

文章编号: 1004-0609(2005)05-0680-08

氧化铝纳米有序阵列模板的制备工艺及应用^①

吴玉程^{1, 2}, 马杰¹, 解挺¹, 鄢波¹, 黄新民¹, 李广海², 张立德²

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 采用二次阳极氧化的方法, 制备出高度有序的氧化铝有序阵列模板。研究了热处理工艺、电解液浓度、温度等因素对氧化铝有序阵列模板孔洞有序性的影响, 结合扫描电镜和透射电镜对其结构、形貌进行观察和表征, 讨论了有序孔洞形核与长大、自组织生长导致有序性的机理。回顾和总结了近年来有关阳极氧化铝模板的制备方法和国内外有关阳极氧化铝模板的应用进展。

关键词: 阳极氧化铝; 纳米有序阵列; 模板; 制备工艺

中图分类号: TG 14; TB 383; TG 172

文献标识码: A

Fabrication and application of alumina nanoscale ordered array template

WU Yur-cheng^{1, 2}, MA Jie¹, XIE Ting¹, YAN Bo¹,

HUANG Xin-min¹, LI Guang-hai², ZHANG Li-de²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology,
Hefei 230009, China;

2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The highly ordered template of alumina was prepared by means of twice anodic oxidation. The affecting factors involved in the ordered extent and pore size in porous anodic alumina template were concluded from heat process, electrolyte concentration and temperature, etc. Based on the observation and characterization of microstructure and morphology by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, the mechanisms were discussed about order pore of nucleation and growth and the ordered property led by self-organized growth. The development of preparation and applications of anodic alumina template was reviewed in recent years.

Key words: anodic alumina; nanoscale ordered array; template; fabrication process

铝是一种常用的、比较活泼的金属, 在空气中可以自发氧化形成一层厚约几百纳米的氧化物薄膜。最初人们是将铝阳极氧化生成致密的氧化膜来对铝材进行表面防护, 这层膜被称为钝化膜, 而后又发展了表面着色装饰, 后来又在铝基板上形成电绝缘性的氧化膜, 以此作电介质制电容器等^[1, 2]。自 1953 年 Keller 等首先报道了用电化学方法制备

氧化铝孔洞模板以来, 有关氧化铝模板的研究持续了近半个世纪, 20 世纪 80 年代后期以来, 人们颇感兴趣的是多孔性铝氧化膜, 因为这种膜具有独特的结构, 紧靠铝基体表面是一层薄而致密的阻挡层, 上面则形成较厚的多孔层, 多孔层的膜胞是六角密堆排列, 每个膜胞中心存在纳米尺度的孔, 且孔大小均匀, 与基体表面垂直, 其结构如图 1 所示。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19990645); 合肥工业大学中青年创新群体基金资助项目(103-037016)

收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2005-03-08

作者简介: 吴玉程(1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 吴玉程, 教授; 电话: 0551-2901365; 传真: 0551-2901362; E-mail: ycwu@hfut.edu.cn

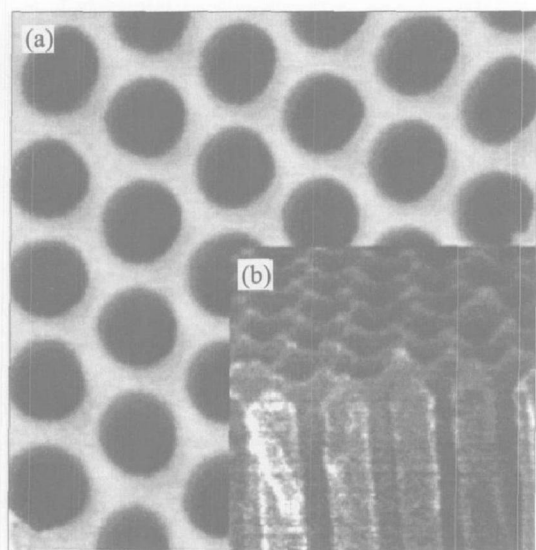


图 1 氧化铝模板表面和截面的 TEM 像

Fig. 1 TEM images of alumina template surface(a) and section(b)

随着纳米技术的发展, 构筑纳米结构是当前纳米材料与技术研究的热点问题之一。有序纳米结构组装体系往往是在有序阵列模板的基础上采用物理化学的手段, 将特定性能的纳米颗粒、稳定团簇、纳米线、纳米棒等功能团组装进有序模板的有序通道中, 通过调节有序孔孔径及孔与孔之间的距离来实现对功能团基元结构和性能的调制, 因此, 有序阵列模板是合成有序纳米结构组装体系的必要前提和先决条件^[3]。

1 阳极氧化铝模板的制备工艺

1.1 预处理

将高纯度的铝箔在 500 °C、真空度为 1×10^{-3} Pa 的环境下退火 4 h, 消除铝基体内部应力和其他缺陷。用氢氧化钠或丙酮除去表面油污, 再经一定比例的 H_3PO_4 , HNO_3 , $CHOOH$ 的混合酸或 $HClO_4$ 和 C_2H_5OH 的混合溶液抛光数分钟, 经蒸馏水冲洗, 干燥备用。

1.2 阳极氧化

对于阳极氧化铝模板的制备(如图 2 所示)一般采用的电解液是一些酸性较强的能够溶解氧化铝的多元酸如硫酸、磷酸和草酸。而一些弱酸如酒食酸、硼酸等因不能溶解氧化铝, 则不会生成非氧化性氧化铝。由于一次氧化产生的膜存在大量缺陷, 膜孔洞分布不均, 孔径较宽, 需经除膜溶液 H_3PO_4

(6%) 和 H_2CrO_3 (1.8%) 混合溶液浸泡 6 h。从而使得一次氧化后铝箔的表面得到均匀分布的凹凸纹理, 以有利于氧化铝模板的有序生长和分布。二次氧化的时间较一次氧化长, 其他条件与一次氧化完全相同, 电解过程中可通入空气进行搅拌, 可防止氧化过程中氧化膜周围局部温度过热, 局部浓度过高, 避免由于溶解不均而产生缝隙和缺陷。

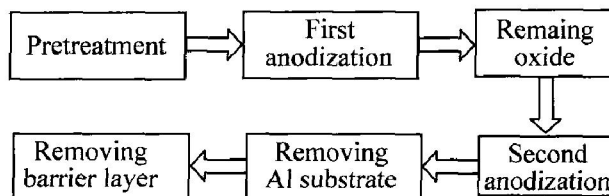


图 2 多孔氧化铝模板制备工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of preparing anodic alumina template

1.3 膜的分离

采用二次阳极氧化法处理后的铝片, 可利用电化学方法^[4](如阶梯降压法(VRS)、阳极浸蚀法)或化学方法(如在 HCl 、饱和 $HgCl_2$ 等溶液中浸泡^[5]及 $Br_2 + CH_3OH$ 处理^[6])使氧化铝有序阵列模板从铝基体上剥离下来, 最终得到多孔氧化铝的自支撑膜。

VRS (Voltage reduction sequence) 法, 即将氧化膜在氧化电压条件下逐渐降低电压, 直至电压为 0, 然后将阴阳两极互换, 进行逆电解, 电压调到氢气从膜与基体之间逸出, 数分钟后, 膜与基体分离。化学浸泡溶解法, 即将氧化膜一侧进行密封, 另一侧的铝基体在一定浓度的 HCl 、饱和 $HgCl_2$ 溶液中进行反应, Al 基体被溶解。冲洗后, 在磷酸溶液中浸泡 10 min 除去阻挡层, 得到孔径均一的氧化铝有序阵列模板。

1.4 有序化

经过上述多步工艺制备的氧化铝有序阵列模板孔洞的分布并不是完全规则的, 也不完全是以六方紧密堆积形式存在, 但模板孔分布的有序化程度决定了在孔道中生长的纳米线和管的性能, 因此模板的有序化研究得到了广泛的关注。目前文献报道了 3 种使孔洞较大范围内有序化分布($> 1 mm^2$)的方法: 1) 用带有有序突起的 SiC 的面罩(如图 2 所示), 在高纯金属铝上高压压制出孔洞, 再在电解液中进行阳极化, 生长出了有序性氧化铝模板。这种方法受到了面罩的限制, 其孔径较大, 孔密度相

对较小^[7]。2) 通过考察阳极化时间对孔分布的影响,发现长时间的阳极化也可以增加孔分布的有序性。3) 后来又发展了二次阳极氧化(Twice anodic oxidation)技术^[8, 9],制备出孔洞在大范围内有序分布的模板。

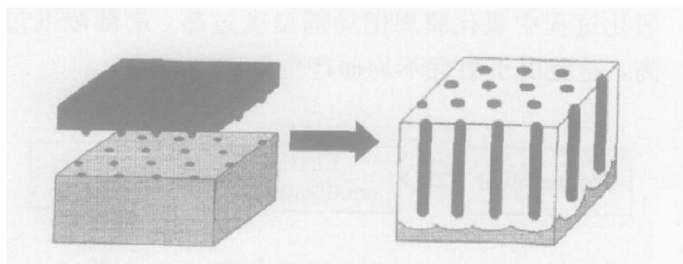


图 3 SiC 控制氧化铝模板孔洞有序生长示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of growth of alumina template order pore controlled by SiC

2 氧化铝阵列模板有序性影响因素的讨论

总的说来,影响氧化铝模板有序性的因素很多,而且它们之间还会相互作用,相互影响。所以很难定量地研究和单一描述某一个影响因素。从定性的角度来说,实验研究表明,氧化铝模板的有序性受电解液类型、电解液浓度、温度、外加电压、以及是否搅拌、高纯铝片是否经过热处理退火等因素的综合影响。用 D 代表模板的有序度, E 代表电解液类型, c 代表浓度, T 代表温度, U 代表外加电压,这样就可以得到 $D = D(E, c, T, U)$ 这样一个多变量函数。可以设想一定有一系列的 (E, c, T, U) 组,每一组都可以对应着高的有序度。下面本文作者将从定性的角度讨论每一个影响因素。

2.1 铝片热处理对有序性的影响

实验对比研究表明对轧制过的铝片在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度为 $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的环境下退火数小时是必要的。分析表明在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下由于晶界的运动,晶粒将会再结晶长大。由图 4 可以看出,未经退火的铝片制的模板有序性差,孔径大小不一,形状不规则。进一步研究表明,轧制态的铝内部存在大量的位错缠结,由于这些位错都是高能态,阳极氧化时将首先在这些地方随机形核以降低体系的能量,在随后的长大过程中这些位错将产生强制作用,抵消了电场力的效应,使得孔与孔之间的竞争生长模式不再存在,这样自组织生长的效应消失,所以不会出现有序的结构。而经过再结晶退火处理后,晶粒长大,每个晶粒尺寸相对较大,晶粒中的缺陷很

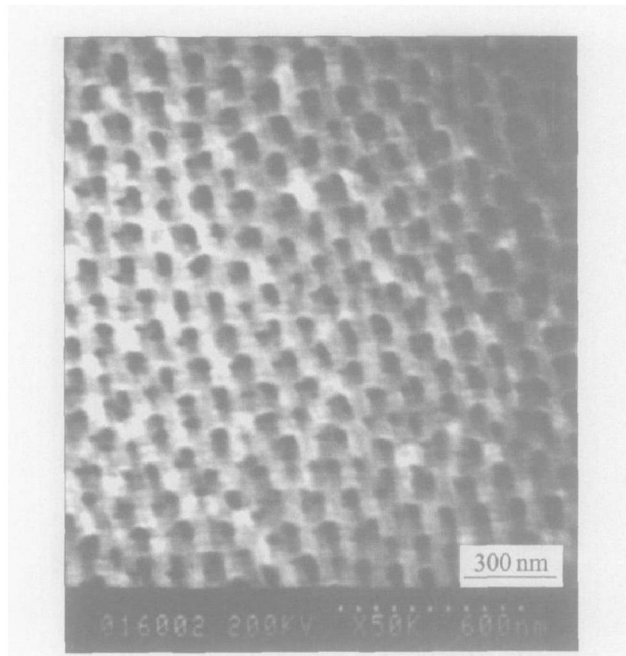


图 4 未经退火铝片的氧化铝模板的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photo of alumina template with unannealed aluminum

少,氧化过程中自组织的效应将占主导,所以有序度相比于未退火的铝片有明显的提高。

2.2 草酸溶液浓度的影响

由于草酸溶液制备氧化铝模板有序性好,工艺易控制而得到广泛的应用。为了了解电解液的浓度和有序度的关系,在固定电解液温度和外加电压的情况下(本实验中分别为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 40 V),选择了 3 种草酸浓度进行研究,3 种草酸浓度分别为 0.3 , 0.1 , 0.4 mol/L (0.4 mol/L 的草酸需要在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴的情况下配制)。由图 5 可见,这 3 种情况中 0.10 mol/L 的有序度最差,随着浓度的升高有序度也随之升高,在 0.3 mol/L 时有序度最大,浓度再升高有序度又有所下降。

实验结果研究表明,在浓度很低时,铝被氧化的速度也很低,体胀效应不明显,孔与孔之间的影响很弱,协同作用不明显,孔的形核与生长是随机涨落的,所以这时有有序性差,随着浓度的升高氧化作用开始加强,体胀效应变得明显起来,在电场的作用下,孔与孔之间的影响开始加强,自组织的影响开始逐渐明显,达到平衡时孔的有序度达到最大,这时对应的草酸浓度为 0.3 mol/L 。继续增加溶液浓度,氧化加剧,体积膨胀愈发增大,相应的 40 V 电压在模板中产生的电场力所导致的孔间的竞争协同作用此时又跟不上体积膨胀所产生的应力,平衡又一次被打破,所以有序性又开始下降。

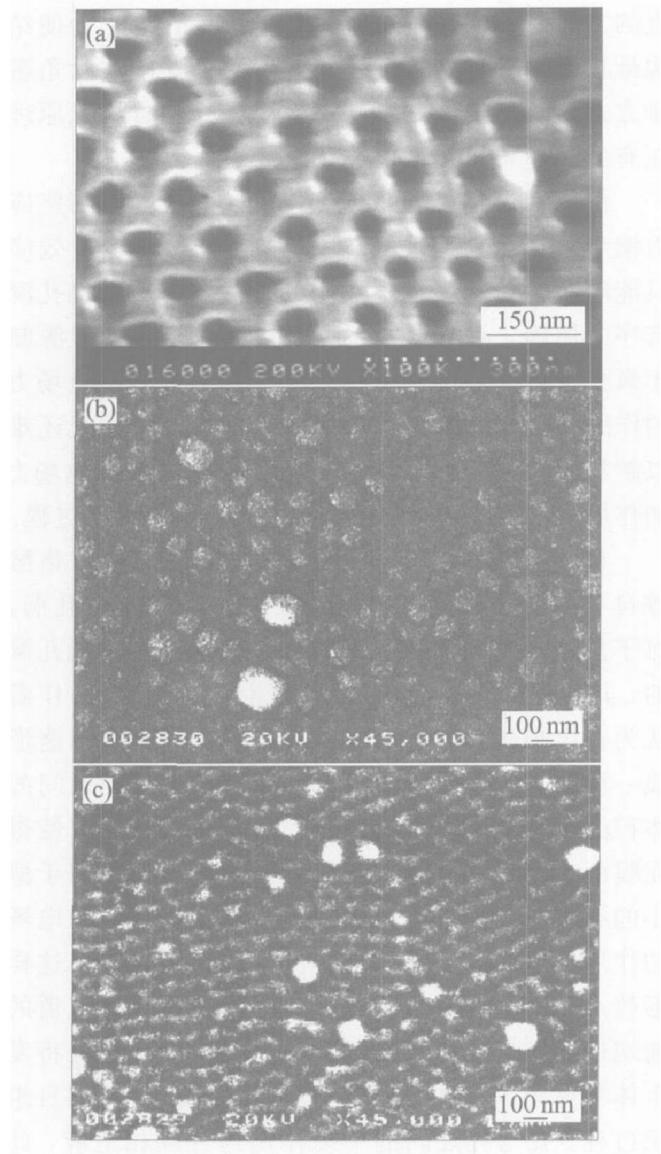


图 5 草酸浓度对有序性的影响

Fig. 5 Effects of oxalic acid concentrations on order degree

(a) -0.3 mol/L ; (b) -0.1 mol/L ; (c) -0.4 mol/L

2.3 草酸溶液温度的影响

温度对有序度的影响也是明显的, 现在普遍认同的是电解液的温度要适当地低一点, 这样模板的有序性会提高。一般认为, 对于草酸溶液温度不高于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 都是可以接受的。而且随着温度的降低, 所制得模板的孔径开始减小, 但是对于温度影响模板的有序性的作用机制目前还不清楚。可以想象模板的孔径一般都在数十纳米左右, 在孔道尖端甚至更小, 而此处的电场强度即使最保守也能达到数十万 V/m , 如此大的电场强度使得在尖端的温度可以高达几百甚至上千摄氏度, 相比较起来要求溶液温度低于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在数量级上显得微不足道, 但在实际制

备过程中要求温度低于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可以说是关键要素, 当温度高于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有序度就开始急剧下降。图 6 所示为溶液温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时(其他条件不变)所制备的氧化铝模板的扫描电镜像。与图 5(a) 相比可以看到在这种情况下得到的模板有序性已经降低, 孔的形状也开始不规则起来。

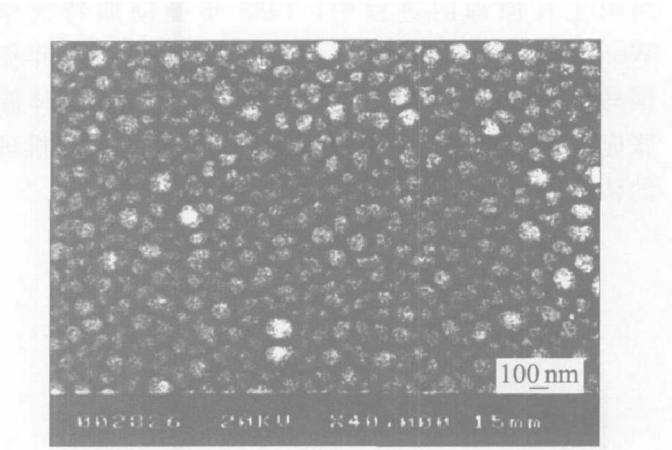


图 6 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氧化铝模板的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photo of alumina template at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 氧化铝有序孔自组织生长机理的探讨

阳极氧化铝的研究很早就引起了科研工作者的兴趣, 其研究工作可追溯到 1953 年美国铝制备公司铝研究实验室的 Keller 等^[10] 的工作。但最初人们的注意力主要集中在金属的腐蚀防护、金属的装饰着色, 以及金属强度计等方面, 研究人员所研究的体系主要是致密型氧化铝膜和多孔无序型氧化铝膜^[1, 2, 10]。

1994 年, Martin^[11] 报道了利用 Al_2O_3 模板进行纳米功能结构的合成, 引起了人们极大的兴趣与关注, 到 1995 年日本的 Masuda 等^[12] 报道了合成出 Al_2O_3 有序阵列模板, 他采用复型技术通过两步复制法, 复制出 Pt 和 Au 的有序纳米结构体系。首先在氧化铝模板上聚合反应得到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) “负型”模板, 然后再将 Pt 和 Au 蒸发, 沉积到 PMMA 复型模板上, 这样就得到了同 Al_2O_3 有序阵列模板结构完全相似的 Pt、Au 纳米有序结构。此后, 科研工作者的注意力就转移到有序阵列体系的组装技术, 复型技术^[3, 13] 以及生长机理^[14, 15] 的研究上。

20 世纪 50 年代 Keller 等^[11] 提出了多孔膜的模型, 20 世纪 70 年代 Thompson 等^[16] 通过实验证明, 多孔层的形成主要是铝表面的显微不平引起电

流分布不均,在表面突出的部位生长,出现脊状的结构,脊状骨架之间的区域为氧化膜形成多孔结构创造了条件。但这些理论均只能说明在铝表面生成多孔膜的原因,而无法解释在纯铝的表面为什么这些孔洞会有序地生长。

在探索阳极氧化合成氧化铝膜机制及有序孔自组织生长原理的进程中,1985 年曼彻斯特大学 Wood 等^[16]发现的临界电流密度效应和 1998 年德国马普微结构物理研究所 Müller 等^[15]提出的体膨胀应力模型(如图 7 所示),增进了人们对生长机理的认识。

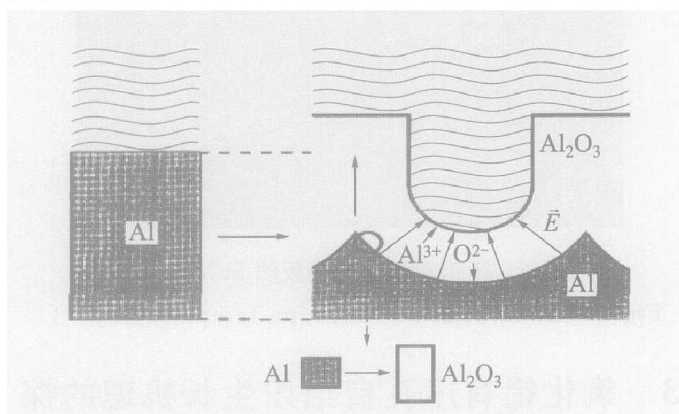


图 7 自组织生长体膨胀应力模型

Fig. 7 Expansion of aluminum model in self-organized formation

Wood 等认为对于特定浓度与温度的电解液阳极腐蚀过程总存在一个临界电流密度 J_c , 当回路的电流密度 $J > J_c$ 时,合成出的氧化膜为完全致密型,相应的电流效率为 100%;当 $J < J_c$ 时,合成的氧化膜为多孔型,相应的电流效率降到 60% 以下。图 8(a)、8(b)、8(c) 分别对应于 $J > J_c$, $J = J_c$, $J < J_c$ 的情形。当 $J > J_c$ 时,在电场的作用下 O_2/OH^- 离子跨过 OE 界面向 MO 界面运动,同样, Al^{3+} 离子由 MO 界面向 OE 界面运动, Al^{3+} 直接在 OE 界面处复合成 Al_2O_3 不流入电解液中;当 $J = J_c$ 时,一部分 Al^{3+} 通过 OE 界面流入电解液,另一部分继续成膜;当 $J < J_c$ 时,所有 Al^{3+} 通过孔的 OE 界面流进电解液。这种观点打破了过去认为膜的形态与电解液类型密切相关的传统看法,描述出阳极氧化过程阴阳离子的动力学行为规律,揭示了致密型氧化膜与多孔型氧化膜二者内在的联系。Müller 等^[15]的体膨胀应力模型考虑的是稳态氧化过程中孔的生长(如图 7 所示),由于氧化铝中铝的原子密度是金属铝中的 1/2 左右,这样氧化成的氧化铝的体积比消耗掉的 Al 要大,因此,在相邻的孔之间产生了机械应力作用,而与此同时在孔的底

部都发生着氧化作用,所以氧化铝只能沿与基体垂直的方向膨胀,这样在应力均匀的作用下,为使结构最稳定,体系的能量最低,各个孔就按照六角密排方式排列。这一模型首次定性解释了自组织原理在有序孔生长过程中的作用。

但是无论是临界电流密度效应,还是体膨胀应力模型都存在着一一定的局限性,临界电流密度效应只能解释为什么会出现孔洞却无法进一步解释孔洞有序的原因,而体膨胀应力模型将应力作用的根源归于氧化过程体积的膨胀,忽视了整个过程中电场力的作用,此外体膨胀模型对孔的早期形核过程还难以解释。通过实验与观察,作者认为只有考虑电场力的作用才能完整描述有序孔洞形核与生长的全过程。

首先可以发现只有在草酸、磷酸、硫酸、铬酸等自身有一定氧化能力的酸中电解才能出现孔洞,对于盐酸这样的还原性的酸中电解是不会出现孔洞的,其次必须通有适当电压才能得到有序孔。作者认为在电场的作用下,高纯 Al 片表面首先迅速形成一层均匀致密的氧化膜,由于氧化膜与铝之间的体积的差异,导致在氧化膜产生很大的应力,使得在膜面上随机的形成一些孔核,这些孔核类似于微小的裂纹,从而产生局部的应力集中,同时在电场的作用下孔核开始长大,孔不断向纵深发展,这样形核点就长大形成大量无序的微孔。同时在孔道的前端还存在侧向电场,因而内部孔之间的生长将发生体积竞争,于是孔体的生长出现相互协调和自组织过程,孔与孔之间的平衡作用与外场相适应,此时体系达到稳定生长状态,随着时间的延长膜孔的厚度将增加,纳米孔的形状规则性和排列有序度得到不断提升。

4 阳极氧化铝模板的应用

4.1 利用阳极氧化铝模板的自组织特性制备准一维纳米材料

模板合成方法中所采用的多孔膜用作模板的材料主要有两种^[17]:一种是径迹蚀刻(Track-etch)聚合物膜,另一种则是多孔 Al_2O_3 膜。前者膜孔孔径大小分布较广,且分布不均匀;后者孔率较高,且膜孔孔径大小分布均匀。利用模板法可以合成具有管状结构和纤维状结构的纳米材料,模板在合成中仅起一种模具作用,材料的形成仍然要利用常用的化学反应来合成,如电化学沉积,电化学聚合,化学聚合,溶胶-凝胶沉积和化学气相沉积等^[18],如图 9 所示。采用电化学阳极氧化技术制备的氧化铝

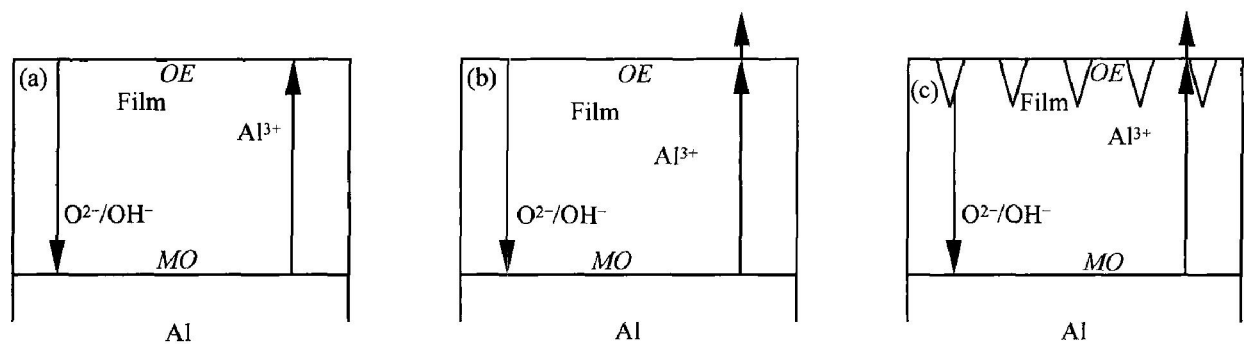


图 8 阳极腐蚀过程临界电流密度效应

Fig. 8 Effects of critical current density in anodic oxidation process
(a) $-J > J_c$; (b) $-J = J_c$; (c) $-J < J_c$

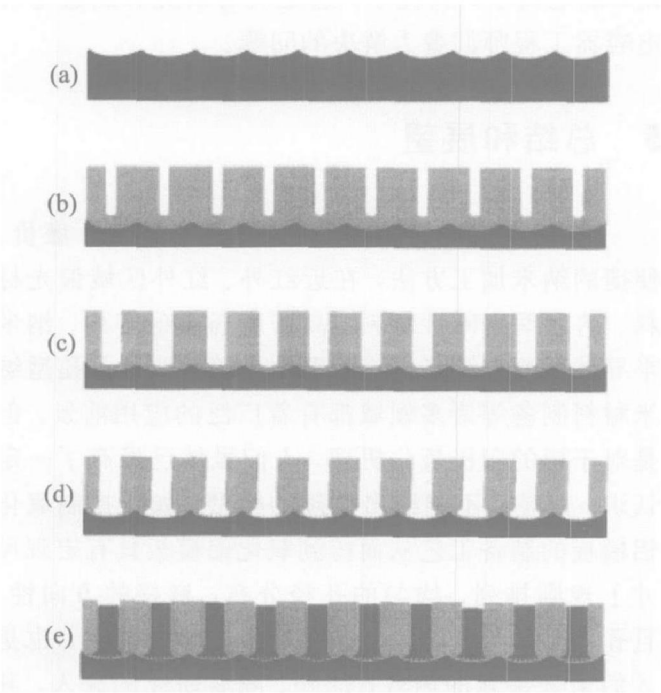


图 9 氧化铝模板及准一维纳米材料制备示意图

Fig. 9 Schematic diagrams of

alumina template and one-dimensional
nanomaterial fabrication

- (a) —Removing oxide; (b) —Second oxidation;
(c) —Enlarge pore; (d) —Removing barrier layer;
(e) —Preparation of nanomaterial

有序阵列模板, 为合成纳米有序阵列结构和制备准一维纳米材料, 提供了一个理想的纳米结构构筑体系。

多孔氧化铝是一种典型的自组织纳米结构材料, 具有非常均匀的纳米阵列, 用它作模板将会获得非常均匀的纳米结构材料。由于多孔氧化铝膜阵列的长度和孔径大小在氧化过程中, 可通过改变氧化时间和电流强度而很容易的控制。因此, 我们就可以控制纳米材料的尺寸。

早在 20 世纪 70 年代人们就已开始利用多孔氧化铝膜作模板来生长其他材料。如, Masuda 等^[19]利用多孔铝膜模板, 采用二步复制过程, 生长了量子尺寸的 CdS, 用真空蒸发法制造出高度有序的 Cu 纳米点列阵^[20], 最近他们利用多孔氧化铝膜作一维模板已研制出超细一维纳米碳管, 而其长度和直径可通过改变模板尺寸而得到控制^[21]。CaO 等^[22~24]先在氧化铝模板中组装聚苯胺纳米管, 在其中用电化学沉积金属铁、钴、镍等纳米线, 再用热解方法将聚苯胺纳米管转化为碳纳米管, 可得到精细纳米结构并对金属纳米线予以保护。本方法在 Cu, Ni, Pt, Au, Fe, Co, 聚吡咯, 聚苯胺, CdS 等多种金属、导电高分子及某些半导体材料体系中获得成功。

4.2 阳极氧化铝模板在光学器件中的应用

4.2.1 阳极氧化铝模板在光偏振器件中的应用

一束平行于模板面方向的光照射到阳极氧化铝模板上时, 由于其多孔结构的单一方向性, H 偏光和 V 偏光会受到不同程度的衰减, 使得光的电磁分量产生各向异性, 从而对光的偏光特性产生影响如图 10 所示。Masuda 和 Mitsunori 等^[25, 26]提出一种理论模型, 也证明利用注入金属的氧化铝膜作为微偏振器, 可获得一个大消光比。后来在实验^[27, 28]中发现, 在阳极氧化过程中, 当通过的电流强度很大时, 铝未被完全氧化, 这样在氧化铝膜上就含有与铝膜垂直的金属铝柱。金属铝柱同样能产生二向色性, 因而具有偏振功能。

通过各种手段使得具有不同光学特性的各种材料(如 Au, Ni 等)在多孔膜的纳米级微孔中析出, 利用这些材料对光的偏光特性所产生的不同影响, 可开发出各种用途的偏光子、光位相板以及光通讯

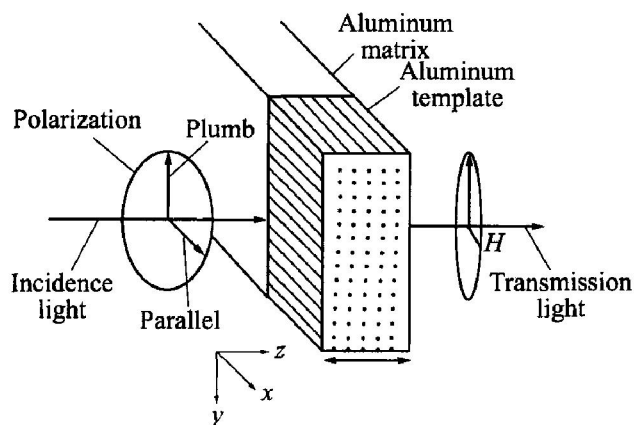


图 10 光入射至氧化铝模板时引起偏光现象基本原理图

Fig. 10 Rationale diagram of polarizer phenomenon leaded by light into alumina template

的光学元件。多孔铝微偏振器制作简单，花费极低，而且具有高的消光比，因而在微光学中非常有用。但是将它用于一般光学系统中仍有许多问题有待解决。

4.2.2 阳极氧化铝模板的其他光学性能

通常采用的在草酸和硫酸中电解高纯度铝片所得到的多孔氧化铝模板，是一种非晶体，并且具有光致发光的能力，而迄今为止，对非晶氧化铝模板的自身性质的研究的并不全面深入，中国科技大学的 Du 等^[29]观察到多孔氧化铝膜厚在波长为 360 nm 的激发光照射下，发射出波长范围在 400~600 nm 的蓝色光带，并将发光机理初步解释为体系中的单离子氧空位，即 F^+ 心引起的。中国科学院固体研究所的 Li 等^[30]比较系统地研究了不同的退火温度对多孔氧化铝厚膜的光吸收、光激发和光致发光的影响，并提出了由于非晶结构导致氧化铝膜中 F^+ 心的能级分裂，产生了不同于晶体氧化铝的新的能级。

薄膜发光器件因其在平板显示技术领域中具有广阔的应用前景而倍受人们重视，而蓝色发光是其中关键性难题，为此人们作了大量的努力。多孔氧化铝是一种优良的光学材料，它具有较宽的带隙 2~6 eV，在 0.3~0.6 μm 之间是光学透明的，是一种更好的发光材料的载体。可将激光染料、CdSe、Alq₃、纳米硅颗粒等发光材料有效地填入多孔氧化铝的孔中。通过研究发光材料与多孔氧化铝衬底的相互作用，及它们在衬底中的形态和性质，进而研究这些镶嵌复合材料在技术中的应用，可做出新型的光电子器件或器件原型。

4.3 阳极氧化铝模板作为电介质在电容器中的应用

2000 年，Zhang 等^[14]利用 CVD 生长的方法，依次在 PAA 的孔洞内沉积“碳层—氮化硼层—碳层”，其中碳层作为金属层，氮化硼层作为绝缘层，从而得到了超高密度的纳米电容阵列，其电容密度为 $2.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。他们认为，通过改善孔洞的尺寸，用这种方法可以得到 $13 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的纳米电容阵列。铝电解电容器阳极氧化膜是电容器的工作介质，其质量的优劣，直接影响铝电解电容器的电性能。如何获得优良结构的铝氧化膜，确保铝电解电容器在规定的使用期内耐受一定的工作电压，使电容量稳定，漏电流小，损耗小，这是所有研究和制造电解电容器工程师们着力解决的问题。

5 总结和展望

多孔型阳极氧化铝膜提供了一种高效、廉价、便捷的纳米加工方法，在近红外、红外区域偏光材料、纳米垂直磁性材料、高密度场发射阵列、纳米半导体材料、纳米电容、碳纳米管阵列、多孔型纳米材料制备等诸多领域都有着广泛的应用前景。但是对于铝的阳极氧化机理，人们虽然已经有了一定认识，但是还不能给出精确的模型；如何控制氧化铝模板的制备工艺从而得到氧化铝模板具有宏观尺寸上规则排列、均匀的孔径分布，良好的方向性，且孔的排布有序，满足介孔模板组装的要求，也是人们未来探索的内容；此外，随着研究的深入，其应用领域还会不断扩展，也将这种技术微器件化、产业化提上了研究日程。相信未来多孔型阳极氧化铝膜在纳米科技领域必将得到更广泛的重视和应用。

REFERENCES

- [1] 魏金明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 58-64.
WEI Jin-ming. Theory & Application of Metal Erode [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 58-64.
- [2] 李春鸿. 阳极氧化技术在材料功能化方面的应用[J]. 表面技术, 1997, 26(2): 5-7.
LI Chun-hong. Applications of anodic oxidation technology in material function [J]. Surface Technology, 1997, 26(2): 5-7.
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米结构与纳米材料[M]. 北京: 科

- 学出版社, 2000. 488 - 489.
- ZHANG Lide, MOU Jimei. Nano-Structure & Nano-material[M]. Beijing: Science Press, 2000. 488 - 489.
- [4] Li A P, Muller F, Birner A, et al. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum [J]. Vac Sci Technol A, 1999, 17: 1428 - 1431.
- [5] Masuda H, Asoh H, Watanabe H, et al. Square and triangular nanohole array architecture of anodic porous alumina[J]. Advanced Materials, 2001, 13(3): 189 - 192.
- [6] Masuda H, Yamada H, Satoh M, et al. Highly ordered nanochannel array architecture in anodic alumina[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71: 2770 - 2772.
- [7] Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates[J]. Nanopart Res, 2003, 5(1 - 2): 17 - 30.
- [8] Choi J, Nielsch K, Reiche M, et al. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp[J]. Vac Sci Technol B, 2003, B21: 763 - 766.
- [9] 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 Appl Phys, 1998, 37: 1340 - 1342.
- [10] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coating on aluminum[J]. Electrochem Soc, 1953, 100(9): 411 - 419.
- [11] Martin C R. Nanomaterials a membrane-based synthetic approach [J]. Science, 1994, 266: 1961 - 1966.
- [12] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structure of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268: 1466 - 1468.
- [13] Li A P, Muller F, Gosele U. Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore[J]. Electrochemical and Solid-State Letter, 2000, 3(3): 131 - 134.
- [14] Zhang Y, Dai H. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(19): 3015 - 3017.
- [15] Jessensky O, Muller F, Gosele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 1173 - 1178.
- [16] Thompson G E, Furneaux R C, Wood G C, et al. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminum[J]. Nature, 1978, 30: 272 - 277.
- [17] Fleischer R L, Price P B. Nuclear Track Solids[M]. Berkeley, CA: Univ of California Press, 1975. 197 - 202.
- [18] Bockris J O, White R E, Conway B E. Modern Aspects of Electrochemistry[M]. New York: Plenum, 1989.
- [19] Hoyer P, Baba N, Masuda H. Small quantum-sized CdS particles assemble to form a regularly nanostructured porous film[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(20): 2700 - 2705.
- [20] Foss C A, Jr, Hornyak G L, Stockert J A, et al. Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders[J]. Phys Chem, 1992, 96: 7497 - 7499.
- [21] Jr Foss C A, Tierney M J, Martin C R. Template-synthesis of infrared-transparent metal microcylinders: comparison of optical properties with the predictions of effective medium theory[J]. Phys Chem, 1992, 96: 9001 - 9007.
- [22] Cao H Q, Xu Z, Sang H, et al. Sol-gel template synthesis of an array of single crystal colloidal nanowires on a porous alumina template[J]. Adv Mater, 2001, 13(18): 1393 - 1394.
- [23] Masuda H, Nishio K, Babqa N. Preparation of microporous metal membranes by 2-step replication of the microstructure of anodic alumina[J]. Thin Solid Film, 1993, 223(1): 1 - 3.
- [24] 李凌杰, 李 荻, 张胜涛, 等. 多孔阳极氧化铝膜在纳米功能材料制备中的应用[J]. 功能材料, 2002, 33(2): 148 - 151.
- LI Ling-jie, LI Di, ZHANG Sheng-tao, et al. Application of porous aluminum anodic oxide films in fabricating nanostructure functional materials[J]. Functional Material, 2002, 33(2): 148 - 151.
- [25] Masuda H, Hasegawa F, Ono S. Highly ordered nanochannel array architecture in anodic aluminum [J]. Electrochem Soc, 1997, 144(5): 127 - 131.
- [26] Nakamura S, Saito M, Huang L F, et al. Infrared optical constants of anodic alumina films with micropore arrays[J]. Jpn Appl Phys, 1992, 31(11): 3589 - 3593.
- [27] Masuda H, Satoh M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as evaporation mask [J]. Jpn Appl Phys, 1996, 35: 126 - 131.
- [28] Kyotani T, Tsai L F, Tomita A. Preparation of ultra-fine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film[J]. Chem Matter, 1996, 8(8): 2109 - 2113.
- [29] Du Y, Cai W L, Mo C M, et al. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays [J]. Appl Phys Lett. 1999. 74(20): 2951 - 2953.
- [30] Li Y, Li G H, Meng G W, et al. Photoluminescence and optical absorption caused by the F^+ centres in anodic alumina membranes[J]. J Phys Condens Matter, 2001, 13: 2691 - 2699.