

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线的电化学法制备及形成机理分析

池永庆, 陈 旭, 刘世斌, 张忠林, 段东红, 李一兵, 郝晓刚

(太原理工大学 洁净化工研究所, 太原 030024)

**摘 要:** 通过对纯铝板电化学阳极氧化及腐蚀液处理, 在一定的条件下制备出了排布有序的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线, 采用 SEM、EDS、IR 手段对纳米线微观形貌和组成进行了表征. 实验结果表明: 多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜经腐蚀后形成纳米线, 在铝基板上呈六角形排布, 组成为纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 直径随电氧化温度、槽电压的升高和腐蚀处理时间的延长减小, 直径范围为 16~60nm, 长径比较大. 在实验的基础上, 提出了有序排布 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线的形成机理.

**关 键 词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线; 阳极氧化; 制备; 机理

中图分类号: TB383

文献标识码: A

## Preparation and Formation Mechanism of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanowires by Electrochemical Oxidation Process

CHI Yong-Qing, CHEN Xu, LIU Shi-Bin, ZHANG Zhong-Lin, DUAN Dong-Hong, LI Yi-Bing, HAO Xiao-Gang

(Chemical Engineering Department, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires were prepared with the method of electrochemical oxidation followed by acid corrosion. The morphology and structure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires were characterized by SEM, EDS and IR. The experimental results show that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires with hexagonal arrangement and large aspect ratio are formed from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous film by electro-oxidation of aluminum substrate. The diameter of the pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires is from 16nm to 60nm, and decreases with the rising of electrolyte temperature, cell voltage and the prolonging of corrosion time. On the basis of characterization of nanowires on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous film, a possible formation mechanism was proposed.

**Key words:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires; electro-oxidation; preparation; mechanism

所谓一维纳米材料是指在材料的两维空间上具有纳米尺度, 而第三维方向尺寸较大, 甚至是宏观量, 主要包括纳米管<sup>[1]</sup>、纳米线<sup>[2]</sup>、纳米带<sup>[3]</sup>以及纳米棒<sup>[4]</sup>等. 自从 1991 年 Lijima<sup>[5]</sup>制备了碳纳米管以来, 一维纳米材料, 尤其是金属氧化物纳米线在电分析和催化领域潜在的应用前景引起了广泛关注.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线具有优异的热稳定性和化学稳定性, 高温下能保持较高的弹性模量和特殊的光学性质, 在耐高温纳米元件和复合纳米材料领域有应用前景<sup>[6]</sup>. 因其比表面积大和吸附能力强, 有望作为优良的催化剂载体<sup>[7]</sup>. Lawrence Berkeley 实验室的 Chen 等<sup>[8]</sup>以蓝宝石为基底, 首次在高温条件下获得

了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米纤维. 清华大学 Tang 等<sup>[9]</sup>以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂, 加热 Al 和 SiO<sub>2</sub> 的混合物, 高温下制成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线. Xu 等<sup>[10]</sup>利用 Fe 作催化剂, 在碳化硅颗粒表面通过热蒸法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线和纳米树. 从制备方法的特点看, 已有的制备方法多属于高温法, 这类方法工艺复杂, 能耗大, 得到的纳米线长径比较小, 产物中多有残留物或其它形状的氧化铝, 分布杂乱无序. 杨琪等<sup>[11]</sup>在 25~90℃ 制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线, 降低了反应温度, 但以汞为介质限制了该方法的应用. 研究和开发工艺简单、条件温和、纯度及长径比高的制备方法成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米线应用的重要课题.

收稿日期: 2009-12-17, 收到修改稿日期: 2010-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(20676088); 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2006AA05Z139)

作者简介: 池永庆(1963-), 男, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 刘世斌, 教授. Email: sbliu@tyut.edu.cn

电化学法反应条件温和, 可通过控制电极电位、电解液组成等工艺参数制备不同结构尺寸、高纯度的纳米材料. 姚素薇等<sup>[12-13]</sup>和 Zhou 等<sup>[14]</sup>分别应用电化学阳极氧化法制备出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 认为电氧化温度是形成纳米线重要的条件. 潘金芝等<sup>[15]</sup>利用 Whatman 公司生产的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜制备出几种不同直径的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 并分析了腐蚀液组成对样品形貌的影响. 有关研究为电化学阳极氧化法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线奠定了一定基础, 但尚缺乏反应条件对纳米线直径、分布密度等影响的系统性研究, 对于纳米线形成机理的分析也不够全面.

为此, 本工作采用电化学阳极氧化及腐蚀处理的方法制备有序分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 考察槽电压、电氧化温度、腐蚀时间对纳米线结构尺寸的影响规律, 分析纳米线的形成机理, 为有序  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的研究和应用提供依据.

## 1 实验

### 1.1 多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的制备

配制 0.3mol/L 草酸电解液、体积比为 1:4 高氯酸+乙醇抛光液以及 0.4mol/L 磷酸+0.2mol/L 铬酸混酸剥离液. 取尺寸为  $2\text{cm}\times 2\text{cm}\times 0.5\text{mm}$  纯度为 99.999wt%(北京有色金属研究总院)铝板, 在  $500^\circ\text{C}$  下退火 3h, 丙酮中除油, 抛光液中电化学抛光, 之后, 在草酸电解液中以一定槽电压和温度实施第一次阳极氧化, 氧化时间 1h, 再将样品置于混酸剥离液中于  $70^\circ\text{C}$  下化学腐蚀 30min 去除氧化膜, 再以同样的阳极氧化条件实施第二次阳极氧化, 时间为 4h, 氧化后的铝板在超纯水中超声清洗 10min, 晾干后得到附于纯铝板上的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜.

### 1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米线的制备

将一定槽电压、温度下制备的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜置于  $5\%\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $30^\circ\text{C}$  下腐蚀, 一定时间后在超纯水中超声清洗 10min, 氮气吹干, 即可得到附于纯铝板表面有序分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线.

### 1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米线的表征

采用日本 JSM-6700F 型场发射扫描电镜观察材料微观形貌, 仪器的加速电压为 15kV; 采用美国 LEO438VP 型 X 射线能谱分析仪(EDS)测定元素组成及比例, 仪器的电流密度为  $40\text{A}/\text{cm}^2$ , 加速电压为 100kV; 采用美国热电 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱仪获取样品红外信号, 仪器分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ , 波长范围为  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ .

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 电氧化温度对纳米线形成及其形态的影响

一次和二次阳极氧化时槽电压均保持为 40V, 电解液温度控制为 0、15、20、 $25^\circ\text{C}$ , 第二步氧化结束后, 样品均于  $30^\circ\text{C}$  下  $5\%\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中腐蚀处理 2h. 通过 SEM 照片发现, 四个温度下, 铝基板上的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜有所不同, 低于  $20^\circ\text{C}$  的样品, 仍然呈现为六角形有序排列多孔薄膜;  $20^\circ\text{C}$  及  $25^\circ\text{C}$  下样品出现微孔孔壁破裂现象, 特别是  $25^\circ\text{C}$  的样品多数微孔的孔壁完全溶穿, 相邻三个孔的交界处因尺度较大, 形成了大量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 平均直径为 31nm, 如图 1(b)所示,  $20^\circ\text{C}$  的样品显现出纳米线的轮廓, 平均直径约为 32nm, 如图 1(a)所示. 可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的平均直径随电氧化温度升高而减小, 长径比较大.

为了搞清多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜腐蚀扩孔前后的变化, 对电氧化后形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜 SEM 照片进行了分析: 在温度低于  $20^\circ\text{C}$  时, 薄膜上的孔密度均约为  $1.24\times 10^{14}/\text{m}^2$ , 孔径分别为 56、60、62nm, 电氧化温度对孔密度的影响不明显, 随温度升高孔径略有增大, 在  $25^\circ\text{C}$  的铝基板上几乎看不到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 仅

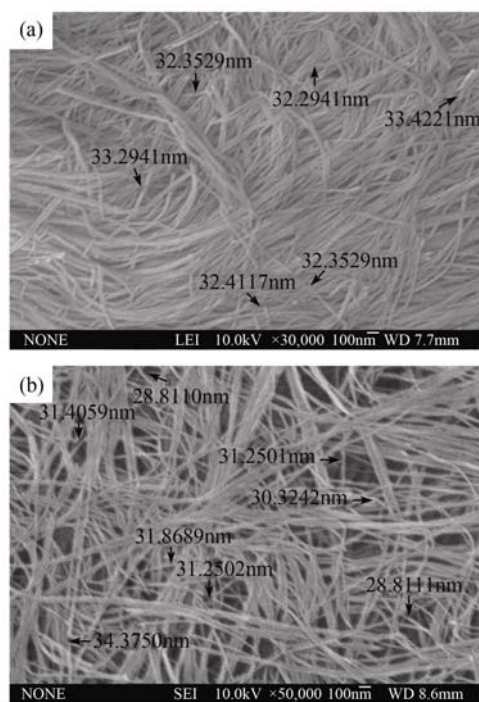


图 1  $20^\circ\text{C}$ (a)和  $25^\circ\text{C}$ (b) 电氧化下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires electro-oxidized at  $20^\circ\text{C}$ (a) and  $25^\circ\text{C}$ (b) electro-oxidized at 40V, corroded for 2h

有无规则分布的纳米线, 掀起纳米线可看到有纳米孔存在, 孔密度为  $1.20 \times 10^{14}/\text{m}^2$ . 也就是说, 在较高的电氧化温度下, 纯铝板经过电氧化可直接在表面上生成随机分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 在较低的温度下, 生成多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜后可以经过腐蚀扩孔生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线, 因微孔呈蜂窝状均匀分布, 纳米线随之也呈均匀分布. 需要说明的是, 对孔密度相近的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 在同样的腐蚀扩孔时间里, 所形成的纳米线的直径与孔壁的原始厚度相关, 孔直径越大, 最终形成的纳米线直径越小, 相反, 孔直径越小, 最终形成的纳米线直径越大, 甚至直径太小的孔径一定时间扩孔处理后仍不能形成纳米线, 腐蚀后  $25^\circ\text{C}$  的样品纳米线因分布有序, 判断是相邻三个微孔交界处经腐蚀后形成的. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线长径比大, 力学稳定性较差, 微小的侧向力或震动就会使垂直竖立、排列整齐的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线倒伏.

## 2.2 电氧化槽电压对纳米线形成及其形态的影响

一次和二次阳极氧化时温度均保持  $0^\circ\text{C}$ , 槽电压分别控制为 40、50、60、70V, 其它条件同上. 通过 SEM 照片发现, 槽电压低于 60V 时, 铝基板上仍呈现为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜, 膜上微孔孔径随着槽电压的增大而增大, 孔密度则减小, 趋势如图 2 所示. 不过, 当槽电压为 60V 时, 扩孔后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜出现不均匀现象, 部分区域出现分布均匀的纳米孔, 而另一部分出现纳米线, 线的直径为 23nm 左右, 放大倍数较小的 SEM 照片上呈山脊状, 如图 3(a)所示. 当槽电压达到 70V 时, 纳米线布满了整个铝基板, 纳米线直径约 16nm, 如图 3(b)所示. 实验现象表明, 随电氧化槽电压的升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线直径减小.

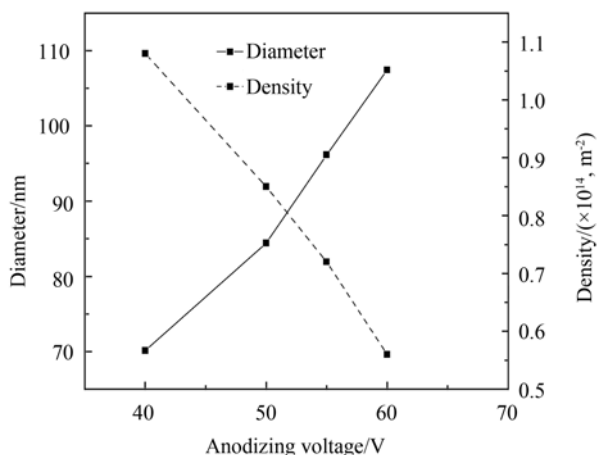


图2 电氧化槽电压对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜上孔径、孔密度的影响  
Fig. 2 Influences of cell voltage on diameter and distribution density of pores in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film  
Electro-oxidated at  $0^\circ\text{C}$ , corroded for 2h

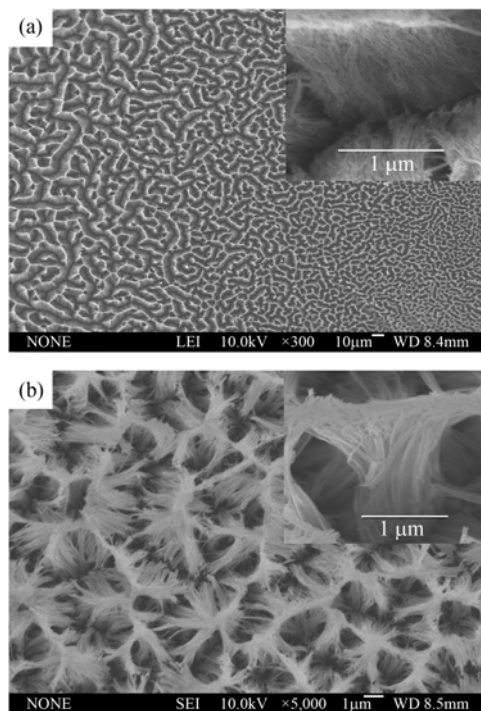


图3 槽电压为 60V(a)和 70V(b)下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires prepared at cell voltage of 60V(a) and 70V(b)

Electro-oxidated at  $0^\circ\text{C}$ , corroded for 2h

一般, 在较高的槽电压下, 阳极基板表面形成高强度的电场, 在这种强电场下酸性电解液对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的溶解作用增强、氧化电流增大, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜孔径增大, 孔与孔间的壁厚变薄. 因此, 孔分布密度相当时, 腐蚀处理后, 大孔生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的直径相对较小.

## 2.3 腐蚀时间对纳米线形成及其形态的影响

一次和二次阳极氧化时温度保持  $0^\circ\text{C}$ , 槽电压保持 60V, 第二步氧化结束后, 5 个样品在  $30^\circ\text{C}$  下 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中分别扩孔 15、30、60、90、120min. 通过 SEM 照片发现, 在腐蚀时间少于 90min 时, 铝基板上仍然以多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜形式存在, 孔径随扩孔时间的延长而增大, 如图 4 所示. 在时间达到 90min 后, 薄膜的孔道破裂, 相邻三孔间的结合部呈现为纳米线, 线直径约为 46nm, 如图 5(a)所示; 在腐蚀时间达到 120min 时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜上明显出现分布有序的纳米线, 而且线的形状接近于圆柱形, 其直径约为 23nm, 如图 5(b)所示. 由此可知, 随扩孔时间的延长, 纳米线直径明显减小.

腐蚀时间对形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线直径的影响较易理解, 随腐蚀时间的延长, 孔壁腐蚀的幅度越大, 当孔壁完全溶穿后, 剩下尺度较大的三孔接合部, 此时也就生成了纳米线, 再经过一段时间的腐蚀, 纳米线直径进一步下降, 形状向圆柱状转化.

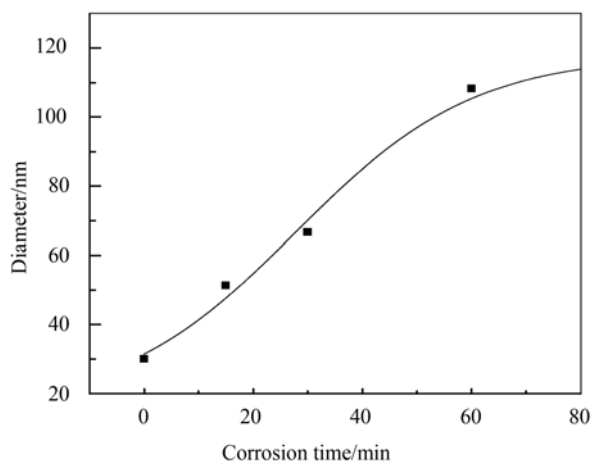


图 4 多孔薄膜孔径随腐蚀时间的变化趋势

Fig. 4 Relationship curve between corrosion time and diameter of the pores in film

Electro-oxidized at 0°C, 60V

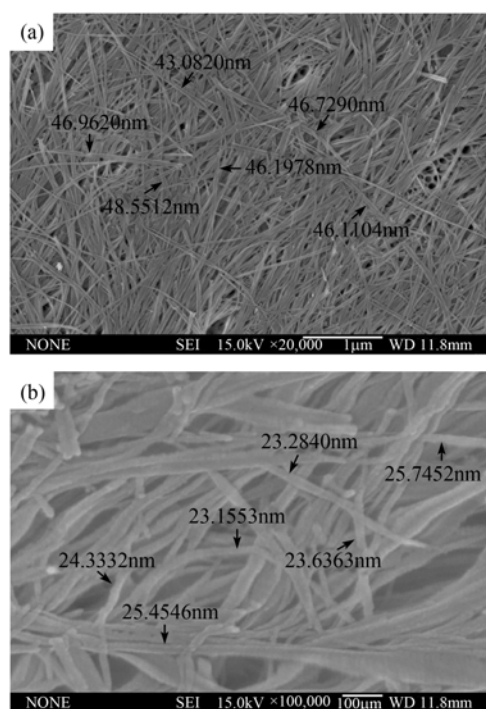


图 5 不同腐蚀时间下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires corroded for different corrosion times

(a) 90min; (b) 120min, electro-oxidized at 0°C, 60V

## 2.4 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米线组成表征

EDS 分析结果如图 6(a)所示, 纯铝板通过电化学氧化及腐蚀处理后, 表面主要由 Al 和 O 两种元素组成, 原子百分比为 39.67:60.33, 两种元素原子比例接近于 2:3, 与纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原子比相同. 将生成物在 100°C 下干燥 2h, 测定其红外吸收光谱, 如图 6(b)所示, 1100、1383 和  $1462\text{cm}^{-1}$  三个吸收峰与纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  垂直纵向声子振动有关<sup>[11,16]</sup>; 536、623、870

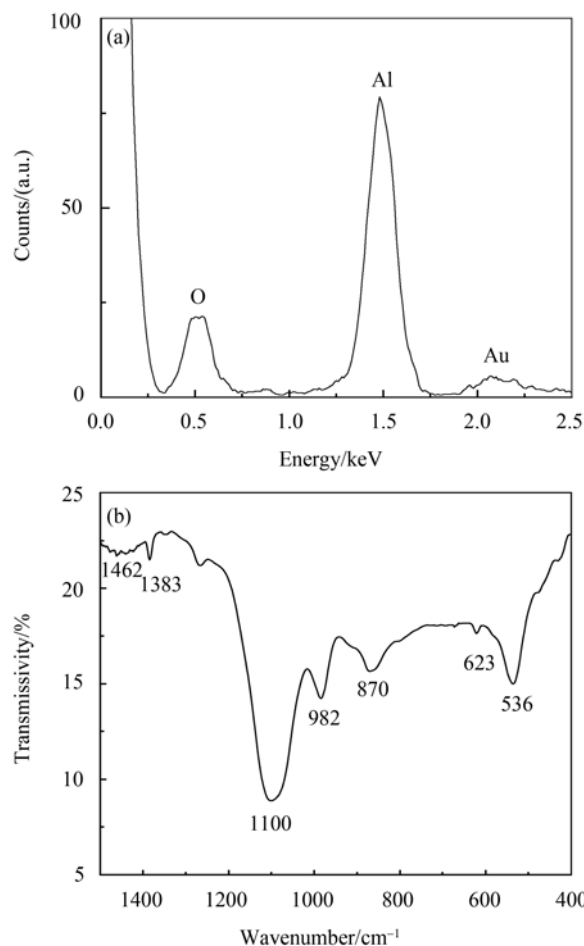


图 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线的 EDS(a)和 IR 图谱(b)

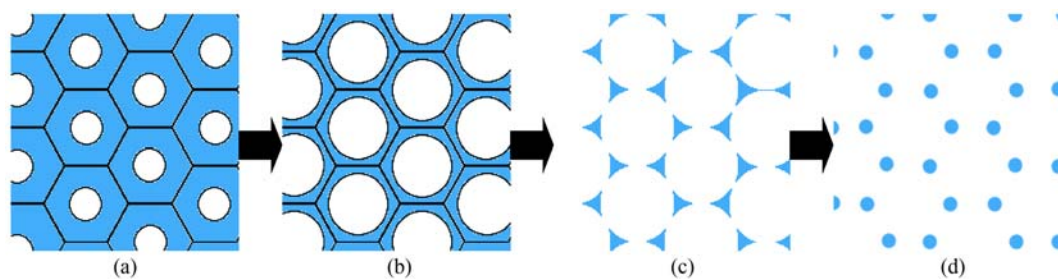
Fig. 6 EDS and IR spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires

和  $982\text{cm}^{-1}$  是 Al-O 键不对称振动吸收峰; 由于纳米颗粒中表面态的原子占了大多数, 表面结构在起主导作用<sup>[17]</sup>,  $400\sim 1000\text{cm}^{-1}$  范围内的宽散吸收峰出现精细结构, 但不影响对 Al-O 存在的确定. EDS 和 IR 测试结果表明纳米线为纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 3 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米线的形成机理分析

已有的研究表明<sup>[18]</sup>, 通过在酸溶液中阳极氧化形成的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜可用六角密排的“晶胞”结构模型表示, 如图 7(a)所示, 每个“晶胞”的中央包含一个圆柱孔, 孔轴垂直于底面, 孔壁由 2 个部分组成, 分别为含有污染物的氧化铝层和纯净的氧化铝层. 人们习惯上将含有部分阴离子的氧化铝层称之为外层, 而将纯净的氧化铝层称之为内层. 当把薄膜放入腐蚀液中以后, 溶液不仅存在于模板表面, 而且由于毛细管作用, 进入到孔洞中, 并对孔壁进行腐蚀. 由于孔洞中外层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有大量的阴离子质, 故在同种溶液中的腐蚀速度将比内层快<sup>[19]</sup>.



图 7 由 AAO 薄膜腐蚀形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线机理示意图Fig. 7 Scheme of formation mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanowires from AAO film by corrosion

从理论上讲,正是由于多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的外层腐蚀速度要比内层快,在同等条件下,孔径较快地增大,相邻两孔的相切部位易于溶穿,而在三个孔交界的似三角形部位,由于尺度较大,且主要由纯净的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,溶解速度相对较慢,所以经一定时间的腐蚀后,交界处三角节点就形成了纳米线,如图 8 所示.由图 7 所示历程:纳米多孔薄膜→三角棱柱→纳米线及孔道呈有序蜂窝状排列可知,平面上生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线也应呈六角形排列.棱柱易于转变为圆柱的原因主要是与三角棱柱在棱上应力较为集中且成分多为胶质氧化铝,在腐蚀液中腐蚀速度较大,棱角较快消去,图 7(c)转变为图 7(d).基

于以上分析,可推断出纳米线在铝板上的分布密度( $W$ )计算公式可表示为:  $W=6 \times (1/3) \times \rho \times A$ . 其中  $\rho$  为 AAO 模板的孔密度,  $A$  为模板面积. 在  $0.3\text{mol/L}$  草酸溶液中,  $0^\circ\text{C}$ 、 $40\text{V}$  电压下制备的模板为例,其孔密度为  $1.24 \times 10^{14}/\text{m}^2$ ,每平方米获得的纳米线分布密度估算为  $2.48 \times 10^{14}$  根/ $\text{m}^2$ .

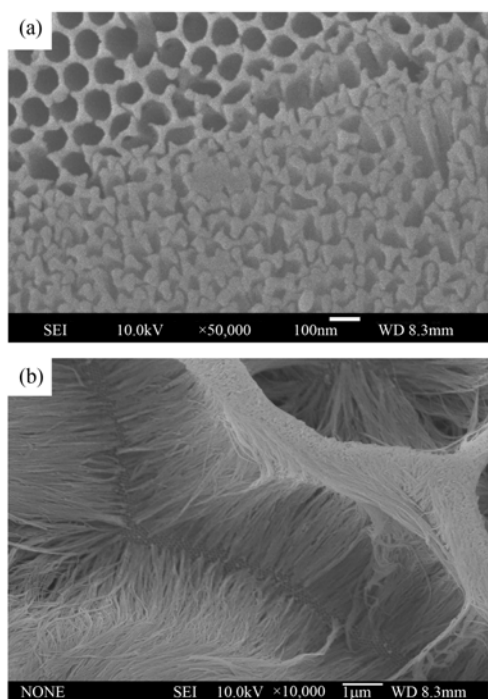
研究表明,阳极氧化时电解温度或槽电压升高会导致离子活性和迁移能力增强,酸根离子的侵蚀能力增强,铝基板上生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的速率增大,六角形晶胞内的微孔内壁拉应力较高,使得形成的微孔孔径较大,孔壁较薄.因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的微孔孔径会随电氧化温度、槽电压的提高而增大.由此可见,可以通过调节电氧化温度、槽电压及腐蚀时间达到控制纳米线直径的目的.

## 4 结论

采用电化学氧化及腐蚀处理的方法可制备出有序分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线.当电氧化槽电压和温度较高时,经过电氧化可在纯铝板表面直接生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线,但纳米线的直径不易控制,分布无规律;将电氧化形成的多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜经腐蚀扩孔处理,可制备出有序分布的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线,其直径随槽电压的增大、温度的升高以及腐蚀时间的延长而减小.

## 参考文献:

- [1] Ajayan P M, Iijima S. Capillary-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 1993, **361**(6410): 333–334.
- [2] Chen Y Q, Cui X F, Zhang K, *et al.* Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of  $\text{SnO}_2$  nanowires by lower-temperature evaporation. *Chemical Physics Letters*, 2003, **369**(1/2): 16–20.
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 2001, **291**(5510): 1947–1949.
- [4] Li J Y, Chen X L, Qiao Z Y, *et al.* Formation of GaN nanorods by a sublimation method. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **213**(3/4):

图 8 不同腐蚀时间下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米结构的 SEM 照片Fig. 8 SEM images of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanostructure corroded for different times

(a) Triangular prism formed from the walls of three connected pores by acid corrosion for 30min; (b) nanowires from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porous film by acid corrosion for 120min, electro-oxidated at  $20^\circ\text{C}$ ,  $40\text{V}$

- 408–410.
- [5] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**(7): 56–58.
- [6] Touratier M, Beakou A, Chatellier J Y. On the mechanical behavior of aluminum alloys reinforced by long or short alumina fibers or SiC whiskers. *Composites Science and Technology*, 1992, **44**(4): 369–383.
- [7] Shek C H, Lai J K, Gu T S, *et al.* Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders. *Nanostructured Materials*, 1997, **8**(5): 605–610.
- [8] Chen N W, Readey D W, Moore J J. Mechanisms of oxide whiskers growth. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1994, **15**(4): 170–180.
- [9] Tang C C, Fan S S, Li P, *et al.* *In situ* catalytic growth of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Si nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 2001, **224**(1/2): 117–121.
- [10] Zhou J, Deng S Z, Chen J, *et al.* Synthesis of crystalline alumina nanowires and nanotrees. *Chemical Physics Letters*, 2002, **365**(5/6): 505–508.
- [11] 杨 琪, 刘 磊, 沈 彬, 等(YANG Qi, *et al.*). 氧化铝纳米线的催化氧化法制备及表征. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(2): 233–236.
- [12] 张 璐, 姚素薇, 张卫国, 等(ZHANG Lu, *et al.*). 氧化铝纳米线的制备及其形成机理. 物理化学学报(Acta Phys-Chim. Sin.), 2005, **21**(11): 1254–1258.
- [13] 姚素薇, 莫 敏, 韩玉鑫, 等. 铝阳极氧化法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米线. 电镀与涂饰, 2005, **24**(4): 1–3.
- [14] Zhou J H, He J P, Zhao G W, *et al.* Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, **17**(1): 82–86.
- [15] 潘金芝, 赵 红, 陈春焕, 等(PAN Jin-Zhi, *et al.*). 由多孔型阳极氧化铝制备纳米氧化铝纤维. 无机材料报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(4): 828–832.
- [16] 李莉娟, 孙凤久, 楼丹花, 等. 纳米氧化铝的晶型及粒度对其红外光谱的影响. 功能材料, 2007, **38**(3): 479–481.
- [17] 古堂生, 林光明(GU Tang-Sheng, *et al.*). 非晶态和晶态纳米氧化铝粉的相变与红外光谱. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 1997, **12**(6): 842–843.
- [18] Thompson G E, Furneaux R C, Wood G C, *et al.* Nucleation and growth of porous anodic films on aluminum. *Nature*, 1978, **272**(5652): 433–435.
- [19] Xiao Z L, Han C Y, Welp U, *et al.* Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes. *Nano Letters*, 2002, **2**(11): 1293–1297.