, 工艺操作条件

较复杂, 且不宜制备大面积试样。本文采用阳极氧化的方法来构筑精细的表面微观结构, 得到了具有纳-纳双重层级结构的表面形貌, 其中, 一级结构在数百纳米, 二级结构在数十纳米。这在超疏水性材料的制备等领域有潜在的应用价值。

1 实验

将 99.99% 的高纯铝片在氮气保护下 500℃ 高温退火 5h, 经丙酮清洗除油后, 置于高氯酸的乙醇溶液(体积比 1:4)中恒电压(10V)电解抛光 5min。以抛光后的铝片为阳极、铅板为阴极, 于 1℃ 的 5%(质量分数)磷酸溶液中阳极氧化 3h, 氧化电压 170V。一次氧化结束后将试样置于 60℃ 的磷酸 6%(质量分数)与铬酸 1.8%(质量分数)混合溶液中浸泡 2h 除去氧化膜。施加较小的氧化电压进行二次阳极氧化, 氧化时间 10min。图 1 为双重纳米结构制备过程的示意图。将制备好的试样经丙酮超声清洗后, 用 HITACHI S4700 型场发射扫描显微镜观察微观形貌, 观测前在试样表面喷一层铂使其表面导电。

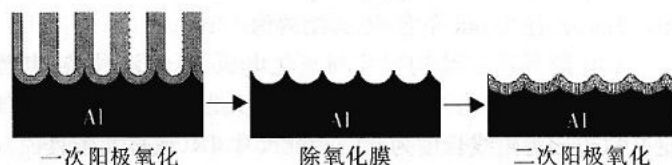


图 1 双重纳米结构的构建过程示意图

Fig. 1 Schematic fabricating process of hierarchical nanostructures

* 浙江省自然科学基金资助项目(501070, Y405503)

郑国渠: 1965年生, 教授, 博士, 主要研究方向为金属材料 E-mail: zhengguq@zjut.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图2是制备的双重纳米结构的扫描电镜照片。从图2(a)上可以看到,试样表面均匀分布着六边形网格状的凹坑,其边界清晰而规整。若定义六边形对角线长度为凹坑直径 $2R$,则 $2R$ 的数值约在400nm,属于一级纳米结构。按照Keller模型^[22],铝的多孔阳极氧化膜由一个个六棱柱形元胞紧密排列而成。各个元胞间相互平行,方向垂直于生长界面。元胞中心是一个底端封闭的细孔,底部与铝基体相接部分是球冠形的阻挡层。氧化膜可以在特定溶剂中被选择性地完全溶解,从而在金属铝基体表面保留阻挡层的球冠状形貌,犹如一个个凹坑。其尺寸和排列方式直接取决于溶解前多孔氧化膜的结构。由于氧化膜的元胞呈六边形紧密排列,故凹坑完全复制了这样的密排结构,也呈六边形紧密排列。

图2(b)是图2(a)的局部放大图,可以看到在凹坑的底部和边界上均有细孔分布,其直径约为10nm,孔间距约为30nm,即二级纳米结构是凹坑表面密布的细孔。图3为双重纳米结构的断面照片。从图3可看出,二级纳米结构的细孔垂直于一级纳米结构凹坑的表面,断裂面处细孔的剖面结构清晰可见。

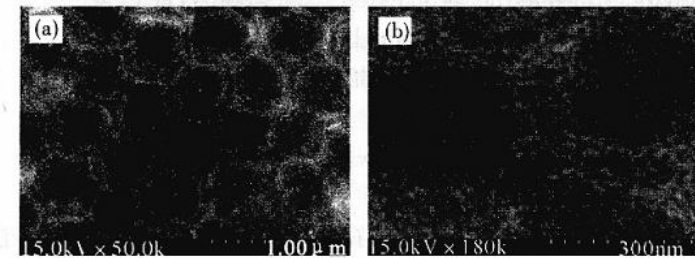


图2 双重纳米结构的SEM照片(170V/17V)

Fig. 2 SEM image of hierarchical nanostructure (170V/17V)

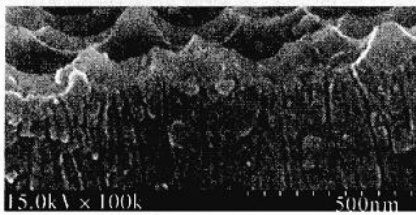


图3 二次阳极氧化膜的断面图(110V/17V)

Fig. 3 Cross section image of hierarchical nanostructure (110V/17V)

2.2 工艺条件的选择

图4为一次阳极氧化电压为170V,二次阳极氧化电压为23V所构筑的双重纳米结构图。从图4可知,一级纳米结构中的凹坑直径(六边形对角线长度)为400nm左右,二级纳米结构中的细孔孔径12nm左右,孔间距约为30nm。

氧化膜元胞的结构尺寸与氧化电压、电解液种类、电解液浓度、温度等条件均有关系,但氧化电压是主要影响因素。如果定义六边形对角线长度为元胞特征尺寸 $2R$ (或称元胞直径),电压以 U 表示,则 $2R/U \approx 2.5 \sim 2.8 \text{ nm/V}^{[23]}$,即氧化电压越高,元胞直径越大。从上面提到的双重纳米结构制备过程可以知道,一级纳米结构中的凹坑直径即等于一次氧化膜的元胞直径。而在二级纳米结构中,细孔的孔径和孔间距也与二次氧化膜的元胞直径直接相关。由于一次氧化电压和二次氧化电压

在适当范围内可独立调整,故一、二级纳米结构的特征尺寸在一定范围内也是独立可控的。双重纳米结构的构建即是利用这一基本原理。以较高的氧化电压得到相对较大的凹坑作为一级纳米结构,再以较低的氧化电压得到相对较小的细孔作为二级纳米结构。

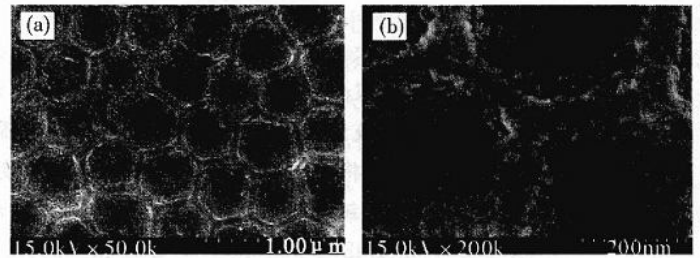


图4 双重纳米结构的SEM照片(170V/23V)

Fig. 4 SEM image of hierarchical nanostructure (170V/23V)

与图2所示的试样相比,图4所示试样的一次阳极氧化电压亦为170V,故二者一级纳米结构的凹坑尺寸相近。二次阳极氧化电压不同,图2试样的二次阳极氧化电压为17V,图4的试样为23V,相差约1.35倍。扫描电镜照片显示,两试样的凹坑直径(六边形对角线长度)均为400nm左右,图2试样的孔径约9nm,孔间距约22nm,而图4试样的孔径约12nm,孔间距约30nm,无论是孔径还是孔间距,其比值正好在1.35左右,实验结果与理论值相符。图2与图3两试样的二次阳极氧化电压相同而一次阳极氧化电压不同,后者只有110V,因此其凹坑尺寸也明显小于图2的试样。

氧化膜元胞的特征尺寸与电压的比值 $2R/U$ 在不同电解质溶液中的数值相差不大^[24],但各电解质溶液适用的氧化电压范围是不同的。在常规工艺条件下,一般30~80V范围内选择草酸体系比较合适,低于30V选择硫酸体系,而高于80V则以磷酸体系为宜。可以实现的最小孔径取决于多孔型氧化膜的最小生成电压,目前报道的最小孔径在5~8nm^[25],是在硫酸体系中以低于10V的电压制备而成的。最大凹坑尺寸取决于最高氧化电压,理论上这一数值可以高达数百伏特,但实际上受限于冷却条件,氧化膜在高电压下容易发生烧蚀,因此一般当电压超过200V后,稳定的氧化过程将较难维持。在极端强力冷却条件下,磷酸体系可以在超过230V的高压下生成阳极氧化膜,对应的凹坑直径达500nm。如采用有机酸体系,则更可将电压上限提高到约450V,得到直径超过900nm的凹坑^[24]。

双重纳米结构中,一级纳米结构可以实现六方密排的规整排列。这是由于一级纳米结构是阳极氧化膜溶解后所留下的凹坑,完全复制了溶解前氧化膜的元胞排列方式。提高元胞排列规整度的常规方法均可提高凹坑排列的规整度,如利用压痕法产生的诱导效应来提高规整度^[26],利用特定的高电场条件来提高规整度^[27,28],以及利用自组织效应通过延长氧化时间来提高规整度^[29,30]等。而二级纳米结构的规整排列却不易实现,这是由于压痕法需要在平面上操作,在含凹坑阵列的表面上难于实现;高电场条件下的阳极氧化实际上是在高电压下实现的(一般在100V以上),高电压下生成的纳米孔孔径已接近一级结构的凹坑尺寸,因此用这样的方法来提高二级纳米结构的规整度是不可行的;而二次阳极氧化时间的延长将使凹坑的深度减小,三凹坑交界处的尖状凸起会变钝,最终使一级纳米结构逐渐消失。故利用自组织效应的长时间阳极氧化法也不能用于提高二级

纳米结构的规整度。事实上,本实验所制备的双重纳米结构,基本上控制二次阳极氧化时间在 10min 以内。

2.3 尖端钝化现象

图 5 所示为溶去一次阳极氧化膜后金属铝基体表面的凹坑阵列。从图 5 可以看到,凹坑边界和交点处的凸起均较尖锐。经过二次阳极氧化生成双重的纳米结构后,这些部位的凸起程度下降,凹坑的深度也相应变浅(见图 2 和图 4)。

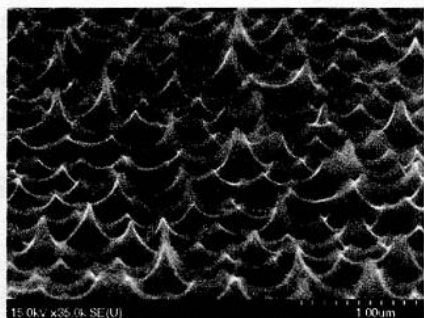


图 5 溶去氧化膜后的金属铝表面形貌(H_3PO_4 , 170V)

Fig. 5 Oblique angle view of the aluminum surface after remove the porous anodic alumina membrane (H_3PO_4 , 170V)

上述现象可能是由两个原因造成的。首先,在施加二次阳极氧化电压的初始瞬间,尖端的电流密度大于凹坑底部,较强的场致溶解作用使凸起部位的溶解速度远大于凹坑底部的溶解速度。然而一旦生成氧化膜,反应电流将在很短的时间内迅速下降到一个较低的数值,此时试样表面各部位的电流密度趋于均匀。微观形貌基本不再受不同部位溶解速度差异的影响。

阳极氧化过程中,生成的氧化膜的体积大于消耗的金属铝的体积,这被称之为体膨胀效应^[31]。氧化膜的体膨胀方向只能是垂直于生长界面而朝向溶液。当阳极氧化的反应界面是平面时,体膨胀过程对表面形貌无影响,仍然是平面。而当阳极氧化的反应界面不是平面时,则每一点的体膨胀方向仍垂直于生长界面而朝向溶液。若这一过程发生在凹坑阵列上,宏观表现即为凹坑的深度不断减小、边缘逐渐变钝。



图 6 体膨胀效应对二次氧化膜表面形貌的影响

Fig. 6 Schematic of volume expansion effects during 2nd anodization process

3 结论

采用二次阳极氧化法在纯铝表面构建出具有纳-纳双重层级结构的阳极氧化膜。溶去一次阳极氧化膜所形成的纳米坑为一级结构,二次阳极氧化形成的纳米孔为二级结构。双重纳米结构的形成机制主要是利用了氧化膜元胞尺寸正比于氧化电压这一基本原理,一级纳米结构凹坑和二级纳米结构细孔的直径取决于阳极氧化电压、电解质种类、电解液温度等工艺条件,并在一定范围内独立可调。延长一次氧化时间可以提高纳米坑阵列的规整度;延长二次氧化时间将使一级结构即纳米坑的深度变浅。

参考文献

- 1 Kim S H, Kim J, Kang B, et al. Superhydrophobic CF_x coating via in-line atmospheric RF plasma of $He-CF_4-H_2$ [J]. *Langmuir*, 2005, 21(26): 12213
- 2 Jin M, Feng X, Xi J, et al. Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force [J]. *Macromolecular Rapid Commun*, 2005, 26(22): 1805
- 3 Nakajima A, Hashimoto K, Watanabe T, et al. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties [J]. *Langmuir*, 2000, 16(17): 7044
- 4 Rao A V, Kulkarni M M, Amalnerkar D P, et al. Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor [J]. *J Non-Crystalline Solids*, 2003, 330(1-3): 187
- 5 Shirtcliffe N J, et al. Intrinsically superhydrophobic organo-silica sol-gel foams [J]. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5626
- 6 Lau K K, Bico J, Teo K B, et al. Superhydrophobic carbon nanotube forests [J]. *Nano Lett*, 2003, 3(12): 1701
- 7 Li S, Li H, Wang X, et al. Super-hydrophobicity of large-area honeycomb-like aligned carbon nanotubes [J]. *J Phys Chem B*, 2002, 106(36): 9274
- 8 Zhang J, et al. Superhydrophobic PTFE surfaces by extension [J]. *Macromolecular Rapid Commun*, 2004, 25(11): 1105
- 9 Erbil H Y, Demirel A L, Avci Y, et al. Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface [J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1377
- 10 Vogelaar L, Lammertink R G, Wessling M. Superhydrophobic surfaces having two-fold adjustable roughness prepared in a single step [J]. *Langmuir*, 2006, 22(7): 3125
- 11 Li X, Chen G, Ma Y, et al. Preparation of a super-hydrophobic poly(vinyl chloride) surface via solvent-nonsolvent coating [J]. *Polymer*, 2006, 47(2): 506
- 12 Lee W, et al. Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability [J]. *Langmuir*, 2004, 20(18): 7665
- 13 Feng L, Song Y, Zhai J, et al. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(7): 800
- 14 Yu X, Wang Z, Jiang Y, et al. Reversible pH-responsive surface: From superhydrophobicity to superhydrophilicity [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(10): 1289
- 15 Shi F, Song Y, Niu J, et al. Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(5): 1365
- 16 Ji J, Fu J, Shen J. Fabrication of a superhydrophobic surface from the amplified exponential growth of a multilayer [J]. *Adv Mater*, 2006, 18(11): 1441
- 17 Jisr R M, et al. Hydrophobic and ultrahydrophobic multilayer thin films from perfluorinated polyelectrolytes [J]. *Angewandte Chem International Ed*, 2005, 44(5): 782

3(c)为单纯蚕丝蛋白肽的抗菌效能,其抑菌圈大而清晰,显示了比上述两种物质更为优异的抗菌性能。这是由于丝素蛋白本身作为蚕茧的主要成分,其生理作用是用来保护没有羽化的蚕蛹,自身具备了抗击野外恶劣环境对活蛹侵害的功能和抗菌性。而主要考虑金属酞菁的抗菌作用是金属离子的作用。以上试样对大肠杆菌的抗菌效果与抗金黄色葡萄球菌的情况相同。

2.3 消臭试验

图4为对氨气的去除实验结果。曲线a为对照曲线(无任何消臭材),曲线b为锌金属酞菁粉末,曲线c为蚕丝蛋白肽-锌金属酞菁粉末。从曲线a中可以明显地看到未加入任何消臭物质的气体瓶中氨气浓度基本无变化,而加入了锌金属酞菁和丝素蛋白-锌酞菁粉末的气体瓶中氨气浓度下降得较为明显(曲线b和c),说明锌酞菁、丝素蛋白-锌酞菁粉末都具备一定的消臭性能。丝素蛋白-锌酞菁粉末在0~60min这段时间内,氨气浓度下降极明显,超过4h后气体的去除速率有一定减小,大约经过6h后氨气浓度趋向于0。

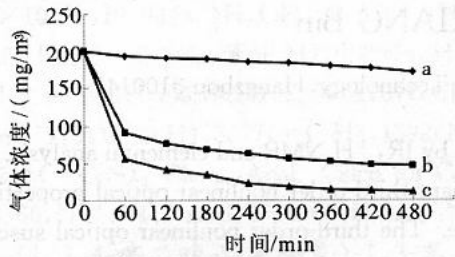


图4 氨气去除曲线

Fig. 4 Ammonia-removal activities

一些相关文献^[10]叙述了蚕丝蛋白肽的氨气消除试验,其结果表明蚕丝蛋白肽也具有一定的氨气消除能力,但其在经过长时间后仍将残留40%的气体不能去除。由此可以推断,消除丝素蛋白肽-锌酞菁粉末气体是通过丝蛋白肽吸附以及锌金属酞菁酸碱中和分解二者的共同作用而进行的^[11],两种作用具有相

乘效果,锌酞菁-丝蛋白肽粉末具有比单纯锌酞菁化合物及单纯丝蛋白肽更好的消臭性能,对应用具有积极的意义。

3 结论

利用乙醇与水的共溶原理,可以简单地将再生蚕丝蛋白肽与金属酞菁进行共混,制备出一种含金属酞菁的再生蚕丝蛋白肽粉末。通过对该化合物粉末进行抗菌性能测试发现,其具有较强的抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的性质。同时,从消臭实验结果来看,该化合物粉末还具备比纯再生蚕丝蛋白肽以及纯金属酞菁更为优越的氨气消除能力,这是由于丝蛋白肽吸附与锌金属酞菁酸碱中和分解二者的共同作用而进行的。由于蚕丝蛋白肽具备成型性,这次合成的功能性化合物可以作为功能性纺织纤维锌金属酞菁粉末和环境友好的高分子材料加以应用。

参考文献

- 1 Shirai H, Hojo N. Polymer catalysts, functional monomer and polymers[M]. Takemoto K, Inaki Y, Ottenbrite R M, ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1987. 49
- 2 筑城寿长,等. Polym Prepr Jpn, 1985, 34(7): 1605
- 3 Shirai H, et al. Makromol Chem, 1980, 181: 565
- 4 吕慎水, 陈文兴, 潘勇, 等. 功能材料, 2006, 37(7): 1098
- 5 Yao Y Y, et al. Dyes and Pigments, 2007, 73: 217
- 6 朱祥瑞, 林蓉, 等. 浙江农业大学学报, 1998, 24(1): 274
- 7 殷焕顺, 邓建成, 周燕编. 染料与染色, 2004, 41(3): 150
- 8 宁波, 丛方地, 马春雨, 等. 分子科学学报, 2003, 29(4): 228
- 9 黄金陵, 彭亦如, 陈耐生. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(1): 1
- 10 Chen Z M, et al. 纤维学会志, 2004, 60(3): 81
- 11 陈文兴, 张利, 姚玉元, 等. 高分子学报, 2006, (9): 1069

(责任编辑 钟浩)

(上接第123页)

- 18 Gates B D, Xu Q, Love J C, et al. Unconventional nanofabrication[J]. Annual Rev Mater Res, 2004, 34: 339
- 19 Xia Y, Whitesides G M. Soft lithography[J]. Angewandte Chemie International Ed, 1998, 37(5): 551
- 20 Jin M, Feng X, Feng L, et al. Superhydrophobic aligned polystyrene nanotube films with high adhesive force[J]. Adv Mater, 2005, 17(16): 1977
- 21 Lee Y, Park S, Kim K, et al. Fabrication of hierarchical structures on a polymer surface to mimic natural superhydrophobic surfaces[J]. Adv Mater, 2007, 19: 2330
- 22 Keller F, et al. Structural features of oxide coatings on aluminum[J]. J Electrochem Soc, 1953, 100(9): 411
- 23 Wernick S. Anodizing of aluminium: General notes and theory [M]. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys. 5th ed. Ohio: ASM International Metal Park, 1987
- 24 Chu S, et al. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(9): 384
- 25 Wei W, Li S, Liu J, et al. Size-controlled synthesis of

highly ordered nanoporous AAO membranes [J]. Nano-Science, 2006, 11(2): 157

- 26 Masuda H, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina [J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(19): 2770
- 27 Li Y, Zheng M, Ma L, et al. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization [J]. Nanotechnology, 2006, 17: 5101
- 28 Lee W, Ji R, Gosele U, et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization [J]. Nature Mater, 2006, 5: 741
- 29 Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science, 1995, 268(5216): 1466
- 30 Masuda H, Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask [J]. Japanese J Appl Phys Part 2, 1996, 35(1B): 126
- 31 Nielsch K, et al. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule [J]. Nano Lett, 2002, 2(6): 667

(责任编辑 周轲)