DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.02.007

草酸溶液中 Al^{3+} 对 AAO 模板有序性影响

贾祥蕊 王 海
(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘 要

采用不同 Al^{3+} 浓度的草酸溶液,在恒压条件下制备了阳极氧化铝(AAO)模板. 通过分析其表面形貌和 Al^{3+} 浓度的关系,得出 Al^{3+} 浓度增大时电迁移电流与浓度扩散电流反向相抑制,结合伯努利方程分析出孔洞内产生的 Al^{3+} 进入溶液中的速度变慢,与反向运动的氧离子在孔洞口形成氧化物. 尤其当 Al^{3+} 趋于饱和时,形成大量氧化物,导致纳米孔被封闭. 而孔洞中的 Al^{3+} 在电压驱动下的迁移导致孔壁受到挤压,从而产生孔洞的破裂.

关键词: Al^{3+} 浓度,浓度扩散电流,AAO 模板.
中图分类号: O646

0 引 言

AAO 薄膜具有多孔性和高度有序性,广泛吸引着人们的研究兴趣,在多个领域中 AAO 薄膜可以作为模板被用来制备纳米点[1],纳米线[2]和纳米孔[3]. Jessensky[4,5]认为孔洞有序原因是生成氧化铝体积膨胀导致孔之间排斥力相平衡. Parkhutik VP[6]研究出孔的稳定生长的条件是氧化电流不变,氧化物在金属表面生成和在溶液界面溶解的动态平衡过程. Sullivan 和 Wood[7]进一步在电场作用下提出电场加速了氧化物的溶解,同时在电压驱动下,Al^{3+} 向外迁移、O^{2-} 和 OH^- 向内迁移,阻挡层/铝基体界面处又不断形成新的阻挡层,最后,阻挡层的溶解和生长达到动态平衡时,进入多孔层的稳定生长阶段. Houser and Hebert[8]提出了金属和氧离子通过电迁移和粘性氧化物流动共同作用下,在金属和薄膜界面的氧化物中离子迁移运动和体积膨胀排斥力相互作用下才能生成规则有序三角密排的 AAO 模板.

孔洞中所产生的 Al^{3+} 在氧化电压与浓度差的驱动下向溶液扩散[9],使得溶液中 Al^{3+} 浓度持续增加. 而化学池中电流大小是由氧化电压引起的电迁移电流与离子浓度差引起的浓度扩散电流共同决定,Al^{3+} 扩散必定影响总电流,导致 AAO 稳定成孔条件偏离,进而影响模板形貌. 针对上述问题,我们使用 Masuda 二次阳极氧化法[10]制备表面具有三角密排规则有序凹坑的 Al 片,在含有 Al^{3+} 浓度不同的草酸溶液中进行三次氧化,观察其形貌图. 我们发现当溶液中的 Al^{3+} 浓度过高时,由于孔洞内的 Al^{3+} 扩散梯度下降,迁移能力下降,容易和与其反向运动的 O^{2-} 在孔洞处生成氧化物,在 AAO 表面生成缀加的氧化物结构,也导致孔洞的尺寸下降. 离子在尺寸受限的孔洞处流动性受到抑制,对孔洞产生挤压效果,导致 AAO 孔洞结构的破坏.

收稿日期: 2016-03-15

1 实 验

将厚度为 0.2 mm,纯度为 99.99% 的高纯铝片裁成 5 cm × 7.5 cm 的基片,实验前,在丙酮中超声清洗去除表面油污,然后分别用去离子水和无水乙醇清洗,吹干后放入 2×10^{-4} Pa 的真空中退火 5.5 h,自然冷却后将样品在高氯酸和无水乙醇的混合溶液(体积比为 1∶4)中,在 0 ℃,18 V 下抛光.

将抛光后 Al 片为阳极,Pt 为阴极,在 0.3 mol/L 的草酸溶液中进行一次氧化,在 0 ℃,45 V 时每次氧化 10 h 后更换新 Al 片进行氧化. 使用电感藕合等离子体质谱仪(ICP - MS)测量溶液所含 Al^{3+} 的浓度.

将抛光后 Al 片在 0.3 mol/L 草酸 0 ℃,45 V 进行一次氧化 6.2 h 后,放在铬酸溶液(400 ml H_2O + 22.5 ml H_3PO_4 + 6 g CrO_3)中,在室温下反应 13 h 去除一次氧化层. 用去离子水冲洗吹干后在

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.3 mol/L草酸中进行二次氧化 15 min,放入铬酸溶液中反应 2.3 h 去除二次氧化层. 将具有规则三角密排凹坑的 Al 片在 Al^{3+} 浓度分别为 0 ng/ml、1.07×10^6 ng/ml和 1.17×10^6 ng/ml(饱和)的草酸溶液中进行三次氧化 5 min,其形貌图分别如图 2,图 4 和图 5 所示,在 1.17×10^6 ng/ml(饱和)溶液中分别氧化8 min和 10 min. 用扫描电镜分别测试其形貌图如图 6 和图 7 所示.

2 结果与讨论

在 AAO 模板生长过程中,反应生成的 Al^{3+} 一部分与溶液中的 O^{2-} 反应生成氧化铝,即孔壁的生长和孔洞深度的增加,而另一部分在氧化电压与浓度差驱动下向溶液扩散[9]. 我们测量了扩散到溶液中的 Al^{3+} 浓度随氧化时间关系,如图 1 所示,从图中可以看出,前 90 h 内,溶液中的 Al^{3+} 浓度几乎与反应时间成线性增加,从图像可以计算出每秒溶液中的 Al^{3+} 浓度增加约为 $\rho=3.3$ ng/ml,结合我们所制备的溶液约 $V=200$ ml,可以求出每秒进入溶液中的 Al^{3+} 为 $m=\rho V=660$ ng. 根据图 1 得出数据结合模板表面形貌数据图 2 所示,所制备规则有序模板的直径 $D=22$ mm,则面积为 $S=\pi D^2/4=1\ 520$ $mm^2=15.2$ cm^2,单位面积上每秒进入溶液中 Al^{3+} 为 m/s = 43.4 ng/cm^2,由于 AAO 模板为多孔型结构,且模板纵横比大约为 1 000,模板横向表面反应生成 Al^{3+} 对溶液中 Al^{3+} 浓度增加可忽略不计,仅考虑纵向孔洞内产生 Al^{3+} 对溶液中 Al^{3+} 浓度改变,孔间距 $D_{int}=110$ nm,孔径为 $D_p=38$ nm,可以计算出孔洞内 Al^{3+} 每秒进入到溶液中的含量为 m/s·$(110^2/38^2)$ = 363.7 ng/cm^2. 因此,形成规则有序的 AAO 模板每秒孔洞内扩散到溶液中含量为 363.7 ng/cm^2.

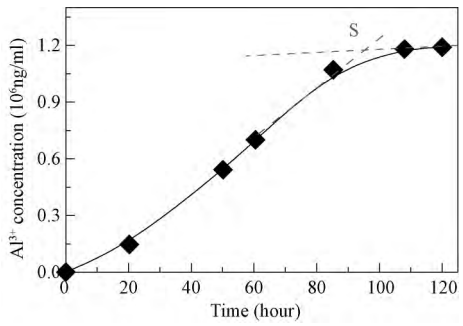


图 1 Al^{3+} 浓度与氧化时间关系

孔洞中 Al^{3+} 在电压与浓度差驱动下从孔洞向溶液中定向运动,因为实验中溶液为不可压缩流体,

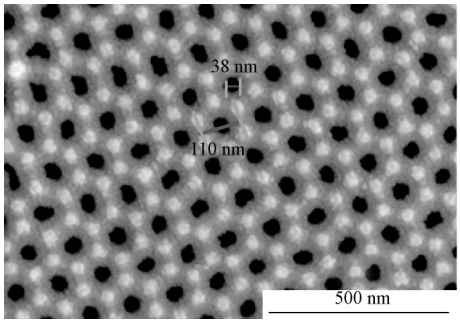


图 2 Al^{3+} 浓度为 0 ng/ml 反应 5 min 形貌尺寸图

密度 ρ 不变且为无黏滞性,根据伯努利方程 $p+\frac{1}{2}\rho v^2+\rho gh=C$ 分析,在氧化物与溶液分界处,流量相等 $S_{pore}\cdot v_{pore}=S_{solution}\cdot v_{solution}$,且其横截面有效直径从孔径 D_p 变为孔间距 D_{int},面积之比 $S_{pore}:S_{solution}=D_p^2:D_{int}^2=38^2:110^2\approx0.12$,可知 $v_{pore}:v_{sulution}\approx8.33$,$Al^{3+}$ 从孔洞进入到溶液时速度将减小,由于分界处密度 ρ 不变,其溶液重心高度 h 不变,$v_{pore}>v_{solution}$,可知 $p_{pore}<p_{solution}$,Al^{3+} 从孔洞进入溶液时由于其流动速度减小,则其静压将增大.

典型公认电流密度变化对膜的生长及有序性影响,仅仅只考虑氧化电压对电流的影响[10-11],我们分析浓度扩散电流对总电流的影响,再结合伯努利方程分析在氧化物与溶液分界处离子运动速度变化,研究出草酸溶液中 Al^{3+} 浓度不同对其形貌影响.

电化学反应时,Al^{3+} 位于阳极处,在电压的驱动下从阳极向溶液中运动,电迁移电流从孔洞向溶液方向运动,根据上面伯努利方程分析的结果 $v_{pore}:v_{solution}\approx8.33$. 在 0 h 时,溶液中不含 Al^{3+},模板孔洞内的 Al^{3+} 浓度大于溶液中的 Al^{3+},浓度扩散电流方向是从孔洞指向溶液,如示意图 3-a 所示,因此总电流为电迁移电流和浓度扩散电流的加强作用,总电流大于电迁移电流,表明浓度扩散电流对 Al^{3+} 进入到溶液起促进作用,其 $v_{pore}:v_{solution}<8.33$. 即此时 Al^{3+} 进入溶液时速度比仅考虑电迁移电流时速度要大,溶液中的 O^{2-} 在电压驱动从阴极向阳极运动,因此 Al^{3+} 和 O^{2-} 仅仅一小部分反应生成氧化铝,使得孔壁增加,孔洞加深,而大部分 Al^{3+} 都以离子状态进入到溶液中,根据我们求解每秒孔洞内 Al^{3+} 进入到溶液中的含量约为 363.7 ng/cm^2,溶液中 Al^{3+} 浓度与氧化时间成线性增加,所生成的 AAO 模板表面规则有序成三角密排结构,即图 2 为在纯净草酸溶

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

液中氧化 5 min 扫描电镜图,实验条件符合以上讨论,形成规则有序的 AAO 模板.

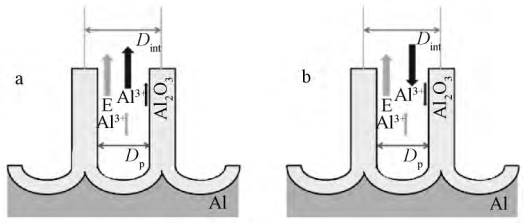


图 3　Al^{3+} 浓度不同时 AAO 模板离子运动示意图
(a 图 Al^{3+} 浓度为 0,b 图浓度趋近于饱和时)

图 1 中从 90 h 到 120 h 达到饱和状态时的浓度区间,即草酸溶液中 Al^{3+} 浓度过高时,是否还能形成有序的 AAO 模板呢? 当孔洞中 Al^{3+} 浓度小于溶液中 Al^{3+} 浓度时,浓度扩散电流方向是从溶液指向孔洞,如示意图 3-b 所示,因此总电流为电迁移电流和浓度扩散电流的相减,总电流小于电迁移电流,表明浓度扩散电流对 Al^{3+} 进入到溶液起抑制作用,其 v_{pore}: $v_{solution}$ > 8.33,即此时 Al^{3+} 进入溶液时速度比仅考虑电迁移电流时速度要小,溶液中的 O^{2-} 在电压驱动下从阴极向阳极运动,使得在模板表面形成缀加氧化物,不能继续形成规则有序的 AAO 模板,尤其是当溶液中 Al^{3+} 浓度饱和时,会形成大量缀加氧化物. 这是在理论上根据伯努利方程结合电迁移电流和浓度扩散电流进行分析出孔洞口处会出现大量缀加氧化物.

图 4 为溶液中 Al^{3+} 浓度 1.07×10^6 ng/ml 接近饱和时,从形貌观察模板孔洞表面出现了大量“线条状”的物质,这些“线条状”虽然分布无序,但是仔细观察不难发现这些分布密度几乎相差不大,主要分布在有序区域畴的边界处,其下面为有序的 AAO 模板. 从离子运动分析可知,孔洞内的 Al^{3+} 浓度扩散梯度下降,总电流为正向电迁移电流与反向浓度扩散电流相减,浓度扩散电流对 Al^{3+} 进入到溶液起抑制作用,其 v_{pore}: $v_{solution}$ > 8.33,即此时 Al^{3+} 进入溶液时速度比仅考虑电迁移电流时要小,尤其在有序区域畴边界处由于孔洞分布无序,Al^{3+} 从孔洞口进入到溶液中时易造成部分区域大量堆积,因此很容易以此“点”为起点形成“线条状”物质.

图 5 为 Al^{3+} 浓度饱和时氧化 5 min,b 图为 a 图放大图,从图 b 观察可以看出,几乎所有孔洞口都已经被新生成的氧化铝填满,导致纳米孔被封闭,是由于此时溶液中 Al^{3+} 浓度处于完全饱和状态,总电流为正向电迁移电流与反向浓度扩散电流相减,浓度

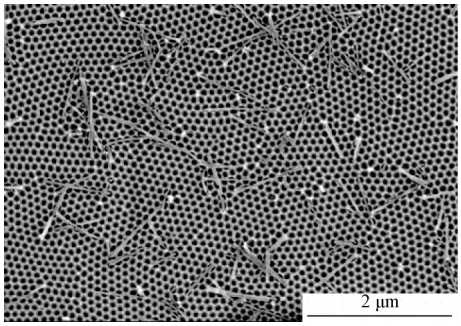


图 4　Al^{3+} 浓度为 1.07×10^6 ng/ml 反应 5min 形貌图

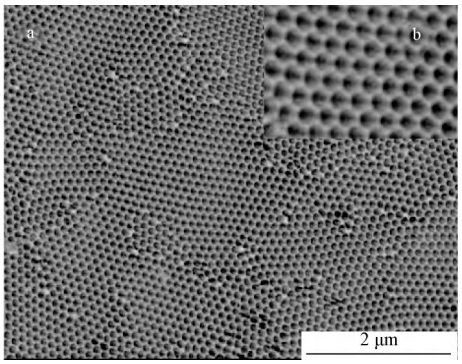


图 5　Al^{3+} 浓度为 1.17×10^6 ng/ml 反应 5 min 形貌图

扩散电流阻止孔洞中 Al^{3+} 进入到溶液,其 v_{pore}: $v_{solution}$ > 8.33,即此时 Al^{3+} 进入溶液时速度比仅考虑电迁移电流时速度变慢,易与溶液中 O^{2-} 结合形成大量氧化物,导致纳米孔被封闭. 但电化学反应仍在继续,随着氧化时间增加到 8min 时,如图 6 所示,封闭孔洞内大量 Al^{3+} 由于尺寸受到限制,在电压驱动下迁移导致孔壁受到挤压,从而产生孔洞的破裂,破裂处下面是规则有序的 AAO 模板,虽然文献中[18,19] 也曾报道孔壁因为在酸碱溶液中受到腐蚀而破裂,但未曾见到孔壁因为草酸溶液中 Al^{3+} 浓度增大由于尺寸限制而受到挤压导致破裂. 随着氧化时间继续增加到 10 min,如图 8,封闭纳米孔内 Al^{3+} 通过破裂处进入到溶液中,破裂处变大,表面封闭纳

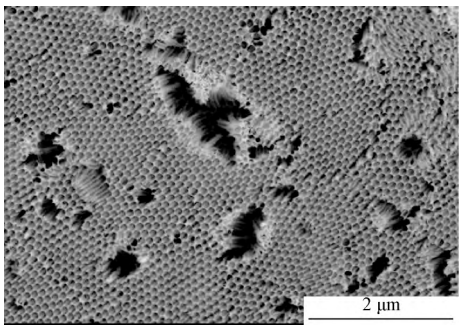


图 6　Al^{3+} 浓度 1.17×10^6 ng/ml 反应 8 min

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

米孔氧化铝由于能量最小原理收缩成“纳米花”,这些缀加“纳米花”是由大量“树干状”与周围“胡须状”构成,根据观察可看出,“树干状”是由封闭纳米孔的氧化铝收缩形成,而周围“胡须状”是由原来有序模板的孔壁形成,这些物质密度分布均匀,“纳米花”下是有序规则 AAO 模板.

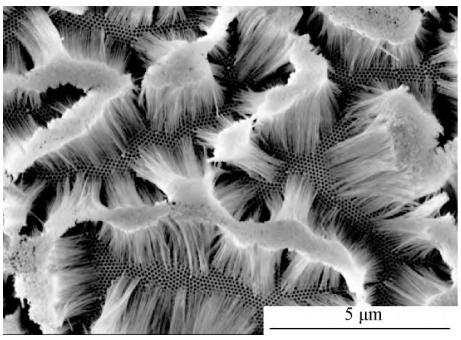


图 7 Al^{3+} 浓度 1.17×10^{6} ng/ml 反应 8 min

本文揭示了采用恒压 45 V 时在草酸溶液中制备 AAO 模板实验中,形成规则有序的 AAO 模板时,每秒孔洞内扩散到溶液中含量为 363.7 ng/cm^2,利用伯努利方程分析出孔洞内 Al^{3+} 在氧化电压驱动下进入溶液时速度之比为 $v_{pore}:v_{solution}\approx8.33$,其液压变大. 当草酸溶液 Al^{3+} 浓度较小时,浓度扩散电流促进 Al^{3+} 进入溶液,使得 $v_{pore}:v_{solution}<8.33$,形成规则有序的 AAO 模板; 当溶液中 Al^{3+} 浓度较高时,由于孔洞内的 Al^{3+} 浓度扩散梯度下降,浓度扩散电流抑制 Al^{3+} 进入溶液,使得 $v_{pore}:v_{solution}>8.33$,离子迁移能力下降速度变慢,在有序区域畴边界处由于孔洞无序 Al^{3+} 堆积形成“线条状”氧化物; 当溶液中 Al^{3+} 浓度过高时,浓度扩散电流阻止 Al^{3+} 进入溶液,$v_{pore}:v_{solution}>8.33$,在 AAO 表面孔洞处封闭纳米孔,离子在此由于尺寸受限流动性受到抑制,对孔洞产生挤压效果,导致 AAO 孔洞结构的破坏,形成缀加的“纳米花”.

参 考 文 献

[1] Kikuchi N,Okamoto S,Kitakami O. Generation of nanosecond magnetic pulse field for switching experiments on a single Co/Pt nanodot [J]. J Appl Phys,2009,105(7):07D506.

[2] Yin A J,Li J,Jian W,et al. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition [J]. Appl Phys Lett,2001,79(7):1039 – 1041.

[3] Kouklin N. Self-assembled network of carbon nanotubes synthesized by chemical vapor deposition in alumina porous template [J]. Appl Phys Lett,2005,87(20):203105.

[4] Masuda H,Hasegwa F, Ono S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulphuric acid solution [J] J Electrochem Soc,1997,144(5):L127 – L130.

[5] Li A P, Müller F, Birner A,et al. Hexagonal pore arrays with a 50 ~ 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina [J]. J Appl Phys,1998,84(11):6023 – 6026.

[6] Keller F , Hunter M S,Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum [J]. J Electrochem Soc,1953,100(9):411 – 419.

[7] O'Sullivan J P,Wood G C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum [J]. Proc Roy Soc Lond A,1970,317(1531):511 – 543.

[8] Houser Jerrod E,Hebert Kurt R. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films [J]. Nature Materials,2009,8:415 – 420.

[9] Thompson G E. Porous anodic alumina: fabrication,characterization and applications [J]. Thin Solid Films,1997,297(1 – 2):192 – 201.

[10] Masuda H,Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. Science,1995,268:1466 – 1468.

[11] Masuda H, Yada K, Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution [J]. Jpn J Appl Phys,1998,37:L1340 – L1342.

[12] Shingubara S,Morimoto K,Sakaue H. Self-organization of a porous alumina nanohole array using a sulfuric/oxalic acid mixture as electrolyte [J]. Electrochem Solid-State Lett,2004,7(3):E15 – E17.

[13] Li F Y, Zhang L,Metzger Robert M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide [J]. Chem Mater,1998,10(9):2470 – 2480.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[14] Nielsch K, Choi J, Schwirn K, et al. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10 porosity rule [J]. Nano Lett, 2002, 2(7): 677 – 680.

[15] Lee W, Ji R, Gösele U, et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization [J]. Nat Mater, 2006, 5: 741 – 747.

[16] Lee W, Nielsch K, Gösele U. Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization [J]. Nanotechnology, 2007, 18: 475713.

[17] Csokan P, Sc C C. Hard anodizing: studies of the relation between anodizing conditions and the growth and properties of hard anodic oxide coatings [J]. Electroplat Metal Finishing, 1962, 15: 75 – 82.

[18] 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, 21(11): 1254 – 1258.

[19] Sun X X, Liang J, Zhao J F, et al. Preparation of alumina nanowires, nanorods, and nanowalls by chemical etching [J]. Appl Phys A, 2010, 98(2): 263 – 267.

The Influence of Al^{3+} on Ordering of AAO Template

Jia Xiangrui　Wang Hai

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

Anodic aluminum oxide (AAO) template was fabricated using of oxalic acid solution of different Al^{3+} concentration when voltage was a constant. Through the analysis of the relationship the surface morphology and Al^{3+} concentration combining to Bernoulli equation, the oxide of surface nanopores was fabricated by combined the slowing Al^{3+} from the hole to the solution and the inverse kinematics oxygen ions due to current diminishing because of reversing between electric current and concentration diffusion current when Al^{3+} concentration increasing. Especially when Al^{3+} tend to be saturated, the nanopores was closed by a large number of oxide of surface nanopores. However the Al^{3+} what was closed nanopores migrated under the drive voltage, the hole wall was squeezed, so the nanopores breached.

Key words: Al^{3+} concentration, concentration diffusion current, AAO template.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net