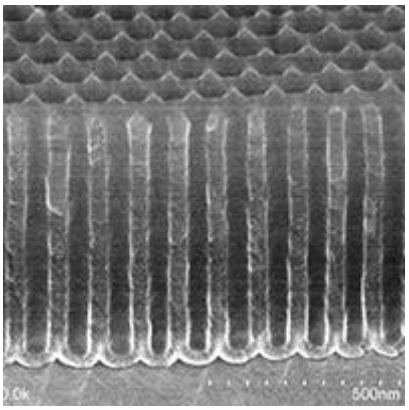
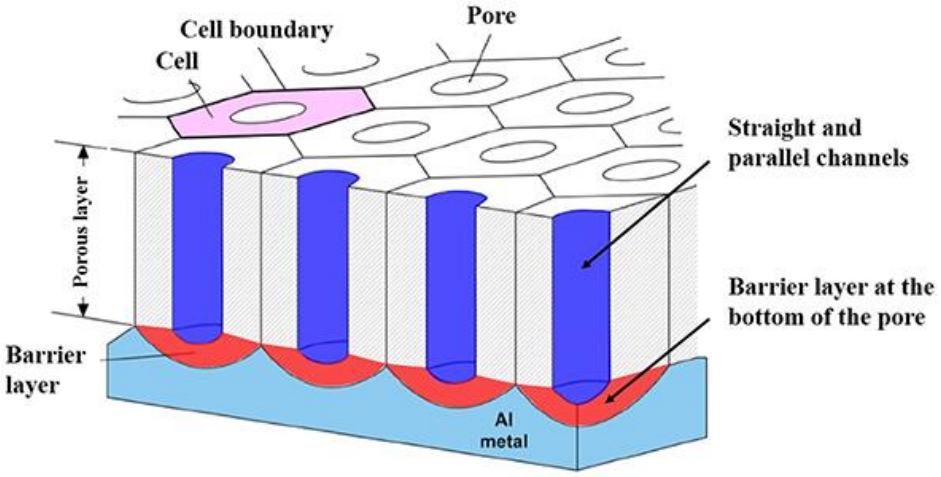
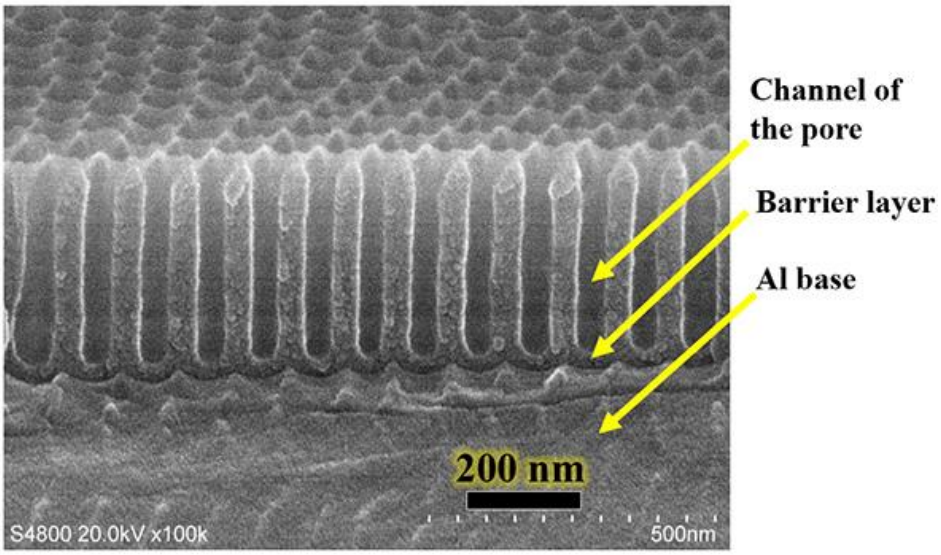


铝基 AAO 模板（单通 AAO 多孔纳米模板）

93101008





无锡翌

图 1. 铝基 AAO 模板（多孔纳米模板）结构示意图及 SEM 图（注：为了简化模型，图 1 上部示意图中，AAO 的正面画成了绝对平整，实际上在每个孔四周都有凸起，在微观上表面是不平整的）

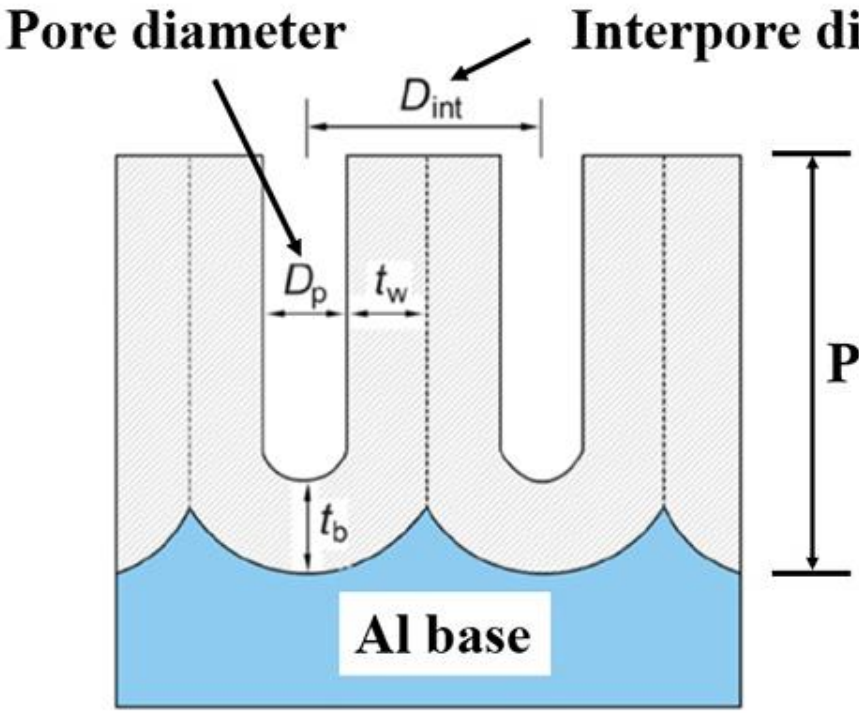


图 2. 铝基 AAO 模板（多孔纳米模板）截面示意图

铝基 AAO（Anodic Aluminum Oxide）模板，又叫单通 AAO 模板，它具有蜂窝状结构（如图 1 所示），由许多六角形柱体氧化铝（Al_2O_3）原胞组成，每个原胞中间有个圆形的小孔，在孔的下端有个半球形的阻挡层，阻挡层下方为铝基，也可以称之为单通 AAO 或单通 AAO 模板。铝基 AAO 是多孔纳米模板系列最为简单的一个，制备容易，成品率高，可实现几百平方厘米以上的大面积均匀制备。图 2 为铝基 AAO 模板或多孔纳米模板的截面示意图。根据制备条件的不同，单通 AAO 的孔径可以实现孔径几十纳米到几百纳米，孔深（即 AAO 模板上面 AAO 的厚度）连续可控，浅则几十纳米，深可以达到几十微米。铝基 AAO 表面纳米级孔洞排列短程有序，有序范围为微米级，排列方式为六角密排结构。其孔径大面积范围内均匀可控，可作为母版将多孔结构转移到其它材料之上。高密度的孔分布以及细长的孔道，提供了一种比表面极高的三维纳米结构，可以实现有机分子的大量吸附，在比如光学检测等方面有很好的应用前景。

无锡亚电材料科技有限公司

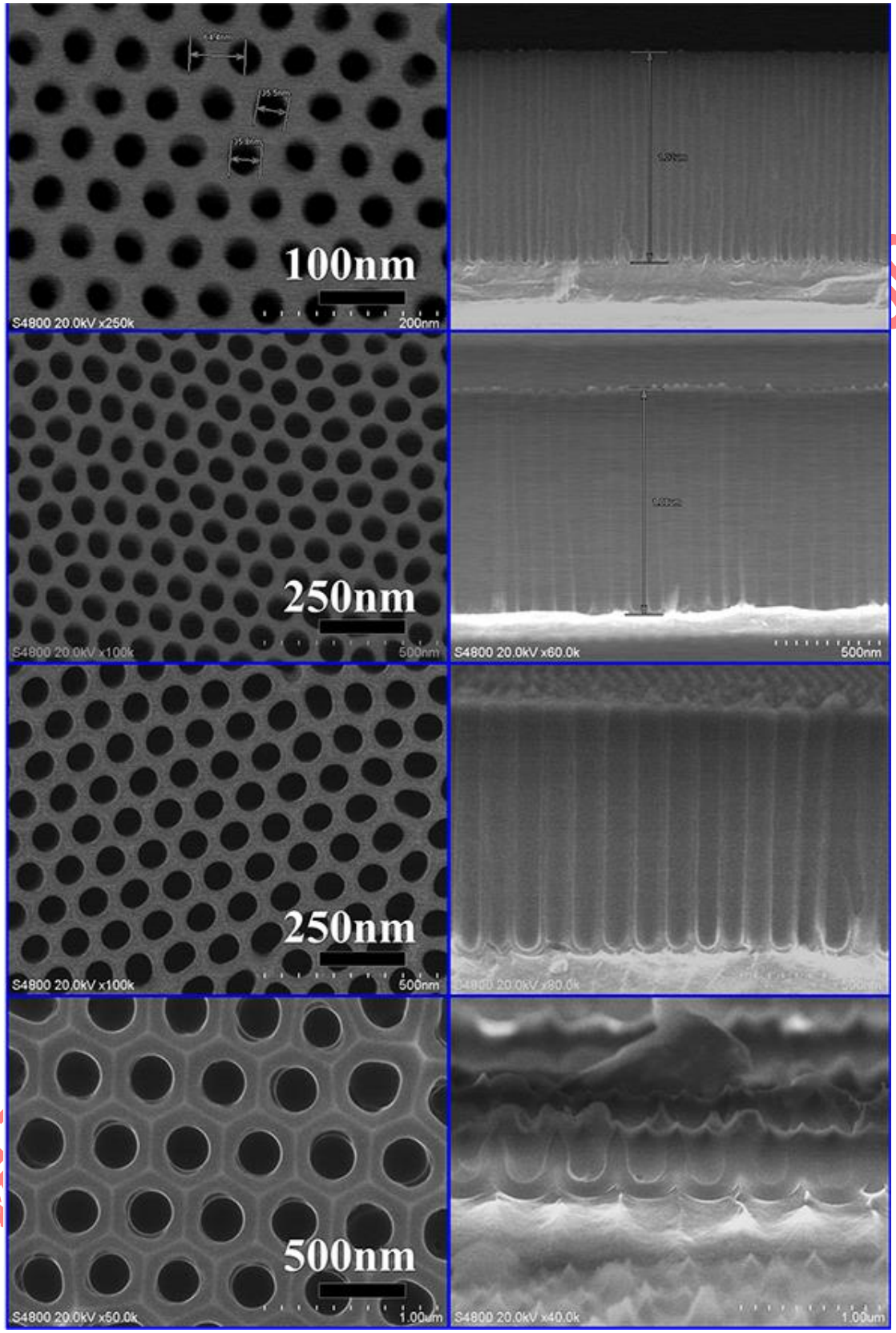


图 3. 铝基 AAO（多孔纳米模板）的 SEM 图

图 3 左侧为几种典型的铝基 AAO 的 SEM 图的俯视图，右侧为其截面视角 SEM 图，可见 AAO 模板在小范围内孔呈六角密排，孔径比较均匀，孔底部阻挡层清晰可见。

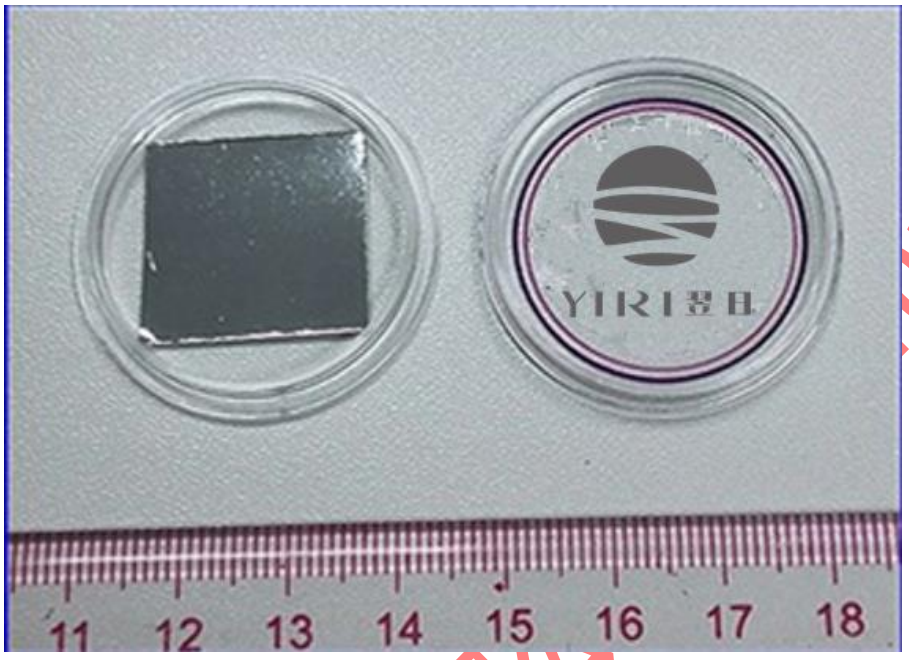


图 4.铝基 AAO 模板（多孔纳米模板）产品实物图

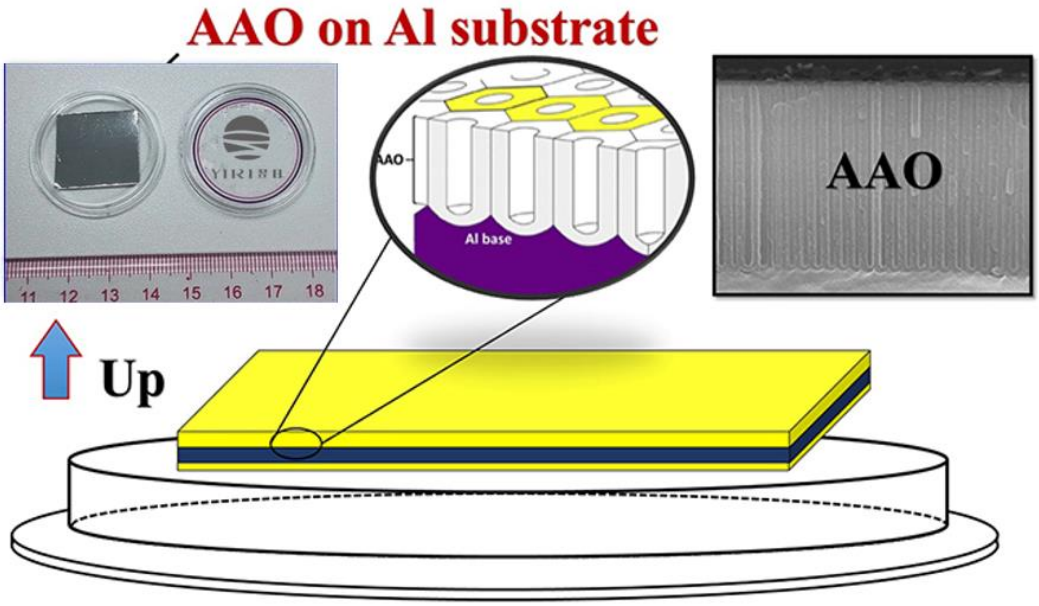


图 5. 铝基 AAO 产品放置方向示意图

铝基 AAO 模板一面为高度有序多孔结构。产品包装盒贴有公司 logo 的为盒盖，包装时膜正面向上，如图 5 所示。由于有铝基底的支撑，铝基 AAO 强度较高，可以用镊子夹取和略微折弯，可以进行短时间的超声清洗。注意切

勿用手指直接接触膜表面，否则手上的油脂或其它异物容易沾到膜表面，而且非常难以将其清洗干净。

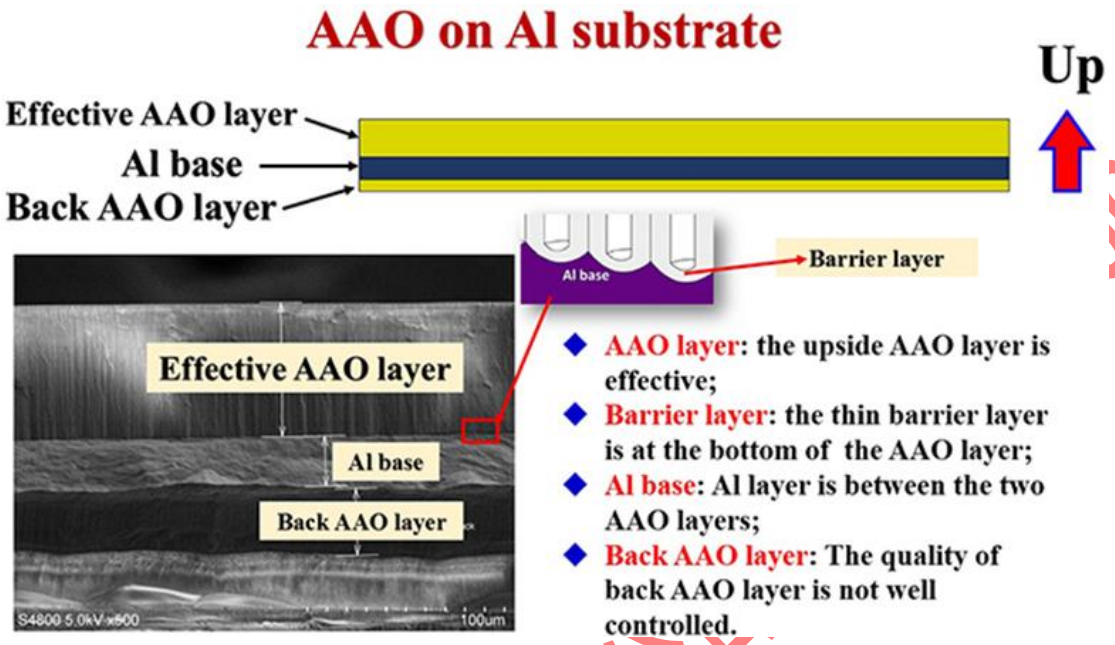


图 6. 铝基 AAO 模板结构示意图

铝基 AAO 模板产品包装盒内正面朝上放置，上表面为有效 AAO 层，产品背面也有一层多孔氧化铝，只不过这层氧化铝较有效 AAO 层薄一些，质量差一些，请不要使用这层氧化层作为多孔模板。铝基单通 AAO 模板放置方式是正面向上朝着盒盖，如果两面外观有明显不同的话，正面显得光亮均匀一些，反面粗糙不均匀一些，如果两面外观上一模一样，则无法通过肉眼区分，所以为了防止混淆正反面，建议在取出单通 AAO 的时候就用记号笔在其背面做好标记。AAO 膜可以采用 5wt%的磷酸进行慢速去除，或采用 5~10wt.%的 NaOH 进行快速去除（在确保 AAO 部分与磷酸或 NaOH 容易能够直接接触的前提下）。

关于如何除去铝基：如果使用铝基 AAO 作为模板制备高分子纳米线或纳米棒，可以将高分子的溶液滴在 AAO 表面，或者将高分子薄膜铺在 AAO 表面然后加热。制备结束后，由于 AAO 的正面被高分子层保护，所以不可以将整个样品简单放在 NaOH 中来去除 AAO。此时可以用 NaOH 去除背面的氧化层，然后用氯化铜除去铝基，最后用 NaOH 快速去除 AAO 模板层。具体操作方法请参见附一。

除铝基详细操作指导：我们的单通 AAO 和 V 形 AAO 产品表面是没有任何高分子材料的。这里所说的是，如果您使用单通或 V 型 AAO 的过程中，如果在

无锡亚电新材料有限公司

其表面涂覆了一层其它材料，比如高分子材料，由于这一层材料的覆盖，如果将单通 AAO 直接放在 NaOH 溶液中，这一层材料将会把 AAO 与 NaOH 溶液隔离，从而不能达到溶解 AAO 的目的。由于单通 AAO 正面涂覆了高分子材料，因此不能直接用 NaOH 溶液来去除 AAO 模板，因为此时 AAO 与 NaOH 被高分子层隔离了。所以必须从背面去除 AAO。（1）去除背面氧化层：将样品正面朝上，轻轻放置在质量分数为 5%的 NaOH 溶液的表面（常温下），由于高分子层一般都是疏水的，所以样品会漂浮在溶液表面（当然，沉下去也没事，不影响），NaOH 会很快（几分钟到十几分钟）将背面的氧化铝层溶解，从而铝基露出来，露出的铝基会与 NaOH 直接接触，生产氢气，可以看到很多气泡生产，说明背面氧化铝除完了。由于反应不是太剧烈，样品一般不会被冲起来。将样品取出后用水冲洗。（2）去除背面铝基：由于 NaOH 跟铝反应非常非常慢，所以不用 NaOH 除铝。配制氯化铜（$CuCl_2$）盐酸溶液，如果没有氯化铜的话可以用硫酸铜，溶液浓度可以随意，原理是氯化铜和盐酸浓度越高，反应越快，越剧烈，时间越短，比如，可以用质量分数 20%的氯化铜，盐酸体积浓度可以为 10%。将样品置于溶液表面，此时，铜离子、氢离子、铝会发生反应，生产氢气、铜单质、铝离子，当氯化铜浓度高时，反应非常剧烈，产生大量的热，反应很剧烈时，气泡会把样品顶起来剧烈抖动。如果感觉反应太剧烈了，可以立刻往溶液里倒去离子水稀释溶液，反应速度马上就会下降。如果感觉反应太慢了，可以往溶液里加一些氯化铜和盐酸。等气泡消失的时候，铝也反应完了，样品变得透明（假如高分子层是无色透明的）。此时可以将样品取出再放在一杯新的氯化铜盐酸溶液表面十分钟，让残余的肉眼看不见的铝彻底去除干净。将样品取出用水轻轻清洗。（3）将样品正面朝上漂浮在质量分子 5%的 NaOH 溶液表面（常温下），一般情况下，厚度 5 微米以下的单通 AAO，十几二十分钟就可以完全消失，如果厚度几十微米，可以适当延长时间到三十分钟甚至 1 小时，由于 NaOH 跟 AAO 反应无气泡生产，而且颜无变化，所以肉眼观察起来不能判断 AAO 是否完全去除干净，最终还要以 SEM 检测为准。

提示：当正面 AAO 裸露时，去除背面 AAO 的方法：将 AAO 漂浮于 NaOH 溶液表面，但是需要首先将样品正的四周涂覆少量的疏水材料，比如采用指甲油，或者直接用高温胶带粘住正面四周边缘，涂覆或粘贴宽度 1~3mm 即可，目的是在漂浮的时候防止 NaOH 溶液蔓延到正面的 AAO 上。当 AAO 膜很薄（比如如小于 2 微米），而且需要去除铝基的时候，不建议 AAO 表面裸露，因为在去除铝基的时候产生的气泡很可能冲破 AAO 薄膜，所以正面最好是涂覆十几到几十微米的高分子保护膜。我们不建议您对表面未涂保护膜层的单通 AAO 进行去铝基操作。

铝基 AAO 模板可以采用 SEM 或 AFM 对膜进行表征。由于 AAO 本身不导电，所以当 AAO 的厚度超过几微米时，在 SEM 测试时请进行喷金或喷碳处理。当 AAO 厚度小于 1 微米时，可以直接观察，无需喷金或喷碳。截面观察时，可以将膜轻轻折弯成 90°，弯折处形成新鲜断面可供观测。当单通 AAO 模板的孔径与孔间距差别很小的时候，弯折处很难形成可供观测的截面，弯折

法不适用。当 AAO 的厚度达到几十微米时，弯折法同样有局限，因为弯折后形成的裂口比较小，观测时 AAO 断面底部可能会被挡住一部分，此时应该把弯折角度变大，或者将其折断来观察断面。单通 AAO 厚度在测量的时候存在一定的误差，由于测试角度等原因，而且膜本身也有一定的厚度波动，测试有时误差可达 10%，因此膜厚的非常精确的值需要您自行检测。

温馨提示：AAO 模板为自下而上的方法制备，属于自组织结构，因此它的孔径都有一定的分布范围，而不是单一值，特别是孔间距 450nm 的模板不均匀性大一些。孔的排列为短程有序（微米级），每个有序区域可称为一个“筹”，在筹边界处孔的形状可能大都不是正圆形。超薄膜的孔径分布比双通厚膜以及单通膜宽一些。如果您对多孔膜的孔径要求均匀程度非常高，对孔的圆形程度要求非常高，那么 AAO 并不是好的选择。

特别地，孔深 40μm 以上的单通 AAO，当孔径与孔间距的数值比较接近的规格，例如 SP125-090-50000，它的孔道直径上下不一致（顶部孔径约 90nm，底部孔径约 60nm），例如 SP450-370S-50000，孔道底端孔径也要比顶端小一些，这主要是其成分结构上下不同造成的（参见文献：ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 3441–3448），当然也和其单通结构不利于孔的均匀扩大有所关系。请知悉。

规格列表中孔深其实就是有效 AAO 的厚度，不包括背面氧化层以及中间铝层的厚度。总的厚度约为 0.15~0.2mm。

关于切割：单通 AAO 可以切成更小的片使用，一般不用剪刀来剪，剪刀容易造成样品弯曲和膜的开裂。对于膜厚不大于 5 微米的单通 AAO，可以找一个平的桌面或一块玻璃，铺上一块无尘布，然后将单通 AAO 反扣在无尘布上，用直尺和美工刀在背面划切即可，不需要太用力。可以多划几刀切掉，也可以在快切掉的时候停止，然后来回掰几次就会断开。注意：当单通 AAO 膜厚为 40~60 微米时，切割时切割线两边会出现很多裂纹，而且裂纹会扩展。所以在切割的时候不能在背面切割，而要从正面切割，即 AAO 正面向上用无尘布垫在 AAO 表面，尺子压在无尘布上，沿着直尺，用新鲜的美工刀刀尖来回划刻，一定不要用力压，而是轻轻地来回划刻，就像锯木头一样，划几十次之后表层的 AAO 就断了，然后再接着划几刀，之后再来回掰几次就可以掰断了。即使是这样操作，断口两侧仍然会有很少了的裂纹，请知悉。

无锡退日新材料科技有限公司13031008

对于某一个孔中心间距的 AAO（比如孔间距 450nm）来说，孔越大，孔的形状约接近于圆形，孔越小，孔的形状越偏离圆形，所以比如 SP450-100-500 这个型号，它的孔直径看起来就很不均匀，孔形状绝大部分都不是圆形，如需详细了解，请咨询客服。

在您购买之前，最好能够与我们的技术人员沟通，简要说明您将用 AAO 制备何种纳米结构，我们会给您推荐比较合适的产品规格。如需要放大倍数较低的 SEM 图，请与我们联系。

若单通 AAO 的正面被诸如高分子材料涂覆，则可从背面进行 AAO 的去除。单通 AAO 铝基去除方法、扫描电镜制样方法，以及样品切割方法参见附一

注：测单通 AAO 的截面的 SEM 之前，建议喷金或喷碳以增加导电性，有利于截面的清晰观察。

单通 AAO 或单通 AAO 模板在生物光学检测，纳米材料的制备等领域都有广泛的应用，具体应用实例请参见附二。

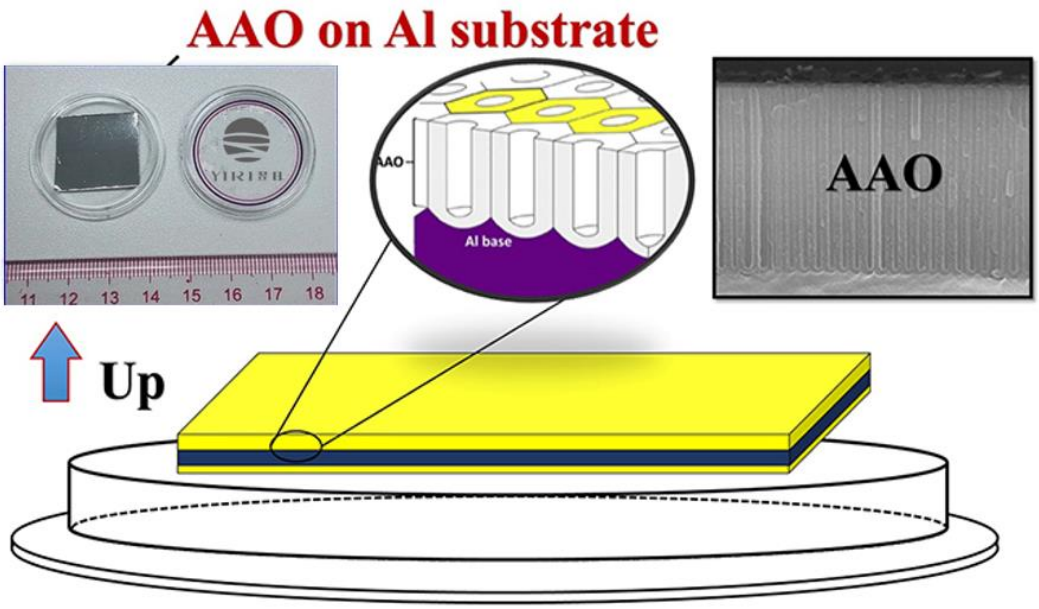
具体规格和价格请与我们的客服联系。

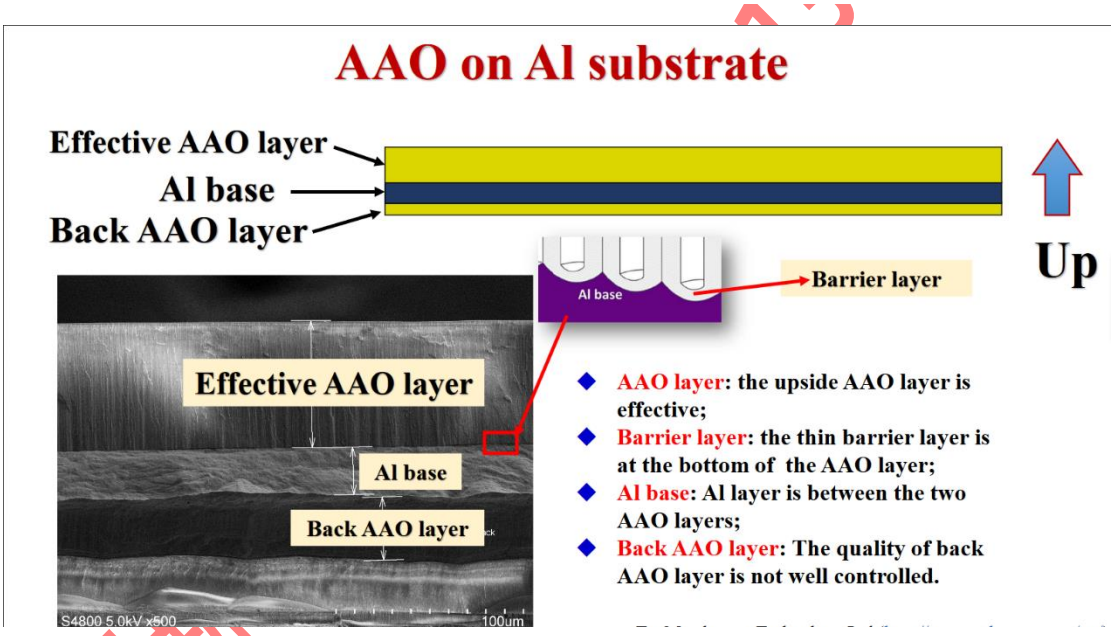
为了防止混淆正反面，建议在取出单通 AAO 的时候在其背面做好标记。温馨提示：包装盒内，AAO 正面是朝上放置的。AAO 膜上放置了圆形纸片，纸片直径 28mm，请不要与 AAO 膜板混淆。

注：孔径(pore diameter)指孔的直径，孔间距(interpore distance)指孔中心间距。

附一：

无锡亚日新材料科技有限公司13093101008


AAO on Al substrate
AAO
Al base
AAO
Up

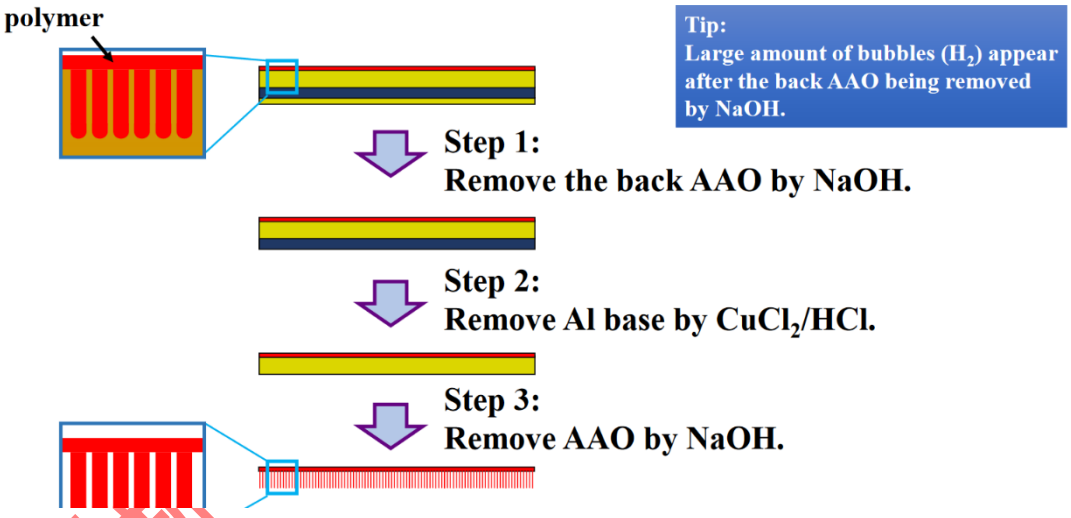

AAO on Al substrate
Effective AAO layer
Al base
Back AAO layer
Up
Al base
Barrier layer
Effective AAO layer
Al base
Back AAO layer
S4800 5.0kV x500
100um
AAO layer: the upside AAO layer is effective;
Barrier layer: the thin barrier layer is at the bottom of the AAO layer;
Al base: Al layer is between the two AAO layers;
Back AAO layer: The quality of back AAO layer is not well controlled.

无锡翌日新

How to remove the AAO template

- If the surface of AAO is covered by a layer of other material such as polymer, the template can be removed from backside, as shown in the next page.
- AAO can be removed quickly by NaOH solution (5~10 wt %) at room temperature, but Al reacts with NaOH slowly, releasing hydrogen.
- $2Al+2NaOH+2H_2O=2NaAlO_2+3H_2\uparrow$
- Al base can be removed by mixture solutions of $CuCl_2$ and HCl. Typical concentration of $CuCl_2$ and HCl are 40 wt % and 10 wt %, respectively. The less concentration of the solution, the slower the reaction becomes.

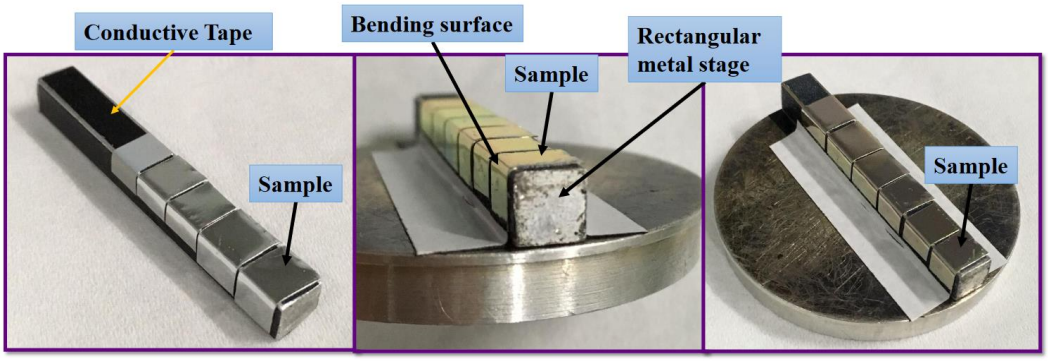
How to remove the AAO template



Tip:
Large amount of bubbles (H_2) appear after the back AAO being removed by NaOH.

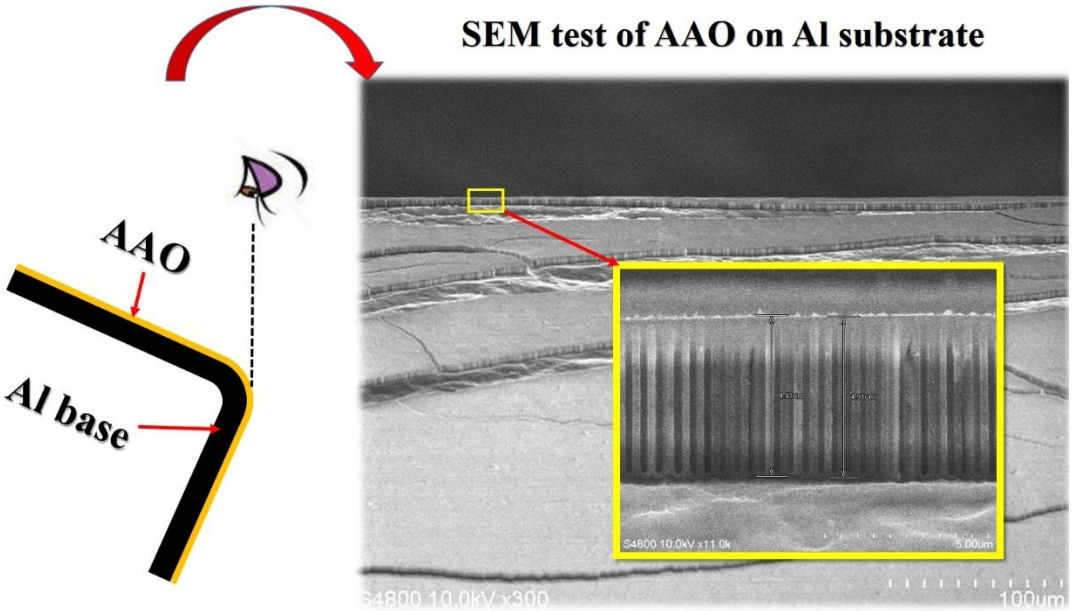
无锡翌日科

SEM test of AAO on Al substrate

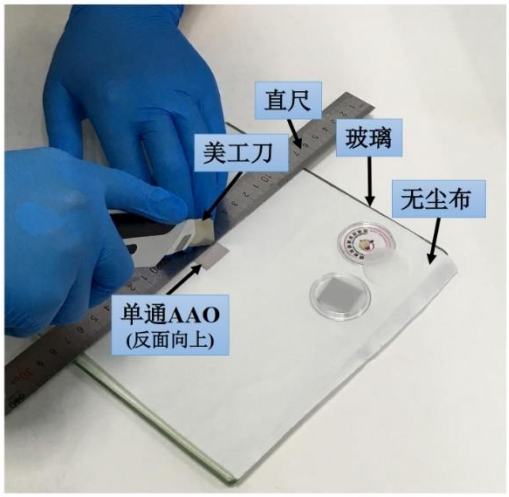


Cracked AAO film is on the bending surface.

Note: the sample can be twisted into 90° to observe the cross section at the area cracked due to bending. But this method is not suitable for AAO template whose pore wall thickness < 20 nm or pore depth > 10μm.

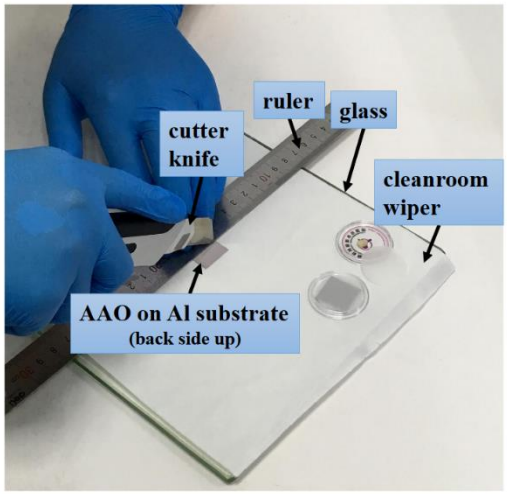


How to cut the AAO template (Chinese)



- 单通AAO的切割不可以使用剪刀，否则AAO会卷曲。
- 切割方法如右图所示：
  - a) 将干净的无尘布（无尘纸或其它干净而柔软的纸）平铺于玻璃板（或平整的桌面、钢板、木板等）上。
  - b) 将单通AAO取出，反面朝上，正面朝下放置。
  - c) 将直尺按压固定于AAO上。
  - d) 沿着直尺用锋利的美工刀刻划数次。
  - e) 如未完全断裂，可以将单通AAO人沿着切缝来回弯折几次即可断裂。
- 单通AAO可以放心超声清洗，可以使用丙酮、乙醇、异丙醇、去离子水清洗。

How to cut the AAO template



AAO template: AAO on Al substrate.

Materials: A metal ruler; A sharp and strong knife; a clean cloth (clean room wiper is suggested, or or other clean soft paper); a hard flat support (glass or steel)

Note: Don't cut the AAO by scissors, or it will curve.

Cutting process:

1. Cover the surface of glass by a piece of cleanroom wiper;
2. Place AAO on the wiper with backside up (Al side up, AAO side touching the cloth);
3. Press firmly with the ruler and slice the AAO along the ruler several times;
4. If AAO is not cut through completely, slowly bend the template until it is set apart;

- The AAO on Al substrate can be cleaned by ultrasonic cleaning (~1min), using acetone, ethanol, isopropyl alcohol, or deionized water.

附二

单通 AAO 应用举例汇总

1. 痕量生物分子的光学探测

利用 AAO 三维有序的平行孔道和大的比表面，澳大利大阿德莱德大学的 Mahdieh Nemati 等开发了一种基于 AAO 的检测技术。他们将凝胶修饰的 AAO 光子晶体薄膜结合反射干涉光谱（reflectometric interference spect

roscopy）实现了痕量胰蛋白酶消化酶的实时检测（trypsin enzyme）。首先将单通 AAO 进行一系列表面处理，在孔道内表面形成激活的 APTES 层，然后再吸附一次凝胶层，检测时，待测溶液内的胰岛素会使凝胶分解消耗，从而引起 AAO 膜的有效光学厚度（OT_{eff}）发生变化，实时反映在反射干涉光谱的变化上。

参考文献：

Anal. Chem. 2015, 87, 9016−9024;

Anal. Chem. 2013, 85, 7904−7911.

2. 有机物一维纳米材料的制备

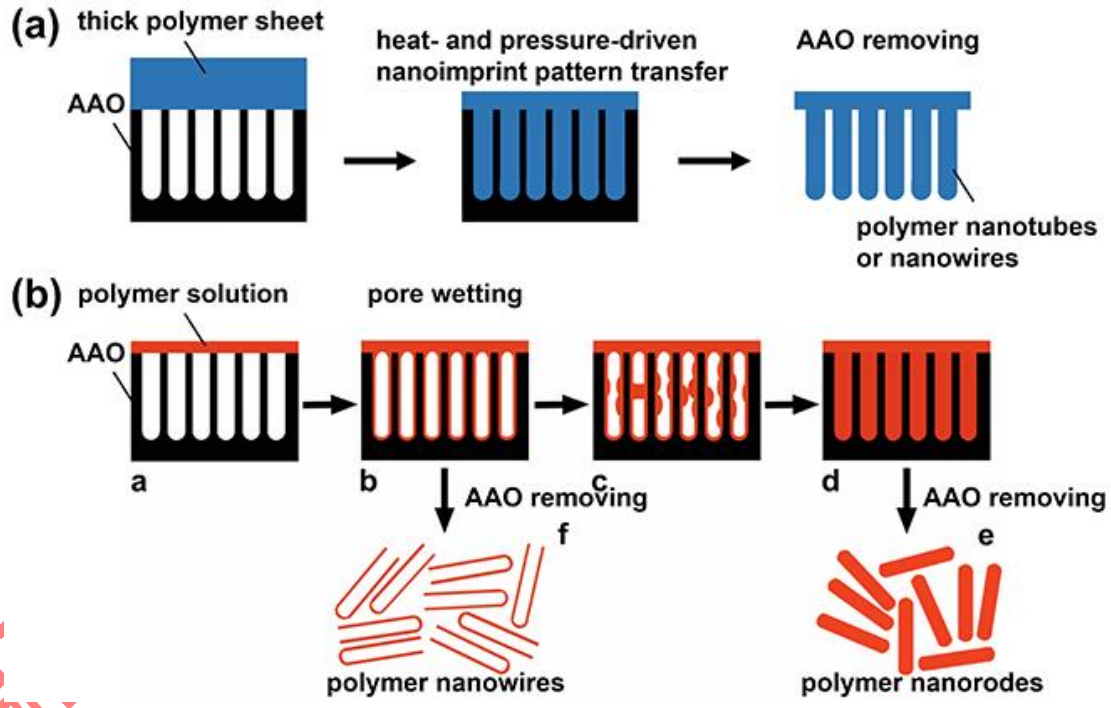


图 1. （a）热压法制备有机物一维纳米材料流程示意图。（b）溶液浸润法制备一维有机物纳米材料流程示意图。

单通 AAO 模板均匀高密度的纳米尺度的孔分布、笔直平行的孔道，结合氧化铝材质的坚硬耐高温等特点，使得单通 AAO 模板非常适合制备有机物一

维纳米材料。制备方法通常为两种，如图 1 所示，图 1a 为热压法制备有机物纳米材料，首先将有机物如聚苯乙烯薄膜放置于 AAO 表面，然后加热到其玻璃化温度以上，通过加压，部分有机物会流进 AAO 孔道内部，冷却后将 AAO 除去即可得到所需纳米材料，不同的制备条件可以得到诸如纳米管阵列以及纳米线阵列。第二种方法是溶液润湿法，如图 1b 所示，将有机物溶液滴加或旋涂于单通 AAO 表面，溶液流入 AAO 孔道，待溶剂挥发完之后，除去 AAO 即可得到一维有机物纳米线或纳米管。

参考文献：

Science, 2002, 296, 1997;

ChemPhysChem, 2003, 4, 1171-1176;

Langmuir, 2004,20,7665-7669.

Nano Lett., 2007, 7, 183;

Journal of Nanomaterials, 2009, doi:10.1155/2009/436375;

Materials Letters, 64, 2010, 1943;

Macromolecules, 2014, 47, 5227.

3. 硅纳米线阵列的制备

无锡翌日新材料科技有限公司13093101008

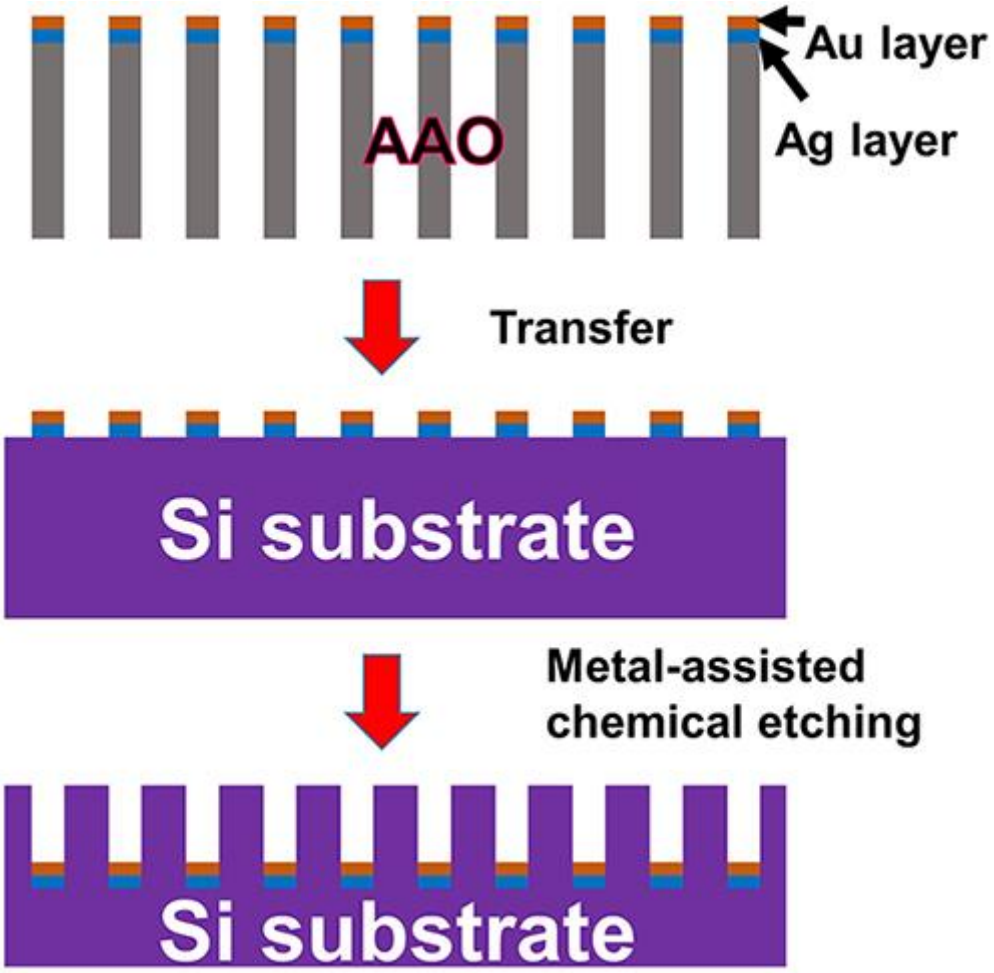


图 2. Si 纳米线阵列的制备流程图。

2011 年，韩国标准科学研究院的 Woo Lee 研究组利用 AAO 多孔结构 (实际上他们使用的是不是单通 AAO，而是双通 AAO 模板，将金属蒸镀在 AAO 的反面的背面，可能是因为双通 AAO 模板的背面比 AAO 模板的正面更平整一些。所以我们也建议选用双通 AAO，并使用其反面进行蒸镀金属膜)，通过优化金属层技术，制备了高密度的 Si 纳米线阵列。其基本流程如图 2 所示，首先在单通 AAO 表面先后沉积 Ag 和 Au 层，然后除去 AAO 膜和内壁金属颗粒，然后采用 HF/H_2O_2 溶液进行金属催化湿法刻蚀，进而得到 Si 纳米线阵列。他们获得的 Si 纳米线阵列纳米线的直径分布继承了 AAO 孔径的均匀性，纳米线的直径在 100nm 以下。由于 AAO 易于实现大面积低成本制备，因此这种方法制备 Si 纳米

无锡纳日新材料科技有限公司

线阵列有望产业化应用。这里要注意的是他们不是用的单通 AAO 模板的正面(因为正面粗糙度比较高，不易形成平整的 Au 网)，而是用的单通 AAO 膜的背面，即去除铝基和阻挡层后的那一面。

2015 年，Yong Lei 研究组用单通 AAO 为模板，采用一种更简便的方法在硅表面制备了纳米金网，然后已金网为催化，采用湿法刻蚀获得硅纳米柱阵列。具体的方法是先用离子研磨发将单通 AAO 表面磨平，然后蒸镀金，之后倒扣在硅片表面，除去铝基、阻挡层和 AAO，从而获得金纳米网结构。此处未放相关图片，请参阅文献 ACS Nano, 2015, 9 (8), pp 8584–8591。

参考文献：

ACS Nano, 2011, 5, 3222-3229;

ACS Nano, 2011, 5, 5242-5248;

J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 5330.

ACS Nano, 2015, 9 (8), pp 8584–8591

4. 金属纳米多孔膜的制备

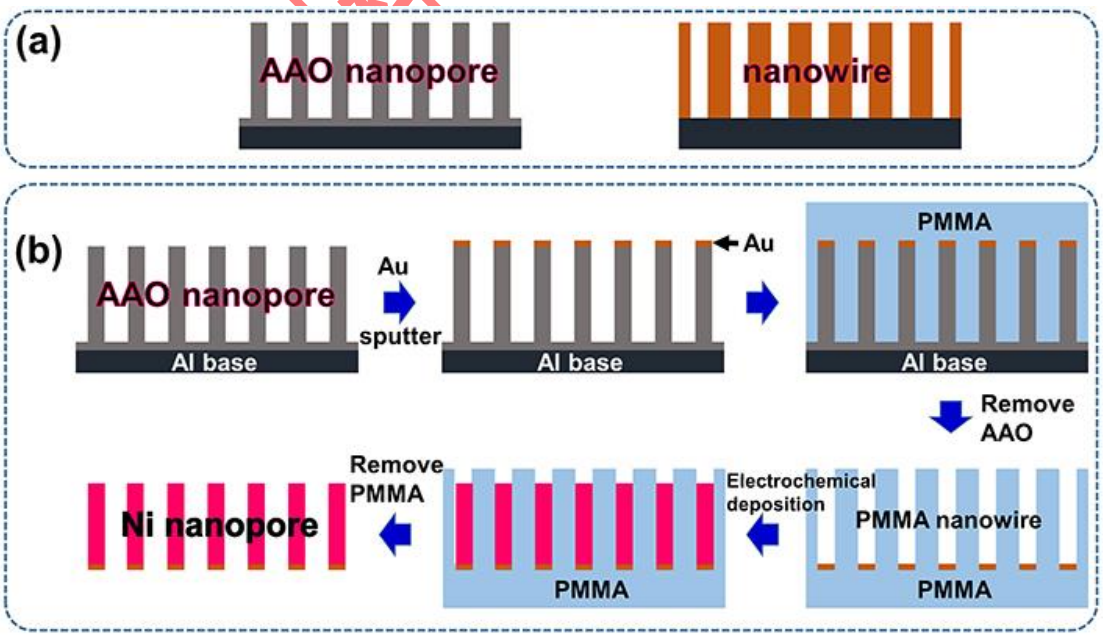


图 3.（a）纳米孔（左）和纳米线（右）结构示意图。（b）Ni 纳米多孔膜制备流程示意图：

无锡[illegible]科技有限公司13093101008

Au 膜沉积，PMMA 填充，模板去除，Ni 电化学沉积，PMMA 去除。

对于超级电容器来说，电极的比表面积越大越有利于电容器性能的提高。因此，人们通过采用一维纳米结构（纳米线、纳米管）来提高电极材料的比表面积。然而，这种纳米结构存在两个严重缺点，一是当结构的长径比较大时就会发生团聚现象，二是结构的机械性能较差。

AAO 模板具有可调的纳米结构，它可以说是纳米线阵列的反结构（如图 3a 所示），具有高比表面的同时，又有较大的机械强度，而且，孔的长径比越大，膜越厚，机械强度越大，而且不存在团聚的问题。然而，AAO 的材质是不导电的，所以无法直接用作超级电容器的电极。不过，通过模板结构的转印，就可以采用单通 AAO 模板制备出金属纳米多孔模板，这种金属模板的结构与 AAO 相同，只是原来氧化铝的位置被导电金属取代了。2014 年，Huaping Zhao 等采用高分子填充结合电化学沉积，成功实现了这种转移，步骤如图 3b 所示，首先在单通 AAO 表面沉积一层 Au 薄膜，然后涂覆 PMMA，使 PMMA 填充到 AAO 的孔道中，接着将 AAO 去除，就得到了 PMMA 纳米线阵列，之后通过直流电化学沉积法，以所镀的 Au 多孔膜为电极，制备 Ni 纳米多孔膜，在此过程中，Ni 填充了 PMMA 纳米线阵列的空隙位置，即原来 AAO 所占的位置。

所用的 AAO 孔结构为四方结构，这是因为它是通过纳米压印预制凹坑制备的，他们也在文中提到这种排列的 AAO 的孔隙率不如六角密排的高，其实，不需要采用纳米压印，而采用传统的两步氧化法制备的短程有序的单通 AAO 即可获得更大的比表面积，而且可以很容易地获得面积超过一百平方厘米的 AAO 模板。他们制备的 Ni 纳米多孔膜的厚度达到了 8.4μm。

参考文献：

无锡翌日新材料科技有限公司13093101008

Adv. Mater. 2014, 26, 7654–7659

5. FTO/AAO 复合材料应用于超级电容器

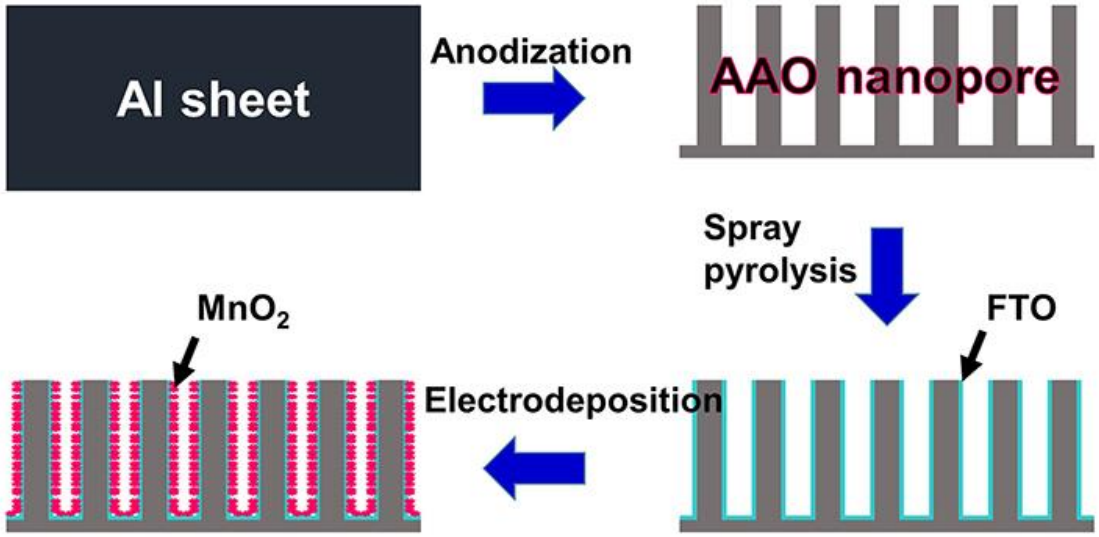


图 4. MnO_2/FTO/AAO 多孔纳米结构制备流程图

为了提高超级电容器的性能，电极比表面积的提高是一个重要手段。AAO 纳米模板具有高的比表面积，但是其氧化铝材质使它不具备导电性，不能直接用作电容器的电极。2016 年，香港科技大学的 Zhiyong Fan 课题组采用简单的喷雾法，在 AAO 内壁制备了高导电率的 FTO 膜，使 AAO 纳米多孔膜具有很好的导电性。

其制备流程如图 4 所示，首先制备单通 AAO 模板，然后将模板的铝基去除，留下透明的单通 AAO 膜，它是可以独立自支撑的。然后通过喷雾法在 AAO 孔内壁上制备了高导电率的 FTO 膜，这样，单通 AAO 模板就成为导电的多孔结构。通过在孔内壁上再制备 MnO_2 纳米片。他们研究了使用这种结构制备的超级电容器的性能，发现其赝电容（pseudocapacitive capacitance）是平面电极结构的 18.5 倍。因此，这种结构有望应用于将来的高性能电容器中。

参考文献：

Nanoscale, 2016, 8, 13280

无锡纽日新材料科技有限公司