

腐蚀条件对氧化铝纳米线制备的影响

刘巍, 杜赛赛, 谭佳佳, 徐杰, 程国安, 郑瑞廷

(射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学材料科学与工程系,
北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 采用阳极氧化法制备多孔阳极氧化铝(AAO)模板, 研究磷酸溶液中氧化铝纳米线的化学刻蚀合成。分析磷酸溶液的浓度和反应温度对氧化铝陶瓷纳米线生长的影响, 探讨化学腐蚀法制备氧化铝陶瓷纳米线的反应温度区间和溶液的浓度范围。实验结果表明, 腐蚀溶液的反应温度愈高或腐蚀溶液浓度愈高, 纳米线出现时间愈早, 生长速率愈快, 最终纳米线长度愈长。氧化铝纳米线的制备与腐蚀溶液的浓度和反应温度密切相关。在浓度为4%~10%的磷酸溶液和35~60℃的温度范围内都形成氧化铝陶瓷纳米线。

关键词: AAO模板; 氧化铝纳米线; 腐蚀

中图分类号: TQ 174.75; TQ 343

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2009)2-100-05

Effects of etching condition on preparation of alumina nanowires

LIU Wei, DU Sai-sai, TAN Jia-jia, XU jie, CHENG Guo-an, ZHENG Rui-ting

(Key Laboratory of Beam Technology and Modification of Materials of Ministry of Education,
Department of Materials Science and Engineering/Beijing Radiation Center, Beijing Normal University,
Beijing 100875, China)

Abstract: Based on anodic oxidation treatment technology, the effects of concentration of phosphatic solution and etching temperature on the synthesis of alumina nanowires were studied. The temperatures and the concentrations, which are suitable to make the alumina nanowires, were investigated. Experimental research indicates that the higher the temperature and the concentration are, the earlier the nanowires appear, the faster the nanowires are shaped, and the longer they are. Alumina nanowires can be fabricated in the phosphatic solutions with concentrations from 4% to 10% and temperatures between 35℃ and 60℃. The time for most of the alumina nanowires being etched up is also closely related to the concentration of phosphatic solution and etching temperature.

Key words: nickel hollow spheres; particle size; optical absorption properties

近几年来, 一维纳米线材料的研究令人关注, 其潜在应用前景归功于特有的物理化学特性^[1-8]。以具有规则纳米孔阵列结构的阳极氧化铝薄膜为模板, 通过复制、沉积、吸附等技术, 可制备具有各种特殊用途的纳米线材料, 这些材料已经广泛应用于催化、气体吸收、分离膜、微电子器件等的研究之中^[9]。利用电化学沉积方法, 可制备出金、银、铜、铂、镍、铁、锌、碳、铋、钴及某些合金的纳米线。利用溶胶-凝胶法可得到一些无机半导体材料如 TiO₂、ZnO 和 WO₃

的纳米线^[10-11]。氧化铝陶瓷电绝缘性好, 并具有高的机械强度和硬度以及优良的化学稳定性, 通过提高其纯度或改变其晶形结构、晶体形态、形貌、孔隙度、尺寸等物理性质便可以制备出符合不同需求的材料; 而纳米氧化铝陶瓷是近几年发展起来的一种新材料, 该材料具有良好的耐高温、耐磨损和抗氧化性能, 同时还具有热膨胀系数小、抗热震性能好以及高模量、高塑性、高韧性、高强度、高电绝缘性和高介电常数等突出优点^[12-14], 适合于增强陶瓷、金属及塑性复合

基金项目: 北京师范大学本科生科研基金资助项目(10575011); 北京师范大学分析测试基金资助项目

收稿日期: 2008-10-28; 修订日期: 2009-01-04

通讯作者: 程国安, 电话: 010-62205403; E-mail: gacheng@bnu.edu.cn

材料。所以,对纳米氧化铝膜生长工艺的研究具有很大的实际价值。

目前制备纳米氧化铝有多种方法,如化学合成法中的固相法、水热合成法、溶胶-凝胶法、AACH 热解法;物理方法中的激光蒸发凝聚法、等离子气相合成法、机械-化学法、冷冻干燥法等。化学固相法是将金属铝或铝盐直接研磨或加热分解后,再经过煅烧处理,发生固相反应后直接得到纳米氧化铝,该工艺设备简单、流程短、成本低、产率高、且环境污染小,但是得不到颗粒均匀的纳米材料、且易发生团聚^[3]。溶胶-凝胶法是利用无机铝盐或醇铝盐的水解和聚合反应制备氢氧化铝溶胶,胶体稳定后再干燥浓缩成透明凝胶,然后经过煅烧热处理,得到不同晶型的纳米氧化铝^[3],该方法受工艺所限,获得的纤维较粗,直径难以达到 100 nm 以下。直流电弧等离子体法利用电弧间产生的高温,在反应气体等离子化的同时,将电极熔化或蒸发,从而制成纳米氧化铝;而复合等离子体法不需电极,产物纯度、生产效率、系统稳定性都较高^[15-17]。

本文作者采用阳极氧化法制备规整多孔阳极氧化铝(AAO)模板,通过在磷酸溶液中对模板进行化学腐蚀来制备氧化铝纳米线。保持腐蚀时所加氧化电势、电解质类型不变,研究 AAO 模板在磷酸溶液中的腐蚀温度、H₃PO₄ 溶液的浓度(H₃PO₄ 的质量分数,%)和腐蚀时间对氧化铝陶瓷纳米线形成的影响。

1 实验

1.1 AAO 模板的制备

将纯度为 99.999%的高纯铝片放在退火炉中于氢气气氛下进行退火,以消除铝片的应力和加工硬化,退火温度为 500 °C。将退火后的铝片在丙酮溶液中超声清洗,再用去离子水冲洗,然后进行化学抛光,在体积比为 4:5:1 的磷酸-硫酸-硝酸混合溶液中浸泡 1~3 min 后进行阳极氧化。2 次阳极氧化均在浓度为 0.3 mol/L 的草酸溶液中进行,阳极氧化电压为 40 V,氧化时间分别为 30 min 和 1 h。第 1 次阳极氧化之后再在 H₃PO₄ 和 CrO₃ 混合溶液中浸泡 30 min,且保持 65 °C 恒温,去除阻挡层。混合溶液中 H₃PO₄ 和 CrO₃ 的浓度(质量分数)分别为 6%和 1.8%。去除阻挡层后的 AAO 模板还要在草酸溶液中进行阳极氧化,才能得到孔微结构均匀的 AAO 模板。

1.2 AAO 模板的化学刻蚀

将制备好的 AAO 膜剪成若干尺寸为 5 mm×5 mm

的小片,放在磷酸溶液中进行化学刻蚀。磷酸溶液的浓度(质量分数)范围为 4%~10%;化学刻蚀的温度范围为 22~60 °C。

1.3 性能表征

利用 4800 扫描电镜(SEM)对氧化铝纳米线的形态和结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 通过 AAO 模板制备氧化铝陶瓷纳米线

图 1 所示为 AAO 模板及其在不同腐蚀条件下的微结构 SEM 形貌。图 1(a)所示为 AAO 模板断面的 SEM 照片,可以看出通过 2 次阳极氧化,在铝基体上已经形成微结构均匀、笔直的空心圆柱形管道;图 1(b)为 AAO 模板正面的 SEM 照片,其 AAO 模板表面微孔阵列为周期性排列的六边形,且排列均匀规则,孔径约为 60 nm,孔壁厚约 28 nm;图 1(c)为 45 °C、4% H₃PO₄ 刻蚀 4 min 后氧化铝模板的 SEM 照片。与图 1(b)相比,微孔扩大,孔壁变薄,且有些已经破裂;图 1(d)为模板在 50 °C、8%的 H₃PO₄ 中刻蚀 12 min 后的 SEM 照片,可以看出顶部的纳米线出现倒伏状态。图 1(e)显示氧化铝模板经过 45 °C、4% H₃PO₄ 扩孔 18 min 后,几乎完全形成氧化铝纳米线。45 °C、4% H₃PO₄ 扩孔 22 min 后纳米线部分被腐蚀,被腐蚀掉的地方露出阻挡层。

AAO 模板的微孔阵列为周期性排列的六边形,且排列均匀规则,将其放入磷酸溶液中时,氧化铝与磷酸反应生成磷酸铝,因而氧化铝逐渐被腐蚀掉。反应方程式为



由于孔管内充满腐蚀溶液,所以孔管由内向外逐渐被腐蚀,AAO 模板的孔逐渐变大,孔壁变薄。孔壁邻边较薄处优先被腐蚀掉,而每 3 个微孔的衔接处较厚,腐蚀掉的时间较长,所以当 3 个微孔的邻边被腐蚀掉,而衔接处尚未被腐蚀掉时,就会形成一个“纳米柱”。再继续腐蚀则会形成一条氧化铝纳米线。随着腐蚀时间延长,氧化铝纳米线逐渐变长,上部的纳米线会呈现倒伏状。进一步腐蚀使氧化铝纳米线也会被腐蚀掉,导致阻挡层暴露出来。

2.2 温度对纳米线生长长度和速度的影响

在 H₃PO₄ 溶液浓度为 8%以及反应时间为 35 min 的条件下,研究反应温度对氧化铝纳米线生长的影响,

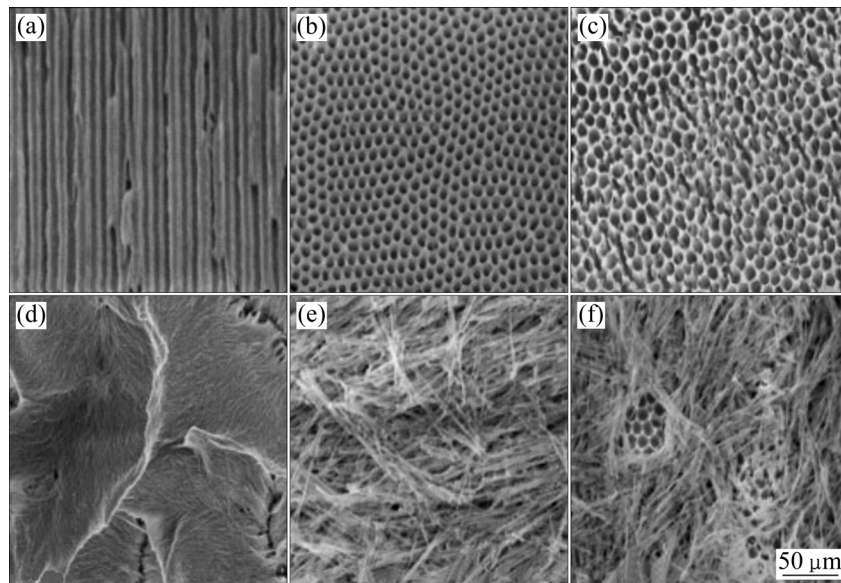


图1 AAO模板及其在不同条件下腐蚀后的微结构SEM形貌

Fig.1 Microstructure SEM graphs of AAO templates synthesized during different chemical etching conditions

- (a)—Section microstructure of AAO membrane; (b)—Surface microstructure of AAO membrane;
 (c)—45 °C, 4% H_3PO_4 etched for 4 min; (d)—50 °C, 8% H_3PO_4 etched for 12 min; (e)—45 °C, 4% H_3PO_4 etched for 18 min;
 (f)—4% H_3PO_4 etched for 22 min at 45 °C

计算氧化铝纳米线的平均生长速率和平均消失速率。图2所示为不同温度下氧化铝纳米线平均生长速率和平均消失速率随温度的变化曲线。从图中可以看出,在8%磷酸腐蚀溶液中,随腐蚀温度升高,氧化铝纳米线的形成速率和被腐蚀的速率均上升;在腐蚀溶液温度低于25 °C时,纳米线的形成速率小于其被腐蚀的速率,因此实验中在22 °C的8%磷酸腐蚀溶液内没有观察到氧化铝纳米线的形成;但是当溶液温度高于25 °C时,纳米线的形成速率大

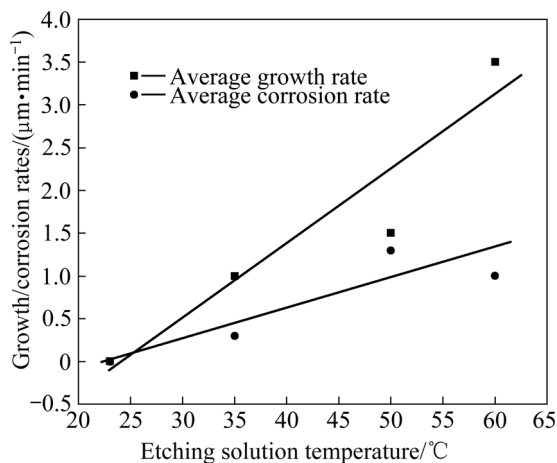


图2 氧化铝纳米线的形成速率、被腐蚀速率与化学刻蚀温度的相关性

Fig.2 Relationship of growth rate and corrosion rate of alumina nanowires versus etching temperature

于其被腐蚀的速率,因此在AAO模板上能够观察到氧化铝纳米线的形成,而且纳米线的长度随着温度升高而增加。这是由于温度越高,腐蚀溶液 H_3PO_4 的氧化还原能力越强,化学反应的速率越快,氧化铝纳米管的上、下部都会同时与 H_3PO_4 发生反应,因此纳米线生长速率和消失速率都呈现上升的趋势,但相比之下,低温刻蚀时,由于腐蚀溶液的氧化还原活性较低,不利于化学刻蚀过程中纳米线的生长,纳米线的形成速率低于其被腐蚀速率,因此在22 °C腐蚀溶液中所研究的时间范围内没有观察到纳米线的形成。

2.3 溶液浓度对纳米线生长长度和速率的影响

反应溶液 H_3PO_4 的浓度直接影响参加化学反应的离子数量,因而同样制约纳米线的形成速率和长度。图3所示为在45 °C反应温度下,氧化铝纳米线的平均生长速率和平均消失速率与 H_3PO_4 溶液浓度的变化关系。

从图3中可以看出:腐蚀溶液浓度愈高, H_3PO_4 就越容易与模板中的氧化铝发生反应,加速溶解固体氧化铝,使氧化铝纳米线所需的形成时间缩短;但是由于腐蚀溶液的浓度增加,其氧化还原能力上升,直径为纳米尺度的氧化铝纳米线被腐蚀的速率远远大于氧化铝纳米线的形成速率,而且2种速率的差异随磷酸浓度的增加而加大。因此腐蚀溶液浓度达到10%以

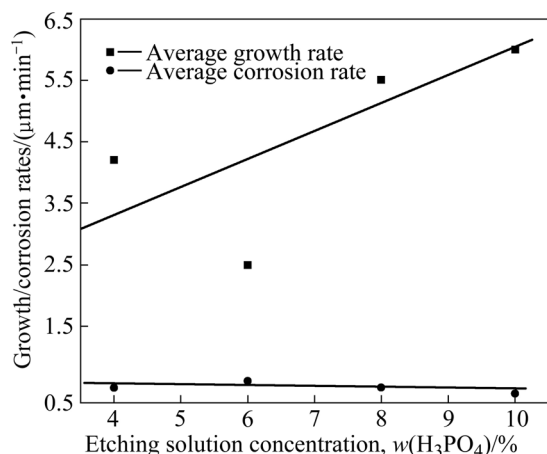


图 3 氧化铝纳米线的形成速率、

被腐蚀速率与化学刻蚀溶液浓度的相关性

Fig.3 Relationship of growth and corrosion rates of alumina nanowire versus concentration of etching solution

上时,形成的氧化铝纳米线最大长度比预计的小,甚至有些纳米线还没有来得及形成出来就被腐蚀掉了。从这些实验结果可以看到,在采用化学刻蚀法合成氧化铝纳米线时,选择合适的腐蚀溶液浓度是非常重要的,溶液浓度过高或过低都不利于氧化铝纳米线的合成;同时,相比之下,刻蚀溶液浓度的影响比反应温度的影响要大得多。

2.4 纳米线生长空间图

为了进一步了解反应温度和溶液浓度对氧化铝纳米线形成的影响,本文作者在浓度为 4%至 10%的磷酸溶液和 35 °C至 60 °C的反应温度系统分析氧化铝纳米线的合成。图 4 所示为化学刻蚀过程中氧化铝纳米线存留时间(纳米线被腐蚀后出现 AAO 膜阻挡层所需时间减去开始形成纳米线的时间)与溶液的浓度和反应温度的相关性。

从图 4 的三维空间图中可以看出:空间立体图呈现中间凸两端收敛的形状,随着腐蚀溶液温度升高,下曲面离底坐标面的距离减小,说明在保持浓度恒定的条件下,温度愈高纳米线出现所需要的时间愈短;随着腐蚀溶液浓度升高,下曲面离底坐标面的距离同样呈下降趋势,说明保持温度恒定,浓度愈高纳米线出现所需要的时间愈短;但是随着腐蚀溶液浓度进一步增加,下曲面离底坐标面的距离又呈上升趋势,表明由于溶液腐蚀速度过分增加,氧化铝纳米线的形成又变得比较困难。因此当磷酸溶液的温度、浓度和腐蚀时间落在 2 个曲面之间时,利用化学刻蚀技术可以

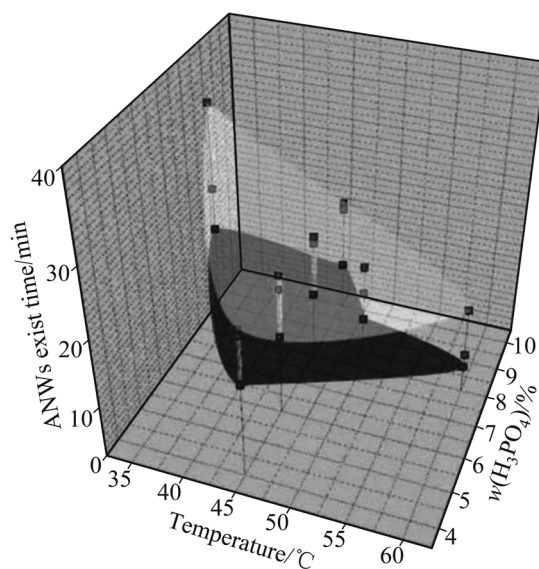


图 4 化学刻蚀过程中氧化铝纳米线存留时间与溶液的浓度和刻蚀反应温度的相关性

Fig.4 Relationship between fabrication of alumina nanowires (ANWs) and chemical etching condition

制备氧化铝纳米线。刻蚀反应的温度或溶液浓度过低或过高都不利于氧化铝纳米线的形成。

3 结论

1) 以阳极氧化法制备的多孔铝阳极氧化膜(AAO)为基础,在磷酸溶液中选择合适的化学反应时间、反应温度和溶液浓度,能够合成直径为 20 nm 左右的氧化铝纳米线。

2) 氧化铝纳米线的开始形成时间、完全形成时间和完全被腐蚀时间均随磷酸浓度增大和温度升高而缩短。

3) 对于氧化铝纳米线的形成,选择合适的腐蚀溶液浓度非常重要,溶液浓度过高或过低都不利于纳米线的合成,相比之下,刻蚀溶液浓度的作用比刻蚀过程中反应温度的影响要大得多。

REFERENCES

- [1] 倪似愚, 郑国渠, 曹华珍, 等. 多孔阳极氧化铝为模板电沉积制备纳米线的研究进展[J]. 科技通报, 2003, 19(6): 466-469.
NI Si-yu, ZHENG Guo-qu, CAO Hua-zhen, et al. Research development of nano-wires fabrication by electrochemical deposition into porous anodic alumina[J]. Bulletin of Science and Technology, 2003, 19(6): 1001-7119

- [2] 姚素薇, 莫敏, 韩玉鑫, 等. 铝阳极氧化法制备 Al_2O_3 纳米线. 电镀与涂饰, 2005, 24(4): 1-3
YAO Su-wei, MO Min, HAN Yu-xin, et al. Preparation of alumina nanowires by aluminum anodization[J]. Electroplating and Finishing, 2005, 24(4): 01-03
- [3] 何克澜, 林健, 谭爽. 纳米氧化铝粉体的制备与应用进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2006, 34(5): 49-52
HE Ke-lan, LIN Jian, TAN Shuang. Development of preparation and application of alumina nanopowder[J]. Glass and Enamel, 2006, 34(5): 49-52.
- [4] 陈亮, 郑瑞廷, 程国安, 等. 化学法制备 Al_2O_3 纳米线[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 185-188.
CHEN Liang, ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an, et al. Preparation of alumina nanowires by chemical method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 185-188.
- [5] KIM M R, KIM J Y, JANG A D J. Electrochemical fabrication of arrayed alumina nanowires showing strong blue emission[J]. The European Physical Journal D, 2007, 43(1/3): 279-282.
- [6] 曹凯, 沈湘黔, 王涛平, 等. 溶胶凝胶法制备纳米结构氧化铝陶瓷纤维[J]. 矿冶工程, 2004, 24(5): 76-79.
CAO Kai, SHEN Xiang-qian, WANG Tao-ping, et al. Preparation of nanostructural alumina fiber by sol-gel techniques[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(5): 76-79.
- [7] ZHAO Qing, XU Xiang-yu, ZHANG Hong-zhou, et al. Synthesis and characterization of single-crystalline alumina nanowires[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(2): 306-309.
- [8] 杨卉, 王庆康. 阳极氧化法制备氧化铝纳米线薄膜及其生成机理研究[J]. 现代化工, 2006, 26(S2): 294-300.
YANG Hui, WANG Qing-kang. Fabrication and forming mechanism of alumina nanowire films by anodizing method[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(2): 294-300.
- [9] 刘威, 钟伟, 都有为. 有序纳米结构体系的模板合成法[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(3): 476-480.
LIU Wei, ZHONG Wei, DU You-wei. Research and progress on the ordered nanostructures synthesized by template methods[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(3): 476-480.
- [10] 曹渊, 陶长元, 杜军, 等. 模板法制备纳米线的研究进展[J]. 化学世界, 2006, 12: 753-755.
CAO Yuan, TAO Chang-yuan, DU Jun, et al. Synthesis of nanowire with templates[J]. Chemical World, 2006, 12: 753-755.
- [11] 巩运兰, 王为. 纳米孔阵列结构阳极氧化铝模板的应用研究现状[J]. 电镀与精饰, 2006(4): 23-27.
GONG Yun-lan, WANG Wei. Research of the application of ordered nano-pore array structure anodized alumina film mask[J]. Plating & Finishing, 2006(4): 23-27.
- [12] 马迪, 李淑英. 阳极氧化铝样模法制备纳米线阵列的发展概况[J]. 材料保护, 2004, 7(2): 30-32.
MA Di, LI Shu-ying. Development of nanowire array prepared by anodic aluminum oxide template[J]. Materials Protection, 2004, 37(2): 30-32.
- [13] ZHAO Q, XU X, ZHANG H, et al. Catalyst-free growth of single-crystalline alumina nanowire arrays[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2004, 79(7): 1721-1724.
- [14] 潘金芝, 赵红, 陈春焕, 等. 由多孔型阳极氧化铝制备纳米氧化铝纤维[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 828-832.
PAN Jin-zhi, ZHAO Hong, CHEN Chun-huan, et al. Fabrication of alumina nano-fibers from PAAO[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(4): 828-832.
- [15] 张璐, 姚素薇, 张卫国, 等. 氧化铝纳米线的制备及其形成机理[J]. 物理化学学报, 2005, 11, 1254-1258.
ZHANG Lu, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo, et al. Preparation and formation mechanism of alumina nanowires[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2005, 11: 1254-1258.
- [16] 杜淼, 孙中溪. 纳米氧化铝制备方法研究进展[J]. 无机盐工业, 2005, 37(12): 10-11.
DU Miao, SUN Zhong-xi. Recent development in the preparation of nano-alumina[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(12): 10-11.
- [17] ARNOUT C, DEVAUXT X, RINNERT H, et al. Characterization and photoluminescence properties of alumina nanowires elaborated by arc-plasma[J]. J Mater Sci Tech, 2006, 22(1): 127-129.

(编辑 汤金芝)