

多孔阳极氧化铝膜的制备及其 在一维纳米材料合成中的应用*

赵彦春, 陈 淼**, 徐 洮, 刘维民, 刘 相

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 从一维纳米材料的研究范畴入手, 综述了多孔阳极氧化铝膜的结构特征、形成机理以及作为模板在合成纳米导电聚合物、纳米金属、纳米半导体、纳米复合材料及碳纳米管等方面的研究与应用的最新进展, 揭示了多孔阳极氧化铝模板在合成与组装纳米新材料方面的重要作用。

关键词: 多孔阳极氧化铝膜; 制备; 应用

中图分类号: TQ153. 2 文献标识码: A

Preparation of Porous Anodic Oxide Film on Aluminum and Its Application in Synthesis of 1-Dimensional Nanomaterials*

Zhao Yanchun, Chen Miao**, Xu Tao, Liu Weimin, Liu Xiang

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract The science and technique of nanoscale materials have been focused on the important potential applications, such as electricity, optics, chemistry industry, ceramic, medicine and so on. The porous anodic aluminum oxide film has received significant attention due to its application in the preparation of one-dimensional nanostructured materials. This process involves synthesizing desired materials within the pores of the porous anodic aluminum oxide film. The structural features and pore formation theories of porous aluminum oxide templates have been reviewed. The recent progress in the fabrication of the nano-scale materials, such as conductive polymers, metals, semiconductors, composites and carbon tube, using the anodic aluminum oxide film as the template, is also concerned. The importance of porous alumina template for the synthesis of novel nanomaterials has been exhibited.

Keywords Porous anodic aluminum oxide film, Preparation, Application

1 引 言

铝质材料的阳极氧化是指将铝质材料引入适当的电解液中, 作为阳极通电处理, 在表面生成一定厚度的阳极氧化膜, 以提高铝表面的耐磨、耐腐蚀以及着色等能力。利用电化学氧化法制备的阳极氧化铝

在工程中的应用已有 100 多年的历史, 已被广泛地应用到防腐、耐磨、装饰、超过滤及电子器件等实践中^[1]。早在 1932 年人们就已认识到多孔阳极氧化铝膜(AAO)是由外部厚的多孔层及邻近铝基底的紧密的阻挡层构成^[2]。进入 20 世纪 90 年代, 随着自组装纳米结构体系研究的兴起, 这种带有高度有序的

* Project supported by the Program of Hundreds Talents of Chinese Academy of Sciences and Ministry of Science and Technology of China (2202AA302609, 2003CB716200).

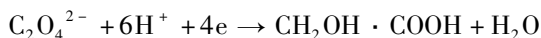
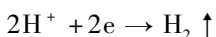
** Corresponding author, E-mail: miaochen@lsl.ac.cn Received 25 August 2003; in final form 5 December 2003.

纳米级阵列孔道的纳米材料受到人们的重视. 人们将 AAO 作为模板来制备纳米材料和纳米阵列复合结构, 并在磁记录、电子学、光学器件以及传感器等方面取得良好的研究成果. 通过控制电解液种类、氧化电压及时间等因素, 可控制膜的生长速度和溶解速度. 因此, 通过控制阳极氧化的制备条件, 可以控制模板孔洞的分布及大小, 孔洞直径为 5 ~ 200 nm, 深度为几十纳米到上百微米. 多孔 AAO 膜是一种宽带隙材料(8.3 eV), 具有良好的热稳定性、化学稳定性和较高的热导率(0.46 W/cmK). 由此可见, 对 AAO 模板的制备工艺及机理的研究具有重要的意义和诱人的应用前景. 随着表征技术和制备工艺的不断进步, 人们已可以得到多种结构参数的 AAO 模板. 本文就多孔阳极氧化铝模板(AAO)的制备及其在合成纳米材料方面的应用进行评述.

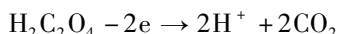
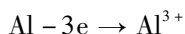
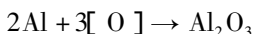
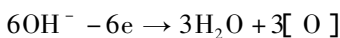
2 多孔阳极氧化铝的制备及其形成过程

铝经阳极氧化得到的氧化铝膜一般分为两种类型: 阻挡型(barrier-type)和多孔型(porous-type). 其中阻挡型氧化铝模板是铝在溶解能力较差的电解液如柠檬酸、硼酸、苹果酸、羟基乙酸等中形成的, 其厚度只有几十到几百个纳米. 铝在具有一定溶解能力的电解液中经阳极氧化可以得到多孔型氧化铝膜, 该类电解液有硫酸、磷酸、铬酸、草酸等. 现以草酸为例说明其制备过程. 铝片经真空热处理、表面脱脂及电化学抛光后, 在草酸电解液中进行阳极氧化, 其反应过程可表示如下^[3]:

阴极反应:



阳极反应:



在阳极氧化过程的最初数秒内形成均匀的非晶氧化层, 随着氧化铝氧化层的生长, 电压升高, 电场增强, 氧化层溶解速度加快, 随之出现多孔层. Keller 等在 1953 年报道了多孔阳极氧化铝的理想结构模型(图 1)^[4]. 该模型指出多孔层是由许多具有六面柱体状的晶胞组成, 每个晶胞中央包含一个圆柱孔, 孔垂直于衬底表面, 而且孔与孔之间相互平行, 每个孔与周围六个孔相邻, 分布均匀, 大小一致, 排列规

则有有序结构如图 1 所示.

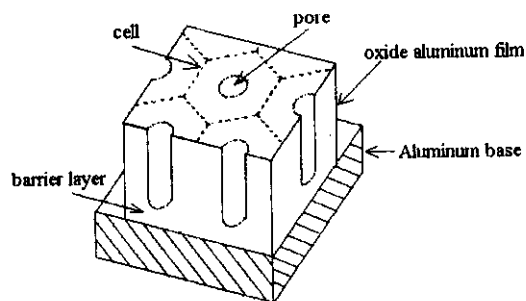


图 1 多孔阳极氧化铝膜的理想结构示意图^[4]

Fig. 1 Schematic drawing of the idealized structure of anodic porous alumina^[4]

20 世纪 80 年代以来, 人们对多孔阳极氧化铝膜的制备条件、结构以及形成机理进行了较多的研究^[5-17]. 关于氧化铝多孔结构的生长机制比较流行的看法是电场支持下的溶解模型^[18], 根据这种观点, 阳极氧化铝首先形成一层致密的非晶氧化铝阻挡层, 当阻挡层达到某一临界值以后, 电解液开始在阻挡层的表面规则排列的点处溶解出最初的孔核, 孔核的形成将使原来均匀分布的电场集中在孔底部区域, 从而使孔道底部阻挡层的溶解速率和阻挡层/铝衬底界面出的氧化铝生长速率大大增强, 最后溶解速率和生长速率将达到一动态平衡, 进入多孔层的稳态生长阶段, 最终得到连续的多孔层孔壁结构. 徐兆等人则在以晶胞为单元的基础上, 分别利用新的结构模型来描述多孔氧化铝结构的生长机制^[19-20]. Parkhutik 等人根据实验中观察到的电流变化情况, 提出了分为四个过程的稳态孔生长机制^[21]. Jessensky 等人则提出一个基于力学原理的模型^[22], 认为在孔的底端瞬时发生的氧化反应使得材料的体积向垂直方向迅速膨胀, 由于体积的增大, 使得在氧化物内部产生了机械应力, 不同孔道的机械应力相互排斥, 导致了孔道之间距离相等促进了孔分布的有序性, 该模型能较合理地解释孔生长过程中的有序形态的形成机理, 但是它忽略了电场力在孔形成过程中的作用.

由于首次氧化产生的氧化膜存在着较多缺陷、膜孔分布不匀及孔径分布较宽等原因, 后来发展了二次阳极氧化法, 即将一次氧化膜经除膜液($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{CrO}_4$ 混酸)处理后, 铝表面呈均匀分布的凹凸纹理, 有利于下一次氧化时孔的有序生成和分布^[23-24]. 在进行二次阳极氧化时, 所用条件除时

间外,其他条件与首次氧化基本相同,从而得到有序分布的孔道结构(图2)。

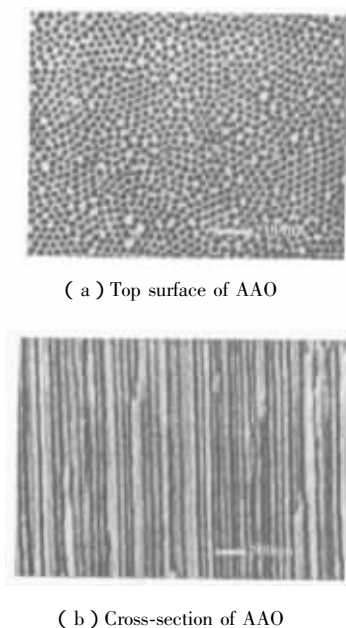


图2 多孔阳极氧化铝膜 SEM 形貌图

Fig.2 The SEM image of porous anodic aluminum oxide film

3 用 AAO 为模板合成纳米材料的方法

利用 AAO 为模板合成纳米材料的方法适用范围很广,在选择合成方法时需要注意以下几点:①前体溶液对孔的浸润(即疏水/亲水性);②沉积反应速度的控制,防止孔洞通道口堵塞;③反应条件下膜的稳定性。下面介绍几种以 AAO 为模板合成纳米材料具体方法。

3.1 电化学沉积

通过离子喷射或热蒸发使 AAO 表面及膜孔孔壁上涂上一层金属薄膜,以此膜作阴极,经电化学还原使要制备的材料沉积在 AAO 模板的孔道内,常适用于在氧化铝模板孔内组装金属和导电高分子的纳米丝和纳米管^[25,26]。这种方法的一个突出优点是这些纳米线的长度可以通过改变实验条件加以控制,例如可通过控制沉积金属的量来获得具有不同长径比的金属纳米线阵列。控制纳米线的长度或长径比对其光学、磁学及电学性质有着重要影响^[27]。

3.2 化学沉积

利用化学还原方法在膜表面与膜孔孔壁上涂上一层金属,形成镀层,通过控制沉积反应时间的长短制备出空心管状或实心线状纳米结构材料。该方法

不同于电化学沉积,被镀的表面可以不必是导体。Martin 等人报道了将金和其他金属从溶液中镀到 AAO 纳米孔道上的方法^[28]。化学镀的特点是金属沉积从孔壁开始的。调节沉积时间,既可以得到中空的纳米管,也可以得到实心的纳米线。但这种方法只能调节纳米管内径尺寸,而不能调节管的长度。

3.3 化学聚合

通过化学或电化学法使模板孔洞内的单体聚合成高聚物的管或丝的方法。这种方法可通过将模板浸入含有单体和引发剂的溶液中来完成。形成管或丝取决于聚合时间的长短,聚合时间短形成纳米管,随聚合时间的增加,管壁厚度不断增加,最后形成丝^[29]。

3.4 溶胶-凝胶沉积法(Sol-gel)

通过物理或化学方法制得纳米级粒子的胶体溶液,将 AAO 模板浸入溶胶中使溶胶沉积在氧化铝模板孔洞的壁上,根据浸泡时间的不同取出模板进行热处理即得所需要材料。适合于制备无机半导体材料的纳米管或丝的阵列^[30]。用溶胶-凝胶沉积法在 AAO 纳米孔内制得的是纳米管还是纳米线,取决于模板在溶胶中的浸渍时间,浸渍时间短,得到纳米管,而浸渍时间长则得到纳米线。这表明溶胶粒子是吸附在 AAO 孔壁上,因为孔壁是带电荷的,带有相反电荷的溶胶粒子易被孔壁吸附。研究发现在孔内胶凝的速率要比在本体溶液中快,这可能是由于胶粒易吸附到 AAO 孔壁上,使溶胶粒子的局部浓度增大而造成的。

3.5 化学气相沉积法(CVD)

将孔壁上沉积有催化剂的模板置于高温炉中并通气体,使气体在孔壁上受热分解并沉积。根据反应时间及所通气体压力的不同可以制备出不同厚度的纳米管。该法主要用于制备碳纳米管等物质^[31]。影响化学气相沉积法应用于模板合成的一个主要障碍是其沉积速度太快,以至于在气体分子进入孔道之前,表面的孔就已被堵塞,因此,控制沉积速度是化学气相沉积法的关键。

4 用 AAO 合成纳米材料的应用及性质研究

4.1 合成导电聚合物

导电聚合物一般是一种具有大 π 键的共轭大环聚合物,并具有特定的功能基团。这类聚合物可利用电化学氧化其相应的单体而直接沉积在纳米孔洞内或在孔洞内通过引发聚合制得。由于该类聚合物

本身是电活性的,因而在电催化作用及酶反应方面具有重要而广泛的潜在应用价值.利用电聚合法制备导电聚合物时,虽然聚合物的单体可溶,但导电聚合物的聚阳离子形式是不溶的,因此,导电聚合物在孔壁上优先成核,控制时间的长短可以得到管壁由薄到厚的聚合物管或聚合物纤维. Martin 等采用化学或电化学聚合法,通过控制聚合时间,分别得到薄壁、厚壁的聚合物纳米管及实心的聚合物纳米线^[32-35]. Li 等用阳极氧化铝作为模板成功制备了均一有序的聚苯胺纳米纤维^[36],该法是基于 Gregory 的工作^[37]将氧化铝模板浸入预先冷至 5°C 下的含苯胺单体及引发剂的溶液中聚合 2 h,得到聚苯胺纳米纤维.在氧化铝模板中制得聚苯胺纤维仍保持氧化铝模板初始结构.单一聚苯胺纤维直径大约为 200 nm,纤维结构均一有序. Parthasarathy 等也利用 AAO 模板合成了聚苯胺纤维^[38],且实验发现聚苯胺纤维的导电率与其直径的大小成正比.

4.2 合成纳米金属材料

自 Possin 于 1970 年第一次采用模板法制备纳米金属纤维^[39]以来,利用有序纳米多孔膜为模板制备纳米金属材料一直是人们研究的热点.由于纳米金属材料具有特殊的光、电、磁等性质,可用作光电材料、磁记录材料等.利用有序多孔氧化铝膜为模板通过电化学沉积或化学沉积可以制备出金属纳米管、纳米微粒、纳米棒及纳米纤维. Zhang 等用氧化铝膜作为模板通过电化学沉积法制备出高度有序的直径为 45 nm 的 Au 单晶纳米线阵列^[40].此外,还有人利用该模板合成了 Au 纳米颗粒^[41-42]、Ag 纳米线^[43-44]、Au 量子点^[45]、Cu^[46]及 Au 棒纳米材料^[47]等;用该模板可制备镍有序纳米孔洞阵列膜^[48]、Co 纳米线^[49]、Fe 量子点^[50]、纳米铂电极^[51-52]以及磁性纳米阵列^[53].

4.3 合成半导体及无机复合物纳米材料

Martin 等人用纳米粒子的溶胶浸泡多孔氧化铝模板,制备出多种无机半导体材料的纳米管和丝的阵列^[54],如 TiO₂、ZnO 和 WO₃ 等. Cheng 等在 AAO 模板上通过气相反应制备出 GaN 纳米线与纳米颗粒^[55-56].此外,还制备出了 SiO₂^[57]、Ga₂O₃、ZnO^[58-59]、TiO₂^[60]、CdS^[61-63]、In₂O₃^[64]等半导体纳米材料、碳纤维^[65]以及 B₄C^[66]、LiCoO₂^[67]、LiMn₂O₄^[68]等复合材料.徐士民等以多孔氧化铝为模板,用交流电分别通过含有相应的 CdCl₂、ZnCl₂、单质 S、Se 等的二甲亚砜(DMSO)溶液,沉积 CdS、

CdSe 以及 Cd_xZn_{1-x}S 半导体纳米线阵列并研究其紫外可见吸收光谱^[69].结果发现,当半导体纳米线的直径小于 25 nm 时,其吸收边相对于体相的吸收边产生蓝移,而且蓝移的幅度随着半导体纳米线直径的减小而增加,显示了明显的量子限域效应.

4.4 合成碳纳米管

利用化学气相沉积法(CVD)用 AAO 作为模板可制备出碳纳米管阵列. Kyotani 等用 CVD 法成功地制备了碳纳米管的阵列^[70],以纳米孔径的铝阳极氧化膜为模板,通过丙烯气体的热分解作用使碳沉积在均匀分布的多孔层管壁上,得到两端开口且中空的碳纳米管.王成伟等也用此法制备出大面积高度取向的碳纳米管有序阵列膜^[71],发现碳纳米管的长度和管径取决于 AAO 模板的厚度和孔径,碳纳米管的生长特性与模板的结构、催化剂颗粒、反应气体热解温度、流量比例以及沉积时间等因素有关. Che 等制备了填充有 Pt、Ru 及 Pt/Ru 的碳纳米管膜,并研究了其催化性能与电化学储能性能^[72]. Sui 等以微孔氧化铝为模板^[73-74],采用化学气相沉积法制备出了三维多枝碳纳米管.

5 其他应用

由于阳极氧化铝膜具有纳米级微孔的特殊结构,为研究开发新型的功能材料提供了一条全新的途径.如氧化铝膜所具有的纳米级微孔结构,为制备高性能的束状电极提供了有利条件^[75].将阳极氧化铝膜用于制作光学及电学元件、太阳能选择性吸收膜^[76]及分离膜也同样颇具特色.如将 Au、Al、Ni 元素分别沉积于阳极氧化铝膜的微孔中制成的偏光子,仅需膜厚 1 μm 即可达到市售的棱晶式偏光子超过 1 mm 厚度的要求^[77]. Furneaux 等从铝基底上分离得到孔径 200 nm 的微孔氧化铝膜,以此膜作为分离膜成功地分离出了流感病毒^[78].此外,将氧化铝多孔膜作为芯膜^[48-79],通过电沉积、浸渍等方法,可复制出结构相同而材质不同的多孔膜,这些不同材质的多孔膜,在很多领域内有着广阔的应用前景.

6 展望

以多孔阳极氧化铝为模板,是合成纳米材料的一种非常简便有效的方法,可用来合成各种材料如金属、聚合物、碳和半导体以及多种材料组成的复合纳米管或纳米线体系.应用范围覆盖广泛:从化学分析到超痕量分子检测;从基本的光学研究到生物

传感器、电子装置、磁性材料的研制等领域。但同时这一领域的研究从合成、组装到性能测量、器件制备都还存在许多尚未解决的问题。合成中如何实现作为纳米器件构筑基元的一维纳米材料的结构与组成、形貌与尺寸的有效控制,依然是限制模板合成纳米材料研究与应用发展的关键。开展这一方面的研究具有重要的理论意义和应用价值,亦需要多学科的联合与协作。

参 考 文 献

- [1] Diggle J W , Downie T C , Goulding C W. *Chem. Rev.* , 1969 , **69** : 365
- [2] Setoh S , Miyata A. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* , 1932 , **19** : 237
- [3] Liu Zhongyang (刘仲阳) , Chen Jianxuan (陈剑瑄) , Zhang Dazhong (张大忠) , Sun Guanqing (孙官清). *J. Sichuan Univ. (Sci & Tech)* (四川大学学报(自然科学版)) , 2001 , **38** : 374
- [4] Keller F , Hunter M S , Robinson D L. *J. Electrochem. Soc.* , 1953 , **100** : 411
- [5] Kobayashi K , Shimizu K. *J. Electrochem. Soc.* , 1988 , **135** : 908
- [6] Kotz R , Schnyder B , Barbero C. *Thin Solid Films* , 1993 , **233** : 63
- [7] Debuyck F , Moors M , Vanpeteghem A P. *Materials Chemistry and Physics* , 1993 , **36** : 146
- [8] Wang Wei (王为) , Guo Hetong (郭鹤桐) , Zhao Bingying (赵秉英) , Gao Junli (高俊丽). *J. Tianjin Univ (Sci & Tech)* . (天津大学学报(自然科学版)) , 2000 , **33** : 341
- [9] Yuan Shujuan (袁淑娟) , Zhao Lili (赵莉丽) , Pan Zhifen (潘志峰) , Li Qingshan (李清山). *J. Qufu Normal Univ. (Sci. & Tech.)* (曲阜师范大学学报(自然科学版)) , 2001 , **27** : 37
- [10] Patermarakis G , Moussoutzanis K , Chandrinis J. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 2001 , **6** : 39
- [11] Wu Huiquan , Hebert K R. *Electrochimica Acta* , 2002 , **47** : 1373
- [12] Dimogerontakis Th , Tsangaraki-Kaplanoglou I. *Thin Solid Films* , 2002 , **402** : 121
- [13] Sui Y , Saniger J M. *Mater. Lett.* , 2001 , **48** : 127
- [14] Wu Huiquan , Zhang Xiao , Hebert Kurt R. *J. Electrochem. Soc.* , 2000 , **147** : 2126
- [15] Liu Y , Alwitt R S , Shimizu K. *J. Electrochem. Soc.* , 2000 , **147** : 1382
- [16] Wu M T , Leu I C , Hon M H. *Journal of Vacuum Science & Technology , B : Microelectronics and Nanometer Structures* , 2002 , **20** : 776
- [17] Patermarakis G , Moussoutzanis K , Chandrinis J. *Journal of Solid State Electrochemistry* , 2001 , **6** : 39
- [18] Osullivan J P , Wood G C. *Proc. Roy. Soc. Ser. A* , 1970 , **315** : 511
- [19] Xu Tao (徐洮) , Qi Shangkui (齐尚奎) , Zhao Jiazheng (赵家政) , Chen Jianmin (陈建敏). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) , 1996 , **12** : 276
- [20] Wu Junhui (吴俊辉) , Zou Jianping (邹建平) , Zhu Qing (朱青) , Bao Ximao (鲍希茂). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1999 , **12** : 1
- [21] Parkhutik V P , Shersulshy V I. *J. Phys. D Appl. Phys.* , 1992 , **25** : 1258
- [22] Jessensky O , Muller F , Gosele U. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **72** : 1173
- [23] Hoyer P , Baba N , Masuda H. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **66** : 2700
- [24] Xu Jinxia (徐金霞) , Huang Xinmin (黄新民) , Qian Lihua (钱利华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2003 , **16** : 223
- [25] Foss Jr C A , Hornyak G L , Stockert J A , Martin C R. *Adv. Mater.* , 1993 , **5** : 135
- [26] Foss Jr C A , Hornyak G L , Stockert J A , Martin C R. *J. Phys. Chem.* , 1992 , **96** : 7497
- [27] Hornyak G L , Martin C R. *J. Phys. Chem.* , 1997 , **101** : 1548
- [28] Menon V P , Martin C R. *Anal. Chem.* , 1995 , **67** : 1920
- [29] Parthasarathy R V , Phani K L N , Martin C R. *Adv. Mater.* , 1995 , **7** : 896
- [30] Xu Dongsheng , Guo Yuguo , Yu Dapeng , Guo Guolin , Tang Youqi , Yu D P. *Journal of Materials Research* , 2002 , **17** : 1711
- [31] Lee Jin Seung , Gu Geun Hoi , Kim Hoseong , Jeong Kwang Seok , Bae Jiwon , Suh Jung Sang. *Chem. Mater.* , 2001 , **13** : 2387
- [32] Parthasarathy R V , Martin C R. *Chem. Mater.* , 1994 , **6** : 1627
- [33] Martin C R , Van Dyke L S , Cai Z , Liang W. *J. Am. Chem. Soc.* , 1990 , **112** : 8976
- [34] Lei J , Cai Z , Martin C R. *Synth. Met.* , 1992 , **46** : 53
- [35] Brumlik C J , Menon V P , Martin C R. *J. Mater. Res.* , 1994 , **9** : 1174
- [36] Zhen Wang , Miao Chen , Hulin Li , *Mater. Sci. Eng. A* , 2002 , **328** : 33
- [37] Gregory R V , Kimbrell W Kuhn C. *Synth. Met.* , 1989 , **28** : C823

- [38] Parthasarathy R V , Martin C R. *Nature* , 1994 , **369** :298
- [39] Possin Geroge E J. *Rev. Sci. Instrum.* , 1970 , **41** :772
- [40] Zhang X Y , Zhang L D , Lei Y , Zhao L X , Mao Y Q. *J. Mater. Chem.* , 2001 , **11** :1732
- [41] Hornyak G L , Patrissi C J , Martin C R. *J. Phys. Chem. B* , 1997 , **101** :1548
- [42] Colby A F , Gaber L H , Jon A S , Charles R M. *J. Phys. Chem.* , 1994 , **98** :2963
- [43] Müller F , Müller A D , Kröll M , Schmid G. *Appl. Surf. Sci.* , 2001 , **171** :125
- [44] Zhang Qingmin , Li Yan , Xu Dongsheng , Gu Zhennan. *J. Mater. Sci. Lett.* , 2001 , **20** :925
- [45] Hideki M , Masahiro S. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1996 , **35** :L126
- [46] Zagidulin Dmitrij , Timinskas Algimantas , Skominas Vilhelmas. *Chemija* , 2001 , **12** :71
- [47] Pan S L , Zeng D D , Zhang H L , Li H L. *Appl. Phys. A* , 2000 , **70** :637
- [48] Xu Yanqi (许彦旗) , Cai weili (蔡维理) , Wang Yin Hai (王银海) , Mou Jimei (牟季美). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报) , 2001 , **17** :991
- [49] Li Lingchuan. *J. Mater. Sci. Lett.* , 2001 , **20** :1459
- [50] Menon L , Zheng M , Zeng H , Bangdyopadhyay S , Sellmyer D J. *J. Electronic Mater.* , 2000 , **29** :510
- [51] Sun DongMei (孙冬梅) , Xue Kuanhong (薛宽宏) , Cai Chengxin (蔡称心) , *et al.* *Chin. J. Anal. Chem.* (分析化学) , 2000 , **28** :1308
- [52] Xian Yuezhong , Liu Meichuan , Cai Qi , Li Hui , Lu Jiaxing , Jin Litong. *Analyst* , 2001 , **126** :871
- [53] Zhao Bing (赵冰) , Zhai Ya (翟亚) , Zhang Yu (张宇) , Lu Zuhong (陆祖宏) , Gu Ning (顾宁). *J. Test Measurement Tech.* (华北工学院测试技术学报) , 2000 , **14** :231
- [54] Lakshmi B B , Dorhont P K , Martin C R. *Chem. Mater.* , 1997 , **9** :857
- [55] Cheng G S , Chen S H , Zhu X G , Mao Y Q , Zhang L D. *Mater. Sci. Engineer. A* , 2000 , **286** :165
- [56] Cheng G S , Zhang L D , Zhu X G , Chen S H , Zhu Y , Fei G T. *Nanostruc. Mater.* , 1999 , **11** :421
- [57] Zhang M , Bando Y , Wada K. *J. Mater. Res.* , 2000 , **15** :387
- [58] Li Y , Cheng G S , Zhang L D. *J. Mater. Res.* , 2000 , **15** :2305
- [59] Shi Gang (石刚) , Mou Jimei (牟季美) , Cai Weili (蔡维理) , Zhang Lide (张立德). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , **14** :95
- [60] Zheng Miao , Dongsheng Xu , Jianhua Ouyang , Guolin Guo , Xincheng Zhao , Youqi Tang. *Nanolett.* , 2002 , **2** :717
- [61] Dongsheng Xu , Yajie Xu , Dapeng Chen , Guolin Guo , Linlin Gui , Youqi Tang. *Chem. Phys. Lett.* , 2000 , **325** :340
- [62] Cathering M Zelenski , Gabor L Hornyak , Peter K Dorhout. *Nanostruct. Mater.* , 1997 , **9** :173
- [63] Dmitri Routkevitch , Terry Bigioni , Martin Moskovits , Jing Ming Xu. *J. Phys. Chem.* , 1996 , **100** :14037
- [64] Cheng B , Samulski E. *J. Mater. Chem.* , 2001 , **11** :2901
- [65] Yanchun Zhao , Miao Chen , Weimin Liu , Xiang Liu , Qunji Xue. *Mater. Chem. Phys.* , 2003 , **82** :370
- [66] Mark J P , Larry G S. *Chem. Mater.* , 2000 , **12** :280
- [67] Zhou Y C , Shen M , Li H L. *Solid State Ionics* , 2002 , **146** :81
- [68] Matsuhiko Nishizawa , Kiyoshi Mukai , Susumu Kuwabata , Charles R Martin , Hiroshi Yoneyama. *J. Electrochem. Soc.* , 1997 , **144** :1923
- [69] Xu Shimin , Xue Kuanhong , Kong Jinglin , Sun Dongmei , Feng Yuying , Lu Haiyan. *Electrochemistry* , 2000 , **6** :151
- [70] Kyotani F , Tsai L , Tomita A. *Chem. Mater.* , 1996 , **8** :2109
- [71] Wang Chengwei (王成伟) , Li Mengke (李梦柯) , Pan Shanlin (潘善林) , Li Hulin (力虎林). *Chin. J. Sci. Bull.* (科学通报) , 2000 , **45** :493
- [72] Che Guangli , Lakshmi Brinda B , Martin Charles R , Fisher Ellen R. *Langmuir* , 1999 , **15** :750
- [73] Sui Y C , Gonzalez-Leon J A , Bermudez A , Saniger J M. *Carbon* , 2001 , **39** :1709
- [74] Sui Y C , Acosta D R , Gonzalez-Leon J A , Bermudez A , Feuchtwanger J , Cui B Z , Flores J O , Saniger J M. *J. Phys. Chem. B* , 2001 , **105** :1523
- [75] Weber S G. *Anal. Chem.* , 1989 , **61** :259
- [76] Preston C K , Moskovits M. *J. Phys. Chem.* , 1993 , **97** :8495
- [77] Di Quarto F , Gentile C , Piazza S , Sunseri C. *J. Electrochem. Soc.* , 1991 , **138** :1856
- [78] Rigby W R , Cowieson D R , Davies N C , Furneaux R C. *Trans. Inst. Metal. Finishing* , 1990 , **68** :95
- [79] Kuiyang Jiang , Yuan Wang , Linlin Gui , Youqi Tang. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* , 2001 , **179** :237